



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0042966  
(43) 공개일자 2018년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)  
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2013.01)  
C07D 209/82 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0135612  
(22) 출원일자 2016년10월19일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
(주)피엔에이치테크  
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25,  
706호(중동, 대우프론티어밸리1단지)

(72) 발명자  
현서용  
경기도 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호  
정성욱  
충청북도 청주시 서원구 산남로 23, 101동 701호  
김동원  
충청북도 청주시 흥덕구 월명로23번길 10-7

(74) 대리인  
정은열

전체 청구항 수 : 총 11 항

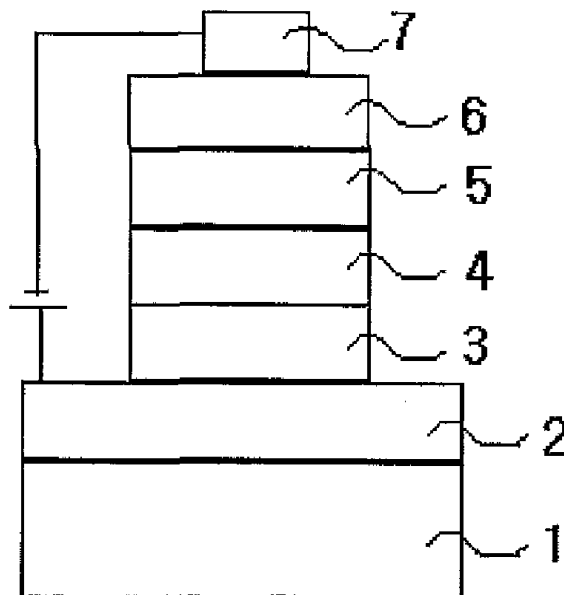
(54) 발명의 명칭 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

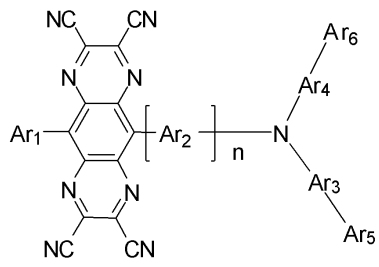
본 발명은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유기발광소자의 정공수송 재료로 채용되거나, 정공수송 재료의 P형 도핑 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물과 이를 채용하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수한 유기발광소자에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 I]



(52) CPC특허분류

- C07D 487/04* (2013.01)
- H01L 51/0059* (2013.01)
- H01L 51/0071* (2013.01)
- H01L 51/0072* (2013.01)
- H01L 51/5024* (2013.01)
- H01L 51/506* (2013.01)
- H01L 51/5088* (2013.01)
- C09K 2211/1029* (2013.01)
- C09K 2211/1044* (2013.01)

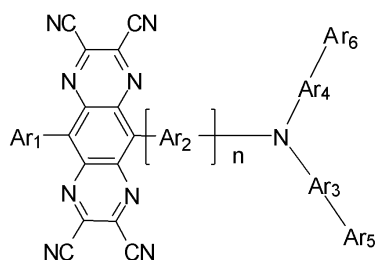
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물:

[화학식 I]



상기 [화학식 I]에서,

Ar<sub>1</sub>은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

Ar<sub>2</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기 및 치환 또는 비치환된 카바졸릴렌기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

Ar<sub>3</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 치환 또는 비치환된 카바졸기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

n은 1 내지 5의 정수이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>는 각각 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 치환기는 수소, 중수소, 아미노기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 아미드기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 실릴기 중에서 선택되는 유기발광 화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물은 유기발광소자 내의 정공수송 화합물을 도핑하는 p형 도판트 물질인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물.

**청구항 4**

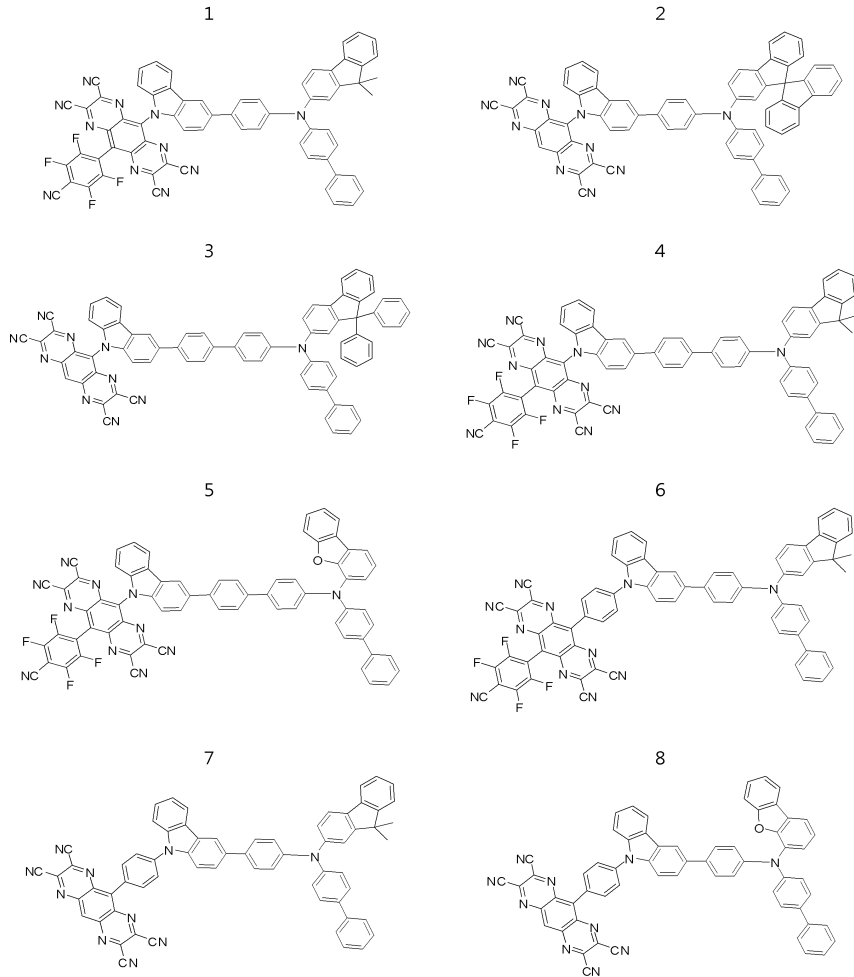
제1항에 있어서,

상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물은 유기발광소자 내의 정공수송층에 채용되어 정공수송과 p형 도판트 기능을 복합적으로 갖는 정공수송 화합물인 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물.

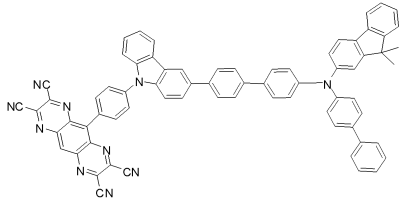
**청구항 5**

제1항에 있어서,

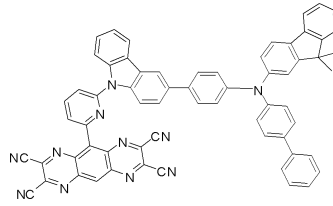
상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물은 하기 화합물 1 내지 103으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물:



