



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0003469
(43) 공개일자 2017년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 15/58 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 15/58 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0082261
(22) 출원일자 2016년06월30일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150092986 2015년06월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
(주)피엔에이치테크
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25,
706호(중동, 대우프론티어밸리1단지)
(72) 발명자
현서용
경기도 용인시 수지구 손곡로 54 201동 503호(동
천동, 수진마을아이파크효성화운트빌아파트)
정성욱
충청북도 청주시 서원구 산남로 23 101동 701호(
산남동, 산남계룡리슈빌아파트)
김동원
충청북도 청주시 흥덕구 월명로23번길 10-7 (봉명
동)
(74) 대리인
정은열

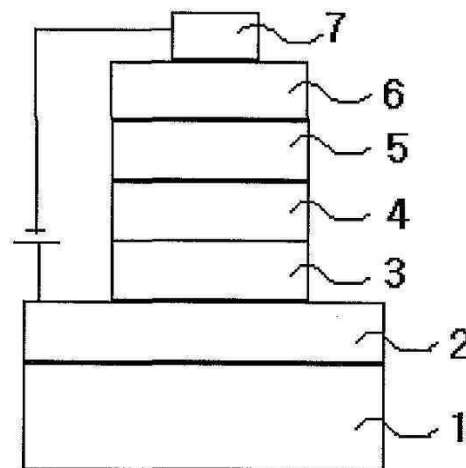
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 유기전계발광소자의 정공주입 또는 정공수송 재료로 채용되거나, 도핑 재료로 사용되는 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 deep LUMO 값을 갖는 특성을 가지므로, 이를 유기전계발광소자의 유기물층에 단독 또는 도핑 재료로 채용할 경우에 저전압 구동 및 고효율의 유기전계발광소자를 구현할 수 있어 다양한 디스플레이 소자에 유용하여 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 471/04 (2013.01)

C07D 493/04 (2013.01)

C07D 495/04 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

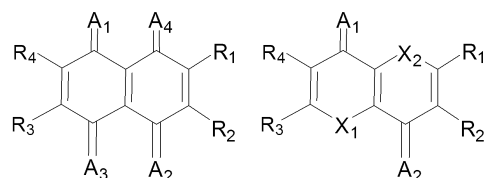
명세서

청구범위

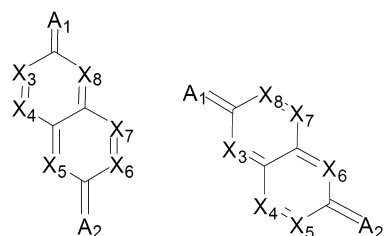
청구항 1

하기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 유기발광 화합물:

[화학식 I] [화학식 II]



[화학식 III] [화학식 IV]



상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]에서,

X_1 내지 X_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N, O, S, CR_5 , NR_6 , CR_7R_8 , SiR_9R_{10} , GeR_7R_8 , PR_9 및 BR_{10} 중에서 선택되고,

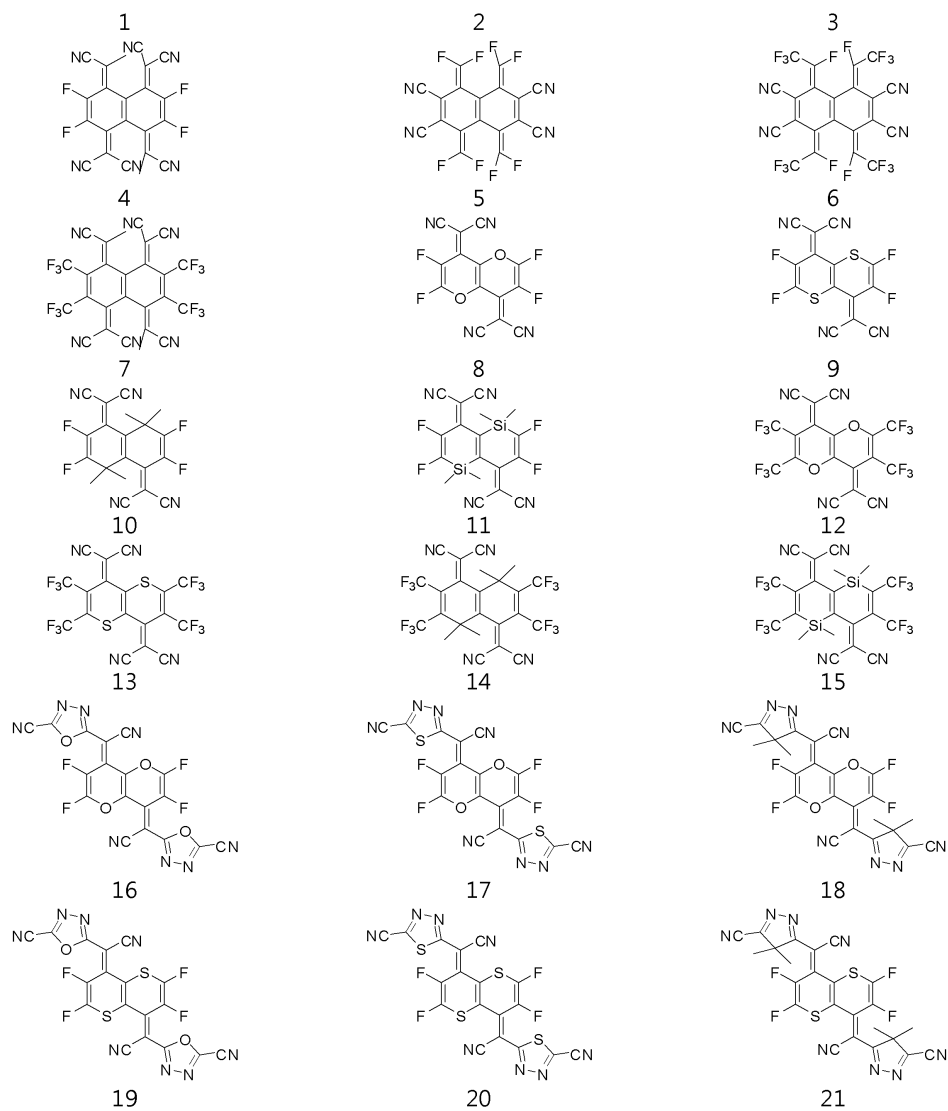
A_1 내지 A_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $CR_{11}R_{12}$ 이며,

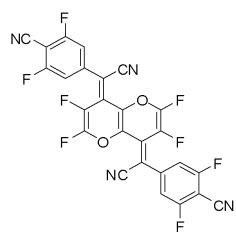
상기 R_1 내지 R_{12} 는 수소, 중수소, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 싸이올기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 아미드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 실릴기 중에서 선택된다.

청구항 2

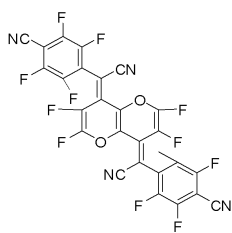
제1항에 있어서,

상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 하기 화합물 1 내지 192로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:

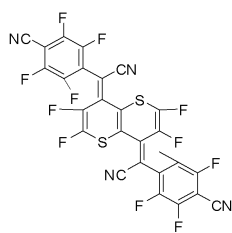




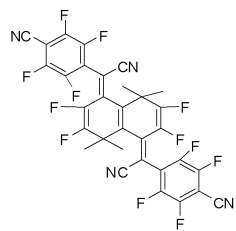
22



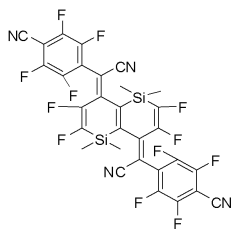
23



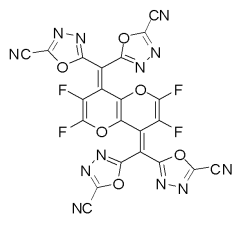
24



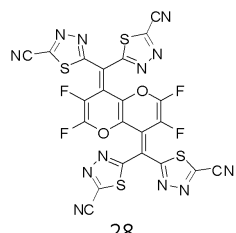
25



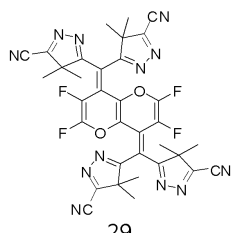
26



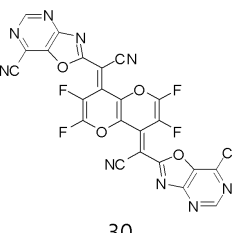
27



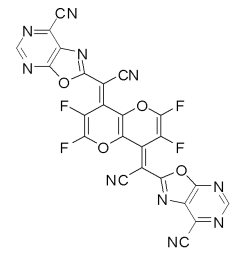
28



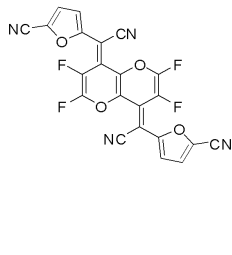
29



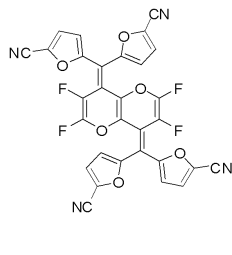
30



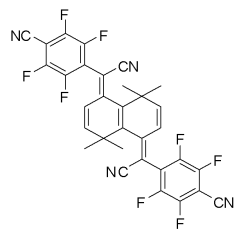
31



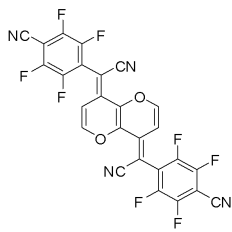
32



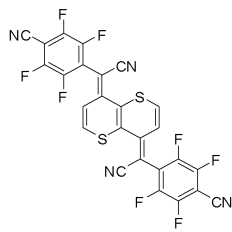
33



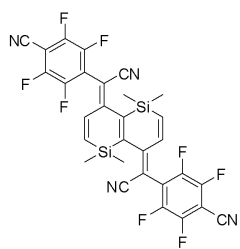
34



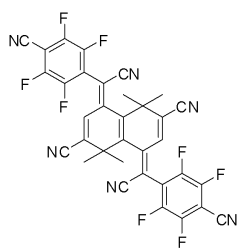
35



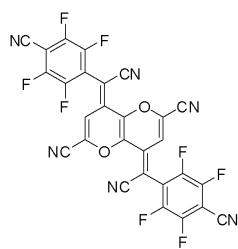
36



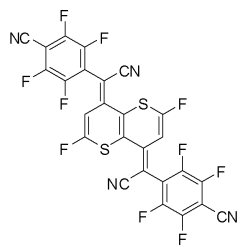
37



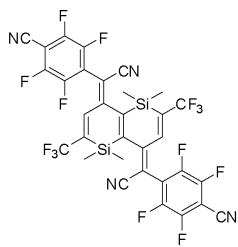
38



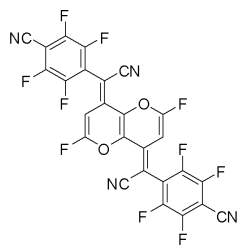
39



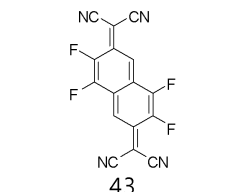
40



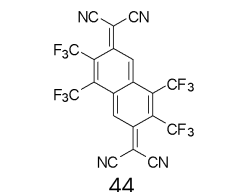
41



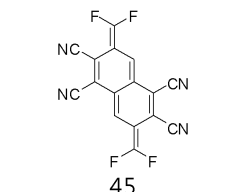
42



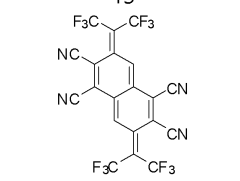
43



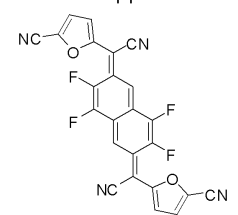
44



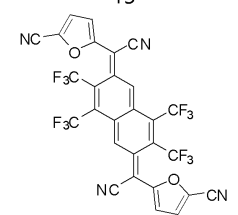
45



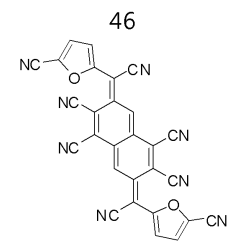
46



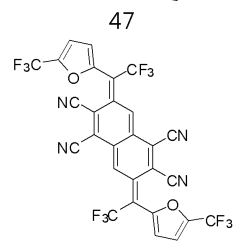
47



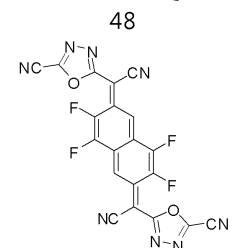
48



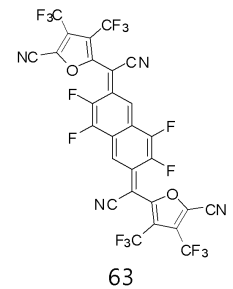
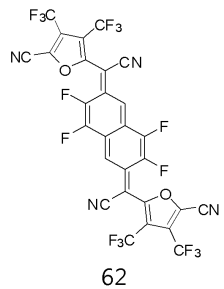
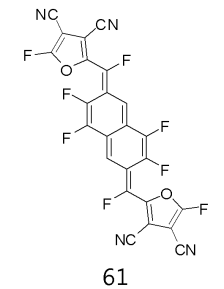
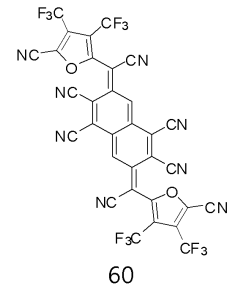
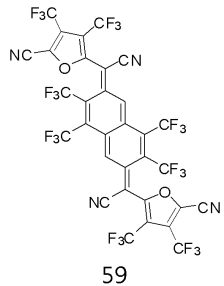
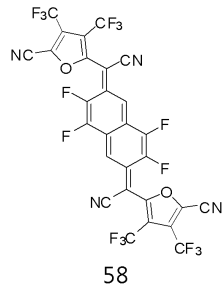
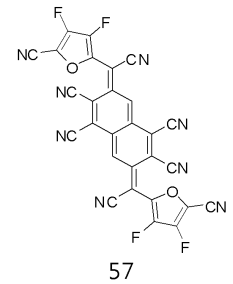
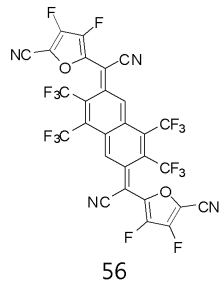
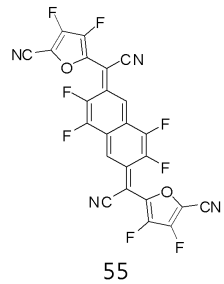
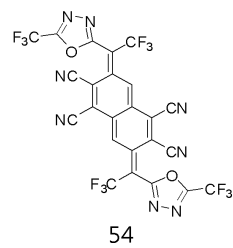
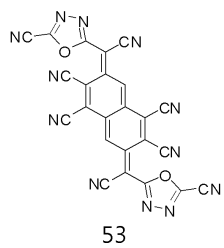
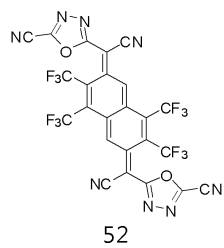
49

