



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0076032
(43) 공개일자 2013년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07D 403/04</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0144433 (22) 출원일자 2011년12월28일 심사청구일자 2011년12월28일	(71) 출원인 주식회사 두산 서울특별시 중구 장충단로 275 (을지로6가) (72) 발명자 최태진 경기도 화성시 반송동 롯데대동 305동 1705호 연규만 경기도 수원시 영통구 영통2동 영통e편한세상 10 2동 1404호 (74) 대리인 특허법인한벗
---	---

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

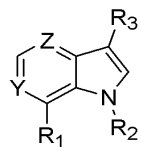
본 발명은 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능 등이 우수한 신규의 유기발광 화합물 및 이를 하나 이상의 유기물 층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

Y 및 Z는 각각 독립적으로 N 또는 CH이고;

R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR₄R₅, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며, 여기서 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

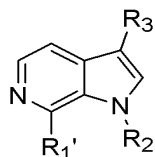
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

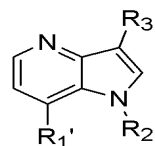
<화학식 2>



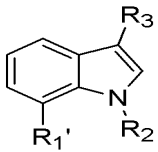
<화학식 3>



<화학식 4>



<화학식 5>



상기 식에서,

R_1' 는 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR_5 이고;

R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서, R_1 및 R_3 는 각각 독립적으로 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR_5 이고, R_2 는 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

(i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,

상기 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화합물은 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능 등이 우수한 신규의 유기발광 화합물 및 이를 하나 이상의 유기물층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent device) (이하, 유기 EL 소자라 함)는 통상 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 EL 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 발광층(EML), 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 등을 포함할 수 있다.

[0003] 이러한 유기 EL 소자의 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0004] 유기 EL 소자의 발광층 형성재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료로 구분될 수 있다. 그밖에, 보다 나은 천연색을 구현하기 위한 발광재료로 노란색 및 주황색 발광재료도 사용된다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통해 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도펀트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 주로 구성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작고 발광 효율이 우수한 도펀트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도펀트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도펀트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도펀트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

- [0005] 일반적으로 인광 호스트 재료로는 CBP(4,4-dicarbazolybiphenyl) 등의 카바졸계 화합물 등이 사용되며, 인광 도펀트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물이 널리 사용되고 있다.
- [0006] 그러나 현재 사용되는 인광 호스트 재료인 CBP의 경우 유리전이온도(Tg)가 110℃ 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 EL 소자의 수명이 150시간 정도로 매우 짧은 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) JP 2011-509247

발명의 내용

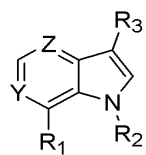
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 발광효율, 구동전압, 열적 안정성, 수명 등의 특성을 향상시킬 수 있는 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0010]

- [0011] 상기 식에서,

- [0012] Y 및 Z는 각각 독립적으로 N 또는 CH이고;

- [0013] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR₄R₅, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이며, 여기서 R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.

- [0014] 본 발명은 또한 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

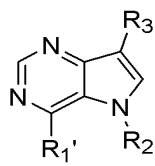
발명의 효과

- [0015] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 우수한 발광능, 전자 수송능 및 정공 수송능을 가지고 있어, 이를 포함하는 유기 EL 소자는 발광성능, 구동전압, 수명 등의 특성이 크게 향상될 수 있어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 유기발광 화합물은 피롤로피리미딘계의 모핵에 다양한 치환체, 특히 N-함유 헤테로환, 방향족 고리 등을 연결함으로써 충분히 높은 삼중항 에너지 레벨을 달성하여 인광특성을 개선함과 동시에 전자(electron) 및 /또는 정공(hole) 수송 능력, 발광효율, 구동전압, 수명 특성 등에서 개선된 효능을 달성할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 화합물은 화학식 1로 표시된 구조를 가진다.
- [0018] 화학식 1에서, Y 및 Z는 각각 독립적으로 N 또는 CH이다. 예를 들어, Y가 N이고 Z가 CH이거나 Y가 CH이고 Z가 N일 수 있다. Y 및 Z 모두 CH일 수도 있다.
- [0019] R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, -NR₄R₅, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다. 여기서, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나; 또는 인접하는 기와 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기이다.
- [0020] 바람직하게는, 삼중항 에너지 레벨을 고려했을 때 R₁ 및 R₃은 각각 독립적으로 C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 -NR₄R₅이고, R₂는 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기일 수 있다. 이들 작용기는 인접한 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수도 있다.
- [0021] R₁ 이 C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR₄R₅인 경우가 더욱 바람직하고, NR₄R₅인 경우가 특히 바람직하다.
- [0022] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 C₁~C₁₀의 알킬기, C₂~C₁₀의 알케닐기, C₂~C₁₀의 알키닐기, 아미노기, C₆~C₈의 아릴기, 핵원자수 5 내지 8의 헤테로아릴기, C₃~C₁₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 10의 헤테로시클로알킬기, 또는 이들이 서로 결합하여 형성된 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 추가적으로 치환될 수 있다.
- [0023] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 화합물 중의 하나로 구체화될 수 있다.

