(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0046209
(43) 공개일자 2014년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0112387
(22) 출원일자 2012년10월10일
심사청구일자 2012년10월10일

(71) 출원인
(주)피엔에이치테크
경기도 용인시 기흥구 동백중앙로16번길 16-25, 706호(중동, 대우프론티어밸리1단지)
(72) 발명자
현서용
경기 용인시 수지구 손곡로 54, 201동 503호 (동천동, 수진마을2단지)
윤용호
경기 용인시 기흥구 동백중앙로 283, C동 817호 (중동, 골드프라자)
송정한
경기 용인시 기흥구 강남서로 115, (구갈동)
(74) 대리인
특허법인 다해

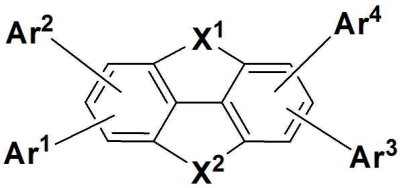
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **새로운 유기전계발광소자용 화합물 및 그를 포함하는 유기전계발광소자**

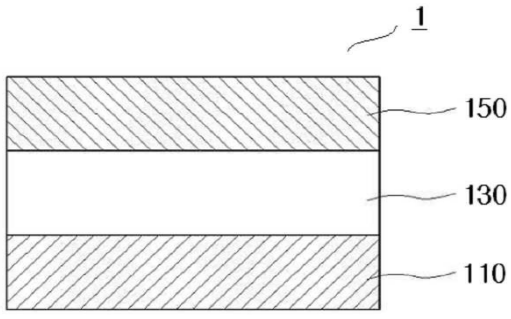
(57) 요 약

하기 구조식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물 및 그를 포함하는 유기전계발광소자가 개시된다. 이에 의하여 전기적 안정성 및 전자와 정공수송능력이 우수하며, 삼중항 상태 에너지가 높아 인광발광재료의 발광효율을 향상 시킬 수 있는 호스트, 정공수송물질 및 전자수송 물질로 사용할 수 있는 유기발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.

[구조식 1]



대 표 도 - 도1

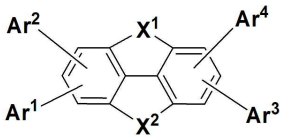


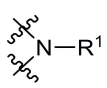
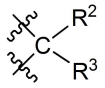
특허청구의 범위

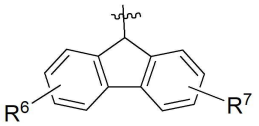
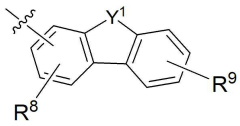
청구항 1

하기 구조식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물.

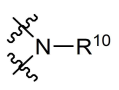
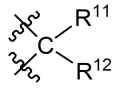
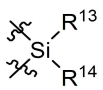
[구조식 1]



X^1 및 X^2는 서로 같거나 다를 수 있고, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자,  ,  , 또는 이고,

R^1은  ,  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기이고,

R^6 내지 R^9는 서로 같거나 다를 수 있고, R^6 내지 R^9는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^6 내지 R^9 중 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

Y^1은 산소원자, 황원자,  ,  , 또는  이고,

R^{10}은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{10} 은 R^{10} 이 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

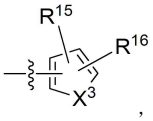
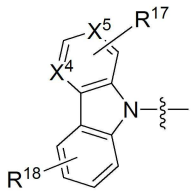
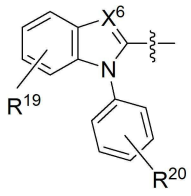
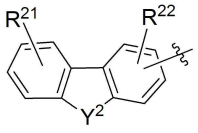
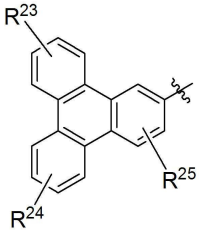
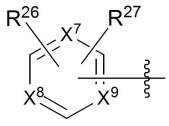
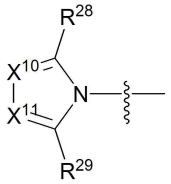
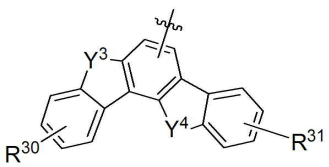
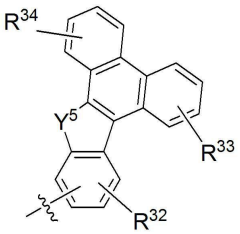
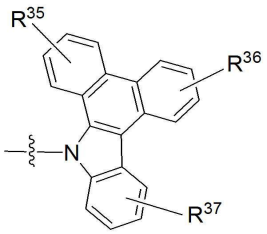
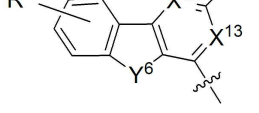
R^{11} 및 R^{12}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{11} 및 R^{12}는 서로 결합되고 그들 사이의 탄소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치

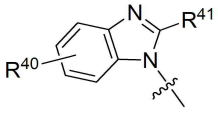
환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

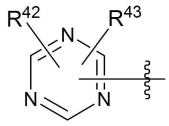
R^{13} 및 R^{14}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{13} 및 R^{14}는 서로 결합되고 그들 사이의 규소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

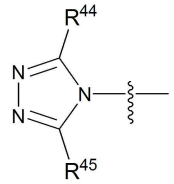
R^{2} 및 R^{3}은 서로 같거나 다를 수 있고, R^{2} 및 R^{3}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{2} 및 R^{3}은 서로 결합되고 그들 사이의 탄소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

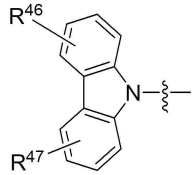
R^{4} 및 R^{5}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{4} 및 R^{5}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{4} 및 R^{5}는 서로 결합되고 그들 사이의 규소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

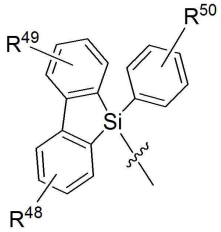
Ar^{1} 내지 Ar^{4}는 서로 같거나 다를 수 있고, Ar^{1} 내지 Ar^{4}는 각각 독립적으로 수소원자,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기이고, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

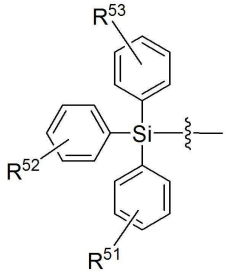
R^{15} 내지 R^{39}는 서로 같거나 다를 수 있고 R^{15} 내지 R^{39}는 각각 독립적으로 수소원자,  ,

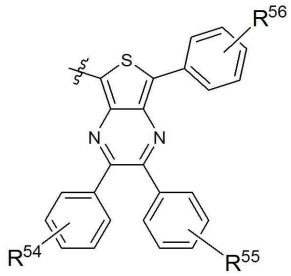


,


,


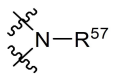
,


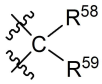
,


,


, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기이거나, 또는 R^{15} 내지 R^{39}중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

R^{40} 내지 R^{56}은 서로 같거나 다를 수 있고 R^{40} 내지 R^{56}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기이고,

X^3은 산소원자, 황원자, 

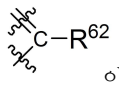
, 

, 또는

이고,

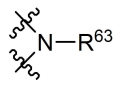
R^{57}은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

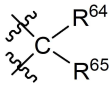
R^{58} 내지 R^{61}은 서로 같거나 다를 수 있고, R^{58} 내지 R^{61}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

X^4 내지 X^{13}은 서로 같거나 다를 수 있고, X^4 내지 X^{13}은 각각 독립적으로 질소원자, 

이고,

R^{62}는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

Y^2 내지 Y^6은 서로 같거나 다를 수 있고, Y^2 내지 Y^6은 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 

,


, 또는

이고,

R^{63}은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{63}은 R^{63} 이 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

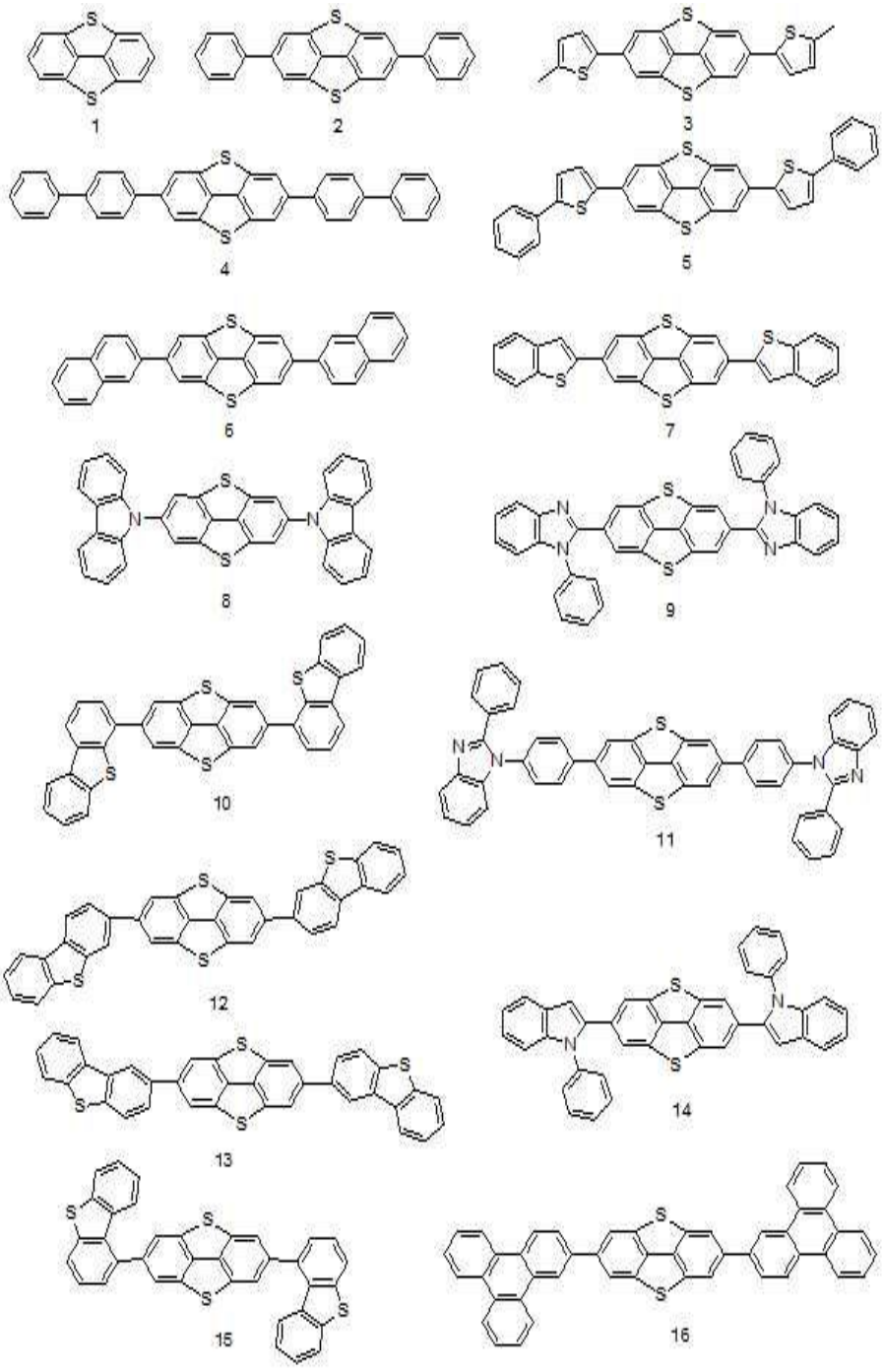
R^{64} 및 R^{65}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{64} 및 R^{65}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{64} 및 R^{65}는 서로 결합되고 그들 사이의 탄소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

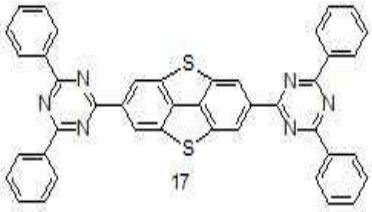
R^{66} 및 R^{67}은 서로 같거나 다를 수 있고, R^{66} 및 R^{67}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{66} 및 R^{67}은 서로 결합되고 그들 사이의 규소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있다.

청구항 2

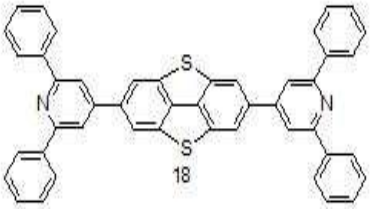
제1항에 있어서,

상기 유기전계발광소자용 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 화합물.