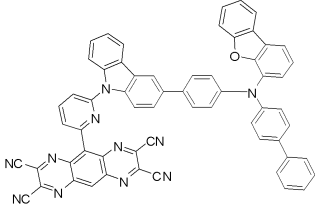
9



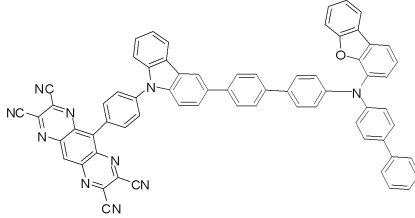
10



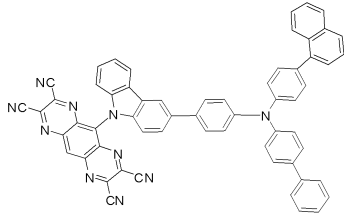
11



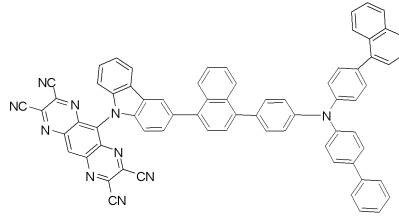
12



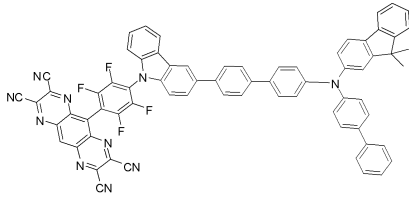
13



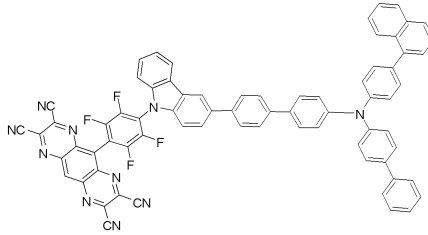
14



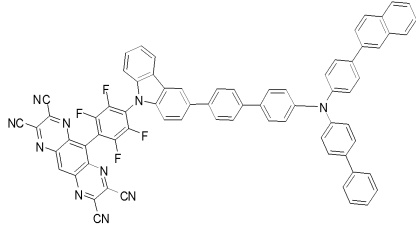
15



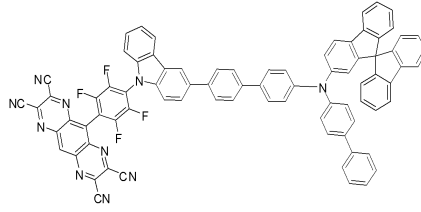
16



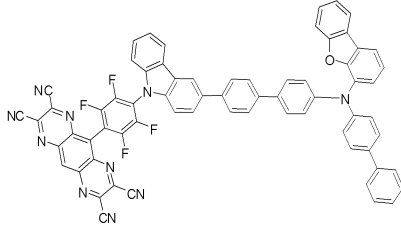
17



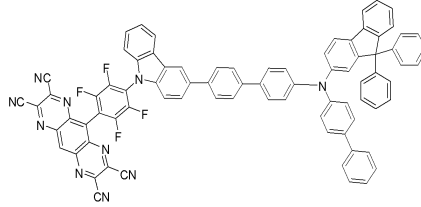
18



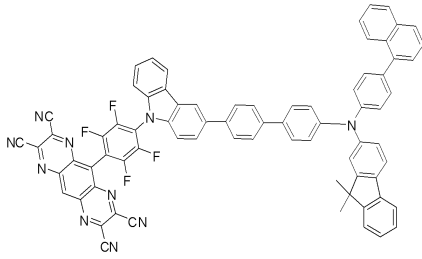
19



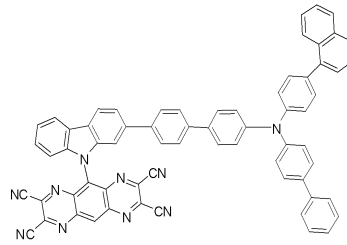
20



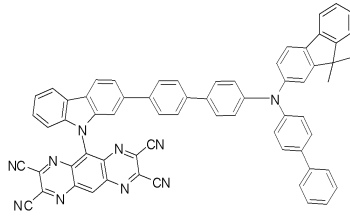
21



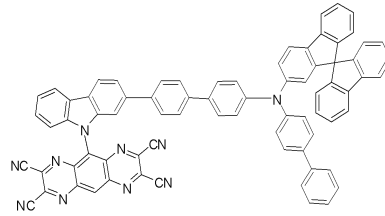
22



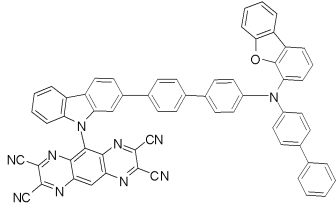
23



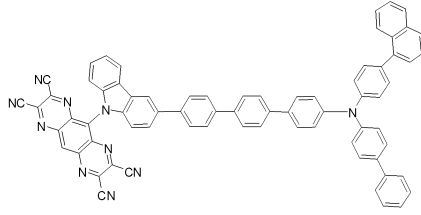
24



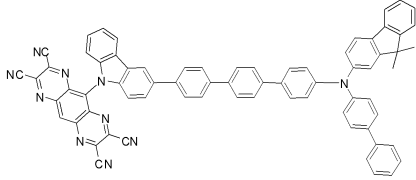
25



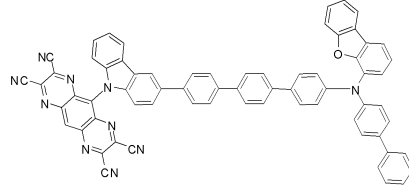
26



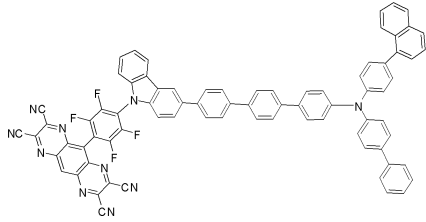
27



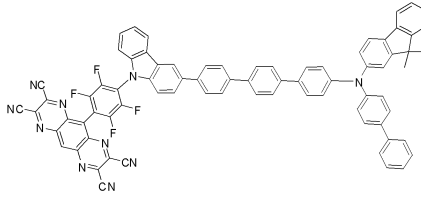
28



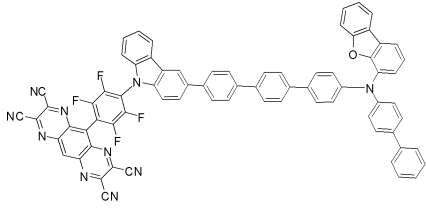
29



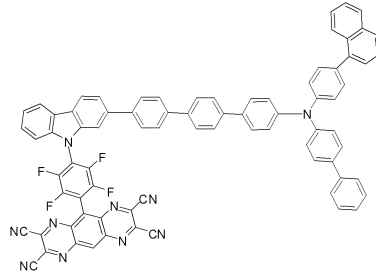
30



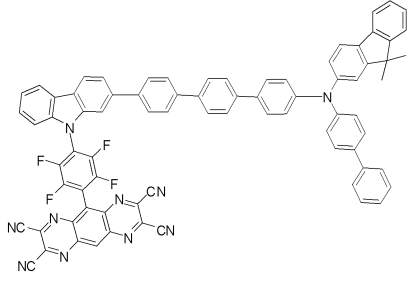
31



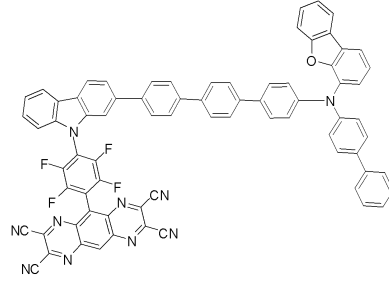
32



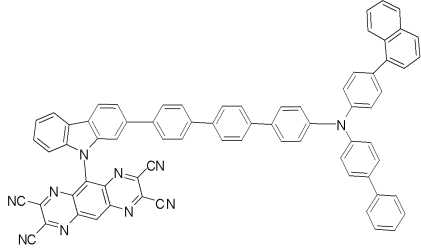
33



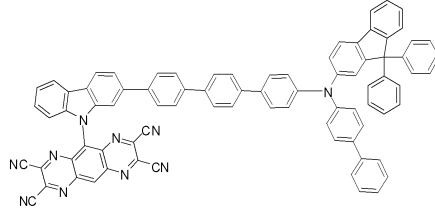
34



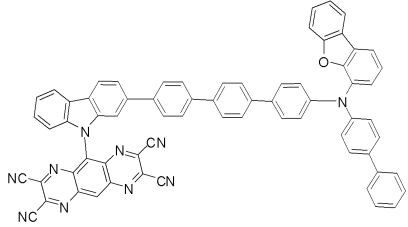
35



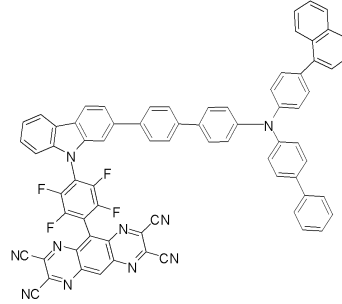
36



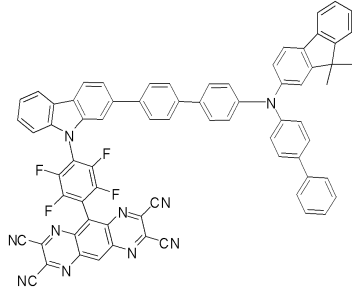
37



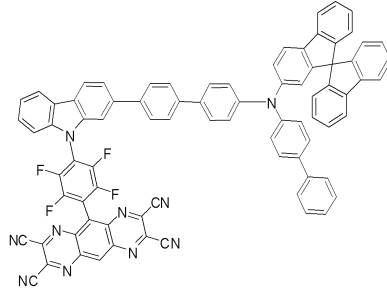
38



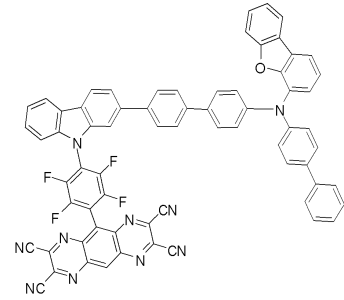
39



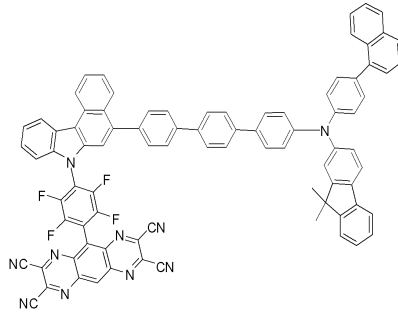
40



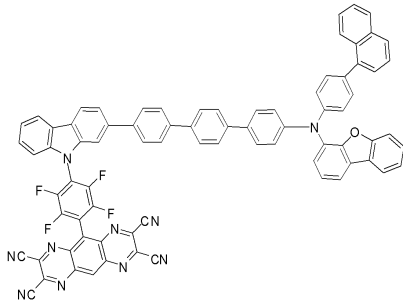
41



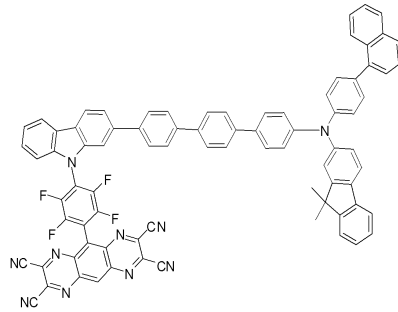
42



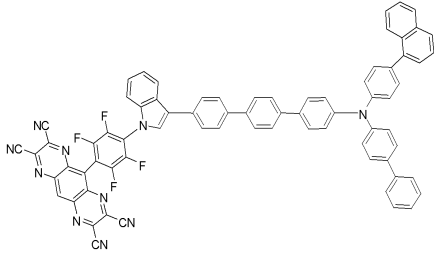
43



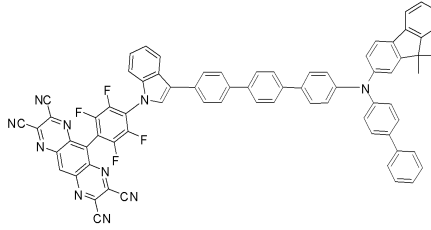
44



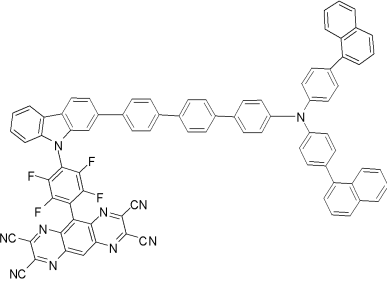
45



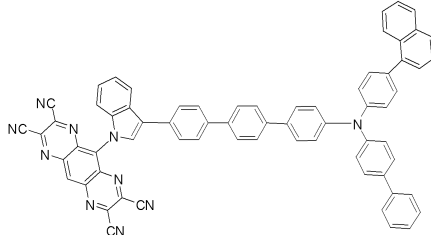
46



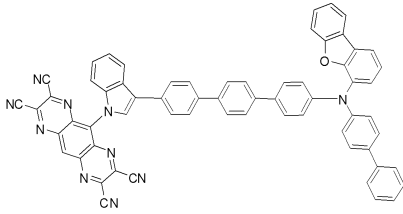
47



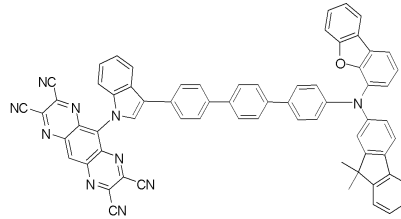
48



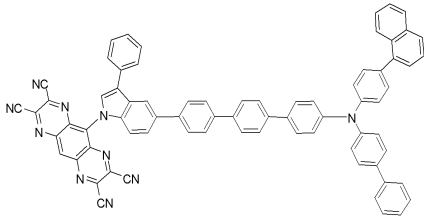
49



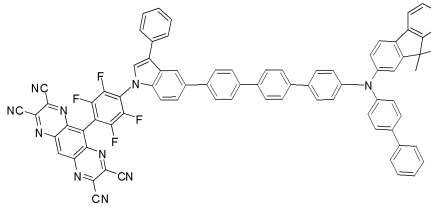
50



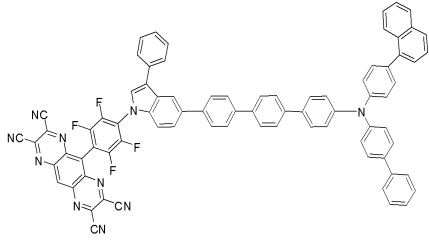
51



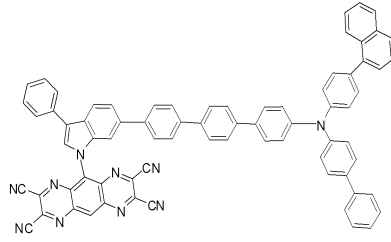
52



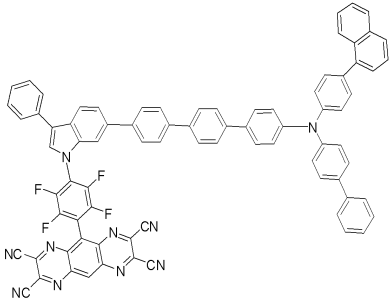
53



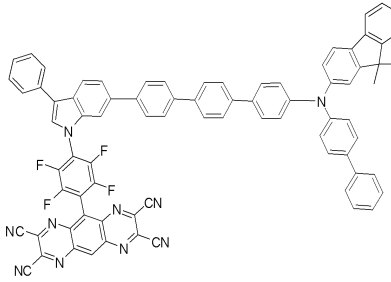
54



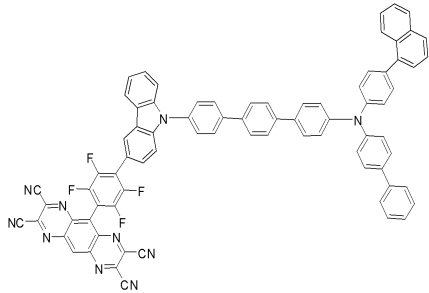
55



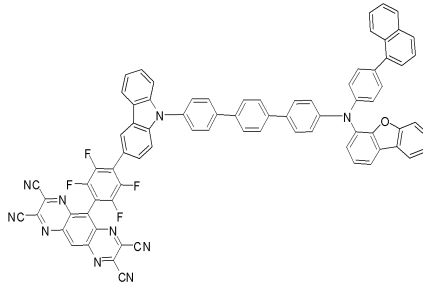
56



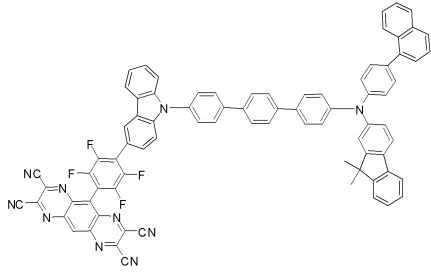
57



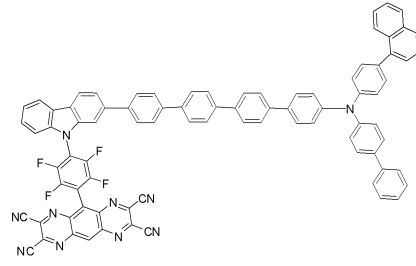
58



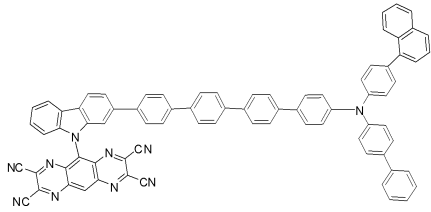
59



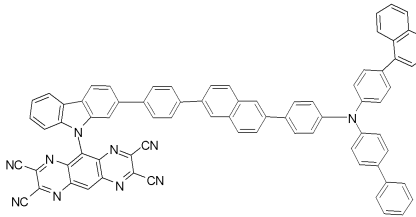
60



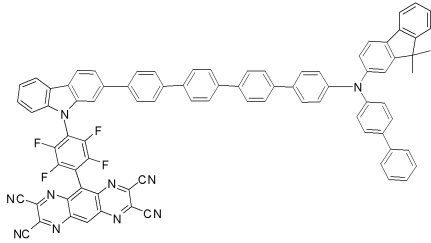
61



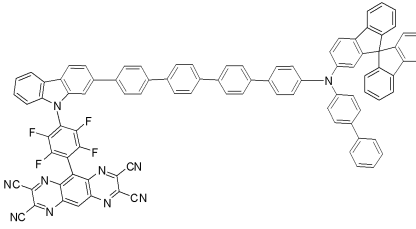
62



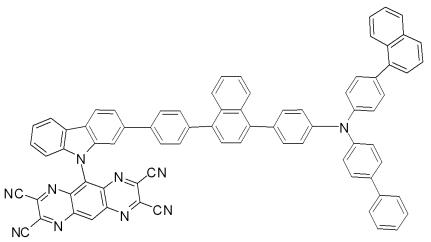
63



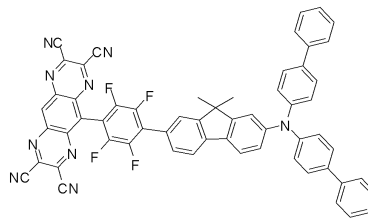
64



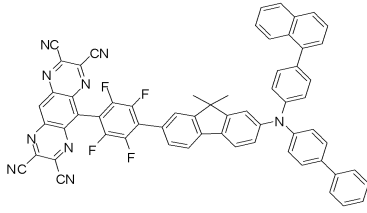
65



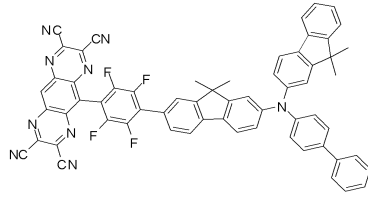
66



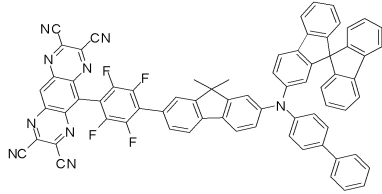
67



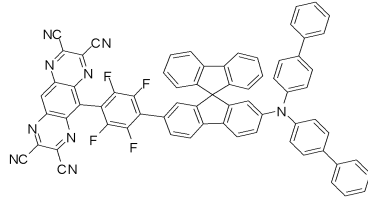
68



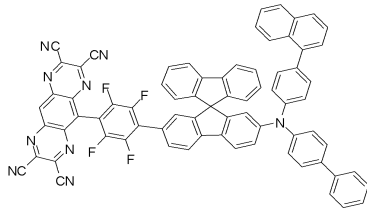
69



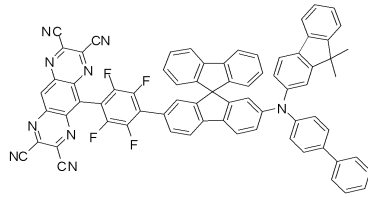
70



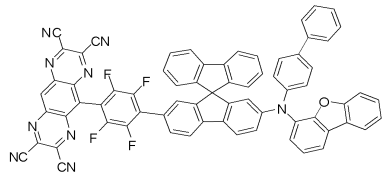
71



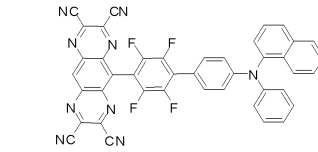
72



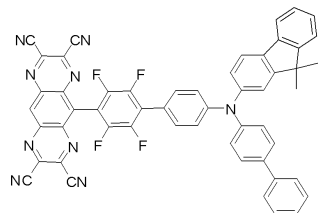
73



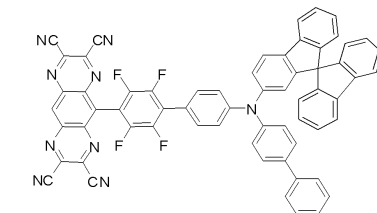
74



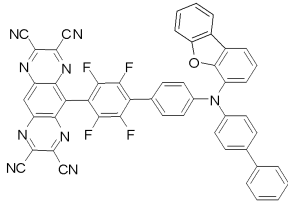
75



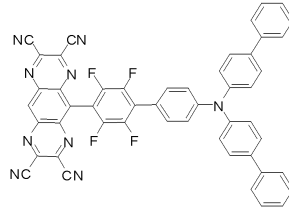
76



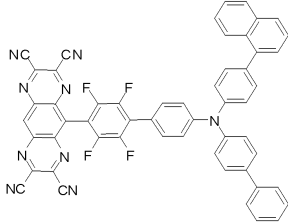
77



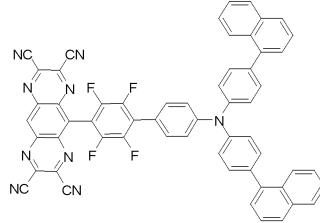
