



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0130591
(43) 공개일자 2013년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 513/04 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0062618
(22) 출원일자 2012년06월12일
심사청구일자 2012년06월12일
(30) 우선권주장
1020110060071 2011년06월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 알파켄
경기도 수원시 영통구 신원로 261 (매탄동)
(72) 발명자
남현국
경기도 수원시 영통구 매탄3동 495-14 603호
임대원
인천광역시 연수구 연수2동 솔밭마을아파트 108동 708호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

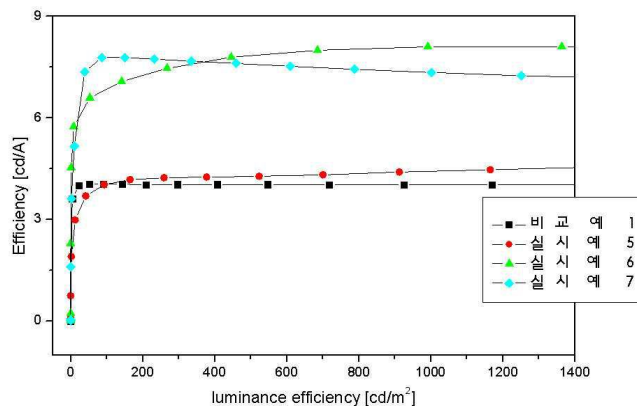
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 신규한 전자 수송 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 전자 수송 물질 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전자 수송 물질을 이용하여 발광특성이 뛰어난 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비 전력이 개선된 유기 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

신철민

경기도 수원시 팔달구 아주로27번길 20-2 (우만동)
102호

김제용

경기도 광명시 하안2동 하안주공2단지아파트 206동
1102호

박상미

경기도 시흥시 월곶중앙로14번길 9 월곶동풍림4차
아파트 406동 2101호

장승희

경기도 수원시 영통구 원천동 386-6번지 205호

이상연

경기도 화성시 송산동 168-19번지

함주석

서울특별시 구로구 개봉동 457번지

조규오

경기도 용인시 기흥구 보정동 1162 동아솔레시티아
파트 120-1101

김현돈

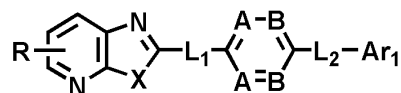
경기도 안양시 동안구 평촌동 932-6 꿈마을라이프
106-802

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전자 수송 물질.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

A 및 B는 각각 독립적으로 N 또는 CH이나, 2개의 A가 N인 경우 2개의 B는 CH이고, 2개의 A가 CH인 경우 2개의 B는 N이며;

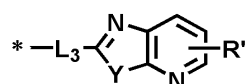
L₁은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

X는 O 또는 S이고;

R은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

L₂는 단일결합, (C1-C30)알킬렌, (C6-C30)아릴렌, (C3-C30)시클로알킬렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

Ar₁은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴 또는



이고, 단, L₂가 단일결합이면서 Ar₁이 수소인 경우는 제외되고;

L₃은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

Y는 O 또는 S이고;

R'은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

상기 L₁ 및 L₃의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, L₂의 알킬렌, 아릴렌, 시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌, Ar₁의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, 및 R 내지 R'의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

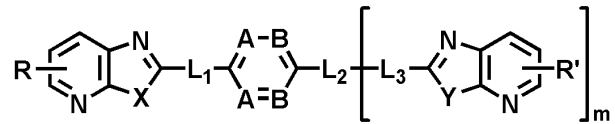
상기 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 전자 수송 물질.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서, m은 0 또는 1의 정수이며;

m이 0인 경우 L₂는 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

m이 1인 경우 L₂는 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

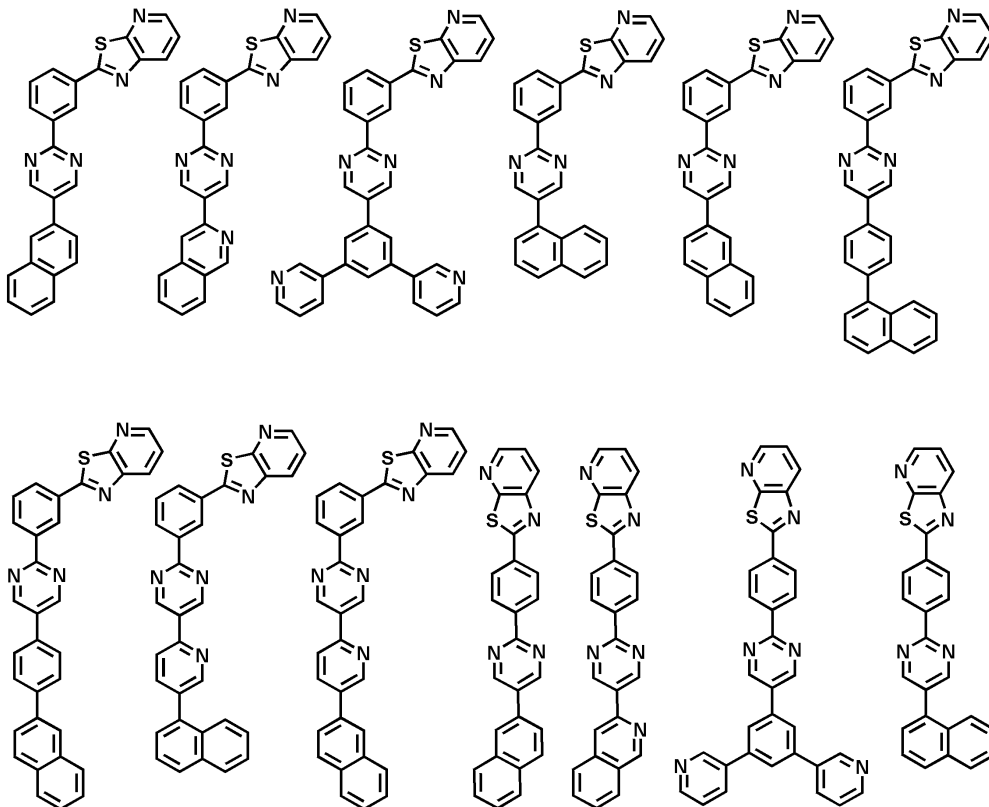
A, B, L₁, X, R, L₃, Y, R'은 청구항 제1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하며;

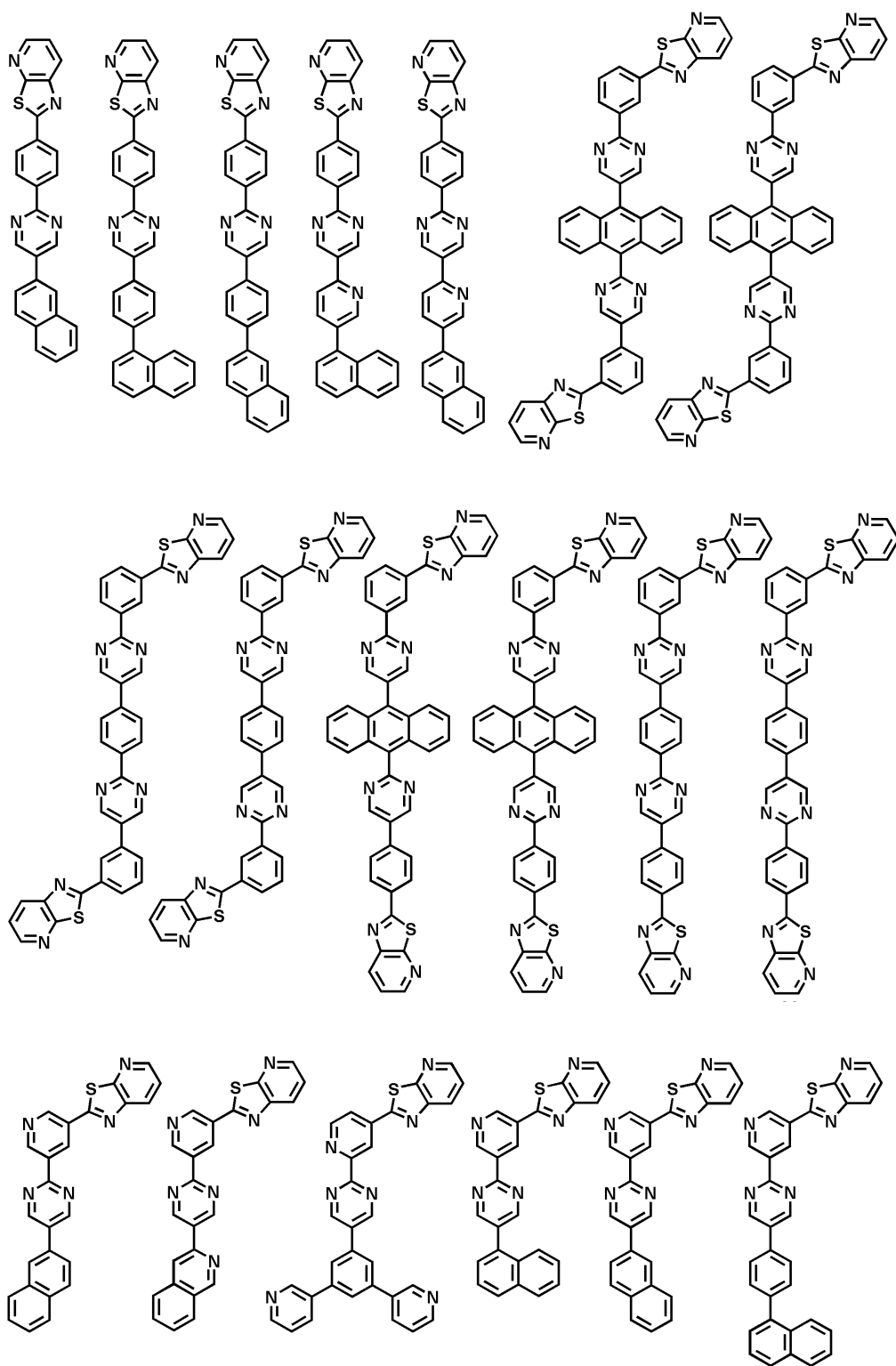
상기 L₂의 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴로 더 치환될 수 있다.]

