



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0119881
(43) 공개일자 2012년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0097552(분할)
(22) 출원일자 2012년09월04일
심사청구일자 2012년09월04일
(62) 원출원 특허 10-2010-0008621
원출원일자 2010년01월29일
심사청구일자 2010년01월29일

(71) 출원인
주식회사 이엘엠
경기도 군포시 엘에스로166번길 10-10 (금정동)
(72) 발명자
박종익
경기도 화성시 병점동로 23
구봉마을우남퍼스트빌1차아파트 104동 203호
김정미
서울특별시 성북구 오패산로 90 삼성래미안아파트
119동 1404호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정종욱

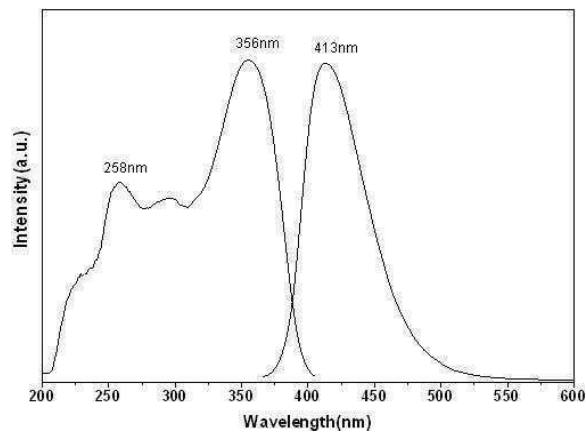
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 유기 전기 발광 조성물 및 이를 포함하는 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전기발광 소자에 사용되는 화합물 유도체와 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 카바졸 유도체 화합물을 제조하고, 이를 유기 전기발광 소자의 정공전달물질로 사용하여 소자의 수명을 증가시키며, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김명주

서울특별시 성북구 오패산로 46 두산위브아파트
116동 1702호

이혜진

경기도 남양주시 퇴계원면 퇴계원리 한일주택 302
호

이상진

서울특별시 도봉구 도봉로136길 28 북한산아이파크
아파트 512동 601호

배유진

광주광역시 남구 주월2동 974-314번지

백용구

경기도 수원시 영통구 권광로260번길 36 매탄현대
힐스테이트 119동 1603호

김진영

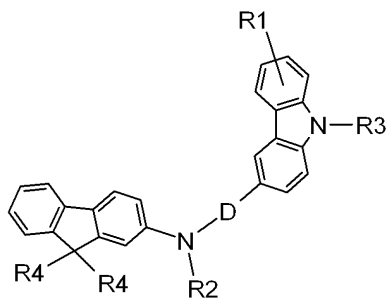
서울특별시 강서구 강서로47길 80 보람아파트 101
동 1203호

특허청구의 범위

청구항 1

유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

[화학식 I]



(상기 화학식 I에서, R1은 카바졸릴(carbazolyl)기이고, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 아릴(aryl)기 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기이고, R4는 수소, 알킬기 또는 아릴기이고, D는 치환되거나 비치환된 아릴렌(arylene)기 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌(heteroarylene)기이다.)

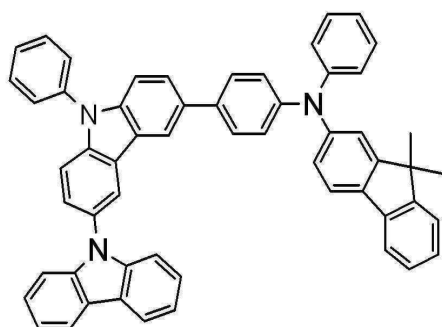
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I 중 R2는 치환되거나 비치환된 아릴기로써, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기 또는 테페닐기인 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

청구항 3

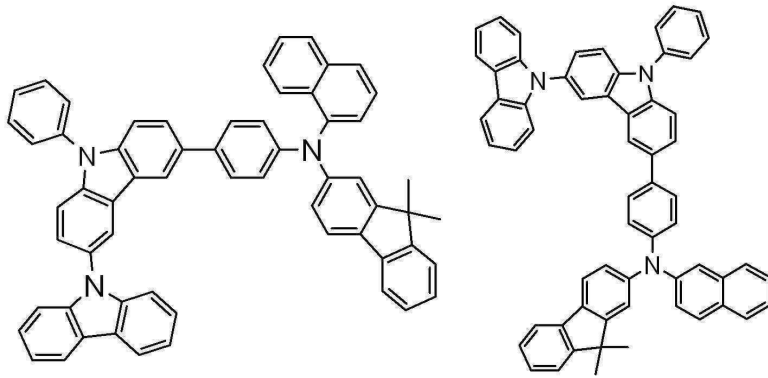
제1항에 있어서, 상기 화학식 I은 하기 화학식 43, 46, 48 및 49 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물.

[화학식 43]

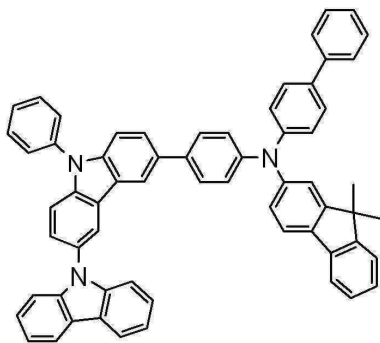


[화학식 46]

[화학식 48]



[화학식 49]



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 따른 유기 전기 발광 조성물을 포함하여 이루어진 유기층을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에 대한 것으로, 특히 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되는 카바졸 유도체에 대한 것이며, 더욱 자세하게는 카바졸 화합물을 제조하고 이를 유기 전기발광 소자의 정공전달물질로 사용하여 소자의 수명을 증가시키며, 발광 휘도와 발광 효율이 우수한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

배경기술

[0002] 저 전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광 시야각 그리고 빠른 응답속도 등의 여러 가지 장점을 가진 유기 전기발광 소자는 LCD를 대체할 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로서 최근 가장 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다.

[0003] 미국 특허 제 4,356,429 호에서, 탕(Tang) 등은 양극과 음극 사이에 놓인 2개의 유기층(정공전달층과 발광층)을 포함하는 이층구조의 유기 전기발광 소자를 개시하였다. 즉, 양극에 인접한 정공전달층은 정공전달물질을 함유하며 유기 전기발광 소자 장치 내에서 단지 정공(hole)만을 주로 발광층에 전달하는 기능을 갖는다. 이와 유사하게, 음극에 인접한 전자수송층은 전자전달물질을 함유하며 유기 전기발광 소자 장치 내에서 단지 전자만을 주로 전달하도록 선택된 이층구조의 유기 전기발광 소자 장치는 높은 발광 효율을 달성하여 상당부분 유기 전기발광 소자의 기술을 개선시켰다. 따라서, 발광효율적인 면에서 정공주입층(hole injection layer)과 정공수송층

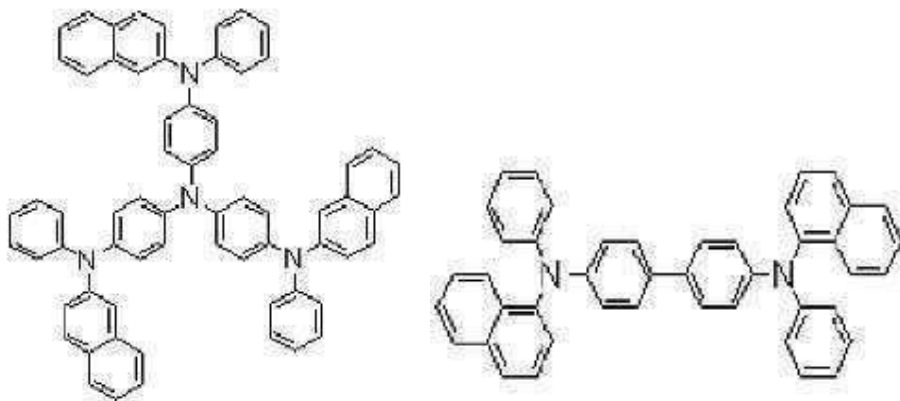
(hole transporting layer) 같은 정공전달층, 전자수송층(electron transporting layer), 정공차단층(hole blocking layer) 등을 포함하는 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도의 발광특성을 기대하기는 불가능하다.

[0004] 유기 전기발광 소자 장치를 실용화하기 위해서는 위의 다층 구조로 소자를 구성하는 것 이외에 소자 재료 특히, 정공전달물질의 역할이 매우 중요하다. 장 수명의 소자를 위해서는 정공전달물질이 열적 그리고 전기적으로 안정성을 지니고 있어야한다. 왜냐하면 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 불균질 부분이 존재한다면, 전기장이 이 부분에 집중하여 소자의 열화 및 파괴를 가져오는 것으로 받아들여지기 때문이다. 따라서 유기층은 통상적으로 비결정질 상태로 사용된다. 더욱이, 유기 전기발광 소자는 전류주입형 소자이기 때문에, 만약 사용되는 재료가 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는다면, 사용 중 발생하는 열이 유기 전기발광 소자의 열화를 초래하여 소자의 수명을 단축시키게 된다. 이런 점에서, 높은 유리전이온도를 갖는 재료가 바람직하다.

[0005] 기존에 사용되고 있는 정공전달물질의 대표적인 예로는 CuPC[구리 프탈로시아닌], m-MTDATA[4,4',4"-트리스(*N*-3-메틸페닐-*N*-페닐아미노)-트리페닐아민], 하기 화학식 1의 2-TNATA[4,4',4"-트리스(*N*-(나프틸렌-2-일)-*N*-페닐아미노)-트리페닐아민], TPD[*N,N'*-디페닐-*N,N'*-디(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노비페닐] 그리고 하기 화학식 2의 NPB[*N,N'*-디(나프탈렌-1-일)-*N,N'*-디페닐벤지딘] 등이 있다.

[0006] [화학식 1]

[화학식 2]



[0007]

[0008] 그러나, CuPC는 금속착화합물이므로 ITO 기판과의 접착성이 우수하고 가장 안정하기 때문에 널리 사용되지만 가시광선 영역에서 흡수가 일어나므로 총 천연색을 구현하는 것이 어렵고, m-MTDATA나 2-TNATA는 유리전이온도가 78℃ 및 108℃로 낮은 뿐만 아니라 대량화 하는 과정에서 단점이 많이 발생하기 때문에, 이 역시 총 천연색을 구현하는 데는 문제점이 있다. 또한, TPD나 NPB도 유리전이온도(Tg)가 각각 60℃ 및 96℃로 낮기 때문에 상기와 같은 이유로 소자의 수명을 단축시킨다는 치명적인 단점이 있다.

