



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월19일
(11) 등록번호 10-1256205
(24) 등록일자 2013년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0095388
(22) 출원일자 2010년09월30일
심사청구일자 2010년09월30일
(65) 공개번호 10-2012-0033711
(43) 공개일자 2012년04월09일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002316955 A*
W02008143019 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)씨에스엘솔라
경기도 성남시 중원구 갈마치로 176 (상대원동)
(72) 발명자
김복영
경기도 용인시 수지구 상현로 30-9, 상현마을 쌍
용2차아파트 218동 601호 (상현동)
안중복
서울특별시 도봉구 창2동 809번지 금용아파트
101-1301
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

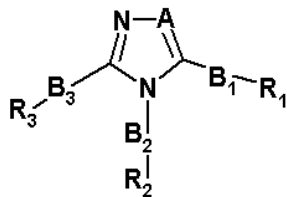
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기발광화합물 및 이를 구비한 유기발광소자

(57) 요약

하기 화학식 I로 표시되는 유기발광화합물을 개시한다:

<화학식 I>



상기 화학식 I에서, A, B₁, B₂, B₃, R₁, R₂ 및 R₃는 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

진성민

경기도 성남시 분당구 장미로 139, 매화마을2단지
27-1301 (야탑동)

이재성

경기도 수원시 장안구 경수대로976번길 22, 한일아
파트 126동 303호 (조원동)

안도환

서울특별시 종로구 창신7길 22, 창림아파트 501호
(창신동)

강지승

서울특별시 강서구 강서로17나길 45 (화곡동)

민병우

서울특별시 성동구 서울숲2길 12-7, 103호 (성수동1가)

박노길

경기도 용인시 기흥구 동백동 575번지 호수마을 휴
먼시아아파트 1506-1102

한근희

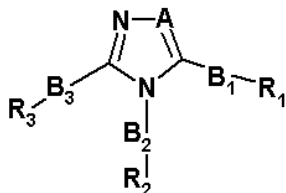
경기도 광명시 광명로 877, 한진아파트 109동 130
5호 (광명동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 유기발광화합물:

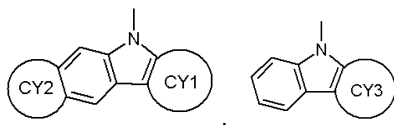
<화학식 I>



상기 화학식 I에서,

A가 CH, 또는 N이며;

B₁, B₂ 및 B₃가 서로 독립적으로 공유결합, 페닐렌기, 또는 비페닐렌기이며,



R₁, R₂ 및 R₃가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 트리아졸기, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)실라플루오레닐기, 9,9'-디(C₆-C₂₀아릴)실라플루오레닐기, 디벤조티오펜, 트리페닐레닐기 또는 페닐기이며,

CY1, CY2가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로방향족 고리이며,

CY3가 치환 또는 비치환된 C₇-C₅₀방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로방향족 고리이며,

단, R₁, R₂ 및 R₃가 동시에 페닐기가 아니다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 CY1, CY2가 서로 독립적으로, 벤젠, N-(C₆-C₂₀아릴)카바졸, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)플루오렌, 디벤조티오펜, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)실라플루오렌, 1,1'-디(C₁-C₅알킬)인덴, N-(C₆-C₂₀아릴)인돌, 인돌로카바졸 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 파생된 방향족 또는 헤테로방향족 고리이며,

CY3가 N-(C₆-C₂₀아릴)카바졸, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)플루오렌, 디벤조티오펜, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)실라플루오렌, 1,1'-디(C₁-C₅알킬)인덴, N-(C₆-C₂₀아릴)인돌, 인돌로카바졸 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 파생된 방향족 또는 헤테로방향족 고리인 것을 특징으로 하는 유기발광화합물.

청구항 3

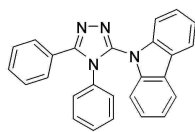
제 1 항에 있어서, 상기 트리아졸기, 방향족고리, 헤테로방향족고리의 치환기가 서로 독립적으로 C₁-C₅₀알킬기; 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₆-C₅₀아릴기; 및 비치환 또는 C₁-C₅₀알킬기로 치환된 C₂-C₅₀헤테로아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광화합물.

청구항 4

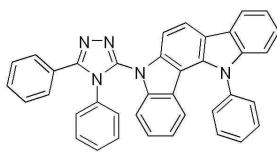
제 1 항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 1 내지 25, 28 내지 38, 40 내지 49 및 51 내지 54로 표시되는

것을 특징으로 하는 유기발광화합물:

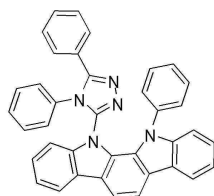
<화학식 1>



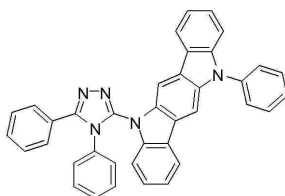
<화학식 2>



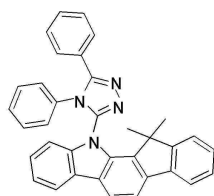
<화학식 3>



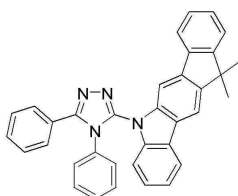
<화학식 4>



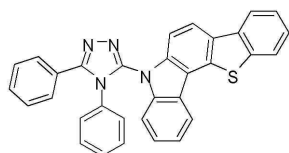
<화학식 5>



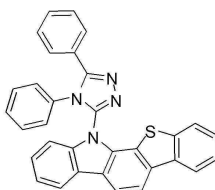
<화학식 6>



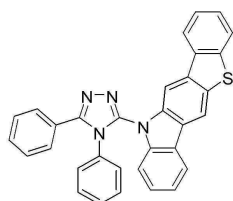
<화학식 7>



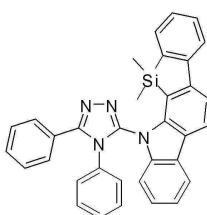
<화학식 8>



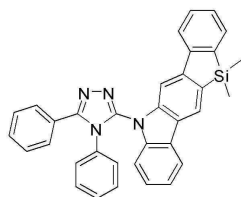
<화학식 9>



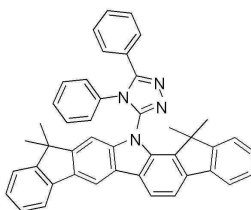
<화학식 10>



<화학식 11>



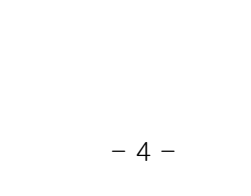
<화학식 12>

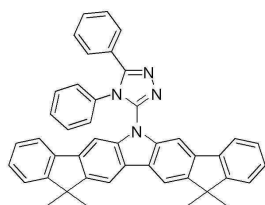


<화학식 13>

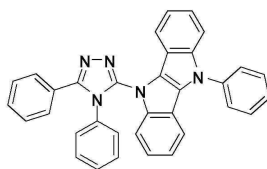


<화학식 14>

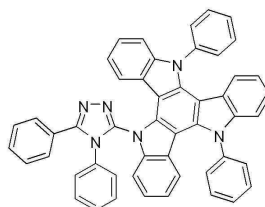




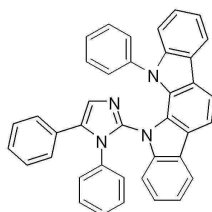
<화학식 15>



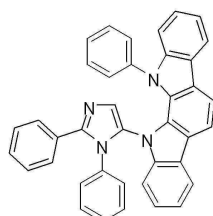
<화학식 16>



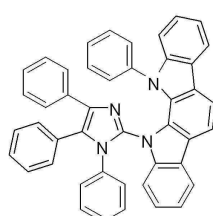
<화학식 17>



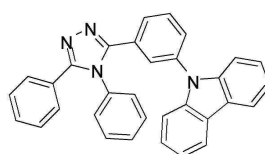
<화학식 18>



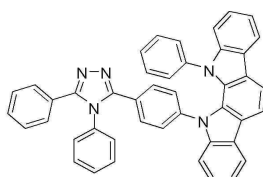
<화학식 19>



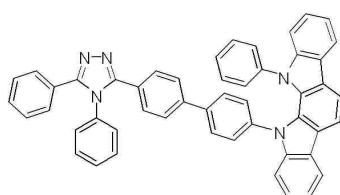
<화학식 20>



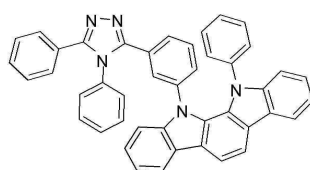
<화학식 21>



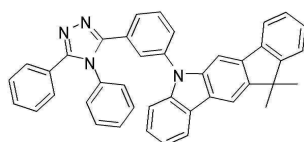
<화학식 22>



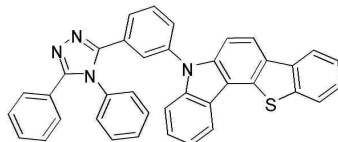
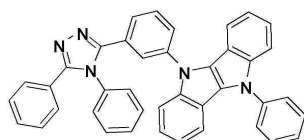
<화학식 23>



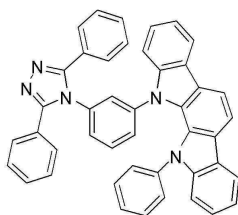
<화학식 24>



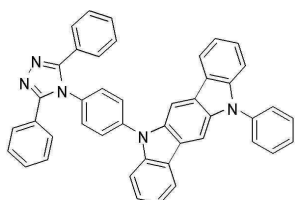
<화학식 25>



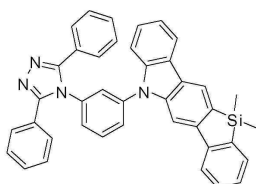
<화학식 28>



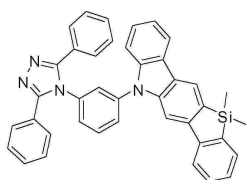
<화학식 29>



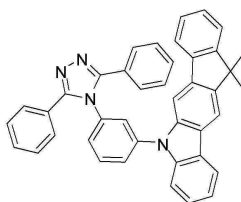
<화학식 30>



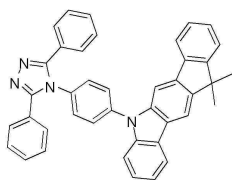
<화학식 31>



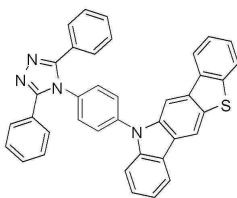
<화학식 32>



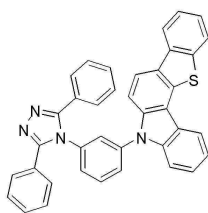
<화학식 33>



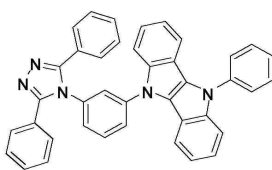
<화학식 34>



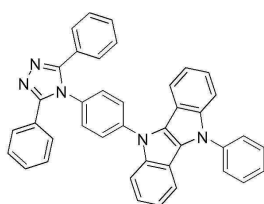
<화학식 35>



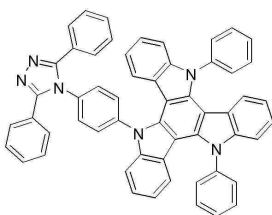
<화학식 36>



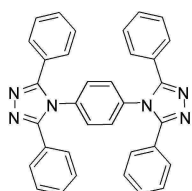
<화학식 37>



<화학식 38>

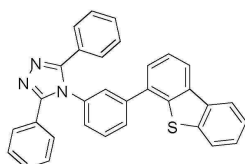
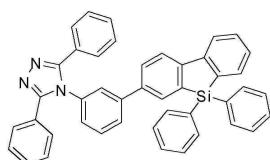


<화학식 40>



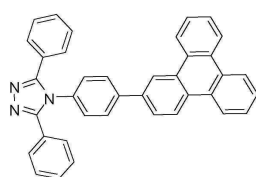
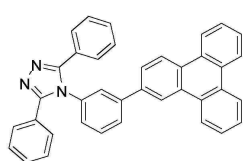
<화학식 41>

