



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0058082
(43) 공개일자 2015년05월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 491/12 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0162267</p> <p>(22) 출원일자 2014년11월20일
심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
1020130141076 2013년11월20일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
주식회사 동진썬미켐
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)</p> <p>(72) 발명자
함호완
경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켐)
김봉기
경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켐)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
원영호</p> |
|---|--|

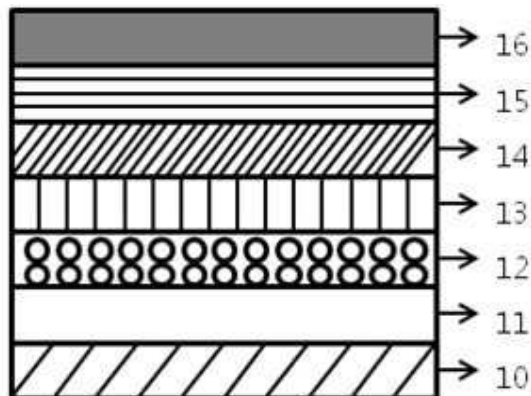
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 신규한 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

본 발명의 유기 발광 화합물은 전하전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 가져, 유기 발광소자에 적용시 낮은 구동전압, 고효율, 저소비전력, 장수명을 가지게 할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

안현철

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진세미캡)

김동준

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진세미캡)

한정우

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진세미캡)

김근태

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진세미캡)

이형진

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진세미캡)

임동환

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면,
(주)동진세미캡)

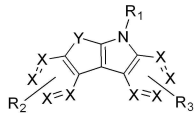
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발광 화합물 :

[화학식 1]



상기 식에서,

X는 각각 독립적으로 CR₀ 또는 N이며, 여기서 X중 적어도 하나는 N이며, R₀는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며,

Y는 S, O, Se, Te 또는 -NAr₁이며, 여기서 Ar₁은 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

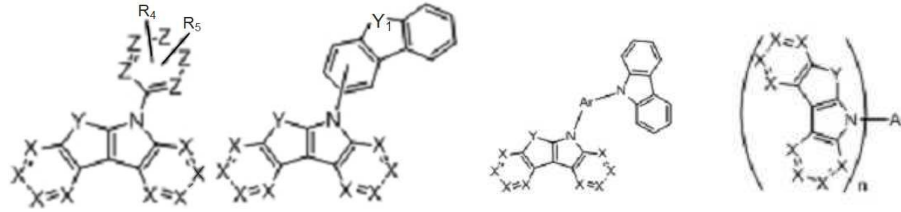
R₁은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₃₀의 알킬기, C₂₋₃₀의 알케닐기, C₂₋₃₀의 알키닐기, C₁₋₃₀의 알콕시기, C₆₋₃₀의 아릴옥시기, C₆₋₃₀의 아릴기, 또는 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₃₀의 알킬기, C₂₋₃₀의 알케닐기, C₂₋₃₀의 알키닐기, C₁₋₃₀의 알콕시기, C₆₋₃₀의 아릴옥시기, C₆₋₃₀의 아릴기, 또는 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 구조들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 화합물:



상기 구조들에서 X, Y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

Z는 CR₆ 또는 N이며, R₆는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

Ar은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₃₀의 알킬기, C₂₋₃₀의 알케닐기, C₂₋₃₀의 알키닐기, C₁₋₃₀의 알콕시기, C₆₋₃₀의 아릴옥시기, C₆₋₃₀의 아릴기, 또는 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₈의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₃₀의 알킬기, C₂₋₃₀의 알케닐기, C₂₋₃₀의 알키닐기, C₁₋₃₀의 알콕시기, C₆₋₃₀의 아릴옥시기, C₆₋₃₀의 아릴기, 또는 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₈의 헤테로아릴기이며,

Y₁은 S, O, Se, Te 또는 -NAr₂이며, 여기서 Ar₂는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기이고,

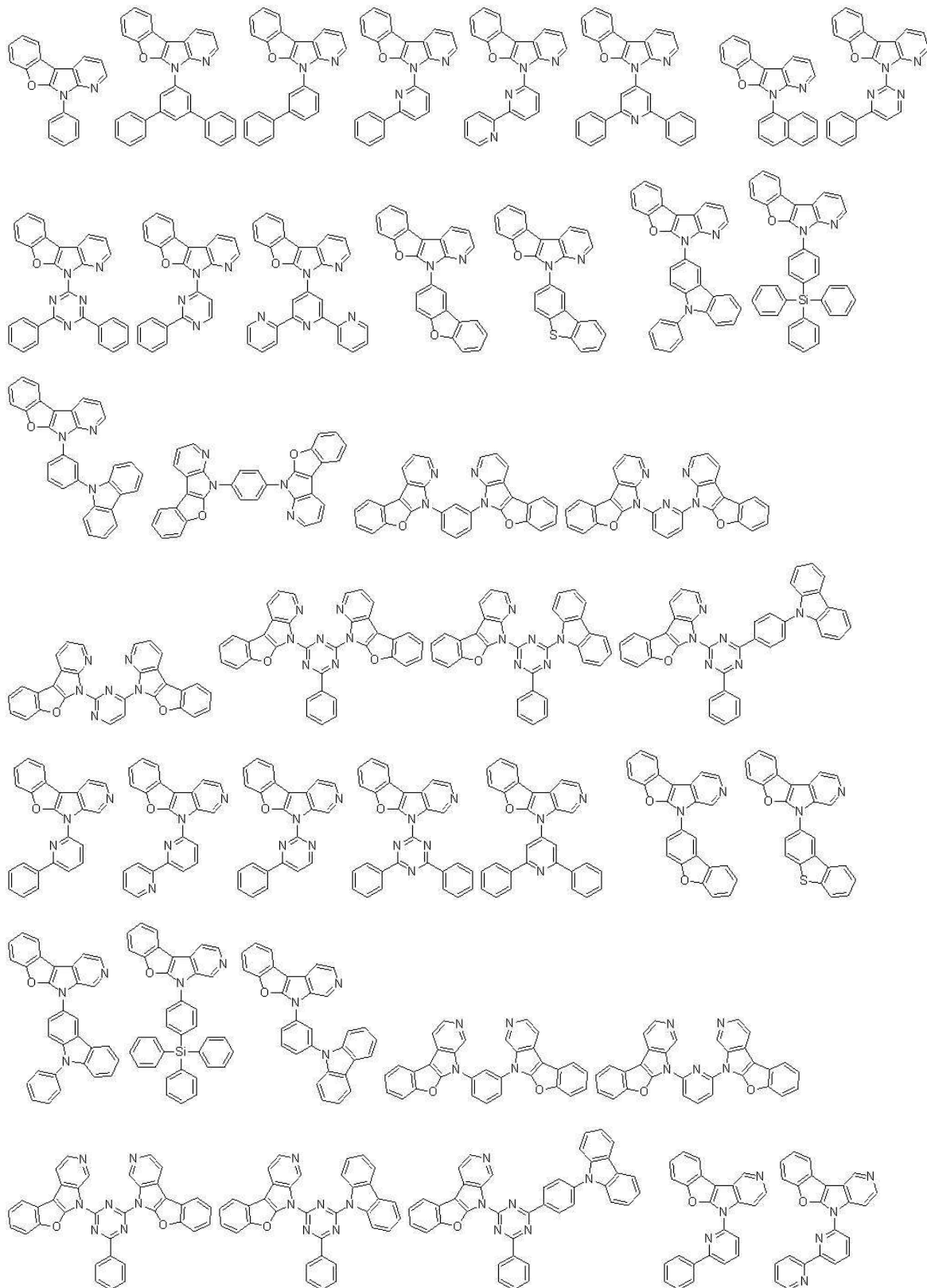
R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기이며,

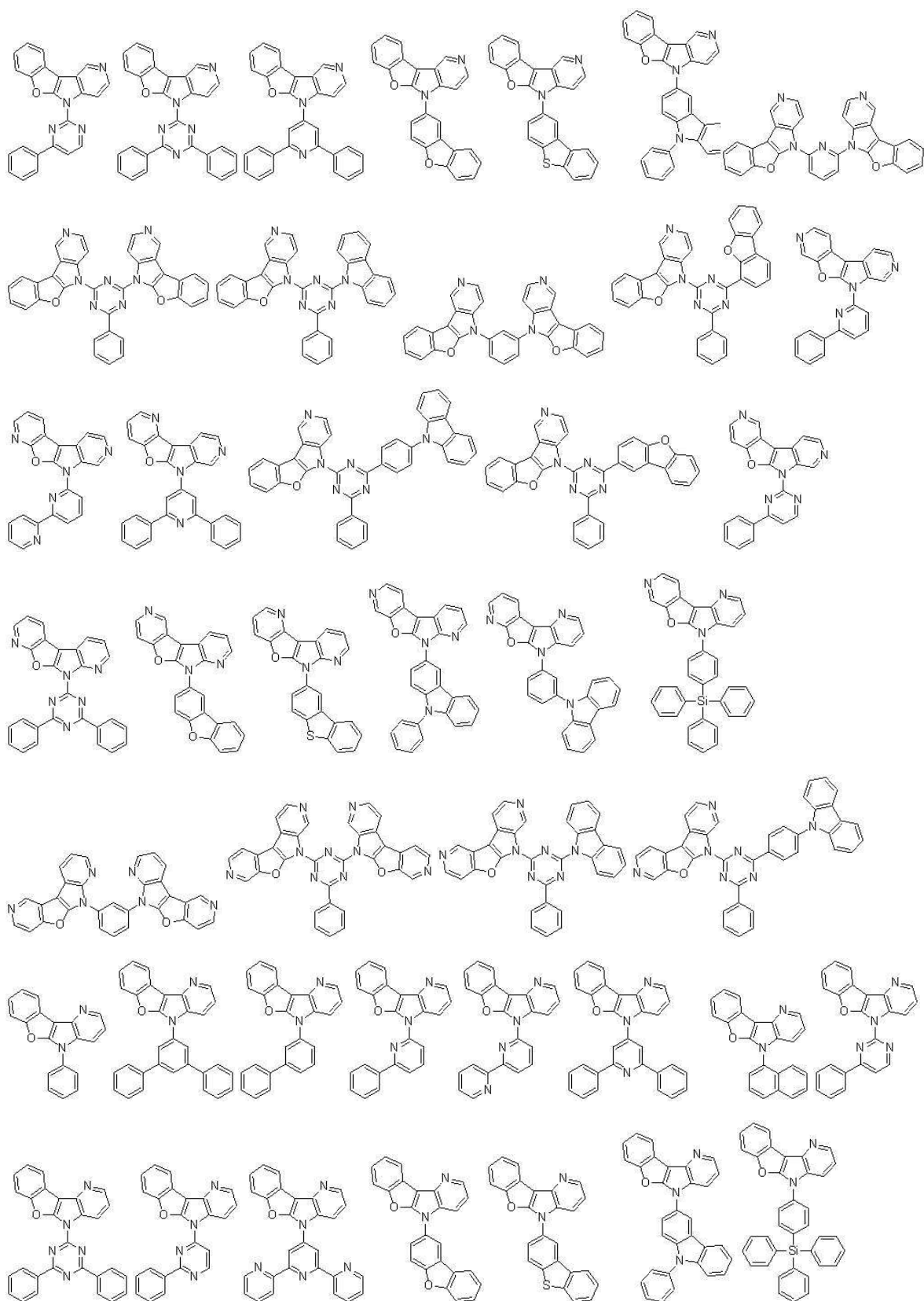
n은 1 내지 6의 정수이며, n이 1인 경우 X 중 적어도 하나는 N이다.

