



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0077276

(43) 공개일자 2013년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *C07C 15/20* (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0145897

(22) 출원일자 2011년12월29일

심사청구일자 2013년06월10일

(71) 출원인

가톨릭대학교 산학협력단

서울특별시 서초구 반포대로 222, 가톨릭대학교
성의교정내 (반포동)

(72) 발명자

박종욱

서울특별시 구로구 경인로 382, 103동 202호 (개
봉동, 한마을아파트)

박영일

전라북도 군산시 지곡동 동신아파트 102동 1002호

김범진

경기도 부천시 소사구 경인로194번길 97, 제 가동
501호 (심곡본동, 신세계아트빌)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이중 코어 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물 및 그를 채용한 유기발광 소자

(57) 요약

본 발명은 분자 내 이중 코어 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물 및 그를 채용한 유기발광 소자에 관한 것이다.

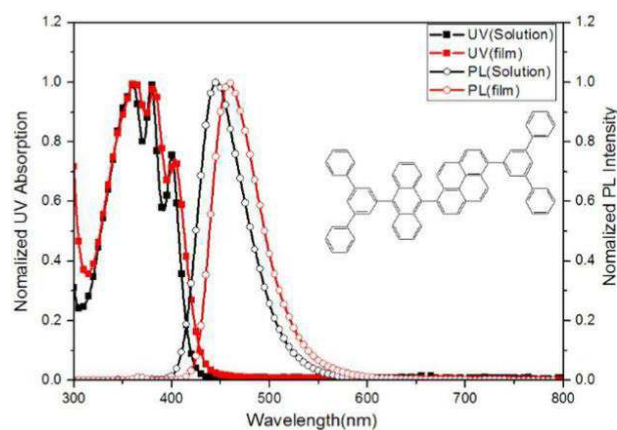
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물을 제공하며, 발광효율이 우수한 발광재료가 이중 코어(double core) 형태의 결합된 구조로서, 평면구조의 방향족 환의 두 코어(A-B)가 뒤튼린 각도로 결합된 구조적 특징에 의해, 높은 발광효율 및 용해도 향상으로 인해 용액공정에서도 높은 안정성과 높은 소자 수명을 기대할 수 있다. 나아가, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물을 발광층으로 채용함으로써, 종래 단일 코어로 이루어진 화합물을 채용한 경우보다 높은 발광효율 및 긴 소자 수명을 구현한다.

화학식 1

$Ar_1-(A-B)-Ar_2$

(상기에서 A, B, Ar_1 또는 Ar_2 는 명세서에서 정의한 바와 같다.)

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

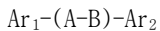
과제고유번호	K0006060
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	습식공정용 전하전달 유무기 복합소재 기술개발에 관한 연구
주관기관	가톨릭대학교 산학협력단
연구기간	2009.06.01 ~ 2013.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	20110000173
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기초연구사업-중견연구자지원사업-핵심연구지원사업
연구과제명	코어 사이드 분자융합기술을 이용한 새로운 파이전자 재료시스템 특성 제어 연구
주관기관	가톨릭대학교 산학협력단
연구기간	2009.05.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물:

화학식 1



상기에서, A 또는 B는 치환 또는 비치환된 다환계 방향족 환이며, 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 탄소수 6 내지 25의 치환 또는 비치환된 아릴, 탄소수 5 내지 25의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 및 트라이아진으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기에서 치환기는 수소원자, 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이중 코어(A-B)가 나프탈렌, 안트라센, 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 펜타센, 크리센 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 각각 A 또는 B에 동일하거나 독립적으로 치환되어 결합된 것을 특징으로 하는 상기 유기발광소자용 화합물.

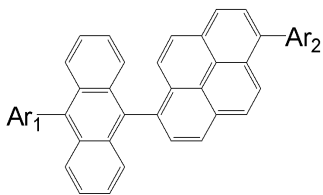
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 상기 유기발광 소자용 화합물.

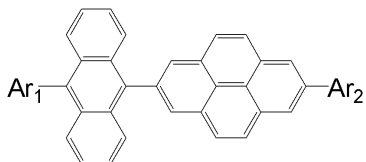
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유기발광 소자용 화합물이 하기 화학식 2 내지 화학식 8로 표시되는 화합물에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 유기발광 소자용 화합물:

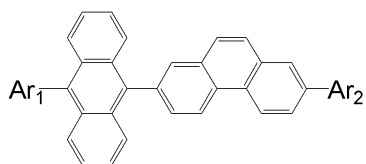
화학식 2



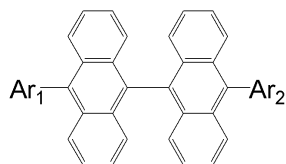
화학식 3



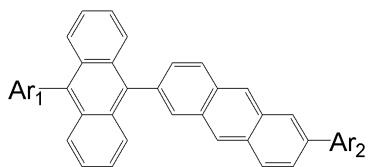
화학식 4



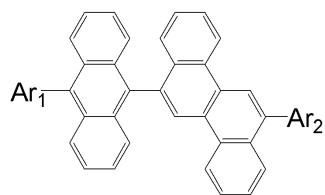
화학식 5



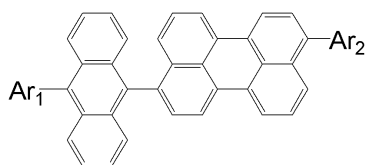
화학식 6



화학식 7



화학식 8

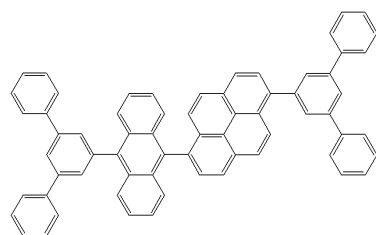


상기에서, Ar₁ 또는 Ar₂는 제1항에서 정의한 바와 같다.

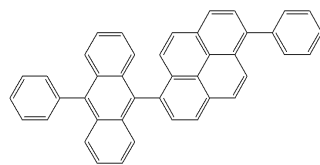
청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-6에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 유기발광 소자용 화합물.

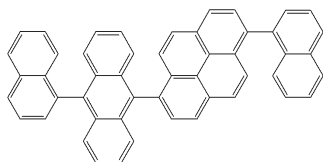
화학식 2-1



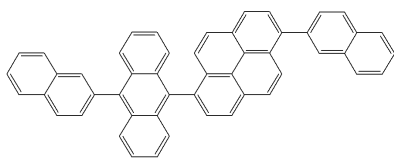
화학식 2-2



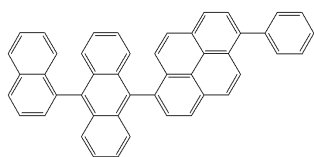
화학식 2-3



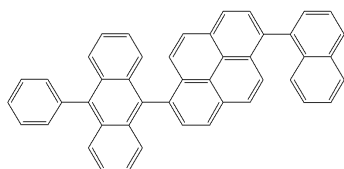
화학식 2-4



화학식 2-5



화학식 2-6



청구항 6

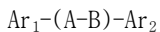
제1항에 있어서, 상기 유기발광 소자용 화합물이 평면구조의 두 코어가 뒤틀린 각도(torsion angle)로 결합된 구조적에 의해 용액 공정에 적용 가능한 수준의 용해도를 가지는 것을 특징으로 하는 상기 유기발광 소자용 화합물.

청구항 7

기관, 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 캐소드를 포함하여 이루어진 유기발광 소자에 있어서,

상기 발광층이 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기발광 소자:

화학식 1



상기에서, A, B, Ar₁ 및 Ar₂는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 이중 코어(A-B)가 나프탈렌, 안트라센, 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌, 펜타센, 크리센 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 각각 A 또는 B에 동일하거나 독립적으로 치환되어 결합된 것을 특징으로 하는 상기 유기발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 Ar₁ 또는 Ar₂는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐,

나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트리아진 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 상기 유기발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이중 코어 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물 및 그를 채용한 유기발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발광효율이 우수한 발광재료가 이중 코어(double core) 형태의 결합된 구조로서, 평면구조의 방향족 환의 두 코어(A-B)가 뒤틀린 각도로 결합된 구조적 특징에 의해, 높은 발광효율 및 용해도 향상으로 인해 용액공정에서도 적용 가능한 유기발광 소자용 화합물 및 그를 채용한 유기발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다.

[0003] 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plasma Display Panel: PDP) 등이 있다.

[0004] 비발광형 디스플레이로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

[0005] 상기 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 및 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그러나, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다.

[0006] 일반적으로 ELD라고 불리는 유기 발광 다이오드(Organic LED: OLED)는 LCD, PDP, 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display: FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시장치 중의 하나로서, 발광을 위한 백라이트가 필요 없고, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로 소자 제작이 가능할 뿐만 아니라, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이한 장점이 있다.

[0007] 또한, 유기발광 소자는 전기장이 적용되는 경우 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자의 재결합 에너지에 의해 형광성 물질이 발광하는 원리를 이용한 자발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

[0008] 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의한 적층형 소자에 따른 저전압 구동 유기 EL 소자의 보고(문헌 [C.W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, Volume 51, page 913, 1987] 등)가 이루어진 이래, 유기재료를 구성 재료로 하는 유기발광 소자에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0009] 또한, 발광 재료로서는 트리스(8-퀴놀리노라토)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다리아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역의 발광을 얻을 수 있다고 보고되어 있어 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다[일본특허공개공보 제1996-239655호, 일본특허공개공보 제 1995-138561호, 일본특허공개공보 제1991-200289호].

[0010] 또한, 일본특허공개공보 제1996-012600호에는 발광재료로서 페닐 안트라센 유도체를 이용한 소자를 개시하고 있다. 이러한 안트라센 유도체는 청색 발광 재료로 사용되지만, 더욱 고효율 발광이 요구되었다. 한편, 소자수명을 늘리도록 박막의 안정성이 요구되고 있어, 종래의 안트라센 유도체는 결정화하여 박막이 파괴되는 경우가 많아 개선이 요구되었다.

[0011] 또한, 또 다른 발광재료로서, 미국특허 제0593571호 명세서에는 다이아프틸 안트라센 화합물이 개시되어 있다. 그러나 상기 화합물은 좌우 및 상하의 대칭성의 분자 구조이기 때문에, 고온 보존 및 고온 구동에서 용이하게 배열하여 결정화가 생기는 문제점이 있다.