[0009] 상기와 같이 종래의 유기 전기발광 소자에 사용되는 정공전달물질은 여전히 많은 문제점을 내포하고 있으며, 우수한 물리적 특성을 가지는 성능 개량이 요구되고 있다. 따라서 유기 전기발광 소자의 발광효율을 향상시키고, 높은 열안정성과 높은 유리전이온도를 갖는 우수한 재료에 대한 개발이 절실히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

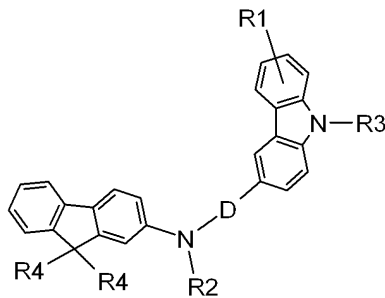
[0010] 상기한 문제점을 해결하기 위한 본 발명은 높은 유리전이온도를 갖는 카바졸 화합물 유도체와 이것을 포함하는

유기 전기 발광 조성물, 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다. 본 발명의 다른 목적은 유기 전기 발광 소자의 발광 효율을 향상시키고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 우수한 열안정성을 가진 유기 전기발광 소자용 정공전달 물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 높은 발광 효율을 나타내는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 연장된 수명을 갖는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

먼저, 본 발명은 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용되며, 하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 조성물이다.

[화학식 I]



(상기 화학식 I에서, R1은 카바졸릴(carbazolyl)기이고, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 아릴(aryl)기 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기이고, R4는 수소, 알킬기 또는 아릴기이고, D는 치환되거나 비치환된 아릴렌(arylene)기 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌(heteroarylene)기이다.)

본 발명의 다른 실시형태는 상술한 유기 전기 발광 조성물을 포함하여 이루어진 유기층을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자이다. 여기서, 상기 유기 전기 발광 소자는 유기 발광 다이오드, 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 레이저 다이오드, 유기 태양 전지, 유기 발광 전기화학 전지 또는 유기 집적 회로를 포함하고, 본 발명은 상기한 유기 발광 다이오드 등에 다양하게 적용될 수 있다는 것은 이 기술분야에서 보통의 지식을 가진자에게 명백하다.

기타 다른 실시예들은 후술하는 발명의 상세한 설명 및 도면에 기재되어 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 카바졸 유도체는 140℃ 이상의 높은 유리전이온도와 높은 열분해 온도를 갖고 있기 때문에 열적 안정성이 우수하고, 이것을 포함하는 조성물을 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질 등으로 사용하여 발광특성을 평가한 결과, 기존의 정공전달물질인 2-TNATA(화학식 1)나 NPB(화학식 2)보다 전류 밀도, 휘도, 최고 휘도 그리고 발광 효율 여러 면에서 우수한 발광 특성을 나타내었다.

이에 따라, 본 발명에 따른 카바졸 유도체를 정공전달물질 등으로 사용하여 유기 전기발광 소자를 제작하면, 기존의 유기 전기발광 소자의 가장 큰 단점인 발광 휘도와 발광 효율이 낮은 문제를 동시에 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도도 높기 때문에 유기 전기발광 소자의 열적 안정성까지 뛰어나므로, 고성능의 유기 전기발광 소자의 제작이 가능할 뿐만 아니라 고효율, 고휘도 및 장수명이 요구되는 충전연색의 유기 전기발광 소자의 상용화에 크게 기여할 수 있다.

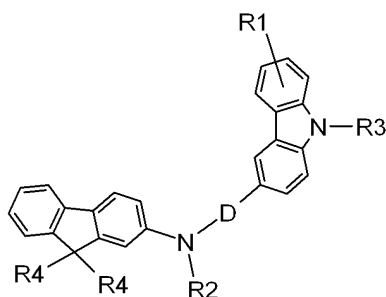
도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 26의 카바졸 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 화학식 29의 카바졸 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 화학식 31의 카바졸 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 화학식 31의 카바졸 유도체에 대한 시차주사열량계(DSC) 곡선 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 화학식 43의 카바졸 유도체에 대한 UV/Vis. 및 형광 스펙트럼 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 카바졸 유도체를 이용하여 제작된 유기 전기발광 소자의 다층 구조를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에서 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.
- [0021] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 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.
- [0022] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0023] 본 발명은 유기 전기 발광 소자에서 정공전달물질 또는 유기 전기 발광 재료로써 사용하기에 유용한 하기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체로써, 이러한 카바졸 유도체는 높은 유리 전이 온도와 우수한 정공 주입, 수송 능력을 갖고 있기 때문에, 이를 정공전달물질 등으로 사용하여 유기 전기 발광 소자를 제작하면 발광 효율을 높이고 소자의 수명을 증가시킬 수 있는 것이다.

[0024] [화학식 I]



- [0025]
- [0026] (상기 화학식 I에서, R1은 카바졸릴(carbazolyl)기이고, R2 및 R3는 치환되거나 비치환된 아릴(aryl)기 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴기이고, R4는 수소, 알킬기 또는 아릴기이고, D는 치환되거나 비치환된 아릴렌(arylene)기 또는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴렌(heteroarylene)기이다.)

- [0027] 상기 화학식 I에서, 치환되거나 비치환된 아릴기라 함은, 특정한 작용기에 의해 치환되거나 또는 어떠한 작용기에 의해서도 치환되지 않은 것으로써, 6 내지 30개의 핵 탄소 원자를 갖는 아릴기를 뜻하며, 이러한 아릴기의

예로써는 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오렌기 등을 포함한다.

[0028] 그리고, 상기 화학식 I에서, R1 내지 R4의 바람직한 예는 다음의 표 1에 기재된 화학 구조식의 단위구조와 같다. 각각의 단위구조에는 이를 구분하기 위하여 b01 내지 b16으로 구분기호를 명명하였다.

표 1

[0029]

구분	단위구조	구분	단위구조	구분	단위구조
b01		b02		b03	
b04		b05		b06	
b07		b08		b09	
b10		b11		b12	Methyl
b13	Ethyl	b14	Hexyl	b15	tert-Butyl
b16					

[0030] 특별히, 본 발명에 따른 화학식I에서 R4로 치환된 플루오렌기를 가지는 아민(N-)은 하나의 플루오렌기와 연결되면서 플루오렌 이외에 다른 아릴기와 함께 연결되는 것이 바람직하고, 이에 따라 상기 화학식I에서 R2는 치환되거나 비치환된 아릴기로써, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 안트릴기, 비페닐기 또는 터페닐기인 것이 더욱 바람직하다. 본 발명자들은 이 경우 중심 아민(N-)에 플루오렌기가 전혀 결합되지 않거나 플루오렌기만이 결합된 경우보다 그 효과가 현저히 우수함을 확인하였다.

[0031] 또한, 상기 화학식 I에서, D의 바람직한 예는 다음의 표 2에 기재된 화학 구조식의 단위구조와 같다. 각각의 단위구조에는 이를 구분하기 위하여 d01 내지 d05로 구분기호를 명명하였다.

표 2

[0032]

구분	단위구조	구분	단위구조	구분	단위구조
d01		d02		d03	
d04		d05			

[0033] 상기 표 1과 표 2를 바탕으로, 최종적으로 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 전기 발광 소자를 가능하게 하는 일반 화학식 I의 구조를 갖는 카바졸 유도체의 구체적인 예는 하기의 표 3 내지 표 5에 표시되는 화합물인 화학식 11 내지 화학식 85 화합물을 포함한다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

표 3

[0034]

화학식	D	R1	R2	R3	R4
11	d01	b01	b01	b01	b12
12	d01	b01	b01	b01	b13
13	d01	b01	b01	b01	b14
14	d01	b01	b01	b01	b01
15	d01	b01	b02	b01	b12
16	d01	b01	b02	b01	b13
17	d01	b01	b03	b01	b12
18	d01	b01	b04	b01	b12
19	d01	b01	b05	b01	b12
20	d01	b01	b06	b01	b12
21	d01	b01	b08	b01	b12
22	d01	b01	b09	b01	b12
23	d01	b02	b01	b01	b12
24	d01	b02	b02	b01	b12
25	d01	b02	b03	b01	b12
26	d01	b02	b04	b01	b12
27	d01	b02	b08	b01	b12
28	d01	b03	b01	b01	b12
29	d01	b03	b02	b01	b12
30	d01	b03	b03	b01	b12
31	d01	b03	b04	b01	b12
32	d01	b03	b08	b01	b12
33	d01	b03	b09	b01	b12
34	d01	b04	b01	b01	b12
35	d01	b04	b02	b01	b12
36	d01	b04	b03	b01	b12

표 4

[0035]

화학식	D	R1	R2	R3	R4
37	d01	b04	b04	b01	b12
38	d01	b05	b01	b01	b12
39	d01	b05	b03	b01	b12
40	d01	b05	b04	b01	b12
41	d01	b06	b01	b01	b12
42	d01	b06	b04	b01	b12
43	d01	b07	b01	b01	b12
44	d01	b07	b01	b01	b13
45	d01	b07	b01	b01	b01
46	d01	b07	b02	b01	b12
47	d01	b07	b02	b01	b13
48	d01	b07	b03	b01	b12
49	d01	b07	b04	b01	b12
50	d01	b07	b05	b01	b12
51	d01	b07	b06	b01	b12
52	d01	b07	b08	b01	b12
53	d01	b07	b09	b01	b12
54	d01	b08	b01	b01	b12
55	d01	b08	b02	b01	b12
56	d01	b08	b03	b01	b12
57	d01	b08	b04	b01	b12
58	d01	b08	b08	b01	b12
59	d01	b09	b01	b01	b12

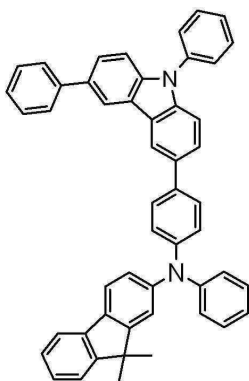
60	d01	b09	b02	b01	b12
61	d01	b09	b03	b01	b12
62	d01	b09	b04	b01	b12

표 5

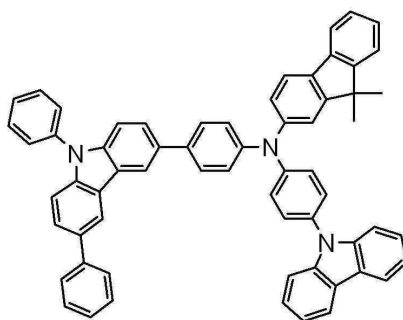
화학식	D	R1	R2	R3	R4
63	d01	b09	b08	b01	b12
64	d01	b10	b01	b01	b12
65	d01	b10	b03	b01	b12
66	d01	b10	b04	b01	b12
67	d01	b11	b04	b01	b12
68	d01	b15	b04	b01	b12
69	d01	b01	b04	b01	b01
70	d01	b02	b04	b01	b01
71	d01	b03	b04	b01	b01
72	d01	b01	b04	b16	b12
73	d01	b02	b03	b16	b12
74	d01	b02	b04	b16	b12
75	d01	b03	b01	b16	b12
76	d01	b03	b02	b16	b12
77	d01	b03	b03	b16	b12
78	d01	b03	b04	b16	b12
79	d02	b02	b04	b01	b12
80	d03	b02	b04	b01	b12
81	d04	b02	b04	b01	b12
82	d04	b08	b04	b01	b12
83	d05	b02	b04	b01	b12
84	d05	b03	b04	b01	b12
85	d05	b04	b04	b01	b12

[0037] 이에 따라, 상기 화학식 I의 구조를 갖는 카바졸 유도체로서, 특별히 높은 발광 효율과 긴 수명의 유기 전기 발광 소자를 가능하게 하는 구체적인 예는 하기 화학식 11, 21, 26, 28, 29, 31, 37, 43, 46, 48, 49, 54 및 78 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 하지만 본 발명은 이들로 한정되지는 않는다.

