



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0013149
(43) 공개일자 2019년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0097289
(22) 출원일자 2017년07월31일
심사청구일자 2017년07월31일

(71) 출원인
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
(72) 발명자
윤승수
서울특별시 서초구 서초대로1길 34, 205동 604호 (방배동, 방배2차현대홈타운)
강지수
경상남도 김해시 계동로102번길 9, 205동 1405호 (대청동, 갑오마을주공2단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한선희

전체 청구항 수 : 총 10 항

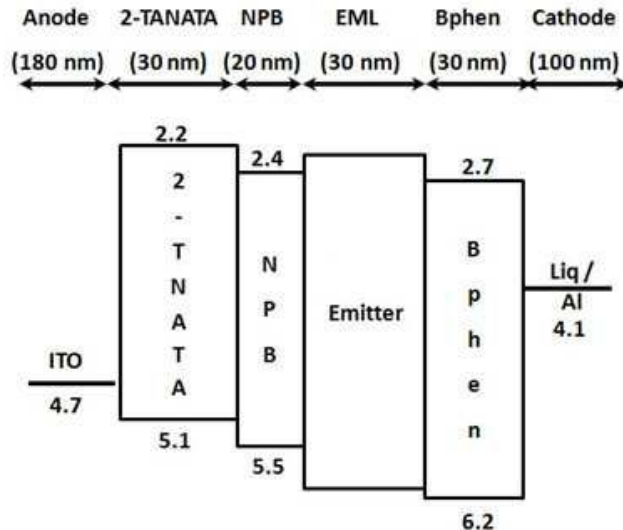
(54) 발명의 명칭 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

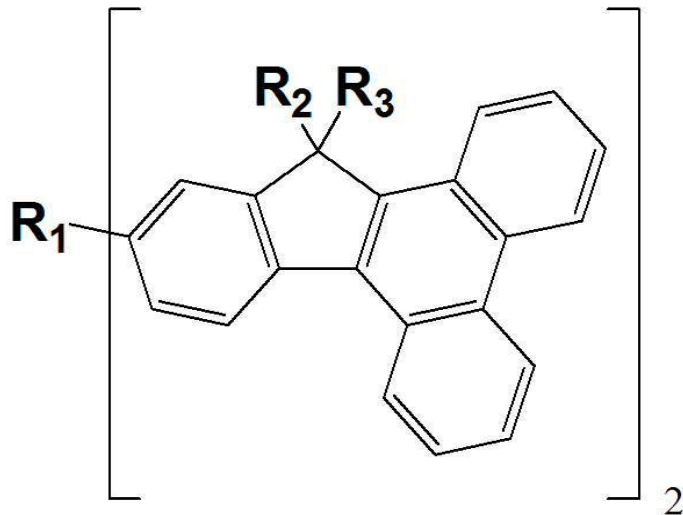
하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1 에서,

R₁은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

R₂ 및 R₃는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C₁-C₂₀의 알킬, 치환될 수 있는 C₆-C₂₀의 아릴이거나, 또는 상기 R₂ 및 R₃가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 치환은 C₁-C₆의 알킬 또는 C₆-C₂₀의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0055 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

C09K 2211/1048 (2013.01)

C09K 2211/1051 (2013.01)

C09K 2211/1092 (2013.01)

(72) 발명자

김창민

전라남도 강진군 군동면 문화마을길 20-22

조석원

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

박소영

경기도 고양시 일산서구 고봉로329번길 6, 104동 302호(일산동, 에이스9차아파트)

황남희

경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-18, 104동 (천천동)

김영관

서울특별시 용산구 이촌로87길 13, 108동 706호(이촌동, 강촌아파트)

이송은

서울특별시 도봉구 해동로 264, 106-308(방학동, 청구아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711035226

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신기술진흥센터

연구사업명 대학ICT연구센터 육성지원사업

연구과제명 [EZ]차세대 AMOLED 핵심원천기술연구 및 인력양성

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교 산학협력단

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

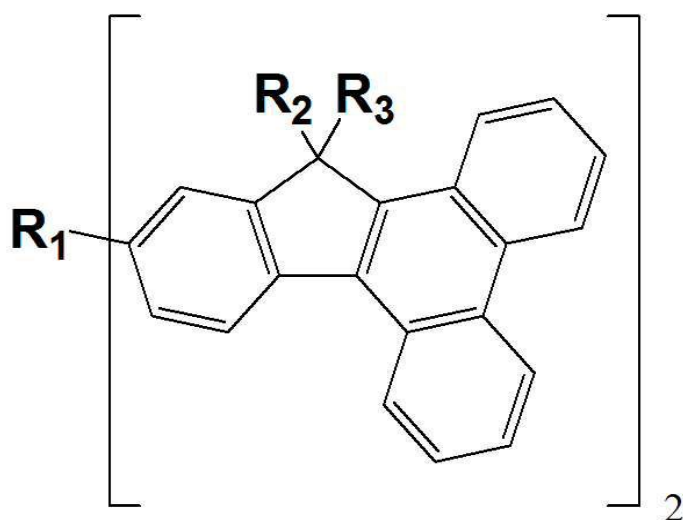
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

R₂ 및 R₃는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C₁-C₂₀의 알킬, 치환될 수 있는 C₆-C₂₀의 아릴이거나, 또는 상기 R₂ 및 R₃가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 치환은 C₁-C₆의 알킬 또는 C₆-C₂₀의 아릴에 의해 치환되는 것임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 R₁은, 단일결합, 메틸, 페닐, 바이페닐, 크리센, 페난스렌, 나프틸, 플루오레닐, 퀴놀린, 페릴렌, 피렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 유기 발광 화합물.

청구항 3

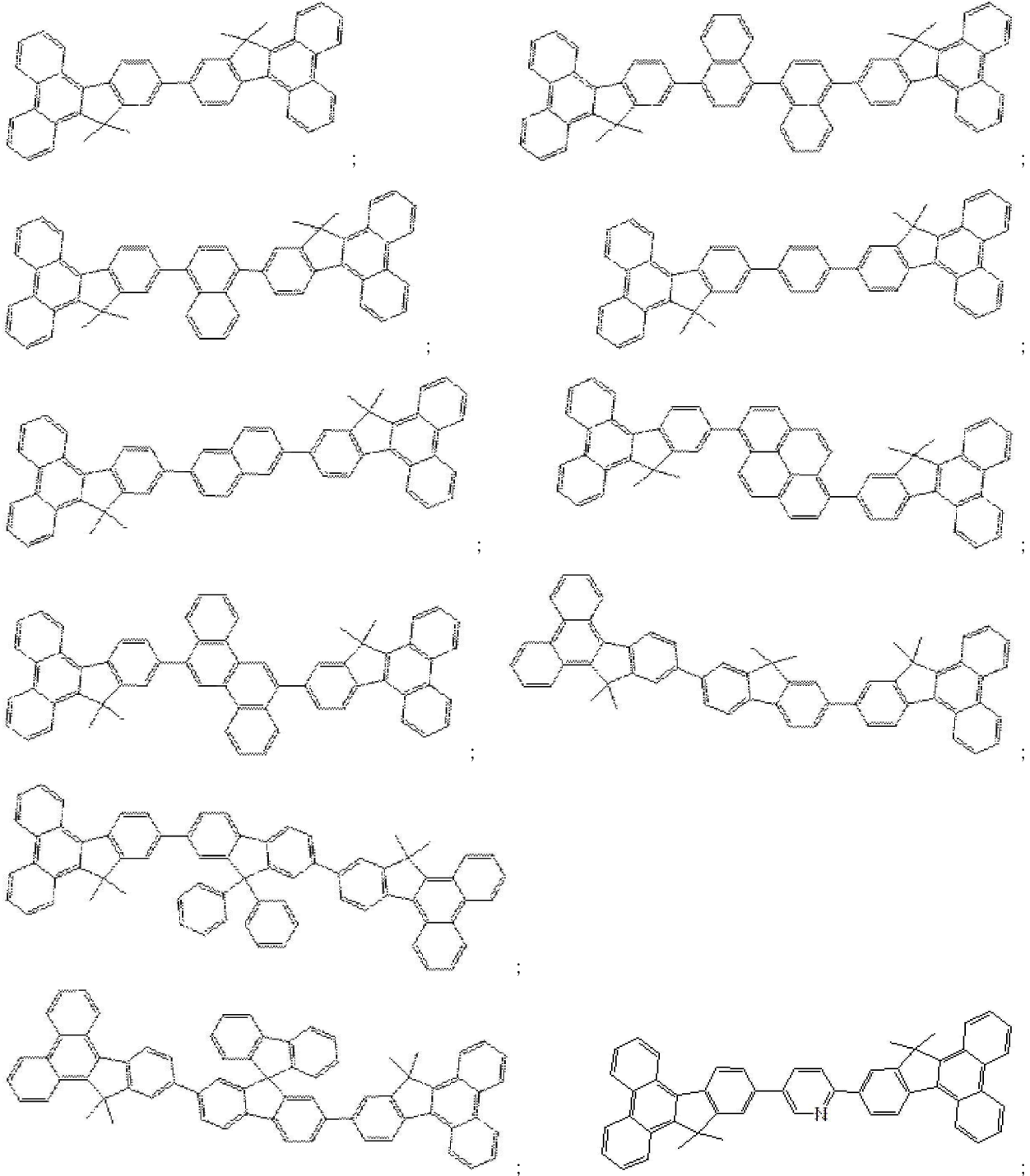
제 1 항에 있어서,

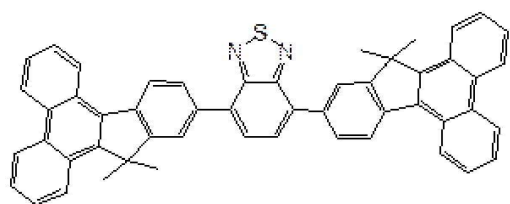
상기 R₂ 및 상기 R₃는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 디메틸에틸, 프로필, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 유기 발광 화합물.

