

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0057400 (43) 공개일자 2011년06월01일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H01L 51/54</i> (2006.01)	(71) 출원인 덕산하이메탈(주) 울산광역시 북구 연암동 597-3	(72) 발명자 최대혁 경기도 수원시 영통구 매탄동 신원천주공아파트 1단지 102동 1501호 김동하 경기도 성남시 분당구 분당동 장안건영아파트 10 8동 1102호 박정환 서울특별시 송파구 가락본동 80 성원상떼빌 101동 703호
(21) 출원번호 10-2009-0113785 (22) 출원일자 2009년11월24일 심사청구일자 2009년11월24일	(74) 대리인 송해도, 김은구	

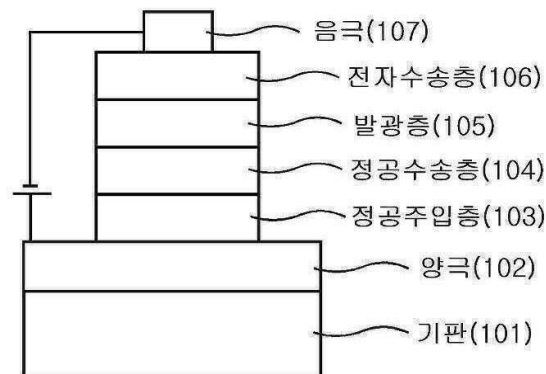
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 인데노플루오렌을 포함하는 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자, 그 단말

(57) 요약

본 발명은 인데노플루오렌 골격을 기본으로 하는 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자, 그 단말을 제공한다.

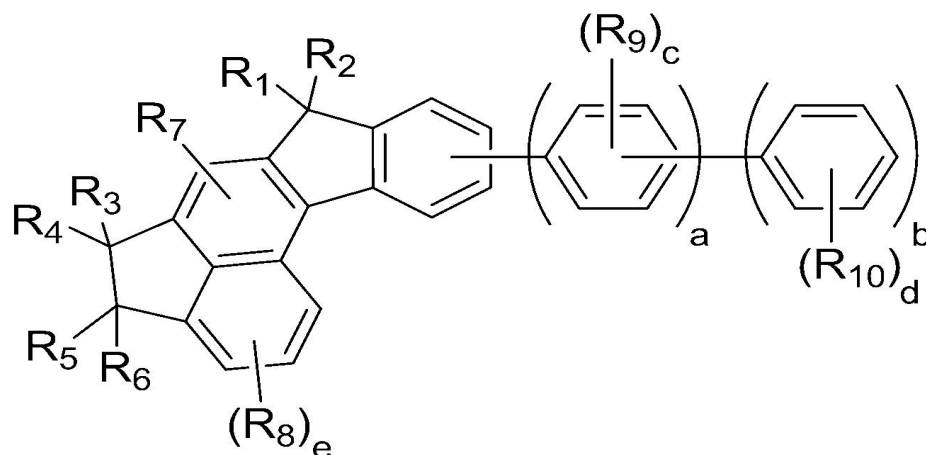
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

아래 화학식으로 표시되는 화합물;



(1) 상기 R₁내지 R₇은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C₂₋₅₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₄₋₆₀의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, R₁과 R₂, R₃와 R₄, R₄와 R₅, 그리고 R₅와 R₆는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며, R₃와 R₆, 그리고 R₄와 R₅는 서로 결합하여 이중결합 또는 삼중결합을 형성할 수 있다.

(2) 상기 R₈은 e가 1이상일 경우 각각 독립적으로 서로 다른 치환기로 정의될 수 있으며, 또한 서로 다른 R₈은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기와 같이 정의된 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C₂₋₅₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₄₋₆₀의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 이때 e는 1에서 3의 정수를 의미한다.

(3) 상기 R₉는 c가 1이상일 경우 각각 독립적으로 서로 다른 치환기로 정의될 수 있으며, 또한 서로 다른 R₉는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기와 같이 정의된 R₉는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C₂₋₅₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₄₋₆₀의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 이때 c는 1에서 5의 정수를 의미한다.

(4) 상기 R₁₀은 d가 1이상일 경우 각각 독립적으로 서로 다른 치환기로 정의될 수 있으며, 또한 서로 다른 R₁₀은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기와 같이 정의된 R₁₀은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된

C₁₋₅₀의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C₂₋₅₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₄₋₆₀의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 이때 d는 1에서 5의 정수를 의미한다.

(5) 상기 a와 b는 각각 독립적으로 0에서 4의 정수를 의미한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화합물은 용액 공정(soluble process)에 사용되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제3항 중 하나의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기전자소자는 제1 전극, 상기 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 유기전계발광소자인 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자주입층을 포함하며, 상기 제1항의 화합물은 상기 정공주입층 및 상기 정공수송층 중 하나 이상에 포함된 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화합물은 상기 발광층에 청색, 녹색, 적색, 흰색을 포함하는 형광 호스트 물질로 사용된 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제1항의 화합물을 용액 공정(soluble process)에 의해 상기 발광층을 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

청구항 8

제4항의 유기전자소자를 포함하는 디스플레이장치와;

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인테노플루오렌 골격을 기본으로 하는 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자, 그 단말에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기전자소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기전자소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자 주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0003] 유기전자소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입

재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 그리고, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광 색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0004] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0005] 전술한 유기전자소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기전자소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

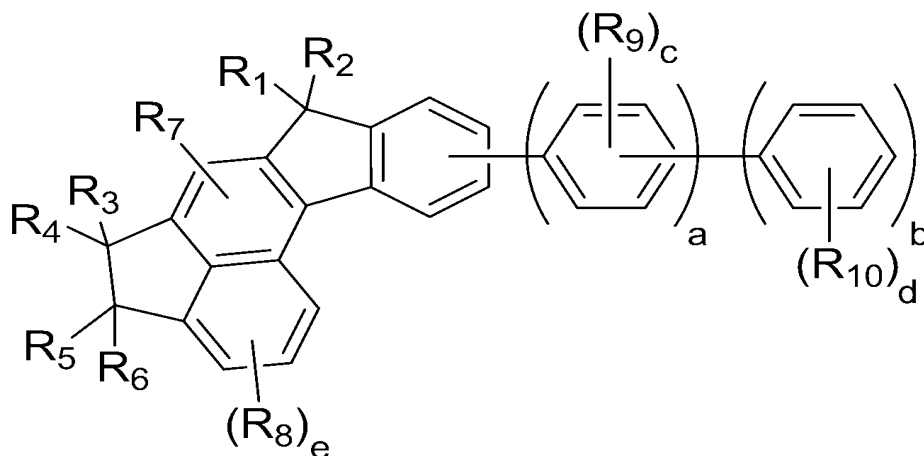
해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명자들은 인데노플루오렌 골격을 기본으로 하는 화합물을 밝혀내었으며, 또한 이 화합물은 우수한 전기적 특성과 발광 특성을 갖고 있어 유기전자소자에 적용시 청색, 녹색, 적색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 호스트 재료로 유용하다는 사실을 밝혀내었다.