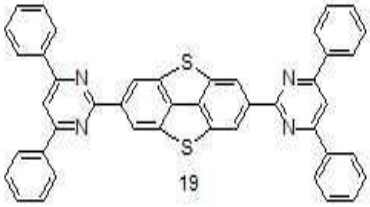

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16



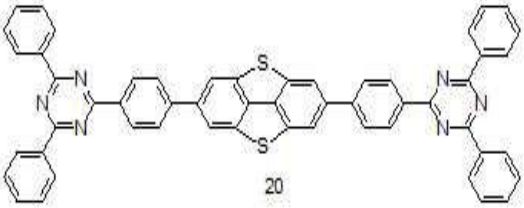
17



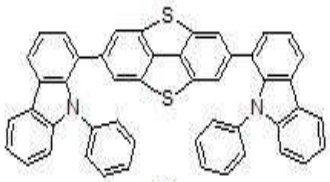
18



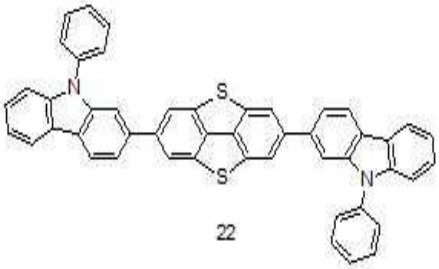
19



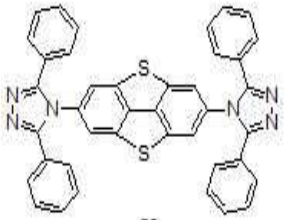
20



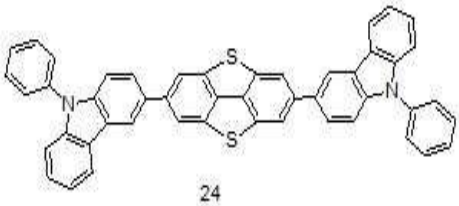
21



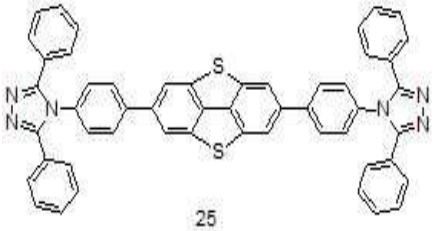
22



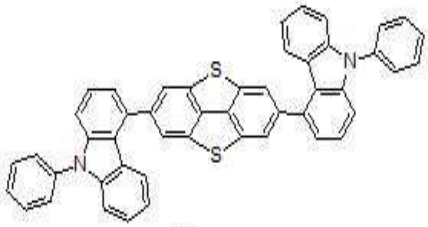
23



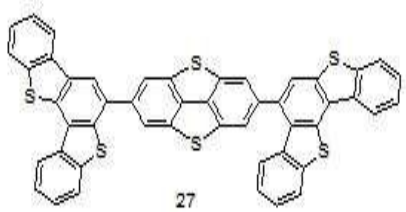
24



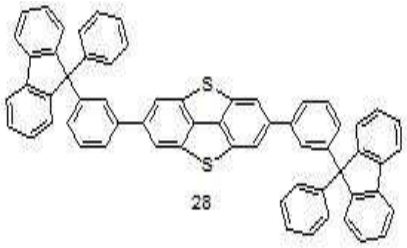
25



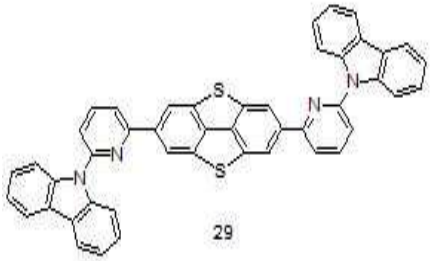
26



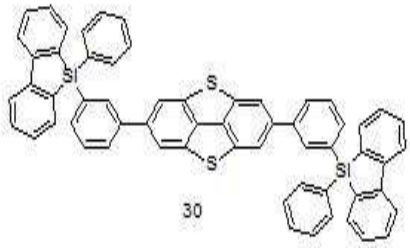
27



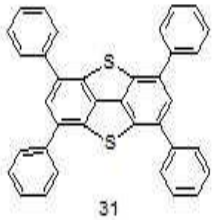
28



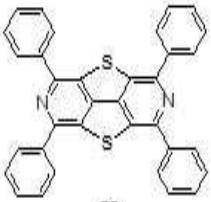
29



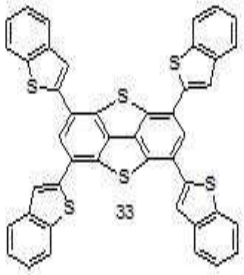
30



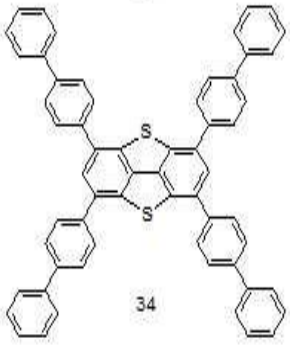
31



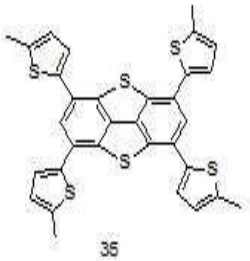
32



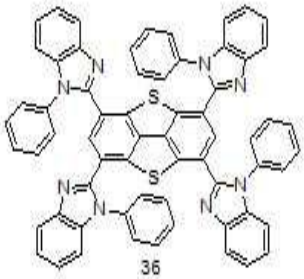
33



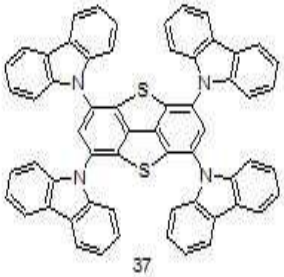
34



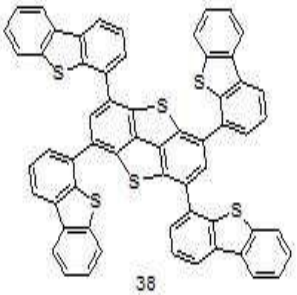
35



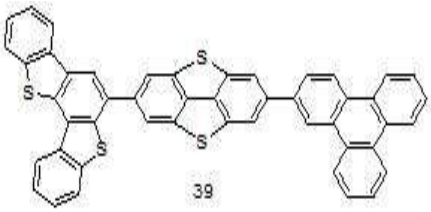
36



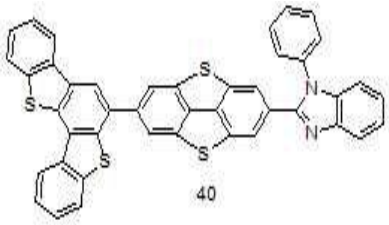
37



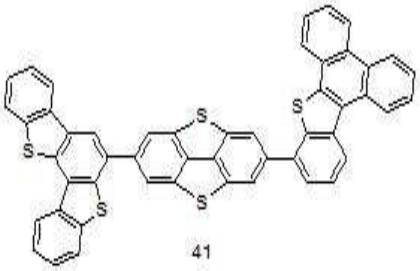
38



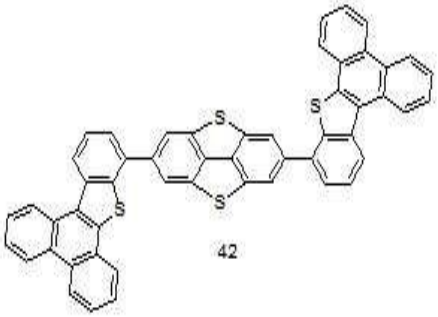
39



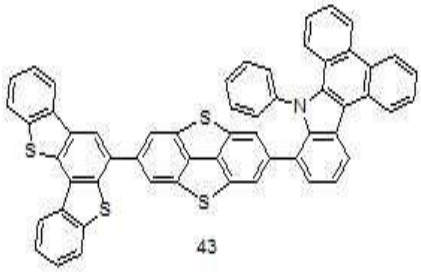
40



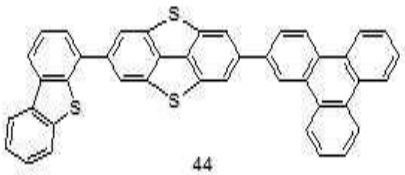
41



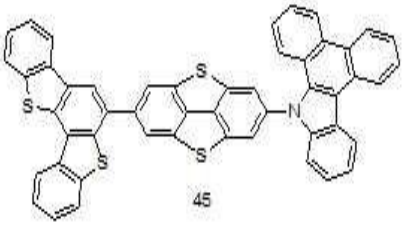
42



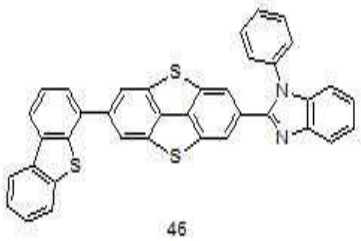
43



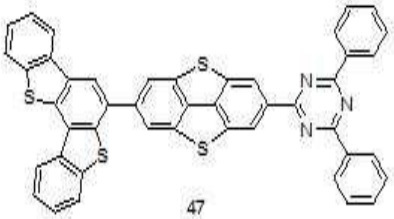
44



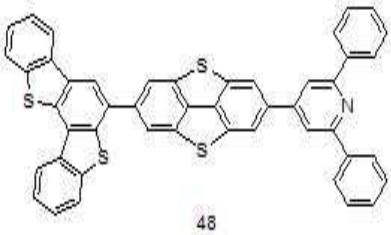
45



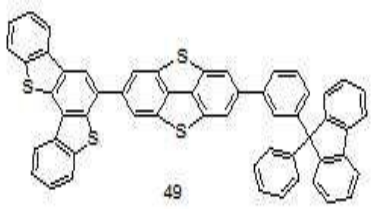
46



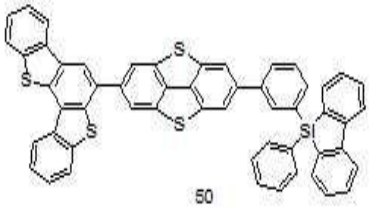
47



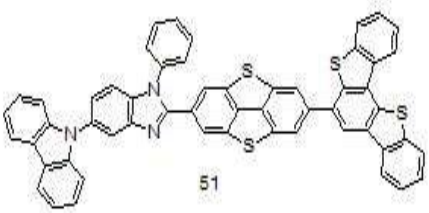
48



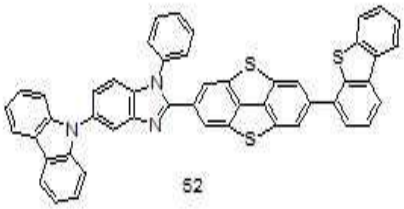
49



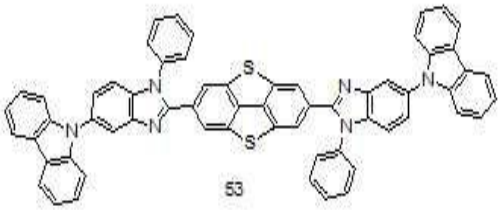
50



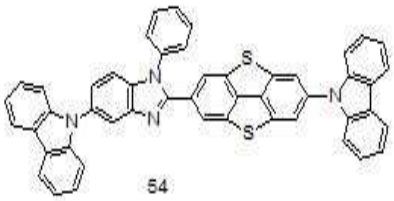
51



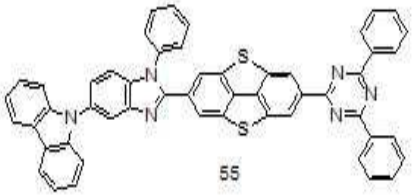
52



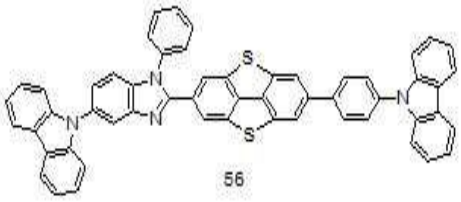
53



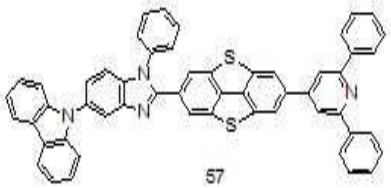
54



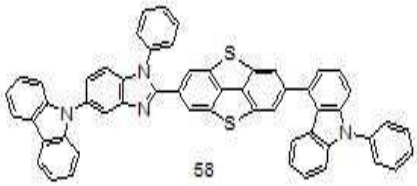
55



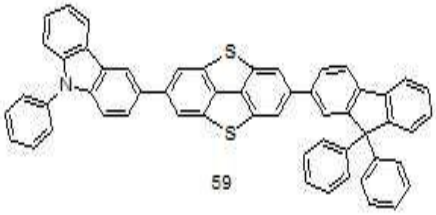
56



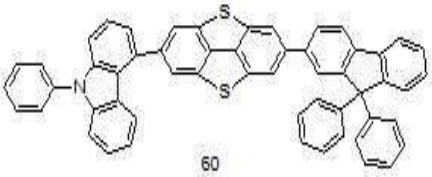
57



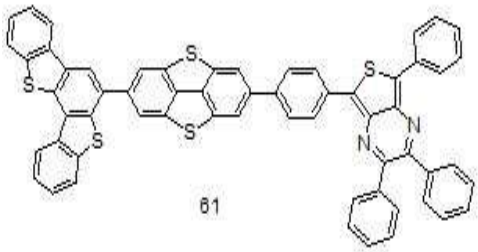
58



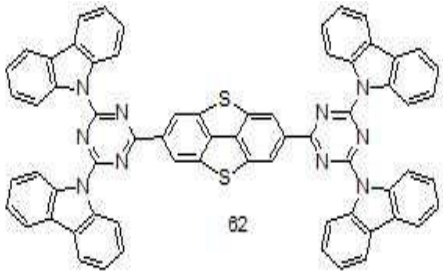
59



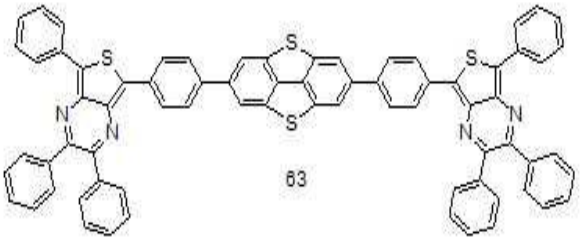
60



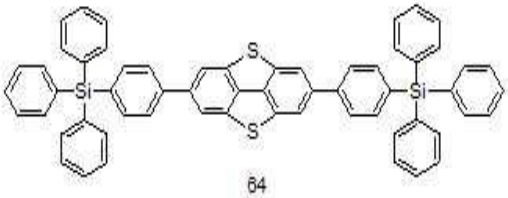
61



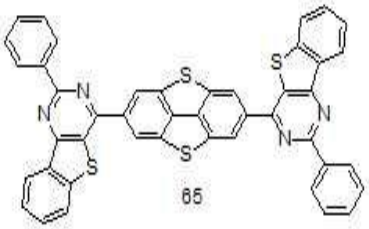
62



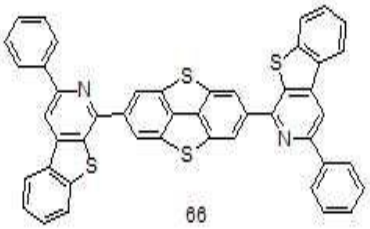
63



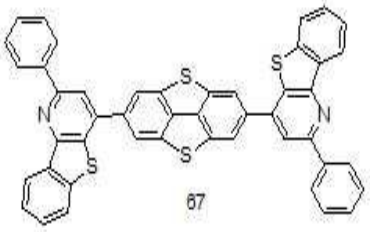
64



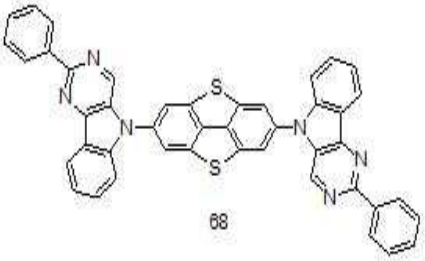
65



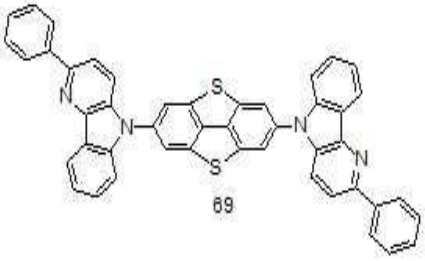
66



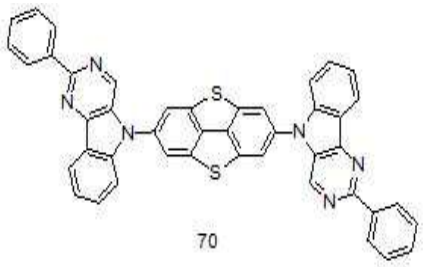
67



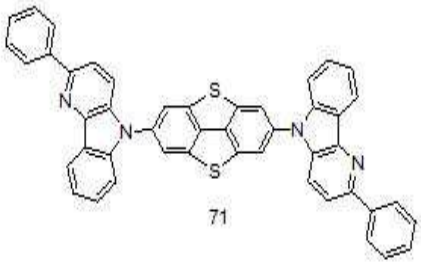
68



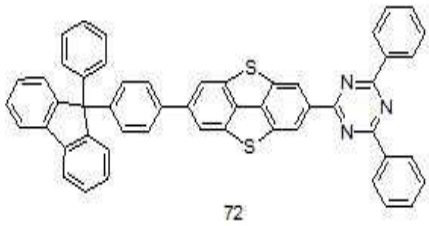
69



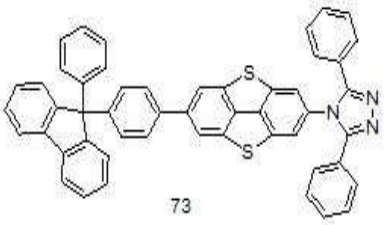
70



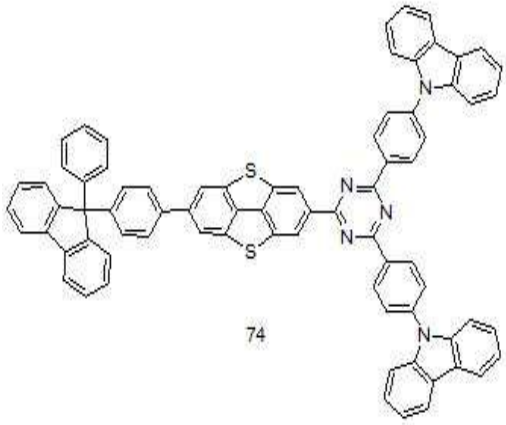
71



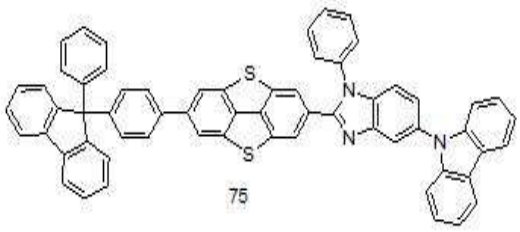
72



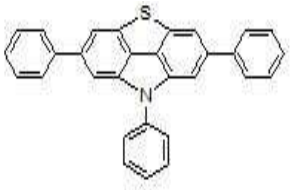
73



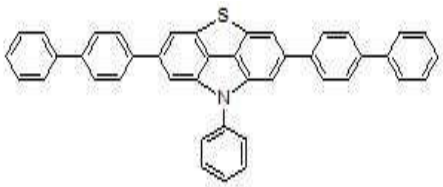
74



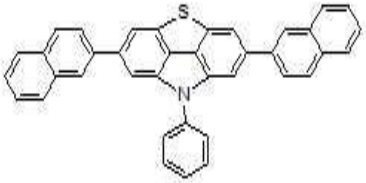
75



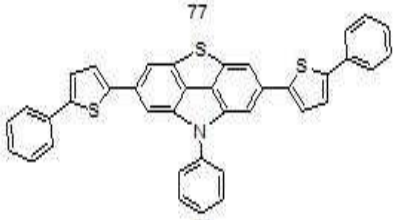
76



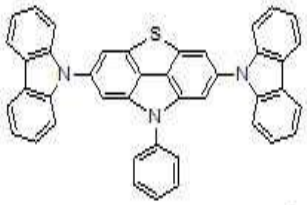
77



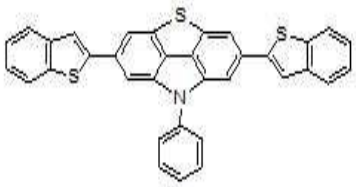
78



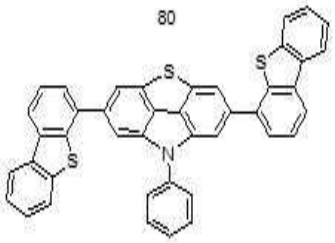
79



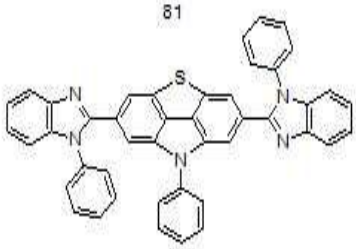
80



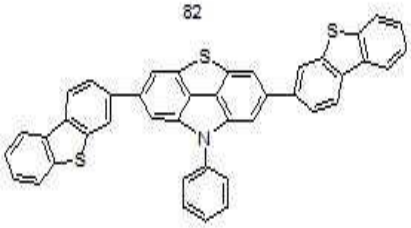
81



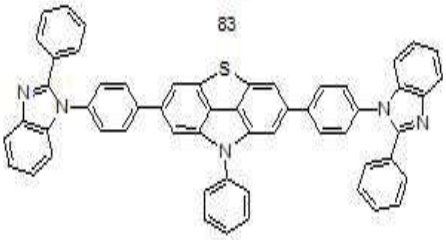
82



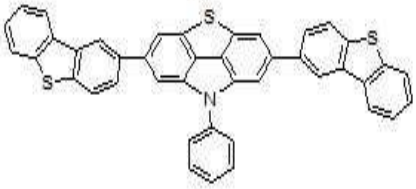
83



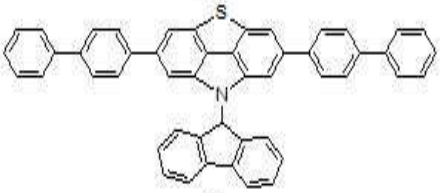
84



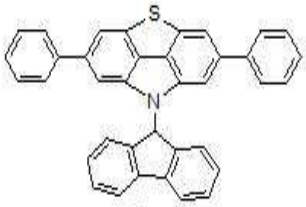
85



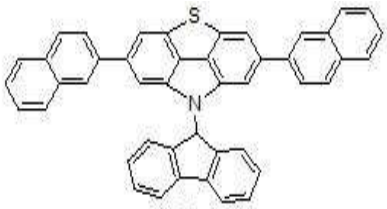
86



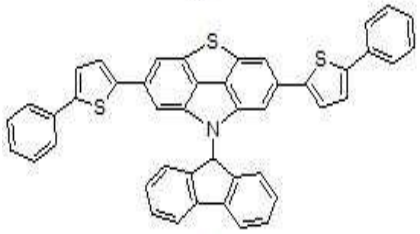
87



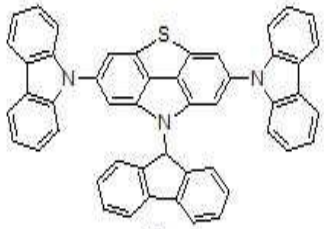
88



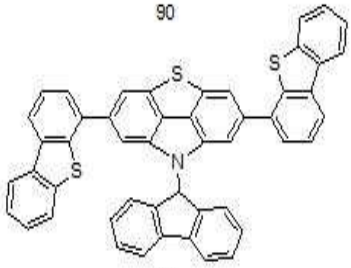
89



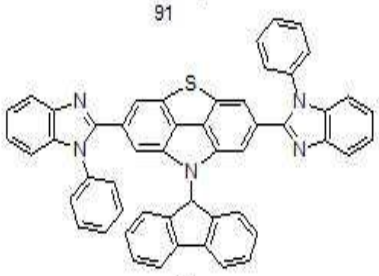
90



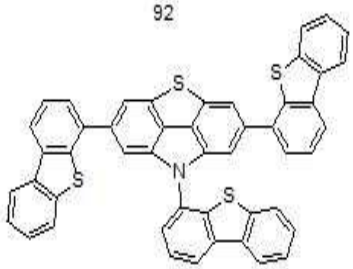
91



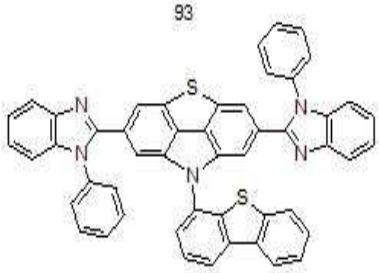
92



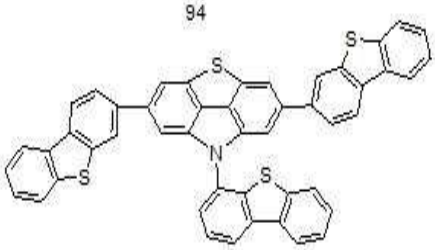
93



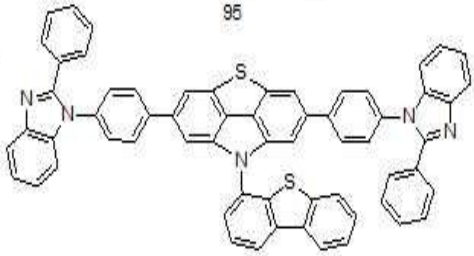
94



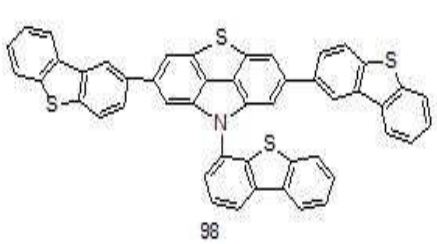
95

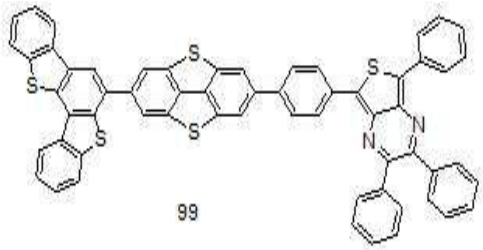


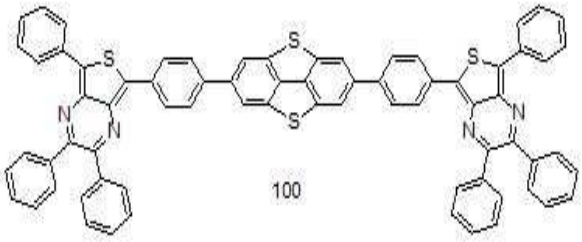
96

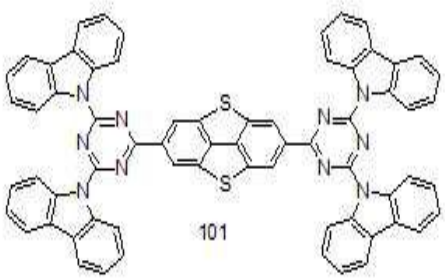


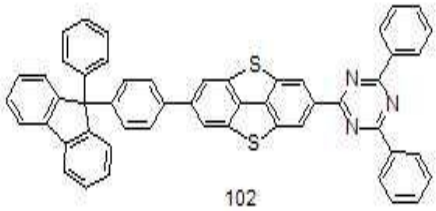
97

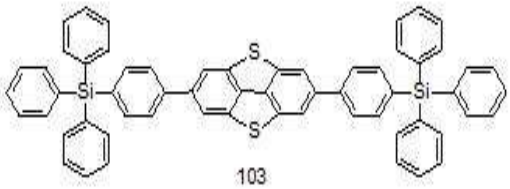


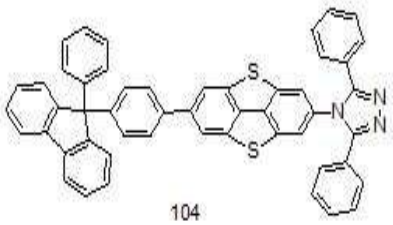


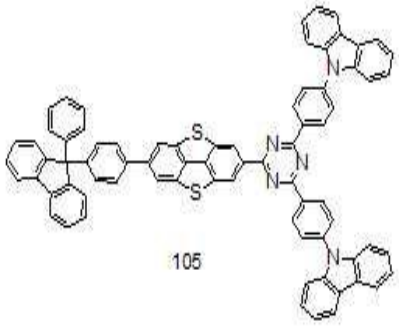












청구항 3

제1항 또는 제2항에 따른 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 4

제1전극, 제2전극 및 제1전극과 제2전극 사이에 단수 또는 복수의 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서,

상기 단수 또는 복수의 유기물층 중에서 선택된 1종 이상의 유기물층은 제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 따른 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 단수 또는 복수의 유기물층은 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 복수의 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 복수의 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 정공차단층, 전자차단층, 정공수송층 및 정공주입층 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 발광층은 호스트와 도펀트를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기전계발광소자용 화합물 및 그를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Dibenzodithiapentalenes 물질을 포함하고 발광소자의 발광효율을 향상시킬 수 있는 유기전계발광소자용 화합물 및 그를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 정보화 사회로의 움직임이 가속화되면서 평판 디스플레이의 비중이 점차 증가하고 있다. 그 중 LCD(liquid crystal display)가 현재 가장 많이 쓰이고 있지만 액정에 전압을 가해 백라이트로부터의 빛을 컬러필터로 통과시켜 삼원색을 얻음으로써 화면을 만드는 방식이며, 유기EL(OLED; Organic Light Emitting Diodes)은 자체발광 소자로써 시야각 및 대조비 등이 우수하고, 경량 및 박형이 가능하며 휘는 성질의 기판에도 사용할 수 있어, 투명, 플렉서블 디스플레이가 가능하여 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

[0003] 유기EL은 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합을 통해 여기자를 형성하고, 형성된 그 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상으로 1963년 Pope 등에 의해 안트라센(anthracene)의 단결정으로부터 처음으로 발견되었고 이후 이스트만 코닥사의 탕(C.W Tang)등에 의해 적층형의 유기EL 소자의 보고(C.W Tang, S.A Vanslyke, Applied physics Letters. 51권 913p, 1987) 된 이후 활발히 연구 되고 있다.