<화학식 42>



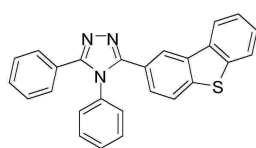
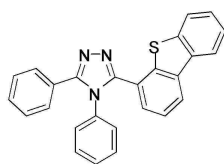
<화학식 43>

<화학식 44>



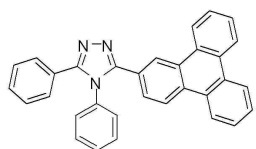
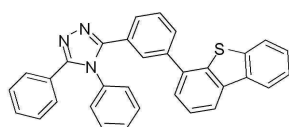
<화학식 45>

<화학식 46>

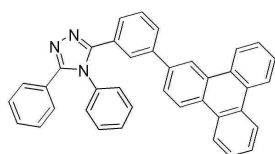


<화학식 47>

<화학식 48>

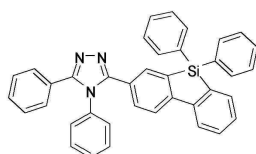
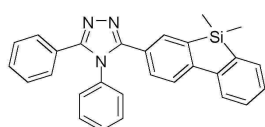


<화학식 49>



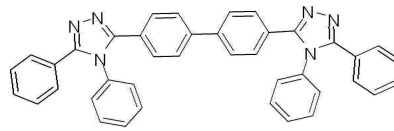
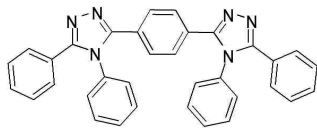
<화학식 51>

<화학식 52>



<화학식 53>

<화학식 54>



청구항 5

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기발광소자로써, 상기 유기막이 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

기술분야

[0001] 유기발광화합물 및 이를 구비한 유기발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광소자 적용시, 우수한 발광 효율 및 발광 휘도를 구현할 수 있는 유기발광화합물과 상기 화합물을 포함한 유기막을 채용한 유기발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가진다. 상기 발광 소자는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기발광소자(Organic Light Emitting Device: OLED)로 구분된다. 유기발광소자는 무기 발광 소자에 비하여 높은 휘도, 낮은 구동전압, 짧은 응답속도 등의 물성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구의 대상이 된다.

[0003] 상기 유기발광소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조를 가질 수 있다.

[0004] 발광효율이 높고 작동수명이 긴 유기발광소자가 구현되기 위해서 고성능의 유기발광화합물이 중요시된다.

[0005] 따라서, 높은 발광효율 및 발광휘도를 가지는 발광물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

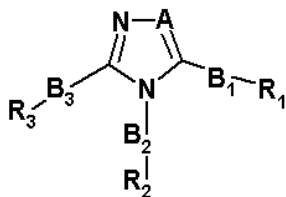
[0006] 첫번째 기술적 과제는 새로운 유기발광화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 두 번째 기술적 과제는 발광효율 및 발광휘도가 향상된 유기발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 한 측면에 따라 하기 화학식 I로 표시되는 유기발광 화합물이 제공된다.

[0009] <화학식 I>



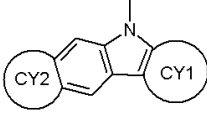
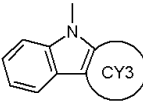
[0010]

[0011] 상기 화학식 I에서,

[0012] A가 CH, 또는 N이며;

[0013] B₁, B₂ 및 B₃가 서로 독립적으로 공유결합, 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 9,9'-스파이로바이플루오레닐렌기이며,

[0014]

R₁, R₂ 및 R₃가 서로 독립적으로 , , 카바졸릴기, N-(C₁-C₅알킬)카바졸릴기, N-(C₆-C₂₀아릴)카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸기, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)실라플루오레닐기, 9,9'-디(C₆-C₂₀아릴)실라플루오레닐기, 디벤조티오펜기, 트리페닐레닐기, 9,9'-스파이로바이플루오레닐기 또는 페닐기이며,

[0015]

CY1, CY2, CY3가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로 방향족 고리이며,

[0016]

단, R₁, R₂ 및 R₃가 동시에 페닐기가 아니다.

[0017]

다른 한 측면에 따라, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기발광소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 유기발광화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0018]

한 측면에 따른 새로운 유기발광화합물을 구비한 유기발광소자는 발광효율 및 발광휘도가 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0019]

도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기발광소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

이하에서 예시적인 하나 이상의 구현예에 따른 유기발광화합물 및 이를 구비한 유기발광소자에 대하여 더욱 상세히 설명한다.

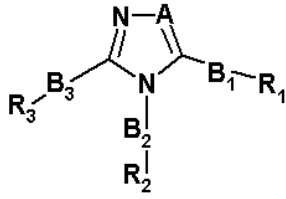
[0021]

본 명세서에서 유기발광화합물은 유기발광소자에 사용되는 화합물이라는 의미로서 반드시 발광이 가능한 화합물로 그 범위가 한정되지 않으며, 그 적용 범위도 유기 발광층에 한정되지 않고, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층 및 전자수송층 등 유기발광소자를 구성하는 어느 층에나 모두 사용될 수 있다.

[0022]

일 구현예에 따른 유기발광화합물은, 하기 화학식 I로 표시된다:

[0023] <화학식 I>



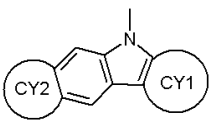
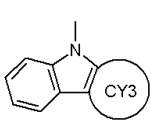
[0024]

[0025] 상기 화학식 I에서,

[0026] A가 CH, 또는 N이며;

[0027] B1, B2 및 B3가 서로 독립적으로 공유결합, 페닐렌기, 비페닐렌기 또는 9,9'-스파이로바이플루오레닐렌기이며,

[0028]

R1, R2 및 R3가 서로 독립적으로 , , 카바졸릴기, N-(C1-C5알킬)카바졸릴기, N-(C6-C20아릴)카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸기, 9,9'-디(C1-C5알킬)실라플루오레닐기, 9,9'-디(C6-C20아릴)실라플루오레닐기, 디벤조티오펜기, 트리페닐레닐기, 9,9'-스파이로바이플루오레닐기 또는 페닐기이며,

[0029]

CY1, CY2, CY3가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C50방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 C2-C50헤테로방향족 고리이며,

[0030]

단, R1, R2 및 R3가 동시에 페닐기가 아니다.

[0031]

상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 유기발광소자 중 제1전극과 제2전극 사이에 개재된 유기막을 이루는 물질로 적합하다. 상기 화학식 I의 화합물은 유기발광소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층, 정공수송층 또는 전자수송층에 사용되기 적합하며 인광호스트 재료뿐만 아니라 도판트 재료로서도 사용될 수 있다. 상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 수명특성이 우수하다.

[0032]

상기 방향족 고리는 방향족 고리 시스템을 가지는 2가 내지 10가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로방향족 고리는 상기 방향족 고리 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.

[0033]

보다 구체적으로, 상기 CY1, CY2, CY3는 서로 독립적으로, 벤젠, N-(C6-C20아릴)카바졸, 9,9'-디(C1-C5알킬)플루오렌, 디벤조티오펜, 9,9'-디(C1-C5알킬)실라플루오렌, 1,1'-디(C1-C5알킬)인텐, N-(C6-C20아릴)인돌, 인돌로카바졸 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 파생된 방향족 또는 헤테로방향족 고리일 수 있다.

[0034]

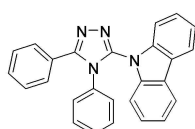
상기 트리아졸기, 방향족고리, 헤테로방향족고리가 치환될 경우, 상기 트리아졸기, 방향족고리, 헤테로방향족고리의 치환기가 서로 독립적으로 C1-C50알킬기; 비치환 또는 C1-C50알킬기로 치환된 C6-C50아릴기; 및 비치환 또는 C1-C50알킬기로 치환된 C2-C50헤테로아릴기;로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광화합물.

[0035]

보다 상세하게는, 상기 유기발광화합물은 하기 화학식 1 내지 55의 구조를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

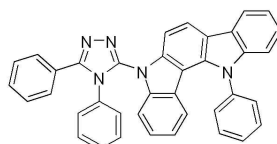
[0036]

<화학식 1>

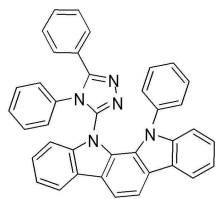


[0037]

<화학식 2>

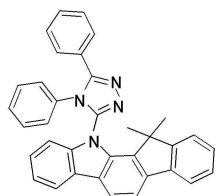


[0038] <화학식 3>



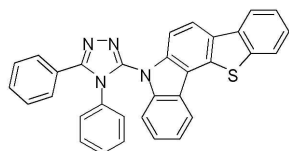
[0039]

[0040] <화학식 5>



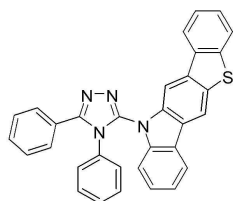
[0041]

[0042] <화학식 7>



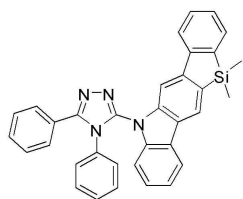
[0043]

[0044] <화학식 9>



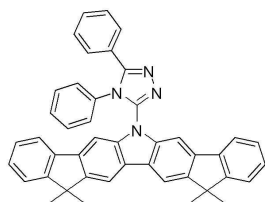
[0045]

[0046] <화학식 11>



[0047]

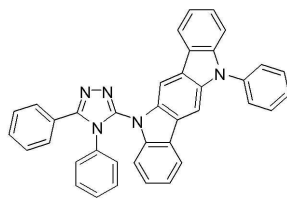
[0048] <화학식 13>



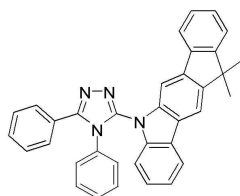
[0049]

[0050] <화학식 15>

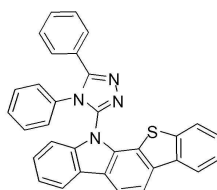
<화학식 4>



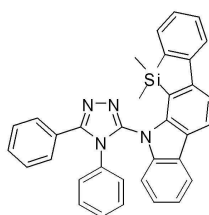
<화학식 6>



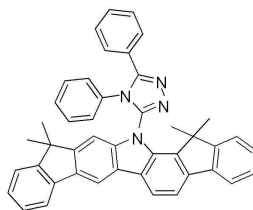
<화학식 8>



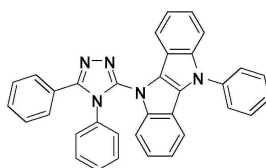
<화학식 10>



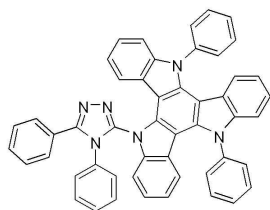
<화학식 12>



<화학식 14>

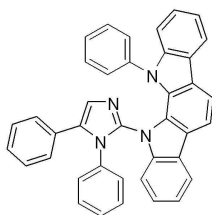


<화학식 16>

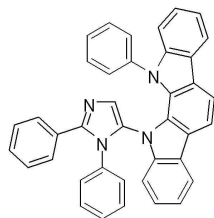


[0051]

[0052] <화학식 17>

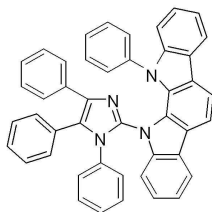


<화학식 18>

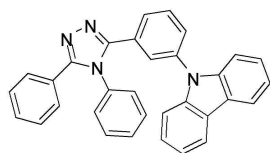


[0053]

[0054] <화학식 19>

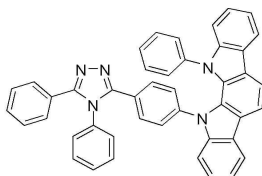


<화학식 20>

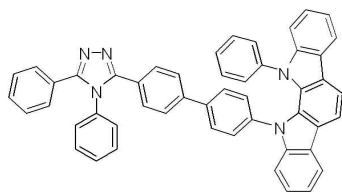


[0055]

