



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월16일

(11) 등록번호 10-1473306

(24) 등록일자 2014년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0112304

(22) 출원일자 2007년11월05일

심사청구일자 2012년10월04일

(65) 공개번호 10-2009-0046278

(43) 공개일자 2009년05월11일

(56) 선행기술조사문헌

US20050106418 A1

US20050158583 A1

US5061569 A

KR1020050032691 A

(73) 특허권자

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

박상훈

경기도 성남시 분당구 탄천로 95, 422동 1502 호
(이매동, 아름마을)

권오현

서울특별시 송파구 신천로 45, 장미아파트 22동
703호 (신천동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

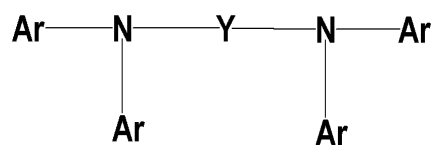
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자가 제공된다.

[화학식 1]



상기 식에서, Y 및 Ar은 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

양승각

경기도 수원시 영통구 매영로 346, 665동 304호 (영통동, 신나무실 컨영아파트)

김유진

경기도 수원시 영통구 동탄지성로488번길 22, 망포마을 벽산 e-village 104동 1105호 (망포동)

최유리

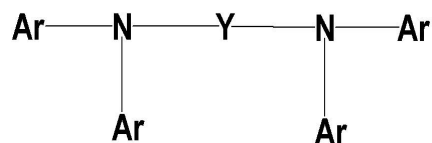
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97, 기숙사 (농서동, 삼성종합기술원)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 1]

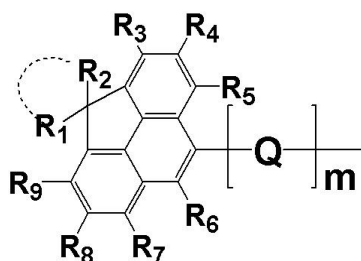


상기 식 중,

Y는 2가의 연결기로서, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아틸렌이고;

Ar 중 하나 이상은 하기의 화학식 2로 표시되는 치환기이며, 나머지는 동일하거나 상이하게 각각 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아틸기이고:

[화학식 2]



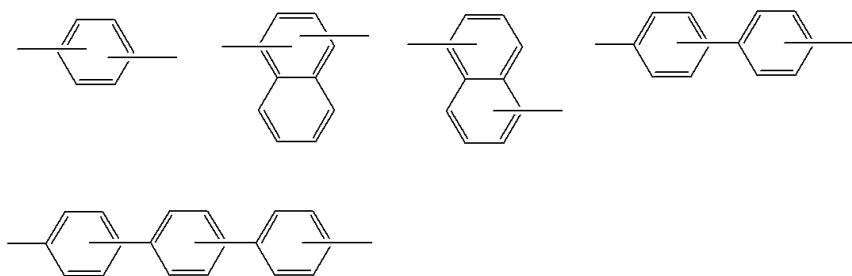
상기 식 중,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알킬기이고;

R₃ 내지 R₉는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아틸기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아탈킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아틸기이고;

m은 1, 2, 또는 3이고; 및

Q는 하기 구조식 중 어느 하나로 표시되는 2가의 치환기이다:



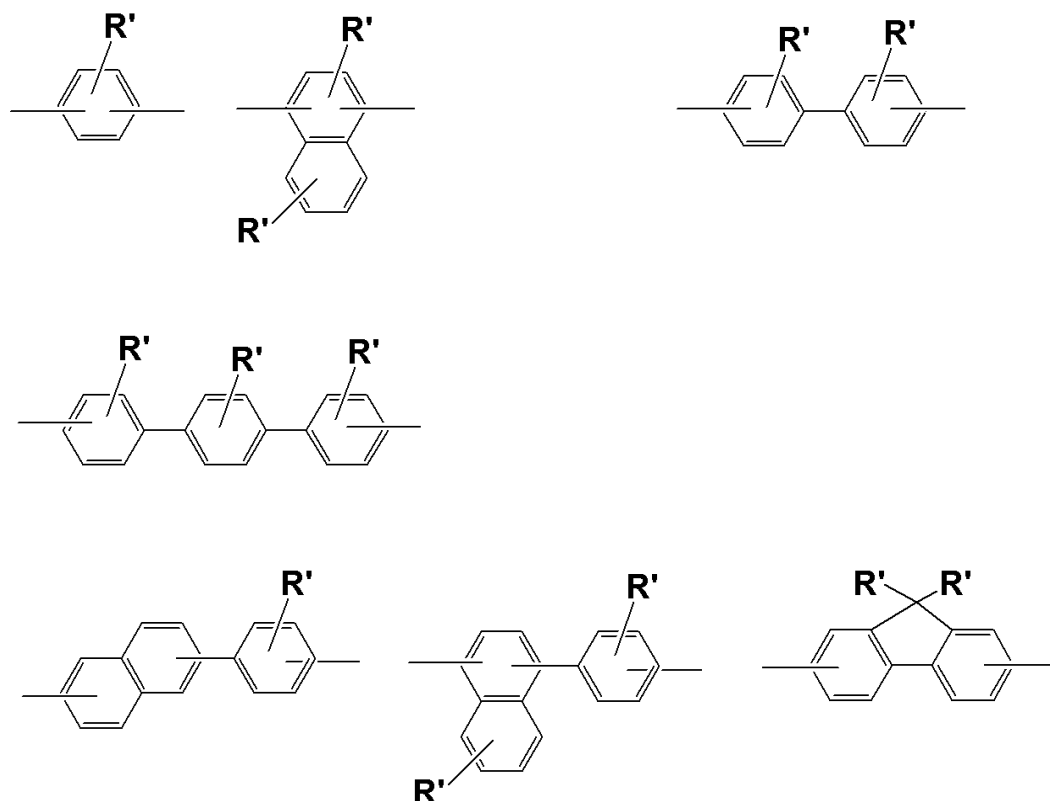
청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Y는 하기 구조들 중 어느 하나로 표시되는 2가의 연결기들 중 어느 하나 인 것을 특징으

로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:



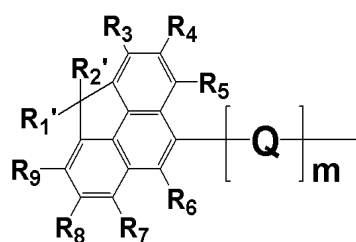
여기서,

R'는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 2가 하기 화학식 7인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 7]



상기 화학식 7중

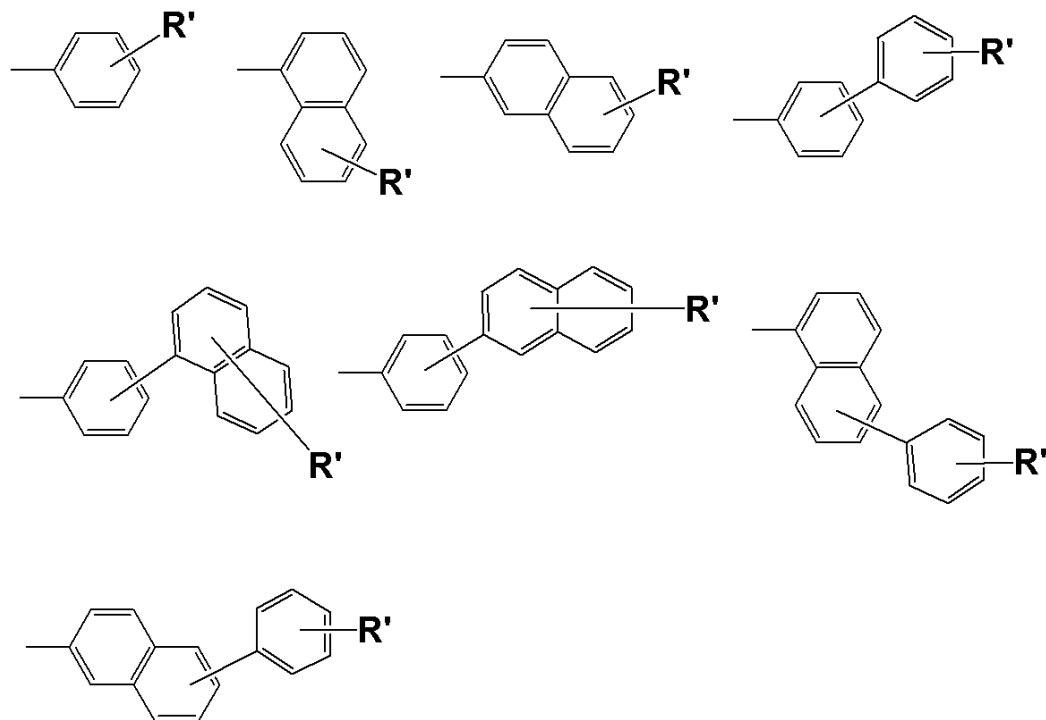
R₁' 및 R₂'는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기이고; 및

R₃ ~ R₉, Q 및 m은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 5

제1항에 있어서, Ar 중 하나 이상은 화학식 2로 표시되는 치환기이고, 나머지는 서로 동일하거나 상이하게 하기

구조들 중 어느 하나로 표시되는 치환기인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:



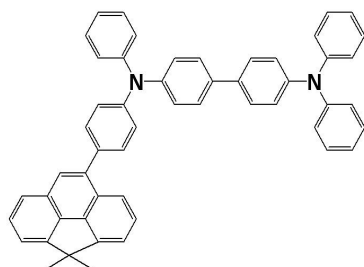
상기의 화학식 중,

R'는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기이다.

