



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0020930
(43) 공개일자 2019년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0059 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0105865
(22) 출원일자 2017년08월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
(주)피엔에이치테크
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25,
804호 (중동, 대우프론티어밸리1단지)
(72) 발명자
현서용
경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호
정성욱
충청북도 청주시 서원구 산남로 23, 101동 701호
(74) 대리인
정은열

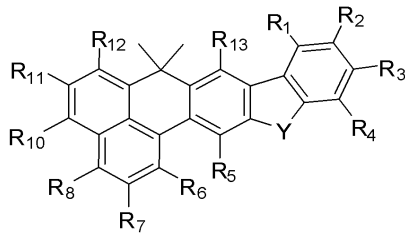
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

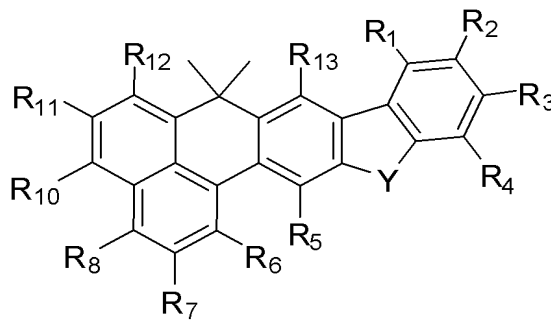
(57) 요약

본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물로서, 이를 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층 등에 채용하는 경우, 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 매우 우수한 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[화학식 I]



대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- H01L 51/0073* (2013.01)
- H01L 51/50* (2013.01)
- C09K 2211/1088* (2013.01)
- C09K 2211/1092* (2013.01)
- C09K 2211/1096* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10045145
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업융합원천기술개발사업
연구과제명	고성능 (이동도 70cm ² /Vs) 황 화합물계 반도체 백플레인 및 카드뮴이 없는 고효율 (발광효율 26cd/A) 유무기 하이브리드 EL 소재/소자 원천 기술개발
기여율	1/1
주관기관	전자부품연구원
연구기간	2013.05.01 ~ 2018.04.30

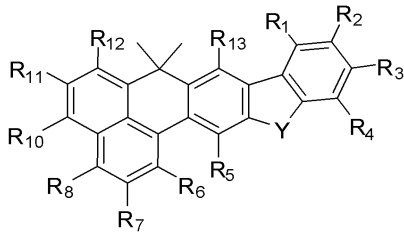
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 I]



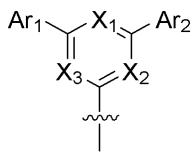
상기 [화학식 I]에서,

Y는 O, S, CR_AR_B 및 SiR_AR_B 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_A 및 R_B는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

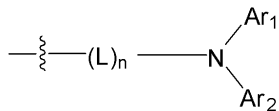
R₁ 내지 R₁₃은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 및 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 3] 중에서 선택되고,

상기 R₁ 내지 R₁₃은 서로 결합하거나 또는 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고,

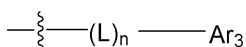
[구조식 1]



[구조식 2]



[구조식 3]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]에서,

X₁ 내지 X₃는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 CH 또는 N이고,

L은 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20

의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며(n 은 1 내지 3의 정수임),

Ar_1 내지 Ar_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

상기 Ar_1 내지 Ar_3 는 서로 결합하거나 또는 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_{13} 중 어느 하나는 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 3] 중에서 선택되는 어느 하나이며,

나머지는 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물.

청구항 3

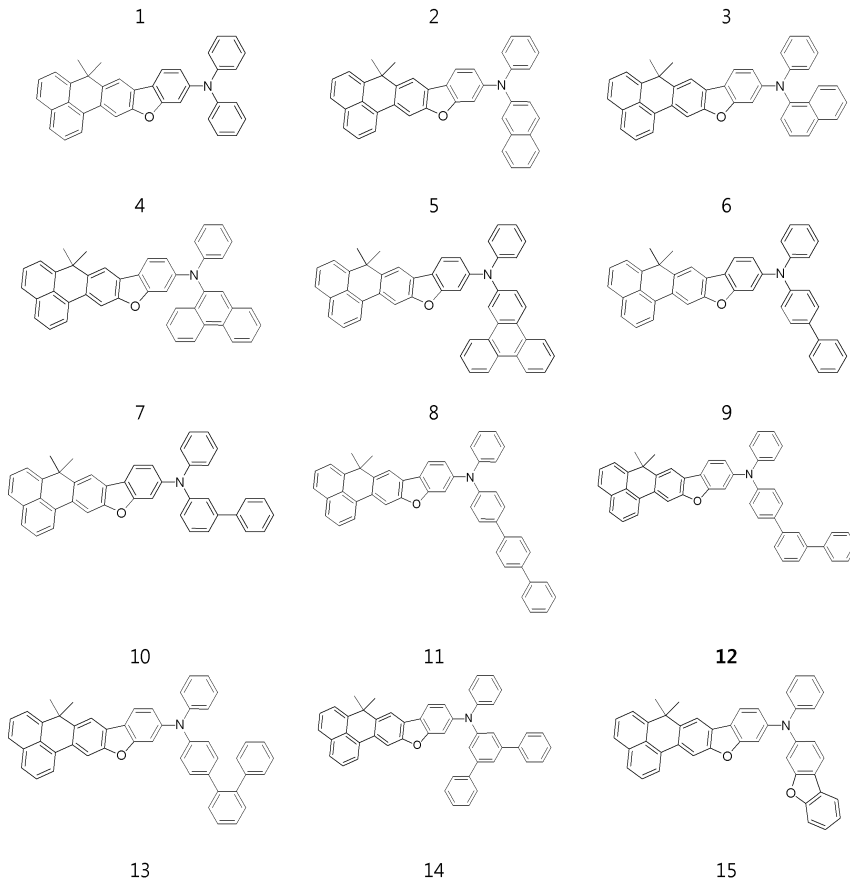
제1항 또는 제2항에 있어서,

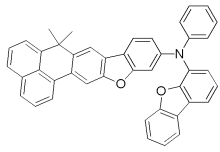
상기 치환 또는 비치환이란 상기 R_1 내지 R_{13} , L 및 Ar_1 내지 Ar_3 가 각각 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미하는 유기발광 화합물.

청구항 4

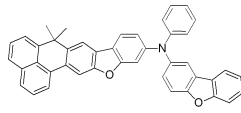
제1항에 있어서,

상기 [화학식 I]은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 296] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

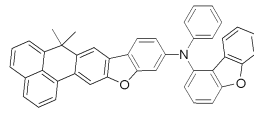




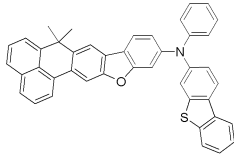
16



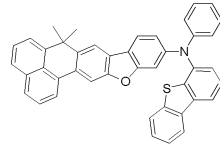
17



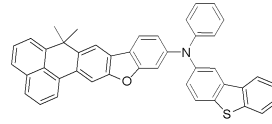
18



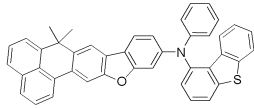
19



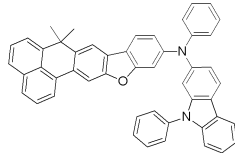
20



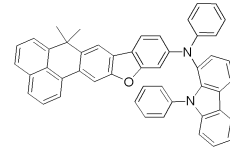
21



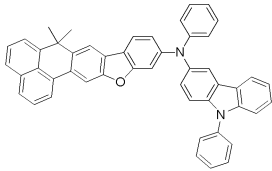
22



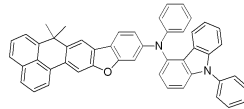
23



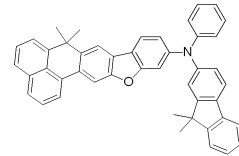
24



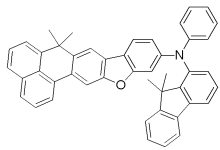
25



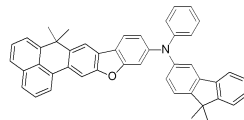
26



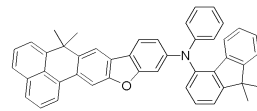
27



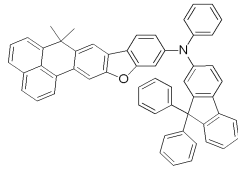
28



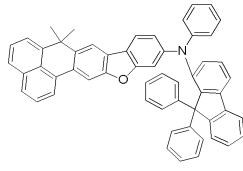
29



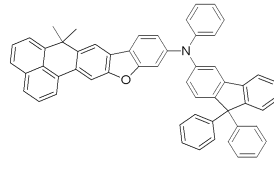
30



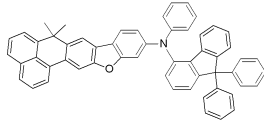
31



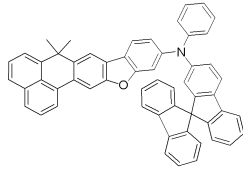
32



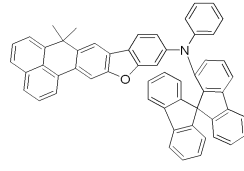
33



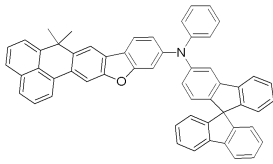
34



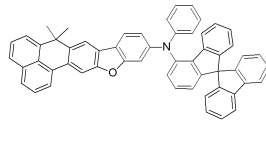
35



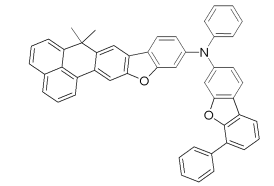
36



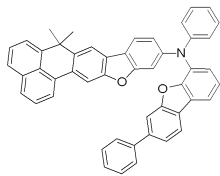
37



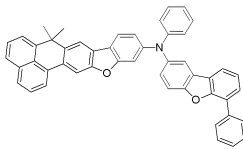
38



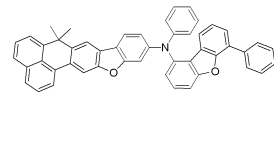
39



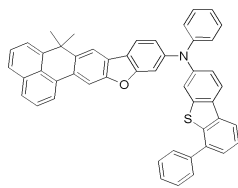
40



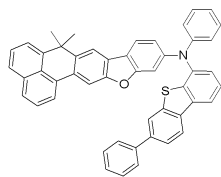
41



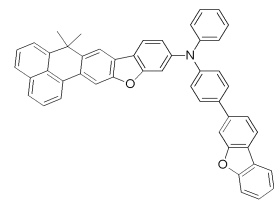
42



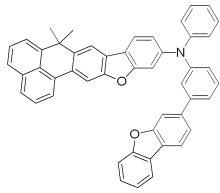
43



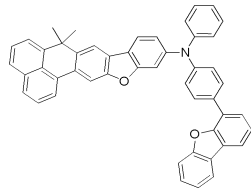
44



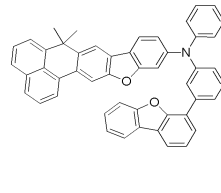
45



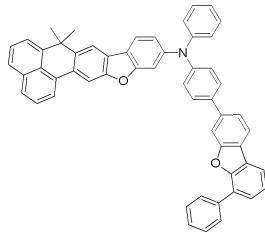
46



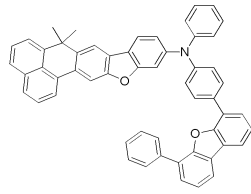
47



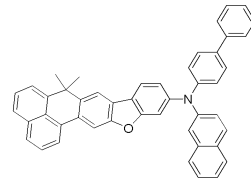
48



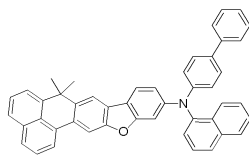
49



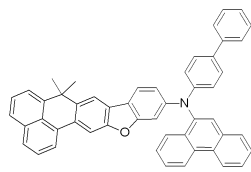
50



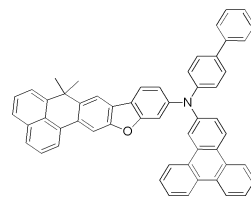
51



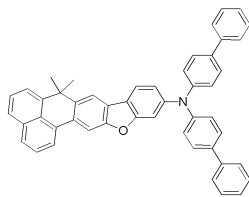
52



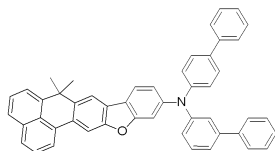
53



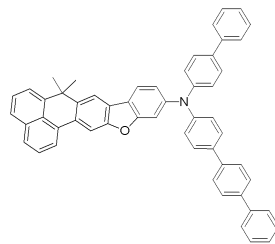
54



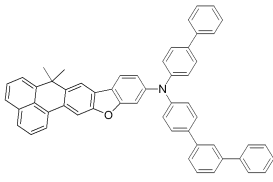
55



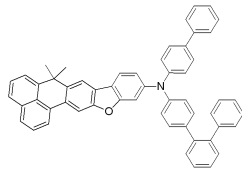
56



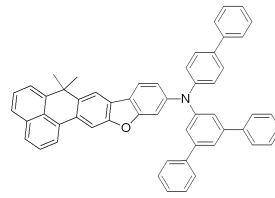
57



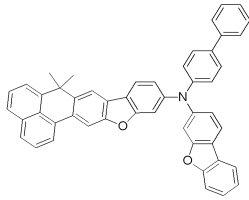
58



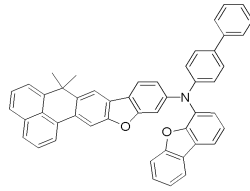
59



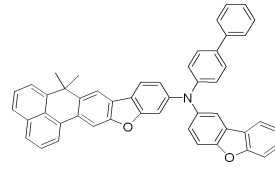
60



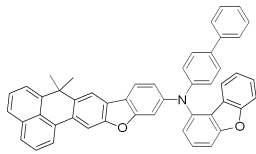
61



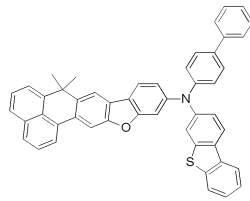
62



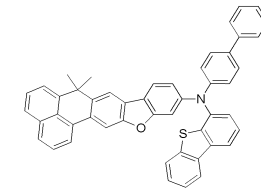
63



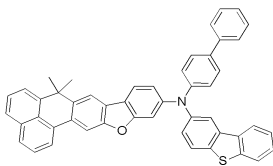
64



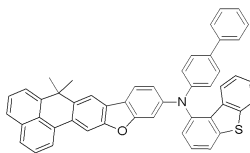
65



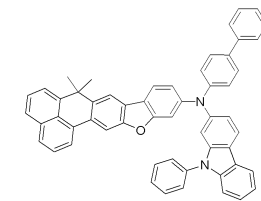
66



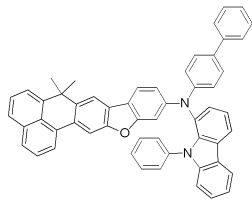
67



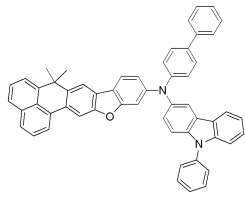
68



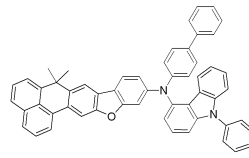
69



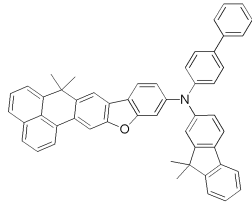
70



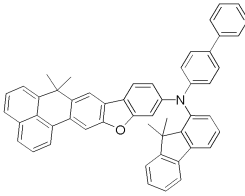
71



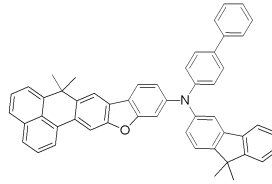
72



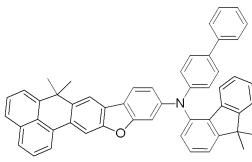
73



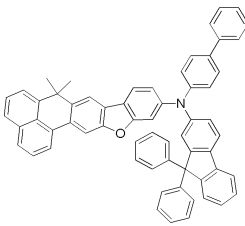
74



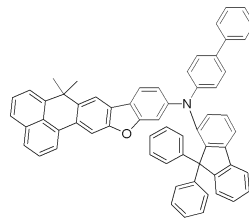
75



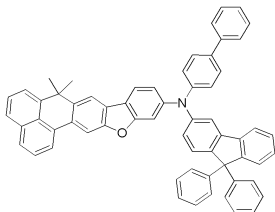
76



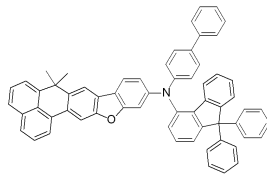
77



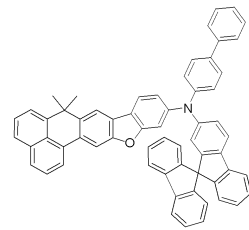
78



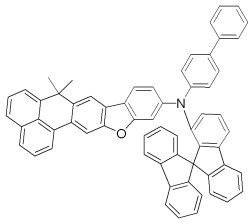
79



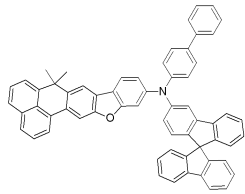
80



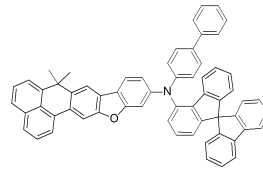
81



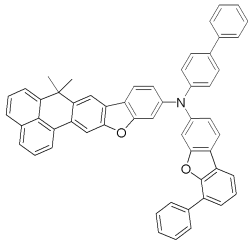
82



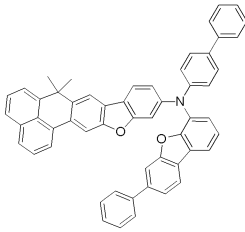
83



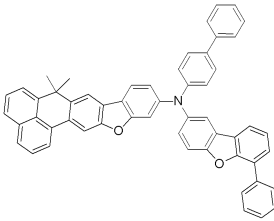
84



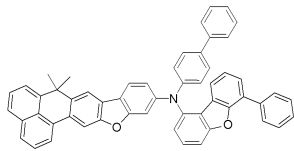
85



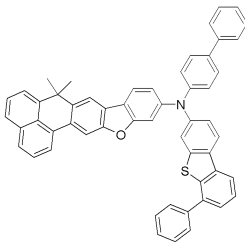
86



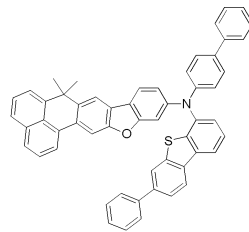
87



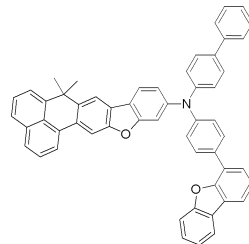
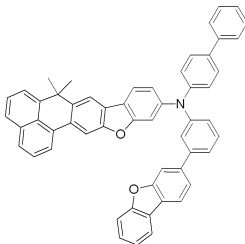
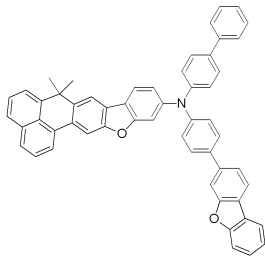
88