[0038] [화학식 11]



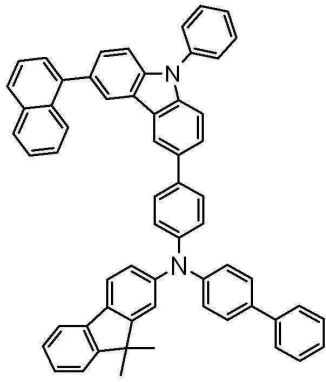
[화학식 21]



[0039]

[0040] [화학식 26]

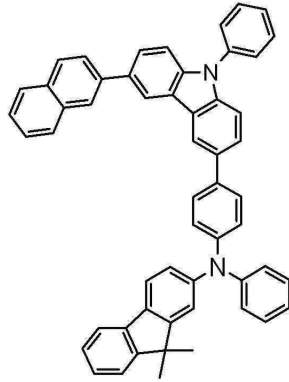
[화학식 28]



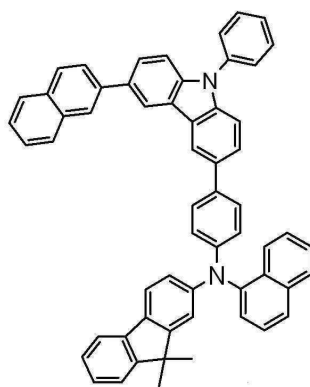
[0041]

[0042]

[화학식 29]



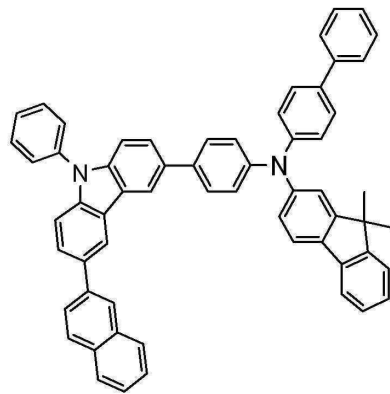
[화학식 31]



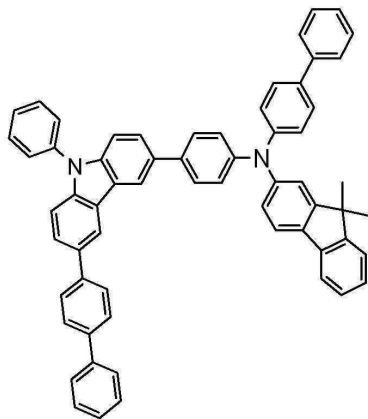
[0043]

[0044]

[화학식 37]



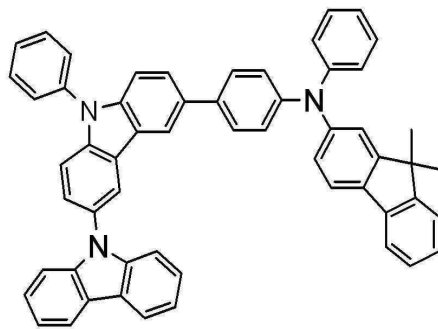
[화학식 43]



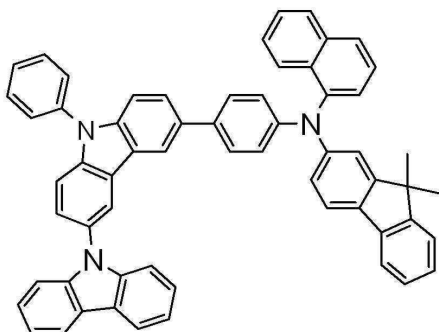
[0045]

[0046]

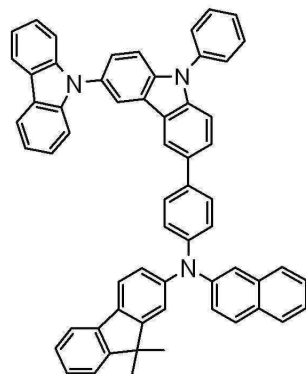
[화학식 46]



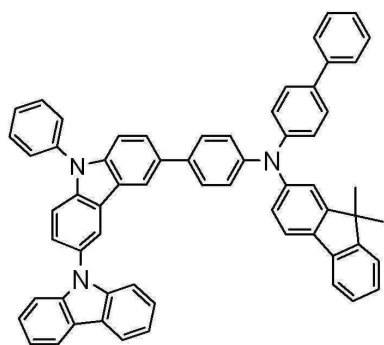
[화학식 48]



[0047]

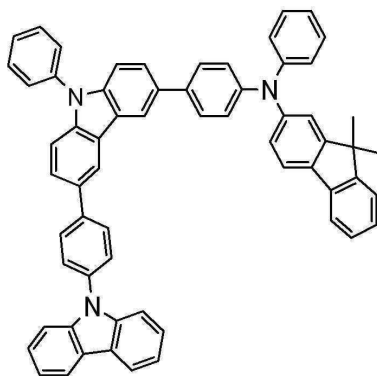


[0048] [화학식 49]

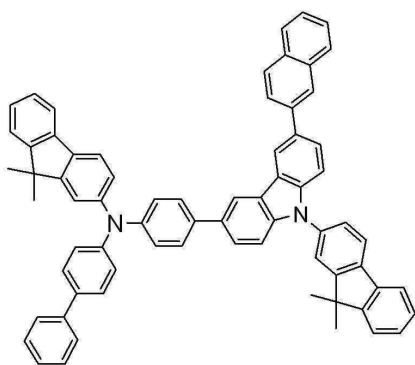


[0049]

[화학식 54]



[0050] [화학식 78]



[0051]

[0052] 본 발명은 상기와 같이 유기 전기 발광 소자의 발광 재료로 사용될 수 있는 카바졸 유도체이거나 이를 포함하는 유기 발광 조성물 또는 유기 발광 재료일 수 있다. 이러한 유도체, 조성물 또는 재료를 유기 전기 발광 소자의 정공전달물질로 사용하면 고 발광효율을 얻을 수 있고, 상기 카바졸 유도체의 유리전이 온도가 높기 때문에 우수한 내구성을 갖는 소자를 제작할 수 있다. 여기에서 상기 정공전달물질은 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되는 물질을 말하며, 일부 경우에는 발광층에 사용하는 물질일 수도 있다.

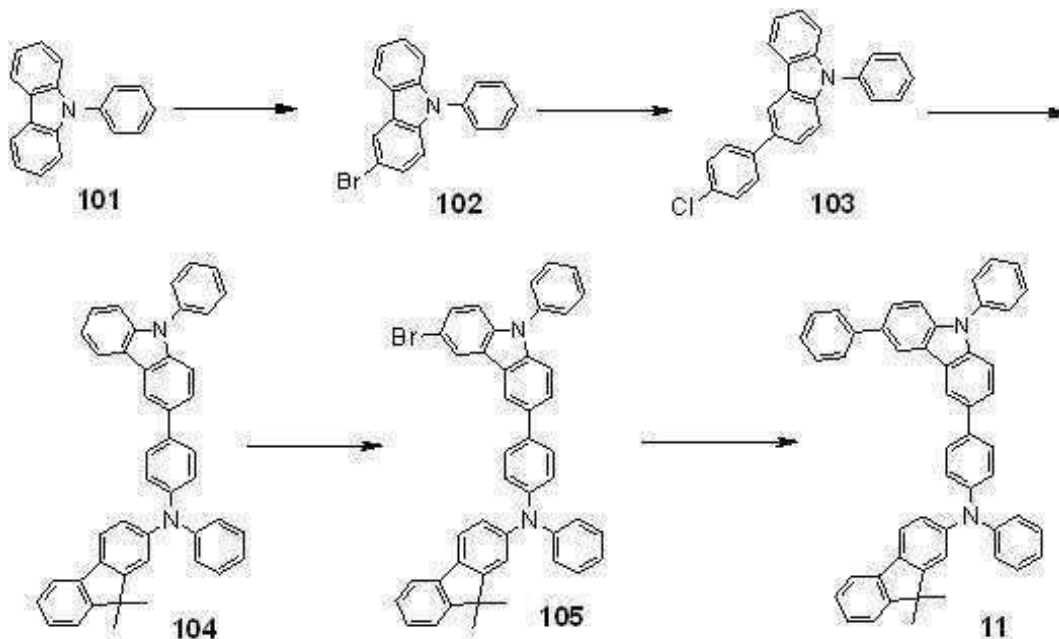
[0053] 그리고, 본 발명에 따른 카바졸 유도체들은 고순도를 요구하는 유기 전기 발광 소자의 특성상 재결정과 승화법을 이용하여 정제를 하는 것도 가능하다.

[0054] 이하, 본 발명을 실시예와 비교예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예와 비교예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 첨부된 특허청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0055] [실시예 1] 화학식 11의 제조

[0056] 본 발명에서 상기 화학식 I로 표시되는 카바졸 유도체는 하기 반응식 1과 같은 합성 경로에 의해 제조할 수 있다.

[0057] [반응식 1]



[0058]

[0059] 1-1. 화학식 102의 제조

[0060] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 *N*-페닐카바졸(화학식 101) 50g(0.205mol)을 투입하고 디클로로메탄 300ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 38g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 300ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 55g(수율 83%)을 얻었다.

[0061] 1-2. 화학식 103의 제조

[0062] 5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-1에서 제조한 화학식 102 화합물 53g(0.165mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1000ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-클로로페닐보론 산 28.4g, 3M-탄산칼륨 수용액 70ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.6g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 에틸 아세테이트 1000ml와 증류수 1000ml를 투입 후 교반하였다. 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 이 농축액에 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 42g(수율 72%)을 얻었다.

[0063] 1-3. 화학식 104의 제조

[0064] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물 61g(0.172mol), 9,9-디메틸-*N*-페닐-9*H*-플루오렌-2-아민 51.2g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.19g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 18g 그리고 톨루엔 600ml를 투입하였다. 반응액을 8시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 92g(수율 89%)을 얻었다.