화학식 2



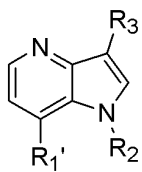
[0024]

화학식 3



[0025]

화학식 4



[0026]

화학식 5



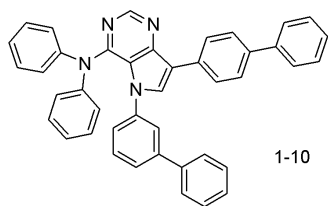
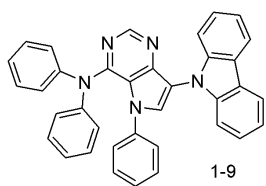
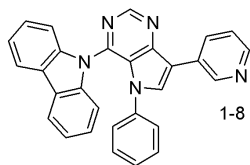
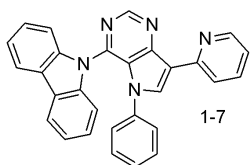
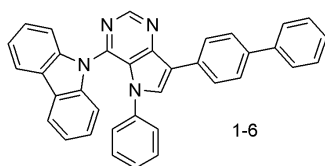
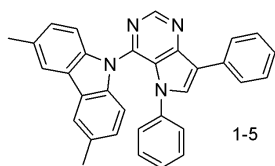
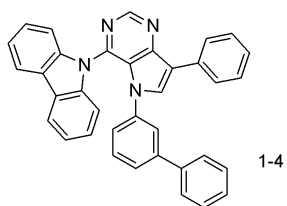
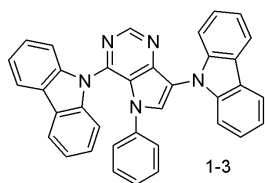
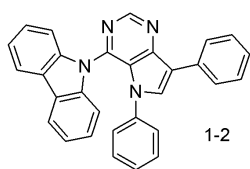
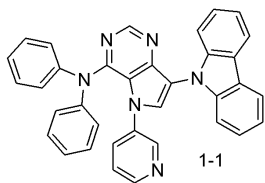
[0027]

[0028] 상기 식에서,

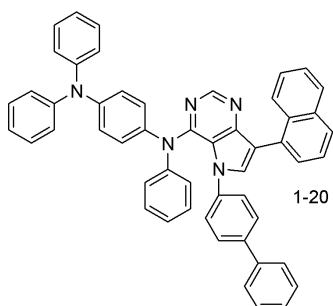
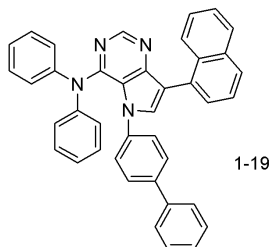
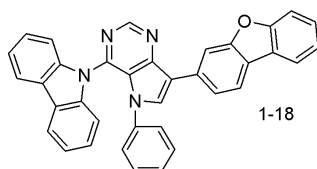
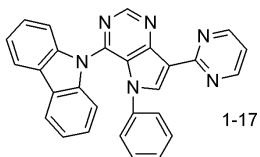
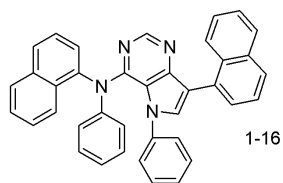
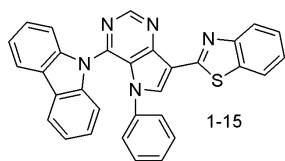
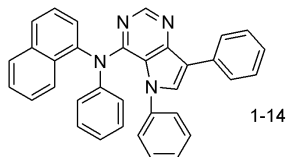
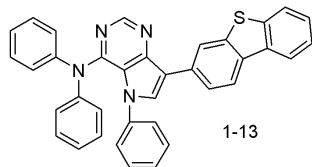
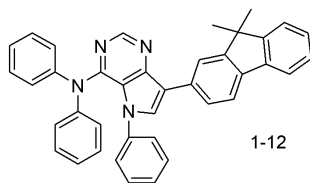
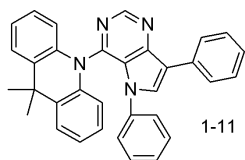
[0029] R₁'는 C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 또는 NR₄R₅이고;

[0030] R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 앞서 정의한 바와 같다.