[0004] 유기전계발광소자에 사용되는 유기물질은 크게 고분자와 저분자 형태로 나누어 지며 저분자는 순 유기물질과 메탈과 킬레이트를 형성한 메탈 콤플렉스로 나뉘어 질 수 있다.

[0005] 고분자 물질은 다양한 기능의 유닛을 고분자 체인에 결합하여 다 기능의 물질을 만들어 낼 수 있으나, 합성물 정제시나 소자 형성 시 어려움이 있고, 저분자 물질은 각 특성의 물질을 합성 할 수 있으나 다 기능의 특성을 나타내는 물질 합성에는 한계가 있다 하겠다.

[0006] 유기전계발광소자를 적층구조로 형성할 수 있다. 적층구조의 장점으로는 각 기능에 맞게끔 물질을 선택하여 사용 할 수 있는 것인데, 일반적으로 소자구조는 양극과 음극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층을 형성하여 발광층에서 여기자 형성을 쉽게 하게 하고, 발광 효율을 높이게 끔 되어 있다.

[0007] 발광물질은 호스트물질과 발광물질(도판트)물질로 크게 나눌 수 있고, 발광물질은 발광 기작에 따라 형광과 인광으로 구별된다.

[0008] 화합물 내 전자의 여기 상태는 일중항 대 삼중항의 비율이 1:3으로 삼중항 상태가 3배 정도 더 생성된다. 따라서, 일중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 형광의 내부양자효율이 25%에 그치는 반면 삼중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 인광의 내부양자효율은 75%이다. 또한 일중항 상태에서 삼중항 상태로 계간전이가 일어날 경우 내부양자효율의 이론적 한계치는 100%에 달한다. 이러한 점을 이용해 발광효율을 개선한 발광재료가 인광 발광재료이다.

[0009] 유기물의 특성상 인광 발광은 어려움이 있어, 인광 발광재료로는 전이금속(이리듐)을 이용한 유기금속화합물이 개발되고 있으며, 이를 보조하는 호스트 물질로 유기물질이 이용되고 있다. 인광발광물질을 보조하는 물질(호스

트)는 밴드갭이 넓고 삼중항 상태 에너지가 높아야 한다. 전류효율과 발광효율이 우수한 인광물질이 각광을 받고 있으나 전자 수송능력과 홀 수송능력, 열적, 전기적으로 안정하고 특히 삼중항 상태에너지가 높은 호스트 물질이 아직 없어 개발이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전기적 안정성 및 전자와 정공 수송능력이 우수하며, 삼중항 상태 에너지가 높아 인광발광재료의 발광효율을 향상시킬 수 있는 호스트로서 발광층에 사용될 수 있는 유기발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공할 수 있다.

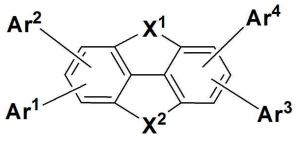
[0011] 또한 본 발명은 유기전기발광소자의 전자수송재료나, 정공수송재료에 사용될 수 있는 유기발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전기 발광소자를 제공할 수 있다.

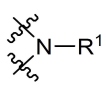
[0012] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

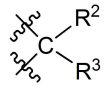
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구조식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물이 제공될 수 있다.

[0014] [구조식 1]

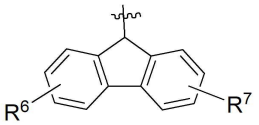
[0015] 

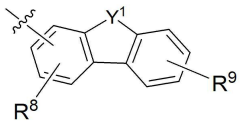
[0016] X^1 및 X^2는 서로 같거나 다를 수 있고, X^1 및 X^2는 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 

, 

, 또는

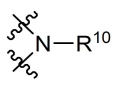
이고,

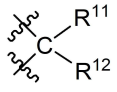
[0017] R^1은 

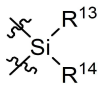
, 

, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기이고,

[0018] R^6 내지 R^9는 서로 같거나 다를 수 있고, R^6 내지 R^9는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^6 내지 R^9 중 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

[0019] Y^1은 산소원자, 황원자, 

, 

, 또는 

이고,

[0020] R^{10}은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치

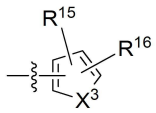
환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{10} 은 R^{10} 이 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

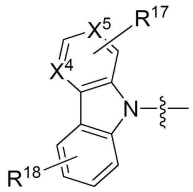
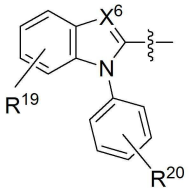
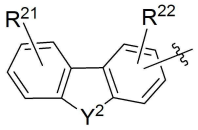
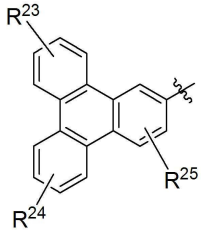
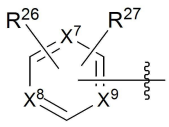
[0021] R^{11} 및 R^{12}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{11} 및 R^{12}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{11} 및 R^{12}는 서로 결합되고 그들 사이의 탄소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

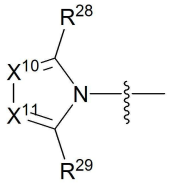
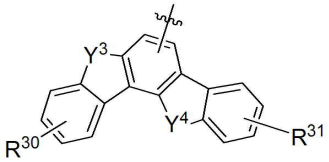
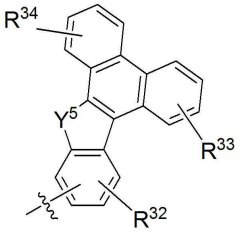
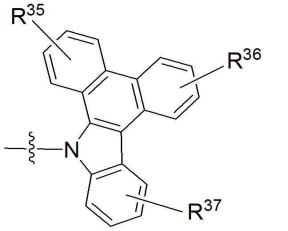
[0022] R^{13} 및 R^{14}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{13} 및 R^{14}는 서로 결합되고 그들 사이의 규소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

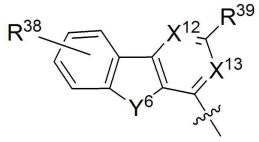
[0023] R^2 및 R^3은 서로 같거나 다를 수 있고, R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^2 및 R^3은 서로 결합되고 그들 사이의 탄소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

[0024] R^4 및 R^5는 서로 같거나 다를 수 있고, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^4 및 R^5는 서로 결합되고 그들 사이의 규소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

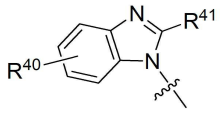
[0025] Ar^1 내지 Ar^4는 서로 같거나 다를 수 있고, Ar^1 내지 Ar^4는 각각 독립적으로 수소원자,  ,

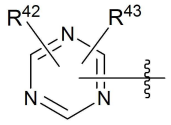
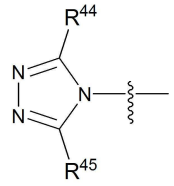
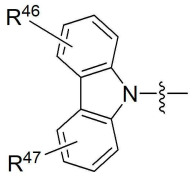
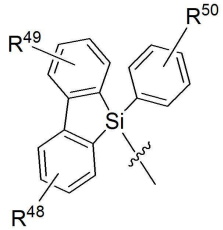
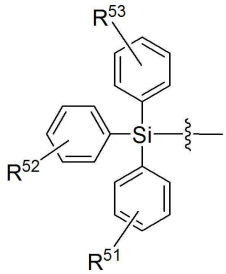
 ,  ,  ,  ,  ,

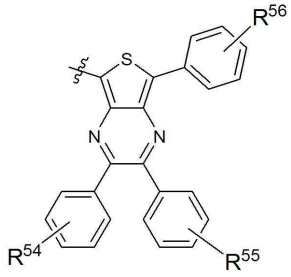
 ,  ,  ,  ,



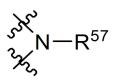
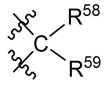
, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기이고, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0026] R^{15} 내지 R^{39}는 서로 같거나 다를 수 있고 R^{15} 내지 R^{39}는 각각 독립적으로 수소원자,  ,

 ,  ,  ,  ,  ,

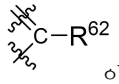
 , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기이거나, 또는 R^{15} 내지 R^{39}중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

[0027] R^{40} 내지 R^{56}은 서로 같거나 다를 수 있고 R^{40} 내지 R^{56}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기이고,

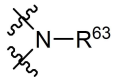
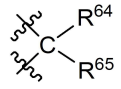
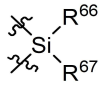
[0028] X^3은 산소원자, 황원자,  ,  , 또는 이고,

[0029] R^{57}은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0030] R^{58} 내지 R^{61}은 서로 같거나 다를 수 있고, R^{58} 내지 R^{61}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0031] X^4 내지 X^{13}은 서로 같거나 다를 수 있고, X^4 내지 X^{13}은 각각 독립적으로 질소원자,  이고,

[0032] R^{62}는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0033] Y^2 내지 Y^6은 서로 같거나 다를 수 있고, Y^2 내지 Y^6은 각각 독립적으로 산소원자, 황원자,  ,  , 또는  이고,

[0034] R^{63}은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{63}은 R^{63} 이 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 추가로 결합하여 치환 또는 비치환된 융합된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 융합된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 융합된 C1 내지 C30 헤테로 아릴기를 형성할 수 있고,

[0035] R^{64} 및 R^{65}는 서로 같거나 다를 수 있고, R^{64} 및 R^{65}는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{64} 및 R^{65}는 서로 결합되고 그들 사이의 탄소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있고,

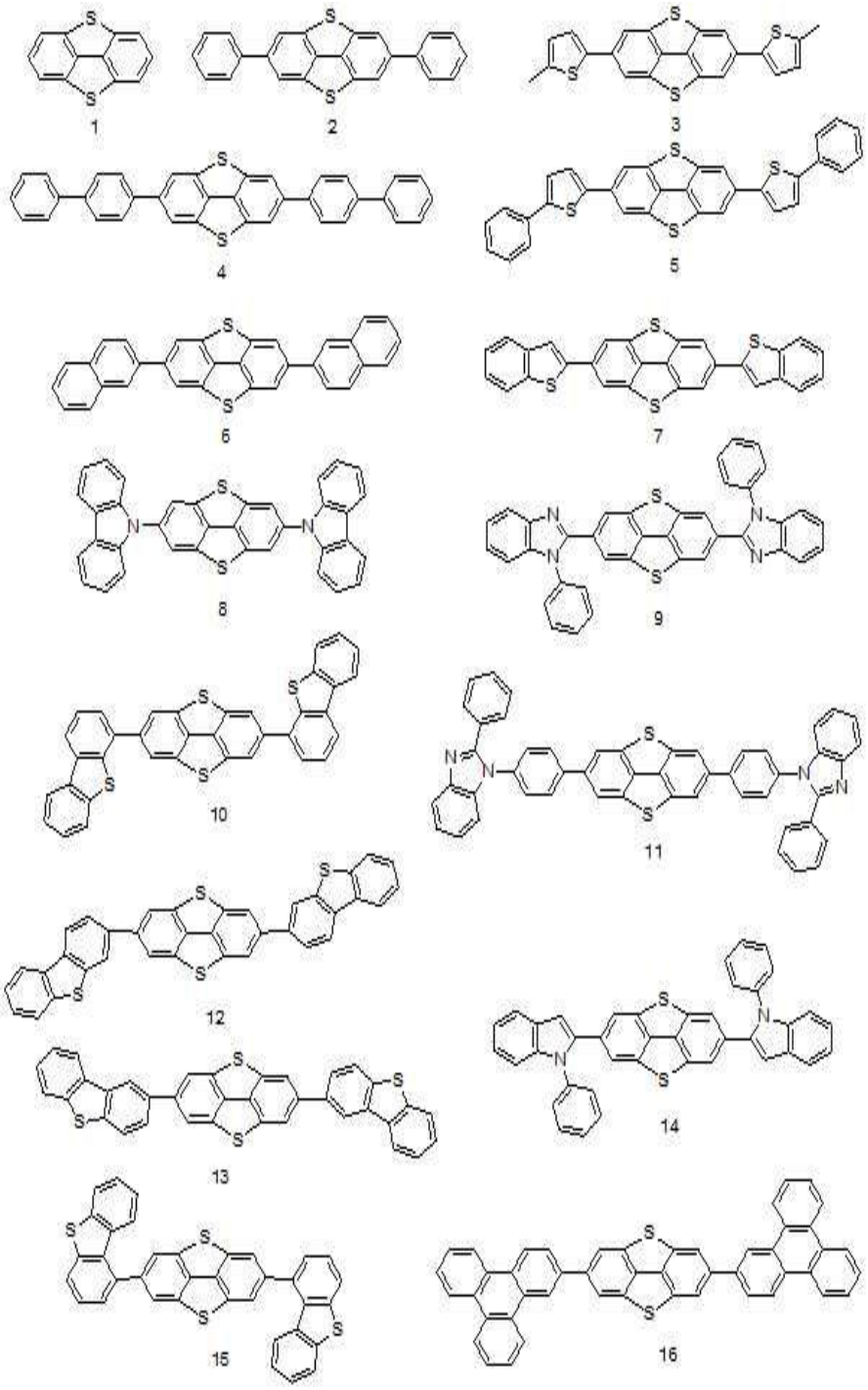
[0036] R^{66} 및 R^{67}은 서로 같거나 다를 수 있고, R^{66} 및 R^{67}은 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^{66} 및 R^{67}은 서로 결합되고 그들 사이의 규소원자와 함께 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기를 형성할 수 있다.

[0037] 상기 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기의 예는 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 터페닐기, 치환 또는 비치환된 나프탈레닐기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트레닐기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 스파이로플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 파이레닐기, 또는 치환 또는 비치환된 페릴레닐기일 수 있다.

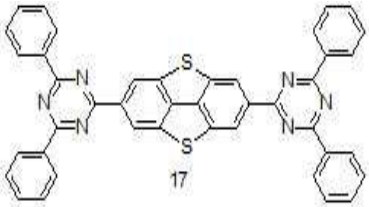
[0038] 상기 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기의 예는 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 벤조싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 인돌릴기, 치환 또는 비치환된 이미다조[1,2-a]피리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤지이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 인다졸릴기, 치환 또는 비치환된 페노티아지닐기, 치환 또는 비치환된 페나지닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 디벤조싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 테트라졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사다이아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 싸이아트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤조트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 피리다지닐기, 치환 또는 비치환된 퓨리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 프탈라지닐기, 치환 또는 비치환된 나프피리디닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 또는 치환 또는 비치환된 페난트롤리닐기, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 벤조싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 인돌릴기, 치환 또는 비치환된 이미다조[1,2-a]피리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤지이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 인다졸릴기, 치환 또는 비치환된 페노티아지닐기, 치환 또는 비치환된

페나지닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 또는 치환 또는 비치환된 디벤조싸이오페닐기일 수 있다.

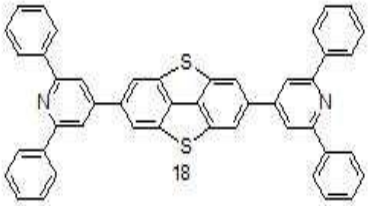
[0039] 상기 유기전계발광소자용 화합물은 하기 구조식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.



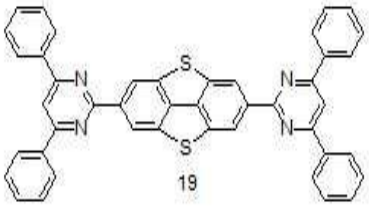
[0040]



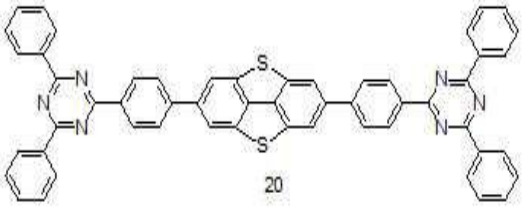
17



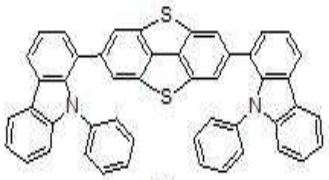
18



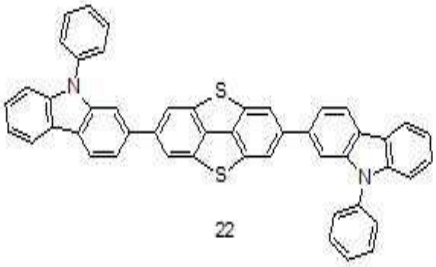
19



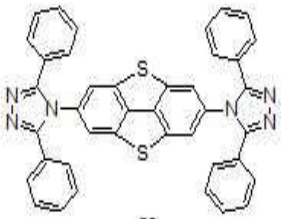
20



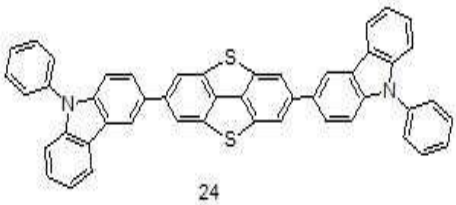
21



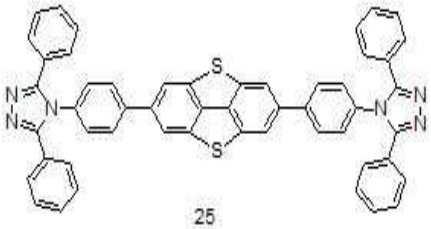
22



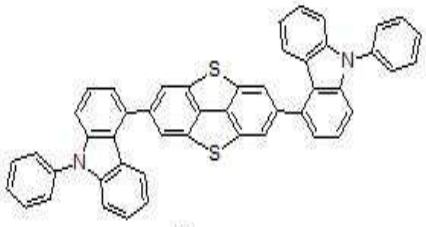
23



24

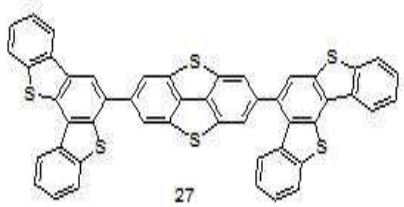


25

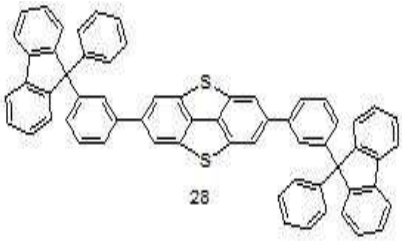


26

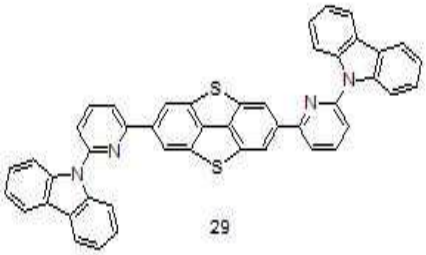
[0041]