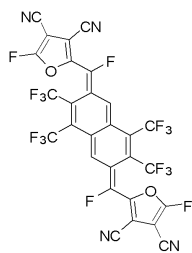


50

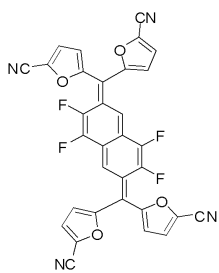


51

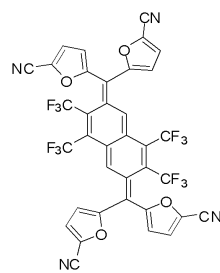




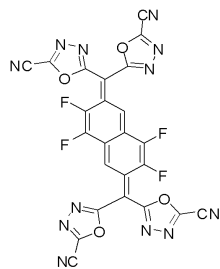
64



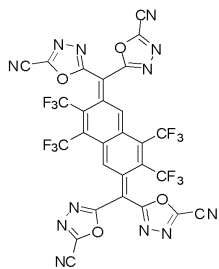
65



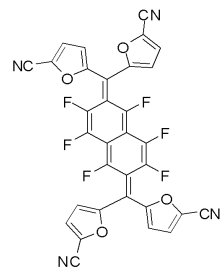
66



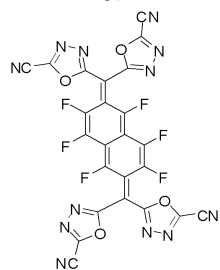
67



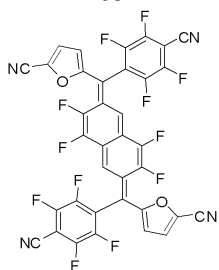
68



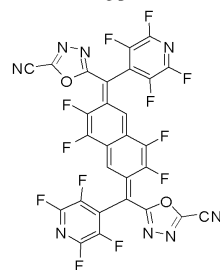
69



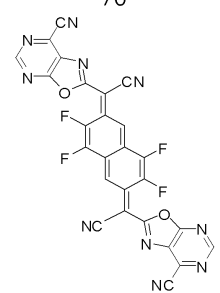
70



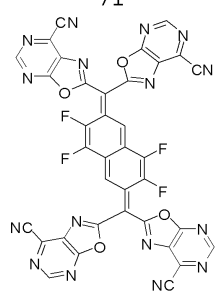
71



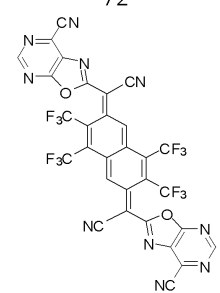
72



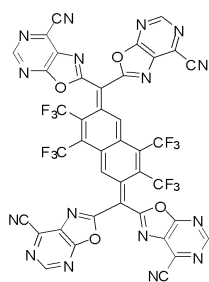
73



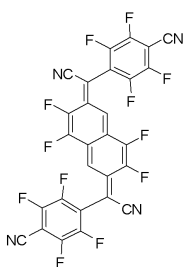
74



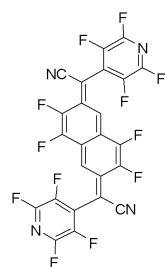
75



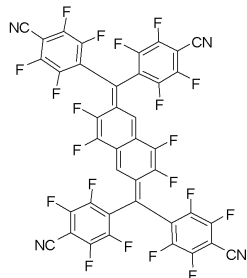
76



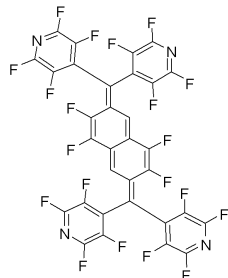
77



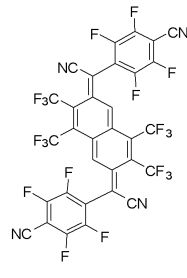
78



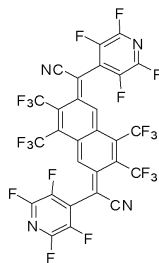
79



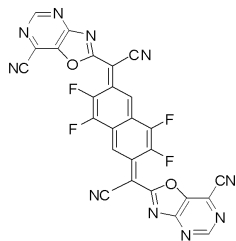
80



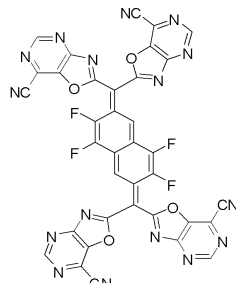
81



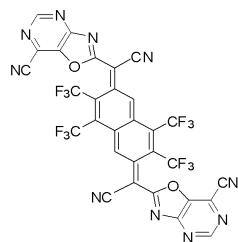
82



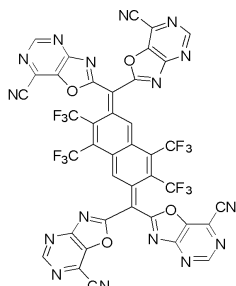
83



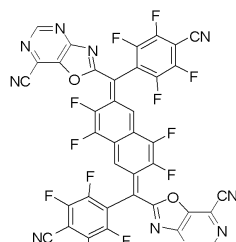
84



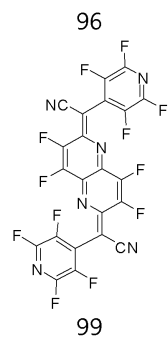
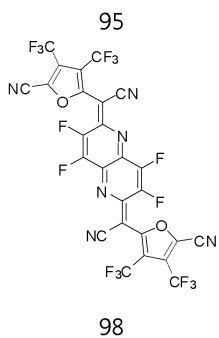
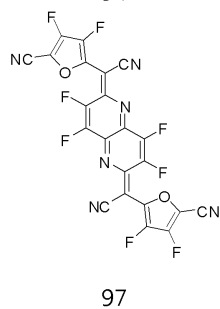
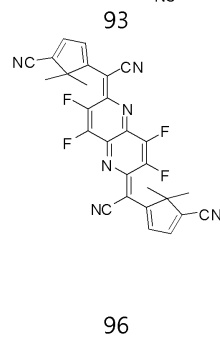
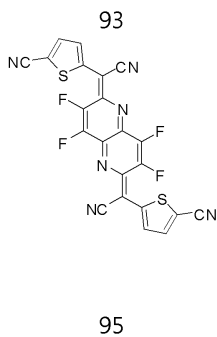
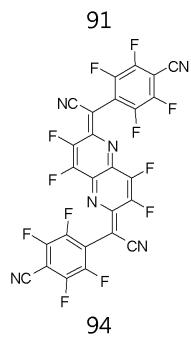
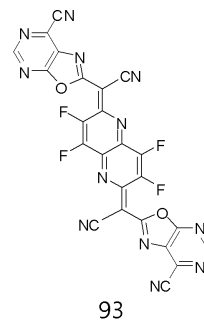
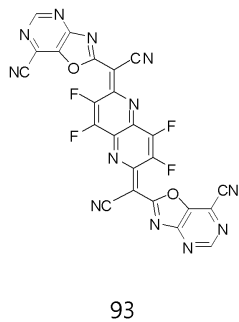
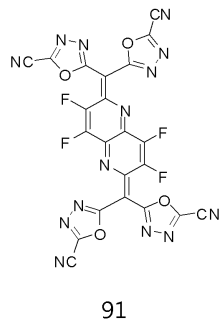
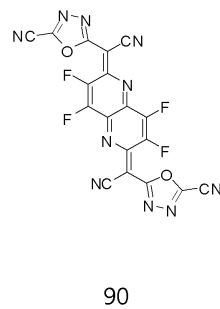
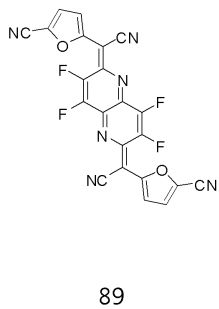
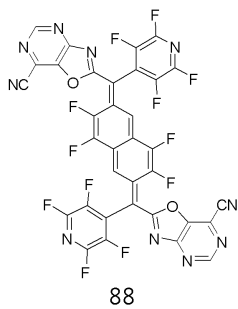
85