청구항 4

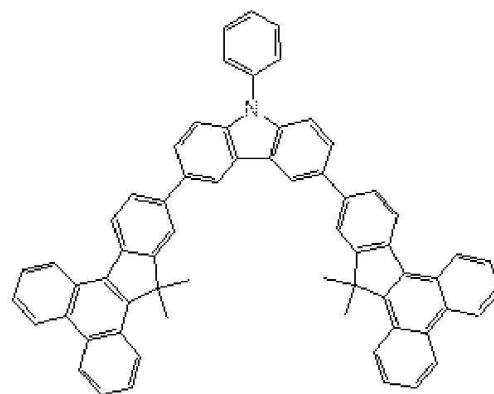
제 1 항에 있어서,

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

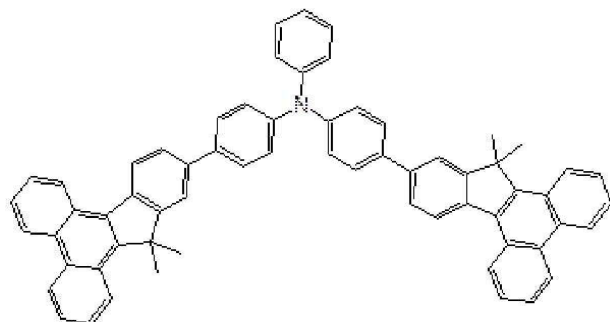




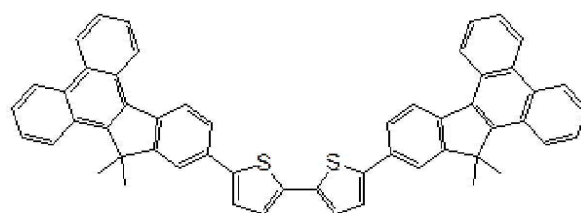
;



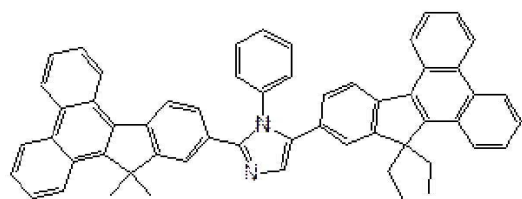
;



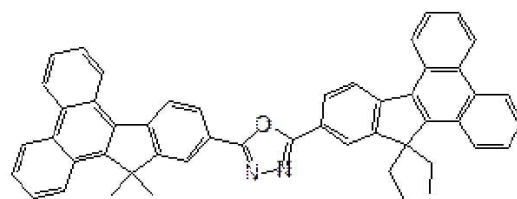
;



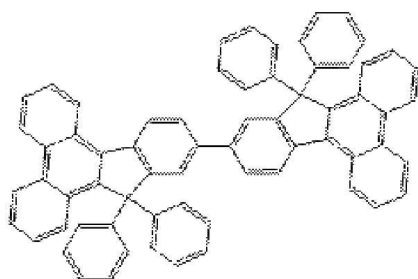
;



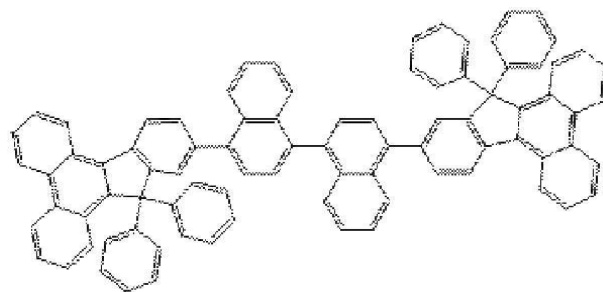
;



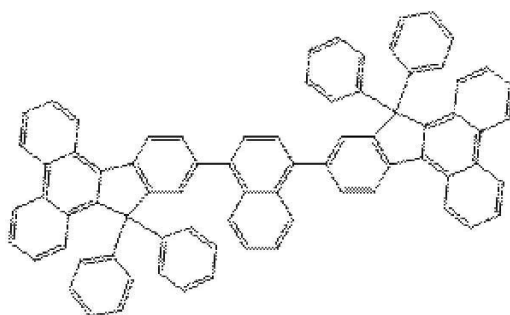
;



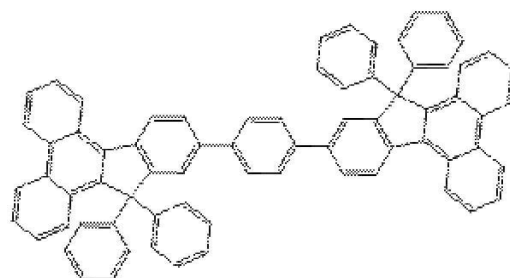
;



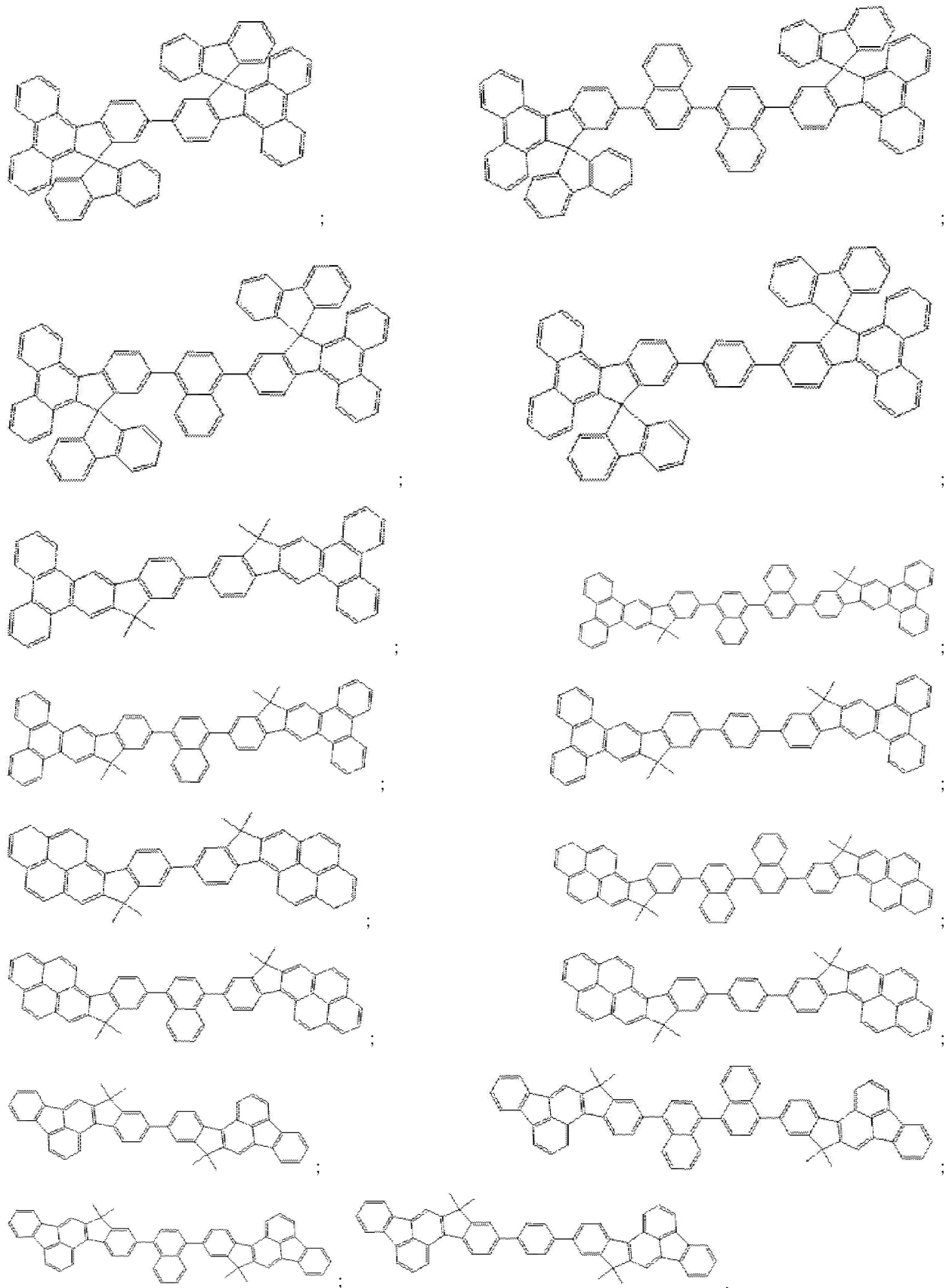
;



;



;

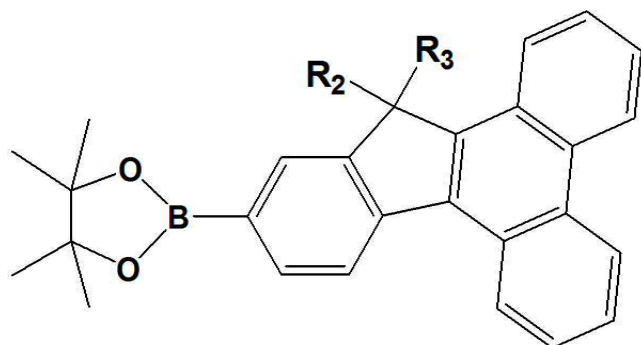


청구항 5

하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 축매의 존재 하에서 할로겐 치환된 5-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물, 할로겐 치환된 6-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물, 또는 할로겐 치환된 다환 방향족 고리 화

합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식2에서,

R_2 및 R_3 는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_1 - C_{20} 의 알킬, 치환될 수 있는 C_6 - C_{20} 의 아릴이거나, 또는 상기 R_2 및 R_3 가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

상기 치환은 C_1 - C_6 의 알킬 또는 C_6 - C_{20} 의 아릴에 의해 치환되는 것임.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 다환 방향족 고리 화합물은 나프탈렌, 안트라센, 페난스렌, 인데노페난스렌, 크리센, 퀴놀린, 플루오렌, 페릴렌, 인데노트리페닐렌, 인데노피렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함하는 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 R_2 및 상기 R_3 는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 디메틸에틸, 프로필, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 방향족 헤테로 고리 화합물은 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 촉매는 Pd, Pt, Ni, Rh, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것인, 유기 발광 화합물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 디스플레이는 컴퓨터, 텔레비전, 대형 광고 등 삶의 전반적인 정보제공 역할을 하며 삶의 필수 불가결한 요소가 되었다. 최근 디스플레이의 발전과 삶의 질 향상에 따라서 기존의 단순한 정보 제공 기능뿐만 아니라 삶의 질을 개선하기 위한 복합적인 기능을 갖는 연구 개발이 요구되고 있다. 이에 따라, 얇고 가벼운 소재를 활용한 플렉서블(flexible) 디스플레이, 웨어러블(wearable) 디스플레이 등의 미래 지향적인 연구에 있어서 OLED(Organic Light-Emitting Diode)는 많은 가능성과 다양한 지표들을 제시해주고 있다. OLED 디스플레이는 자체 발광형 표시 소자로서 경량박형이 가능하고 명암비와 시야각이 우수하며 응답속도가 빠르다는 장점이 있다. 또한, 디스플레이 물질로서 OLED와 함께 중요한 소재인 LCD(liquid crystal display)와 비교했을 때, LCD에서 큰 부피를 차지하게 만드는 백라이트가 없기 때문에, OLED 디바이스는 유연하고 투명한 디바이스 제작에 있어서 많은 이점을 갖고 있다.