78



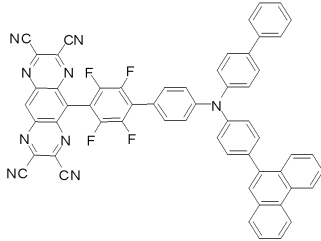
79



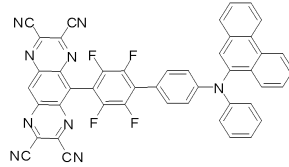
80



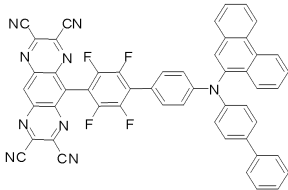
81



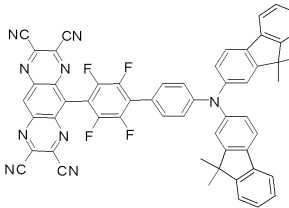
82



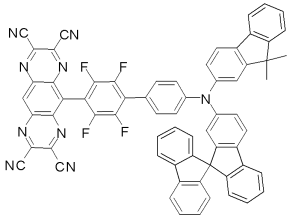
83



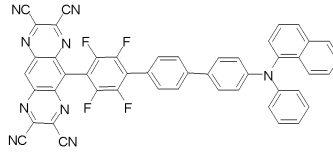
84



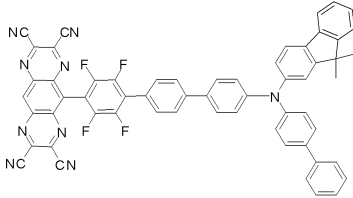
85



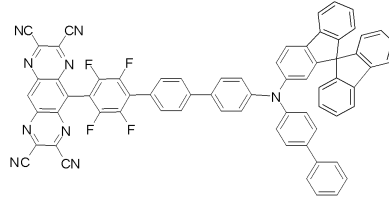
86



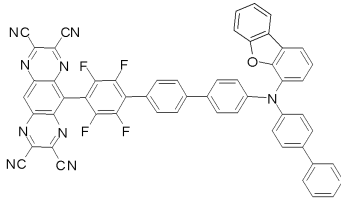
87



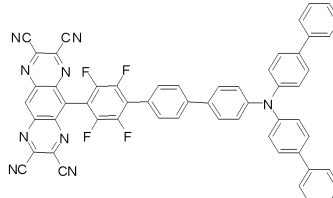
88



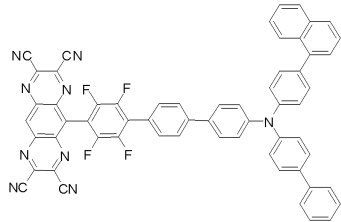
89



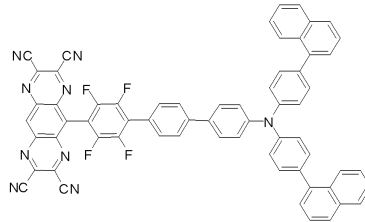
90



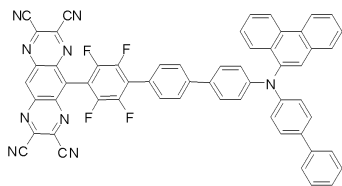
91



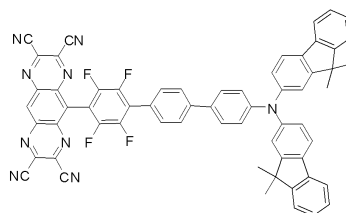
92

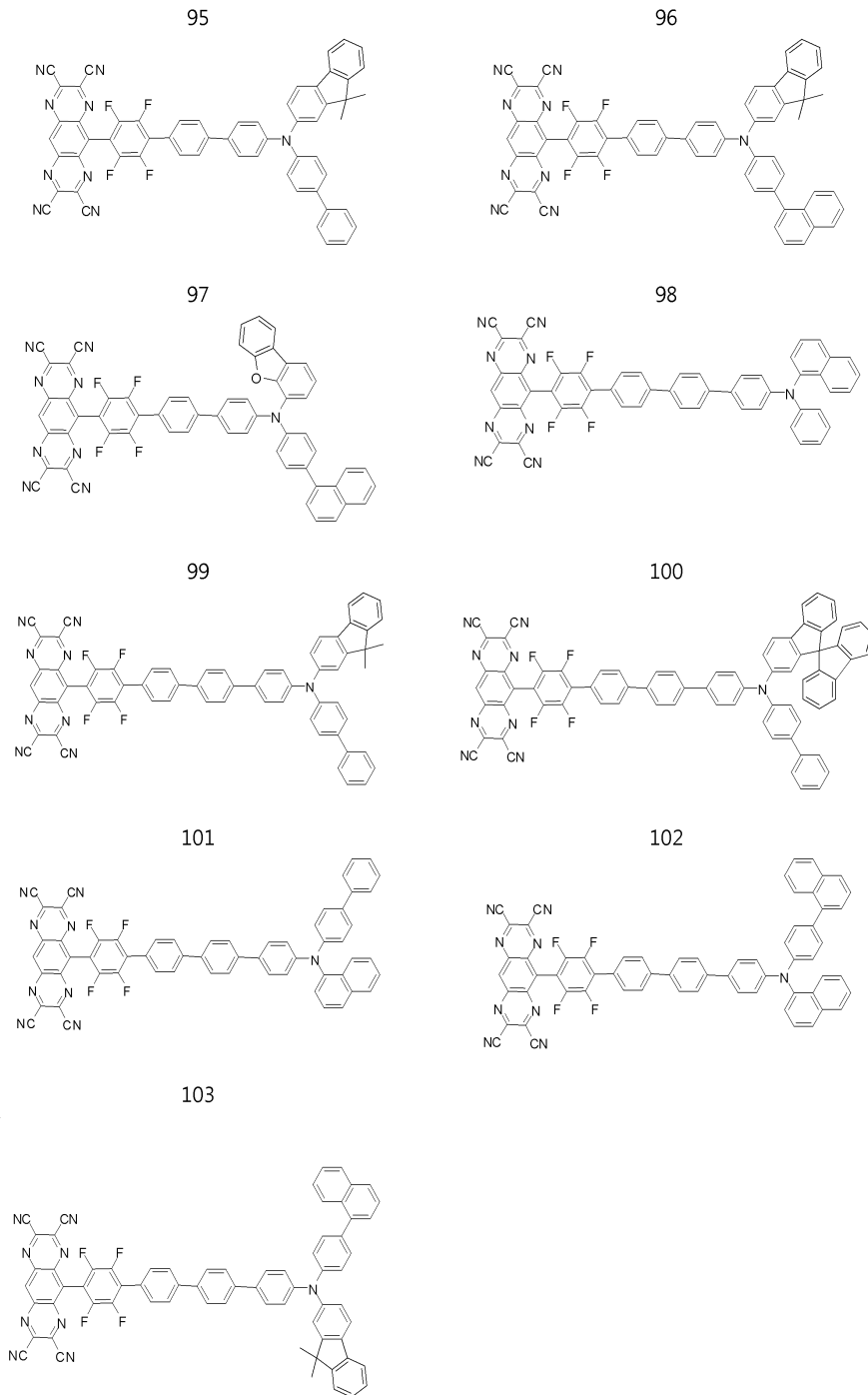


93



94





**청구항 6**

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

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

**청구항 7**

제6항에 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]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

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

**청구항 9**

제8항에 있어서,

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

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는 유기물층의 HOMO 에너지 준위는 4.9 eV 이상으로서, 제1 전극의 일함수(WF) 값 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나의 화합물을 포함하는 유기물층의 LUMO 에너지 준위는 4.0 eV 이상인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 유기발광소자의 정공수송 재료로 채용되거나, 정공수송 재료의 P형 도핑 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기발광 화합물과 이를 채용하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수한 유기발광소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기발광소자는 투명 기관 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 유기발광소자가 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 유기발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 저전압 구동, 고효율 및 장수명을 갖는 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있는 실정이다.

**발명의 내용**

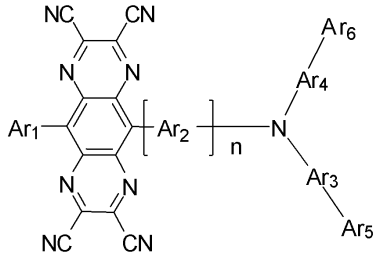
**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명은 유기발광소자의 유기물층에 정공주입 재료, 정공수송 재료 또는 이의 도핑 재료로 채용되어 현저히 우수한 발광 효율 및 양자 효율 등의 발광 특성을 구현할 수 있는 신규한 유기발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

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

[0006] [화학식 I]



[0007]

[0008] 또한, 본 발명은 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물을 단독으로 또는 도핑 재료로 유기물층에 채용한 유기발광소자를 제공한다.

[0009] 상기 [화학식 I]로 표시되는 화합물의 구체적인 구조 및 치환기에 대해서는 후술한다.

**발명의 효과**

[0010] 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 HOMO 에너지 준위가 4.9 eV 이상으로서, 제1 전극의 일함수(WF) 값이 이상이고, LUMO 에너지 준위는 4.0 eV 이상인 전기화학적 특성을 가져서 이를 유기발광소자의 유기물층에 단독 또는 도핑 재료로 채용할 경우에 현저히 우수한 발광 효율 및 양자 효율 등의 발광 특성을 구현할 수 있어 다양한 디스플레이 소자에 유용하여 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0011] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 구조를 예시한 단면도이다.

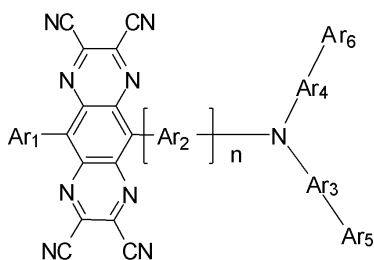
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0013] 본 발명의 일 측면은 하기 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물에 관한 것으로서, 유기물층에 정공주입 재료, 정공수송 재료 또는 이의 도핑 재료로 채용되어 현저히 우수한 발광 효율 및 양자 효율 등의 발광 특성을 구현할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0014] 특히, 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물은 P형 도판트(p-dopant) 재료가 될 수도 있으나, 그 자체로 P형 도판트(p-dopant) 특성과 정공수송(HTL)물질 특성을 모두 구현할 수 있는, 하나의 유기 재료에서 복합적인 기능을 가지는 융합형 P형 도판트(p-dopant) 재료이다.