[0056] <화학식 21>

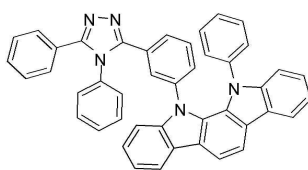


<화학식 22>

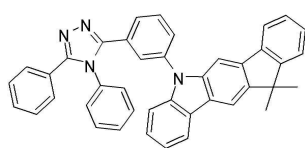


[0057]

[0058] <화학식 23>

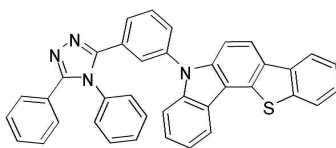


<화학식 24>

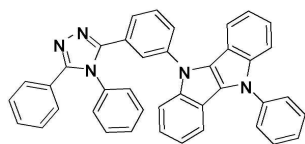


[0059]

[0060] <화학식 25>

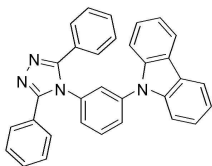


<화학식 26>

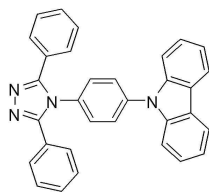


[0061]

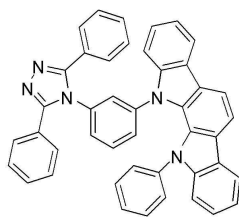
[0062] <화학식 27>



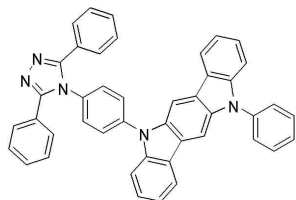
<화학식 28>



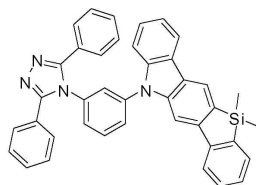
<화학식 29>



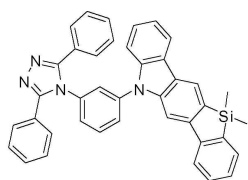
<화학식 30>



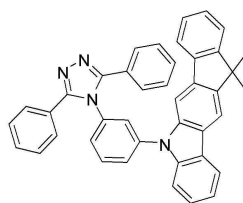
<화학식 31>



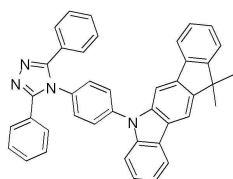
<화학식 32>



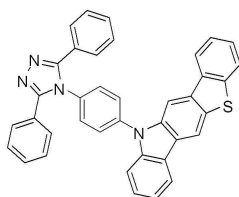
<화학식 33>



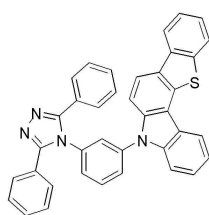
<화학식 34>



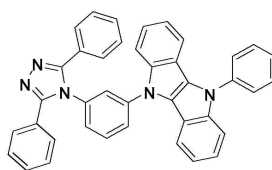
<화학식 35>



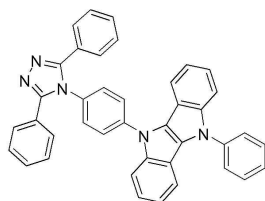
<화학식 36>



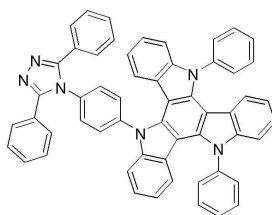
<화학식 37>



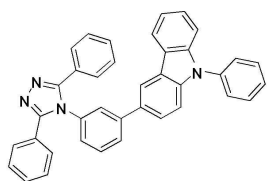
<화학식 38>



<화학식 39>



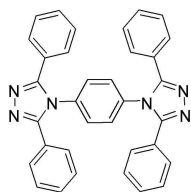
<화학식 40>



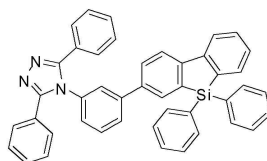
[0075]

[0076]

<화학식 41>



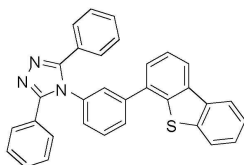
<화학식 42>



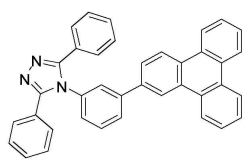
[0077]

[0078]

<화학식 43>



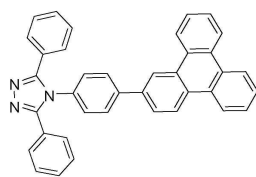
<화학식 44>



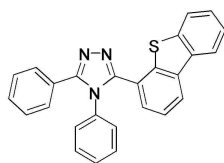
[0079]

[0080]

<화학식 45>



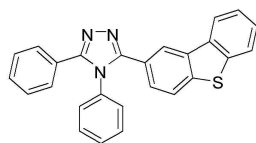
<화학식 46>



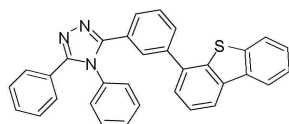
[0081]

[0082]

<화학식 47>



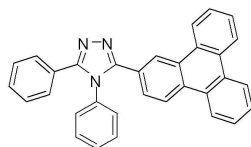
<화학식 48>



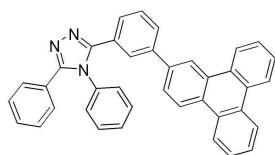
[0083]

[0084]

<화학식 49>



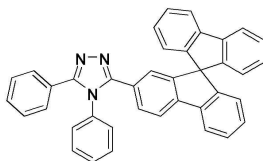
<화학식 50>



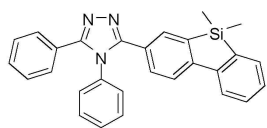
[0085]

[0086]

<화학식 51>



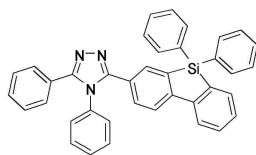
<화학식 52>



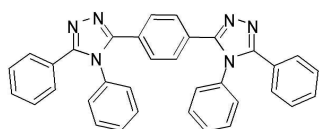
[0087]

[0088]

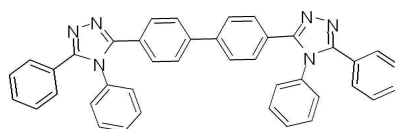
<화학식 53>



<화학식 54>

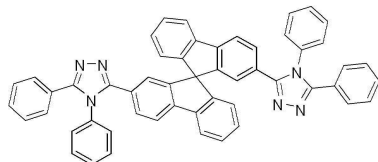


[0089]



[0090]

<화학식 55>



[0091]

[0092]

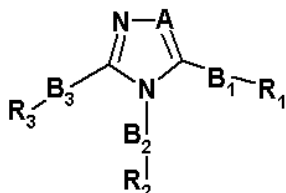
상기 화학식 I로 표시되는 유기발광화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.

[0093]

다른 일 구현예에 따른 유기발광소자는, 제1전극; 제2전극; 및 상기 제 1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하며, 상기 유기막이 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함한다.

[0094]

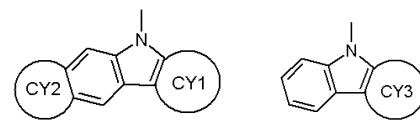
<화학식 I>



[0095]

[0096]

상기 화학식 I에서, A가 CH, 또는 N이며; B₁, B₂ 및 B₃가 서로 독립적으로 공유결합, 페닐렌기, 비페닐렌기 또는



9,9'-스파이로바이플루오레닐렌기이며, R₁, R₂ 및 R₃가 서로 독립적으로 바졸릴기, N-(C₁-C₅알킬)카바졸릴기, N-(C₆-C₂₀아릴)카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸기, 9,9'-디(C₁-C₅알킬)실라플루오레닐기, 9,9'-디(C₆-C₂₀아릴)실라플루오레닐기, 디벤조티오펜기, 트리페닐레닐기, 9,9'-스파이로바이플루오레닐기 또는 페닐기이며, CY₁, CY₂, CY₃가 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀방향족 고리, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀헤테로방향족 고리이며, 단, R₁, R₂ 및 R₃가 동시에 페닐기가 아니다.

[0097]

상기 화학식 I의 화합물은 유기발광소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층 또는 전자수송층에 사용되기 적합하다.

[0098]

또 다른 일 구현예에 따른 유기발광소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0099]

보다 구체적으로, 상기 유기발광소자의 구현예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기발광소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0100]

상기 유기발광소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있

다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다. 또한, 상기 화학식 I로 표시되는 화합물은 발광층에서 형광호스트, 형광 도펀트, 인광호스트 또는 인광도판트로 사용될 수 있다.

[0101] 또 다른 일구현예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 도 1c에 도시된 유기발광소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.

[0102] 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 배치하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다.

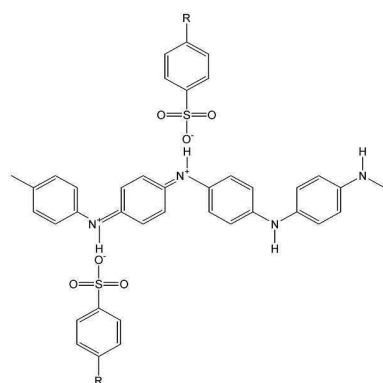
[0103] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

[0104] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 100Å 내지 10μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0105] 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0106] 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같이 화학식 I로 표시되는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenylamino)triphenylamine:4,4',4"-트리스(N-(나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), DNTPD(4,4'-bis-(N-{4-[N'-(3-methylphenyl)-N'-phenylamino]phenyl}-N-phenylamino)biphenyl}, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.

[0107]



[0108] PANI/DBSA

PEDOT/PSS

[0109] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0110] 다음으로, 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여

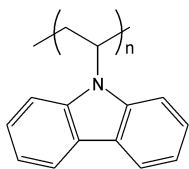
정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0111] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같이 화학식 I의 화합물을 포함할 수 있다. 다르게는, 예를 들어, N-페닐 카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.

[0112] 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0113] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0114] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 상기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 I의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 I의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminium) 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다.



[0115]

PVK

[0117] 도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. MQD(N-methylquinacridone), 쿠마린(Coumarine)유도체 등도 사용할 수 있다. 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

[0118] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

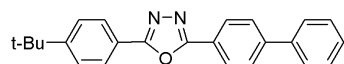
[0119] 발광층에 발광 화합물이 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 발광층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP 등을 들 수 있다.

[0120] 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0121] 상기 정공저지층이 생략될 경우 도 1a에 도시된 구조를 가지는 유기발광소자가 얻어진다.

[0122] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 예를 들어, 상기 화학식 I의 화합물

이 전자수송층에 사용될 수 있다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3), TAZ, BaIq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



[0123]

[0124]

PBD

[0125]

상기 전자수송층의 두께는 약 $100\text{\AA}$ 내지 $1000\text{\AA}$, 바람직하게는 $200\text{\AA}$ 내지 $500\text{\AA}$ 일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 $100\text{\AA}$ 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 $1000\text{\AA}$ 를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0126]

또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

[0127]

전자 주입층으로서는 LiF , NaCl , CsF , Li_2O , BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0128]

상기 전자주입층의 두께는 약 $1\text{\AA}$ 내지 $100\text{\AA}$, 바람직하게는 $5\text{\AA}$ 내지 $50\text{\AA}$ 일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 $1\text{\AA}$ 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 $100\text{\AA}$ 를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0129]

마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성을 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0130]

이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0131]

[합성예 1] 화합물 [1]의 합성



[0132]

[1]

[0133]

250mL 둥근바닥플라스크에 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol), 9H-카바졸 3.27g (19.55mmol), 요오드화(I)구리 372mg(1.95mmol), 인산칼륨(K_3PO_4) 8.30g (39.1mmol), 및 1,2-에틸렌디아민 1.96mL (29.33mmol)을 투입하고 질소기류 하에서 톨루엔 150mL 로 120°C 에서 12시간 동안 환류 교반시키며 반응을 시켰다.

[0134]

반응 종료후 반응액을 상온으로 냉각시킨 후 반응액을 묽은 염산수용액 200mL 에 부어 층분리시켰다. 유기층을 분리하고 포화 소금물 200mL로 세척하였다. 세척된 유기층을 무수황산 마그네슘으로 건조하여 여과하였다. 여과액을 감압 농축한 후, 디클로로메탄과 메탄올로 재결정화하여 흰색 고체의 목적 화합물 [1] 4.5g (60%)을 수득하였다.