[0003] 1963 년에 Pope 등에 의해 안트라센 단결정을 이용하여 최초로 유기 전계 발광 소자(OLED)가 제작되었다[M. Pope, H. P. Kallmamm and P. Magnae. J. Chem. Phys. 38. 2042 (1963)]. 그 이후, 1987년에, C. Tang과 S. A. VanSlyke에 의해 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq3 와 TPD를 사용한 이중층 박막의 소자가 보고되었다. 현재에는 전하 주입층과 수송층을 도입한 다층구조의 EL 소자를 사용해 효율과 안정성이 개선된 저분자 OLED 디스플레이의 개발이 급속도로 이루어지고 있다.

[0004] 풀 컬러 디스플레이의 실현을 위해서는 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색 발광의 높은 안정성, 효율성 및 색순도가 요구된다. 또한 유기 전계 발광 소자가 쓰이는 디스플레이가 대면적화 되면서 높은 효율과 긴 수명이 요구되고 있다. 하지만 청색 발광재료는 적색과 녹색에 비해 짧은 수명과 낮은 EL 특성이 나타난다. 이는 청색 발광재료의 넓은 밴드 갭(band gap)으로 인해 전하 전달층과 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 레벨 간의 부조화(mismatched)로 인해 전하의 주입 및 전달이 쉽지 않아 균형이 맞지 않기 때문이다. 이를 해결하기 위해 발광 코어와 사이드(side) 그룹들을 변화시켜 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨에 영향을 주어 전하 주입을 용이하게 하는 연구가 활발히 진행되고 있다(대한민국 특허 공개번호 제10-2009-0111915호). 또한 호스트(Host)-도판트(dopant) 시스템을 이용한 소자를 제작하여 분자간 상호작용을 줄여 엑시머(excimer)의 형성이나 자기 소멸(self-quenching)을 막아 색순도와 효율을 증가시킬 수 있다. 하지만, 호스트-도판트 시스템은 소자 제작이 복잡하고 삼중항 에너지에서의 발광을 이용하는 인광 재료의 호스트 물질의 경우 비쌀 뿐만 아니라 높은 삼중항 에너지를 갖는 유기물질을 설계하기 어렵다는 등의 문제점이 있기 때문에 형광을 이용한 청색 발광 물질의 연구가 필요한 상황이다.

[0005] 진한 청색을 구현하는 발광재료를 개발하기 위하여 안트라센, 플루오렌, 파이렌 등의 방향족 화합물들에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 페난스렌의 경우 평평하고 단단한 분자 구조가 청색영역의 파장을 발함과 동시에 열 및 전기화학적 안정성을 가지고 있다고 알려져 있어, 그에 관한 많은 연구들이 진행되어 왔다. 하지만, 이 자체의 평평한 구조로 인해서 분자끼리의 상호작용을 하여 엑시머의 형성이 잘되고, 농도 소멸 현상 및 스토크 이동이 잘 일어난다는 단점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 페난스렌 기의 작용기를 다르게 치환시켜 평평한 페난스렌의 구조를 보완한 연구가 진행되었다. [J. Mater. Chem. C., (2016), 4, 9310-9315] 또한, 인데노페난스렌에 부피가 큰 아민 그룹을 도입하여 효과적인 전하의 주입 및 수송을 가능하게 했을 뿐만 아니라, 뒤튼린 구조로의 변환을 통하여 순청색의 색 좌표를 갖는 발광체의 개발에 관한 연구가 진행되었다. [Dyes and Pigments, (2017), 144, 9-16] 이와 같이 유기 전계 발광 소자의 특성을 더욱 향상시키기 위해, 유기 전계 발광 소자에서 사용될 수 있는 보다 안정적이고 효율적인 재료에 대한 개발이 지속적으로 요구된다.

[0006] 본원의 배경이 되는 기술인 한국공개특허공보 제 2013-0110347호는 인데노페난스렌 유도체 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 그러나, 상기 공개특허는 양 말단에 평면 구조를 가지는 인데노페난스렌을 도입

한 유기화합물에 대해 언급하고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

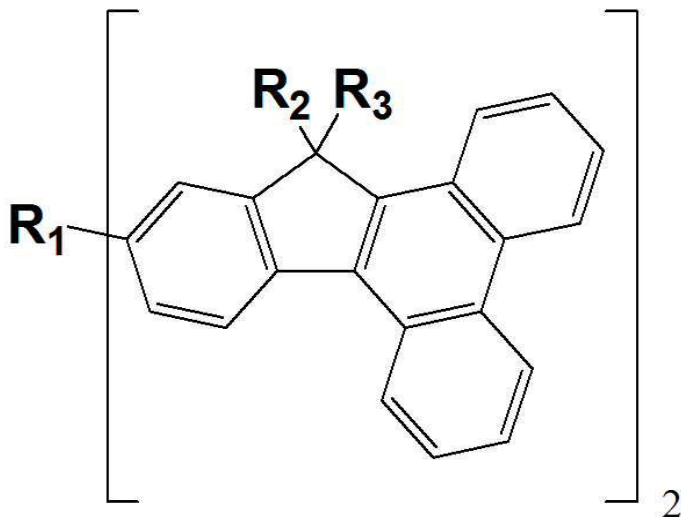
[0007] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 다만, 본원의 실시예가 이루고자 하는 기술적 과제는 상기된 바와 같은 기술적 과제들에 한정되지 않으며, 또 다른 기술적 과제들이 존재할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본원의 제 1측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] R_1 은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

[0014] R_2 및 R_3 는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_1 - C_{20} 의 알킬, 치환될 수 있는 C_6 - C_{20} 의 아릴이거나, 또는 상기 R_2 및 R_3 가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

[0015] 상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

[0016] 상기 치환은 C_1 - C_6 의 알킬 또는 C_6 - C_{20} 의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

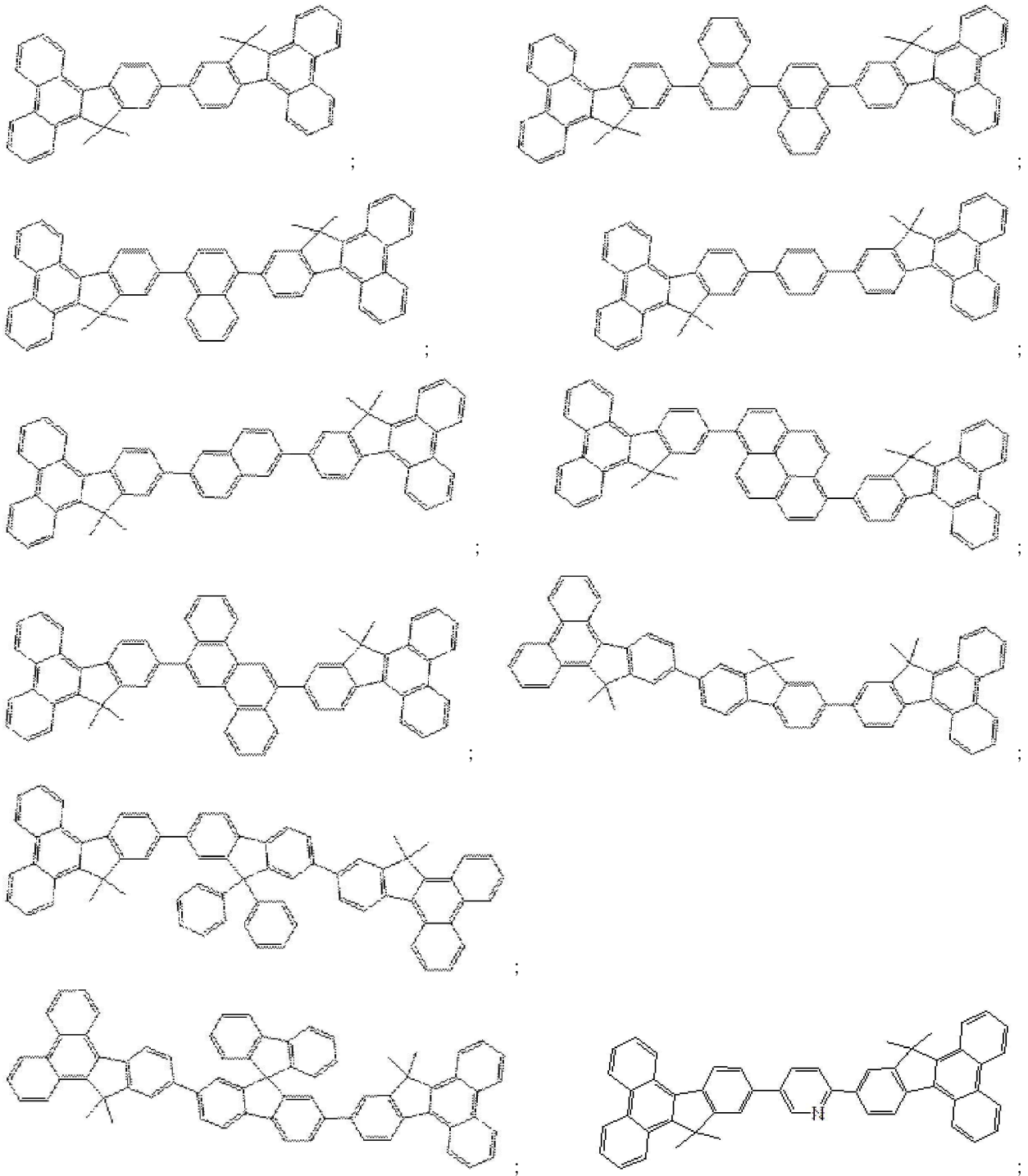
[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 은, 단일결합, 메틸, 페닐, 바이페닐, 크리센, 페난스렌, 나프틸, 플루오레닐, 퀴놀린, 페릴렌, 피렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

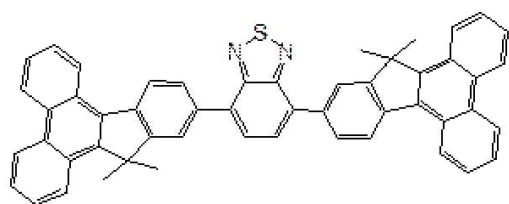
[0018] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_2 및 상기 R_3 는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 디메틸에틸, 프로필, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되

는 것은 아니다.