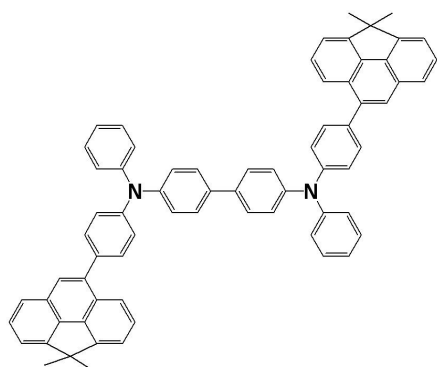
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 10 내지 화학식 27 및 화학식 35 내지 화학식 40으로 표시되는 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

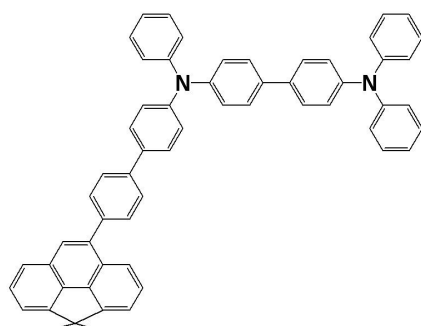
[화학식 10]



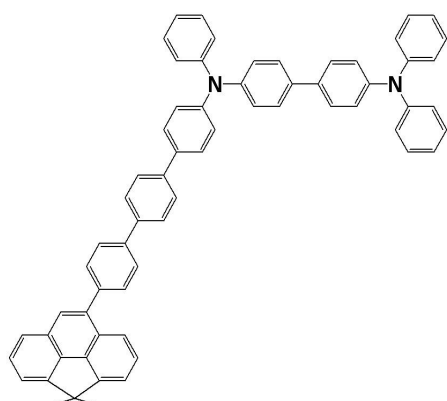
[화학식 11]



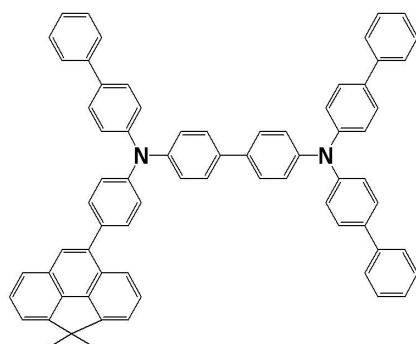
[화학식 12]



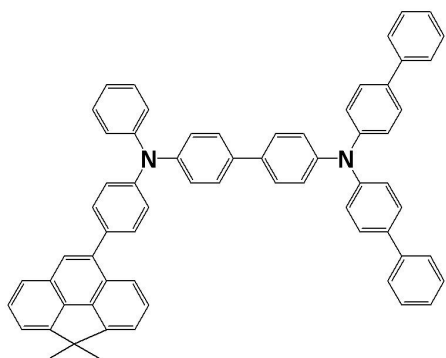
[화학식 13]



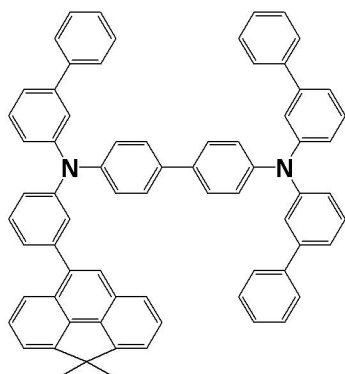
[화학식 14]



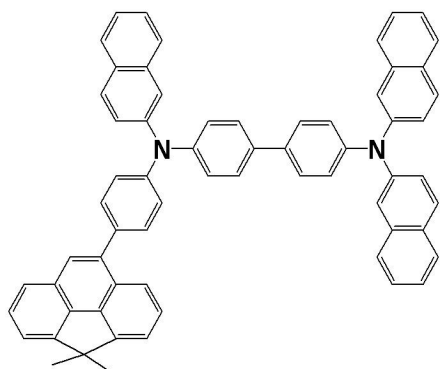
[화학식 15]



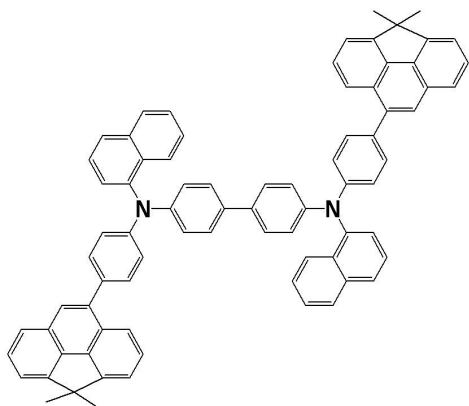
[화학식 16]



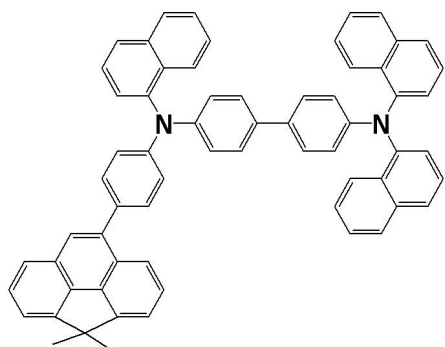
[화학식 17]



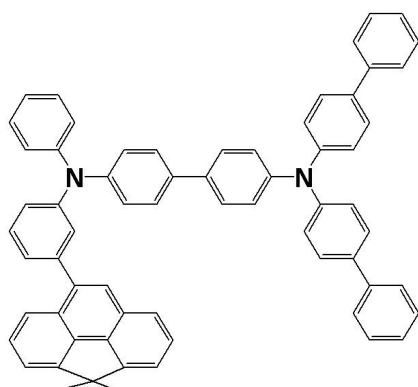
[화학식 18]



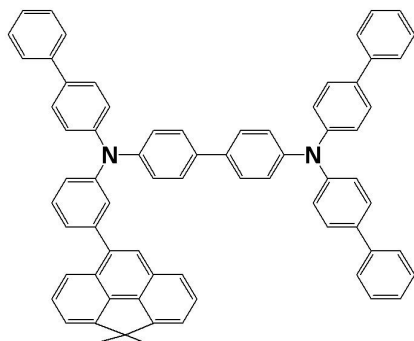
[화학식 19]



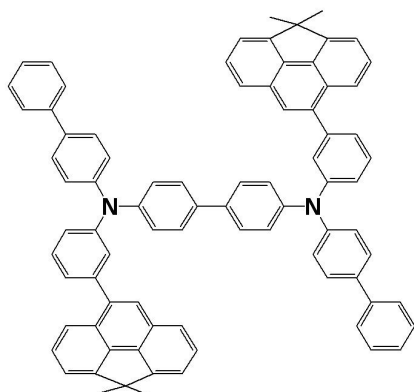
[화학식 20]



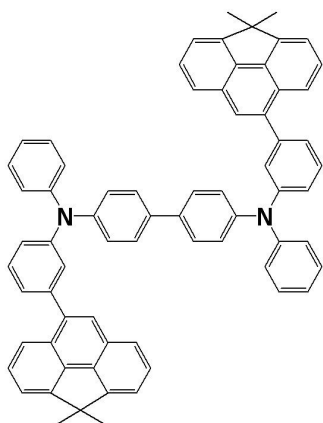
[화학식 21]



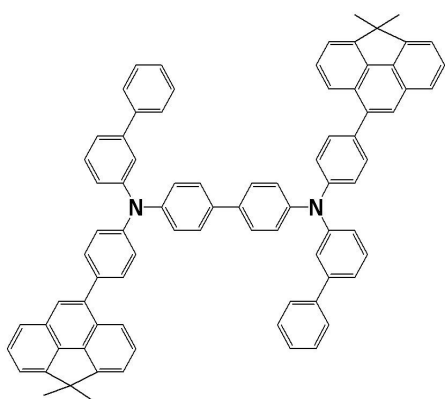
[화학식 22]



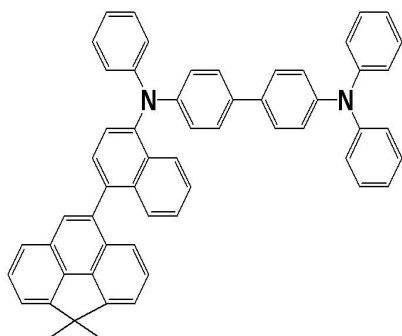
[화학식 23]



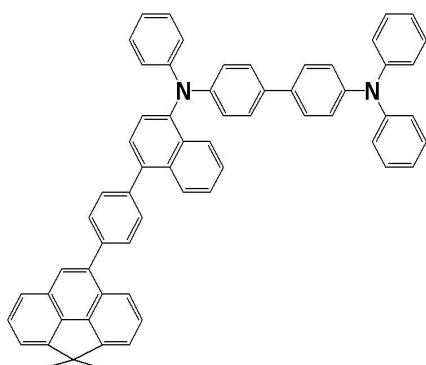
[화학식 24]



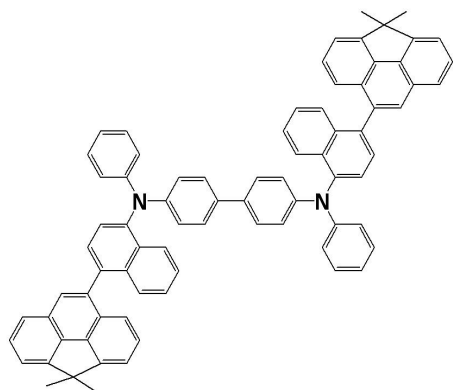
[화학식 25]



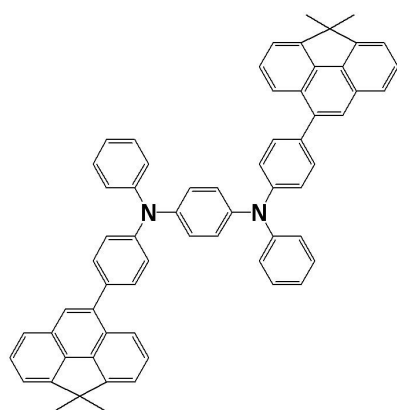
[화학식 26]



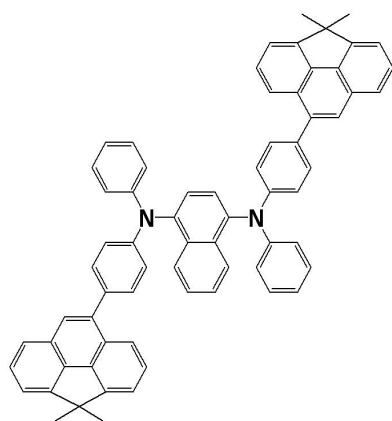
[화학식 27]



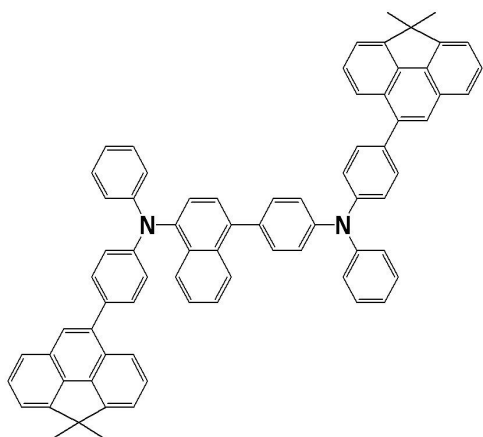
[화학식 35]



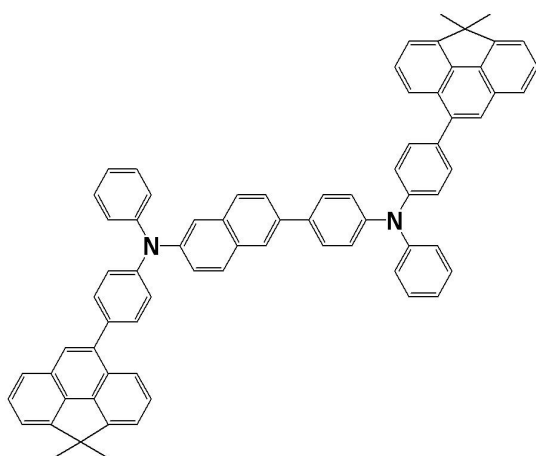
[화학식 36]