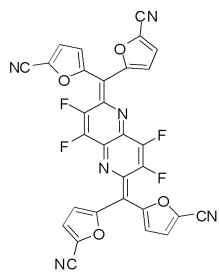


86

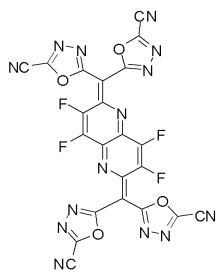


87

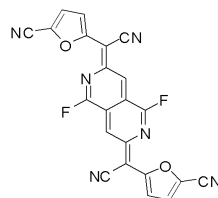




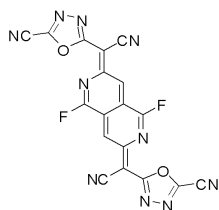
100



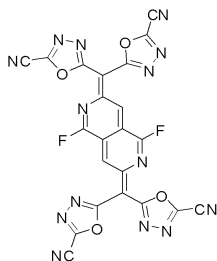
101



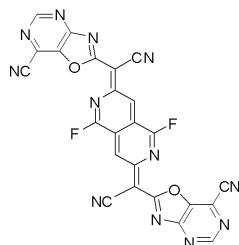
102



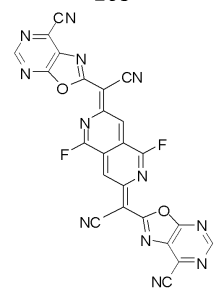
103



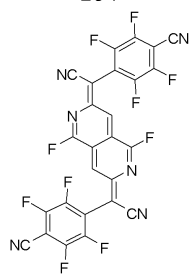
104



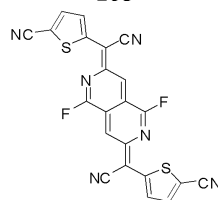
105



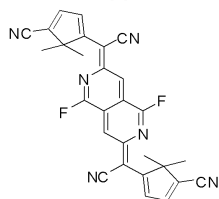
106



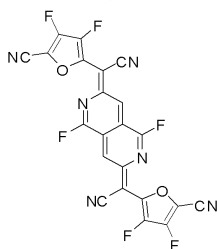
107



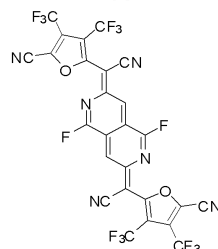
108



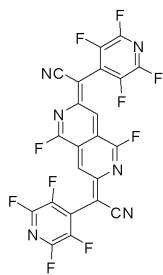
109



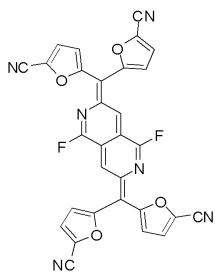
110



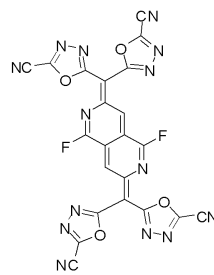
111



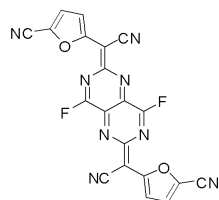
112



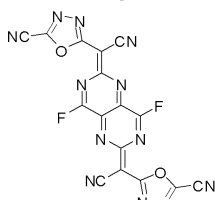
113



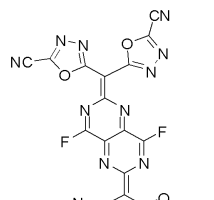
114



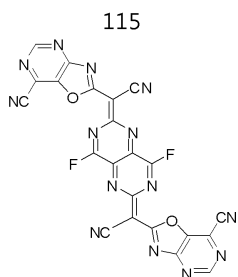
115



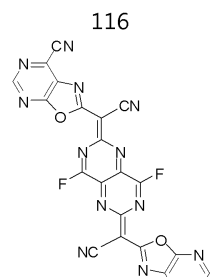
116



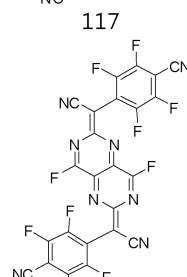
117



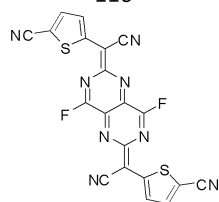
118



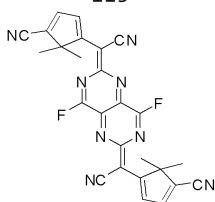
119



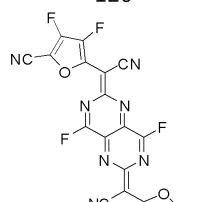
120



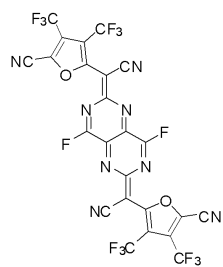
121



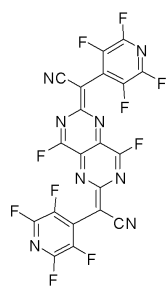
122



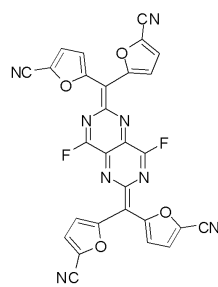
123



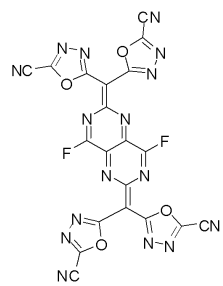
124



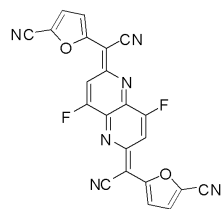
125



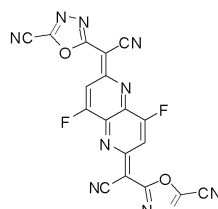
126



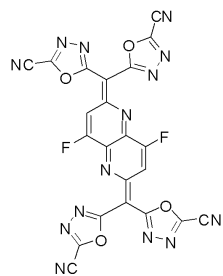
127



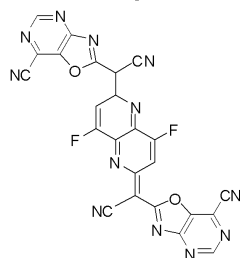
128



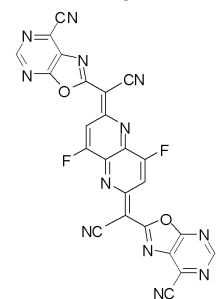
129



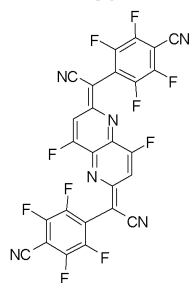
130



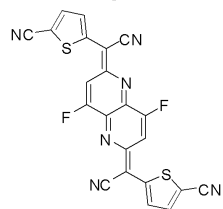
131



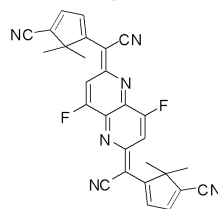
132



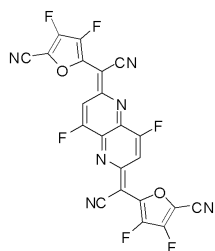
133



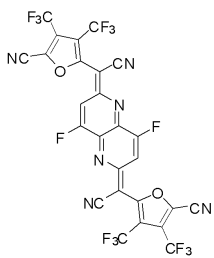
134



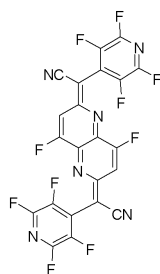
135



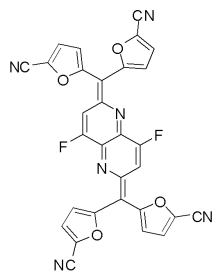
136



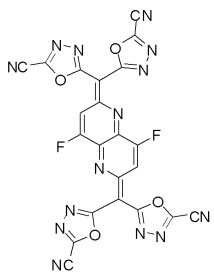
137



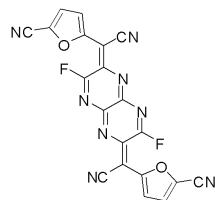
138



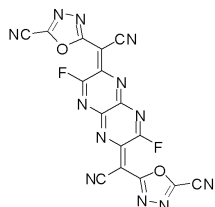
139



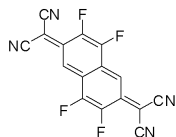
140



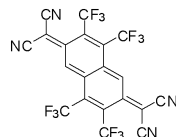
141



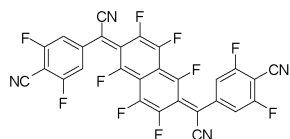
142



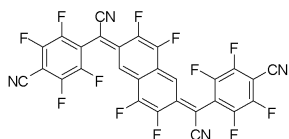
143



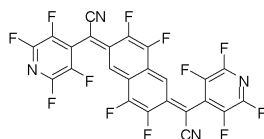
144



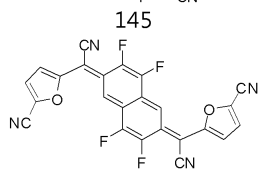
145



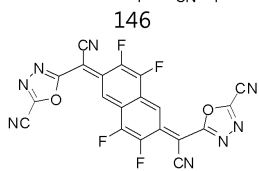
146



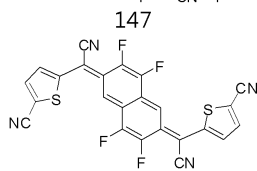
147



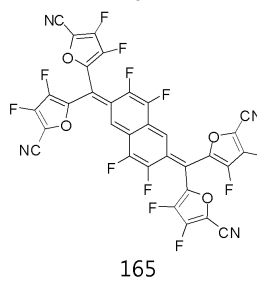
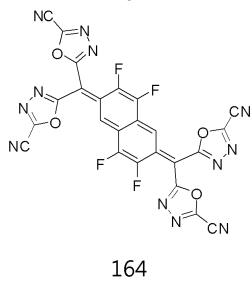
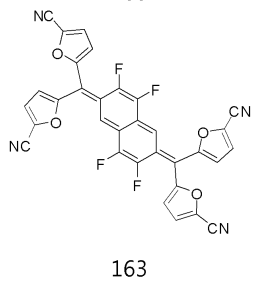
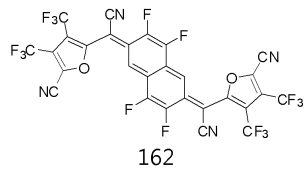
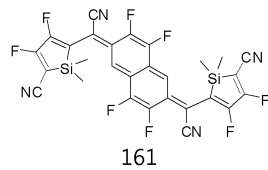
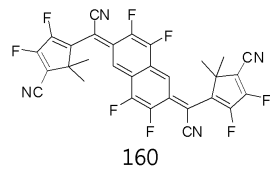
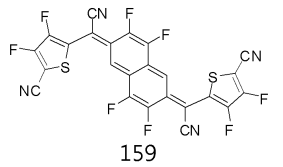
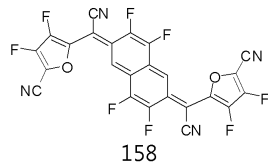
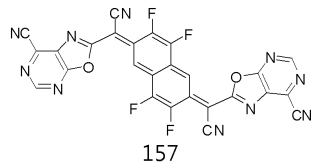
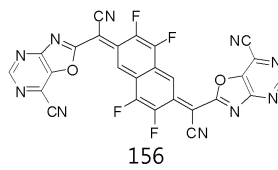
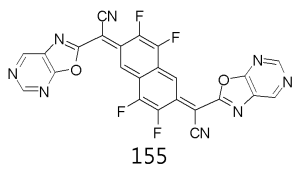
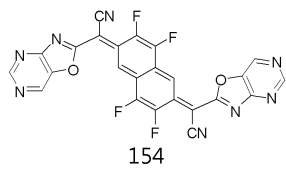
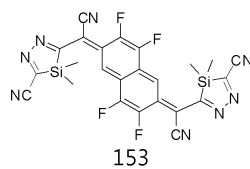
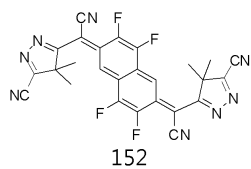
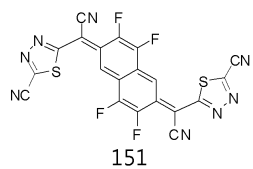
148

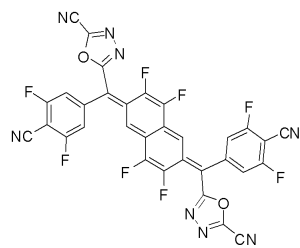


149

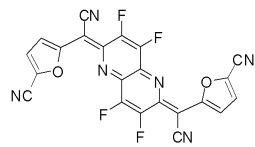


150

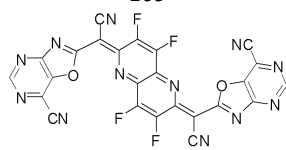




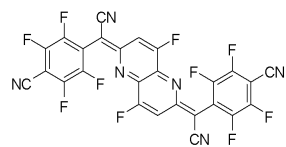
166



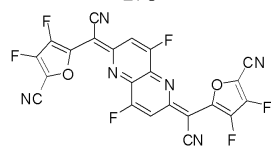
169



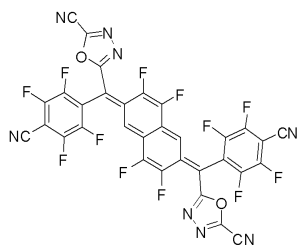
172



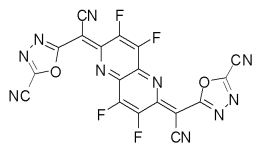
175



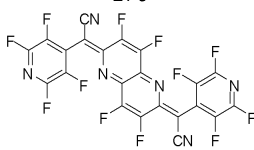
178



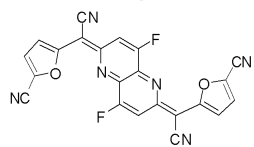
167



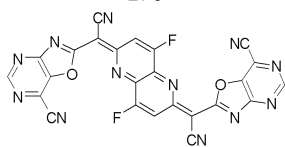
170



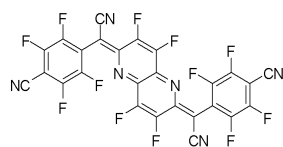
173



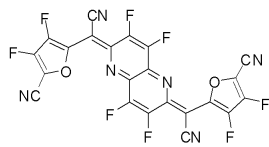
176



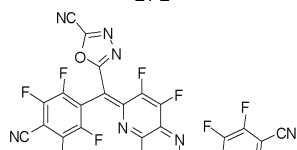
179



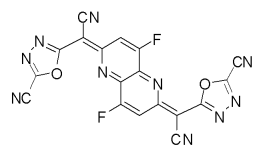
168



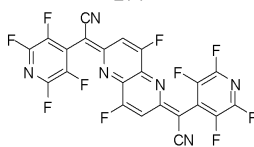
171



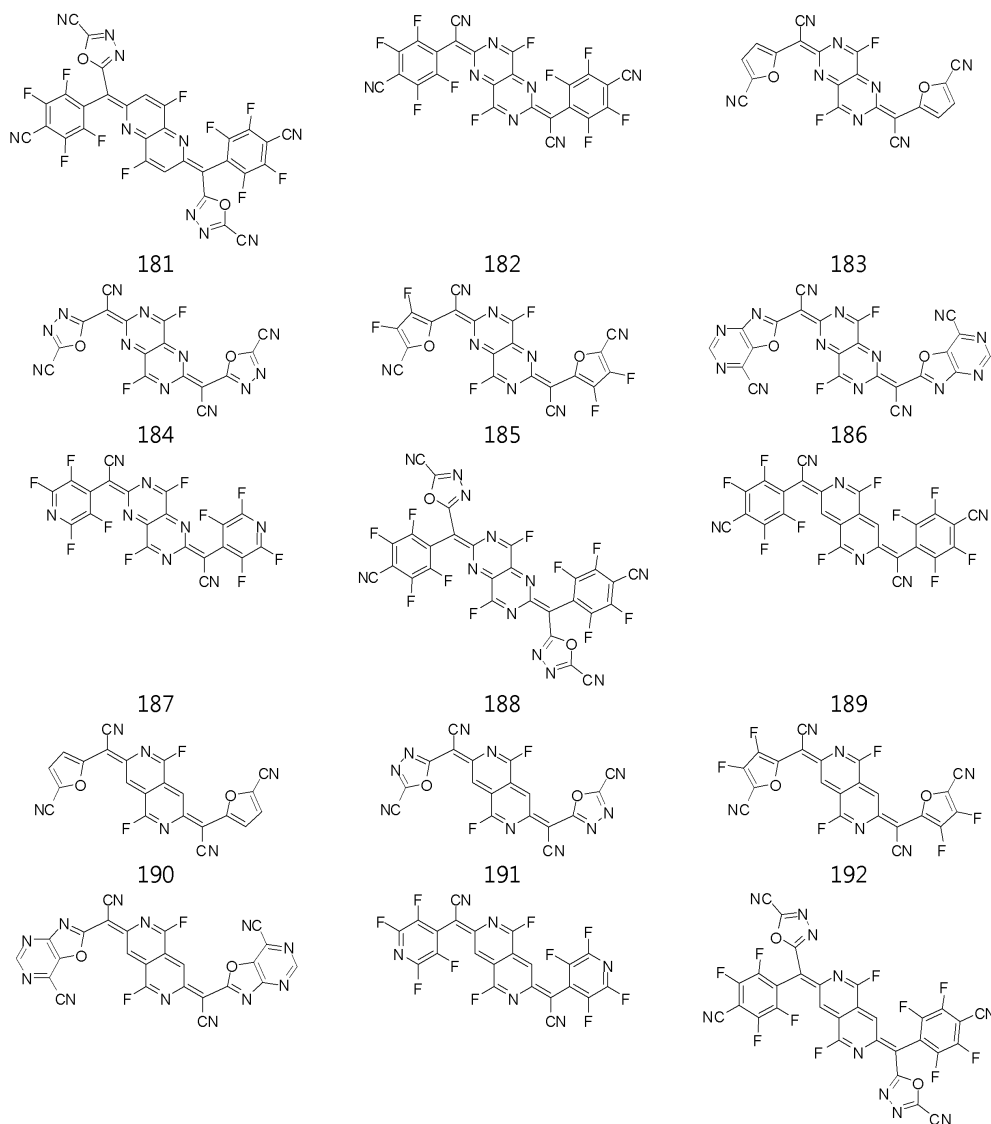
174



177



180



청구항 3

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

상기 유기물층 중 1 층 이상은 제1항에 따른 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 및 정공 수송을 동시에 하는 층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전자 수송 및 전자 주입을 동시에 하는 층 및 발광층 중 1층 이상을 포함하고,

상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 정공주입층, 정공수송층 또는 정공 주입 및 정공 수송을 동시에 하는 층이 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 정공수송층이 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물은 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 유기물층에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기 발광층을 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유기전계발광소자의 정공주입 또는 정공수송 재료로 채용되거나, 이의 도핑 재료로 사용되는 유기발광 화합물과 이를 채용하여 저전압 구동 및 고효율을 발휘할 수 있는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 다만, 이러한 유기전계발광소자가 상기와 같은 특징으로 발휘하기 위해서는 소자 내 유기층을 이루는 물질인 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지는 안정하고 효율적인 유기 전계발광 소자사용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 저전압 구동, 고효율 및 장수명을 갖는 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

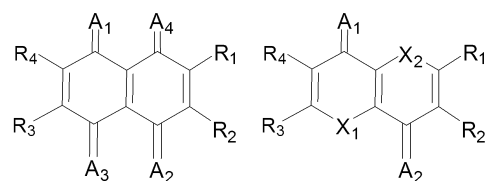
해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 유기전계발광소자의 유기물층에 정공주입 재료, 정공수송 재료 또는 이의 도핑 재료로 채용되어 소자의 저전압 구동과 고효율 발광 특성을 구현할 수 있는 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

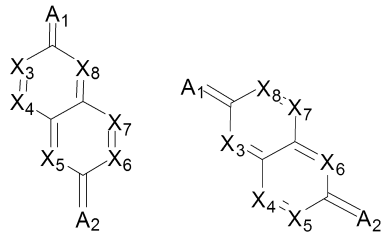
[0005] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 유기 전계발광소자용 화합물을 제공한다.