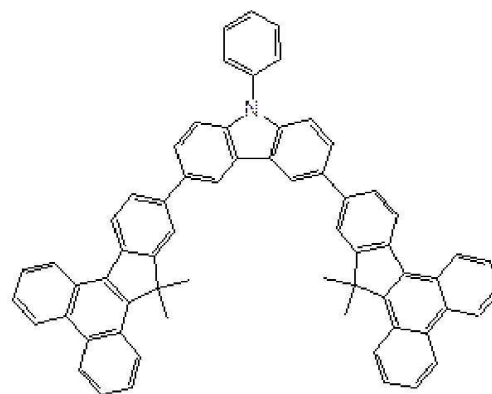
[0019] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나를 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[0021]

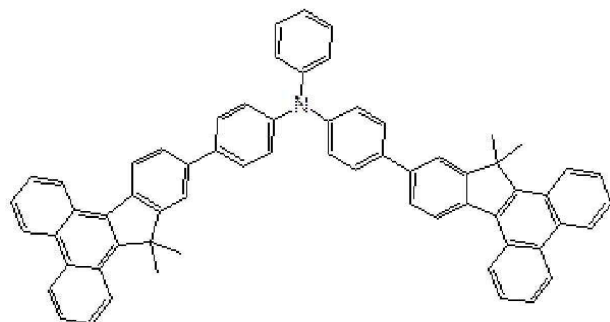




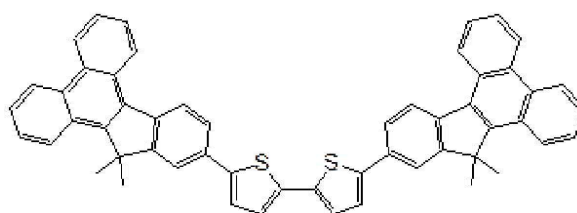
;



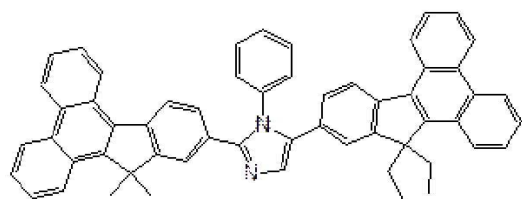
;



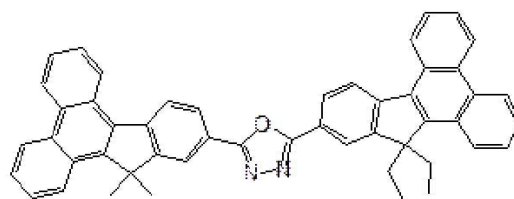
;



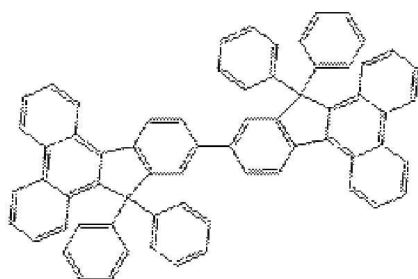
;



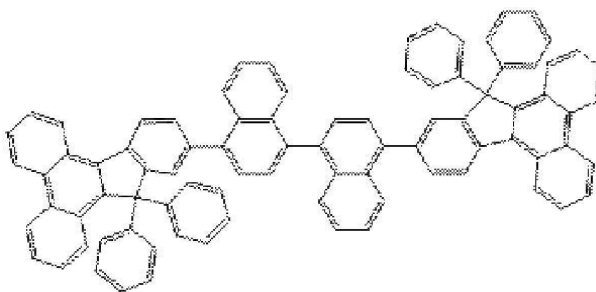
;



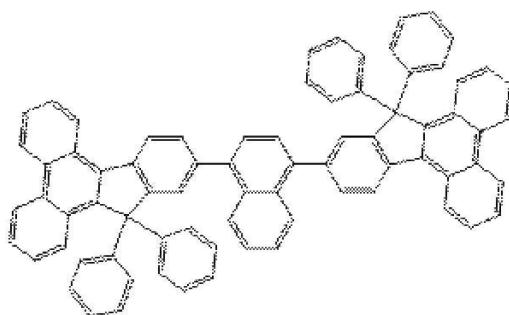
;



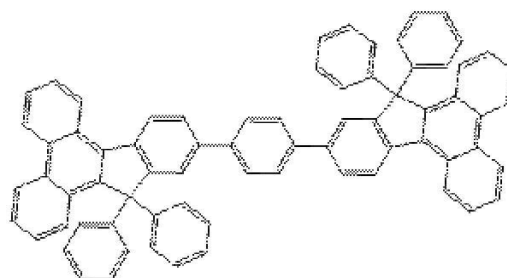
;



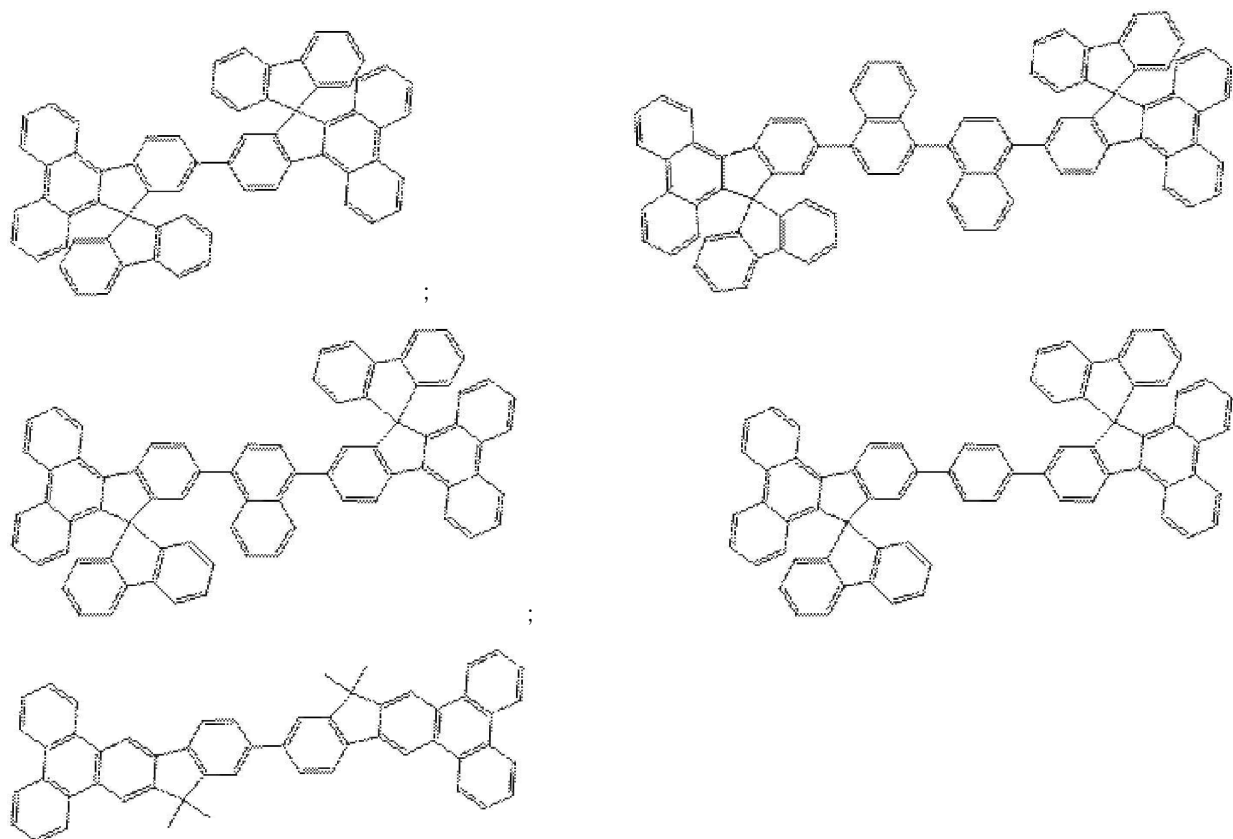
;



;

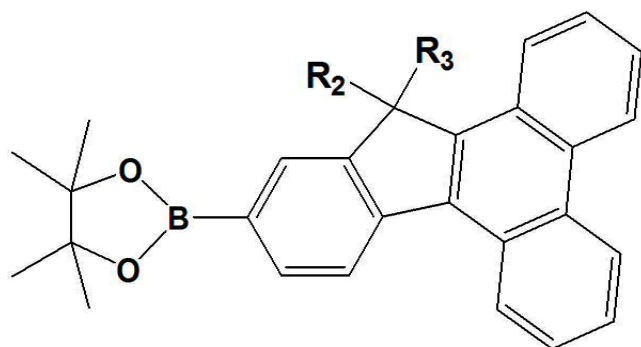


;



[0022] 본원의 제 2측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 촉매의 존재 하에서 할로겐 치환된 5-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물, 할로겐 치환된 6-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물, 또는 할로겐 치환된 다환 방향족 고리 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 상기 화학식 2에서,

[0026] R_2 및 R_3 는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_1-C_{20} 의 알킬, 치환될 수 있는 C_6-C_{20} 의 아릴이거나, 또는 상기 R_2 및 R_3 가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

[0027] 상기 치환은 C_1-C_6 의 알킬 또는 C_6-C_{20} 의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다환 방향족 고리 화합물은 나프탈렌, 안트라센, 페난스렌, 인데노페난스렌, 크리센, 퀴놀린, 플루오렌, 페릴렌, 인데노트리페닐렌, 인데노피렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_2 및 상기 R_3 는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 디메틸에틸, 프로필, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 헤테로 고리 화합물은 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 Pd, Pt, Ni, Rh, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본원의 제 3측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0033] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 유기 발광 화합물은 13H-인덴노[1, 2-1]페난스렌계 유도체의 발광 화합물을 기초로 하여 열 및 전기 화학적 안정성이 높다. 예를 들어, 인덴노스페난스렌계를 도입함으로써 유기 발광화합물에 높은 열분해 온도(T_d) 및 유리전이 온도(T_g)를 갖게 하여 높은 열적 안정성을 갖는다. 또한, 방향족 화합물을 중심 분자로 양 말단에 인덴노페난스렌계를 도입함으로써 이면각이 증가하며 인덴노페난스렌의 9-위치에 메틸 및 페닐과 같은 부피가 큰 분자를 도입함으로써 평면에 가까운 페난스렌의 분자는 평면형이 아닌 다소 뒤틀린 형태를 띄게 된다. 이는 평면분자에서 보다 더 입체적인 분자 궤도(molecular orbital)를 가지게 하며 분자간의 상호 반발력을 커지게 하기 때문에 분자간 상호작용을 효과적으로 방지할 수 있다. 분자간의 상호작용이 줄어들어 엑시머(excimer)의 형성이나 자기 소멸 현상을 방지하여 색 순도와 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 그리고 짧은 컨주게이션 길이로 에너지 간격을 조절하여 소자의 적절한 발광 파장 영역, 특히 청색 발광 파장 영역을 유도할 수 있다. 예를 들어, 페난스렌계 화합물을 기본 골격으로 하기 때문에 다양한 치환기를 도입함으로써 에너지 준위를 조절할 수 있으며, 특히, 청색 영역에서 미세한 색순도 조절이 가능하다.
- [0036] 상기 유기 발광 화합물을 이용하여 평판 디스플레이나 플렉서블 디스플레이 등 차세대 디스플레이의 발전에 긍정적인 기여를 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