[0065] 1-4. 화학식 105의 제조

[0066] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-3에서 제조한 화학식 104 화합물 90g(0.149mol)을 투입하고 디클로로메탄 900ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 27g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 900ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 90g(수율 89%)을

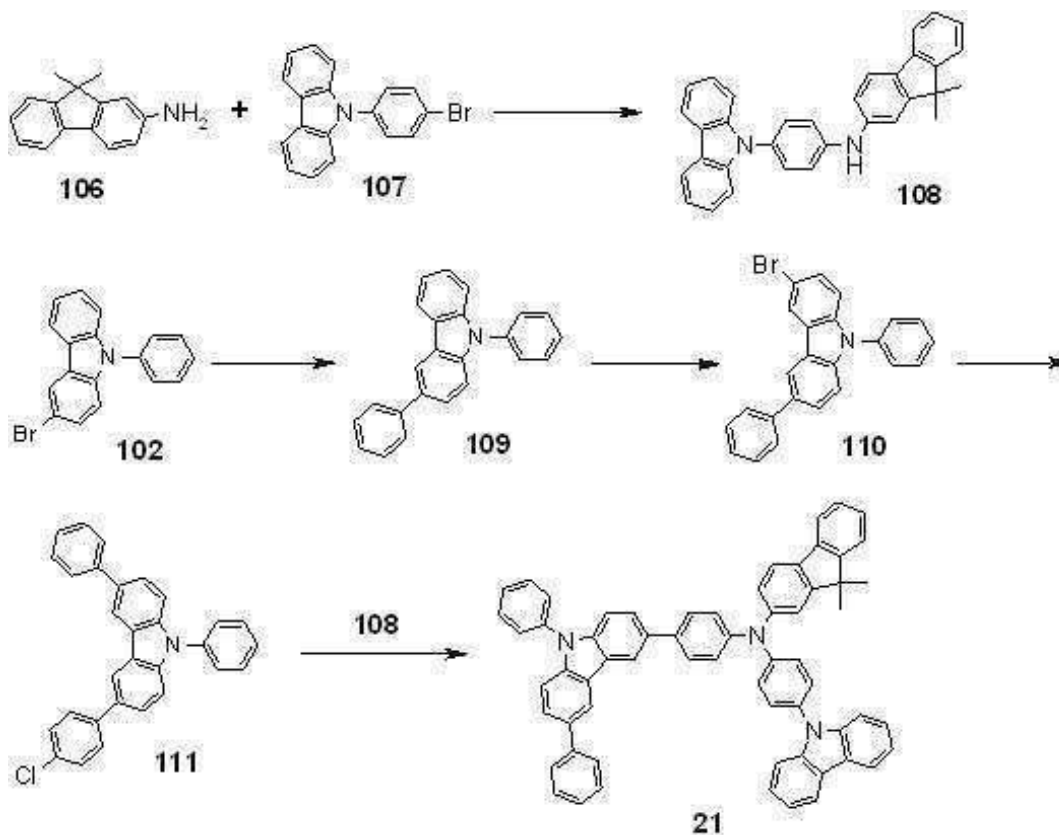
얻었다.

[0067] 1-5. 화학식 11의 제조

[0068] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-4에서 제조한 화학식 105 화합물 80g(0.117mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1500ml로 희석시켰다. 이 희석액에 페닐보론 산 16g, 3M-탄산칼륨 수용액 117ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.1g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 65g(수율 82%)을 얻었다.

[0069] MS(*m/z*, [M]⁺): C₅₁H₃₈N₂: 678.45

[0070] * [실시예 2] 화학식 21의 제조



[0071]

[0072] 2-1. 화학식 108의 제조

[0073] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 화학식 107 화합물 100g(0.310mol), 화학식 106 화합물 71g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.35g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 6.3g, 소듐 *t*-부톡사이드 36g 그리고 톨루엔 1000ml를 투입하였다. 반응액을 3시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올 수용액에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 100g(수율 71%)을 얻었다.

[0074] 2-2. 화학식 109의 제조

[0075] 5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 1-1에서 제조한 화학식 102 화합물 100g(0.310mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 2000ml로 희석시켰다. 이 희석액에 페닐보론 산 41.9g, 3M-탄산칼륨 수용액 281ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 14.5g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 에틸 아세테이트 1000ml와 증류수 1000ml를 투입 후 교반하였다. 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 이 농축액에 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공

건조하여 목적화합물 81g(수율 82%)을 얻었다.

[0076] 2-3. 화학식 110의 제조

[0077] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 2-2에서 제조한 화학식 109 화합물 80g(0.250mol)을 투입하고 디클로로메탄 800ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 47g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 600ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 84g(수율 84%)을 얻었다.

[0078] 2-4. 화학식 111의 제조

[0079] 5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 2-3에서 제조한 화학식 110 화합물 80g(0.201mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1600ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-클로로페닐보론 산 34.6g, 3M-탄산칼륨 수용액 85ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.4g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 에틸 아세테이트 1000ml와 증류수 1000ml를 투입 후 교반하였다. 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 이 농축액에 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 61g(수율 71%)을 얻었다.

[0080] 2-5. 화학식 21의 제조

[0081] 1000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 2-1에서 제조한 화학식 108 화합물 50g(0.111mol), 실시예 2-4에서 제조한 화학식 111 화합물 50g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.12g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.2g, 소듐 *t*-부톡사이드 13g 그리고 *o*-자일렌 500ml를 투입하였다. 반응액을 6시간 동안 환류시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 87g(수율 93%)을 얻었다.

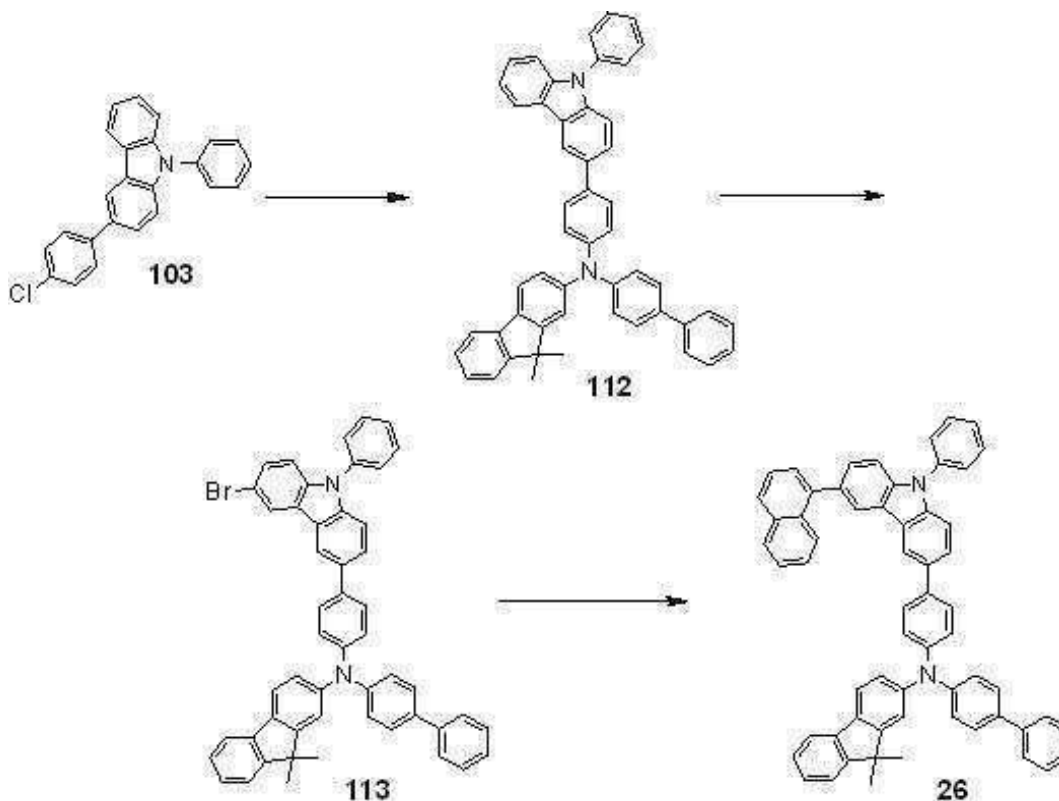
[0082] UV($\lambda_{\max}$) : 347nm PL : 407nm

[0083] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 152℃

[0084] MS(*m/z*, [M]⁺): C₆₃H₄₅N₃: 843.52

[0085]

[실시예 3] 화학식 26의 제조



[0086]

[0087]

3-1. 화학식 112의 제조

[0088]

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물 61g(0.172mol), *N*-(4-비페닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 62.2g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.19g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 18g 그리고 *o*-자일렌 600ml를 투입하였다. 반응액을 8 시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 96g(수율 82%)을 얻었다.

[0089]

3-2. 화학식 113의 제조

[0090]

3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 3-1에서 제조한 화학식 112 화합물 90g(0.133mol)을 투입하고 디클로로메탄 900ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 24g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 900ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 96g(수율 95%)을 얻었다.

[0091]

3-3. 화학식 26의 제조

[0092]

3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 3-2에서 제조한 화학식 113 화합물 90g(0.119mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1800ml로 희석시켰다. 이 희석액에 1-나프틸보론 산 22.5g, 3M-탄산칼륨 수용액 120ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.3g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 67g(수율 70%)을 얻었다.

[0093]

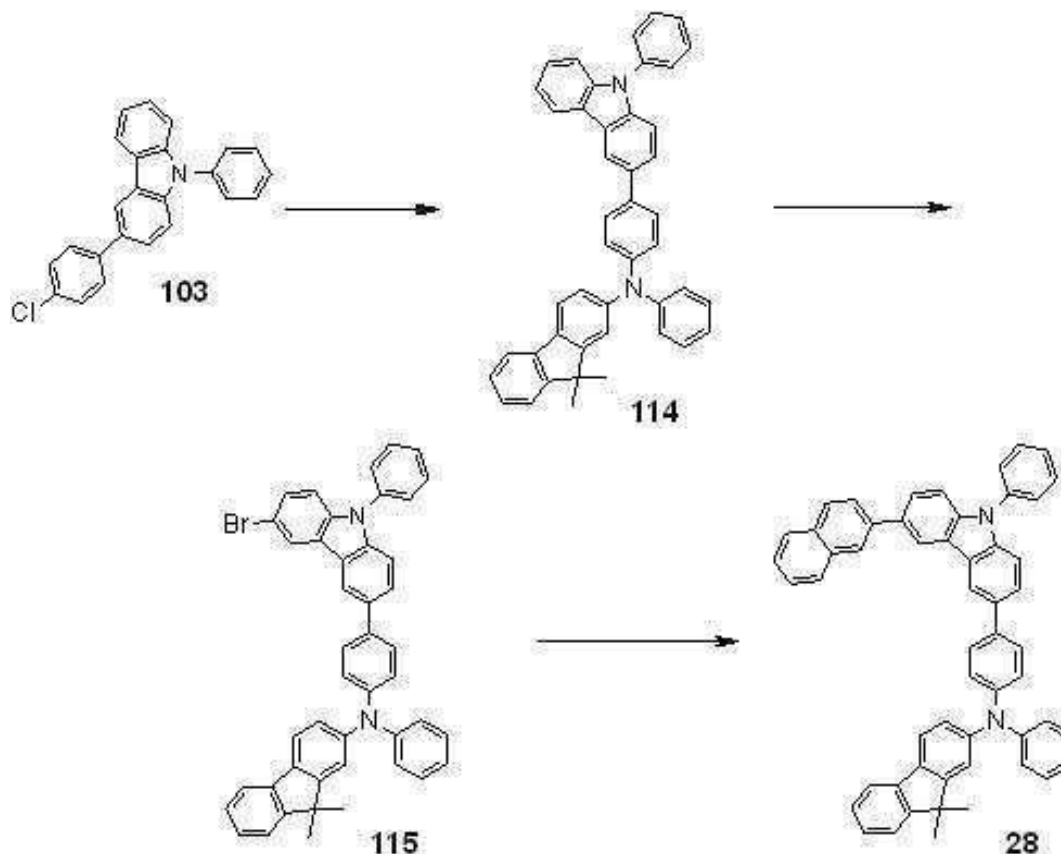
^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) : δ 8.67(s, 1H), 8.48(s, 1H), 8.01(d, J = 8.1Hz, 1H), 7.96(d, J = 4.3Hz, 1H), 7.94(d, J = 5.1Hz, 1H), 7.77-7.71(m, 9H), 7.63-7.45(m, 13H), 7.41(t, J = 7.7Hz, 2H), 7.33-7.23(m, 4H),

7.15(d, $J = 8.8\text{Hz}$, 2H), 7.12(d, $J = 8.8\text{Hz}$, 2H), 7.03(dd, $J = 8.1, 1.8\text{Hz}$, 1H), 1.38(s, 6H).