[0006] [화학식 I] [화학식 II]



[0007]

[0008] [화학식 III] [화학식 IV]



[0009]

[0010]

또한, 본 발명은 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물을 단독으로 또는 도핑 재료로 유기물층에 채용한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0011]

상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

[0012]

본 발명에 따른 유기발광 화합물은 deep LUMO 값을 갖는 특성을 가지므로, 이를 유기전계발광소자의 유기물층에 단독 또는 도핑 재료로 채용할 경우에 저전압 구동 및 고효율의 유기전계발광소자를 구현할 수 있어 다양한 디스플레이 소자에 유용하여 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1 내지 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조를 예시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

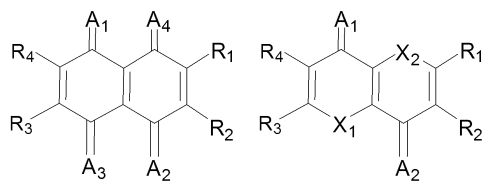
이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0015]

본 발명은 하기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 유기 전계발광소자용 화합물에 관한 것이다.

[0016]

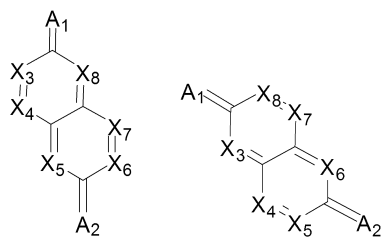
[화학식 I] [화학식 II]



[0017]

[0018]

[화학식 III] [화학식 IV]



[0019]

[0020]

상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]에서,

[0021]

X_1 내지 X_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 N, O, S, CR_5 , NR_6 , CR_7R_8 , SiR_9R_{10} , GeR_7R_8 , PR_9 및 BR_{10} 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또한, A_1 내지 A_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $CR_{11}R_{12}$ 이다.

[0022]

또한, R_1 내지 R_{12} 는 수소, 중수소, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 싸이올기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 아마이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1

내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 실릴기 중에서 선택될 수 있다.

[0023] 한편, 상기 R_1 내지 R_{12} 는 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 1종 이상의 치환기는 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 알루미늄기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 싸이올기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 셀레늄기, 텔루륨기, 아미드기, 에테르기 및 에스테르기 중에서 선택될 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헥틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필헵틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0026] 본 발명에 있어서, 알콕시기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 입체적 방해를 주지 않는 범위인 1 내지 30개인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, i-프로필옥시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, sec-부톡시기, n-펜틸옥시기, 네오펜틸옥시기, 이소펜틸옥시기, n-헥실옥시기, 3,3-디메틸부틸옥시기, 2-에틸부틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, 벤질옥시기, p-메틸벤질옥시기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 60인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0028] 본 발명에 있어서, 헤테로고리기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리기로, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 있어서, 아릴옥시기, 아릴티옥시기, 아릴술폰시기 및 아랄킬아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시기, p-토릴옥시기, m-토릴옥시기, 3,5-디메틸-페녹시기, 2,4,6-

트리메틸페녹시기, ptert-부틸페녹시기, 3-비페닐옥시기, 4-비페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 4-메틸-1-나프틸옥시기, 5-메틸-2-나프틸옥시기, 1-안트릴옥시기, 2-안트릴옥시기, 9-안트릴옥시기, 1-페난트릴옥시기, 3-페난트릴옥시기, 9-페난트릴옥시기 등이 있고, 아릴티옥시기로는 페닐티옥시기, 2-메틸페닐티옥시기, 4-tert-부틸페닐티옥시기 등이 있으며, 아릴술폰시기로는 벤젠술폰시기, p-톨루엔술폰시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0030] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0031] 본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0032] 본 발명에 있어서, 아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노아릴아민기, 치환 또는 비치환된 디아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 트리아릴아민기가 있다. 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 단환식 아릴기일 수 있고, 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 2 이상을 포함하는 아릴아민기는 단환식 아릴기, 다환식 아릴기, 또는 단환식아릴기와 다환식 아릴기를 동시에 포함할 수 있다.

[0033] 상기 아릴아민기의 구체적인 예로는 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 3-메틸-페닐아민기, 4-메틸-나프틸아민기, 2-메틸-비페닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐 아민기, 페닐 나프틸 아민기, 디톨릴 아민기, 페닐 톨릴 아민기, 카바줄기 및 트리페닐 아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

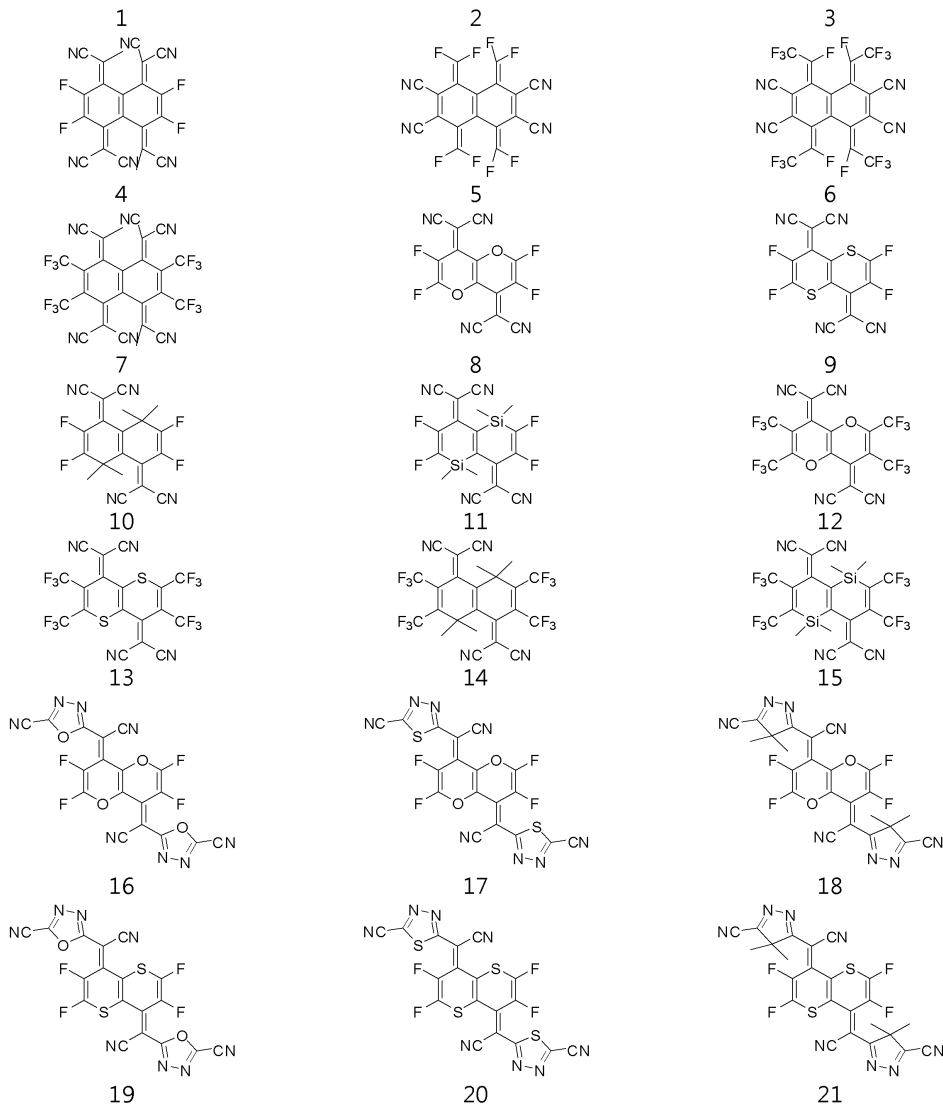
[0034] 본 발명에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0035] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴아민기 중의 헤테로 아릴기는 전술한 헤테로고리기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

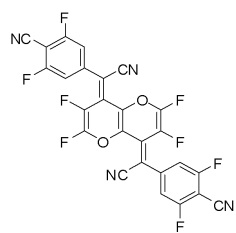
[0036] 본 발명에 있어서, 알킬티옥시기, 알킬술폰시기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있고, 알킬술폰시기로는 메실, 에틸술폰시기, 프로필술폰시기, 부틸술폰시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0037] 본 발명에 있어서, "치환 또는 비치환된"이란, 중수소, 할로젠기, 니트릴기, 니트로기, 히드록시기, 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티옥시기, 아릴티옥시기, 알킬술폰시기, 아릴술폰시기, 알케닐기, 실릴기, 붕소기, 알킬아민기, 아랄킬아민기, 아릴아민기, 아릴기, 플루오레닐기, 카바줄기 및 N, O 및 S 원자 중 1 개 이상을 포함하는 헤테로고리기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미한다.

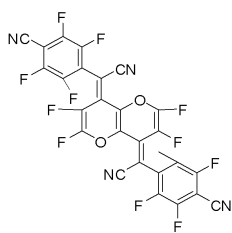
[0038] 본 발명에 따른 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물 1 내지 192로 표시되는 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



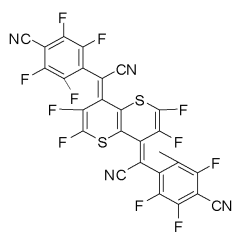
[0039]



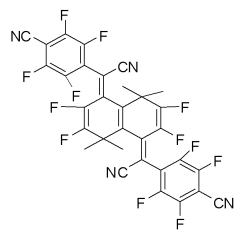
22



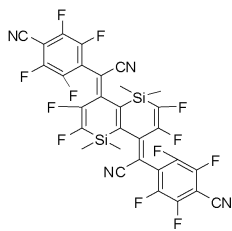
23



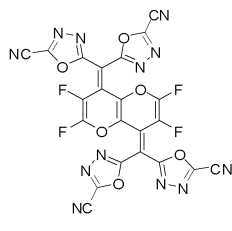
24



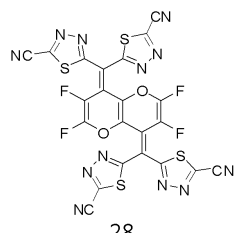
25



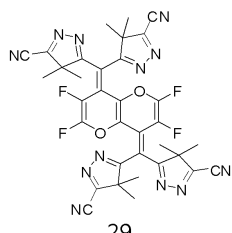
26



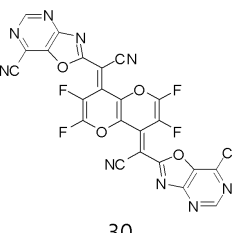
27



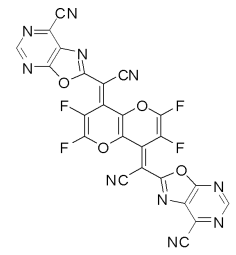
28



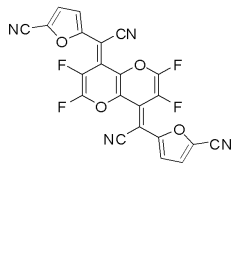
29



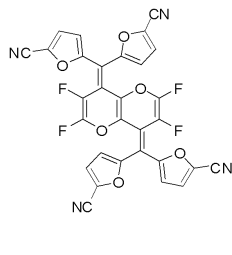
30



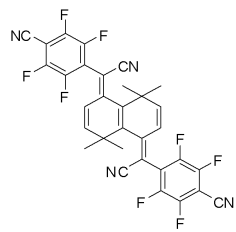
31



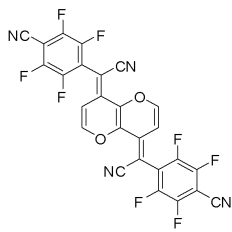
32



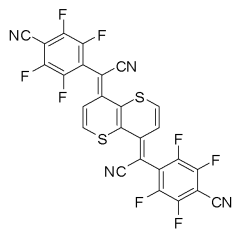
33



34

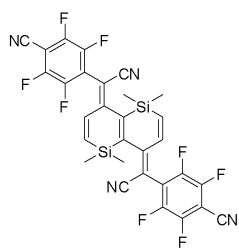


35

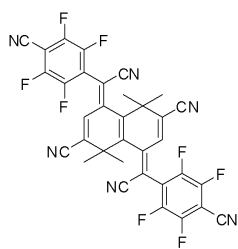


36

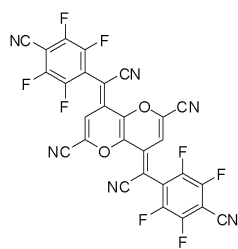
[0040]



