



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107859
(43) 공개일자 2017년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 239/72 (2006.01)
C07D 307/77 (2006.01) C07D 333/50 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
C07D 239/72 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0031731

(22) 출원일자 2016년03월16일

심사청구일자 2016년03월16일

(71) 출원인

(주)경인양행

인천광역시 서구 건지로 199 (석남동, (주)경인양행인천공장2동)

(72) 발명자

김철배

서울특별시 강남구 현릉로571길 20, 103동 1002호
(세곡동, 강남엘에이치1단지)

김정미

서울특별시 강북구 삼양로19길 113, 116동 1402호
(미아동, 삼각산아이원아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김애라

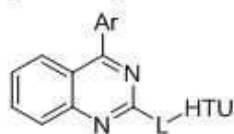
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 HOMO와 LUMO의 밴드갭을 감소시켜 도판트에서 발현되는 광을 보다 효율적으로 구현하여 구동 전압, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명 등의 제반 발광 특성이 더욱 향상된 유기전계발광소자를 구현할 수 있다.

[화학식 1]



대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

(52) CPC특허분류

C07D 307/77 (2013.01)
C07D 333/50 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5024 (2013.01)
H01L 51/5048 (2013.01)
C09K 2211/1044 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)
C09K 2211/1092 (2013.01)

정해종

경기도 성남시 분당구 서현로 170, C동 1111호(서현동)

(72) 발명자

노경진

서울특별시 도봉구 덕릉로 350, 403동 1204호 (창동, 주공4단지아파트)

이선미

경기도 의왕시 갈미로 7, 103동 1804호 (내손동, 대원칸타빌1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10042590
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가원
연구사업명	산업융합원천기술개발사업
연구과제명	Super Hybrid 복합공정을 사용한 50인치 UD급 차세대 OLED TV용 재료개발
기 여 율	1/1
주관기관	엘지디스플레이(주)
연구기간	2012.06.01 ~ 2016.05.31

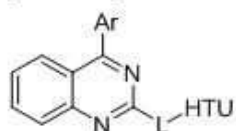
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 1]



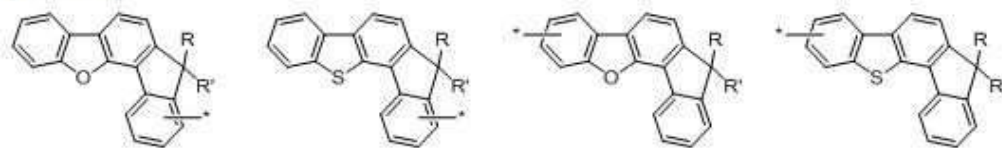
상기 화학식 1에서,

Ar는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고,

L은 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고,

HTU(Hole Transportation Unit)는 벤조플루오렌계의 정공수송기로서, 하기 구조식 1로 표시되고,

[구조식 1]



상기 구조식 1에서,

R 및 R'는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

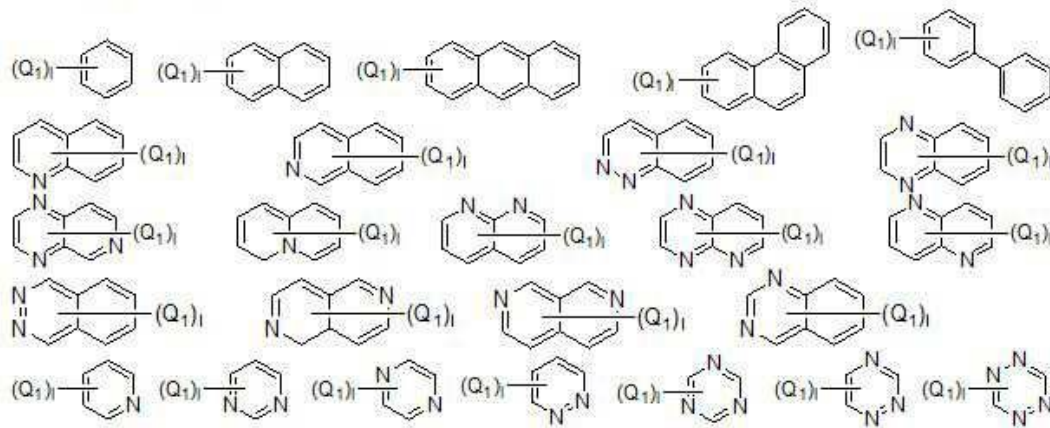
상기 Ar, L, R 내지 R'는 수소, 중수소, 할로젠, 니트로기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알콕시기, 탄소수 1 내지 40의 아미노기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기 및 탄소수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 추가로 치환되는 것인 유기발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar는 하기 구조식 2로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 유기발광 화합물:

[구조식 2]



상기 구조식 2에서,

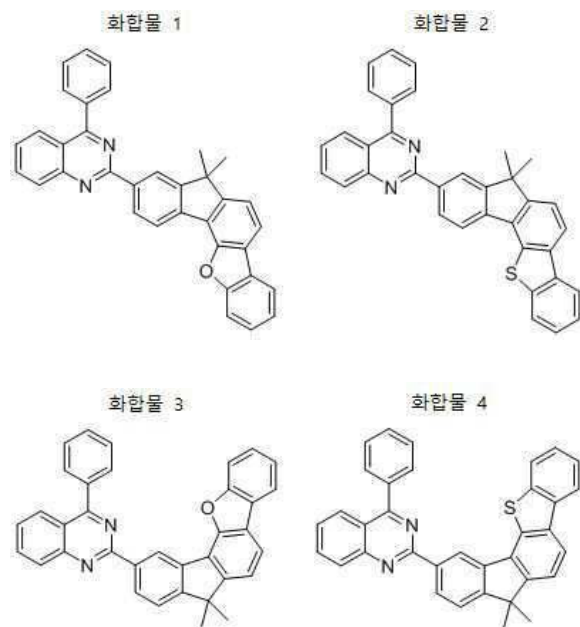
Q₁은 상기 화학식 2 및 화학식 3에서의 Q의 정의와 동일하고, l은 1 내지 9의 정수이며,

상기 l이 2 이상인 경우 복수의 Q는 서로 동일하거나 상이하고, 인접한 치환기와 결합하여 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있다.

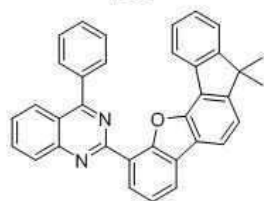
청구항 4

제1항에 있어서,

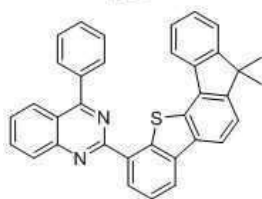
상기 화학식 1의 화합물은 하기 화합물 1 내지 화합물 4으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기발광 화합물:



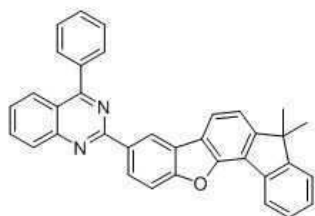
화합물 5



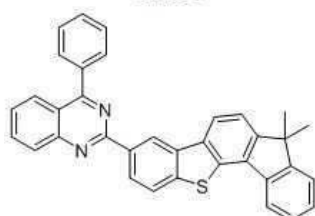
화합물 6



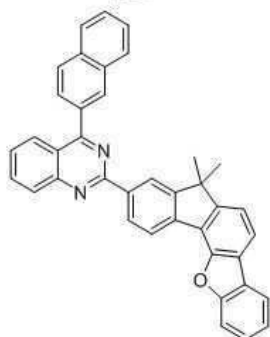
화합물 7



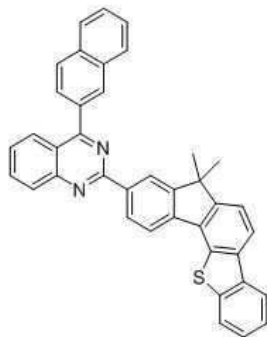
화합물 8



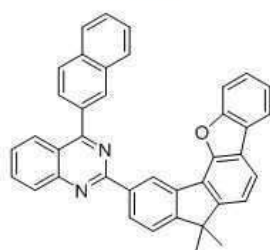
화합물 9



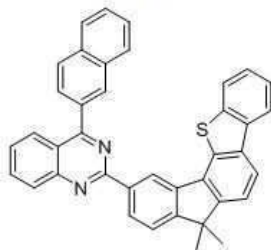
화합물 10



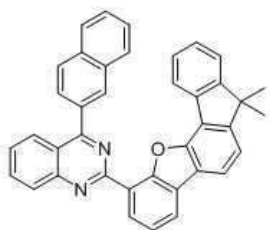
화합물 11



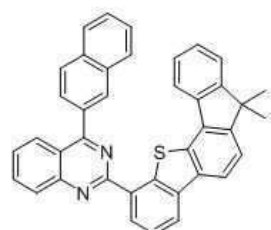
화합물 12



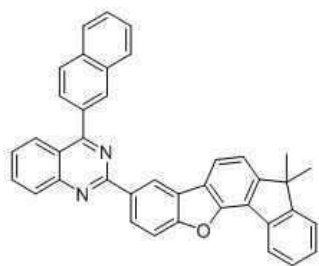
화합물 13



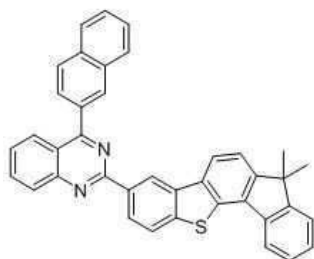
화합물 14



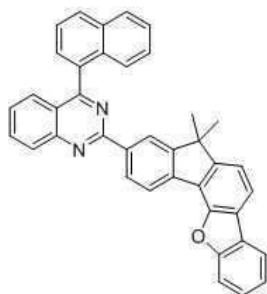
화합물 15



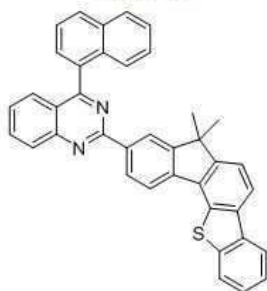
화합물 16



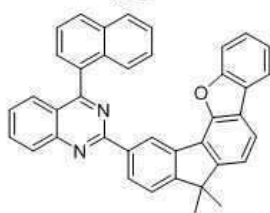
화합물 17



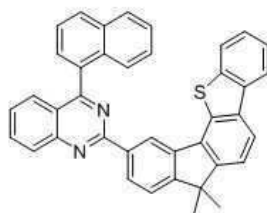
화합물 18



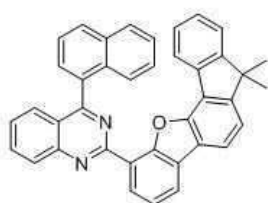
화합물 19



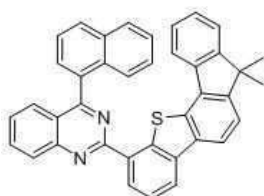
화합물 20



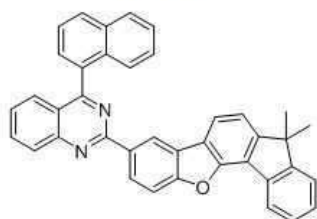
화합물 21



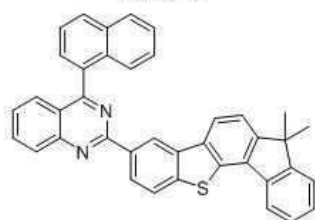
화합물 22



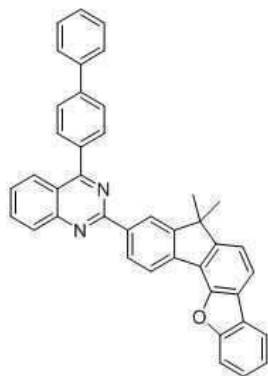
화합물 23



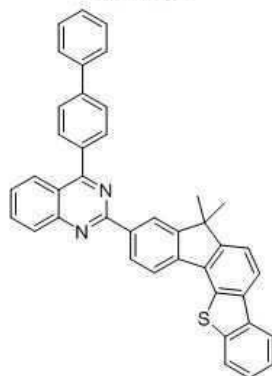
화합물 24



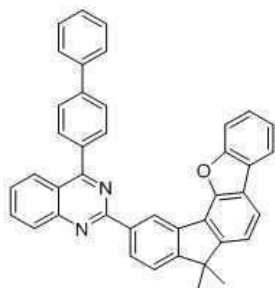
화합물 25



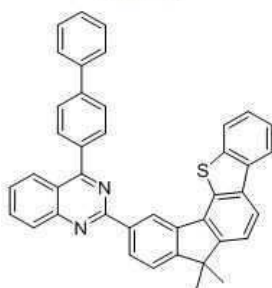
화합물 26



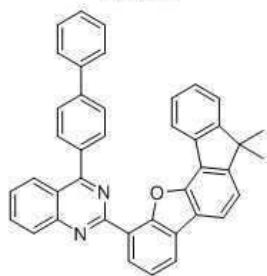
화합물 27



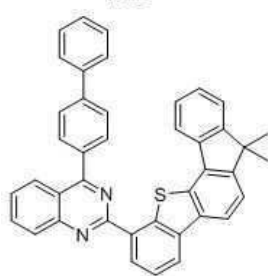
화합물 28



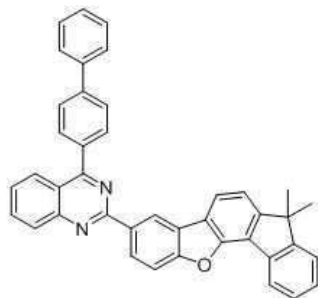
화합물 29



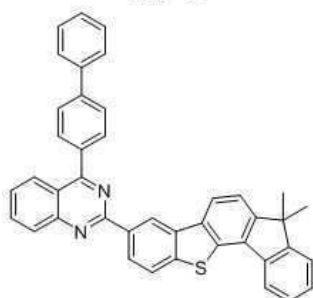
화합물 30



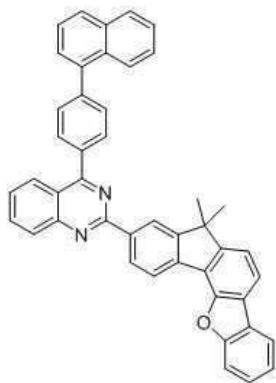
화합물 31



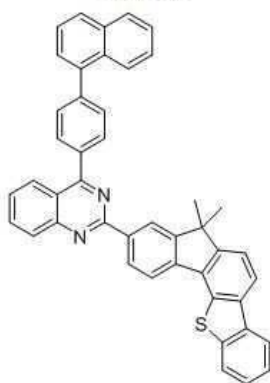
화합물 32



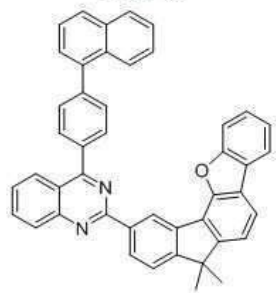
화합물 33



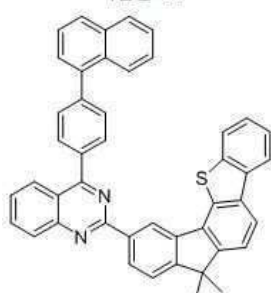
화합물 34



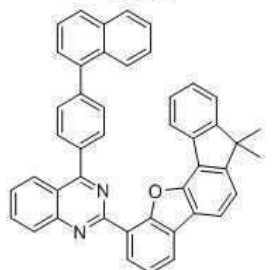
화합물 35



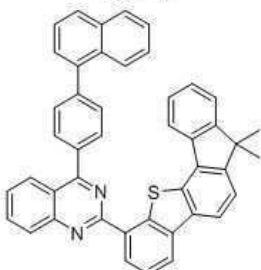
화합물 36



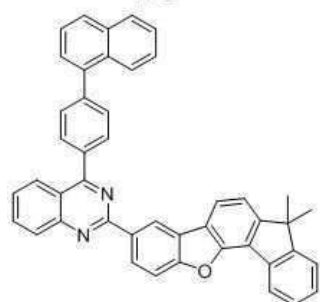
화합물 37



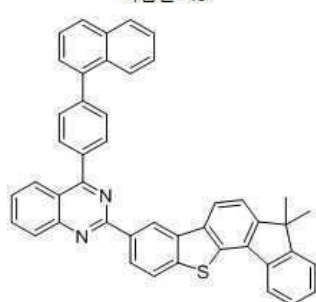
화합물 38



화합물 39



화합물 40



청구항 5

제1 전극; 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기층으로 이루어지고,

상기 유기층은 제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것인 유기전계발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능과 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택되는 층을 하나 이상 포함하는 것인 유기전계발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 발광층은 하나 이상의 호스트 화합물 및 하나 이상의 도판트 화합물을 포함하고, 상기 호스트 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물인 것인 유기전계발광소자.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 유기층에는 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기 발광층을 하나 이상 추가로 포함하여 백색 발광을 하는 것인 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 퀴나졸린계 화합물을 포함하는 바이폴라 화합물 및 이를 유기층 내에 포함하여 저전압이 구동이 가능하고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 수명특성이 우수한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기전계발광소자는 평판 표시 소자의 주류인 액정디스플레이에 비해, 시야각, 대조비 등이 우수하고 백라이트가 불필요하며 경량 및 박형이 가능하고 소비전력 측면에서도 유리하며 색 재현 범위가 넓어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다.

[0004] 유기전계발광소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기 발광층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다.

[0005] 유기전계발광소자는 플라스틱 같이 휘 수 있는 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기전계 발광 디스플레이에 비해 10 V 이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기 전계발광소자는 녹색, 청색, 적색의 3 가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0006] 유기전계발광소자에서 발광효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 발광 메커니즘 상 인광 재료의 개발이 이론적으로 발광 효율을 보다 개선시킬 수 있는 방법 중의 하나이고, 이에 따라 현재까지 다양한 인광 재료에 대해서 개발이 이루어지고 있으며, 특히 인광 발광 호스트 재료로는 현재까지 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazolbiphenyl)가 가장 널리 알려져 있고, 카바졸에 다양한 치환기가 도입된 물질들(일본 특허공개 2008-214244, 일본 특허공개 2003-133075) 또는 BALq 유도체를 호스트로 이용한 유기전계발광소자가 공지되어 있다.

[0007] 그러나, 인광 발광 재료를 사용한 유기전계발광소자는 형광 발광 재료를 사용한 소자에 비해 전류 효율이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BALq, CBP 등의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 소자에 비해 구동 전압이 높아져 전력 효율면에서 큰 이점이 없고, 또한, 전자나 정공의 수송이 어느 한쪽으로 치우치면 발광층에서 엑시톤의 재결합이 불균일하게 이루어지고 이로 인하여 소자의 효율 뿐만 아니라 소자의 수명 측면에서도 만족할만한 수준이 되질 못하여 구동 전압, 수명 특성 등에 있어서 더욱 안정적이고, 고성능 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 발명자들은 본 발명 이전에 출원한 퀴나졸린계 바이폴라 화합물(대한민국 특허 출원번호 제10-2013-0042687호)을 이용하여 엑시톤의 재결합을 균일화하는 것에는 성공하였으나, HOMO와 LUMO의 밴드갭(band gap)이 커서 도판트에서 나오는 빛을 효율적으로 구현하는 것에 어려움이 있었다.

[0009] 따라서, 더욱 안정적인 유기전계발광소자를 구현하고, 소자의 고효율, 장수명, 대형화 등을 위해서는 효율 및 수명 특성 측면에서 추가적인 개선이 요구되고 있는 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

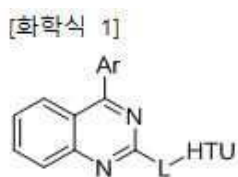
[0010] 따라서, 본 발명은 상기 문제점을 해결하고자 하는 것으로서, 바이폴라 화합물의 정공수송층의 특성을 지닌 치환기에 p-type 치환체를 추가적으로 도입하여 HOMO와 LUMO의 밴드갭을 감소시켜 도판트에서 발현되는 광을 보다 효율적으로 구현하여 구동 전압, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명 등의 제반 발광 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 유기발광 화합물을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 유기발광 화합물을 발광 재료로 채용하여 저전압 구동이 가능하고, 고효율, 휘도 및 수명 특성이 우수한 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물을 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0016] 또한, 본 발명은 제1 전극, 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기층으로 이루어지고, 상기 유기층은 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0017] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물의 구체적인 치환기에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 HOMO와 LUMO의 밴드갭을 감소시켜 도판트에서 발현되는 광을 보다 효율적으로 구현하여 구동 전압, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 소자 수명 등의 제반 발광 특성이 더욱 향상된 유기전계발광소자를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

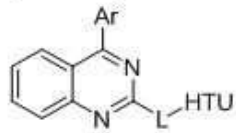
[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 나타낸 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명은 유기전계발광소자의 유기층에 채용되는 유기발광 화합물로서, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하고, 분자 내에 정공수송기와 전자수송기를 동시에 갖는 바이폴라 화합물인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



[0024]

[0026]

상기 화학식 1에서,

[0027]

Ar는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고,

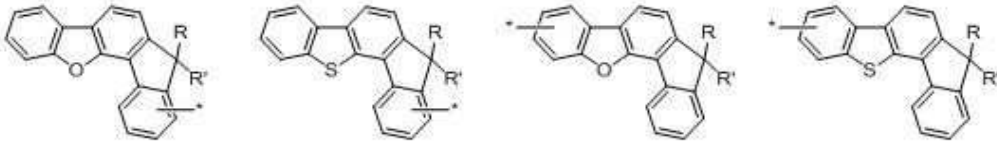
[0028]

L은 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고,

[0029]

HTU(Hole Transportation Unit)는 벤조플루오렌계의 정공수송기로서, 하기 구조식 1로 표시되고,

[구조식 1]



[0030]

[0032]

상기 구조식 1에서,

[0033]

R 및 R'는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0034]

한편, 본 발명에 따른 유기발광 화합물에 포함된 아릴기는 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로서, 5 내지 7원, 바람직하게는 5 또는 6원을 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 또한 상기 아릴기에 치환기가 있는 경우 이웃하는 치환기와 서로 융합(fused)되어 고리를 추가로 형성할 수 있다.