[0007] 이에 본 발명은 인데노플루오렌 골격을 기본으로 하는 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자, 그 단말을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0008] 일측면에서, 본 발명은 아래 화학식의 화합물을 제공한다.



[0009]

[0010] 이때, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 다양한 치환기를 갖는 인데노플루오렌 골격을 기본으로 하는 형광 발광 호스트 물질을 제공한다.

효과

[0011] 본 발명의 인데노플루오렌 골격을 기본으로 하는 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자, 그 단말에서 다양한 역할을 할 수 있으며, 유기전자소자 및 단말에 적용시 우수한 전기적 특성과 발광 특성을 갖고 있어 청색, 녹색,

적색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 호스트 재료로 유용하다. 상술한 유기 전기 발광 화합물을 이용한 유기막을 채용하는 경우, 월등한 전류밀도 특성을 바탕으로 한 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기전자소자를 제작할 수 있다.

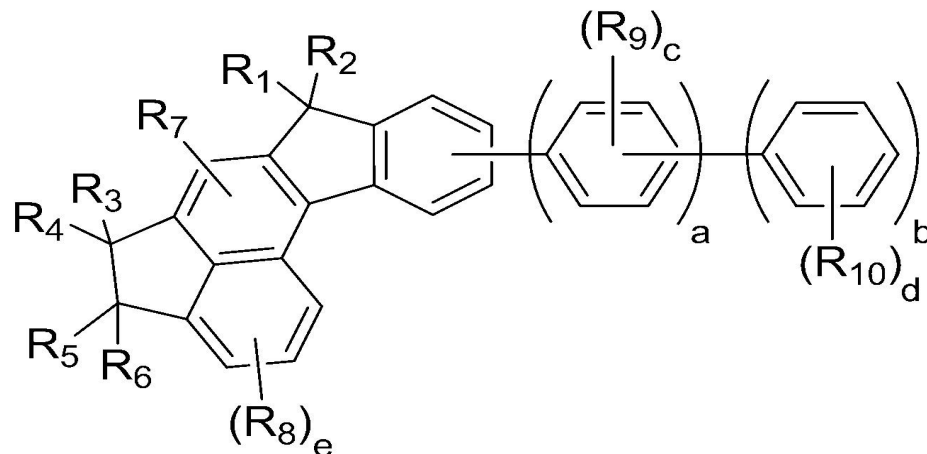
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0013] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0014] 본 발명은 아래 화학식 1의 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0015]

[0016] 위 화학식에 있어서,

[0017] (1) 상기 R₁내지 R₇은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C₂₋₅₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₄₋₆₀의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, R₁과 R₂, R₃와 R₄, R₄와 R₅, 그리고 R₅와 R₆는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며, R₃와 R₆, 그리고 R₄와 R₅는 서로 결합하여 이중결합 또는 삼중결합을 형성할 수 있다.

[0018] (2) 상기 R₈은 e가 1이상일 경우 각각 독립적으로 서로 다른 치환기로 정의될 수 있으며, 또한 서로 다른 R₈은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기과 같이 정의된 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁₋₅₀의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C₂₋₅₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C₄₋₆₀의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 이때 e는 1에서 3의 정수를 의미한다.

- [0019] (3) 상기 R_9 는 c 가 1이상일 경우 각각 독립적으로 서로 다른 치환기로 정의될 수 있으며, 또한 서로 다른 R_9 는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기와 같이 정의된 R_9 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C_{2-50} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C_{4-60} 의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 이때 c 는 1에서 5의 정수를 의미한다.
- [0020] (4) 상기 R_{10} 은 d 가 1이상일 경우 각각 독립적으로 서로 다른 치환기로 정의될 수 있으며, 또한 서로 다른 R_{10} 은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. 상기와 같이 정의된 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C_{2-50} 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C_{4-60} 의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있으며, 이때 d 는 1에서 5의 정수를 의미한다.
- [0021] (5) 상기 a 와 b 는 각각 독립적으로 0에서 4의 정수를 의미한다.
- [0022] 결과적으로, 실시예에 따른 화합물은 인데노플루오렌 골격을 기본으로 하는 형광 발광 호스트 물질을 제공한다.
- [0023] 한편, 실시예에서 사용된 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{1-50} 알킬기"의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n -뷰틸기, s -뷰틸기, 아이소뷰틸기, t -뷰틸기, n -펜틸기, n -헥실기, n -헵틸기, n -옥틸기, 하이드록시메틸기, 하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기, 2,3-다이하이드록시- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기,
- [0024] 2,3-다이아미노- t -뷰틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이소뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이소프로필기, 2,3-다이사이아노- t -뷰틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이소뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이소프로필기, 2,3-다이나이트로- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이나이트로프로필기, 사이클로프로필기, 사이클로뷰틸기, 사이클로헵틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기, 1-노보닐기 및 2-노보닐기 등을 들 수 있다.
- [0025] 또한, 실시예에서 사용되는 용어 "치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알콕시기"는 -OR로 표시될 수 있으며, R의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n -뷰틸기, s -뷰틸기, 아이소뷰틸기, t -뷰틸기, n -펜틸기, n -헥실기, n -헵틸기, n -옥틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 2-하이드록시아이소뷰틸기, 1,2-다이하이드록시에틸기, 1,3-다이하이드록시아이소프로필기,
- [0026] 2,3-다이하이드록시- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이하이드록시프로필기, 클로로메틸기, 1-클로로에틸기, 2-클로로에틸기, 2-클로로아이소뷰틸기, 1,2-다이클로로에틸기, 1,3-다이클로로아이소프로필기, 2,3-다이클로로- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이클로로프로필기, 브로모메틸기, 1-브로모에틸기, 2-브로모에틸기, 2-브로모아이소뷰틸기, 1,2-다이브로모에틸기, 1,3-다이브로모아이소프로필기, 2,3-다이브로모- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이브로모프로필기, 아이오도메틸기, 1-아이오도에틸기, 2-아이오도에틸기, 2-아이오도아이소뷰틸기, 1,2-다이아이오도에틸기, 1,3-다이아이오도아이소프로필기, 2,3-다이아이오도- t -뷰틸기, 1,2,3-트라이아이오도프로필기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 2-아미노아이소뷰틸기, 1,2-다이아미노에틸기, 1,3-다이아미노아이소프로필기, 2,3-다이

아미노-t-뷰틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 사이아노메틸기, 1-사이아노에틸기, 2-사이아노에틸기, 2-사이아노아이스뷰틸기, 1,2-다이사이아노에틸기, 1,3-다이사이아노아이스프로필기, 2,3-다이사이아노-t-뷰틸기, 1,2,3-트리아미노프로필기, 나이트로메틸기, 1-나이트로에틸기, 2-나이트로에틸기, 2-나이트로아이스뷰틸기, 1,2-다이나이트로에틸기, 1,3-다이나이트로아이스프로필기, 2,3-다이나이트로-t-뷰틸기 및 1,2,3-트리아나이트로프로필기 등을 들 수 있다.