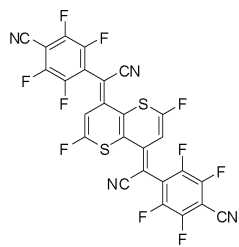
37



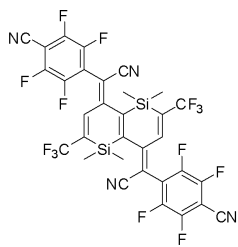
38



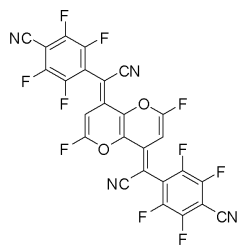
39



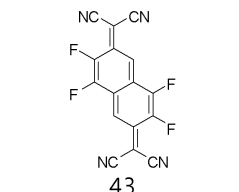
40



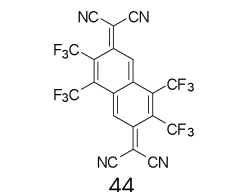
41



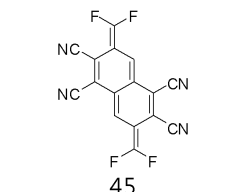
42



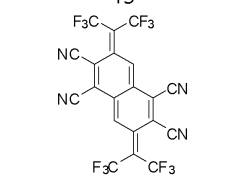
43



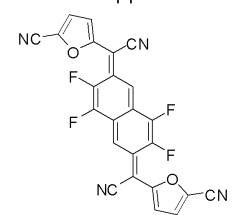
44



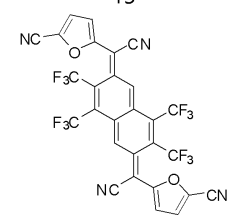
45



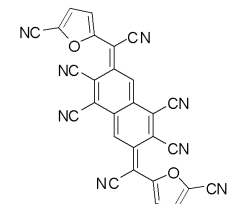
46



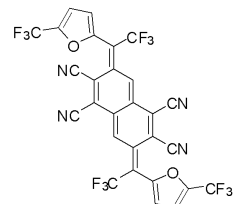
47



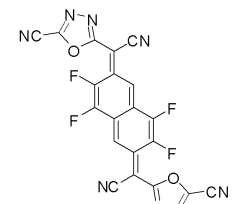
48



49

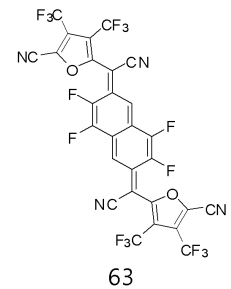
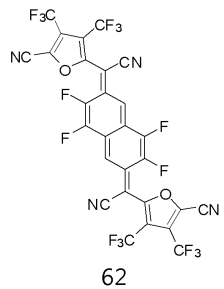
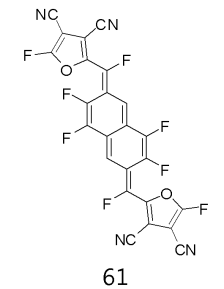
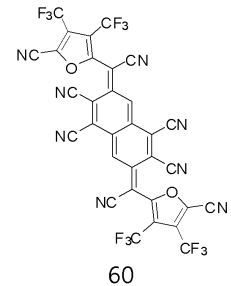
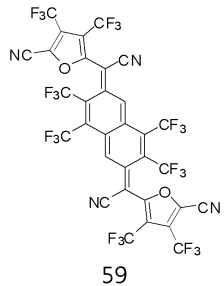
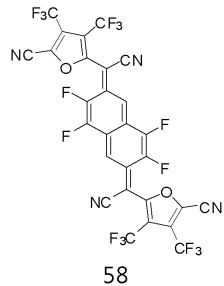
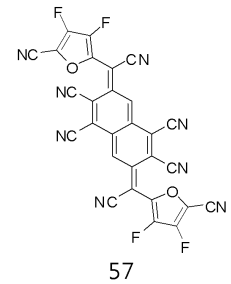
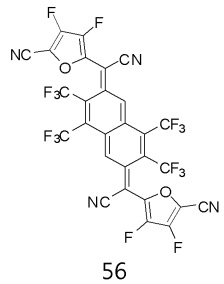
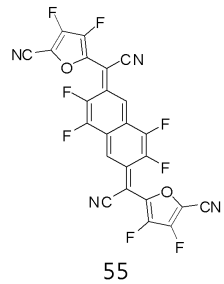
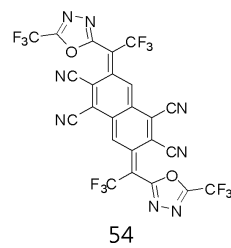
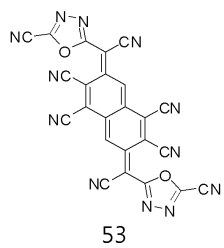
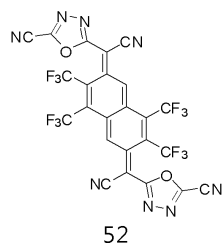


50

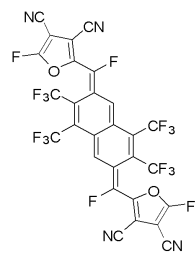


51

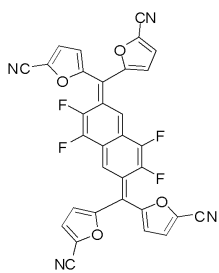
[0041]



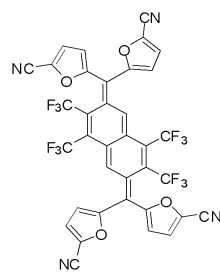
[0042]



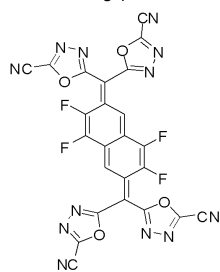
64



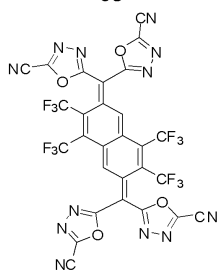
65



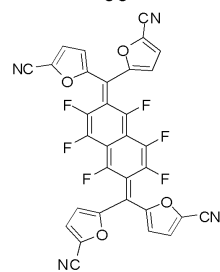
66



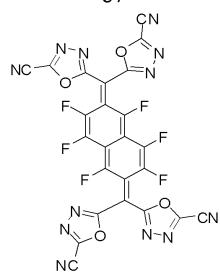
67



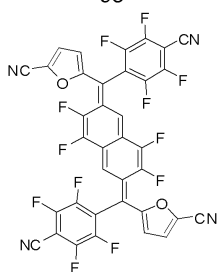
68



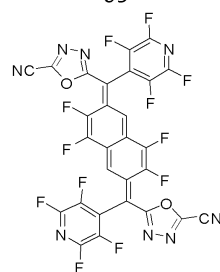
69



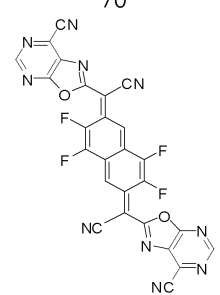
70



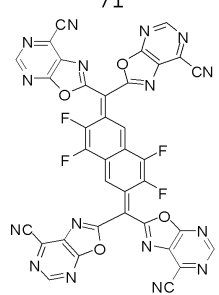
71



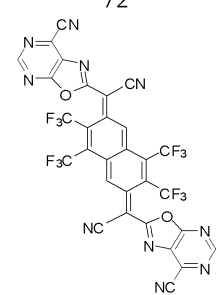
72



73

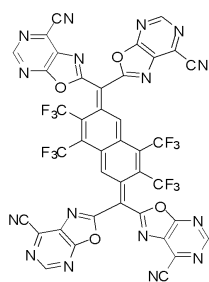


74

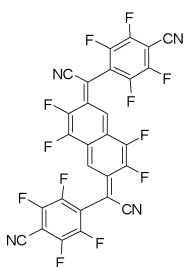


75

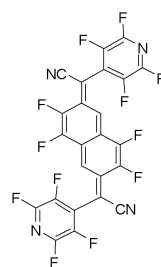
[0043]



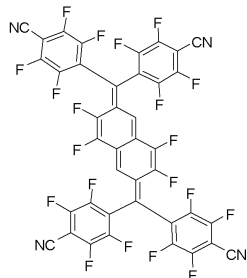
76



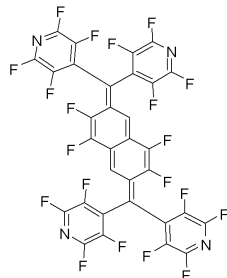
77



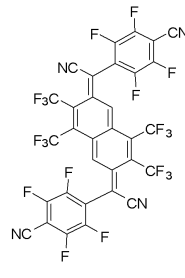
78



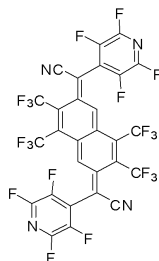
79



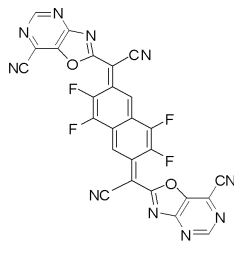
80



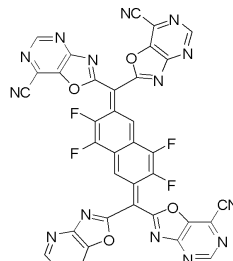
81



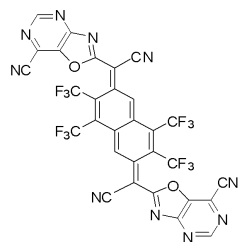
82



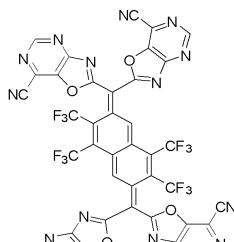
83



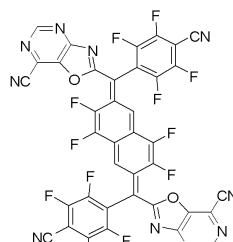
84



85

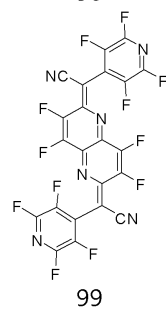
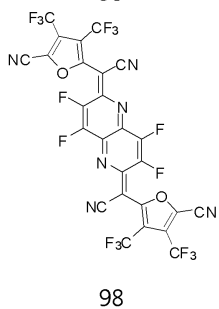
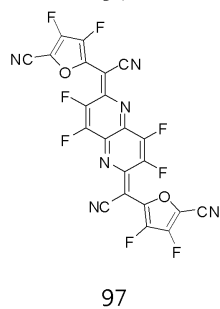
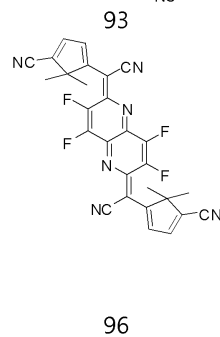
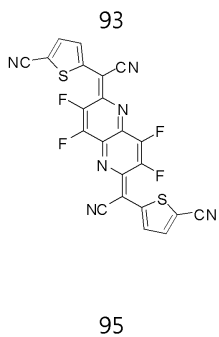
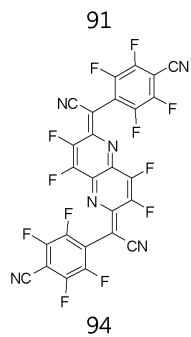
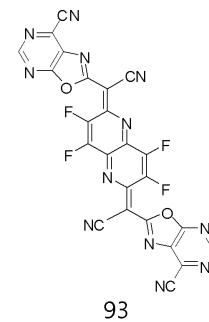
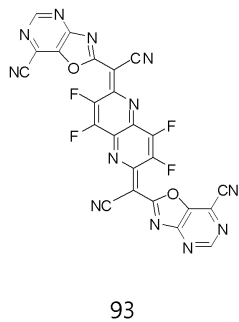
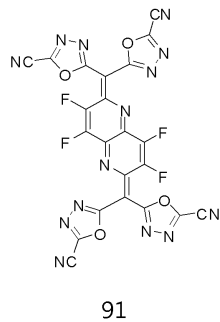
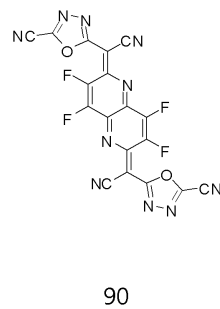
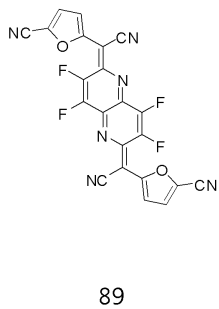
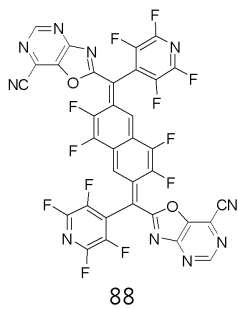


86

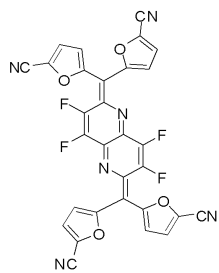


87

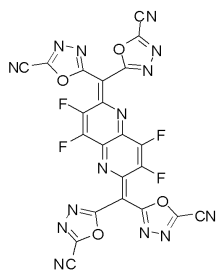
[0044]



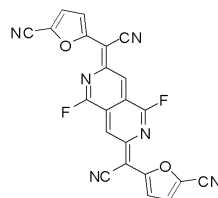
[0045]



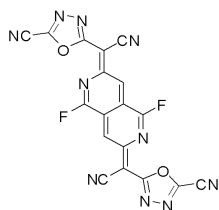
100



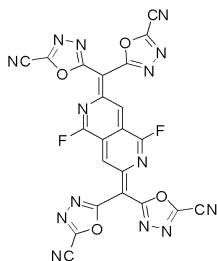
101



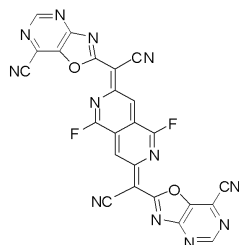
102



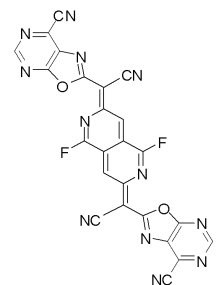
103



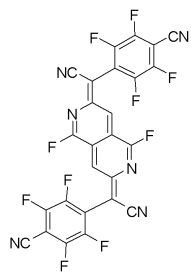
104



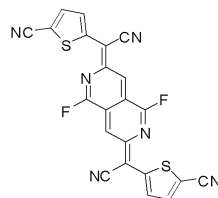
105



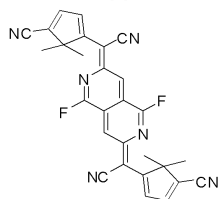
106



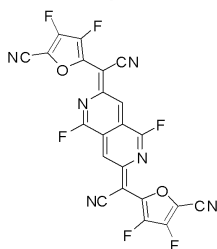
107



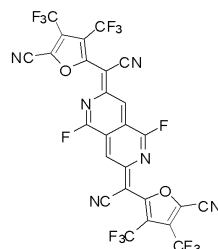
108



109

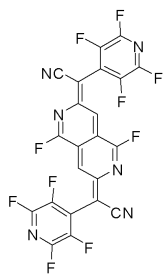


110

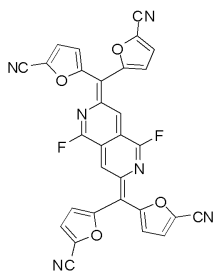


111

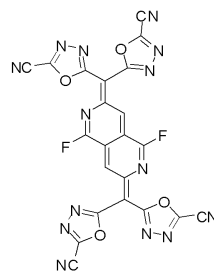
[0046]