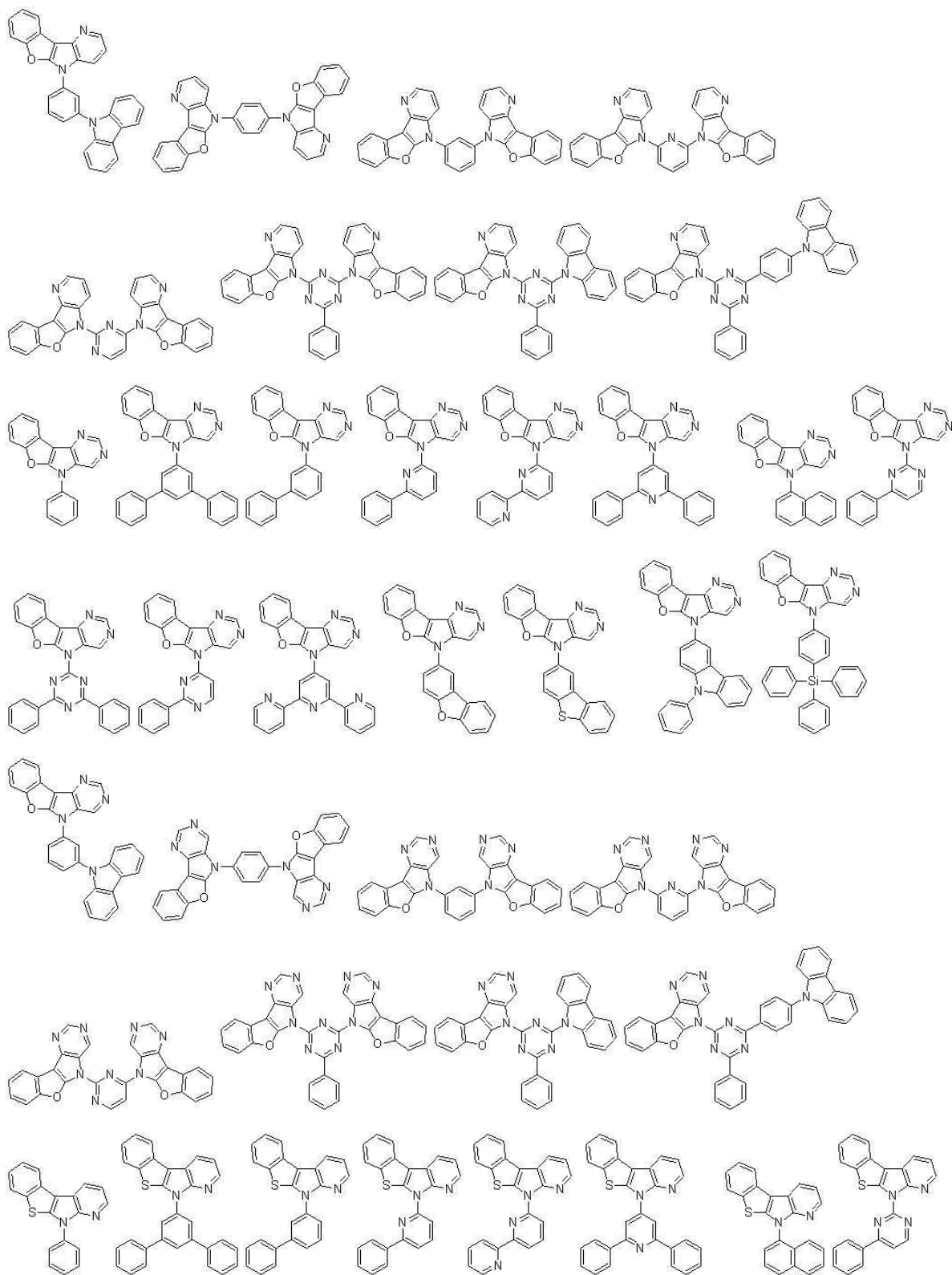
청구항 3

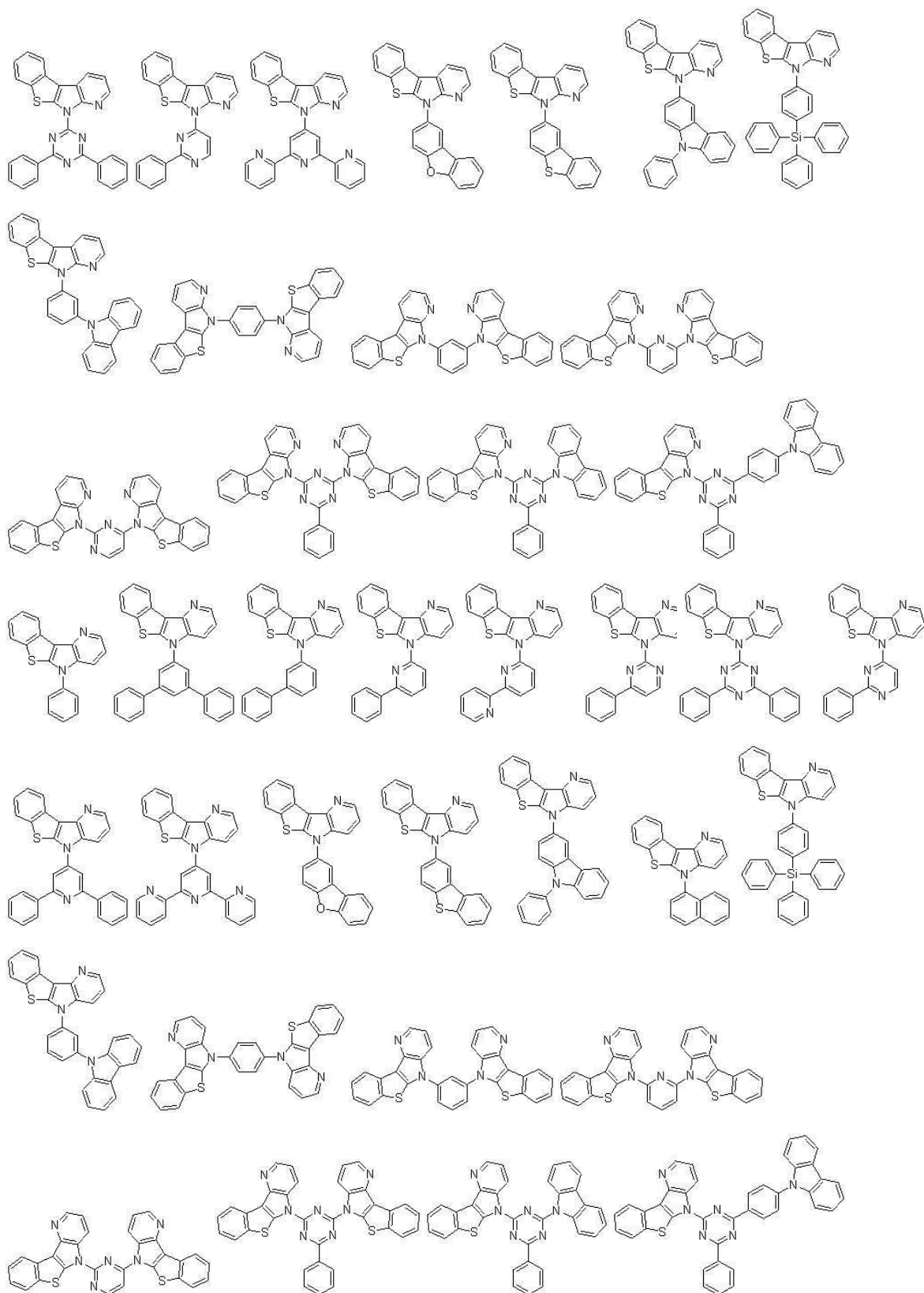
제1항에 있어서,

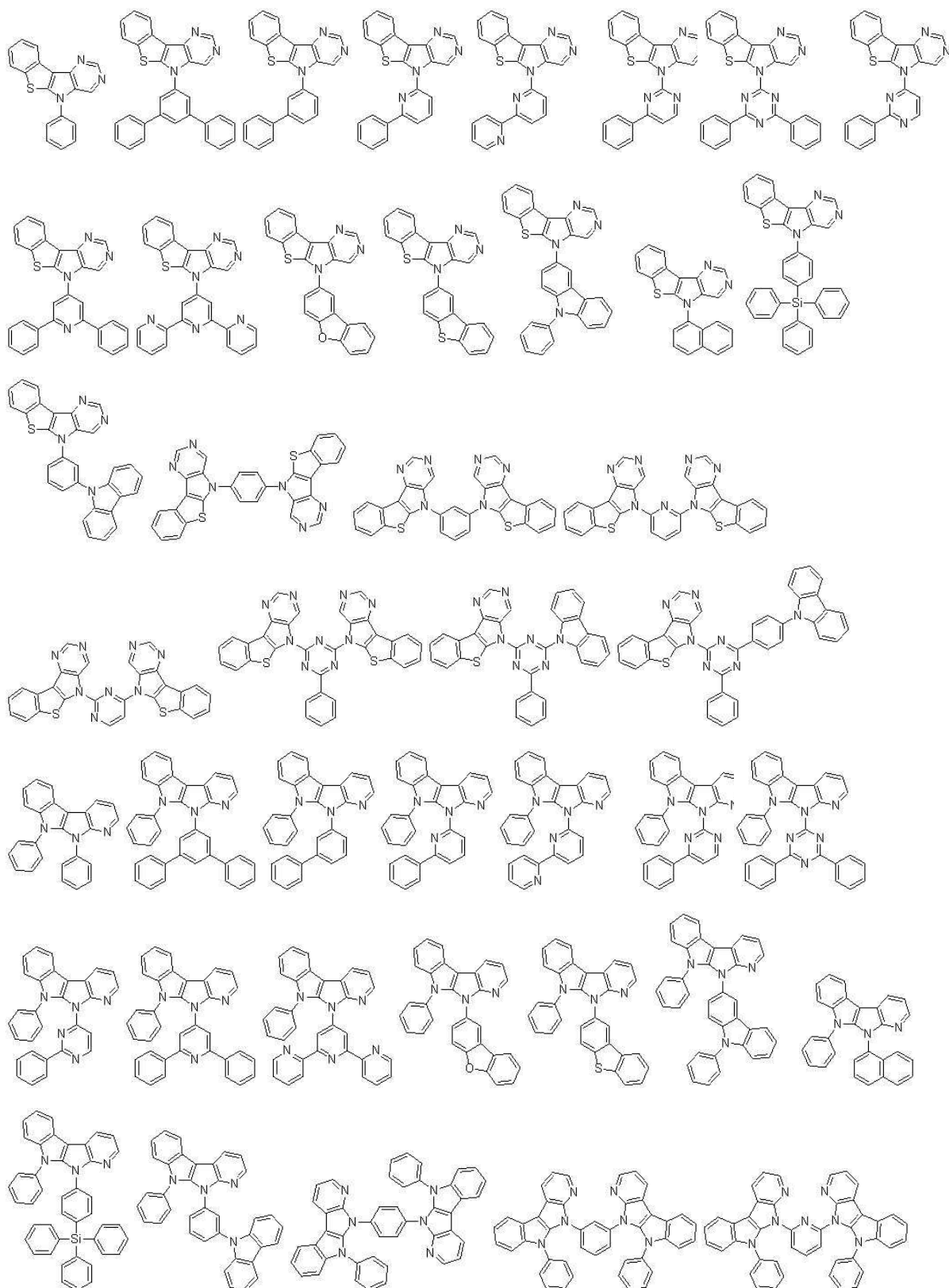
하기 화학식들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 화합물:

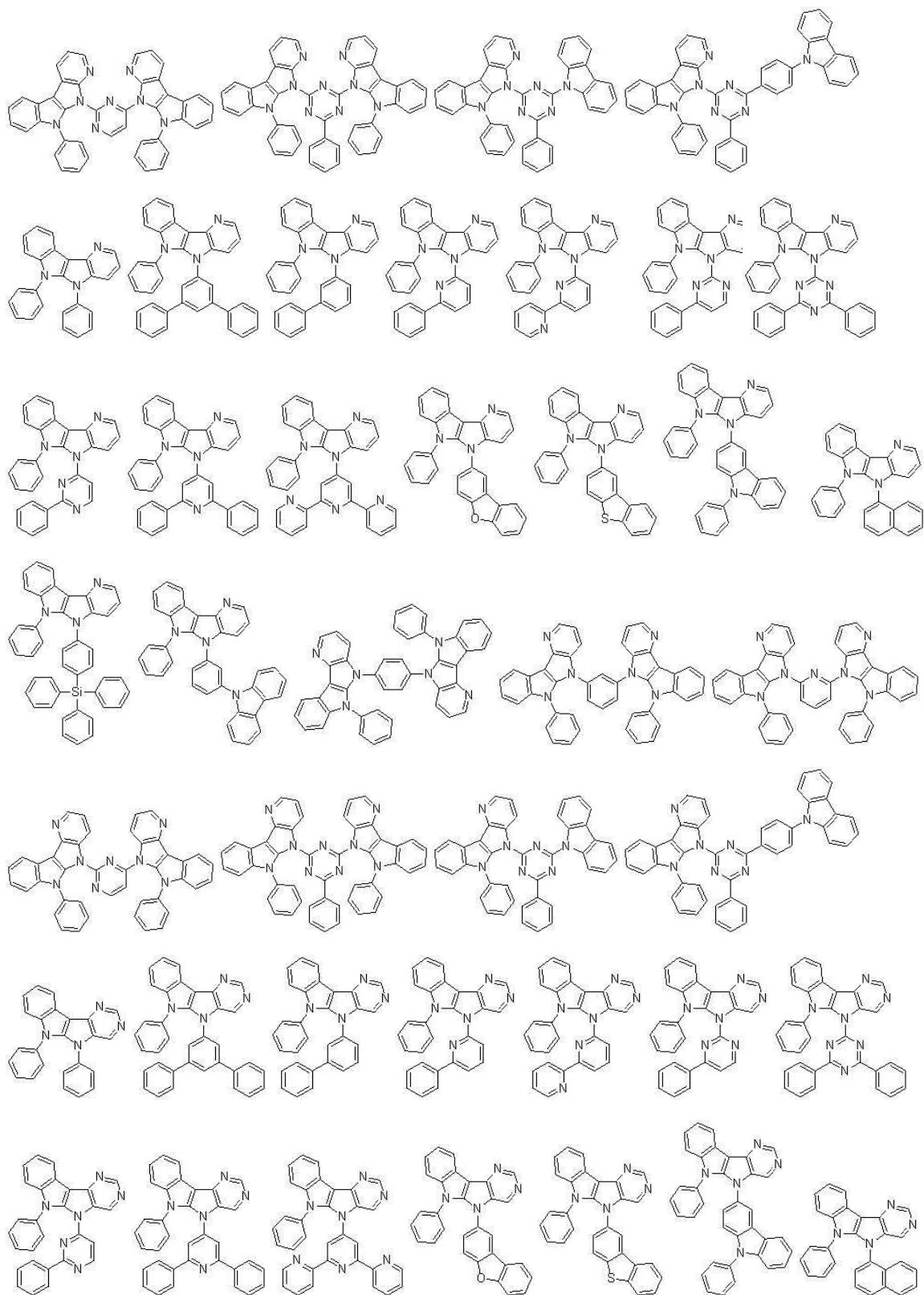


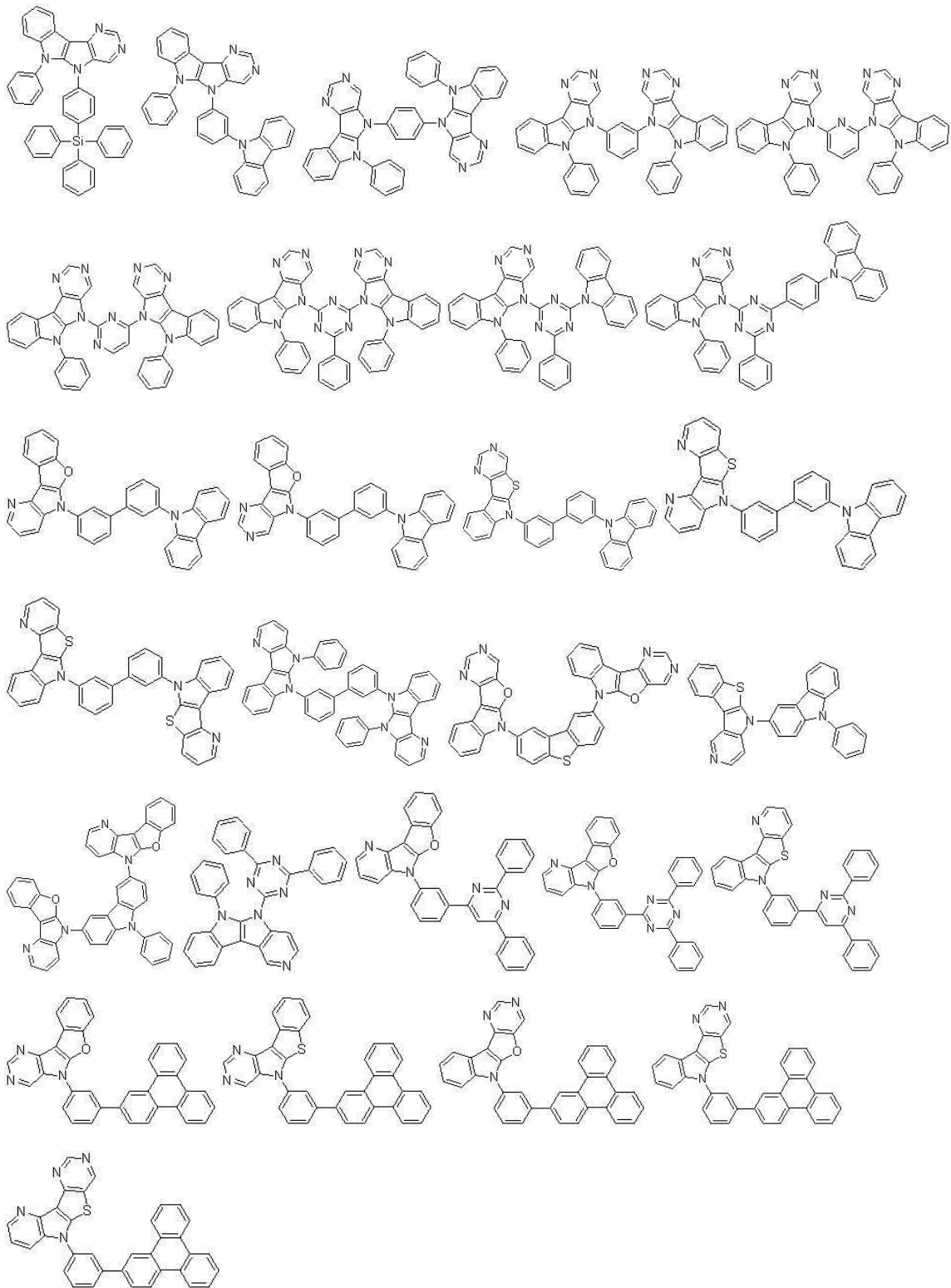












청구항 4

하기 반응식 1로 표시되는 단계를 포함하는 특징으로 하는 화학식 1의 제조방법:

해결하려는 과제

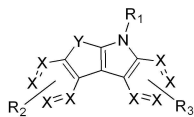
[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 전하전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 가져, 유기발광소자에 적용시 낮은 구동전압, 고효율, 저소비전력, 장수명을 가지게 할 수 있는 신규한 발광 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명은 또한 상기 화합물을 포함하여 낮은 구동전압, 고효율, 저소비전력, 장수명 구현이 가능한 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발광 화합물을 제공한다:

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] 상기 식에서,

[0011] X는 각각 독립적으로 CR₀ 또는 N이며, 여기서 X중 적어도 하나는 N이며, R₀는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며,

[0012] Y는 S, O, Se, Te 또는 -NAr₁이며, 여기서 Ar₁은 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

[0013] R₁은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₃₀의 알킬기, C₂₋₃₀의 알케닐기, C₂₋₃₀의 알킬닐기, C₁₋₃₀의 알콕시기, C₆₋₃₀의 아릴옥시기, C₆₋₃₀의 아릴기, 또는 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁₋₃₀의 알킬기, C₂₋₃₀의 알케닐기, C₂₋₃₀의 알킬닐기, C₁₋₃₀의 알콕시기, C₆₋₃₀의 아릴옥시기, C₆₋₃₀의 아릴기, 또는 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

[0014] R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠,

아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광물질로서 유기물층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 발광 화합물은 전하전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 T_g 를 가져, 유기발광소자에 적용시 낮은 구동전압, 고효율, 저소비전력, 장수명을 가지게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.

도면의 부호

10 : 기판

11 : 양극

12 : 정공주입층

13 : 정공전달층

14 : 발광층

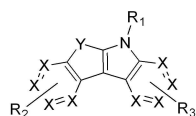
15 : 전자전달층

16: 음극

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 식에서,

[0022] X는 각각 독립적으로 CR_0 또는 N이며, 여기서 X중 적어도 하나는 N이며, R_0 는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이며,

[0023] Y는 S, O, Se, Te 또는 $-NAr_1$ 이며, 여기서 Ar_1 은 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기

로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이고,

[0024]

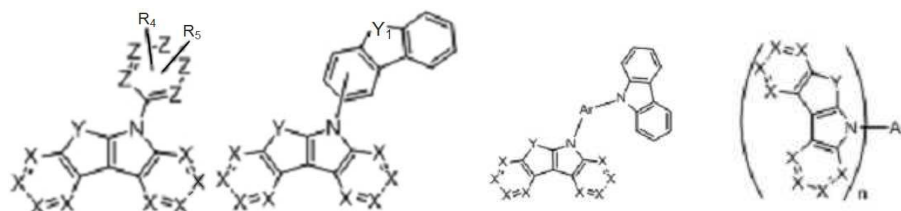
R_1 은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_{1-30} 의 알킬기, C_{2-30} 의 알케닐기, C_{2-30} 의 알킬닐기, C_{1-30} 의 알콕시기, C_{6-30} 의 아릴옥시기, C_{6-30} 의 아릴기, 또는 C_{2-30} 의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_{1-30} 의 알킬기, C_{2-30} 의 알케닐기, C_{2-30} 의 알킬닐기, C_{1-30} 의 알콕시기, C_{6-30} 의 아릴옥시기, C_{6-30} 의 아릴기, 또는 C_{2-30} 의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이고,

[0025]

R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이다.

[0026]

본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기와 같은 구조일 수 있다.