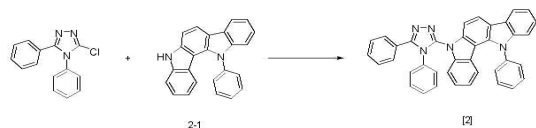
[0135]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.50(d, 1H), 8.15(m, 2H), 8.10(m, 2H), 7.65~7.20(m, 13H)

[0136]

MS/FAB : $386(\text{M}^+)$

[0137] [합성예 2] 화합물 [2]의 합성



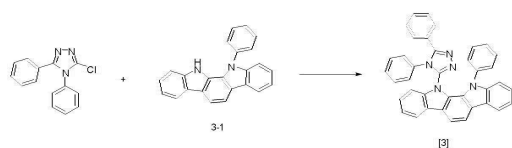
[0138]

[0139] 합성예 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [2-1]을 사용하여 목적 화합물 [2] 6.5g (60%)을 수득하였다.

[0140] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.49(d, 2H), 8.20(m, 2H), 7.95m, 2H), 7.61~7.23(m, 19H)

[0141] MS/FAB : 551(M^+)

[0142] [합성예 3] 화합물 [3]의 합성



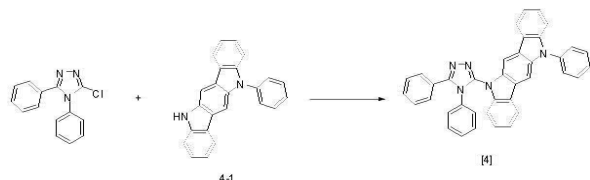
[0143]

[0144] 합성예 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [3-1]을 사용하여 목적 화합물 [3] 5.5g (51%)을 수득하였다.

[0145] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.51(m, 2H), 8.25(m, 2H), 8.10(d, 1H), 7.90(m, 2H), 7.61~7.21(m, 18H)

[0146] MS/FAB : 551(M^+)

[0147] [합성예 4] 화합물 [4]의 합성



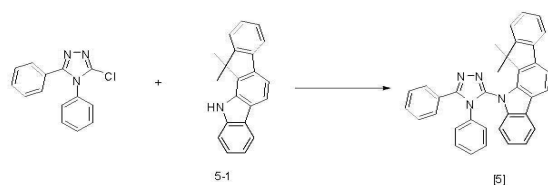
[0148]

[0149] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [4-1]을 사용하여 목적 화합물 [4] 7.0g (65%)을 수득하였다.

[0150] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.54(d, 1H), 8.25(m, 2H), 8.10(m, 2H), 7.65~7.20(m, 20H)

[0151] MS/FAB : 551(M^+)

[0152] [합성예 5] 화합물 [5]의 합성



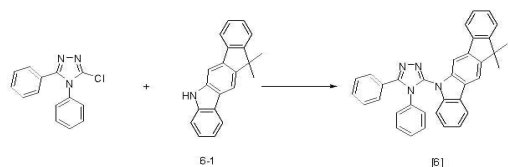
[0153]

[0154] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [5-1]을 사용하여 목적 화합물 [5] 5.1g (52%)을 수득하였다.

[0155] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.55(d, 1H), 8.25(m, 2H), 8.10~8.00(m, 3H), 7.75(d, 1H), 7.60~7.21(m, 13H), 1.75(s, 6H)

[0156] MS/FAB : 502(M^+)

[0157] [합성예 6] 화합물 [6]의 합성



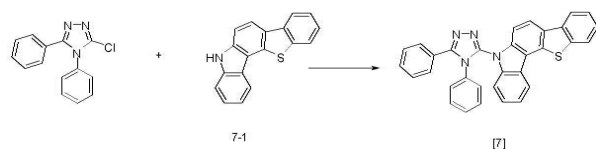
[0158]

[0159] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [6-1]을 사용하여 목적 화합물 [6] 6.7g (68%)을 수득하였다.

[0160] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.51(d, 1H), 8.27(m, 2H), 8.11(m, 2H), 7.95(d, 1H), 7.64~7.23(m, 14H)

[0161] MS/FAB : 502(M^+)

[0162] [합성예 7] 화합물 [7]의 합성



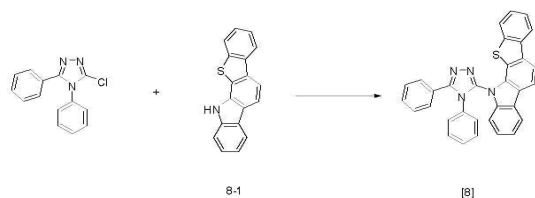
[0163]

[0164] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [7-1]을 사용하여 목적 화합물 [7] 5.7g (59%)을 수득하였다.

[0165] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.50(m, 2H), 8.27(m, 2H), 8.10~8.00(m, 3H), 7.60~7.20(m, 13H)

[0166] MS/FAB : 492(M^+)

[0167] [합성예 8] 화합물 [8]의 합성



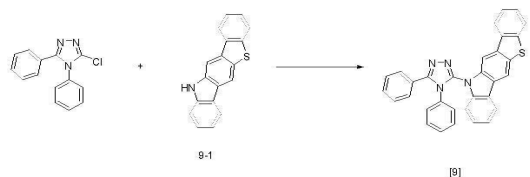
[0168]

[0169] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [8-1]을 사용하여 목적 화합물 [8] 5.1g (53%)을 수득하였다.

[0170] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.50(m, 2H), 8.29(m, 2H), 7.99~7.90(m, 3H), 7.62~7.23(m, 13H)

[0171] MS/FAB : 492(M^+)

[0172] [합성예 9] 화합물 [9]의 합성



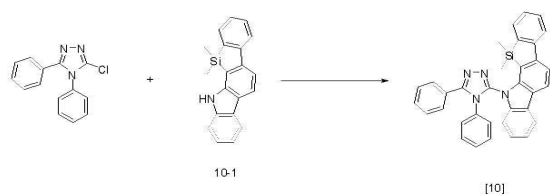
[0173]

[0174] 합성예 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [9-1]을 사용하여 목적 화합물 [9] 6.3g (65%)을 수득하였다.

[0175] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.51~8.49(m, 2H), 8.25(m, 2H), 7.95(m, 2H), 7.80(s, 2H), 7.55~7.24(m, 12H)

[0176] MS/FAB : 492(M^+)

[0177] [합성예 10] 화합물 [10]의 합성



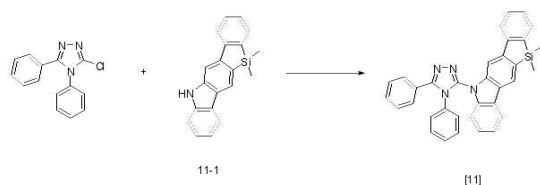
[0178]

[0179] 합성예 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [10-1]을 사용하여 목적 화합물 [10] 5.9g (58%)을 수득하였다.

[0180] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.56(d, 1H), 8.30(m, 3H), 7.90(m, 3H), 7.63~7.23(m, 13H), 0.65(s, 6H)

[0181] MS/FAB : 518(M^+)

[0182] [합성예 11] 화합물 [11]의 합성



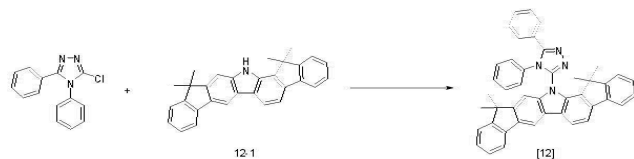
[0183]

[0184] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [11-1]을 사용하여 목적 화합물 [11] 6.9g (68%)을 수득하였다.

[0185] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.57(d, 1H), 8.25(m, 2H), 7.91(m, 3H), 7.70(s, 1H), 7.65~7.27(m, 13H), 0.66(s, 6H)

[0186] MS/FAB : 518(M^+)

[0187] [합성예 12] 화합물 [12]의 합성



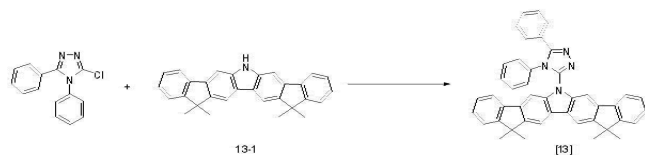
[0188]

[0189] 합성예 1 과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [12-1]을 사용하여 목적 화합물 [12] 6.1g (51%)을 수득하였다.

[0190] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.53(s, 1H), 8.47(m, 2H), 8.12~8.07(m, 3H), 7.74~7.71(m, 2H), 7.62~7.41(m, 12H), 7.26~7.21(m, 2H), 1.72(s, 12H)

[0191] MS/FAB : $618(\text{M}^+)$

[0192] [합성예 13] 화합물 [13]의 합성



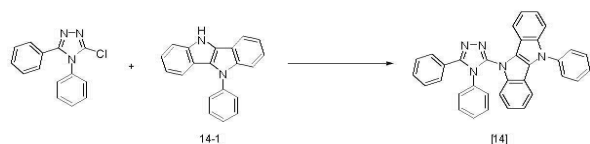
[0193]

[0194] 합성예 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [13-1]을 사용하여 목적 화합물 [13] 6.7g (56%)을 수득하였다.

[0195] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.83(s, 1H), 8.45(m, 2H), 8.15~8.09(m, 3H), 7.65~7.43(m, 14H), 7.25~7.21(m, 2H), 1.72(s, 12H)

[0196] MS/FAB : $618(\text{M}^+)$

[0197] [합성예 14] 화합물 [14]의 합성



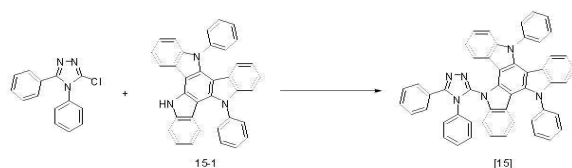
[0198]

[0199] 합성예 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [14-1]을 사용하여 목적 화합물 [14] 6.0g (62%)을 수득하였다.

[0200] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.56~8.54(m, 2H), 8.39~8.36(m, 2H), 8.11~8.07(m, 2H), 7.66~7.24(m, 17H)

[0201] MS/FAB : $501(\text{M}^+)$

[0202] [합성예 15] 화합물 [15]의 합성



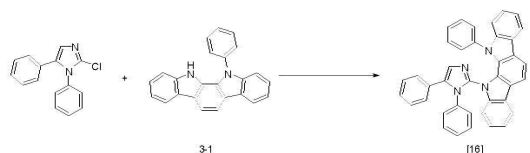
[0203]

[0204] 합성에 1과 동일한 방법으로 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol) 및 화합물 [15-1]을 사용하여 목적 화합물 [15] 5.7g (41%)을 수득하였다.

[0205] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.55~8.51(m, 3H), 8.13~8.09(m, 2H), 7.77~7.72(m, 3H), 7.64~7.23(m, 24H)

[0206] MS/FAB : $716(\text{M}^+)$

[0207] [합성예 16] 화합물 [16]의 합성



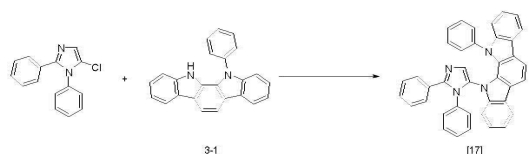
[0208]

[0209] 합성에 1과 동일한 방법으로 2-클로로-1,5-디페닐-1H-이미다졸 5.0g (19.63mmol) 및 화합물 [3-1]을 사용하여 목적 화합물 [16] 6.3g (59%)을 수득하였다.

[0210] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.56~8.54(m, 2H), 8.13~8.10(m, 3H), 7.75~7.71(m, 2H), 7.67~7.22(m, 19H)

[0211] MS/FAB : $550(\text{M}^+)$

[0212] [합성예 17] 화합물 [17]의 합성



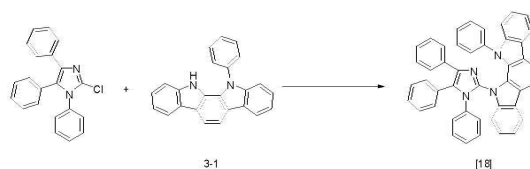
[0213]

[0214] 합성에 1과 동일한 방법으로 5-클로로-1,2-디페닐-1H-이미다졸 5.0g (19.63mmol) 및 화합물 [3-1]을 사용하여 목적 화합물 [17] 6.8g (63%)을 수득하였다.

