

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0077909(43) 공개일자 2011년07월07일

(51) Int. Cl.

CO9K 11/06 (2006.01) **H01L 51/54** (2006.01)

(21) 출원번호

10-2009-0134588

(22) 출원일자

2009년12월30일

심사청구일자 2009년12월30일

(71) 출원인

주식회사 두산

서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자

류동완

경기도 용인시 수지구 신봉동 LG빌리지 5차 502-1203

김태형

경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아이 파크 501동 703호

김경수

대전시 유성구 하기동 송림마을 305-1905

(74) 대리인

김기효, 조우제

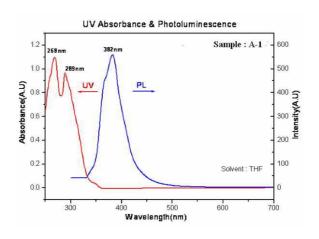
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요 약

본 발명은 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명의 화합물은 정 공 주입 및/또는 수송능, 전자 수송능 및/또는 발광능이 우수하여 이를 형광 또는 인광 호스트 재료로 함유하는 유기 전계 발광 소자는 발광 효율, 휘도, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상될 수 있다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>

$$R_{6}$$
 R_{6}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{9}
 R_{10}
 R_{11}

상기 식에서,

n은 0 내지 10의 정수로서, n이 0이면 L은 직접 결합이고, n이 1 내지 10의 정수이면 하나 이상의 L은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 비닐, 치환 또는 비치환된 아세틸렌, 아조(Azo), 치환 또는 비치환된 이민(imine, C=N), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 사이클로알카디엔 (cycloalkadiene), 산소, 황, NR₂₀ 또는 SiR₂₁R₂₂이며;

R₁ 내지 R₂₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 C3-C20 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C8-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴렌이고, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 결합하여 핵원자수 3 내지 8의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 A는 하기 화학식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 2>

상기 식에서,

 R_{13} , R_{16} 내지 R_{19} 는 제 1 항에서 정의된 바와 같고;

R₂₃ 내지 R₂₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 C3-C20 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C8-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴렌이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1a의 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 1a>

$$R_{4}$$
 R_{3} $[L]_{n}$ A R_{6} R_{7} R_{8} R_{9} R_{10} R_{11}

상기 식에서,

L, A, n, R₁, R₃ 내지 R₁₂는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1b 또는 1c인 것을 특징으로 하는 화합물: <화학식 1b>

$$R_{1}$$
 R_{1}
 R_{1}

<화학식 1c>

$$R_{18}$$
 R_{19} R_{13} R_{15} R_{14} R_{15} R_{15} R_{14} R_{15} R

상기 식에서,

L, n, R₁, R₃ 내지 R₁₉는 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 L은 하기 화학식 3의 화합물 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 3>

상기 식에서,

X는 CR₃₃ 또는 질소 원자이며;

Y는 CR₃₄R₃₅, SiR₃₆R₃₇, 산소(0), 황(S), 또는 PR₃₈이며;

R₂₇ 내지 R₃₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 C3-C20 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C8-C40 아릴 실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 커토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴렌이다.

청구항 6

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 유기층은 발광층, 전자수송층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 화합물은 인광 호스트 물질 또는 형광 호스트 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

명세서

[0001]

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능, 및/또는 발광능이 우수한 신규의 트리페닐렌계 화합물 및 이를 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)는 자발광 표시 소자이므로 명암비가 우수하고 시야각이 넓으며 응답시간이 빨라 고성능 디스플레이에 적합하다.
- [0003] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 EL 소자에 대한 연구는 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시 되었고, 고효율, 고수명의 유기 EL 소자를 만들기 위하여 소자 내 각각의 특징적인 유기물층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [0004] 유기 EL 소자를 효율적으로 만들기 위한 일 방법으로서 소자내의 유기층을 단층 대신 다층 구조로 제조하는 연구가 진행되어 왔다.
- [0005] 일반적으로 유기 EL 소자는 기판 상부에 양극(anode)이 형성되어 있고 양극 상부에 순차적으로 정공 주입층, 정 공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 음극(cathode)이 형성되어 있는 박막 다층 구조로 되어 있다.
- [0006] 현재 사용되는 대부분의 유기 EL 소자는 기판, 양극, 양극으로 정공을 받아들이는 정공 주입층, 정공을 전달하는 정공 전달층, 정공과 전자가 재결합하여 빛을 내는 발광층, 전자를 전달하는 전자 전달층, 음극으로부터 전자를 받아들이는 전자 주입층 및 음극으로 이루어져 있다. 이렇게 유기 EL 소자를 다층으로 제작하는 이유는 정공과 전자의 이동속도가 상이하며, 따라서 적절한 정공 주입층 및 전달층, 전자 전달층 및 전자 주입층을 만들어 주면 정공과 전자가 효과적으로 전달 될 수 있으며, 소자 내 정공과 전자의 균형이 이루어져 발광 효율을 높일 수 있기 때문이다.
- [0007] 전자 주입층에서 주입된 전자와 정공 주입층에서 전달된 정공은 발광층에서 재결합하여 엑시톤을 형성하게 되며 일중항 여기상태에서 기저 상태로 떨어지며 발광 하는 것을 형광이라고 하고, 삼중항 여기상태에서 기저 상태로 떨어지는 발광을 인광이라고 한다. 이론적으로 캐리어가 발광층에서 재결합하여 엑시톤이 발생될 때 일중항과 삼중항 여기자의 비율이 1:3의 비율로 발생되게 되며, 인광을 이용할 경우 내부 양자 효율이 100%에 이를 수 있다.
- [0008] 일반적으로 인광 호스트 재료로는 CBP(4,4-dicarbazolybiphenyl)등의 카바졸 고리 화합물(KR 20077015570 등) 이 사용되며, 인광 게스트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atom)가 포함된 금속 착체 화합물(US 6830828 등)이 널리 보고되고 있다.
- [0009] 하지만 현재 사용되고 있는 인광 호스트 재료인 CBP의 경우 유리전이온도(Tg)가 110℃ 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 EL 소자의 수명이 150 시간 정도로 매우 짧은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능 및/또는 발광능(형광 또는 인광)을 가진 트리페닐렌계 화합물 및 이를 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

화학식 1

$$R_{6}$$
 R_{7}
 R_{8}
 R_{9}
 R_{10}
 R_{11}

[0013] 상기 식에서.

