



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0009977
(43) 공개일자 2018년01월30일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07C 15/27</i> (2006.01)
 <i>C07C 15/38</i> (2006.01) <i>C07C 211/54</i> (2006.01)
 <i>C07D 209/82</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01)
 <i>H01L 51/50</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09K 11/06</i> (2013.01)
 <i>C07C 15/27</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0091986
 (22) 출원일자 2016년07월20일
 심사청구일자 2016년07월20일</p> | <p>(71) 출원인
 성균관대학교산학협력단
 경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)</p> <p>(72) 발명자
 윤승수
 서울특별시 서초구 서초대로1길 34, 205동 604호 (방배동, 방배2차현대홈타운)
 김동영
 경기도 화성시 동탄순환대로21길 15, 1348동 1801호 (청계동, 동탄2신도시 신안인스빌)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 한선희</p> |
|--|--|

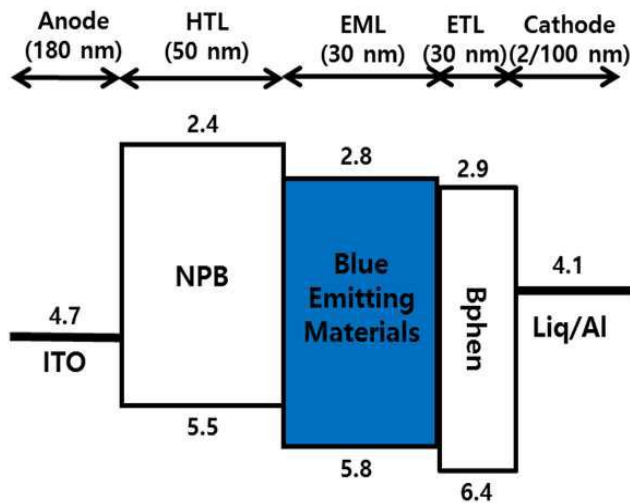
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 조성물에 관한 것이다. 본원에 따른 유기 발광 화합물은, 청색 발광층으로 쓰일 수 있는 향상된 색 순도와 고효율의 성능을 지닌 새로운 청색 발광 물질을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C07C 15/38 (2013.01)
- C07C 211/54 (2013.01)
- C07D 209/82 (2013.01)
- H01L 51/0059 (2013.01)
- H01L 51/0072 (2013.01)
- H01L 51/5012 (2013.01)
- C09K 2211/1011 (2013.01)
- C09K 2211/1014 (2013.01)
- C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

김세현

인천광역시 남동구 만수서로 55, 113동 402호 (만수동, 향촌휴먼시아아파트)

정수진

경기도 시흥시 옥구천서로373번길 7, 107동 501호 (정왕동, 신호아파트)

조석원

경기도 수원시 장안구 정조로1088번길 17-5, 204호 (송죽동, 덕산)

강지수

경상남도 김해시 계동로102번길 9, 205동 1405호 (대청동, 갑오마을주공2단지)

김다은

경기도 수원시 장안구 정자천로133번길 26, 554동 106호 (정자동, 백설마을 동양고속아파트)

김창민

전라남도 강진군 군동면 문화마을길 20-20

김영관

서울특별시 용산구 이촌로87길 14, 108동 706호 (이촌동, 강촌아파트)

이호원

서울특별시 마포구 독막로20길 43-4, 210호 (창전동, 홍익빌딩)

이송은

서울특별시 도봉구 시루봉로 71, 106동 308호 (방학동, 청구아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711026750
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	정보통신산업진흥원
연구사업명	대학ICT연구센터 육성지원사업
연구과제명	차세대 AMOLED 핵심원천기술연구 및 인력양성
기 여 율	1/1
주관기관	성균관대학교산학협력단
연구기간	2016.01.01 ~ 2016.12.31

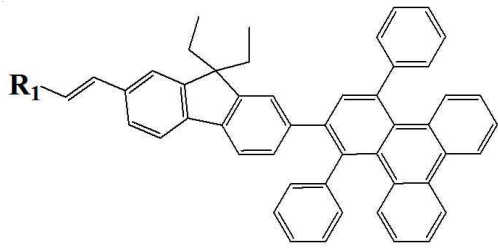
명세서

청구범위

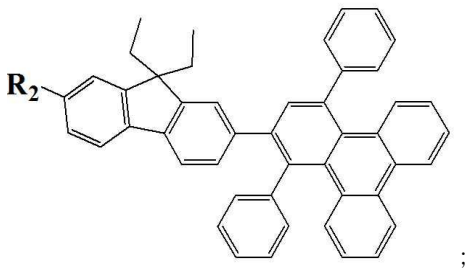
청구항 1

하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식들에서,

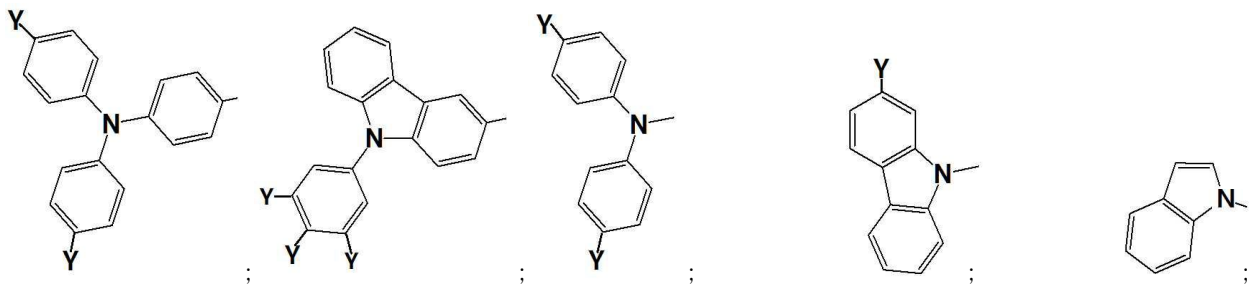
R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리, 아릴 아민, 및 아릴 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리임.

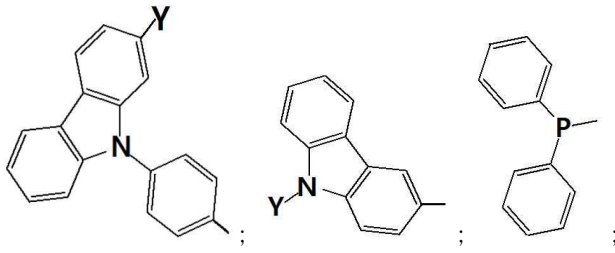
청구항 2

제 1 항에 있어서,

R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 하기 치환기군으로부터 선택되거나; 또는

하기 군에서 선택되는 치환기와 아릴렌기가 연결된 치환기인 것인, 유기 발광 화합물:

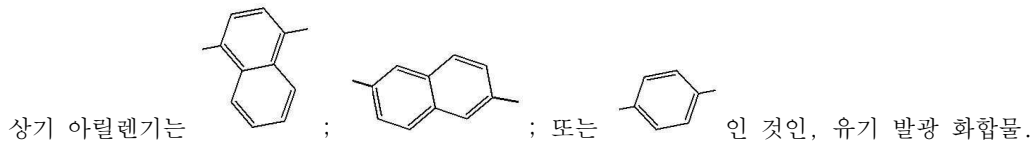




여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기, 또는 시안기임.

청구항 3

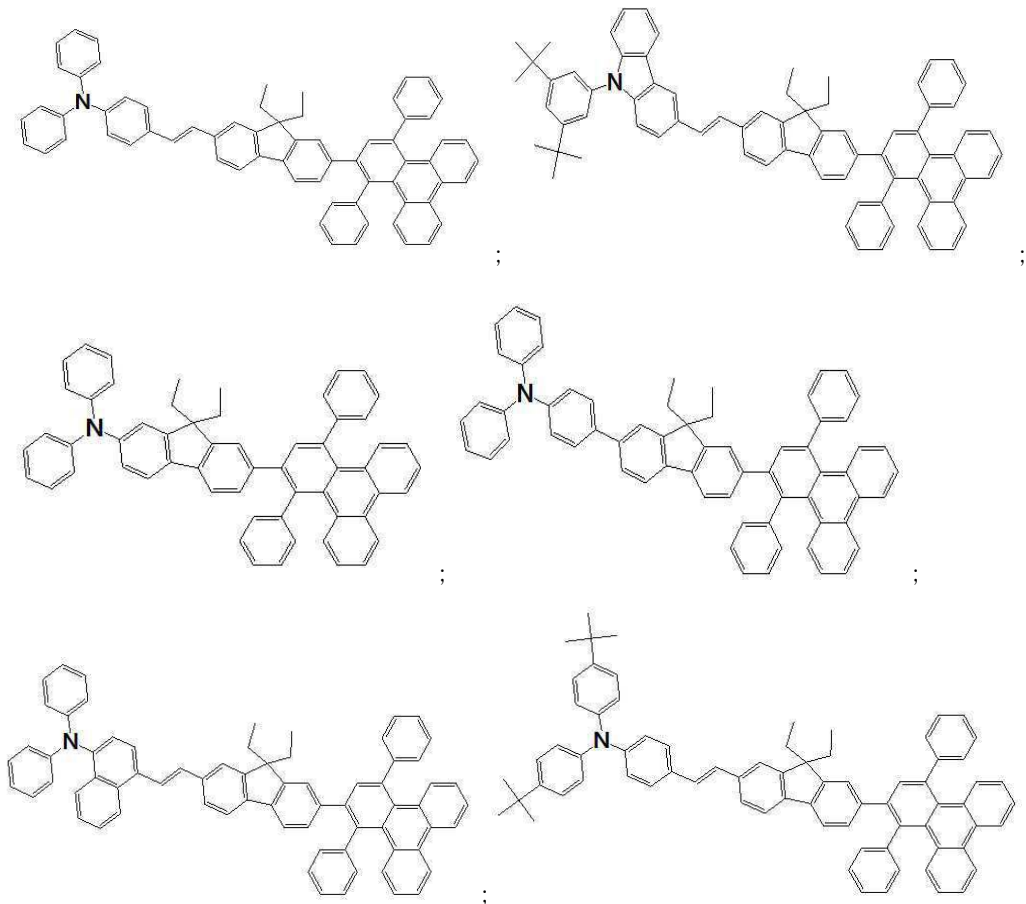
제 2 항에 있어서,

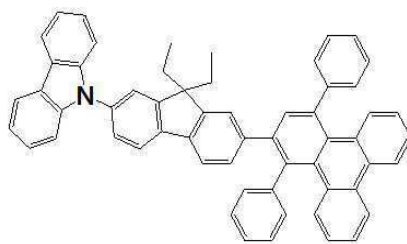
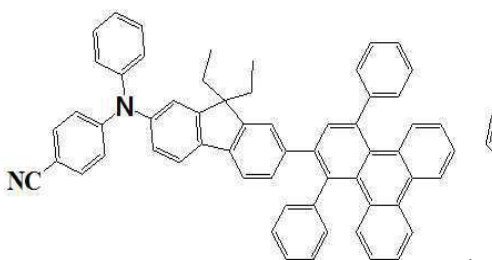
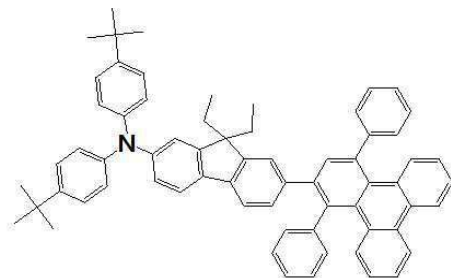
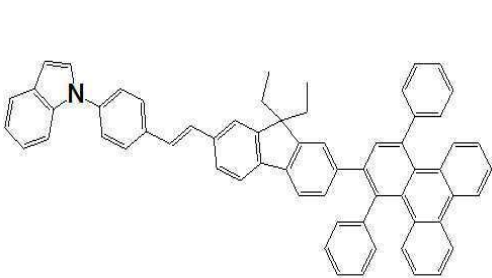
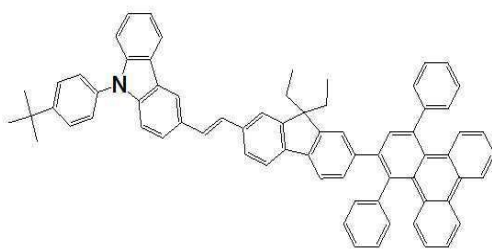
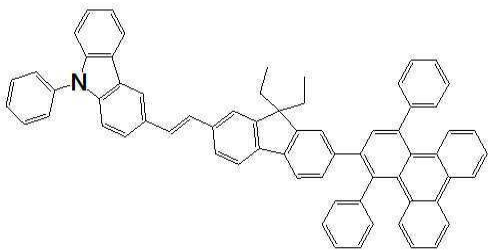
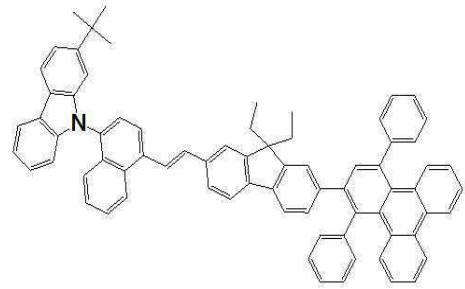
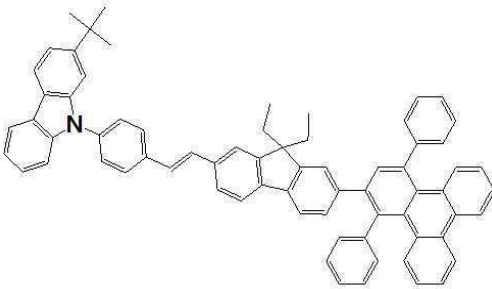
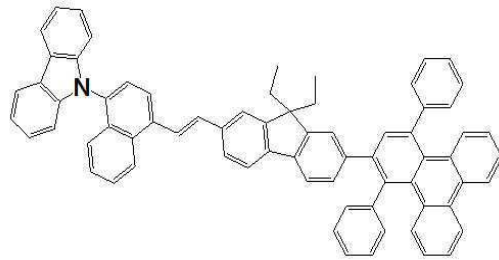
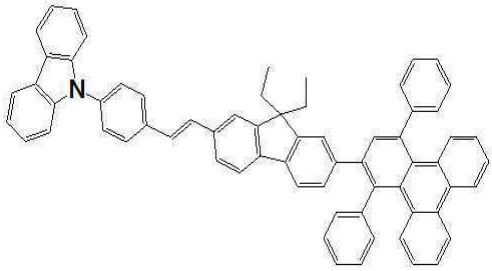
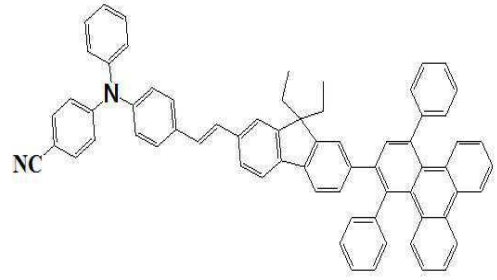
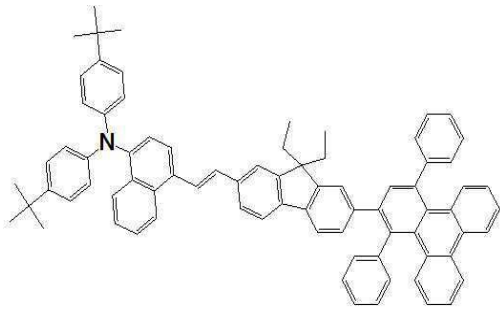