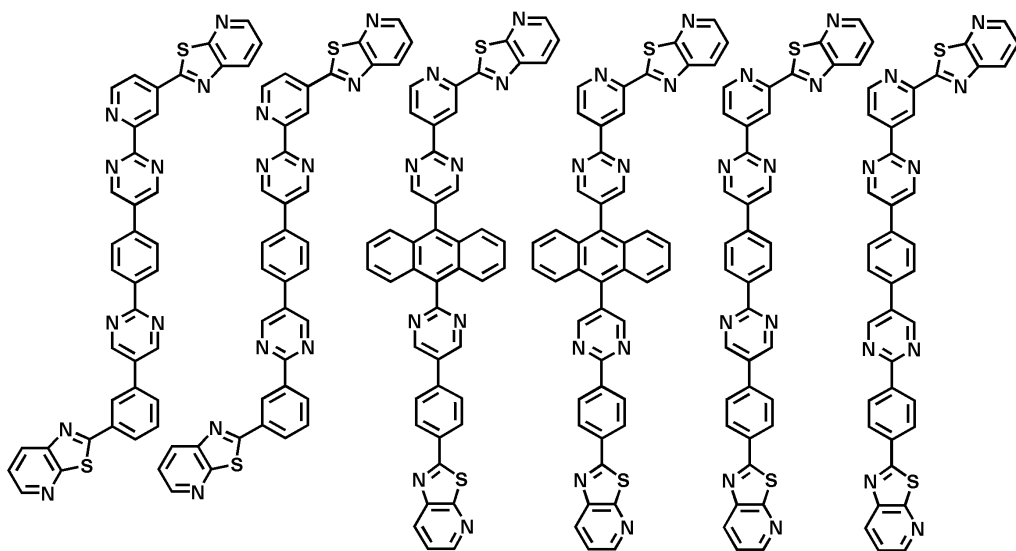
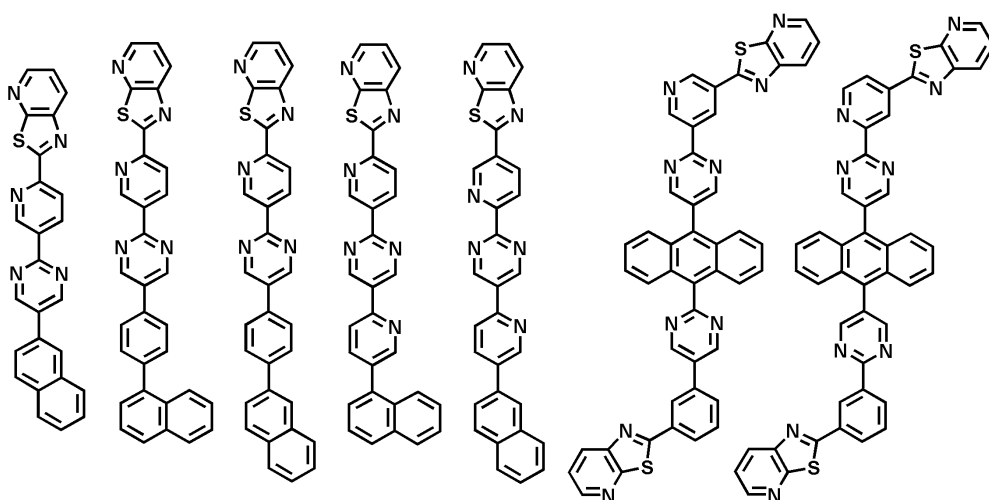
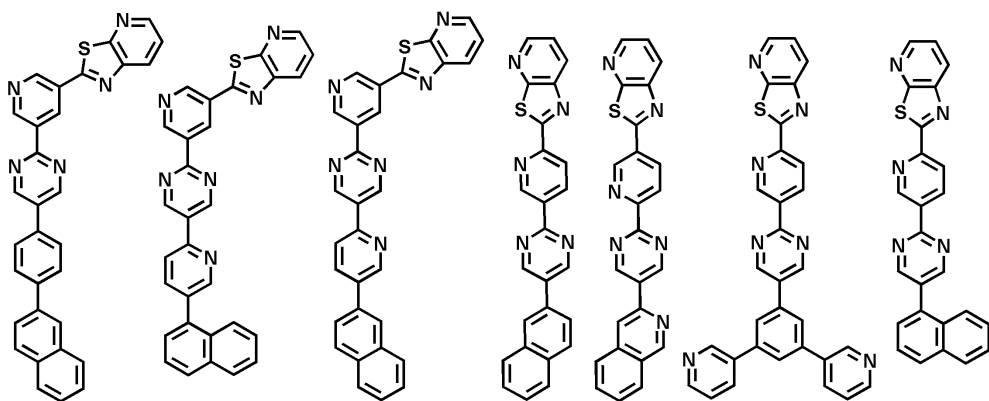
청구항 3

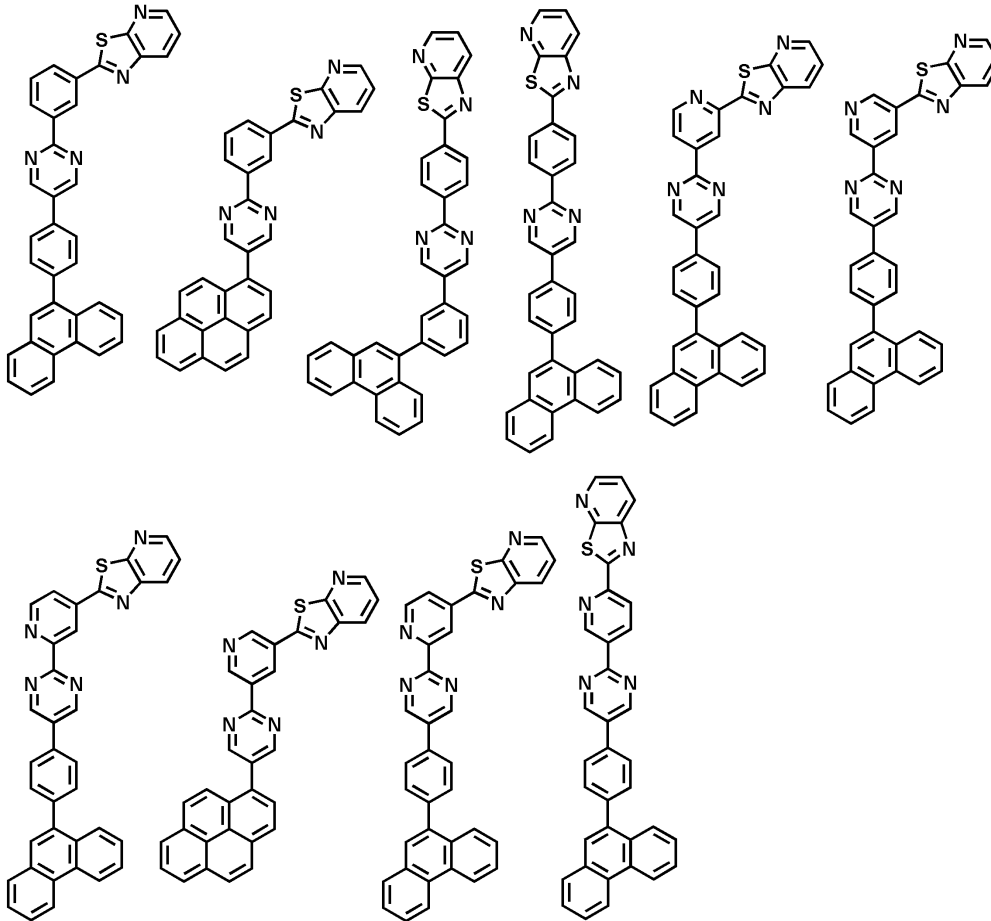
제 2항에 있어서,

하기 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전자 수송 물질.