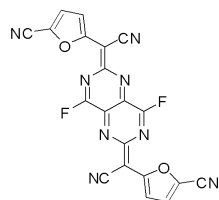
112



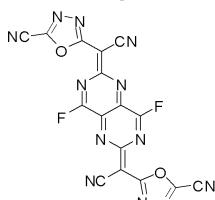
113



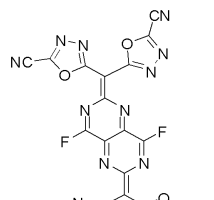
114



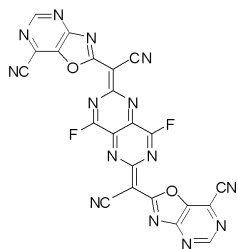
115



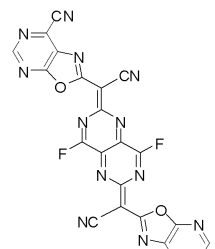
116



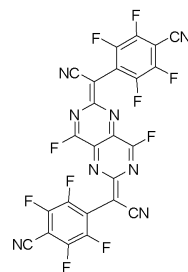
117



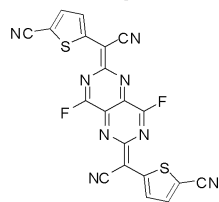
118



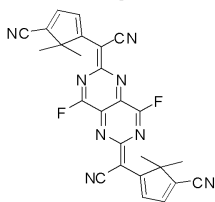
119



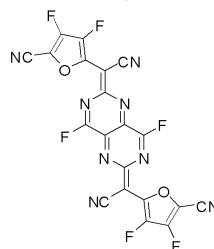
120



121

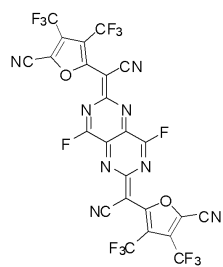


122

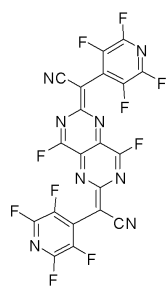


123

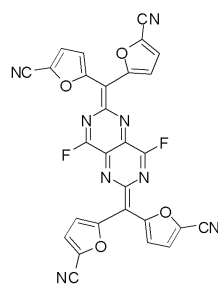
[0047]



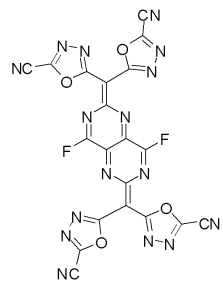
124



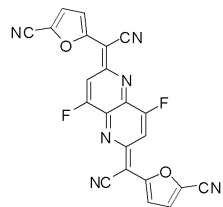
125



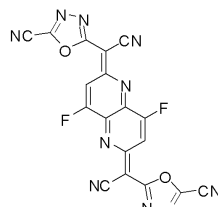
126



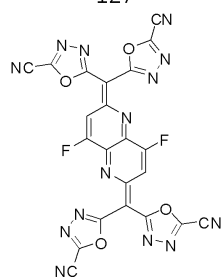
127



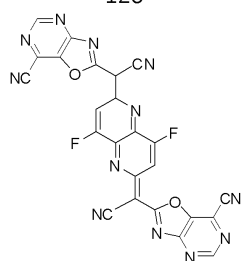
128



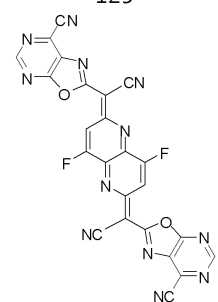
129



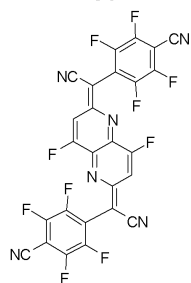
130



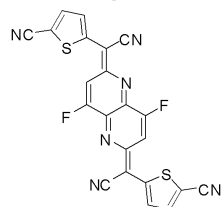
131



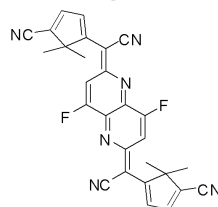
132



133

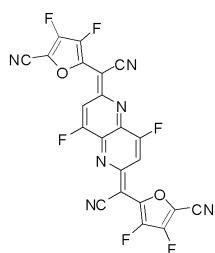


134

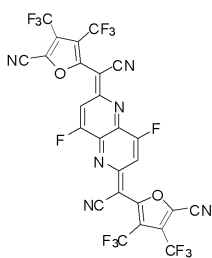


135

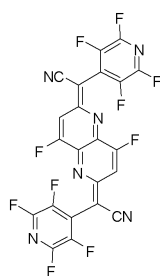
[0048]



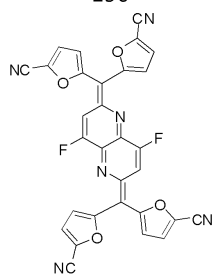
136



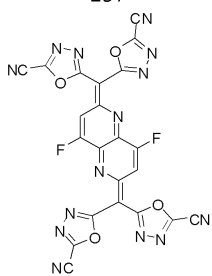
137



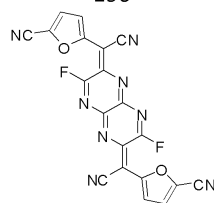
138



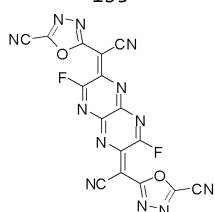
139



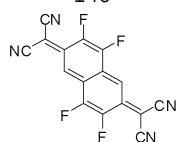
140



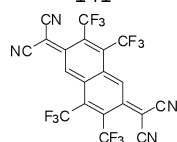
141



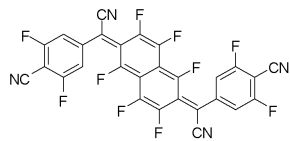
142



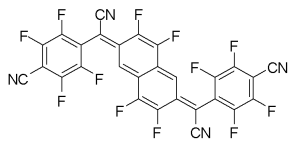
143



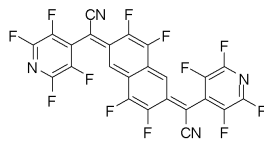
144



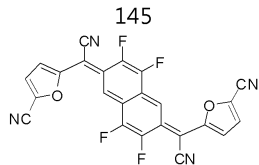
145



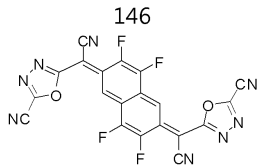
146



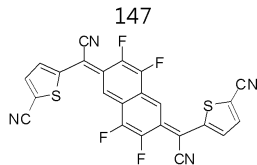
147



148

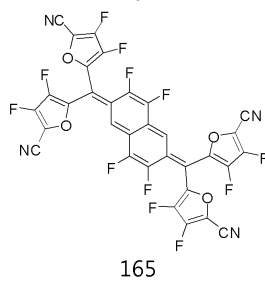
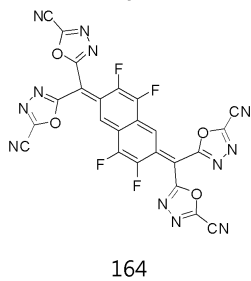
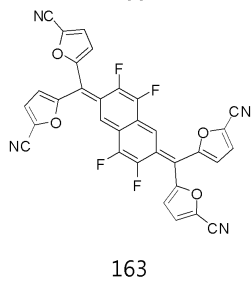
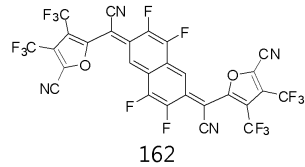
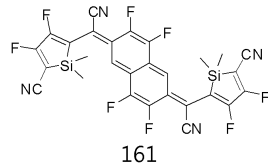
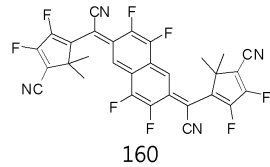
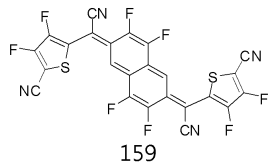
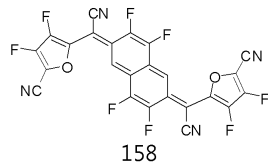
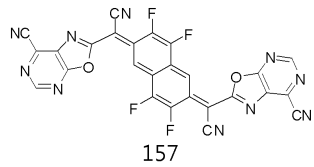
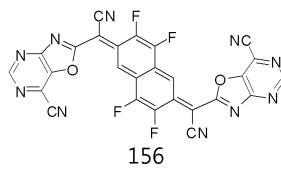
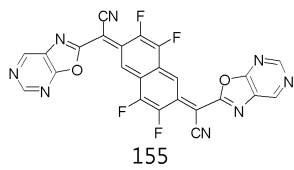
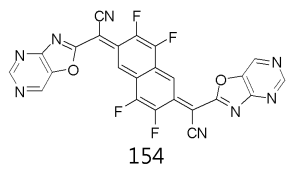
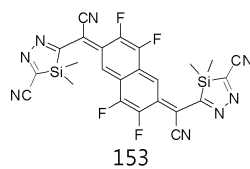
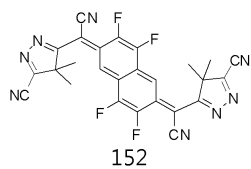
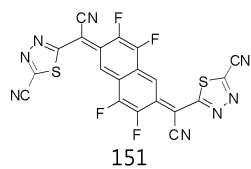


149

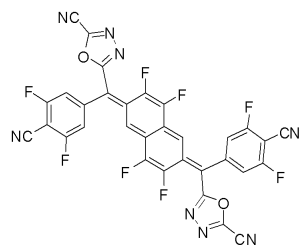


150

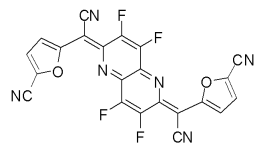
[0049]



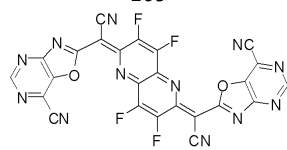
[0050]



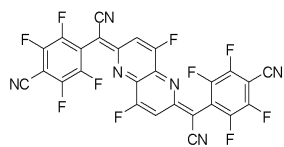
166



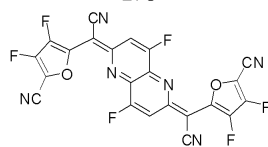
169



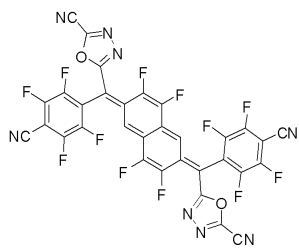
172



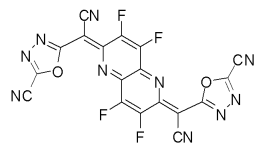
175



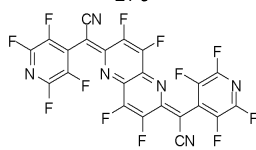
178



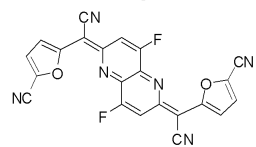
167



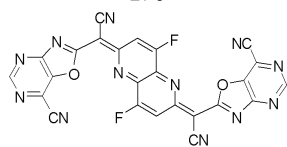
170



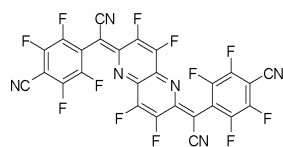
173



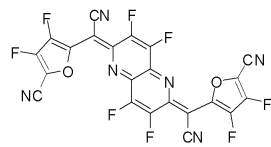
176



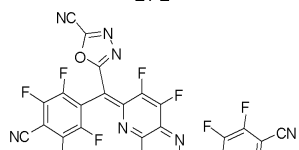
179



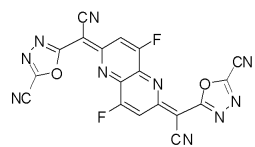
168



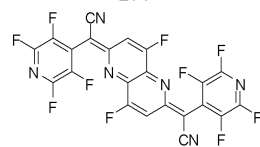
171



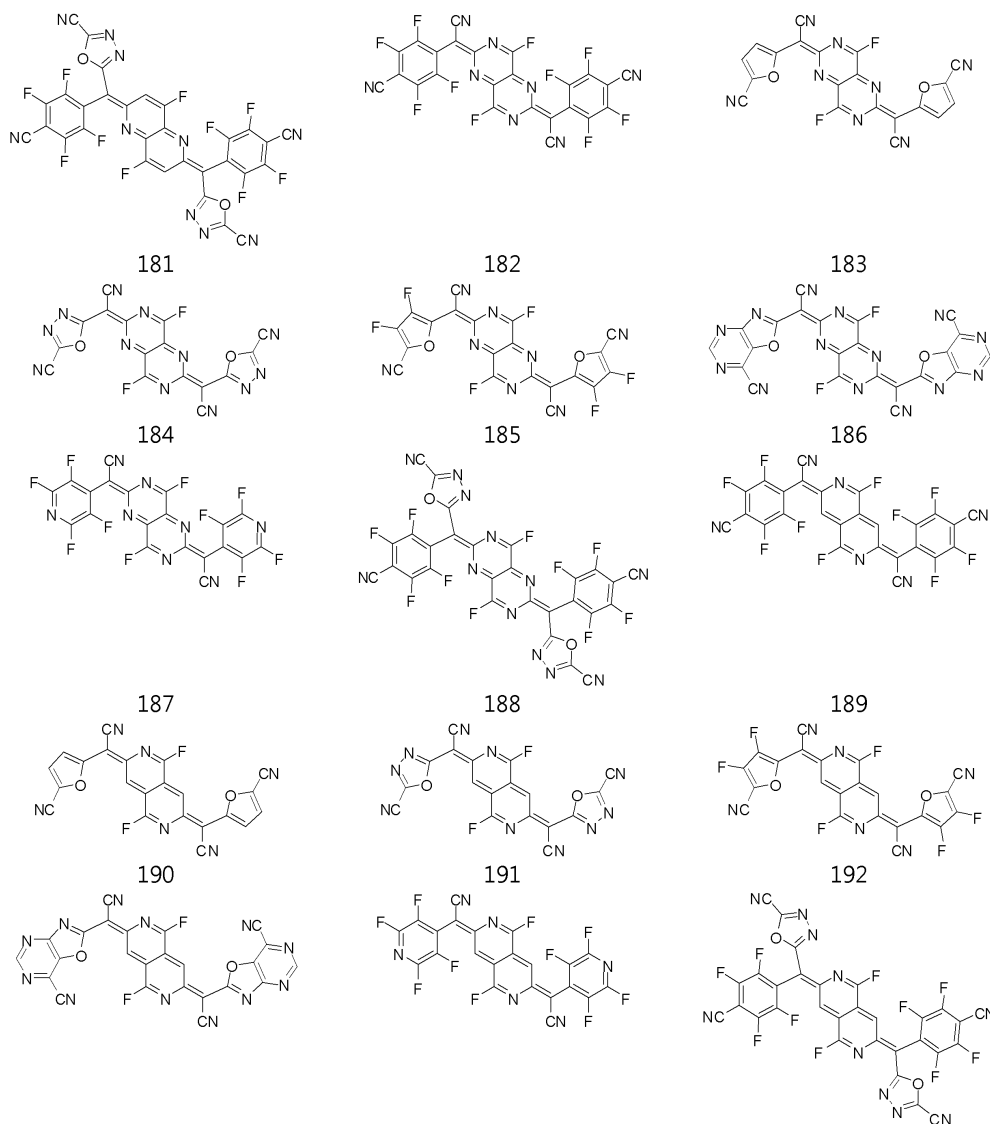
174



177



180



[0052]

[0053]

상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기전계발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로 유기물층 내의 정공수송층 내지 정공주입층에 단독 또는 도핑 재료 등으로 사용될 수 있다.