[0012]

[0014] A는

의 인돌 유도체이고;

- [0015] n은 0 내지 10의 정수로서, n이 0이면 L은 직접 결합이고, n이 1 내지 10의 정수이면 하나 이상의 L은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 비닐, 치환 또는 비치환된 아세틸렌, 아조(Azo), 치환 또는 비치환된 이민(imine, C=N), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 사이클로알카디엔 (cycloalkadiene), 산소, 황, NR₂₀ 또는 SiR₂₁R₂₂이며;
- [0016] R₁ 내지 R₂₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 C3-C20 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C8-C40 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴렌이고, R₁₄ 및 R₁₅는 서로 결합하여 핵원자수 3 내지 8의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 상술된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

直 과

[0018] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 넓은 에너지 밴드갭을 가지면서 열적 안정성이 우수하여 청색, 녹색, 적색의 형광 또는 인광 호스트 재료로 채택될 경우 종래의 4,4-dicarbazolybiphenyl (CBP)에 비해 저 전력, 고효율, 고휘도 및 향상된 내구성과 수명을 확보할 수 있다. 또한, 분자 내의 전자 특성 치환기와 정공 특성 치환기를 모두 포함함으로써, 양극과 음극 사이에 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 및/또는 전자 수송층 재료로도 응용될 수 있다. 따라서 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 EL 소자는 발광성능 및 수명 면에서 크게 향상될 수 있어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물, 구체적으로 삼중항 에너지 레벨이 적절하지 않아 인광 호스트로서의 특성을 충분히 발휘하지 못하는 트리페닐렌 모이어티(moiety)에, 링커(L)를 통하거나 직접적인 결합을 통해 인돌유도체 모이어티(moiety)를 연결함으로써 충분히 높은 삼중항 에너지 레벨을 달성함으로써 인광특성을 개선함과 동시에 전자(electron) 및/또는 정공(hole) 수송 능력, 발광효율, 구동전압, 수명 특성 등에서 개선된 트리페닐렌계 화합물(triphenylene-based compound)을 제공한다.

$$R_{18}$$
 R_{19} R_{13} R_{14} R_{17}

- [0020] 본 발명의 화학식 1의 화합물에서, A는 R₁₆ N₁₅ 의 인돌 유도체이고; n은 0 내지 10의 정수로서, n 이 0이면 L은 직접 결합이고, n이 1 내지 10의 정수이면 하나 이상의 L은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 60의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 비닐, 치환 또는 비치환된 된 아세틸렌, 아조(Azo), 치환 또는 비치환된 이민(imine, C=N), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 사이클로알카디엔(cycloalkadiene), 산소, 황, NR₂₀ 또는 SiR₂₁R₂₂이다.
- [0021] R₁ 내지 R₂₂는 각각 독립적으로 수소 또는 임의의 치환체이며, 이러한 치환체의 비-제한적인 예로는 중수소, 할

로겐, 시아노, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬 (바람직하게는 C1-C8 알킬), 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 18의 해테로환), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시(바람직하게는 C1-C24 알콕시), 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴 (바람직하게는 C6-C24 아릴), 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴 (바람직하게는 C6-C24 아릴), 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴옥시 (바람직하게는 C6-C18 아릴옥시), 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬 (바람직하게는 (C6-C24 아릴)C1-C8 알킬), 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐 (바람직하게는 C2-C24 알케닐), 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노 (바람직하게는 C1-C24 알킬아미노), 치환 또는 비치환된 (C6-C60 아릴)C1-C40 알킬아미노 (바람직하게는 (C6-C24 아릴)C1-C24 알킬아미노), 치환 또는 비치환된 C3-C20 알킬실릴 (바람직하게는 C3-C8 알킬실릴), 치환 또는 비치환된 C8-C40 아릴실릴 (바람직하게는 C8-C24 아릴실릴), 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴 (바람직하게는 C7-C24 케토아릴), 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬 (바람직하게는 C1-C8 할로알킬), 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴렌 (바람직하게는 C6-C24 아릴렌), 등일 수 있다.

[0022] R₁₄ 및 R₁₅는 서로 결합하여 핵원자수 3 내지 8의 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방 족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있는데, 바람직하게는 하기 화학식 2의 고리 화합물일 수 있 다.

화학식 2

[0023]

[0024] 상기 식에서,

[0025] R₁₃, R₁₆ 내지 R₁₉는 앞서 정의된 바와 같고,

[0026] R₂₃ 내지 R₂₆은 각각 독립적으로 R₁ 내지 R₂₂에 대한 정의와 같다.

[0027] R₁ 내지 R₂₂ 및 L의 알킬, 헤테로환, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아릴알킬, 알케닐, 알킬아미노, 아릴알킬아미노, 알킬실릴, 아릴실릴, 케토아릴, 할로알킬, 아릴렌, 비닐, 아세틸렌, 이민 및 사이클로알카디엔은 각각 독립적으로 중수소, 할로겐, 시아노, 니트로, C1-C40 알킬, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환, C1-C40 알콕시, C6-C40 아릴, C6-C40 아릴옥시, C6-C40 아릴티오, (C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알킬아미노, (C6-C40 아릴)C1-C40 알킬아미노, C3-C20 알킬실릴, C8-C40 아릴실릴, C7-C40 케토아릴, C1-C40 할로알킬, 및 C6-C40 아릴렌으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환될 수 있다. 이러한 치환기들은 각각 독립적으로 C1-C40 알킬, C6-C40 아릴, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴 등으로 추가로 치환될 수도 있다.

[0028] 본 발명의 화학식 1의 대표적인 화합물은 하기 화학식 1a의 화합물이다:

화학식 1a

$$\begin{array}{c}
R_4 \\
R_5 \\
R_7
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_4 \\
R_5 \\
R_1 \\
R_{12} \\
R_{11}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_1 \\
R_{12} \\
R_{11}
\end{array}$$

[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] L, A, n, R₁, R₃ 내지 R₁₂는 앞서 정의된 바와 같다.