청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 전자 수송 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 전자 수송 물질이 포함된 전자 수송층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 전자 수송 물질 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

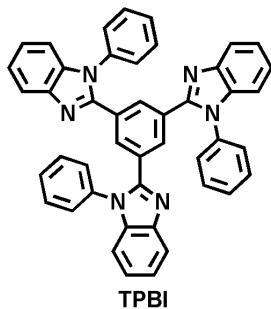
[0002] 유기 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0003] 일반적인 유기 전기발광 소자의 구조는 기판, 양극, 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공 주입층, 정공을 이송하는 정공 수송층, 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층, 전자를 음극으로부터 받아들여 발광층으로 전달하는 전자 수송층, 및 음극으로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 별도의 발광층 없이 전자 수송층이나 정공 수송층에 소량의 형광 또는 인광성 염료를 도핑하여 발광층을 구성할 수도 있으며, 고분자를 사용할 경우에는 일반적으로 정공 수송층과 발광층, 및 전자 수송층의 역할을 하나의 고분자가 동시에 수행할 수 있다. 두 전극 사이의 유기물 박막층들은 진공증착법 또는 스핀코팅, 잉크젯프린팅, 롤코팅 등의 방법으로 형성되며, 음극으로부터 전자의 효율적인 주입을 위해 별도의 전자 주입층을 삽입하는 경우도 있다.

[0004] 전극과 유기물사이의 계면을 안정화시키거나, 또는 유기 물질의 경우 정공과 전자의 이동속도가 크게 차이가 나므로 적절한 정공 수송층과 전자 수송층을 사용하면 정공과 전자가 발광층으로 효과적으로 전달될 수 있고 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 발광효율을 높이기 위하여 유기 발광 소자를 다층 박막 구조로 제작한다.

[0005] 한편, 기존 전자 수송 재료의 대표적인 예로는, Alq3 (tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)) 및 Bebq (bis(10-hydroxybenzo-[h]quinolinato)beryllium)과 같은 알루미늄 착체 및 베릴륨 착체가 있다. 그러나, 이들 재료의 경우, 청색 발광 소자에 사용할 경우 엑시톤 디퓨전(exciton diffusion)에 의한 발광 때문에 색순도가 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 1996년도에 코닥사에서 발표하고 미국특허 제5,645,948호에 개시된 TPBI (하기 구조 참고)는 이미다졸기를 가진 대표적인 전자 수송층용 물질로 알려져 있으며, 벤젠의 1,3,5-치환 위치에 세 개의 N-페닐 벤즈이미다졸기를 함유하고 기능적으로는 전자를 전달하는 능력뿐 아니라 발광층에서 넘어오는 정공을 차단하는 기능도 있으나 실제 소자에 적용하기에는 안정성이 낮은 문제점을 가지고 있다.



[0007]

[0008] 종래의 전자 수송 재료에 있어서, 특히 주목할 만한 것은 발표하는 내용 대비 실제로 단순히 구동 전압만을 약간 개선한다거나, 소자 구동 수명의 현저한 저하 등의 문제점들을 보이고 있고, 컬러별 소자 수명의 편차 및 열적 안정성 저하 등의 부작용적 특성을 나타낸다는 것이다.

[0009] 또한, 기존 유기 발광 소자는 형광 발광 재료를 사용하고 있었으나, 점차 인광 발광 재료를 채용하는 경향으로 변화하고 있다. 따라서, 공통 재료인 전자 수송층 재료 역시 인광 재료에 맞는 적절한 전자이동도, 낮은 구동전압 및 정공 저지 특성이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

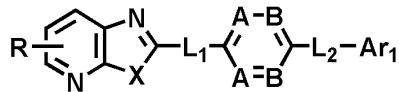
[0010] 따라서 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 발광효율, 안정성 및 소자 수명을 크게 향상시킬 수 있는 신규한 전자 수송 물질을 제공하는데 목적이 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 신규한 전자 수송 물질을 이용하여 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜 줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전자 수송 물질 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전자 수송 물질을 이용하여 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜 줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서,

[0016] A 및 B는 각각 독립적으로 N 또는 CH이나, 2개의 A가 N인 경우 2개의 B는 CH이고, 2개의 A가 CH인 경우 2개의 B는 N이며;

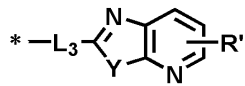
[0017] L₁은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0018] X는 O 또는 S이고;

[0019] R은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0020] L₂는 단일결합, (C1-C30)알킬렌, (C6-C30)아릴렌, (C3-C30)시클로알킬렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0021] Ar₁은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴 또는



이고, 단, L₂가 단일결합이면서 Ar₁이 수소인 경우는 제외되고;

[0022] L₃은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0023] Y는 O 또는 S이고;

[0024] R'은 수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0025] 상기 L₁ 및 L₃의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, L₂의 알킬렌, 아릴렌, 시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌, Ar₁의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, 및 R 내지 R'의 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0026] 상기 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

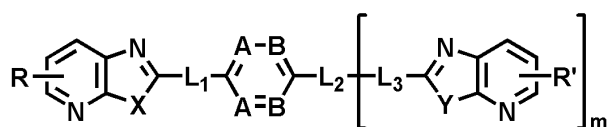
[0027] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로서 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등이 있다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로서 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딘일, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨

란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 다이벤조퓨란닐, 다이벤조싸이오페닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 들수 있다.

[0028] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 ‘(C1-C30)알킬’ 기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, ‘(C6-C30)아릴’ 기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이다. ‘(C3-C30)헤테로아릴’ 기는 바람직하게는 (C3-C20)헤테로아릴이다. ‘(C3-C30)시클로알킬’ 기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다.

[0029] 보다 구체적으로, 본 발명의 전자 수송 물질은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 상기 화학식 2에서, m은 0 또는 1의 정수이며;

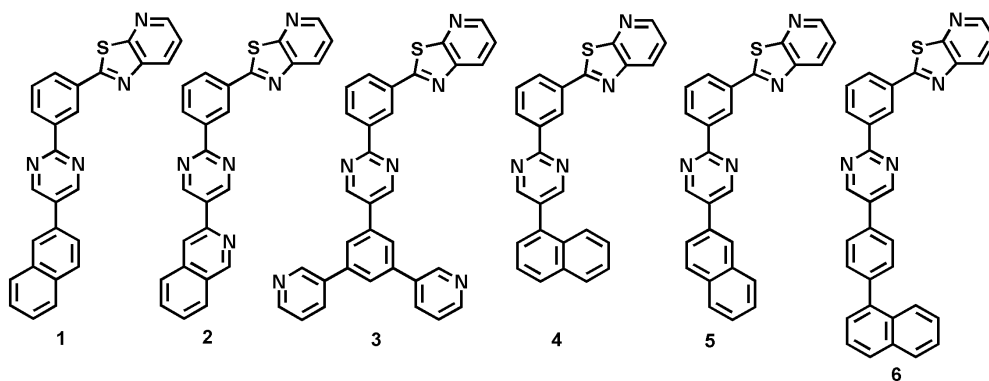
[0033] m이 0인 경우 L₂는 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0034] m이 1인 경우 L₂는 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

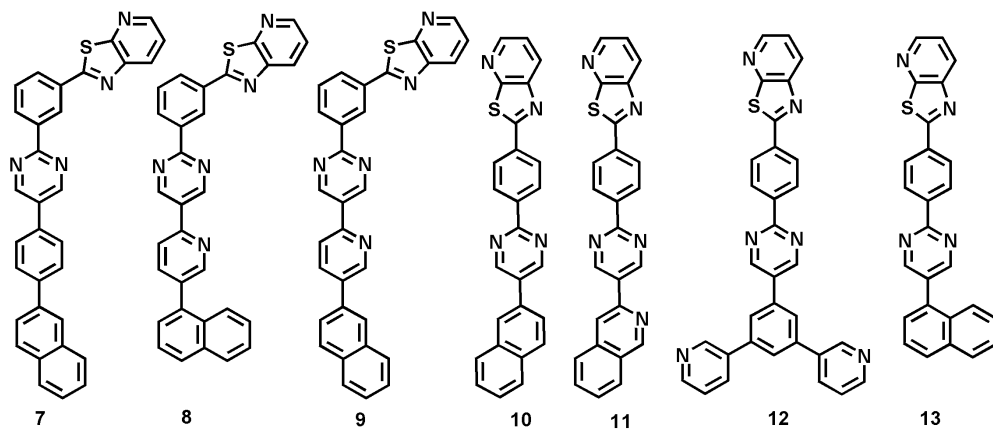
[0035] A, B, L₁, X, R, L₃, Y, R'은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하며;

[0036] 상기 L₂의 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌은 (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴로 더 치환될 수 있다.