[0094] UV(λ_{max}) : 356nm PL : 413nm(도 1 참조)

[0095] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 160℃

[0096] [실시예 4] 화학식 28의 제조



[0097]

[0098] 4-1. 화학식 114의 제조

[0099] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물 61g(0.172mol), *N*-(페닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 49.1g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.19g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 18g 그리고 *o*-자일렌 600ml를 투입하였다. 반응액을 8시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 89g(수율 86%)을 얻었다.

[0100] 4-2. 화학식 115의 제조

[0101] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 4-1에서 제조한 화학식 114 화합물 82g(0.133mol)을 투입하고 디클로로메탄 900ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 24g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 900ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 85g(수율 94%)을 얻었다.

[0102] 4-3. 화학식 28의 제조

[0103]

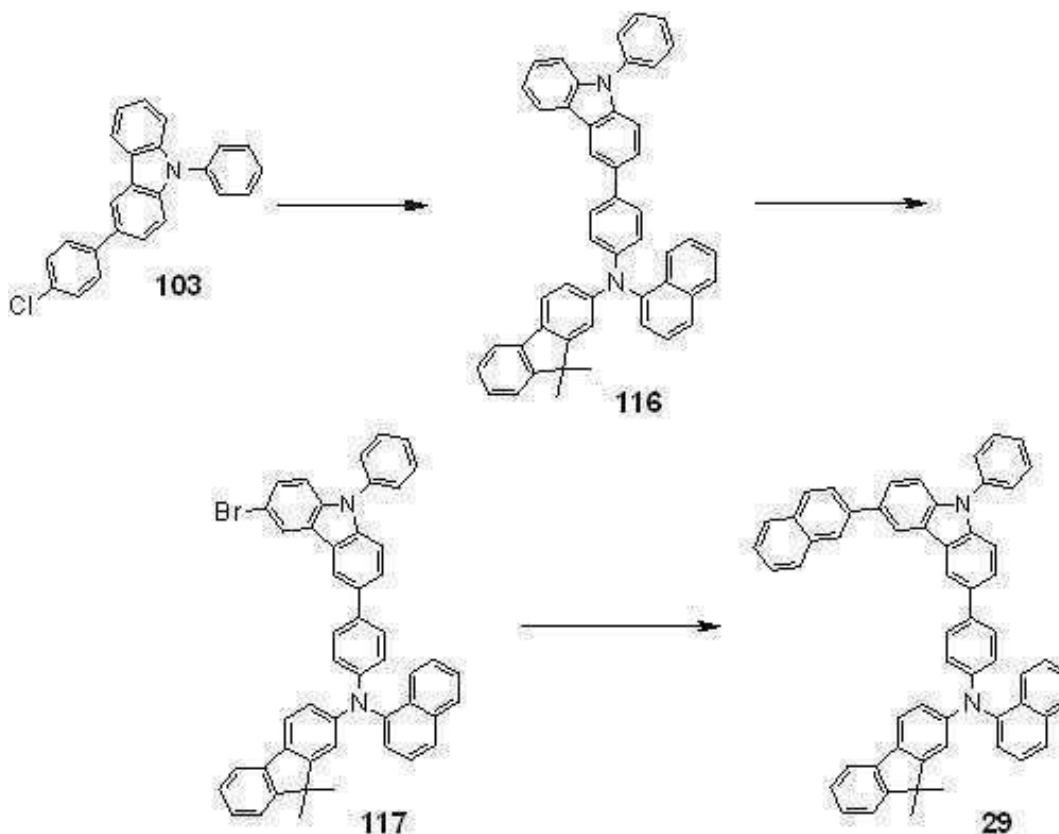
3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 4-2에서 제조한 화학식 115 화합물 81g(0.119mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1600ml로 희석시켰다. 이 희석액에 2-나프틸보론 산 22.5g, 3M-탄산칼륨 수용액 120ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.3g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 65g(수율 75%)을 얻었다.

[0104]

MS(m/z , $[M]^+$): C₅₅H₄₀N₂: 728.53

[0105]

[실시예 5] 화학식 29의 제조



[0106]

[0107]

5-1. 화학식 116의 제조

[0108]

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물 61g(0.172mol), *N*-(1-나프틸)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 58g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.19g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 18g 그리고 *o*-자일렌 600ml를 투입하였다. 반응액을 8 시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 86g(수율 77%)을 얻었다.

[0109]

5-2. 화학식 117의 제조

[0110]

3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 5-1에서 제조한 화학식 116 화합물 86g(0.132mol)을 투입하고 디클로로메탄 900ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 24g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 850ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 88g(수율 91%)을 얻었다.

[0111] 5-3. 화학식 29의 제조

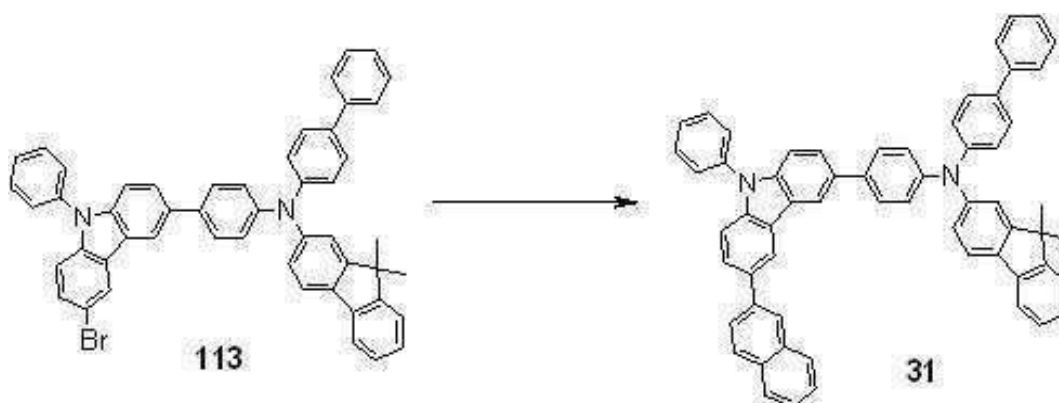
[0112] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 5-2에서 제조한 화학식 117 화합물 87g(0.119mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1700ml로 희석시켰다. 이 희석액에 2-나프틸보론 산 22.5g, 3M-탄산칼륨 수용액 120ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.3g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 66g(수율 71%)을 얻었다.

[0113] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) : δ 8.85(s, 1H), 8.70(s, 1H), 8.32(s, 1H), 8.03-7.90(m, 8H), 7.71-7.41(m, 19H), 7.30-7.20(m, 3H), 7.04(d, J = 8.4Hz, 2H), 6.88(dd, J = 8.4, 2.2Hz, 1H), 1.35(s, 6H).

[0114] UV(λ_{max}) : 371nm PL : 453nm

[0115] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 159°C(도 2 참조)

[0116] [실시예 6] 화학식 31의 제조



[0117]

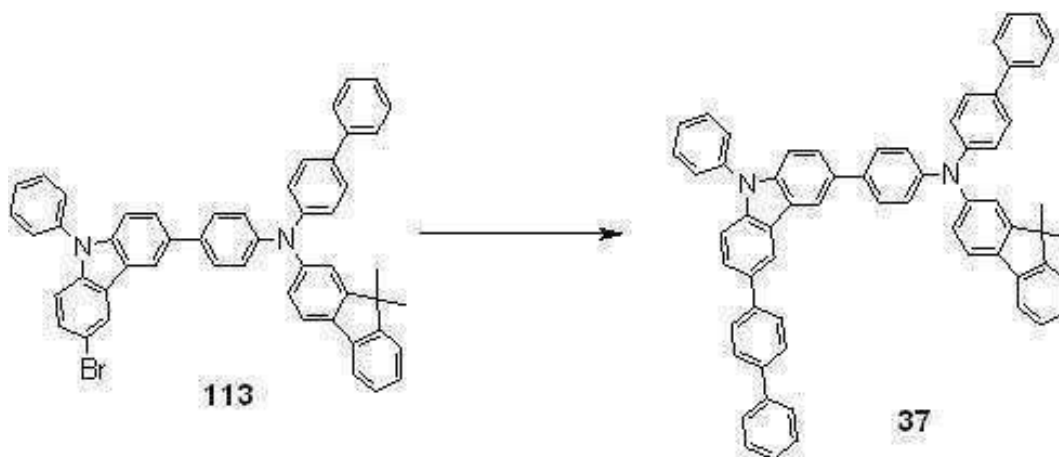
[0118] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 3-2에서 제조한 화학식 113 화합물 80g(0.106mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1600ml로 희석시켰다. 이 희석액에 2-나프틸보론 산 20g, 3M-탄산칼륨 수용액 110ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.7g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 57g(수율 67%)을 얻었다.

[0119] ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6) : δ 8.89(s, 1H), 8.76(s, 1H), 8.34(s, 1H), 8.03-7.92(m, 5H), 7.81-7.63(m, 13H), 7.57-7.42(m, 8H), 7.36-7.25(m, 4H), 7.23(d, J = 8.5Hz, 2H), 7.16(d, J = 8.4Hz, 2H), 7.07(dd, J = 7.7, 1.5Hz, 1H), 1.42(s, 6H).

[0120] UV(λ_{max}) : 357nm PL : 413nm(도 3 참조)

[0121] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 154°C(도 4 참조)

[0122] [실시예 7] 화학식 37의 제조



[0123]

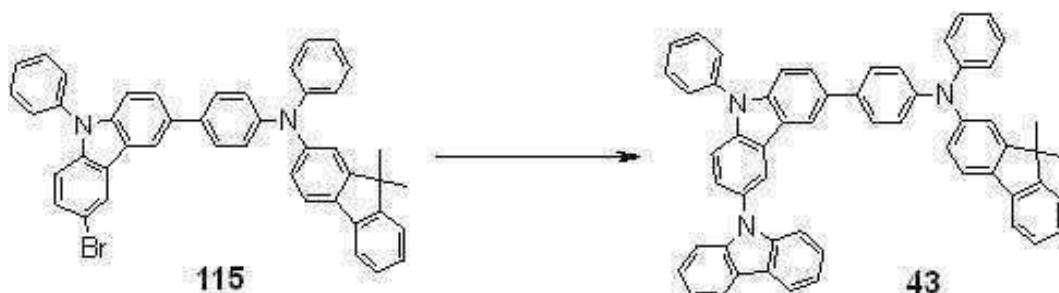
[0124] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 3-2에서 제조한 화학식 113 화합물 80g(0.106mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1600ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-비페닐보론 산 21g, 3M-탄산칼륨 수용액 110ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.7g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 76g(수율 87%)을 얻었다.