[0032] 특히, 트리페닐렌 모이어티가 인돌 유도체의 질소원자에 결합된 하기 화학식 1b의 화합물 또는 HOMO 오비탈 준위가 가장 높은 인돌 유도체의 R_{17} 위치에 결합된 화학식 1c의 화합물이 오비탈 밸런스 측면에서 바람직하다.

이는 유추하건데 트리페닐렌 오비탈 준위에 영향을 적게 주기 때문인 것으로 판단된다.

화학식 1b

[0033]

화학식 1c

$$R_{18}$$
 R_{19} R_{13} R_{18} R_{19} R_{13} R_{15} R_{15} R_{15} R_{15} R_{10} R_{10} R_{11} R_{10} R_{11} R_{10} R_{11} R_{10} R_{11} R_{10} R_{10} R_{11} R_{10} R

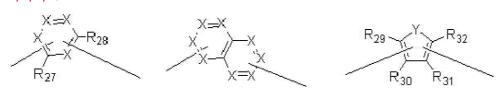
[0034] [0035]

상기 식에서.

[0036] L, n, R₁, R₃ 내지 R₁₉는 앞서 정의된 바와 같다.

[0037] 링커 L은 하기 화학식 3의 화합물 군으로부터 선택될 수 있다:

화학식 3



[0038]

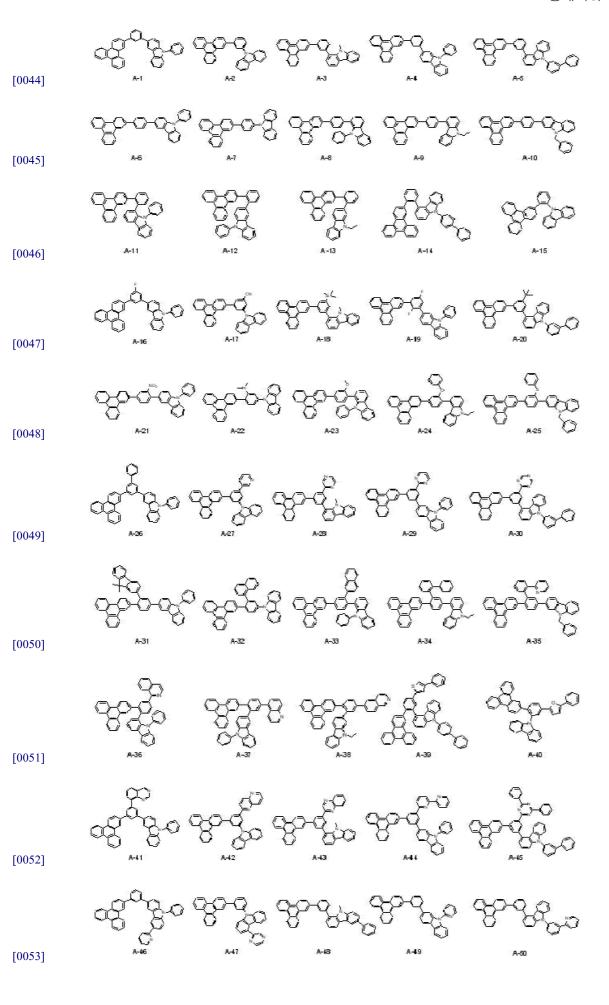
[0039] 상기 식에서,

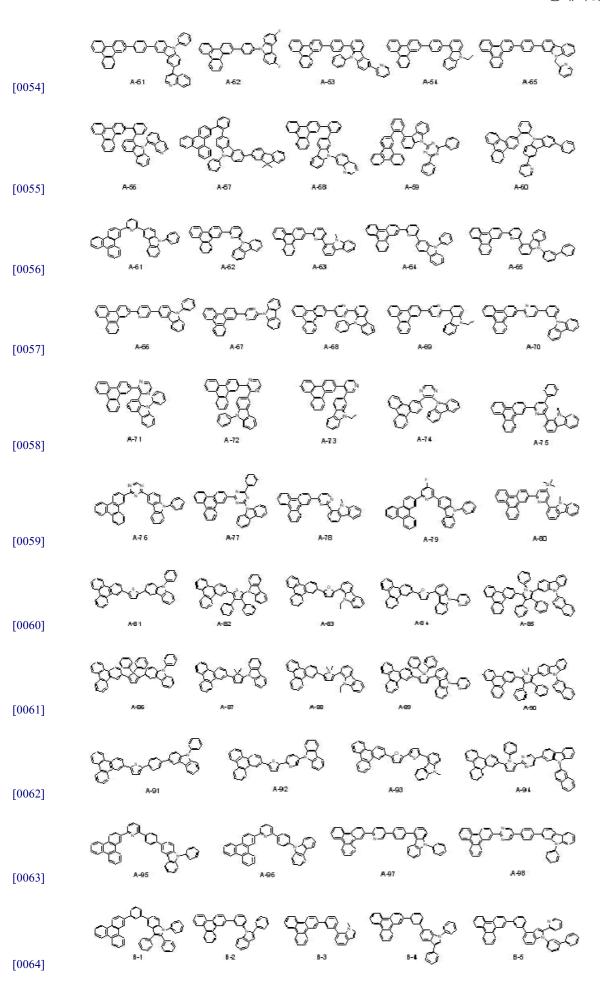
[0040] X는 CR₃₃ 또는 질소 원자이며;

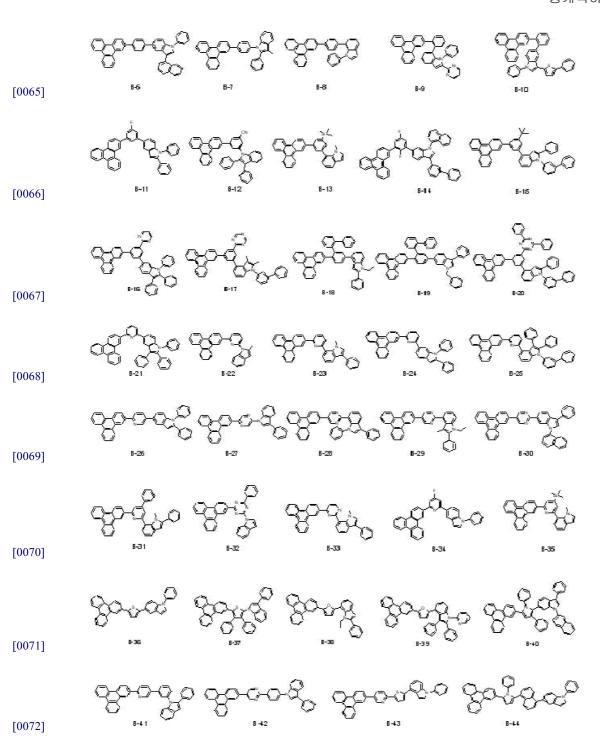
[0041] Y는 CR₃₄R₃₅, SiR₃₆R₃₇, 산소(0), 황(S), 또는 PR₃₈이며;