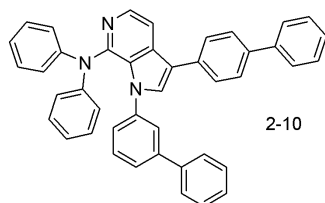
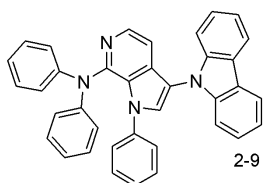
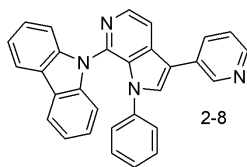
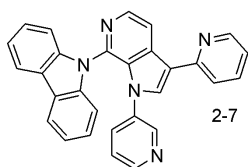
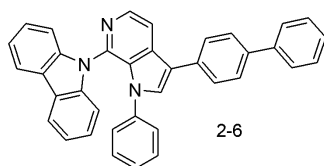
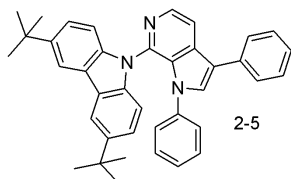
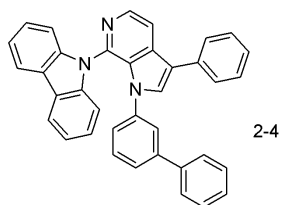
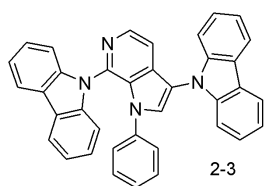
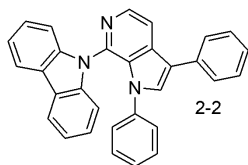
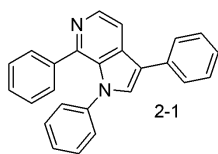
[0031] 하기 화합물들은 본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1의 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.



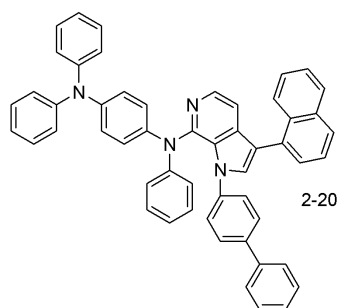
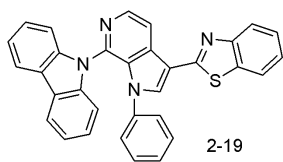
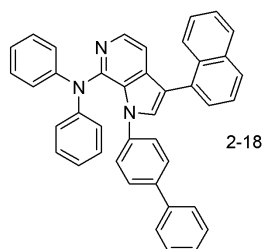
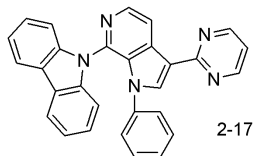
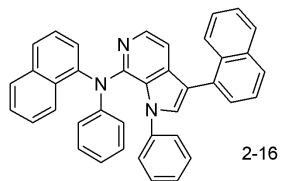
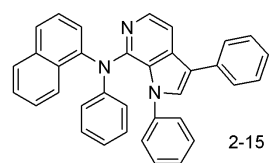
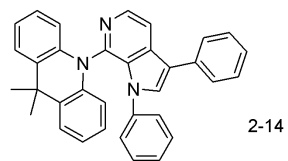
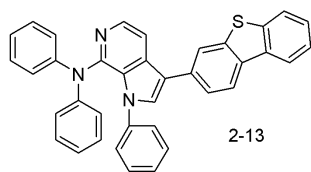
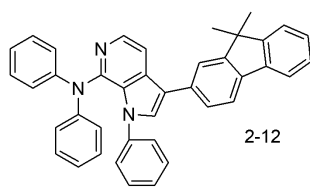
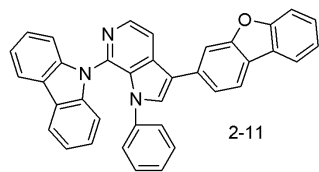
[0032]