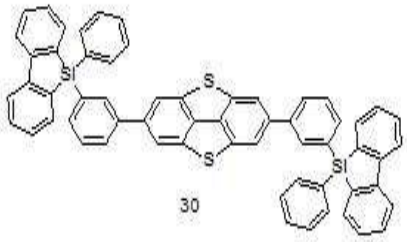
27



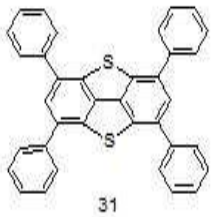
28



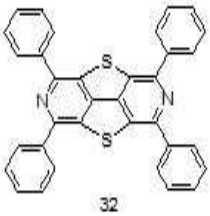
29



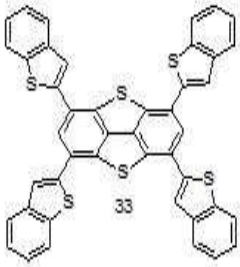
30



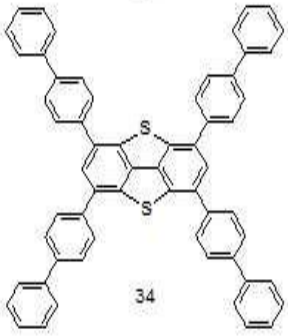
31



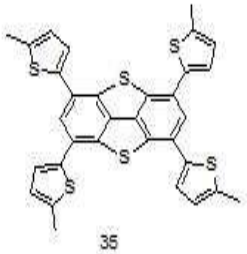
32



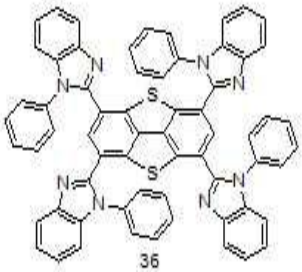
33



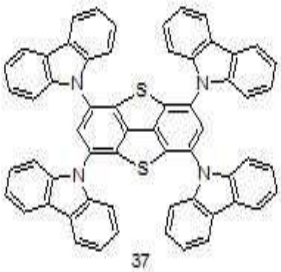
34



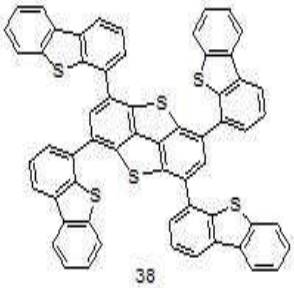
35



36



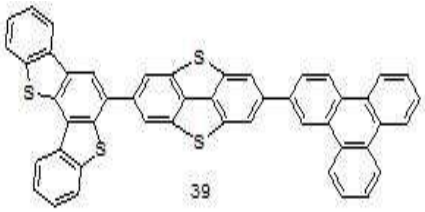
37



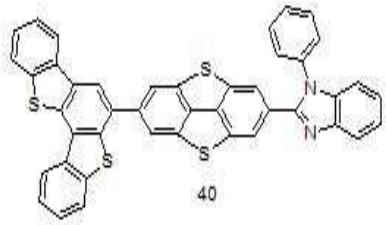
38

[0042]

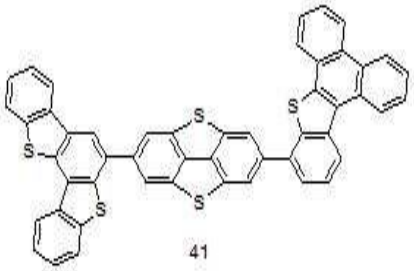
[0043]



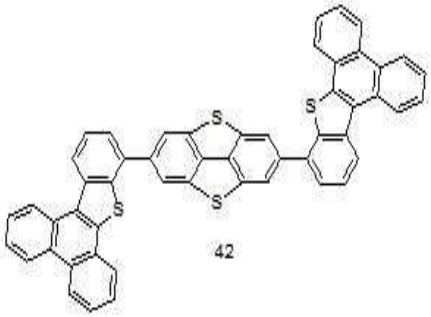
39



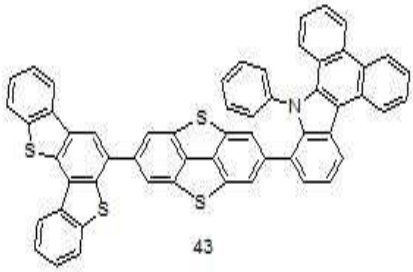
40



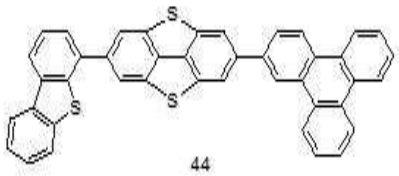
41



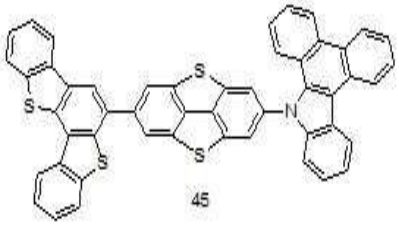
42



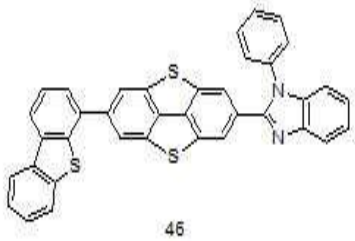
43



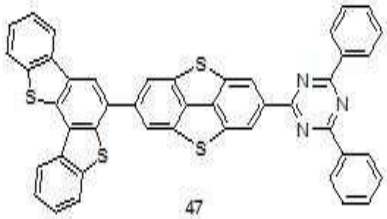
44



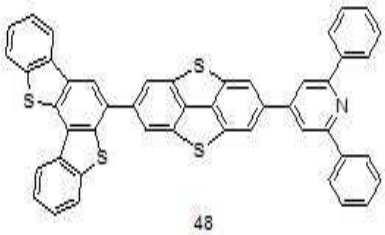
45



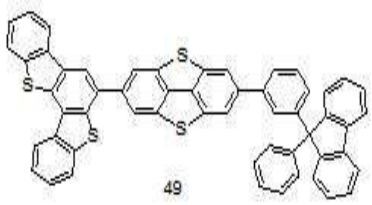
46



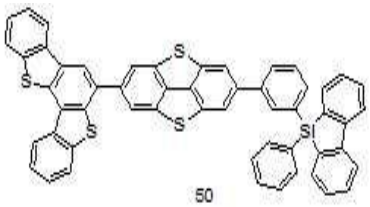
47



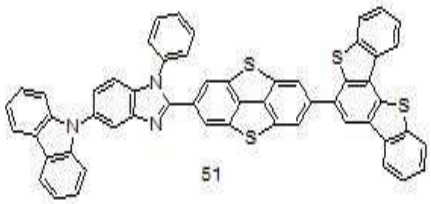
48



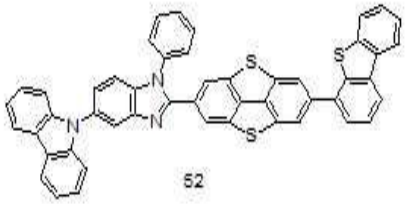
49



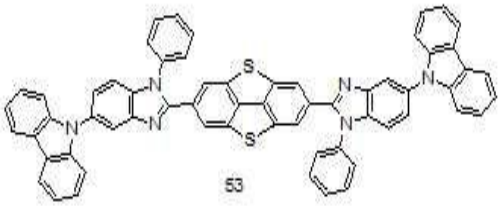
50



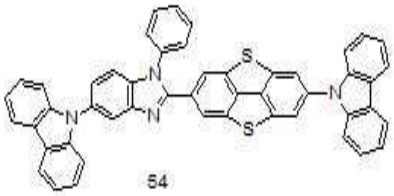
51



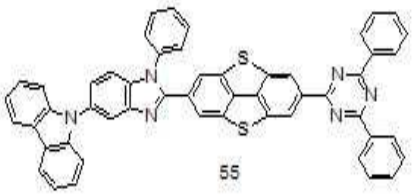
52



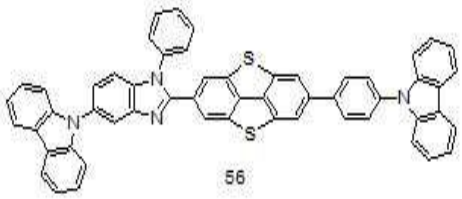
53



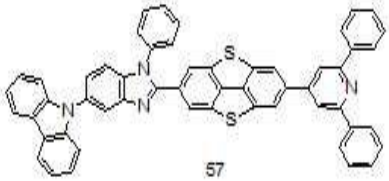
54



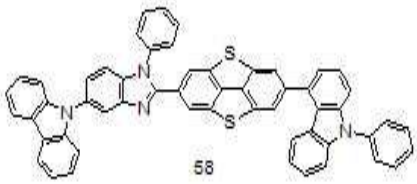
55



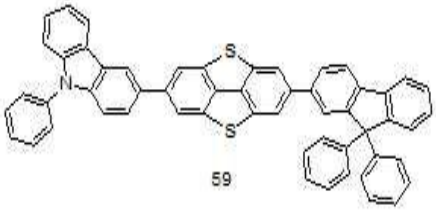
56



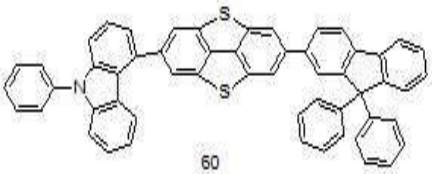
57



58

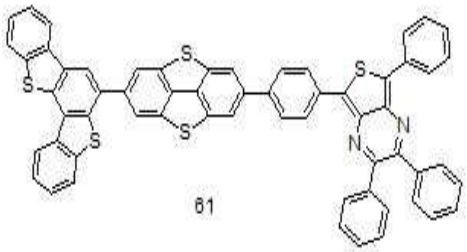


59

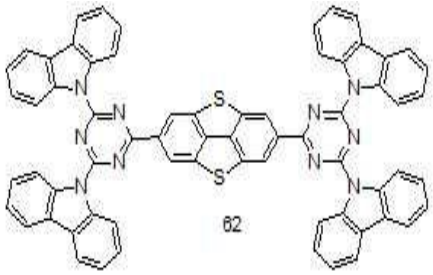


60

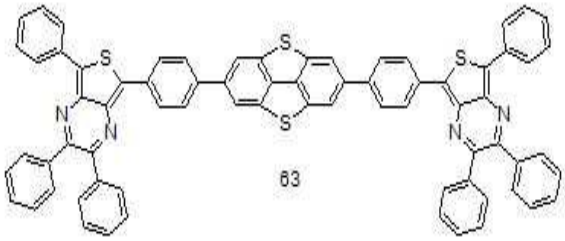
[0044]



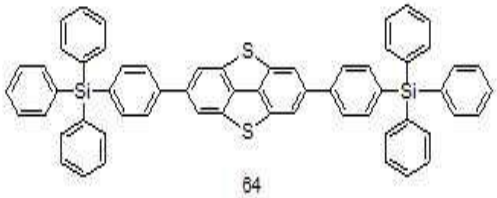
61



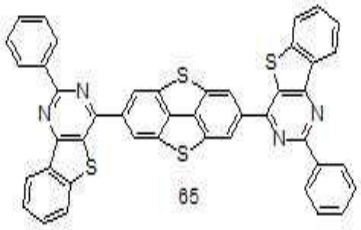
62



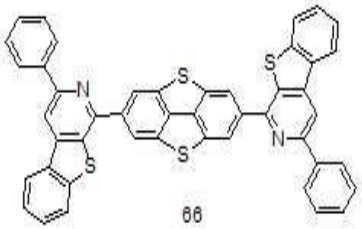
63



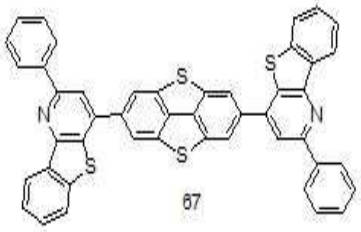
64



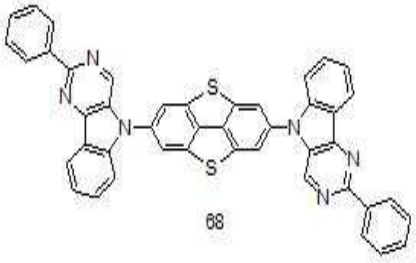
65



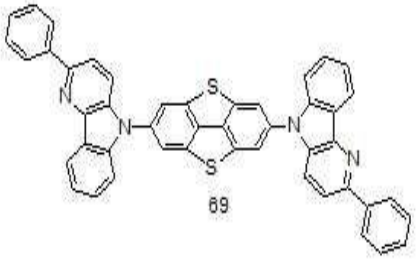
66



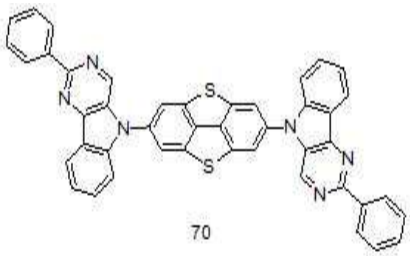
67



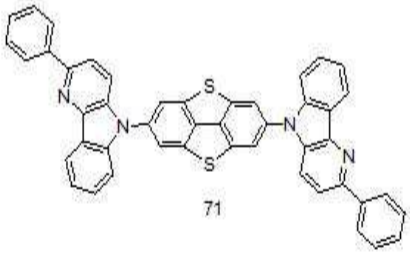
68



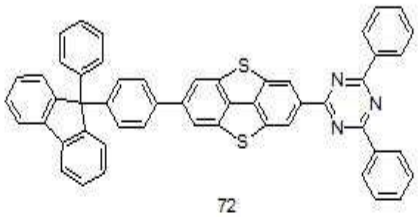
69



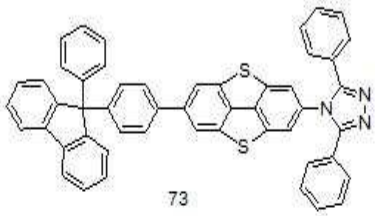
70



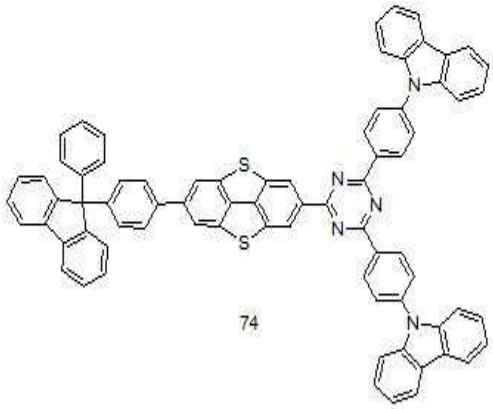
71



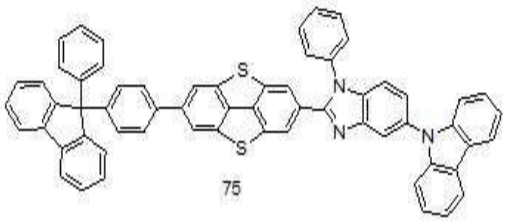
72



73

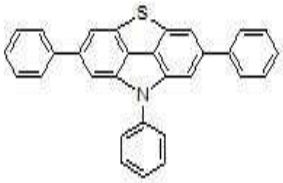


74

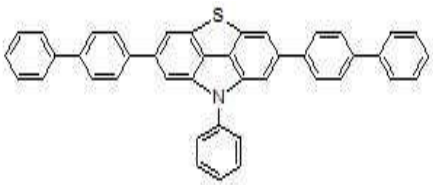


75

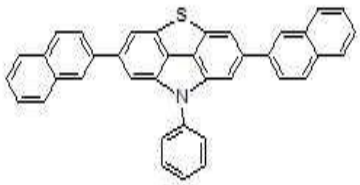
[0045]



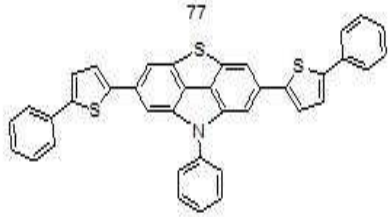
76



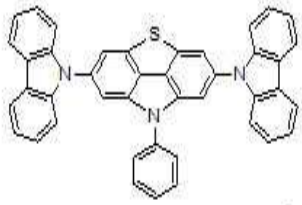
77



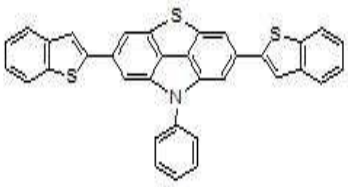
78



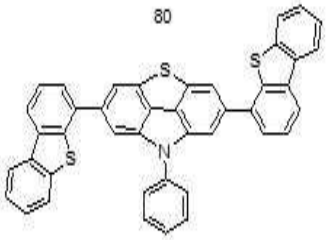
79



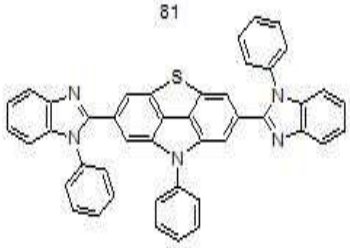
80



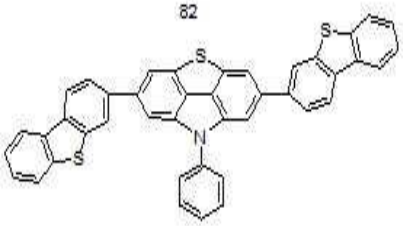
81



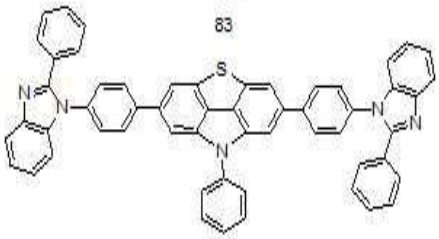
82



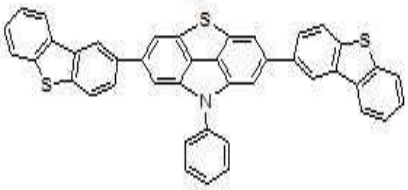
83



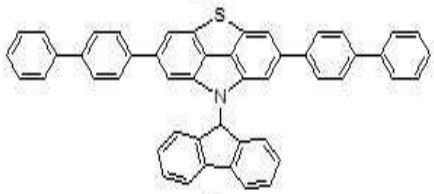
84



85

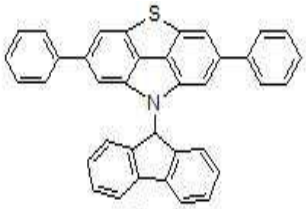


86

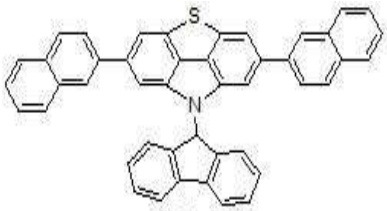


87

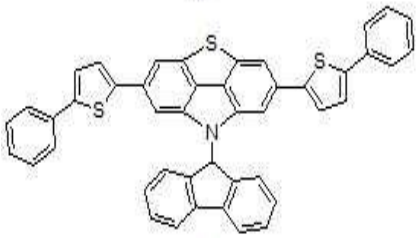
[0046]