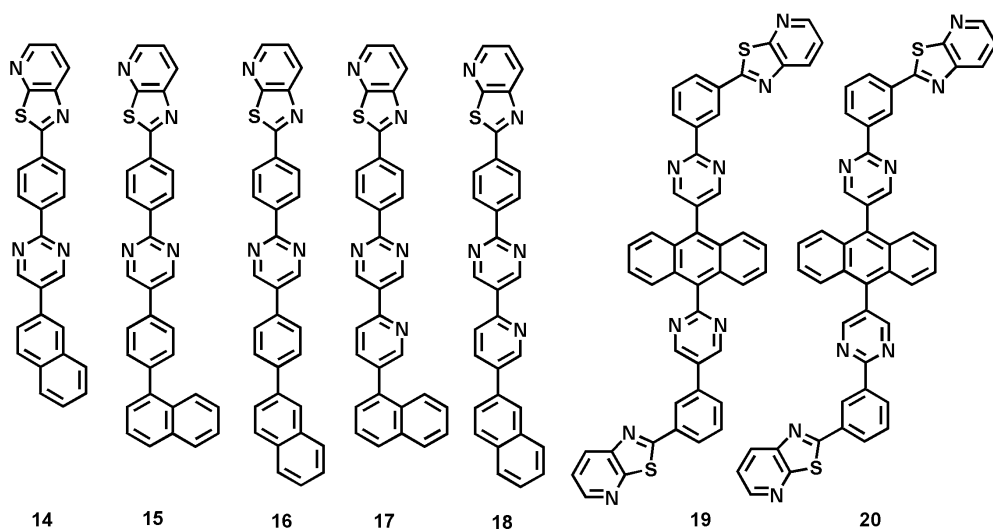
[0037] 본 발명에 따른 전자 수송 물질은 하기의 화합물들로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



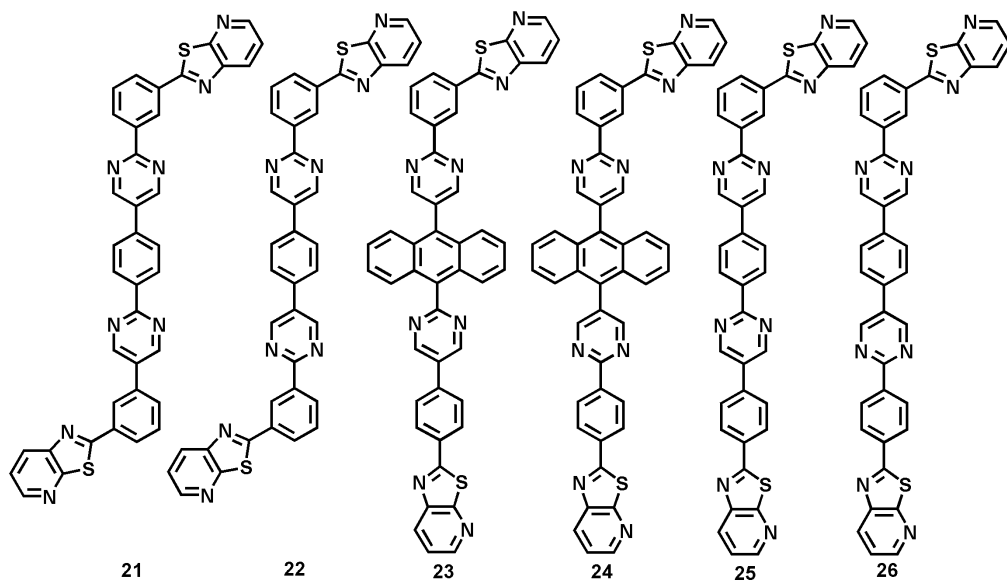
[0038]



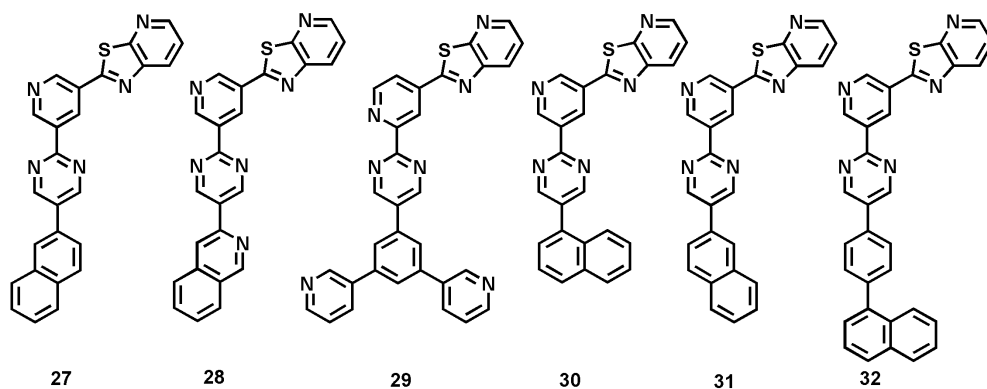
[0039]



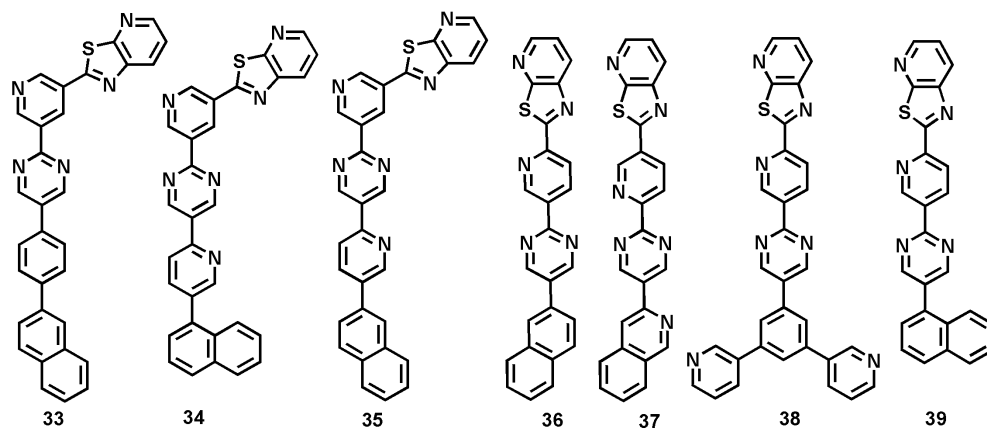
[0040]



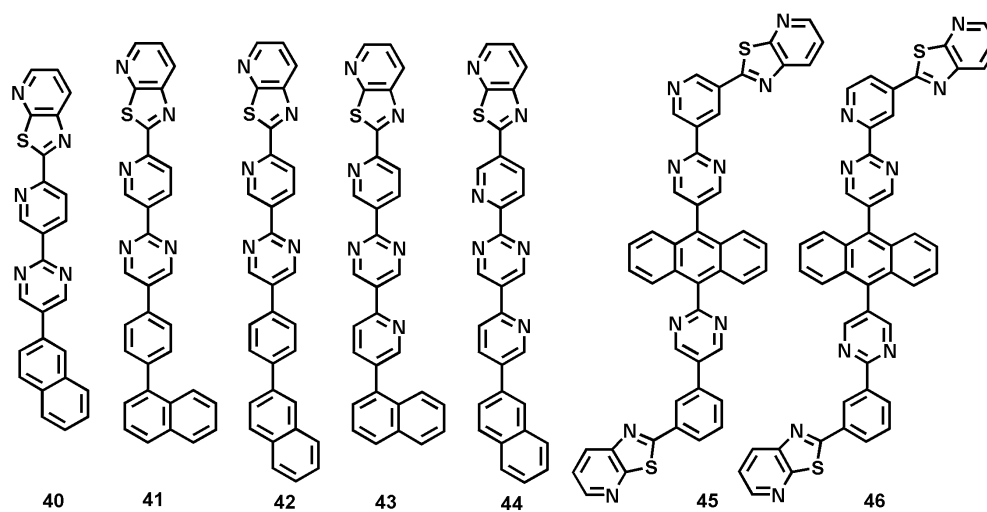
[0041]



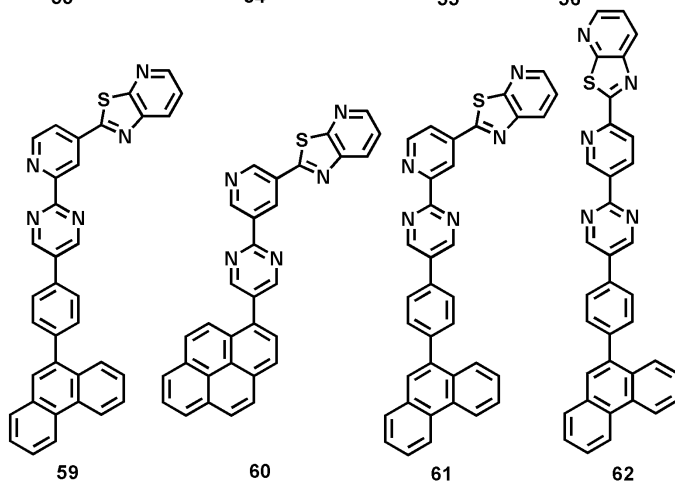
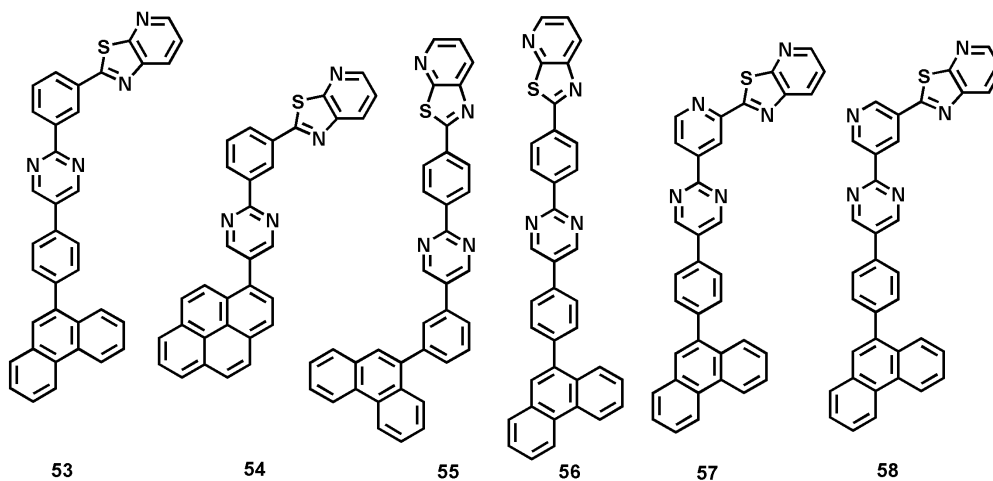
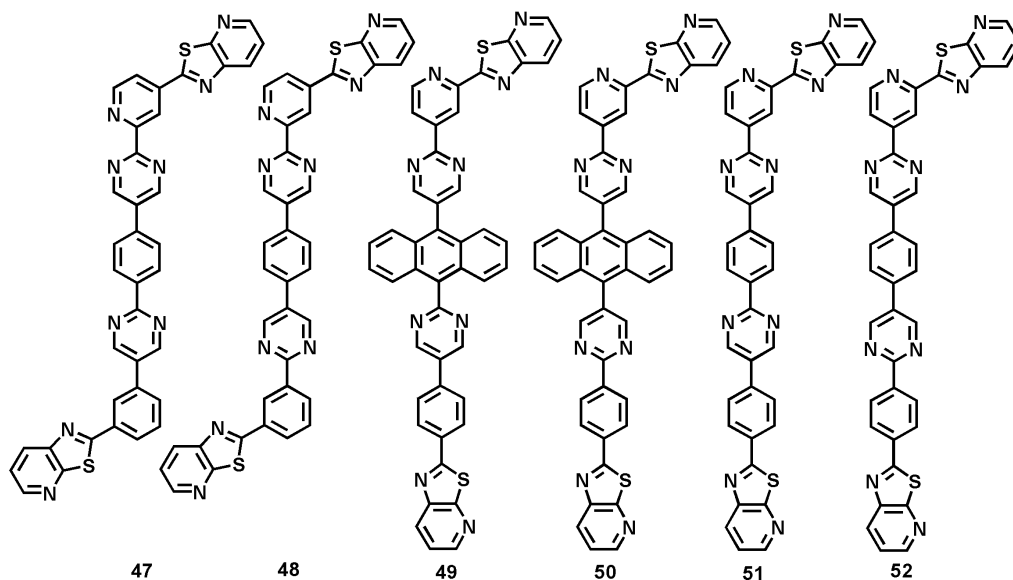
[0042]