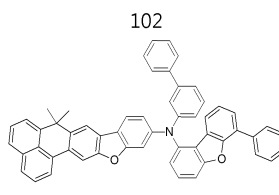
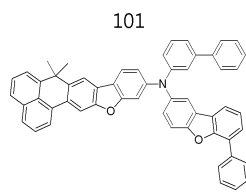
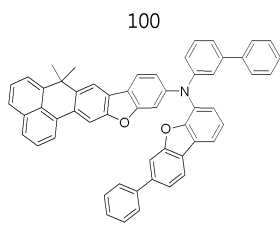
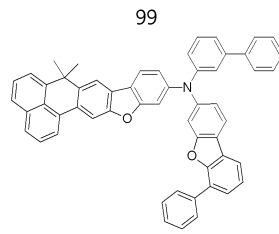
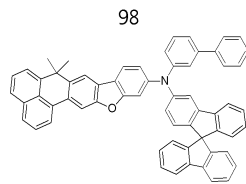
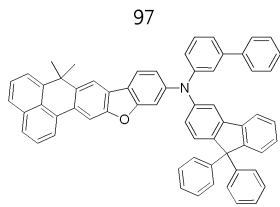
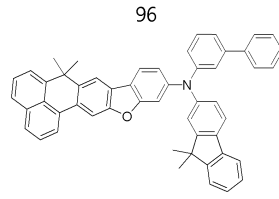
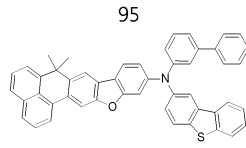
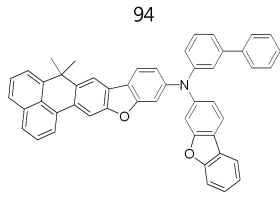
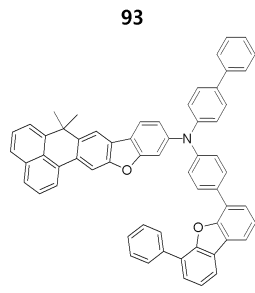
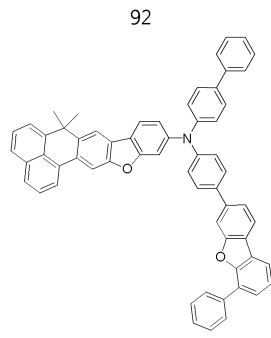
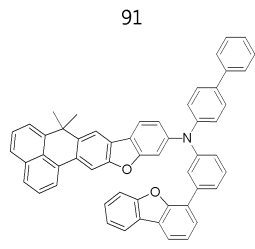