[0015] [화학식 I]



[0016]

[0017] 상기 [화학식 I]에서,

[0018] Ar<sub>1</sub>은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로

아릴기 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [0019] Ar<sub>2</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기 및 치환 또는 비치환된 카바졸릴렌기 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0020] Ar<sub>3</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 및 치환 또는 비치환된 카바졸기 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0021] n은 1 내지 5의 정수이다.
- [0023] 또한, 상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>는 각각 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고, 상기 치환기는 수소, 중수소, 아미노기, 시아노기, 히드록시기, 니트로기, 할로젠기, 아미드기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 실릴기 중에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물은 유기발광소자 내의 다양한 유기물층에 채용될 수 있으나, 바람직한 구현에 의하면, 유기발광소자 내의 정공수송층에 채용되는 소재로서, 정공수송 기능을 갖는 화합물을 도핑하는 p형 도판트로 활용될 수 있으며, 나아가서 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물 자체가 p형 도핑 기능과 함께 정공수송 기능을 동시에 복합적으로 갖는 정공수송층 재료로 활용될 수 있다.
- [0026] p형이란 p형 반도체 특성을 의미하는 것으로서, p형은 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 준위를 통하여 정공을 주입받거나 수송하는 특성이며, 이는 정공의 이동도가 전자의 이동도보다 큰 물질의 특성으로 정의된다. P형 도핑은 이러한 p형 특성을 갖도록 도핑되었다는 것을 의미한다.
- [0027] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물은 후술하는 실시예 기술한 바와 같이, HOMO 에너지 준위가 4.9 eV 이상으로서, ITO 전극의 일함수(WF) 값이 이상이고, LUMO 에너지 준위는 4.0 eV 이상인 전기화학적 특성을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 상기 치환기들의 예시들에 대해서 아래에서 구체적으로 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 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-프로필펜틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 알콕시기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 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.
- [0032] 본 발명에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 티페닐기, 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.

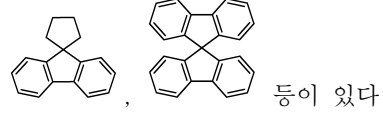
[0033] 본 발명에 있어서, 헤테로고리기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리기로서, 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴놀살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명에 있어서, 아릴옥시기, 아릴티옥시기, 아릴술포시기 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, 아릴술포시기로는 벤젠술포시기, p-톨루엔술포시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

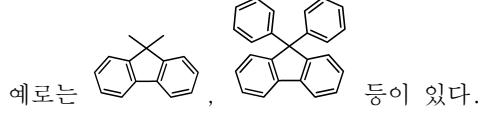
[0035] 본 발명에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0036] 본 발명에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조로서, 예로는



[0038] 본 발명에 있어서, 플루오레닐기는 열린 플루오레닐기의 구조를 포함하며, 여기서 열린 플루오레닐기는 2개의 고리 유기화합물이 1개의 원자를 통하여 연결된 구조에서 한쪽 고리 화합물의 연결이 끊어진 상태의 구조로서,



[0039] 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.

[0040] 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, 카바졸기 및 트리페닐 아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0042] 본 발명에 있어서, 헤테로아릴아민기 중의 헤테로 아릴기는 전술한 헤테로고리기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[0043] 본 발명에 있어서, 알킬티옥시기, 알킬술포시기 중의 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 구체적으로 알킬티옥시기로는 메틸티옥시기, 에틸티옥시기, tert-부틸티옥시기, 헥실티옥시기, 옥틸티옥시기 등이 있고, 알킬술포시기로는 메실, 에틸술포시기, 프로필술포시기, 부틸술포시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

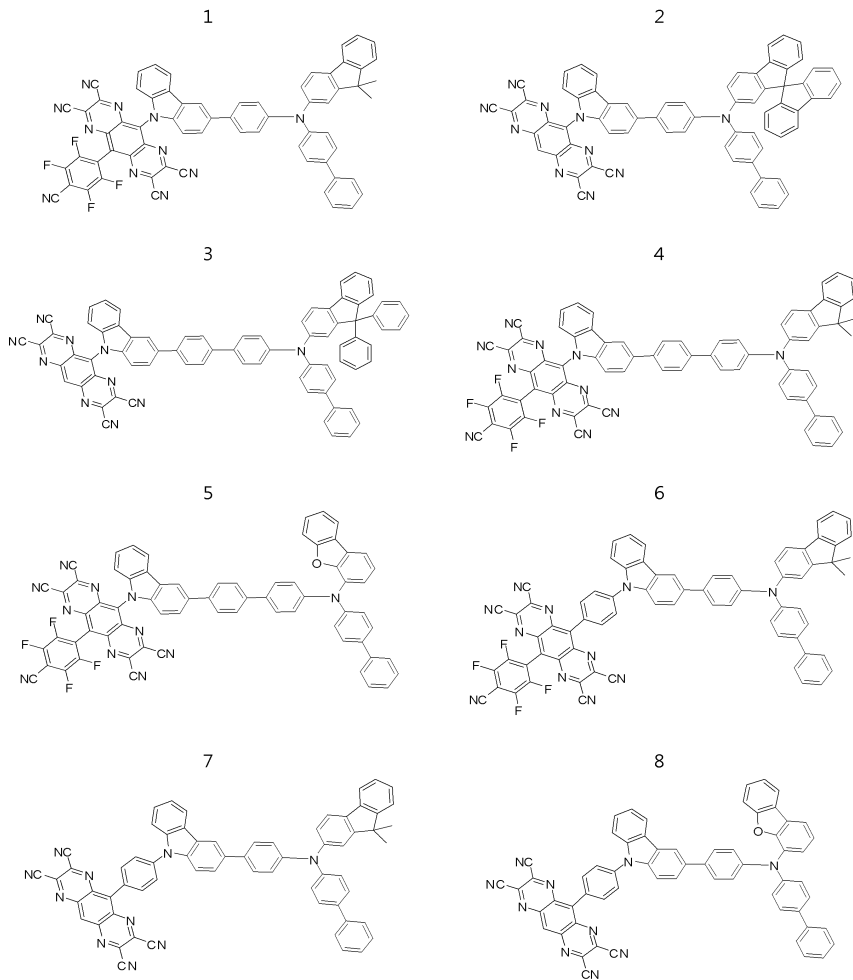
[0044] 본 발명에 있어서, 치환된 아릴렌기라 함은, 페닐기, 비페닐기, 나프탈렌기, 플루오레닐기, 파이레닐기, 페난트

레닐기, 페릴렌기, 테트라세닐기, 안트라센닐기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0045] 본 발명에 있어서, 치환된 헤테로아릴렌기라 함은, 피리딜기, 티오펜기, 트리아진기, 퀴놀린기, 페난트롤린기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 카바졸기 및 이들의 축합헤테로고리, 예컨대 벤즈퀴놀린기, 벤즈이미다졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기 등이 다른 치환기로 치환된 것을 의미한다.

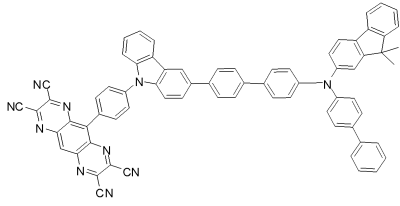
[0047] 상기 [화학식 I]로 표시되는 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기발광소자의 유기물층으로 사용될 수 있고, 보다 구체적으로 유기물층 내에서 정공수송 재료 단독으로 또는 정공수송 재료의 도핑 재료로 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 화합물의 바람직한 구체예로는 하기 화합물 1 내지 103으로 표시되는 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

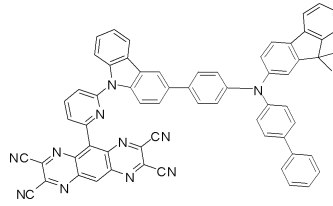


[0049]

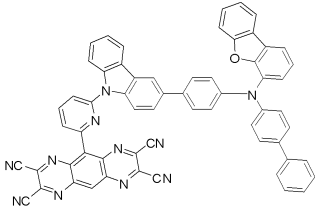
9



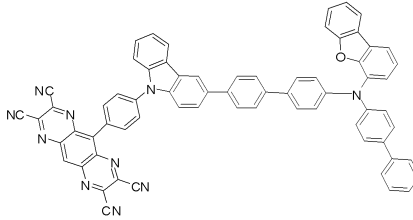
10



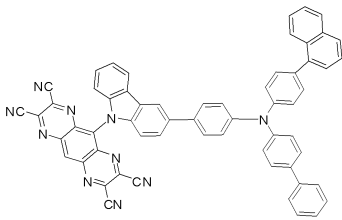
11



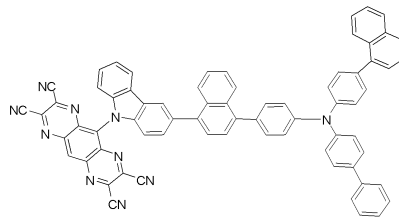
12



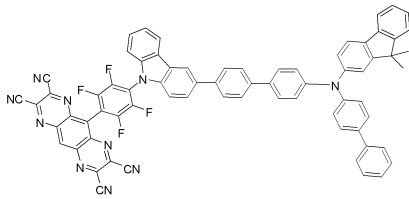
13



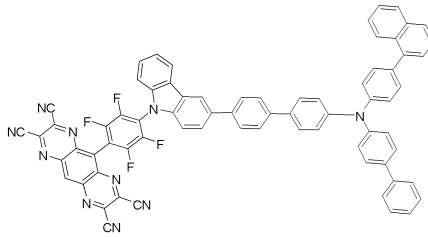
14



15

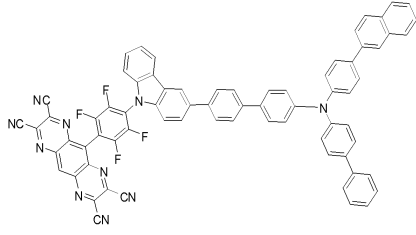


16

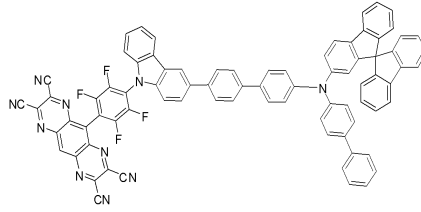


[0050]

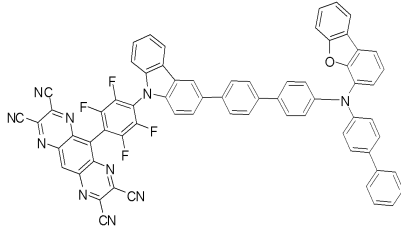
17



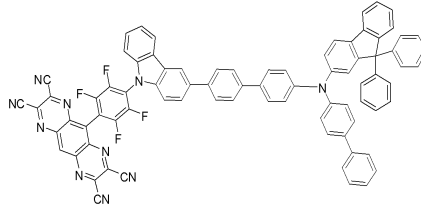
18



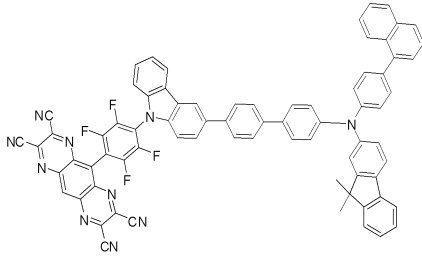
19



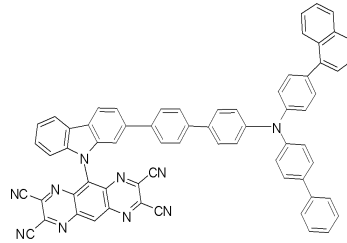
20



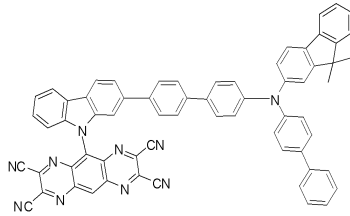
21



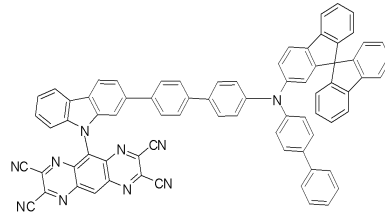
22



23

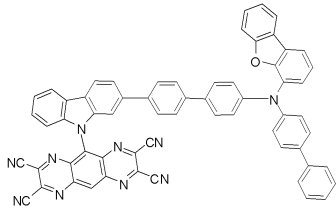


24

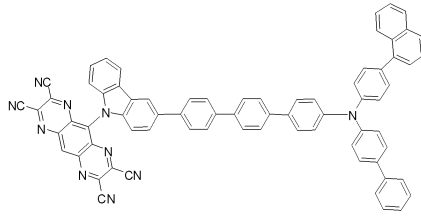


[0051]

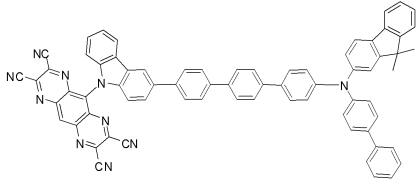
25



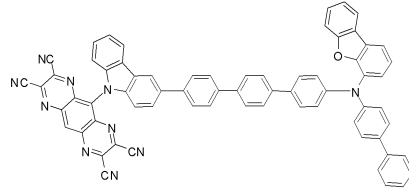
26



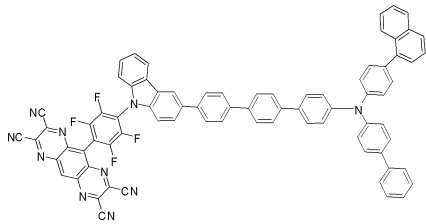
27



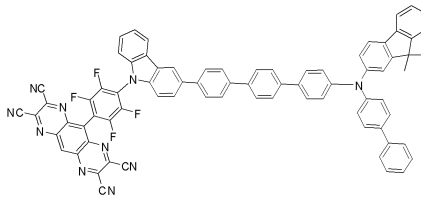
28



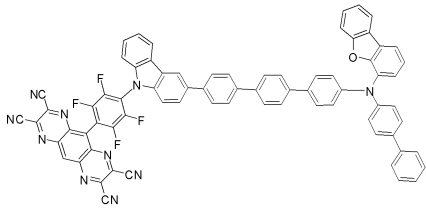
29



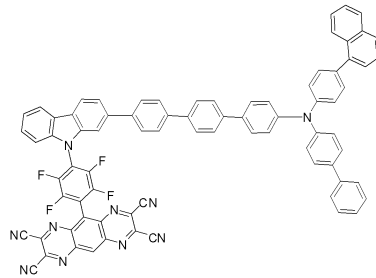
30



31

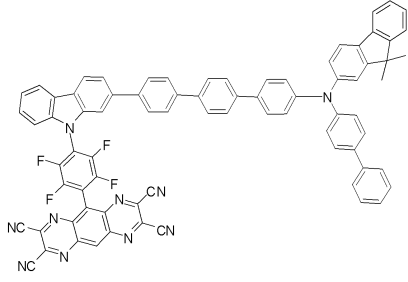


32

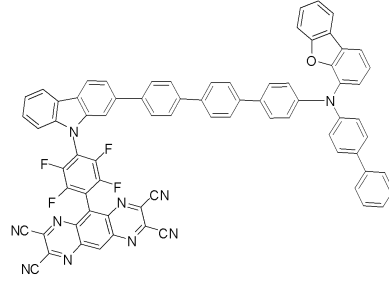


[0052]