[0012] 또한, 일본특허공개공보 제2000-273056호에 좌우 비대칭의 알릴 안트라센 화합물이 개시되어 있으나, 안트라센 다이일로 치환하는 기의 한쪽이 단순한 페닐기나 바이페닐기이므로 결정화를 막을 수는 없는 문제점이 여전히

존재한다.

- [0013] 이에, 본 발명자들은 종래의 문제점을 해소하기 위하여 노력한 결과, 발광효율이 우수한 공지의 발광재료를 이중 코어 형태로 배치함으로써, 상기 이중 코어 형태의 구조적 특징에 따라 고효율의 발광재료로서의 물성 및 이를 이용한 소자의 성능개선을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 분자 내 이중 코어 형태의 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적은 상기 이중 코어 형태의 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물을 발광층으로 채용한 유기발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물을 제공한다.
- [0017] 화학식 1
- [0018] $Ar_1-(A-B)-Ar_2$
- [0019] (상기에서, A 또는 B는 치환 또는 비치환된 다환계 방향족 환이며, 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 탄소수 6 내지 25의 치환 또는 비치환된 아릴, 탄소수 5 내지 25의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘 및 트라이아진으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기에서 치환기는 수소원자, 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기이다.)
- [0020] 본 발명의 유기발광 소자용 화합물에 있어서, 상기 이중 코어(A-B)가 나프탈렌, 안트라센(anthracene), 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌(perylene), 펜타센(Pentacene), 크리센(chrysene) 및 플루오렌(fluorene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 각각 A 또는 B에 동일하거나 독립적으로 치환되어 결합된 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물에 있어서, 상기 Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.
- [0022] 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 평면구조의 두 코어가 뒤틀린 각도(torsion angle)로 결합된 구조적 특징에 의해 용액 공정에 적용 가능한 용해도를 가지므로, 증착 형성을 위한 필름뿐 만 아니라, 용액 공정을 통한 박막상의 필름으로도 얻을 수 있다.
- [0023] 본 발명은 기관, 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 캐소드를 포함하여 이루어진 유기발광 소자에 있어서, 상기 발광층이 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기발광 소자를 제공한다.
- [0024] 화학식 1
- [0025] $Ar_1-(A-B)-Ar_2$
- [0026] (상기에서, A, B, Ar_1 및 Ar_2 는 상기에서 정의한 바와 같다.)
- [0027] 본 발명의 유기발광 소자의 발광층에 채용된 화합물은 나프탈렌, 안트라센(anthracene), 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌(perylene), 펜타센(Pentacene), 크리센(chrysene) 및 플루오렌(fluorene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 각각 A 또는 B에 동일하거나 독립적으로 치환되어 결합된 이중 코어(A-B) 형태로 이루어진 화합물이다.
- [0028] 또한, 상기 화합물에서, Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택된다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따라, 발광효율이 우수한 발광재료가 이중 코어(double core) 형태의 결합된 화합물은 단일 코어의 화합물 대비, 발광효율이 현저히 개선된 발광재료를 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 이중 코어 형태로 결합된 구조의 화합물은 평면구조의 두 코어가 뒤틀린 각도(torsion angle)로 결합된 구조로서, 단일 코어로 이루어진 화합물 대비, 용해도가 향상되어 증착 형성을 위한 필름뿐 만 아니라, 용액 공정을 통한 박막상의 필름으로도 얻을 수 있다.
- [0031] 본 발명의 이중 코어 형태의 구조적 특징에 따라, 용액상에도 높은 안정성을 가지며, 높은 분자량으로 인하여 내열성이 우수하여, 이를 발광층으로 채용한 유기발광 소자의 증가된 수명(life time)을 구현할 수 있다.
- [0032] 이에, 본 발명의 이중 코어 형태로 결합된 구조의 화합물을 발광층으로 채용함으로써, 발광효율이 향상된 유기발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 화합물의 광학특성 결과이고,
 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 화합물에 대한 광학특성 결과이고,
 도 3은 본 발명의 실시예 9에서 제조된 유기발광 소자의 광발광효율 결과이고,
 도 4는 본 발명의 실시예 10에서 제조된 유기발광 소자의 광발광효율 결과이고,
 도 5는 본 발명의 실시예 11에서 제조된 유기발광 소자의 광발광효율 결과이고,
 도 6은 본 발명의 실시예 9에서 제조된 유기발광 소자의 수명측정결과이고,
 도 7은 본 발명의 실시예 9에서 제조된 유기발광 소자의 전류밀도 대비, 외부 양자효율(E.Q.E)을 도시한 것이고,
 도 8은 본 발명의 실시예 10에서 제조된 유기발광 소자의 전류밀도 대비, 외부 양자효율(E.Q.E)을 도시한 것이고,
 도 9는 본 발명의 실시예 11에서 제조된 유기발광 소자의 전류밀도 대비, 외부 양자효율(E.Q.E)을 도시한 것이다.

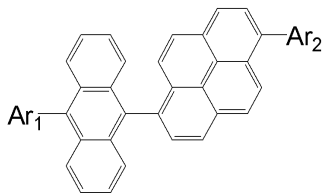
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.
- [0035] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물을 제공한다.
- [0036] 화학식 1
- [0037] $Ar_1-(A-B)-Ar_2$
- [0038] (상기에서, A 또는 B는 치환 또는 비치환된 다환계 방향족 환이며, 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 탄소수 6 내지 25의 치환 또는 비치환된 아릴, 탄소수 5 내지 25의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 및 트리아진으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기에서 치환기는 수소원자, 탄소수 1~12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 6~14의 방향족기이다.)
- [0039] 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 이에, 본 발명의 이중 코어(A-B)로서 선정될 수 있는 물질은 공지된 단일 종의 발광재료라면 적용할 수 있으며, 본 발명은 상기 단일 종의 발광재료가 동일하거나 또는 독립적으로 결합되어 이중 코어(A-B) 형태의 구조를 포함한다.
- [0041] 이때, 상기 A 또는 B는 치환 또는 비치환된 다환계 방향족 환이며, 더욱 바람직하게는 나프탈렌, 안트라센

(anthracene), 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌(perylene), 펜타센(Pentacene), 크리센(chrysene) 및 플루오렌(fluorene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 A 또는 B에 동일하거나 독립적으로 치환되어 결합된 것이다.

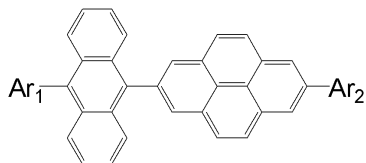
[0042] 이에, 본 발명의 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물의 바람직한 일례로서, 하기 화학식 2 내지 화학식 8로 표시되는 화합물을 제공하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 화학식 2



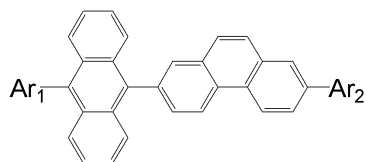
[0044]

[0045] 화학식 3



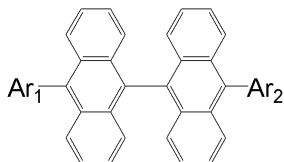
[0046]

[0047] 화학식 4



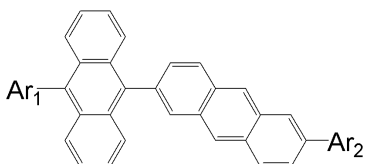
[0048]

[0049] 화학식 5



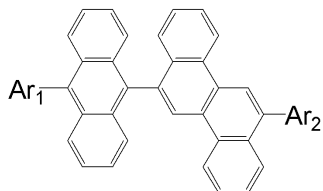
[0050]

[0051] 화학식 6



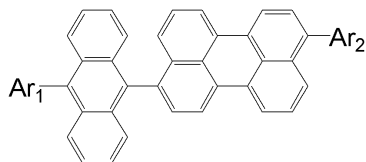
[0052]

[0053] 화학식 7



[0054]

[0055] 화학식 8



[0056]

[0057] (상기에서, Ar₁ 또는 Ar₂는 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0058] 상기에서 예시된 바와 같이, 본 발명의 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물은 치환 또는 비치환된 다환계 방향족 환으로서, 결정학적 측면에서 볼 때, 평면구조의 방향족 환의 두 코어(A-B)가 뒤틀린 각도(torsion angle)로 결합된 구조이다. 이에, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 뒤틀린 구조로 인해, 결정화되는 것을 방지함으로써, 높은 발광효율을 장시간 유지할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 통상 용해도를 향상하기 위한 알킬기 사슬없이 분자의 뒤틀린 각도(torsion angle)로 결합된 구조적 특징만으로, 단일 코어로 이루어진 화합물 대비, 용해도가 향상된다.

[0060] 이에, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 용액 공정에 적용 가능하므로, 증착 형성을 위한 필름뿐 만 아니라, 용액 공정을 통한 박막상의 필름으로도 얻을 수 있다.

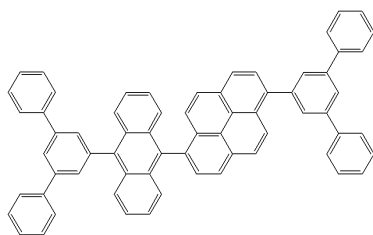
[0061] 도 1 및 도 2은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 제시된 유기발광 소자용 화합물의 광학특성 결과로서, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 각 분자의 최대 흡수 파장은 360~400nm 부근에서 관찰되었으며, 모두 용액상태 및 필름상태에서도 광학 특성이 다르지 않는 결과를 확인할 수 있다.

[0062] 이에 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 구조상의 특징으로 인하여 용해도가 향상되어 용액공정(solution process)에서도 높은 안정성과 높은 소자 수명을 기대할 수 있다.

[0063] 본 발명의 유기발광 소자용 화합물에 있어서, 상기 Ar₁ 또는 Ar₂는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트라이아진 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 치환될 수 있다.

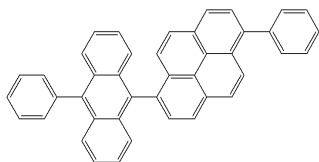
[0064] 이에, 본 발명의 실시예에서는 화학식 2로 표시되는 화합물에 대하여, Ar₁ 또는 Ar₂ 치환기를 변경하여 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-6으로 표시되는 화합물에 대하여 상세히 설명한다.