[0028] 또한, 실시예에서 사용되는 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알킬티올기"는 -SR로 표시될 수 있으며, R은 상기 정의한 바와 같다.

[0029] 또한, 실시예에서 사용된 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴옥시기"는 OY'로 표시될 수 있으며, Y'의 예로서는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기 등을 들 수 있다.

[0030] 또한, 실시예에서 사용된 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴티올기"는 -SY'로 표시될 수 있으며, Y'는 상기에서 정의된 바와 같다.

[0031] 또한, 실시예에서 사용된 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{4-60} 의 아릴기"는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-나프타센일기, 2-나프타센일기, 9-나프타센일기, 1-피렌일기, 2-피렌일기, 4-피렌일기, 2-바이페닐일기, 3-바이페닐일기, 4-바이페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, m-터페닐-2-일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, p-t-뷰틸페닐기, p-(2-페닐프로필)페닐기, 3-메틸-2-나프틸기, 4-메틸-1-나프틸기, 4-메틸-1-안트릴기, 4'-메틸바이페닐일기, 4"-t-뷰틸-p-터페닐-4-일기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 9,9-디에틸플루오레닐기, 9,9-메틸에틸플루오레닐기, 9,9-디페닐플루오레닐기, 9,9-메틸페닐플루오레닐기, 9,9-에틸페닐플루오레닐기, 9,9'-스피로바이플루오레닐기, 1-아크리딘일기, 2-아크리딘일기, 3-아크리딘일기, 4-아크리딘일기, 9-아크리딘일기 등을 들 수 있다.

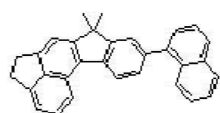
[0032] 또한, 실시예에서 사용되는 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{1-50} 의 알킬티올기"는 -SR로 표시될 수 있으며, R은 상기 정의한 바와 같다.

[0033] 또한, 실시예에서 사용된 용어 중 "치환 또는 비치환된 C_{6-50} 의 아릴티올기"는 -SY'로 표시될 수 있으며, Y'는 상기에서 정의된 바와 같다.

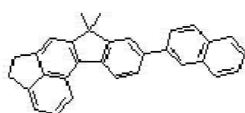
[0034] 또한, 실시예에서 사용된 용어 "할로젠 원자"는 불소, 염소, 브롬 및 요오드 등을 들 수 있다.

[0035] 본 발명의 실시예에 따른 화합물의 구체적 예로써, 화학식 1에 속하는 아래 화학식 2의 화합물들이 있으나, 본 발명은 이들에만 한정되는 것은 아니다.

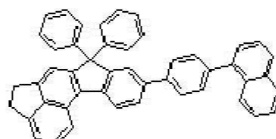
화학식 2



화합물 1

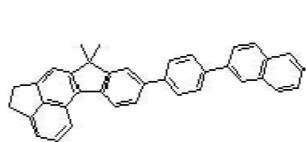


화합물 2

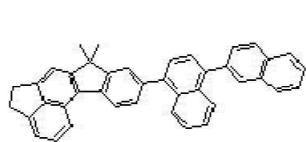


화합물 3

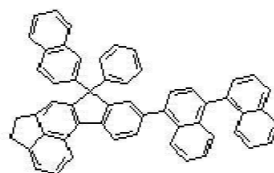
[0036]