[0027]

상기 구조들에서 X, Y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며,

[0028]

[0029]

Z는 CR_6 또는 N이며, R_6 는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이고,

[0030]

Ar은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_{1-30} 의 알킬기, C_{2-30} 의 알케닐기, C_{2-30} 의 알킬닐기, C_{1-30} 의 알콕시기, C_{6-30} 의 아릴옥시기, C_{6-30} 의 아릴기, 또는 C_{2-30} 의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-38} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_{1-30} 의 알킬기, C_{2-30} 의 알케닐기, C_{2-30} 의 알킬닐기, C_{1-30} 의 알콕시기, C_{6-30} 의 아릴옥시기, C_{6-30} 의 아릴기, 또는 C_{2-30} 의 헤테로아릴기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-}

₃₈의 헤테로아릴기이며,

[0031]

Y₁은 S, O, Se, Te 또는 -NAr₂이며, 여기서 Ar₂는 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기이고,

[0032]

R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 헤테로아릴기이며,

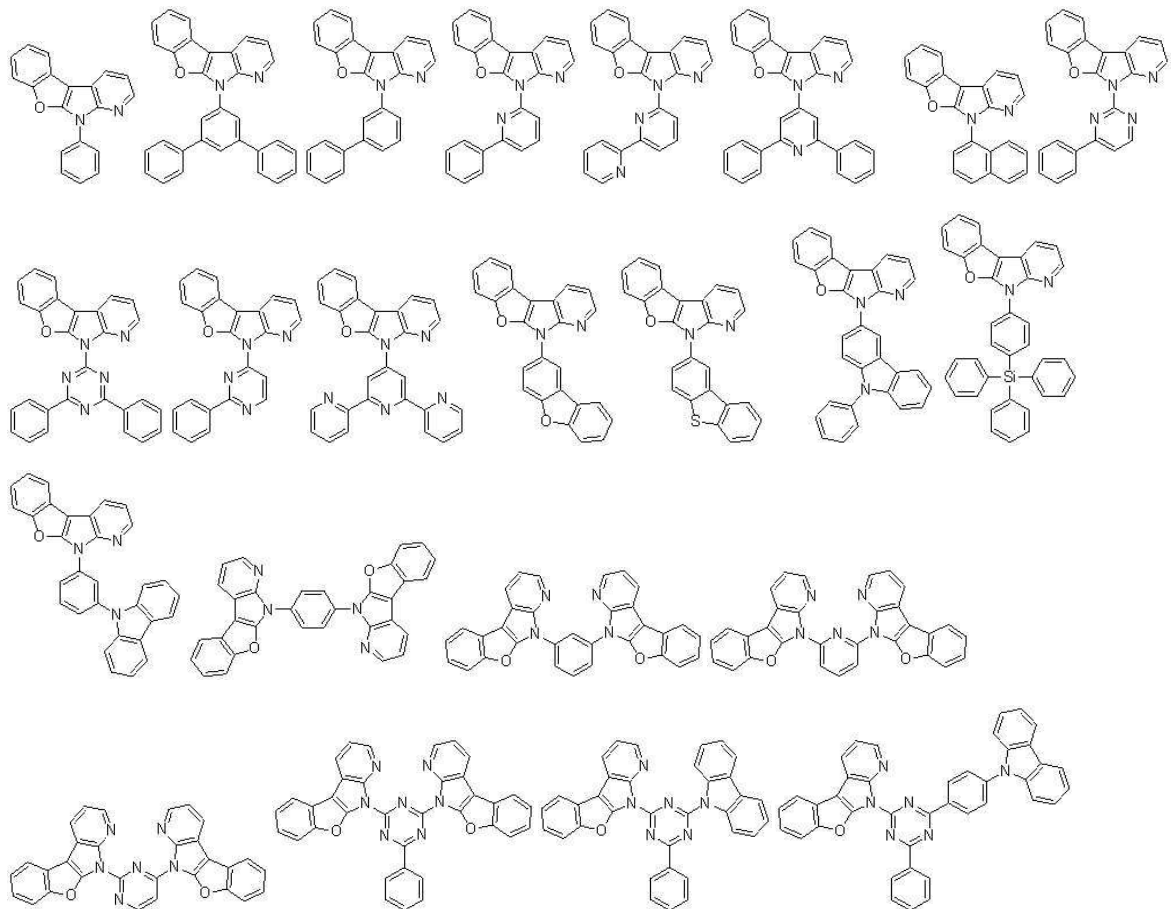
[0033]

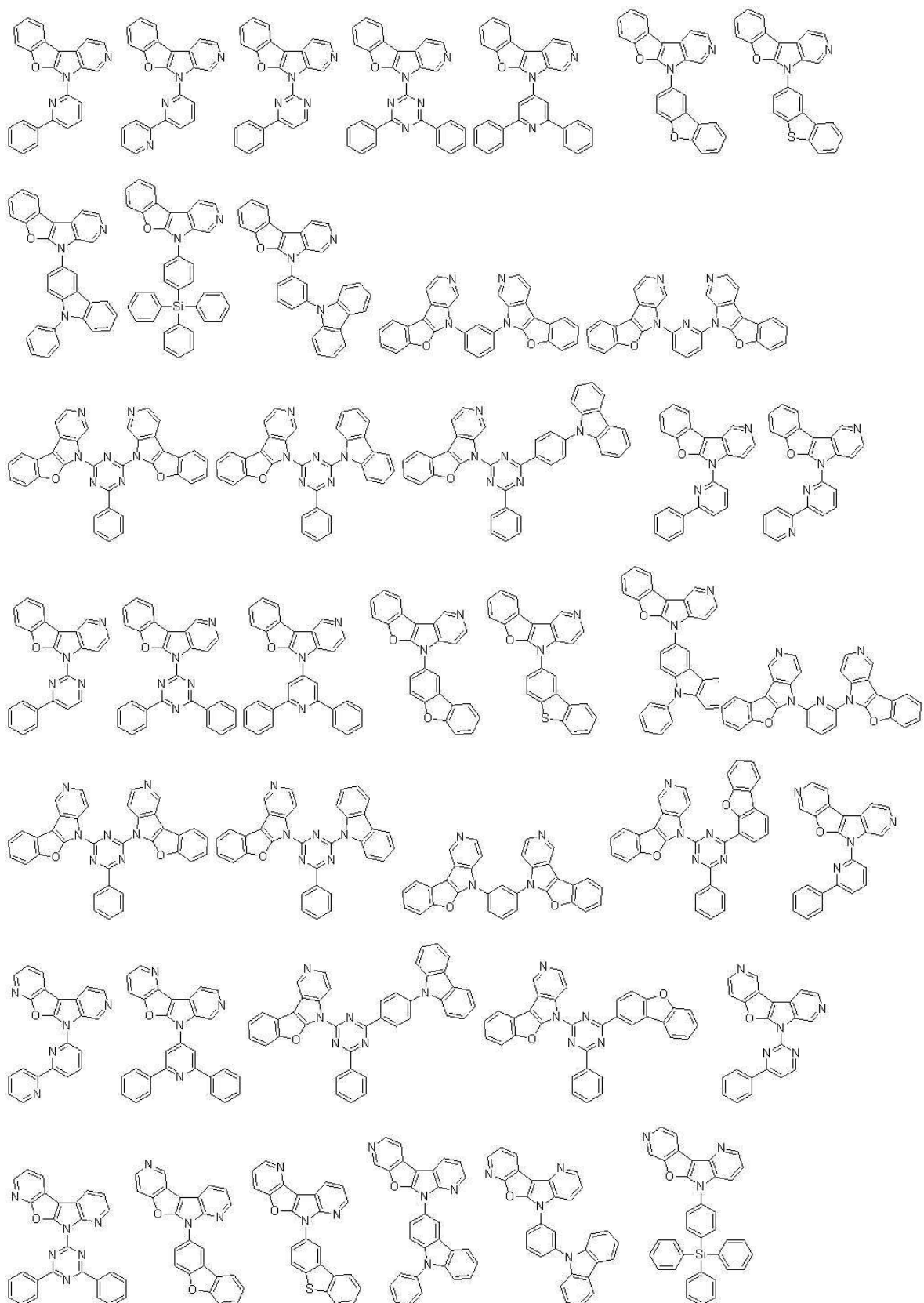
n은 1 내지 6의 정수이며, n이 1인 경우 X 중 적어도 하나는 N이다.

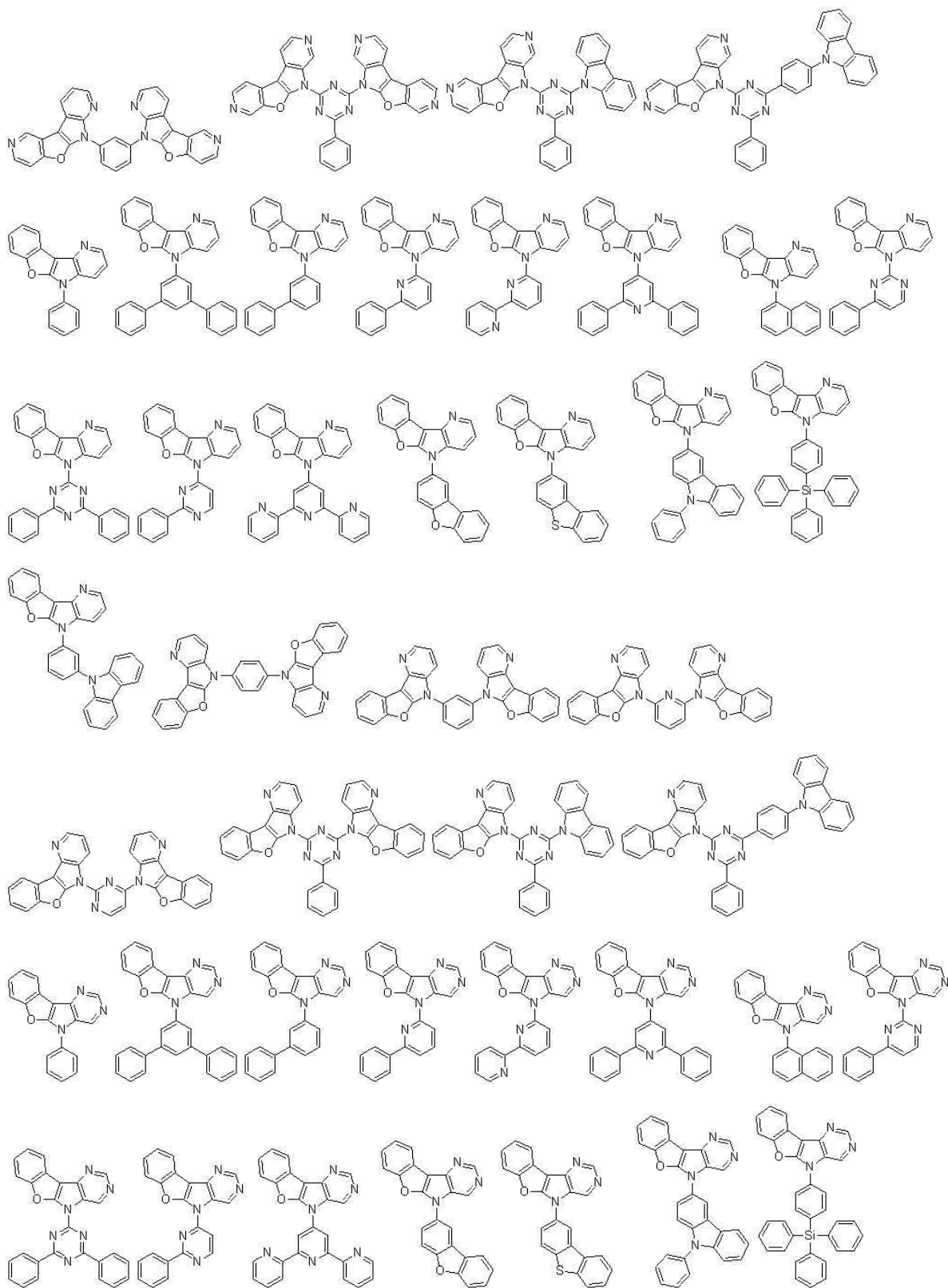
[0034]