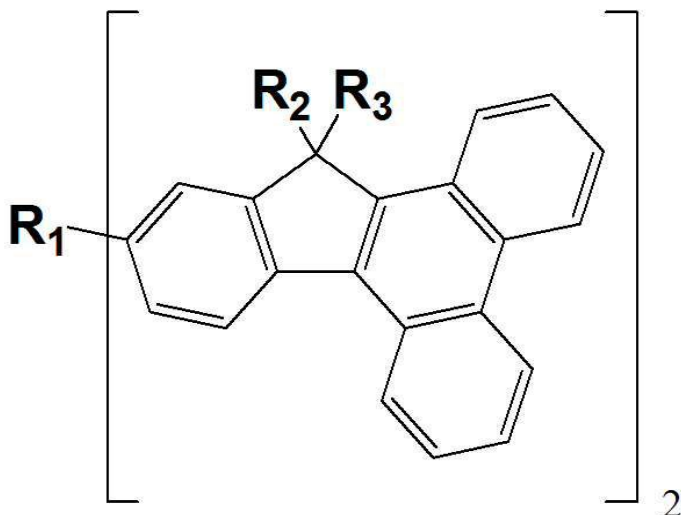
- [0038] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다.
- [0040] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0041] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0044] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0045] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0046] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [0047] 본원 명세서 전체에서, 용어 "방향족 고리"는 C₆₋₃₀의 방향족 탄화수소 고리, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 페릴레닐, 크리스레닐, 플루오란테닐, 벤조플루오레닐, 벤조트리페닐레닐, 벤조크리세닐, 안트라세닐, 스틸베닐, 파이레닐 등의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미하며, "방향족 헤테로 고리"는 적어도 1 개의 헤테로 원소를 포함하는 방향족 고리로서, 예를 들어, 피롤릴, 피라지닐, 피리디닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 푸릴, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴, 퀴녹살리닐, 카르바졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페난트롤리닐, 티에닐, 및 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘고리, 피롤리딘 고리, 디옥산 고리, 피페리딘 고리, 모르폴린 고리, 피페라진 고리, 카르바졸 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 옥사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피란 고리, 디벤조푸란 고리로부터 형성되는 방향족 헤테로고리를 포함하는 것을 의미한다.
- [0048] 본원 명세서 전체에서, 용어 "융합"은 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.
- [0049] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬"은 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의 C₁-C₆ 알킬을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원의 명세서 전체에서, 용어 "할로젠"은 주기율표의 17족 원소로서, 예를 들어, F, Cl, Br, 또는 I를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 이하에서는 본원의 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 본원의 제 1측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물에 관한 것이다.

[0054] [화학식 1]



[0055]

[0056] 상기 화학식 1 에서,

[0057] R_1 은, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이며,

[0058] R_2 및 R_3 는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_1 - C_{20} 의 알킬, 치환될 수 있는 C_6 - C_{20} 의 아릴이거나, 또는 상기 R_2 및 R_3 가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

[0059] 상기 헤테로 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하며,

[0060] 상기 치환은 C_1 - C_6 의 알킬 또는 C_6 - C_{20} 의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_1 은, 단일결합, 메틸, 페닐, 바이페닐, 크리센, 페난스렌, 나프틸, 플루오레닐, 퀴놀린, 페릴렌, 피렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_2 및 상기 R_3 는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 디메틸에틸, 프로필, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 본원에 따른 유기 발광 화합물은 13H-인데노[1, 2-b]페난스렌계 유도체의 발광 화합물을 기초로 하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

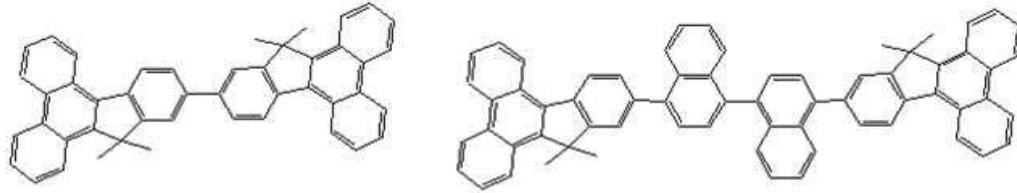
[0064] 본원에 따른 유기 발광 화합물은 인데노페난스렌기를 기본 골격으로 하기 때문에 열 및 전기 화학적 안정성이 높다. 예를 들어, 인데노스페난스렌기를 도입함으로써 유기 발광화합물에 높은 열분해 온도(T_d) 및 유리전이 온도(T_g)를 갖게 하여 높은 열적 안정성을 갖는다.

[0065] 본원에 따른 유기 발광 화합물은 방향족 화합물을 중심 분자로 양 말단에 인데노페난스렌기를 도입함으로써 이면각이 증가하며 인데노페난스렌의 9-위치에 메틸 및 페닐과 같은 부피가 큰 분자를 도입함으로써 평면에 가까운 페난스렌의 분자는 평면형이 아닌 다소 뒤틀린 형태를 띄게 된다. 이는 평면분자에서 보다 더 입체적인 분자 궤도(molecular orbital)를 가지게 하며 분자간의 상호 반발력을 커지게 하기 때문에 분자간 상호작용을 효과적으로 방지할 수 있다. 분자간의 상호작용이 줄어들음으로써 엑시머(excimer)의 형성이나 자기 소멸 현상을 방지하여 색 순도와 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 그리고 짧은 컨쥬게이션 길이로 에너지 간격을 조절하여 소자의

적절한 발광 파장 영역, 특히 청색 발광 파장 영역을 유도할 수 있다. 예를 들어, 페난 스켈레 화합물을 기본 골격으로 하기 때문에 다양한 치환기를 도입함으로써 에너지 준위를 조절할 수 있으며, 특히, 청색 영역에서 미세한 색순도 조절이 가능하다.

[0066] 상기 유기 발광 화합물을 이용하여 평판 디스플레이나 플렉서블 디스플레이 등 차세대 디스플레이의 발전에 긍정적인 기여를 할 수 있다.

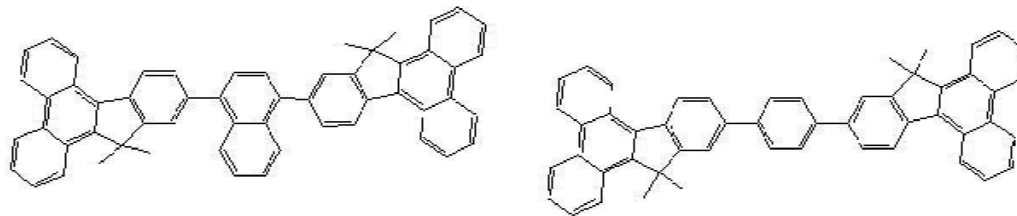
[0067] 상기 유기 발광 화합물은 하기 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



1

2

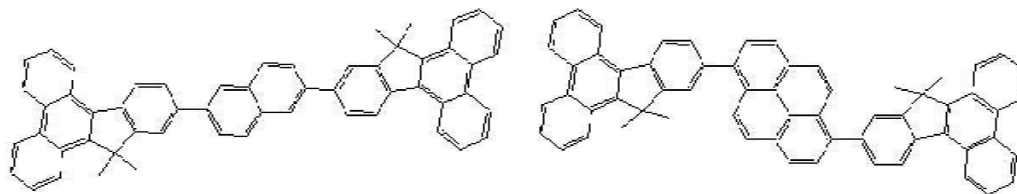
[0068]



3

4

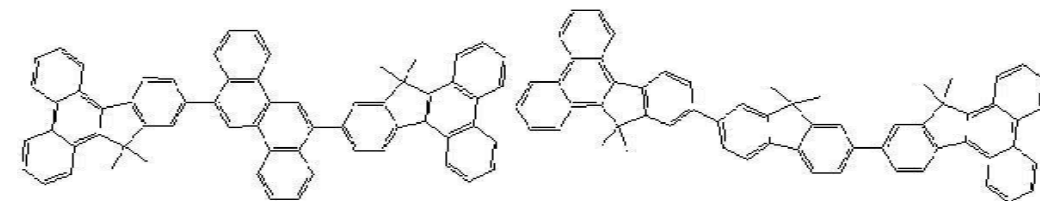
[0070]



5

6

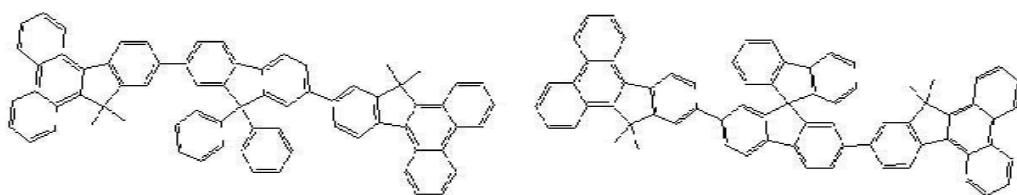
[0071]



7

8

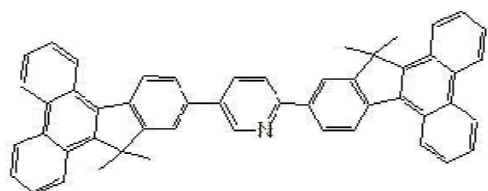
[0072]



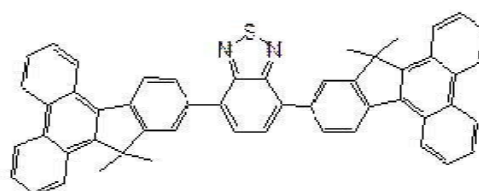
9

10

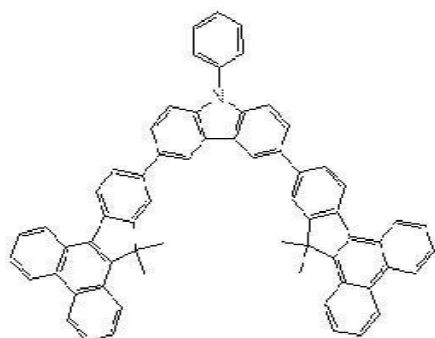
[0073]