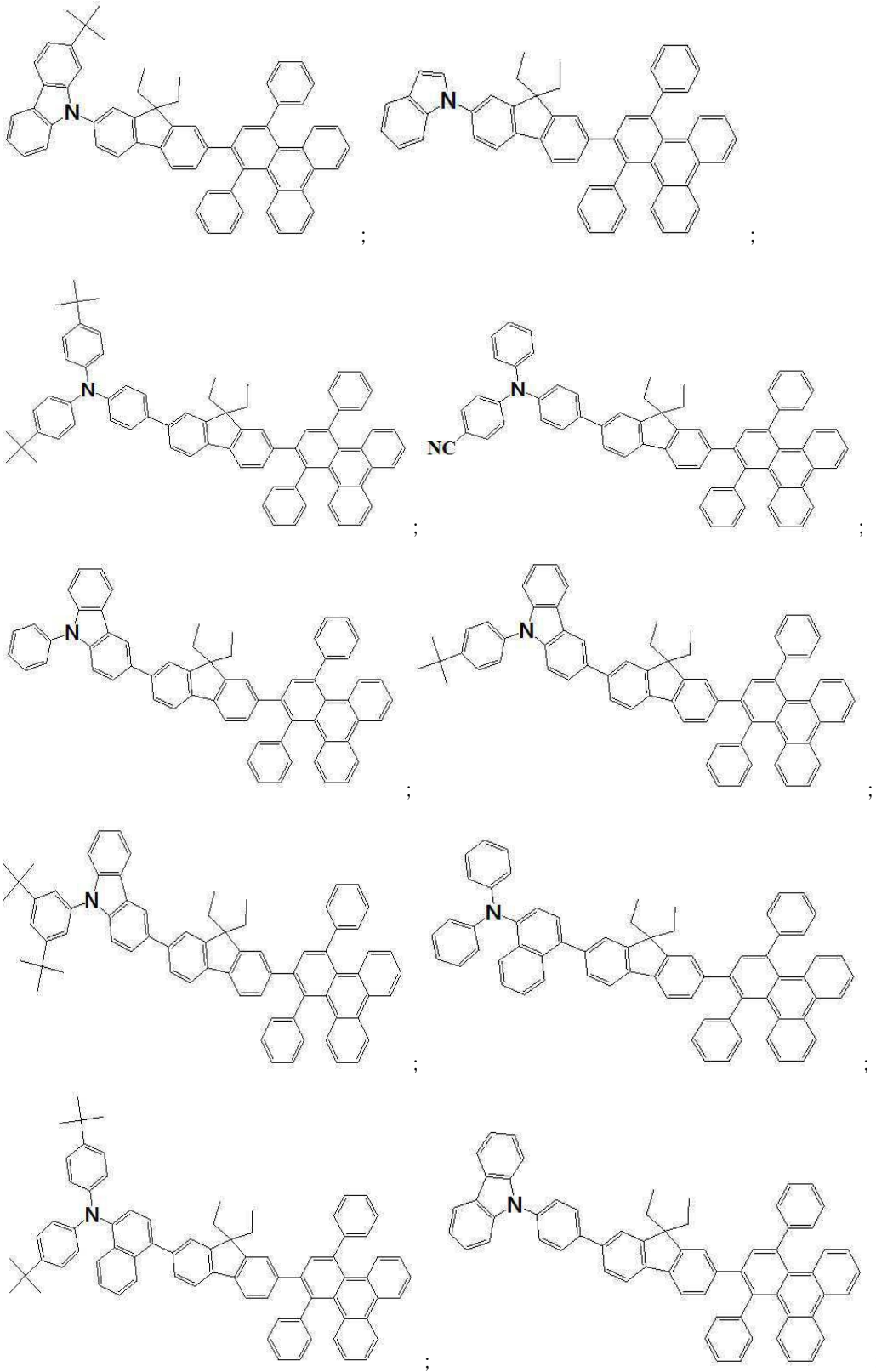
청구항 4

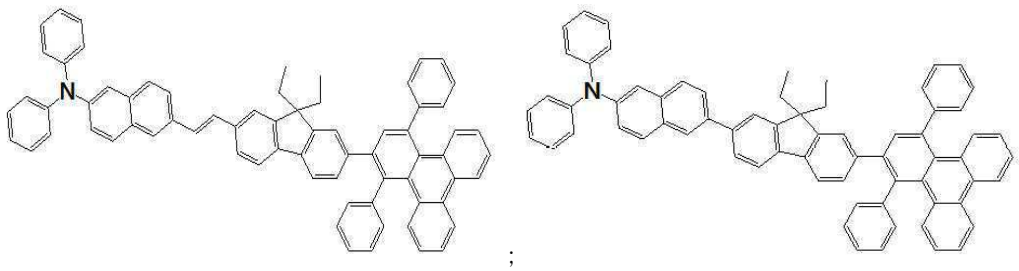
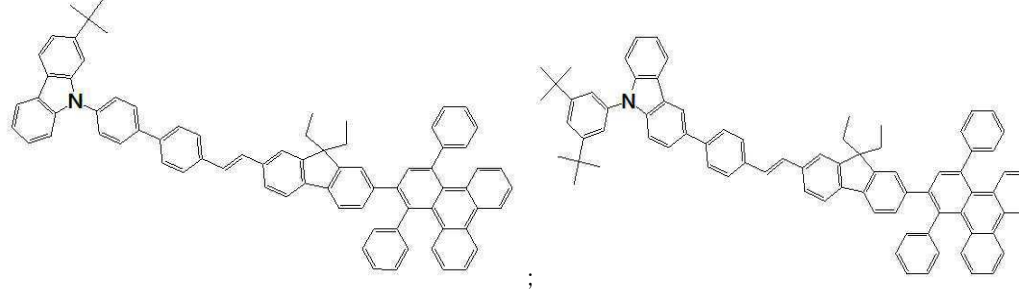
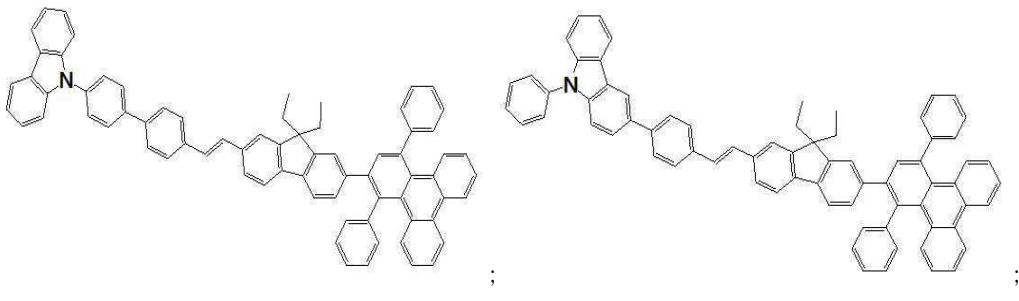
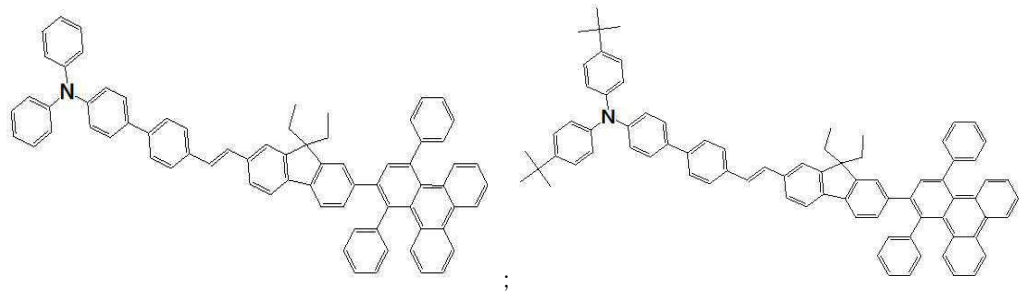
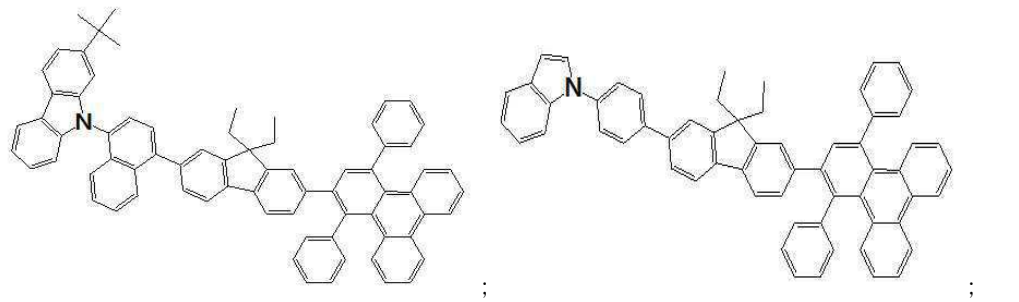
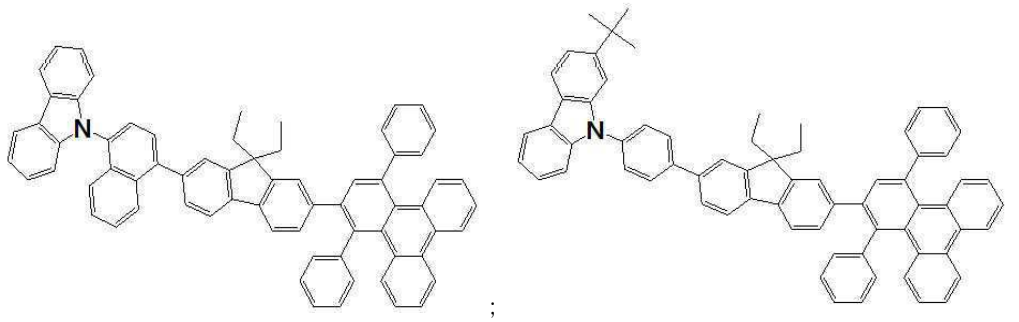
제 1 항에 있어서,

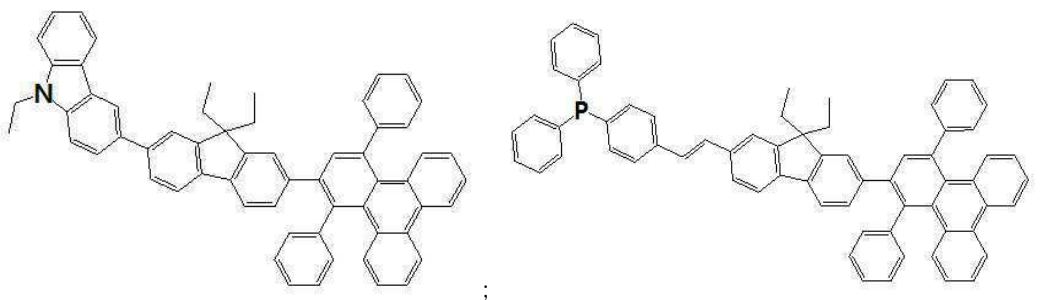
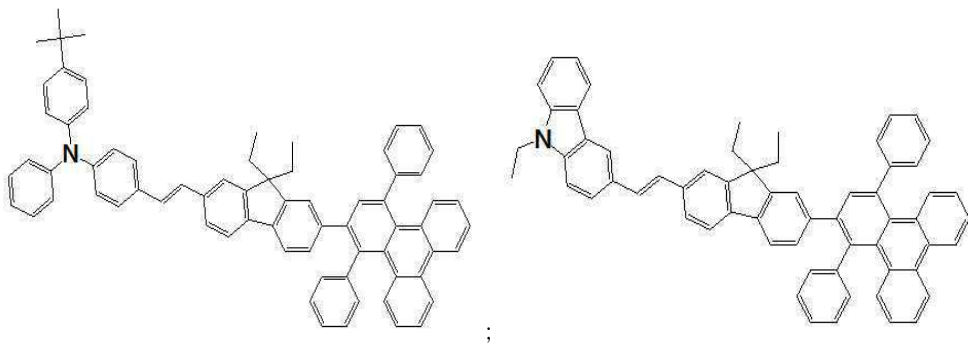
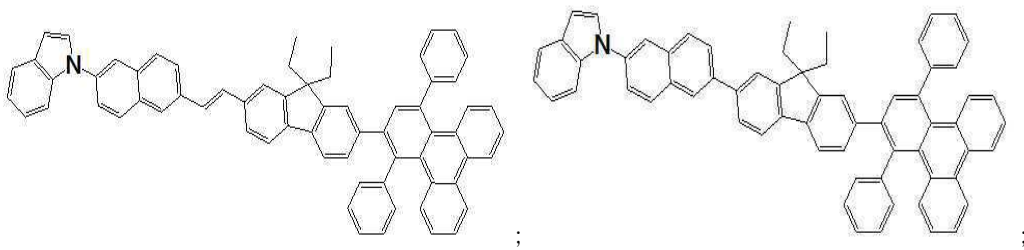
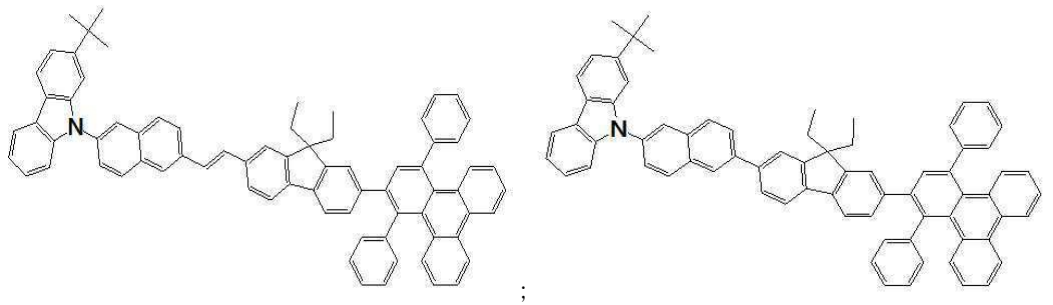
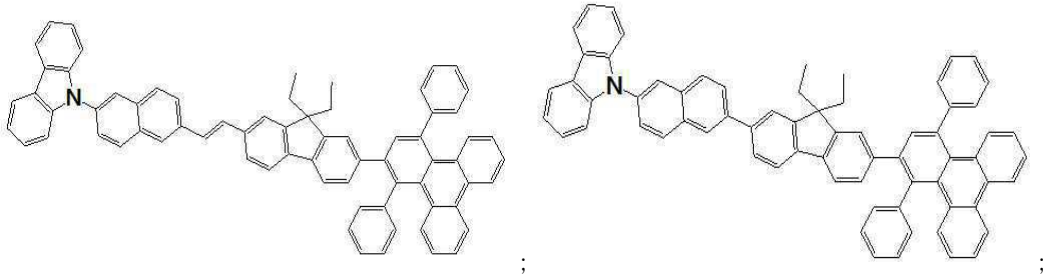
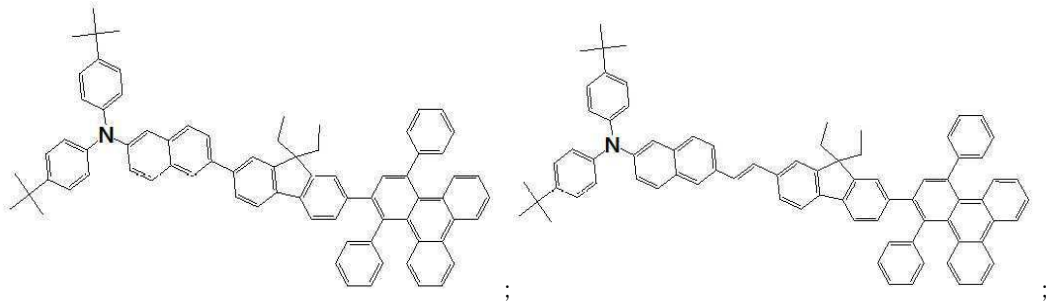
상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것인, 유기 발광 화합물:

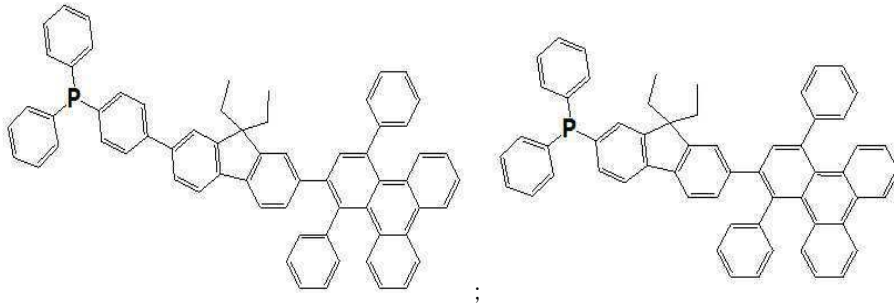










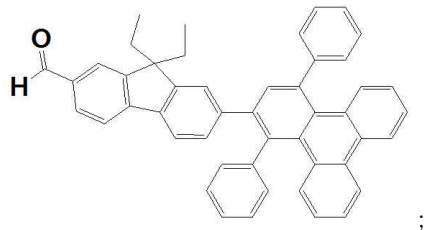


청구항 5

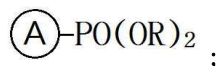
하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물과 반응시키거나, 또는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 6으로서 표시되는 화합물 중 어느 하나와 반응시키는 것을 포함하는,

제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

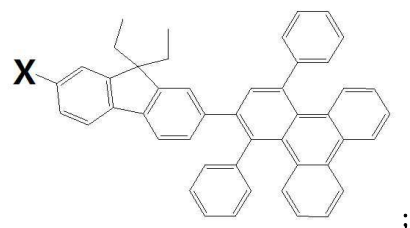
[화학식 3]



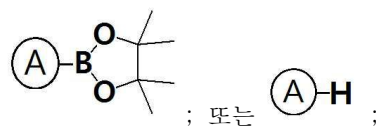
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 식에서,

A는 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리, 아릴 아민, 및 아릴 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이거나, 또는 이들의 조합에 의해 연결되거나 융합된 다환고리이고,

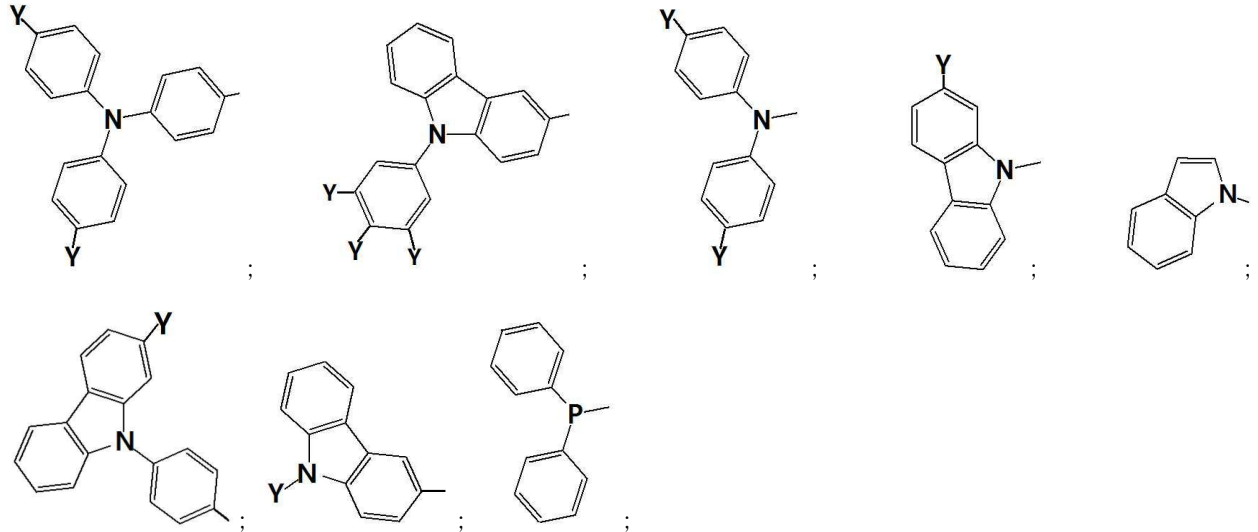
R은 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기이며,

X는 할로겐임.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

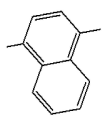
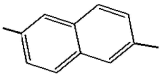

A는 하기 치환기군으로부터 선택되거나; 또는 하기 치환기군에서 선택되는 치환기와 아릴렌기가 연결된 치환기인 것인, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:



여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기, 또는 시안기임.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 아릴렌기는  ;  ; 또는  인 것인, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 상기 화학식 6으로서 표시되는 화합물과 반응시키는 경우 팔라듐-함유 촉매를 첨가하는 것인, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드, OLED(organic light-emitting diode)는 발광성 유기 화합물에 전류를 흘려주었을 때, 전계 발광 현상에 따라 스스로 빛을 내는 자체 발광형 물질을 이용한 소자를 말하는데, 결과적으로 유기 물질을 사용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 장치를 의미한다. 현재 사용되고 있는 기본적인 방식은 전하를 주입하는 층과 수송하는 층을 도입한 다층 구조의 소자를 제작하여 고효율을 갖는 동시에 안정성이 개선된 OLED 디스플레이를 제작하는 방식이며, 대부분 작은 화면의 제품들로서 휴대전화와 같은 전자 기기 등에 사용되고 있다. OLED를 이용하면 백 라이트(back light)를 이용하는 LCD(liquid crystal display)에 비해 아주 얇은 디스플레이를 제작할 수 있으며, 플렉서블(flexible) 디스플레이를 넘어서 웨어러블(wearable), 롤러블(rollable) 디스플레이까지에도 적용 가능하다는 장점이 존재한다. 무엇보다도 디스플레이의 기본이 되는 색을 효과적으로 나타내기 위해서는 높은 색 순도와 긴 수명, 높은 효율의 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색 계열의 물질이 요구된다. 그러나 적색, 녹색 발광 물질에 비해 청색 발광 재료는 넓은 에너지 밴드 갭(energy band gap)으로 인해 전공 및 전자 수송층과의 적절하지 못한 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 레벨을 지니고 있어 전하의 주입과 수송이 어렵기 때문에 결과적으로, 청색 발광 재료는 적색 및 녹색 발광 재료에 비해 낮은 효율과 수명을 보여준다. 이 문제를 해결하기 위해 호스트(host)-도판트(dopant) 시스템을 이용한 소자를 제작하여 적절한 전하의 균형을 유도하여 발광층에서 효과적으로 엑시톤이 형성될 수 있도록 한다. 이 때 사용되는 분자량이 작은 저분자 도판트 물질의 경우, 발광층 형성 시 증착 방식에 용이하다는 장점이 있다[한국 특허 출원번호: 10-2014-0121106]. 이렇게 저분자 유기발광 물질은 진공 증착법에 의해 박막의 형태로 소자를 제조하므로 효율 및 수명성능이 좋다는 장점이 있지만 발광재료의 분자량이 커질수록 도판트 물질 부위에 에너지 전달이 효율적으로 되지 않을 수 있으므로 적절한 분자량의 발광 재료가 요구된다. 추가로 호스트-도판트 시스템은 소자 제작이 복잡하고 비용이 많이 든다는 단점이 존재하기 때문에 발광층을 단일 물질로 하여 발광을 유도하는 방식도 연구도 진행되고 있다. 그러나 발광 재료로서 물질을 하나만 사용하는 경우, 분자간의 상호작용에 의해서 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색 순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생할 수 있다는 단점이 존재한다. 따라서 이 부분이 이루어지기 위해서는 분자간의 상호작용을 줄여 서로 같은 분자나 다른 분자간의 다이머(dimer)형성에 의한 효율 감소나 자기 소멸(self-quenching)을 막아야 한다. 또한 발광 모체와 부착되는 도입기 유도체들을 변화시켜 효과적인 전하의 주입 및 수송을 가능하게 하려는 노력이 계속되고 있는데, 그 중에서도 전자가 풍부한(electron-rich) 유도체들으로써 정공의 이동도를 높이고, 전자가 부족한(electron-deficient) 유도체들으로써 전자의 이동도를 높이려는 시도를 바탕으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형 박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동을 하지 않아야 한다. 이와 같이 유기 전계 발광 소자의 특성을 더욱 향상시키기 위한 보다 안정적이고 효율적인 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 특히, 대면적 디스플레이를 위해서는 고효율, 고수명의 안정적인 유기 발광 소자용 유기 화합물의 개발이 반드시 필요하다. 이와 관련하여 트리페닐렌과 관련한 이전의 연구들을 살펴보면, 도판트로서 트리페닐렌을 중심발광분자로 하고 2번, 7번 위치에 각각 전자 주개기(electron donating group, EDG)와 전자 흡인기(electron withdrawing group, EWG) 역할을 하는 아릴 아민, 헤테로아릴기 등을 동시에 도입하여 바이폴라 화합물을 제조함으로써 전하의 수송 정도를 조절하여 발광층에서의 전하의 균형을 개선하고, 이로 인한 엑시톤 재결합 증대를 통해 발광 효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 특성의 전반적인 향상을 기대하거나[한국 특허 등록번호: 10-1244599], 도판트로서 트리페닐렌의 1번, 4번 위치에 다양한 아릴 아민기를 도입하여 정공 수송능력 증대를 기대하기도 하였으며, 혹은, 동시에 2번, 3번 위치에 아릴 또는 헤테로아릴기를 연결함으로써 분자간 상호작용을 줄임과 동시에 EWG 역할도 부여하여 발광층에서의 전하 균형을 개선하려는 노력이 있었다. 이 외에도 트리페닐렌의 여러 위치에 아릴기 혹은 헤테로 아릴기를 도입하여 적색 및 녹색 인광성 발광 물질로 도핑된 소자를 위한 호스트 및 차단제로서의 역할도 기대하였다. 이 때, 장기간의 소자 수명을 나타낸다는 점을 이용하여 적색편이 현상을 감소시키고, 포화된 색

상을 갖는 소자를 제작가능 하게함과 동시에, 여러 가지 발색단을 함유하는 많은 유도체와 비교시 합성이 용이하고 보다 가용성이라는 점을 통해 정제가 쉽고, 용액 처리 공정 또는 잉크젯 프린팅 장치를 위한 호스트 물질로의 시도도 있었다. 그러나 적색 및 녹색 발광소자에 비해 상대적으로 청색 발광소자의 연구 필요성이 강조되고, 금속 원소 기반의 청색 인광 물질은 높은 가격 등의 여러 문제가 존재하기 때문에 형광을 이용한 청색 발광 물질의 연구가 필요하다. 하지만 호스트-도판트 시스템은 소자 제작의 단순화가 어렵고, 높은 공정 가격으로 인해 발광층을 단일 물질로 한 유기 발광 다이오드의 연구가 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

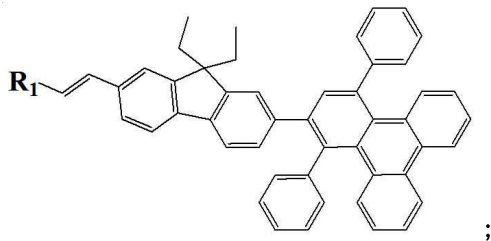
[0003] 본원은, 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 조성물을 제공하고자 한다.