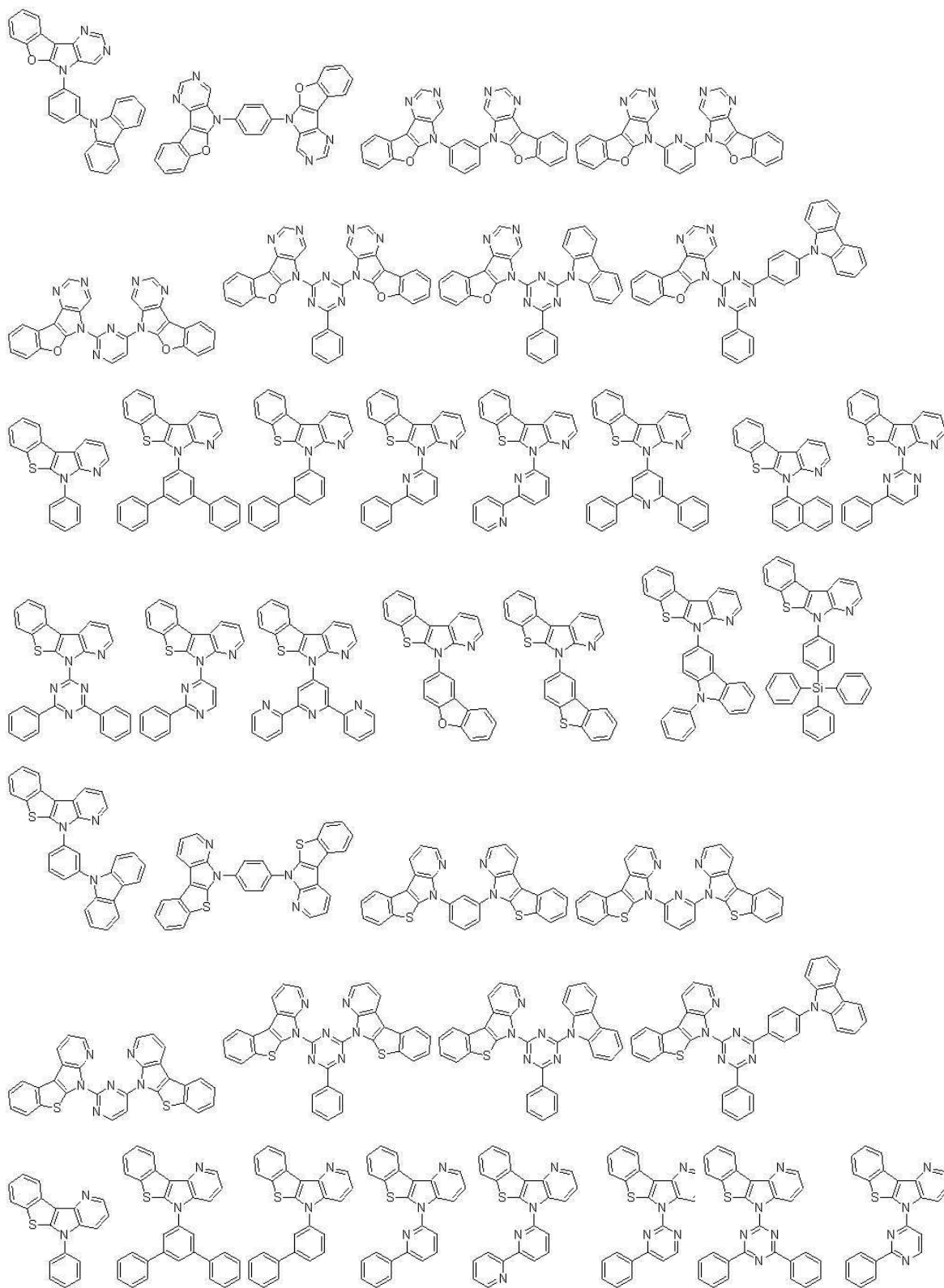
본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 바람직한 예는 다음과 같다:

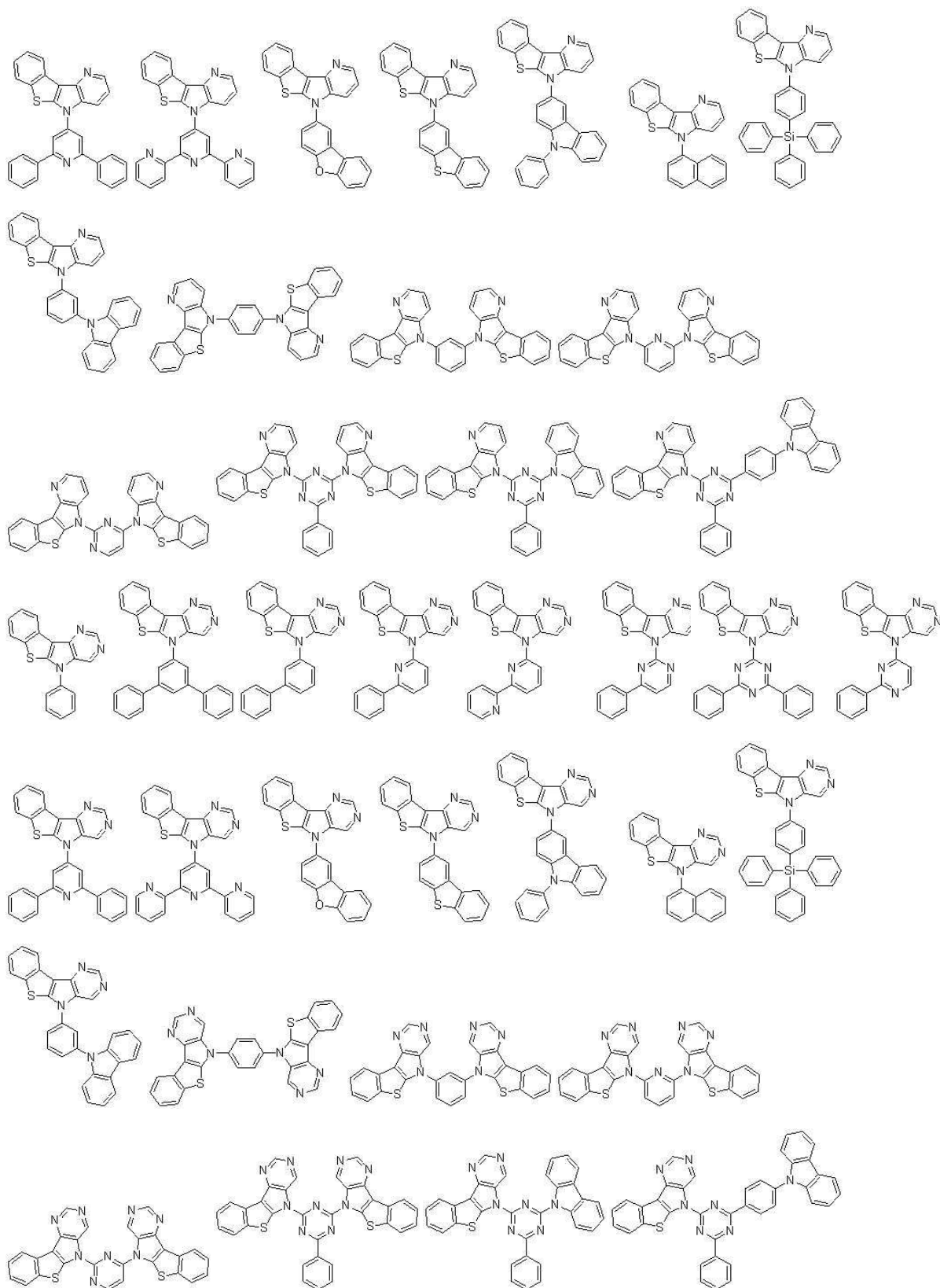
[0035]