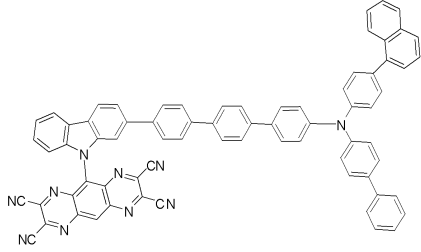
33



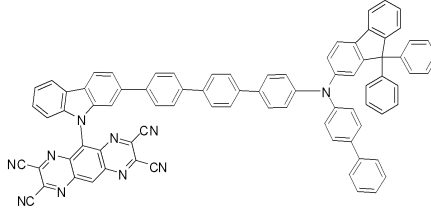
34



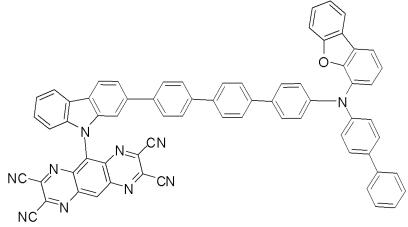
35



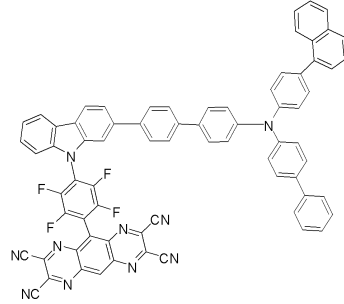
36



37

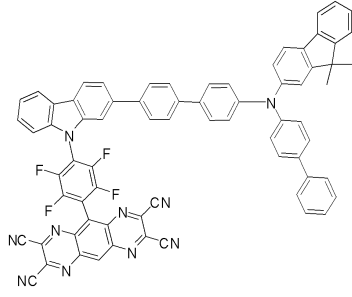


38

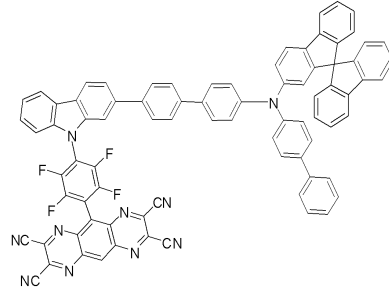


[0053]

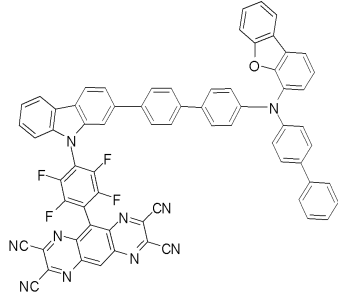
39



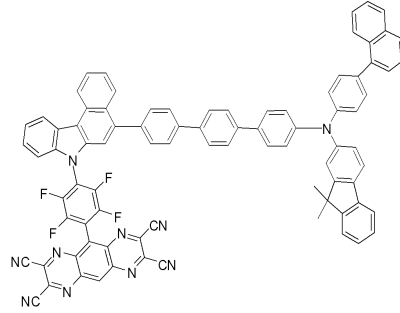
40



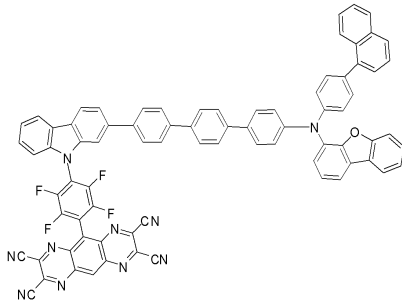
41



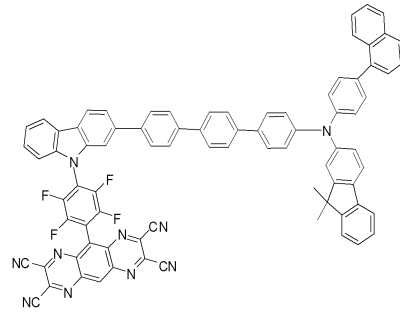
42



43

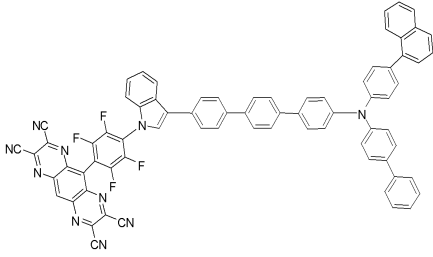


44

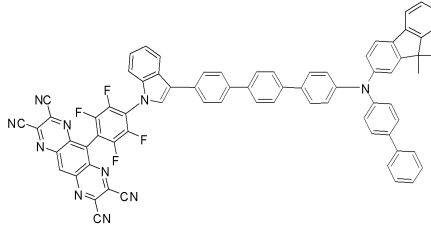


[0054]

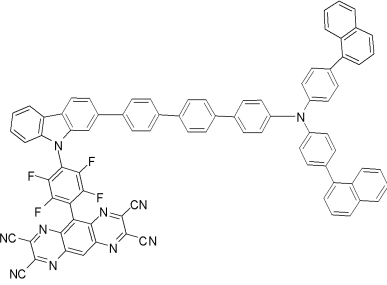
45



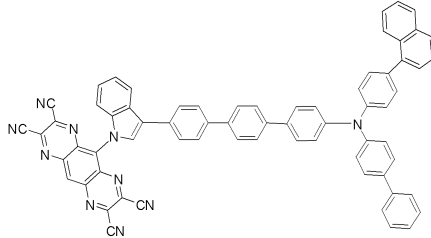
46



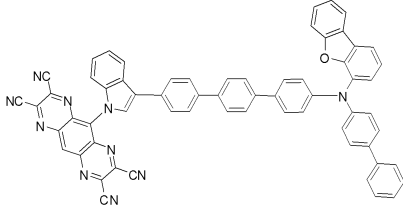
47



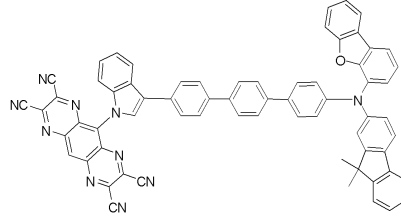
48



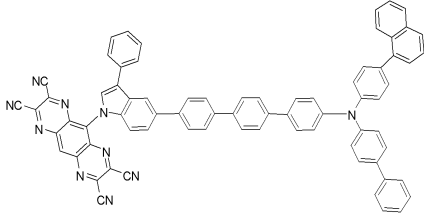
49



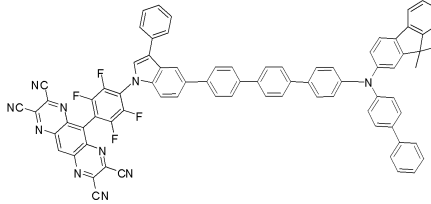
50



51

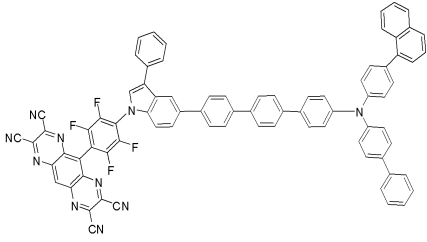


52

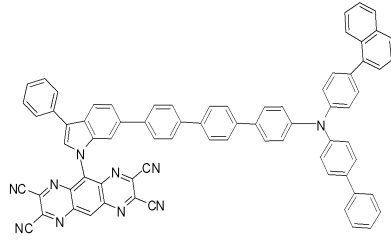


[0055]

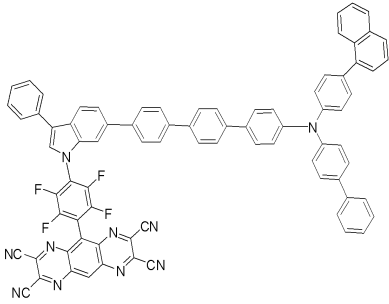
53



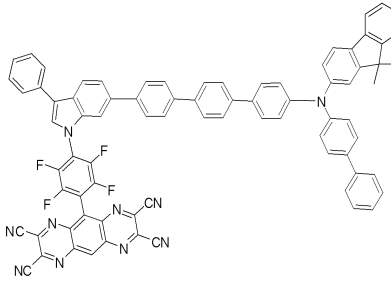
54



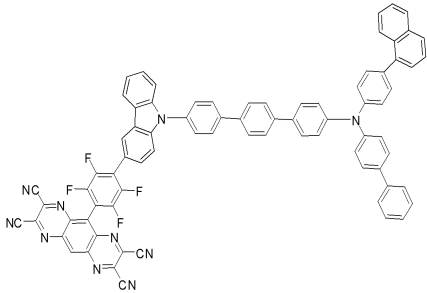
55



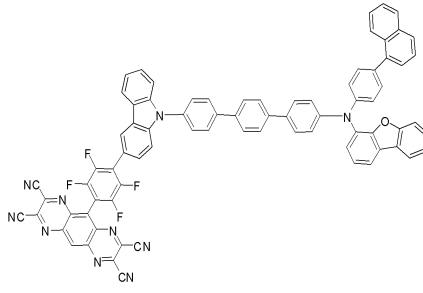
56



57

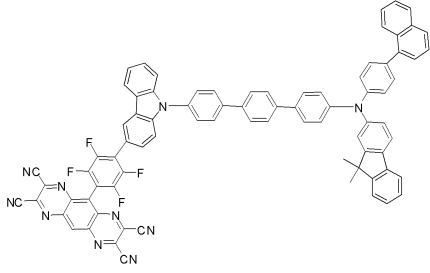


58

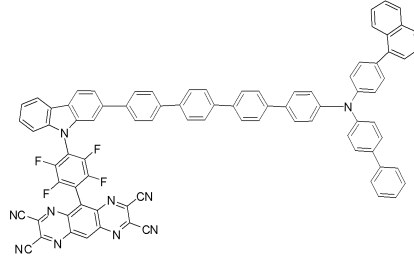


[0056]

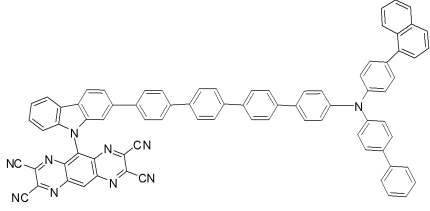
59



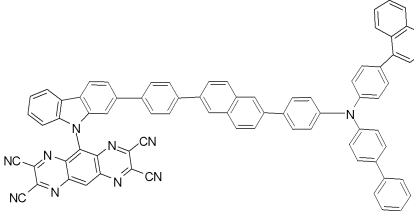
60



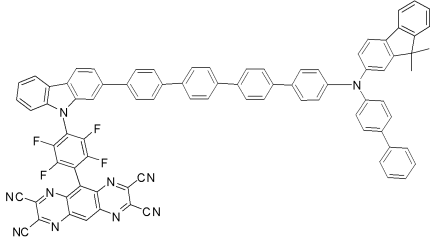
61



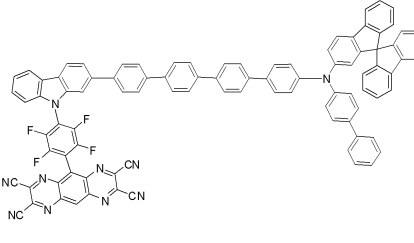
62



63

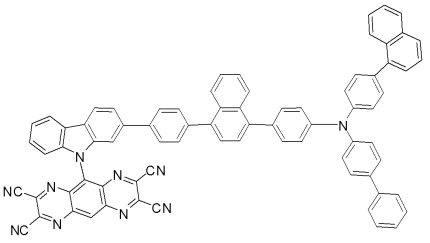


64

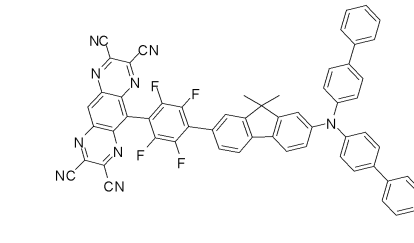


[0057]

65

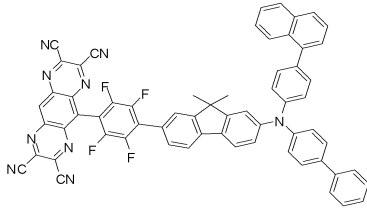


66

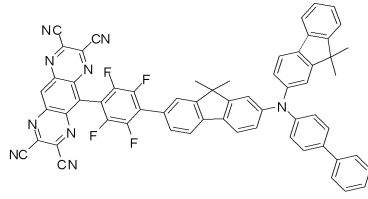


[0058]