[0004] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

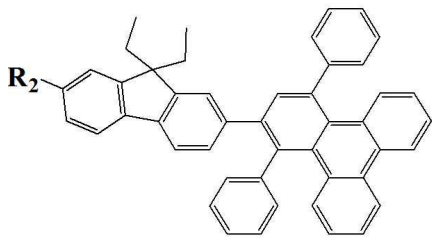
[0005] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0006] [화학식 1]



[0007] ;

[0008] [화학식 2]

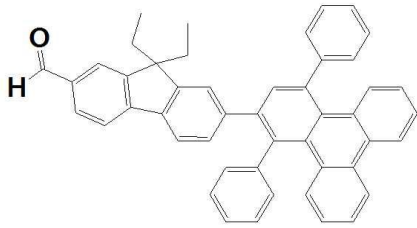


[0009] ;

[0010] 상기 화학식들에서, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리, 아릴 아민, 및 아릴 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리임.

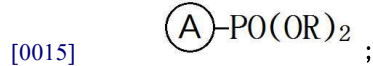
[0011] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물과 반응시키거나, 또는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 6으로서 표시되는 화합물 중 어느 하나와 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0012] [화학식 3]

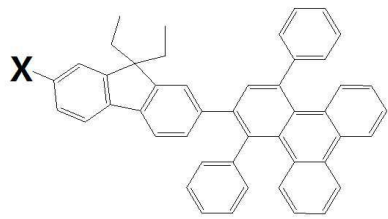


[0013] ;

[0014] [화학식 4]

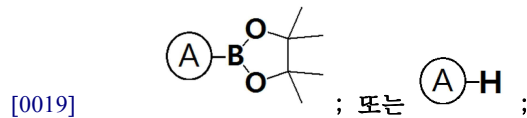


[0016] [화학식 5]



[0017] ;

[0018] [화학식 6]



[0020] 상기 식에서, A는 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리, 아릴 아민, 및 아릴 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이거나, 또는 이들의 조합에 의해 연결되거나 융합된 다환고리이고, R은 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기이며, X는 할로젠임.

[0021] 본원의 제 3 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0022] 본원의 제 4 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은, 청색 발광층으로 쓰일 수 있는 향상된 색 순도와 고효율의 성능을 지닌 새로운 청색 발광 물질을 제공한다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따른 유기 발광 화합물은 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자는 2-(9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일)-1,4-디페닐트리페닐렌 [2-(9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)-1,4-diphenyltriphenylene]을 모체로 하여 다양한 아릴 아민 유도체를 도입한 유기 화합물을 기초로 함으로써, 전자가 풍부한 아릴 아민 유도체가 에너지 간격을 조절하여 소자의 적절한 발광 파장을 유도한다. 또한, 부피가 큰 tert-부틸기를 아릴 아민 유도체에 도입하여 분자간 상호작용을 줄여 엑시머(excimer)의 형성이나 자기 소멸을 방지하여 색 순도와 효율의 증가를 기대할 수 있다. 또한, 단단한 트리페닐렌 유도체는 높은 유리 전이 온도(T_g)로 인해 높은 열 안정성의 특성을 지니고 있어 유기 전계 발광 소자의 안정성 증가를 기대할 수 있으며, 청색 발광 물질로서 알려진 플루오렌 계열을 도입함으로써 색 순도, 효율 등과 같은 성능의 개선을 기대할 수 있다. 따라서, 본 발명을 통한 유기 발광 화합물은 플렉서블, 롤러블 OLED 디스플레이 산업 발전에 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 대략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0031] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0034] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리는 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 고리를 포함하며, 하기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1 개 이상의 치환기를 가질 수 있다:
- [0035] <치환기군 G1>
- [0036] 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₅₀ 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₅₀ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₅₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 헤테로아릴기, 아민기, 카르복실기, 산 무수물, 에스테르기, 티오카르복실기, 디티오카르복실기, 술폰산기, 술폰산기, 술펜산기, 술폰닐기, 술폰닐기, 할로젠화 아실기, 카바모일기, 히드라지드기, 이미드기, 아미드기, 아미디노기, 이소시아노기, 시안산 에스테르기, 이소시아산 에스테르기, 티오시아산 에스테르기, 이소티오시아산 에스테르기, 포르밀기, 티오포르밀기, 아실기, 티올기, 아미노기, 이미노기, 히드라지노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 에테르기, 술폰피드기, 디술폰피드기, 시릴기, 게르밀기, 스타닐기, 호스피노기 및 보릴기.
- [0037] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리는, 예를 들어, 벤젠 고리를 들 수 있으며 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.
- [0038] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로 고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 5-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 5-원 방향족 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1 개 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 5-원 방향족 헤테로고리는 피롤 고리, 푸릴 고리, 티오펜 고리, 1H-포스포 고리, 옥사졸 고리, 이미다졸 고리, 이속자졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸, 티아트리아졸, 아자포스포 고리, 디아자포스포 고리, 옥사포스포 고리, 피라졸 고리, 트리아졸 고리, 테트라졸 고리 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 본원 명세서 전체에서, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리는, 예를 들어, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 헤테로 원소를 고리 원소로서 포함하는 6-원 방향족 헤테로고리로서 당업계에 공지된 모든 6-원 불포화 헤테로고리를 포함하며, 상기 <치환기군 G1>에서 선택되는 1 개 이상의 치환기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 6-원 방향족 헤테로고리는 피리딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 피리미딘, 포스포닌, 디포스

피닌, 아자포스피닌, 디포스피닌, 피리미딘, 아자디포스피닌, 디아자포스피닌 등 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬"은, 각각, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원 명세서 전체에서, 용어 "아릴"은, 아렌 (arene)의 하나 이상의 고리에 존재하는 수소 원자의 제거에 의해 형성되는 1 개의 작용기를 의미하며, C₆₋₆₀, C₆₋₄₀, C₆₋₂₀, 또는 C₆₋₁₄ 아릴기를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, 페닐, 비페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 나프틸(naphthyl), 안트릴(anthryl), 페난트릴(phenanthryl), 파이레닐(pyrenyl), 디벤조티오펜일(dibenzothiophenyl), 디벤조푸라닐(dibenzofuranyl), 스틸베닐(stilbenyl), 안트라세닐(anthracenyl), 페릴레닐(perylene) 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 아렌은 방향족 고리를 가지는 탄화수소기로서, 단일환 또는 복수환 탄화수소기를 포함하며, 상기 복수환 탄화수소기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하고 부가적인 고리로서 방향족 고리 또는 비방향족 고리를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원 명세서 전체에서, 용어 "접합"은 두 개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.

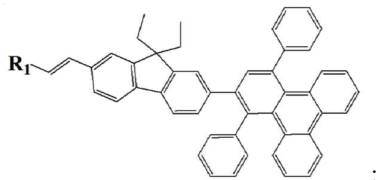
[0043] 본원 명세서 전체에서, 용어 "할로겐"은 염소, 브롬, 불소 또는 요오드를 의미한다.

[0044] 본원 명세서 전체에서, 용어 "다환고리"는 두 개 이상의 방향족 고리 또는 불포화 탄화수소 고리가 접합된 것 및/또는 연결된 것을 의미한다.

[0046] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

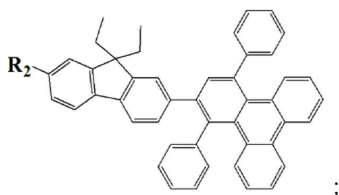
[0048] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0049] [화학식 1]



[0050]

[0051] [화학식 2]



[0052]

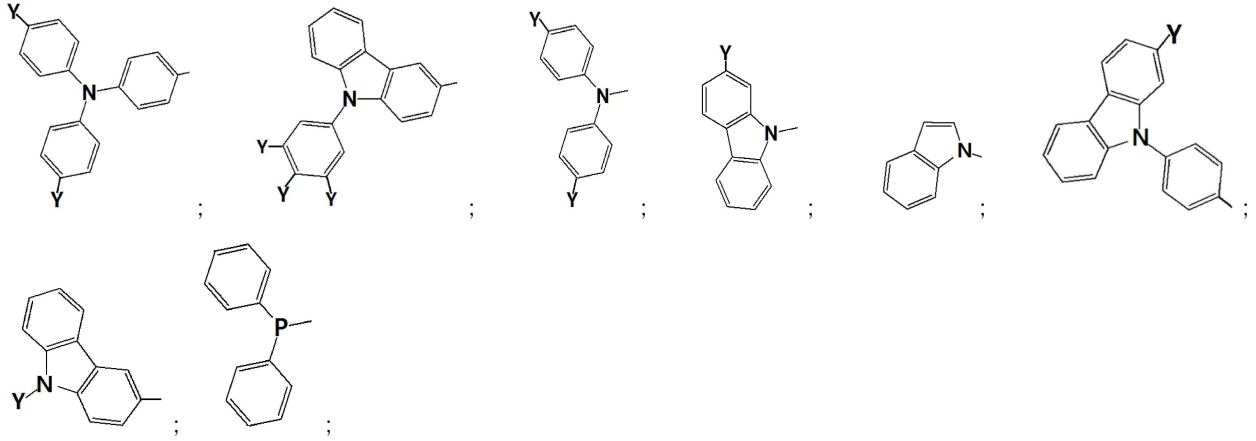
[0053] 상기 화학식들에서, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리, 아릴 아민, 및 아릴 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 상기 군에서 선택되는 두 개 이상의 고리가 연결되거나 융합된 다환고리임.

[0054] 본원의 일 구현예에 따른 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은, 청색 발광층으로 쓰일 수 있는 향상된 색순도와 고효율의 성능을 지닌 새로운 청색 발광 물질을 제공한다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 하기 치환기군으로부터 선택되거나; 또는 하기 군에

서 선택되는 치환기와 아릴렌기가 연결된 치환기인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

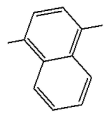
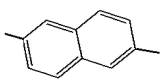

[0056]



[0057]

여기서, Y는 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기, 또는 시안기임.

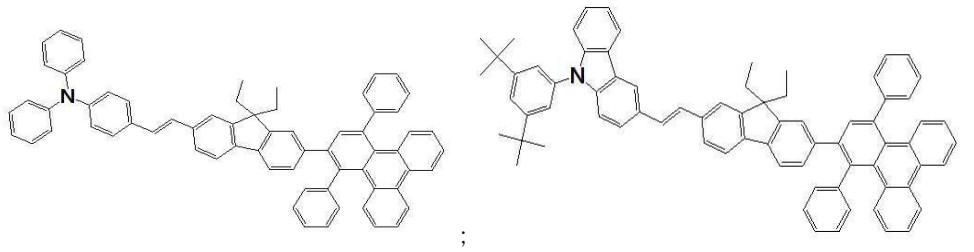
[0058]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 아릴렌기는  ;  ; 또는  인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

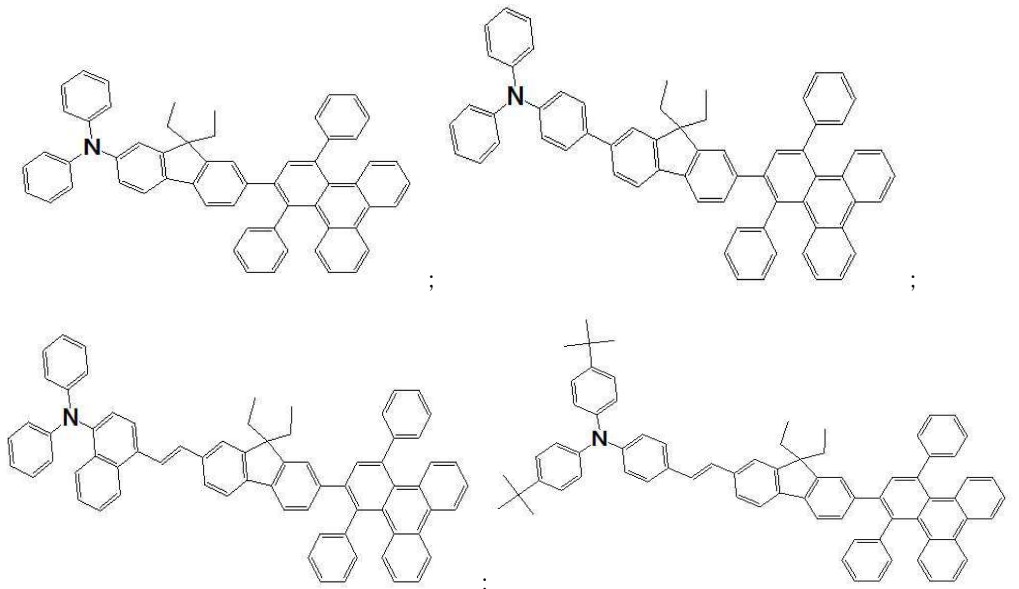
[0059]

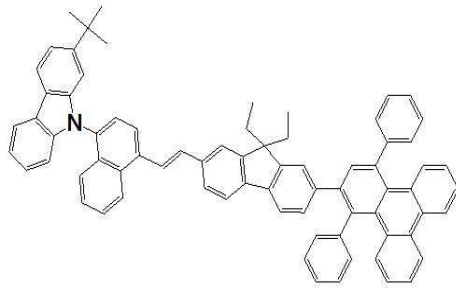
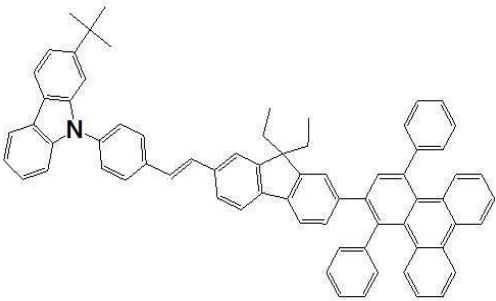
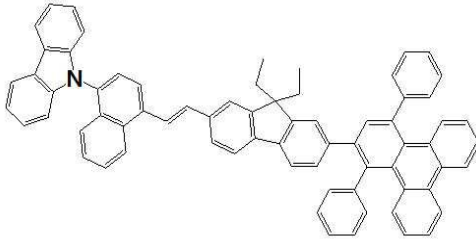
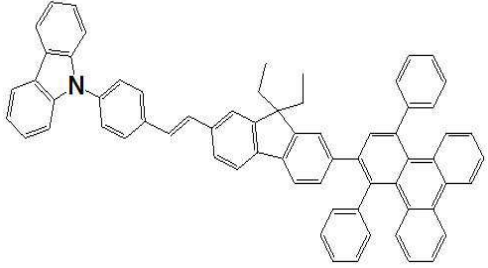
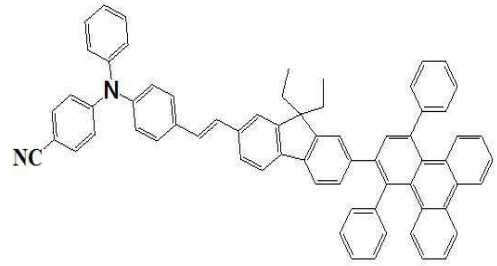
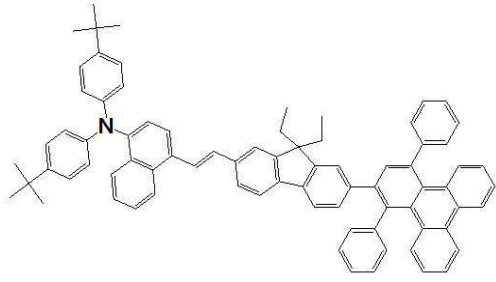
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0060]