[0035]

이러한 아릴기의 구체적인 예로 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, 4-메틸비페닐기, 4-에틸비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 인데닐, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있다.

[0036]

또한, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 아미노기 ($-NH_2$, $-NH(R)$, $-N(R')(R'')$), 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 할로젠화된 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 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0037]

한편, 본 발명에 따른 유기발광 화합물에 포함된 헤테로아릴기는 상기 아릴기에서 각각의 고리 내에 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1 내지 4개의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 탄소수 2 내지 24의 헤테로방향족 유기 라디칼을 의미하며, 상기 고리들은 융합(fused)되어 고리를 형성할 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0038]

본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 원자는 상기 아릴

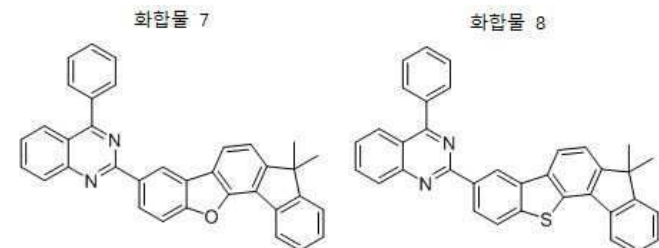
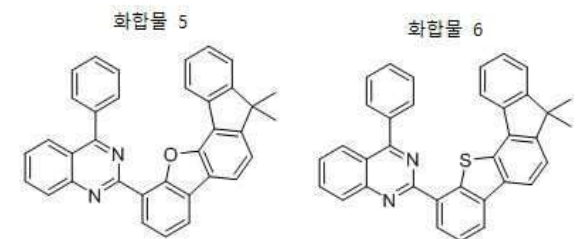
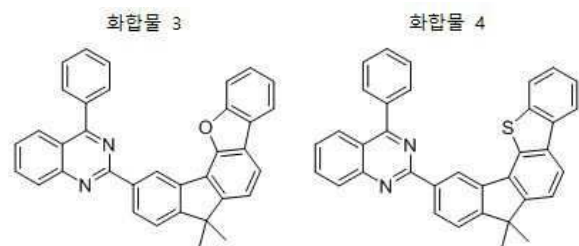
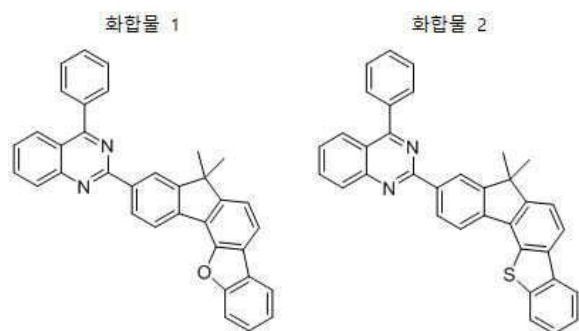
기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0039] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

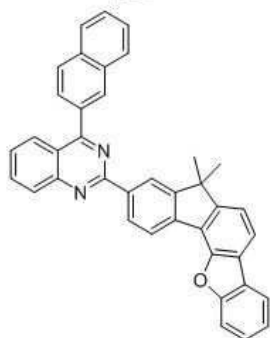
[0040] 본 발명에서 사용되는 치환기인 할로겐기의 구체적인 예로는 플루오르(F), 클로린(Cl), 브롬(Br) 등을 들 수 있다.

[0041] 본 발명에서 사용되는 알케닐기의 구체적인 예로는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알케닐기를 나타내고, 3-펜테닐기, 4-헥세닐기, 5-헵테닐기, 4-메틸-3-펜테닐기, 2,4-디메틸-펜테닐기, 6-메틸-5-헵테닐기, 2,6-디메틸-5-헵테닐기 등을 들 수 있다.

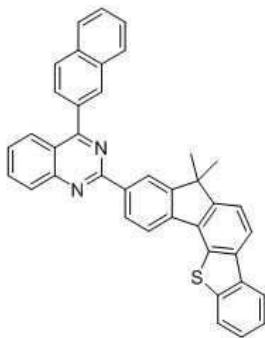
[0042] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물은 보다 구체적으로 하기 화합물 1 내지 화합물 40 중에서 선택될 수 있다.



화합물 9

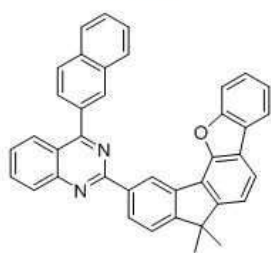


화합물 10

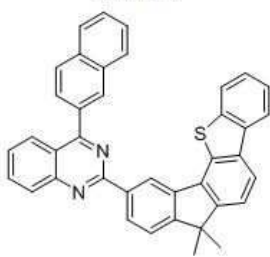


[0047]

화합물 11

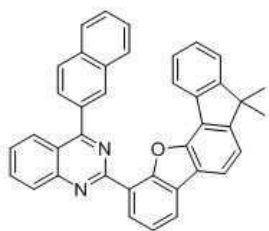


화합물 12

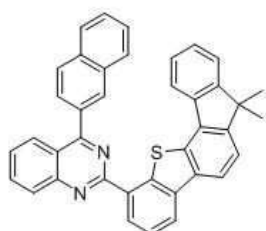


[0048]

화합물 13

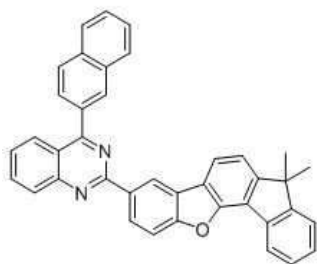


화합물 14

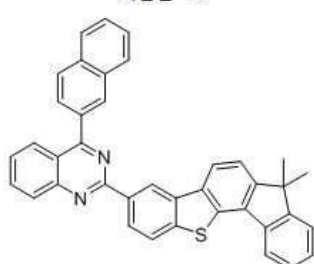


[0049]

화합물 15

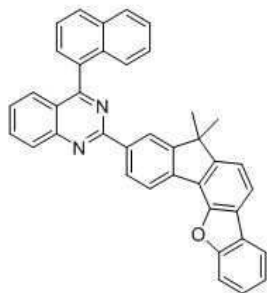


화합물 16

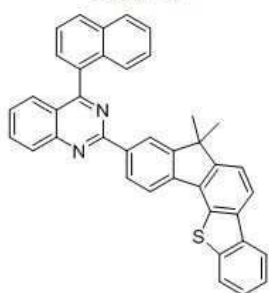


[0050]

화합물 17

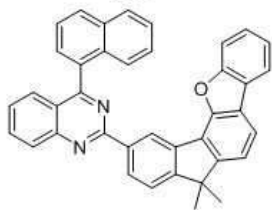


화합물 18

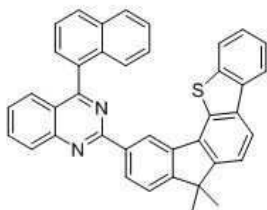


[0051]

화합물 19

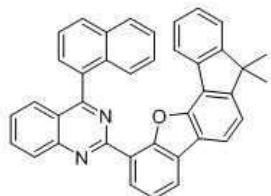


화합물 20

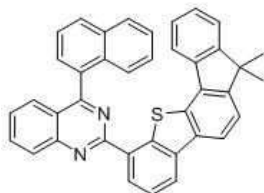


[0052]

화합물 21

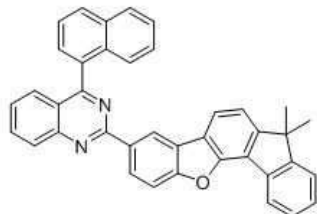


화합물 22

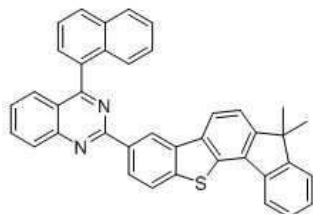


[0053]

화합물 23

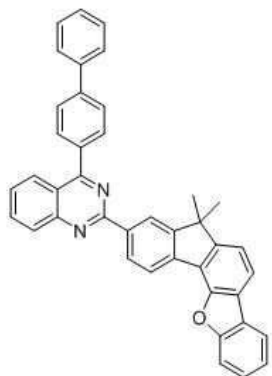


화합물 24

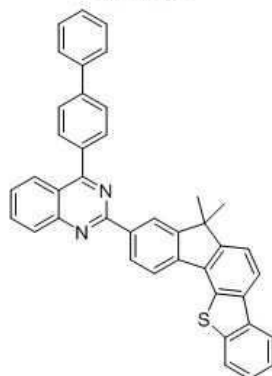


[0054]

화합물 25

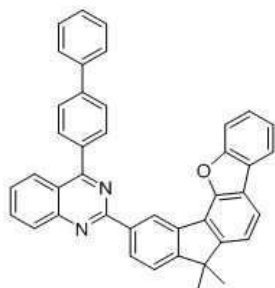


화합물 26

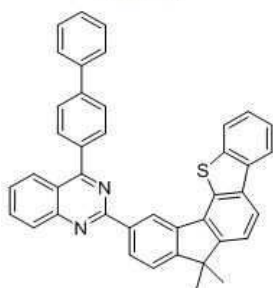


[0055]