[0054]

또한, 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기전계발광소자의 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질, 및 전자 수송층 물질에 사용되는 치환기를 상기 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있다.

[0055]

특히, 본 발명에 따른 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 유기발광 화합물은 상기에서 살펴본 바와 같이, 특징적 코어 구조체에 치환기를 도입한 결과, 효율, 구동전압 등에서 우수한 특성을 나타내는 유기전계발광소자의 구현이 가능하다.

[0056]

본 발명의 화합물은 유기전계발광소자의 통상의 제조방법에 따라 소자에 적용할 수 있다.

[0057]

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

[0058]

본 발명에 따른 유기전계발광소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수도 있다.

- [0059] 따라서, 본 발명의 유기전계발광소자에서, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 주입 및 정공 수송을 동시에 하는 층, 전자 주입 및 전자수송을 동시에 하는 층 및 발광층 중 1층 이상을 포함할 수 있고, 상기 층들 중 1층 이상이 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 이와 같은 다층 구조의 유기물층에서 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 발광층, 정공 주입/정공 수송과 발광을 동시에 하는 층, 정공 수송과 발광을 동시에 하는 층, 또는 전자 수송과 발광을 동시에 하는 층 등에 포함될 수 있다.
- [0061] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 구조는 도 1 내지 5에 예시되어 있다.
- [0062] 도 1에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기 전자 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 상기 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0063] 도 2에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기 전자 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 상기 정공 주입층(3), 정공 수송층(4) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0064] 도 3에는 기판(1) 위에 양극(2), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기 전자 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 상기 정공 수송층(4), 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0065] 도 4에는 기판(1) 위에 양극(2), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기 전자 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0066] 도 5에는 기판(1) 위에 양극(2), 발광층(5) 및 음극(7)이 순차적으로 적층된 유기 전자 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 [화학식 I] 내지 [화학식 IV]로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5)에 포함될 수 있다.
- [0067] 예컨대, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0068] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전계발광소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0069] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물, ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포르피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥

사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0072] 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0073] 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq_3), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, $BAlq$, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤조사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0074] 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물, Alq_3 를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

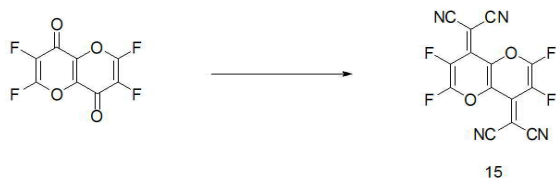
[0075] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기전계발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0077] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0078] 합성예 1 : 화합물 5 합성

[0079] (1) 제조예 1 : 화합물 5의 합성



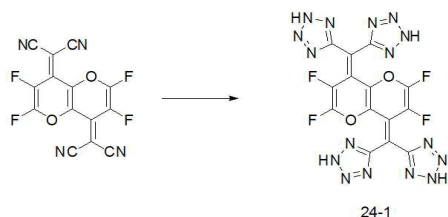
[0080]

[0081] 2,3,6,7-tetrafluoropyrano[3,2-b]pyran-4,8-dione (10 g, 0.042 mol, yurui), malononitrile (14.23 g, 0.212 mol, sigma aldrich)을 methylenechloride에 넣고 온도를 50 °C로 올려 맑게 녹인다. 온도를 30 °C로 내린 후 $TiCl_4$ (1M in methylenechloride) (344.63 mL, 0.34 mol, sigma aldrich)를 천천히 떨어트린다. 이어서 pyridine (27.76 mL, 0.34 mol, sigma aldrich)을 넣어준 후 1시간 동안 환류 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시킨 후 침전물을 필터링 후 메탄올 500 mL로 세척하였다. 얻은 고체 분말을 실리카를 이용한 칼럼 정제(EA:MeOH)하여 화합물 15를 97g(수율 : 68.9%) 수득하였다.

[0082] LC/MS: $m/z=332[(M+1)^+]$

[0083] 합성예 2 : 화합물 24 합성

[0084] (1) 제조예 1 : 중간체 24-1의 합성

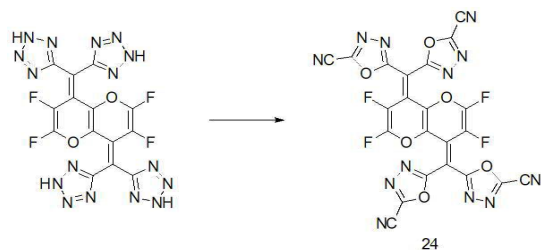


[0085]

[0086] 화합물 5 (10 g, 0.03 mol), sodium azide (7.82 g, 0.12 mol, sigma aldrich), zinc chloride (16.41 g,

0.12 mol, sigma aldrich)에 톨루엔 400 mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시킨 후 염산(1M)을 넣어(리트머스 종이로 확인) pH를 1.0으로 만든 후, 추가로 30분간 교반한다. 반응 종료 후, 증류수로 상기 반응물을 세척하고, 에틸 아세테이트로 추출하여 유기층을 모았다. 감압 증류를 이용하여 용매를 제거한 뒤, 얻어진 잔류물을 메탄올로 세척하였고, 톨루엔 재결정을 통해 <중간체 24-1>을 8.7g (수율 : 69%)을 수득하였다.

[0087] (2) 제조예 2 : 화합물 24의 합성



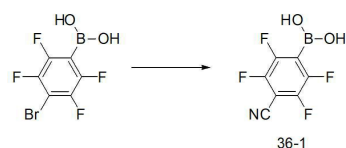
[0088]

[0089] 중간체 24-1 (8 g, 0.019 mol), propiolic acid (6.7 g, 0.095 mol, sigma aldrich), N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (19.44 g, 0.095 mol, sigma aldrich)에 톨루엔 400 mL를 넣고 3시간 동안 환류 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시킨 후 생성 되어진 침전물을 필터링 하여 메탄올로 세척하였다. 얻은 고체 분말을 톨루엔으로 재결정 하여 화합물 24를 7.4g(수율 : 64%) 수득하였다.

[0090] LC/MS: $m/z=604[(M+1)^+]$

[0091] 합성예 3 : 화합물 36 합성

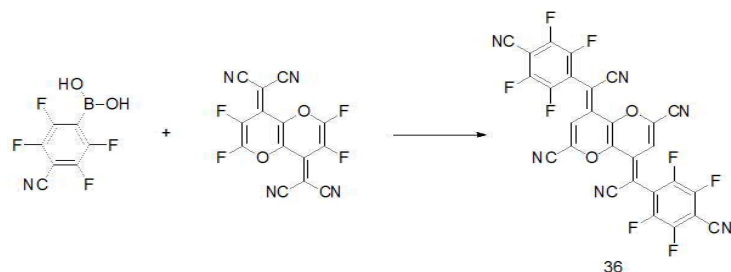
[0092] (1) 제조예 1 : 중간체 36-1의 합성



[0093]

[0094] 4-bromo-2,3,5,6-tetrafluorophenylboronic acid (10 g, 0.037 mol, sigma aldrich), $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) (8.472 g, 0.007 mol, sigma aldrich), $ZnCN_2$ (5.166 g, 0.044 mol, sigma aldrich)을 반응 플라스크에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. N-Methyl-2-pyrrolidone 200 mL를 상기 반응 플라스크에 넣어 상기 화합물들을 용해시킨 다음 5시간 동안 환류시키며 교반하였다. 반응 종료 후 반응 혼합물을 냉각시킨 후 생성 되어진 침전물을 필터링 하여 메탄올로 세척하였다. 얻은 고체 분말을 톨루엔으로 실리카/celite 필터 후 재결정하여 <중간체 36-1>을 7.1g (수율 : 88.47%) 수득하였다.

[0095] (2) 제조예 2 : 화합물 36의 합성



[0096]

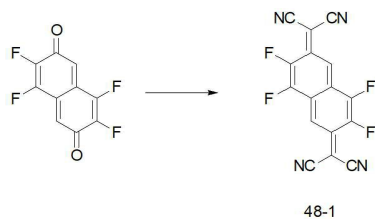
[0097] 중간체 36-1 (9.23 g, 0.042 mol), 화합물 5 (7 g, 0.021 mol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.24 g, 0.0002 mol, sigma aldrich)를 THF 200 mL에 넣고 물에 녹인 K_2CO_3 (8.74 g, 0.063 mol, sigma aldrich)을 넣어 2시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후, 증류수로 상기 반응물을 세척하고, 에틸 아세테이트로 추출하여 유기층을 모았다. 감압 증류를 이용하여 용매를 제거한 뒤, 얻어진 잔류물을 메탄올로 세척하였고, 톨루엔 재결정을 통해 화합물 36을 6.5g (수율 : 50.87%)을 수득하였다.

[0098] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H(6.24/s)

[0099] LC/MS: $m/z=606[(M+1)^+]$

[0100] 합성예 4 : 화합물 48 합성

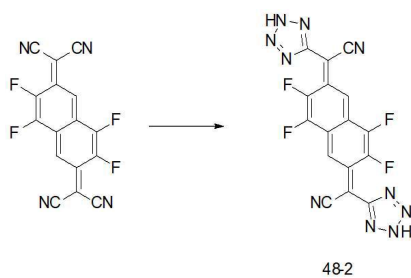
[0101] (1) 제조예 1 : 중간체 48-1의 합성



[0102]

[0103] 상기 화합물 5의 합성과 동일한 방법을 이용하여 <중간체 48-1>을 9.7g (수율 : 58.9%)수득하였다.

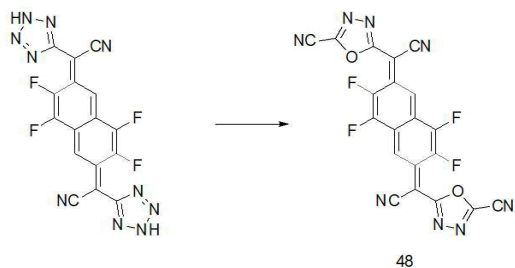
[0104] (2) 제조예 2 : 중간체 48-2의 합성



[0105]

[0106] 상기 중간체 24-1의 합성과 동일한 방법을 이용하여 <중간체 48-2>을 6.5g (수율 : 51.4%) 수득하였다.

[0107] (3) 제조예 3 : 화합물 48의 합성



[0108]

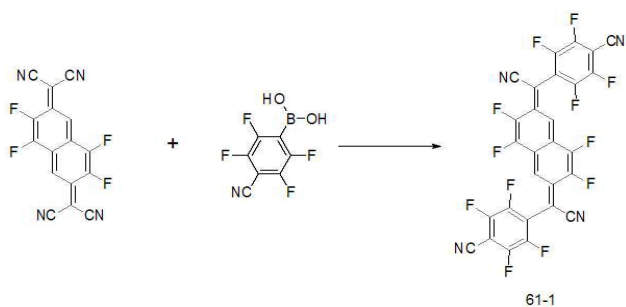
[0109] 상기 중간체 24-의 합성과 동일한 방법을 이용하여 화합물 48을 4.1g (수율 : 60.9%) 수득하였다.

[0110] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H(6.46/s)

[0111] LC/MS: $m/z=462[(M+1)^+]$

[0112] 실시예 5 : 화합물 68 합성

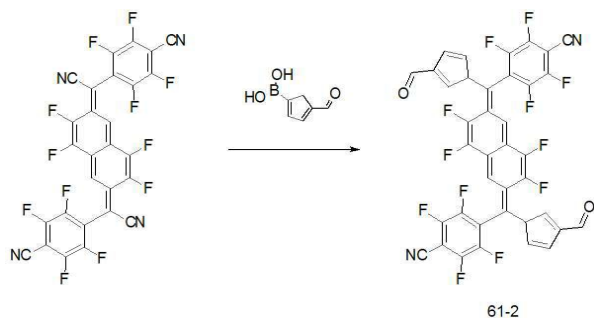
[0113] (1) 제조예 1 : 중간체 68-1의 합성



[0114]

[0115] 상기 화합물 36의 합성과 동일한 방법을 이용하여 <중간체 68-1>을 6.5g (수율 : 42.6%)을 얻었다.

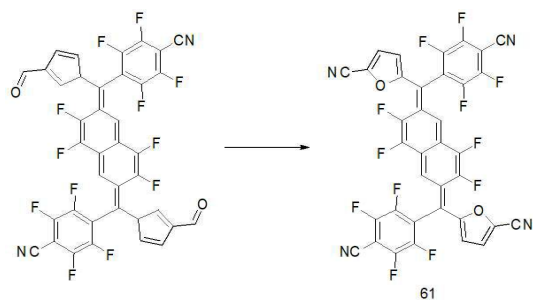
[0116] (2) 제조예 2 : 중간체 68-2의 합성



[0117]

[0118] 중간체 68-1 (5 g, 0.008 mol), 4-formylcyclopenta-1,3-dienylboronic acid (1.33 g, 0.009 mol, yurui), Pd(PPh₃)₄ (0.09 g, 0.00008 mol, yurui)를 THF 200 mL에 넣고 물에 녹인 K₂CO₃(2.22 g, 0.016 mol, sigma aldrich)를 넣어 2시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후, 증류수로 상기 반응물을 세척하고, 에틸 아세테이트로 추출하여 유기층을 모았다. 감압 증류를 이용하여 용매를 제거한 뒤, 얻어진 잔류물을 메탄올로 세척하였고, 톨루엔 재결정을 통해 <중간체 68-2>를 3.6g (수율 : 59.2%) 수득하였다.