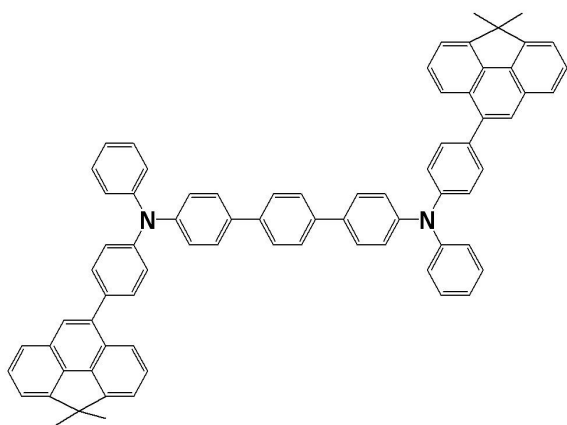
[화학식 37]



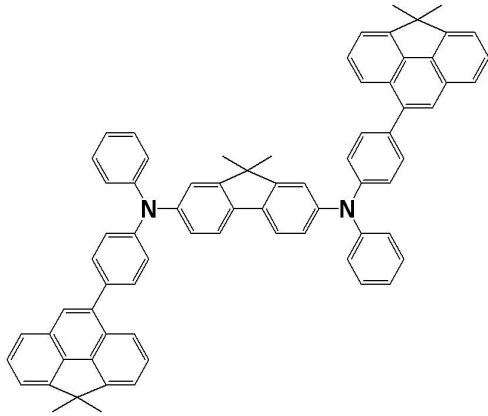
[화학식 38]



[화학식 39]



[화학식 40]



청구항 7

제1전극;

제2전극; 및

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 및 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 유기막이 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 사이클로펜타페난트렌이 도입된 방향족 아민 화합물 및 이를 포함하는 유기막을 구비한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전계 발광 소자는 형광성 또는 인광성 유기 화합물 박막(이하, 유기막이라고 함)에 전류를 흘려주면, 전자와 정공이 유기막에서 결합하면서 빛이 발생하는 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량화가 가능하고, 부품이 간소하여 제작공정이 간단하며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다는 장점을 갖는다. 또한 동영상상을 완벽하게 구현할 수 있고, 고색순도 구현이 가능하며, 저소비 전력과 저전압 구동이 가능하여 휴대용 전자기기에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다.

[0003] 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서는 알루미늄 퀴놀리놀 착화합물층(aluminum quinolinol complex layer)과 트리페닐아민 유도체층(triphenylamine derivative layer)을 이용한 다층 구조의 유기 전계 발광 소

자를 개발하였고(US 4,885,211), 유기 발광층 형성시 저분자가 이용됨에 따라 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 다양한 발광이 가능해졌다(US 5,151,629).

[0004] 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 상기 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 전계 발광 소자(organic light emitting device: OLED)로 분류할 수 있는데, 유기 전계 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 유기 전계 발광 소자는 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 수도 있다.

[0006] 유기 전계 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공증착성 물질과 용액도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공증착성 물질은 500℃ 이하에서 10^{-6} torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며, 주로 분자량 1200 이하의 저분자 물질이 바람직하다. 용액도포성 물질로는 용해도가 높아 용액으로 제조가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.

[0007] 진공증착법을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제조할 경우, 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며 천연색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 섀도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 섀도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.

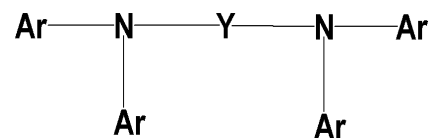
[0008] 한편, 종래의 유기 전계 발광 소자는 고온환경하에서 유기 전계 발광 소자를 구동시키거나 보관하면 발광색의 변화, 발광효율의 저하, 구동전압의 상승, 짧은 발광수명 등의 문제점이 생긴다. 이것을 방지하기 위해서는 정공주입재료, 정공수송재료, 발광재료의 유리전이온도(Tg)를 높여야 한다. 그로 인해 재료의 분자 내에는 많은 방향족기를 갖게 되는데, 이로 인해 박막 형성시에 결정화가 생기기 쉽고, 결정화에 따른 막의 결함이 발생한다. 한편 높은 유리전이온도는 승화온도의 상승을 초래하여 증착시 재료의 분해, 불균일한 증착으로 인해 소자수명에 악영향을 끼칠 수 있다.

[0009] 일본 특개평5-234681에서는 정공수송층 형성재료로서, 종래에 널리 사용되는 TPD(N,N-diphenyl-N,N-dimethylphenyl-1,1-biphenyl-4,4-diamine)보다 높은 유리전이온도를 갖는 NPD(N,N-diphenyl-N,N-di(1-naphthyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine)를 개시하는데, 상기 화합물은 축합방향고리를 분자 내에 도입하여 열적 안정성을 향상하고자 하였다.

발명의 내용

[0010] 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물이 제공된다.

화학식 1



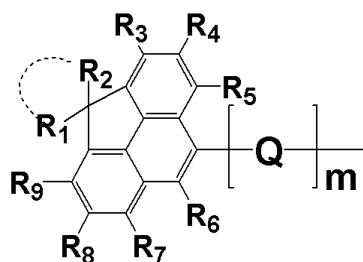
[0011]

[0012] 상기 식 중,

[0013] Y는 2가의 연결기로서, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴렌이고;

[0014] Ar 중 하나 이상은 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이며, 나머지는 동일하거나 상이하게 각각 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기이고:

화학식 2



[0015]

[0016]

상기 식 중,

[0017]

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아탈킬기, 및 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기이거나; 또는

[0018]

R_1 및 R_2 는 서로 연결되어, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 방향족 고리, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로방향족 고리를 형성하며;

[0019]

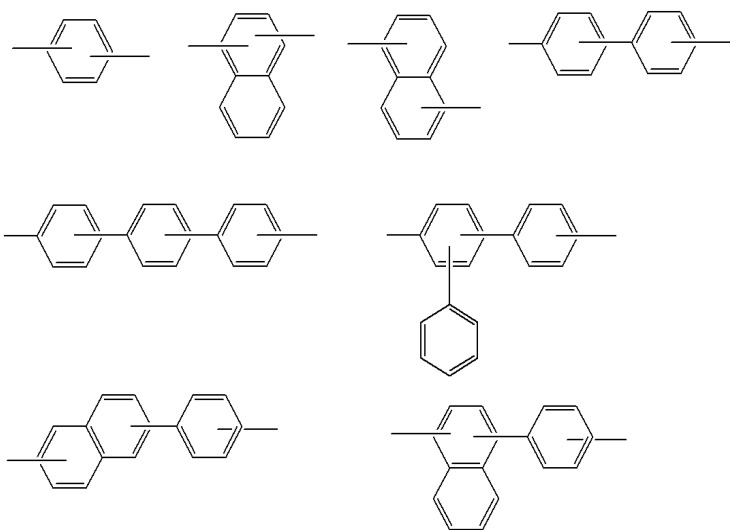
R_3 내지 R_9 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 ~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아탈킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기이고;

[0020]

m 은 1, 2, 또는 3이고; 및

[0021]

Q는 하기 구조식 중 어느 하나로 표시되는 2가의 치환기이다:



[0022]

[0023]

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자가 제공된다.

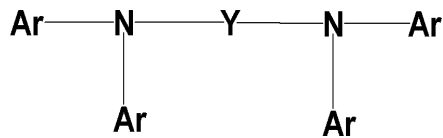
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024]

본 발명의 일 실시예에 따르는 사이클로펜타페난트렌이 도입된 방향족 아민 화합물은 하기 화학식 1과 같이 표시된다.

[0025]

[화학식 1]



[0026]

[0027]

상기 식 중,

[0028]

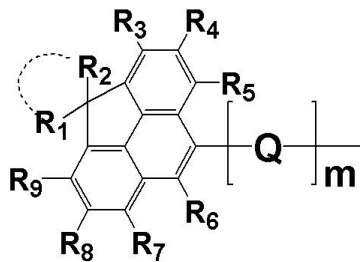
Y는 2가의 연결기로서, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴렌이고;

[0029]

Ar 중 하나 이상은 하기의 화학식 2로 표시되는 치환기이며 나머지는 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기이다:

[0030]

[화학식 2]



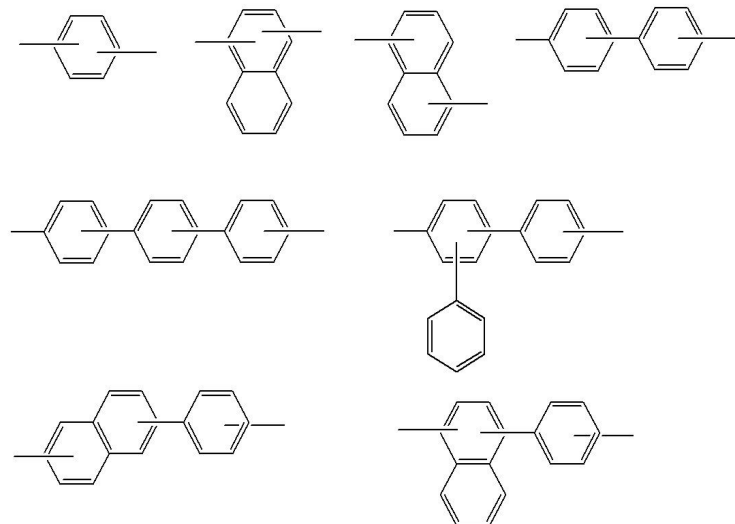
[0031]

[0032]

상기 식 중 m은 1, 2, 또는 3이다.

[0033]

본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 상기 화학식 2와 같이 강건한 구조를 갖는 사이클로펜타페난트렌을 하나 이상 함유한다. 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에 있어서 사이클로펜타페난트렌은 신규하게 8 위치를 통하여 아미노기의 질소 원자에 연결된다. 이 때, 상기한 화학식 2와 같이 2가의 연결기 Q를 통하여 연결되며, 상기 2가의 연결기 Q는 하기의 구조식 중 어느 하나로부터 선택될 수 있다:



[0034]

[0035]

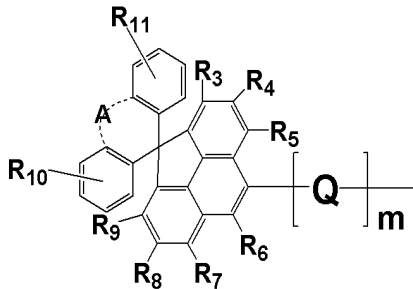
상기한 사이클로펜타페난트렌의 하나 이상의 아릴 수소는 서로 독립적으로, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.