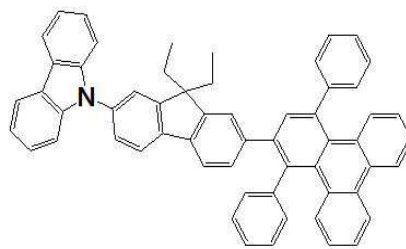
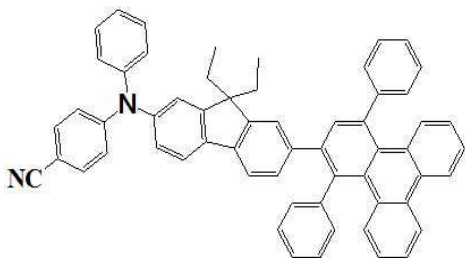
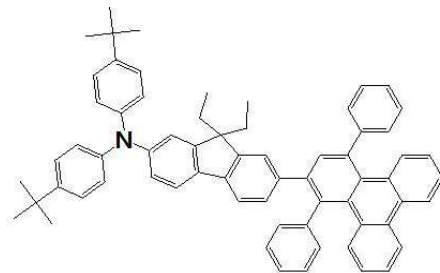
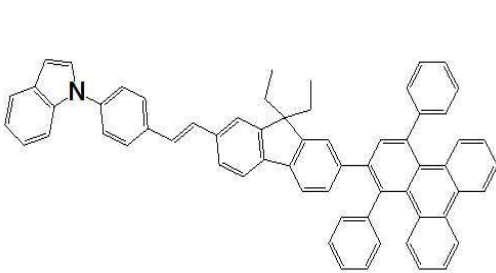
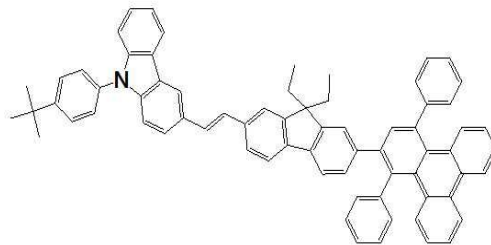
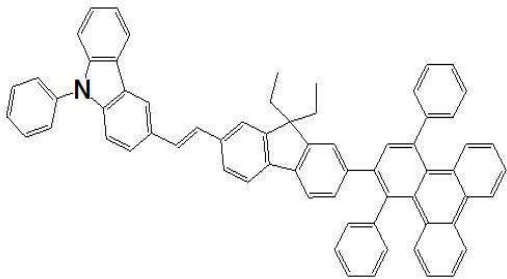


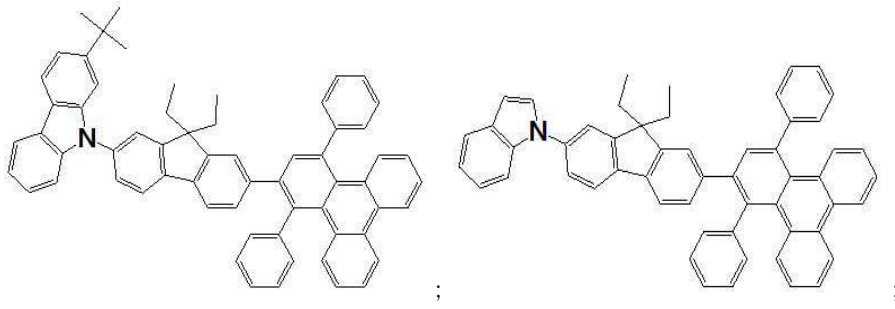
[0061]



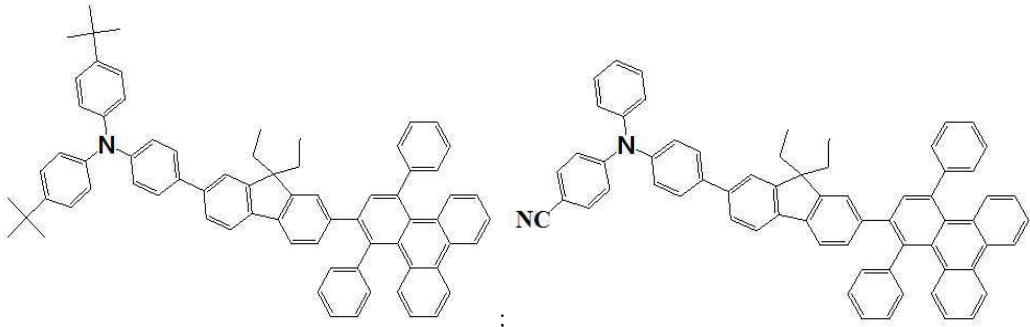


[0062]

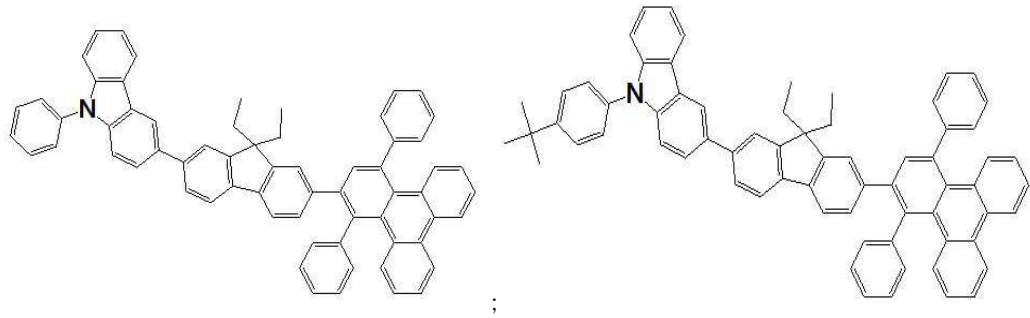




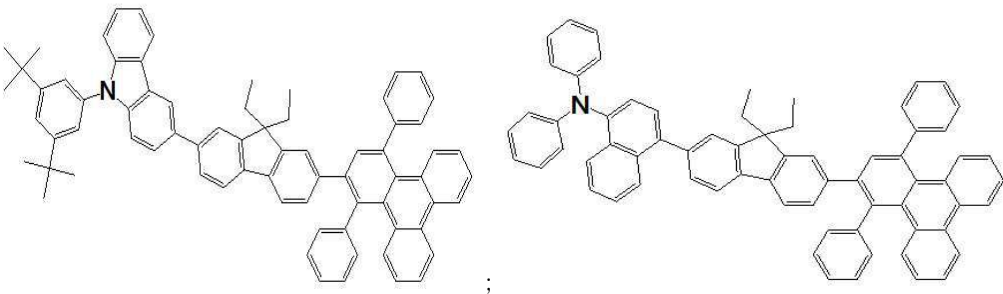
;



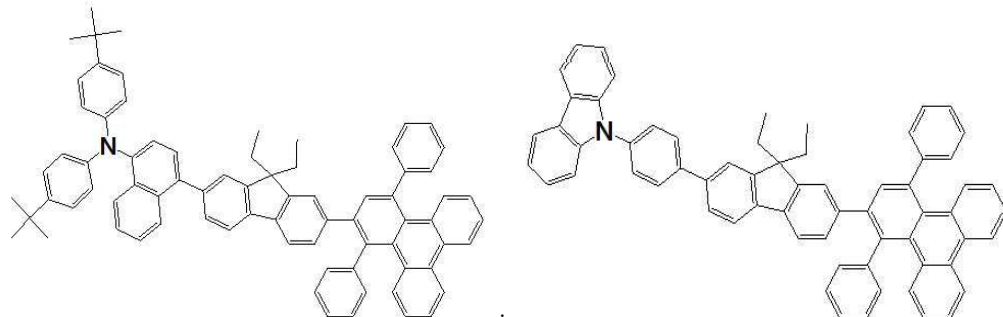
;



;

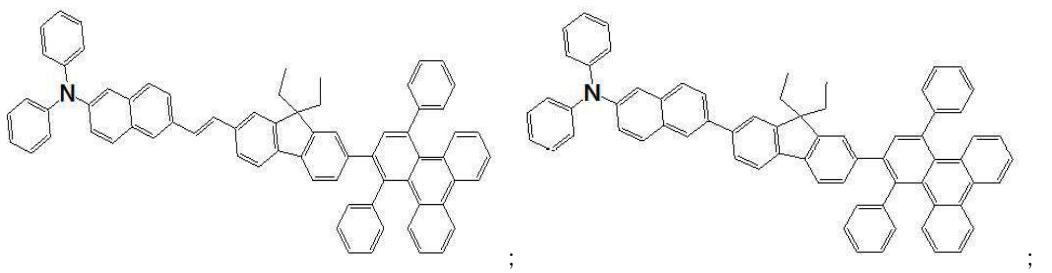
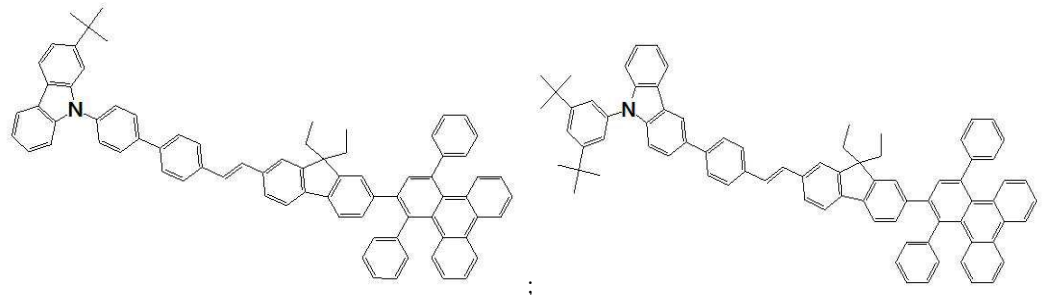
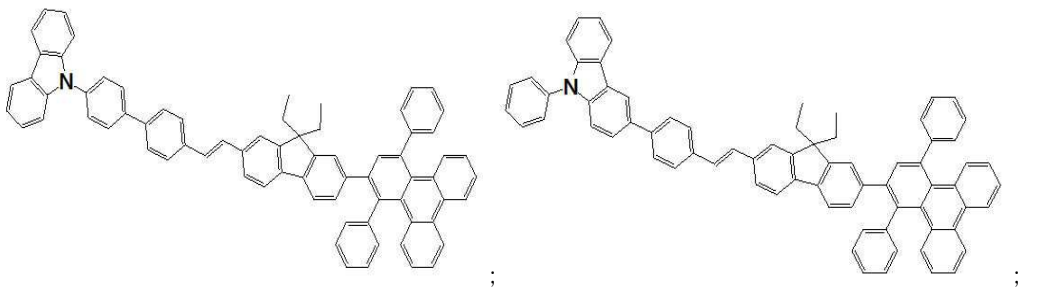
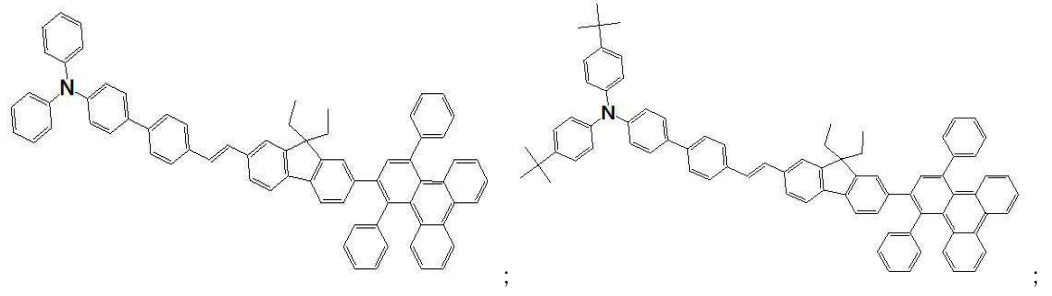
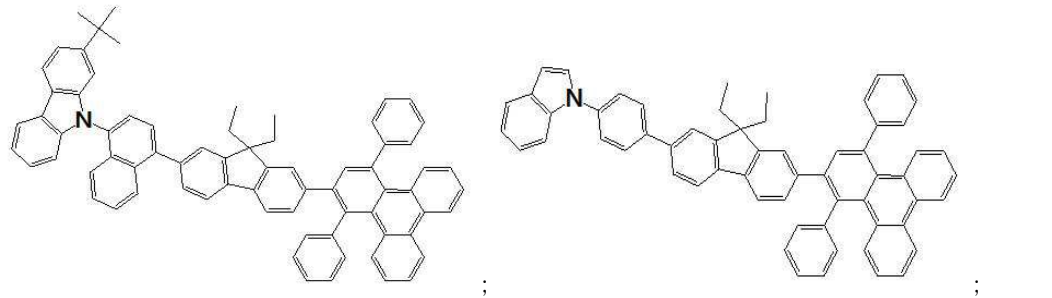
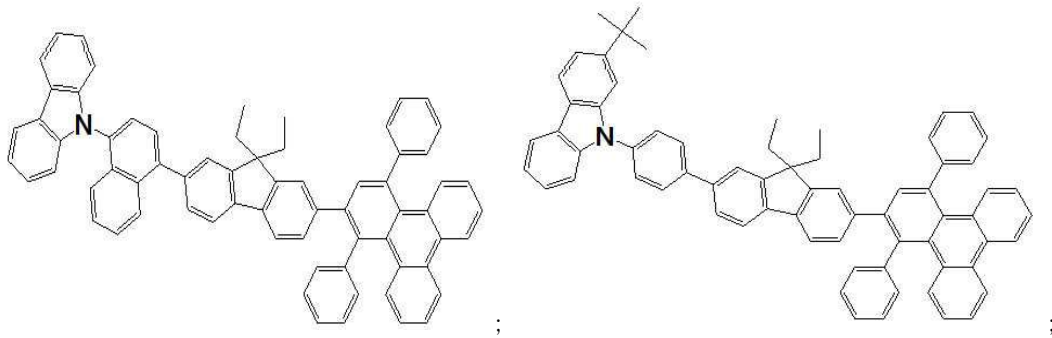