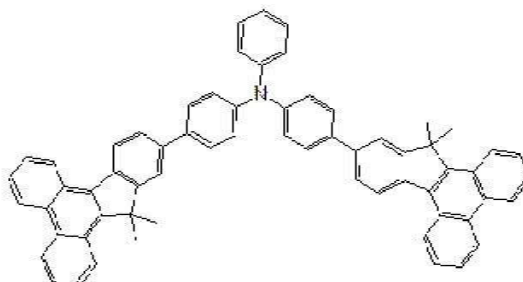
11



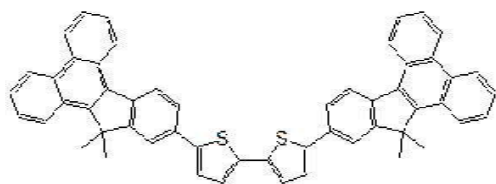
12



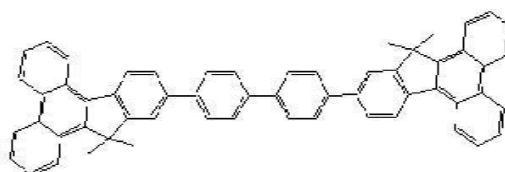
13



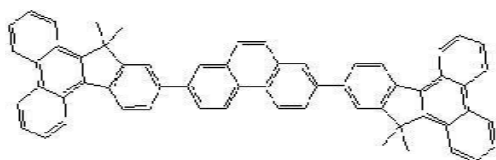
14



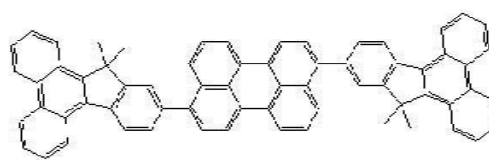
15



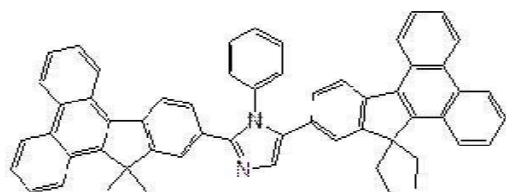
16



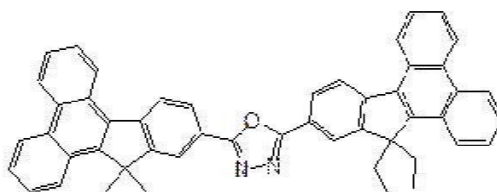
17



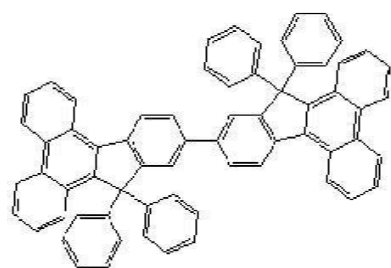
18



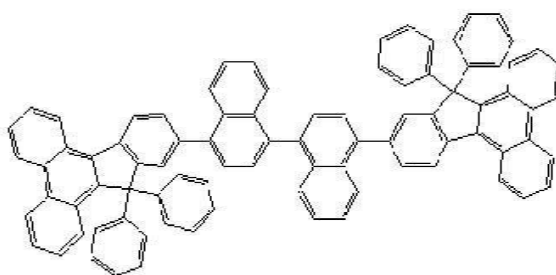
19



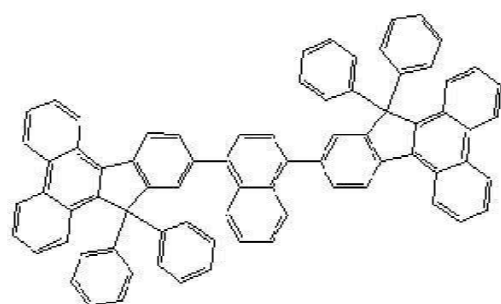
20



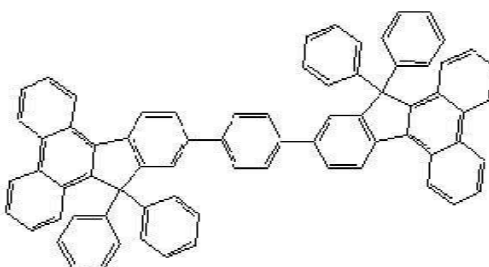
21



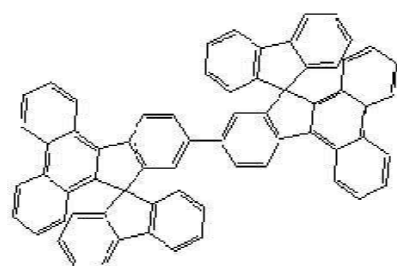
22



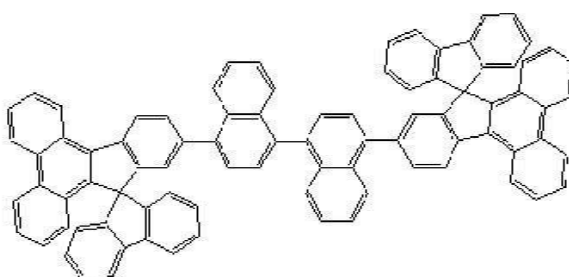
23



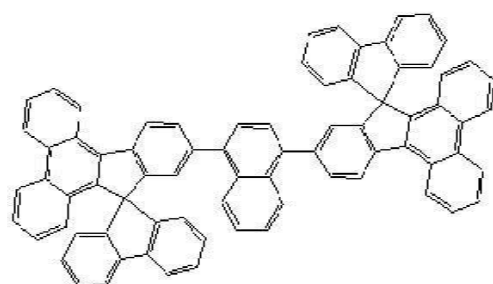
24



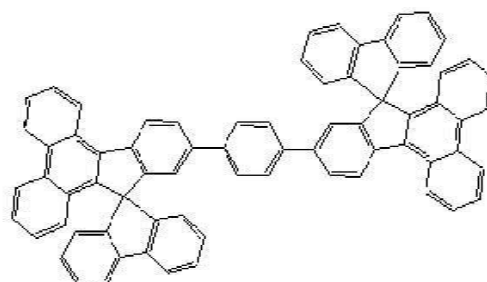
25



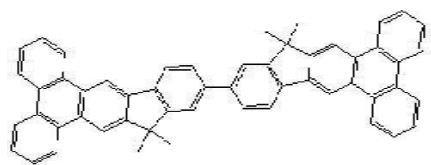
26



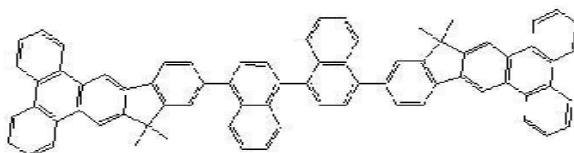
27



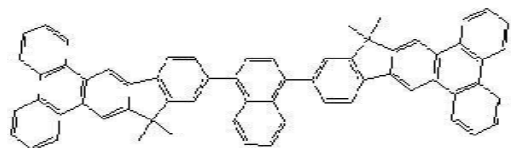
28



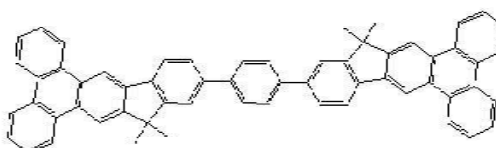
29



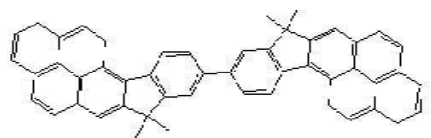
30



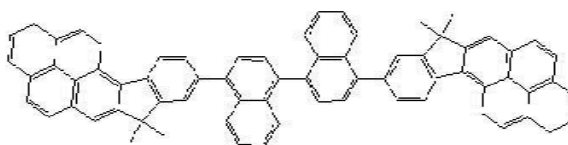
31



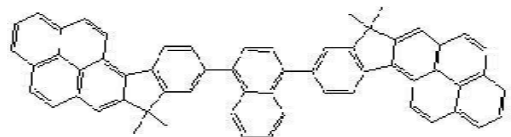
32



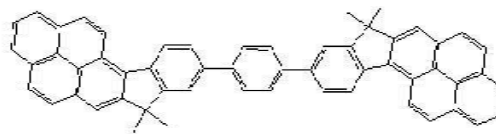
33



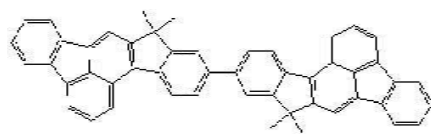
34



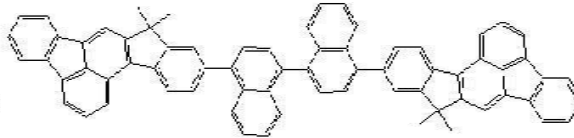
35



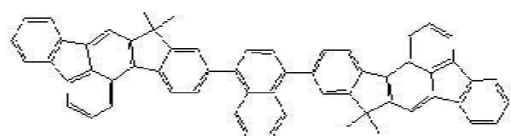
36



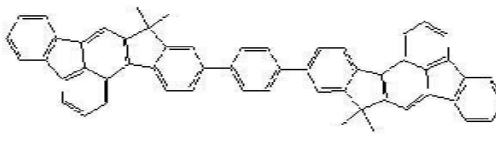
37



38



39

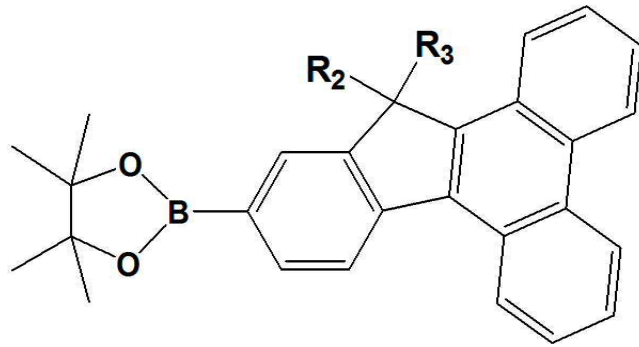


40

본원의 제 2측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는 화합물을 축매의 존재 하에서 할로겐 치환된 5-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물, 할로겐 치환된 6-원 방향족 또는 방향족 헤테로 고리 화합물, 또는 할로겐 치환된

다환 방향족 고리 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1항에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0090] [화학식 2]



[0091]

[0092] 상기 화학식 2에서,

[0093] R_2 및 R_3 는, 각각 독립적으로 치환될 수 있는 선형 또는 분지형의 C_1 - C_{20} 의 알킬, 치환될 수 있는 C_6 - C_{20} 의 아릴이거나, 또는 상기 R_2 및 R_3 가 결합하여 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로 고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 고리를 형성하는 것이고,

[0094] 상기 치환은 C_1 - C_6 의 알킬 또는 C_6 - C_{20} 의 아릴에 의해 치환되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 다환 방향족 고리 화합물은 나프탈렌, 안트라센, 페난스렌, 인데노페난스렌, 크리센, 퀴놀린, 플루오렌, 페틸렌, 인데노트리페닐렌, 인데노피렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0096] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 R_2 및 상기 R_3 는, 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 디메틸에틸, 프로필, 페닐, 바이페닐, 나프틸, 플루오레닐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0097] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 방향족 헤테로 고리 화합물은 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0098] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매는 Pd, Pt, Ni, Rh, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ir 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 금속을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0099] 본원의 제 3측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0100] 상기 유기 전계 발광 소자는 예를 들어, ITO (180 nm)/ 4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트라이페닐아민 (2-TNATA, HIL) (30 nm) / 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐 (NPB, HTL) (20 nm)/ 유기 발광 화합물 (EML) (30 nm) / 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (Bphen, ETL) (30 nm)/ 리튬 퀴놀레이트 (Liq) (2 nm)/ Al (100 nm)의 구조일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