[0119] (3) 제조예 3 : 화합물 68의 합성



[0120]

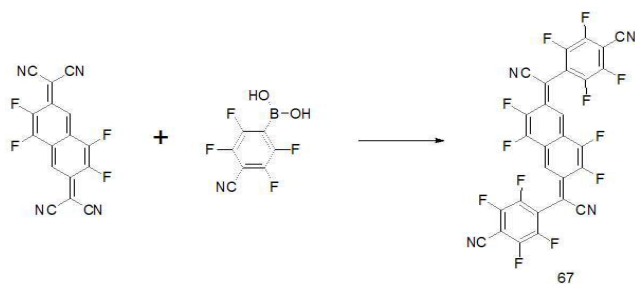
[0121] 중간체 68-2 (7 g, 0.009 mol), NH₄OH (0.81 g, 0.023 mol, sigma aldrich), triethylamine (4.68 g, 0.046 mol, sigma aldrich)을 MC/MeOH 각각 50 mL를 넣고 3시간 동안 교반하였다. 반응온도를 0 °C로 냉각시킨 후 trifluoroacetic anhydride (4.27 g, 0.02 mol, sigma aldrich)를 천천히 넣어준다. 반응온도를 상온으로 올린 뒤 4시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후 NaHCO₃로 켄칭한 후 MC/DW로 추출하였다. 감압 증류를 이용하여 용매를 제거한 뒤, 얻어진 잔류물을 메탄올로 세척하였고, 톨루엔 재결정을 통해 화합물 68을 4g (수율 : 57.3%) 수득하였다.

[0122] H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ ppm, 2H(7.2/s, 6.86/s, 6.46/s)

[0123] LC/MS: m/z=754[(M+1)⁺]

[0124] 합성예 6 : 화합물 74 합성

[0125] (1) 제조예 1 : 화합물 74의 합성



[0126]

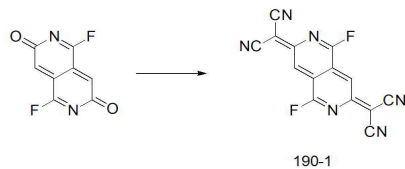
[0127] 상기 화합물 36의 합성과 동일한 방법을 이용하여 화합물 74을 6.5g (수율 : 42.6%) 수득하였다.

[0128] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H(6.46/s)

[0129] LC/MS: $m/z=622[(M+1)^+]$

[0130] 합성예 7 : 화합물 190 합성

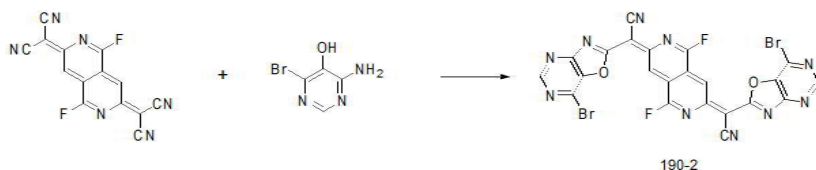
[0131] (1) 제조예 1 : 중간체 190-1의 합성



[0132]

[0133] 상기 화합물 5의 합성과 동일한 방법을 이용하여 <중간체 190-1을 9.1g (수율 : 71.8%) 수득하였다.

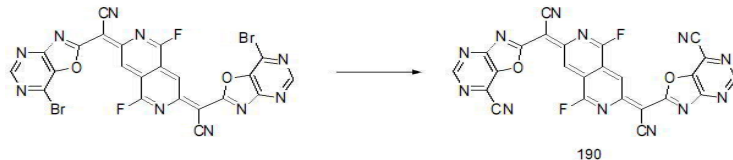
[0134] (2) 제조예 2 : 중간체 190-2의 합성



[0135]

[0136] 중간체 190-1 (10 g, 0.034 mol), 4-amino-6-bromopyrimidin-5-ol (13 g, 0.068 mol, yurui), Caesium hydroxide(10.26 g, 0.068 mol, yurui)에 methanol 300 mL를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시킨 후 생성되어진 침전물을 필터링 하여 메탄올로 세척하였고, 톨루엔 재결정을 통해 <중간체 190-2>를 16.3g (수율 : 74.6%) 수득하였다.

[0137] (3) 제조예 3 : 화합물 190의 합성



[0138]

[0139] 중간체 190-2 (7 g, 0.01 mol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0)) (2.53 g, 0.002 mol, sigma aldrich), ZnCN_2 (3.09 g, 0.026 mol, sigma aldrich)을 반응 플라스크에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. N-Methyl-2-pyrrolidone 150 mL를 상기 반응 플라스크에 넣어 상기 화합물들을 용해시킨 다음 5시간 동안 환류시키며 교반하였다. 반응 종료 후 반응 혼합물을 냉각시킨 후 생성되어진 침전물을 필터링 하여 메탄올로 세척하였다. 얻은 고체 분말을 톨루엔으로 실리카/celite 필터 후 재결정하여 화합물 190을 4.1g (수율 : 70.5%) 수득하였다.

[0140] $^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ ppm, 2H(9.69/s, 6.4/s)

[0141] LC/MS: $m/z=530[(M+1)^+]$

[0142] 도핑 소자 실시예

[0143] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

[0144] 소자 실시예 1 내지 6

[0145] 본 발명에 따라 화합물을 정공수송물질의 도핑 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0146] T0 / 정공수송층(a-NPB:본 발명에 따른 화합물 도핑 100 nm) / 전자저지층(10 nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:Liq 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

[0147] ITO 투명 전극에 정공수송층을 a-NPB를 사용하여 성막하였다. 이때 본 발명에 따른 화학식 5, 36, 68, 78, 109, 143을 2~10% 도핑하였다(본 소자에서는 5% 적용). 정공저지층은 [EBL1]을 사용하여 10 nm의 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 Liq 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0148] 소자 비교예 1

[0149] 소자 비교예 1를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 P-도핑을 사용하지 않는 것을 제외하고 동일하게 제작하였다.

[0150] 소자 비교예 2

[0151] 소자 비교예 2를 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 P-도핑물질로 F4TCNQ를 사용하여 동일하게 제작하였다.

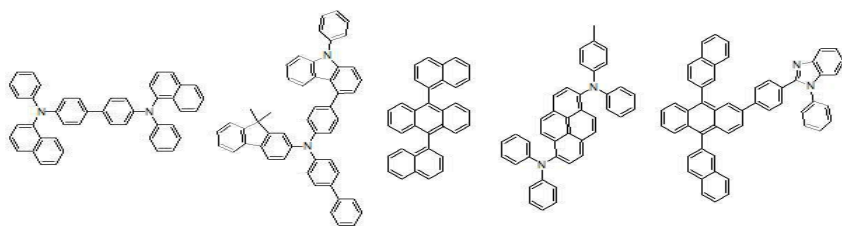
[0152] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 6의 발광 특성

[0153] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

실시예	P-도핑물질	V	cd/A	QE(%)	CIE _x	CIE _y
1	화학식 5	4.47	7.90	7.41	0.146	0.152
2	화학식 36	4.44	8.02	7.45	0.145	0.152
3	화학식 68	4.49	8.11	7.50	0.145	0.152
4	화학식 78	4.40	8.04	7.54	0.145	0.152
5	화학식 109	4.41	8.15	7.51	0.145	0.153
6	화학식 143	4.45	8.09	7.58	0.145	0.152
비교예1	사용안함	6.45	4.5	3.8	0.144	0.156
비교예2	F4TCNQ	4.7	7.5	6.1	0.147	0.156

[0155] 상기 [표 1]에 나타낸 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 P-도핑물질을 화합물 소자에 적용한 경우에 종래 소자(비교예)에 비하여 HIL을 사용하지 않았음에도 불구하고 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.



[0156]

[0157] [a-NPB] [EBL1] [BH1] [BD1] [201]

[0158] 융합형 소자 실시예

[0159] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

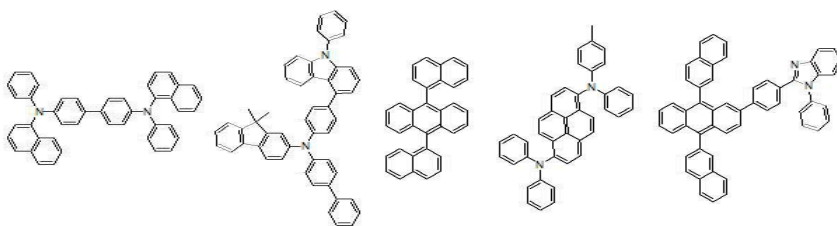
[0160] 소자 실시예 7 내지 12

- [0161] 본 발명에 따라 구현되는 화합물을 정공수송 물질로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기전계발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.
- [0162] ITO / 융합형 정공수송층 (발명 화합물 60 nm) / 전자저지층(10nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:Liq 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)
- [0163] ITO 투명 전극에 본 발명에 따른 화학식 24, 48, 74, 100, 127, 190을 사용하여 60 nm 두께로 성막하였다. 정공저지층은 [EBL1]을 사용하여 10 nm의 두께로 성막하였다. 또한, 발광층에는 호스트 화합물로는 [BH1]을 사용하고, 도판트 화합물로 [BD1]을 사용하여 두께가 20 nm 정도가 되도록 성막하였으며, 추가로 전자 수송층(하기 [201] 화합물 Liq 50% 도핑) 30 nm 및 LiF 1nm 및 알루미늄 100 nm를 증착법으로 성막하여, 유기전계발광소자를 제조하였다.
- [0164] 소자 비교예 1
- [0165] 소자 비교예 1을 위한 유기전계발광소자는 상기 실시예 7의 소자구조에서 본 발명에 따른 화합물 대신 F4TCNQ를 사용하여 동일하게 제작하였다.
- [0166] 실험예 2 : 소자 실시예 7 내지 12의 발광 특성
- [0167] 상기 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm²가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 2]와 같다.

표 2

실시예	P-도핑물질	V	cd/A	QE(%)	CIE _x	CIE _y
1	화학식 24	5.9	5.6	4.7	0.145	0.152
2	화학식 48	5.5	5.1	4.3	0.145	0.152
3	화학식 74	5.6	5.5	4.1	0.145	0.151
4	화학식 100	5.2	5.6	4.5	0.144	0.152
5	화학식 127	5.7	5.1	4.0	0.145	0.152
6	화학식 190	6.0	5.0	4.1	0.145	0.152
비교예1	F4TCNQ	7.2	3.8	3.1	0.147	0.156

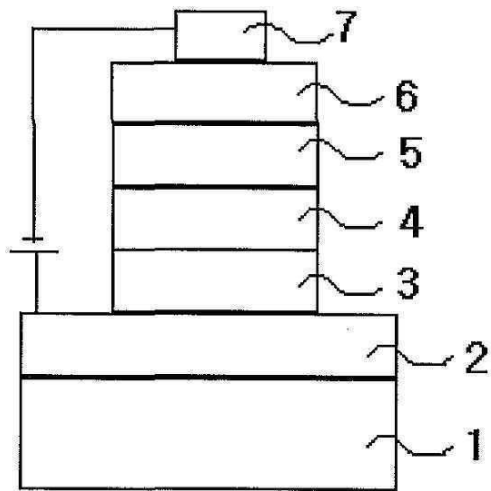
- [0169] 상기 [표 2]에 나타난 결과를 살펴보면, 먼저, 본 발명에 따른 P-도핑물질을 화합물 소자에 적용한 경우에 종래 소자(비교예)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.



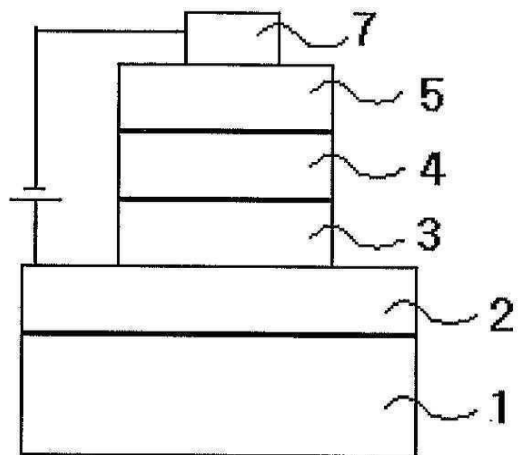
- [0170]
- [0171] [α -NPB] [EBL1] [BH1] [BD1] [201]

도면

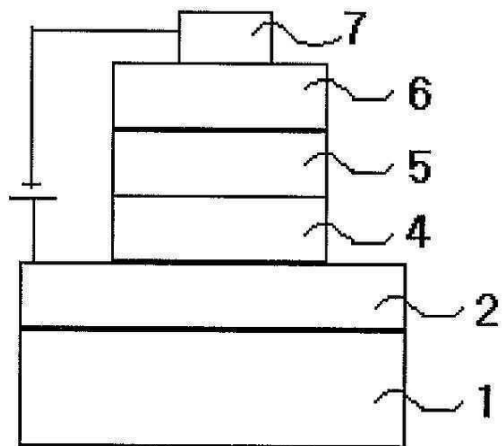
도면1



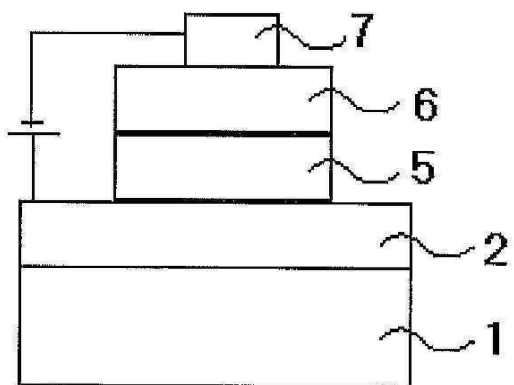
도면2



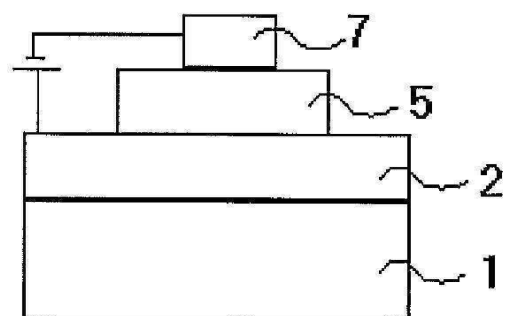
도면3



도면4



도면5



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	KR1020170003469A	公开(公告)日	2017-01-09
申请号	KR1020160082261	申请日	2016-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社P&H技术		
申请(专利权)人(译)	(注) 皮恩扎HI TECH		
当前申请(专利权)人(译)	(注) 皮恩扎HI TECH		
[标]发明人	HYUN SEO YONG 현서용 JUNG SUNG OUK 정성욱 KIM DONG WON 김동원		
发明人	현서용 정성욱 김동원		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/58 C07D471/04 C07D493/04 C07D495/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C15/58 C07D471/04 C07D493/04 C07D495/04 H01L51/50 C09K2211/1011 C09K2211/1018		
优先权	1020150092986 2015-06-30 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机发光化合物，其用作有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输材料或用作掺杂材料。并且它具有根据本发明的有机发光化合物具有深LUMO值的性质。因此，在将其用于有机电致发光器件的有机层中的单一性或掺杂材料的情况下，可以实现高效率和低电压操作的有机电致发光器件，并且其在各种显示器件中得到最佳使用并且财产可以使用。