[0042] R₂₇ 내지 R₃₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노, 치환 또는 비치환된 C3-C20 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C8-C40 아릴 실릴, 치환 또는 비치환된 C7-C40 케토아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C40 할로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴레이다. R₂₇ 내지 R₃₈의 알킬, 헤테로환, 알콕시, 아릴, 아릴옥시, 아릴티오, 아릴알킬, 알케닐, 알킬아미노, 아릴알킬아미노, 알킬실릴, 이릴실릴, 케토아릴, 할로알킬, 및 아릴레은 각각 독립적으로 C1-C40 알킬, C6-C40 아릴, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴 등으로 추가로 치환될 수 있다.

[0043] 하기 화학식들은 본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.







[0073] "비치환된 헤테로환(heterocycle)"은 핵원자수 3 내지 60의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 또는 비-방향족 고리를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 Si, N, O, S 또는 P와 같은 헤테로원자로 치환된다. 이의 비-제한적인 예로는 모르폴린, 피페라진과 같은 헤테로사이클로 알킬, 인돌과 같은 헤테로아릴 등이 포함된다. 나아가, 본원에서 사용된 헤테로환은 방향족 또는 비-방향족 헤테로원자-함유 고리가 하나 이상의 방향족 또는 비-방향족 고리와 축합(융합, fused)된 것도 포함하는 것으로 해석한다.

[0074] "비치환된 아릴"은 단독 고리 혹은 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 60의 방향족 부위를 의미하며, 본원에서 "아릴옥시", "아릴알킬", "아릴실릴" 등에서 언급되고 있다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 히드록시페닐, 알콕시페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등이 포함되며 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 60의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, P 또는 S와 같은 헤테로원자로 치

환된다. 한다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다. 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐 (indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴 (carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리를 포함하고, 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리디닐 등도 포함하는 것으로 해석한다.

- [0076] "비치환된 아릴렌"은 탄소수 6 내지 40의 단일 고리 또는 융합 고리를 가진 2가의 방향족 탄화수소를 의미한다. 아릴렌의 예로는 페닐렌, 비페닐렌, 트리페닐렌, 나프틸렌, 플루오렌 등이 포함될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법(예: Suzuki coupling)에 따라 합성될 수 있다. 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [0078] 본 발명은 또한 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 1층 이상의 유기층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.
- [0079] 상기 화학식 1의 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 발광층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 본 발명에서 발광층은 인광 도판트 재료 또는 형광 도판트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 정공수송 물질, 정공주입 물질 및/또는 전자수송물질로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다. 특히, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 인광 호스트로 이용될 수 있다.
- [0081] 본 발명의 화합물은 150℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가지고 있어, 이러한 화합물을 유기 EL 소자의 유기층 으로 사용할 경우 유기 EL 소자 내에서 결정화가 최소화되기 때문에 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 및 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 유기 EL 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적충된 것일 수 있으며, 이때 상기 발광층, 정공주입층, 정공수송층 및 전자 수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.
- [0083] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기층 및 음극이 순차적으로 적충된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수도 있다.
- [0084] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 상기 유기층은 진공 증착이나 용액 도포에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [0085] 본 발명의 유기 EL 소자는, 유기층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표현된 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기층 및 전극을 형성할 수 있다.
- [0086] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.
- [0087] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합물; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한 정되는 것은 아니다.
- [0089] 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자전달층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통 상의 물질이 사용될 수 있다.

- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 EL 소자의 개략적인 구조가 도 1에 나타나있다. 도 1을 참조하면, 기판상에 양극, 정공 주입층(hole injection layer, HIL), 정공 수송층(hole transport layer, HTL), 발광층(emitting, EML), 정공 저지층(hole blocking layer, HBL), 전자 수송층(electron transport layer, ETL), 전자 주입층 (electron injection layer, EIL), 음극이 순차적으로 적층되어 있다.
- [0091] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0092] <준비예 1> 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(triphenylene-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane의 합성

<단계 1> 2-Bromotriphenylene의 합성

[0093]

[0094]

[0100]

- [0095] Triphenylene(50 g, 219.0 mmol)을 Chloroform 750 ml와 Trimethyl phosphate 51 ml(438.0 mmol)에 용해시킨 후 용액을 질소 분위기에서 60℃로 가열, 교반하였다.
- [0096] 반응 혼합물에 Bromine(35g, 219.0 mmol)을 9시간 동안 천천히 적가하고, 3시간 더 질소 분위기에서 60℃로 가열, 교반한 후 반응물을 얼음물에 부었다. Dichloromethane으로 추출하고 포화 Sodium thiosulphate 수용액으로 세정하여 반응을 종결하였다.
- [0097] 모아진 유기층을 Magnesium sulphate로 건조한 후 여과, 세척하고 여액을 감압 농축하였다. 농축물을 Dichloromethane에 녹여 Silica gel을 이용하여 여과하고 감압 농축한 다음 Dichloromethane/MeOH로 재결정한 후 여과, 건조하여 백색 고형의 표제 화합물(56g, 수율: 85 %)을 수득하였다.
- [0098] GC-Mass (이론치: 306.00 g/mol, 측정치: 306 g/mol)
- [0099] <단계 2> 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(triphenylene-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane의 합성