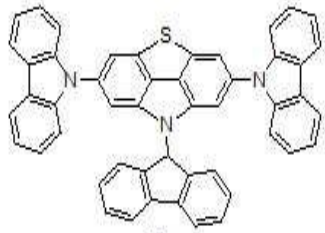
88



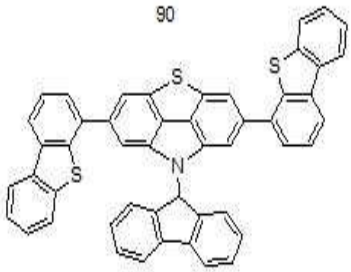
89



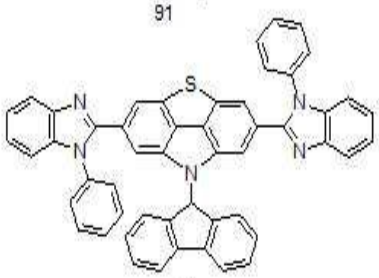
90



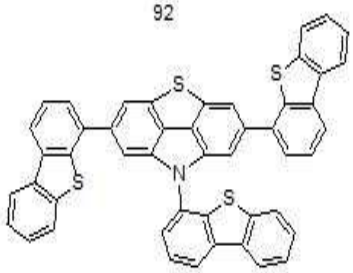
91



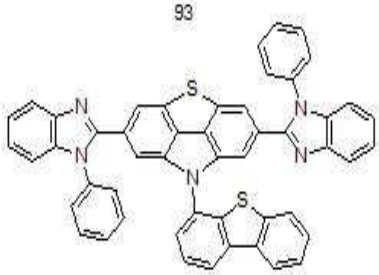
92



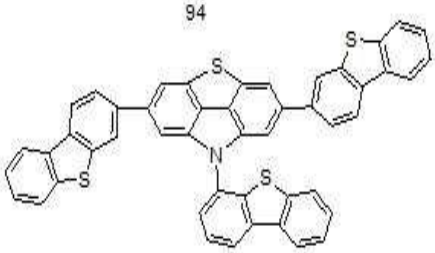
93



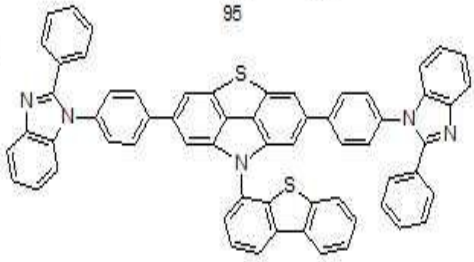
94



95

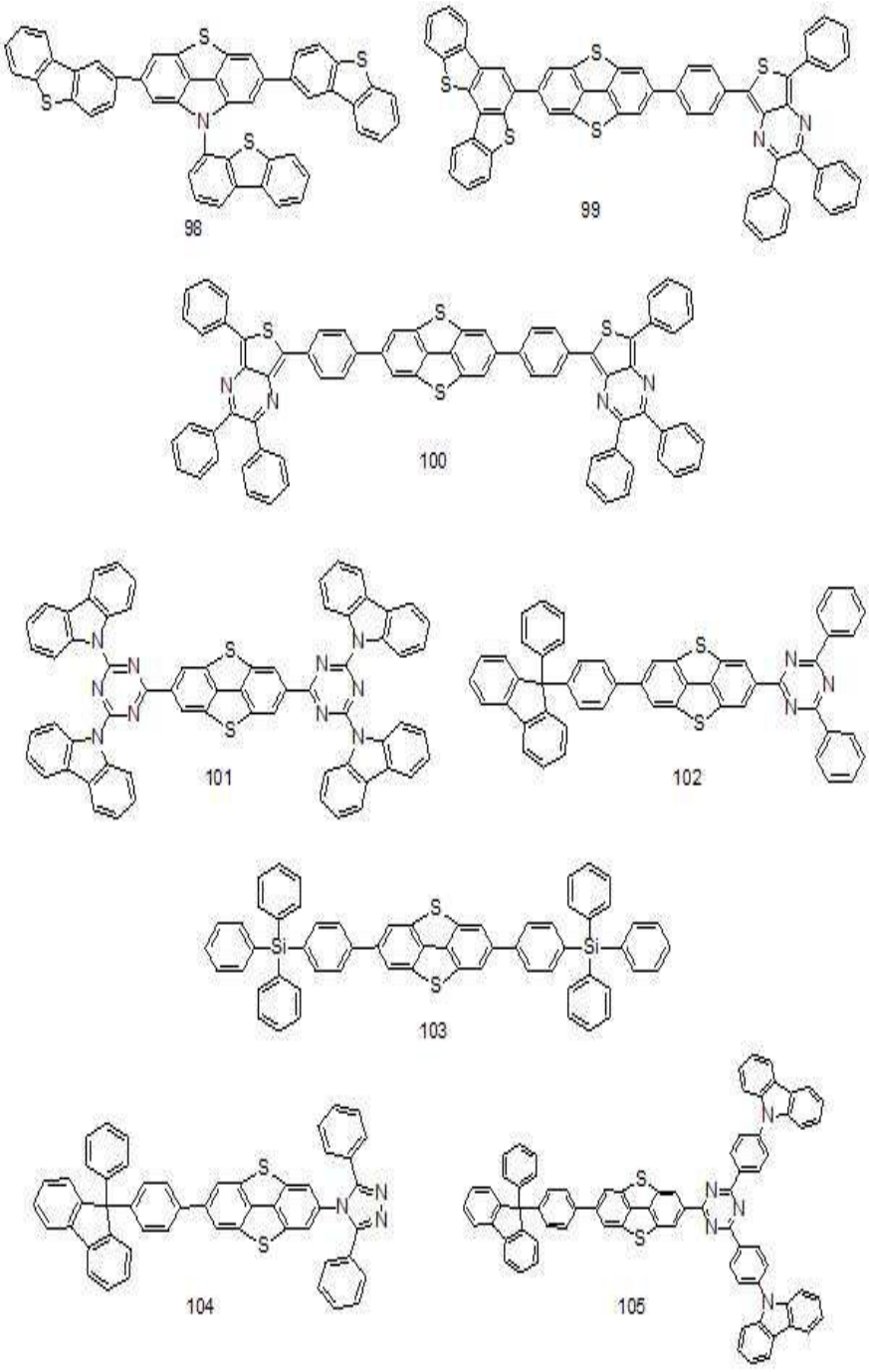


96



97

[0047]



[0048] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 유기전계발광소자가 제공될 수 있다.

[0049] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 제1전극, 제2전극 및 제1전극과 제2전극 사이에 단수 또는 복수의 유기물층을 포함하는 유기전계발광소자에 있어서, 상기 단수 또는 복수의 유기물층 중에서 선택된 1종 이상의 유기물층은 상기 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자가 제공될 수 있다.

[0050] 본 발명에서 상기 단수 또는 복수의 유기물층은 발광층을 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명에서 상기 복수의 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 복수의 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 정공차단층, 전자차단층, 정공수송층 및 정공주입층 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명에서 상기 발광층은 호스트와 도펀트를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0053] 본 발명은 전기적 안정성 및 전자와 홀 수송능력이 우수하며, 삼중항 상태 에너지가 높아 인광발광재료의 발광

효율을 향상 시킬 수 있는 호스트로서 발광층에 사용 될 수 있는 유기발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공할 수 있다.

[0054] 또한 본 발명은 유기전기발광소자의 전자수송재료나, 정공수송재료에 사용될 수 있는 유기발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전기 발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 단면을 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 단면을 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0057] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0058] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0059] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0060] 본 명세서에서 "원자가결합"이란 별도의 정의가 없는 한, 단일결합, 이중결합 또는 삼중결합을 의미한다.

[0061] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로겐기, 히드록시기, 아미노기, C1 내지 C30 아민기, 니트로기, C1 내지 C30 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C30 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 헤테로 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

[0062] 또한 상기 치환된 할로겐기, 히드록시기, 아미노기, C1 내지 C30 아민기, C3 내지 C30 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C30 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다.

[0063] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.

[0064] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0065] 본 명세서에서 "수소"란 별도의 정의가 없는 한, 일중수소, 이중수소, 또는 삼중수소를 의미한다.

[0066] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.

[0067] 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기" 일 수 있다.

[0068] 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.

[0069] "알케닐렌(alkenylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐렌(alkynylene)기" 는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.

[0070] 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.

[0071] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[0072] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

[0073] "아민기"는 아릴아민기, 알킬아민기, 아릴알킬아민기, 또는 알킬아릴아민기를 포함한다.

[0074] "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0075] "헤테로시클로알킬(heterocycloalkyl)기"는 시클로알킬기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로시클로알킬기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.

[0076] "방향족(aromatic)기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.

[0077] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0078] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.

[0079] 아릴기 및 헤테로아릴기에서 고리의 원자수는 탄소수 및 비탄소원자수의 합이다.

[0080] "알킬아릴기" 또는 "아릴알킬기"와 같이 조합하여 사용할 때, 상기에 든 각각의 알킬 및 아릴의 용어는 상기 나타낸 의미와 내용을 가진다.

[0081] "아릴알킬기"이란 용어는 벤질과 같은 아릴 치환된 알킬 라디칼을 의미하며 알킬기에 포함된다.

[0082] "알킬아릴기"이란 용어는 알킬 치환된 아릴 라디칼을 의미하며 아릴기에 포함된다.

[0083] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부도면을 참조하여 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0084] 도 1 및 2를 참고하면, 본 발명의 실시예에 따르면 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 유기전계발광소자(1)가 제공될 수 있다.

[0085] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 유기전계발광소자는 제1전극(110); 제2전극(150); 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 단수 또는 복수의 유기물층(130)을 포함하며, 상기 단수 또는 복수의 유기물층(130) 중에서 선택된 1종 이상의 유기물층은 본 발명에 따른 유기발광소자용 화합물을 포함할 수 있다.

[0086] 여기서, 상기 단수 또는 복수의 유기물층(130)은 발광층(134)을 포함할 수 있다.

[0087] 또한 상기 복수의 유기물층(130)은 발광층(134)을 포함하고, 상기 복수의 유기물층은 전자주입층(131), 전자수송층(132), 정공차단층(133), 전자차단층(135), 정공수송층(136) 및 정공주입층(137) 중에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0088] 상기 발광층(134)은 호스트와 도펀트를 포함할 수 있다.

[0089] 상기 유기전계발광소자는 바람직하게는 투명기판에 의하여 지지된다. 투명기판의 재료로는 양호한 기계적 강도, 열안정성 및 투명성을 갖는 한 특별한 제한은 없다. 구체적인 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱 필름 등을 사용

할 수 있다.

[0090] 본 발명의 유기전계발광소자의 양극재료로서는 4eV 이상의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 금속인 Au 또는 CuI, ITO(인듐 주석 산화물), SnO_2 및 ZnO와 같은 투명 전도성 재료를 들 수 있다. 양극 필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다.

[0091] 본 발명의 유기전계발광소자의 음극 재료로서는 4eV 미만의 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Na, Na-K 합금, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 리튬 합금, 인듐, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금을 들 수 있다. 이외에, 알루미늄/AlO_2, 알루미늄/리튬, 마그네슘/은 또는 마그네슘/인듐 등도 사용될 수 있다. 음극필름의 두께는 10 내지 200nm 가 바람직하다.

[0092] 유기 EL 소자의 발광효율을 높이기 위해서는 하나 이상의 전극은 바람직하게는 10% 이상의 광투과율을 가지는 것이 바람직하다. 전극의 쉬트저항은 바람직하게는 수백 Ω/mm 이하이다. 전극의 두께는 10nm 내지 1㎛, 보다 바람직하게는 10 내지 400nm 이다. 이러한 전극은 화학적 기상증착(CVD), 물리적 기상증착(PVD) 등의 기상증착법 또는 스퍼터링법을 통하여 상기한 전극 재료를 박막으로 형성하여 제조할 수 있다.

[0093] 또한 본 발명의 목적에 적합하게 본 발명의 유기전계발광소자용 화합물이 사용될 때, 공지된 정공수송 물질, 정공주입 물질, 발광층 물질, 발광층의 호스트 물질, 전자수송 물질, 및 전자주입 물질이 상기 각각의 유기물층에서 단독으로 사용되거나 또는 본 발명의 유기전계발광소자용 화합물과 선택적으로 병행하여 사용될 수 있다.

[0094] 정공 수송 물질로서 N,N-dicarbazolyl-3,5-benzene(mCP), poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS), N, N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine(NPD), N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐(TPD), N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N'N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N'N'-테트라페닐-4,4'-디아미노비페닐, 코퍼(II)1,10,15,20-테트라페닐-21H,23H-포피린 등과 같은 포피린(porphyrin)화합물 유도체, 주쇄 또는 측쇄내에 방향족 3차아민을 갖는 중합체, 1,1-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)시클로헥산, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4, 4', 4'-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민과 같은 트리아릴아민 유도체, N-페닐카르바졸 및 폴리비닐카르바졸과 같은 카르바졸 유도체, 무금속 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌 유도체, 스타버스트 아민 유도체, 엔아민스틸벤계 유도체, 방향족 삼급아민과 스티릴 아민 화합물의 유도체, 및 폴리실란 등을 들 수 있다.

[0095] 전자 수송 물질로서 diphenylphosphine oxide-4-(triphenylsilyl)phenyl (TSPO1), Alq_3, 2,5-디아릴 실롤 유도체(PyPySPyPy), 퍼플루오리네이티드 화합물(PF-6P), Octasubstituted cyclooctatetraene 화합물(COTs)을 들 수 있다.

[0096] 본 발명의 유기전계발광소자에 있어서, 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 수송층 및 정공 주입층은 상기한 화합물의 하나 이상의 종류를 함유하는 단일 층으로 형성되거나, 또는 상호 적층된, 상이한 종류의 화합물을 함유하는 복수의 층으로 구성될 수 있다.

[0097] 발광재료로서 예를 들면 축광 형광재료, 형광증백제, 레이저 색소, 유기 신틸레이터 및 형광 분석용 시약을 들 수 있다. 구체적으로는, 카바졸계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물, 카바졸계 포스핀옥사이드 화합물, bis((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine) iridium picolinate(FCNIrpic), tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq_3), 안트라센, 페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 코로넨, 루브렌 및 퀴나크리돈과 같은 폴리아로마틱 화합물, 퀴터페닐과 같은 올리고페닐렌 화합물, 1,4-비스 (2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸-5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 1,4-비스(5-페닐-2-옥사졸릴)벤젠, 2,5-비스(5-t-부틸-2-벤즈옥사졸릴)사이오펜, 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1,6-디페닐-1,3,5-헥사트리엔,1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔과 같은 액체신틸레이션용 신틸레이터, 옥신 유도체의 금속착체, 쿠마린 색소, 디시아노메틸렌피란 색소, 디시아노메틸렌사이오피란 색소, 폴리메틴 색소, 옥소벤즈안트라센 색소, 크산텐 색소, 카르보스티릴 색소, 페릴렌 색소, 옥사진 화합물, 스틸벤 유도체, 스피로 화합물, 옥사디아졸 화합물 등을 들 수 있다.

[0098] 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하는 각 층은 진공 증착, 스핀 코팅 또는 캐스팅과 같은 공지된 방법을 통하여 박막으로 형성시키거나, 각 층에서 사용되는 재료를 이용하여 제조할 수 있다. 이들 각층의 막두께에 대해서는 특별한 제한은 없으며, 재료의 특성에 따라 알맞게 선택할 수 있으나, 보통 2nm 내지 5,000nm의 범위에서 결정될 수 있다.

[0099] 본 발명의 따른 유기전계발광소자용 화합물은 진공 증착법에 의하여 형성될 수 있으므로, 박막 형성 공정이 간

편하고, 핀홀(pin hole)이 거의 없는 균질한 박막으로 용이하게 얻을 수 있는 장점이 있다.

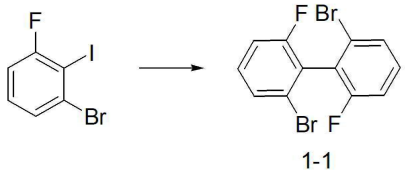
[0100] [실시예]

[0101] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자의 제조 방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0102] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자의 제조 방법을 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시를 위한 것으로서 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0103] 실시예 1: 화합물 1의 합성

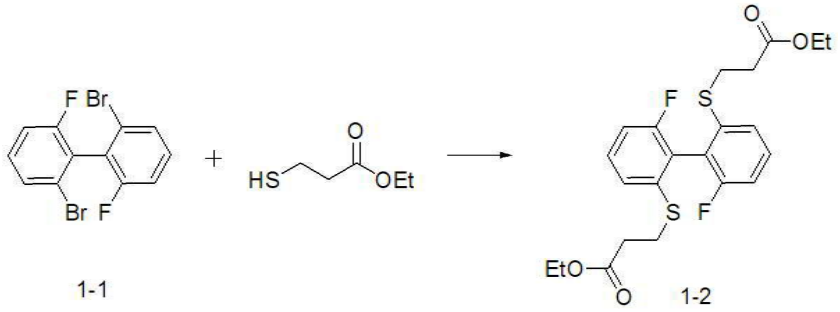
[0104] (1) 제조예 1-1 : 중간체 1-1 합성

[0105] 

1-1

[0106] 1-bromo-3-fluoro-2-iodobenzene (10g, 0.0332mol/TCI:일본)을 diethyl ether 100ml 에 녹인 후 -75℃ 냉각하여 n-butyllithium (2.5g, 0.0398mol/대정화금:대한민국)을 천천히 적하(dropping)하여 2시간 동안 교반한다. Copper(II) bromide (44g, 0.199mol/대정화금:대한민국)을 천천히 적하한 후 25℃로 승온하여 12시간 반응시켰다. 반응 종료 후 물과 Ethyl acetate를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층을 추출하여 농축 후 n-Hexane을 넣고 -20℃ 냉각하여 재결정 후 여과하여 중간체 1-1을 8.5g (수율: 74%)수득하였다. (MS m/z=345.88 [$(M+H)^+$])

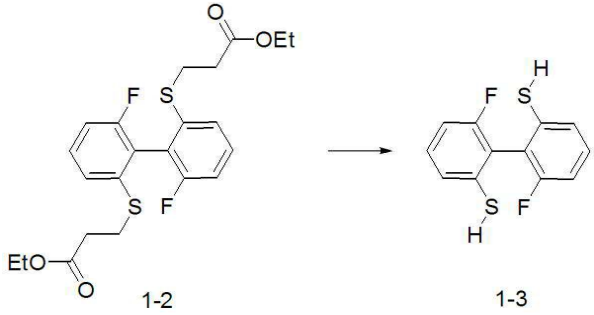
[0107] (2) 제조예 1-2 : 중간체 1-2 합성

[0108] 

1-1 1-2

[0109] 중간체 1-1 (10g, 0.0287mol), ethyl 3-mercaptopropanoate (4.2g, 0.0315mol), 촉매 Pd2(dba)3 (1.3g, 0.00143mol/피엔에이치테크;대한민국), 리간드 Xantphos (0.8g, 0.00143mol:중국), Base K_2CO_3 (7.9g, 0.0574mol)을 1,4-dioxane 100ml에 넣고 녹인 후 110℃로 승온하여 15시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 물과 methylene chloride를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층을 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 1-2를 12.2g (수율: 94%)수득하였다. (MS m/z=454.11 [$(M+H)^+$])

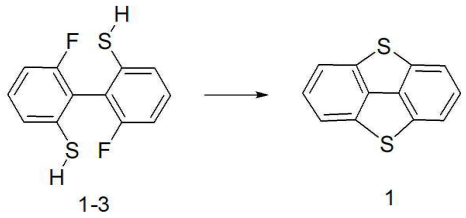
[0110] (3) 제조예 1-3 : 중간체 1-3 합성

[0111] 

1-2 1-3

[0112] 중간체 1-2 (10g, 0.0219mol), potassium tert-butoxide (5.8g, 0.0525mol)와 THF 100ml을 넣고 상온에서 1시간 반응시켰다. 반응 종료 후 물과 methylene chloride를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층을 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 1-3을 5.1g (수율: 91%)수득하였다. (MS m/z=254 [(M+H)$^+$])

[0113] (4) 제조예 1-4 : 화합물 1 합성



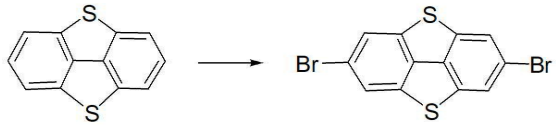
1-3 1

[0114]

[0115] 중간체 1-3 (10g, 0.0393mol), cesium carbonate (31.9g, 0.0982mol:대정화금:대한민국)와 DMSO 250ml를 넣고 150℃로 승온하여 5시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 물과 ethyl acetate를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층을 추출하여 농축 후 칼럼 정제(heptane)하여 화합물 1을 7.3g (수율: 87%)수득하였다. (MS m/z=213.99 [(M+H)$^+$])

[0116] 실시예 2: 화합물 10의 합성

[0117] (1) 제조예 2-1 : 중간체 2-1 합성

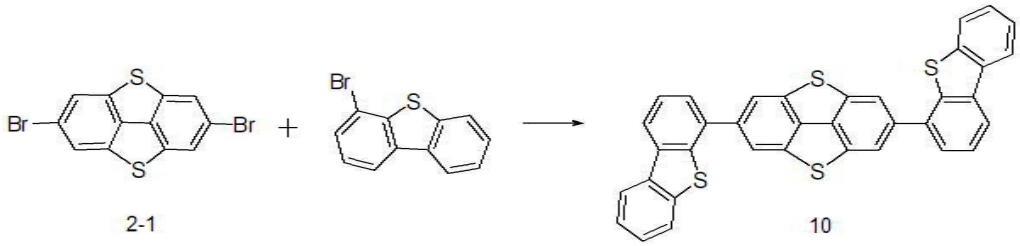


1 2-1

[0118]

[0119] 화합물 1(10g, 0.0287mol)을 methylene chloride(100ml)에 넣어 녹인 후 bromine (9.1g, 0.0574mol)을 천천히 넣어주며 상온에서 1시간 교반 반응시켰다. 반응 종료 후 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 교반 후 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 2-1을 5.3g (수율:50%)수득하였다. (MS m/z=369.81 [(M+H)$^+$])

[0120] (2) 제조예 2-2 : 화합물 10 합성



2-1 10

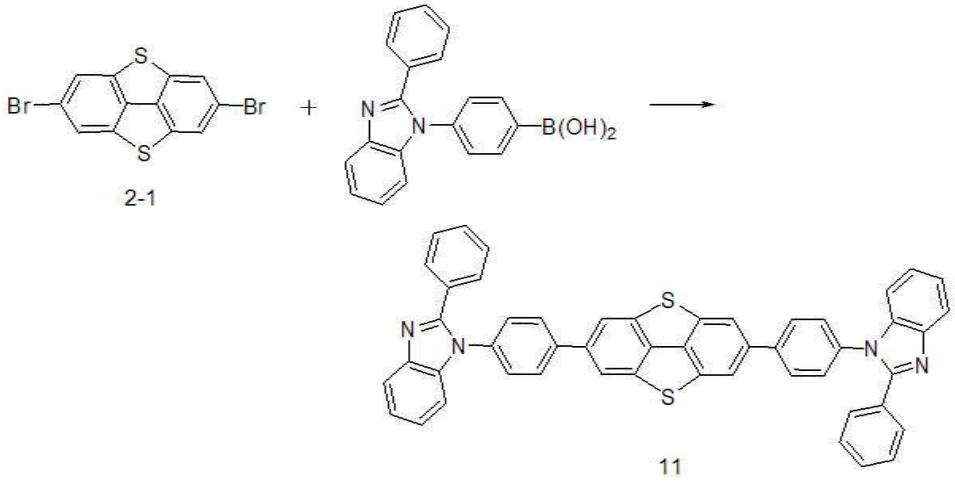
[0121]

[0122] 중간체 2-1 (10g, 0.0268 mol), 4-bromodibenzo[b,d]thiophene (16.9g, 0.0643 mol), Copper(II) (0.1 g, 0.00134 mol), Potassium fluoride (3.1 g, 0.0536 mol)과 DMSO 130ml를 넣고 130℃에서 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각하여 증류수를 넣고 추출하여 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 화합물 10을 10.8 g (수율: 70%)수득하였다.