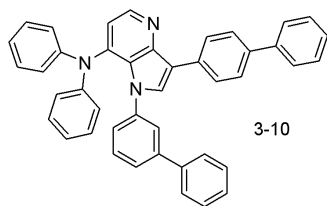
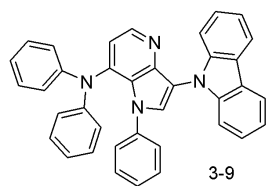
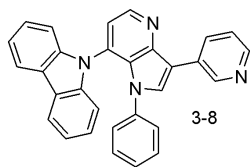
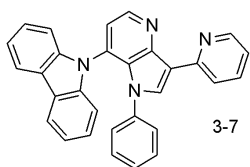
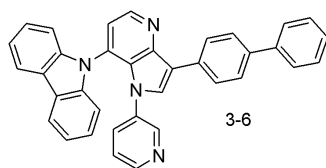
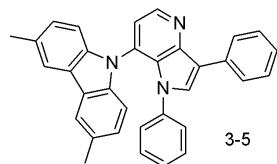
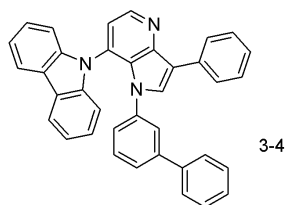
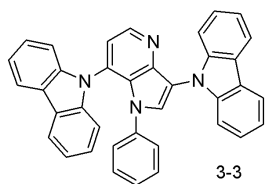
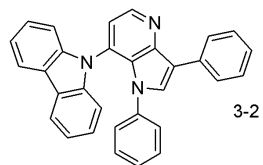
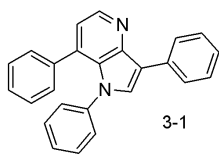
[0033]



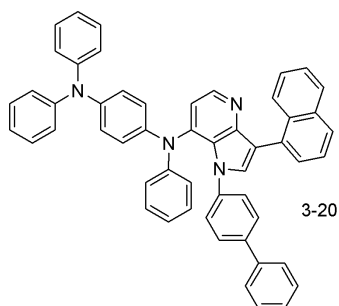
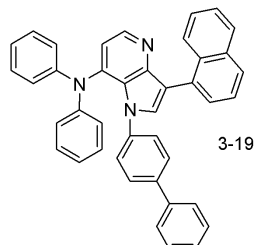
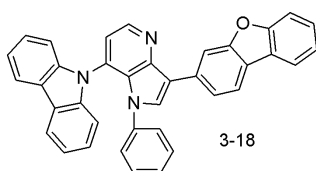
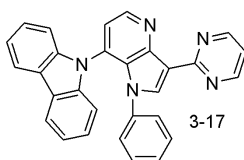
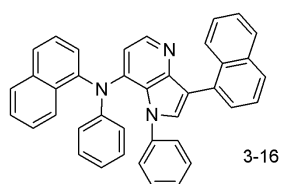
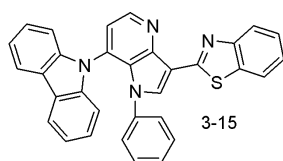
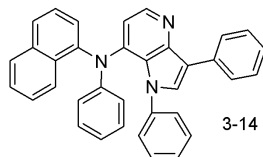
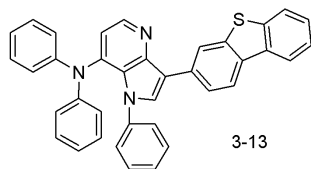
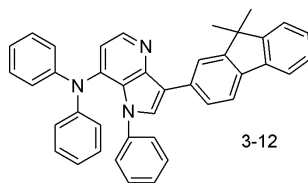
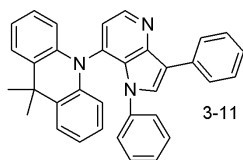
[0034]