[0036]

사이클로펜타페난트렌의 4-위치에는 다양한 치환체가 용이하게 도입될 수 있다. 즉, 상기 사이클로펜타페난트렌의 4 위치의 두 개의 수소는 서로 독립적으로, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기일 수 있다.

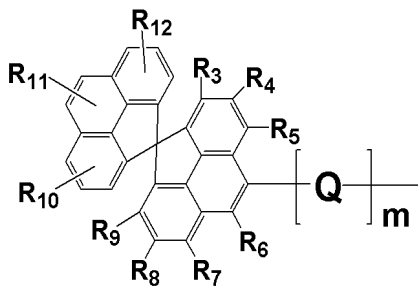
[0037] 한편 상기 화학식 2에 있어서, 사이클로펜타페난트렌의 4-위치의 R_1 및 R_2 는 서로 연결되어 고리를 이룰 수 있는데, 이 경우 상기 고리는 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로지방족 고리, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 방향족 고리, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로방향족 고리에 선택될 수 있다. R_1 및 R_2 는 서로 연결되어 고리를 이루는 경우, 바람직하게는 화학식 2는 하기 화학식 3 내지 6 중 어느 하나의 구조일 수 있다:

[0038] [화학식 3]



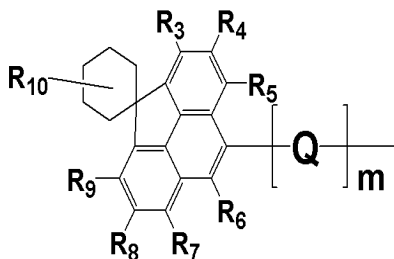
[0039]

[0040] [화학식 4]



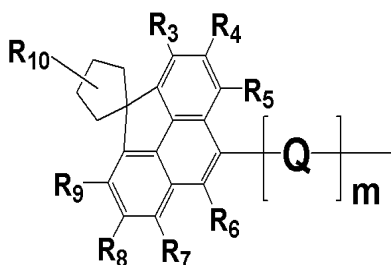
[0041]

[0042] [화학식 5]



[0043]

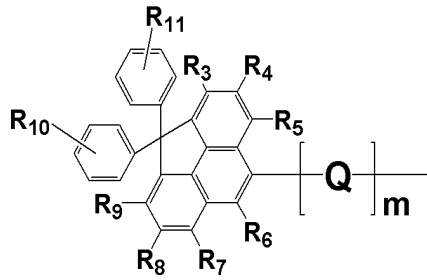
[0044] [화학식 6]



[0045]

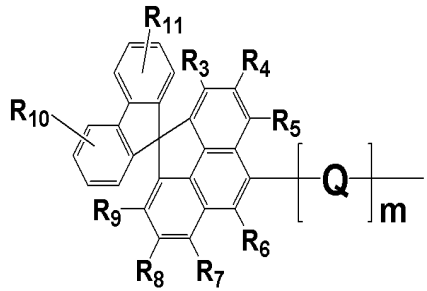
[0046] 상기 식 중,

[0047] $R_{10} \sim R_{12}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기이고; 및



[0058]

[0059] [화학식 9]

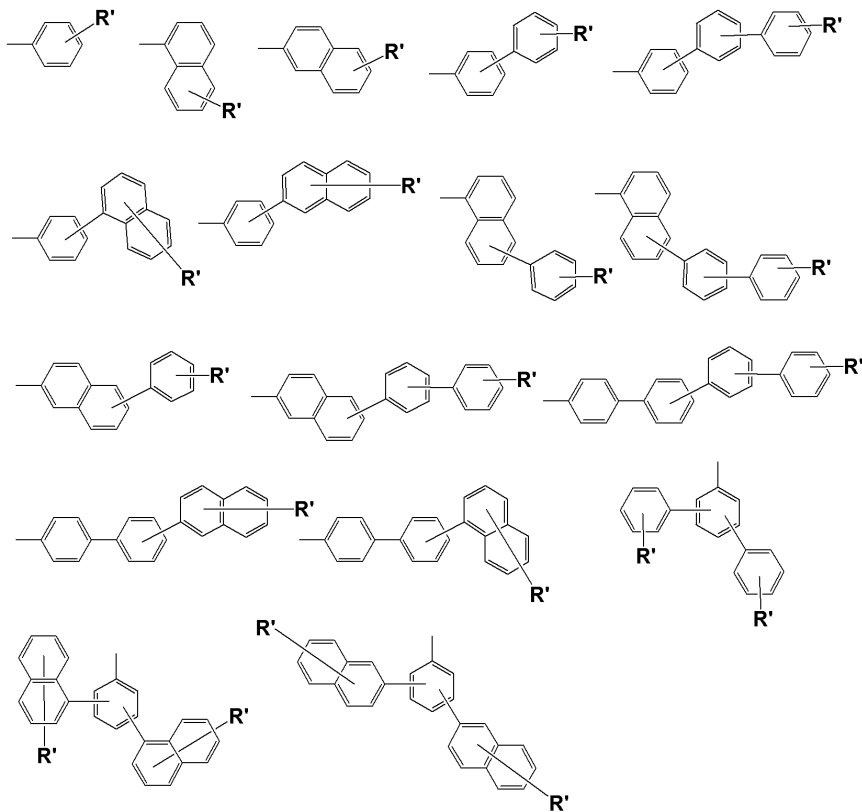


[0060]

[0061] R_1' , R_2' , R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 C2 ~ C30의 헤테로아릴기이고; 및

[0062] $R_3 \sim R_8$, Q 및 m은 상기한 바와 같다.

[0063] 상기 화학식 1에 있어서, Ar은 화학식 2로 표시되는 경우를 제외하고는 치환 또는 비치환된 C6 ~ C30의 아릴기 고 바람직하게는 하기의 구조들 중 어느 하나로 표시될 수 있다:



[0064]

- [0065] 상기의 화학식 중,
- [0066] R'는 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 ~ C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1~ C20의 알콕시기이다.
- [0067] 본 발명에 사용된 치환기의 용어 중, 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 12의 직쇄형 또는 분지형 알킬기가 더욱 바람직하고, 탄소수 1 내지 6의 직쇄형 또는 분지형 알킬기가 가장 바람직하다. 이와 같은 비치환된 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실 등을 들 수 있다.
- [0068] 본 발명에서 사용되는 사이클로알킬기는 탄소원자수 3 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10개, 보다 바람직하게는 3 내지 6개의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다.
- [0069] 본 발명에서 사용되는 헤테로사이클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 3 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10개, 보다 바람직하게는 3 내지 6개의 1가 모노사이클릭 시스템을 의미한다.
- [0070] 본 발명에 사용된 치환기의 용어 중, 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 알콕시기가 바람직하다. 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기가 더욱 바람직하고 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알콕시기가 가장 바람직하다. 이러한 알콕시기의 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 및 t-부톡시를 들 수 있다. 상기 알콕시기는 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시기를 제공할 수도 있다. 이와 같은 예로는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시 등을 들 수 있다.
- [0071] 본 발명에 사용된 치환기의 용어 중, 헤테로알킬기는 상기 알킬기에서 탄소원자수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 6의 주쇄 내에 헤테로원자, 예를 들어 N, O, P, S 등을 포함하는 것을 의미한다.
- [0072] 본 발명에 사용된 치환기의 용어 중, 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 30의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직하게는 페닐이다.
- [0073] 본 발명에 사용된 치환기의 용어 중, 아릴알킬기는 상기 알킬기의 하나 이상의 수소원자가 상기 아릴기로 치환되어 있는 것을 의미한다.
- [0074] 본 발명에 사용된 치환기의 용어 중, 헤테로아릴기는 N, O, 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 C인 고리 원자수 5 내지 30의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 라디칼을 의미한다. 또한 상기 용어는 고리내 헤테로 원자가 산화되거나 사원화되어 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 라디칼을 의미한다. 대표적인 예로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이속사졸린, 벤즈이속사졸린, 벤즈이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀리닐 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0075] 상기 화학식들에서 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기가 치환될 경우, 이들의 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C1 ~ C20 알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C1 ~ C20 알콕시기; 비치환 또는 C1 ~ C20 알킬기, C1 ~ C20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C6 ~ C30 아릴기; 비치환 또는 C1 ~ C20 알킬기, C1 ~ C20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C2 ~ C30 헤테로아릴기; 비치환 또는 C1 ~ C20 알킬기, C1 ~ C20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C5 ~ C20 사이클로알킬기; 비치환 또는 C1 ~ C20 알킬기, C1 ~ 20 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C5 ~ C30 헤테로사이클로알킬기 및 -N(G6)(G7)으로 표시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이

상일 수 있다. 이 때, 상기 G6 및 G7 은 서로 독립적으로 각각 수소; C1 ~ C10 알킬기; 또는 C1 ~ C10 알킬기로 치환된 C6 ~ C30 아릴기일 수 있다.

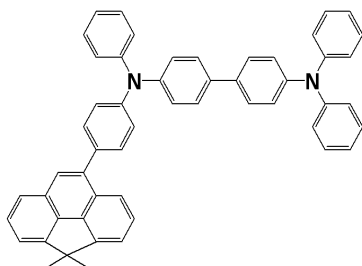
[0076] 보다 구체적으로, $R_1 \sim R_{12}$ 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, C1 ~ C10 알킬기, C1 ~ C10 알콕시기이고, 치환 또는 비치환된 다음과 같은 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다: 페닐기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인테닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리스레닐기, 에틸-크리스레닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴기, 푸리릴기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜릴기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C6 ~ C30 아릴)아미노기, 트리(C6 ~ C30 아릴)실릴기 및 이들의 유도체.

[0077] 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 기들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 기를 가리키는 것이다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 유기막 형성시 용매에 대한 용해도가 크고, 열적 안정성 및 전하이동 특성이 우수하다.