[0215] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.56~8.54(m, 2H), 8.15~8.11(m, 3H), 7.74~7.70(m, 2H), 7.65~7.24(m, 19H)

[0216] MS/FAB : $550(\text{M}^+)$

[0217] [합성예 18] 화합물 [18]의 합성



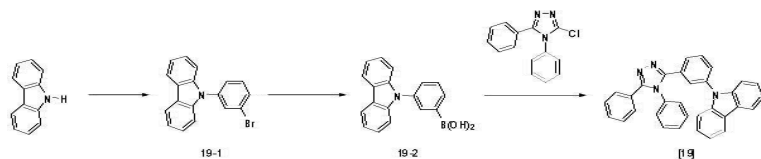
[0218]

[0219] 합성에 1과 동일한 방법으로 2-클로로-1,4,5-트리페닐-1H-이미다졸 5.0g (15.11mmol) 및 화합물 [3-1]을 사용하여 목적 화합물 [18] 4.3g (46%)을 수득하였다.

[0220] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.55~8.53(m, 2H), 8.15~8.10(m, 3H), 7.76~7.73(m, 2H), 7.66~7.21(m, 23H)

[0221] MS/FAB : $626(\text{M}^+)$

[0222] [합성예 19] 화합물 [19]의 합성



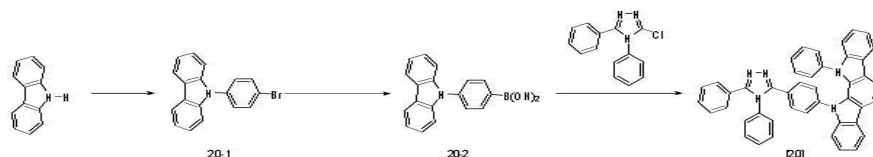
[0223]

[0224] 합성예 1과 동일한 방법으로 9H-카바졸 및 1-브로모-3-아이오도벤젠으로부터 제조된 화합물[19-1], n-부틸리튬 및 트리메틸보레이트를 사용하여 제조된 [19-2]와 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol), 테트라키스 (트리페닐포스파이트)팔라듐(II), 탄산칼륨 및 톨루엔을 사용하여 목적 화합물 [19] 5.2g (58%)을 수득하였다.

[0225] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.54(d, 1H), 8.44~8.39(m, 3H), 8.14~8.11(m, 2H), 7.81(d, 1H), 7.68~7.23(m, 15H)

[0226] MS/FAB : 462(M^+)

[0227] [합성예 20] 화합물 [20]의 합성



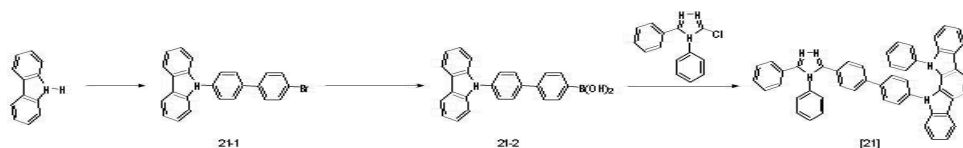
[0228]

[0229] 합성예 1 과 동일한 방법으로 9H-카바졸 및 1-브로모-4-아이오도벤젠으로부터 제조된 화합물[20-1], n-부틸리튬 및 트리메틸보레이트를 사용하여 얻은 화합물[20-2], 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol), 테트라키스 (트리페닐포스파이트)팔라듐(II), 탄산칼륨 및 톨루엔을 사용하여 목적화합물 [20] 5.8g (65%)을 수득하였다.

[0230] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.56~8.54(m, 2H), 8.28~8.25(m, 3H), 7.95~7.92(m, 2H), 7.78~7.75(m, 2H), 7.69~7.25(m, 22)

[0231] MS/FAB : 627(M^+)

[0232] [합성예 21] 화합물 [21]의 합성



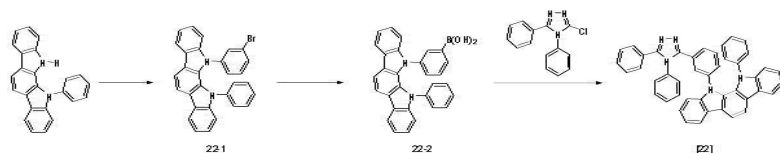
[0233]

[0234] 합성예 1과 동일한 방법으로 9H-카바졸, 4-브로모-4'-아이오도바이페닐로부터 제조된 화합물[21-1], n-부틸리튬 및 트리메틸보레이트를 사용하여 제조된 화합물[21-2], 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol), 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0), 탄산칼륨 및 톨루엔을 사용하여 목적 화합물 [21] 7.5g (55%)을 수득하였다.

[0235] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.54~8.52(m, 2H), 8.29~8.24(m, 3H), 7.96~7.93(m, 2H), 7.86~7.78(m, 4H), 7.64~7.23(m, 22H)

[0236] MS/FAB : 703(M^+)

[0237] [합성예 22] 화합물 [22]의 합성



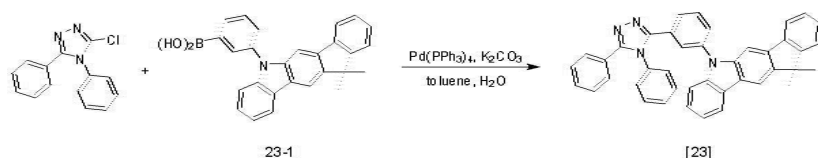
[0238]

[0239] 합성예 1과 동일한 방법으로 11-페닐-11,12-디하이드로인돌로[2,3-a]카바졸 및 1-브로모-3-아이오도벤젠으로부터 제조된 화합물 [22-1], n-부틸리튬 및 트리메틸보레이트를 사용하여 얻은 화합물 [22-2]와 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5.0g (19.55mmol), 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0), 탄산칼륨 및 톨루엔을 사용하여 목적 화합물 [22] 2.6g (41%)을 수득하였다.

[0240] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.55~8.53(m, 2H), 8.31~8.26(m, 3H), 8.11~8.08(m, 2H), 7.95~7.91(m, 2H), 7.68~7.29(m, 20H)

[0241] MS/FAB : 627(M^+)

[0242] [합성예 23] 화합물 [23]의 합성



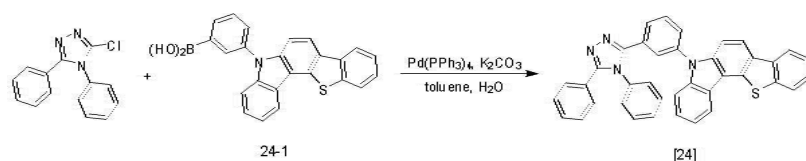
[0243]

[0244] 합성예 19와 동일한 방법으로 화합물[23-1] 5.15g(11.7mmol), 톨루엔 30ml, 물 3ml, 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0) 0.47g(1.17mmol), 탄산칼륨 3.2g(23.5mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.0g (11.7mmol)을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[23] 3.2g(47.1%)을 수득하였다.

[0245] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.06(d, 1H), 7.61(dd, 1H), 7.22~7.55(m, 20H), 7.08(t, 1H), 7.00(t, 1H), 1.67(s, 6H)

[0246] MS/FAB : 579(M^+)

[0247] [합성예 24] 화합물 [24]의 합성



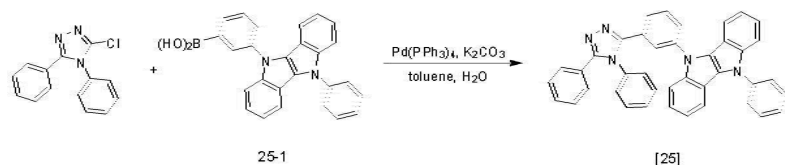
[0248]

[0249] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물[24-1] 5.03g(11.7mmol), 톨루엔 30ml, 물 3ml, 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0) 0.47g(1.17mmol), 탄산칼륨 3.2g(23.5mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.0g (11.7mmol)을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[24] 3.8g(56.9%)을 수득하였다.

[0250] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.86(d, 1H), 7.78(m, 2H), 7.55(d, 1H), 7.48~7.50(m, 4H), 7.20~7.40(m, 14H), 7.00~7.08(m, 2H)

[0251] MS/FAB : 569(M^+)

[0252] [합성예 25] 화합물 [25]의 합성



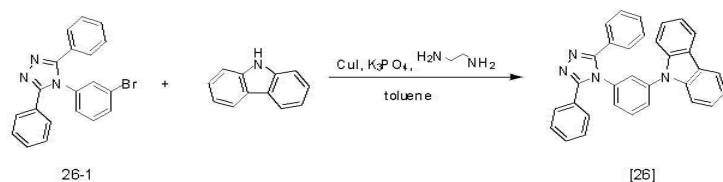
[0253]

[0254] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물[25-1] 5.13g(11.7mmol), 톨루엔 30ml, 물 3ml, 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0) 0.47g(1.17mmol), 탄산칼륨 3.2g(23.5mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.0g (11.7mmol)을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[25] 2.7g(39.8%)을 수득하였다.

[0255] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.54(d, 1H), 7.55(d, 1H), 7.48~7.50(m, 4H), 7.20~7.40(m, 17H), 7.00~7.08(m, 4H)

[0256] MS/FAB : 578(M^+)

[0257] [합성예 26] 화합물 [26]의 합성



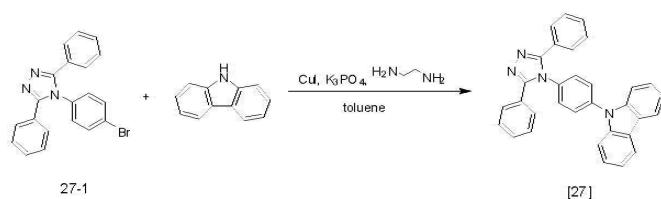
[0258]

[0259] 합성예 1과 동일한 방법으로 carbazole 2.22g(13.3mmol) 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(3'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [26-1] 5.0g(13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[26] 2.2g(35.8%)을 수득하였다.

[0260] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.57(d, 1H), 7.55(d, 1H), 7.48(dd, 4H), 7.42(d, 1H), 7.41(d, 1H), 7.30~7.32(m, 8H), 7.22~7.23(m, 2H), 7.00~7.08(m, 4H)

[0261] MS/FAB : 463(M^+)

[0262] [합성예 27] 화합물 [27]의 합성



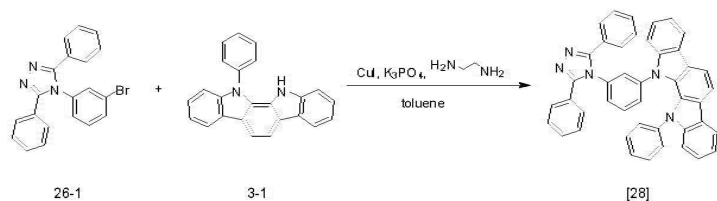
[0263]

[0264] 합성예 1과 동일한 방법으로 carbazole 2.22g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(4'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [27-1] 5.0g(13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[27] 2.9g(47.1%)을 수득하였다.

[0265] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.55(d, 2H), 7.48(d, 4H), 7.40(d, 2H), 7.32(td, 4H), 7.29(d, 2H), 7.27(d, 2H), 7.22(td, 2H), 7.08(td, 2H), 7.00(td, 2H)

[0266] MS/FAB : 463(M^+)

[0267] [합성예 28] 화합물 [28]의 합성



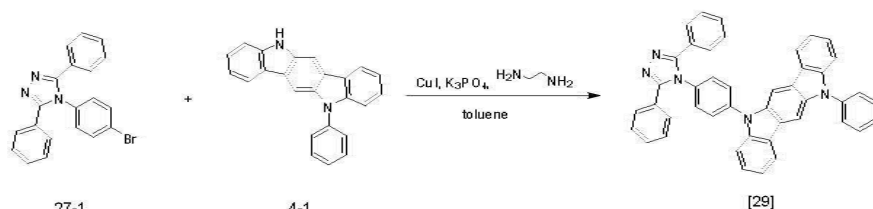
[0268]

[0269] 합성예 2와 동일한 방법으로 중간체 화합물 [3-1] 4.42g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(3'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [26-1] 5.0g (13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[28] 3.1g(37.1%)을 수득하였다.