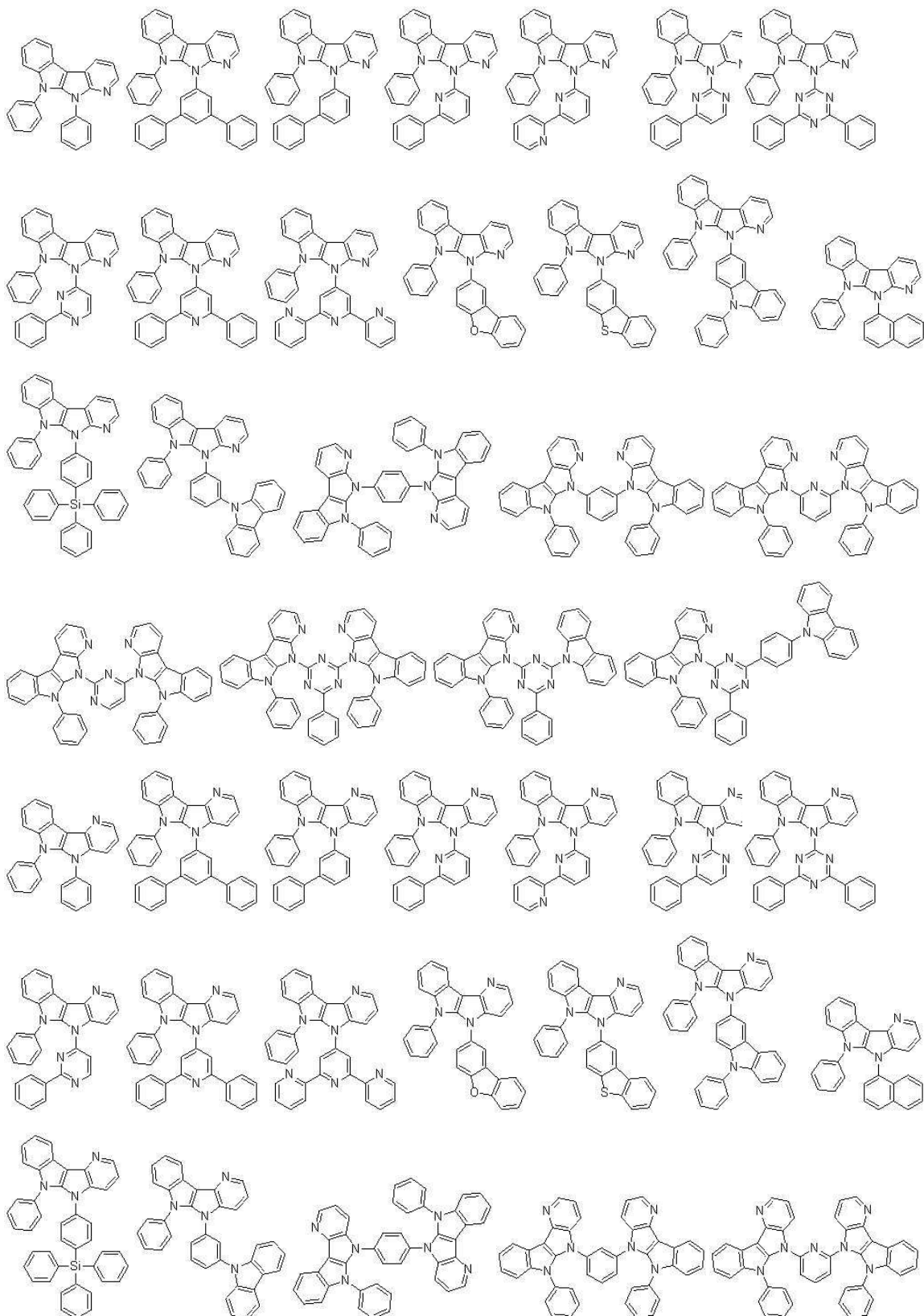


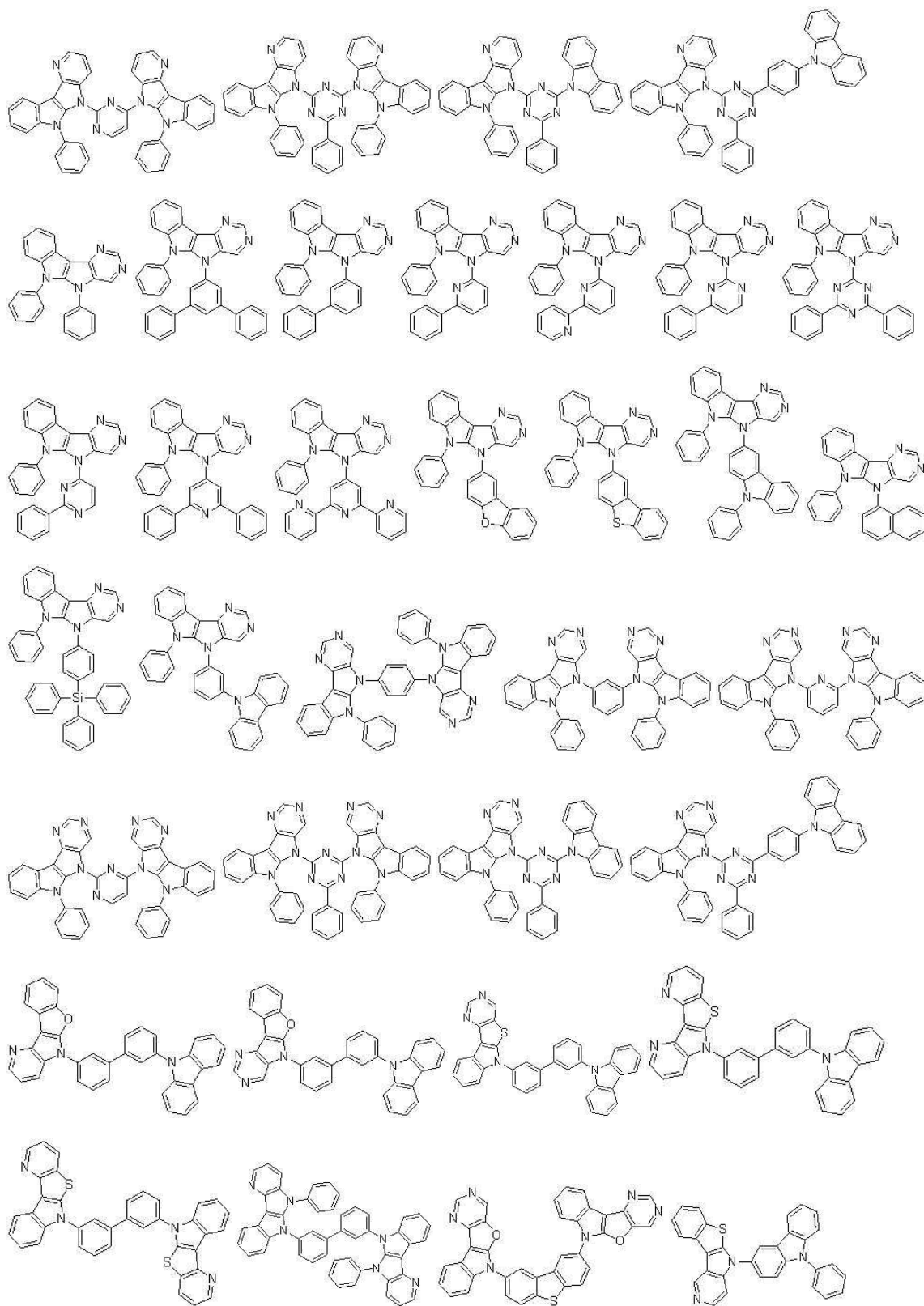


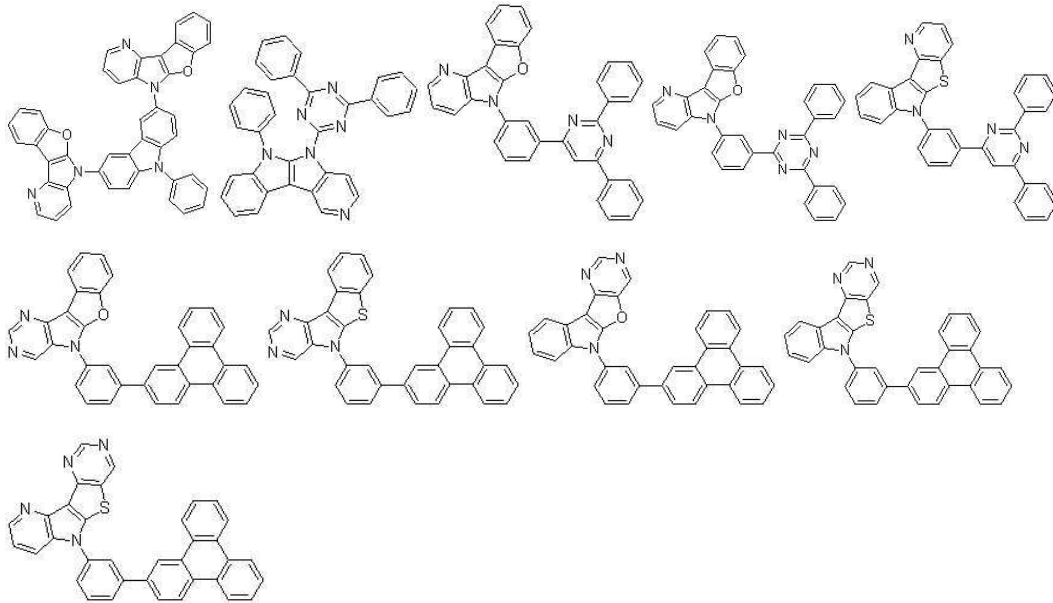








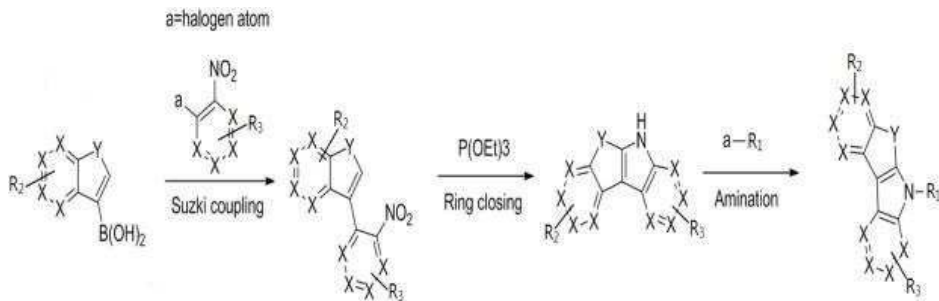




[0036] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 전하전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 가져, 유기발광소자에 적용시 낮은 구동전압, 고효율, 저소비전력, 장수명을 가지게 할 수 있다.

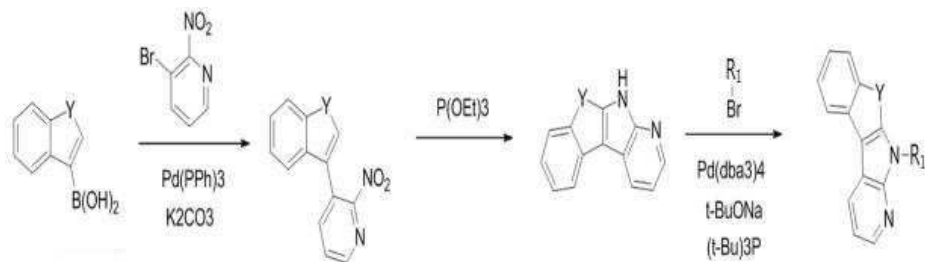
[0037] 또한 본 발명은 하기 반응식 1과 같은 단계를 포함하여 제조될 수 있다:

[0038] [반응식 1]



[0039] 상기 반응식 1은 구체적인 일례로 하기 반응식 1-1일 수 있다.

[0041] [반응식 1-1]



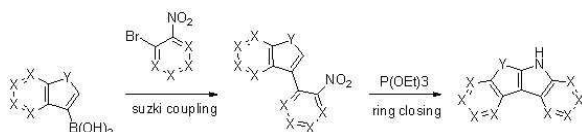
[0042]

[0043] 상기 반응식들에서 정의되지 않은 부분은 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

- [0044] 또한, 본 발명은 발광물질로서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기물층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다. 이때, 본 발명의 화합물은 단독으로 사용되거나 공지의 유기발광 화합물과 함께 사용될 수 있다.
- [0045] 또한 본 발명의 유기발광소자는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 바, 상기 유기발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0046] 상기 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등의 유기물층을 1 개 이상 포함할 수 있다.
- [0047] 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성한다. 이때, 상기 기판은 통상의 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 특히 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면평활성, 취급용이성, 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용하는 것이 좋다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 상기 애노드 전극용 물질은 통상의 애노드 형성방법에 의해 증착할 수 있으며, 구체적으로 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 증착할 수 있다.
- [0048] 그 다음, 상기 애노드 전극 상부에 정공주입층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편광공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50-500 °C의 증착온도, 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10 Å 내지 5 μm의 층 두께 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA(4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민), m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민), m-MTDAPB(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠), HI-406(N¹,N¹-(비페닐-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민) 등을 정공주입층 물질로 사용할 수 있다.
- [0050] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편광공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [0051] 또한, 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 통상의 공지 물질 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 정공수송층 물질은 N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [0052] 그 후, 상기 정공수송층 상부에 발광층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편광공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 발광층 재료는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 호스트 또는 도펀트로 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 호스트로 사용하는 경우, 인광 또는 형광 도펀트를 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이때, 형광 도펀트로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, 또는 BD142(N⁶,N¹²-비스(3,4-디메틸페닐)-N⁶,N¹²-디메틸크리센-6,12-디아민)를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로는 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic(이리듐(III) 비스[4,6-다이플루오로페닐]-피리디나토-N,C2') 피콜린산염), UDC사의 적색 인광 도펀트 RD61 등이 공동 진공증착(도핑)될 수 있다. 도펀트의 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 100 중량부 대비 도펀트가 0.01 내지 15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 도펀트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않는다는 문제점이 있으며, 15 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소된다는 문제점이 있다.

- [0054] 또한, 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공억제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공억제물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공억제재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공억제재료 등을 들 수 있으며, 대표적으로 BaIq(비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄 비페녹사이드), 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP(바쑤쿠프로인)) 등을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기와 같이 형성된 발광층 상부에는 전자수송층이 형성되는데, 이때 상기 전자수송층은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0056] 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq_3), 또는 ET4(6,6'-(3,4-디메틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비피리딘)을 사용할 수 있다. 또한, 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며, 전자주입층 물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 전자수송층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [0058] 그 뒤, 상기 전자수송층 상부에 전자주입층 물질을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자수송층은 통상의 전자주입층 물질을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [0059] 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 있다. 또한, 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.
- [0060] 본 발명의 유기발광소자는 애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 구조의 유기발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.
- [0061] 상기와 같이 본 발명에 따라 형성되는 각 유기물층의 두께는 요구되는 정도에 따라 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 1,000 nm이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 150 nm인 것이 좋다.
- [0062] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 유기물층의 두께를 분자 단위로 조절할 수 있기 때문에 표면이 균일하며, 형태안정성이 뛰어난 장점이 있다.
- [0063] 본 발명의 유기발광소자는 전하전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 T_g 를 가지는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하여 낮은 구동전압, 고효율, 저소비전력, 장수명을 구현할 수 있다.
- [0064] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] **중간체 합성**

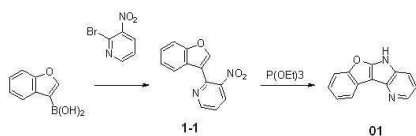
[0066] 하기 합성법에 따라 스즈키 반응 후 고리화하여 중간체를 합성한다.



[0067]

[0068]

[0069] [중간체 01의 합성]



[0070]

[0071] [중간체 1-1의 합성]

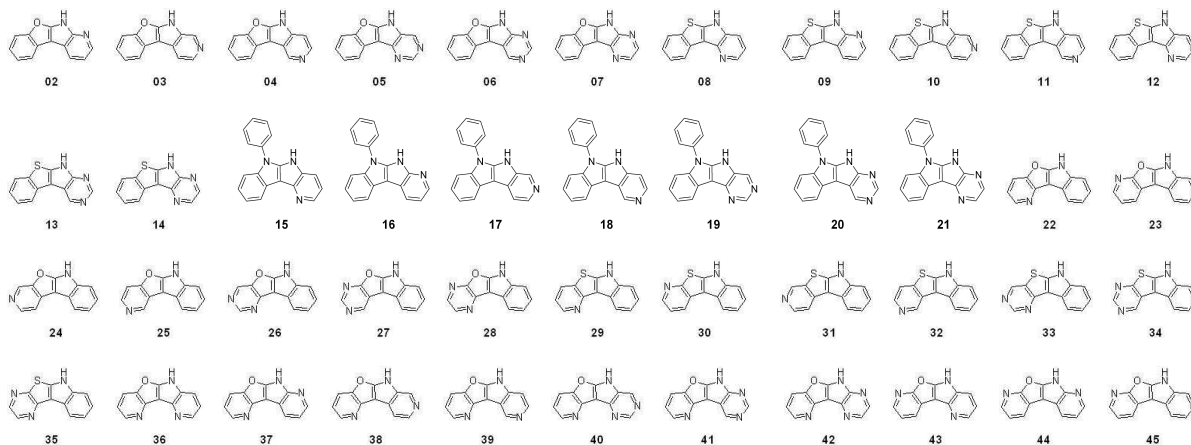
[0072] 둥근바닥플라스크에 benzofuran-3-ylboronic acid 95.7 g, 2-bromo-3-nitropyridine 100 g을 톨루엔 1000 ml에 녹이고 K_2CO_3 (2M) 730 ml와 $Pd(PPh_3)_4$ 17.1 g을 넣은 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결시켰다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 1-1 93.4 g (수율 79%)를 얻었다.