[0065] 화학식 2-1



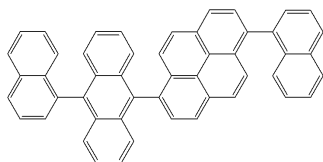
[0066]

[0067] 화학식 2-2



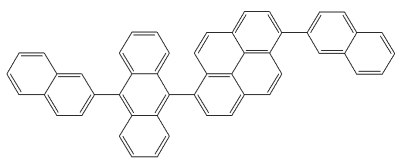
[0068]

[0069] 화학식 2-3



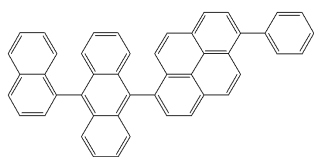
[0070]

[0071] 화학식 2-4



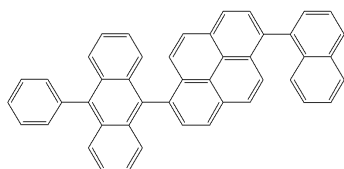
[0072]

[0073] 화학식 2-5



[0074]

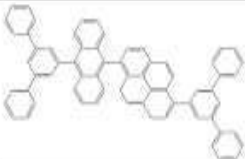
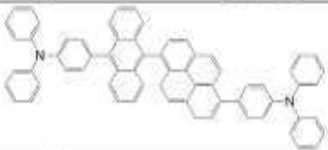
[0075] 화학식 2-6



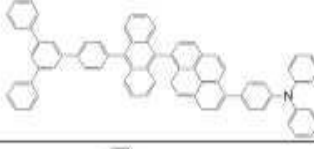
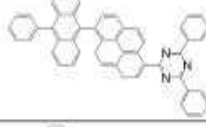
[0076]

[0077] 본 발명은 상기 제시된 화합물 이외에도 화학식 2로 표시되는 화합물에 한정하여 Ar_1 또는 Ar_2 치환기를 변경한 일례로서, 하기 표 1에 제시된 바와 같이 화학식 2-7 내지 화학식 2-29로 표시되는 화합물을 포함할 수 있으며, 이를 근거하여, 화학식 1로 표시되는 다양한 화합물 군을 제공할 수 있음은 당연히 이해될 것이다.

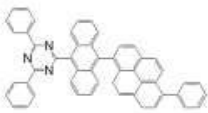
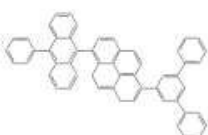
【표 1】

구분	화합물
화학식 2-7	
화학식 2-8	
화학식 2-9	
화학식 2-10	
화학식 2-11	
화학식 2-12	
화학식 2-13	
화학식 2-14	

[0078]

화학식 2-15	
화학식 2-16	
화학식 2-17	
화학식 2-18	
화학식 2-19	
화학식 2-20	
화학식 2-21	
화학식 2-22	
화학식 2-23	

[0079]

화학식 2-24	
화학식 2-25	
화학식 2-26	
화학식 2-27	
화학식 2-28	
화학식 2-29	

[0080]

[0081] 이에, 본 발명의 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 화합물은 종래의 단일 코어로 이루어진 화합물 대비, 2배 수준의 향상된 발광효율을 확인함으로써, 발광재료로서 더욱 유용하다.

[0082] 또한, 본 발명의 이중 코어 형태의 구조적 특징에 따라, 용액상에도 높은 안정성을 가지며, 높은 분자량으로 인하여 내열성이 우수하여, 이를 발광층으로 채용한 유기발광 소자의 증가된 수명(life time)을 구현할 수 있다.

[0083] 이에, 본 발명은 기판, 애노드, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 및 캐소드를 포함하여 이루어진 유기발광 소자에 있어서,

[0084] 상기 발광층이 하기 화학식 1로 표시되는 분자 내 이중 코어(A-B) 구조를 포함하는 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 유기발광 소자를 제공한다.

[0085] 화학식 1

[0086] $Ar_1-(A-B)-Ar_2$

[0087] (상기에서, A, B, Ar_1 및 Ar_2 는 상기에서 정의한 바와 같다.)

[0088] 더욱 구체적으로는 상기 화합물에서 이중 코어(A-B)는 나프탈렌, 안트라센(anthracene), 파이렌, 페난트렌, 트리페닐렌, 페릴렌(perylene), 펜타센(Pentacene), 크리센(chrysene) 및 플루오렌(fluorene)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나가 각각 A 또는 B에 동일하거나 독립적으로 치환되어 결합된 것이다.

[0089] 또한, 상기 화합물에서 Ar_1 또는 Ar_2 는 각각 동일하거나 동일하지 않을 수 있으며, 페닐, 바이페닐, 트라이페닐, 나프틸, 피리딘, 바이피리딘, 트리아진 및 플루오렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0090] 본 발명의 유기발광 소자에 대한 광발광효율을 측정한 결과, 종래 단일종의 코어(mono-core)로 이루어진 화합물을 발광층으로 채용한 소자 대비, 이중 코어(double core) 형태의 화합물을 발광층으로 채용한 본 발명의 유기발광 소자는 우수한 효율을 보이며, 특히, 전류효율(current efficiency) 및 외부 양자효율(E.Q.E)의 경우는 단일종의 코어(mono-core) 대비, 약 2배 정도의 매우 높은 효율을 보인다.

[0091] 이를 뒷받침하는 결과로서, 도 3 내지 도 5에서는 본 발명의 화합물의 바람직한 일례로서, 화학식 2-1 및 화학

식 2-2로 표시되는 화합물을 채용한 유기발광 소자에 대한, 전류밀도-전력효율을 도示한다.

[0092] 또한, 도 6은 본 발명의 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 채용한 유기발광 소자의 수명측정결과로서, 252시간의 긴 소자수명(life time)을 확인할 수 있다. 반면에, 종래 단일 코어로 이루어진 경우(비교예 2), 54시간의 수명을 보인다.

[0093] 도 7내지 도 9는 본 발명의 실시예 9 내지 11에서 제작된 유기발광소자의 전류밀도 대비, 외부 양자효율(E.Q.E)을 도示한 것으로서, 단일 코어로 이루어진 화합물 대비, 2배 이상의 향상된 결과를 보인다.

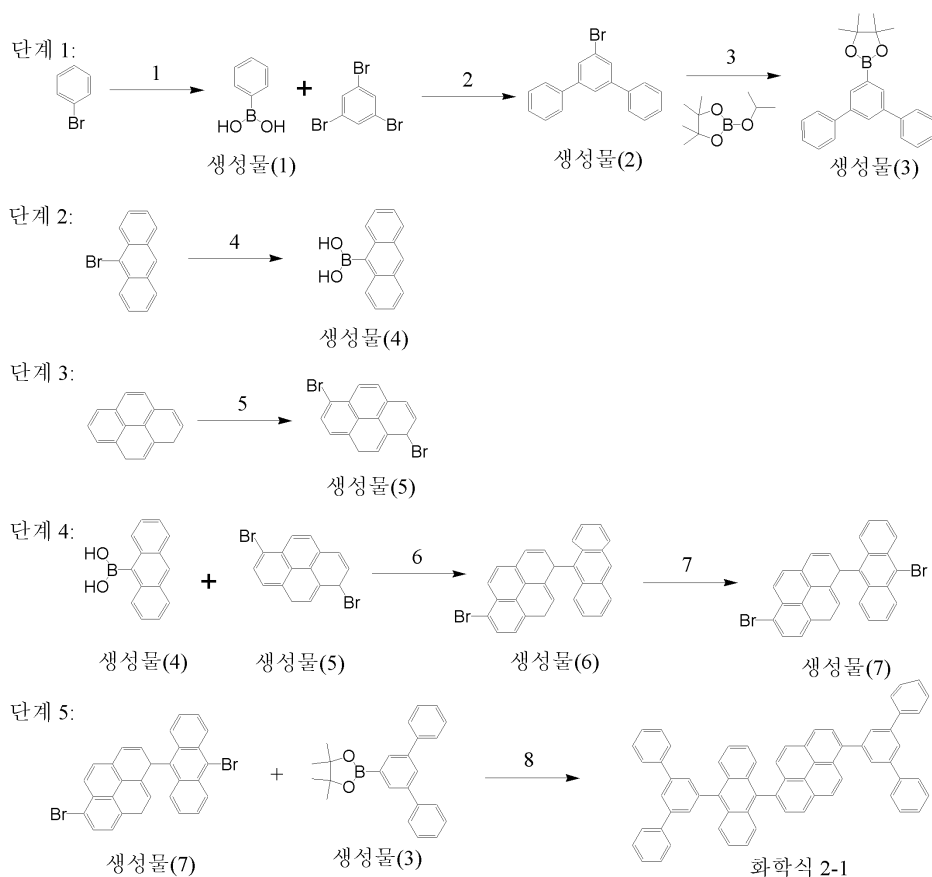
[0094] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0095] 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0096] <실시예 1> 화학식 2-1로 표시되는 화합물 제조

[0097] 화학식 2-1로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 1에 의해 수행되어 제조되었다.

[0098] 반응식 1



[0099]

[0100] 단계 1:

[0101] 1. 페닐 보로닉 애시드(화합물(1))의 합성

[0102] 브로모벤젠 10ml(0.0933mol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건 하에서 무수 THF(Tetrahydrofuran) 100ml를 첨가하였다. -78℃를 유지하면서 2M n-BuLi 55.98ml(0.112mol)를 천천히 첨가하였다. -78℃에서 B(EtO)₃(Triethyl borate) 22.20ml(0.131mol)를 첨가하여 반응시켰다. 이후 반응이 완결되면 상온으로 온도를 올린 후 HCl 16.33ml(0.196mol)를 첨가한 후, EA(Ethyl Acetate)와 물을 이용하여 추출하였다. EA층에 있는 소량의 H₂O를 MgSO₄으로 제거하였다. 상기 EA층에 있는 생성물을 증발기를 이용하여 고체로 수득하였다. 상기 수득된 고체를 소량의 THF로 녹여 헥산으로 재침전시킨 후, 여과하였다. 이에, 흰색 고체 화합물(생성물(1))

9.410g(수율 82.72%)을 수득하였다.