[0123] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 2H(8.20/D, 7.58/M, 8.41/D, 8.45/D, 7.52/M, 7.50/M, 7.98/D) 4H(7.81/S)

[0124] MS m/z=577.79 [(M+H)$^+$]

[0125] 실시예 3: 화합물 11의 합성



11

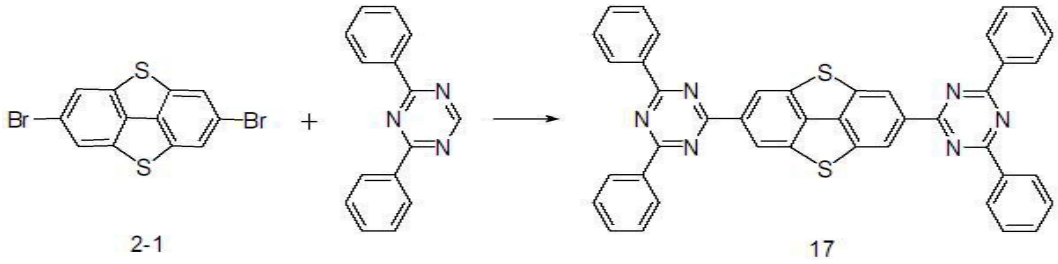
[0126]

[0127] 중간체 2-1 (10g, 0.0268 mol), 4-(2-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)phenylboronic acid (16.8 g, 0.0536 mol)을 THF에 넣고 Pd(pph)4 (0.9 g, 0.0008mol/피엔에이치테크), NaOH(3.2 g, 0.0804 mol/대정화금:대한민국)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼 정제(MC:n-Hex)하여 화합물 11을 17.1g (수율: 85%)수득하였다.

[0128] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 2H(8.56/D, 7.59/D, 7.41/M) 4H(7.51/M, 8.28/D, 7.68/D, 7.22/M, 7.79/D, 7.81/S)

[0129] MS m/z=749.93 [$(M+H)^+$]

[0130] 실시예 4: 화합물 17의 합성



17

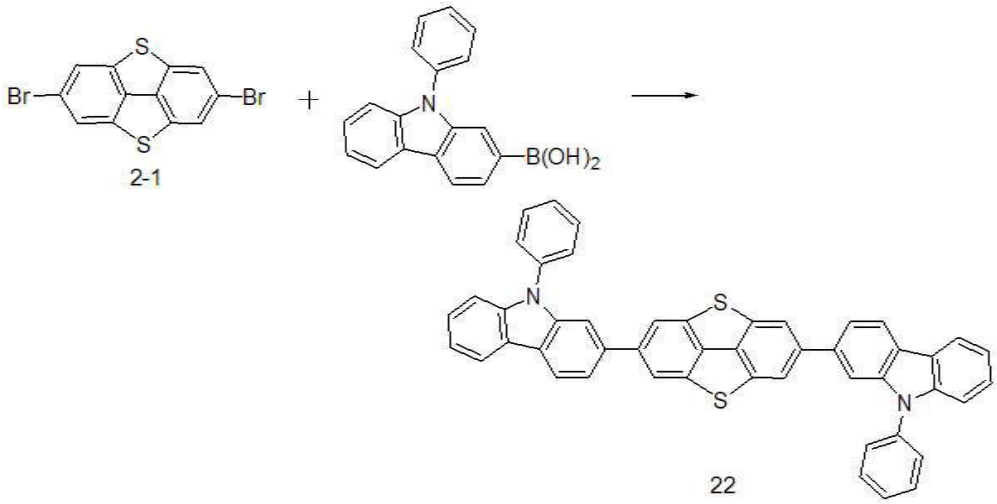
[0131]

[0132] 중간체 2-1 (10 g, 0.0268 mol), 2,4-diphenyl-1,3,5-triazine (12.5 g, 0.0536 mol), Copper(II) (0.8 g, 0.0134 mol), Sodium hydride(1.3 g, 0.0536 mol)에 n-Hexane을 g당 200ml 넣고 12시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 17을 10.8 g (수율: 60%)수득하였다.

[0133] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 4H(7.41/M, 7.81/S) 8H(8.28/D, 7.51/M)

[0134] MS m/z=675.81 [$(M+H)^+$]

[0135] 실시예 5: 화합물 22의 합성



22

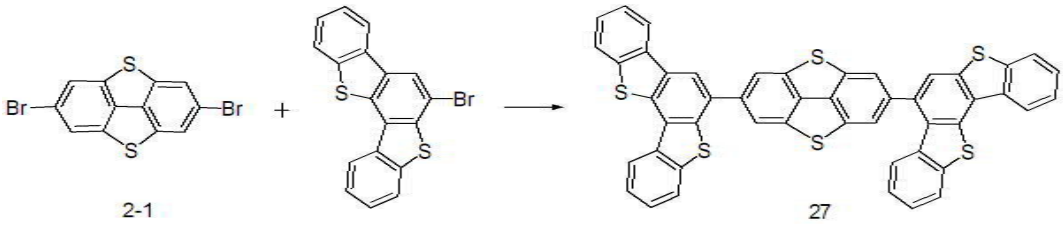
[0136]

[0137] 중간체 2-1(10g, 0.0268 mol), 9-phenyl-9H-carbazol-2-ylboronic acid (15.3 g, 0.0536 mol)을 THF에 넣고 Pd(pph)4 (0.9 g, 0.0008mol), NaOH(3.2 g, 0.0804 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 화합물 22를 16.4g (수율: 88%)수득하였다.

[0138] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 2H(7.45/M, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 8.18/D, 7.79/D, 7.62/D) 4H (7.81/S, 7.50/D, 7.58/M)

[0139] MS m/z=695.88 [$(M+H)^+$]

[0140] 실시예 6 : 화합물 27의 합성



27

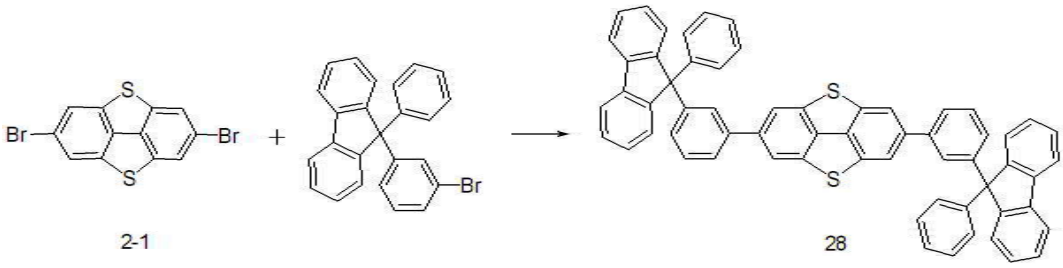
[0141]

[0142] 중간체 2-1 (10g, 0.0268 mol), 4-bromodibenzo[b,d]thiophene (19.7g, 0.0536 mol), Copper(II) (0.1 g, 0.00134 mol), Potassium fluoride (3.1 g, 0.0536 mol)과 DMSO 150ml을 넣고 130℃에서 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각 하여 증류수를 넣고 추출하여 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 화합물 27을 14.8 g (수율: 70%)수득하였다.

[0143] HNMR(200MHz, CDCl3) δ ppm, 1H (7.55/S,8.00/S) 4H(7.81/S, 8.45/D, 7.52/M, 7.98/D, 7.50/M)

[0144] MS m/z=790.08 [$(M+H)^+$]

[0145] 실시예 7 : 화합물 28의 합성



28

[0146]

[0147] 중간체 2-1 (10g, 0.0268 mol), 9-(3-bromophenyl)-9-phenyl-9H-fluorene (21.2g, 0.0536 mol), Copper(II)

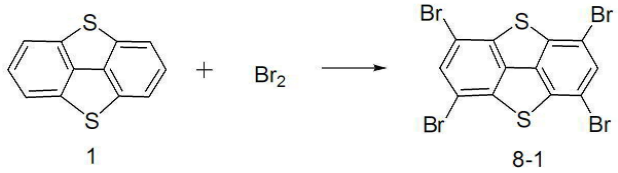
(0.1 g, 0.00134 mol), Potassium fluoride (3.1 g, 0.0536 mol)과 DMSO 130ml을 넣고 130℃에서 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각 하여 증류수를 넣고 추출하여 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 화합물 28을 17.2 g (수율: 76%)수득하였다.

[0148] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 2H(7.79/S, 7.07/D, 7.26/M, 7.39/M) 4H (7.11/D, 7.81/S, 7.28/M, 7.38/M, 7.87/D, 7.55/D) 6H(7.33/M)

[0149] MS m/z=846.10 [$(M+H)^+$]

[0150] 실시예 8 : 화합물 34 합성

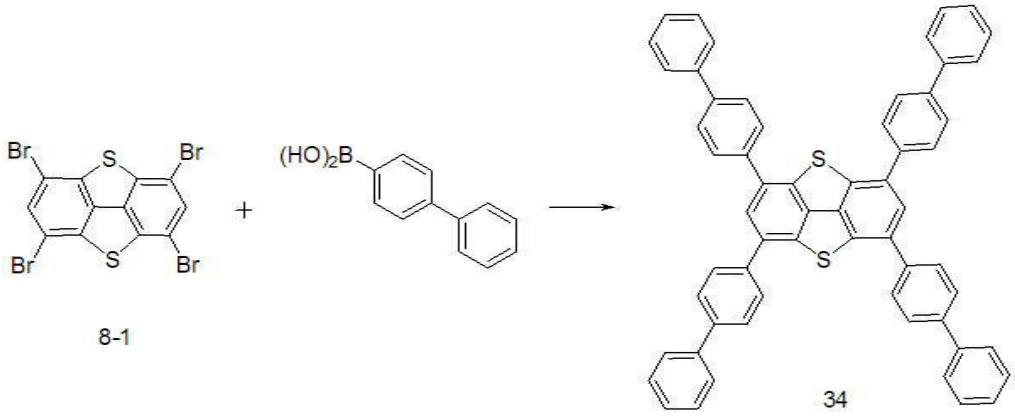
[0151] (1) 제조예 8-1 : 중간체 8-1 합성

[0152] 

1 8-1

[0153] 화합물 1(10g, 0.0287mol)을 methylene chloride(100ml)에 넣어 놓인 후 bromine (18.2g, 0.114mol)을 천천히 넣어주며 상온에서 3시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 water를 반응 용매량 만큼 첨가하여 교반 후 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 8-1을 3.8g (수율: 25%)수득하였다. (MS m/z=525.63 [$(M+H)^+$])

[0154] (2) 제조예 8-2 : 화합물 34 합성

[0155] 

8-1 34

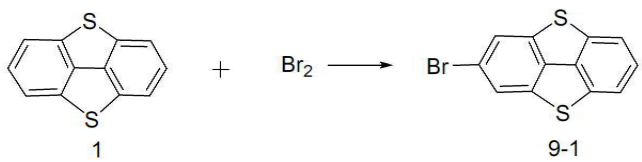
[0156] 중간체 8-1(10g, 0.0188 mol), biphenyl-4-ylboronic acid (15.3 g, 0.0752 mol)을 THF 200ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.6 g, 0.000564mol), NaOH(3 g, 0.0752 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 화합물 34를 10.8g (수율: 70%)수득하였다.

[0157] HNMR(200MHz,CDCl3): δ ppm, 2H(7.75/S) 4H(7.41/M) 8H(7.52/D, 7.51/D) 16H (7.25/D)

[0158] MS m/z=822.07 [$(M+H)^+$]

[0159] 실시예 9 : 화합물 44 합성

[0160] (1) 제조예 9-1 : 중간체 9-1 합성

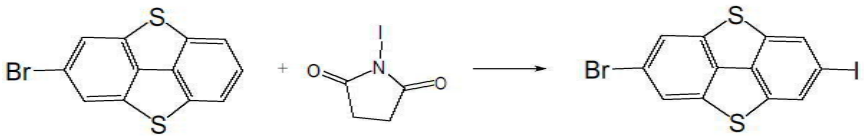
[0161] 

1 9-1

[0162] 화합물 1(10g, 0.0287mol)을 methylene chloride(100ml)에 넣어 놓인 후 bromine (9.1g, 0.0574mol)을 천천히

넣어주며 -20℃ 에서 4시간 교반 반응시켰다. 반응 종료 후 water를 반응 용매량 만큼 첨가하여 교반 후 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 9-1을 5g (수율: 60%)수득하였다.

[0163] (2) 제조예 9-2 : 중간체 9-2 합성

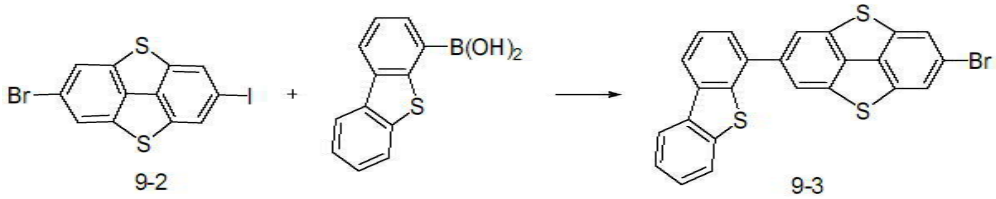


9-1 9-2

[0164]

[0165] 중간체 9-1 (10g, 0.0287mol)을 THF(100ml)에 넣어 놓인 후 n-iodosuccinimide (7.7g, 0.0344mol/알드리치)을 넣어주어 60℃ 에서 4시간 교반 반응시켰다. 반응 종료 후 water를 반응 용매량 만큼 첨가하여 교반 후 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 9-2를 10.6g (70%)수득하였다. (MS m/z=417.8 [(M+H)$^+$])

[0166] (3) 제조예 9-3 : 중간체 9-3 합성

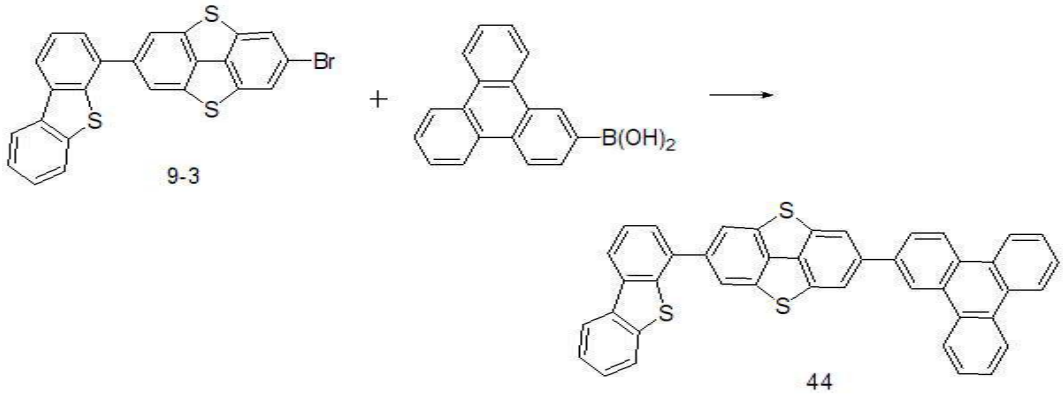


9-2 9-3

[0167]

[0168] 중간체 9-2 (10g, 0.0238 mol), 9-phenyl-9H-carbazol-2-ylboronic acid (5.4 g, 0.0238 mol)을 THF 200ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.8 g, 0.000714mol), NaOH(2.8 g, 0.0714 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 중간체 9-3을 10.1g (수율: 90%)수득하였다.(MS m/z=473.92 [(M+H)$^+$])

[0169] (4) 제조예 9-4: 화합물 44 합성



9-3 44

[0170]

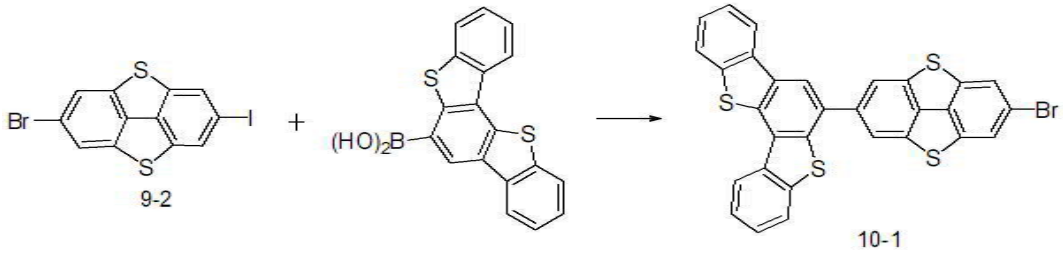
[0171] 중간체 9-3 (10g, 0.0210 mol), triphenylen-2-ylboronic acid (5.7g, 0.0210 mol)을 THF 150ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.7 g, 0.00063mol), NaOH(2.5 g, 0.063 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 화합물 44를 11.7g (수율 88%)수득하였다.