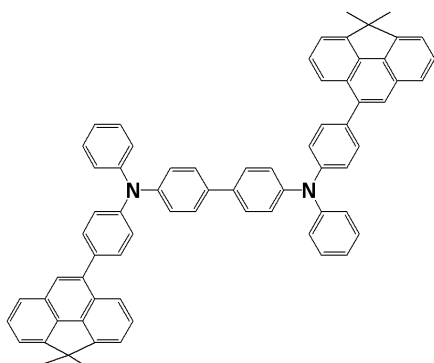
[0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 하기 화학식 10 내지 화학식 40으로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0080] [화학식 10]



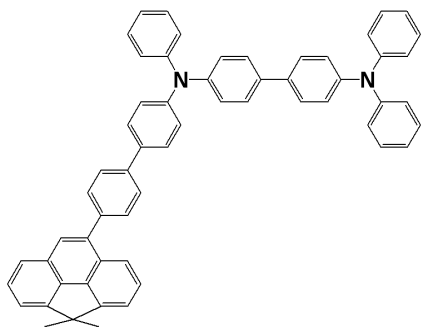
[0081]

[0082] [화학식 11]



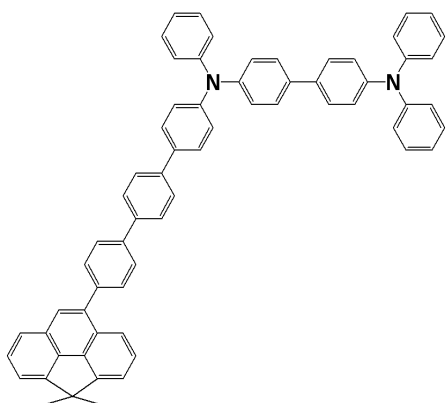
[0083]

[0084] [화학식 12]



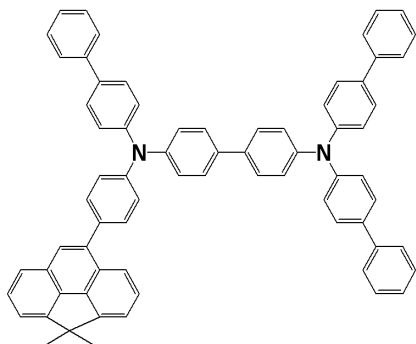
[0085]

[0086] [화학식 13]



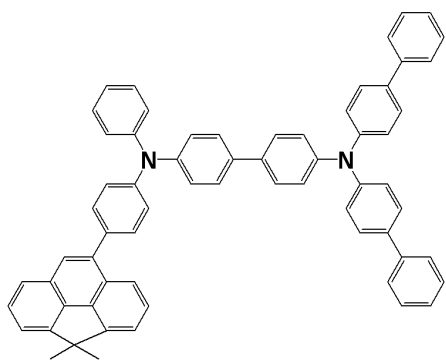
[0087]

[0088] [화학식 14]



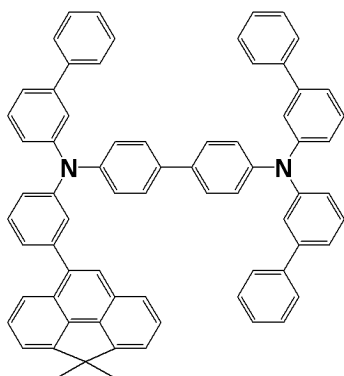
[0089]

[0090] [화학식 15]



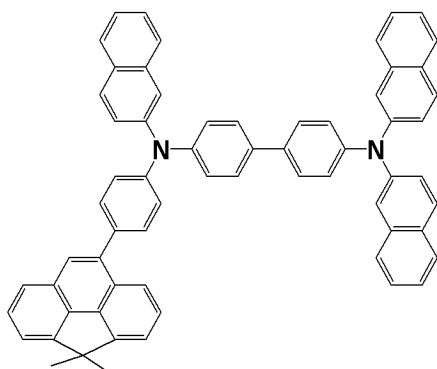
[0091]

[0092] [화학식 16]



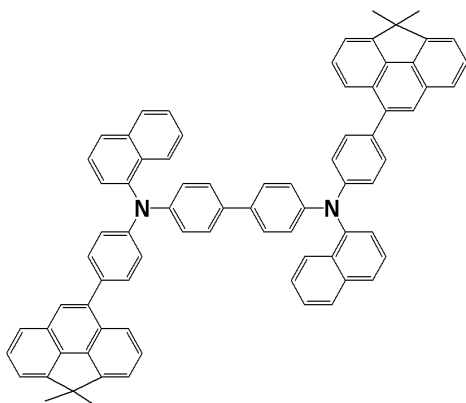
[0093]

[0094] [화학식 17]



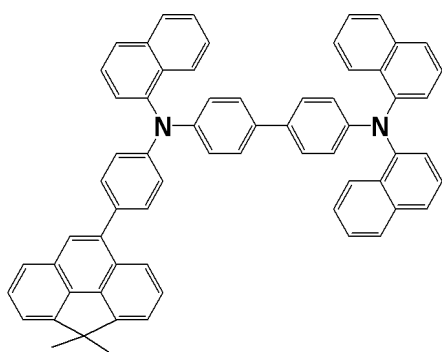
[0095]

[0096] [화학식 18]



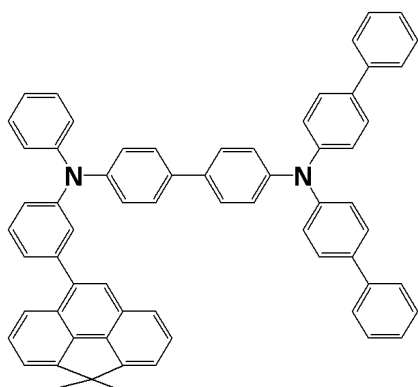
[0097]

[0098] [화학식 19]



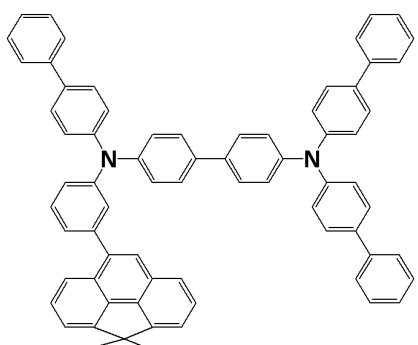
[0099]

[0100] [화학식 20]



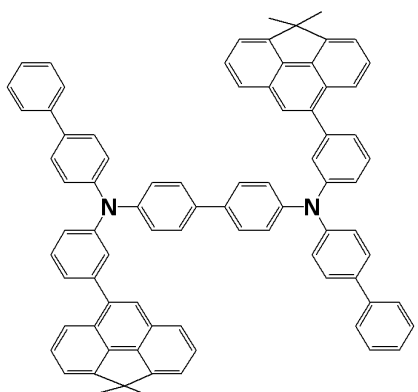
[0101]

[0102] [화학식 21]



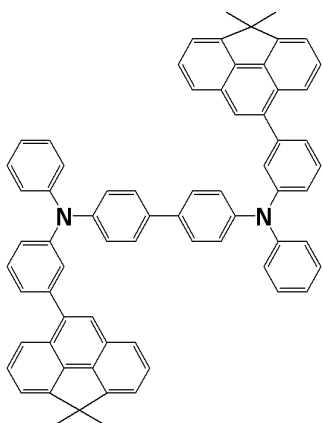
[0103]

[0104] [화학식 22]



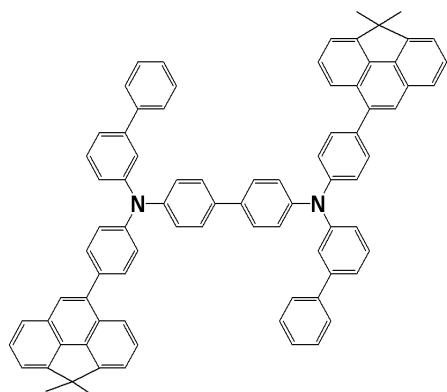
[0105]

[0106] [화학식 23]



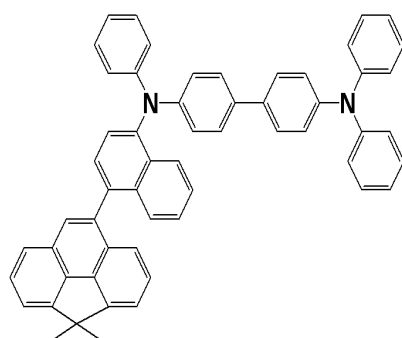
[0107]

[0108] [화학식 24]



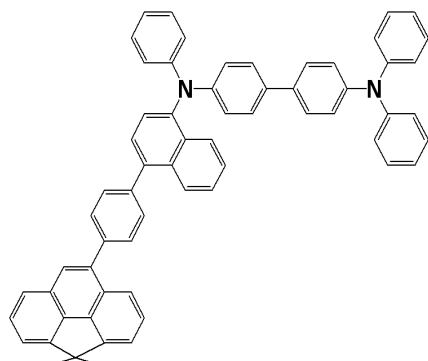
[0109]

[0110] [화학식 25]



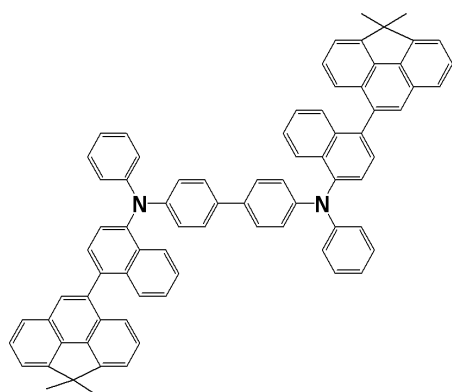
[0111]

[0112] [화학식 26]



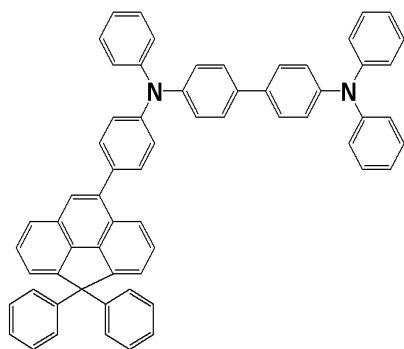
[0113]

[0114] [화학식 27]



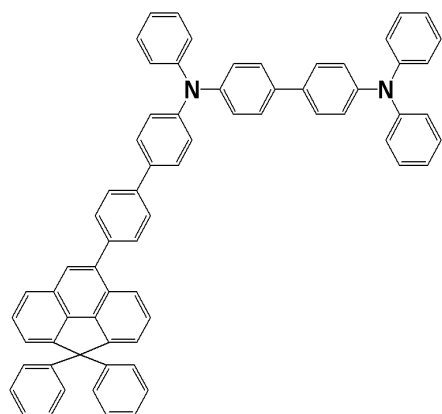
[0115]

[0116] [화학식 28]



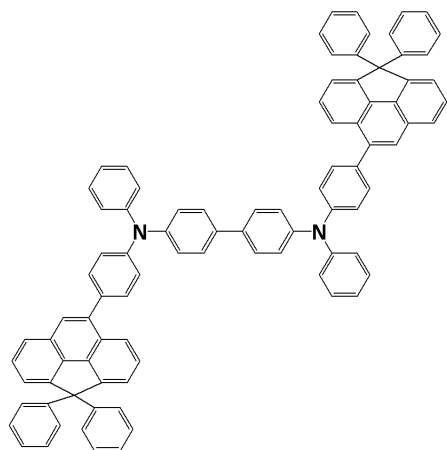
[0117]

[0118] [화학식 29]



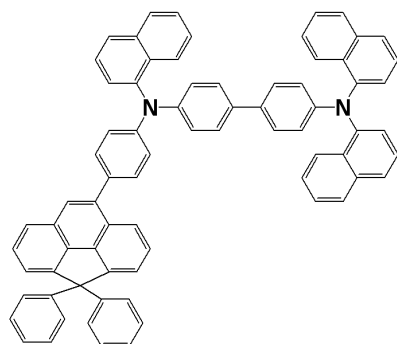
[0119]