;



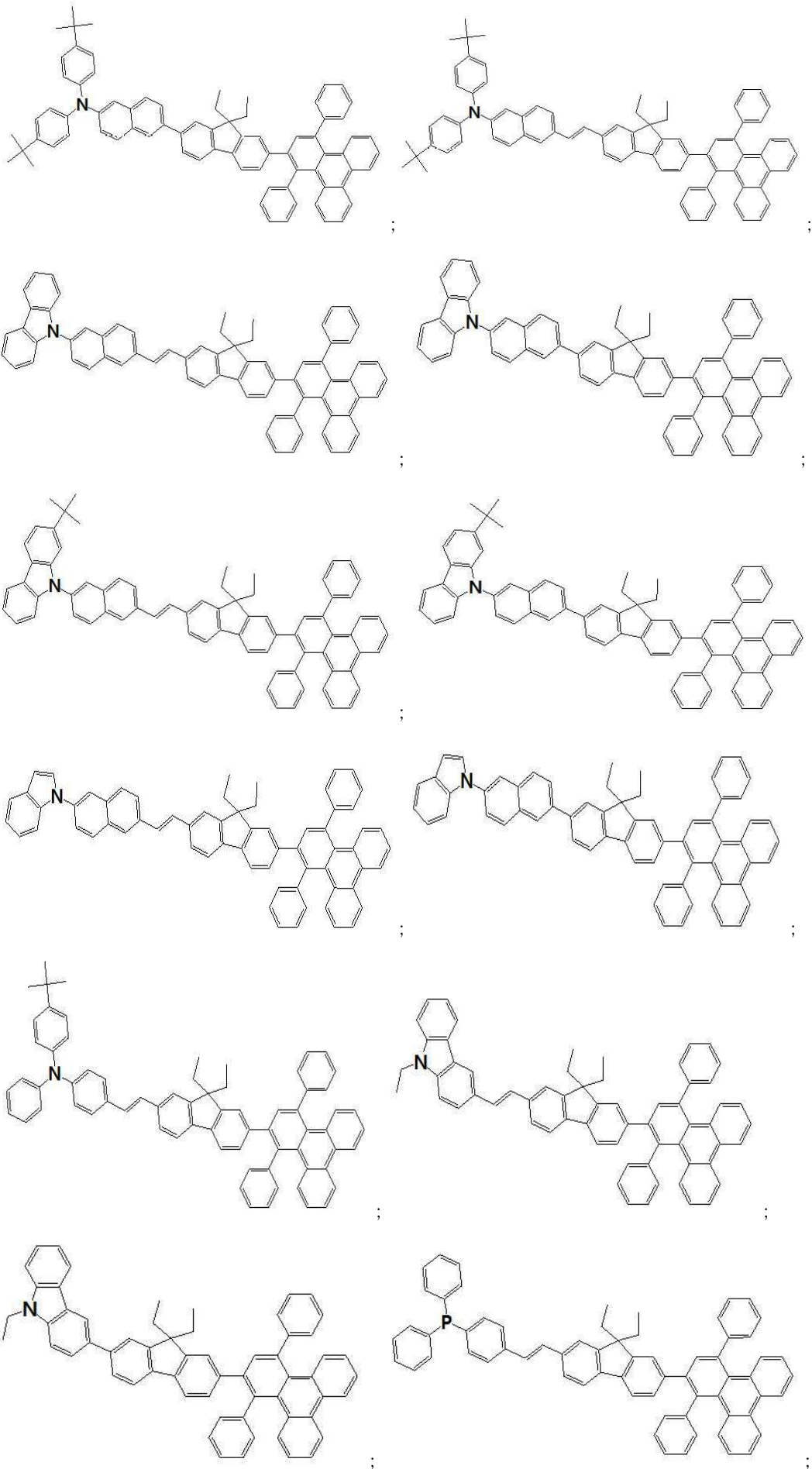
;

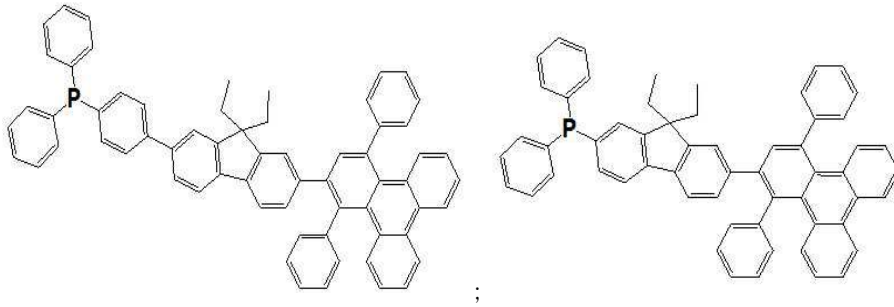
[0063]



[0064]

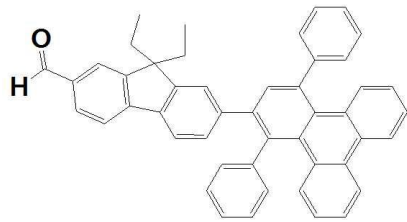
[0065]





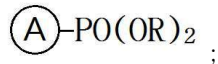
[0067] 본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 4로서 표시되는 화합물과 반응시키거나, 또는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 하기 화학식 6으로서 표시되는 화합물 중 어느 하나와 반응시키는 것을 포함하는, 상기 제 1 측면에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0068] [화학식 3]

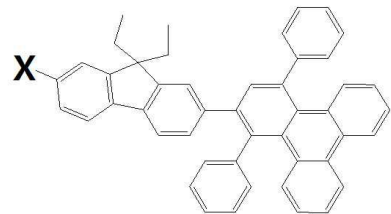


[0069] ;

[0070] [화학식 4]



[0072] [화학식 5]



[0073] ;

[0074] [화학식 6]



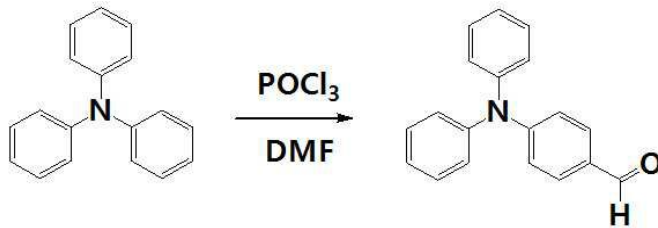
[0076] 상기 식에서, A는 치환될 수 있는 5-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 5-원 방향족 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 헤테로고리, 치환될 수 있는 6-원 방향족 헤테로고리, 아릴 아민, 및 아릴 포스핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이거나, 또는 이들의 조합에 의해 연결되거나 융합된 다환고리이고, R은 선형 또는 분지형의 C₁₋₁₀ 알킬기이며, X는 할로젠임.

[0077] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A는 하기 치환기군으로부터 선택되거나; 또는 하기 치환기군에서 선택되는 치환기와 아릴렌기가 연결된 치환기인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

다 용이하게 하고자 하였으며, 이로서 발광층에서의 엑시톤 형성 비율을 높여 보다 더 나은 발광 효율을 가지도록 하였다. 하기 실시예에 따라 제조된 유기 발광 화합물을 청색 발광물질로 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 본원은 풀 컬러 디스플레이 패널에 응용될 수 있는 유기 발광 화합물 및 유기 발광 소자 등 여러 가지 분야에 적용될 수 있다.

[0093] [실시예 1]: *N*-(4-((*E*)-2-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-7-일)비닐)페닐)-*N*-페닐벤젠아민의 합성

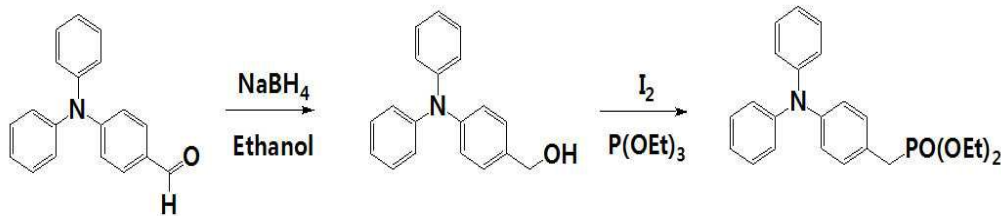
[0094] 실시예 1-(1): 4-(디페닐아미노)벤즈알데하이드의 합성



[0095]

[0096] 반응 용기를 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. *N,N*-디메틸메탄아미드(*N,N*-dimethylmethanamide) 10 mL를 상기 반응 용기에 넣고 교반시키며 화합물을 용해시킨 뒤 0°C로 맞춰주고 옥시 염화인(phosphorus oxychloride; 1.2 eq, 9.78 mmol)을 천천히 적가하고 10분 동안 교반시켰다. 상온으로 맞춰주고 1 시간 동안 교반시켰다. 트리페닐아민(triphenylamine; 1.0 eq, 8.15 mmol)을 고체 상태로 넣고 40°C 내지 50°C에서 28 시간 동안 가열하였다. 반응 종료 후, 증류수로 세척한 뒤, 디클로로메탄(dichloromethane)으로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트(magnesium sulfate)로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 4-(디페닐아미노)벤즈알데하이드[4-(diphenylamino)benzaldehyde] 1.549 g(수율 = 69.3%)을 수득하였다.

[0098] 실시예 1-(2): 디에틸(4-(디페닐아미노)페닐)메틸포스포네이트의 합성

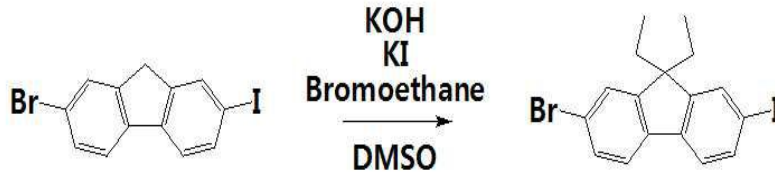


[0099]

[0100] 상기 실시예 1-(1)에서 수득한 4-(디페닐아미노)벤즈알데하이드 0.5 g(1.0 eq, 1.83 mmol), 소듐 보로하이드라이드(sodium borohydride; 4.0 eq, 7.32 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 에탄올 13 mL를 넣고 화합물들을 용해시킨 뒤, 78°C에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 얼음이 담긴 용기에 반응 용액을 붓고 교반시킨 뒤, 에틸 아세테이트(ethyl acetate)를 이용하여 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조시켜 여과한 후 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 수득된 반응물 (1.0 eq, 6.45 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 트리에틸 포스파이트(triethyl phosphite; 2.0 eq, 12.89 mmol)를 상기 반응 용기에 넣고 교반시킨 뒤 0°C로 맞추었다. 아이오딘(iodine; 1.0 eq, 6.45 mmol)을 상기 반응 용기에 넣고, 30 분 동안 교반시킨 뒤, 상온에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 진공 분별 증류를 통해 화합물을 수득하였고, 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하고 컬럼크로마토그래피를 통하여 디에틸(4-(디페닐아미노)페닐)메틸 포스포네이트[diethyl(4-(diphenylamino)phenyl)methylphosphonate] 2.024 g (수율 = 79.4%)을 수득하였다.

[0101] ¹H-NMR: 7.15 (m, 14H), 4.10 (q, 4H), 3.13 (d, 2H), 1.36 (t, 1H), 1.32 (t, 5H).

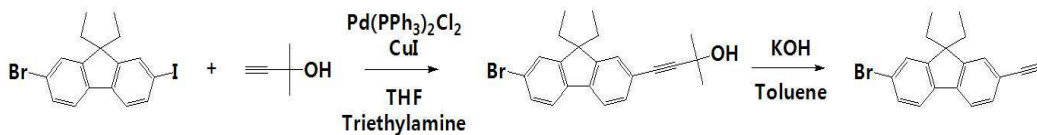
[0103] 실시예 1-(3): 2-브로모-9,9-디에틸-7-아이오도-9*H*-플루오렌의 합성



[0104]

[0105] 2-브로모-7-아이오도-9H-플루오렌(2-bromo-7-iodo-9H-fluorene; 1.0 eq, 2.70 mmol), 포타슘 하이드록사이드(potassium hydroxide; 4.5 eq, 12.2 mmol), 포타슘 아이오다이드(potassium iodide; 0.1 eq, 0.27 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide) 6.39 mL를 넣고 화합물들을 용해시킨 뒤, 10°C에서 브로모에탄(bromoethane; 2.3 eq, 6.21 mmol)을 천천히 적가하고 30 분 동안 교반시킨 뒤, 상온에서 24 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 증류수를 이용하여 고체를 여과한 후, 여과된 고체를 디클로로메탄을 이용하여 용해시켜 추출하였다. 컬럼크로마토그래피와 에탄올 재결정을 통해 2-브로모-9,9-디에틸-7-아이오도-9H-플루오렌(2-bromo-9,9-diethyl-7-iodo-9H-fluorene) 5.2 g(수율 = 69.6%)을 수득하였다.