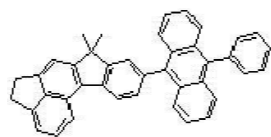
화합물 4



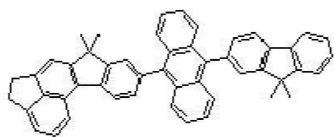
화합물 5



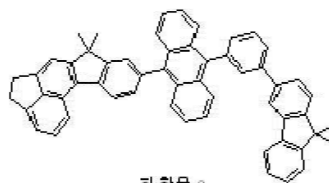
화합물 6



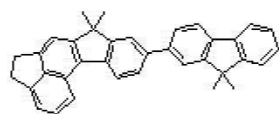
화합물 7



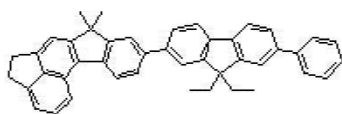
화합물 8



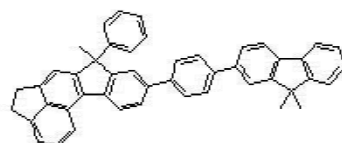
화합물 9



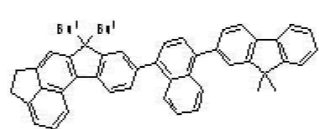
화합물 10



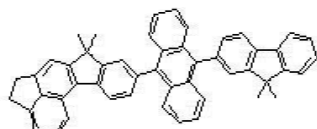
화합물 11



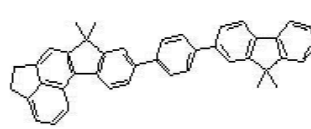
화합물 12



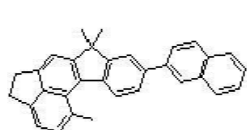
화합물 13



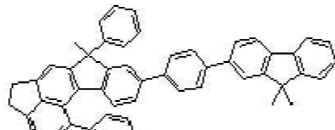
화합물 14



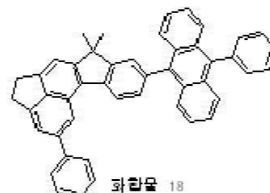
화합물 15



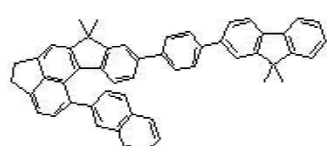
화합물 16



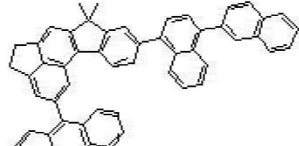
화합물 17



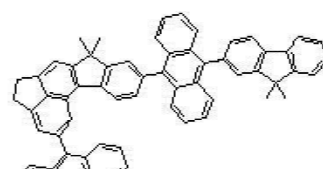
화합물 18



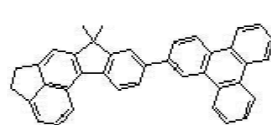
화합물 19



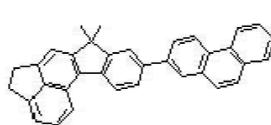
화합물 20



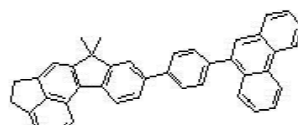
화합물 21



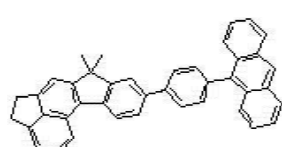
화합물 22



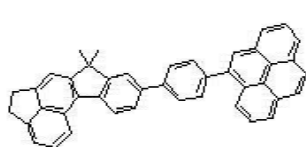
화합물 23



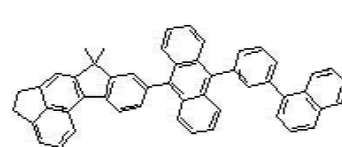
화합물 24



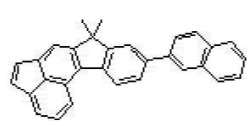
화합물 25



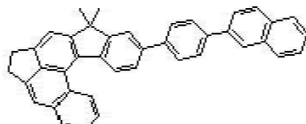
화합물 26



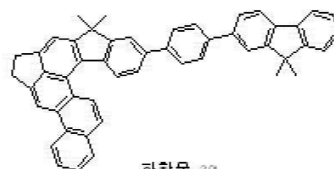
화합물 27



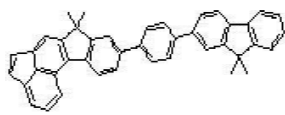
화합물 28



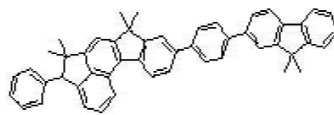
화합물 29



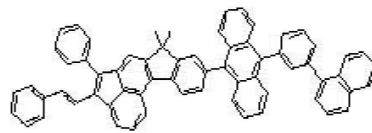
화합물 30



화학식 1



화학식 2



화학식 3

[0046]

[0047]

화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들이 호스트 물질로 사용되는 다양한 유기전자소자들이 존재한다. 화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들이 사용될 수 있는 유기전자소자는 예를 들어, 유기전계발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼, 유기트랜지스트(유기 TFT), 포토다이오드(photodiode), 유기레이저(organic laser), 레이저 다이오드(laser diode) 등 유기반도체 물질에 사용될 수 있다.

[0048]

화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들이 적용될 수 있는 유기전자소자 중 일례로 유기전계발광소자(OLED)에 대하여 아래와 같이 설명하나 본 발명은 이에 제한되지 않고 다양한 유기전자소자들에 위에서 설명한 화합물이 적용될 수 있다.

[0049]

본 발명의 다른 실시예는 제1 전극, 제2 전극 및 이들 전극 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 유기전자소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1 및 2의 화합물들을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0050]

본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는, 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층 중 1층 이상을 상기 화학식 1 및 2의 화합물들을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 통상의 제조 방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 구조는 도 1 내지 5에 예시되어 있으나, 이들 구조에만 한정된 것은 아니다. 이때, 도면번호 101은 기판, 102는 양극, 103는 정공주입층, 104는 정공전달층, 105는 발광층, 106은 전자주입층, 107은 음극을 나타낸다.

[0051]

화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들은 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들은 아래에서 설명한 정공주입층 및 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수도 있다. 물론 유기물층 중 한 층에만 사용되는 것이 아니라 두 층 이상에 사용될 수 있다.

[0052]

특히, 화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들은 발광층, 예를 들어 청색 또는 녹색, 적색 발광층(형광물질) 중 하나 또는 하나 이상에 각각 기존의 물질을 대신하거나 기존의 물질들과 함께 해당 층을 형성할 수도 있다.

[0053]

예컨대, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0054]

이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전자소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

[0055]

본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 위에서 설명한 화합물들을 용액 공정(soluble process)에 의해 유기물층, 예를 들어 발광층을 형성할 수도 있다.

[0056]

기판은 유기전계발광소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

[0057]

기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있

는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0058] 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.

[0059] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0060] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD (혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리코게르마늄옥사이드화합물, 실리코게아릴아민화합물 등이 있다.

[0061] 정공수송층 위에는 유기발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다.

[0062] 이와 같은 조건을 만족하는 물질 또는 화합물로는 녹색의 경우 Alq₃가, 청색의 경우 Balq(8-hydroxyquinoline beryllium salt), DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) 계열, 스피로(Spiro) 물질, 스피로-DPVBi(Spiro-4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl), LiPBO(2-(2-benzoxazoyl)-phenol lithium salt), 비스(디페닐비닐페닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이미다졸, 티아졸 및 옥사졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위해 페릴렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl]di-2,1-ethenediyl]bis(9-ethyl)-9H-carbazole; DSA(distyrlamine)류)를 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJTB([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo(ij)quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용한다. 잉크젯프린팅, 롤코팅, 스핀코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에, 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계통의 고분자나 폴리 플루렌(poly fluorene) 등의 고분자를 유기발광층에 사용할 수 있다.

[0063] 앞에서 설명한 바와 같이 화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들은 발광층, 예를 들어 청색 또는 녹색, 적색 발광층 중 하나 또는 하나 이상에 각각 기존의 물질을 대신하거나 기존의 물질들과 함께 해당 층을 형성할 수도 있다.

[0064] 앞에서 설명한 바와 같이 화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들은 합성된 화합물에 따라서 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 인광 소자에 적합한 정공주입 재료 및 정공수송 재료 중 하나 이상의 재료로 사용될 수 있다.

[0065] 예를 들어, 화학식 1 및 2를 참조하여 설명한 화합물들은 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 호스트 물질로 사용될 수 있다.

[0066] 유기발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0067] 전자수송층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자수송층에 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용

하는 재료는 양극에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0069] 한편 본 발명은, 위에서 설명한 유기전자소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말을 포함한다. 이 단말은 현재 또는 장래의 유무선 통신단말을 의미한다. 이상에서 기술한 본 발명에 따른 단말은 휴대폰 등의 이동 통신 단말기일 수 있으며, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 단말을 포함한다.

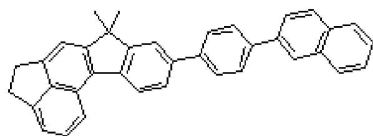
[0070] 실시예

[0071] 이하, 제조예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 제조예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0072] 제조예

[0073] 이하, 화학식 2에 속하는 화합물들에 대한 제조예 또는 합성예를 설명한다. 다만, 화학식 2에 속하는 화합물들의 수가 많기 때문에 화학식 2에 속하는 화합물들 중 하나 또는 그 이상을 예시적으로 설명한다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자, 즉 당업자라면 아래에서 설명한 제조예들을 통해 예시하지 않은 본 발명에 속하는 화합물들을 제조할 수 있다.