89



90

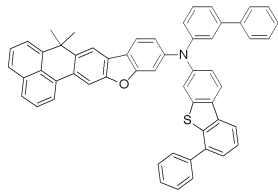




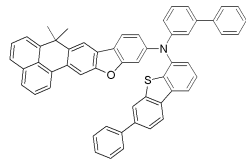
103

104

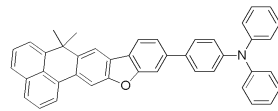
105



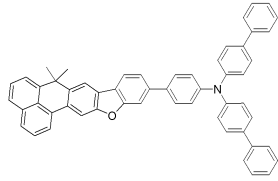
106



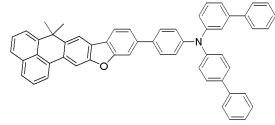
107



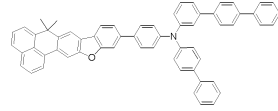
108



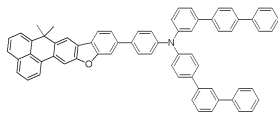
109



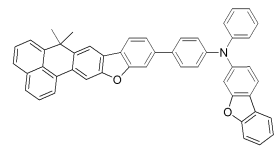
110



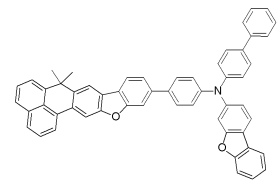
111



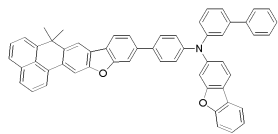
112



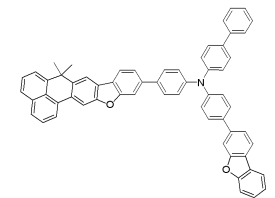
113



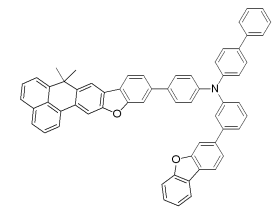
114



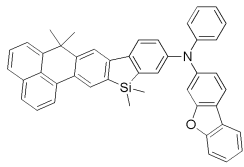
115



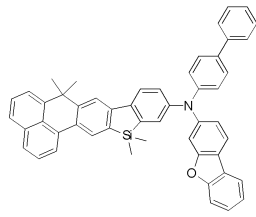
116



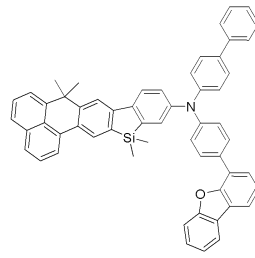
117



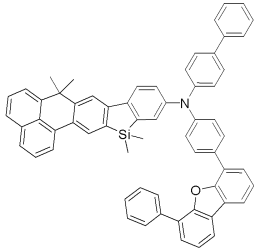
133



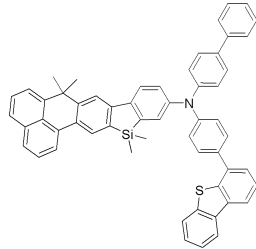
134



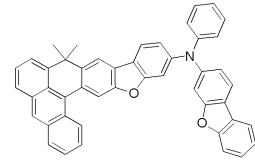
135



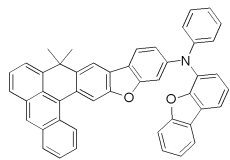
136



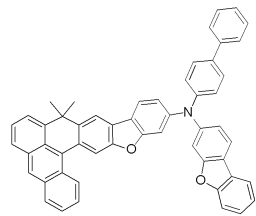
137



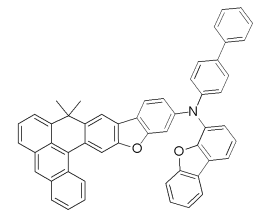
138



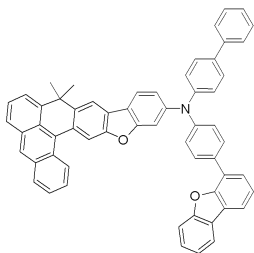
139



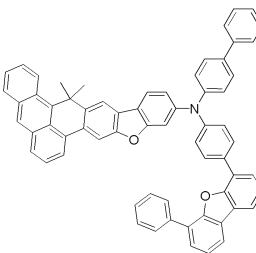
140



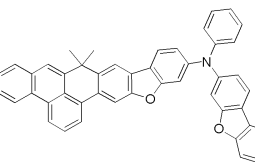
141



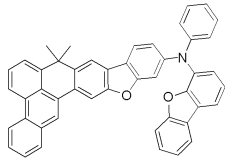
142



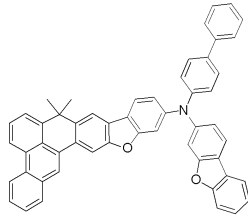
143



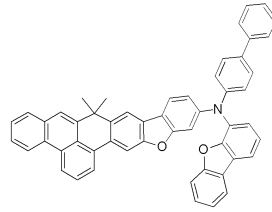
144



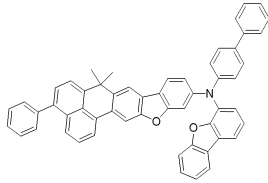
145



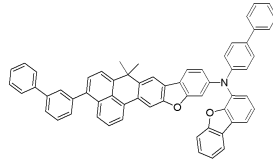
146



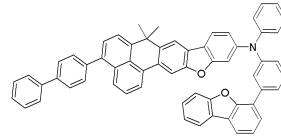
147



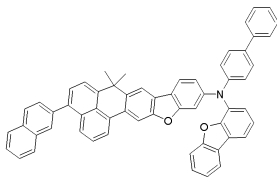
148



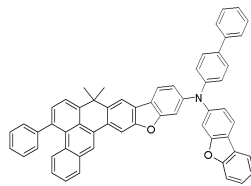
149



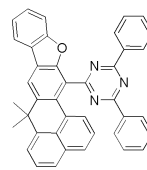
150



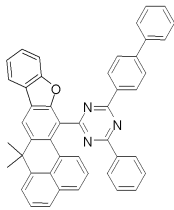
151



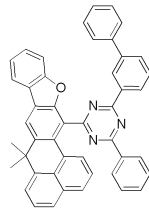
152



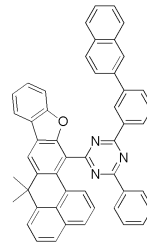
153



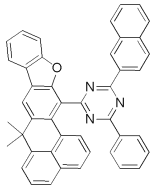
154



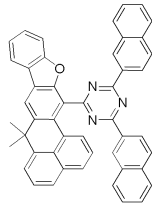
155



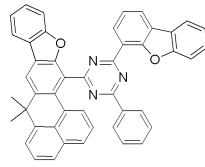
156



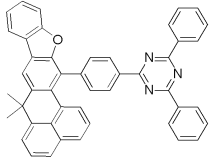
157



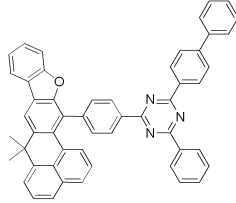
158



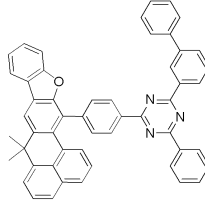
159



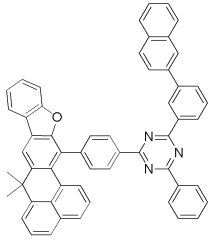
160



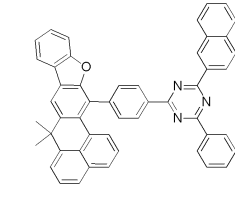
161



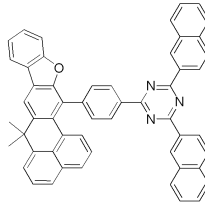
162



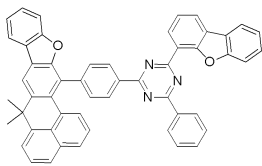
163



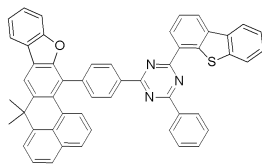
164



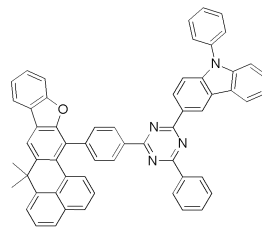
165



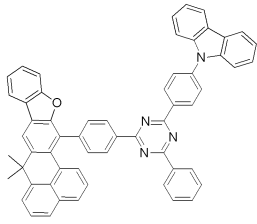
166



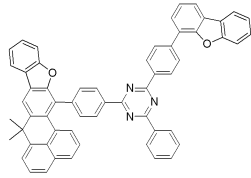
167



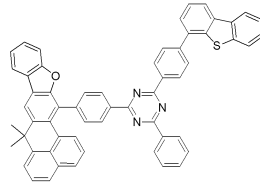
168



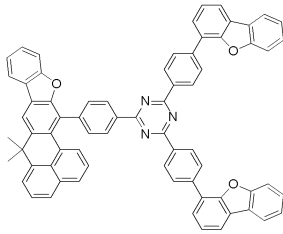
169



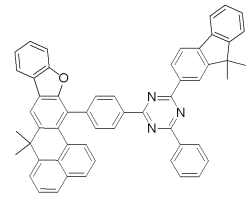
170



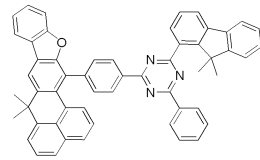
171



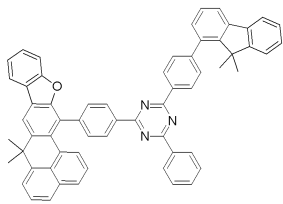
172



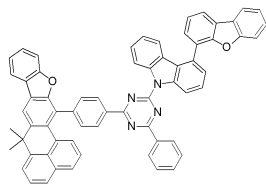
173



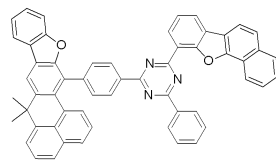
174



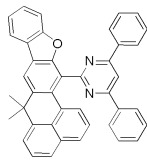
175



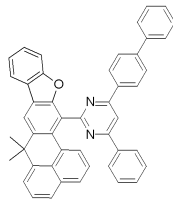
176



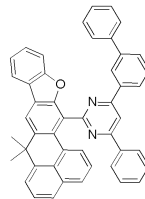
177



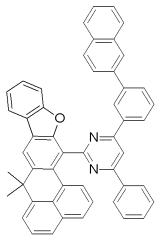
178



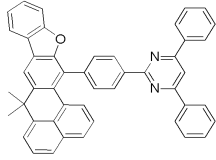
179



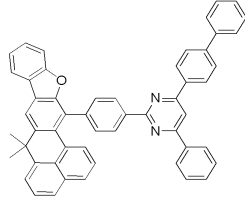
180



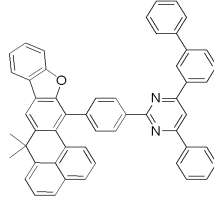
181



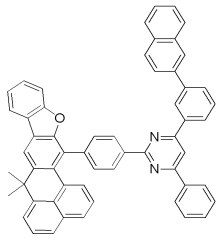
182



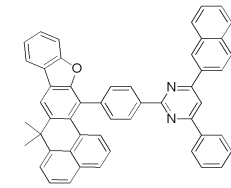
183



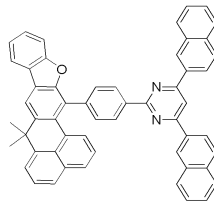
184



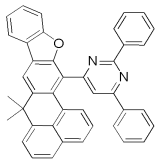
185



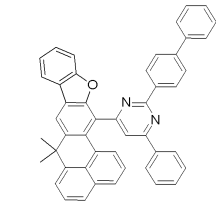
186



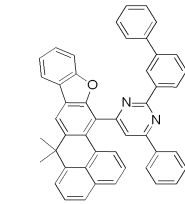
187



188



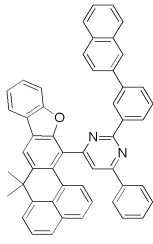
189



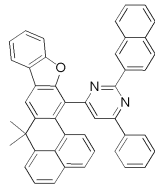
190

191

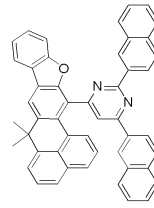
192



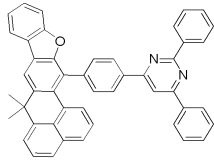
193



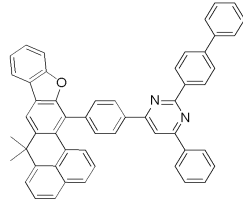
194



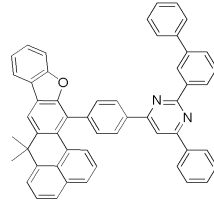
195



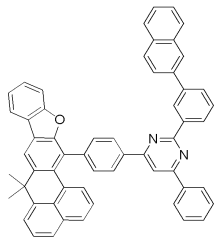
196



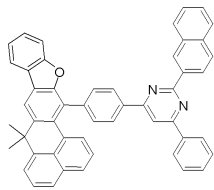
197



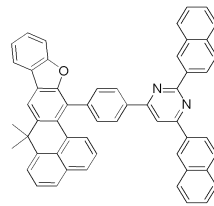
198



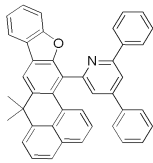
199



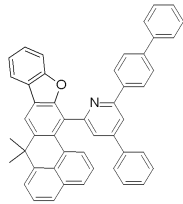
200



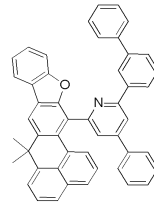
201



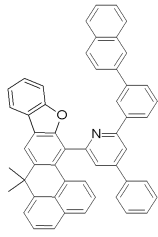
202



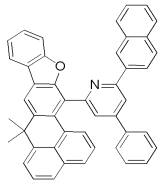
203



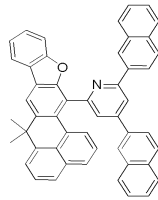
204



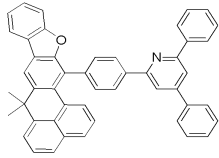
205



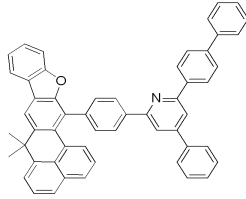
206



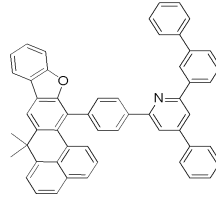
207



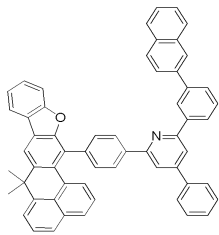
208



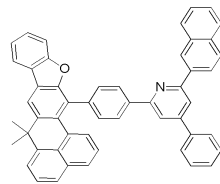
209



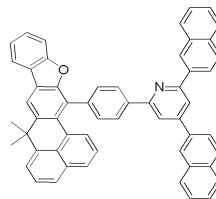
210



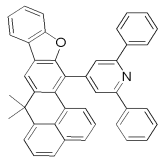
211



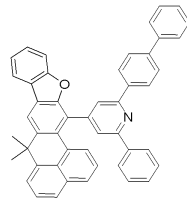
212



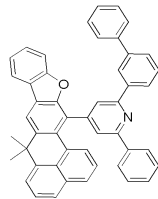
213



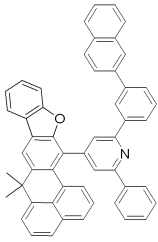
214



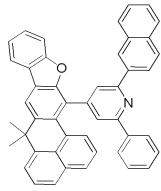
215



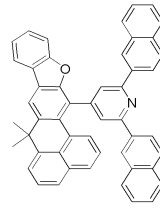
216



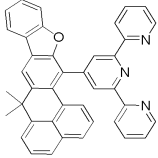
217



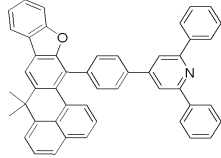
218



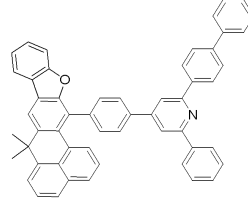
219



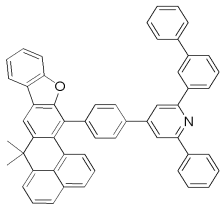
220



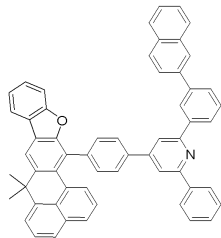
221



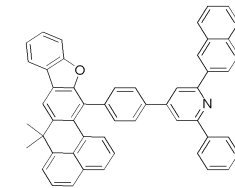
222



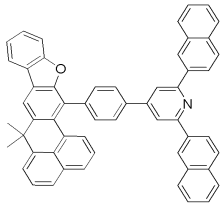
223



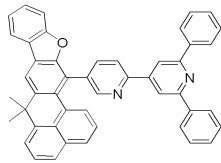
224



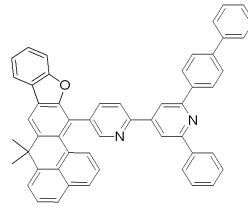
225



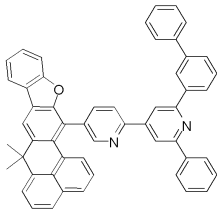
226



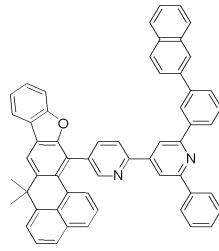
227



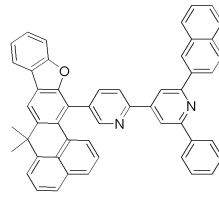
228



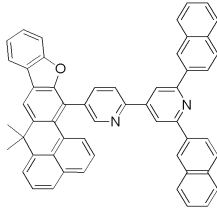
229



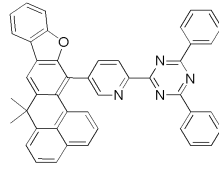
230



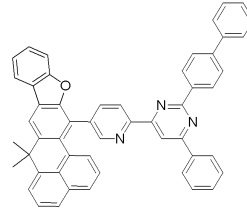
231



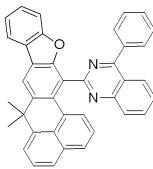
232



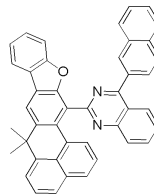
233



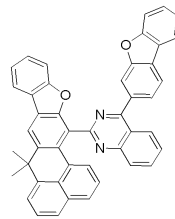
234



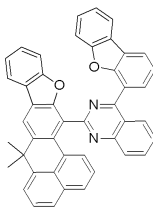
235



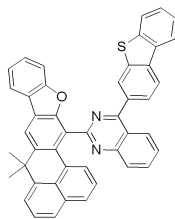
236



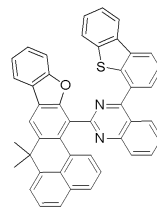
237



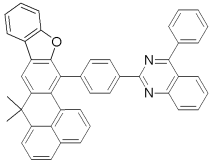
238



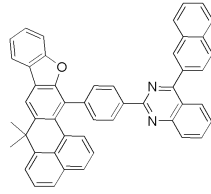
239



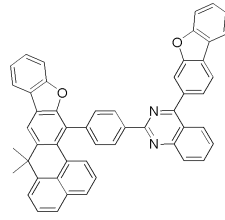
240



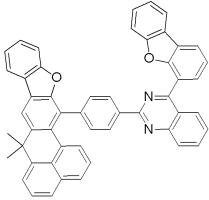
241



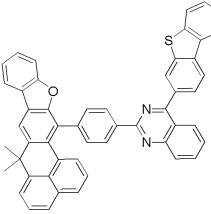
242



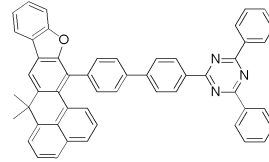
243



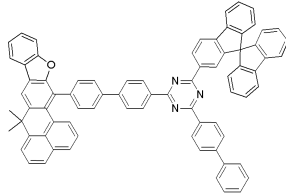
244



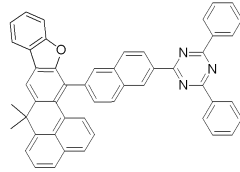
245



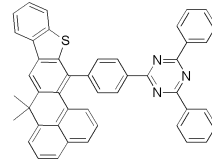
246



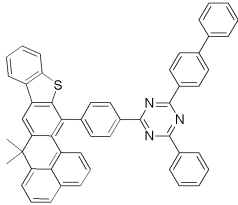
247



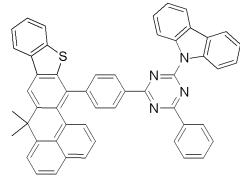
248



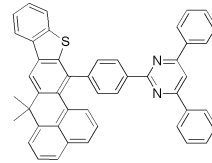
249



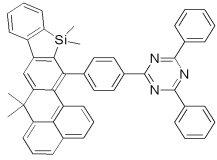
250



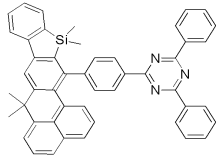
251



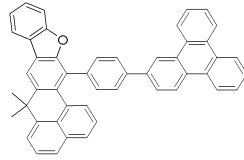
252



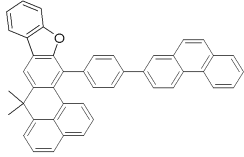
253



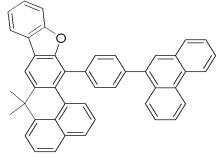
254



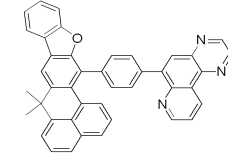
255



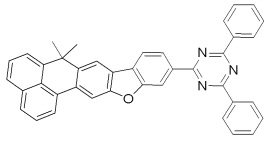
256



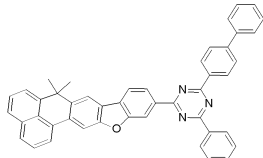
257



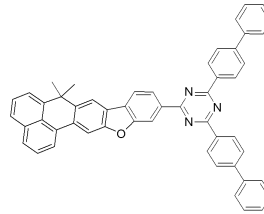
258



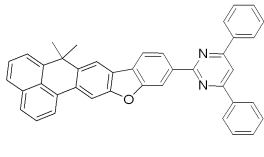
259



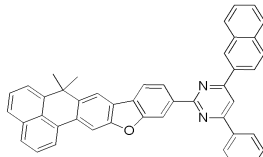
260



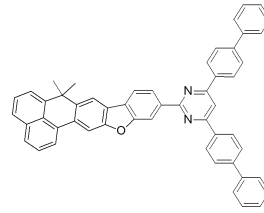
261



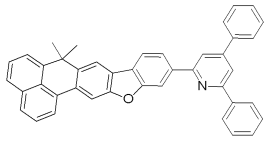
262



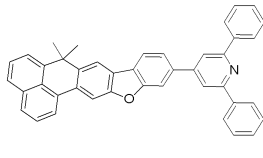
263



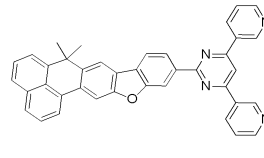
264



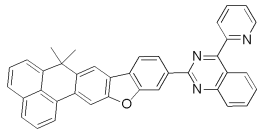
265



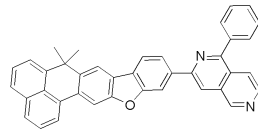
266



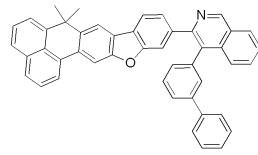
267



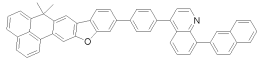
268



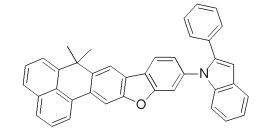
269



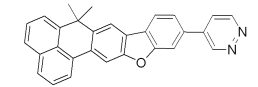
270



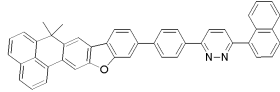
271



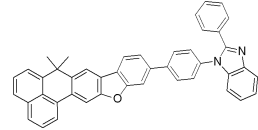
272



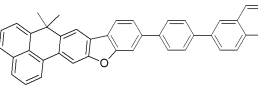
273



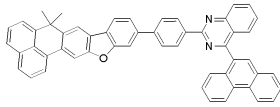
274



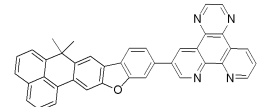
275



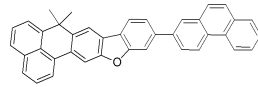
276



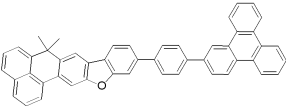
277



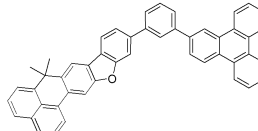
278



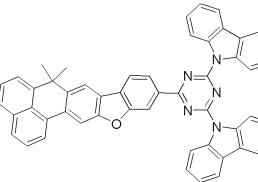
279



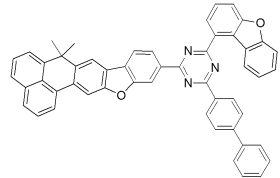
280



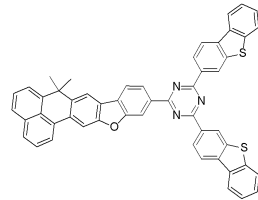
281



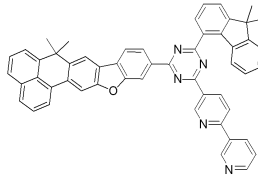
282



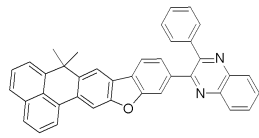
283



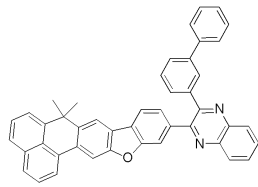
284



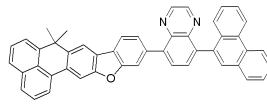
285



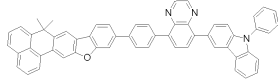
286



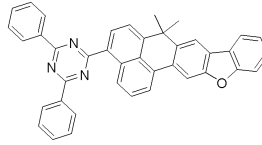
287



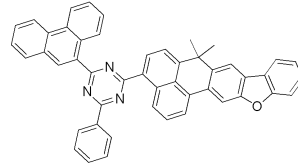
288



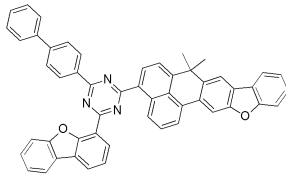
289



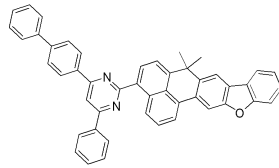
290



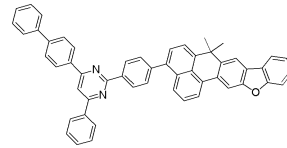
291



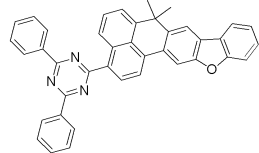
292



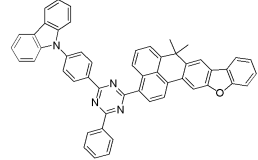
293



294



295



296

청구항 5

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자로서,

상기 유기물층 중 1층 이상은 제1항에 따른 [화학식 I]로 구현되는 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제6항에 있어서,

상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층 및 발광층 중 1층 이상을 포함하고,

상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유기전계발광소자 내의 유기물층에 채용되는

[0001]

유기발광 화합물 및 이를 채용하여 양자 효율, 발광 효율 등의 발광 특성이 현저히 향상된 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전계발광소자는 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기전계발광(EL) 디스플레이에 비해 10 V 이하의 저전압 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있고, 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 최근에 차세대 디스플레이 소자로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0003] 다만, 이러한 유기전계발광소자가 상기와 같은 특징으로 발휘하기 위해서는 소자 내 유기층을 이루는 물질인 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 전자저지 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지는 안정하고 효율적인 유기전계발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 발광 특성을 개선할 수 있는 새로운 재료의 개발과 소자 내 유기물층 구조에 대한 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

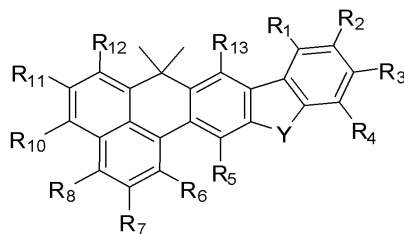
해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명은 유기전계발광소자 내의 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층의 호스트 화합물로 채용되어 양자 효율, 발광 효율 등의 발광 특성을 현저히 향상시킬 수 있는 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0006] [화학식 I]



[0007] .
 [0008] 상기 [화학식 I]의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층에 채용한 유기전계발광소자는 종래 알려진 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층 화합물을 채용한 소자에 비하여 발광 효율 등의 발광 특성이 현저히 우수하여 다양한 디스플레이 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

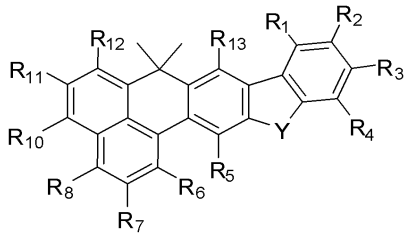
[0010] 도 1은 본 발명에 따른 유기발광 화합물의 구조를 나타낸 대표도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [0012] 본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물로서, 유기전계발광소자 내의 정공수송층, 전자저지층, 발광층 등의 유기층에 채용하는 경우에 종래 알려진 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층 화합물을 채용한 소자에 비하여 발광 효율 등의 발광 특성이 현저히 향상된 유기전계발광소자의 구현이 가능하

다.

[0013] [화학식 I]



[0014]

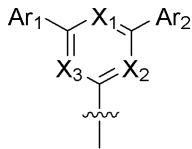
상기 [화학식 I]에서,

[0015] Y는 O, S, CR_AR_B 및 SiR_AR_B 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_A 및 R_B는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.

[0016] R₁ 내지 R₁₃은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 및 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 3] 중에서 선택될 수 있다.

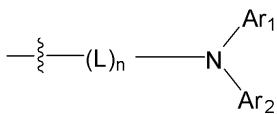
[0017] 상기 R₁ 내지 R₁₃은 서로 결합하거나 또는 인접한 치환기와 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

[0020] [구조식 1]



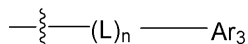
[0021]

[구조식 2]



[0022]

[구조식 3]



[0023]

상기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]에서,

[0024] X₁ 내지 X₃는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 CH 또는 N이고,

[0025] L은 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택된다(n은 1 내지 3의 정수임).

- [0029] Ar₁ 내지 Ar₃는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.
- [0030] 한편, 상기 Ar₁ 내지 Ar₃는 서로 결합하거나 또는 인접한 치환기와 연결되어 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, S 및 O 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 상기 R₁ 내지 R₁₃ 중 어느 하나는 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 3] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하며, 이러한 구조적 특징에 의하여, 이를 유기물층에 채용하는 유기발광 소자는 양자 효율, 발광 효율 등의 발광 특성이 매우 우수하다.
- [0034] 한편, 상기 R₁ 내지 R₁₃, L 및 Ar₁ 내지 Ar₃의 정의에서, 치환 또는 비치환이란 상기 R₁ 내지 R₁₃, L 및 Ar₁ 내지 Ar₃가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기 및 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되며, 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.
- [0035] 구체적인 예를 들면, 치환된 아릴기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트레닐기, 페틸렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0036] 치환된 헤테로아릴기라 함은, 피리딜기, 티오펜기, 트리아진기, 퀴놀린기, 페난트롤린기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 카바졸기 및 이들의 축합헤테로고리, 예컨대 벤즈퀴놀린기, 벤즈이미다졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.
- [0038] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로헥틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필펜틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0040] 본 발명에 사용되는 아릴옥시기는 구체적인 예로서 페녹시, 나프톡시, 안트라세닐옥시, 페난트레닐옥시, 플루오레닐옥시, 인데닐옥시 등을 들 수 있고, 아릴옥시기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 추가로 치환가능하다.
- [0041] 본 발명에 사용되는 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로부틸실릴, 디메틸퓨릴실릴 등을 들 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 30인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 티페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예

로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페틸레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0043] 또한, 상기 아릴기 역시 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 보다 구체적으로 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기 등으로 치환될 수 있다.

[0044] 본 발명에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0045] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 그 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

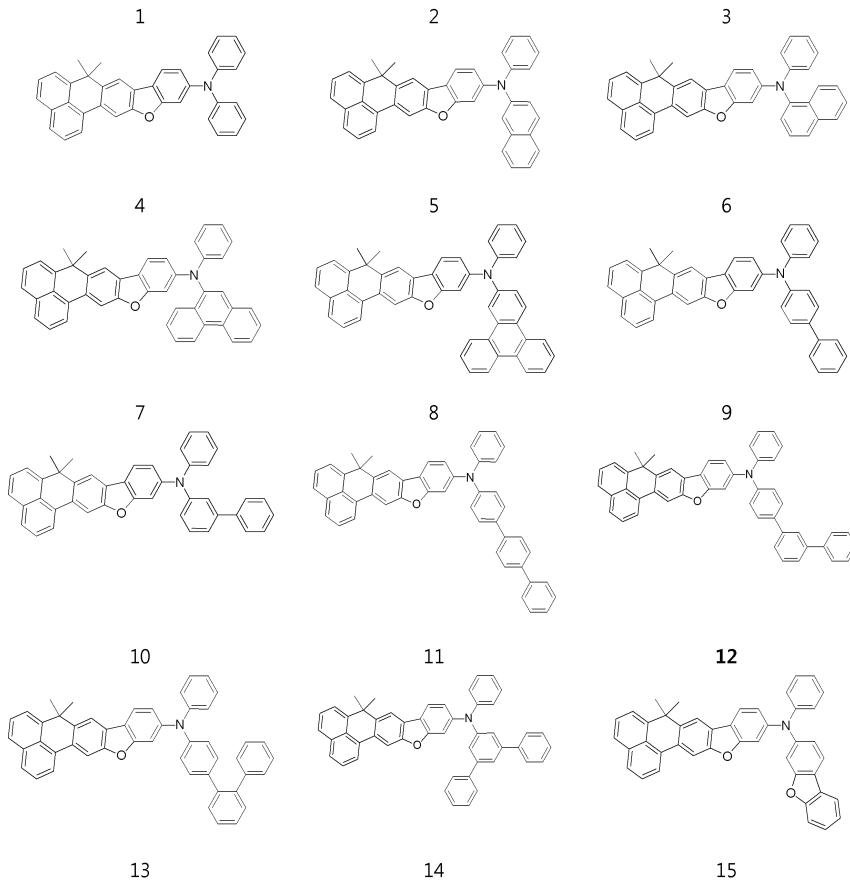
[0046] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0047] 본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

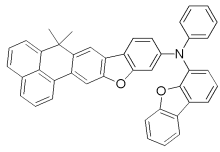
[0048] 또한, 본 발명에 따른 치환기의 다양한 구체적인 예는 하기 기재된 구체적인 화합물에서 명확하게 확인할 수 있다.