화합물 27

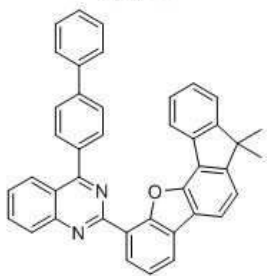


화합물 28

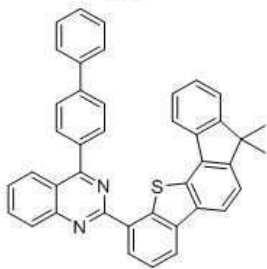


[0056]

화합물 29

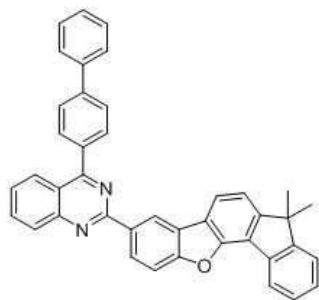


화합물 30

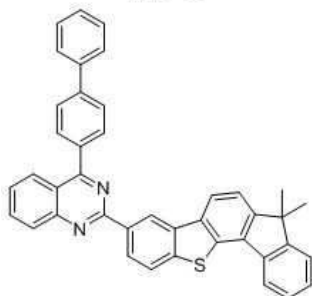


[0057]

화합물 31

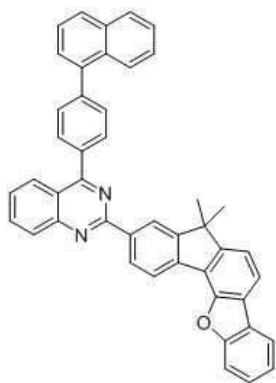


화합물 32

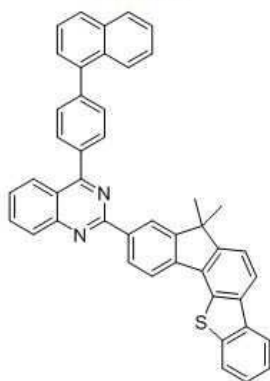


[0058]

화합물 33

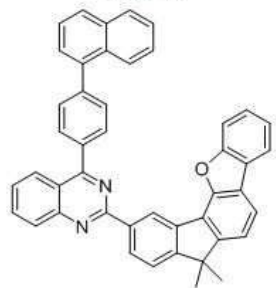


화합물 34

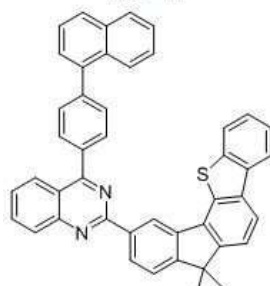


[0059]

화합물 35

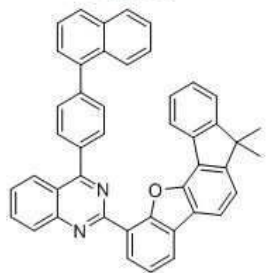


화합물 36

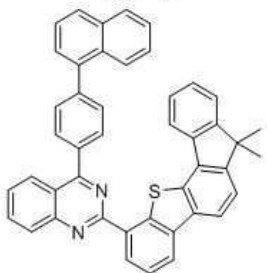


[0060]

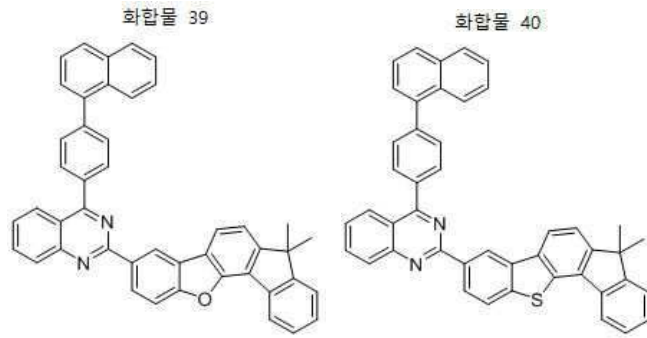
화합물 37



화합물 38



[0061]



[0062]

[0063]

또한, 본 발명은 제1 전극, 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재되는 유기층을 포함하고, 상기 유기층이 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광 화합물을 1종 이상 포함할 수 있다.

[0064]

또한, 상기 본 발명의 유기발광 화합물이 포함된 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0065]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 주입층, 정공 수송층의 재료로서, 유기전계발광소자에 포함될 경우, 유기전계발광소자의 전자 주입/수송 능력이나 정공 주입/수송 능력이 극대화될 수 있다.

[0066]

또한, 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 개재된 유기층이 발광층을 포함할 수 있으며, 상기 발광층은 구체적으로 호스트와 도판트로 이루어지고, 본 발명의 유기발광 화합물이 호스트로서 사용될 수 있고, 이때 유기전계발광소자의 발광효율 및 수명 특성이 극대화된다.

[0067]

또한, 본 발명에서 상기 발광층에는 호스트와 더불어, 도판트 재료가 사용될 수 있다. 상기 발광층이 호스트 및 도판트를 포함할 경우, 도판트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.01 내지 약 20 중량부의 범위에서 선택될 수 있고, 이러한 도판트 화합물로는 공지된 다양한 도판트 화합물을 사용할 수 있다.

[0068]

이하, 본 발명의 유기전계발광소자를 도 1을 통해 설명하고자 한다.

[0069]

하기 도 1은 본 발명의 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)를 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

[0070]

또한, 하기 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0071]

먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기전계발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0072]

상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스퍼 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스퍼 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다.

[0073]

상기 정공주입층 재료는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 2-TNATA [4,4',4"-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine], NPD[N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine], TPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine], DNTPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine] 등을 사용할 수 있다.

[0074]

또한 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.

[0075]

이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로

정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이 때, 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.

[0076] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

[0077] 한편, 본 발명에서 상기 전자 수송층 재료로는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 공지의 전자 수송 물질을 이용할 수 있다. 공지의 전자 수송 물질의 예로는, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3), TAZ, BA1q, 베릴륨 비스(벤조퀴놀린-10-노에이트)(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate: Bebq2), ADN, 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 등과 같은 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 또한, 상기 발광층은 호스트와 도펀트로 이루어질 수 있으며, 본 발명의 구체적인 예에 의하면, 상기 발광층의 두께는 50 내지 2,000 Å인 것이 바람직하다.

[0079] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 상기 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0081] 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로부터 선택된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있으며, 여기서 상기 증착 방식은 상기 각각의 층을 형성하기 위한 재료로 사용되는 물질을 진공 또는 저압상태에서 가열 등을 통해 증발시켜 박막을 형성하는 방법을 의미하고, 상기 용액공정은 상기 각각의 층을 형성하기 위한 재료로 사용되는 물질을 용매와 혼합하고 이를 잉크젯 인쇄, 롤투롤 코팅, 스크린 인쇄, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 스핀 코팅 등과 같은 방법을 통하여 박막을 형성하는 방법을 의미한다.

[0082] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 하나 이상의 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0083] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치에서 선택되는 장치에 사용될 수 있다.

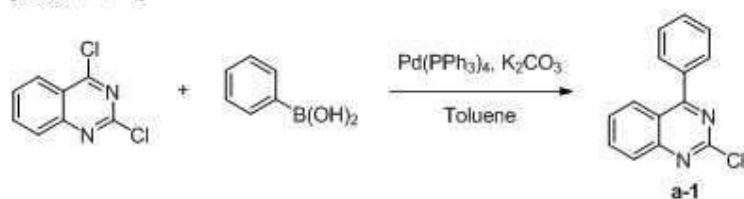
[0084] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0086] <실시예>

[0087] <합성예 1> 화합물 1의 합성

[0088] <합성예 1-1> 화합물 a-1의 합성

[반응식 1-1]

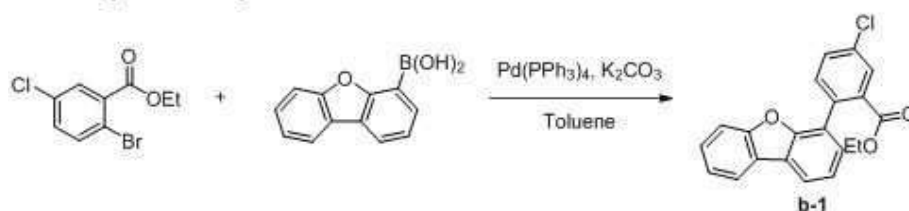


[0089]

[0090] 2,4-Dichloroquinazoline 21.89g과 phenylboronic acid 12.19g, 탄산칼륨 27.64g, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 8시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 메탄올 480mL에 상온에서 30분 동안 적가하고 추가로 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 a-1 19.50g (수율: 81%)을 수득했다.

[0092] <합성예 1-2> 화합물 b-1의 합성

[반응식 1-2]

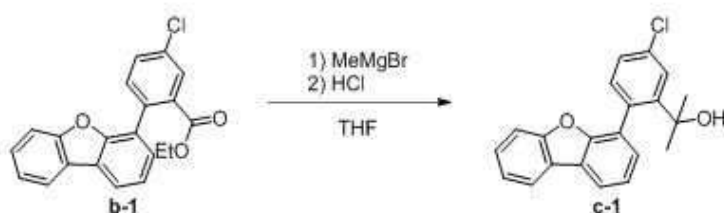


[0093]

[0094] Dibenzofuran-4-boronic acid 21.20g과 ethyl-2-bromo-5-chlorobenzoate 27.67g, 탄산칼륨 27.64g, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 15시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 감압 농축하여 얻은 갈색 오일을 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 b-1 27.01g (수율: 77%)을 수득했다.

[0096] <합성예 1-3> 화합물 c-1의 합성

[반응식 1-3]

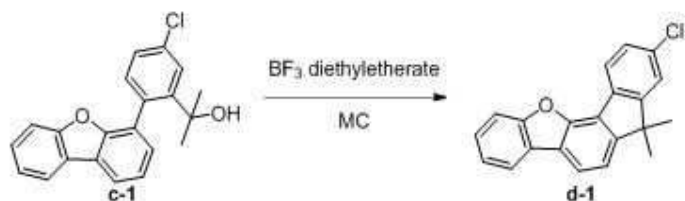


[0097]

[0098] 상기 합성예 1-2에서 얻은 화합물 b-1 20g을 tetrahydrofuran(THF) 120mL에 용해시킨 후 5℃에서 3M methylmagnesium bromide diethylether 용액 48mL를 1시간 동안 적가하고 상온으로 승온하여 15시간 동안 유지한 뒤, 5℃로 냉각하여 5% 염산 수용액 60mL를 30분 동안 적가하고 여기서 얻어진 유기층을 증류수 60mL로 3회 세정한 후에 감압 농축으로 수득한 갈색 오일을 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 c-1 15.94g (수율 83%)을 얻었다.