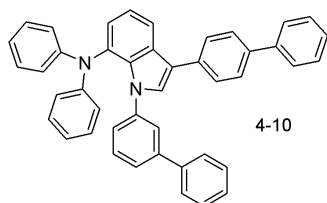
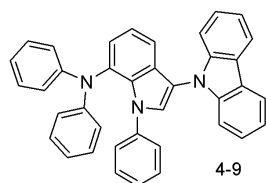
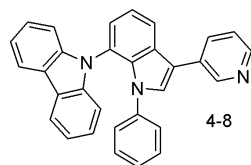
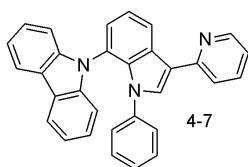
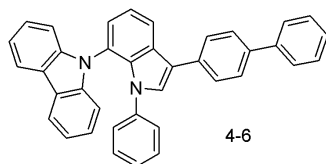
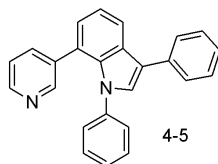
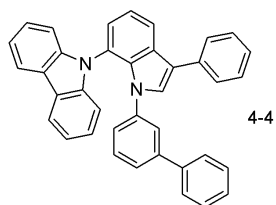
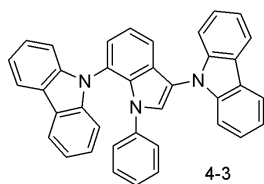
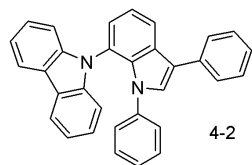
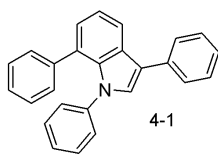
[0035]



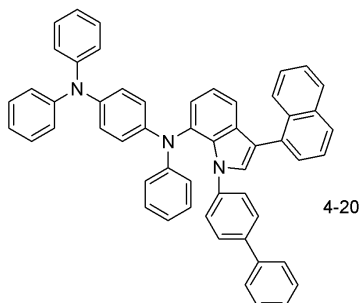
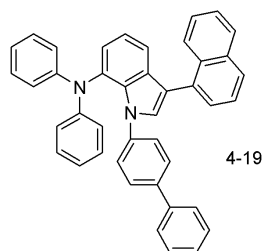
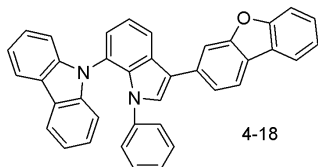
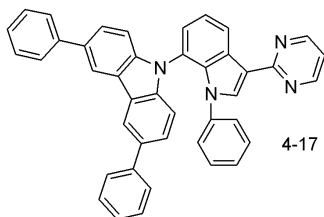
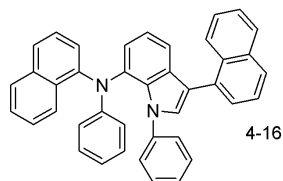
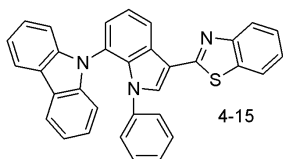
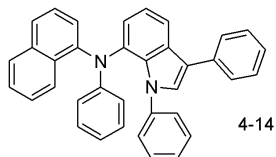
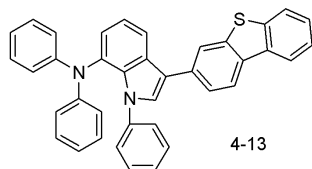
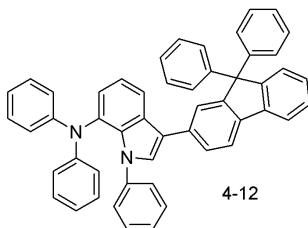
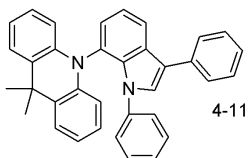
[0036]



[0037]



[0038]



[0039]

[0040]

본 발명은 또한 (i) 양극(anode); (ii) 음극(cathode); 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다.

[0041]

바람직하게는, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 발광층, 정공수송층 및/또는 전자수송층일 수 있다.

[0042]

본 발명의 유기 EL 소자 구조는 전극간에 유기물층을 1층 또는 2층 이상 적층한 구조이며, 예를 들면 (i) 양극, 발광층, 음극, (ii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극, (iii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 음극 등의 구조를 들 수 있다.

[0043]

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

[0044]

본 발명에 따른 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 진공증착법이

나 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.