[0050] 상기 [화학식 I]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 상술한 바와 같이 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로는 도입되는 다양한 치환기의 특성에 따라 유기물층의 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층의 호스트 화합물로 사용될 수 있다.

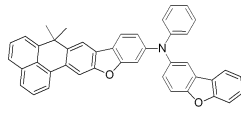
[0051] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 296]을 들 수 있으며, 본 발명의 범위가 이들에만 한정되는 것은 아니다.



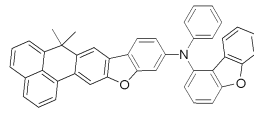
[0052]



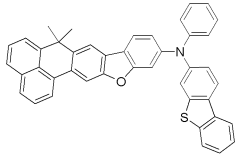
16



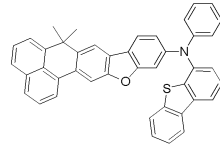
17



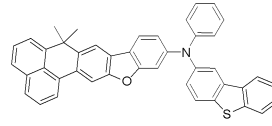
18



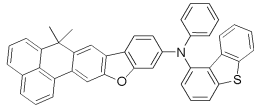
19



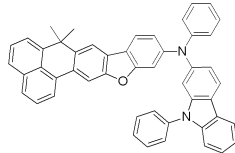
20



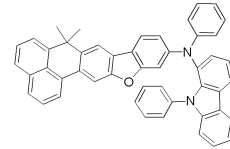
21



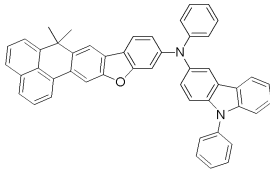
22



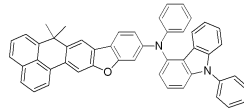
23



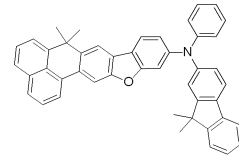
24



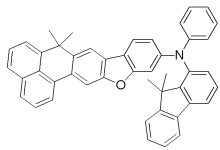
25



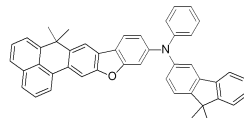
26



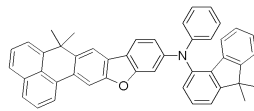
27



28

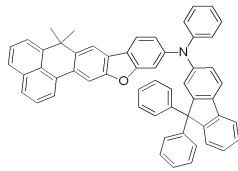


29

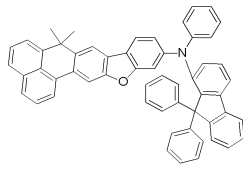


30

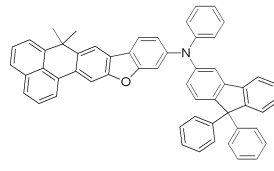
[0053]



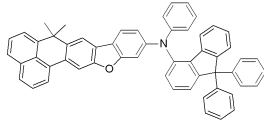
31



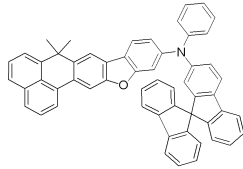
32



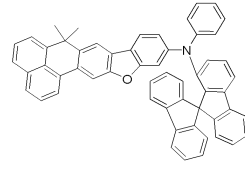
33



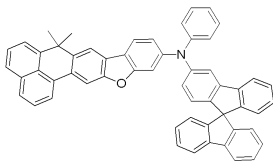
34



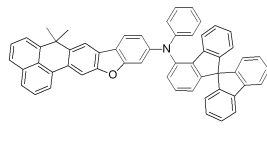
35



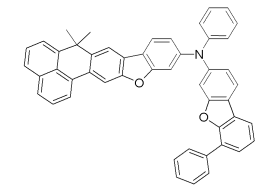
36



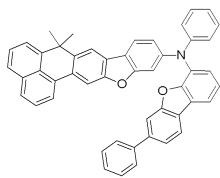
37



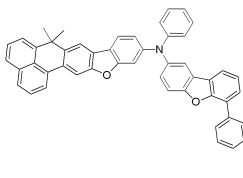
38



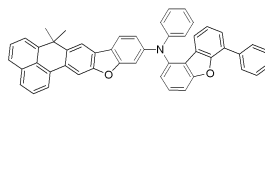
39



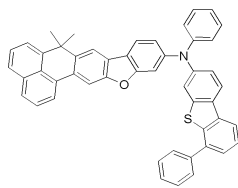
40



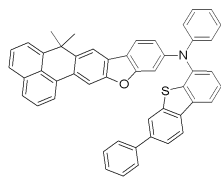
41



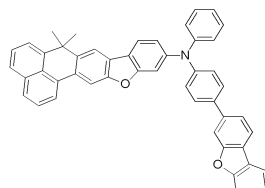
42



43

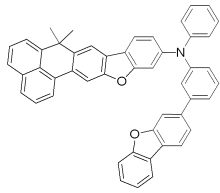


44

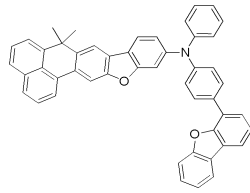


45

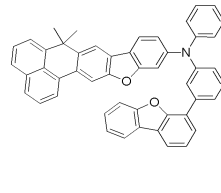
[0054]



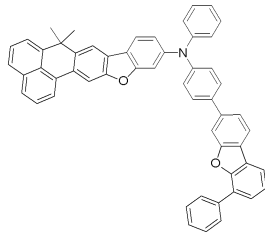
46



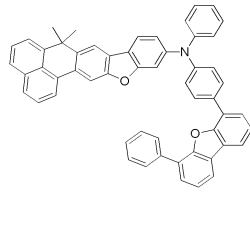
47



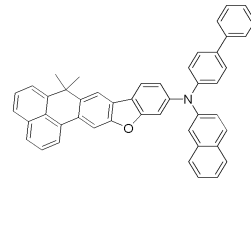
48



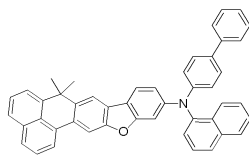
49



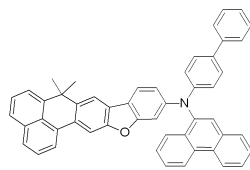
50



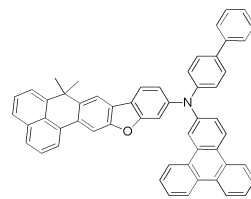
51



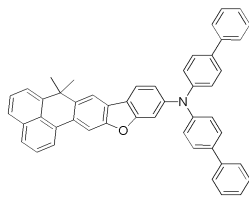
52



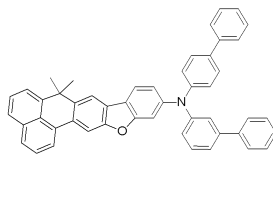
53



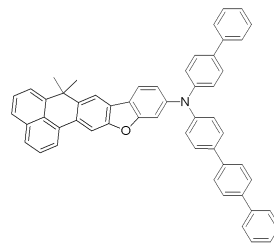
54



55

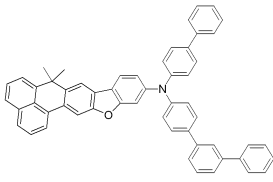


56

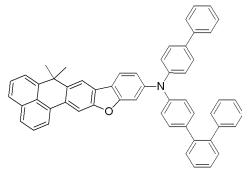


57

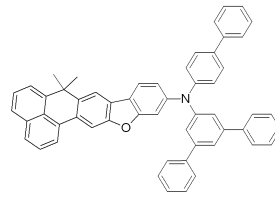
[0055]



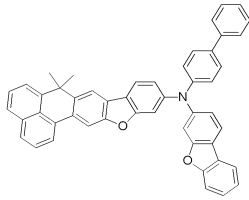
58



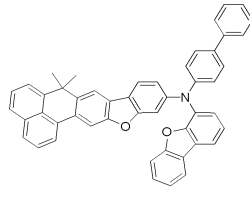
59



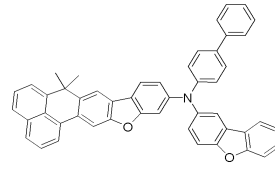
60



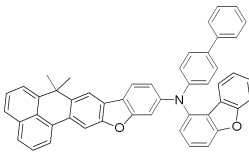
61



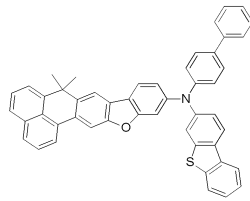
62



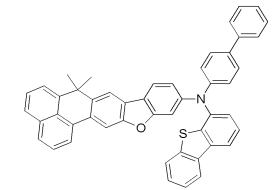
63



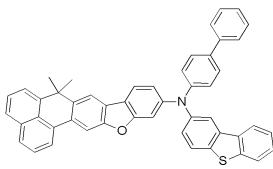
64



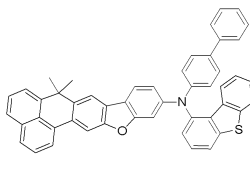
65



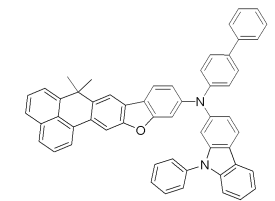
66



67

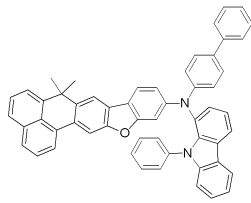


68

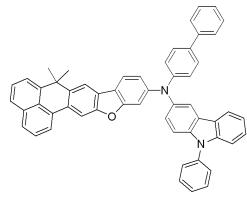


69

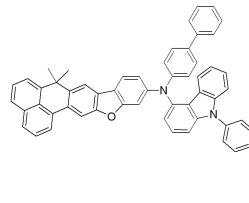
[0056]



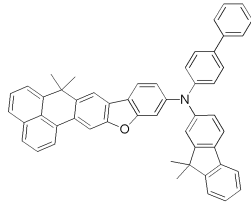
70



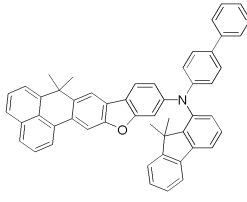
71



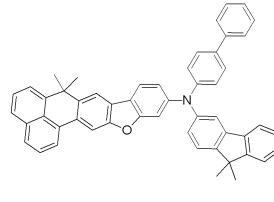
72



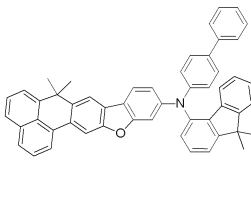
73



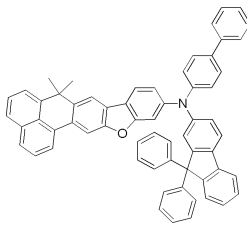
74



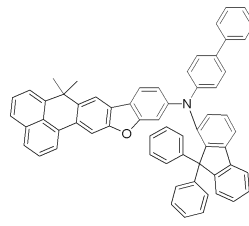
75



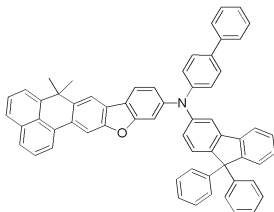
76



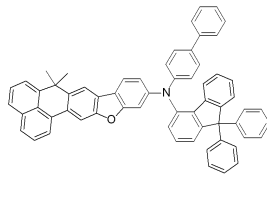
77



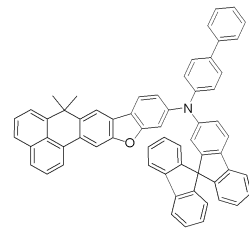
78



79

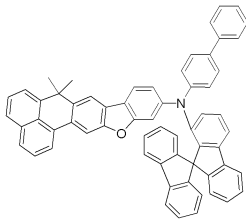


80

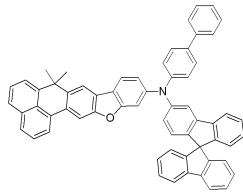


81

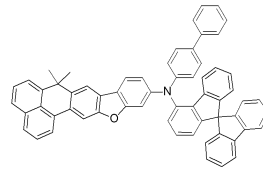
[0057]



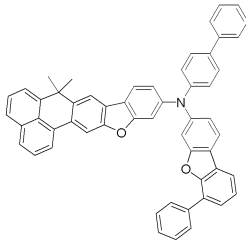
82



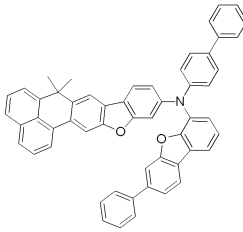
83



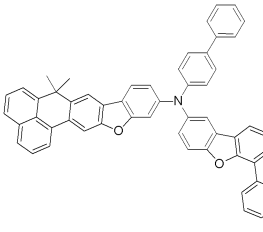
84



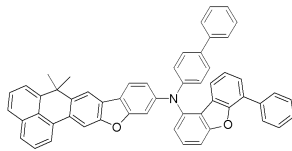
85



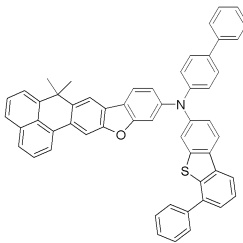
86



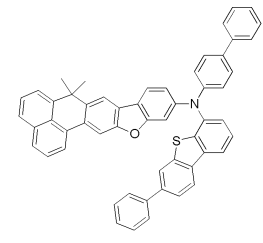
87



88

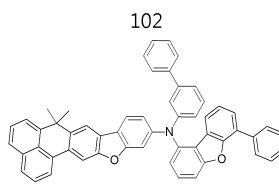
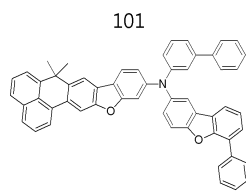
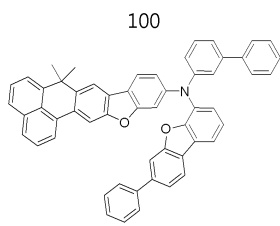
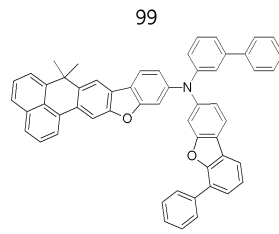
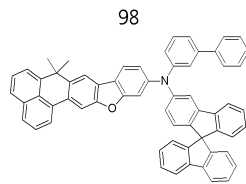
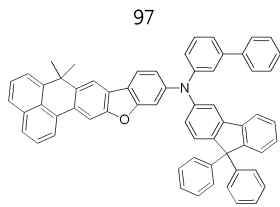
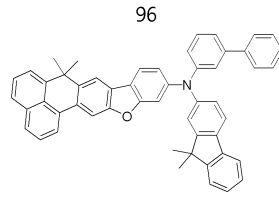
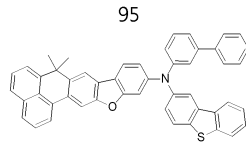
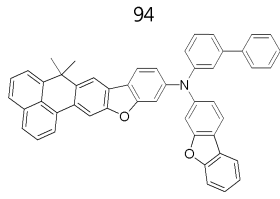
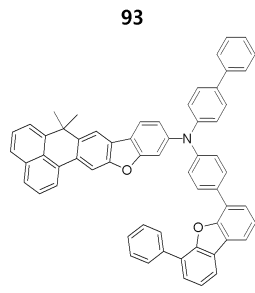
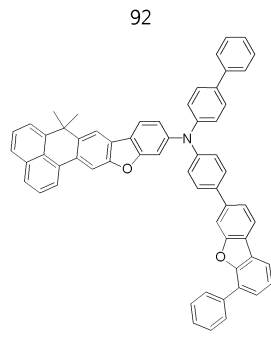
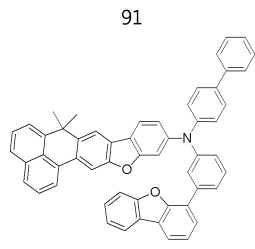


89



90

[0058]

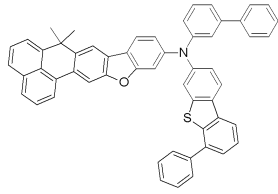


103

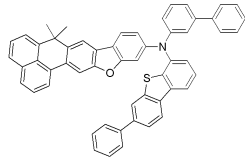
104

105

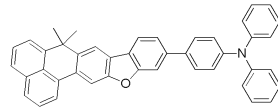
[0059]



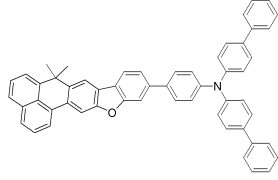
106



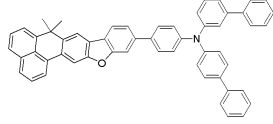
107



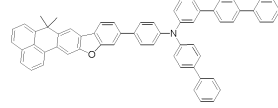
108



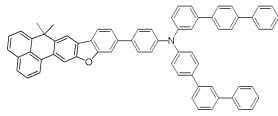
109



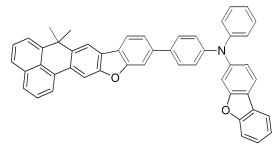
110



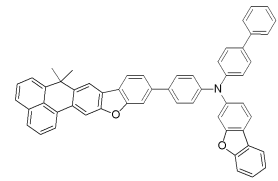
111



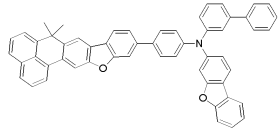
112



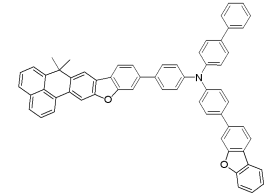
113



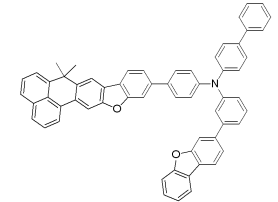
114



115

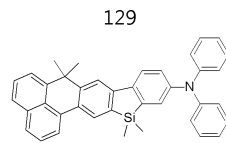
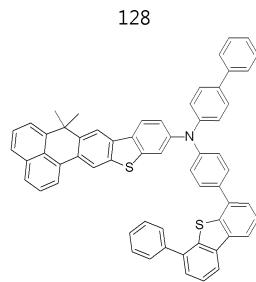
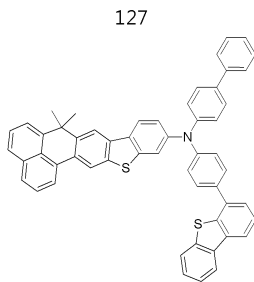
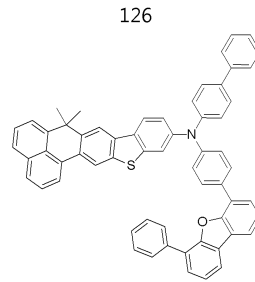
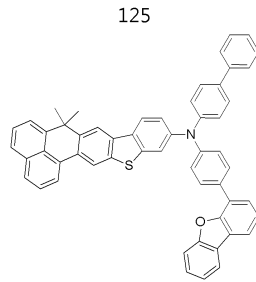
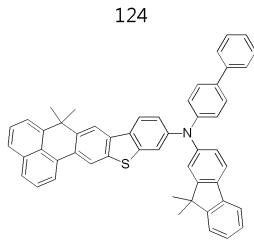
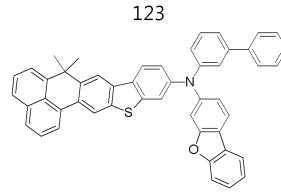
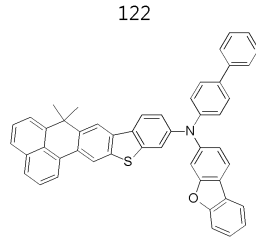
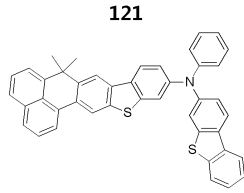
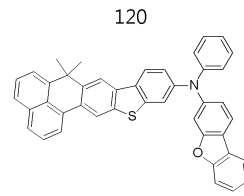
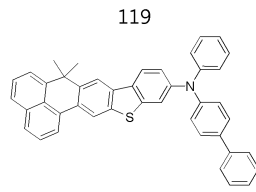
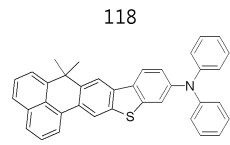