[0100] <합성에 1-4> 화합물 d-1의 합성

[반응식 1-4]

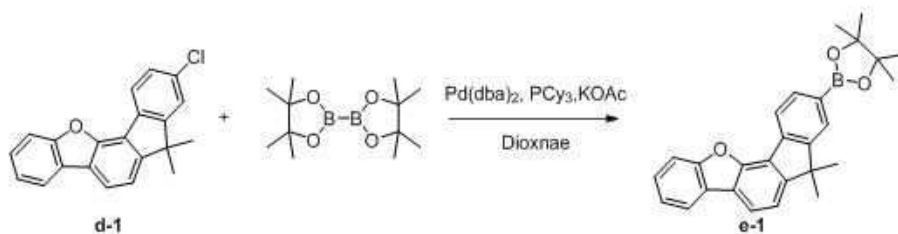


[0101]

[0102] 상기 합성에 1-3에서 얻은 화합물 c-1 15g을 dichloromethane 90mL에 용해시킨 후 46% boron trifluoride diethyl etherate 용액 15mL를 투입하고 상온으로 1시간 동안 유지한 뒤, 증류수 30mL로 세정한 후에 유기층을 포집한 뒤 감압농축으로 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 d-1 12.78g (수율 90%)을 얻었다.

[0104] <합성에 1-5> 화합물 e-1의 합성

[반응식 1-5]

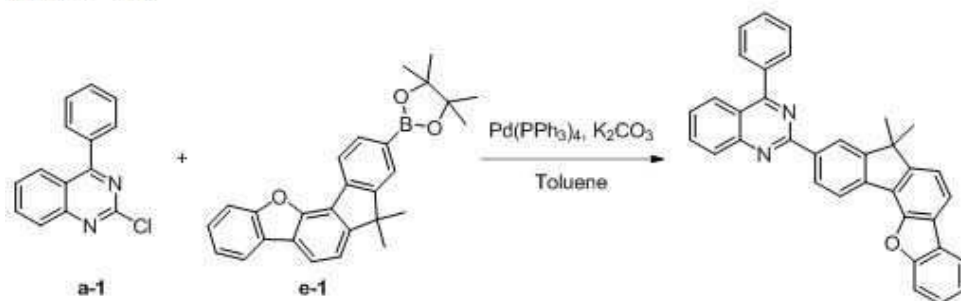


[0105]

[0106] Tricyclohexylphosphine 0.76g과 Pd(dba)₂ 0.65g을 반응기에 넣고 질소 분위기로 치환한 후 dioxane 72mL을 넣고 상온에서 30분간 교반하고, bis(pinacolato)diboron 10.51g, potassium acetate 5.54g와 상기 합성에 1-4에서 얻은 화합물 d-1 12g을 순서대로 넣고 80℃로 승온하여 48시간 동안 유지한 뒤 상온으로 냉각하여 ethyl acetate 72mL와 증류수 72mL를 넣고 상온에서 30분간 교반한 후 포집한 유기층을 감압농축한 뒤 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트 =4/1)를 통해 정제하여 연노란색 고체의 화합물 e-1 11.12g (수율 72%)을 얻었다.

[0108] <합성에 1-6> 화합물 1의 합성

[반응식 1-6]



[0109]

[0110] 상기 합성에 1-1에서 얻은 화합물 a-1 6.16g과 상기 합성에 1-5에서 얻은 화합물 e-1 10g, 탄산칼륨 6.74g, Pd(PPh₃)₄ 1.41g을 톨루엔 60mL와 증류수 7mL에 넣고 환류조건에서 24시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 물층을 제거하고 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 1 7.62g (수율: 64%)을 수득했다.

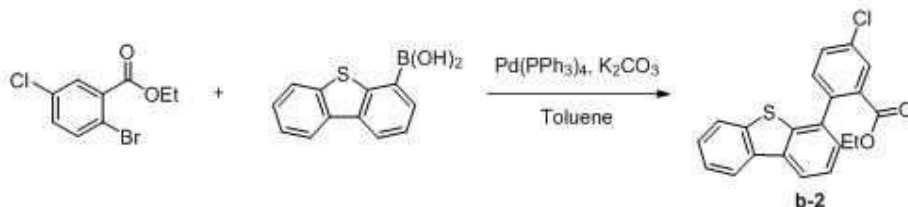
[0111]

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 1.69(s, 6H), 7.22(d, 1H), 7.31(dd, 1H), 7.39(dd, 1H), 7.50-7.54(m, 2H), 7.58(dd, 1H), 7.63(t, 2H), 7.80-7.84(m, 4H), 7.93-7.97(m, 3H), 8.10(s, 1H), 8.13(s, 1H), 8.43(d, 1H)

[0113] <합성예 2> 화합물 2의 합성

[0115] <합성예 2-1> 화합물 b-2의 합성

[반응식 2-1]

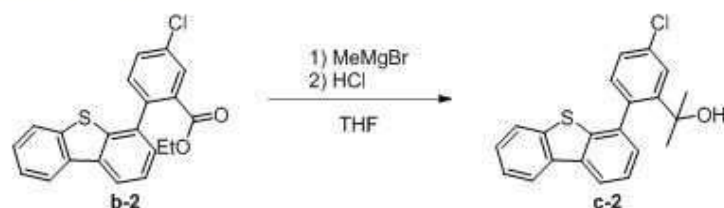


[0116]

[0117] Dibenzothiophene-4-boronic acid 22.81g과 ethyl-2-bromo-5-chlorobenzoate 27.67g, 탄산칼륨 27.64g, Pd(PPh₃)₄ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 15시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 감압 농축하여 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 b-2 28.98g (수율: 79%)을 수득했다.

[0119] <합성예 2-2> 화합물 c-2의 합성

[반응식 2-2]

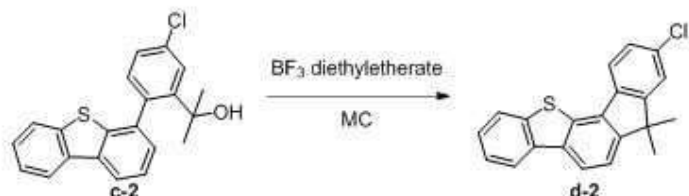


[0120]

[0121] 상기 합성예 2-1에서 얻은 화합물 b-2 20.91g을 THF 120mL에 용해시킨 후 5℃에서 3M methylmagnesium bromide diethylether 용액 48mL를 1시간 동안 적가하고 상온으로 승온하여 15시간 동안 유지한 뒤, 5℃로 냉각하여 5% 염산 수용액 60mL를 30분 동안 적가하고 여기서 얻어진 유기층을 증류수 60mL로 3회 세정한 후에 감압 농축으로 수득한 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 c-2 14.28g (수율 71%)을 얻었다.

[0123] <합성예 2-3> 화합물 d-2의 합성

[반응식 2-3]

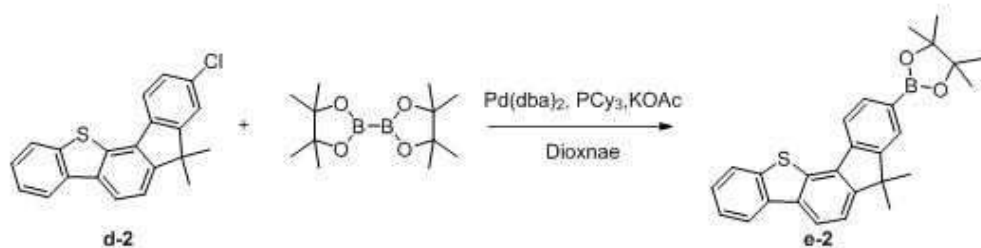


[0124]

[0125] 상기 합성예 2-2에서 얻은 화합물 c-2 10g을 dichloromethane 60mL에 용해시킨 후 46% boron trifluoride diethyl etherate 용액 10mL를 투입하고 상온으로 1시간 동안 유지한 뒤, 증류수 20mL로 세정한 후에 유기층을 포집한 뒤 감압농축으로 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 d-2 8.83g (수율 93%)을 얻었다.

[0127] <합성예 2-4> 화합물 e-2의 합성

[반응식 2-4]

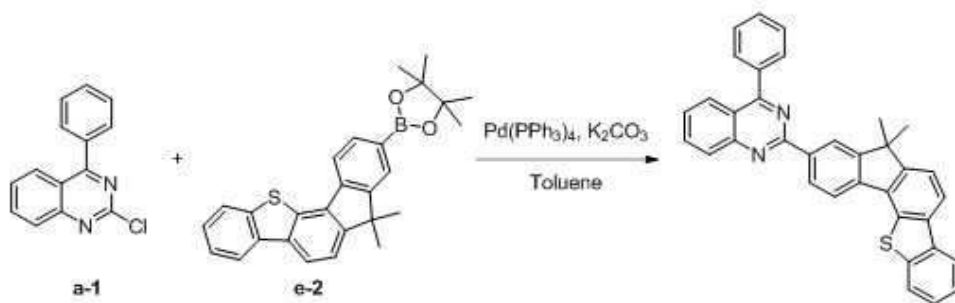


[0128]

[0129] Tricyclohexylphosphine 0.38g과 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 0.22g을 반응기에 넣고 질소 분위기로 치환한 후 dioxane 36mL을 넣고 상온에서 30분간 교반하고, bis(pinacolato)diboron 5.26g, potassium acetate 2.77g와 상기 합성예 2-3에서 얻은 화합물 d-2 6.30g을 순서대로 넣고 80℃로 승온하여 48시간 동안 유지한 뒤 상온으로 냉각하여 ethyl acetate 36mL와 증류수 36mL를 넣고 상온에서 30분간 교반한 후 포집한 유기층을 감압농축한 뒤 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트 =4/1)를 통해 정제하여 연노란색 고체의 화합물 e-2 5.62g (수율 70%)을 얻었다.