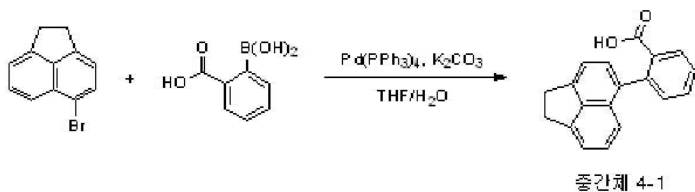
[0074] **제조예 1** : 화학식 2의 그룹에 속하는 하기의 4번 화합물의 제조



[0075]

[0076] 1. 4-1 [2-(1,2-dihydroacenaphthyl-5-yl)benzoic acid]의 합성

반응식 1a

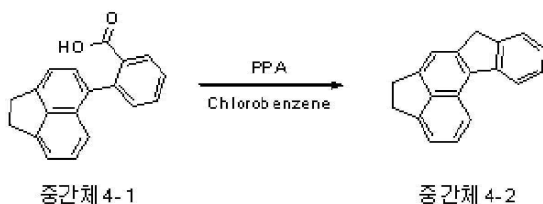


[0077]

[0078] 1000 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 5-브로모-1,2-디하이드로아세나프틸렌 (100 mmol, 23.3g), 2-브로모벤조산 (100 mmol, 16.6g), Pd(PPh₃)₄ (3.0 mmol, 3.45g), K₂CO₃ (200 mmol, 27.7g)를 넣고 300 mL 테트라하이드로퓨란과 100 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 12시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO₄를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 얻어진 반응생성물을 에탄올을 이용하여 재결정하여 중간체 4-1을 흰색 고체로 22.7g 을 얻었다. (수율 : 83%)

[0079] 2. 중간체 4-2 [5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 1b



[0080]

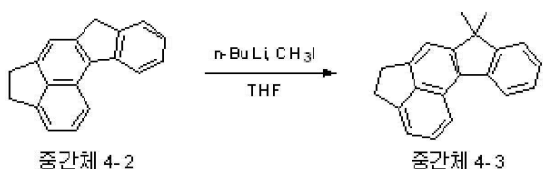
[0081]

500 mL 2 구 둥근바닥 플라스크에 중간체 4-1 (50.0 mmol, 13.7g), 클로로벤젠 250 mL와 PPA 25 mL를 넣고 상온에서 12시간 교반한다. 반응혼합물에 물 100 mL를 가한 후 10분 동안 교반한 후 유기층과 물층을 분리한다. 노르말헥산으로 추출한 후에 $MgSO_4$ 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거하고 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 4-2를 미색 고체로 18.2g 을 얻었다. (수율 : 75%)

[0082]

3. 중간체 4-3 [7,7-dimethyl-5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 1c



[0083]

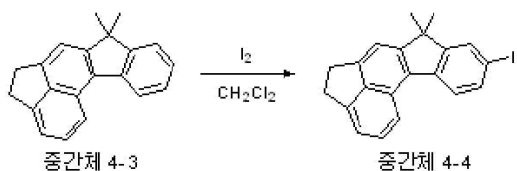
[0084]

250 mL 2 구 둥근바닥 플라스크에 중간체 4-2 (25.0 mmol, 6.06g)를 넣고 용매인 THF 125 mL를 가하여 녹인다. 반응 온도를 $-78^{\circ}C$ 로 낮추고 여기에 2.5 M 농도의 n-BuLi (25.0 mmol, 10 mL)를 가한 후 상온에서 1시간 더 교반한다. 반응혼합물을 다시 $-78^{\circ}C$ 로 낮추고 여기에 아이오도메탄(62.5 mmol, 8.87g)을 가한 후 다시 상온에서 3시간 더 교반한다. 반응이 종결된 후 20 mL의 물을 가한 후 디에틸에테르로 추출하였다. 얻어진 추출액을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 감압 건조하여 용매를 제거하여 조생성물(crude product)을 얻고, 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 4-3을 미색 고체로 5.88g 을 얻었다. (수율 : 87%)

[0085]

4. 중간체 4-4 [9-iodo-7,7-dimethyl-5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 1d



[0086]

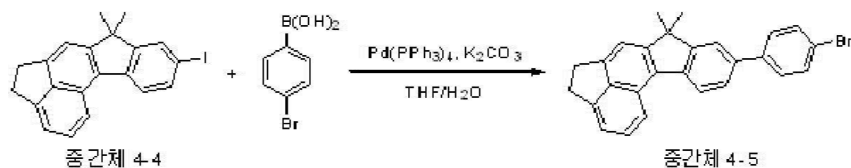
[0087]

250 mL 2 구 둥근바닥 플라스크에 중간체 4-3 (25.0 mmol, 6.06g)과 I_2 (25 mmol, 6.35g)을 넣고 용매인 디클로로메탄 125 mL를 가하여 녹인 다음 반응혼합물을 상온에서 5시간 교반한다. 반응이 종결되면 디클로로메탄으로 추출한다. 얻어진 추출액을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 4-4를 미색 고체로 8.42g 을 얻었다. (수율 : 85%)

[0088]

5. 중간체 4-5 [9-(4-bromophenyl)-7,7-dimethyl-5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 1e



[0089]

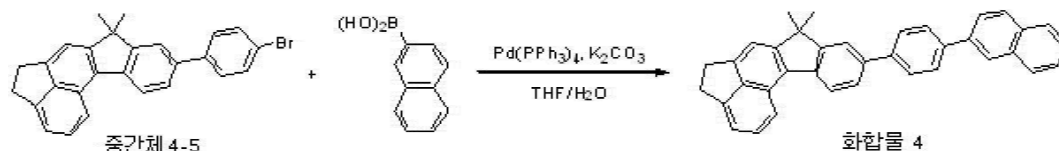
[0090]

250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 중간체4-4 (25 mmol, 9.9g), 4-브로모페닐보론산 (25 mmol, 5.02g), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.75 mmol, 0.86g), K_2CO_3 (50 mmol, 6.93g)를 넣고 75 mL 테트라하이드로퓨란과 25 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO_4 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 4-5를 노란색 고체로 7.87g 을 얻었다. (수율 : 74%)

[0091]

6. 화합물 4 [7,7-dimethyl-9-(4-(naphthalen-2-yl)phenyl)-5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 1f



[0092]

[0093]

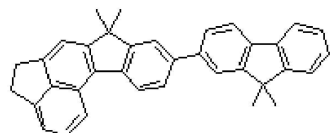
250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 중간체4-5 (25 mmol, 10.6g), 나프틸-2-보론산 (25 mmol, 4.30g), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.75 mmol, 0.86g), K_2CO_3 (50 mmol, 6.93g)를 넣고 75 mL 테트라하이드로퓨란과 25 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO_4 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 4를 노란색 고체로 8.63g 을 얻었다. (수율 : 73%)

[0094]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 8.11 (d, 1H), 8.03-8.00 (m, 2H), 7.96 (d, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.72-7.66 (m, 2H), 7.59-7.52 (m, 3H), 7.45 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.21 (s, 4H), 7.08 (s, 1H), 3.48-3.42 (m, 4H), 1.84 (s, 6H).