[0125] UV($\lambda_{\max}$) : 355nm PL : 412nm

[0126] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 161℃

[0127] MS(m/z , $[M]^+$): C₆₃H₄₆N₂: 830.49

[0128] [실시예 8] 화학식 43의 제조



[0129]

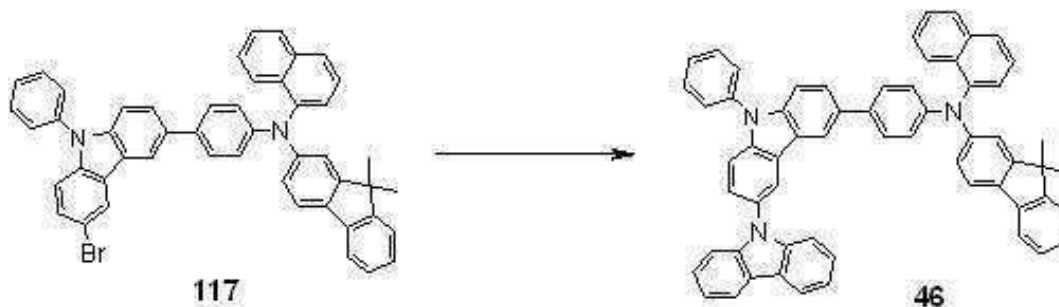
[0130] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 4-2에서 제조한 화학식 115 화합물 80g(0.117mol), 카바졸 20.6g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.13g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 14g 그리고 *o*-자일렌 800ml를 투입하였다. 반응액을 7시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 62g(수율 69%)을 얻었다.

[0131] ¹H NMR (400MHz, DMSO-*d*₆) : δ 8.58(s, 1H), 8.33(d, J = 7.7Hz, 1H), 8.23(d, J = 7.0Hz, 2H), 7.85-7.74(m, 5H), 7.71-7.64(m, 4H), 7.55-7.52(m, 4H), 7.45-7.37(m, 8H), 7.32-7.26(m, 9H), 7.19(dd, J = 8.1, 1.9Hz, 1H), 1.44(s, 6H).

[0132] UV($\lambda_{\max}$) : 344nm PL : 404nm(도 5 참조)

[0133] 유리전이온도(Tg, DSC에 의한 측정) : 152℃

[0134] [실시예 9] 화학식 46의 제조

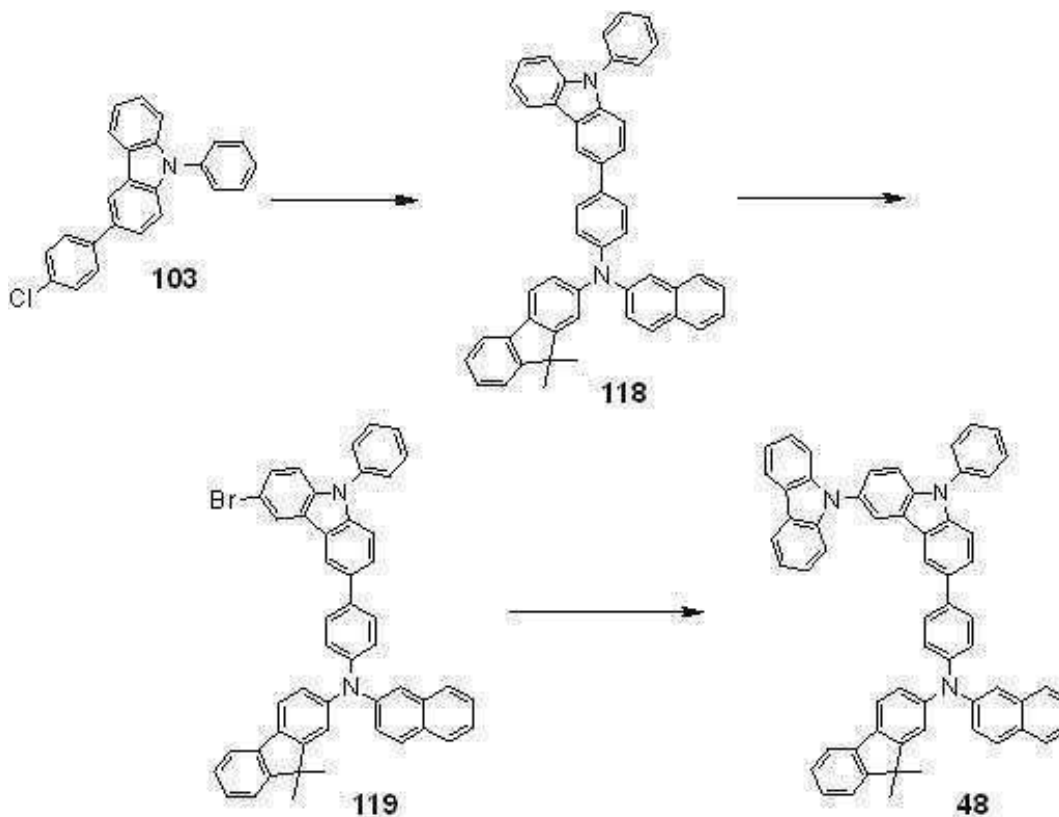


[0135]

[0136] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 5-2에서 제조한 화학식 117 화합물 85.6g(0.117mol), 카바졸 20.6g, 팔라디움 아세테이트(II) 0.13g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.4g, 소듐 t-부톡사이드 14g 그리고 o-자일렌 800ml를 투입하였다. 반응액을 7시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 59g(수율 62%)을 얻었다.

[0137] MS(m/z, [M]⁺): C₆₁H₄₃N₃: 817.51

[0138] [실시예 10] 화학식 48의 제조



[0139]

[0140] 10-1. 화학식 118의 제조

[0141] 2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 1-2에서 제조한 화학식 103 화합물

61g(0.172mol), *N*-(2-나프틸)-9,9-디메틸-9*H*-플루오렌-2-아민 58g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.19g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 3.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 18g 그리고 *o*-자일렌 600ml를 투입하였다. 반응액을 8 시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 92g(수율 82%)을 얻었다.

[0142] 10-2. 화학식 119의 제조

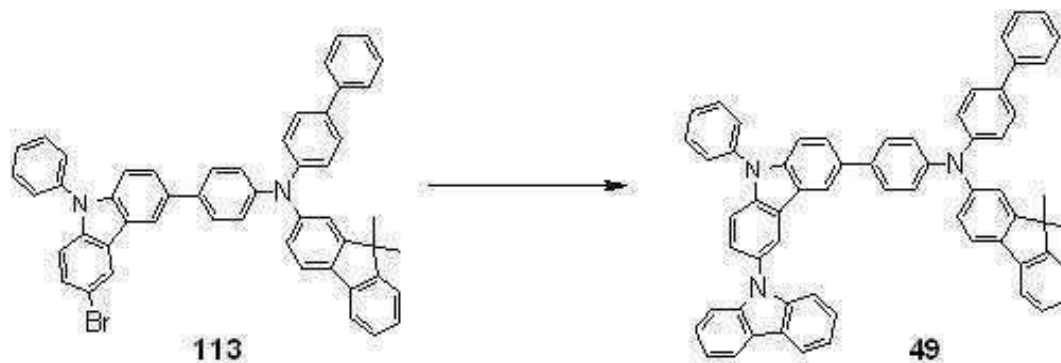
[0143] * 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 10-1에서 제조한 화학식 118 화합물 86g(0.132mol)을 투입하고 디클로로메탄 900ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 24g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 850ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 89g(수율 92%)을 얻었다.

[0144] 10-3. 화학식 48의 제조

[0145] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 10-2에서 제조한 화학식 119 화합물 85.6g(0.117mol), 카바졸 20.6g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.13g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 14g 그리고 *o*-자일렌 800ml를 투입하였다. 반응액을 5시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 63g(수율 66%)을 얻었다.

[0146] MS(*m/z*, [*M*]⁺): C₆₁H₄₃N₃: 817.52

[0147] [실시예 11] 화학식 49의 제조

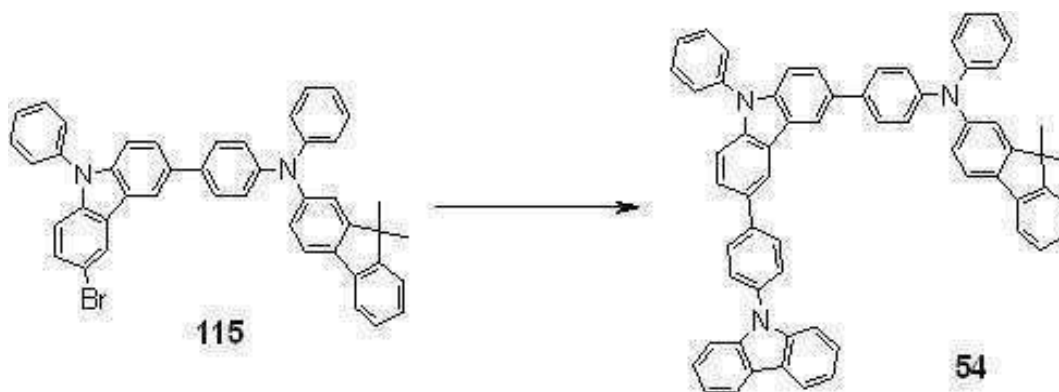


[0148]

[0149] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 3-2에서 제조한 화학식 113 화합물 89g(0.117mol), 카바졸 20.6g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.13g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.4g, 소듐 *t*-부톡사이드 14g 그리고 *o*-자일렌 900ml를 투입하였다. 반응액을 5시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 72g(수율 73%)을 얻었다.

[0150] MS(*m/z*, [*M*]⁺): C₆₃H₄₅N₃: 843.52

[0151] [실시예 12] 화학식 54의 제조

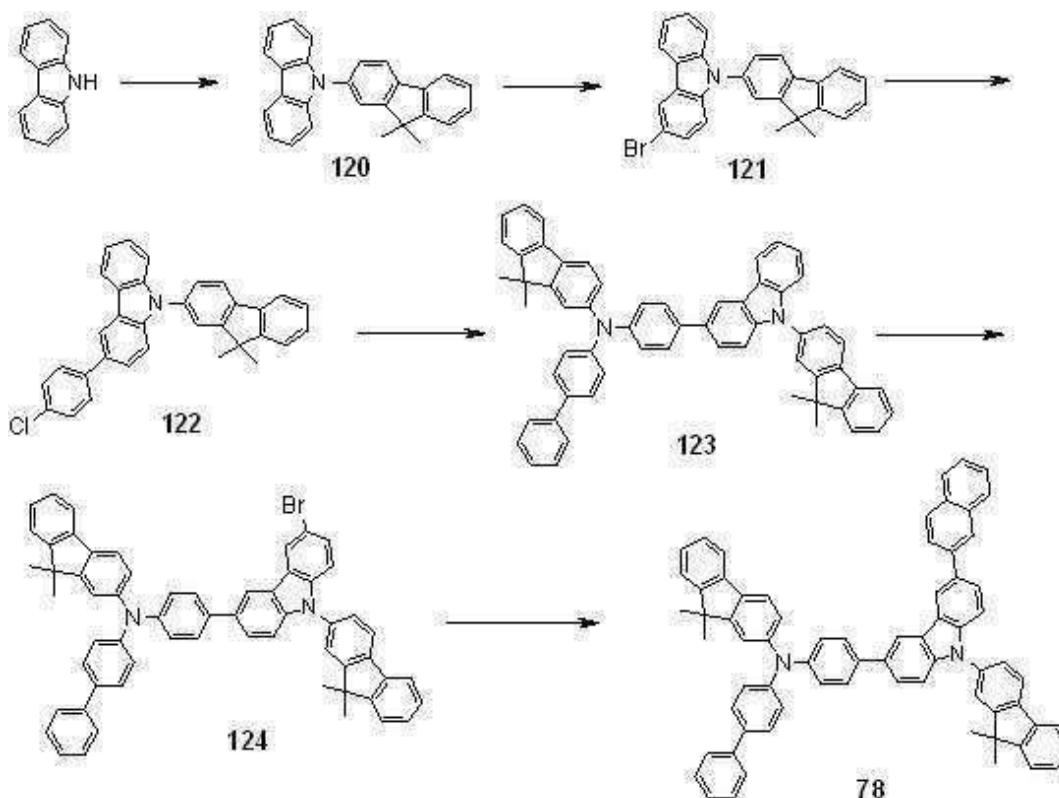


[0152]

[0153] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 4-2에서 제조한 화학식 115 화합물 81g(0.119mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1600ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-(9H-카바졸-9-일)페닐보론 산 37.6g, 3M-탄산칼륨 수용액 120ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 4.3g을 투입 후 반응액을 1일 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 67g(수율 67%)을 얻었다.