[0073] [중간체 01의 합성]

[0074] 상기 중간체 1-1 93 g을 1,2-dichlorobenzene 460 ml에 녹인 후 $P(OEt)_3$ 380 ml를 첨가하여 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 01 28.2 g (수율 35%)를 얻었다.

[0075] [기타 중간체의 합성]

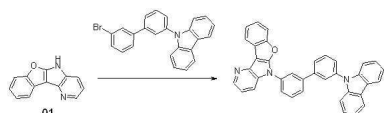
[0076] 중간체 01의 합성과 같은 방법으로 benzofuran-3-ylboronic acid 대신 benzo[b]thiophen-3-ylboronic acid, (1-phenyl-1H-indol-3-yl)boronic acid, 3-bromofuro[3,2-b]pyridine, 3-bromofuro[2,3-b]pyridine, 3-bromofuro[2,3-c]pyridine, 3-bromofuro[3,2-c]pyridine, 7-bromofuro[3,2-d]pyrimidine, 5-bromofuro[2,3-d]pyrimidine, 7-bromofuro[2,3-b]pyrazine, 3-bromothieno[3,2-b]pyridine, 3-bromothieno[2,3-b]pyridine, 3-bromothieno[2,3-c]pyridine, 3-bromothieno[3,2-c]pyridine, 7-bromothieno[3,2-d]pyrimidine, 5-bromothieno[2,3-d]pyrimidine, 7-bromothieno[2,3-b]pyrazine을 사용하고, 2-bromo-3-nitropyridine 대신 3-bromo-2-nitropyridine, 4-bromo-3-nitropyridine, 3-bromo-4-nitropyridine, 4-bromo-5-nitropyrimidine, 5-bromo-4-nitropyrimidine, 2-bromo-3-nitropyrizine을 사용하여 하기 중간체 02 내지 135를 합성하였다.



[0077]



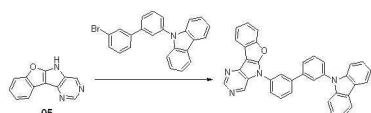
실시예 1: 화합물 1의 합성



상기 중간체 01 2.0 g, 9-(3'-bromo-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-9H-carbazole 4.6 g, t-BuONa 1.4 g, Pd₂(dba)₃ 0.35 g, (t-Bu)₃P 0.5 ml를 톨루엔 30 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물 1 1.77 g (수율 35%)를 얻었다.

m/z: 525.18 (100.0%), 526.19 (40.3%), 527.19 (8.1%), 528.19 (1.2%), 526.18 (1.1%)

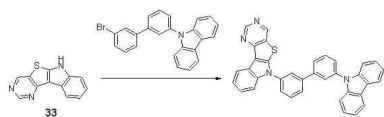
실시예 2: 화합물 2의 합성



상기 중간체 05를 사용한 것을 제외하고는 화합물 1과 같은 방법으로 화합물 2를 합성하였다.

m/z: 526.18 (100.0%), 527.18 (40.5%), 528.19 (7.5%), 529.19 (1.0%)

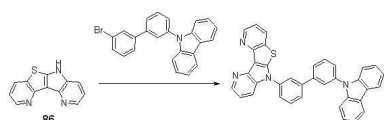
실시예 3: 화합물 3의 합성



상기 중간체 33을 사용한 것을 제외하고는 화합물 1과 같은 방법으로 화합물 3을 합성하였다.

m/z: 542.16 (100.0%), 543.16 (40.0%), 544.16 (8.3%), 544.15 (4.5%), 545.16 (1.9%), 543.15 (1.5%)

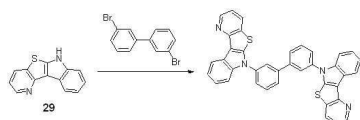
실시예 4: 화합물 4의 합성



상기 중간체 86을 사용한 것을 제외하고는 화합물 1과 같은 방법으로 화합물 4를 합성하였다.

m/z: 542.16 (100.0%), 543.16 (40.0%), 544.16 (8.3%), 544.15 (4.5%), 545.16 (1.9%), 543.15 (1.5%)

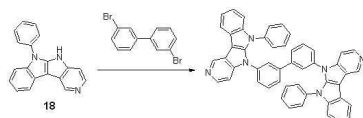
실시예 5: 화합물 5의 합성



상기 중간체 29 3.0 g, 3,3'-dibromo-1,1'-biphenyl 4.3 g, t-BuONa 2.1 g, Pd₂(dba)₃ 0.53 g, (t-Bu)₃P 0.3 ml를 톨루엔 45 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물 5 2.69 g (수율 33%)를 얻었다.

m/z: 598.13 (100.0%), 599.13 (44.4%), 600.12 (9.0%), 600.14 (8.3%), 601.13 (4.0%), 600.13 (1.3%), 601.14 (1.1%)

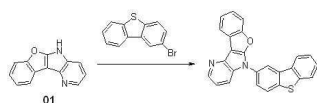
실시예 6: 화합물 6의 합성



상기 중간체 18을 사용한 것을 제외하고는 화합물 5와 같은 방법으로 화합물 6을 합성하였다.

m/z: 716.27 (100.0%), 717.27 (56.3%), 718.28 (14.5%), 719.28 (2.5%), 718.27 (1.2%)

실시예 7: 화합물 7의 합성

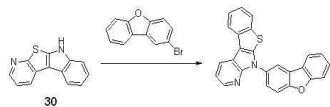


상기 중간체 01 3.0 g, 2-bromodibenzo[b,d]thiophene 3.8 g, t-BuONa 1.7 g, Pd₂(dba)₃ 0.44 g, (t-Bu)₃P 0.6 ml를 톨루엔 40 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물 7 2.69 g (수율 33%)를 얻었다.

과한 후 컬럼정제하여 화합물 7 1.78g (수율 38%)를 얻었다.

m/z: 390.08 (100.0%), 391.09 (27.2%), 392.08 (4.7%), 392.09 (4.0%), 391.08 (1.5%), 393.08 (1.3%)

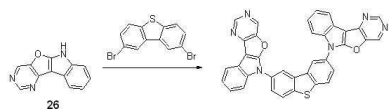
실시예 8: 화합물 8의 합성



상기 중간체 30과 2-bromodibenzo[b,d]furan을 이용하여 화합물 7과 같은 방법으로 화합물 8을 합성하였다.

m/z: 390.08 (100.0%), 391.09 (27.2%), 392.08 (4.7%), 392.09 (4.0%), 391.08 (1.5%), 393.08 (1.3%)

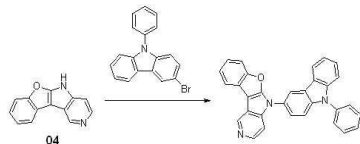
실시예 9: 화합물 9의 합성



상기 중간체 26과 2,8-dibromodibenzo[b,d]thiophene을 이용하여 화합물 7과 같은 방법으로 화합물 9를 합성하였다.

m/z: 598.12 (100.0%), 599.12 (42.0%), 600.13 (7.9%), 600.12 (5.7%), 601.12 (2.0%), 601.13 (1.1%)

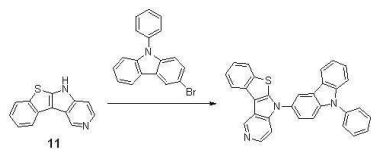
실시예 10: 화합물 10의 합성



상기 중간체 04와 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole을 이용하여 화합물 7과 같은 방법으로 화합물 10을 합성하였다.

m/z: 449.15 (100.0%), 450.16 (33.8%), 451.16 (5.7%), 450.15 (1.1%)

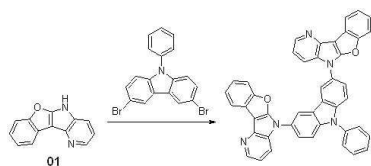
실시예 11: 화합물 11의 합성



상기 중간체 11과 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole을 이용하여 화합물 7과 같은 방법으로 화합물 11을 합성하였다.

m/z: 465.13 (100.0%), 466.13 (35.4%), 467.14 (5.5%), 467.13 (5.2%), 468.13 (1.6%)

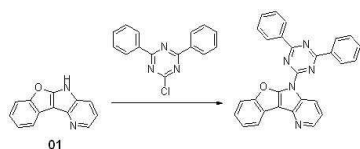
실시예 12: 화합물 12의 합성



상기 중간체 01와 3,6-dibromo-9-phenyl-9H-carbazole을 이용하여 화합물 7과 같은 방법으로 화합물 12를 합성하였다.

m/z: 655.20 (100.0%), 656.20 (49.4%), 657.21 (11.7%), 658.21 (1.9%)

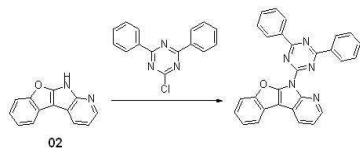
실시예 13: 화합물 13의 합성



상기 중간체 01 3.0 g, NaH 0.41 g을 DMF 30 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 4.7 g을 DMF 45 ml에 녹인 후 천천히 적가하였다. 상온에서 교반 후 TLC로 반응 종결을 확인하고 실리카 필터 후 재결정하여 화합물 13 3.36 g (수율 53%)를 얻었다.

m/z: 439.14 (100.0%), 440.15 (30.5%), 441.15 (4.7%), 440.14 (1.8%)

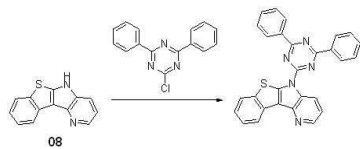
실시예 14: 화합물 14의 합성



상기 중간체 02를 사용한 것을 제외하고는 화합물 13과 같은 방법으로 화합물 14를 합성하였다.

m/z: 439.14 (100.0%), 440.15 (30.5%), 441.15 (4.7%), 440.14 (1.8%)

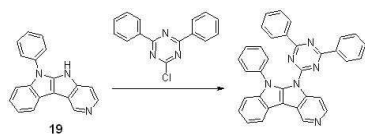
실시예 15: 화합물 15의 합성



상기 중간체 08을 사용한 것을 제외하고는 화합물 13과 같은 방법으로 화합물 15를 합성하였다.

m/z: 455.12 (100.0%), 456.12 (32.9%), 457.12 (5.3%), 457.13 (4.5%), 458.12 (1.5%)

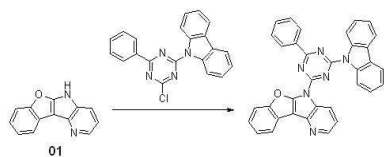
실시예 16: 화합물 16의 합성



상기 중간체 19를 사용한 것을 제외하고는 화합물 13과 같은 방법으로 화합물 16을 합성하였다.

m/z: 514.19 (100.0%), 515.19 (39.0%), 516.20 (6.7%)

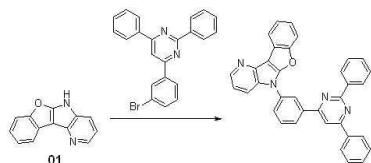
실시예 17: 화합물 17의 합성



상기 중간체 01과 9-(4-chloro-6-phenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9H-carbazole을 이용하여 화합물 13과 같은 방법으로 화합물 17을 합성하였다.

m/z: 528.17 (100.0%), 529.17 (39.0%), 530.18 (6.7%), 530.17 (1.0%)

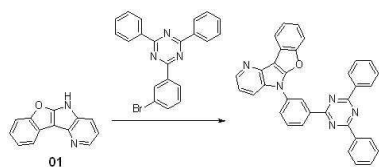
실시예 18: 화합물 18의 합성



상기 중간체 01 2.5 g, 4-(3-bromophenyl)-2,6-diphenylpyrimidine 5.6 g, t-BuONa 1.7 g, Pd₂(dba)₃ 0.45 g, (t-Bu)₃P 0.6 ml를 톨루엔 40 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물 18 2.47 g (수율 40%)를 얻었다.

m/z: 514.18 (100.0%), 515.18 (39.4%), 516.19 (7.1%)