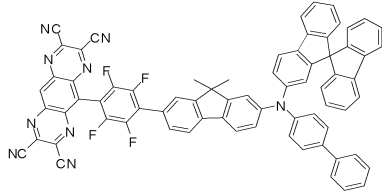
67



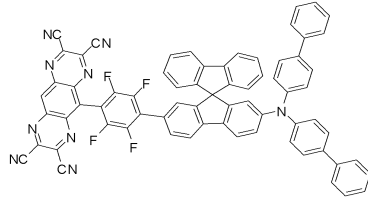
68



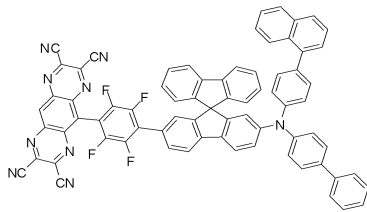
69



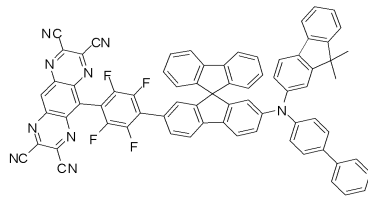
70



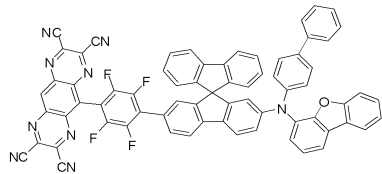
71



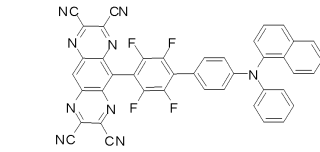
72



73

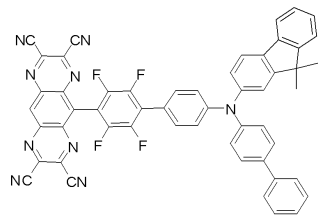


74

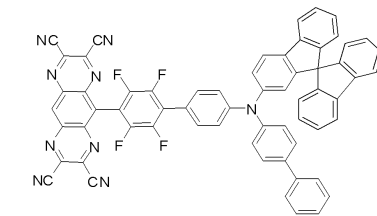


[0059]

75

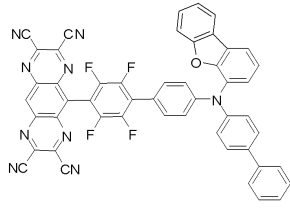


76

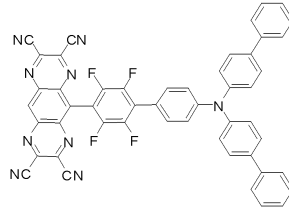


[0060]

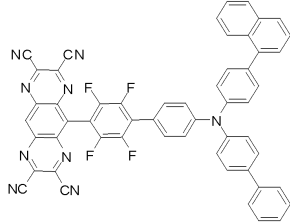
77



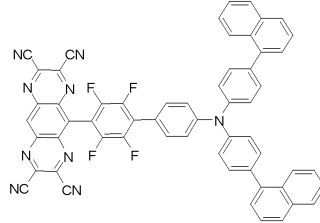
78



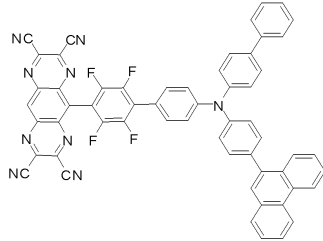
79



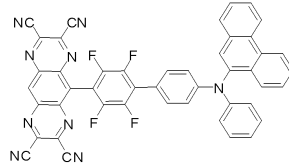
80



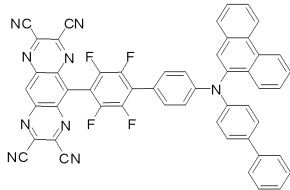
81



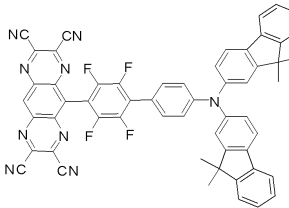
82



83

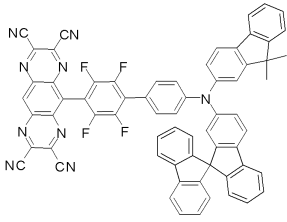


84

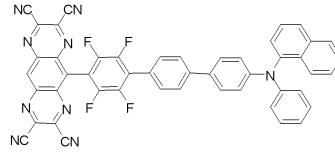


[0061]

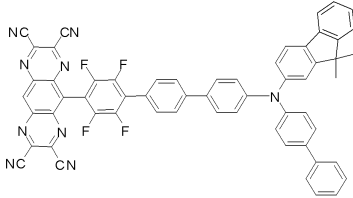
85



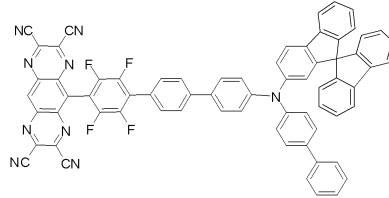
86



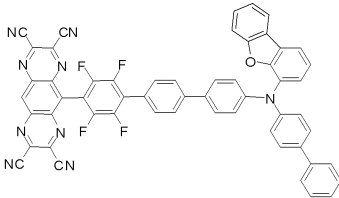
87



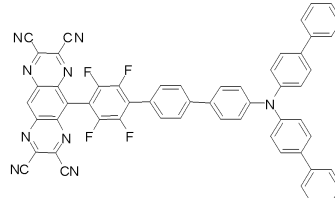
88



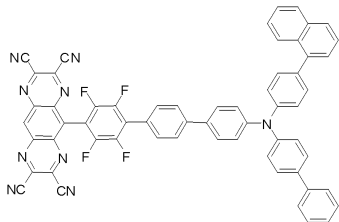
89



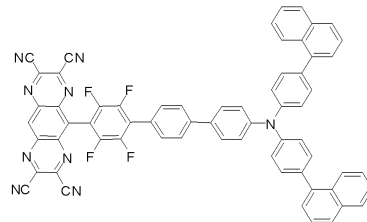
90



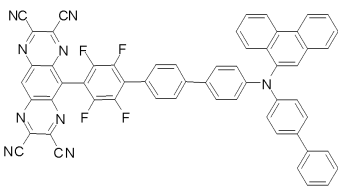
91



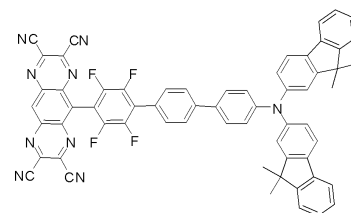
92



93



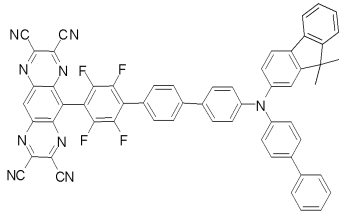
94



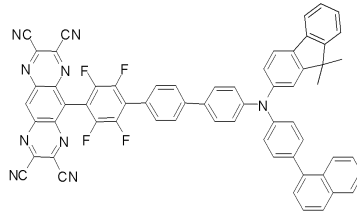
[0062]

[0063]

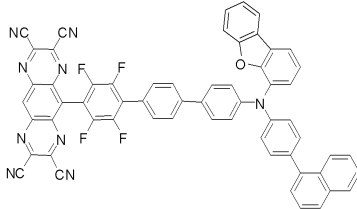
95



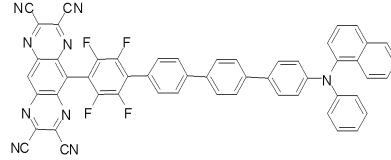
96



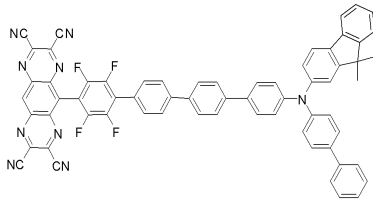
97



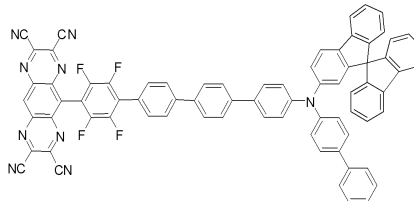
98



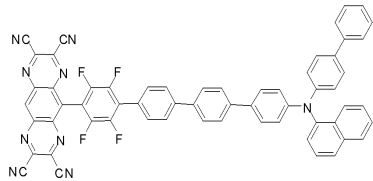
99



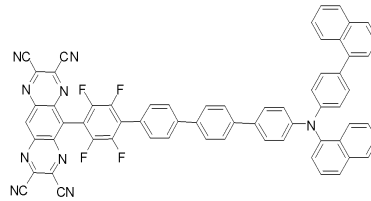
100



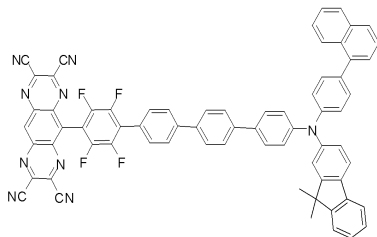
101



102



103



[0064]

[0065]

[0067]

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

[0068]

특히, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기발광소자의 정공수송층에 단독으로, 또는 종래 정공수송층의 정공수송 화합물의 도핑 재료로 사용되어 소자의 우수한 발광특성을 구현할 수 있다.

[0069]

또한, 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 유기발광 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기발광소자의 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.

- [0070] 특히, 본 발명에 따른 [화학식 I]로 표시되는 유기발광 화합물은 상기에서 살펴본 바와 같이, 특징적 코어 구조체에 치환기를 도입한 결과, 발광 효율 및 양자효율 등에서 우수한 특성을 나타내는 유기발광소자의 구현이 가능하다.
- [0072] 본 발명의 화합물은 유기발광소자의 통상의 제조방법에 따라 소자에 적용할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 하나의 실시예에 따른 유기발광소자는 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.
- [0074] 본 발명에 따른 유기발광소자의 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.
- [0075] 따라서, 본 발명의 유기발광소자에서, 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]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0076] 이와 같은 다층 구조의 유기물층에서 상기 [화학식 I]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.
- [0078] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 전자 소자의 구조는 도 1 내지 5에 예시되어 있다.
- [0079] 도 1에는 기관(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]로 표시되는 화합물은 상기 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0080] 도 2에는 기관(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]로 표시되는 화합물은 상기 정공 주입층(3), 정공 수송층(4) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0081] 도 3에는 기관(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]로 표시되는 화합물은 상기 정공 수송층(4), 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0082] 도 4에는 기관(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]로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)에 포함될 수 있다.
- [0083] 도 5에는 기관(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]로 표시되는 화합물은 상기 발광층(5)에 포함될 수 있다.
- [0085] 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기관 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.
- [0086] 이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 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.

[0087] 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 SnO<sub>2</sub>: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.

[0088] 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 LiO<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0089] 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 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0090] 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.

[0091] 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<sub>3</sub>), 카르바졸 계열 화합물, 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물, BAlq, 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물, 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자, 스피로(spiro) 화합물, 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0092] 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<sub>3</sub>를 포함한 착물, 유기 라디칼 화합물, 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

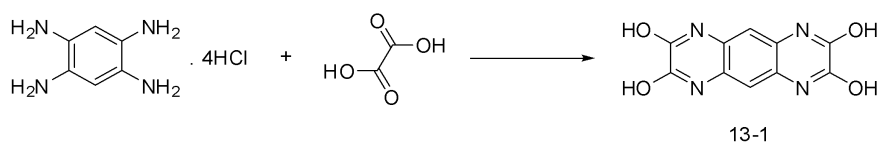
[0094] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명에 따른 유기발광 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0097] 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.

[0099] 합성예 1 : 화합물 13의 합성

[0100] (1) 제조예 1 : 중간체 13-1의 합성

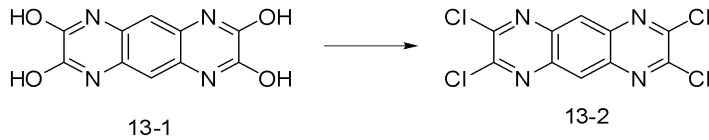


[0101]

[0102] 1,2,4,5-Benzenetetramine tetrahydrochloride (20 g, 0.0704 mol, sigma aldrich)을 4N HCl 70 mL에 용액에

4N HCl 수용액에 oxalic acid (15 g, 0.169mol, sigma Aldrich)를 용해시킨 용액을 첨가하여 2시간 동안 환류 교반하여 반응하였다. 반응 종료 후 상온으로 냉각시켜 생성된 고체를 여과하고 물로 세척하여 건조하여 <중간체 13-1>을 15g (수율 86%) 수득하였다.

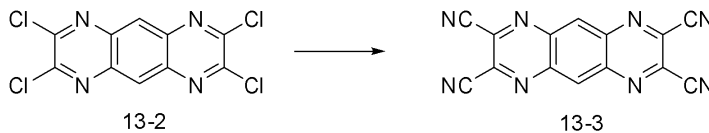
[0104] (2) 제조예 2 : 중간체 13-2의 합성



[0105]

[0106] 중간체 13-1 (15 g, 0.061 mol), thionyl chloride (36.24 g, 0.305 mol, sigma aldrich), 1,2-dichloroethane 150 mL 넣고 교반하면서 Dimethylformamide (0.11 mL, 0.0015 mol, sigma aldrich)를 천천히 적가한 후 2시간동안 환류 교반하여 반응하였다. 반응 종료 후 농축하여 생성된 고체를 재결정을 통하여 <중간체 13-2>를 15 g (수율 77%) 수득하였다.

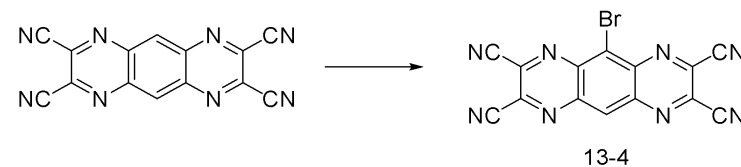
[0108] (3) 제조예 3 : 중간체 13-3의 합성



[0109]

[0110] 중간체 13-2 (20 g, 0.063 mol), copper cyanide (39.19 g, 0.438 mol, sigma aldrich), N-Methyl-2-pyrrolidone 300 mL 넣고 100 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 용매 제거 후 10% NH<sub>4</sub>OH 로 세척 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 13-3>를 6.8 g (수율 38%) 수득하였다.