[0043]

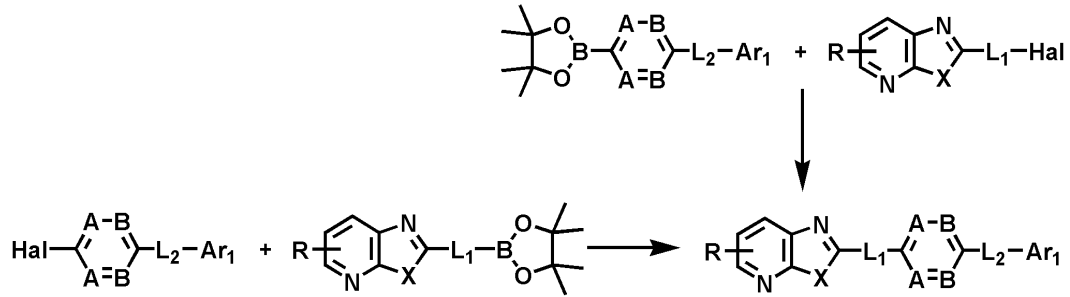


[0044]



본 발명에 따른 전자 수송 물질은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 공지의 유기반응을 통하여 제조될 수도 있다.

[0048] [반응식 1]



[0049]

[0050] [상기 반응식 1에서, A, B, Ar₁, L₁, L₂, X 및 R은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal는 할로겐이다.]

[0051] 또한, 본 발명은 유기 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1 전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 전자 수송 물질이 포함된 전자 수송층을 포함한다. 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 전자 수송 물질을 전자 수송층에 사용하는 경우 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킨다.

[0052] 또한, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 전자 수송 물질이 포함된 전자 수송층 하나 이상과 형광호스트-형광도판트 또는 인광호스트-인광도판트로 이루어진 발광층 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 유기 발광 소자에 적용되는 형광호스트, 형광도판트, 인광호스트 또는 인광도판트는 특별히 제한되지는 않는다.

발명의 효과

[0053] 본 발명에 따른 전자 수송 물질은 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다.

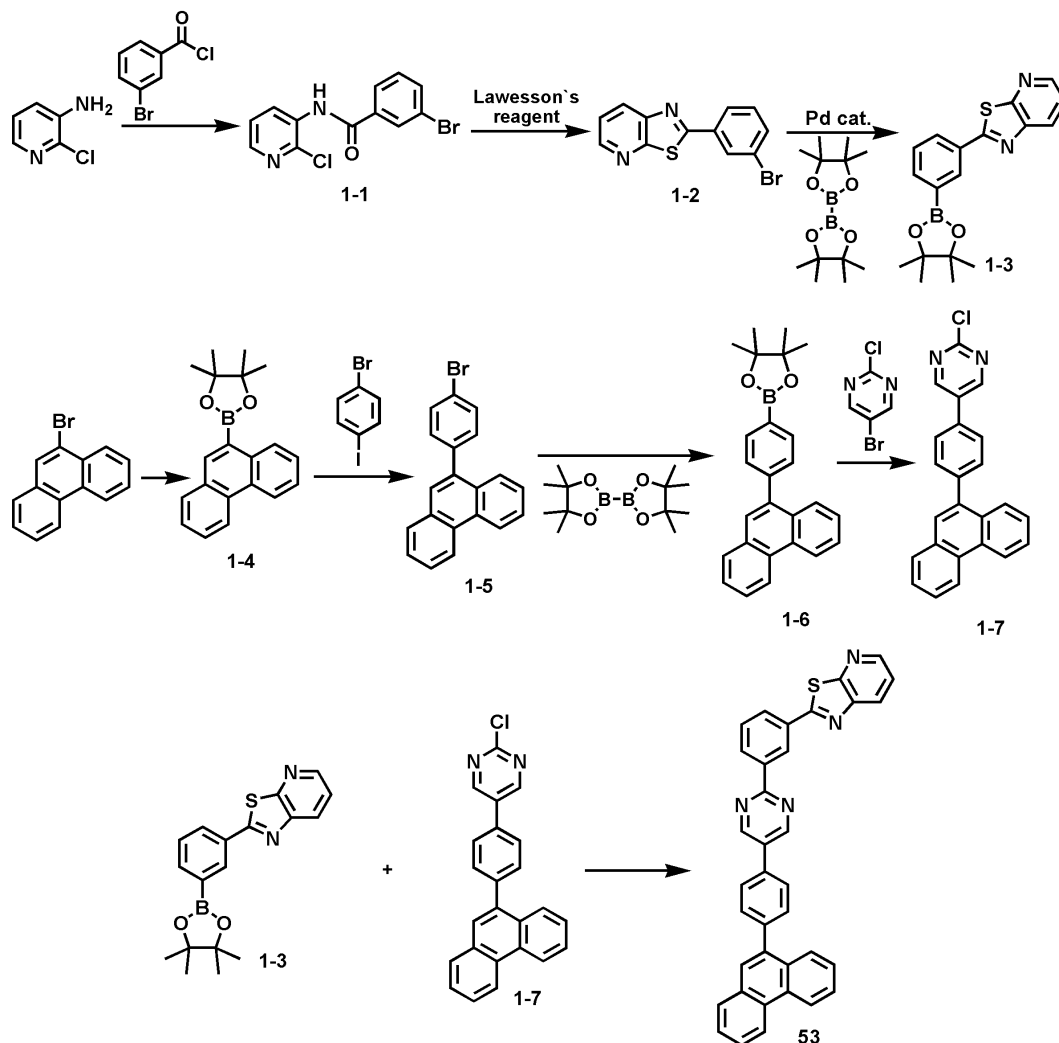
도면의 간단한 설명

[0054] 도 1 - 실시예 5 내지 7 및 비교예 1에서 제작된 유기 발광 소자의 효율(cd/A)-휘도(cd/m²) 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 전자 수송 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0056] [실시예 1] 화합물 53의 제조



[0057]

[0058] 화합물 1-1의 제조

[0059] 2000mL-3구 둥근바닥플라스크에 메틸렌클로라이드 (MC, 31mL)와 3-브로모벤조일클로라이드 (25g, 0.1139mol)을 혼합하고 -10℃에서 교반하였다. 3-브로모벤조일클로라이드가 완전히 용해된 후 피리딘(106mL)과 2-클로로피리딘-3-아민 (13.2g)의 혼합용액을 천천히 적가하고 교반하였다. 2시간 30동안 후 물 (1250mL)를 가하고 생성된 고체 화합물을 여과하고, 메탄올로 씻어주었다. 건조 후 흰색의 고체 화합물 1-1 (28.0g, 수율 87%)을 얻었다.

[0060] 화합물 1-2의 제조

[0061] 2000mL-3구 둥근바닥플라스크에 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미딘 (DMPU, 110mL)와 화합물 1-1 (27g, 0.0866mol)과 로슨시약 (35.1g)을 혼합하고 환류교반하였다. 2시간 30분 후 에틸아세테이트(EA)로 추출하고 농축하여 연한 노란색의 고체 화합물 1-2 (20g, 수율80%)을 얻었다.