[0172] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 1H(8.41/D, 8.45/D, 7.52/M, 7.50/M, 7.98/D, 8.18/D, 8.04/D, 9.15/S, 8.20/D. 7.58/M) 2H(7.88/M, 7.82/M, 8.12/D, 8.93/D) 4H(7.81/S)

[0173] MS m/z=621.82 [(M+H)$^+$]

[0174] 실시예 10 : 화합물 47 합성

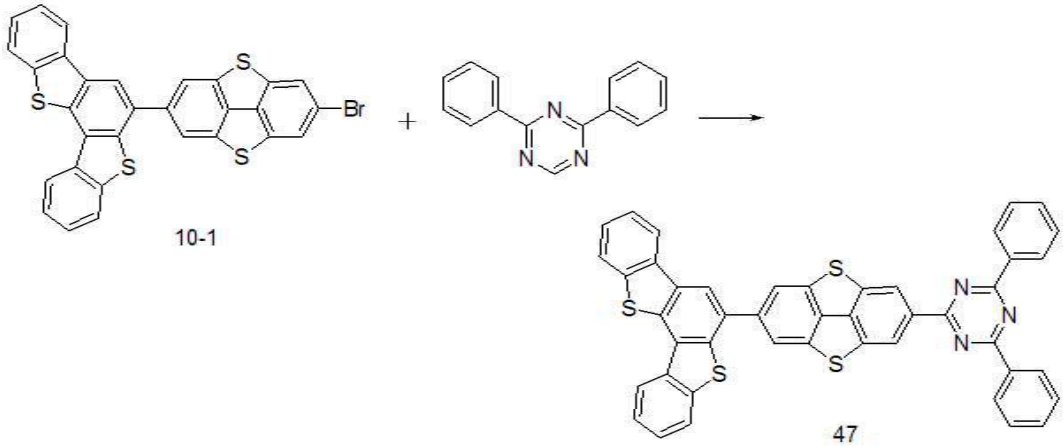
[0175] (1) 제조예 10-1 : 중간체 10-1 합성



[0176]

[0177] 중간체 9-2(10g, 0.0238 mol), boronic acid (7.9 g, 0.0238 mol)을 THF 100ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.8 g, 0.000714mol), NaOH(2.8 g, 0.0714 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 중간체 10-1을 12.4g (수율: 90%)수득하였다.(MS m/z=579.91 [$(M+H)^+$])

[0178] (2) 제조예 10-2 : 화합물 47 합성



[0179]

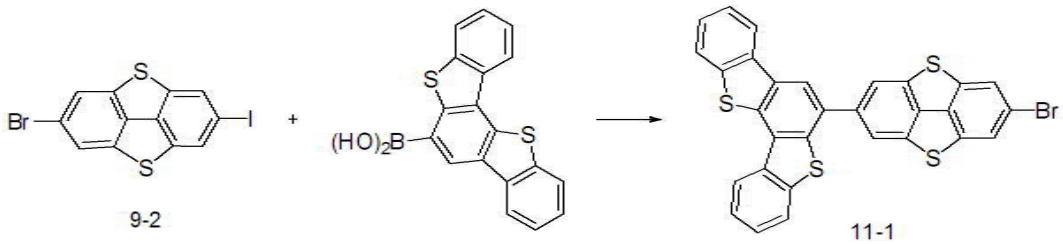
[0180] 중간체 10-1 (10g, 0.0171 mol), 2,4-diphenyl-1,3,5-triazine (3.9g, 0.0171 mol), Copper(II) (0.3 g, 0.00513 mol), Sodium hydride(0.4 g, 0.0 mol)에 n-Hexane을 300ml 넣고 12시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 47을 7.5 g (수율: 60%)수득하였다.

[0181] HNMR(200MHz,CDCl3): δ ppm 1H(8.00/S) 2H(8.45/D, 7.52/M, 7.50/M, 7.98/D, 7.41/M) 4H(8.28/D, 7.51/M, 7.81/S)

[0182] MS m/z=732.94 [$(M+H)^+$]

[0183] 실시예 11 : 화합물 51 합성

[0184] (1) 제조예 11-1 : 중간체 11-1 합성

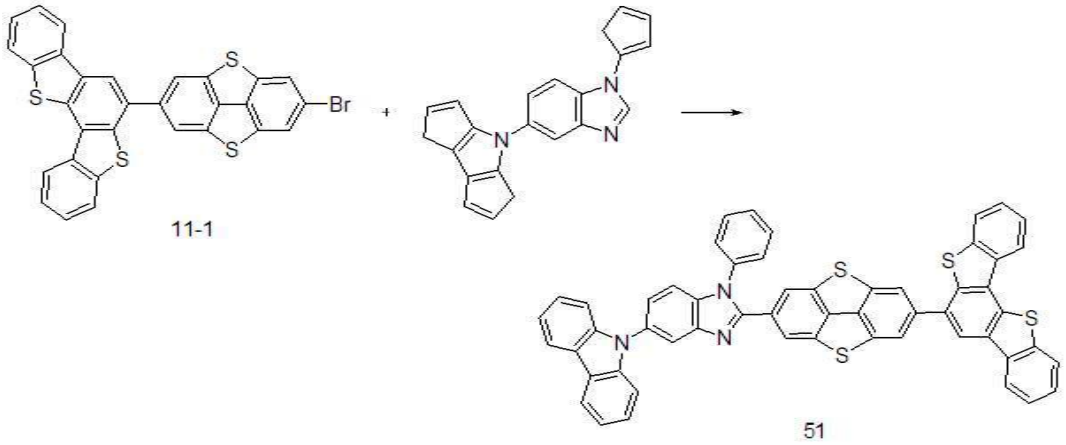


[0185]

[0186] 중간체 9-2 (10g, 0.0238 mol), boronic acid (7.9 g, 0.0238 mol)을 THF 100ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.8 g, 0.000714mol), NaOH(2.8 g, 0.0714 mol)을 넣고 질소하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 중간체 11-1을 12.4g (수율: 90%)수득하였다.(MS

m/z=579.91 [$(M+H)^+$])

[0187] (2) 제조예 11-2 : 화합물 51 합성



[0188]

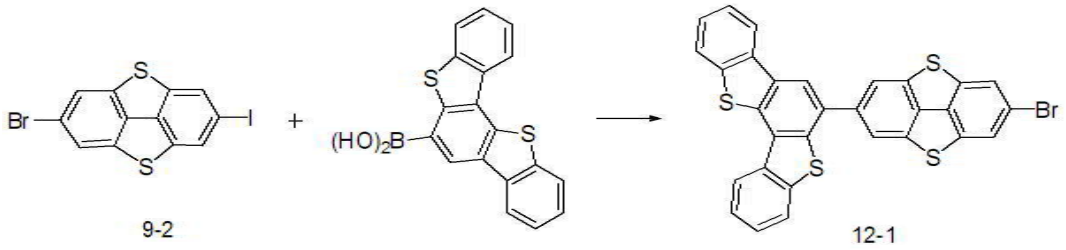
[0189] 중간체 11-1(10g, 0.0171 mol), 4-(1-(cyclopenta-1,3-dienyl)-1H-benzo[d]imidazol-5-yl)-4,5-dihydro-1H-dicyclopenta[b,d]pyrrole (5.5g, 0.0171 mol), Copper(II) (0.3 g, 0.00513 mol), Sodium hydride(0.4 g, 0.0 mol)에 n-Hexane을 300ml 넣고 12시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 51을 8.8 g (수율: 60%)수득하였다.

[0190] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 1H(8.00/S, 7.45/M, 7.29/M, 7.63/D, 7.59/D, 7.15/D, 7.94/D, 7.33/M, 7.25/M, 8.55/D, 8.12/D, 8.20/D) 2H(7.98/D, 7.52/M, 8.45/D, 7.58/M, 7.50/D) 4H(7.81/S)

[0191] MS m/z=859.10 [$(M+H)^+$]

[0192] 실시예 12 : 화합물 61 합성

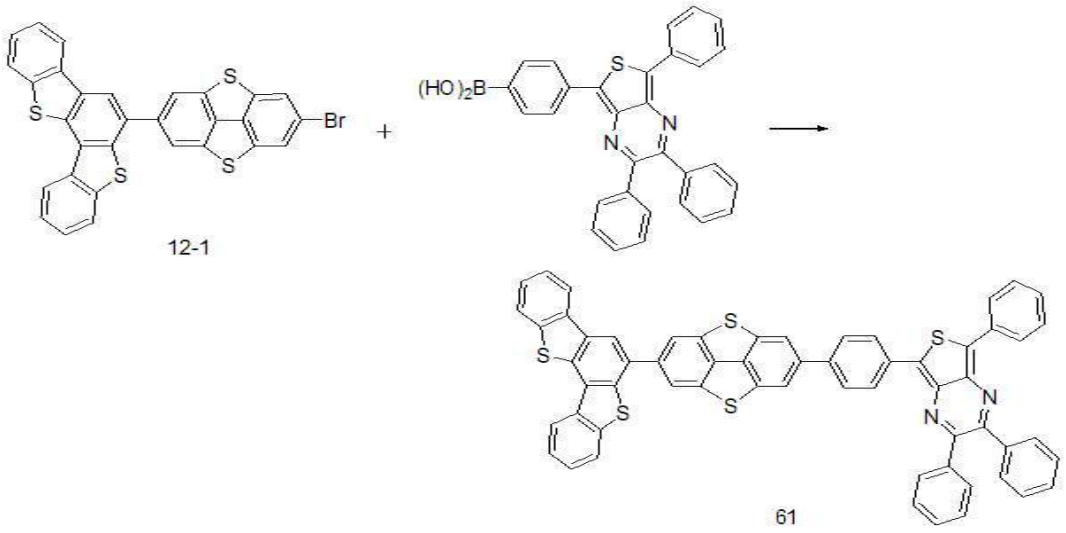
[0193] (1) 제조예 12-1 : 중간체 12-1 합성



[0194]

[0195] 중간체 9-2(10g, 0.0238 mol), boronic acid (7.9 g, 0.0238 mol)을 THF150ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.8 g, 0.000714mol), NaOH(2.8 g, 0.0714 mol)을 넣고 질소하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 중간체 12-1을 12.4g (수율: 90%)수득하였다. (MS m/z=579.91 [$(M+H)^+$])

[0196] (2) 제조예 12-2 : 화합물 61 합성



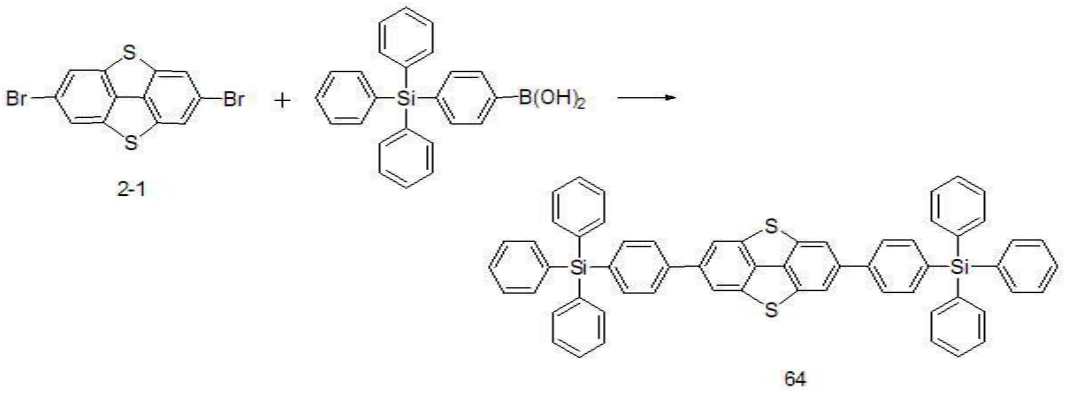
[0197]

[0198] 중간체 12-1 (10g, 0.0171 mol), 4-(2,3,7-triphenylthieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)phenylboronic acid (8.2g, 0.0171 mol) 을 THF 110에 넣고 Pd(pph)4 (0.8 g, 0.000714mol), NaOH(2.8 g, 0.0714 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 화합물 61을 13.8g (수율: 86%)수득하였다.

[0199] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 1H(8.00/S) 2H(7.79/D, 8.45/D, 7.52/M, 7.50/M, 7.98/D, 7.85/D, 7.25/D) 3H(7.41/M) 4H(7.47/D, 7.81/D) 6H(7.51/M)

[0200] MS m/z=940.23 [$(M+H)^+$]

[0201] 실시예 13 : 화합물 64 합성



[0202]

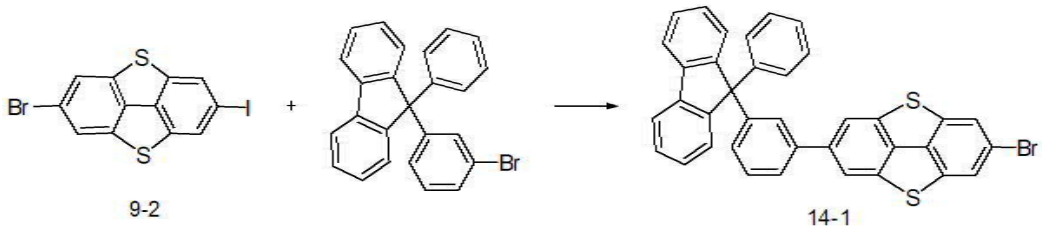
[0203] 중간체 2-1(10g, 0.0268 mol), 4-(triphenylsilyl)phenylboronic acid (20.3g, 0.0536 mol) 을 THF 120ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.9 g, 0.000804mol), NaOH(3.2 g, 0.0804 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 화합물 64를 21.7g (수율: 92%)수득하였다.

[0204] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 4H(7.52/D, 7.89/D, 7.81/S) 6H(7.55/M) 12H(7.37/M, 7.46/D)

[0205] MS m/z=882.28 [$(M+H)^+$]

[0206] 실시예 14 : 화합물 74 합성

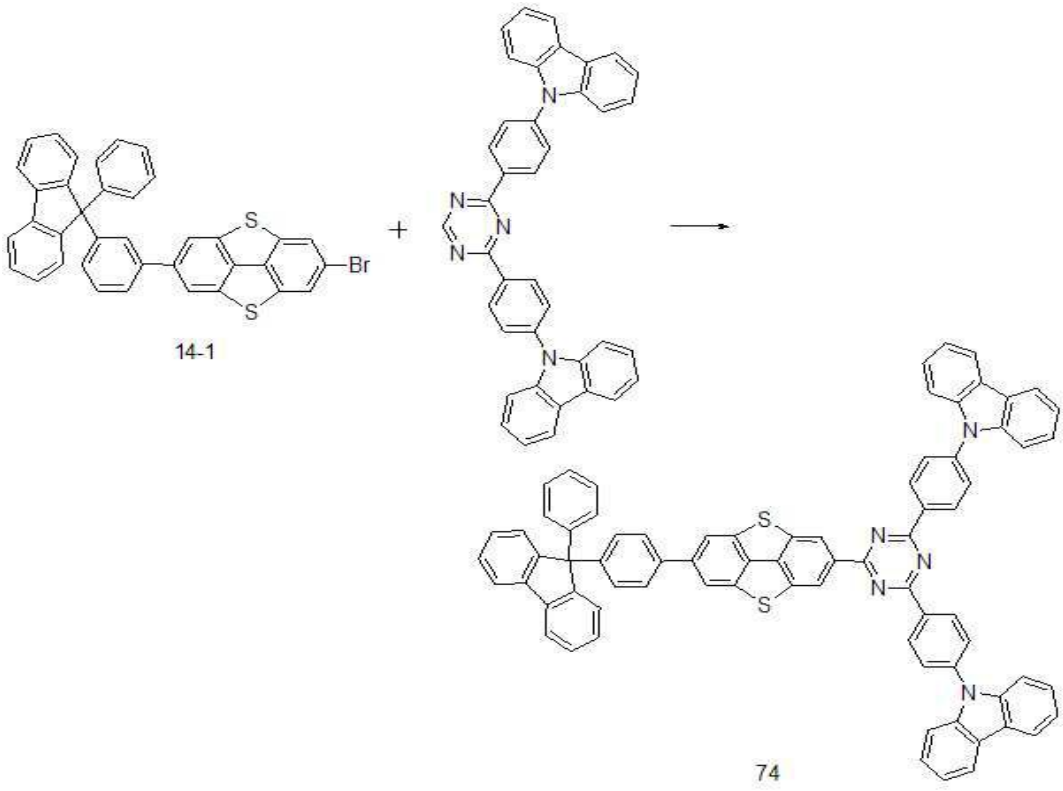
[0207] (1) 제조예 14-1 : 중간체 14-1 합성



[0208]

[0209] 중간체 9-2(10g, 0.0268 mol), 9-(3-bromophenyl)-9-phenyl-9H-fluorene (21.2g, 0.0536 mol), Copper(II) (0.1 g, 0.00134 mol), Potassium fluoride (3.1 g, 0.0536 mol)과 DMSO 130ml을 넣고 130℃에서 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 냉각 하여 증류수를 넣고 추출하여 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 14-1을 17.2 g (수율: 76%)수득하였다. (MS m/z=846.24 [(M+H)$^+$])

[0210] (2) 제조예 14-2 : 화합물 74 합성



74

[0211]

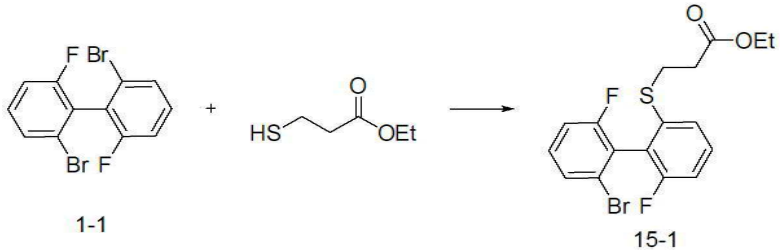
[0212] 중간체 14-1 (10g, 0.0171 mol), 2,4-diphenyl-1,3,5-triazine (3.9g, 0.0171 mol), Copper(II) (0.3 g, 0.00513 mol), Sodium hydride(0.4 g, 0.0171 mol)에 n-Hexane을 300ml 넣고 12시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 74를 7.5 g (수율: 60%)수득하였다.

[0213] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 1H(7.26/M) 2H(7.33/D, 7.87/D, 7.25/M, 8.55/D, 7.94/D, 8.12/D, 7.29/M, 7.50/M, 7.63/D, 7.28/M, 7.38/M, 7.11/D, 7.29/D, 7.55/D) 4H(7.81/S, 7.33/D, 7.68/D, 7.79/D)

[0214] MS m/z=1091.33 [(M+H)$^+$]

[0215] 실시예 15 : 화합물 91 합성

[0216] (1) 제조예 15-1 : 중간체 15-1 합성

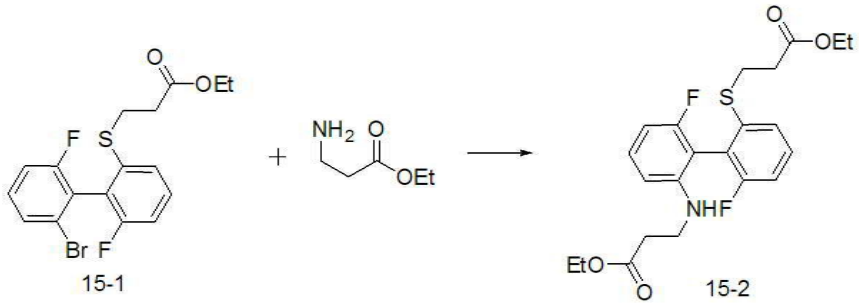


1-1 15-1

[0217]

[0218] 중간체 1-1 (10g, 0.0287mol), ethyl 3-mercaptopropanoate (3.8g, 0.0287mol), 촉매 Pd2(dba)3 (1.3g, 0.00143mol), 리간드 Xantphos (0.8g, 0.00143mol), Base K_2CO_3 (7.9g, 0.0574mol)을 1,4-dioxane 150ml을 넣고 녹인 후 110℃ 승온하여 15시간 반응시켰다. 반응 종료 후 물과 methylene chloride를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 15-1을 8g (수율: 70%)수득하였다. (MS m/z=399.99 [(M+H)$^+$])

[0219] (2) 제조예 15-2 : 중간체 15-2 합성

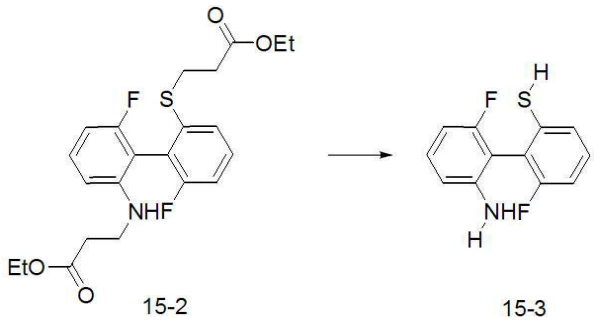


15-1 15-2

[0220]

[0221] 중간체 15-1 (10g, 0.0249mol), ethyl 3-aminopropanoate (2.9g, 0.0249mol), 촉매 Pd2(dba)3 (1.3g, 0.00143mol), Ligand Xantphos (0.8g, 0.00143mol), Base K2CO3 (7.9g, 0.0574mol)을 1,4-dioxane 100ml을 넣고 녹인 후 110℃ 승온하여 15시간 반응시켰다. 반응 종료 후 water과 methylene chloride를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 15-2을 8.7g (수율: 80%)수득하였다. (MS m/z=437.15 [(M+H)$^+$])

[0222] (3) 제조예 15-3 : 중간체 15-3 합성

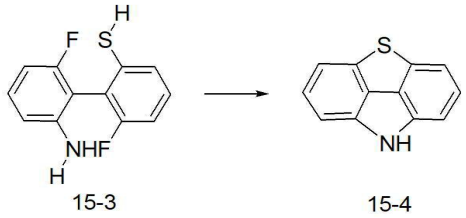


15-2 15-3

[0223]