- [0101] 상기 <단계 1>에서 얻어진 화합물 50 g을 Tetrahydrofuran 810 ml에 용해시키고 질소 분위기하에서 -78℃로 냉각한 후 n-BuLi(1.6M in hexane) 101 ml (162.8 mmol)을 가하고 동일 온도에서 1시간 동안 교반하였다.
- [0102] 반응 1시간 경과 후 -78℃에서 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (30.3 g, 163.0 mmo l)을 넣은 후 6시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 종료 후 반응물에 얼음물을 가하고 Ethylacetate로 추출한 후 Magnesium sulphate로 건조, 여과, 세척하고 여액을 감압 농축하였다.
- [0103] 조 산물(crude product)을 n-Hexane/Ethylacetate (9:1) 용액을 이용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제한 다음, 용리액을 감압 농축, 건조하여 백색 고체의 표제 화합물(35g, 수율: 57%)을 수득하였다.
- [0104] GC-Mass (이론치: 354.18 g/mol, 측정치: 354 g/mol),
- [0105] $^{1}\text{H-NMR}$ (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 1.4(S, 12H), 7.65(m, 4H), 8.0(m, 2H), 8.73(m, 3H), 8.78(m, 2H), 9.14(S, 1H)

[0106] <합성예 1> 화합물 A-1의 합성

반응식 1

[0107] [0108]

- <단계 1> 화합물 1의 합성
- [0109] 3-Bromo-9-phenyl-9H-carbazole (20g, 62.07mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.36 g, 1.86 mmol), Bis(pinacolato)diboron (20.5 g, 80.7 mmol), 및 Potassium acetate (18.3 g, 186.2 mmol)을 1,4-다이옥산 (dioxane) 210 ml에 용해시킨 다음 반응물을 질소 분위기 하에 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0110] 디클로로메탄과 증류수로 3회 추출한 다음, 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물(crude product)을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane:Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 1(16.5 g, 수율 72%)을 수득하였다.
- [0111] GC-Mass (이론치: 369.19 g/mol, 측정치: 369 g/mol).

[0112] <단계 2> 화합물 2의 합성

- [0113] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 1(14.5g, 39.3mmol), 1-bromo-3-Iodobenzene(16.7 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄(0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용 때에 용해시킨 후 Sodium carbonate (6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0114] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 화합물 2(11 g, 수율 69 %)을 수득하였다.
- [0115] GC-Mass (이론치: 398.29 g/mol, 측정치: 398 g/mol)

[0116] <단계 3> 화합물 A-1의 합성

- [0117] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.12 g, 20.09mmol), 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 2(8.0g, 20.09mmol), 및 Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.201 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 133 ml에 용해시킨 후 Sodium carbonate(4.26 g, 40.2 mmol)을 녹인 수용액 67 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0118] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색고체의 원하는 표제 화합물 A-1(7.7 g, 수율 70 %)을 수득하였다. 이렇게 합성한 화합물 A-1에 대한 H-NMR 데이터 결과가 도 2에 나타나 있고, 화합물 A-1을 함유한 용액의 UV 스펙트럼 및 인광(photoluminescence, PL) 스펙트럼이 도 3에 나타나 있다.
- [0119] GC-Mass (이론치: 545.21 g/mol, 측정치: 545 g/mol)

[0120] H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.27(t, 1H), 7.41(m, 2H), 7.51(m, 2H), 7.61(m, 1H), 7.67(m, 8H), 7.80(m, 1H), 7.84(m, 2H), 8.08(m, 1H), 8.27(m, 2H), 8.59(m, 1H), 8.76(m, 3H), 8.85(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.09(S, 1H)

[0121] <합성예 2> 화합물 A-2의 합성

반응식 2

[0123] <단계 1> 화합물 3의 합성

[0122]

- [0124] Carbazole(30 g, 179.4 mmol), 1-bromo-3-iodobenzene(76.1 g, 269.1 mmol), Sodium t-butoxide(25.9 g, 269.1 mmol), 및 Tritertbutylphosphine(1.45 g, 7.18 mmol)을 Toluene 600 ml에 용해시킨 다음 Pd₂(dba)₃ (1.64 g, 1.794 mmol)을 넣어 질소 분위기 하에 48시간 동안 환류 교반하였다.
- [0125] 반응 종료 후 디클로로메탄과 증류수로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 무색의 점성 액체의 화합물 3(23 g, 수율 40 %)을 수득하였다.
- [0126] GC-Mass (이론치: 321.02 g/mol, 측정치: 321 g/mol)
- [0127] <<u>단계 2> 화합물 A-2의 합성</u>
- [0128] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.5 g, 21.17mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 3(6.2g, 19.25 mmol), 및 Pd(PPh₃)₄ (0.22 g, 0.193 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 128 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(4.1 g, 38.5 mmol)을 녹인 수용액 64 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0129] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 A-2(7.2 g, 수율 79 %)을 수득하였다. 이렇게 합성한 화합물 A-2를 함유한 용액의 UV 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이 도 4에 나타나 있다.
- [0130] GC-Mass (이론치: 469.18 g/mol, 측정치: 469 g/mol)
- [0131] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.01~7.10(m, 4H), 7.22~7.31(m, 2H), 7.40~7.51(m, 4H), 7.55~7.60(m, 2H), 7.81~7.83(m, 2H), 7.88(m, 2H), 8.10~8.12(m, 3H), 8.35(m, 1H), 8.95~9.01(m, 3H)

[0132] <합성예 3> 화합물 A-16의 합성

반응식 3

[0133] [0134]

- <단계 1> 화합물 4의 합성
- [0135] 상기 합성예 1의 <단계 1>에서 합성한 화합물 1(14.5g, 39.3mmol), 1,3-Dibromo-5-fluorobenzene(15 g, 58.9 mmol), 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용매에 용해시킨 후 Sodium carbonate(6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0137] GC-Mass (이론치: 415.04 g/mol, 측정치: 415 g/mol)
- [0138] <단계 2> 화합물 A-16의 합성
- [0139] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.0 g, 19.75 mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 4(8.22g, 19.75mmol), 및 Pd(PPh₃)₄ (0.23 g, 0.197 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 125 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate (4.19 g, 39.5 mmol)을 녹인 수용액 65 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류교반하였다.
- [0140] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 원하는 표제 화합물 A-16(9.0 g, 수율 81 %)을 수득하였다.
- [0141] GC-Mass (이론치: 563.20 g/mol, 측정치: 563 g/mol)
- [0142] H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.0~7.15(m, 4H), 7.30~7.40(m, 7H), 7.52~7.61(m, 3H), 7.75~7.82(m, 3H), 7.88~7.91(m, 2H), 8.10~8.13(m, 2H), 8.32~8.37(m, 2H), 8.93~8.99(m, 3H)