[0103] 2. 5'-브로모-[1,1';3',1'']터페닐 (생성물(2))의 합성

[0104] 단계 1에서 합성된 생성물(1) 4.85g(19.88mmol)과 1,3,5-트리브로모벤젠 5.0g, (15.90mmol), Pd(pph₃)₄ 0.92g를 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 톨루엔 100ml를 넣고 교반하였다. 여기에, 2M K₂CO₃ 10.0ml를 첨가하였다. 이때, 온도를 80℃ 정도로 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 H₂O를 이용하여 추출하였다. 클로로포름층에 있는 소량의 H₂O를 MgSO₄로 제거하고, 클로로포름층에 있는 생성물을 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 클로로포름:헥산의 1:10 혼합비율로 컬럼크로마토그래피를 통해 분리정제하였다. 이에, 생성물(2)의 흰색 고체 2.702g(수율 55.3%)을 얻었다.

[0105] 3. 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-[1,3,2]디옥사보로란(생성물(3))의 합성

[0106] 단계 2에서 합성된 생성물(2) 1.5g(4.85mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건 하에서 무수 THF 100ml를 넣고 교반하였다. -78℃를 유지하면서 2M n-BuLi 2.91ml(5.82mmol)를 천천히 첨가하였다. -78℃에서 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보로란 3.48ml(7.28mmol)를 첨가하였다. 반응이 완결되면 에틸아세테이트(EA)와 물을 이용하여 추출하였다. EA층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하고, EA층에 있는 생성물을 용매 증발에 의해 고체로 얻었다. 상기 얻은 고체를 소량의 THF로 녹여 헥산으로 재침전시킨 후 여과하였다. 흰색 고체 화합물 (생성물(3)) 1.369g(수율 79.2%)을 얻었다.

[0107] 단계 2:

[0108] 4. 9-안트라센 브로닉 애시드(생성물(4))의 합성

[0109] 9-브로모안트라센 5g(19.44mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건 하에서 무수 THF(Tetrahydrofuran) 60ml를 넣었다. -78℃를 유지하면서 2M n-BuLi 11.66ml(23.33mmol)를 천천히 첨가하였다. -78℃에서 B(EtO)₃(Triethyl borate) 4.62ml(27.22mmol)를 첨가하였다. 반응이 완결되면 상온으로 온도를 올린 후 HCl 3.56ml(42.78mmol)를 첨가한 후, EA(Ethyl Acetate)와 물을 이용하여 추출하였다. EA층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하고, EA층에 있는 생성물을 용매 증발법에 의해 고체로 얻었다. 상기 얻은 고체를 소량의 THF로 녹여 헥산으로 재침전시킨 후, 여과하였다. 분리된 고체를 증발기를 이용하여 얻은 노란색 고체 (9-Athracene boronic acid, 생성물(4)) 3.699g(수율 85.7%)을 수득하였다.

[0110] 단계 3:

[0111] 5. 1,6-디브로모파이렌 (생성물(5))의 합성

[0112] 파이렌 20g(98.8mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 상온에서 클로로포름 500ml를 넣었다. 파이렌을 녹인 후 클로로포름 500ml에 브롬용액(Bromine) 10ml를 용해시켜 한 방울씩 천천히 첨가하였다. 반응이 완결되면 아세톤 100ml를 첨가하여 반응을 종료한 후 증발기를 이용하여 고체로 얻었다. 상기 얻은 고체는 자일렌을 이용하여 재결정하여 정제하였다. 흰색 고체(생성물(5)) 11.063g(수율 31.1%)을 수득하였다.

[0113] 단계 4:

[0114] 6. 1-안트라센-9-일-6-브로모-파이렌(생성물(6))의 합성

[0115] 단계 2에서 합성한 9-안트라센 브로닉 애시드 1.04g(4.63mmol)와, 단계 5에서 합성한 1,6-디브로모파이렌 화합물 5.0g(13.88mmol), Pd(pph₃)₄ 0.16g를 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 톨루엔과 무수 에탄올을 10:1의 비율로 섞어 100ml를 첨가하였다. 2M K₂CO₃를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 85℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응 종료 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하였다. 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하고, 클로로포름:헥산비율 1:10의 전개용매 조건하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리정제하였다. 컬럼을 통해 얻은 액체를 증발기를 이용하여 얻은 노란색 고체(생성물(6)) 1.01g(수율 47.7%)을 수득하였다.

[0116] 7: 6-브로모-1-(10-브로모-안트라센-9-일)-1,9-디하이드로-파이렌(생성물(7))의 합성

[0117] 단계 3에서 합성한 1-안트라센-9-일-6-브로모-파이렌(생성물 (6)) 1.0g(2.18mmol) 과 N-브로모숙신이미드 0.42g(2.40mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 클로로포름:아세트산 비율 2:1로 혼합하여 30ml를 첨가하였다. 반응 용기의 온도를 70℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추

출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 $MgSO_4$ 로 제거하였다. 클로로포름층에 있는 생성물은 증발기를 이용하여 고체로 얻었으며, 얻은 고체를 소량의 클로로포름에 녹여 에탄올로 재침전시킨 후, 여과하였다. 이에, 얻은 노란색 고체(생성물(7)) 1.11g(수율 93.5%)을 수득하였다.

[0118] 단계 5:

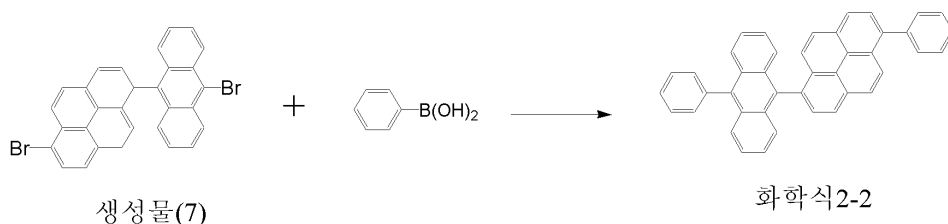
[0119] 8. 1-[1,1';3',1'']테페닐-5'-일-6-(10-[1,1';3',1'']테페닐-5'-일-안트라센-9-일)-파이렌(화학식 2-1의 화합물)의 합성

[0120] 단계 4에서 합성한 6-브로모-1-(10-브로모-안트라센-9-일)-1,9-디하이드로-파이렌 1.0g(1.89mmol)와 단계 1에서 합성한 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1';3',1'']테페닐-5'-일-[1,3,2]디옥사보로란 1.66g(4.73mmol), $Pd(OAc)_2$ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 50ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(Et_4)NOH$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 $80^\circ C$ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 $MgSO_4$ 로 제거하였다. THF:헥산의 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 2-1의 목적화합물 1.01g(수율 65.1%)을 수득하였다 [$C_{66}H_{42}$: MW: 835.0397, Exact Mass: 834.3287, m/e: 834.3287(100.0%), 835.3320 (73.4%), 836.3354 (26.5%), 837.3387 (6.3%), 838.3421 (1.1%) C, 94.93; H, 5.07].

[0121] <실시예 2> 화학식 2-2로 표시되는 화합물 제조

[0122] 화학식 2-2로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 2에 의해 수행되어 제조되었다.

[0123] 반응식 2



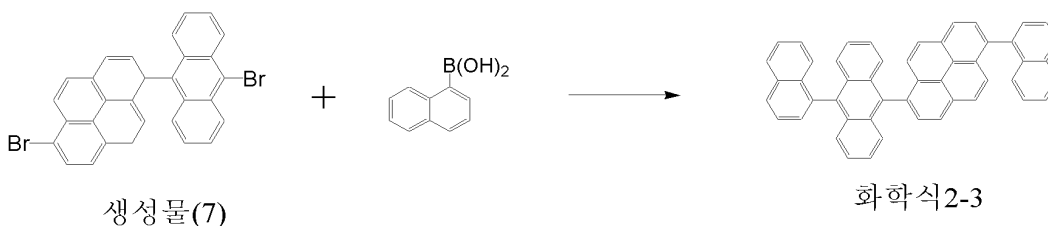
[0124]

[0125] 상기 실시예 1의 단계 4에서 합성된 6-브로모-1-(10-브로모-안트라센-9-일)-1,9-디하이드로-파이렌(생성물(7)) 1.0g(1.89mmol)와 페닐 브로닉 애시드 0.68g(5.66mmol), $Pd(OAc)_2$ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 50ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(Et_4)NOH$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 $80^\circ C$ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 $MgSO_4$ 로 제거하였다. THF:헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 2-2의 목적화합물 0.58g(수율 57.5%)을 수득하였다 [$C_{42}H_{26}$, MW: 530.655, Exact Mass: 530.2034, m/e: 530.2035 (100.0%), 531.2068 (46.7%), 532.2102 (10.7%), 533.2135 (1.6%), C, 95.06; H, 4.94].

[0126] <실시예 3> 화학식 2-3로 표시되는 화합물 제조

[0127] 화학식 2-3으로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 3에 의해 수행되어 제조되었다.

[0128] 반응식 3



[0129]

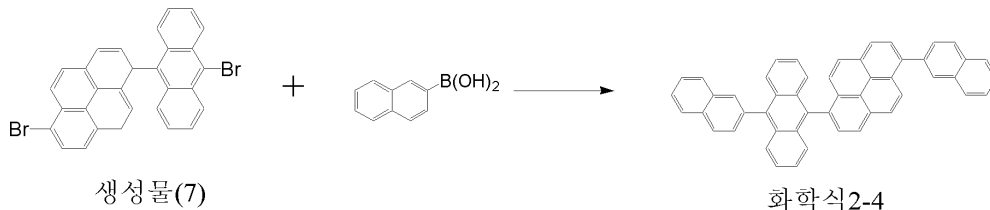
[0130] 상기 실시예 1의 단계 4에서 합성된 6-브로모-1-(10-브로모-안트라센-9-일)-1,9-디하이드로-파이렌(생성물(7))

1.0g(1.89mmol)와 1-나프탈렌 브로닉 애시드 0.48g(5.66mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 50ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(\text{Et}_4)\text{NOH}$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. THF: 헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 2-3의 목적화합물 0.60g(수율 50.2%)을 수득하였다.

[0131] <실시예 4> 화학식 2-4로 표시되는 화합물 제조

[0132] 화학식 2-4로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 4에 의해 수행되어 제조되었다.