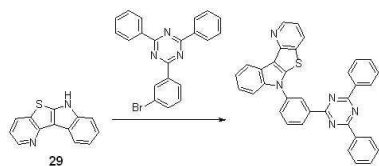
실시예 19: 화합물 19의 합성



상기 중간체 01과 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine을 이용하여 화합물 18과 같은 방법으로 화합물 19를 합성하였다.

m/z: 515.17 (100.0%), 516.18 (37.1%), 517.18 (7.6%), 516.17 (1.8%)

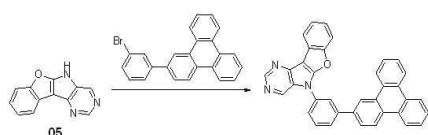
실시예 20: 화합물 20의 합성



상기 중간체 29와 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine을 이용하여 화합물 18과 같은 방법으로 화합물 20을 합성하였다.

m/z: 531.15 (100.0%), 532.16 (37.0%), 533.16 (6.7%), 533.15 (5.5%), 532.15 (2.6%), 534.15 (1.7%)

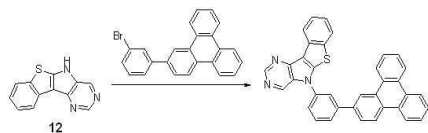
실시예 21: 화합물 21의 합성



상기 중간체 05 2.0 g, 2-(3-bromophenyl)triphenylene 4.4 g, t-BuONa 1.4 g, Pd₂(dba)₃ 0.35 g, (t-Bu)₃P 0.5 ml를 톨루엔 30 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 실리카 필터 후 재결정하여 화합물 21 2.1 g (수율 43%)를 얻었다.

m/z: 511.17 (100.0%), 512.17 (40.3%), 513.18 (7.5%), 514.18 (1.0%)

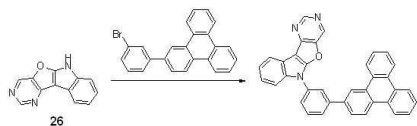
실시예 22: 화합물 22의 합성



상기 중간체 12를 사용한 것을 제외하고는 화합물 21과 같은 방법으로 화합물 22를 합성하였다.

m/z: 527.15 (100.0%), 528.15 (40.0%), 529.15 (8.1%), 529.14 (4.5%), 530.14 (1.8%), 528.14 (1.1%)

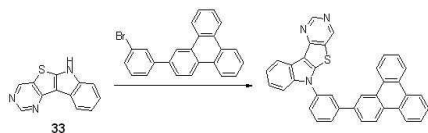
실시예 23: 화합물 23의 합성



상기 중간체 26을 사용한 것을 제외하고는 화합물 21과 같은 방법으로 화합물 23을 합성하였다.

m/z: 511.17 (100.0%), 512.17 (40.3%), 513.18 (7.5%), 514.18 (1.0%)

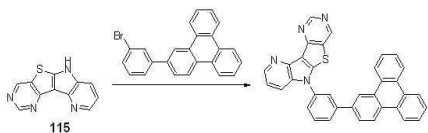
실시예 24: 화합물 24의 합성



상기 중간체 33을 사용한 것을 제외하고는 화합물 21과 같은 방법으로 화합물 24를 합성하였다.

m/z: 527.15 (100.0%), 528.15 (40.0%), 529.15 (8.1%), 529.14 (4.5%), 530.14 (1.8%), 528.14 (1.1%)

실시예 25: 화합물 25의 합성



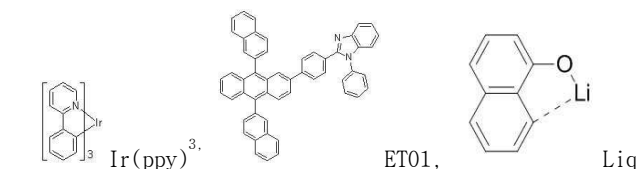
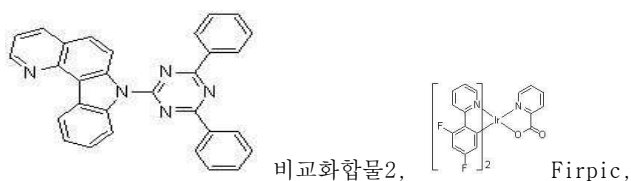
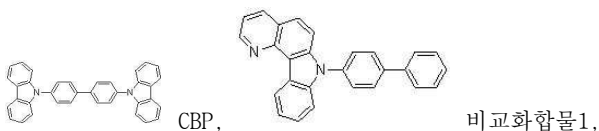
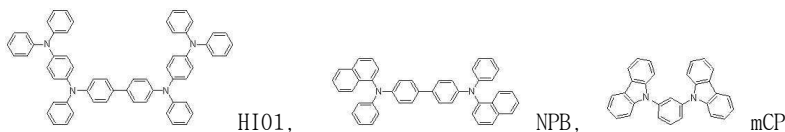
상기 중간체 115를 사용한 것을 제외하고는 화합물 21과 같은 방법으로 화합물 25를 합성하였다.

m/z: 528.14 (100.0%), 529.14 (40.1%), 530.15 (7.0%), 530.14 (5.4%), 531.14 (1.8%)

유기발광소자의 제조

도 1에 기재된 구조에 따라 유기발광소자를 제조하였다. 유기발광소자는 아래로부터 양극(정공주입전극(11))/정공주입층(12)/정공수송층(13)/발광층(14)/전자전달층(15)/음극(전자주입전극(16)) 순으로 적층시켰다.

실시예 및 비교예의 정공주입층(12), 정공전달층(13), 발광층(14), 전자전달층(15)는 아래와 같은 물질을 사용하였다.



실시예 26

인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 HT01 600 Å, 정공수송층으로 NPB 250 Å를 제막하였다. 다음으로 발광층

으로 상기 화합물 1:Firpic 10%로 도핑하여 250 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 ET01:Liq(1:1) 300 Å 제막한 후 LiF 10 Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 청색 유기발광소자를 제작하였다.

실시예 27 내지 실시예 37

상기 실시예 26과 같은 방법으로 발광층 호스트로 각각 화합물 2 내지 12를 사용하여 제막한 청색 유기발광소자를 제작하였다.

실시예 38

인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 HT01 600 Å, 정공수송층으로 NPB 250 Å를 제막하였다. 다음으로 발광층으로 상기 화합물 13:Ir(ppy)₃ 10%로 도핑하여 250 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 ET01:Liq(1:1) 300 Å 제막한 후 LiF 10 Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

실시예 39 내지 실시예 50

실시예 38과 같은 방법으로 발광층 호스트로 각각 화합물 14 내지 25를 사용하여 제막한 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

비교예 1

상기 실시예 1의 발광층 호스트로 화합물 1을 대신하여 mCP로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 청색 유기발광소자를 제작하였다.

비교예 2

상기 실시예 1의 발광층 호스트로 화합물 1을 대신하여 비교화합물 1로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 청색 유기발광소자를 제작하였다.

비교예 3

상기 실시예 13의 발광층 호스트로 화합물 13을 대신하여 CBP로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

비교예 4

상기 실시예 13의 발광층 호스트로 화합물 13을 대신하여 비교화합물 1로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

유기발광소자의 성능평가

키슬리 2400 소스 메저먼트 유닛(Kiethley 2400 source measurement unit)으로 전압을 인가하여 전자 및 정공을 주입하고 코니카 미놀타(Konica Minolta) 분광복사계(CS-2000)를 이용하여 빛이 방출될 때의 휘도를 측정함

으로써, 실시예 및 비교예의 유기발광소자의 성능을 인가전압에 대한 전류 밀도 및 휘도를 대기압 조건하에 측정하여 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0238]

표 1

[0239]

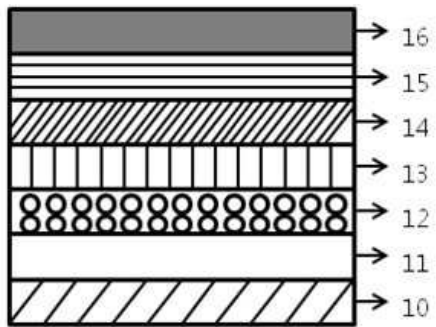
	Op. V	QE(%)	Cd/A	lm/w	CIE _x	CIE _y	수명@ 1000nit
실시예 26	7.241	12.92	20.09	8.89	0.173	0.293	21
실시예 27	7.052	13.10	21.25	8.81	0.171	0.297	20
실시예 28	7.003	12.80	22.98	8.96	0.172	0.292	23
실시예 29	7.021	13.19	20.95	8.94	0.173	0.291	30
실시예 30	7.112	12.79	21.10	8.92	0.175	0.296	29
실시예 31	7.103	13.21	20.94	8.94	0.170	0.293	27
실시예 32	7.195	13.13	20.17	8.99	0.170	0.297	28
실시예 33	7.317	12.88	20.10	8.69	0.170	0.296	29
실시예 34	7.018	13.10	21.13	8.64	0.172	0.290	26
실시예 35	7.159	12.98	22.89	8.84	0.171	0.295	31
실시예 36	7.303	13.10	21.99	8.77	0.175	0.296	30
실시예 37	7.207	13.13	23.10	8.79	0.171	0.298	31
실시예 38	7.142	13.76	20.23	8.85	0.172	0.292	28
비교예 1	8.032	10.12	13.97	7.26	0.179	0.134	12
비교예 2	7.596	3.32	3.98	2.71	0.179	0.234	-
실시예 39	6.931	17.33	45.98	19.81	0.301	0.621	42
실시예 40	6.987	17.10	47.13	21.03	0.299	0.619	38
실시예 41	7.023	16.98	50.20	20.04	0.298	0.620	39
실시예 42	6.940	17.54	47.22	19.98	0.300	0.623	37
실시예 43	7.085	16.85	48.39	21.23	0.298	0.614	42
실시예 44	7.121	17.26	46.83	18.72	0.298	0.609	51
실시예 45	7.343	17.01	49.17	22.46	0.297	0.618	49
실시예 46	6.920	17.07	45.55	21.98	0.302	0.609	53
실시예 47	7.010	16.93	43.62	20.76	0.300	0.620	48
실시예 48	7.193	17.36	47.45	18.99	0.299	0.622	40
실시예 49	7.110	17.28	51.11	19.54	0.299	0.619	52
실시예 50	6.998	17.49	50.29	20.67	0.297	0.620	49
비교예 3	7.824	12.43	38.12	15.74	0.301	0.623	25
비교예 4	7.328	14.56	39.98	17.60	0.300	0.613	36

[0240]

상기 표 1에 나타나는 바와 같이 본 발명의 실시예들은 비교예 1 내지 4에 비하여 유기발광소자의 모든 면에서 물성이 우수함을 확인할 수 있다. 특히 비교화합물 2 및 4의 경우 청색인광소자에 적용하였을 경우 청색 도판트보다 낮은 삼중항 에너지로 발광 효율이 낮음을 확인할 수 있었으며, 이는 본 발명의 화합물이 청색 및 녹색 인광소자 적용에 있어 높은 삼중항 에너지로 인한 발광효율이 개선됨을 알 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	发光化合物和含有它们的新型有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020150058082A	公开(公告)日	2015-05-28
申请号	KR1020140162267	申请日	2014-11-20
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 东进Semichem		
申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
当前申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
[标]发明人	HAM HO WAN 함호완 KIM BONG GI 김봉기 AN HYUN CHEOL 안현철 KIM DONG JUN 김동준 HAN JEONG WOO 한정우 GIM GEUN TAE 김근태 LEE HYUNG JIN 이형진 LIM DONG WHAN 임동환		
发明人	함호완 김봉기 안현철 김동준 한정우 김근태 이형진 임동환		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/12 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1055 C09K2211/1062 C09K2211/1066 H01L51/0071 H01L51/50 H05B33/14		
代理人(译)	WON YOUNG HO		
优先权	1020130141076 2013-11-20 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的有机电致发光化合物具有优异的电荷转移性能，并且具有高的三线态能量和T_g，从而当应用于有机电致发光器件时具有低驱动电压，高效率，低功耗和长寿命。