116



117

[0060]

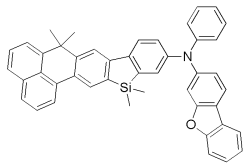


[0061]

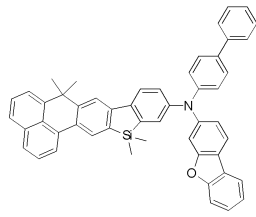
130

131

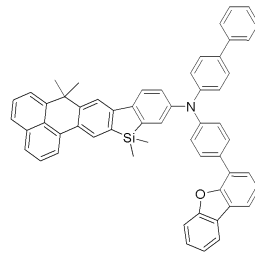
132



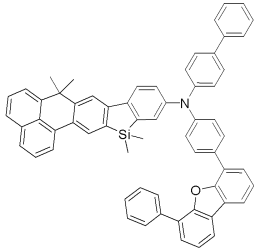
133



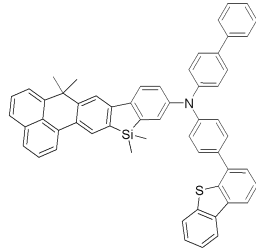
134



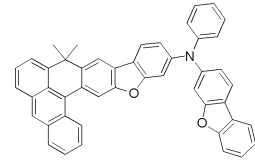
135



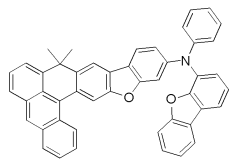
136



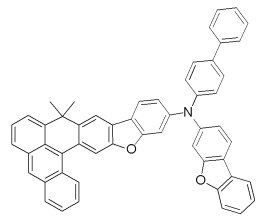
137



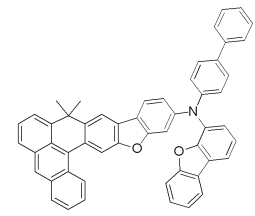
138



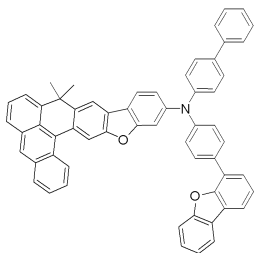
139



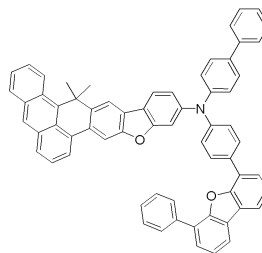
140



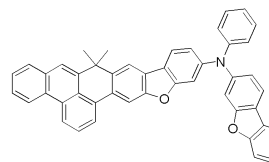
141



142

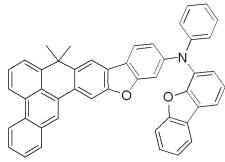


143

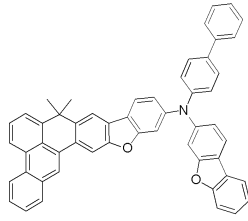


144

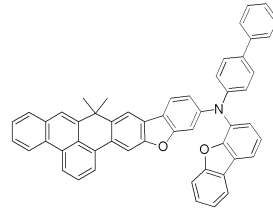
[0062]



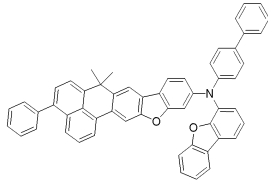
145



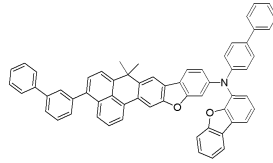
146



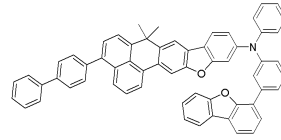
147



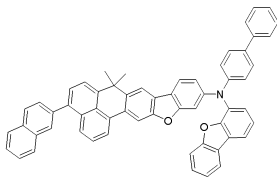
148



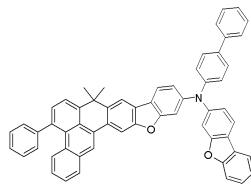
149



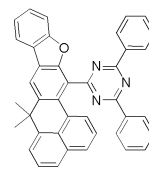
150



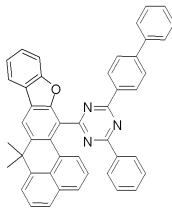
151



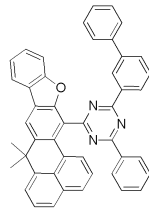
152



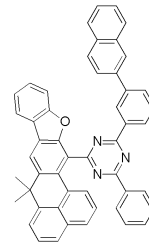
153



154

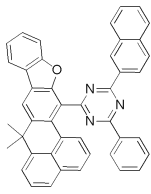


155

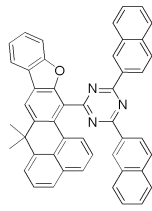
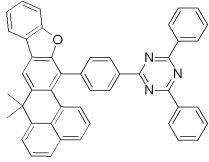


156

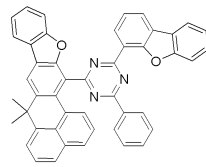
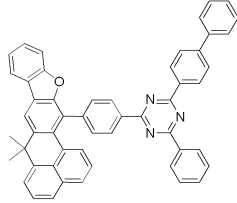
[0063]



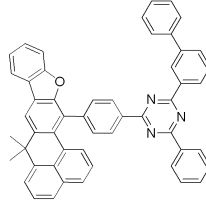
157



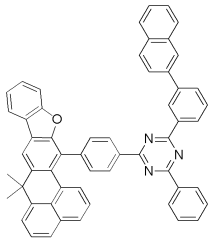
158



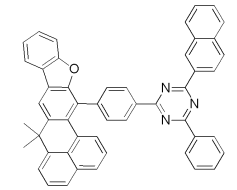
159



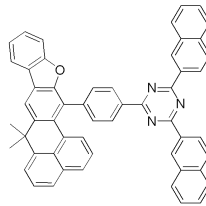
160



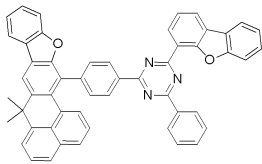
161



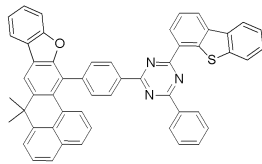
162



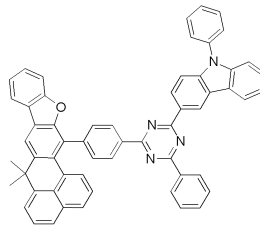
163



164



165

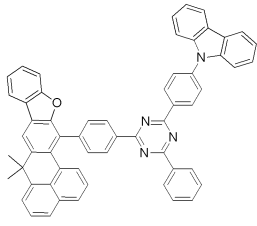


166

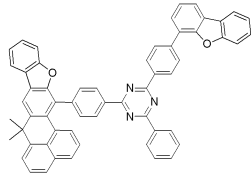
[0064]

167

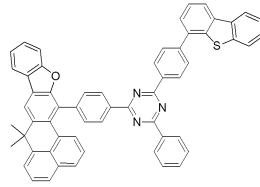
168



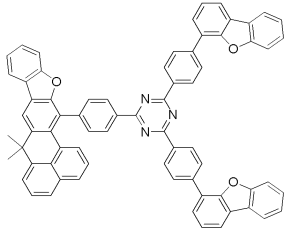
169



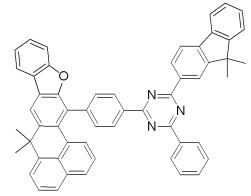
170



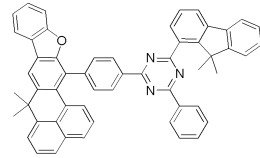
171



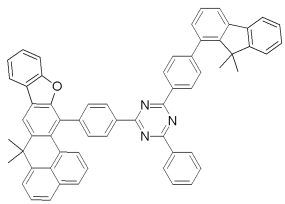
172



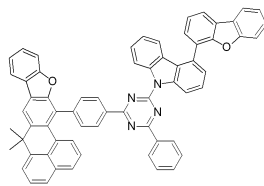
173



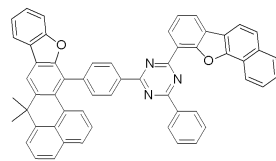
174



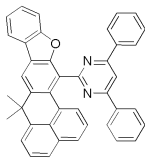
175



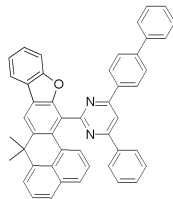
176



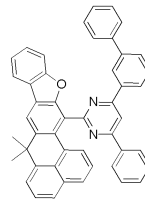
177



178

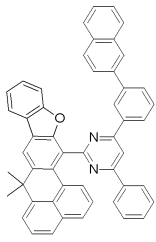


179

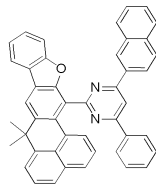


180

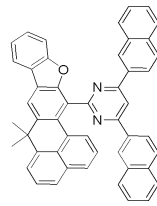
[0065]



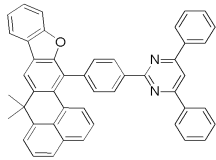
181



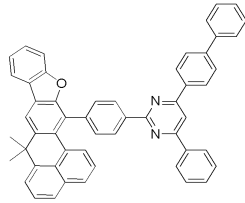
182



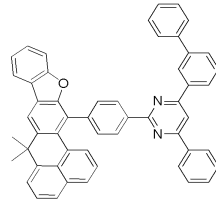
183



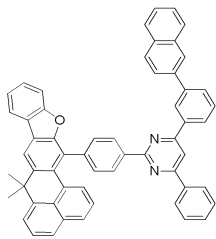
184



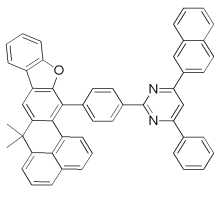
185



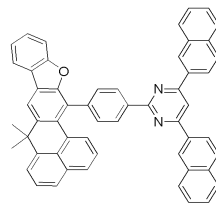
186



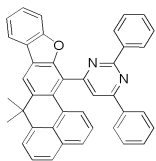
187



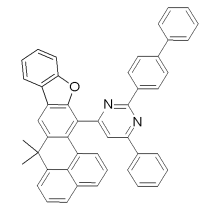
188



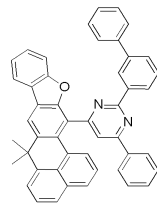
189



190

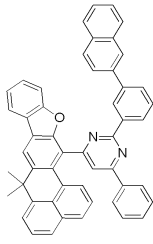


191

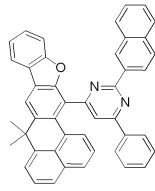


192

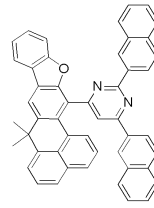
[0066]



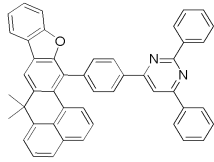
193



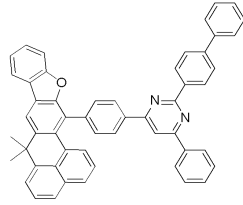
194



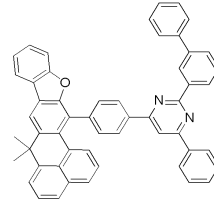
195



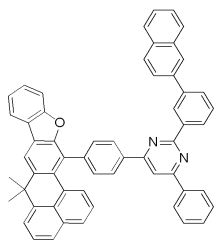
196



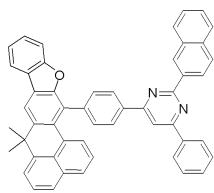
197



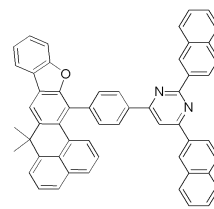
198



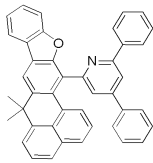
199



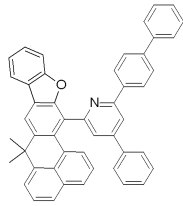
200



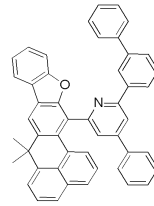
201



202

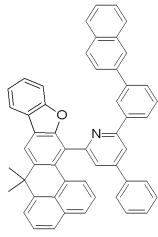


203

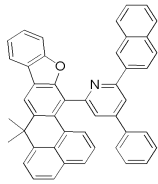


204

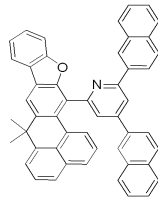
[0067]



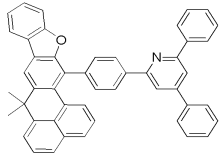
205



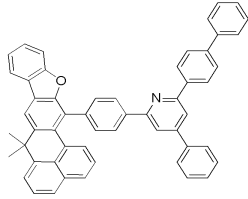
206



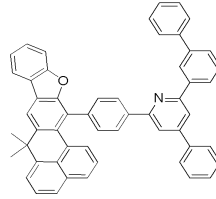
207



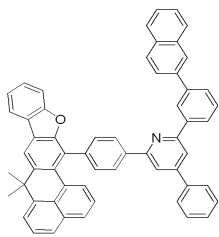
208



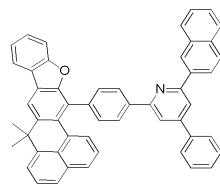
209



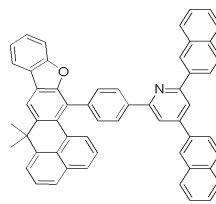
210



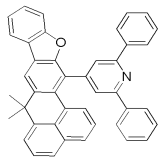
211



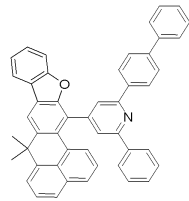
212



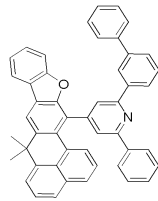
213



214

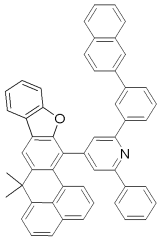


215

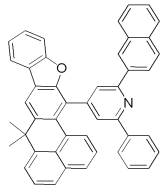


216

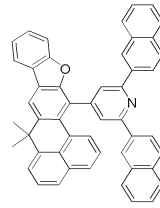
[0068]



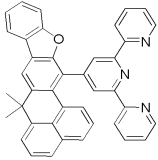
217



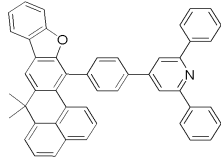
218



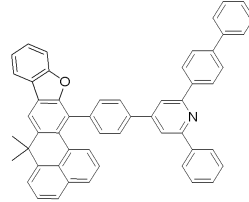
219



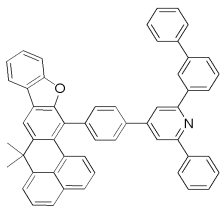
220



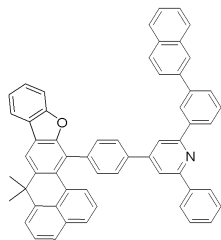
221



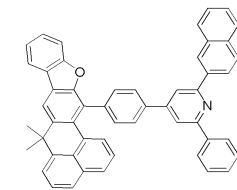
222



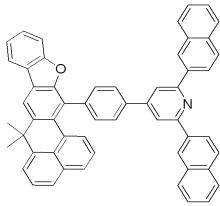
223



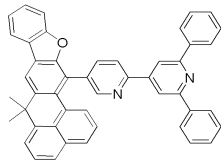
224



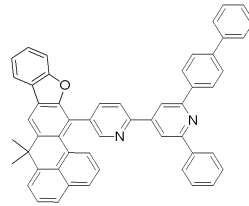
225



226

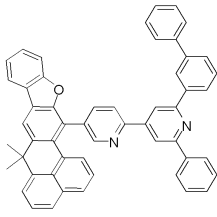


227

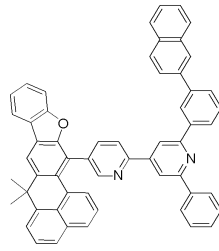


228

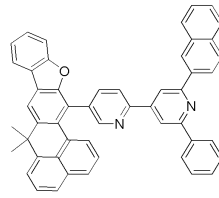
[0069]



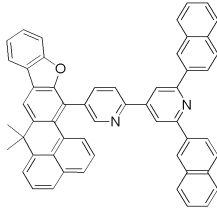
229



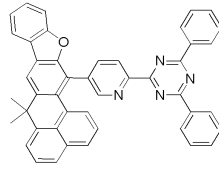
230



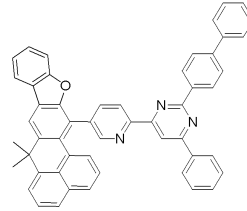
231



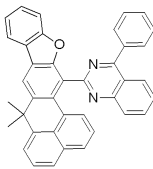
232



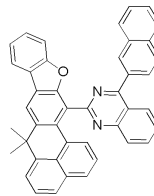
233



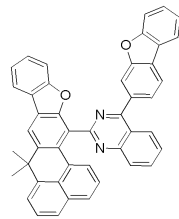
234



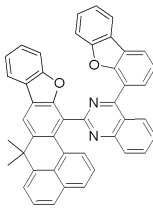
235



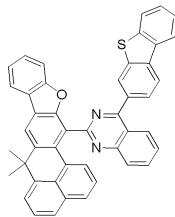
236



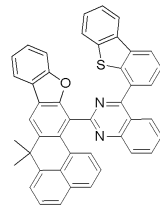
237



238

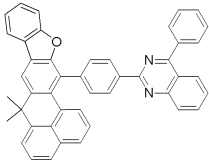


239

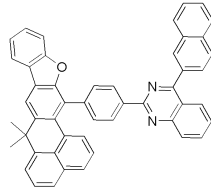


240

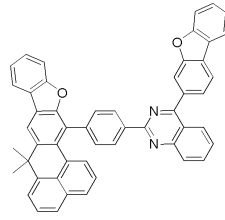
[0070]