[0045] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0046] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

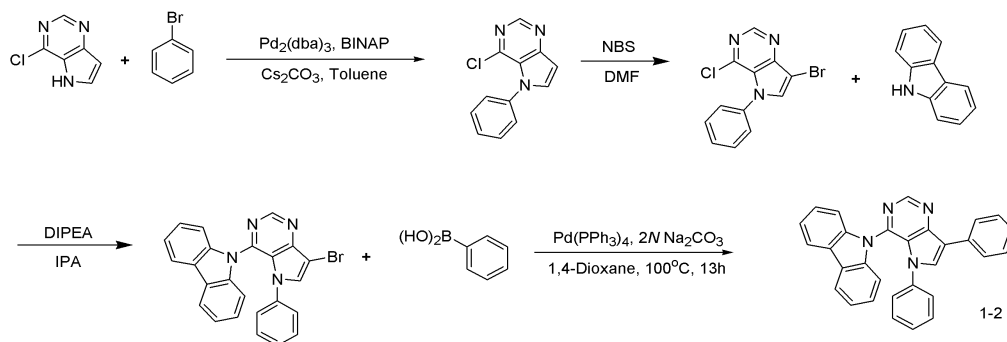
[0047] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0048] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0049] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0050] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0051] [합성예 1] 화합물1-2(9-(5,7-diphenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidin-4-yl)-9H-carbazole)의 합성



[0052]

[0053] <단계 1> 4-chloro-5-phenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidine 합성

[0054] 4-chloro-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidine (10g, 65.11mmol)과 bromobenzene (8.2 ml, 78.13mmol)을 톨루엔 600 ml에 녹인 다음 Pd₂(dba)₃ (3.0g, 3.25mmol)을 질소하에 투입하였다. 이후, BINAP (2.0g, 3.25mmol)을 넣고 Cs₂CO₃ (42.4g, 130.22mmol)을 투입한 다음, 반응 혼합물을 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0055] TLC를 이용하여 반응이 종결된 것을 확인한 후 반응액을 상온으로 식혔다. 이후, 증류수를 투입하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(10.4g, 수율 70%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 229.041

[0056] <단계 2> 7-bromo-4-chloro-5-phenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidine 합성

[0057] 상기 <단계 1>에서 얻은 4-chloro-5-phenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidine (10g, 43.54mmol)를 DMF 100 ml에 녹인 다음 N-bromosuccinimide (11.6g, 65.3mmol)을 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하였다.

[0058] 반응이 종결된 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 다이에틸에스테르로 결정화하여 정제하여 표제 화합물(12.0g, 수율 90%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 306.951

[0059] <단계 3> 9-(7-bromo-5-phenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidin-4-yl)-9H-carbazole 합성

[0060] 상기 <단계 2>에서 얻은 7-bromo-4-chloro-5-phenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidine (10g, 32.41mmol)에 아이소프로필알코올 100 ml를 넣고, carbazole (8.1g, 48.44mmol), DIPEA (11.3 ml, 64.82mmol)를 넣은 다음 밤새 환류시켰다.

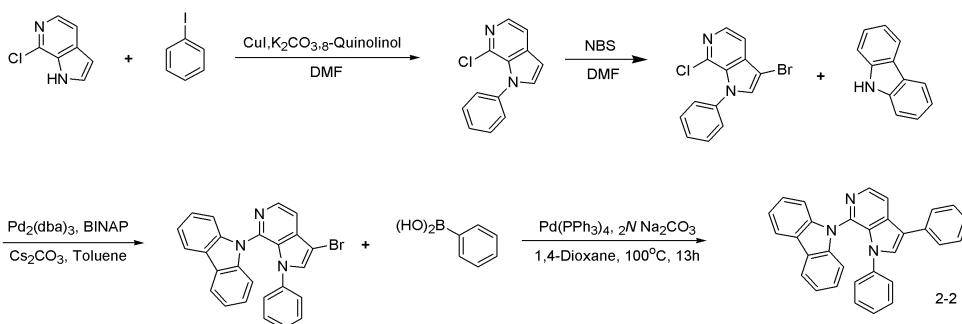
[0061] 반응 종결 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(9.9g, 수율 70%)를 얻었다. HRMS [M]⁺: 438.048

[0062] <단계 4> 9-(5,7-diphenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidin-4-yl)-9H-carbazole 합성

[0063] 상기 <단계 3>에서 얻은 9-(7-bromo-5-phenyl-5H-pyrrolo[3,2-d]pyrimidin-4-yl)-9H-carbazole (9.0g, 20.48mmol), phenylboronic acid (3.7g, 30.34mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.18g, 1.02mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na₂CO₃ 포화 수용액 61.4 ml와 1,4-dioxane 200 ml를 넣어 녹인 후 13시간 동안 가열 교반하였다.