[0062] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.61(dd, 1H), 8.33(d, 1H), 8.30(t, 1H), 8.02(m, 1H), 7.67(m, 1H), 7.48(q, 1H), 7.41(t, 1H)

[0063] 화합물 1-3의 제조

[0064] 1000mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 1-2 (27.47g, 103mmol), 비스(피나콜라토)디보론 (Bis(pinacolato)diboron) (27.47g, 108mmol), 1,4-다이옥산 (450mL), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 디클로로메탄 착물(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane complex) (1.68g, 2.1mmol)과 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ (20.22g, 206.1mmol)을 혼합하고 12시간동안 환류교반한 다음, 상온으로 냉각하였다. 상기 반응물에 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출

하고 MgSO_4 로 건조한 후 활성탄처리하고, 셀라이트 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축한 후 얻어진 고체를 헥산에 현탁 교반하고, 여과한 후, 헥산으로 세척하여 화합물 **1-3** (41.8g, 수율 89 %)를 얻었다.

[0065] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.60-8.58 (d, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.32-8.30 (d, 1H), 8.25-8.22 (d, 1H), 7.99-7.97 (d, 1H), 7.55 (t, 1H), 7.48-7.44 (q, 1H), 1.40 (s, 12H)

[0066] 화합물 1-4의 제조

[0067] 1000mL 3구-둥근바닥플라스크에 9-브로모펜난트렌 (67.2g, 0.26mol), 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron) (69.68g, 0.27mol), 1,4-다이옥산 (1350mL), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 디클로로메탄 착물(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane complex) (3.82g, 5.23mmol)과 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ (51.3g, 0.52mol)을 혼합하고 12시간동안 환류교반하고 상온으로 냉각하였다. 상기 반응물에 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출하고 MgSO_4 로 건조한 후 활성탄처리하고, 셀라이트 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축하여 얻어진 잔사에 n-헥산을 넣고 교반하였다. 이때 생성된 고체를 여과하고 헥산으로 세척하여 화합물 **1-4** (69.2g, 수율 69.2%)을 얻었다.

[0068] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.89 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 8.11-7.78 (m, 7H), 1.40 (s, 12H)

[0069] 화합물 1-5 의 제조

[0070] 1-브로모-4-아이오도벤젠 (60.0g, 0.21mol), THF (600mL), 화합물 **1-4** (64.5g, 0.21mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.9g, 4.2mmol)와 2M K_2CO_3 수용액 (300mL)을 넣고 24시간동안 환류교반하고 상온으로 냉각하였다. MC로 유기층을 추출하고 MgSO_4 로 건조한 후 여과한 후 감압농축하고 아세톤으로 세정하여 화합물 **1-5** (60.1g, 수율 84.9%)을 얻었다.

[0071] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.89 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 8.11-7.78 (m, 11H)

[0072] 화합물 1-6 의 제조

[0073] 1000mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 **1-5** (60.0g, 0.18mol), 1,4-다이옥산 (1200mL), 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron) (48.0g, 0.19mol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 디클로로메탄 착물(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane complex) (2.64g, 3.60mmol)과 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ (35.4g, 0.36mol)을 혼합하고 12시간동안 환류교반한 다음, 상온으로 냉각하였다. 상기 반응물에 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출하고 MgSO_4 로 건조한 후 활성탄처리하고 셀라이트 여과한 후 감압농축하였다. 농축 후 얻어진 고체를 n-헥산에 현탁시킨 후 여과하고 헥산으로 세정하여 화합물 **1-6** (32g, 수율 46.7%)을 얻었다.

[0074] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.69 (d, 1H) 8.89 (d, 1H), 8.86 (d, 1H), 8.11-7.78 (m, 11H), 1.40 (s, 12H)

[0075] 화합물 1-7의 제조

[0076] 화합물 **1-6** (28g, 73.6mmol), 5-브로모-2-클로로피리미딘 (15.7g, 81.0mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.3g, 3.7mmol), 2M K_2CO_3 수용액 (180 mL), 에탄올 (08.mL) 및 톨루엔 (360mL)을 혼합하고 24시간동안 환류교반하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각하고 MC로 유기층을 추출하고 MgSO_4 로 건조한 후 감압 농축하고 아세톤으로 세정하여 화합물 **1-7** (20.1g, 수율 74.1%)을 얻었다.

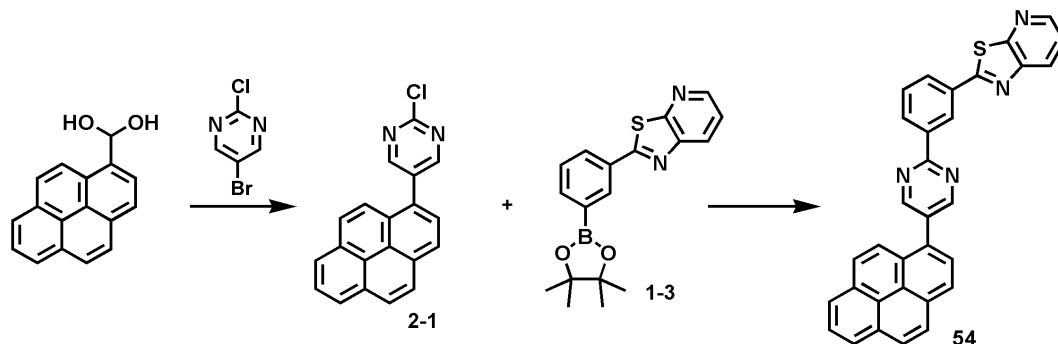
[0077] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 9.21(s, 2H), 8.88 (d, 1H), 8.79 (d, 1H), 8.11-7.78 (m, 11H)

[0078] 화합물 53의 제조

[0079] 화합물 **1-7** (15g, 40.9mmol), 화합물 **1-3** (15.2g, 45.0mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.4g, 2.0 mmol), 2M K_2CO_3 수용액 (125mL) 및 THF (250mL)을 혼합하고 24시간동안 환류교반하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각하고 MC로 유기층으로 추출하고, 감압농축하고 아세톤으로 세정하여 화합물 **53** (10.0g, 수율 45.1%)을 얻었다.

[0080] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 9.29(t, 1H), 9.22(s, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.62(q, 1H), 8.40-8.30(m, 2H), 8.00-7.46 (m, 15H); MALDI-TOF MS: m/z 541.11, cal. 542.65

[0081] [실시예 2] 화합물 54의 제조



[0082]

[0083] 화합물 2-1의 제조

[0084] 피렌-1-일-1-보론산 (20.0g, 81.3mmol), 5-브로모-2-클로로피리미딘 (15.7g, 81.3mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.9g, 1.6mmol), 2M K_2CO_3 수용액 (250mL) 및 THF (500mL)를 혼합하고 환류교반하였다. 24시간 후 MC로 유기층을 추출한 후 감압 농축하고 아세톤으로 씻어주어 화합물 2-1 (17.4g, 수율 68.0%)를 얻었다.

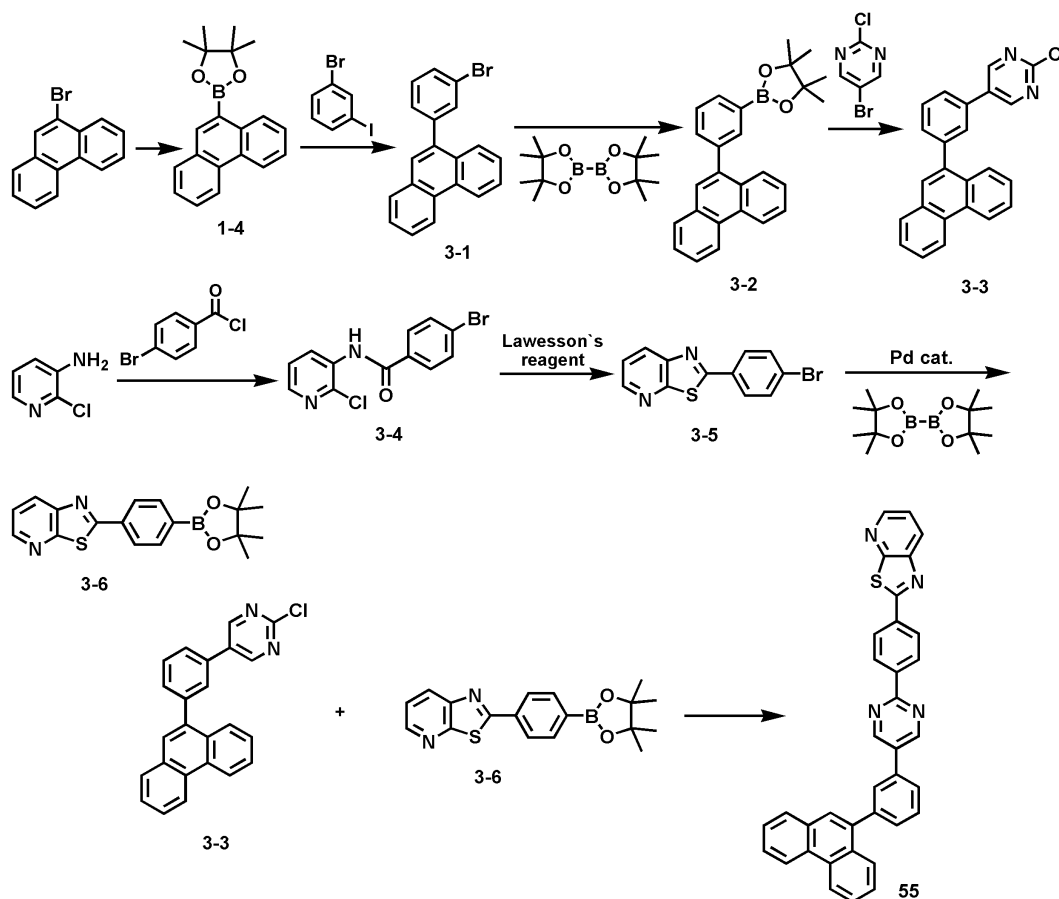
[0085] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.60 - 8.00 (m, 5H), 7.86-7.72(m, 6H)