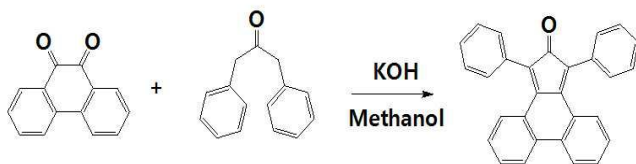
[0107] **실시예 1-(4): 2-브로모-9,9-디에틸-7-에티닐-9H-플루오렌의 합성**



[0108]

[0109] 상기 실시예 1-(3)에서 수득한 2-브로모-9,9-디에틸-7-아이오도-9H-플루오렌(1.0 eq, 1.17 mmol), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 디클로라이드[bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride; 0.06 eq, 0.07 mmol], 구리(I)아이오다이드[copper(I)iodide; 0.02 eq, 0.023 mmol]를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 2-메틸부트-3-인-2-올(2-methylbut-3-yn-2-ol; 1.5 eq, 1.76 mmol)을 상기 반응 용기에 넣고, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 18 mL, 트리에틸아민(triethylamine) 18 mL를 넣고 상온에서 8시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 암모늄 클로라이드(Ammonium chloride) 용액을 넣고 30 분 동안 교반시켰다. 증류수를 이용하여 세척한 뒤, 디클로로메탄을 이용하여 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 수득된 반응물(1.0 eq, 0.78 mmol), 포타슘 하이드록사이드(4.0 eq, 3.13 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 톨루엔 38 mL를 상기 반응 용기에 넣고 110°C에서 4 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 암모늄 클로라이드 수용액을 이용하여 세척한 뒤, 에테르를 이용하여 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 2-브로모-9,9-디에틸-7-에티닐-9H-플루오렌(2-bromo-9,9-diethyl-7-ethynyl-9H-fluorene) 0.187 g(수율 = 73.6%)을 수득하였다.

[0111] **실시예 1-(5): 1,3-디페닐-2H-시클로펜타[1]페난트렌-2-원의 합성**



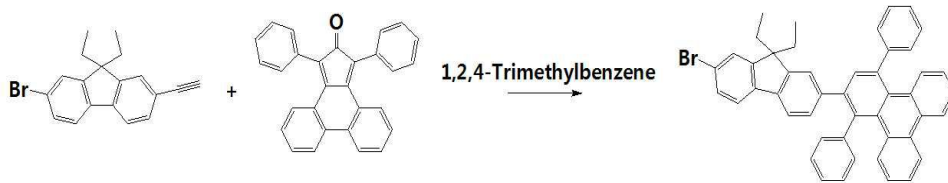
[0112]

[0113] 페난트렌-9,10-디온(phenanthrene-9,10-dione; 1.0 eq, 4.80 mmol), 1,3-디페닐프로판-2-원(1,3-diphenylpropan-2-one; 1.06 eq, 5.09 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 메탄올 55 mL를 상기 반응 용기에 넣고, 80°C에서 환류시키며 교반시켰다. 포타슘 하이드록사이드 0.269 g이 첨가된 메탄올 1.1 mL를 상기 반응 용기에 넣고 1 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 메탄올로 씻어주며 고체 여과

(solid filter)하고 건조시켜 1,3-디페닐-2*H*-시클로펜타[1]페난트렌-2-원(1,3-diphenyl-2*H*-cyclopenta[1]phenanthren-2-one) 1.57 g(수율 = 85.5%)을 수득하였다.

[0114] ¹H-NMR: 7.82 (d, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.44-7.37 (m, 10H), 7.30 (t, 2H), 6.97 (t, 2H).

[0116] **실시예 1-(6): 2-(2-브로모-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-7-일)-1,4-디페닐트리페닐렌의 합성**

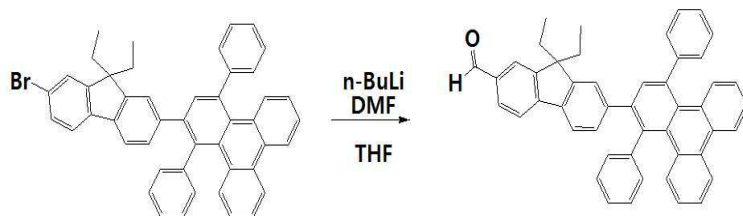


[0117]

[0118] 상기 실시예 1-(4)에서 수득한 2-브로모-9,9-디에틸-7-에티닐-9*H*-플루오렌(1.0 eq, 0.92 mmol)와 상기 실시예 1-(5)에서 수득한 1,3-디페닐-2*H*-시클로펜타[1]페난트렌-2-원(1.3 eq, 1.2 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 1,2,4-트리메틸벤젠(1,2,4-trimethylbenzene) 10 mL를 상기 반응 용기에 넣고, 170°C에서 24 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 증류수로 씻어 준 뒤, 에탄올로 세척하면서 고체 여과하였다. 걸러진 고체를 디클로로메탄으로 용해시키고 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조시킨 뒤, 실리카겔/셀라이트(silica gel/celite)로 여과하였다. 에탄올 재결정을 통해 2-(2-브로모-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-7-일)-1,4-디페닐트리페닐렌[2-(2-bromo-9,9-diethyl-9*H*-fluorenyl)-1,4-diphenyltriphenylene] 0.470 g(수율 = 75.2%)을 수득하였다.

[0119] ¹H-NMR: 8.45 (d, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.61 (m, 12H), 7.33 (d, 1H), 7.16 (m, 6H), 7.01 (t, 1H), 6.77 (s, 1H), 1.86 (q, 2H), 1.69 (q, 2H), 0.16 (t, 6H).

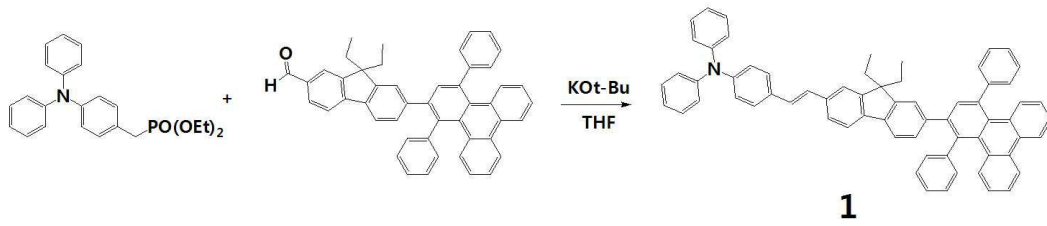
[0121] **실시예 1-(7): 9,9-디에틸-7-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-2-카르보알데하이드의 합성**



[0122]

[0123] 상기 실시예 1-(6)에서 수득한 2-(2-브로모-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-7-일)-1,4-디페닐트리페닐렌(1.0 eq, 1.26 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 테트라하이드로퓨란 25 mL를 상기 반응 용기에 넣고 교반시키며 화합물을 용해시킨 뒤, -78°C로 맞추었다. 1.6 M n-부틸 리튬(n-butyl lithium; 1.8 eq, 2.26 mmol)을 천천히 적가하고 1 시간 동안 교반시켰다. *N,N*-디메틸메탄아미드(*N,N*-dimethylmethanamide; 1.6 eq, 2.01 mmol)를 넣고 1 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 0°C에서 증류수로 세척한 뒤, 에틸 아세테이트를 이용하여 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켜 9,9-디에틸-7-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-2-카르보알데하이드(9,9-diethyl-7-(1,4-diphenyltriphenylene-3-yl)-9*H*-fluorene-2-carbaldehyde) 0.635 g(수율 = 80.2%)을 수득하였다.

[0125] **실시예 1-(8): *N*-(4-((*E*)-2-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-7-일)비닐)페닐)-*N*-페닐벤젠아민의 합성**



[0126]

[0127]

상기 실시예 1-(2)에서 수득한 디에틸(4-(디페닐아미노)페닐)메틸포스포네이트(1.0 eq, 0.32 mmol), 상기 실시예 1-(7)에서 수득한 9,9-디에틸-7-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9H-플루오렌-2-카르보알데하이드(1.0 eq, 0.32 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 테트라하이드로퓨란 60 mL를 상기 반응 용기에 넣어 교반시키며 화합물을 용해시킨 뒤 0℃로 맞추었다. 1.0 M 소듐 *tert*-부톡사이드(sodium *tert*-butoxide; 1.2 eq, 0.4 mmol)를 천천히 적가하고 15분 동안 교반시킨 뒤, 상온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피와 디클로로메탄:헥산(MC:Hex) 재결정을 통해 최종 화합물 1인 *N*-(4-((*E*)-2-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9H-플루오렌-7-일)비닐)페닐)-*N*-페닐벤젠아민[*N*-(4-((*E*)-2-(9,9-diethyl-2-(1,4-diphenyltriphenylen-3-yl)-9H-fluoren-7-yl)vinyl)phenyl)-*N*-phenylbenzenamine] 0.310 g(수율 = 49.8%)을 수득하였다.

[0128]

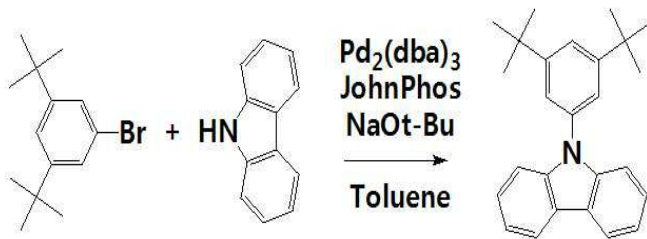
¹H-NMR: 8.45 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.73 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 5 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.41-7.38 (m, 4H), 7.31-7.28 (m, 5H), 7.26-7.25 (m, 1H), 7.12 (s, 5H), 7.13-7.10 (m, 5H), 7.09-7.07 (m, 3H), 7.05-7.04 (m, 3H), 7.02-6.99 (m, 2H), 6.80 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 1.90-1.86 (m, 2H), 1.71-1.66 (m, 2H), 1.21 (t, *J* = 7 Hz, 6H); APCI-MS (*m/z*): 869 [M⁺].

[0130]

[실시예 2]: 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-3-((*E*)-2-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9H-플루오렌-7-일)비닐)-9H-카르바졸의 합성

[0131]

실시예 2-(1): 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9H-카르바졸의 합성

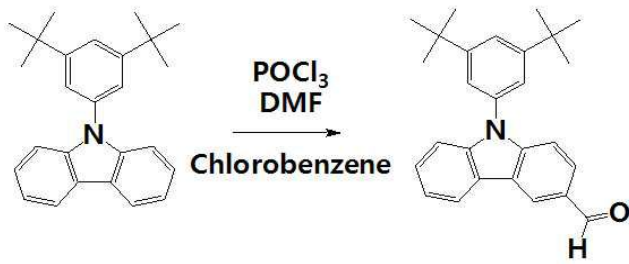


[0132]

[0133]

1,3-디-*tert*-부틸-5-브로모벤젠(1,3-di-*tert*-butyl-5-bromobenzene; 1.0 eq, 3.71 mmol), 9H-카르바졸(9H-carbazole; 1.2 eq, 4.45 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)[tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0); 0.05 eq, 0.18 mmol], (2-바이페닐)디-*tert*-부틸포스핀[(2-biphenyl)di-*tert*-butylphosphine; 0.01 eq, 0.0371 mmol], 소듐 *tert*-부톡사이드(2.0 eq, 7.42 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 톨루엔 20 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120℃에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 톨루엔을 이용하여 고체를 여과한 후, 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 이후, 실리카 겔을 통해 여과한 뒤, 컬럼크로마토그래피와 디클로로메탄:메탄올(MC:MeOH) 재결정을 통하여 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9H-카르바졸[9-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-9H-carbazole] 1.18 g (수율 89.0 %)을 수득하였다.

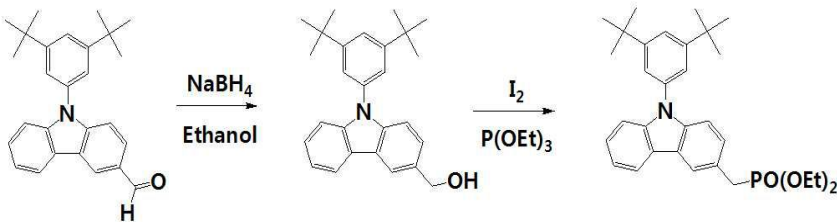
[0135] 실시예 2-(2): 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-카르보알데하이드의 합성



[0136]

[0137] 상기 실시예 2-(1)에서 수득한 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸(1.0 eq, 2.28 mmol), *N,N*-디메틸메탄아미드(*N,N*-dimethylmethanamide; 15.0 eq, 34.2 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 상온에서 포스포러스 옥시클로라이드(13.0 eq, 29.6 mmol)를 천천히 적가하고 80℃에서 4 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 얼음 물에 반응 용액을 넣고 소듐 카보네이트(sodium carbonate)로 중화시켜 pH를 6 내지 9로 맞추었다. 증류수로 세척한 뒤, 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-카르보알데하이드[9-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazole-3-carbaldehyde] 0.537 g(수율 = 61.44%)을 수득하였다.

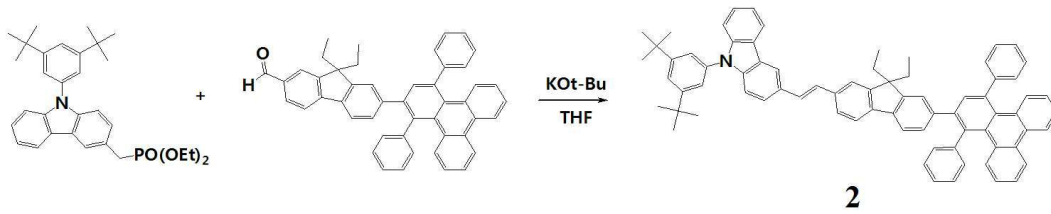
[0139] 실시예 2-(3): 디에틸(9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-일)메틸포스페이트의 합성



[0140]

[0141] 상기 실시예 2-(2)에서 수득한 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-카르보알데하이드(1.0 eq, 1.25 mmol), 소듐 보로하이드라이드(4.0 eq, 7.32 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 에탄올 20 mL를 넣고 화합물들을 용해시킨 뒤, 78에서 5 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 얼음이 담긴 용기에 상기 반응 용액을 붓고 교반시킨 뒤, 에테르로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 실리카 겔을 통해 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 수득한 반응물 (9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-일)메탄올[(9-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)methanol] (1.0 eq, 4.53 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 트리에틸 포스파이트(2.0 eq, 9.06 mmol)를 상기 반응 용기에 넣고 교반시킨 뒤 0℃로 맞추었다. 아이오딘(1.0 eq, 4.53 mmol)을 상기 반응 용기에 넣고, 30 분 동안 교반시킨 뒤, 상온에서 12 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 증류수로 세척한 뒤 에틸 아세테이트를 이용하여 추출하였다. 진공 분별 증류를 통해 화합물을 수득하였고, 컬럼크로마토그래피를 통하여 디에틸 (9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-일)메틸포스포네이트[diethyl (9-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-9*H*-carbazol-3-yl)methylphosphonate] 0.750 g(수율 = 34.0%)을 수득하였다.