[0120] [화학식 30]



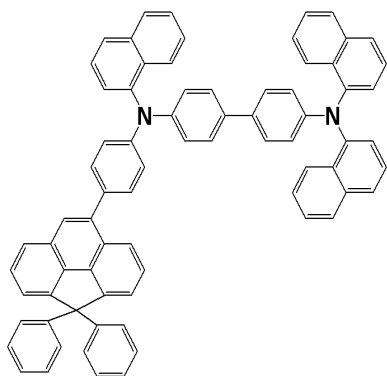
[0121]

[0122] [화학식 31]



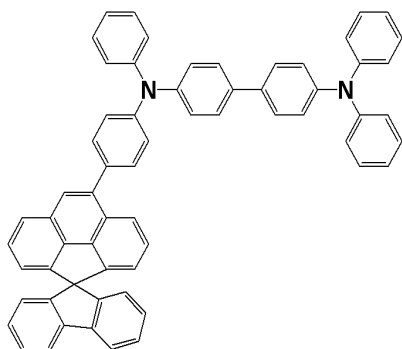
[0123]

[0124] [화학식 32]



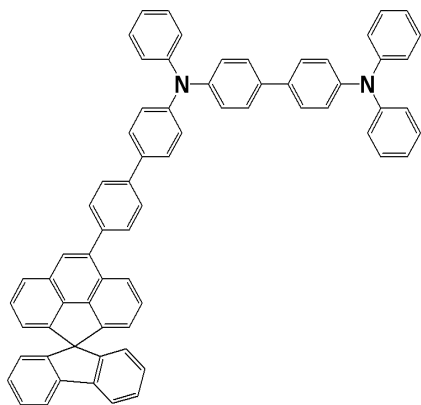
[0125]

[0126] [화학식 33]



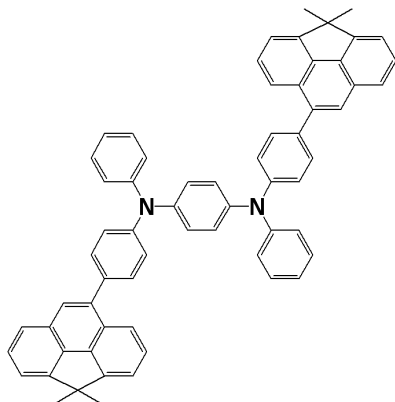
[0127]

[0128] [화학식 34]



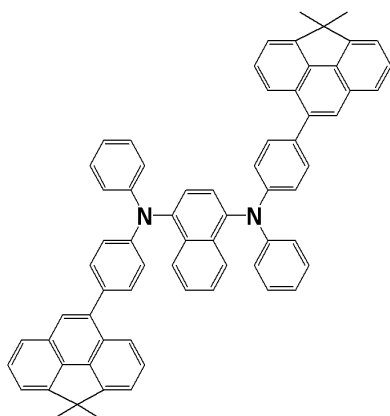
[0129]

[0130] [화학식 35]



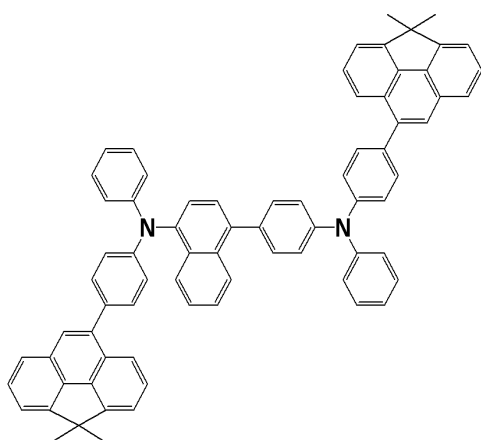
[0131]

[0132] [화학식 36]



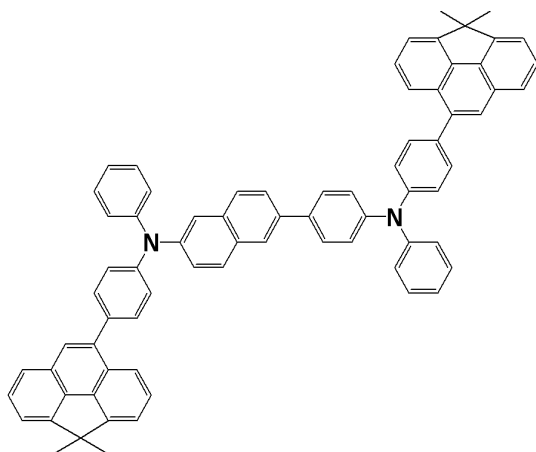
[0133]

[0134] [화학식 37]



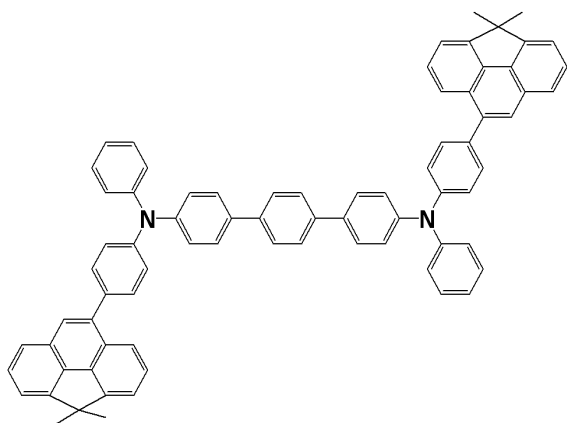
[0135]

[0136] [화학식 38]



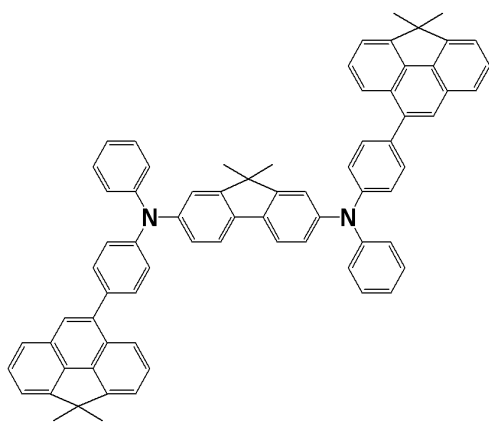
[0137]

[0138] [화학식 39]



[0139]

[0140] [화학식 40]



[0141]

[0142] 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성에 및 실시예의 반응식을 참조한다.

[0143] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는,

[0144] 제1전극;

[0145] 제2전극; 및

[0146] 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함한다.

[0147] 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막, 바람직하게는 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층, 더욱 바람직하게는 정공수송층에 사용되기 적합하다.

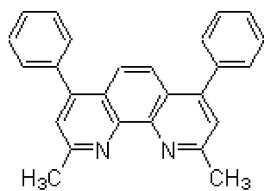
[0148] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는, 용액도포법으로 제조할 경우 유기막의 안정성이 떨어지는 종래의 유기 전계 발광 소자의 경우와 달리, 우수한 용해성과 열 안정성을 가지면서도 안정한 유기막의 형성이 가능한 화합물을 포함하여, 우수한 구동 전압 및 색순도 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.

[0149] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 매우 다양하게 변형 될 수 있다. 즉, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0150] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구체적인 예는 도 1a 및 1b를 참조한다. 도 1a의 유기 전계 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 전계 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os,

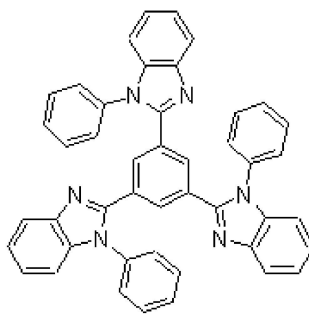
Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.

- [0151] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 제조 방법을 도 1a에 도시된 유기 전계 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- [0152] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 소자에서 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 사용한다.
- [0153] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0154] 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 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0155] 스핀코팅법에 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.
- [0156] 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 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.
- [0157] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0158] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 상기 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 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.
- [0159] 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.
- [0160] 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.
- [0161] 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공수송층 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, 알루미늄 착물(aluminum complex) 등을 들 수 있다.

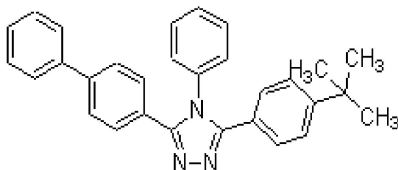


[0162]

[0163] 페난트롤린 함유 유기 화합물

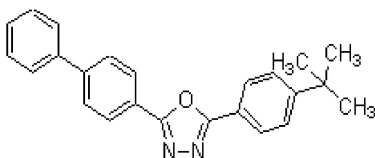


이미다졸 함유 유기 화합물



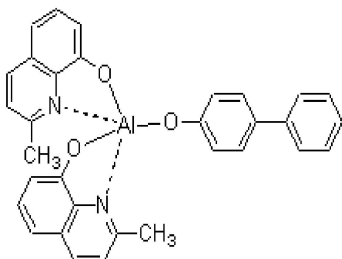
[0164]

[0165] 트리아졸 함유 유기 화합물



[0166]

[0167] 옥사디아졸 함유 화합물

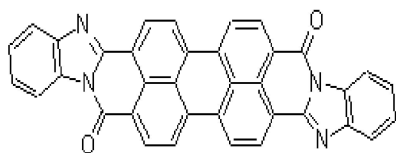


[0168]

[0169] BA1q

[0170] 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.

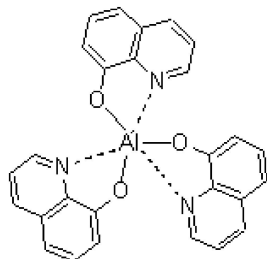
[0171] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아디아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylen)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BA1q, SA1q, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'20Piv, Gaq'20Ac, 2(Gaq'2))등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.