[0154] MS(m/z , $[M]^+$): C₆₃H₄₅N₃: 843.51

[0155] [실시예 13] 화학식 78의 제조



[0156]

[0157] 13-1. 화학식 120의 제조

[0158] 3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 카바졸 80g(0.478mol), 2-브로모-9,9-디메틸-9H-플루오렌 137g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.54g, 트리-(t-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 9.7g, 소듐 t-부톡사이드 55g 그리고 o-자일렌 1000ml를 투입하였다. 반응액을 9시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에

부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 224g(수율 87%)을 얻었다.

* 13-2. 화학식 121의 제조

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 13-1에서 제조한 화학식 120 화합물 74g(0.205mol)을 투입하고 디클로로메탄 500ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 38g을 서서히 투입하고 반응액을 실온에서 4시간동안 교반시켰다. 반응액에 증류수 500ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 80g(수율 89%)을 얻었다.

13-3. 화학식 122의 제조

5000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 13-2에서 제조한 화학식 121 화합물 72g(0.165mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1000ml로 희석시켰다. 이 희석액에 4-클로로페닐보론 산 28.4g, 3M-탄산칼륨 수용액 70ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.6g을 투입 후 반응액을 15시간 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 에틸 아세테이트 1000ml와 증류수 1000ml를 투입 후 교반하였다. 유기층을 분리하고 수분을 제거시킨 후 농축시켰다. 이 농축액에 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 60g(수율 77%)을 얻었다.

13-4. 화학식 123의 제조

2000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 질소 분위기 하에서 실시예 13-3에서 제조한 화학식 122 화합물 60g(0.128mol), 9*N*-(4-비페닐)-9,9-디메틸-9*H*-플루오렌-2-아민 43.8g, 팔라듐 아세테이트(II) 0.14g, 트리-(*t*-부틸)포스핀(10% 헥산용액) 2.6g, 소듐 *t*-부톡사이드 15g 그리고 *o*-자일렌 600ml를 투입하였다. 반응액을 7시간 동안 환류 시킨 후 냉각하고 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 얻어진 고체를 여과하고 진공건조하여 목적화합물 88g(수율 87%)을 얻었다.

13-5. 화학식 124의 제조

3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 13-4에서 제조한 화학식 123 화합물 85g(0.107mol)을 투입하고 디클로로메탄 850ml로 희석시켰다. 이 희석액에 *N*-브로모숙신이미드(NBS) 19g을 서서히 투입하고 반응액을 5시간동안 환류시켰다. 반응액에 실온으로 냉각한 다음 증류수 850ml를 투입 후 30분간 교반한 다음 유기층을 분리하였다. 분리된 유기층을 건조 후 농축한 다음 아세톤과 메탄올로 재결정하고 진공건조하여 목적화합물 86g(수율 92%)을 얻었다.

13-6. 화학식 78의 제조

3000-ml, 4구 둥근바닥플라스크에 실시예 13-5에서 제조한 화학식 124 화합물 85g(0.098mol)을 투입하고 테트라하이드로퓨란 1700ml로 희석시켰다. 이 희석액에 2-나프틸보론 산 20.3g, 3M-탄산칼륨 수용액 98ml 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 3.4g을 투입 후 반응액을 12시간 동안 환류시켰다. 반응액을 실온으로 냉각 후 테트라하이드로퓨란을 농축한 다음 메탄올을 가하여 석출된 고체를 진공 여과하였다. 모아진 고체 화합물을 진공건조하여 목적화합물 70g(수율 77%)을 얻었다.

MS(*m/z*, [M]⁺): C70H52N2: 920.65

[실시예 14]

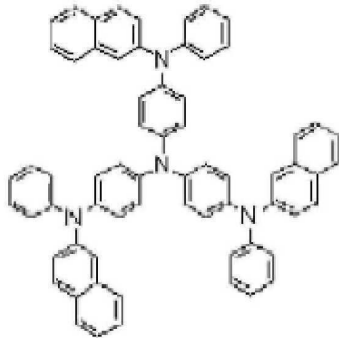
화학식 11을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

25mm × 75mm × 1.1mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 750Å 인 인듐 주석 산화물(ITO)의 투명성 양

극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 이어서 하기 화학식 1의 2-TNATA를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 본 발명의 상기 화학식 11을 두께가 300Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 이어서 하기 화학식 3의 Alq₃를 두께가 500Å이 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였다. 최종적으로 리튬 프루오라이드(LiF)를 두께가 8Å이 되도록 증착한 다음 알루미늄을 두께가 1000Å이 되도록 증착하여 음극을 형성시켰다(도 6 참조).상기와 같이 제작된 유기 전기발광 소자에 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

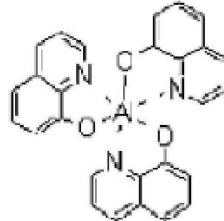
[0173]

[화학식 1]



[0174]

[화학식 3]



[0175]

[실시예 15]

[0176]

화학식 21을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0177]

상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 21을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

[0178]

[실시예 16]

[0179]

화학식 26을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0180]

상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 26을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

[0181]

[실시예 17]

[0182]

화학식 28을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0183]

상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 28을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

[0184]

[실시예 18]

[0185]

화학식 29를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0186]

상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 29를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

- [0187] [실시예 19]
- [0188] 화학식 31을 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0189] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 31을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.
- [0190] [실시예 20]
- [0191] 화학식 37을 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0192] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 37을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.
- [0193] [실시예 21]
- [0194] 화학식 43을 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0195] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 43을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.
- [0196] [실시예 22]
- [0197] 화학식 46을 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0198] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 46을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.
- [0199] [실시예 23]
- [0200] 화학식 48을 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0201] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 48을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.
- [0202] [실시예 24]
- [0203] 화학식 49를 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0204] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 49를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.
- [0205] [실시예 25]
- [0206] 화학식 54를 사용한 유기 전기발광 소자 제작
- [0207] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 54를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에

나타내었다.

[0208] [실시예 26]

[0209] 화학식 78을 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0210] 상기 실시예 14에서, 정공수송층으로 화학식 11 대신 화학식 78을 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

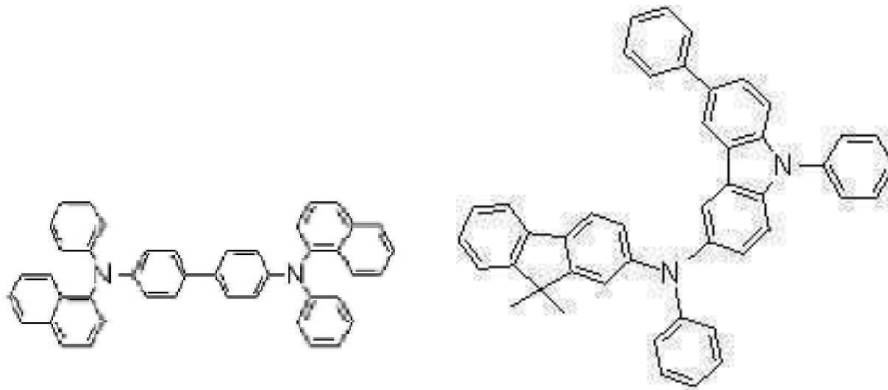
[0211] [비교예 1]

[0212] NPB를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0213] 본 비교예에서는 상기 실시예 14에서 정공수송층으로 화학식 11 대신 종래에 널리 알려진 상기 화학식 2의 NPB를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

[0214] [화학식 2]

[화학식 4]



[0215]

[0216] [비교예 2]

[0217] 화학식 4를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

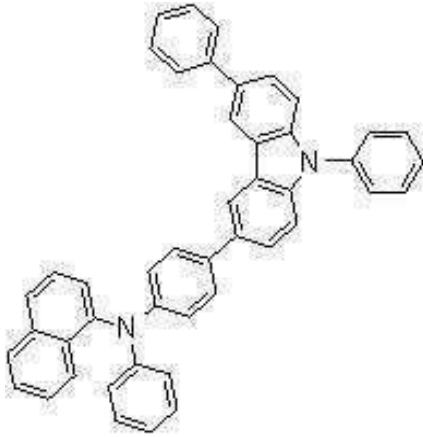
[0218] 본 비교예에서는 상기 실시예 14에서 정공수송층으로 화학식 11 대신 상기 화학식 4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

[0219] [비교예 3]

[0220] 화학식 5를 사용한 유기 전기발광 소자 제작

[0221] 본 비교예에서는 상기 실시예 14에서 정공수송층으로 화학식 11 대신 상기 화학식 5를 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일하게 유기 전기발광 소자를 제작하고 평가하였다. 7V 인가전압에서 측정된 발광 특성을 표 6에 나타내었다.