[0270] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.48~7.55(m, 7H), 7.22~7.32(m, 17H), 7.05~7.10(m, 4H), 7.00(d, 1H)

[0271] MS/FAB : 628(M^+)

[0272] [합성예 29] 화합물 [29]의 합성



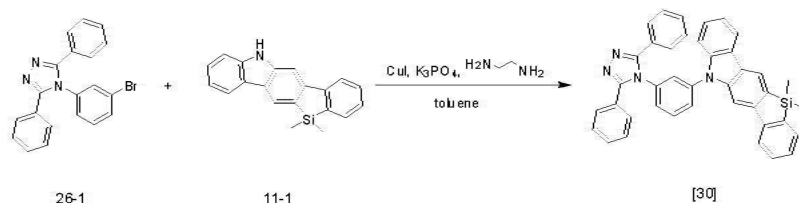
[0273]

[0274] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 [4-1] 4.42g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(4'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [27-1] 5.0g (13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[29] 3.0g(35.9%)을 수득하였다.

[0275] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.48~7.55(m, 8H), 7.22~7.32(m, 17H), 7.05~7.10(m, 4H),

[0276] MS/FAB : 628(M^+)

[0277] [합성예 30] 화합물 [30]의 합성



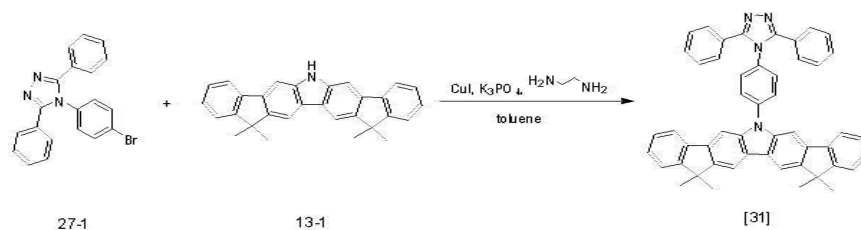
[0278]

[0279] 합성예 2와 동일한 방법으로 중간체 화합물 [11-1] 3.98g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(3'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [26-1] 5.0g (13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[30] 3.2g(40.5%)을 수득하였다.

[0280] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 7.89(s, 1H), 7.72(s, 1H), 7.60(d, 1H), 7.58(d, 1H), 7.55(d, 1H), 7.22~7.48(m, 17H), 7.00~7.08(m, 2H), 0.66(s, 6H)

[0281] MS/FAB : 595(M⁺)

[0282] [합성예 31] 화합물 [31]의 합성



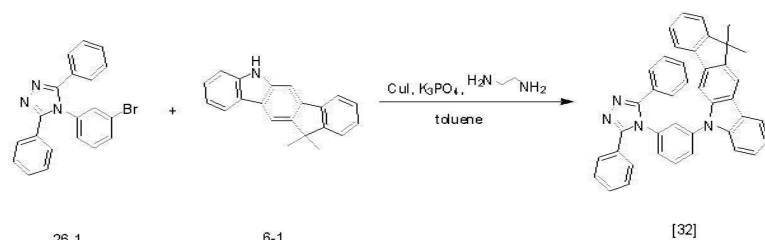
[0283]

[0284] 합성예 2와 동일한 방법으로 중간체 화합물 [13-1] 5.31g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(4'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [27-1] 5.0g(13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[31] 3.8g(41.1%) 을 수득하였다.

[0285] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : 8.06(d, 2H), 7.61(d, 2H), 7.54(s, 2H), 7.48(s, 2H), 7.44~7.46(m, 6H), 7.32(td, 4H), 7.32(d, 2H), 7.30(d, 2H), 7.26(td, 2H), 7.22(td, 2H), 1.67(s, 12H)

[0286] MS/FAB : 695(M⁺)

[0287] [합성예 32] 화합물 [32]의 합성



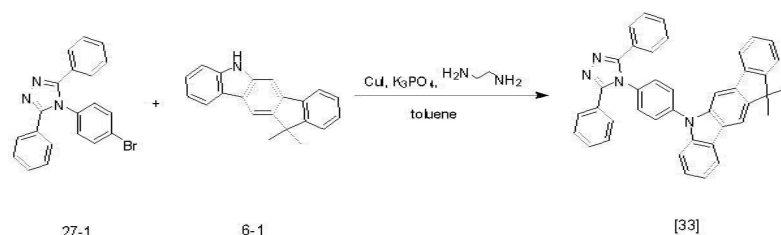
[0288]

[0289] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 [6-1] 3.77g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리 0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(3'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [26-1] 5.0g(13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[32] 3.5g(45.5%) 을 수득하였다.

[0290] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : 8.06(d, 1H), 7.61(d, 1H), 7.24~7.48(m, 20H), 7.08(td, 1H), 7.00(td, 1H), 1.67(s, 6H)

[0291] MS/FAB : 579(M⁺)

[0292] [합성예 33] 화합물 [33]의 합성



[0293]

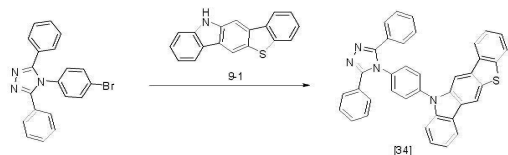
[0294] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 [6-1] 3.77g(13.3mmol), 톨루엔 30ml, 요오드화(I)구리

0.76g(0.266mmol), 인산칼륨 5.65g(26.6mmol), 1,2-에틸렌디아민 0.16g(2.66mmol) 및 4-(4'-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 [27-1] 5.0g(13.3mmol) 을 사용하여 흰색 고체의 목적 화합물[33] 4.1g(53.3%) 을 수득하였다.

[0295] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.08(d, 1H), 7.33~7.40(m, 21H), 7.10~7.12(m, 2H), 1.68(s, 6H)

[0296] MS/FAB : 579(M^+)

[0297] [합성예 34] 화합물 [34]의 합성



[0298]

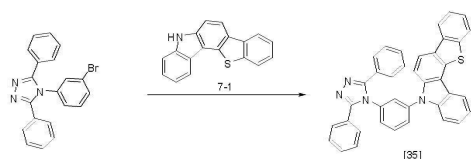
[0299] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 [9-1] 3.63g(13.28mmol) 및 4-(4-브로 모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화 합물[34] 4.1g(55%)를 수득하였다.

[0300] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.50~8.45(m, 2H), 8.30~8.28(m, 4H), 7.98~7.94(m, 2H), 7.86(s, 1H), 7.78(s, 1H), 7.64~7.62(m, 4H), 7.52~7.25(m, 10H)

[0301] MS/FAB : 568(M^+)

[0302]

[0303] [합성예 35] 화합물 [35]의 합성



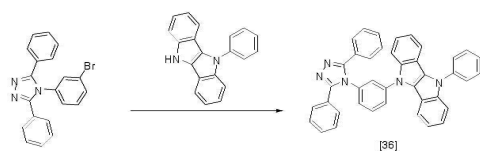
[0304]

[0305] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 [7-1] 3.63g(13.28mmol) 및 4-(3-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[35] 4.0g(53%)를 수득하였다.

[0306] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.50~8.45(m, 2H), 8.30~8.28(m, 4H), 8.05~7.94(m, 3H), 7.52~7.25(m, 15H)

[0307] MS/FAB : 568(M^+)

[0308] [합성예 36] 화합물 [36]의 합성



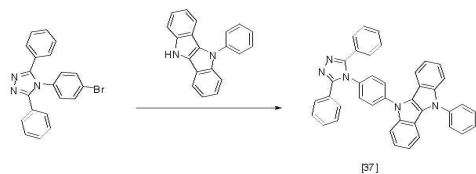
[0309]

[0310] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 5-페닐-5,10-디히드로인도로[3,2-b]인돌 3.75g(13.28mmol) 및 4-(3-브로모페닐) -3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물 [36] 3.9g(51%)를 수득하였다.

[0311] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.52~8.50(m, 2H), 8.30~8.28(m, 4H), 7.94~7.92(m, 2H), 7.58~7.25(m, 19H)

[0312] MS/FAB : 577(M⁺)

[0313] [합성예 37] 화합물 [37]의 합성



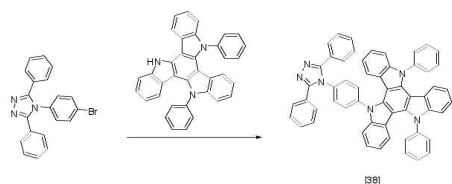
[0314]

[0315] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 5-페닐-5,10-디히드로인도로[3,2-b]인돌 3.75g(13.28mmol) 및 4-(4-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[37] 3.8g(50%)를 수득하였다.

[0316] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.52~8.50(m, 2H), 8.30~8.28(m, 4H), 7.94~7.92(m, 2H), 7.62~7.25(m, 19H)

[0317] MS/FAB : 577(M⁺)

[0318] [합성예 38] 화합물 [38]의 합성



[0319]

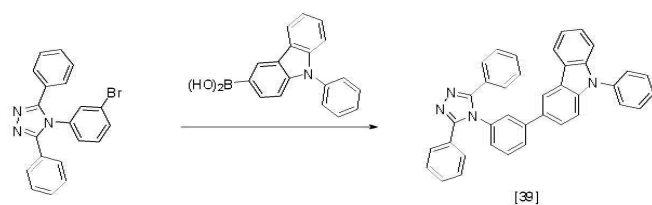
[0320] 합성예 1과 동일한 방법으로 중간체 화합물 5,10-디페닐-10,15-디히드로-5H-디인도로[3,2-a:3,'2'-c]카바졸 6.61 g (13.28mmol) 및 4-(4-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5 g (13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[38] 4.4g(42%)를 수득하였다.

[0321] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.50~8.45(m, 3H), 8.30~8.28(m, 4H), 7.94~7.92(m, 3H), 7.62~7.25(m, 26H)

[0322] MS/FAB : 792(M⁺)

[0323]

[0324] [합성예 39] 화합물 [39]의 합성



[0325]

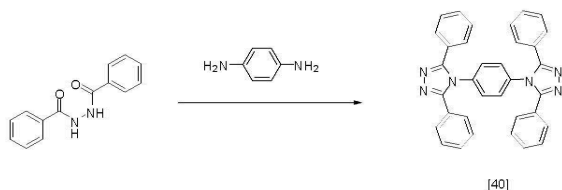
[0326] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물 9-페닐-9H-카바졸-3-일보론산 4.58g (15.94mmol) 및 4-(3-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[39] 4.2g(59%)를 수득하였다.