[0172]

[0173]

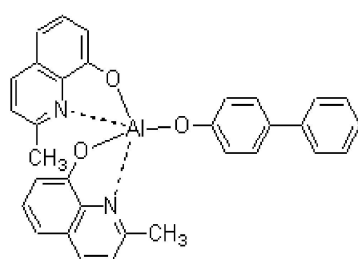
페릴렌계 화합물



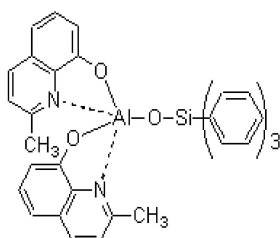
[0174]

[0175]

Alq3



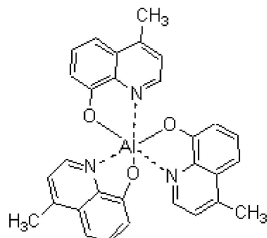
BA1q



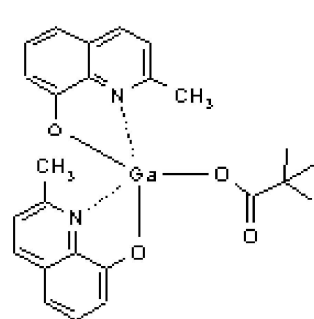
[0176]

[0177]

SA1q



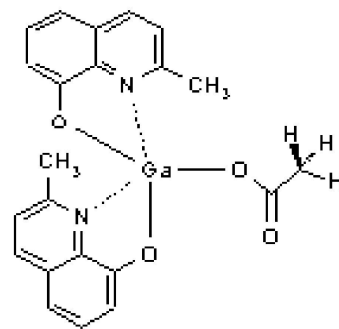
Almq3



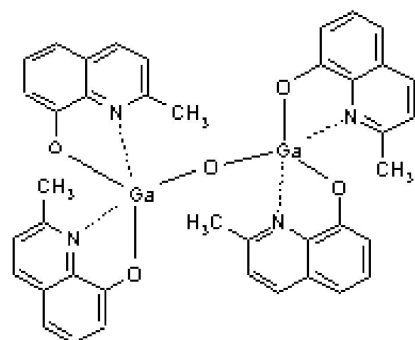
[0178]

[0179]

Gaq'20Piv



Gaq'20ac



[0180]

[0181]

2(Gaq'2)

[0182]

상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층

의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0183] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료가 제한되지 않는다.

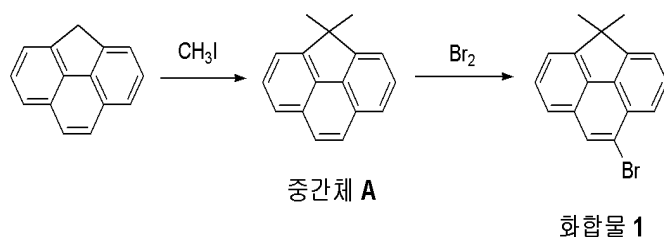
[0184] 전자 주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0185] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0186] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 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.

[0187] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 합성예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[0188] <합성예>



[0189]

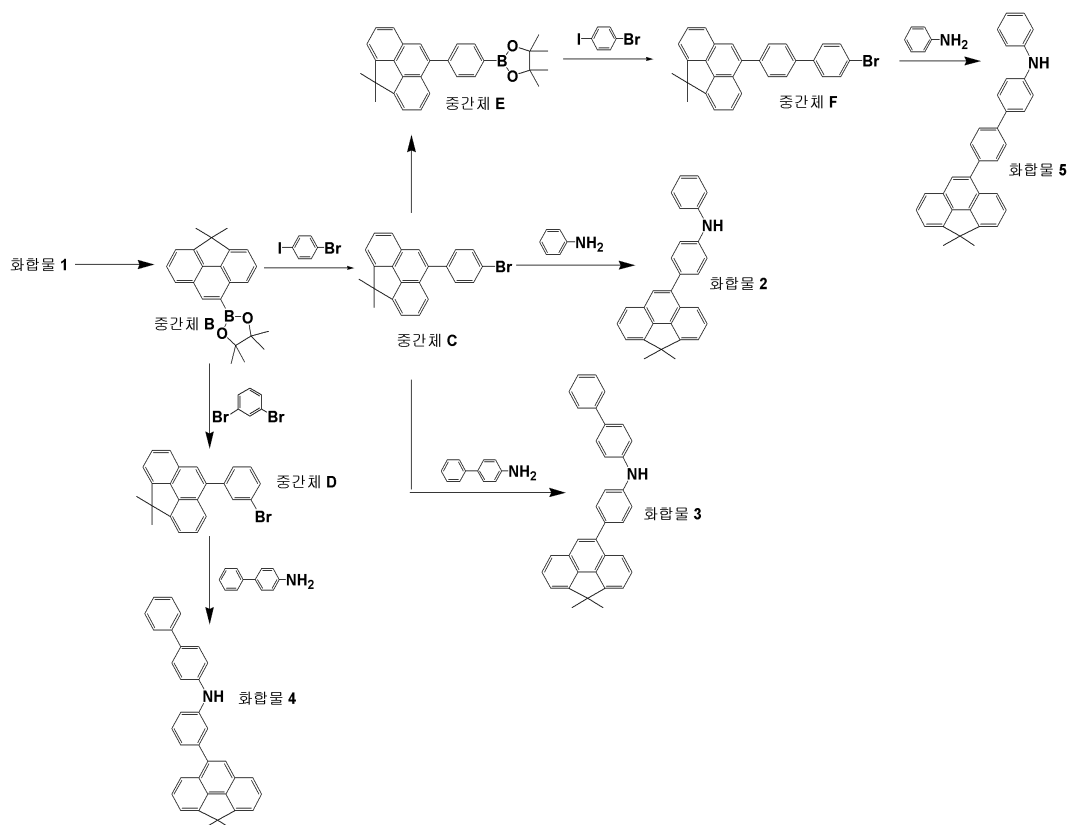
[0190] 합성예 1: 화합물 1의 합성

[0191] 1) 중간체 A의 합성

[0192] 250ml 둥근 바닥 플라스크에 cyclopenta[def]phenanthrene 5.6g(29.7mmol)을 100 ml의 DMSO에 녹이고 KI 0.5g(0.1 eq, 2.97 mmol)과 MeI 5.5 ml(3.0eq, 89.2 mmol)을 가하고 10℃ 정도로 냉각하고 powdered KOH(85%) 9.7g(5.0eq, 148 mmol)을 천천히 조금씩 가하고 1시간 후에 반응온도를 상온으로 올려서 10시간 동안 교반하였다. 반응액을 EtOAc-Hex(1:1) 혼합용액으로 추출하고 무수 황산 나트륨으로 건조, 여과, 농축하고 얻어진 잔유물을 실리카겔 컬럼(n-Hex)으로 2~3번 반복하여 정제하여 출발물질로부터 얻어진 화합물을 분리하고 얻어진 고체를 MeOH로 재결정하여 6.6g(75%)의 흰색 고체를 얻었다.

[0193] 3) 화합물 1의 합성

[0194] 250ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체 A(5.0g, 22.9mmol)을 넣고 CCl₄(100ml)을 가하여 녹였다. 상기 반응액을 0℃로 냉각하고 Br₂(3.3g, 20.8mmol)을 반응액에 적가하였다. 4시간 동안 반응시킨 후에 10% NaSO₃ 용액을 가하고 유기층을 분리하였다. 분리한 유기층을 감압농축한 후에 n-헥산을 이용하여 재결정화하여 목적물 4.9g을 얻었다.



합성예 2: 화합물 2의 합성

1) 중간체 B의 합성

50ml 둥근 바닥플라스크에 2.0g (6.72mmol)의 화합물 1을 무수 THF 20 ml에 녹이고 반응온도를 -78°C 로 냉각했다. 그 후, 2.5M의 nBuLi 4.0ml을 천천히 적가하고 한시간 동안 교반해 준 다음, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 2.75ml (13.3 mmol)을 무수 THF 10 ml에 녹인 용액을 반응액에 30분간 적가하였다. 반응종결 후, 반응액을 감압농축하고 잔류물은 에틸아세테이트 및 소금물을 가하여 유기층을 분리하였다. 농축하여 얻은 잔류물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 중간체 B 화합물 1.27g을 얻었다.

2) 중간체 C의 합성

아르곤 기체 하에서 100 ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체 B 화합물 1.0g (2.9mmol), 4-요오드브로모벤젠 1.6g (5.8mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.1g, 2M K_2CO_3 2.85ml, 테트라부틸암모늄브로마이드 0.65g를 넣고 THF와 톨루엔을 각각 50ml와 20ml 넣고 100°C 에서 16시간 동안 환류시켰다. 용액의 색이 진한 갈색으로 변하는 것을 확인한 후 물을 첨가하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 그 후 추출해 낸 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시켜 여과하고 용매를 제거하였다. 소량의 톨루엔에 녹여 실리카겔 컬럼으로 분리하여 중간체 C 화합물 0.72g(74%)을 얻었고, LCMS(SHIMADZU, LCMS-IT-TOF)를 이용하여 Atmospheric Pressure Chemical ionization(APCI)법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=374$ 의 주된 피크로 얻어져 목적 화합물임을 확인하였다.

3) 화합물 2의 합성

50ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체 D를 1.0g (2.67mmol), 아닐린 0.25g (2.67mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.28g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.05g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.05g을 톨루엔 30 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100ml를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 0.92의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=386$ 이 얻어져 목적 화합물임을 확인하였다.

합성예 3: 화합물 3의 합성

50ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체 C 를 1.0g (2.67mmol), 4-비페닐아민 1.8g (10.68mmol), 소듐 tert-부톡

사이드 0.28g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.05g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.05g을 톨루엔 30 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 1.14g의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=462$ 이 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0205] 합성예 4: 화합물 4의 합성

[0206] 1) 중간체 D의 합성

[0207] 아르곤 기체 하에서 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 중간체 B 화합물 1.0g (2.9mmol), 1,3-디브로모벤젠 2.7g (11.6mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.1g, 2M K_2CO_3 2.85mL, 테트라부틸암모늄브로마이드 0.65g를 넣고 THF와 톨루엔을 각각 50mL와 20mL 넣고 100°C에서 16시간 동안 환류시켰다. 용액의 색이 진한 갈색으로 변하는 것을 확인한 후 물을 첨가하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 그 후 추출해 낸 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시켜 여과하고 용매를 제거하였다. 소량의 톨루엔에 녹여 실리카겔 컬럼으로 분리하여 중간체 D 화합물 0.73g을 얻었고, LCMS(SHIMADZU, LCMS-IT-TOF)를 이용하여 Atmospheric Pressure Chemical Ionization(APCI)법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=374$ 의 주된 피크로 얻어져 목적 화합물임을 확인하였다.