[0143] 실시예 2-(4): 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-3-((*E*)-2-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-7-일)비닐)-9*H*-카르바졸의 합성



[0144]

[0145]

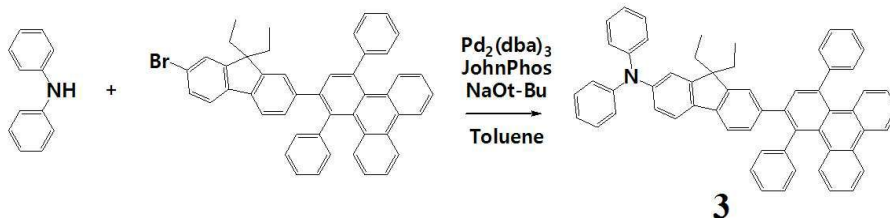
상기 실시예 2-(3)에서 수득한 디에틸 (9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-9*H*-카르바졸-3-일)메틸포스포네이트(1.1 eq, 0.525 mmol), 상기 실시예 1-(7)에서 수득한 9,9-디에틸-7-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-2-카르보알데하이드 (1.0 eq, 0.477 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 테트라하이드로퓨란 120 mL를 상기 반응 용기에 넣어 교반시키며 화합물을 용해시킨 뒤 0°C로 맞추었다. 1.0 M 소듐 *tert*-부톡사이드(1.2 eq, 0.57 mmol)를 천천히 적가하고 15분 동안 교반시킨 뒤, 상온에서 1 시간 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피와 MC:Hex 재결정을 통해 최종 화합물 2인 9-(3,5-디-*tert*-부틸페닐)-3-((*E*)-2-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-7-일)비닐)-9*H*-카르바졸[9-(3,5-*tert*-butylphenyl)-3-((*E*)-2-(9,9-diethyl-2-(1,4-diphenyltriphenyl-3-yl)-9*H*-fluorenyl)vinyl)-9*H*-carbazole] 0.300 g (수율 = 64.2%)을 수득하였다.

[0146]

¹H-NMR: 8.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.31 (s, 1H), 8.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 10 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 7.56-7.54 (m, 3H), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.45-7.37 (m, 10H), 7.32-7.29 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 7.18 (s, 4H), 7.12 (t, *J* = 5 Hz, 2H), 7.05-6.99 (m, 2H), 6.81 (d, *J* = 1 Hz, 1H), 1.94-1.90 (m, 2H), 1.73-1.69 (m, 2H), 1.41-1.37 (m, 18H), 0.24 (t, *J* = 7 Hz, 6H); APCI-MS (*m/z*): 980 [M⁺].

[0148]

[실시예 3] 9,9-디에틸-*N,N*-디페닐-7-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-2-아민의 합성



[0149]

[0150]

디페닐아민(diphenylamine; 1.0 eq, 0.51 mmol), 상기 실시예 1-(6)에서 수득한 2-(2-브로모-9,9-디에틸-9*H*-플루오렌-7-일)-1,4-디페닐트리페닐렌(1.2 eq, 0.62 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.05 eq, 0.026 mmol), (2-비페닐)디-*tert*-부틸포스핀[(2-biphenyl)di-*tert*-butylphosphine; 0.01 eq, 0.005 mmol], 소듐 *tert*-부톡사이드(2.0 eq, 1.03 mmol)를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 톨루엔 10 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤 120°C에서 3시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 증류수로 세척 및 톨루엔을 이용하여 유기층을 추출하였다. 실리카 겔을 통해 여과한 후, 테트라하이드로퓨란:메탄올(THF:MeOH) 재결정, 에탄올 재결정을 통하여 화합물 3인 9,9-디에틸-*N,N*-디페닐-7-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-2-아민[9,9-diethyl-*N,N*-diphenyl-7-(1,4-diphenyltriphenyl-3-yl)-9*H*-fluorenyl-2-amine] 0.320 g (수율 = 81.8%)을 수득하였다.

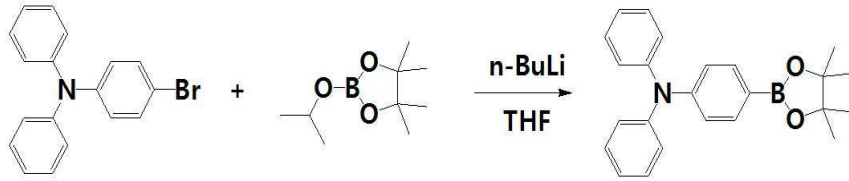
[0151]

¹H-NMR: 8.44 (d, 2H), 7.76 (s, 1H), 7.73-7.66 (dd, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.57-7.54 (m, 6H), 7.46-7.40 (m, 6H), 7.30 (dd, 1H), 7.28-7.27 (m, 2H), 7.17-7.13 (m, 10H), 7.04-7.00 (m, 3H), 6.80 (s, 1H), 1.91-1.67 (m, 4H), 0.20 (t, 6H); APCI-MS (*m/z*): 767 [M⁺].

[0153]

[실시예 4]: *N*-(4-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9*H*-플루오렌-7-일)페닐)-*N*-페닐벤젠아민의 합성

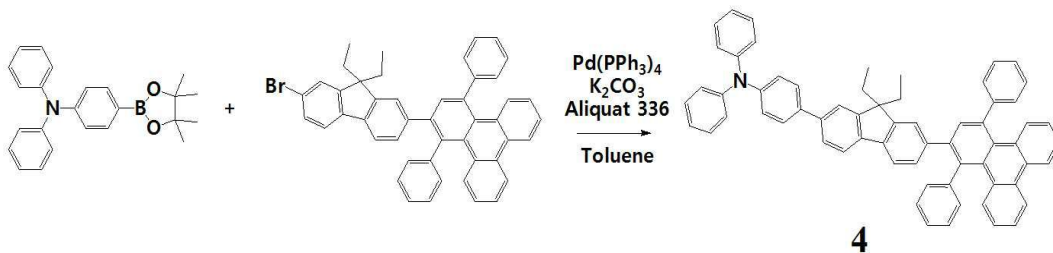
[0154] 실시예 4-(1): *N*-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)-*N*-페닐벤젠아민의 합성



[0155]

[0156] *N*-(4-브로모페닐)-*N*-페닐벤젠아민 [*N*-(4-bromophenyl)-*N*-phenylbenzenamine] (1.0 eq, 1.542 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후, 질소가스를 채웠다. 테트라하이드로퓨란 5 mL를 상기 반응 용기에 넣고 교반시키며 화합물을 용해시킨 뒤, -78°C로 맞추었다. 1.6 M *n*-부틸 리튬 (1.5 eq, 2.31 mmol)을 천천히 적가하고 15 분 동안 교반시켰다. 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인 [2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane] (1.5 eq, 2.31 mmol)을 넣고 상온에서 7 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 증류수로 세척한 뒤, 에테르를 이용하여 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켜 컬럼크로마토그래피를 통해 *N*-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)-*N*-페닐벤젠아민 [*N*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-*N*-phenylbenzenamine] 0.490 g (수율 = 85.7%)을 수득하였다.

[0158] 실시예 4-(2): *N*-(4-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9H-플루오렌-7-일)페닐)-*N*-페닐벤젠아민의 합성



[0159]

[0160] 상기 실시예 1-(6)에서 수득한 2-(2-브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌-7-일)-1,4-디페닐트리페닐렌 (1.0 eq, 0.56 mmol), 상기 실시예 4-(1)에서 수득한 *N*-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)-*N*-페닐벤젠아민 (1.2 eq, 0.67 mmol), 테트라키스(트리페닐포스파인)팔라듐(0) (0.08 eq, 0.045 mmol)을 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 5.6 mL를 상기 반응 용기에 넣어 화합물들을 용해시킨 뒤, Aliquat 336 (0.1 eq, 0.056 mmol), 2.0 M 포타슘 카르보네이트 (potassium carbonate) 수용액 (10.0 eq, 5.6 mmol)을 첨가하고 80°C에서 1 시간 30 분 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후, 증류수로 세척 및 에틸 아세테이트를 이용하여 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트로 건조시켜 여과한 후, 용매를 증발시켰다. 이후 컬럼크로마토그래피와 MC:Hex 재결정을 통해 화합물 4인 *N*-(4-(9,9-디에틸-2-(1,4-디페닐트리페닐렌-3-일)-9H-플루오렌-7-일)페닐)-*N*-페닐벤젠아민 [*N*-(4-(9,9-diethyl-2-(1,4-diphenyltriphenylene-3-yl)-9H-fluorenyl)phenyl)-*N*-phenylbenzenamine] 0.304 g (수율 = 64.3%)을 수득하였다.

[0161] ¹H-NMR: 8.37 (d, 2H), 8.12 (d, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.66 (dd, 2H), 7.62 (d, 1H), 7.52-7.49 (m, 8H), 7.43-7.39 (m, 6H), 7.30 (dd, 1H), 7.28-7.25 (m, 2H), 7.15-7.11 (m, 10H), 7.05-7.01 (m, 3H), 6.72 (s, 1H), 1.90-1.85 (m, 2H) 1.71-1.67 (m, 2H), 1.22 (t, 6H); APCI-MS (*m/z*): 843 [M⁺].

[0163] 실험예 1: 유기 전계 발광 소자의 특성 측정

[0164] OLED 제조를 위해 ITO(indium tin oxide) 박막이 코팅된 유리 기제가 사용되었으며, 유리 기제의 시트 저항은 12 Ω/square이고 두께는 180 nm이었다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메틸 알콜, 및 증류수의 순서대로 초음파 세척한 후, 이소프로필 알코올에서 20 분 동안 방치하고 N₂ 가스 층을 이용하여 건조하였다. 상기 기제를 Ar 조건에서 O₂ 플라즈마로 처리하였다. 진공 증착 장비의 기관 폴더에 상기 ITO-코팅된

유리를 장착하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 NPB (4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 넣었다. 챔버 내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 ITO 기재 상에 50 nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 그 후 상기 진공 증착 장비 내에 상기 실시예에서 제조한 화합물 1 내지 화합물 3을 1.0 Å/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 수송층 상에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 후에 비슷한 조건에서 Bphen (4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq (리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 30 nm와 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착하였다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공(5.0×10^{-7} Torr) 하에서 증착되었다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극 100 nm 두께로 증착하여 OLED를 제조하였다.

[0165] 본 실험예에 따른 OLED는 다음과 같은 순서로 제조하였다: ITO(180 nm)/ 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐 (NPB, HTL)(50 nm)/ 청색발광물질 1-3 (30 nm, EML)/ 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/ 리튬 퀴놀레이트(Liq)(2 nm)/ Al(100 nm).

[0166] 상기 OLED의 발광특성 및 광발광 (EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0167] 하기 표 1은 상기 실시예에서 합성한 화합물 1 내지 3을 발광물질로 사용한 소자에 대한 유기 전계 발광 특성이 다.

[표 1]

	Material	LE ^{a/b} [cd/A]	PE ^{a/b} [lm/W]	EQE ^{a/b} [%]	EL [nm]	CIE (x,y)
실시예1	1	2.82 / 2.79	1.31 / 1.28	2.13 / 2.04	484	(0.18, 0.25)
실시예2	2	1.82 / 1.80	0.82 / 0.82	1.83 / 1.81	465	(0.15, 0.20)
실시예3	3	4.28 / 4.24	2.06 / 1.99	3.00 / 2.93	438	(0.14, 0.14)

[0169] a. Maximum value. b. At 20 mA/cm².

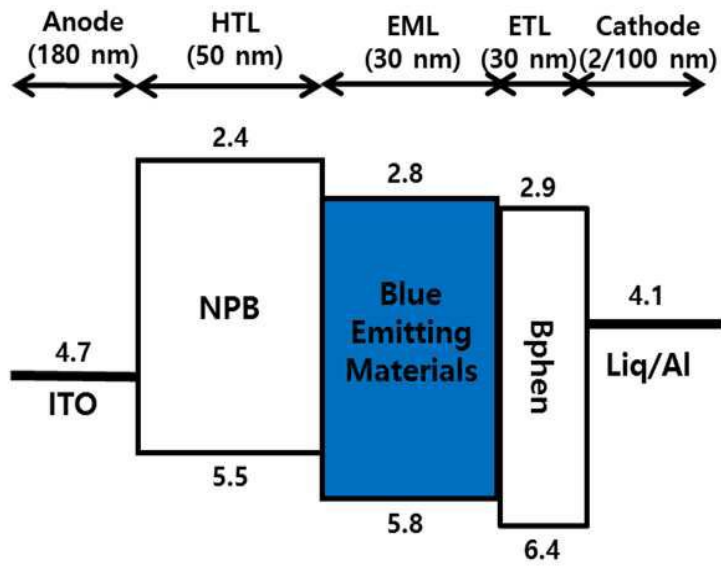
[0171] 기술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0172] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[0173]

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物，其制备方法和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020180009977A	公开(公告)日	2018-01-30
申请号	KR1020160091986	申请日	2016-07-20
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	YOON SEUNG SOO 윤승수 KIM DONG YOUNG 김동영 KIM SE HYUN 김세현 JEONG SUJIN 정수진 CHO SEOKWON 조석원 KANG JISU 강지수 KIM DAEUN 김다은 KIM CHANGMIN 김창민 KIM YOUNG KWAN 김영관 LEE HO WON 이호원 LEE SONG EUN 이송은		
发明人	윤승수 김동영 김세현 정수진 조석원 강지수 김다은 김창민 김영관 이호원 이송은		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/27 C07C15/38 C07C211/54 C07D209/82 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07D209/82 C07C15/38 C07C15/27 H01L51/5012 H01L51/0059 H01L51/0072 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029		
代理人(译)	Hanseonhui		
其他公开文献	KR101880286B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由化学式1或2表示的有机发光化合物，其制备方法，以及包含其的有机电致发光器件和有机电致发光组合物。根据本发明的有机发光化合物提供了具有改进的色纯度和高效性能的新型蓝色发光材料，以用作蓝色发光层。