[0086] 화합물 54의 제조

[0087] 화합물 2-1 (15g, 47.7mmol), 화합물 1-3 (17.7g, 52.4mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.8g, 2.4mmol), 2M K_2CO_3 수용액 (150mL) 및 THF (300mL)를 혼합하고 환류교반하였다. 24시간 후 MC로 유기층을 추출한 후 감압 농축하고 아세톤으로 씻어주어 화합물 54 (21.6g, 수율 83.5%)를 얻었다.

[0088] ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm]: 8.85 (d, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.60 - 8.00 (m, 6H), 7.86-7.72(m, 10H); MALDI-TOF MS: m/z 489.73, cal. 490.58

[0089] [실시예 3] 화합물 55의 제조



[0090]

[0091] 화합물 3-1의 제조

[0092] 1-브로모-3-아이오도벤젠 (33.3g, 117.7mmol), 화합물 1-4 (35g, 115.1mmol), 톨루엔 (350mL), THF (110mL), Pd(PPh₃)₄ (1.99g, 1.7mmol)와 1M K₂CO₃ 수용액 (180mL)을 넣고 48시간동안 환류교반하고 상온으로 냉각하였다. 상기 반응물에 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조한 후 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축하여 얻어진 오일 잔사를 n-헥산으로 컬럼 정제하여 화합물 3-1 (33.6g, 수율 90%)을 얻었다.

[0093] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.81 (d, 1H) 8.76 (d, 1H) 7.93-7.87 (m, 2H) 7.74-7.73 (d, 2H) 7.71 (s, 2H) 7.69-7.52 (m, 3H) 7.51 (d, 1H) 7.41 (t, 1H)

[0094] 화합물 3-2의 제조

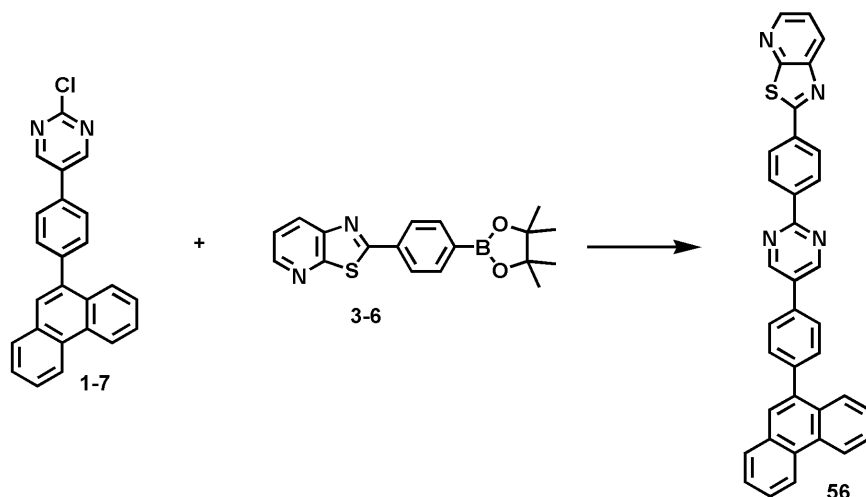
[0095] 화합물 3-1 (44.9g, 130mmol), 1,4-다이옥산 (600mL), 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron) (37.7g, 149mmol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 디클로로메탄 착물(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane complex) (2.21g, 2.7mmol)과 CH₃CO₂K (36.5g, 270.1mmol)을 혼합하고 12시간동안 환류교반한 다음, 상온으로 냉각하였다. 상기 반응물에 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조한 후 여과한 후 감압농축하였다. 농축 후 얻어진 고체를 에틸아세테이트와 n-헥산으로 재결정하였다. 생성된 고체를 여과하고 n-헥산으로 세척하여 화합물 3-2 (42g, 수율 81%)을 얻었다.

[0096] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 8.69 (d, 1H) 8.90(d, 1H) 8.07(d, 1H) 7.81 (t, 3H) 7.79-7.67 (m, 5H) 7.63-7.59 (m, 2H) 1.31 (s, 12H)

[0097] 화합물 3-3의 제조

- [0098] 화합물 **3-2** (20g, 52.6mmol), 5-브로모-2-클로로피리미딘 (10.68g, 55.2mmol), THF (300mL), Pd(PPh₃)₄ (0.61g, 0.5mmol) 및 1M K₂CO₃ 수용액 (150 mL)을 혼합하고 18시간동안 환류교반하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각하고 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조한 후 감압 농축하여 얻어진 고체를 에틸아세테이트와 n-헥산으로 컬럼 정제하여 화합물 **3-3** (14.5g, 수율 75%)을 얻었다.
- [0099] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 9.28 (s, 2H) 8.80 (d, 1H) 8.79 (d, 1H) 8.74 (t, 1H) 8.25 (d, 1H) 7.93 (d, 1H) 7.9 (d, 1H) 7.74-7.58 (m, 5H) 7.55 (t, 2H)
- [0100] 화합물 **3-4**의 제조
- [0101] 메틸렌클로라이드 (MC, 64mL)와 4-브로모벤조일클로라이드 (50g, 0.2278mol)을 혼합하고 -10℃에서 교반하였다. 4-브로모벤조일클로라이드가 완전히 용해된 후 피리딘(220mL)와 2-클로로피리딘-3-아민 (26.6g, 0.2069mol)의 혼합용액을 천천히 적가하고 교반하였다. 2시간 30동안 후 물 (2500mL)를 가하고 생성된 고체 화합물을 여과하고, 메탄올로 씻어주었다. 건조 후 흰색의 고체 화합물 **3-4** (28.0g, 수율 87%)을 얻었다.
- [0102] 화합물 **3-5**의 제조
- [0103] 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미디논 (DMPU, 45mL)와 화합물 **3-4** (9g, 0.0288mol)과 로슨시약 (11.7g)을 혼합하고 환류교반하였다. 2시간 30분 후 에틸아세테이트(EA)로 추출하고 농축하여 연한 노란색의 고체 화합물 **3-5** (24g, 수율 80%)을 얻었다.
- [0104] 화합물 **3-6**의 제조
- [0105] 화합물 **3-5** (27.47g, 103mmol), 비스(피나콜라토)디보론(Bis(pinacolato)diboron) (27.47g, 108mmol), 1,4-다이옥산 (450mL), 1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 디클로로메탄 착물(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane complex) (1.68g, 2.1mmol)과 CH₃CO₂K (20.22g, 206.1mmol)을 혼합하고 12시간동안 환류교반한 다음, 상온으로 냉각하였다. 상기 반응물에 포화 NaCl수용액과 에틸아세테이트(EA)를 가하여 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조한 후 활성탄처리하고, 셀라이트 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축한 후 얻어진 고체를 헥산에 현탁 교반하고, 여과한 후, 헥산으로 세척하여 화합물 **3-6** (41.8g, 수율 89 %)를 얻었다.
- [0106] 화합물 **55**의 제조
- [0107] 화합물 **3-3** (13g, 35.4mmol), 화합물 **3-6** (12.1g, 35.8mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.82g, 0.71mmol) 및 2M K₂CO₃ 수용액 (100mL)을 혼합하고 18시간동안 환류교반하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각하고 석출된 고체를 여과하고, 증류수로 씻어주었다. 얻어진 흰색 고체를 에틸아세테이트로 가열하면서 현탁시킨 후, 여과하여 화합물 **55** (13.5g, 수율 70%)을 얻었다.
- [0108] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 9.22 (s, 2H) 8.88 (d, 1H) 8.82 (d, 1H) 8.79 (d, 2H) 8.64 (d, 1H) 8.43 (s, 1H) 8.39-8.33 (m, 1H) 8.27 (d, 1H) 8.24 (d, 2H) 7.99 (d, 2H) 7.78 (s, 1H) 7.75-7.72 (m, 3H) 7.69 (t, 1H) 7.64-7.51 (m, 2H) 7.46-7.44 (m, 1H) ; MALDI-TOF MS: m/z 543.6, cal. 542.65