[0064] 반응 종결 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 원하는 최종 화합물(7.1g, 수율 80%)를 얻었다. HRMS [M]⁺: 436.169

[0065] [합성예 2] 화합물 2-2(9-(1,3-diphenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridin-7-yl)-9H-carbazole)의 합성



[0066]

[0067] <단계 1> 7-chloro-1-phenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine 합성

[0068] 7-chloro-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine (10g, 65.53mmol), iodobenzene (8.8 ml, 78.63mmol), CuI (2.5g, 13.12mmol), K₂CO₃ (18.1g, 130.96mmol), 8-quinolinol (2.4g, 16.5mmol)을 DMF 300 ml에 질소하에 투입하고, 135°C에서 48시간 동안 교반하였다.

[0069] TLC를 이용하여 반응이 종결된 것을 확인한 후 반응액을 상온으로 식혔다. 이후, 증류수를 투입하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(12.7g, 수율 85%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 228.045

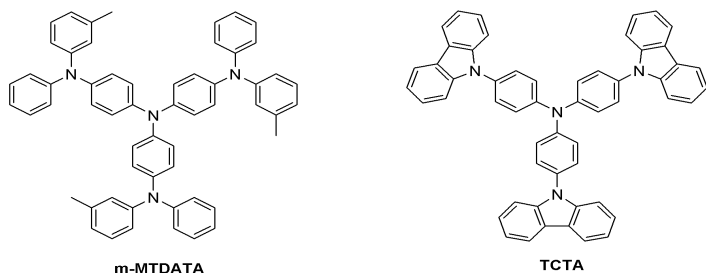
[0070] <단계 2> 3-bromo-7-chloro-1-phenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine 합성

[0071] 상기 <단계 1>에서 얻은 7-chloro-1-phenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine (10g, 43.72mmol)를 DMF 100 ml에 녹인 다음 N-bromosuccinimide (11.6g, 65.3mmol)을 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하였다.

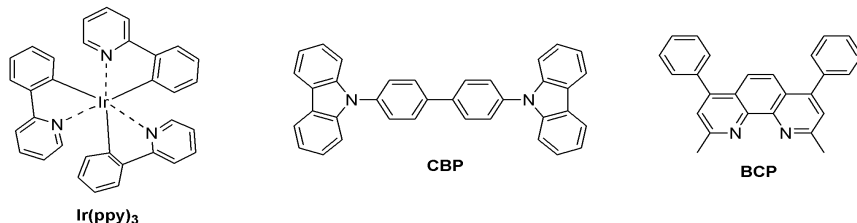
[0072] 반응이 종결된 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na₂SO₄로 건조하고 감압하에 증류한 다음 다이에틸에스터로 결정화하여 정제하여 표제 화합물(12.1g, 수율 90%)을 얻었다. HRMS [M]⁺: 305.956

- [0073] <단계 3> 9-(3-bromo-1-phenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridin-7-yl)-9H-carbazole 합성
- [0074] 상기 <단계 2>에서 얻은 3-bromo-7-chloro-1-phenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine (10g, 32.51mmol)와 carbazole (6.5g, 39.01mmol)을 톨루엔 600 ml에 녹인 다음 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.5g, 1.62mmol)을 질소하에 투입하였다. 이후, BINAP (1.0g, 1.62mmol)을 넣고 Cs_2CO_3 (21.2g, 65.06mmol)을 투입한 다음, 반응 혼합물을 12시간 동안 환류 교반하였다.
- [0075] 반응 종결 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na_2SO_4 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물(10g, 수율 70%)을 얻었다. HRMS $[\text{M}]^+$: 437.053
- [0076] <단계 4> 9-(1,3-diphenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridin-7-yl)-9H-carbazole 합성
- [0077] 상기 <단계 3>에서 얻은 9-(3-bromo-1-phenyl-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridin-7-yl)-9H-carbazole (9.0g, 20.53mmol), phenylboronic acid (3.7g, 30.34mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.18g, 1.02mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na_2CO_3 포화 수용액 61.4 ml와 1,4-dioxane 200 ml를 넣어 녹인 후 13시간 동안 가열교반하였다.
- [0078] 반응 종결 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 Na_2SO_4 로 건조하고 감압하에 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 원하는 최종 화합물(7.1g, 수율 80%)을 얻었다. HRMS $[\text{M}]^+$: 435.174
- [0079] **[합성에 3] 화합물 3-2(9-(1,3-diphenyl-1H-pyrrolo[3,2-b]pyridin-7-yl)-9H-carbazole)의 합성**
- [0080] 7-chloro-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine 대신 7-chloro-1H-pyrrolo[3,2-b]pyridine를 사용하는 것을 제외하고는 합성에 2와 동일한 과정을 수행하여 화합물 3-2(수율 39%)를 합성하였다. HRMS $[\text{M}]^+$: 435.174
- [0081] **[합성에 4] 화합물 4-2(9-(1,3-diphenyl-1H-indol-7-yl)-9H-carbazole)의 합성**
- [0082] 7-chloro-1H-pyrrolo[2,3-c]pyridine 대신 7-chloro-1H-indole를 사용하는 것을 제외하고는 합성에 2와 동일한 과정을 수행하여 화합물 4-2(수율 35%)를 합성하였다. HRMS $[\text{M}]^+$: 434.178
- [0083] **[실시에 1 ~ 4] 녹색 유기 EL 소자의 제작**
- [0084] 앞서 합성한 화합물 1-2, 2-2, 3-2, 4-2를 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 수행한 후 아래의 과정에 따라 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.
- [0085] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.
- [0086] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/ 화합물 1-2, 2-2, 3-2, 4-2(각각) + 10 % $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (300nm)/BCP (10 nm)/ Alq_3 (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0087] m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.