[0131] <합성예 2-5> 화합물 2의 합성

[반응식 2-5]



[0132]

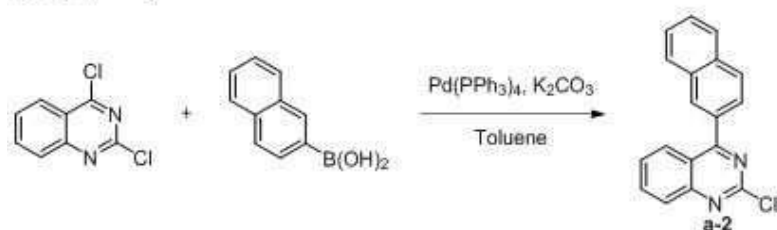
[0133] 상기 합성예 1-1에서 얻은 화합물 a-1 3.08g과 상기 합성예 2-4에서 얻은 화합물 e-2 5.20g, 탄산칼륨 3.37g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.70g을 톨루엔 30mL와 증류수 3mL에 넣고 환류조건에서 24시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 물층을 제거하고 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 2 4.37g (수율: 71%)을 수득했다.

[0134] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 1.69(s, 6H), 7.47-7.51(m, 3H), 7.56-7.58(m, 2H), 7.65(t, 2H), 7.80-7.84(m, 4H), 7.93(d, 1H), 7.97(d, 1H), 8.10(s, 1H), 8.11-8.13(m, 2H), 8.43-8.45(m, 2H)

[0136] <합성예 3> 화합물 11의 합성

[0137] <합성예 3-1> 화합물 a-2의 합성

[반응식 3-1]



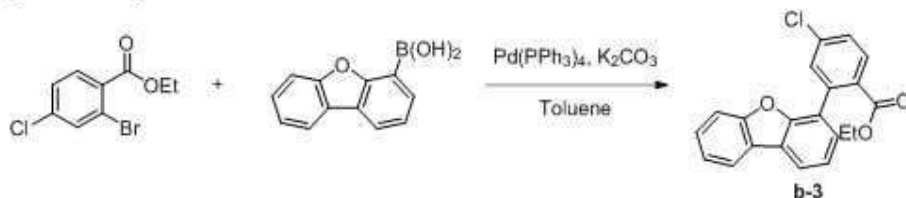
[0138]

[0139] 2,4-Dichloroquinazoline 21.89g과 2-naphtylboronic acid 17.20g, 탄산칼륨 27.64g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 8시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 메

탄을 480mL에 상온에서 30분 동안 적가하고 추가로 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 a-2 24.71g (수율: 85%)을 수득했다.

[0141] <합성예 3-2> 화합물 b-3의 합성

[반응식 3-2]

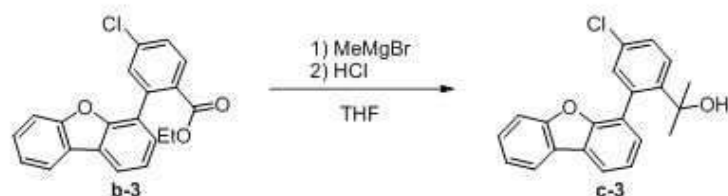


[0142]

[0143] Dibenzofuran-4-boronic acid 21.20g과 ethyl-2-bromo-4-chlorobenzoate 27.67g, 탄산칼륨 27.64g, Pd(PPh₃)₄ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 15시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 감압 농축하여 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 b-3 30.52g (수율: 87%)을 수득했다.

[0145] <합성예 3-3> 화합물 c-3의 합성

[반응식 3-3]

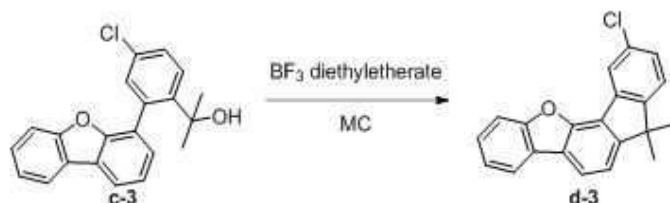


[0146]

[0147] 상기 합성예 3-2에서 얻은 화합물 b-3 20g을 THF 120mL에 용해시킨 후 5℃에서 3M methylmagnesium bromide diethylether 용액 48mL를 1시간 동안 적가하고 상온으로 승온하여 15시간 동안 유지한 뒤, 5℃로 냉각하여 5% 염산 수용액 60mL를 30분 동안 적가하고 여기서 얻어진 유기층을 증류수 60mL로 3회 세정한 후에 감압 농축으로 수득한 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 c-3 15.17g (수율 79%)을 얻었다.

[0149] <합성예 3-4> 화합물 d-3의 합성

[반응식 3-4]

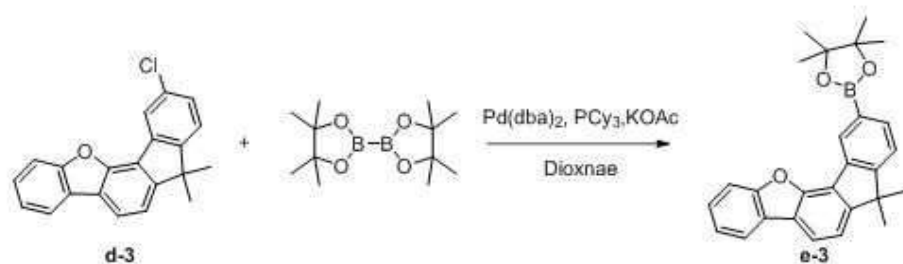


[0150]

[0151] 상기 합성예 3-3에서 얻은 화합물 c-3 15g을 dichloromethane 90mL에 용해시킨 후 46% boron trifluoride diethyl etherate 용액 15mL를 투입하고 상온으로 1시간 동안 유지한 뒤, 증류수 30mL로 세정한 후에 유기층을 포집한 뒤 감압농축으로 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 d-3 12.92g (수율 91%)을 얻었다.

[0153] <합성예 3-5> 화합물 e-3의 합성

[반응식 3-5]

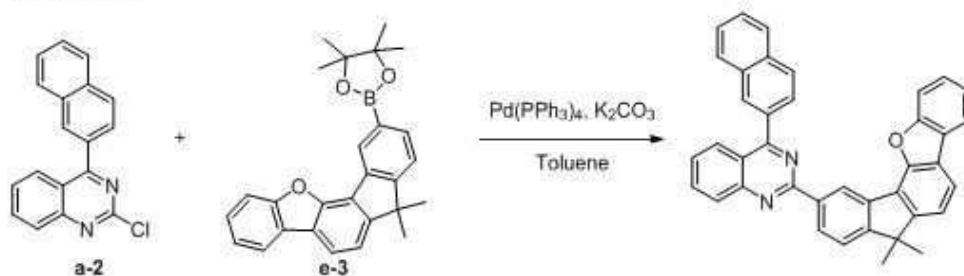


[0154]

[0155] Tricyclohexylphosphine 0.76g과 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 0.65g을 반응기에 넣고 질소 분위기로 치환한 후 dioxane 72mL을 넣고 상온에서 30분간 교반하고, bis(pinacolato)diboron 10.51g, potassium acetate 5.54g와 상기 합성예 3-4에서 얻은 화합물 d-3 12g을 순서대로 넣고 80℃로 승온하여 48시간 동안 유지한 뒤 상온으로 냉각하여 ethyl acetate 72mL와 증류수 72mL를 넣고 상온에서 30분간 교반한 후 포집한 유기층을 감압농축한 뒤 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트 =4/1)를 통해 정제하여 연노란색 고체의 화합물 e-3 10.65g (수율 69%)을 얻었다.

[0157] <합성예 3-6> 화합물 11의 합성

[반응식 3-6]



[0158]

[0159] 상기 합성예 3-1에서 얻은 화합물 a-2 7.44g과 상기 합성예 3-5에서 얻은 화합물 e-3 10g, 탄산칼륨 6.74g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.41g을 톨루엔 60mL와 증류수 7mL에 넣고 환류조건에서 24시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 물층을 제거하고 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 11 8.66g (수율: 66%)을 수득했다.

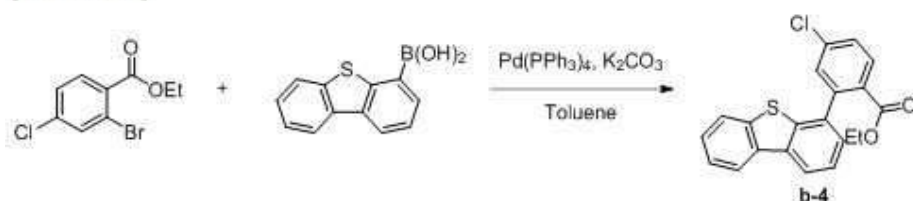
[0160]

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 1.69(s, 6H), 7.22(d, 1H), 7.31(dd, 1H), 7.39(dd, 1H), 7.54(d, 1H), 7.58-7.61(m, 3H), 7.78(d, 1H), 7.82-7.84(m, 2H), 7.92-7.94(m, 2H), 7.98-8.01(m, 3H), 8.05-8.06(m, 2H), 8.13(d, 1H), 8.46(s, 1H), 8.51 (s, 1H)

[0162] <합성예 4> 화합물 12의 합성

[0163] <합성예 4-1> 화합물 b-4의 합성

[반응식 4-1]



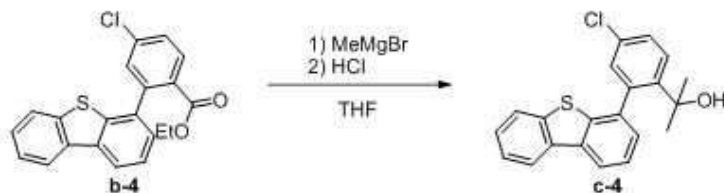
[0164]

[0165] Dibenzothiophene-4-boronic acid 22.80g과 ethyl-2-bromo-4-chlorobenzoate 27.67g, 탄산칼륨 27.64g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 15시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하

여 정치해 포집한 유기층을 감압 농축하여 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 b-4 30.82g (수율: 84%)을 수득했다.

<합성예 4-2> 화합물 c-4의 합성

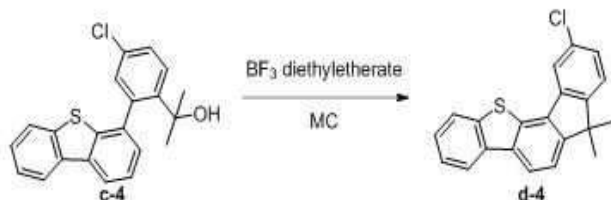
[반응식 4-2]



상기 합성예 4-1에서 얻은 화합물 b-4 20.91g을 THF 120mL에 용해시킨 후 5℃에서 3M methylmagnesium bromide diethylether 용액 48mL를 1시간 동안 적가하고 상온으로 승온하여 15시간 동안 유지한 뒤, 5℃로 냉각하여 5% 염산 수용액 60mL를 30분 동안 적가하고 여기서 얻어진 유기층을 증류수 60mL로 3회 세정한 후에 감압 농축으로 수득한 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 c-4 15.28g (수율 76%)을 얻었다.