[0109] [실시예 4] 화합물 56의 제조



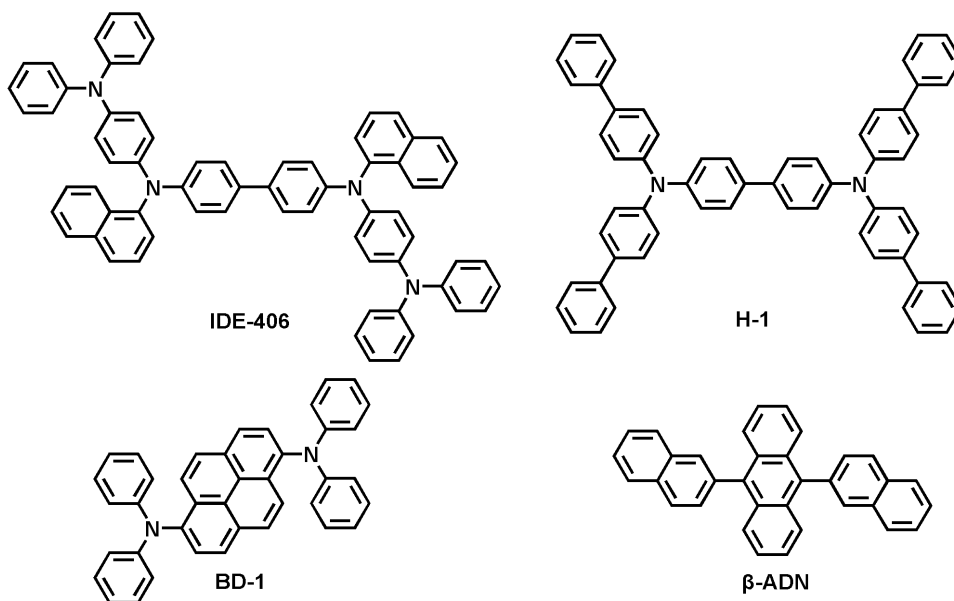
[0110]

[0111] 화합물 1-7 (11g, 30mmol), 화합물 3-6 (11.2g, 33mmol), THF (230mL), Pd(PPh₃)₄ (0.35g, 0.3mmol) 및 2M K₂CO₃ 수용액 (120mL)을 혼합하고 18시간동안 환류교반하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각하고 석출된 고체를 여과하고, 메탄올로 씻어주었다. 얻어진 흰색 고체를 톨루엔으로 가열하면서 셀라이트 여과하였다. 여과한 후, 헥산으로 세척하여 화합물 56 (10.6g, 수율 65%)을 얻었다.

[0112] ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm]: 9.28 (s, 2H) 8.85 (d, 1H) 8.79 (d, 1H) 8.74 (d, 1H) 8.63 (d, 1H) 8.38-8.31 (m, 2H) 8.00-7.94 (m, 2H) 7.86-7.86 (d, 2H) 7.78-7.60 (m, 8H) 7.50-7.48 (m, 2H); MALDI-TOF MS: m/z 541.25, cal. 542.65

[0113] [실시예 5] 본 발명에 따른 화합물 53을 이용한 유기 발광 소자의 제작

[0114] 박막 두께가 150 nm인 ITO(인듐 주석 산화물) 투명 전극 라인을 갖는, 25 mm × 25 mm × 0.7 mm 크기의 유리기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 10분 동안 초음파로 세정하고, 증류수에서 10분 동안 1 회 반복 세정하였다. 증류수 세정이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올의 용제를 사용하여 기판을 순차적으로 10분씩 초음파 세척하고 건조시켰다. 이어, 산소/아르곤 플라즈마를 이용하여 건식세정한 후, 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고 투명 전극 라인이 형성되어 있는 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60 nm의 IDE-406(하기 구조, I사)막을 정공 주입층으로서 성막하였다. 다음에, IDE-406 막상에 막 두께 30 nm의 H-1(tetrakis-N-biphenyl-4-yl-benzidine) (이하, H-1 막)을 정공 수송층으로서 성막하였다. 다음에, H-1 막상에 도판트로서 하기 구조의 BD-1을, 발광호스트로서 β-ADN(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센)에 5%의 중량비로 증착하여 막 두께 20 nm의 발광층으로서 성막하였다.



[0115]

[0116]

상기 발광층 상에 본 발명의 화합물 **53**를 증착시켜 막 두께 20 nm의 전자 수송층으로 성막하였다. 이어, 그 위에 Liq (lithium quinolate)을 증착시켜 전자 주입층을 형성하였다. 이 Liq 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0117]

[실시예 6] 본 발명에 따른 화합물 **54**을 이용한 유기 발광 소자의 제작

[0118]

상기 실시예 5에서 전자 수송층 재료로서 화합물 **53** 대신에 화합물 **54**을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 공정 하에서 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0119]

[실시예 7] 본 발명에 따른 화합물 **55**을 이용한 유기 발광 소자의 제작

[0120]

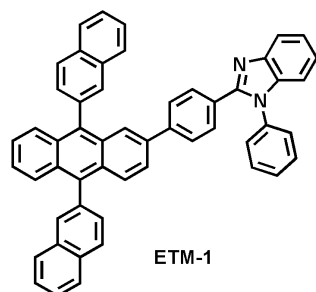
상기 실시예 5에서 전자 수송층 재료로서 화합물 **53** 대신에 화합물 **55**을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 공정 하에서 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0121]

[비교예 1] 화합물 **ETM-1**을 이용한 유기 발광 소자의 제작

[0122]

상기 실시예 5에서 전자 수송층 재료로서 화합물 **53** 대신에 하기 구조의 화합물 **ETM-1**를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 공정 하에서 유기 발광 소자를 제작하였다.



[0123]

[0124]

상기 실시예 5 내지 8 및 비교예 1에서 제작된 유기 발광 소자의 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었고, 도 1에 실시예 5 내지 8 및 비교예 1에서 제작된 유기 발광 소자의 효율(cd/A)에 대한 휘도(cd/m²)를 도시하였다.

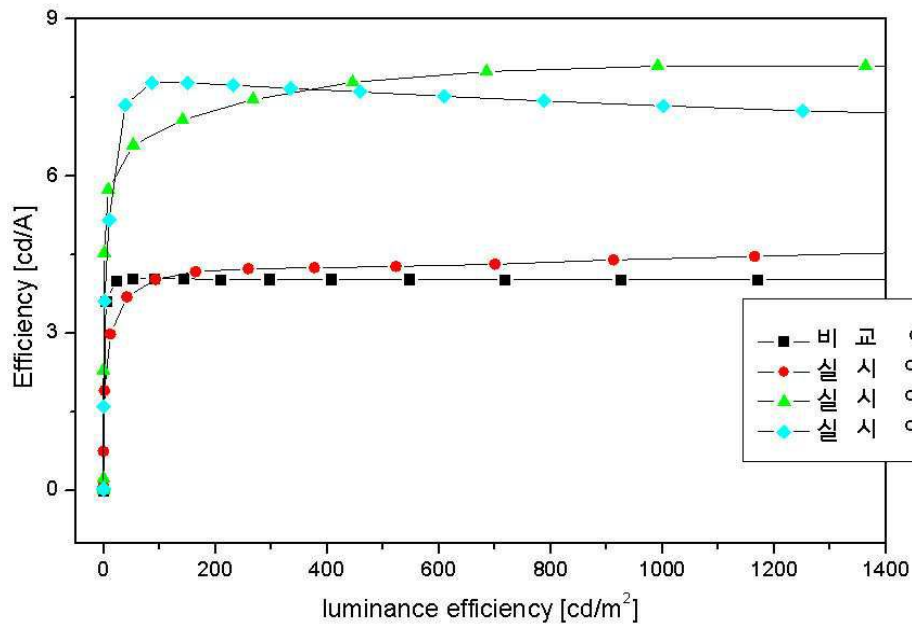
표 1

No.	전압(V)	전류밀도 (mA/cm ²)	효율 (cd/A)	색좌표(x,y)	휘도 (cd/m ²)
실시예 5	4.8	26.05	4.47	0.136, 0.138	1165
실시예 6	4.6	16.82	8.10	0.135, 0.147	1363
실시예 7	4.8	13.62	7.34	0.136, 0.151	1001
비교예 1	5	29.05	4.02	0.123, 0.143	1170

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에서 개발한 재료의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 헤테로방향환 화합물을 전자수송층으로 사용한 유기 발광 소자는 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있었다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：新的电子传输材料和使用它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020130130591A	公开(公告)日	2013-12-02
申请号	KR1020120062618	申请日	2012-06-12
[标]申请(专利权)人(译)	ALPHA CHEM		
申请(专利权)人(译)	阿尔法化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	阿尔法化学有限公司		
[标]发明人	NAM HYUN GOOG 남현국 LIM DAE WON 임대원 SHIN CHUL MIN 신철민 KIM JAE YONG 김제용 PARK SANG MI 박상미 JANG SEUNG HEE 장승희 LEE SANG YOUN 이상연 HAM JUSEOK 함주석 CHO KYU OH 조규오 KIM HYUN DON 김현돈		
发明人	남현국 임대원 신철민 김제용 박상미 장승희 이상연 함주석 조규오 김현돈		
IPC分类号	C09K11/06 C07D C07D513/04 C09K H01L H01L51/50 C07D417/14		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5072		
代理人(译)	金正日关 昌熙园		
优先权	1020110060071 2011-06-21 KR		
其他公开文献	KR101435462B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新型电子传输材料和包含该材料的有机发光器件。并且它具有制造具有改善的功耗的有机发光装置的优点，此外，光发射率极好地增强了驱动电压，使用根据本发明的电子传输材料引起了功率效率的提高。