[0133] 반응식 4



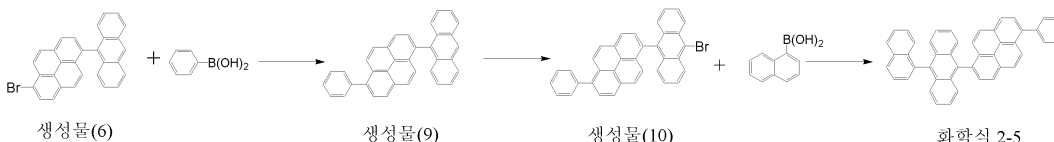
[0134]

[0135] 상기 실시예 1의 단계 4에서 합성된 6-브로모-1-(10-브로모-안트라센-9-일)-1,9-디하이드로-파이렌(생성물(7)) 1.0g(1.89mmol)와 2-나프탈렌 브로닉 애시드 0.48g(5.66mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 50ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(\text{Et}_4)\text{NOH}$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. THF: 헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 2-4의 목적화합물 0.64g(수율 53.4%)을 수득하였다.

[0136] <실시예 5> 화학식 2-5로 표시되는 화합물 제조

[0137] 화학식 2-5로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 5에 의해 수행되어 제조되었다.

[0138] 반응식 5



[0139]

[0140] 단계 1: 1-안트라센-9-일-6-페닐-파이렌(생성물(9)) 합성

[0141] 상기 실시예 1의 단계 4에서 합성된 1-안트라센-9-일-6-브로모-파이렌(생성물(6)) 2.0g(4.36mmol)와 페닐 브로닉 애시드 0.70g(5.66mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 100ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(\text{Et}_4)\text{NOH}$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. 클로로포름: 헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 1-안트라센-9-일-6-페닐-파이렌(생성물(9)) 1.28g(수율 64.1%)을 수득하였다.

[0142] 단계 2: 1-(10-브로모-안트라센-9-일)-6-페닐-파이렌(생성물(10)) 합성

[0143] 상기 단계 1에서 합성한 1-안트라센-9-일-6-페닐-파이렌(생성물(9)) 1.0g(2.19mmol)과 N-브로모숙신이미드 0.43g(2.41mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 클로로포름:아세트산 비율 2:1로 혼합하여 30ml를 첨가하였다. 반응 용기의 온도를 70℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. 클로로포름층에 있는 생성물은 증발기를 이용하여

고체로 얻었으며, 얻은 고체를 소량의 클로로포름에 녹여 에탄올로 재침전시킨 후, 여과하였다. 얻은 노란색 고체(생성물(10)) 1.09g(수율 93.5%)을 수득하였다.

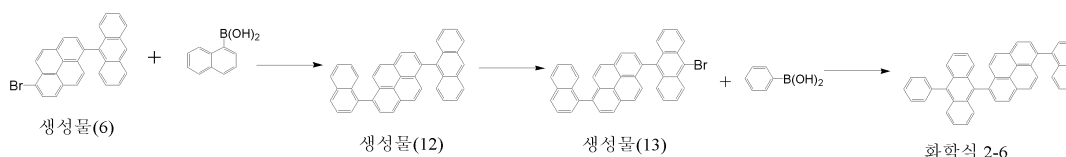
[0144] **단계 3:** 1-(10-나프탈렌-1-일-안트라센-9-일)-6-페닐-파이렌(화학식 2-5)의 합성

[0145] 상기 단계 2에서 합성한 1-(10-브로모-안트라센-9-일)-6-페닐-파이렌(생성물(10)) 1.0g(1.87mmol)와 1-나프탈렌 브로닉 애시드 0.48g(2.80mmol), Pd(OAc)₂ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 100ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 (Et₄)NOH 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하였다. THF: 헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 2-5의 목적화합물 0.63g(수율 57.6%)을 수득하였다.

[0146] **<실시예 6> 화학식 2-6으로 표시되는 화합물 제조**

[0147] 화학식 2-6으로 표시되는 목적화합물은 하기 반응식 6에 의해 수행되어 제조되었다.

[0148] 반응식 6



[0149] **단계 1:** 1-안트라센-9-일-6-나프탈렌-1-일-파이렌(생성물(12)) 합성

[0151] 상기 실시예 1의 단계 4에서 합성된 1-안트라센-9-일-6-브로모-파이렌(생성물(6)) 2.0g(4.36mmol)와 1-나프탈렌 브로닉 애시드 1.12g(5.66mmol), Pd(OAc)₂ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 100ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 (Et₄)NOH 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하였다. 클로로포름: 헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 1-안트라센-9-일-6-나프탈렌-1-일-파이렌(생성물(12)) 1.34g(수율 61.1%)을 수득하였다.

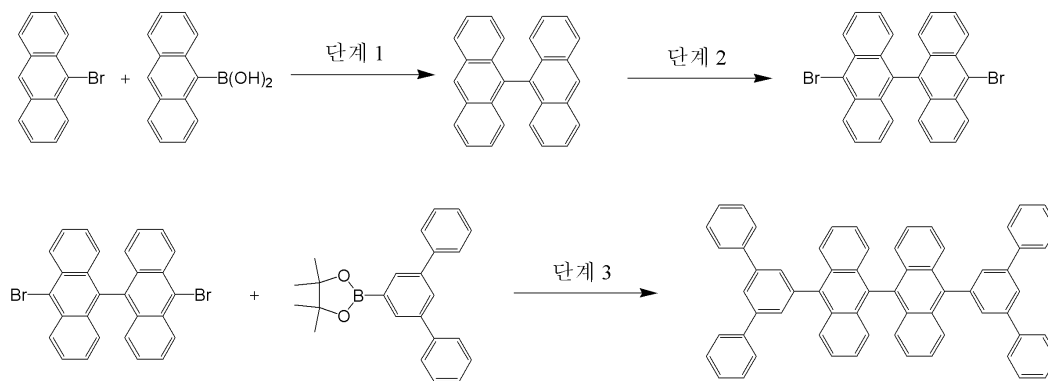
[0152] **단계 2:** 1-(10-브로모-안트라센-9-일)-6-나프탈렌-1-일-파이렌(생성물(13)) 합성

[0153] 상기 단계 1에서 합성한 1-안트라센-9-일-6-페닐-파이렌(생성물(9)) 1.0g(1.97mmol)과 N-브로모숙신이미드 0.39g(2.17mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 클로로포름:아세트산 비율 2:1로 혼합하여 30ml를 첨가하였다. 반응 용기의 온도를 70℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하였다. 클로로포름층에 있는 생성물은 증발기를 이용하여 고체로 얻었으며, 얻은 고체를 소량의 클로로포름에 녹여 에탄올로 재침전시킨 후, 여과하였다. 얻은 노란색 고체인 1-(10-브로모-안트라센-9-일)-6-나프탈렌-1-일-파이렌(생성물(13)) 1.01g(수율 95.3%)을 수득하였다.

[0154] **단계 3:** 1-나프탈렌-1-일-6-(10-페닐-안트라센-9-일)-파이렌(화학식 2-6)의 합성

[0155] 상기 단계 2에서 합성한 1-(10-브로모-안트라센-9-일)-6-나프탈렌-1-일-파이렌(생성물(13)) 1.0g(1.87mmol)와 페닐 브로닉 애시드 0.34g(2.80mmol), Pd(OAc)₂ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 100ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 (Et₄)NOH 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하였다. THF: 헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 2-6의 목적화합물 0.54g(수율 49.8%)을 수득하였다.

[0156] **<실시예 7> 화학식 5의 유도체 제조**



[0157]

9']바이안트라세닐의 합성

[0158]

9-브로모안트라센 1.0g(1.89mmol)과 9-안트라센 브로닉 애시드 1.03g(2.27mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 50ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(\text{Et}_4)\text{NOH}$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80°C 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. THF:헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여, [9,9']바이안트라세닐 0.88g(수율 63.7%)을 수득하였다.

[0159]

단계 2: 10,10'-다이브로모-[9,9']바이안트라세닐의 합성

[0160]

상기에서 합성된 [9,9']바이안트라세닐 0.85g(2.40mmol)과 N-N-브로모숙신이미드 0.50g(2.88mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 클로로포름:아세트산 비율 2:1로 혼합하여 30ml를 첨가하였다. 반응 용기의 온도를 70°C 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. 클로로포름층에 있는 생성물은 증발기를 이용하여 고체로 얻었으며, 얻은 고체를 소량의 클로로포름에 녹여 에탄올로 재침전시킨 후, 여과하였다. 얻은 노란색 고체인 10,10'-다이브로모-[9,9']바이안트라세닐 1.12g(수율 91.2%)을 수득하였다.

[0161]

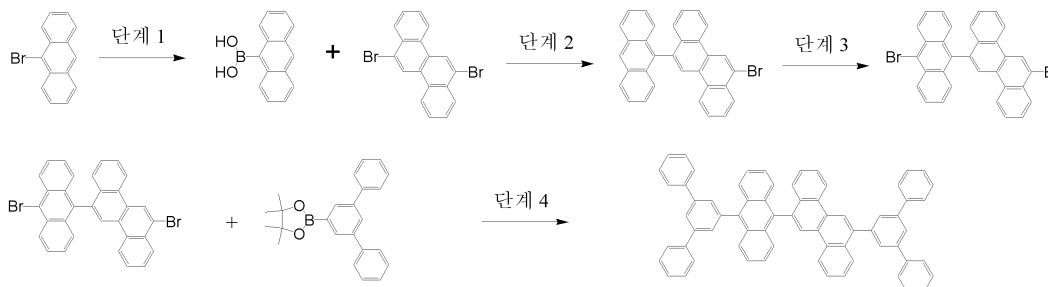
단계 3: 10,10'-비스-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-[9,9'] 바이안트라세닐의 합성

[0162]

상기에서 합성된 10,10'-다이브로모-[9,9']바이안트라세닐 1.0g(1.95mmol)과 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-[1,3,2]다이옥사보로란(3-Bo) 1.73g(4.88mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.043g, 트리사이클로헥실포스핀 0.13g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF ml를 넣고 교반하였다. 20중량%의 $(\text{Et}_4)\text{NOH}$ 를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80°C 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO_4 로 제거하였다. THF:헥산 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 화학식 5의 유도체 1.01g(수율 64.3%)을 수득하였다.