[0095]

제조예 2 : 화학식 2의 그룹에 속하는 하기의 10번 화합물의 제조

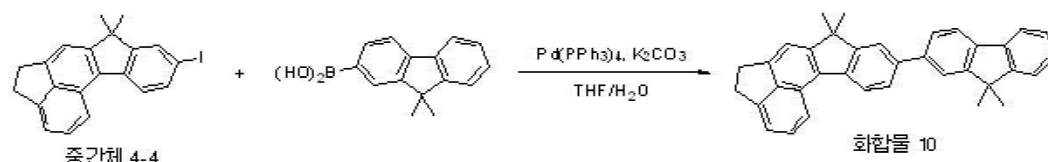


[0096]

[0097]

1. [9-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-7,7-dimethyl-5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 2

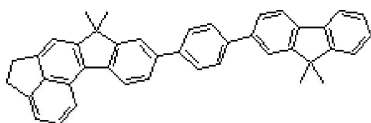


[0098]

[0099] 250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 앞서 설명한 중간체4-4 (25 mmol, 9.9g), 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-보론산 (25 mmol, 5.95g), Pd(PPh₃)₄ (0.75 mmol, 0.86g), K₂CO₃ (50 mmol, 6.93g)를 넣고 75 mL 테트라하이드로퓨란과 25 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 8시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO₄를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물10을 미색 고체로 8.10g 을 얻었다. (수율 : 70%)

[0100] ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 8.12 (d, 1H), 7.97 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.44-7.23 (m, 5H), 7.05 (s, 1H), 3.46-3.40 (m, 4H), 1.83 (s, 6H), 1.75 (s, 6H).

[0101] **제조예 3** : 화학식 2의 그룹에 속하는 하기의 15번 화합물의 제조



[0102]

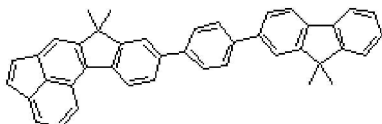
[0103] 1. [9-(4-(9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl)phenyl)-7,7-dimethyl-5,7-dihydro-4H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 3

[0104] 250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 앞서 설명한 중간체4-5 (25 mmol, 10.6g), 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-보론산 (25 mmol, 5.95g), Pd(PPh₃)₄ (0.75 mmol, 0.86g), K₂CO₃ (50 mmol, 6.93g)를 넣고 75 mL 테트라하이드로퓨란과 25 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 8시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO₄를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 15를 노란색 고체로 9.16g 을 얻었다. (수율 : 68%)

[0105] ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 8.13 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.86 (dt, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 3.45-3.38 (m, 6H), 7.32 (d, 1H), 7.29 (t, 1H), 7.26(d, 1H), 3.46-3.40 (m, 4H), 1.80 (s, 6H), 1.76 (s, 6H).

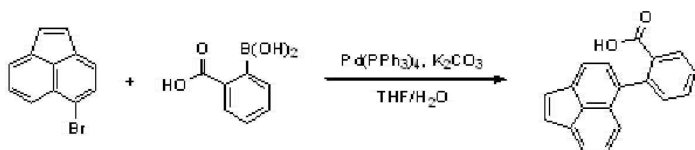
[0106] **제조예 4** : 화학식 2의 그룹에 속하는 하기의 31번 화합물의 제조



[0107]

[0108] 1. 중간체 31-1 [2-(acenaphthylen-5-yl)benzoic acid]의 합성

반응식 4a



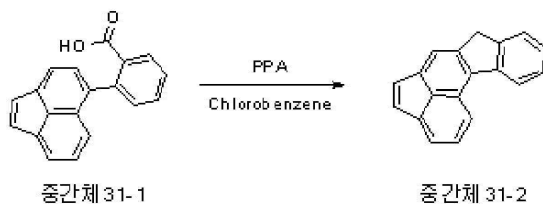
[0109] 중간체 31-1

[0110] 1000 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 5-브로모아세나프틸렌 (100 mmol, 23.1g), 2-브로모벤조산 (100 mmol,

16.6g), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.0 mmol, 3.45g), K_2CO_3 (200 mmol, 27.7g)를 넣고 300 mL 테트라하이드로퓨란과 100 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 12시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO_4 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 얻어진 반응생성물을 에탄올을 이용하여 재결정하여 중간체 31-1을 흰색 고체로 20.4g 을 얻었다. (수율 : 753%)

[0111] 2. 중간체 31-2 [7H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 4b



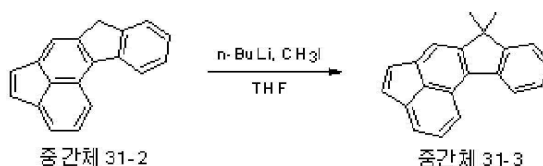
[0112]

[0113] 500 mL 2 구 둥근바닥 플라스크에 중간체 31-1 (50.0 mmol, 13.6g), 클로로벤젠 250 mL와 PPA 25 mL를 넣고 상온에서 12시간 교반한다. 반응혼합물에 물 100 mL를 가한 후 10분 동안 교반한 후 유기층과 물층을 분리한다. 노르말헥산으로 추출한 후에 MgSO_4 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거하고 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물(crude product)을 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 31-2를 미색 고체로 8.29g 을 얻었다. (수율 : 69%)

[0114]

[0115] 3. 중간체 31-3 [7,7-dimethyl-7H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 4c



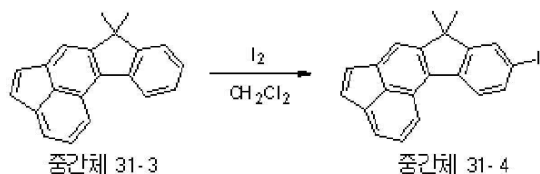
[0116]

[0117] 250 mL 2 구 둥근바닥 플라스크에 중간체 31-2 (25.0 mmol, 6.01g)를 넣고 용매인 THF 125 mL를 가하여 녹인다. 반응 온도를 -78 °C로 낮추고 여기에 2.5 M 농도의 n-BuLi (25.0 mmol, 10 mL)를 가한 후 상온에서 1시간 더 교반한다. 반응혼합물을 다시 -78 °C로 낮추고 여기에 아이오도메탄 (62.5 mmol, 8.87g)을 가한 후 다시 상온에서 3시간 더 교반한다. 반응이 종결된 후 20 mL의 물을 가한 후 디에틸에테르로 추출하였다. 얻어진 추출액을 MgSO_4 로 건조시킨 후 감압 건조하여 용매를 제거하여 조생성물(crude product)을 얻고, 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 31-3을 미색 고체로 4.83g 을 얻었다. (수율 : 72%)

[0118]

[0119] 4. 중간체 31-4 [9-iodo-7,7-dimethyl-7H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 4d



[0120]

[0121]

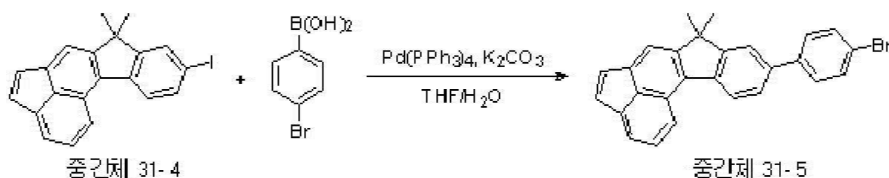
250 mL 2 구 둥근바닥 플라스크에 중간체 31-3 (25.0 mmol, 6.71g)과 I_2 (25 mmol, 6.35g)을 넣고 용매인 디클로로메탄 125 mL를 가하여 녹인 다음 반응혼합물을 상온에서 5시간 교반한다. 반응이 종결되면 디클로로메탄으로 추출한다. 얻어진 추출액을 MgSO_4 로 건조시킨 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물 (crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 31-4을 미색 고체로 4.89g 을 얻었다. (수율 : 77%)