[0143] <합성예 4> 화합물 A-27의 합성

반응식 4

[0144]

- [0145] <단계 1> 화합물 5의 합성
- [0146] Carbazole(30 g, 179.4 mmol), 1,3,5-Tribromobenzene(84.7 g, 269.1 mmol), Sodium t-butoxide(25.9 g, 269.1 mmol), 및 Tritertbutylphosphine(1.45 g, 7.18 mmol)을 Toluene 600 ml에 용해시킨 다음 Pd₂(dba)₃ (1.64 g, 1.794 mmol)을 넣은 후 질소 분위기하에 48시간 동안 환류 교반하였다.
- [0147] 반응 종료 후 디클로로메탄과 증류수로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 5 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 5(28.1 g, 수율 39 %)을 수득하였다.
- [0148] GC-Mass (이론치: 398.93 g/mol, 측정치: 398 g/mol)

[0149] <단계 2> 화합물 6의 합성

- [0150] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 5(18.0g, 44.9mmol), 3-Pyridineboronic acid(5.52 g, 44.9 mmol), 및 Pd(PPh₃)₄ (0.52 g, 0.449 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 225 ml와 Ethanol 112 ml의 혼합용매에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 112 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0151] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 화합물 6(11.1 g, 수율 62 %)을 수득하였다.
- [0152] GC-Mass (이론치: 399.28 g/mol, 측정치: 399 g/mol)

[0153] <단계 3> 화합물 A-27의 합성

- [0154] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.0 g, 22.58mmol), 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 6(9.0g, 22.58 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.26 g, 0.226 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 151 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(4.8 g, 45.2 mmol)을 녹인 수용액 75 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0155] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 원하는 표제 화합물 A-27(10.2 g, 수율 83 %)을 수득하였다.
- [0156] GC-Mass (이론치: 546.21 g/mol, 측정치: 546 g/mol)
- [0157] H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.95~7.11(m, 5H), 7.40~7.47(m, 3H), 7.51~7.54(m, 2H), 7.57~7.6(m, 2H), 7.81~7.83(m, 2H), 7.88~7.90(m, 3H), 8.10~8.13(m, 3H), 8.20~8.30(m, 2H), 8.93~8.95(m, 2H), 8.99(m, 1H)

[0158] <합성예 5> 화합물 A-61의 합성

반응식 5

$$\begin{array}{c} Pd(PPh_3)_4,\ Na_2CO_3\\ \hline Toluene,\ BOH,\ H_2O,\ refux,\ 12h\\ \hline Pd(PPh_3)_4,\ Na_2CO_3\\ \hline Toluene,\ H_2O,\ refux,\ 12h\\ \hline \end{array}$$

[0159]

[0160] <단계 1> 화합물 7의 합성

[0161] 상기 합성예 1의 <단계 1>에서 합성한 화합물 1(14.5g, 39.3mmol), 2,6-Dibromopyridine(14 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용 때에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

A-61

- [0162] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 화합물 7(9.3 g, 수율 59 %)을 수득하였다.
- [0163] GC-Mass (이론치: 398.04 g/mol, 측정치: 398 g/mol)

[0164] <단계 2> 화합물 A-61의 합성

- [0165] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0 mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 7(9.6g, 24.0 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate (5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0167] GC-Mass (이론치: 546.21 g/mol, 측정치: 546 g/mol)
- [0168] 1 H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.03~7.14(m, 4H), 7.20~7.29(m, 6H), 7.41~7.50(m, 2H), 7.56(m, 1H), 7.80~7.83(m, 3H), 7.88~7.89(m, 2H), 8.11~8.13(m, 2H), 8.31(m, 1H), 8.61(m, 1H), 8.85(m, 1H), 8.91~8.93(m, 2H), 9.03(S, 1H)

[0169] <합성예 6> 화합물 A-66의 합성

반응식 6

[0170]

- [0171] <단계 1> 화합물 8의 합성
- [0172] 상기 합성예 1의 <단계 1>에서 합성한 화합물 1(16g, 43.3mmol), 2-Bromo-5-iodopyridine(14 g, 64.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.50 g, 0.433 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 217 ml와 Ethanol 108 ml의 혼합 용매에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 108 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0174] GC-Mass (이론치: 398.04 g/mol, 측정치: 398 g/mol)
- [0175] <<u>단계 2> 화합물 A-66의 합성</u>
- [0176] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 8(9.6g, 24.0mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0178] GC-Mass (이론치: 546.21 g/mol, 측정치: 546 g/mol)
- [0179] H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.03~7.09(m, 2H), 7.28~7.31(m, 5H), 7.40~7.48(m, 2H), 7.54~7.59(m, 2H), 7.71~7.79(m, 2H), 7.82~7.83(m, 2H), 7.87~7.90(m, 2H), 8.09~8.11(m, 3H), 8.29~8.31(m, 2H), 8.81(m, 1H), 8.92~8.94(m, 2H), 9.01(S, 1H)

[0180] <합성예 7> 화합물 A-70의 합성

반응식 7

[0181] [0182]

<단계 1> 화합물 9의 합성

- [0183] 상기 합성예 2의 <단계 1>에서 합성한 화합물 3(20g, 62.07mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.36 g, 1.86 mmol), Bis(pinacolato)diboron (20.5 g, 80.7 mmol), 및 Potassium acetate(18.3 g, 186.2 mmol)을 1,4-다이옥산 (dioxane) 210 ml에 용해시킨 다음 반응물을 질소 분위기하에 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0184] 반응 종료 후 디클로로메탄과 증류수로 3회 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane:Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 9(18.3 g, 수율 80%)을 수득하였다.
- [0185] GC-Mass (이론치: 369.19 g/mol, 측정치: 369 g/mol).