[0163]

<실시예 8> 화학식 7의 유도체 합성



[0164]

[0165]

단계 1: 9-안트라센 보로닉 애시드의 합성

[0166]

9-브로모안트라센 5g(19.44mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건 하에서 무수 THF 60ml를 첨가하였다. -78°C 를 유지하면서 2M n-BuLi 11.66ml, (23.33mmol)를 천천히 첨가하였다. -78°C 에서 $\text{B}(\text{EtO})_3$ (Triethyl

borate) 4.62mℓ(27.22mmol)를 첨가하여 반응시켰다. 이후 반응이 완결되면 상온으로 온도를 올린 후 HCl 3.56 mℓ(42.78mmol)를 첨가한 후, EA(Ethyl Acetate)와 물을 이용하여 추출하였다. EA층에 있는 소량의 H₂O를 MgSO₄으로 제거하였다. 상기 EA층에 있는 생성물을 증발기를 이용하여 고체로 수득하였다. 상기 수득된 고체를 소량의 THF로 녹여 핵산으로 재침전시킨 후, 여과하였다. 이에 연한노란색 고체인 9-안트라센 보로닉 애시드 3.699g(수율 85.7%)을 수득하였다.

[0167] **단계 2:** 6-안트라센-9-일-12-브로모-크리센의 합성

[0168] 6,12-다이브로모-크리센(chrysene) 5.0g(13.88mmol)과 상기에서 합성된 9-안트라센 보로닉 애시드 1.04g(4.63mmol), Pd(pph₃)₄ 0.16g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 톨루엔과 무수 에탄올을 10:1의 비율로 섞어 100mℓ를 넣고 교반하였다. 여기에, 2M K₂CO₃ 10.0mℓ를 첨가하였다. 이때, 온도를 80℃ 정도로 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 H₂O를 이용하여 추출하였다. 클로로포름층에 있는 소량의 H₂O를 MgSO₄로 제거하고, 클로로포름층에 있는 생성물을 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 클로로포름:핵산의 1:10 혼합비율로 컬럼크로마토그래피를 통해 분리 정제하였다. 이에, 연한 노란색 고체인 6-안트라센-9-일-12-브로모-크리센 1.04g(수율 49.3%)을 수득하였다.

[0169] **단계 3:** 6-브로모-12-(10-브로모-안트라센-9-일)-크리센의 합성

[0170] 상기에서 합성된 6-안트라센-9-일-12-브로모-크리센 1.0g(2.18mmol)과 N-브로모숙신이미드 0.42g(2.40mmol)을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 클로로포름:아세트산 비율 2:1로 혼합하여 30mℓ를 첨가하였다. 반응 용기의 온도를 70℃ 정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하였다. 클로로포름층에 있는 생성물을 증발기를 이용하여 고체로 얻었으며, 얻은 고체를 소량의 클로로포름에 녹여 에탄올로 재침전시킨 후, 여과하였다. 이에, 연한노란색 고체 6-브로모-12-(10-브로모-안트라센-9-일)-크리센 1.07g(수율 90.1%)을 수득하였다.

[0171] **단계 4:** 6-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-12-(10-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-안트라센-9-일)-크리센의 합성

[0172] 상기에서 합성된 6-브로모-12-(10-브로모-안트라센-9-일)-크리센 1.0g(1.89mmol)과 상기에서 합성된 4,4,5,5-테트라메틸-2-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-[1,3,2]디옥사보로란 1.66g(4.73mmol), Pd(OAc)₂ 0.042g, 트리사이클로헥실포스핀 0.125g을 3-넥 둥근바닥 플라스크에 넣고 질소조건에서 무수 THF 50mℓ를 넣고 교반하였다. 20중량%의 (Et₄)NOH를 첨가한 후, 반응용기의 온도를 80℃정도 유지하면서 교반하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름과 물을 이용하여 추출하고, 클로로포름층에 있는 소량의 물을 MgSO₄로 제거하였다. THF:핵산의 비율을 1:10로 한 전개용매를 이용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 분리정제하였다. 이후, 얻은 액체를 증발기를 이용하여 목적화합물인 6-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-12-(10-[1,1';3',1'']터페닐-5'-일-안트라센-9-일)-크리센 1.08g(수율 69.3%)을 수득하였다.

[0173] **<실시예 9> 유기발광 소자의 제작**

[0174] 상기 실시예에서 제조된 화합물을 발광층으로 사용하여 유기발광 소자를 제조하였다. 상기 유기발광 소자는 ITO/ 2-TNATA(60nm)/ NPB(15nm)/ 발광층(EML)(30nm)/ Alq3(20nm)/ LiF(1 nm)/ Al(200nm)의 순서 및 두께로 제작하였다.

[0175] 세척된 ITO 기판에, 정공주입층(Hole injection layer)으로서 2-TNATA(4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민)를 사용하였으며, 정공수송층(Hole transporting layer)로서, NPB(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)벤지딘)와 발광층에는 실시예 1에서 제조된 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0176] 또한 전자수송층(Electron-transporting layer)으로는 Alq3(8-히드록시퀴놀린 알루미늄)를 사용하였다.

[0177] 증착방법(10⁻⁶ Torr 이하의 압력)의 진공상태에서 1Å/s의 속도로 각각의 두께로 제작하였다. LiF(1 nm)와 Al은 차례로 증착방법(10⁻⁶ Torr 이하의 압력)을 통하여 전자수송층 상에 필름을 형성하였다.

[0178] **<실시예 10> 유기발광 소자의 제작**

[0179] 발광층에 실시예 1에서 제조된 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하고, 전자수송층으로서, TPBi(2,2',2"-(1,3,5-벤지네트리일)-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)) 20nm를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 9와

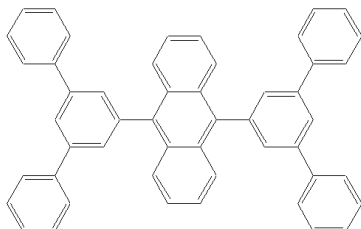
동일한 방법으로 유기발광 소자를 제작하였다.

[0180] <실시예 11> 유기발광 소자의 제작

[0181] 발광층에 실시예 2에서 제조된 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 유기발광 소자를 제작하였다.

[0182] <비교예 1> 유기발광 소자의 제작

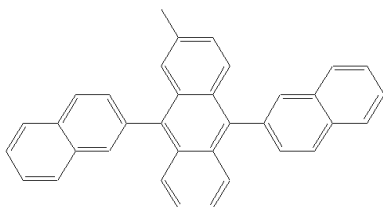
[0183] 발광층의 재료로서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물(CB201)을 사용하고, 전자수송층으로서, Alq3(8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 30nm 두께를 제외하고는, 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 유기발광 소자를 제작하였다.



[0184]

[0185] <비교예 2> 유기발광 소자의 제작

[0186] 발광층의 재료로서, 하기 화학식의 종래물질(MADN)을 사용하고, 전자수송층으로서, Alq3(8-히드록시퀴놀린 알루미늄) 30nm 두께를 제외하고는, 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 유기발광 소자를 제작하였다.



[0187]

[0188] <실험예 1> 유기발광 소자용 화합물의 광학특성

[0189] 상기 실시예 1에서 제조된 화학식 2-1로 표시되는 화합물의 광학적 특성을 측정하기 위하여, 자외선 분광기(HP 8453 UV-vis-NIR spectrometer)를 통하여 UV 스펙트럼을 확보하고, 광발광 특성을 관찰하기 위하여, 분광기(Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS50(Xenon flash tube))를 이용하여 PL 스펙트럼을 얻었다.

[0190] 각각의 UV / PL 스펙트럼을 통한 광학 특성은 클로로포름 용액과 증착 방법에 의해 제작된 필름 상태에서 측정하였다.

[0191] 도 1은 실시예 1에서 제조된 화학식 2-1로 표시되는 화합물에 대한 광학특성 결과이며, 도 2는 실시예 2에서 제조된 화학식 2-2로 표시되는 화합물에 대한 광학특성 결과를 도시한 것이다.

[0192] 상기 결과로부터, 각 분자의 최대 흡수 파장은 360~400nm 부근에서 관찰되었으며, 모두 용액상태 및 필름상태에서도 광학 특성이 다르지 않는 결과를 확인하였다. 이러한 결과는 이중 코어로 결합된 분자 구조가 많이 뒤 틀려 있으며 벌키하기 때문에 서로의 충전(packing)을 막아주는 것으로 예측할 수 있다.

[0193] <실험예 2> 유기 발광 소자의 특성

[0194] 상기 실시예 9~11 및 비교예 1~2의 유기발광 소자에 대한 전류밀도, 휘도, 구동전압, 발광효율, 및 색좌표 데이터를 하기 표 2에 기재하였다. 상기 유기발광 소자의 발광특성(Keithley 2400 electrometer 와 Minolta CS-1000A)을 측정하였다.

【표 2】

유기발광 소자의 특성평가

구분	전력(V)	전류효율 C.E(Cd/A)	전력효율 P.E(Im/W)	외부양자효율 E.Q.E(%)	색좌표(x,y)	라이프타임 50 (1000nit)
실시에 9	7.36	5.32	2.50	7.02	0.148 0.140	252 Hr
실시에 10	7.41	5.67	2.66	7.85	0.147 0.135	152 Hr
실시에 11	7.22	5.51	2.67	6.46	0.156 0.147	-
비교예 1	7.99	2.94	1.28	3.90	0.163 0.124	-
비교예 2	6.71	2.86	1.48	3.18	0.171 0.138	54 Hr

[0195]

[0196]

상기 표 1의 결과로부터, 종래 단일종의 코어(mono-core)로 이루어진 발광층 대비, 이중 코어(double core) 형태의 발광층으로 구성된 유기발광 소자의 경우, 매우 우수한 효율을 확인하였다[도 3 내지 도 5]. 특히, 전류 효율(current efficiency) 및 외부 양자효율(E.Q.E)의 경우는 단일종의 코어(mono-core) 대비, 약 2배 정도의 매우 높은 효율을 확인하였다[도 7 내지 도 9].

[0197]

상기의 결과로부터, 공지된 우수한 효율을 가진 물질을 코어에 위치시킬 때, 이중 코어 형태로 배치함으로써, 높은 효율의 발광재료로서 유용함이 뒷받침되었으며, 본 발명의 이중 코어 형태의 화합물은 고효율 발광재료로서 활용될 것이다.

[0198]

또한, 제작된 소자의 색좌표(CIE1931) 측정결과, 본 발명의 이중 코어 형태의 화합물은 청색 발광 재료로서 보다 순도가 향상된 발광층으로 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0199]

본 발명의 이중 코어 형태의 화합물은 높은 분자량으로 인하여 열에 매우 안정하며 이는 우수한 유기발광 소자의 안정성을 확인하였으며, 긴 수명(life time)의 소자임을 확인하였다[도 6].