[0122]

[0123]

5. 중간체 31-5 [9-(4-bromophenyl)-7,7-dimethyl-7H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 4e



[0124]

[0125]

250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 중간체 31-4 (25 mmol, 9.86g), 4-브로모페닐보론산 (25 mmol, 5.02g), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.75 mmol, 0.86g), K_2CO_3 (50 mmol, 6.93g)를 넣고 75 mL 테트라하이드로퓨란과 25 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO_4 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물 (crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 중간체 31-5를 노란색 고체로 7.30g 을 얻었다. (수율 : 69%)

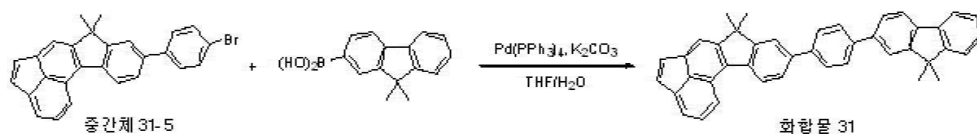
[0126]

[0127]

6. 화합물 31

[9-(4-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)phenyl]-7,7-dimethyl-7H-indeno[1,7-bc]fluorene]의 합성

반응식 4f



[0128]

[0129]

250 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 중간체 31-5 (25 mmol, 10.6g), 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-보론산 (25 mmol, 5.95g), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.75 mmol, 0.86g), K_2CO_3 (50 mmol, 6.93g)를 넣고 75 mL 테트라하이드로퓨란과 25 mL 물을 가하고 질소를 충전한 후 80 °C에서 8시간 동안 교반한다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 상온으로 식히고 디클로로메탄으로 추출한 후에 MgSO_4 를 이용하여 유기용매층의 수분을 제거한 후 감압 건조하여 용매를 제거한다. 이렇게 얻어진 조생성물 (crude product)을 에틸아세테이트와 노르말헥산을 이용하여 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 31을 노란색 고체로 8.72g 을 얻었다. (수율 : 65%)

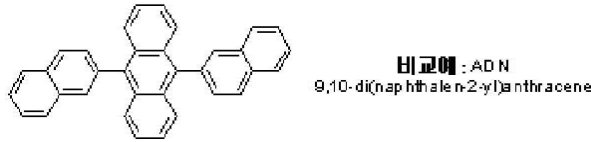
[0130]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ 8.17 (d, 1H), 7.92-9.85 (m, 3H), 7.81 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.47 (t, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.29 (t, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 3.47-3.39 (m, 4H), 1.79 (s, 6H), 1.75 (s, 6H).

[0131] **실험예**

[0132] 본 발명의 화합물 4, 10, 15, 31과 비교를 위해 발광층으로 하기 화학식 3의 "ADN"을 사용한 유기전계발광소자의 물성을 측정하여 비교하였다.

화학식 3



[0133]

[0134] 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센 (ADN)을 발광층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 600Å 두께의 정공주입층 (정공주입층 물질: 4,4'4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (2-TNATA)), 300Å 두께의 정공수송층 (정공수송층 물질: N⁴,N^{4'}-디(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐비페닐-4,4'-디아민 (NPB)), 450Å 두께의 BD-052X(Idemitsu사)가 7% 도핑된 발광층(이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 비교물질인 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN)을 사용하였다), 250Å 두께의 전자수송층 (전자수송층 물질: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)), 10Å 두께의 전자주입층(전자주입층 물질: LiF)및 1500Å 두께의 알루미늄 음극을 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0135] 상기 유기전계발광소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 6.69 V에서 전류밀도 14.11 mA/cm², 색좌표는 (0.151, 0.152)이고 발광 효율은 6.09 cd/A이었다.

[0136] **실험예 1**(본 발명의 화합물 4를 발광층으로 사용한 유기전계발광소자의 물성 측정)

[0137] 화합물 4를 발광층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0138] 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 600 Å 두께의 정공주입층 (정공주입층 물질: 4,4'4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (2-TNATA)), 300Å 정공수송층 (정공수송층 물질: N⁴,N^{4'}-디(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐비페닐-4,4'-디아민 (NPB)), 450 Å 두께의 BD-052X(Idemitsu사)가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 화합물 4를 사용하였다), 250Å두께의 전자수송층 (전자수송층 물질: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)), 10 Å두께의 전자주입층

[0139] (전자주입층 물질: LiF) 및 1500 Å두께의 알루미늄 음극을 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0140] 상기 유기전계발광소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 6.15 V에서 전류밀도 14.43 mA/cm², 색좌표는 (0.149, 0.153)이고 발광 효율은 7.12 cd/A이었다.

[0141] **실험예 2**(본 발명의 화합물 10을 발광층으로 사용한 유기전계발광소자의 물성 측정)

[0142] 화합물 10을 발광층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0143] 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 600Å 두께의 정공주입층 (정공주입층 물질: 4,4'4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (2-TNATA)), 300Å 두께의 정공수송층 (정공수송층 물질: N⁴,N^{4'}-디(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐비페닐-4,4'-디아민 (NPB)), 450Å 두께의 BD-052X(Idemitsu사)가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 화합물 10을 사용하였다), 250Å 두께의 전자수송층 (전자수송층 물질: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)), 10Å 두께의 전자주입층 (전자주입층 물질: LiF)

및 1500Å 두께의 알루미늄 음극을 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0144] 상기 유기전계발광소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 6.32 V에서 전류밀도 14.02 mA/cm², 색좌표는 (0.151, 0.152)이고 발광 효율은 6.68 cd/A이었다.

[0145] **실험예 3**(본 발명의 화합물 15를 발광층으로 사용한 유기전계발광소자의 물성 측정)

[0146] 화합물 15를 발광층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0147] 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 600Å 두께의 정공주입층 (정공주입층 물질: 4,4'4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (2-TNATA)), 300Å 두께의 정공수송층 (정공수송층 물질: N⁴,N^{4'}-디(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐비페닐-4,4'-디아민 (NPB)), 450Å 두께의 BD-052X(Idemitsu사)가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 화합물 15를 사용하였다), 250Å 두께의 전자수송층 (전자수송층 물질: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)), 10Å 두께의 전자주입층 (전자주입층 물질: LiF) 및 1500Å 두께의 알루미늄 음극을 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0148] 상기 유기전계발광소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 5.96 V에서 전류밀도 14.68 mA/cm², 색좌표는 (0.150, 0.152)이고 발광 효율은 6.54cd/A이었다.