[0088]



[0089]

[0090] **[비교예 1] 녹색 유기 EL 소자의 제작**

[0091] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 1-2 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0092] **[평가예 1]**

[0093] 실시예 1-4 및 비교예 1에서 제작한 각각의 녹색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0094]

샘플	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 1	1-2	6.78	515	42.4
실시예 2	2-2	6.81	518	41.1
실시예 3	3-2	6.79	517	40.8
실시예 4	4-2	6.85	515	41.0
비교예 1	CBP	6.93	516	38.2

[0095] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 녹색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예 1~4) 종래 CBP를 사용한 녹색 유기 EL 소자(비교예 1)와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0096] **[실시예 5~8] 청색 유기 EL 소자의 제조**

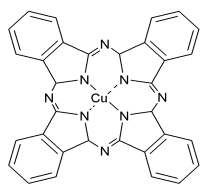
[0097] 앞서 합성한 화합물 1-2, 2-2, 3-2, 4-2를 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 수행한 후 아래의 과정에 따라 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0098] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

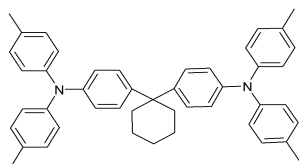
[0099] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 CuPc (10 nm)/ TPAC (30 nm)/ 화합물 1-2, 2-2, 3-2, 4-2(각각) + 7 %

Flrpic (30nm)/ Alq₃ (30 nm)/ LiF (0.2 nm)/Al (150 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

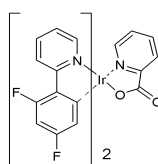
[0100] CuPc, TPAC, Flrpic의 구조는 하기와 같다.



CuPc



TPAC



Flrpic

[0101]

[0102] **[비교예 2] 유기 EL 소자의 제작**

[0103] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 1-2 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 과정으로 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[0104] **[평가예 2]**

[0105] 실시예 5~8 및 비교예 2에서 제작한 각각의 청색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0106]

샘플	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 5	1-2	7.33	471	5.99
실시예 6	2-2	7.13	472	5.85
실시예 7	3-2	7.12	471	6.90
실시예 8	4-2	7.55	474	6.34
비교예 2	CBP	7.80	474	5.80

[0107] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 청색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예 5~8) 종래 CBP를 사용한 청색 유기 EL 소자(비교예 2)와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

专利名称(译)	标题：有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020130076032A	公开(公告)日	2013-07-08
申请号	KR1020110144433	申请日	2011-12-28
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	CHOI TAE JIN 최태진 YOUN KYU MAN 연규만		
发明人	최태진 연규만		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/04 H01L51/50		
CPC分类号	C07D403/04 H01L51/0072 H01L51/50 C07D471/04 C09K11/06 H01L51/0085 C07D487/04 H01L51/5016 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H05B33/10 H01L51/5012 C07D209/82 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/5056 H01L51/5072		
其他公开文献	KR101420097B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及辐射能力，具有优良空穴传输性的新型有机发光化合物，电子传输能力等，以及具有改善性能的有机电致发光器件，包括发光效率，驱动电压，寿命等。包含在至少一个有机层中。