[0327] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.30~8.28(m, 8H), 8.18~8.09(m, 3H), 8.00(d, 1H), 7.77(s, 1H), 7.63~7.41(m, 16H), 7.30~7.29(m, 1H)

[0328] MS/FAB : 538(M⁺)

[0329]

[0330] [합성예 40] 화합물 [40]의 합성



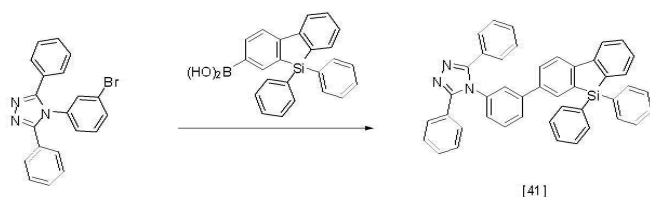
[0331]

[0332] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 N'-벤조일벤조히드라지드 10g(41.62mmol) 및 1,2-디클로벤젠 100ml을 넣고 질소분위기에서 교반하였다. 상기 반응액에 벤젠-1,4-디아민 36g (332.97mmol) 및 포스포릴 트리클로라이드 25.5g(166.48mmol)을 넣은 후 160℃에서 12 시간 동안 환류 교반하였다. 반응종결 후 실온까지 천천히 냉각한 다음 반응액을 여과하였다. 여과된 고체는 증류수와 메탄올을 사용하여 세척하였다. 세척한 고체를 아세톤 100ml을 사용하여 4시간 환류교반 후 40℃에서 여과한 다음 아세톤/n-헥산을 사용하여 세척 100℃에서 진공건조하여 미색 고체의 목적화합물[40] 4.2g(59%)를 수득하였다

[0333] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.50~8.45(m, 2H), 8.30~8.28(m, 8H), 7.62~7.60(m, 4H), 7.51~7.41(m, 12H)

[0334] MS/FAB : 516(M^+)

[0335] [합성예 41] 화합물 [41]의 합성



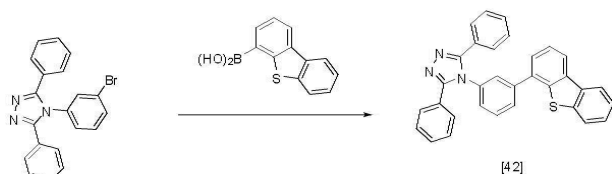
[0336]

[0337] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물 5,5-디페닐-5H-디벤조[b,d]실롤-3-일보론산 6.03 g (15.94mmol) 및 4-(3-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5 g (13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[41] 5.1g(62%)를 수득하였다.

[0338] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.30~8.28(m, 4H), 8.09(s, 1H), 7.95~7.89(m, 2H), 7.82(s, 1H), 7.61~7.35(m, 23H)

[0339] MS/FAB : 629(M^+)

[0340] [합성예 42] 화합물 [42]의 합성



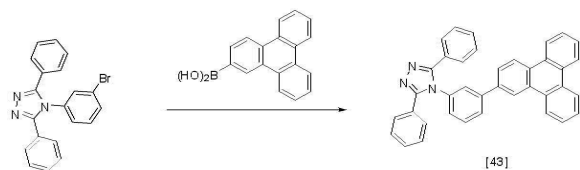
[0341]

[0342] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물 디벤조[b,d]티오펜-4-일보론산 3.64g (15.94mmol) 및 4-(3-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[42] 3.8g(60%)를 수득하였다.

[0343] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 8.45~8.41(m, 2H), 8.30~8.22(m, 5H), 8.09(s, 1H), 7.98~7.97(m, 1H), 7.58~7.41(m, 12H)

[0344] MS/FAB : 479(M⁺)

[0345] [합성예 43] 화합물 [43]의 합성



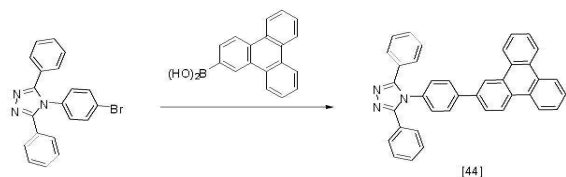
[0346]

[0347] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물 트리페닐렌-2-일보론산 4.34g(15.94mmol) 및 4-(3-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[43] 4.2g(61%)를 수득하였다.

[0348] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.60(s, 1H), 8.53~8.52(m, 2H), 8.30~8.28(m, 4H), 8.18~8.04(m, 5H), 7.88~7.82(m, 4H), 7.52~7.41(m, 9H)

[0349] MS/FAB : 523(M⁺)

[0350] [합성예 44] 화합물 [44]의 합성



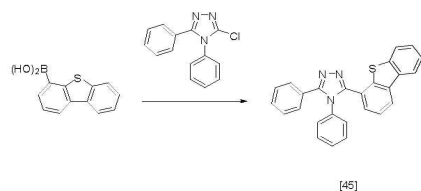
[0351]

[0352] 합성예 19와 동일한 방법으로 중간체 화합물 트리페닐렌-2-일보론산 4.34g(15.94mmol) 및 4-(4-브로모페닐)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.28mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적화합물[44] 4.3g(62%)를 수득하였다.

[0353] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.60(s, 1H), 8.53~8.52(m, 2H), 8.30~8.28(m, 4H), 8.18~8.04(m, 4H), 7.88~7.79(m, 6H), 7.68~7.67(m, 2H), 7.51~7.41(m, 6H)

[0354] MS/FAB : 523(M⁺)

[0355] [합성예 45] 화합물 [45]의 합성



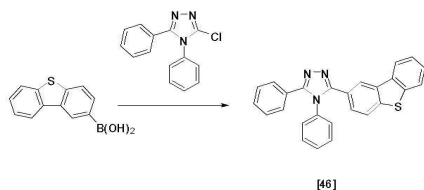
[0356]

[0357] 합성예 19와 동일한 방법으로 디벤조[b,d]티오펜-4-일보론산 5g(17.36mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 4.4g(17.36mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[45] 3.9g (56%)을 수득하였다.

[0358] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : 8.35~8.31(m, 2H), 8.18(d, 2H), 7.88(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.48~7.31(m, 11H)

[0359] MS/FAB : 404(M⁺)

[0360] [합성예 46] 화합물 [46]의 합성



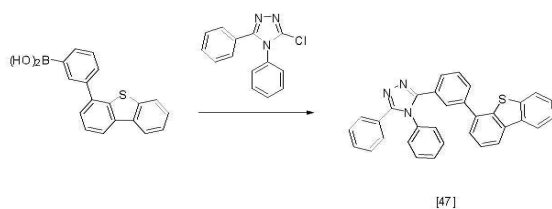
[0361]

[0362] 합성예 19와 동일한 방법으로 디벤조[b,d]티오펜-2-일보론산 5g(17.36mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 4.4g(17.36mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[46] 3.8g (54%)을 수득하였다.

[0363] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.35(d, 1H), 8.18(d, 2H), 7.90~7.88(m, 2H), 7.76~7.70(m, 2H), 7.48~7.31(m, 10H)

[0364] MS/FAB : 404(M^+)

[0365] [합성예 47] 화합물 [47]의 합성



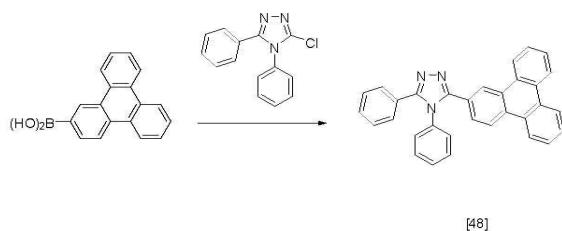
[0366]

[0367] 합성예 19와 동일한 방법으로 3-(디벤조[b,d]티오펜-4-일)페닐보론산 5g(16.44mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 4.2g(16.44mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[47] 4.8g (61%)을 수득하였다.

[0368] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.35~8.31(m, 2H), 8.18~8.10(m, 4H), 7.88(d, 1H), 7.60(s, 1H), 7.48~7.31(m, 13H)

[0369] MS/FAB : 480(M^+)

[0370] [합성예 48] 화합물 [48]의 합성



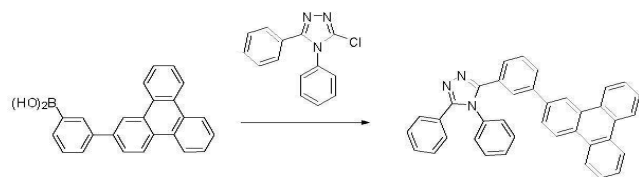
[0371]

[0372] 합성예 19와 동일한 방법으로 트리페닐렌-2-일보론산 5g(18.37mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 4.7g(18.37mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[48] 4.3g (52%)을 수득하였다.

[0373] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 9.05(s, 1H), 8.83(d, 2H), 8.18(d, 2H), 8.08~7.94(m, 4H), 7.78~7.72(m, 4H), 7.48~7.31(m, 8H)

[0374] MS/FAB : 448(M^+)

[0375] [합성예 49] 화합물 [49]의 합성



[0376]

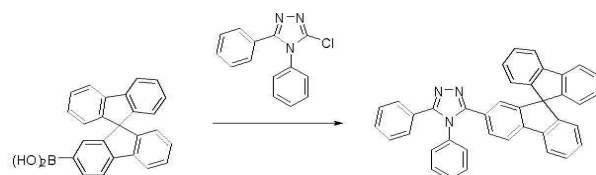
[49]

[0377] 합성예 19와 동일한 방법으로 3-(트리페닐렌-2-일)페닐보론산 5g(14.36mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.7g(14.36mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[49] 3.8g (51%)을 수득하였다.

[0378] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 9.05(s, 1H), 8.83(d, 2H), 8.18~7.94(m, 7H), 7.78~7.72(m, 4H), 7.60(s, 1H), 7.48~7.31(m, 10H)

[0379] MS/FAB : 524(M^+)

[0380] [합성예 50] 화합물 [50]의 합성



[0381]

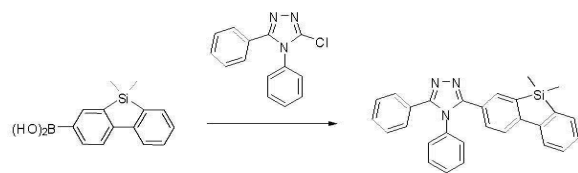
[50]

[0382] 합성예 19와 동일한 방법으로 9,9'-스파이로비[플로렌]-2-일보론산 5g(13.88mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.5g(13.88mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[50] 4.2g (57%)을 수득하였다.

[0383] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.18(d, 2H), 7.83~7.77(m, 2H), 7.67~7.65(m, 3H), 7.53~7.06(m, 18H)

[0384] MS/FAB : 536(M^+)

[0385] [합성예 51] 화합물 [51]의 합성



[0386]

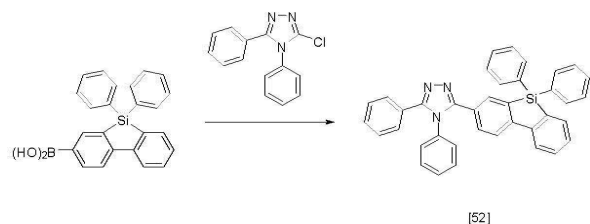
[51]

[0387] 합성예 19와 동일한 방법으로 5,5-디메틸-5H-디벤조[b,d]실롤-3-일보론산 5g(19.67mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(19.67mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[51] 4.6g (54%)을 수득하였다.

[0388] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.18(d, 2H), 7.85~7.79(m, 3H), 7.72(s, 1H), 7.51~7.23(m, 11H), 0.76(s, 6H)

[0389] MS/FAB : 430(M^+)

[0390] [합성예 52] 화합물 [52]의 합성



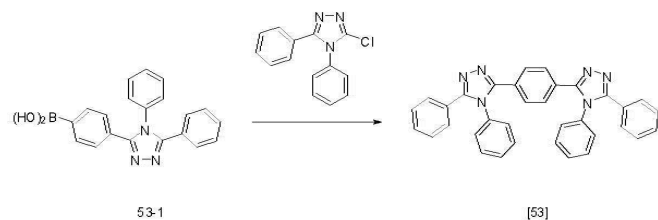
[0391]

[0392] 합성예 19와 동일한 방법으로 5,5-디페닐-5H-디벤조[b,d]실롤-3-일보론산 5g(13.22mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.4g(13.22mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[52] 4.1g (56%)을 수득하였다.

[0393] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.18(d, 2H), 7.85~7.79(m, 3H), 7.72(s, 1H), 7.51~7.23(m, 21H)

[0394] MS/FAB : 554(M^+)

[0395] [합성예 53] 화합물 [53]의 합성



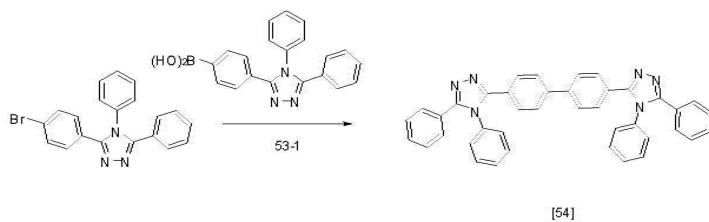
[0396]

[0397] 합성예 19와 동일한 방법으로 4-(4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)페닐보론산 5g(14.66mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 3.7g(14.66mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[53] 3.9g (51%)을 수득하였다.