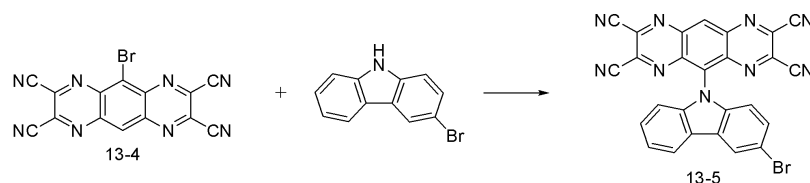
[0112] (4) 제조예 4 : 중간체 13-4의 합성



[0113]

[0114] 중간체 13-3 (15 g, 0.053 mol), chloroform 200 mL 넣고 0~5 °C에서 30분 교반 후 bromine (11.04 g, 0.0691 mol, sigma Aldrich)를 천천히 적가한다. 적가 후 0~5 °C에서 1시간 교반 후 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 3M NaOH 수용액을 투입하여 생성된 고체를 여과한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 13-4>를 7.7 g (수율 40%) 수득하였다.

[0116] (5) 제조예 5 : 중간체 13-5의 합성

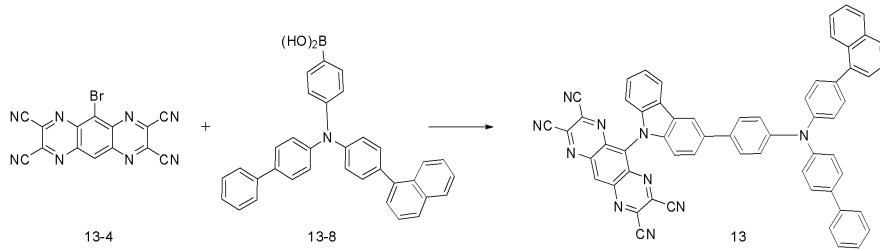


[0117]

[0118] Dimethylformamide 20 mL에 sodium hydride (1.17 g, 0.049 mol, sigma Aldrich) 넣고 0~5 °C에서 교반 후 3-bromo-9H-carbazole (10 g, 0.033 mol, sigma aldrich)을 Dimethylformamide 20 mL에 완전히 녹인 후 천천히



[0132] (9) 제조예 9 : 화합물 13의 합성



[0133]

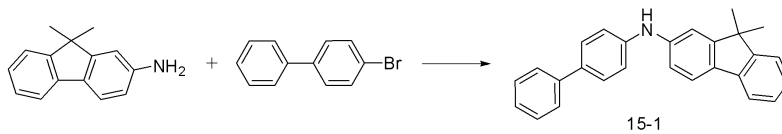
[0134] 중간체 13-4 (8 g, 0.022 mol), 중간체 13-8 (14.15 g, 0.029 mol), potassium carbonate (9.19 g, 0.067 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (9.19 g, 0.011 mol, sigma aldrich), Tol 100 mL, EtOH 25 mL, 물 15 mL 넣고 80 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 13을 14 g (수율 70%) 수득하였다.

[0135] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.42/d, 8.10/s, 8.08/d, 8.04/d, 7.94/d, 7.87/d, 7.77/s, 7.69/d, 7.61/m, 7.41/m, 7.33/m, 7.25/m) 2H(8.55/d, 7.55/m, 7.52/d, 7.51/m) 6H(7.44/d, 6.69/d)

[0136] LC/MS: m/z=892[(M+1)<sup>+</sup>]

[0138] 합성예 2 : 화합물 15의 합성

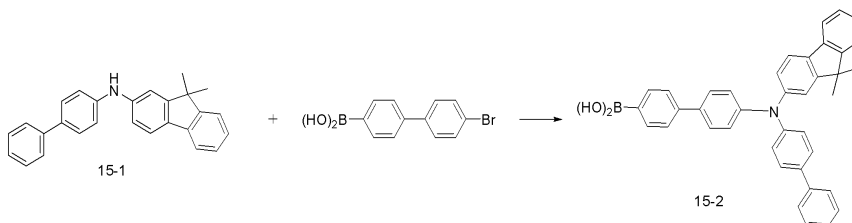
[0139] (1) 제조예 1 : 중간체 15-1의 합성



[0140]

[0141] 9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (20 g, 0.096 mol, Yurui), 4-bromobiphenyl (22.28 g, 0.096 mol, sigma aldrich), Sodium tert-butoxide (27.55 g, 0.28 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (2.75 g, 0.005 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(1.93 g, 0.01 mol, sigma aldrich)에 Toluene 200 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE:MC)하여 <중간체 15-1>을 28 g (수율 81%) 수득하였다.

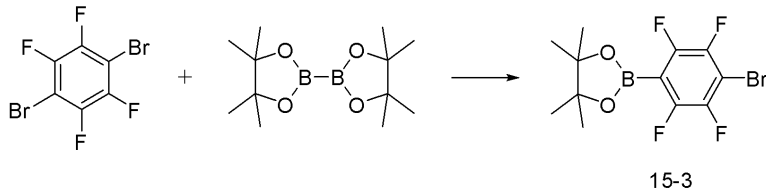
[0143] (2) 제조예 2 : 중간체 15-2의 합성



[0144]

[0145] 중간체 15-1 (10 g, 0.028 mol), 4'-bromobiphenyl-4-ylboronic acid (9.19 g, 0.033 mol, Yurui), Sodium tert-butoxide (5.32 g, 0.055 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (0.80 g, 0.0014 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.26 g, 0.003 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 2시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 15-2>를 12.4 g (수율 80%) 수득하였다.

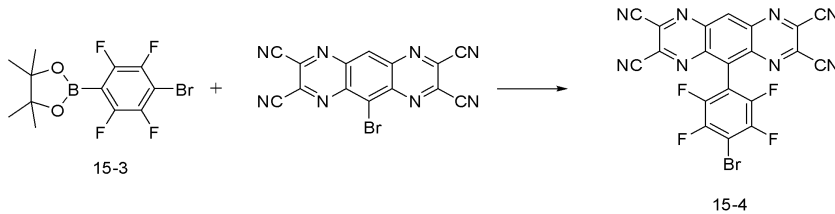
[0147] (3) 제조예 3 : 중간체 15-3의 합성



[0148]

[0149] 1,4-dibromo-2,3,5,6-tetrafluorobenzene (20 g, 0.065 mol, sigma aldrich), Bis(pinacolato)diboron (21.45 g, 0.085 mol, sigma aldrich), potassium acetate (12.75 g, 0.13 mol, sigma aldrich), PdCl<sub>2</sub>(dppf) (1.43 g, 0.0019 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 15-3>을 9.8 g (수율 42.5%) 수득하였다.

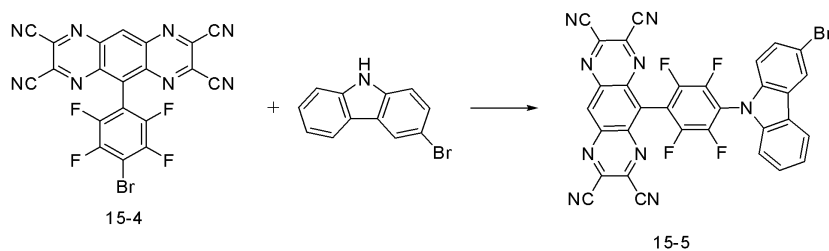
[0151] (4) 제조예 4 : 중간체 15-4의 합성



[0152]

[0153] 중간체 13-4 (10 g, 0.028 mol), 중간체 15-3 (11.79 g, 0.033 mol), potassium carbonate (7.65 g, 0.055 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.60 g, 0.014 mol, sigma aldrich), Tol 100 mL, EtOH 25 mL, 물 15 mL 넣고 80 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 15-4>를 8.5 g (수율 60%) 수득하였다.

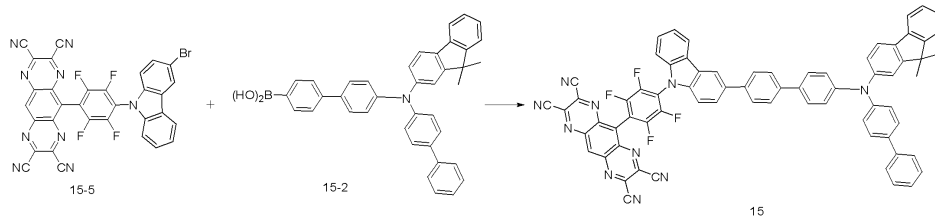
[0155] (5) 제조예 5 : 중간체 15-5의 합성



[0156]

[0157] Dimethylformamide 20 mL에 sodium hydride (1.17 g, 0.049 mol, sigma Aldrich) 넣고 0~5 °C에서 교반 후 3-bromo-9H-carbazole (8 g, 0.033 mol, sigma aldrich)을 Dimethylformamide 20 mL에 완전히 녹인 후 천천히 떨어뜨린다. 1시간 교반 후 중간체 15-4 (18.21 g, 0.036 mol)를 Dimethylformamide 200 mL에 녹인 후 천천히 떨어뜨린 뒤 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 고체를 여과하여 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 15-5>를 9.3 g (수율 42%) 수득하였다.

[0159] (6) 제조예 6 : 화합물 15의 합성



[0160]

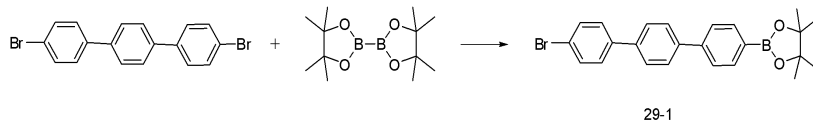
[0161] 중간체 15-4 (8 g, 0.012 mol), 중간체 15-2 (7.94 g, 0.014 mol), potassium carbonate (4.1 g, 0.030 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.69 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), Tol 80 mL, EtOH 20 mL, 물 10 mL 넣고 80 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : EA)하여 화합물 15를 8.1 g (수율 61%) 수득하였다.

[0162] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.55/d, 8.0/s, 7.94/d, 7.77/s, 7.69/d, 7.62/d, 7.55/d, 7.41/m, 7.38/m, 7.33/m, 7.28/m, 6.75/s, 6.58/d) 2H(7.87/d, 7.52/d, 7.51/m) 4H(7.54/d, 6.69/d) 5H(7.25/m) 6H(1.72/s)

[0163] LC/MS: m/z=1106[(M+1)<sup>+</sup>]

[0165] 합성예 3 : 화합물 29의 합성

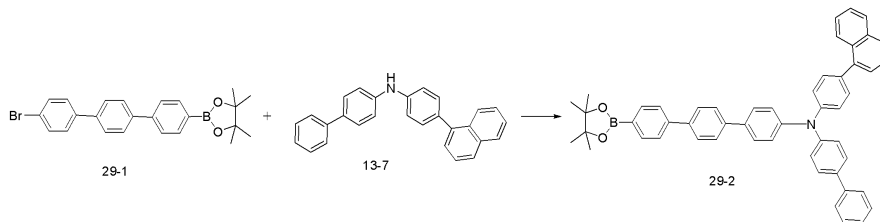
[0166] (1) 제조예 1 : 중간체 29-1의 합성



[0167]

[0168] 4,4''-Dibromo-p-terphenyl (20 g, 0.052 mol, Yurui), Bis(pinacolato)diboron (17.01 g, 0.067 mol, sigma aldrich), potassium acetate (10.11 g, 0.103 mol, sigma aldrich), PdCl<sub>2</sub>(dppf) (1.13 g, 0.0015 mol, sigma aldrich), 1,4-Dioxane 200 mL 넣고 95 °C에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O 넣고 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 29-1>을 17.4 g (수율 77.6%) 수득하였다.

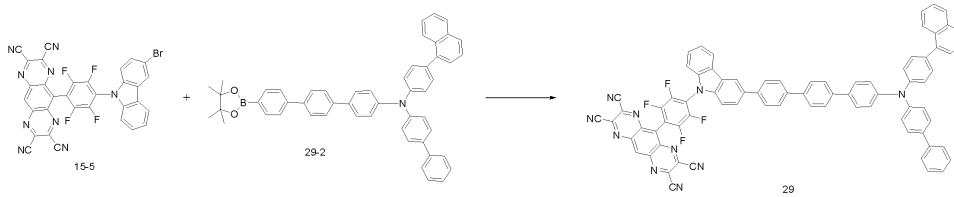
[0170] (2) 제조예 2 : 중간체 29-2의 합성



[0171]

[0172] 중간체 15-1 (10 g, 0.027 mol), 4'-bromobiphenyl-4-ylboronic acid (14.06 g, 0.032 mol, Yurui), Sodium tert-butoxide (5.17 g, 0.054 mol, sigma aldrich), 촉매 Pd(dba)<sub>2</sub> (0.77 g, 0.0013 mol, sigma aldrich), tri-tert-Bu-phosphine(0.54 g, 0.003 mol, sigma aldrich)에 Toluene 100 mL를 넣고 100 °C에서 4시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC에 층분리를 한 후 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 29-2>를 16.3 g (수율 83.4%) 수득하였다.

[0174] (3) 제조예 3 : 화합물 29의 합성



[0175]

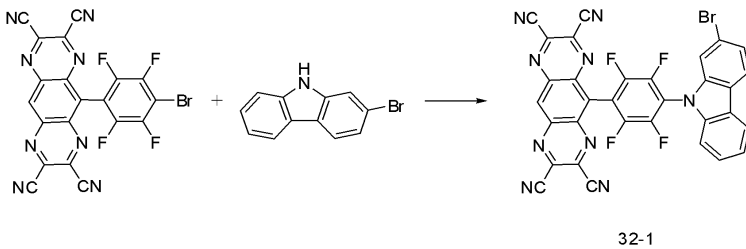
[0176] 중간체 15-5 (8 g, 0.012 mol), 중간체 29-2 (10.33 g, 0.014 mol), potassium carbonate (4.1 g, 0.030 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.69 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), Tol 80 mL, EtOH 20 mL, 물 10 mL 넣고 80 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 재결정을 통하여 화합물 29를 9.1 g (수율 64%) 수득하였다.