[0208] 3) 화합물 4의 합성

[0209] 중간체 C 대신 중간체 D를 사용하는 것을 제외하고는 합성예 3과 동일한 방법을 사용하여 화합물 4의 화합물을 합성하였고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=462$ 이 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0210] 합성예 5: 화합물 5의 합성

[0211] 1) 중간체 E의 합성

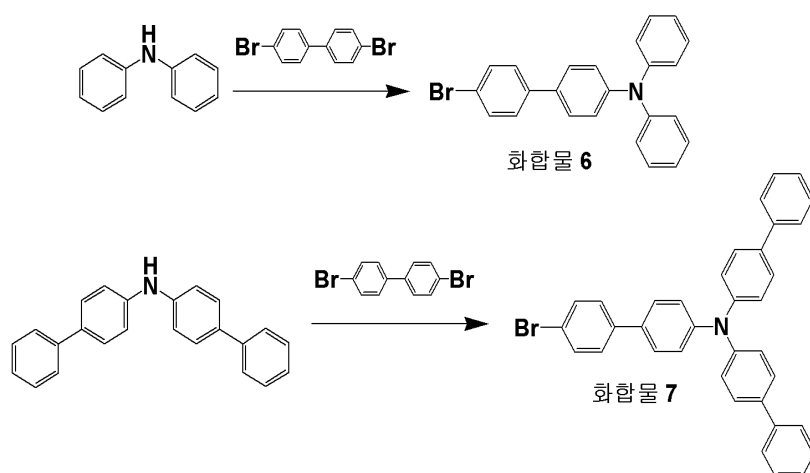
[0212] 화합물 1 대신 중간체 C를 사용하는 것을 제외하고는 합성예2의 1과 동일한 방법을 사용하여 중간체 E의 화합물을 합성하였다.

[0213] 2) 중간체 F의 합성

[0214] 중간체 B 대신 중간체 E를 사용하는 것을 제외하고는 합성예2의 2와 동일한 방법을 사용하여 중간체 F의 화합물을 합성하였다.

[0215] 3) 화합물 5의 합성

[0216] 중간체 D 대신 중간체 F를 사용하는 것을 제외하고는 합성예2의 3과 동일한 방법을 사용하여 화합물 5의 화합물을 합성하였다.



[0217] 합성예 6: 화합물 6의 합성

[0219] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 4,4-디브로모비페닐을 1.94g (6.22mmol), 비페닐아민 0.53g (3.11mmol), 소듐

tert-부톡사이드 0.45g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.03g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.01g을 톨루엔 30 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 0.6 (48%)의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=400$ 이 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0220] 합성예 7: 화합물 7의 합성

[0221] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 4,4-디브로모비페닐 1.46g (4.67mmol), 비스비페닐아민 1.0g (3.11mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.3g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.05g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.05g을 톨루엔 30 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 0.42g의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=552$ 가 주된 피크로 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0222] <실시예>

[0223] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로펜타페난트렌계 화합물의 제조 방법을 설명하기로 한다.

[0224] 실시예 1: 화학식 11의 화합물의 합성

[0225] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 N,N-디페닐벤지딘 1.0g (2.97mmol), 중간체 c를 2.8g (7.43mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.8g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.3g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.07g을 톨루엔 50 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 0.91g의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=921$ 이 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0226] 실시예 2: 화학식 12의 화합물의 합성

[0227] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 6 1.0g (2.5mmol), 화합물 5 1.2g (2.6mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.41g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.09g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.03g을 톨루엔 50 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 1.7g의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=781$ 이 주된 피크로 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0228] 실시예 3: 화학식 14의 화합물의 합성

[0229] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 7 1.0g (2.16mmol), 화합물 3 1.43g (2.6mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.41g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.09g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.03g을 톨루엔 50 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 1.8g의 목적화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[\text{M}+\text{H}]^+=933$ 이 주된 피크로 얻어져 목적화합물임을 확인하였다. 그 LCMS 분석 결과를 도 2에 나타내었다.

[0230] 실시예 4: 화학식 15의 화합물의 합성

[0231] 50mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2 1.0g (2.59mmol), 화합물 3 1.43g (2.6mmol), 소듐 tert-부톡사이드 0.7g, $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(Tris(dibenzylidene acetone) dipalladium(0))] 0.1g, 및 트리(tert-부틸)포스핀 0.03g을 톨

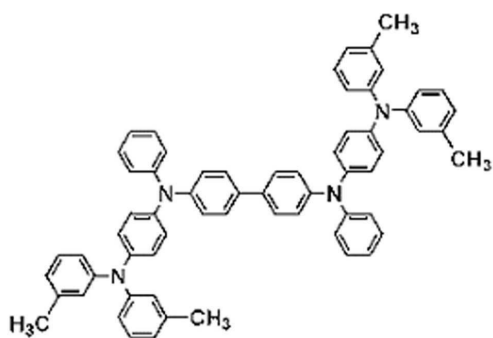
루엔 50 mL에 용해시킨 후, 12시간 동안 환류반응시켰다. 상기 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 증류수 100mL를 첨가하여 유기층을 추출했다. 모아진 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 농축하여, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 여기에서 얻은 용출액을 농축, 건조시켜 고체상태의 1.3(71%)g의 목적 화합물을 얻었고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[M+H]^+=857$ 이 주된 피크로 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

[0232] 실시예 5: 화학식 21의 화합물의 합성

[0233] 화합물 3 대신 화합물 4를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법을 사용하여 화학식 21의 화합물을 합성하였고, LCMS를 이용하여 APCI법으로 측정한 결과, $[M+H]^+=933$ 이 주된 피크로 얻어져 목적화합물임을 확인하였다.

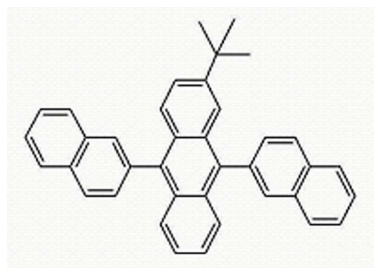
[0234] 이하 본 발명의 일 실시예에 따른 소자의 제조 및 평가에 관하여 설명한다.

[0235] [화학식 41]



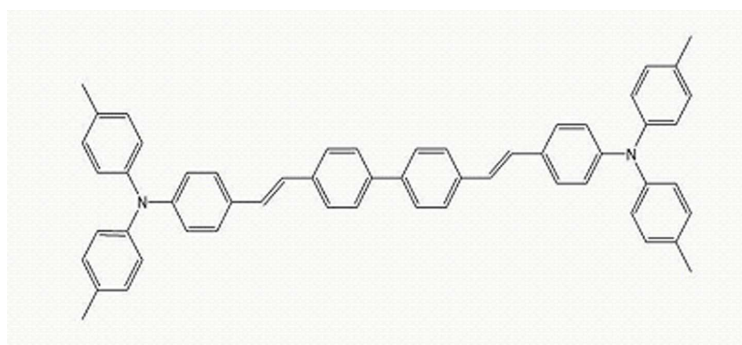
[0236]

[0237] [화학식 42]



[0238]

[0239] [화학식 43]



[0240]

[0241] 실시예 6: 유기 전계 발광 소자의 제조 및 평가

[0242] 상기 화학식 41을 정공주입층으로, 실시예 1에서 제조된 화학식 11의 화합물을 정공 수송층으로, 상기 화학식 42 및 화학식 43의 화합물을 각각 발광층의 호스트 및 도펀트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자를 제작하였다: ITO/화학식 41(600Å)/화학식 11의 화합물 (300Å)/화학식 42의 화합물:화학식 43의 화합물 (300Å)/Alq3(25Å)/LiF(6Å)/Al(2000Å).

[0243] 애노드는 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1000Å)의 ITO 유리 기판을 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알코올과 순수 중에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 상기 화학식 41의 화합물(정공주입층), 화학식 11의 화합물(정공수송층)를 각각 진공증착하고, 화학식 42 및 화학식 43의 화합물을 중량비 100:5의 비율로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq_3 화합물을 25Å의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 6Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

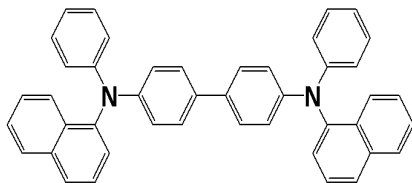
[0244] 이 소자에서 전압 6.0V에서 $13,000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 청색 발광이 얻어지고, 효율은 $6.91\text{cd}/\text{A}$ 이었고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0245] 실시예 7 - 10: 유기 전계 발광 소자의 제조 및 평가

[0246] 정공수송층으로서 실시예 1에서 제조된 화학식 11의 화합물 대신 실시예 2 내지 실시예 5에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에 대하여 전압 6V에서의 휘도 및 발광효율을 측정하여 표 1에 나타내었다.

[0247] 비교예 1: 유기 전계 발광 소자의 제조 및 평가

[0248] [화학식 44]



[0249]

[0250] 정공수송층으로서 실시예 1에서 제조한 화학식 11의 화합물 대신 상기 화학식 44를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 이 소자에 대하여 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류 구동시의 구동전압, 발광효율 및 반감수명을 측정하여 그 결과를 표1에 나타내었다.

표 1

	사용된 화합물	구동전압(V)	발광효율(cd/A)	휘도반감수명(hr)
실시예 6	실시예 1 (화학식 11)	7.2	6.6	1100
실시예 7	실시예 2 (화학식 12)	6.8	6.7	1090
실시예 8	실시예 3 (화학식 14)	7.1	6.8	1340
실시예 9	실시예 4 (화학식 15)	7.2	6.8	1300
실시예 10	실시예 5 (화학식 21)	7.0	6.9	1330
비교예 1	화학식 44	7.3	6.2	920

[0252] 표 1로부터 실시예 6 내지 실시예 10의 소자가 비교예 1의 소자에 비하여 휘도와 발광효율이 향상됨을 알 수 있으며, 이로부터 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클로펜타페난트렌계 화합물의 정공이동도가 우수하고 열적 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0253] 도 1a는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0254] 도 1b는 본 발명의 다른 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0255] 도 2는 실시예 3에서 얻어진 화합물의 LCMS 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

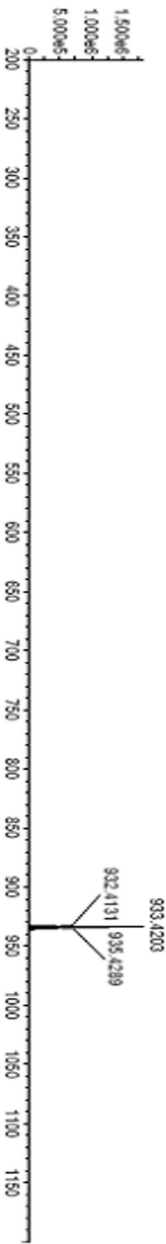
도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

도면2



专利名称(译)	标题：基于环戊二烯基的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101473306B1	公开(公告)日	2014-12-16
申请号	KR1020070112304	申请日	2007-11-05
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	PARK SANG HOON 박상훈 KWON O HYUN 권오현 YANG SEUNG GAK 양승각 KIM YU JIN 김유진 CHOI YU RI 최유리		
发明人	박상훈 권오현 양승각 김유진 최유리		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/58 C07C211/54 H05B33/14 C09K2211/1007 C07C211/61 C07C2103/94 C07C2103/40 C09K2211/1014 C09K2211/1011 C07C2603/40 C07C2603/94		
其他公开文献	KR1020090046278A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供由下式1表示的基于环戊基的化合物和使用其的有机发光装置。这里，在详细描述中描述了Y和Ar。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극