[0222] [화학식 5]



[0223]

표 6

[0224] 유기 전기발광 소자의 발광 특성

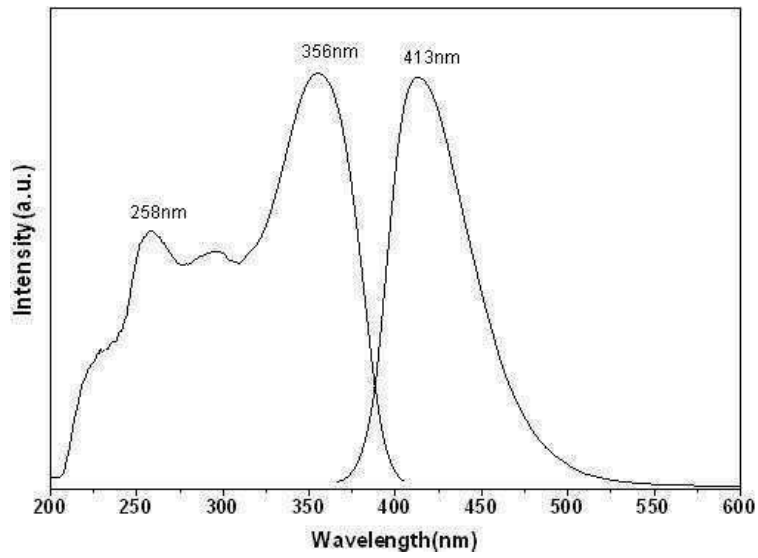
실시예	정공수송층의 화합물	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)
실시예 14	화학식 11	81.7	3393	4.15
실시예 15	화학식 21	50.1	2275	4.54
실시예 16	화학식 26	60.2	2453	4.07
실시예 17	화학식 28	52.4	2325	4.44
실시예 18	화학식 29	48.4	2082	4.30
실시예 19	화학식 31	38.8	1751	4.51
실시예 20	화학식 37	55.5	2460	4.43
실시예 21	화학식 43	75.7	3075	4.06
실시예 22	화학식 46	27.3	1117	4.09
실시예 23	화학식 48	109	4725	4.33
실시예 24	화학식 49	90.4	4029	4.46
실시예 25	화학식 54	27.4	1126	4.11
실시예 26	화학식 78	37.4	1646	4.40
비교예 1	화학식 2(NPB)	18.9	764	4.05
비교예 2	화학식 4	24.6	999	4.06
비교예 3	화학식 5	20.3	830	4.09

[0225] 상기 표 6에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예 14 내지 26에 따른 유기 전기발광 소자는 대체로 비교예 1 및 비교예 3 보다 높은 전류밀도, 휘도 및 효율을 가지고 있음을 알 수 있다.

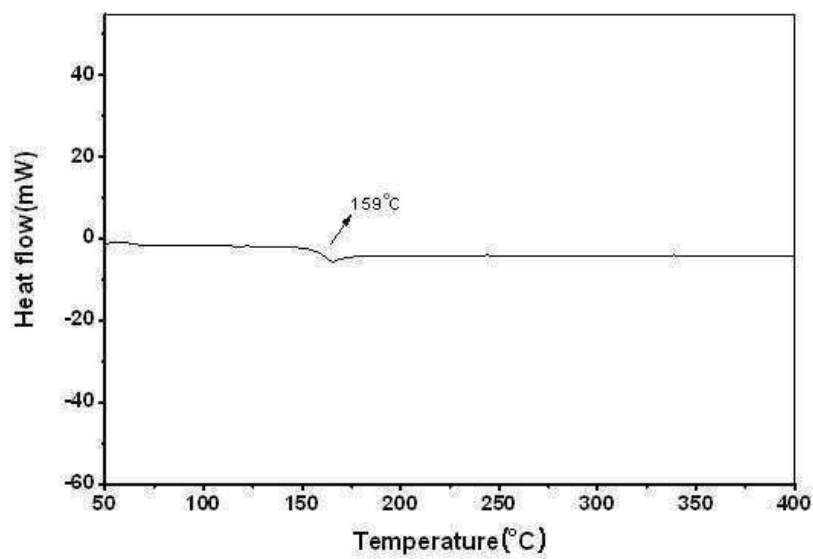
[0226] 한편, 상기에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 이하의 특허청구범위에 의해 마련되는 본 발명의 기술적 특징이나 분야를 이탈하지 않는 한도 내에서 본 발명이 다양하게 개조 및 변화될 수 있다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이다.

도면

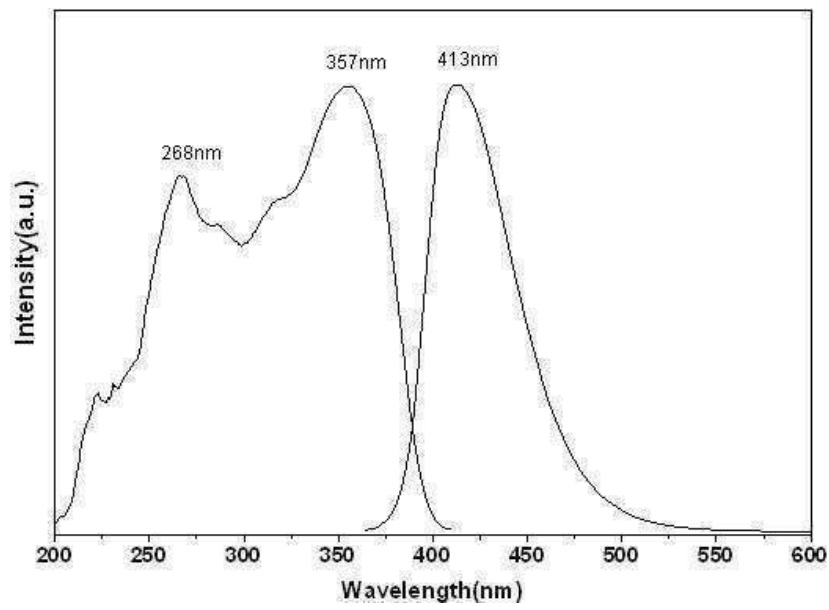
도면1



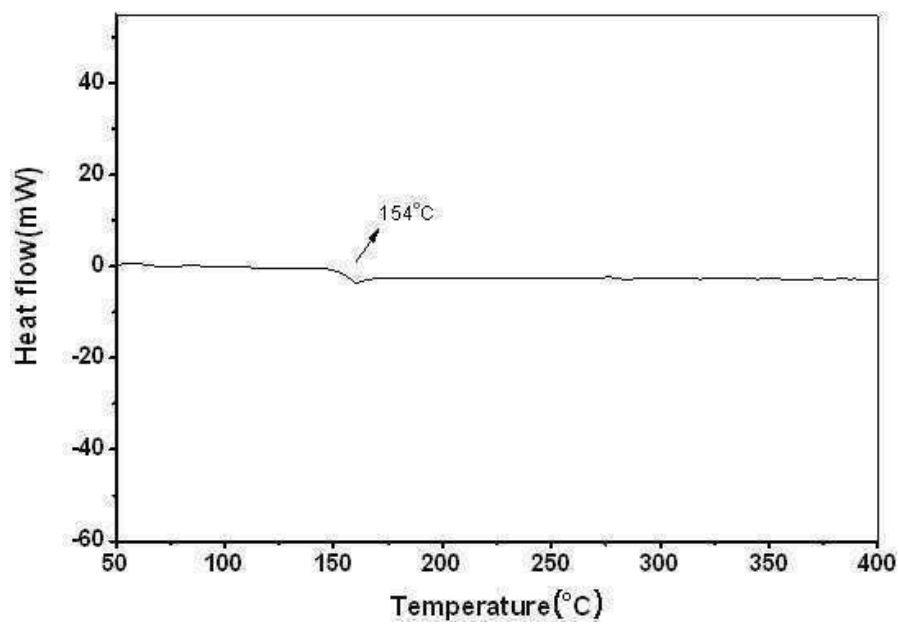
도면2



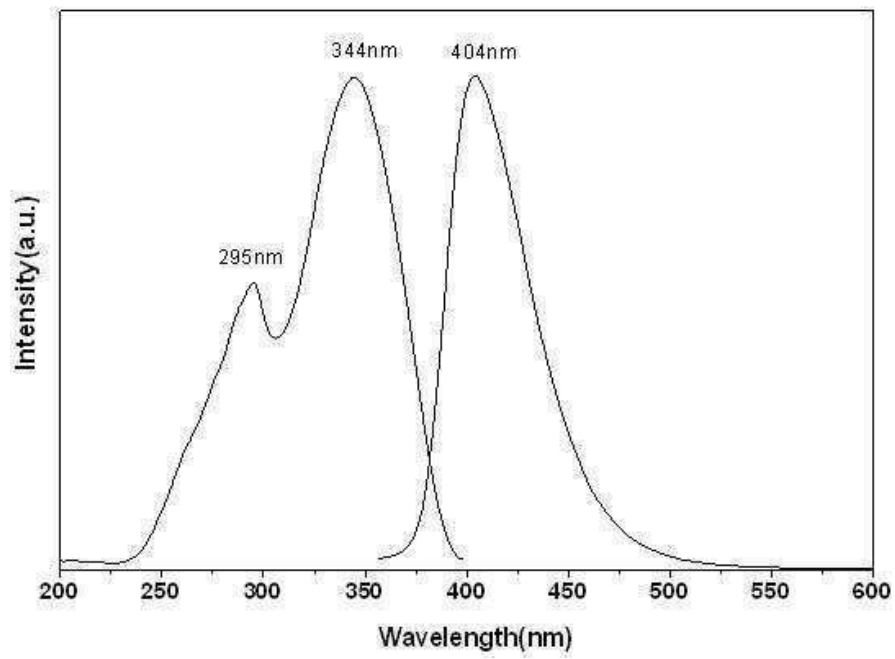
도면3



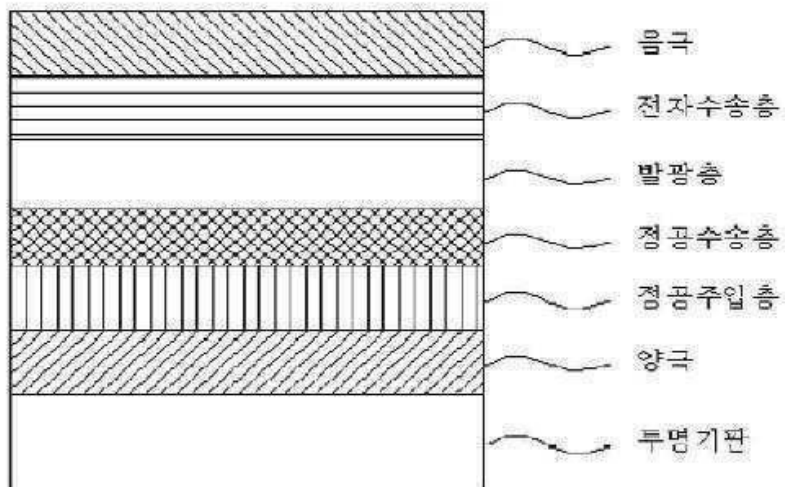
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	有机电致发光组合物和包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120119881A	公开(公告)日	2012-10-31
申请号	KR1020120097552	申请日	2012-09-04
[标]申请(专利权)人(译)	有限公司ELM		
申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
当前申请(专利权)人(译)	M. ELK公司		
[标]发明人	PARK JONG YEK 박종억 KIM JEONG MI 김정미 KIM MYUNG JU 김명주 LEE HAE JIN 이혜진 LEE SANG JIN 이상진 BAE YU JIN 배유진 BEAK YONG GU 백용구 KIM JIN YOUNG 김진영		
发明人	박종억 김정미 김명주 이혜진 이상진 배유진 백용구 김진영		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0062 H01L51/006 H01L21/0271		
代理人(译)	정종욱		
其他公开文献	KR101312471B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供有机电致发光组合物以提高发光效率，具有高热稳定性和高玻璃化转变温度，并提供具有优异亮度和发光效率的有机电致发光装置。组成：有机电致发光组合物用作发光材料化学式1中，R 1为唑基，R 2和r 3为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，R 4为氢，烷基或芳基，并且D是取代或未取代的亚芳基，或取代或未取代的亚杂芳基。有机电致发光器件包括由有机电致发光组合物组成的一个或多个有机层。