<합성예 4-3> 화합물 d-4의 합성

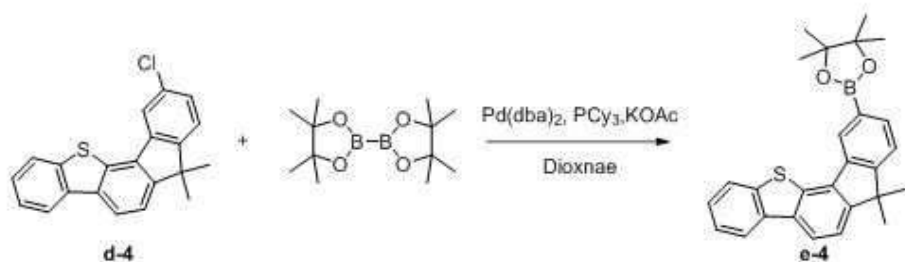
[반응식 4-3]



상기 합성예 4-2에서 얻은 화합물 c-4 10g을 dichloromethane 90mL에 용해시킨 후 46% boron trifluoride diethyl etherate 용액 15mL를 투입하고 상온으로 1시간 동안 유지한 뒤, 증류수 30mL로 세정한 후에 유기층을 포집한 뒤 감압농축으로 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 d-4 8.45g (수율 89%)을 얻었다.

<합성예 4-4> 화합물 e-4의 합성

[반응식 4-4]

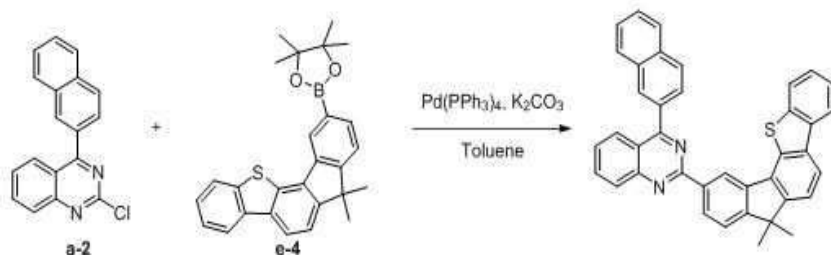


Tricyclohexylphosphine 0.38g과 Pd(dba)₂ 0.22g을 반응기에 넣고 질소 분위기로 치환한 후 dioxane 36mL을 넣고 상온에서 30분간 교반하고, bis(pinacolato)diboron 5.26g, potassium acetate 2.77g와 상기 합성예 4-3에서 얻은 화합물 d-4 6.30g을 순서대로 넣고 80℃로 승온하여 48시간 동안 유지한 뒤 상온으로 냉각하여 ethyl acetate 36mL와 증류수 36mL를 넣고 상온에서 30분간 교반한 후 포집한 유기층을 감압농축한 뒤 판크로마토그래

피(n-헥산/에틸아세테이트 =4/1)를 통해 정제하여 연노란색 고체의 화합물 e-4 5.88g (수율 74%)을 얻었다.

[0179] <합성에 4-5> 화합물 12의 합성

[반응식 4-5]



[0180]

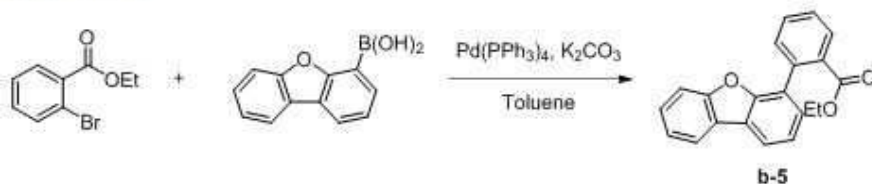
[0181] 상기 합성에 3-1에서 얻은 화합물 a-2 3.57g과 상기 합성에 4-4에서 얻은 화합물 e-4 5.00g, 탄산칼륨 3.24g, Pd(PPh₃)₄ 0.70g을 톨루엔 30mL와 증류수 3mL에 넣고 환류조건에서 24시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 물층을 제거하고 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 12 3.64g (수율: 56%)을 수득했다.

[0182] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 1.69(s, 6H), 7.46-7.49(m, 2H), 7.56(dd, 1H), 7.59-7.62(m, 3H), 7.77(d, 1H), 7.83-7.84(m, 2H), 7.93-7.94(m, 2H), 7.82-7.84(m, 2H), 7.98-8.00(m, 2H), 8.05-8.06(m, 2H), 8.13-8.14(m, 2H), 8.45-8.46(m, 2H), 8.51 (s, 1H)

[0184] <합성에 5> 화합물 13의 합성

[0185] <합성에 5-1> 화합물 b-5의 합성

[반응식 5-1]

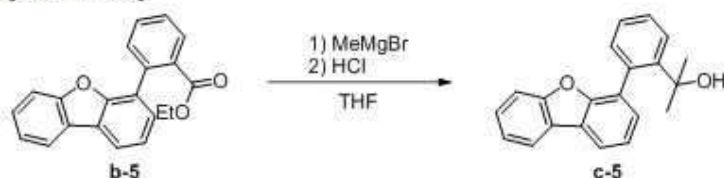


[0186]

[0187] Dibenzofuran-4-boronic acid 21.20g과 ethyl-2-bromobenzoate 24.05g, 탄산칼륨 27.64g, Pd(PPh₃)₄ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 15시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 감압 농축하여 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 b-5 27.84g (수율: 88%)을 수득했다.

[0189] <합성에 5-2> 화합물 c-5의 합성

[반응식 5-2]



[0190]

[0191] 상기 합성에 5-1에서 얻은 화합물 b-5 18.22g을 THF 120mL에 용해시킨 후 5℃에서 3M methylmagnesium bromide diethylether 용액 48mL를 1시간 동안 적가하고 상온으로 승온하여 15시간 동안 유지한 뒤, 5℃로 냉각하여 5% 염산 수용액 60mL를 30분 동안 적가하고 여기서 얻어진 유기층을 증류수 60mL로 3회 세정한 후에 감압 농축으로 수득한 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 c-5 13.41g (수율 77%)을 얻었다.

[0193] <합성예 5-3> 화합물 d-5의 합성

[반응식 5-3]

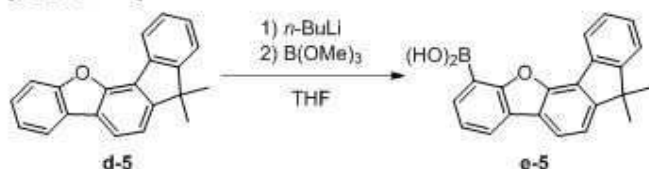


[0194]

[0195] 상기 합성예 5-2에서 얻은 화합물 c-5 10g을 dichloromethane 90mL에 용해시킨 후 46% boron trifluoride diethyl etherate 용액 15mL를 투입하고 상온으로 1시간 동안 유지한 뒤, 증류수 30mL로 세정한 후에 유기층을 포집한 뒤 감압농축으로 얻은 갈색 오일을 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 d-5 7.81g (수율 83%)을 얻었다.

[0197] <합성예 5-4> 화합물 e-5의 합성

[반응식 5-4]

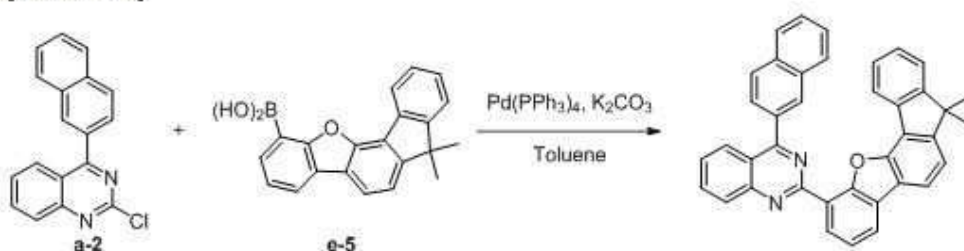


[0198]

[0199] 상기 합성예 5-3에서 얻은 화합물 d-5 7.00g을 반응기에 넣고 질소 분위기로 치환한 후 THF 70mL을 넣고 -78℃로 냉각하여 n-butyllithium (1.6M hexane 용액) 40mL를 1시간 동안 투입하고 상온에서 2시간 동안 교반한다. 이 후 반응액을 다시 0℃로 냉각하여 trimethyl borate 6.39g을 30분 동안 적가하고 상온에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 10% 염산 수용액 70mL을 넣고 수층을 제거하고 다시 유기층을 물 70mL로 세정한 뒤 감압농축하여 얻은 갈색 고체를 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트 =4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 e-5 4.44g (수율 55%)을 얻었다.

[0201] <합성예 5-5> 화합물 13의 합성

[반응식 5-5]



[0202]

[0203] 상기 합성예 3-1에서 얻은 화합물 a-2 3.72g과 상기 합성예 5-4에서 얻은 화합물 e-5 4.00g, 탄산칼륨 3.37g, Pd(PPh₃)₄ 0.42g을 톨루엔 30mL와 증류수 7mL에 넣고 환류조건에서 24시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 물층을 제거하고 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 13 4.73g (수율: 72%)을 수득했다.

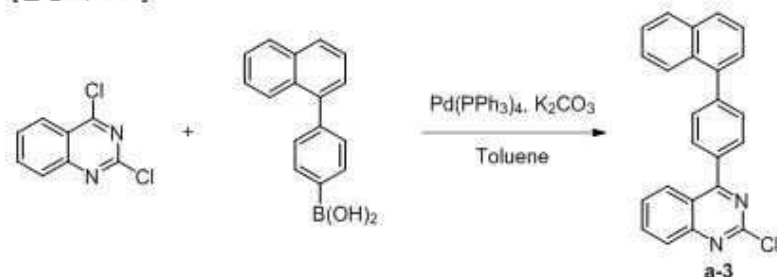
[0204]

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 1.69(s, 6H), 7.22(d, 1H), 7.38(dd, 1H), 7.51(dd, 1H), 7.57-7.60(m, 4H), 7.73(d, 1H), 7.83-7.84(m, 2H), 7.88(d, 1H), 7.93(d, 1H), 7.98-8.00(m, 2H), 8.05-8.06(m, 3H), 8.13 (d, 1H), 8.24(d, 1H), 8.45(s, 1H)

[0206] <합성예 6> 화합물 38의 합성

[0207] <합성예 6-1> 화합물 a-3의 합성

[반응식 6-1]

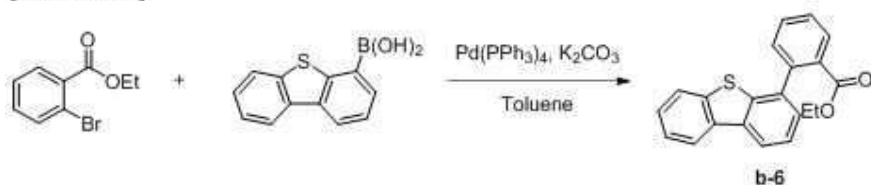


[0208]

[0209] 2,4-Dichloroquinazoline 21.89g과 4-(1-naphtyl)-phenylboronic acid 24.81g, 탄산칼륨 27.64g, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 8시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 메탄올 480mL에 상온에서 30분 동안 적가하고 추가로 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 a-3 29.71g (수율: 81%)을 수득했다.