산업상 이용가능성

[0200]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 분자 내 이중 코어 형태로 결합된 구조를 포함하는 유기발광 소자용 화합물을 제공하였다.

[0201]

본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 발광효율이 우수한 공지된 발광재료를 이중 코어(double core) 형태의 구조로 결합한 것으로서, 평면구조의 방향족 환의 두 코어(A-B)가 뒤튼린 각도로 결합된 구조적 특성에 의해, 결정화되는 것을 방지함으로써, 높은 발광효율을 장시간 유지하였으며, 단일 코어로 이루어진 화합물 대비, 용해도가 향상되어 증착 형성을 위한 필름뿐 만 아니라, 용액 공정을 통한 박막상의 필름으로도 얻을 수 있다.

[0202]

이에, 본 발명의 유기발광 소자용 화합물은 우수한 발광재료로서, 이를 발광층으로 채용한 유기발광 소자의 성능개선을 기대할 수 있다.

[0203]

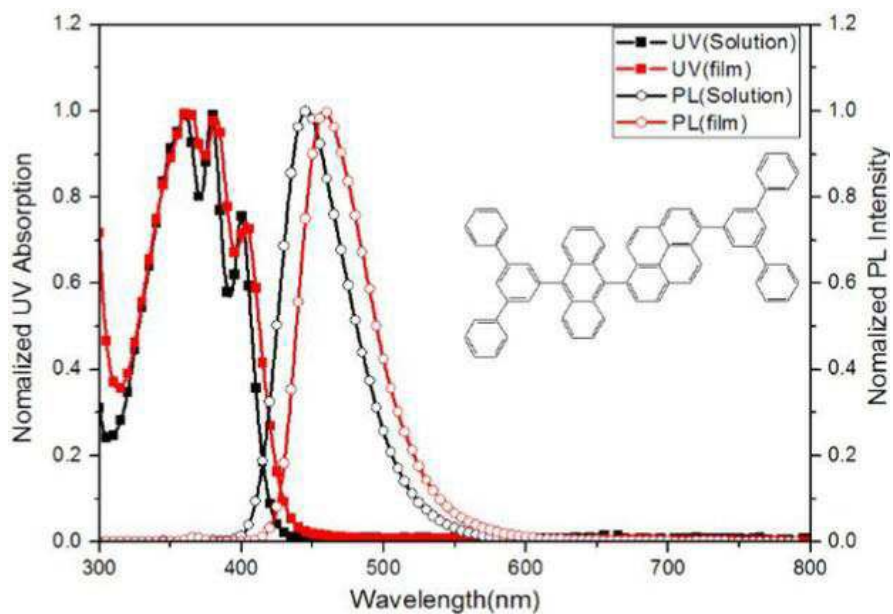
나아가, 본 발명은 유기발광 소자용 화합물의 이중 코어 형태로 결합된 구조적 특징에 따라, 용액상에도 높은 안정성을 가지며, 높은 분자량으로 인하여 내열성이 우수하여, 높은 발광효율 및 긴 소자 수명을 구현한 유기전계발광 소자를 제공하였다.

[0204]

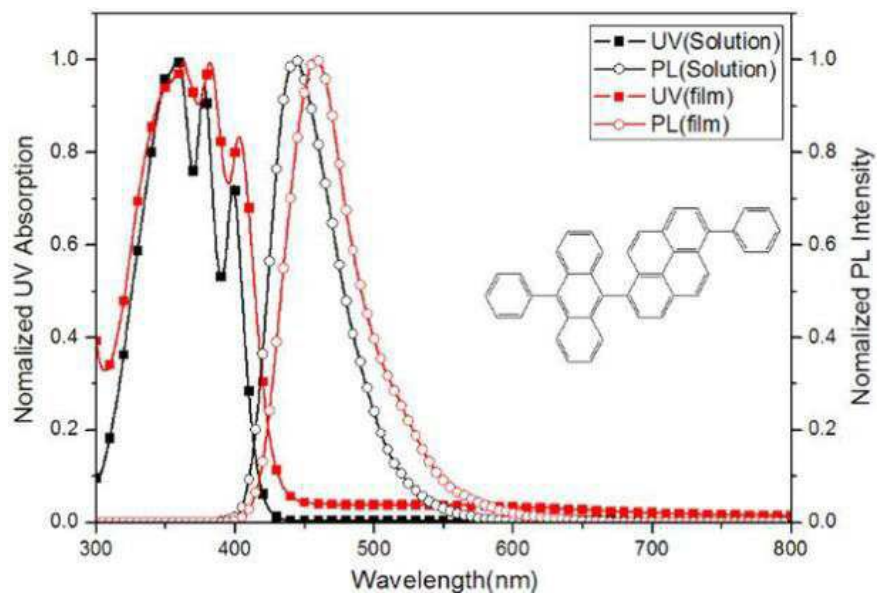
이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