[0224] 중간체 15-2 (10g, 0.0228mol), potassium tert-butoxide (5.8g, 0.0456mol)과 THF 150ml을 넣고 상온에서 1시간 반응시켰다. 반응 종료 후 water과 methylene chloride를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 15-3을 4.9g (수율: 91%)수득하였다. (MS m/z=237.04 [(M+H)$^+$])

[0225] (4) 제조예 15-4 : 중간체 15-4 합성

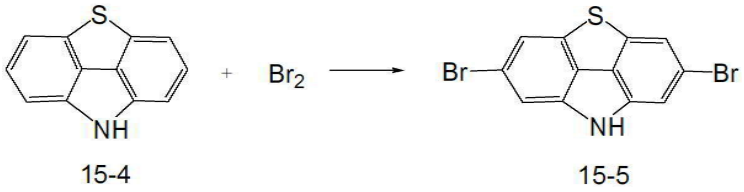


15-3 15-4

[0226]

[0227] 중간체 15-3 (10g, 0.0421mol), cesium carbonate (31.9g, 0.0982mol) 과 DMSO 70ml를 넣고 150℃ 승온하여 5시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 물과 ethyl acetate를 반응 용매량 만큼 첨가하여 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(heptane)하여 중간체 15-4를 7.2g (수율: 87%)수득하였다. (MS m/z=197.03 $[(M+H)^+]$)

[0228] (5) 제조예 15-5 : 중간체 15-5 합성

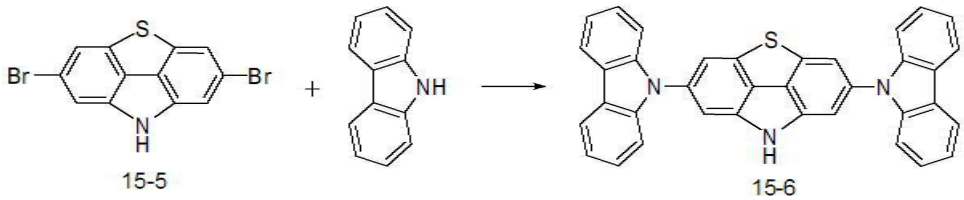


15-4 15-5

[0229]

[0230] 중간체 15-4 (10g, 0.0506mol)을 methylene chloride(100ml)에 넣어 놓인 후 bromine (16.1g, 0.101mol)을 천천히 넣어주며 상온에서 1시간 교반 반응시켰다. 반응 종료 후 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 교반 후 유기층 추출하여 농축 후 칼럼 정제(n-Hexane : methylene chloride)하여 중간체 15-5를 8.9g (수율: 50%)수득하였다. (MS m/z=352.85 $[(M+H)^+]$)

[0231] (6) 제조예 15-6 : 중간체 15-6 합성

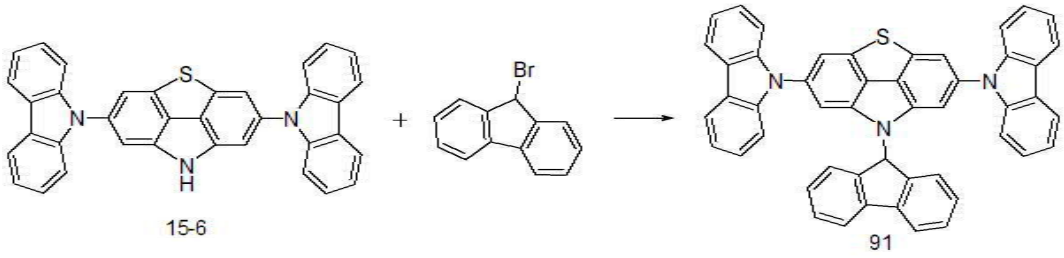


15-5 15-6

[0232]

[0233] 중간체 15-5 (10g, 0.0178 mol), carbazole (5.9g, 0.0356 mol), Pd2(dba)3 (0.8 g, 0.00089 mol), sodium tert-butoxide (1.8 g, 0.0195 mol), P(t-Bu)3 (0.36g, 0.00178mol)에 toluene을 200ml 넣고 4시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 중간체 15-6을 8.1g (수율: 87%)수득하였다. (MS m/z=527.15 $[(M+H)^+]$)

[0234] (7) 제조예 15-7 : 화합물 91 합성



15-6 91

[0235]

[0236] 중간체 15-6 (10g, 0.0189 mol), 9-bromo-9H-fluorene (4.3g, 0.0189 mol), Pd2(dba)3 (0.86 g, 0.000945 mol), sodium tert-butoxide (1.98 g, 0.0207 mol), P(t-Bu)3 (1.9g, 0.00945mol)에 toluene을 80ml 넣고 4시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 91을 11.6 g (수율: 89%)수득하였다.

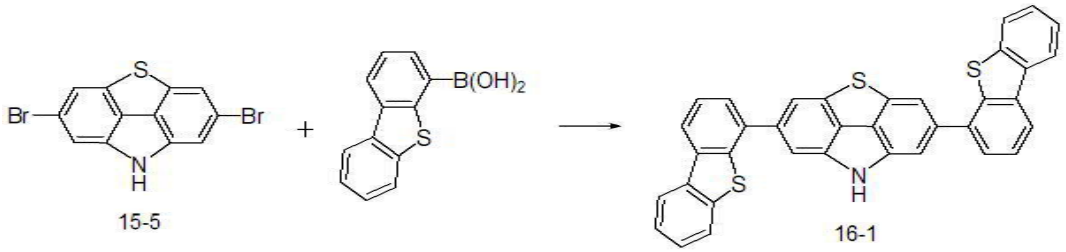
[0237] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 1H(6.07/S) 2H(7.90/S, 7.30/S, 7.63/D, 7.50/M, 7.29/M, 8.12/D, 8.55/D,

7.25/M, 7.33/M, 7.94/D, 7.55/D, 7.28/M, 7.38/M, 7.87/D)

[0238] MS m/z=690.84 [(M+H)$^+$]

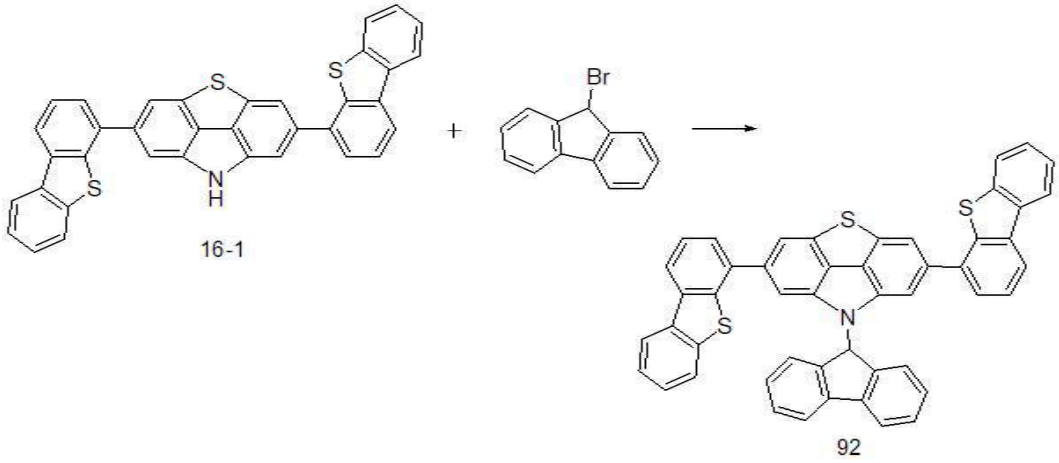
[0239] 실시예 16 : 화합물 92 합성

[0240] (1) 제조예 16-1 : 중간체 16-1 합성

[0241] 

[0242] 중간체 15-5 (10g, 0.0281 mol), 9-phenyl-9H-carbazol-2-ylboronic acid (12.8 g, 0.0562mol)을 THF에 넣고 Pd(pph)4 (0.9 g, 0.000843mol), NaOH(3.3 g, 0.0843 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 중간체 16-1을 14.5g (수율: 92%) 수득하였다.(MS m/z=561.07 [(M+H)$^+$])

[0243] (2) 제조예 16-2 : 화합물 92 합성

[0244] 

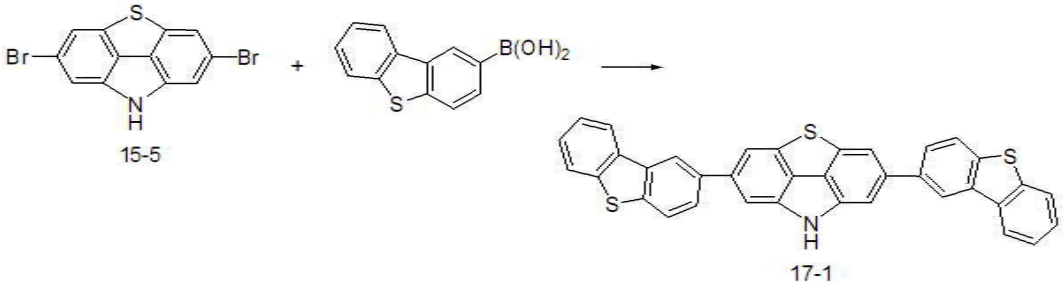
[0245] 중간체 16-1 (10g, 0.0178 mol), 9-bromo-9H-fluorene (4.3g, 0.0178 mol), Pd2(dba)3 (0.8 g, 0.00089 mol), sodium tert-butoxide (1.8 g, 0.0195 mol), P(t-Bu)3 (0.36g, 0.00178mol)에 toluene을 150ml 넣고 4시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 92를 11.8g (수율: 87%)수득하였다.

[0246] HNMR(200MHz, CDCl3): δ ppm, 1H(8.45/D) 2H(8.08/S, 7.55/S, 7.87/D, 7.38/M, 7.28/M, 7.55/D, 7.98/D, 7.50/M, 7.52/M, 8.45/D, 8.41/D, 7.58/M, 8.20/D)

[0247] MS m/z=724.94 [(M+H)$^+$]

[0248] 실시예 17 : 화합물 98 합성

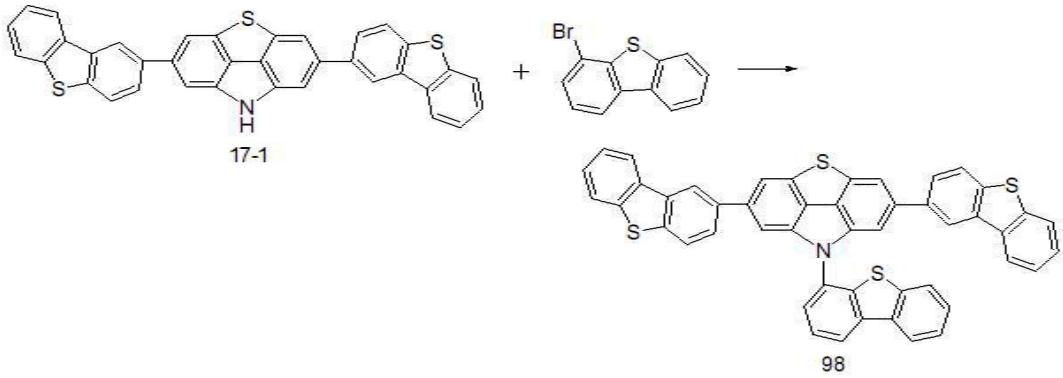
[0249] (1) 제조예 17-1 : 중간체 17-1 합성



[0250]

[0251] 화합물 15-5 (10g, 0.0281 mol), dibenzo[b,d]thiophen-2-ylboronic acid (12.8 g, 0.0562mol)을 THF 70ml에 넣고 Pd(pph)4 (0.9 g, 0.000843mol), NaOH(3.3 g, 0.0843 mol)을 넣고 질소 하에서 2시간 환류 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 디클로로메탄으로 추출 후 실리카 칼럼정제(MC:n-Hex)하여 중간체 17-1을 14.2g (수율: 90%)수득하였다.(MS m/z=561.07 [$(M+H)^+$])

[0252] (2) 제조예 17-2 : 화합물 98 합성



[0253]

[0254] 중간체 17-1 (10g, 0.0178 mol), 4-bromodibenzo[b,d]thiophene (4.6g, 0.0178 mol), Pd2(dba)3 (0.8 g, 0.00089 mol), sodium tert-butoxide (1.8 g, 0.0195 mol), P(t-Bu)3 (1.8g, 0.0089mol)에 toluene을 100ml 넣고 4시간 이상 질소 하에서 교반하여 반응시켰다. 반응 혼합물에 물을 반응 용매량 만큼 첨가하여 추출 후 칼럼 정제(헥산:methylene chloride)하여 화합물 98을 11.1 g (수율: 84%)수득하였다.

[0255] HNMR(200MHz,CDCl3): δ ppm, 1H(7.30/D) 2H(8.00/S, 8.00/D, 8.08/S, 7.55/S, 7.86/D) 3H(7.98/D, 7.50/M) 4H(7.52/M, 8.45/D)

[0256] MS m/z=742.98 [$(M+H)^+$]

[0257] 본 발명의 소자실시예에서 쓰이는 약어는 아래와 같다.

[0258] NPB: N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine

[0259] $Ir(ppy)_3$: Iridium, tris(2-phenylpyidine)

[0260] Balq: Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum

[0261] Alq_3: tris(8-quinolinolato)-aluminium(III)

[0262] CBP: (4,4-N,N-dicarbazole)biphenyl

[0263] 소자실시예 1: 화합물 10을 발광층의 호스트 재료로 하여 유기전계발광소자 제조

[0264] ITO로 코팅된 유리기판 위에 NPB를 증착하여 120nm의 정공수송층을 형성하였으며, 이어서 $Ir(ppy)_3$을 도펀트로 하여 화합물 1의 증착속도를 0.1nm/sec, $Ir(ppy)_3$ 증착속도를 0.009nm/sec로 증착하고, 증착속도 비율이 9%가

되도록 $Ir(ppy)_3$을 도핑하여 정공수송층 상에 발광층을 30nm 두께로 형성하였다.

[0265] 그 위에 Balq를 10nm 두께로 증착하여 정공이 발광층을 지나 전자수송층으로 이동하는 것을 방지하는 정공차단층을 형성하고, 그 위에 Alq_3를 증착하여 40nm의 전자수송층을 형성하였으며, 그 위에 불화리튬을 증착하여 1nm의 전자주입층을 형성하였다. 전자주입층 상에 알루미늄을 증착하여 120nm의 음극을 형성하여 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0266] 이때, 각 물질의 증착속도는 유기물질인, 화합물 10, NPB, Alq_3, Balq는 0.1 nm/sec, 불화리튬은 0.01 nm/sec, 알루미늄은 0.5 nm/sec로 하였다.

[0267] 소자실시예 2 내지 16

[0268] 화합물 10대신에 표 1에 기재된 발광재료를 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0269] 소자비교예 1

[0270] 상기 화합물 10 대신 (4,4-N,N -dicarbazole)biphenyl (CBP)를 발광재료로 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0271] 이하, 상기 소자실시예 1 내지 16과 소자비교예 1에 따라 제조된 유기전계발광소자의 특성을 비교한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0272]

	발광재료	구동전압(V) (at 1000cd/m^2)	발광효율 (cd/A)	색(CIX(x,y))
소자실시예 1	화합물 10	4.1	28	0.30, 0.65
소자실시예 2	화합물 11	5.2	22	0.29, 0.66
소자실시예 3	화합물 17	5.3	27	0.30, 0.60
소자실시예 4	화합물 22	4.9	31	0.31, 0.63
소자실시예 5	화합물 27	5.5	29	0.33, 0.60
소자실시예 6	화합물 28	4.5	40	0.28, 0.64
소자실시예 7	화합물 -34	4.1	35	0.35, 0.59
소자실시예 8	화합물 44	5.0	28	0.34, 0.60
소자실시예 9	화합물 47	5.2	35	0.33, 0.66
소자실시예 10	화합물 51	4.9	38	0.33, 0.63
소자실시예 11	화합물 61	5.3	40	0.29, 0.63
소자실시예 12	화합물 64	4.2	35	0.30, 0.66
소자실시예 13	화합물 74	4.5	36	0.31, 0.65
소자실시예 14	화합물 91	4.7	31	0.32, 0.62
소자실시예 15	화합물 92	4.9	30	0.31, 0.63
소자실시예 16	화합물 98	4.3	33	0.33, 0.65
소자비교예 1	CBP	6.5	19	0.33, 0.63

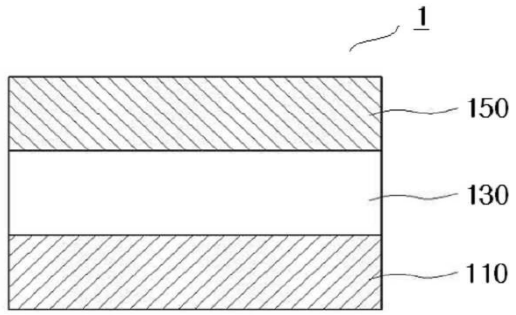
[0273] 구동전압 및 발광효율 측정

[0274] 위에서 만든 유기발광소자(기판크기: 25×25㎜/증착면적: 2×2㎜)을IVL 측정셋트(CS-2000+지그+IVL프로그램)에 고정 한 후 전류를 1mA/m^2씩 상승시키며 증착면의 발광 휘도(cd/m^2), 구동전압(V), 전류밀도(A/m^2), 발광효율(cd/A)을 측정하여 휘도가 1000cd/m^2 일때 구동전압과 발광효율을 표 1에 나타내었다.

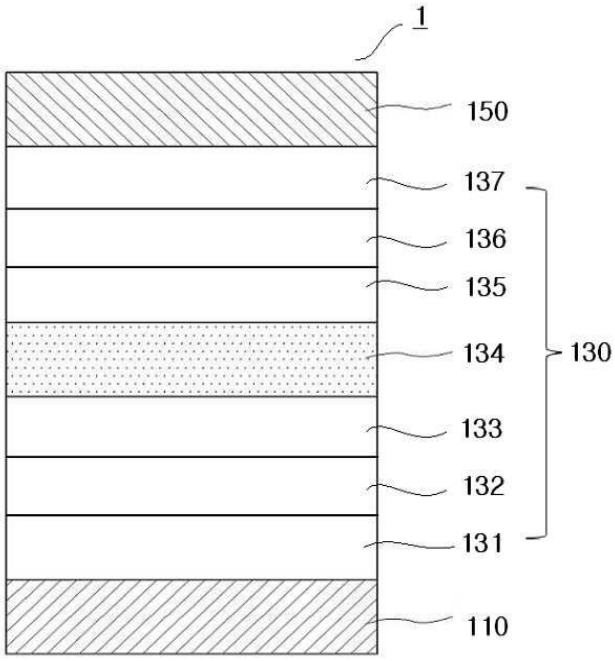
[0275] 표 1을 참고하면, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 화합물이 유기전계발광소자의 발광층의 호스트 물질로 사용될 때 종래의 CBP를 사용할 때 보다 구동전압이 상당히 떨어지고, 발광효율이 상당히 우수함을 보여주었다.

도면

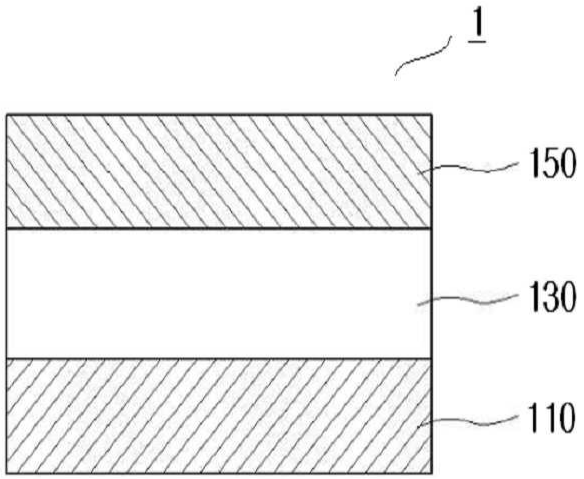
도면1



도면2



专利名称(译)	标题：新型有机电致发光器件化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140046209A	公开(公告)日	2014-04-18
申请号	KR1020120112387	申请日	2012-10-10
[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 YOON YONG HO 윤용호 SONG JUNG HAN 송정한		
发明人	현서용 윤용호 송정한		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D209/82 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/0094 H01L51/5056 H01L51/5072		
其他公开文献	KR101468493B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了一种用于由式1表示的有机电致发光器件的新型化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。本发明提供一种主体，其提高电稳定性和电子和空穴传输能力，并且由于高三重态能量而提高磷光发光材料的发光效率，用于有机电致发光器件的化合物，能够用于空穴传输材料和电子传输材料和包括其的有机电致发光器件。