[0186] <단계 2> 화합물 10의 합성

- [0187] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 9(15g, 40.6mmol), 5-Bromo-2-chloropyrimidine(7.9 g, 40.6 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.47 g, 0.406 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 Toluene 203 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(6.9 g, 64.9 mmol)을 녹인 수용액 102 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반 하였다.
- [0188] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 10(10.5 g, 수율 73 %)을 수득하였다.
- [0189] GC-Mass (이론치: 355.09 g/mol, 측정치: 355 g/mol)

[0190] <단계 3> 화합물 A-70의 합성

- [0191] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0 mmol), 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 10(8.54g, 24.0 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 이틀동안 환류 교반하였다.
- [0192] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 원하는 표제 화합물 A-70(8.4 g, 수율 64 %)을 수득하였다.
- [0193] GC-Mass (이론치: 547.20 g/mol, 측정치: 547 g/mol)
- [0194] H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.00~7.09(m, 4H), 7.20~7.28(m, 2H), 7.39~7.41(m, 2H), 7.51~7.54(m, 4H), 7.82~7.87(m, 4H), 8.09~8.12(m, 3H), 8.34(m, 1H), 8.91~8.94(m, 4H), 9.02(S, 1H)

[0195] <합성예 8> 화합물 A-81의 합성

반응식 8

[0196]

[0197] <단계 1> 화합물 11의 합성

- [0198] 상기 합성예 1의 <단계 1>에서 합성한 화합물 1(14.5g, 39.3 mmol), 2,5-Dibromothiophene(14.2 g, 58.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.45 g, 0.393 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 196 ml와 Ethanol 98 ml의 혼합용매에 용해 시킨 다음 Sodium carbonate(6.3 g, 58.9 mmol)을 녹인 수용액 98 ml를 첨가하여 12시간 동안환류 교반하였다.
- [0199] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 11(10 g, 수율 63 %)을 수득하였다.
- [0200] GC-Mass (이론치: 403.00 g/mol, 측정치: 404.32 g/mol)

[0201] <단계 2> 화합물 A-81의 합성

- [0202] 상기 준비에 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 11(9.7g, 24.0 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0204] GC-Mass (이론치: 551.17 g/mol, 측정치: 551 g/mol)
- [0205] $^{1}\text{H-NMR}$ (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.98~7.07(m, 4H), 7.28~7.31(m, 6H), 7.41(m, 1H), 7.51~7.54(m, 2H), 7.79~7.82(m, 3H), 7.87~7.89(m, 2H), 8.09~8.11(m, 3H), 8.32(m, 1H), 8.90~8.92(m, 2H), 9.0(S, 1H)

[0206] <합성예 9> 화합물 B-2의 합성

반응식 9

[0208] <단계 1> 화합물 12의 합성

[0207]

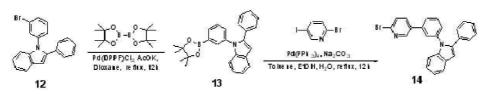
- [0209] 2-Phenylindole(20 g, 103.5 mmol), 1-bromo-3-iodobenzene(43.9 g, 155.3 mmol), Sodium t-butoxide(14.9 g, 155.3 mmol) 및 Tritertbutylphosphine(1.26 g, 6.21 mmol)을 Toluene 350 ml에 용해시킨 다음 Pd₂(dba)₃ (0.95 g, 1.04 mmol)을 넣어 질소 분위기 하에 48시간 동안 환류 교반하였다.
- [0210] 반응 종료 후 디클로로메탄과 증류수로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 12(16.9 g, 수율 47 %)을 수득하였다.
- [0211] GC-Mass (이론치: 347.03 g/mol, 측정치: 347 g/mol)

[0212] <단계 2> 화합물 B-2의 합성

- [0213] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(7.5 g, 21.17mmol), 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 12(7.4g, 21.17mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.25 g, 0.212 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 106 ml에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(4.1 g, 38.5 mmol)을 녹인 수용액 53 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0215] GC-Mass (이론치: 495.61 g/mol, 측정치: 495 g/mol)
- [0216] H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.59(S, 1H), 7.01~7.09(m, 2H), 7.21(m, 2H), 7.32~7.33(m, 3H), 7.41~7.49(m, 5H), 7.82~7.84(m, 2H), 7.87~7.89(m, 2H), 8.10~8.12(m, 3H), 8.32(m, 1H), 8.92~8.94(m, 2H), 9.01(s, 1H)

[0217] <합성예 10> 화합물 B-41의 합성

반응식 10



[0219] <단계 1> 화합물 13의 합성

[0218]

- [0220] 상기 합성예 9의 <단계 1>에서 합성한 화합물 12(20g, 57.4 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.26 g, 1.72 mmol), Bis(pinacolato)diboron (17.5 g, 68.9 mmol), 및 Potassium acetate(16.9 g, 172.2 mmol)을 1,4-다이옥산 (dioxane) 191 ml에 용해시킨 다음 반응물을 질소 분위기 하에 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0221] 반응 종결 후, 디클로로메탄과 증류수로 3회 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane:Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 화합물 13(18.8 g, 수율 83%)을 수득하였다.
- [0222] GC-Mass (이론치: 395.21 g/mol, 측정치: 395 g/mol)

[0223] <단계 2> 화합물 14의 합성

- [0224] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 13(15g, 37.9 mmol), 2-Bromo-5-iodopyridine(16.1 g, 56.9 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.44 g, 0.379 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 190 ml와 Ethanol 95 ml의 혼합용매에 용해시킨 다음 Sodium carbonate(6.0 g, 56.9 mmol)을 녹인 수용액 95 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류교반하였다.
- [0225] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v))로 정제하여 백 색 고체의 화합물 14(11.1 g, 수율 69 %)을 수득하였다.
- [0226] GC-Mass (이론치: 424.06 g/mol, 측정치: 424 g/mol)