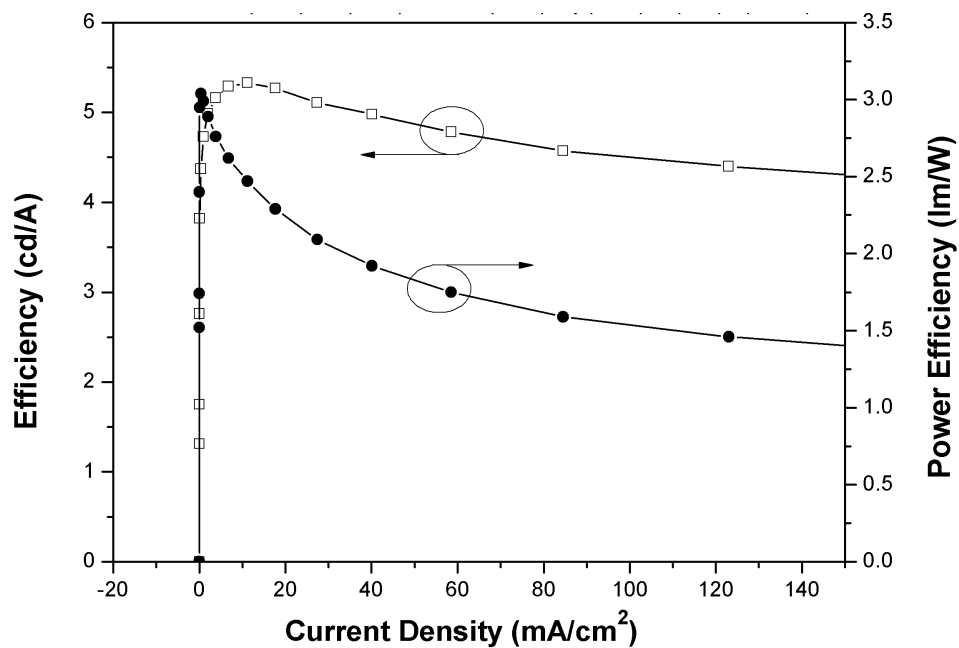
도면1



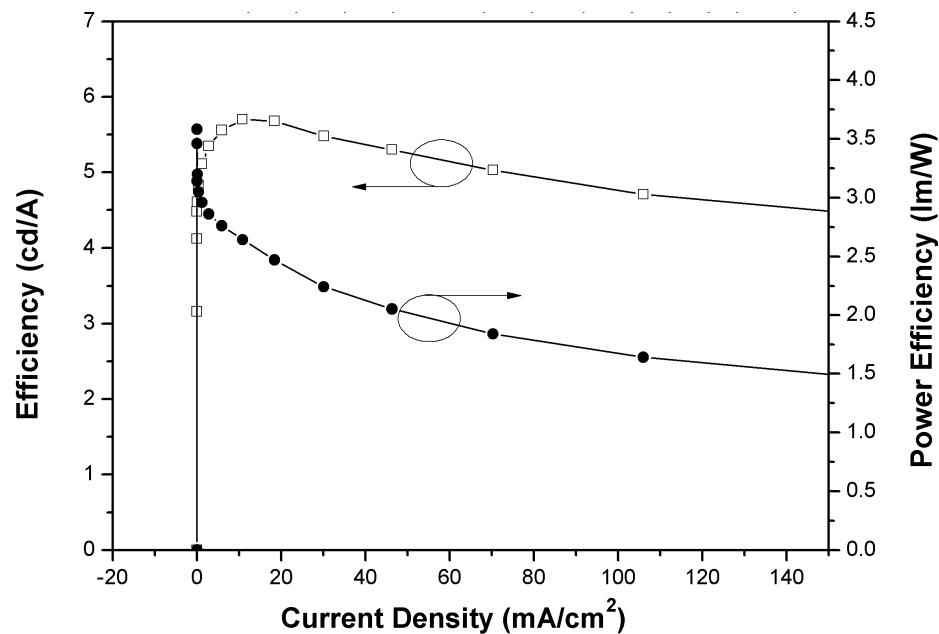
도면2



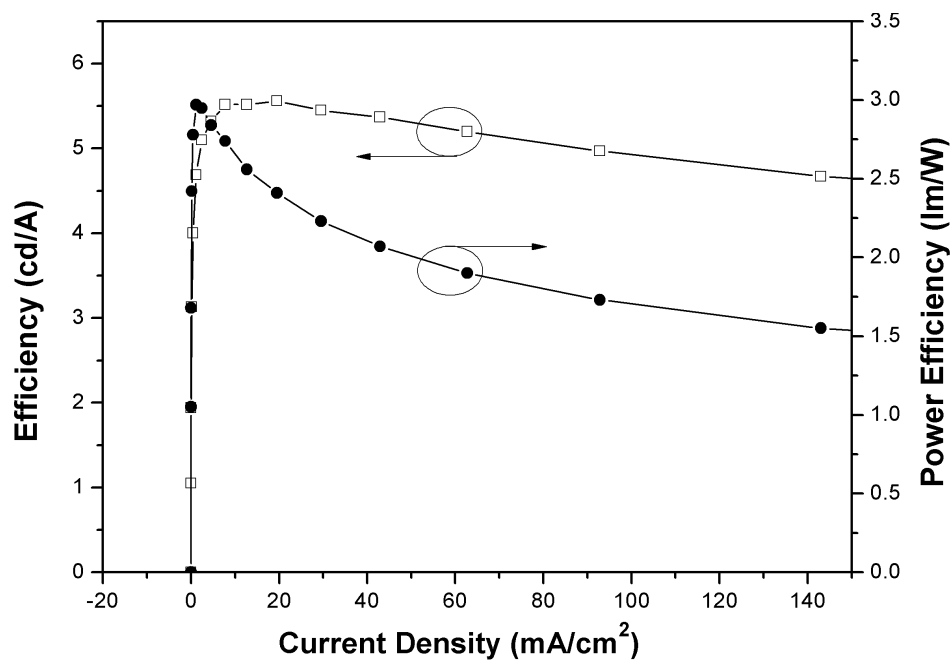
도면3



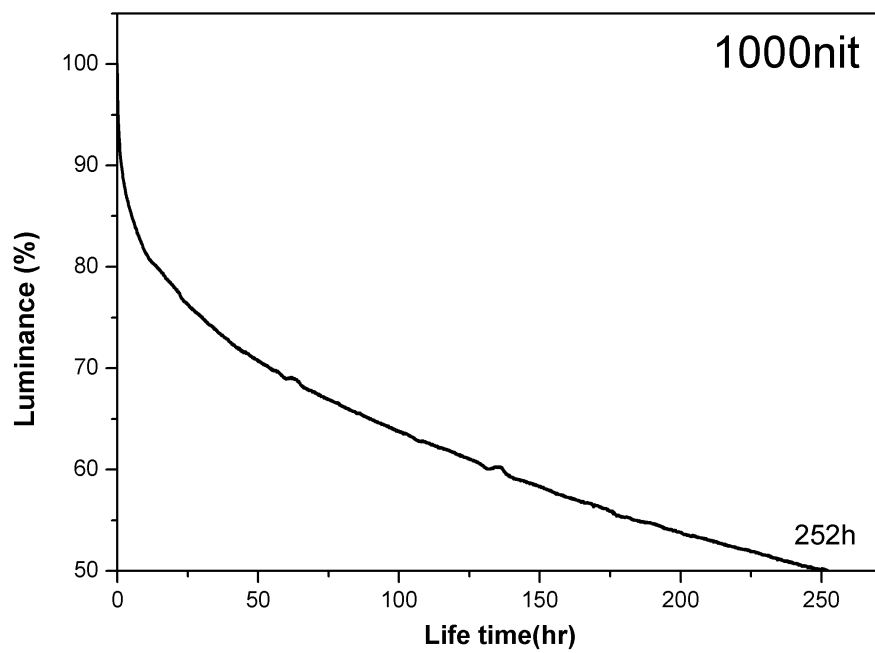
도면4



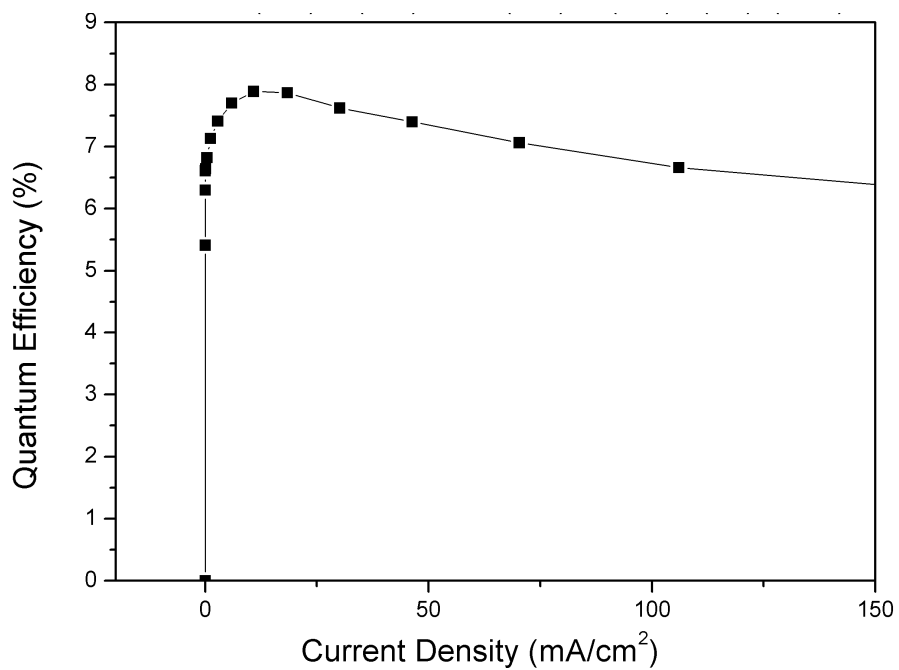
도면5



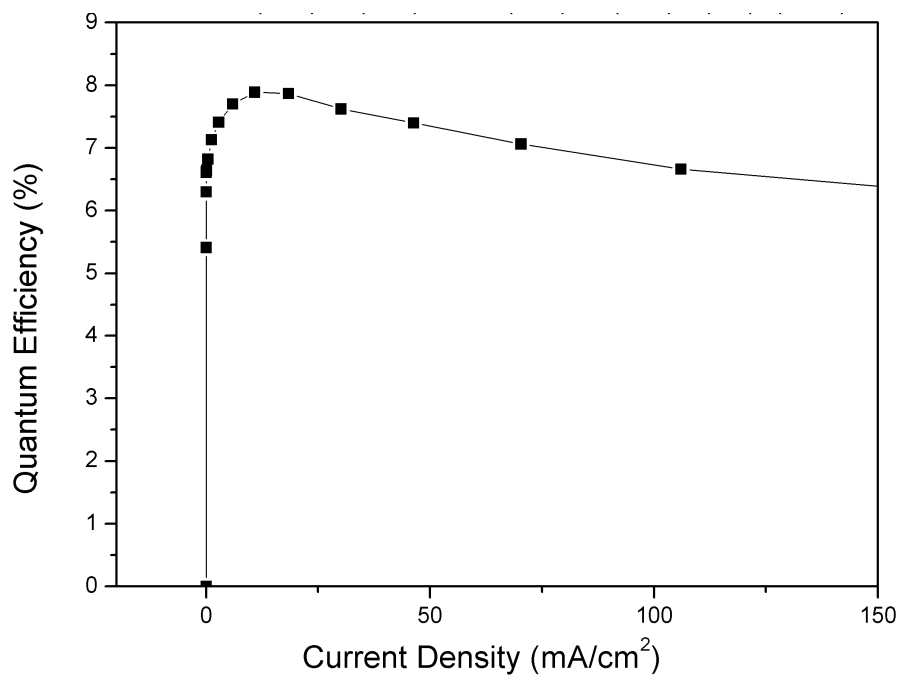
도면6



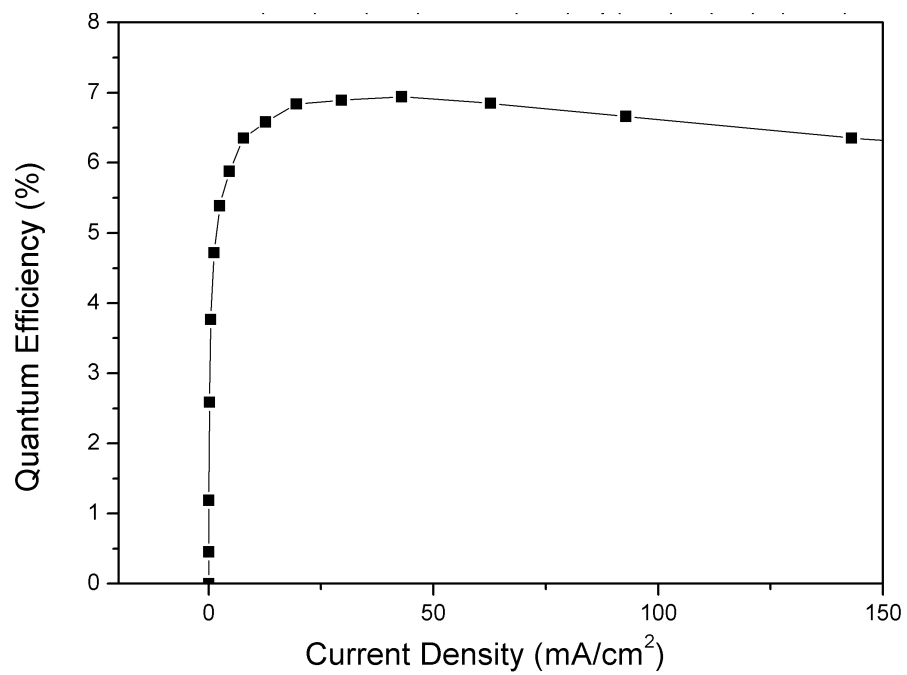
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	有机电致发光器件用化合物及有机发光二极管技术领域本发明涉及一种有机电致发光器件用化合物，包括异质芯结构和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020130077276A	公开(公告)日	2013-07-09
申请号	KR1020110145897	申请日	2011-12-29
[标]申请(专利权)人(译)	韩国IND学术合作天主教UNIV FOUND		
申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
[标]发明人	PARK JONG WOOK 박종욱 PARK YOUNG IL 박영일 KIM BEOM JIN 김범진		
发明人	박종욱 박영일 김범진		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/20 H01L51/50		
CPC分类号	C07C2103/50 H01L51/5012 C07C2103/24 C07C211/61 H01L51/50 C07C15/20 C09K11/06 C07D251/24 C07C211/54 H01L51/0054 C07C15/38 H01L51/0058 C07C2603/24 C07C2603/50 C09B1/00 C09B3/14 C09B57/001 C09K2211/1007 C09K2211/1011 H05B33/10 H01L2251/30		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及元素有机电致发光化合物及采用该元素的有机发光器件，包括分子内不同种类的核心结构。本发明涉及具有优异发光效率的发光材料，所提供的元素有机电致发光化合物是由其中的核（双核）形式组合而成的分子内不同种类的核心（AB）结构由下式表示。由于结构特征的高发光效率，结合到平面结构的芳环的两个核心（AB）被扭曲的角度，并且溶液过程中元素的高稳定性和高寿命。预期溶解度改善。此外，本发明的元件用有机电致发光化合物的发光效率高于该情况，它采用由其采用的常规单芯组成的化合物用于发光层并且元件的寿命长。化学式1 Ar 1 - (A-B) - Ar 2 (在上述情况下，A，B和Ar 1或Ar 2与说明书中定义的不同)。