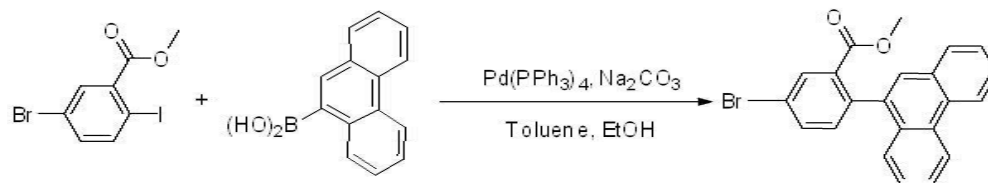
[0101] 상기 유기 전계 발광 소자의 제조는 하기와 같이 이루어질 수 있다: 유기 EL용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO(indium-tin-oxide) 박막(면저항 12 Ω /square)을 아세톤, 메탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 20 분간 아이소프로필 알코올에 보관한 후 사용한다. 진공 증착 장비의 기판 폴더에 상기 ITO 기재를 설치하고, 진공 증착 장비내의 셀에 2-TNATA(4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기재 상에 약 30 nm 두께의 정공 주입층을 증착한다. 그 후에 비슷한 조건에서 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 증발시켜 20 nm 두께의 정공 수송층을 증착한다. 상기 진공 증착 장비 내에 본원에 따른 유기 발광 화합물을 1.0 A/sec 속도로 증발시켜 상기 정공 전달층 위에 약 30 nm 두께의 발광층을 증착한다. 그런 다음, 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 약 30 nm와 약 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착한다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 증착하여 유기 전계 발광 소자를 제조한다.

[0102] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0103] [실시예]

[0104] 실시예 1 : 13, 13, 13', 13'-테트라메틸-13H, 13'H-11, 11'-바이인덴노[1, 2-1]페난스렌의 합성

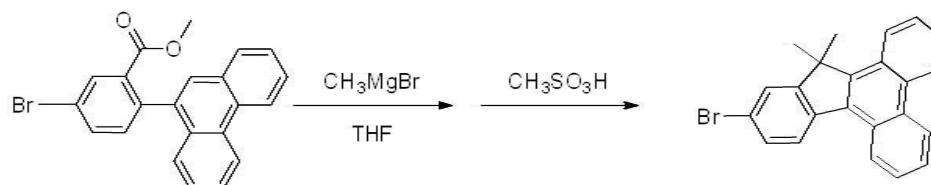
[0105] 1-(1): 메틸 5-브로모-2-(페난스렌-9-yl)벤조에이트의 합성



[0106]

[0107] 9-페난스렌아세닐보로닉엑시트 1.57 g (1.1 eq, 7.07 mmol), 메틸-5-브로모-2-아이오도벤조에이트 2.19 g (1 eq, 6.43 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 297 mg (0.04 eq, 0.09 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 40 ml를 상기 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 10 ml 와 2.0 M 탄산나트륨 수용액 10 ml (3 eq, 10.27 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸아세트산으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 메틸 5-브로모-2-(페난스렌-9-yl)벤조에이트 1.85 g(수율=71%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 8.74(m, 2H), 8.21(s, 1H), 7.86(dd, 1H), 7.76(dd, 1H), 7.63(m, 3H), 7.55(s, 1H), 7.48(m, 2H), 7.34(d, 1H), 3.36(s, 3H). APCI-MS (m/z) : 360[M-31])

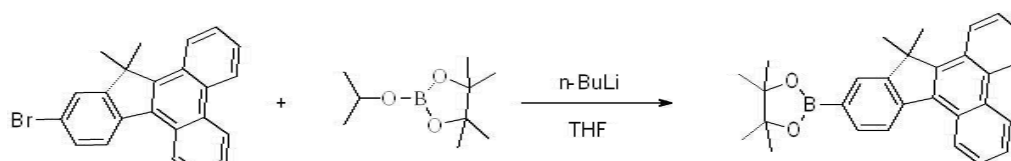
[0109] 1-(2) : 11-브로모-13, 13-디메틸-13H-인덴노[1,2-1]페난스렌의 합성



[0111]

[0113] 상기 1-(1) 단계에서 얻은 메틸 5-브로모-2-(페난스렌-9-yl)벤조에이트 1.85 g(1 eq, 4.52 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스를 채웠다. 테트라하이드로퓨란(THF) 25 ml를 넣은 뒤 3.0 M 메틸 마그네슘 브로마이드 수용액 4.1 ml(2.5 eq, 11.3 mmol)을 천천히 적가하였다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸아세트산으로 유기층을 추출하였다. 그 다음 용매를 건조시킨 후 반응물을 플라스크에 넣고 메탄설폰산 0.5 ml를 넣어준 후 30 °C에서 교반시켰다. 반응 종료 후 에틸 아세트산으로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 11-브로모-13, 13-디메틸-13H-인덴노[1,2-1]페난스렌 1.03 g(수율=71%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 8.84(m, 3H), 8.31(m, 2H), 7.74(m, 5H), 7.59(dd, 1H), 1.79(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 372[M⁺])

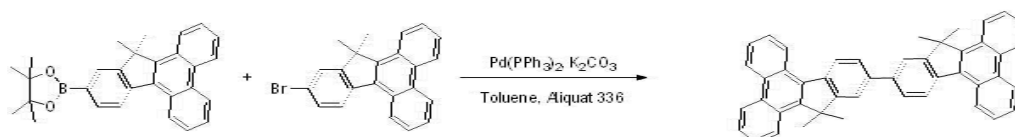
[0115] 1-(3) : 2-(13, 13-디메틸-13H-인덴노[1,2-1]페난스렌-11-yl)-4, 4, 5, 5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란의 합성



[0116]

[0117] 상기 1-(2)단계에서 얻은 11-브로모-13, 13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌 2.0 g(1 eq, 5.36 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 110 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 -78 °C에서 1.6 M n-BuLi 수용액 5.03 ml(1.5 eq)를 천천히 적가하고 30분동안 교반시켰다. 그 후 2-이소프로폭시-4, 4, 5, 5-테트라메틸-1, 3, 2-디옥사보로란 1.64 ml (1.5 eq, 8.04 mmol)을 재빨리 넣어준 뒤 30분간 더 교반시켰다. 그 후 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 무수황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 2-(13, 13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌-11-yl)-4, 4, 5, 5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 1.15 g (수율=51%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 8.97 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.87 - 8.80 (m, 2H), 8.44 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.41 - 8.35 (m, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.95 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.82 - 7.75 (m, 1H), 7.74 - 7.64 (m, 3H), 1.85 - 1.80 (m, 6H), 1.40 (d, J = 9.5 Hz, 12H). APCI-MS (m/z) : 419[M⁺])

[0119] 1-(4) : 13, 13, 13', 13'-테트라메틸-13H,13'H-11, 11'-바이인데노[1,2-1]페난스렌의 합성

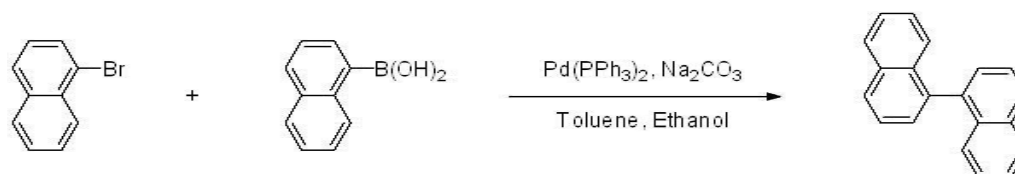


[0120]

[0121] 상기 1-(3) 단계에서 얻은 2-(13, 13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌-11-yl)-4, 4, 5, 5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 0.63 g(1.1eq, 1.47 mmol), 상기 1-(2) 단계에서 얻은 11-브로모-13, 13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌 0.5 g(1.0 eq, 1.34 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.06h (0.04 eq, 0.05 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 14 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 7 ml(10 eq, 13.39 mmol) 및 aliquat 336 0.06 ml(0.1 eq, 0.13 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세트산으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 얻은 화합물 13, 13, 13', 13'-테트라메틸-13H,13'H-11, 11'-바이인데노[1,2-1]페난스렌 0.4 g (수율=51%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 9.01 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.88 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.56 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.46 - 8.35 (m, 1H), 7.96 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.87 (dd, J = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 7.85 - 7.78 (m, 1H), 7.78 - 7.66 (m, 3H), 1.92 (s, 6H). APCI-MS (m/z): 585 [M⁺])

[0123] 실시예 2 : 4,4'-비스(13, 13-디메틸-13H-인데노[1, 2-1]페난스렌-11-yl)-1, 1'-바이나프탈렌의 합성

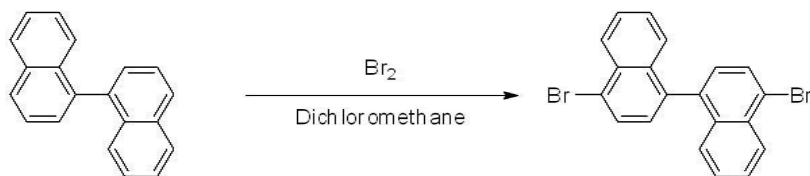
[0124] 2-(1) : 1, 1'-바이나프탈렌의 합성



[0125]

[0126] 1-브로모나프탈렌 1 g(1.0 eq, 4.83 mmol), 나프탈렌-1-yl 보론 산 1.0 g(1.2 eq, 5.80 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.13 g(0.04 eq, 0.19 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 48 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 24 ml 와 2 M 탄산나트륨 수용액 24 ml(10 eq, 48.3 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세트산으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시켜 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 1, 1'-바이나프탈렌 1.11 g(수율 90%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 7.94 (dd, J = 8.1, 3.6 Hz, 4H), 7.65-7.55 (m, 2H), 7.54-7.41 (m, 4H), 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.31-7.18 (m, 2H) . APCI-MS (m/z) : 253[M⁺])

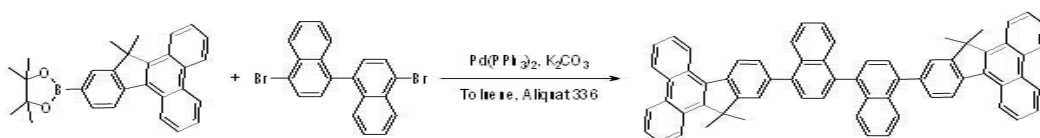
[0128] 2-(2) : 4, 4'-디브로모-1,1'-바이나프탈렌의 합성