[0177] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.42/d, 8.08/d, 8.04/d, 8.0/s, 7.94/d, 7.87/d, 7.77/s, 7.69/d, 7.61/m) 2H(8.55/d, 7.55/m, 7.52/d, 7.41/m, 7.33/m) 6H(7.54/d, 6.69/m) 9H(7.25/m)

[0178] LC/MS: m/z=1192[(M+1)<sup>+</sup>]

[0180] 합성예 4 : 화합물 32의 합성

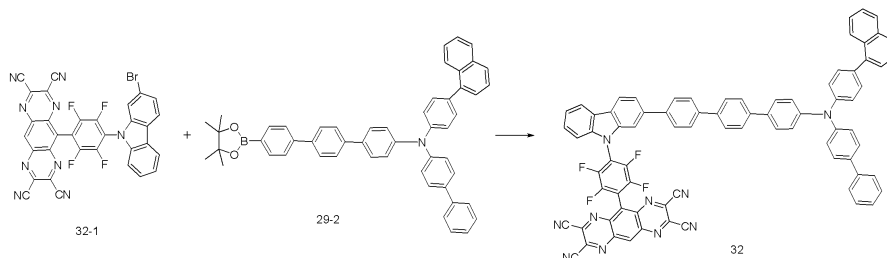
[0181] (1) 제조예 1 : 중간체 32-1의 합성



[0182]

[0183] Dimethylformamide 20 mL에 sodium hydride (1.17 g, 0.049 mol, sigma Aldrich) 넣고 0~5 °C에서 교반 후 2-bromo-9H-carbazole (8 g, 0.033 mol, TCI)을 Dimethylformamide 20 mL에 완전히 녹인 후 천천히 떨어뜨린다. 1시간 교반 후 중간체 15-4 (18.21 g, 0.036 mol)를 Dimethylformamide 200 mL에 녹인 후 천천히 떨어뜨린 뒤 상온에서 12시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 고체를 여과하여 컬럼정제 (N-HEXANE : MC)하여 <중간체 32-1>을 9 g (수율 41%) 수득하였다.

[0185] (2) 제조예 2 : 화합물 32의 합성



[0186]

[0187] 중간체 32-1 (8 g, 0.012 mol), 중간체 29-2 (10.33 g, 0.014 mol), potassium carbonate (4.1 g, 0.030 mol, sigma aldrich), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.69 g, 0.0006 mol, sigma aldrich), Tol 80 mL, EtOH 20 mL, 물 10 mL 넣고 80 °C에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 H<sub>2</sub>O : MC를 이용하여 층분리를 한 후 재결정을 통하여 화합물 32를 9.1 g (수율 64%) 수득하였다.

[0188] H-NMR (200MHz, CDC13): δ ppm, 1H(8.42/d, 8.18/d, 8.08/d, 8.04/d, 8.0/s, 7.94/d, 7.79/d, 7.62/s,

7.61/m, 7.41/m, 7.33/m) 2H(8.55/d, 7.55/m, 7.52/d, 7.51/m) 6H(7.54/d, 6.69/m) 9H(7.25/m)

[0189] LC/MS: m/z=1192[(M+1)<sup>+</sup>]

[0191] P-도핑 소자 실시예

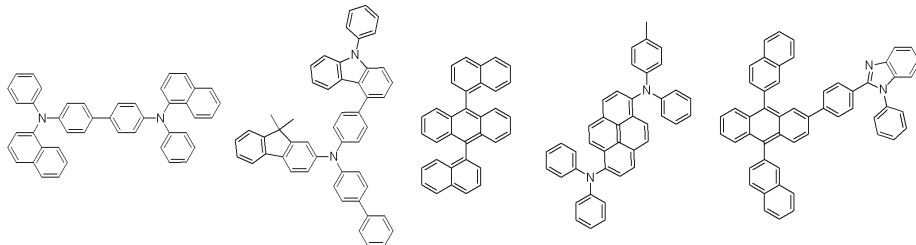
[0192] 본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10<sup>-6</sup> torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO 위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

[0194] 소자 실시예 1 내지 4

[0195] 본 발명에 따른 [화학식 I]로 구현되는 화합물을 정공수송물질의 도핑 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

[0196] ITO / 정공수송층(α-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)

[0198] ITO 투명 전극에 정공수송층을 α-NPB를 사용하여 성막하였다. 이때 본 발명에 따른 화합물 13, 15, 29, 32를 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, 유기발광소자를 제조하였다.



[0199]

[0200] [α-NPB] [EBL1] [BH1] [BD1] [201]

[0202] 소자 비교예 1

[0203] 소자 비교예 1을 위한 유기발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 P-도핑을 사용하지 않는 것을 제외하고 동일하게 제작하였다.

[0205] 소자 비교예 2

[0206] 소자 비교예 2를 위한 유기발광소자는 상기 실시예 1의 소자구조에서 P-도핑물질로 F4TCNQ를 사용하여 동일하게 제작하였다.

[0208] 실험예 1 : 소자 실시예 1 내지 4의 발광 특성

[0209] 상기 실시예에 따라 제조된 유기발광소자는 Source meter (Model 237, Keithley)와 휘도계 (PR-650, Photo Research)를 이용하여 전압, 전류 및 발광 효율을 측정하였고, 전류 밀도 10 mA/cm<sup>2</sup>가 되는 전압을 "구동 전압"

으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 1]과 같다.

표 1

구분	P-도핑물질	V	cd/A	QE(%)	CIEx	CIEy
실시예 1	화합물 13	4.23	8.20	7.74	0.145	0.152
실시예 2	화합물 15	4.24	8.22	7.76	0.145	0.152
실시예 3	화합물 29	4.22	8.19	7.72	0.146	0.155
실시예 4	화합물 32	4.25	8.23	7.77	0.145	0.151
비교예 1	사용안함	6.45	4.5	3.8	0.144	0.156
비교예 2	F4TCNQ	4.7	7.5	6.1	0.147	0.156

상기 [표 1]에 나타난 결과를 살펴보면, 소자의 정공수송 물질을 본 발명에 따른 P-도핑물질로 도핑하여 소자에 적용한 경우에 종래 소자(비교예)에 비하여 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있으며, 특히 정공수송층(HIL)을 채용하지 않았음에도 불구하고 발광 효율, 양자 효율 등 발광 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

융합형 소자 실시예

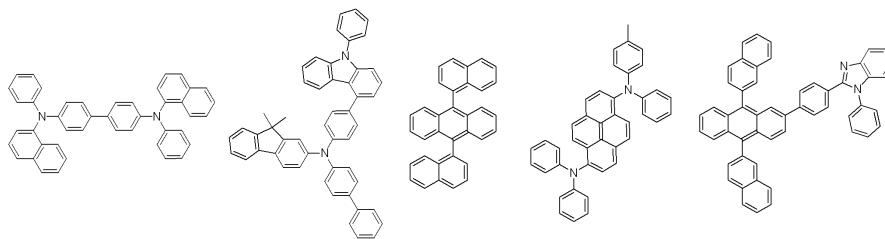
본 발명에 따른 실시예에서, ITO 투명 전극은 25 mm × 25 mm × 0.7 mm의 유리 기판 위에, ITO 투명 전극이 부착된 ITO 유리 기판을 이용하여, 발광 면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 × 10<sup>-6</sup> torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 하기 구조로 유기물과 금속을 증착하였다.

소자 실시예 5 내지 8

본 발명에 따른 [화학식 I]로 구현되는 화합물을 정공수송 물질의 도핑 화합물로 하여, 하기와 같은 소자 구조를 갖는 청색 발광 유기발광소자를 제조하여, 발광 효율을 포함한 발광 특성을 측정하였다.

ITO / 융합형 정공수송층 (본 발명에 따른 화합물 60 nm) / 전자저지층(10 nm) / 발광층 (20 nm) / 전자수송층 (201:Liq 30 nm) / LiF(1 nm) / Al (100 nm)

ITO 투명 전극에 본 발명에 따른 화합물 13, 15, 29, 32를 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, 유기발광소자를 제조하였다.



[α-NPB] [EBL1] [BH1] [BD1] [201]

소자 비교예 3

소자 비교예 3를 위한 유기발광소자는 상기 실시예 5의 소자구조에서 본 발명에 따른 화합물 대신 F4TCNQ를 사용하여 동일하게 제작하였다.

[0226] 실험예 2 : 소자 실시예 1 내지 4의 발광 특성

[0227] 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/cm<sup>2</sup>가 되는 전압을 "구동 전압"으로 정의하여 비교하였다. 결과는 하기 [표 2]와 같다.

표 2

구분	P-도핑물질	V	cd/A	QE(%)	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>
실시예 5	화학식 13	5.8	5.8	4.9	0.145	0.152
실시예 6	화학식 15	5.9	5.7	4.7	0.145	0.152
실시예 7	화학식 38	5.7	5.9	4.6	0.146	0.155
실시예 8	화학식 49	5.8	5.7	4.4	0.145	0.151
비교예 3	F4TCNQ	7.2	3.8	3.1	0.147	0.156

[0229] 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.

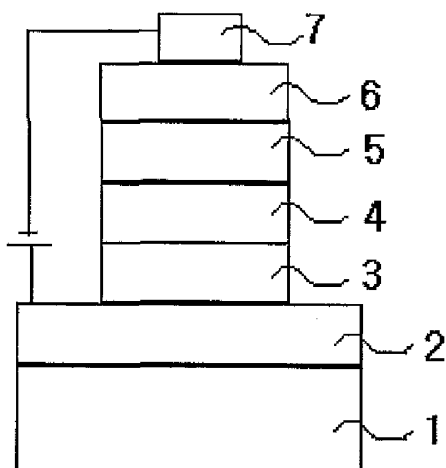
[0231] 실험예 3 : 본 발명에 따른 전기화학적 특성

표 3

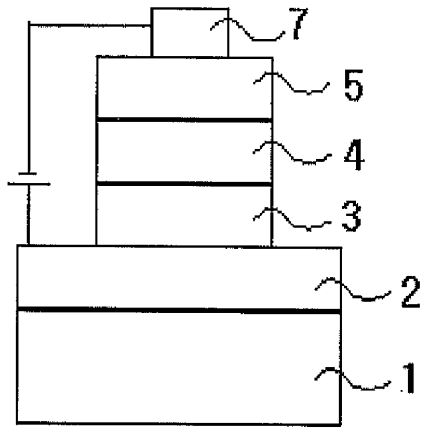
구분	HOMO	LUMO	Energy gap
화합물 13	-5.15	-4.85	0.3
화합물 15	-5.16	-4.92	0.24
화합물 26	-5.17	-4.85	0.32
화합물 29	-5.18	-5.02	0.16
화합물 32	-5.18	-5.02	0.16
화합물 35	-5.12	-4.85	0.27
화합물 38	-5.17	-4.96	0.21
화합물 39	-5.14	-4.92	0.22
화합물 41	-5.22	-4.99	0.23

도면

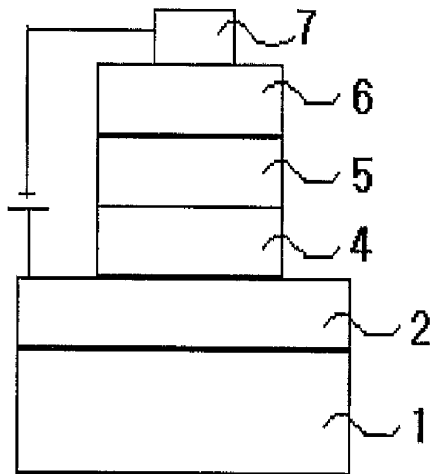
도면1



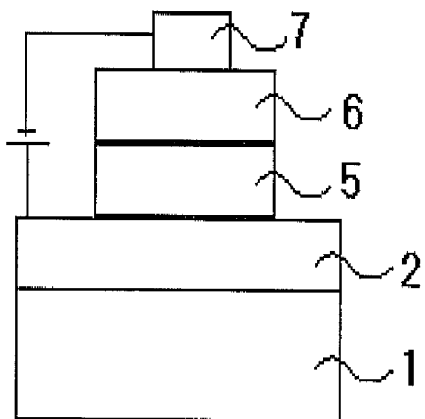
도면2



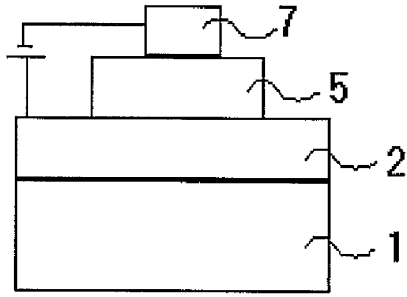
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	有机发光化合物和含有它们的有机发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020180042966A</a>	公开(公告)日	2018-04-27
申请号	KR1020160135612	申请日	2016-10-19
[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 C07D209/82 C07D487/04 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D209/82 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0059 H01L51/5024 H01L51/5088 H01L51/506 C09K2211/1044 C09K2211/1029		
其他公开文献	KR102120917B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及由下式 (I) 表示的有机电致发光化合物，更具体地，涉及一种有机电致发光器件，其特征在于用作有机发光器件的空穴传输材料或用作空穴传输材料的P型掺杂材料。一种化合物和有机电致发光器件，采用该有机电致发光器件并具有优异的发光性能，例如发光效率和量子效率。 [配方]