[0398] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.18(d, 4H), 7.75(s, 4H), 7.48~7.31(m, 16H)

[0399] MS/FAB : 520(M^+)

[0400] [합성예 54] 화합물 [54]의 합성



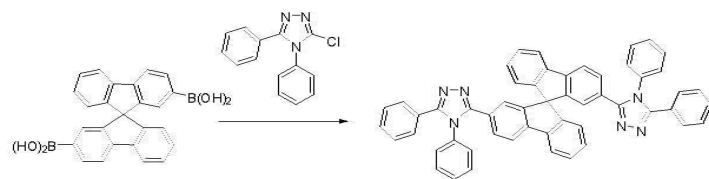
[0401]

[0402] 합성예 19와 동일한 방법으로 3-(4-브로모페닐)-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 5g(13.29mmol), 중간체 [53-1] 3.4g(13.29mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[54] 3.9g (50%)을 수득하였다.

[0403] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.18(d, 4H), 7.75(d, 4H), 7.48~7.31(m, 16H), 7.15(d, 4H)

[0404] MS/FAB : 593(M^+)

[0405] [합성예 55] 화합물 [55]의 합성



[55]

[0406]

[0407] 합성예 19와 동일한 방법으로 9,9'-스파이로비[플로렌]-2,7'-디일 디보론산5g(12.38mmol) 및 3-클로로-4,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸 6.3g(24.75mmol)을 사용하여 미색 고체의 목적 화합물[55] 5.4g (58%)을 수득하였다.

[0408] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 8.18(d, 4H), 7.77~7.71(m, 4H), 7.57(s, 2H), 7.48~7.31(m, 20H), 7.18~7.12(m, 4H)

[0409] MS/FAB : 755(M^+)

[0410] 비교예 1

[0411] 하기 화학식 a로 표시되는 화합물 a를 인광 호스트로 사용하고, 하기 화학식 b로 표시되는 화합물을 인광 도판트로 사용하고, 2-TNATA(4,4',4''-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, α -NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물a+화합물b(30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0412] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α -NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 a로 표시되는 화합물 a 및 화학식 b로 표시되는 화합물 b(8% 도핑)를 진공 증착하여 30nm두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 1이라고 한다.

[0413] 비교예 2

[0414] 하기 화학식 a로 표시되는 화합물 a를 인광 호스트로 사용하고, 하기 화학식 c로 표시되는 화합물 c을 인광 도판트로 사용하고, 2-TNATA(4,4',4''-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, α -NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물a+화합물c(30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0415] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α -NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 a로 표시되는 화합물 a 및 화학식 c로 표시되는 화합물 c(10% 도핑)를 진공 증착하여 30nm두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 2이라고 한다.

[0416] 비교예 3

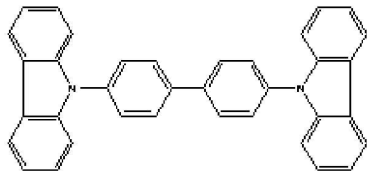
[0417] 하기 화학식 a로 표시되는 화합물 a를 인광 호스트로 사용하고, 하기 화학식 d로 표시되는 화합물 d를 인광 도

판트로 사용하고, 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공주입층 물질로 사용하고, α -NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공수송층 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기발광소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/화합물a+화합물d(30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm).

[0418] 애노드는 코닝(Corning)사의 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, α -NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 화학식 a로 표시되는 화합물 a 및 화학식 d로 표시되는 화합물 d(8% 도핑)를 진공 증착하여 30nm두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq3 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 0.5nm(전자주입층)과 Al 60nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여, 도 1b에 도시된 바와 같은 유기발광소자를 제조하였다. 이를 비교샘플 3이라고 한다.

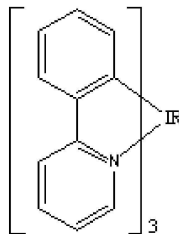
[0419] 본 비교예 및 이하의 비교예 및 실시예들에서는 디오브이사에서 제작한 EL 증착기를 사용하여 소자를 제작하였다.

[0420] <화학식 a>

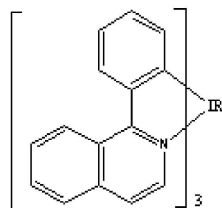


[0421]

<화학식 b>

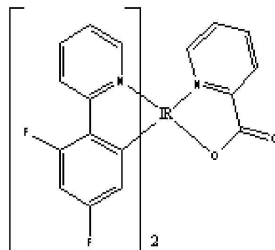


[0422] <화학식 c>



[0423]

<화학식 d>



[0424] 실시예 1~24

[0425] 상기 비교예 1 중, 발광층 인광 호스트 화합물로서 화합물 a 대신 상기 합성예에 개시된 화학식 1~51로 표시되는 화합물 1~51을 발광층 인광호스트 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/[인광 호스트 화합물 1~51 중 하나+화합물b](30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 1 내지 51이라고 한다.

[0426] 평가예 1: 비교샘플 1 및 샘플 1~51의 발광 특성 평가

[0427] 비교샘플 1 및 샘플 1~51에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 발광휘도, 발광효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 샘플들은 516~524nm 범위에서 녹색 발광피크값을 보여주었다.

표 1

[0428]

샘플 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]	발광피크 [nm]
비교샘플 1	a	b	2325	23.2	516
1	1	b	2860	28.6	520
2	2	b	2843	28.4	520
3	3	b	2751	27.5	516
4	4	b	2643	26.4	516
5	5	b	2752	27.5	516
6	6	b	2936	29.4	520
7	7	b	2972	29.7	520
8	8	b	2856	28.6	520
9	9	b	2638	26.4	516
10	10	b	2841	28.4	520
11	11	b	2895	28.9	516
12	12	b	2673	26.7	516
13	13	b	2809	28.1	520
14	14	b	2942	29.4	520
15	15	b	2753	27.5	520
16	16	b	2860	28.6	516
17	17	b	2863	28.6	516
18	18	b	3022	30.2	516
19	19	b	2943	29.4	520
20	20	b	3046	30.5	516
21	21	b	2839	28.4	516
22	22	b	2776	27.8	520
23	23	b	2841	28.4	516
24	24	b	2763	27.6	520
25	25	b	2923	29.2	516
26	26	b	2643	26.4	516
27	27	b	2684	26.8	516
28	28	b	2761	27.6	520
29	29	b	2840	28.4	520
30	30	b	2976	29.7	520
31	31	b	2758	27.6	516
32	32	b	2669	26.7	516
33	33	b	2758	27.6	520
34	34	b	2842	28.4	516
35	35	b	2963	29.6	520
36	36	b	3021	30.2	516
37	37	b	2743	27.4	520
38	38	b	2864	28.6	516
39	39	b	2741	27.4	516
40	40	b	2763	27.6	520
41	41	b	2938	29.4	520
42	42	b	2953	29.5	520
43	43	b	2991	29.9	516
44	44	b	2674	26.7	516
45	45	b	2630	26.3	516
46	46	b	2834	28.3	520
47	47	b	2561	25.6	516
48	48	b	3018	30.2	520
49	49	b	2853	28.5	516
50	50	b	2945	29.4	516
51	51	b	2761	27.6	520

[0429] 상기 표 1에 보여지는 바와 같이 샘플 1 내지 51은 비교샘플 1에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

[0430] 실시예 52~56

[0431] 상기 비교예 2 중, 발광층 인광 호스트 화합물로서 화합물 a 대신 상기 합성예에 개시된 화학식 5, 16, 25, 46 및 50으로 표시되는 화합물 5, 16, 25, 46 및 50을 발광층 인광호스트 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/[인광 호스트 화합물 5, 16, 25, 46 및 50 중 하나 + 화합물c](30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 52 내지 56이라고 한다.

[0432] 평가예 2: 비교샘플 2 및 샘플 52~56의 발광 특성 평가

[0433] 비교샘플 2 및 샘플 52~56에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 발광휘도, 발광효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 상기 샘플들은 610~616nm 범위에서 적색 발광피크값을 보여주었다.

표 2

샘플 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]	발광피크 [nm]
비교샘플 2	a	c	795	7.9	616
52	5	c	953	9.5	610
53	16	c	938	9.4	616
54	25	c	872	8.7	610
55	46	c	979	9.8	616
56	50	c	1020	10.2	610

[0435] 상기 표 2에 보여지는 바와 같이 샘플 52 내지 56은 비교샘플 2에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

[0436] 실시예 57~59

[0437] 상기 비교예 3 중, 발광층 인광 호스트 화합물로서 화합물 a 대신 상기 합성예에 개시된 화학식 12, 24, 38로 표시되는 화합물 12, 24, 38을 발광층 인광호스트 화합물로 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 ITO/2-TNATA(80nm)/ α -NPD(30nm)/[인광 호스트 화합물 9, 10 중 하나 + 화합물 d](30nm)/Alq3(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(60nm)의 구조를 갖는 유기발광소자를 제조하였다. 이를 각각 샘플 57 내지 59라고 한다.

[0438] 평가예 3: 비교샘플 3 및 샘플 57~59의 발광 특성 평가

[0439] 비교샘플 3 및 샘플 57~59에 대하여, Keithley SMU 235, PR650를 이용하여 발광휘도, 발광효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 상기 샘플들은 471~475nm 범위에서 청색 발광피크값을 보여주었다.

표 3

샘플 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	휘도 [cd/m ²]	효율 [cd/A]	발광피크 [nm]
비교샘플 3	a	d	662	6.6	475
57	12	d	937	9.4	475
58	24	d	901	9.0	475
59	38	d	992	9.9	471

[0441] 상기 표 3에 보여지는 바와 같이 샘플 56 내지 59는 비교샘플 3에 비하여 향상된 발광 특성을 나타내었다.

[0442] 평가예 4: 비교샘플 1 및 샘플 5, 13, 18, 25, 34, 47의 수명특성 평가

[0443] 비교샘플 1 및 샘플 5, 13, 18, 25, 34, 47에 대하여, 수명평가장비(LTS-1004C)를 이용하여 DC모드로 휘도 5000nit를 기준으로 발광의 세기가 최초값의 70%까지 감소하는 시간으로 수명을 평가하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

샘플 No.	호스트 화합물 No.	도판트 화합물 No.	수명 [70% - 시간]
비교샘플 1	a	b	50시간 00분
5	4	b	69시간 31분
13	11	b	62시간 26분
18	16	b	65시간 55분
25	17	b	70시간 08분
34	19	b	69시간 41분
47	21	b	67시간 22분

[0445] 상기 표 4에서 보여주는 바와 같이 샘플 5, 13, 18, 25, 34 및 47은 비교샘플 1에 비하여 향상된 수명특성을 보여주었다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

专利名称(译)	标题：有机发光化合物和具有该有机发光化合物的有机发光装置		
公开(公告)号	KR101256205B1	公开(公告)日	2013-04-19
申请号	KR1020100095388	申请日	2010-09-30
申请(专利权)人(译)	氛围有限公司凯		
当前申请(专利权)人(译)	公司与皮肤接触.		
[标]发明人	KIM BOK YOUNG 김복영 AHN JUNG BOK 안중복 CHIN SUNG MIN 진성민 LEE JEA SUNG 이재성 AHN DO HWAN 안도환 KANG JI SOUNG 강지승 MIN BYUNG WOO 민병우 PARK NO GIL 박노길 HAN KEUN HEE 한근희		
发明人	김복영 안중복 진성민 이재성 안도환 강지승 민병우 박노길 한근희		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0067 C07D403/10 C07D249/08 H05B33/14 H01L2251/30 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020120033711A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机发光化合物，以便在应用于发光器件时获得优异的发光效率和亮度。组成：有机发光化合物为化学式1.在化学式1中，A为CH或N，B1，B2和B3分别是共价键，亚苯基，亚联苯基或9,9'-螺二氟烯基，R1，R2和R3分别是化学式1-a中的官能团，化学式1-b中的官能团，咪唑基，N-（C1-5烷基）咪唑基，N（C6-20）咪唑基，取代或未取代的三唑，9,9'-二（C1-5烷基）硅杂苄基，9,9'-二（C6-20芳基）硅杂苄基，二苯并噻吩基，三亚苯基，9,9'-螺双苄基或苯基。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극