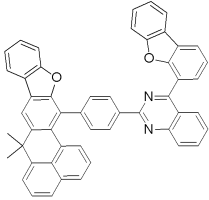
241



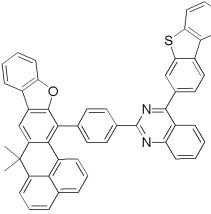
242



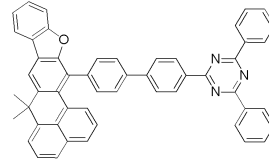
243



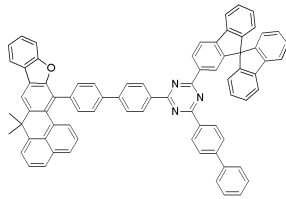
244



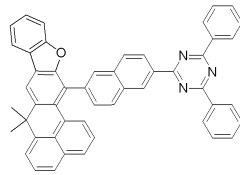
245



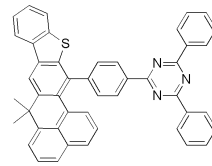
246



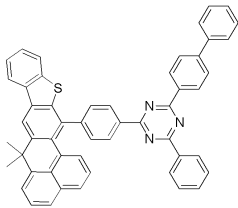
247



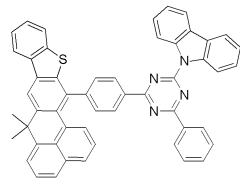
248



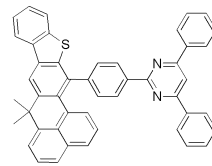
249



250

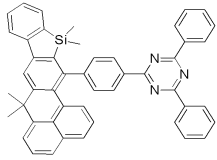


251

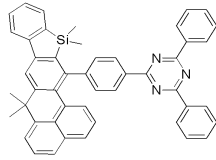


252

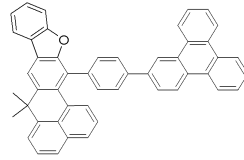
[0071]



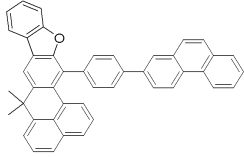
253



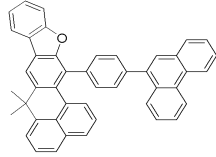
254



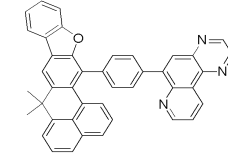
255



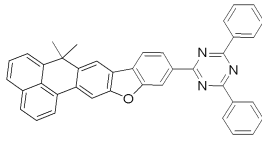
256



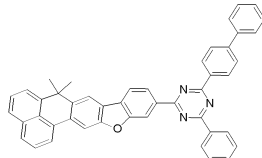
257



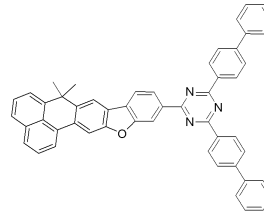
258



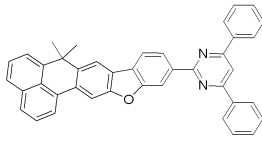
259



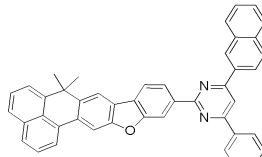
260



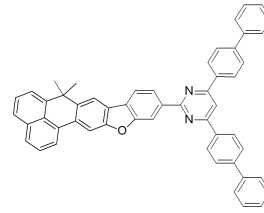
261



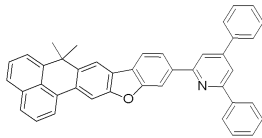
262



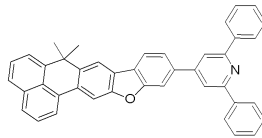
263



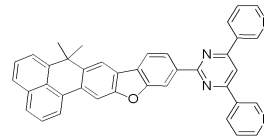
264



265

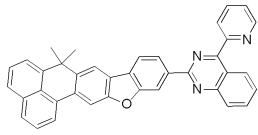


266

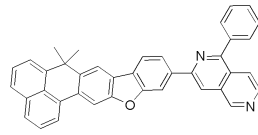


267

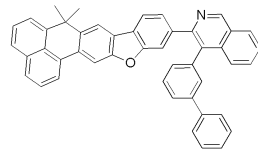
[0072]



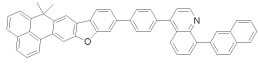
268



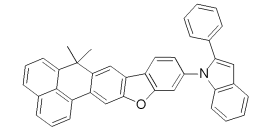
269



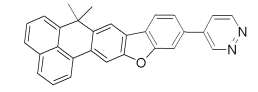
270



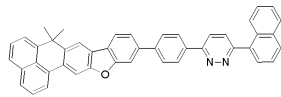
271



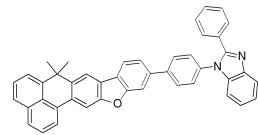
272



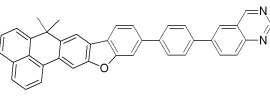
273



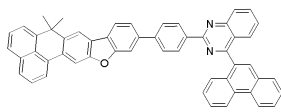
274



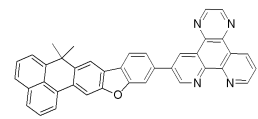
275



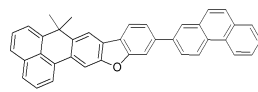
276



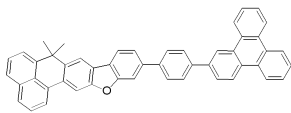
277



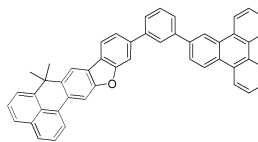
278



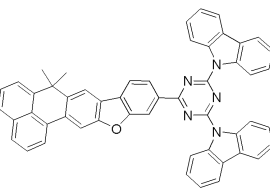
279



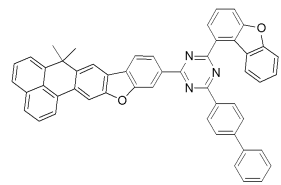
280



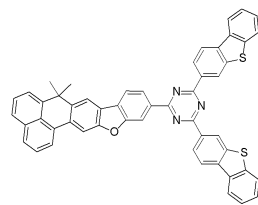
281



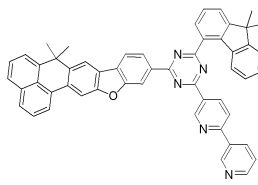
282



283

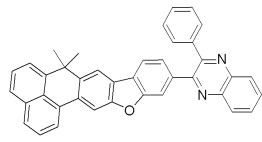


284

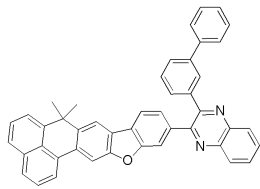


285

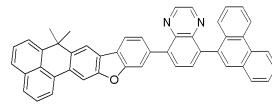
[0073]



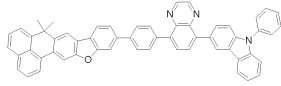
286



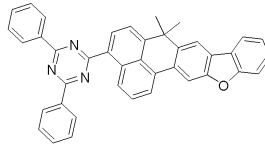
287



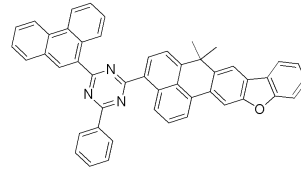
288



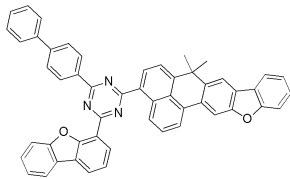
289



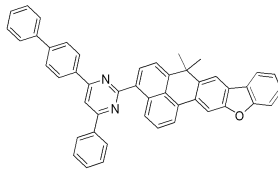
290



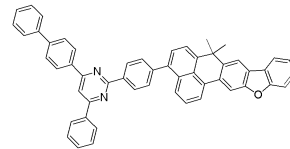
291



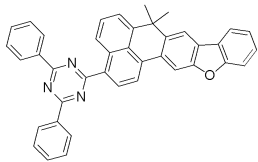
292



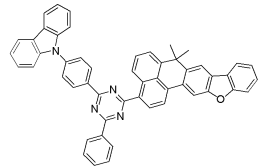
293



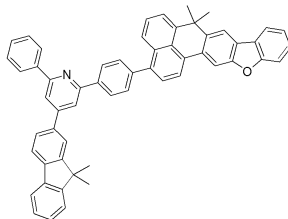
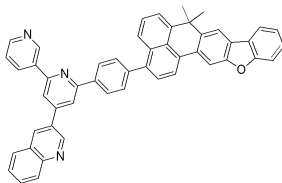
294



295



296



[0074]

[0076]

상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기전계발광소자의 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질, 전자 수송층 물질 및 전자 저지층 물질에 사용되는 치환기를 상기 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있으며, 특히, 본 발명에 따른 [화학식 I]의 화합물을 전자저지층, 정공수송층 또는 발광층의 호스트 물질로, 특히 전자저지층에 채용한 경우 소자의 양자 효율, 발광 효율 등의 발광 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0078]

본 발명에 따른 유기발광 화합물은 통상의 제조방법에 따라 유기전계발광소자에 적용할 수 있다.

[0079]

본 발명의 하나의 실시예에 따른 유기전계발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있으며, 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 소자의 유기물층에 사용한다는 것을 제외하고는 통상의 소자의 제조 방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다.

[0080]

본 발명에 따른 유기전계발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.

[0081]

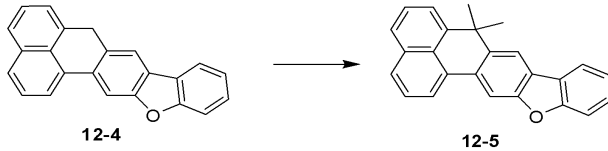
따라서, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에서, 상기 유기물층은 정공수송층, 전자저지층 및 발광층 중 1층 이

상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물을 포함할 수 있다.

- [0083] 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자는 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 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0084] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(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.
- [0085] 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(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.
- [0086] 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 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.
- [0088] 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BAlq, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq₃를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0092] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기전자 소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.
- [0095] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 화합물의 합성에 및 소자 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실

[0112] 중간체 12-3 (15 g, 0.046 mol), diethyl ether 500 mL에 aluminium chloride (7.49 g, 0.056 mol, sigma aldrich)를 천천히 넣고 15분 동안 교반한 후 0 °C로 냉각하여 lithium aluminum hydride (2.67 g, 0.070 mol, sigma aldrich)를 천천히 넣고 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 올려주고 EA를 천천히 적가한 후 6M HCl을 천천히 넣고 증류수와 EA를 이용하여 추출한 후 컬럼정제 (MC: EA)하여 <중간체 12-4>를 12.3 g (수율 85.7%) 수득하였다.

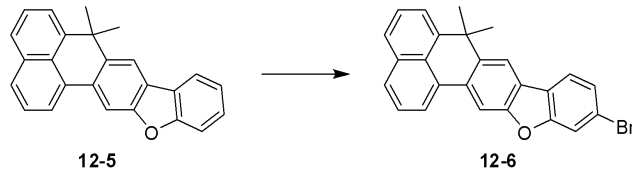
[0114] (5) 제조예 5 : 중간체 12-5의 합성



[0115]

[0116] 중간체 12-4 (15 g, 0.049 mol), sodium tert-butoxide (32.94 g, 0.343 mol, sigma aldrich), DMSO 200 mL 넣고 70 °C에서 20분 교반 후 methyl iodide (55.6 g, 0.392 mol, sigma aldrich)를 천천히 적가하고 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 교반하고 생성된 고체를 여과하고 재결정하여 <중간체 12-5>를 11 g (수율 67%) 수득하였다.

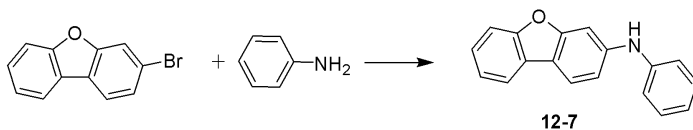
[0118] (6) 제조예 6 : 중간체 12-6의 합성



[0119]

[0120] 중간체 12-5 (10 g, 0.030 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 °C로 냉각 후 교반하면서 bromine (5.26 g, 0.033 mol, sigma Aldrich) 을 천천히 떨어뜨린다. 0 °C에서 1시간 동안 교반 후 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 탄산수소나트륨 수용액을 넣고 층분리를 한 후 재결정 진행하여 <중간체 12-6>을 7.3 g (수율 59%) 수득하였다.

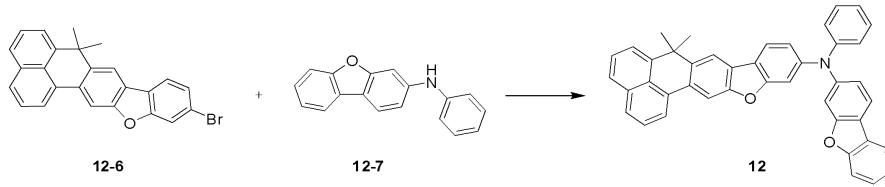
[0122] (7) 제조예 7 : 중간체 12-7의 합성



[0123]

[0124] 3-bromodibenzo[b,d]furan (15 g, 0.061 mol, TCI), aniline (6.78 g, 0.073 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (11.67 g, 0.121 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.75 g, 0.003 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.23 g, 0.006 mol, sigma aldrich)에 Toluene 250 mL를 넣고 100 °C 에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 12-7>을 12.6 g (수율 80%) 수득하였다.

[0126] (8) 제조예 8 : 화합물 12의 합성



[0127]

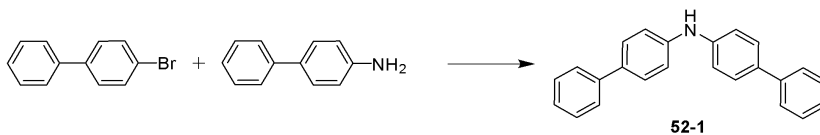
[0128] 중간체 12-6 (10 g, 0.024 mol), 중간체 12-7 (7.53 g, 0.029 mol), Sodium tert-butoxide (4.65 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.70 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.49 g, 0.0024 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 12를 11 g (수율 76.8%) 수득하였다.

[0129] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.92/d, 7.89/d, 7.66/d, 7.58/m, 7.56/s, 7.38/m, 7.32/m, 7.00/d, 6.81/m) 2H(7.64/d, 7.43/s, 7.42/m, 7.20/m, 6.63/d, 6.33/d) 6H(1.85/s)

[0130] LC/MS: m/z=591[(M+1)⁺]

[0132] 합성예 2 : 화합물 52 합성

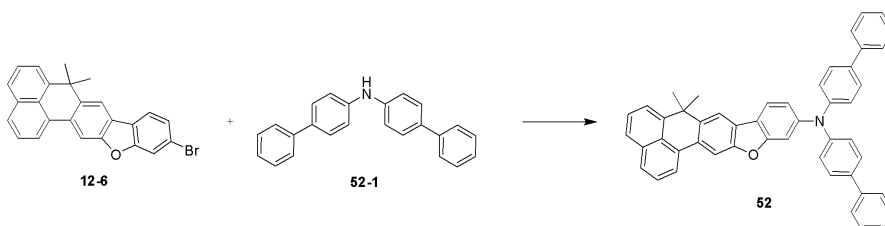
[0133] (1) 제조예 1 : 중간체 52-1의 합성



[0134]

[0135] 4-bromobiphenyl (10 g, 0.043 mol, sima aldirch), 4-aminobiphenyl (8.71 g, 0.052 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (8.25 g, 0.086 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.23 g, 0.002 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.87 g, 0.004 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 52-1>을 11 g (수율 80%) 수득하였다.

[0137] (2) 제조예2 : 화합물 52의 합성



[0138]

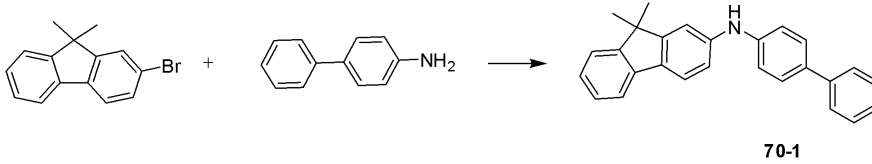
[0139] 중간체 12-6 (10 g, 0.024 mol), 중간체 52-1 (9.33 g, 0.029 mol), Sodium tert-butoxide (4.65 g, 0.048 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.70 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.70 g, 0.0012 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 8시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : EA에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 52를 12.4 g (수율 78%) 수득하였다.

[0140] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.92/d, 7.64/d, 7.58/,m 7.56/s, 7.43/s, 7.00/d, 6.33/d) 2H(7.42/m, 7.41/m) 4H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d) 6H(1.85/s)

[0141] LC/MS: $m/z=653[(M+1)^+]$

[0143] 합성예 3 : 화합물 70 합성

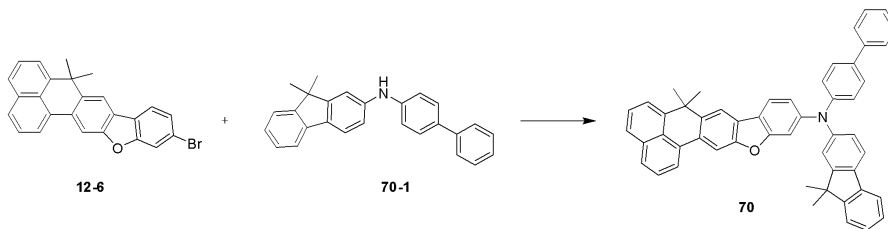
[0144] (1) 제조예 1 : 중간체 70-1의 합성



[0145]

[0146] 2-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene (10 g, 0.037 mol, sigma aldrich), 4-aminobiphenyl (7.43 g, 0.044 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (7.04 g, 0.073 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.05 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.74 g, 0.0037 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 70-1>을 10.5 g (수율 79%) 수득하였다.

[0148] (2) 제조예 2 : 화합물 70의 합성



[0149]

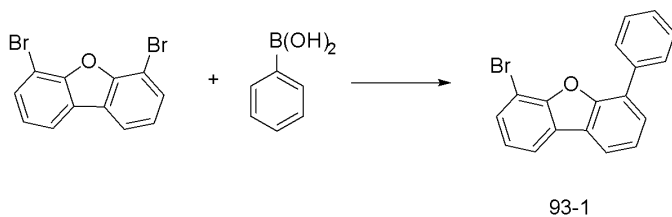
[0150] 중간체 12-6 (10 g, 0.024 mol), 중간체 70-1 (10.50 g, 0.029 mol), Sodium tert-butoxide (4.65 g, 0.048 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.49 g, 0.0024 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 70을 13.3 g (수율 79%) 수득하였다.