[0227] <단계 3> 화합물 B-41의 합성

- [0228] 상기 준비예 1에서 최종 합성한 화합물(8.5 g, 24.0mmol), 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 14(10.2g, 24.0mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.28 g, 0.24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 160 ml에 용해시킨다음 Sodium carbonate(5.09 g, 48.0 mmol)을 녹인 수용액 80 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0229] 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출한 다음 유기층을 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v))로 정제하여 백색 고체의 원하는 표제 화합물 B-41(11.1 g, 수율 81 %)을 수득하였다.
- [0230] GC-Mass (이론치: 572.23 g/mol, 측정치: 572 g/mol)
- [0231] 1 H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 6.58 (s, 1H), 6.99~7.09(m, 2H), 7.20~7.22(m, 2H), 7.30~7.32(m, 3H), 7.40~7.46(m, 3H), 7.51~7.59(m, 4H), 7.72~7.73(m, 1H), 7.81~7.82(m, 2H), 7.87~7.88(m, 2H), 8.11~8.13(m, 2H), 8.61~8.62(m, 1H), 8.81~8.85(m, 2H), 8.93(m, 2H), 9.02(S, 1H)

[0232] <실시예 1 내지 10> 유기 EL 소자의 제조

- [0233] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 층착기로 기판을 이송하였다.
- [0234] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA(60nm)/TCTA(80nm)/합성예 1-10에서 합성한 각각의 화합물 + 10% Ir(ppy)₃(300nm)/BCP(10nm)/Alq3(30 nm)/LiF(1nm)/Al(200nm) 순으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0235] m-MTDATA, TCTA, CBP, Ir(ppy)3, 및 BCP의 구조는 아래와 같다.

TCTA

Ir(ppy)₃

[0236]

[0237] m-MTDATA

N N N

[0238]

[0239] CBP

[0240]

[0241] BCP

[0242] <비교예 1> 유기 🏿 소자의 제조

[0243] 발광층 형성시 합성예에서 제조된 화합물 대신 CBP를 발광호스트 물질로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0244] <평가예>

[0245] 실시예 1-10 및 비교예 1에서 제조된 각각의 유기 EL 소자에 대하여 구동전압, 전류효율, 발광 피크 및 휘도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

丑 1

[0246]

소자	Host	전압(V)	휘도(cd/m²)	EL peak(nm)	효율(cd/A)	컬러
실시예 1	A-1	6.12	524	520	45.4	녹색
실시예 2	A-2	6.32	491	521	42.7	녹색
실시예 3	A-16	6.82	455	520	39.4	녹색
실시예 4	A-27	6.25	479	520	41.6	녹색
실시예 5	A-61	6.05	503	521	43.5	녹색
실시예 6	A-66	6.08	464	519	40.4	녹색
실시예 7	A-70	6.12	430	518	37.5	녹색
실시예 8	A-81	6.45	412	518	35.6	녹색
실시예 9	B-2	7.01	384	520	33.1	녹색

실시예 10	B-41	6.89	427	520	36.8	녹색
비교예 1	CBP	6.93	445	516	38.2	녹색

- [0247] 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 녹색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예)는 종래 CBP를 사용한 녹색 유기 EL 소자(비교예 1)와 대비하여 볼 때 효율 및 전압 면에서 월등한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0248] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청 구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면의 간단한 설명

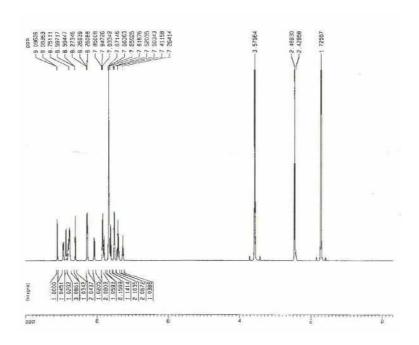
- [0249] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 EL 소자의 개략적인 단면도이다.
- [0250] 도 2는 본 발명의 합성예 1에서 합성한 화합물 A-1에 대한 H-NMR 데이터를 나타낸다.
- [0251] **도 3**은 본 발명의 합성예 1에서 합성한 화합물 A-1을 함유한 용액의 UV 스펙트럼 및 PL (Photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸다.
- [0252] 도 4는 본 발명의 합성예 2에서 합성한 화합물 A-2를 함유한 용액의 UV 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 나타낸다.

도면

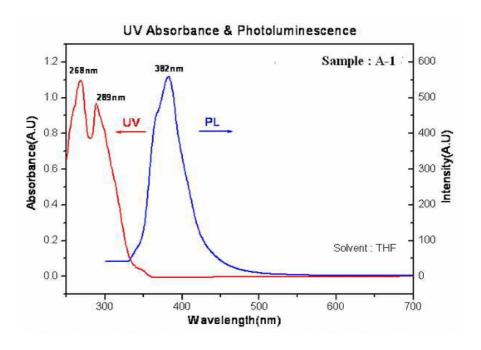
도면1

Y
음극(캐소드)
전자주입층(EIL)
전자수솜층(ETL)
정곰 저지층(HBL)
발광층(EML)
정곰 수솜층(HTL)
정곰 주입층(HIL)
양극(애노드)
기판

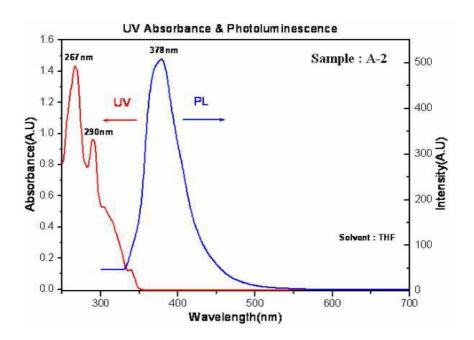
도면2



도면3



도면4





专利名称(译)	三亚苯化合物和含有它们的有机电致发光器件				
公开(公告)号	KR1020110077909A	公开(公告)日	2011-07-07		
申请号	KR1020090134588	申请日	2009-12-30		
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山				
申请(专利权)人(译)	斗山公司				
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司				
[标]发明人	RYU DONG WAN 류동완 KIM TAE HYUNG 김태형 KIM KYOUNG SOO 김경수				
发明人	류동완 김태형 김경수				
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54				
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1092 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1044 C09K11/06 H01L51/5016				
其他公开文献	KR101183722B1				
外部链接	Espacenet				

摘要(译)

本发明涉及三亚苯化合物和包含其的有机电致发光器件,其中本发明的 化合物具有优异的空穴注入和/或传输能力,电子传输能力和/或发光能 力,并且包含在荧光或磷光主体材料中。可以改善有机电致发光器件的 发光效率,亮度,驱动电压,寿命等特性。