[0211] <합성예 6-2> 화합물 b-6의 합성

[반응식 6-2]

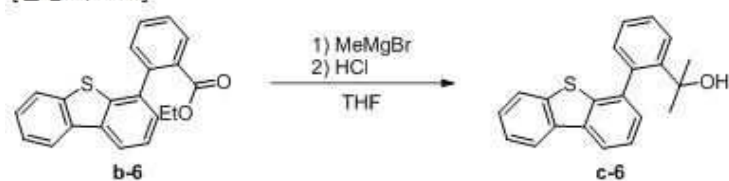


[0212]

[0213] Dibenzothiophene-4-boronic acid 22.81g과 ethyl-2-bromobenzoate 24.05g, 탄산칼륨 27.64g, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 5.78g을 톨루엔 120mL와 증류수 28mL에 넣고 환류조건에서 15시간 동안 교반한 다음 상온으로 냉각하여 정치해 포집한 유기층을 감압 농축하여 얻은 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 b-6 26.93g (수율: 81%)을 수득했다.

[0215] <합성예 6-3> 화합물 c-6의 합성

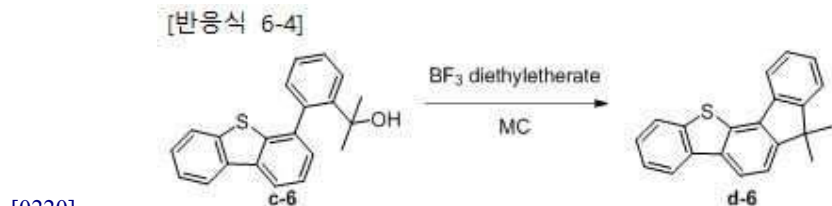
[반응식 6-3]



[0216]

[0217] 상기 합성예 6-2에서 얻은 화합물 b-6 19.14g을 THF 120mL에 용해시킨 후 5℃에서 3M methylmagnesium bromide diethylether 용액 48mL를 1시간 동안 적가하고 상온으로 승온하여 15시간 동안 유지한 뒤, 5℃로 냉각하여 5% 염산 수용액 60mL를 30분 동안 적가하고 여기서 얻어진 유기층을 증류수 60mL로 3회 세정한 후에 감압 농축으로 수득한 갈색 오일을 판크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 c-6 12.28g (수율 67%)을 얻었다.

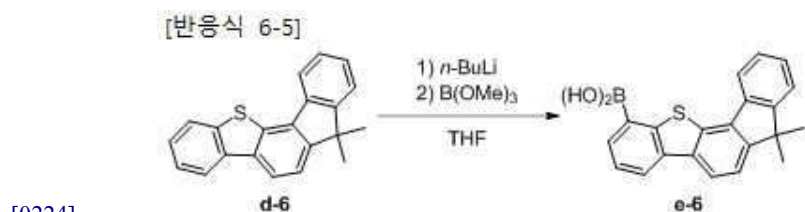
[0219] <합성예 6-4> 화합물 d-6의 합성



[0220]

[0221] 상기 합성예 6-3에서 얻은 화합물 c-6 10.53g을 dichloromethane 90mL에 용해시킨 후 46% boron trifluoride diethyl etherate 용액 15mL를 투입하고 상온으로 1시간 동안 유지한 뒤, 증류수 30mL로 세정한 후에 유기층을 포집한 뒤 감압농축으로 얻은 갈색 오일을 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트=4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 d-6 8.44g (수율 85%)을 얻었다.

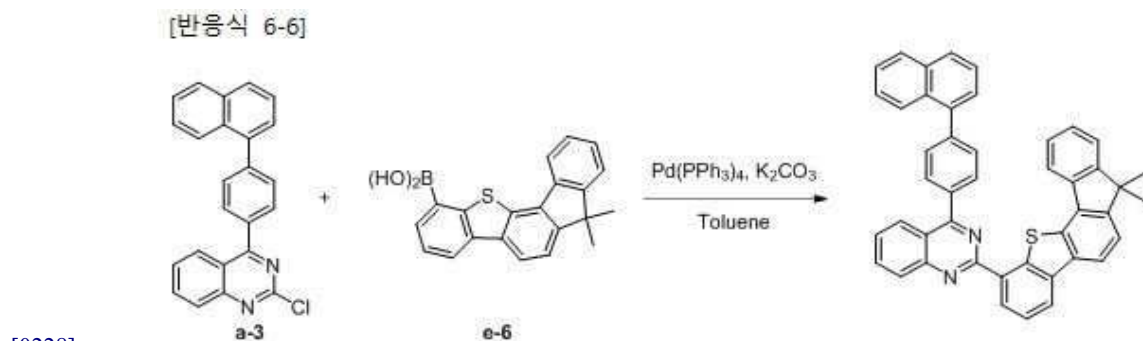
[0223] <합성예 6-5> 화합물 e-6의 합성



[0224]

[0225] 상기 합성예 5-3에서 얻은 화합물 d-6 7.40g을 반응기에 넣고 질소 분위기로 치환한 후 THF 70mL을 넣고 -78℃로 냉각하여 n-butyllithium (1.6M hexane 용액) 40mL를 1시간 동안 투입하고 상온에서 2시간 동안 교반한다. 이 후 반응액을 다시 0℃로 냉각하여 trimethyl borate 6.39g을 30분 동안 적가하고 상온에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 10% 염산 수용액 70mL을 넣고 수층을 제거하고 다시 유기층을 물 70mL로 세정한 뒤 감압농축하여 얻은 갈색 고체를 관크로마토그래피(n-헥산/에틸아세테이트 =4/1)를 통해 정제하여 흰색 고체의 화합물 e-6 4.32g (수율 51%)을 얻었다.

[0227] <합성예 6-6> 화합물 38의 합성



[0228]

[0229] 상기 합성예 6-1에서 얻은 화합물 a-3 4.69g과 상기 합성예 5-4에서 얻은 화합물 e-6 4.20g, 탄산칼륨 3.37g, Pd(PPh₃)₄ 0.42g을 톨루엔 30mL와 증류수 7mL에 넣고 환류조건에서 7시간 교반한 다음 상온으로 냉각하여 물층을 제거하고 2시간 동안 교반한 뒤 여과하여 흰색 고체의 화합물 38 6.70g (수율: 87%)을 수득했다.

[0230]

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 1.69(s, 6H), 7.25(d, 2H), 7.38-7.39(m, 2H), 7.49(d, 1H), 7.51(dd, 1H), 7.57-7.58(m, 2H), 7.70(t, 1H), 7.74-7.76(m, 2H), 7.83-7.84(m, 2H), 7.91(d, 1H), 8.10(d, 1H), 8.13-8.14(m, 2H), 8.20(d, 1H), 8.24(d, 1H), 8.30(d, 2H), 8.49(d, 1H), 8.55(d, 1H), 8.95(d, 1H)

[0232] <실시예 1 내지 실시예 6> 유기전계발광소자의 제조

[0233] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 이용하여 OLED 소자를 제작하였다. 투명전극 ITO 박막(1500 Å)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, NPB[N,N-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]을 진공 증착시켜 ITO 기판상에 40 nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다.

[0234] 이어서, 상기 정공 수송층 위에 상기 합성에 1 내지 6에서 합성된 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 각각 호스트로서 사용하고, 도판트로서 (piq)₂Ir(acac)[bis-(1-phenylisoquinolyl) iridium(III)acetylacetonate]를 10% 도핑하여 30 nm의 두께로 증착하여 발광층을 형성하였다.

[0235] 이어서 상기 발광층 위에 전자 수송층으로 BPhen[Bathophenanthroline]을 30 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 lithium fluoride를 1 nm 두께로 증착한 후, Al 음극을 100 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다.

[0237] <비교예 1>

[0238] 상기 실시예 1에서 발광층의 형성시, 호스트 물질로서 화합물 1 대신에 CBP (4,4'-di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl)를 호스트로서 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0240] <실험예 1>

[0241] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 각각의 유기 발광 소자에 대하여 구동전압, 전류효율을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0242]

구분	구동전압 (V)	발광효율 (cd/A)	광효율 (lm/W)
실시예 1	6.1	8.8	5.6
실시예 2	5.8	9.1	5.7
실시예 3	5.3	11.3	6.8
실시예 4	5.1	10.4	6.3
실시예 5	5.5	12.1	7.1
실시예 6	4.7	15.4	9.0
비교예 1	6.8	7.2	4.3

[0244] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 구동전압이 낮아 발광효율 및 광효율이 개선된 유기전계발광소자를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

도면

도면1

80
70
60
50
40
30
20
10

专利名称(译)	标题：有机发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020170107859A	公开(公告)日	2017-09-26
申请号	KR1020160031731	申请日	2016-03-16
申请(专利权)人(译)	庆有限公司公司		
[标]发明人	KIM CHUL BAE 김철배 KIM JEONGMI 김정미 ROH KYUNGJIN 노경진 LEE SUNMI 이선미 JUNG HAE JONG 정해종		
发明人	김철배 김정미 노경진 이선미 정해종		
IPC分类号	C09K11/06 C07D239/72 C07D307/77 C07D333/50 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D239/72 C07D307/77 C07D333/50 H01L51/0072 C09K2211/1044 C09K2211/1092 C09K2211/1088 H01L51/5012 H01L51/5024 H01L51/5048		
代理人(译)	金.		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及如下化学式1所示的有机发光化合物和包含其的有机电致发光器件。并且，根据本发明的有机发光化合物减小了LUMO和HOMO的带隙，并且更有效地实现了掺杂剂中表达的光，并且有机电致发光器件中的所有种类都包括驱动电压，发光效率，可以实现更高亮度，热稳定性和元件寿命等。

80
70
60
50
40
30
20
10