[0151] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.92/d, 7.87/d, 7.64/d, 7.62/d, 7.58/m, 7.56/s, 7.55/d, 7.43/s, 7.41/m, 7.38/m, 7.28/m, 7.00/d, 6.75/s, 6.58/d, 6.33/d) 2H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 7.42/m, 6.69/d) 6H(1.85/s, 1.72/s)

[0152] LC/MS: $m/z=693[(M+1)^+]$

[0154] 합성예 4 : 화합물 93 합성

[0155] (1) 제조예 1 : 중간체 93-1의 합성

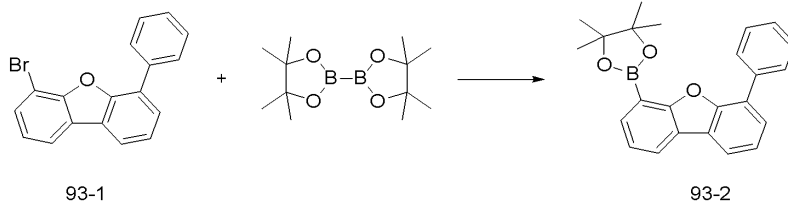


[0156]

[0157] 4,6-dibromodibenzofuran (20 g, 0.061 mol, Yurui), phenylboronic acid (8.98 g, 0.074 mol, sigma

aldrich), potassium carbonate (16.96 g, 0.123 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (3.54 g, 0.0031 mol, sigma aldrich), THF 250 mL, H₂O 50 mL 넣고 4시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 93-1>을 14.3 g (수율 72%) 수득하였다.

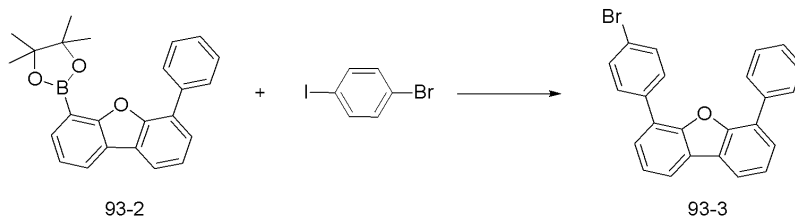
[0159] (2) 제조예 2 : 중간체 93-2의 합성



[0160]

[0161] 중간체 93-1 (10 g, 0.031mol), Bis(pinacolato)diboron (10.21 g, 0.040 mol, sigma aldrich), potassium acetate (6.07 g, 0.062 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.68 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 93-2>을 8.2 g (수율 72%) 수득하였다.

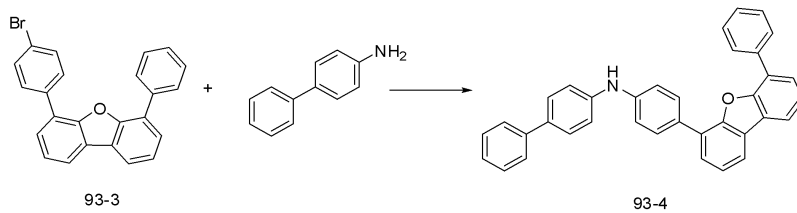
[0163] (3) 제조예 3 : 중간체 93-3의 합성



[0164]

[0165] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 93-2 (15.71 g, 0.042 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (9.77 g, 0.071 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), THF 150 mL, H₂O 40 mL 넣고 12시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 93-3>을 11.6 g (수율 82%) 수득하였다.

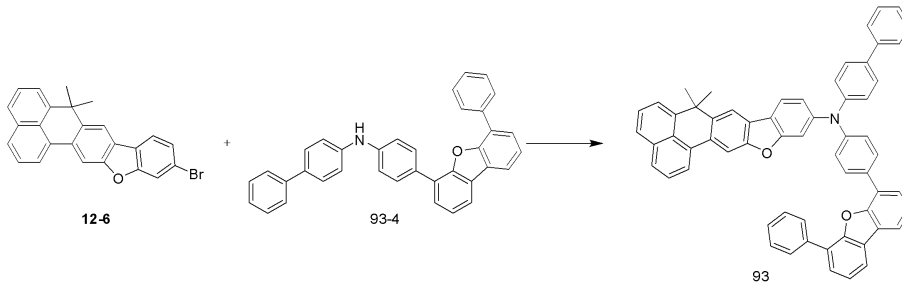
[0167] (4) 제조예 4 : 중간체 93-4의 합성



[0168]

[0169] 중간체 93-3 (10 g, 0.025 mol), 4-aminobiphenyl (5.09 g, 0.03 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (4.81 g, 0.050 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.72 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.51 g, 0.0025 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 93-4>를 10 g (수율 82%) 수득하였다.

[0171] (5) 제조예 5 : 화합물 93의 합성



[0172]

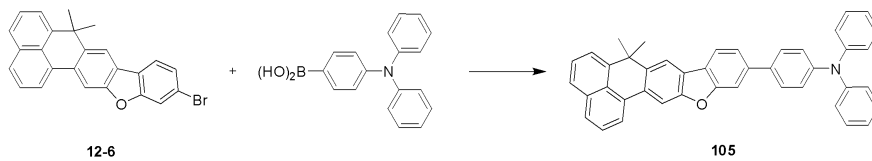
[0173] 중간체 12-6 (5 g, 0.012 mol), 중간체 93-4 (7.08 g, 0.015 mol), Sodium tert-butoxide (2.33 g, 0.024 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.35 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.24 g, 0.0012 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 93을 7.6 g (수율 76.6%) 수득하였다.

[0174] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.92/d, 7.64/d, 7.58/m, 7.56/s, 7.43/s, 7.00/d, 6.33/d) 2H(7.85/d, 7.81/d, 7.42/m, 7.41/m, 7.38/m) 4H(7.54/d, 7.52/d, 7.51/m, 6.69/d) 6H(1.85/s)

[0175] LC/MS: m/z=819[(M+1)⁺]

[0177] 합성예 5 : 화합물 105 합성

[0178] (1) 제조예 1 : 화합물 105의 합성



[0179]

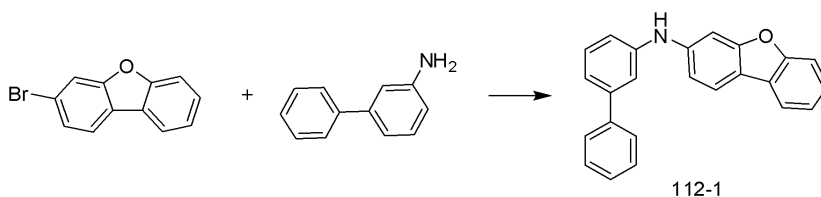
[0180] 중간체 12-6 (10 g, 0.024 mol), 4-(diphenylamino)phenylboronic acid (8.39 g, 0.029 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (4.65 g, 0.048 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.70 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.49 g, 0.0024 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 105를 11.1 g (수율 79.4%) 수득하였다.

[0181] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.95/d, 7.92/d, 7.75/d, 7.64/s, 7.58/m, 7.56/s, 7.00/d) 2H(7.54/d, 7.42/m, 6.81/m, 6.69/d) 4H(7.20/m, 6.63/d) 6H(1.85/s)

[0182] LC/MS: m/z=577[(M+1)⁺]

[0184] 합성예 6 : 화합물 112 합성

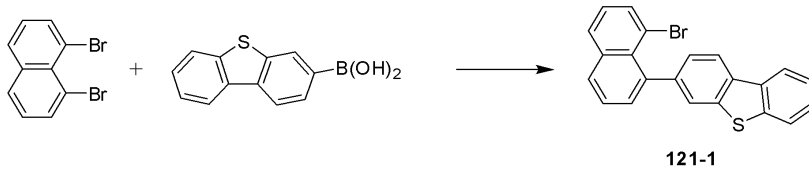
[0185] (1) 제조예 1 : 중간체 112-1의 합성



[0186]

[0187] 3-bromodibenzofuran (20 g, 0.081 mol, Yurui), 3-aminobiphenyl (16.44 g, 0.097 mol, sigma aldrich),

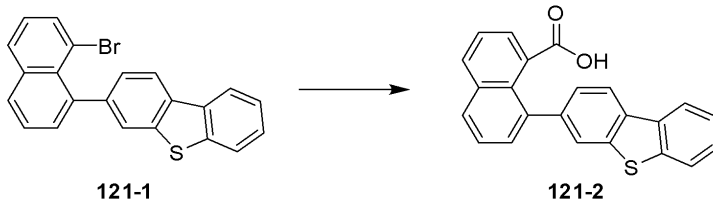
[0200] (1) 제조예 1 : 중간체 121-1의 합성



[0201]

[0202] 1,8-dibromonaphthalene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), dibenzo[b,d]thiophen-3-ylboronic acid (9.57 g, 0.042 mol, Yurui), potassium carbonate (14.50 g, 0.105 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.02 g, 0.0017 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 5시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 121-1>을 10.7 g (수율 78.6%) 수득하였다.

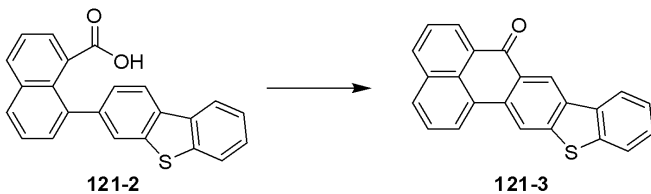
[0204] (2) 제조예 2 : 중간체 121-2의 합성



[0205]

[0206] 중간체 121-1 (15 g, 0.0385 mol, sigma aldrich), THF 150 mL를 넣고 -78 °C에서 10분 동안 교반후 n-BuLi (2.72 g, 0.0424 mol, sigma Aldrich)를 천천히 적가한 후 -78 °C에서 1시간 동안 교반하고 bubble CO₂를 -78 °C에서 10분 동안 하고 상온에서 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O, 1M HCl을 넣고 pH 1로 산화시킨 후 EtOAc로 추출하여 <중간체 121-2>를 10 g (수율 73%) 수득하였다.

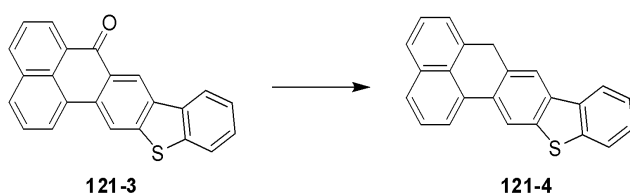
[0208] (3) 제조예 3 : 중간체 121-3의 합성



[0209]

[0210] 중간체 121-2 (15 g, 0.042 mol), methaneSulfonic acid 400 mL 넣고 70 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 냉각한 후 얼음물에 천천히 붓고, 생성된 고체를 여과하여 물로 씻어준 후 건조하여 <중간체 121-3>을 11.6 g (수율 81.5%) 수득하였다.

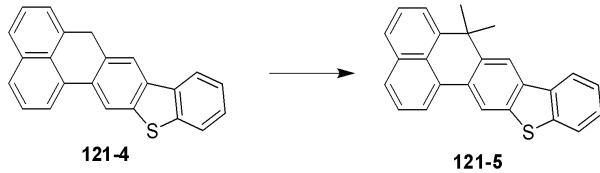
[0212] (4) 제조예 4 : 중간체 121-4의 합성



[0213]

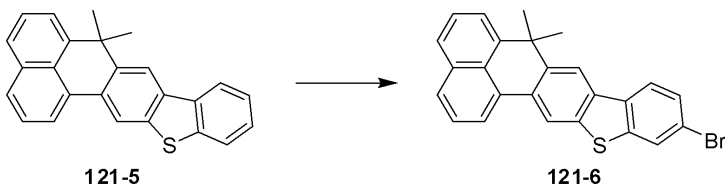
[0214] 중간체 121-3 (15 g, 0.045 mol), diethyl ether 500ml에 aluminium chloride (7.13 g, 0.054 mol, sigma aldrich)를 천천히 넣고 15분 동안 교반한 후 0 °C로 냉각하여 lithium aluminum hydride (2.54 g, 0.067 mol, sigma aldrich)를 천천히 넣고 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 올려주고 EA를 천천히 적가한 후 6M HCl을 천천히 넣고 증류수와 EA를 이용하여 추출한 후 컬럼정제 (MC : EA)하여 <중간체 121-4>를 12 g (수율 83.5%) 수득하였다.

[0216] (5) 제조예 5 : 중간체 121-5의 합성



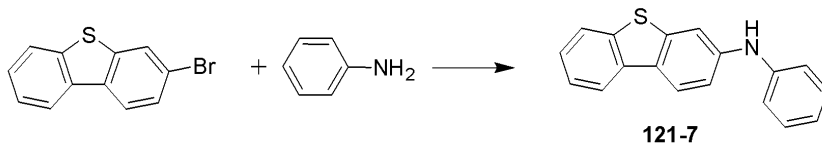
[0217] [0218] 중간체 121-4 (15 g, 0.047 mol), sodium tert-butoxide (31.30 g, 0.326 mol, sigma aldrich), DMSO 200 mL 넣고 70 °C에서 20분 교반 후 methyl iodide (52.83 g, 0.372 mol, sigma aldrich)를 천천히 적가하고 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 교반하고 생성된 고체를 여과하고 재결정하여 <중간체 121-5>를 11 g (수율 67%) 수득하였다.

[0220] (6) 제조예 6 : 중간체 121-6의 합성



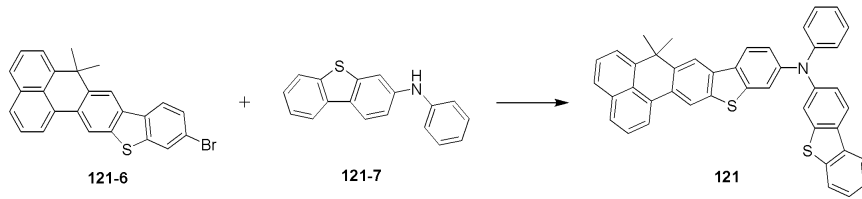
[0221] [0222] 중간체 121-5 (10 g, 0.029 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 °C로 냉각 후 교반하면서 bromine (5.02 g, 0.031 mol, sigma Aldrich) 을 천천히 떨어뜨린다. 0 °C에서 1시간 동안 교반 후 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 탄산수소나트륨 수용액을 넣고 층분리를 한 후 재결정 진행하여 <중간체 121-6>을 7 g (수율 57%) 수득하였다.

[0224] (7) 제조예 7 : 중간체 121-7의 합성



[0225] [0226] 3-bromodibenzo[b,d]thiophene (15 g, 0.057 mol, Yurui), aniline (6.37 g, 0.068 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (10.96 g, 0.114 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (1.64 g, 0.003 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.15 g, 0.006 mol, sigma aldrich)에 Toluene 250 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 121-7>을 12.4 g (수율 79%) 수득하였다.

[0228] (2) 제조예 8 : 화합물 121의 합성



[0229]

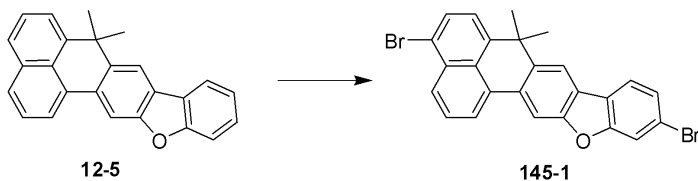
[0230] 중간체 121-6 (10 g, 0.023 mol), 중간체 121-7 (7.72 g, 0.028 mol), Sodium tert-butoxide (4.49 g, 0.047 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.67 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.47 g, 0.0023 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 121을 11.2 g (수율 76.8%) 수득하였다.

[0231] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.45/d, 8.41/d, 8.01/d, 8.00/s, 7.98/d, 7.92/s, 7.74/s, 7.58/m, 7.52/m, 7.50/m, 7.42/m, 7.00/d, 6.81/m) 2H(7.80/d, 7.20/m, 7.06/s, 6.88/d, 6.63/d) 6H(1.85/s)

[0232] LC/MS: m/z=623[(M+1)⁺]

[0234] 합성예 8 : 화합물 145 합성

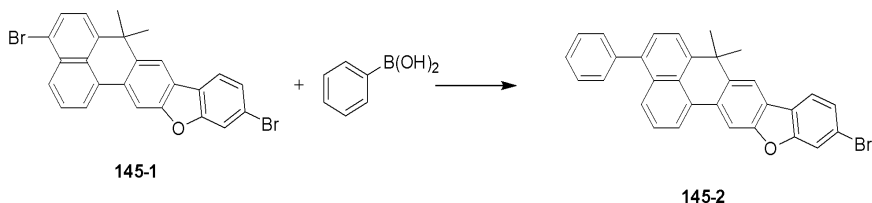
[0235] (1) 제조예 1 : 중간체 145-1의 합성



[0236]

[0237] 중간체 12-5 (10 g, 0.030 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 °C로 냉각 후 교반하면서 bromine (10.51 g, 0.066 mol, sigma Aldrich) 을 천천히 떨어뜨린다. 0 °C에서 1시간 동안 교반 후 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 탄산수소나트륨 수용액을 넣고 층분리를 한 후 재결정 진행하여 <중간체 145-1>을 11.8 g (수율 80%) 수득하였다.

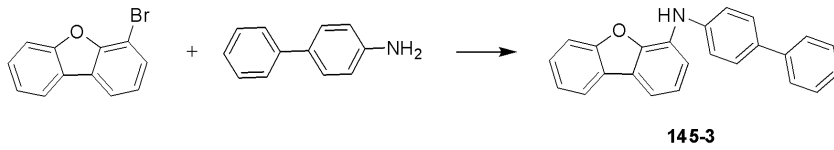
[0239] (2) 제조예 2 : 중간체 145-2의 합성



[0240]

[0241] 중간체 145-1 (20 g, 0.041 mol), phenylboronic acid (9.57 g, 0.042 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (14.50 g, 0.105 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.02 g, 0.0017 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 5시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체121-2>을 10.7 g (수율 78.6%) 수득하였다.

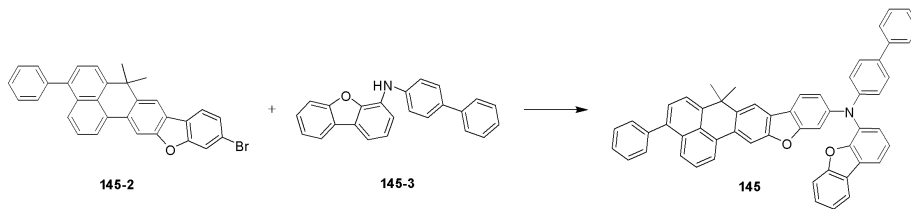
[0243] (3) 제조예 3 : 중간체 145-3의 합성



[0244]

[0245] 4-bromodibenzofuran (20 g, 0.081 mol, Yurui), 4-aminobiphenyl (16.44 g, 0.097 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (15.56 g, 0.16 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (2.33 g, 0.004 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (1.64 g, 0.008 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 <중간체 145-3>을 19.2 g (수율 70.7%) 수득하였다.