[0149] **실험예 4**(본 발명의 화합물 31를 발광층으로 사용한 유기전계발광소자의 물성 측정)

[0150] 화합물 31를 발광층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0151] 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 600Å 두께의 정공주입층 (정공주입층 물질: 4,4'4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민 (2-TNATA)), 300Å 두께의 정공수송층 (정공수송층 물질: N⁴,N^{4'}-디(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐비페닐-4,4'-디아민 (NPB)), 450Å 두께의 BD-052X(Idemitsu사)가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 화합물 31을 사용하였다), 250Å 두께의 전자수송층 (전자수송층 물질: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)), 10Å 두께의 전자주입층 (전자주입층 물질: LiF) 및 1500Å 두께의 알루미늄 음극을 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0152] 상기 유기전계발광소자의 색좌표, 휘도, 발광효율 등의 특성을 조사한 결과, 직류 전압 6.05 V에서 전류밀도 14.25 mA/cm², 색좌표는 (0.149, 0.151)이고 발광 효율은 7.44 cd/A이었다.

[0153] 이하, AND을 발광층 물질로 사용한 유기전계발광소자와, 실험예 1 내지 4의 유기전계발광소자의 물성을 표로 정리하면 다음의 표 1과 같다.

표 1

[0154]

@ 1000 nit	Voltage (V)	Current Density (mA/cm ²)	Efficiency (cd/A)	CIE (x, y)
대조구 1	6.69	14.11	6.09	(0.151, 0.152)
실험예 1	6.15	14.43	7.12	(0.149, 0.153)
실험예 2	6.32	15.02	6.68	(0.151, 0.152)
실험예 3	5.96	14.68	6.54	(0.150, 0.152)
실험예 4	6.05	14.25	7.44	(0.149, 0.151)

[0155] 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 실험예 1 내지 4의 유기전계발광소자는 ADN을 발광층 물질로 사용한 유기전계발광소자와 비교할 때 실질적으로 동일한 색좌표를 나타내면서 구동전압과 전류밀도, 발광효율이 임계적 의의

를 가지고 향상된 것을 알 수 있다.

[0156] 위 결과들을 통해 본 발명의 화합물들은 우수한 전기적 특성과 발광 특성을 갖고 있어 청색, 녹색, 적색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 호스트 물질로 유기전계발광소자에 사용될 경우 구동전압과 전류밀도, 발광효율 등 물리적 특성 개선을 바탕으로 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명을 기대할 수 있다. 한편, 본 발명의 화합물들을 유기전계발광소자의 다른 유기물층에 사용된다면 동일한 효과를 얻을 수 있는 것은 자명하다.

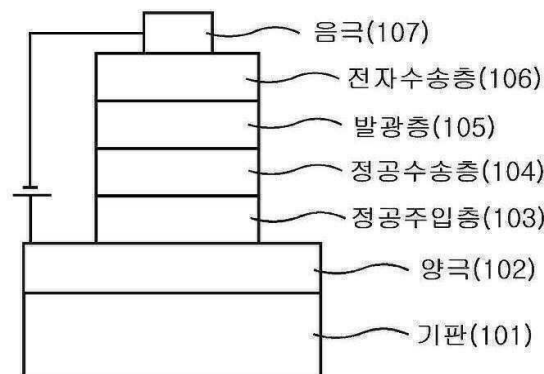
[0157] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

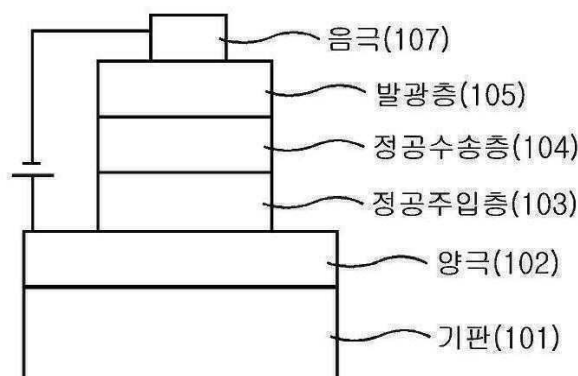
[0158] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전자소자의 예를 도시한 것이다.

도면

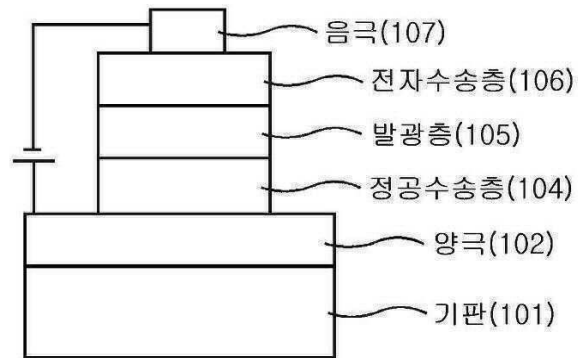
도면1



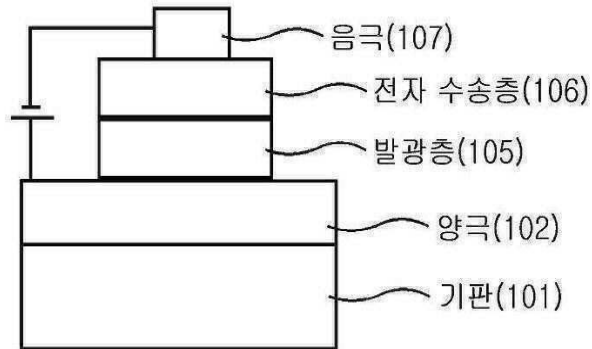
도면2



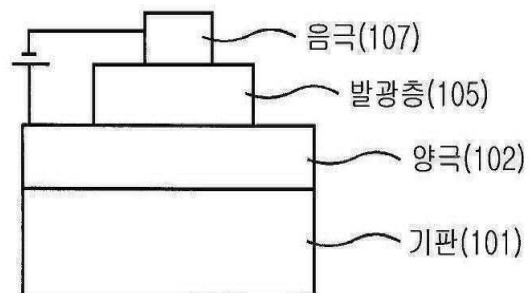
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	含有茚并芴的化合物和使用其的有机电子器件		
公开(公告)号	KR1020110057400A	公开(公告)日	2011-06-01
申请号	KR1020090113785	申请日	2009-11-24
申请(专利权)人(译)	德山高新金属制品有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	德山高新金属制品有限公司		
[标]发明人	CHOI DAE HYUK 최대혁 KIM DONG HA 김동하 PARK JUNG HWAN 박정환		
发明人	최대혁 김동하 박정환		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	H05B33/10 C07C13/62 C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0052 C07C2103/90 C07C2103/18 C07C13/00 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/26 C07C2603/42 C07C2603/50 C07C2603/90		
代理人(译)	KIM , EUN GU 宋海梅		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供基于茚并芴骨架的化合物，使用其的有机电子器件及其末端。