[0129]

[0130] 상기 2-(1) 단계에서 얻은 1, 1'-바이나프탈렌 1g(1.0 eq, 3.93 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스를 채웠다. 디클로로메탄 16 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 후 0 °C로 유지하였다. 그 후에 디클로로메탄 16 ml에 녹인 브로민 (2.1 eq, 8.25 mmol)을 첨가한 후 24시간 동안 교반시켰다. 싸이오황산나트륨 용액을 넣어 반응을 종료시킨 후 디클로로메탄으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 4, 4'-디브로모-1,1'-바이나프탈렌 1.54 g(수율=95%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 8.92 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 8.76 - 8.67 (m, 1H), 8.46 (dd, J = 64.7, 41.8 Hz, 3H), 8.28 (t, J = 9.1 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.94 (tt, J = 12.3, 6.1 Hz, 1H), 7.76 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 7.56 (dt, J = 8.4, 2.9 Hz, 1H), 7.47 - 7.33 (m, 2H). APCI-MS (m/z) : 253[M⁺])

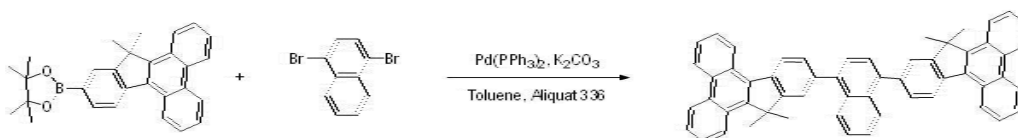
[0132] 2-(3) : 4,4' -비스(13, 13-디메틸-13H-인데노[1, 2-1]페난스렌-11-yl)-1, 1' -바이나프탈렌의 합성



[0133]

[0134] 상기 1-(3)에서 얻은 2-(13, 13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌-11-yl)-4, 4, 5, 5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 1.5 g(2.1 eq, 3.56 mmol), 상기 2-(2)에서 얻은 4, 4'-디브로모-1,1'-바이나프탈렌 0.7 g(1.0 eq, 1.69 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.16 g(0.08 eq, 0.13 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 17 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 9 ml(10 eq, 16.9 mmol)와 aliquat 336 0.08 ml(0.1 eq, 0.17 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 얻은 화합물 4,4' -비스(13, 13-디메틸-13H-인데노[1, 2-1]페난스렌-11-yl)-1, 1' -바이나프탈렌 1.05 g(수율=73.6%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 9.07 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.90 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.47 - 8.35 (m, 1H), 8.23 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.86 - 7.62 (m, 6H), 7.51 (ddd, J = 21.2, 11.2, 7.9 Hz, 1H), 7.43 - 7.34 (m, 1H), 3.49 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 1.90 (d, J = 15.4 Hz, 6H). APCI-MS (m/z) : 838 [M⁺])

[0136] 실시예 3 : 1, 4-비스(13,13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌-11-yl)나프탈렌의 합성



[0137]

[0138] 상기 1-(3)에서 얻은 2-(13, 13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌-11-yl)-4, 4, 5, 5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 0.27 g(2.1 eq, 0.64 mmol), 1,4-디브로모나프탈렌 0.09 g(1.0 eq, 0.31 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.03 g(0.08 eq, 0.02 mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 8 ml를 상기 반응용기에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 2.0 M 탄산칼륨 수용액 3 ml(20 eq, 6.12 mmol)와 aliquat 336 0.03 ml(0.2 eq, 0.06 mmol)를 첨가하고 90 °C에서 3시간동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 얻은 화합물 1, 4-비스(13,13-디메틸-13H-인데노[1,2-1]페난스렌-11-yl)나프탈렌 0.14 g(수율=64.5%)을 수득하였다. (¹H-NMR : 9.03 (dd, J = 17.5, 8.3 Hz, 1H), 8.88 (t, J = 7.8 Hz, 2H),

8.58 (dd, J = 20.4, 8.0 Hz, 1H), 8.46 - 8.33 (m, 1H), 8.20 (dd, J = 6.6, 3.3 Hz, 1H), 7.92 - 7.65 (m, 7H), 7.53 (dd, J = 6.7, 3.2 Hz, 1H), 2.06 - 1.71 (m, 6H). APCI-MS (m/z): 711 [M+])

[0140] 실험예 1: 유기 전계 발광 특성 측정

[0141] OLED 제조를 위해 ITO(Indium tin oxide) 박막이 코팅된 유리 기제가 사용되었으며, 유리 기제의 시트 저항은 12 Ω/square 이고 두께는 180 nm이었다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메틸 알콜, 및 증류수의 순서대로 초음파 세척한 후, 이소프로필 알코올에서 20 분 동안 방치하고 N_2 가스 층을 이용하여 건조하였다. 상기 기제를 Ar 분위기에서 O_2 플라즈마로 처리하였다. 진공 증착 장비의 기판 폴더에 상기 ITO-코팅된 유리를 장착하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA(4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트라이페닐아민)를 넣었다. 챔버 내의 진공도가 5.0×10^{-7} Torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 유기층을 증발시켜 ITO 기제 상에 30 nm 두께의 정공 주입층을 증착하였다. 그런 다음, 동일한 조건 하에서 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐)를 증발시켜 20 nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 또한, 상기 진공 증착 장비 내에 상기 실시예에서와 같이 합성된 유기 발광 화합물(1-3)을 1.0 $\text{\AA}/\text{sec}$ 속도로 증발시켜 상기 정공 수송층 상에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이 후에 비슷한 조건에서 Bphen(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)과 Liq(리튬 퀴놀레이트)를 순차적으로 증발시켜 각각 30 nm 와 2 nm 두께의 전자 수송층과 전자 주입층을 증착하였다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공(5.0×10^{-7} Torr) 하에서 증착되었다. 그런 다음, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 100nm 두께로 증착하여 OLED를 제조하였다. 본 실험예에 따른 OLED는 다음과 같은 순서로 제조하였다: ITO(180 nm)/4,4',4''-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트라이페닐아민(2-TNATA, HIL)(30 nm)/4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐(NPB, HTL)(20 nm)/유기 발광 화합물(1-3)(30 nm, EML)/4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/리튬 퀴놀레이트(Liq)(2 nm)/Al(100 nm). 상기 OLED의 발광특성 및 전계발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하고 그 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

[0142] 화합물 1내지 3의 유기 전계 발광 특성

	Material	Von ^a [V]	LE ^{b/c} [cd/A]	PE ^{b/c} [lm/W]	EQE ^{b/c} [%]	EL ^d [nm]	CIE(x,y) ^d
실시예 1	1	3.98	2.45/1.72	2.12/0.58	1.38/1.03	448	(0.15, 0.23)
실시예 2	2	5.28	1.47/1.27	0.93/0.43	1.15/0.97	441	(0.16, 0.16)
실시예 3	3	4.10	2.36/1.93	1.99/0.66	1.72/1.45	463	(0.15, 0.17)

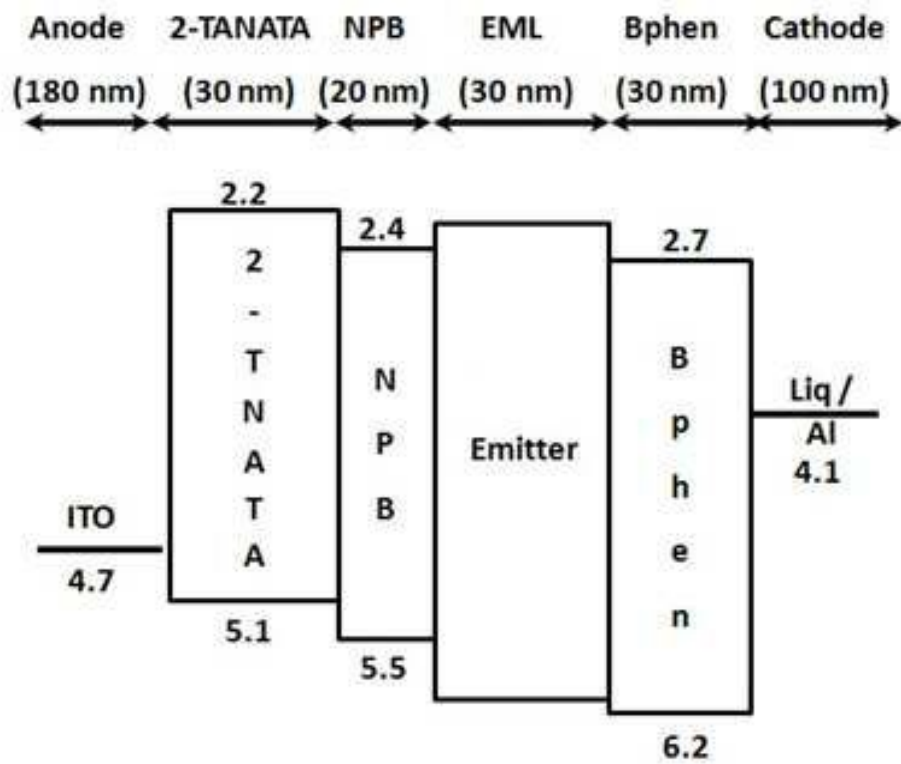
[0143] a. At 1 cd/m^2 . b. Maximum value. c. At 20 mA/cm^2 . d. At 8 V.

[0144] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0145] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



专利名称(译)	有机发光化合物，其制备方法和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190013149A	公开(公告)日	2019-02-11
申请号	KR1020170097289	申请日	2017-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	윤승수 강지수 김창민 조석원 박소영 황남희 김영관 이송은		
发明人	윤승수 강지수 김창민 조석원 박소영 황남희 김영관 이송은		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0055 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1092		
代理人(译)	Hanseonhui		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供由下式 (1) 表示的有机发光化合物。 [公式1] JPEGpat00098.jpg90115 在化学式1中 R 1是可以被取代的5元不饱和或芳香族环，可以被取代的6元不饱和或芳香族环，可以被取代的5元不饱和或芳香族杂环以及可以被取代的6元不饱和或芳香族杂环选自由环组成的组的至少一个环，或选自该组的至少两个环为稠合多环， R 2和R 3各自独立地是可被取代的直链或支链C 1 -C 20烷基，取代的C 6 -C 20芳基，或当R 2和R 3与5元不饱和或芳香族环键合时，为了形成一个或多个选自可被取代的6元不饱和或芳香族环，可被取代的5元不饱和或芳香族杂环和可被取代的6元不饱和或芳香族杂环的组的环；，杂环包括选自N，O和S的一个或多个，该取代可以被C 1 -C 6烷基或C 6 -C 20芳基取代，但不限于此。