[0247] (4) 제조예 4 : 화합물 145의 합성



[0248]

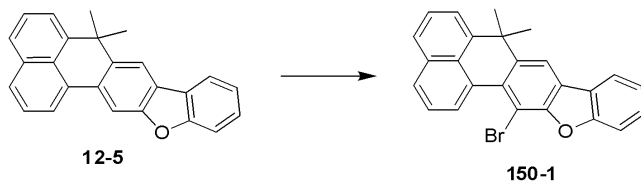
[0249] 중간체 145-2 (10 g, 0.020 mol), 중간체 145-3 (8.22 g, 0.025 mol), Sodium tert-butoxide (3.93 g, 0.041 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)₂ (0.59 g, 0.0010 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine (0.41 g, 0.0020 mol, sigma aldrich)에 Toluene 150 mL를 넣고 100 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 145를 12 g (수율 79%) 수득하였다.

[0250] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.48/d, 8.41/d, 7.89/d, 7.82/d, 7.66d, 7.64/d, 7.58/m, 7.56/s, 7.43/s, 7.42/s, 7.38/m, 7.32/m, 7.25/d, 7.07/m, 7.06/d, 6.39/d, 6.33/d) 2H(7.79/d, 7.54/d, 7.52/d, 7.41/m, 6.69/d) 4H(7.51/m) 6H(1.85/s)

[0251] LC/MS: m/z=743[(M+1)⁺]

[0253] 합성예 9 : 화합물 150 합성

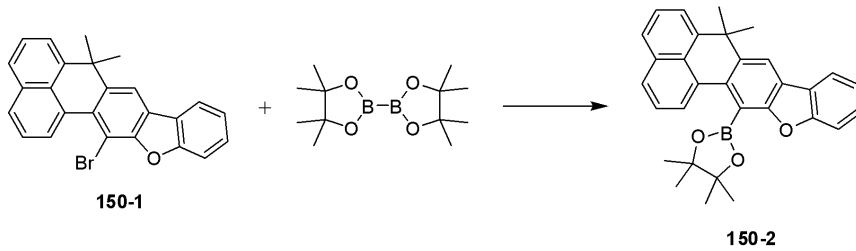
[0254] (1) 제조예 1 : 중간체 150-1의 합성



[0255]

[0256] 중간체 12-5 (10 g, 0.030 mol), chloroform 200 mL 넣고 0 °C로 냉각 후 교반하면서 bromine (10.51 g, 0.066 mol, sigma Aldrich) 을 천천히 떨어뜨린다. 0 °C에서 1시간 동안 교반 후 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 탄산수소나트륨 수용액을 넣고 층분리를 한 후 재결정 진행하여 <중간체 150-1>을 3.2 g (수율 26%) 수득하였다.

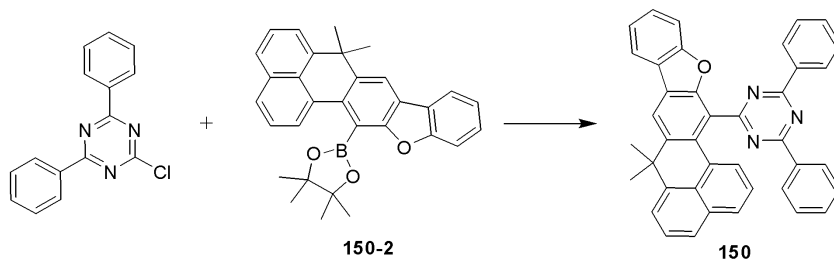
[0258] (2) 제조예 2 : 중간체 150-2의 합성



[0259]

[0260] 중간체 150-1 (10 g, 0.024 mol), Bis(pinacolato)diboron (7.99 g, 0.0315 mol, sigma aldrich), potassium acetate (4.75 g, 0.048 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.53 g, 0.0007 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼 정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 150-2>을 8.5 g (수율 76%) 수득하였다.

[0262] (3) 제조예 3 : 화합물 150의 합성



[0263]

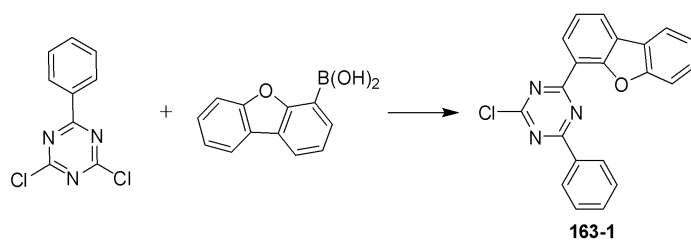
[0264] 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (10 g, 0.037 mol, TCI), 중간체 150-2 (20.64 g, 0.045 mol), potassium carbonate (15.49 g, 0.112 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.16 g, 0.0019 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC 를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 150을 17 g (수율 80%) 수득하였다.

[0265] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.92/d, 7.89/d, 7.66/d, 7.58/d, 7.42/m, 7.32/m, 7.00/d) 2H(7.41/m, 7.38/m) 4H(8.28/d, 7.51/m) 6H(1.85/s)

[0266] LC/MS: m/z=565[(M+1)⁺]

[0268] 합성예 10 : 화합물 163 합성

[0269] (1) 제조예 1 : 중간체 163-1의 합성

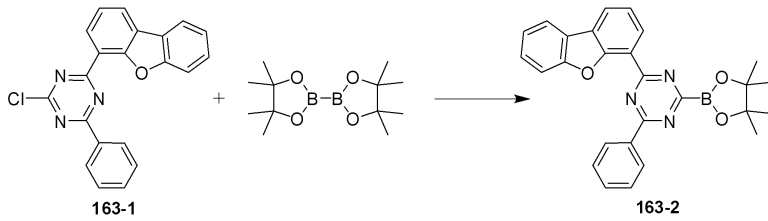


[0270]

[0271] 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (10 g, 0.044 mol, TCI), dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid (11.25 g, 0.053 mol, Yurui), potassium carbonate (18.34 g, 0.133 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.56 g, 0.0022 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 5시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 163-1>을

12.2 g (수율 77%) 수득하였다.

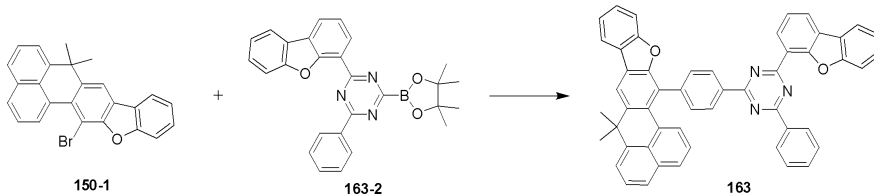
[0273] (2) 제조예 2 : 중간체 163-2의 합성



[0274]

[0275] 중간체 163-1 (10 g, 0.024 mol), Bis(pinacolato)diboron (7.99 g, 0.0315 mol, sigma aldrich), potassium acetate (4.75 g, 0.048 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.53 g, 0.0007 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼 정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 163-2>을 8.5 g (수율 76%) 수득하였다.

[0277] (3) 제조예 3 : 화합물 163의 합성



[0278]

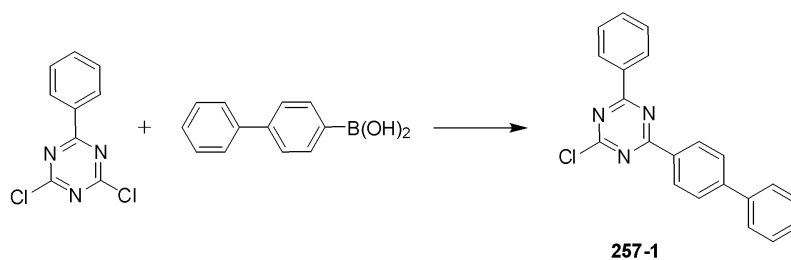
[0279] 중간체 150-1 (10 g, 0.024 mol), 중간체 163-2 (13.05 g, 0.029 mol), potassium carbonate (10.03 g, 0.073 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.40 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC 를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼 정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 163을 14 g (수율 79%) 수득하였다.

[0280] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.92/d, 7.81/d, 7.58/m, 7.42/m, 7.41/m, 7.00/d) 2H(8.28/d, 7.89/d, 7.66/d, 7.51/m, 7.32/m, 7.25/d) 3H(7.85/d) 4H(7.38/m) 6H(1.85/s)

[0281] LC/MS: m/z=565[(M+1)⁺]

[0283] 합성예 11 : 화합물 257 합성

[0284] (1) 제조예 1 : 중간체 257-1의 합성

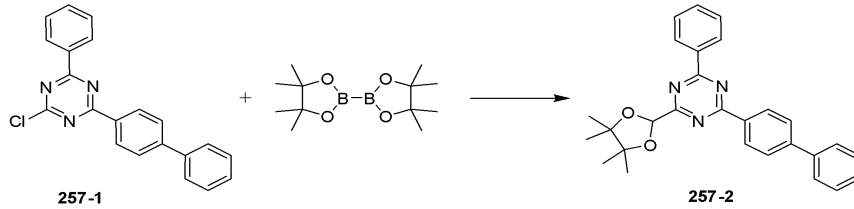


[0285]

[0286] 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (10 g, 0.044 mol, TCI), 4-biphenylboronic acid (10.51 g, 0.053 mol, sigma aldrich), potassium carbonate (18.34 g, 0.133 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.56 g, 0.0022 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다.

반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 257-1>을 12 g (수율 79%) 수득하였다.

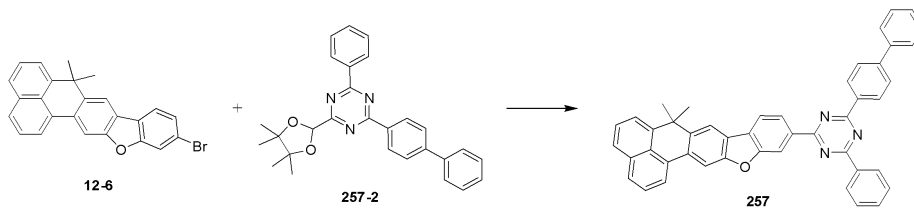
[0288] (2) 제조예 2 : 중간체 257-2의 합성



[0289]

[0290] 중간체 257-1 (10g, 0.029mol), Bis(pinacolato)diboron (9.60g, 0.0378mol, sigma aldrich), potassium acetate (5.71 g, 0.058 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.64 g, 0.0009 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 257-2>를 9.8 g (수율 77%) 수득하였다.

[0292] (3) 제조예 3 : 화합물 257의 합성



[0293]

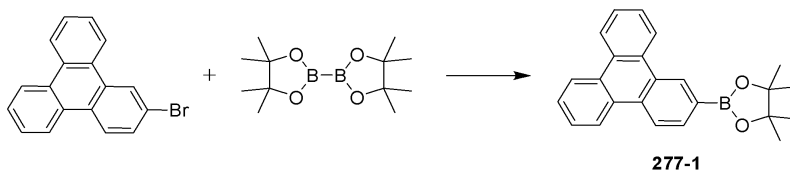
[0294] 중간체 12-6 (10 g, 0.024 mol), 중간체 257-2 (12.70 g, 0.029 mol), potassium carbonate (10.03 g, 0.073 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.40 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 257을 12 g (수율 77%) 수득하였다.

[0295] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.41/d, 8.01/d, 7.95/d, 7.92/d, 7.75/d, 7.64/s, 7.58/m, 7.56/s, 7.00/d) 2H(8.28/d, 7.85/d, 7.52/d, 7.42/m, 7.41/m, 7.25/d) 4H(7.51/m) 6H(1.85/s)

[0296] LC/MS: m/z=641[(M+1)⁺]

[0298] 합성예 12 : 화합물 277 합성

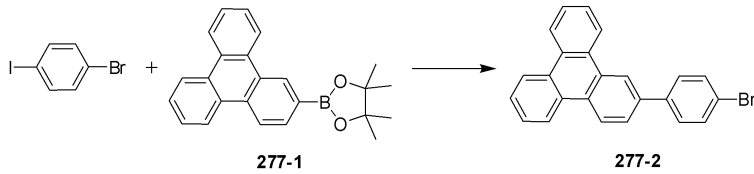
[0299] (1) 제조예 1 : 중간체 277-1의 합성



[0300]

[0301] 2-bromotriphenylene (10 g, 0.033 mol, TCI), Bis(pinacolato)diboron (10.75 g, 0.0423 mol, sigma aldrich), potassium acetate (6.39 g, 0.065 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.71 g, 0.0010 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 277-1>을 9.5 g (수율 82%) 수득하였다.

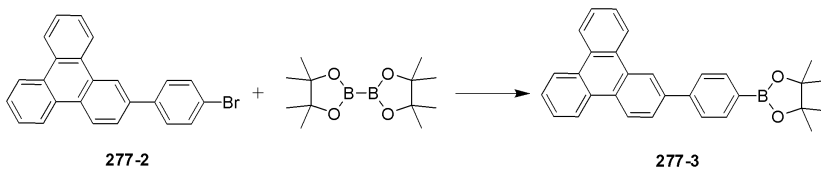
[0303] (2) 제조예 2 : 중간체 277-2의 합성



[0304]

[0305] 1-bromo-4-iodobenzene (10 g, 0.035 mol, sigma aldrich), 중간체 277-1 (12.52 g, 0.0353 mol), potassium carbonate (14.66 g, 0.106 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (2.04 g, 0.0018 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 277-2>를 10.7 g (수율 79%) 수득하였다.

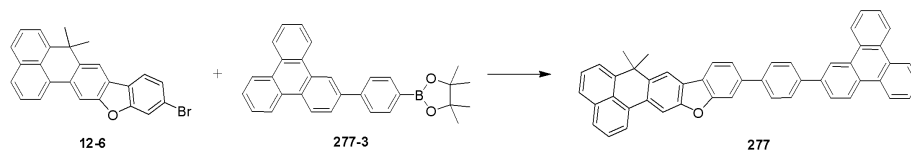
[0307] (3) 제조예 3 : 중간체 277-3의 합성



[0308]

[0309] 중간체 277-2 (10 g, 0.026 mol), Bis(pinacolato)diboron (8.61 g, 0.034 mol, sigma aldrich), potassium acetate (5.12 g, 0.052 mol, sigma aldrich), PdCl₂(dppf) (0.57 g, 0.0008 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 277-3>을 9 g (수율 80%) 수득하였다.

[0311] (4) 제조예 4 : 화합물 277의 합성



[0312]

[0313] 중간체 12-6 (10 g, 0.024mol), 중간체 277-3 (12.49 g, 0.029 mol), potassium carbonate (10.03 g, 0.073 mol, sigma aldrich), Pd(PPh₃)₄ (1.40 g, 0.0012 mol, sigma aldrich), Toluene 150 mL, Ethanol 40 mL, H₂O 20 mL 넣고 8시간 동안 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H₂O : MC 를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 화합물 277을 12.4 g (수율 80.5%) 수득하였다.

[0314] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(9.15/s, 8.41/d, 8.18/d, 8.04/d, 8.01/d, 7.95/d, 7.92/d, 7.75/d, 7.64/s, 7.58/m, 7.56/s, 7.00/d) 2H(8.93/d, 8.12/d, 7.88/m, 7.82/m, 7.42/m) 4H(7.25/d) 6H(1.85/s)

[0315] LC/MS: m/z=636[(M+1)⁺]

[0317] 소자 실시예

[0318] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물

과 금속을 증착하였다.

[0320] 소자 실시예 1 내지 12

[0321] 본 발명에 따라 구현되는 화합물을 전자저지층 화합물로 채용하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0322] ITO / 정공주입층 (HAT_CN 5 nm) / 정공수송층 (α -NPB 100 nm) / 전자저지층 (10 nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:Liq 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0324] ITO 투명 전극에 정공주입층을 형성하기 위해 [HAT_CN]을 이용하여 5 nm 두께로 진공 열증착 방법으로 형성하고, 이후 정공수송층을 α -NPB를 사용하여 성막하였다. 전자 저지층은 본 발명에 따라 구현되는 화학식 12, 17, 44, 52, 58, 70, 93, 105, 112, 121, 142, 145를 사용하여 10 nm의 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로는 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 Liq 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1nm 및 알루미늄 100 nm를 증착방법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0326] 소자 비교예 1

[0327] 소자 비교예 1를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 전자저지층 물질로서 본 발명에 따른 화합물 대신에 종래 사용되고 있는 TCTA를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 제작하였다.

[0329] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 12의 발광 특성

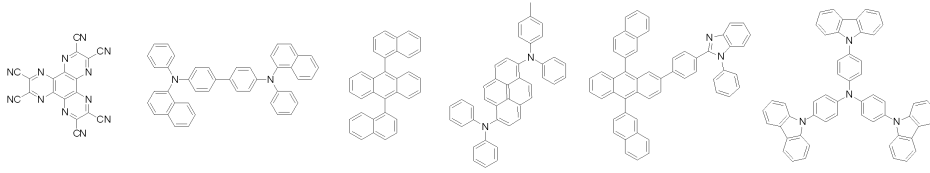
[0330] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

[0331]

실시예	전자저지층	V	cd/A	QE(%)	CIE _x	CIE _y
1	화학식12	4.18	8.20	6.89	0.143	0.154
2	화학식17	4.20	8.10	6.80	0.145	0.155
3	화학식44	4.22	8.20	6.83	0.145	0.154
4	화학식52	4.15	8.25	6.96	0.144	0.155
5	화학식58	4.09	8.33	7.06	0.144	0.154
6	화학식70	4.16	8.12	6.81	0.145	0.155
7	화학식93	4.21	8.18	6.82	0.144	0.154
8	화학식105	4.17	8.15	6.84	0.144	0.154
9	화학식112	4.19	8.20	6.88	0.145	0.154
10	화학식121	4.25	8.09	6.70	0.145	0.155
11	화학식142	4.23	8.06	6.75	0.145	0.155
12	화학식145	4.20	8.13	6.82	0.144	0.154
비교예	TCTA	4.14	6.40	5.30	0.145	0.155

[0332] 상기 [표 1]에 나타난 결과를 살펴보면, 본 발명에 따른 화합물을 소자의 전자저지층에 채용한 경우에 종래 소자(비교예)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.



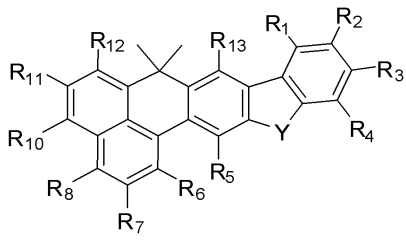
[0333]

[0334]

[HAT_CN] [α-NPB] [BH1] [BD1] [201] [TCTA]

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190020930A	公开(公告)日	2019-03-05
申请号	KR1020170105865	申请日	2017-08-22
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	(注)皮恩扎HI TECH		
[标]发明人	현서용 정성욱		
发明人	현서용 정성욱		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0059 H01L51/0073 H01L51/50 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/1096		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是由以下[式I]表示的有机发光化合物，当用于电子阻挡层，空穴传输层或发光层中时，可以实现发光特性例如发光效率，量子效率优异的有机电致发光器件。 [一级方程式] JPEGpat00103.jpg4371

