



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0112965  
(43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)  
C07D 251/24 (2006.01) C07D 491/20 (2006.01)  
C07D 495/20 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

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

(21) 출원번호 10-2016-0160685

(22) 출원일자 2016년11월29일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020160038186 2016년03월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인

솔브레인 주식회사

경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34 (삼평동)

(72) 발명자

김현진

경기도 용인시 기흥구 관곡로77번길 3-24, 102호 (구갈동, 스톤빌)

김성수

경기도 파주시 가람로116번길 40, 504동 1501호(와동동, 가람마을 5단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

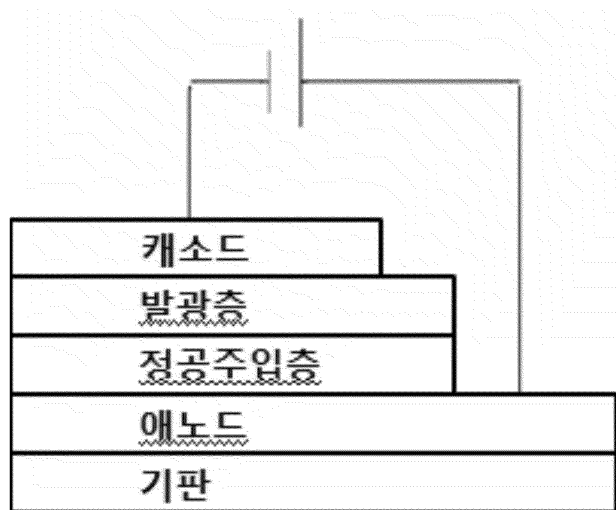
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 유기 발광 소자의 수명, 효율, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 화합물, 및 상기 화합물이 유기 화합물층에 함유되어 있는 유기 발광 소자를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C07D 251/24* (2013.01)  
*C07D 491/20* (2013.01)  
*C07D 495/20* (2013.01)  
*H01L 51/0071* (2013.01)  
*H01L 51/5012* (2013.01)  
*C09K 2211/1011* (2013.01)  
*C09K 2211/1033* (2013.01)  
*C09K 2211/1037* (2013.01)

(72) 발명자

**박재교**

경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2401동 1102호  
(동백동, 백현마을모아미래도아파트)

**신은철**

서울특별시 송파구 마천로54길 24(거여동)

**이석종**

경기도 성남시 분당구 내정로 185, 207동 802호(  
수내동, 양지마을청구아파트)

**김진희**

경기도 용인시 기흥구 흥덕1로79번길 37, 502동  
1402호(영덕동, 흥덕마을5단지호반베르디움아파트)

**손성현**

경기도 용인시 기흥구 상미로 79-1, C동 203호(신  
갈동, 신갈드림타운)

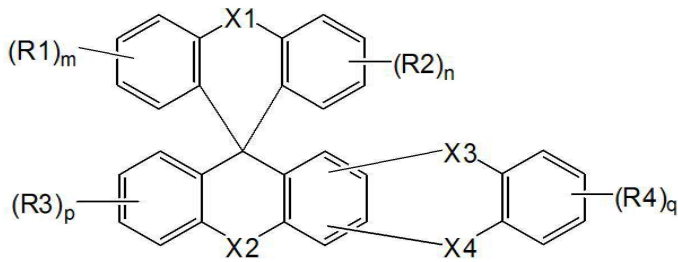
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X1은 NR5, O, S, Se, SO<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> 및 SiRR' 중에서 선택되고,

X2는 O, S, Se, SO<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> 및 SiRR' 중에서 선택되고,

X3 및 X4 중 어느 하나는 단일결합이고, 다른 하나는 NR6, O, S, Se, SO<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> 및 SiRR' 중에서 선택되고,

R1 내지 R6은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiRR'R''; -P(=O)RR'; 및 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 탄화수소 고리를 형성하며,

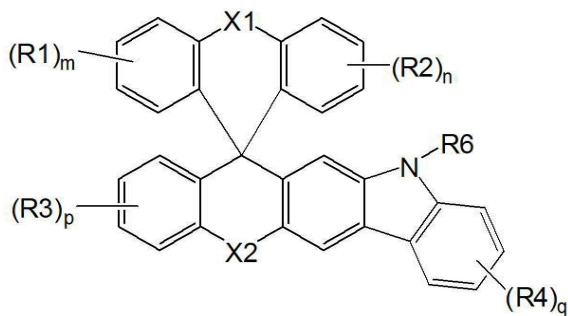
m, n, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

R, R' 및 R''는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

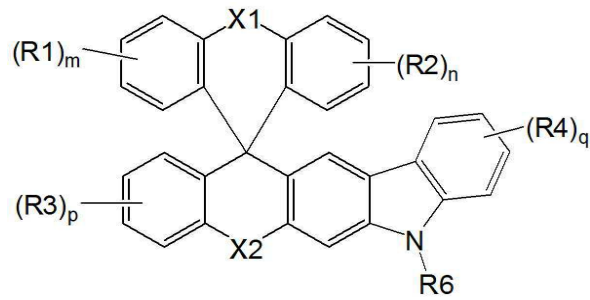
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

X1, X2, R1 내지 R4, R6, m, n, p, 및 q는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 X1은 NR5이고, 상기 R5는 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 X2는 S 또는 O인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 5**

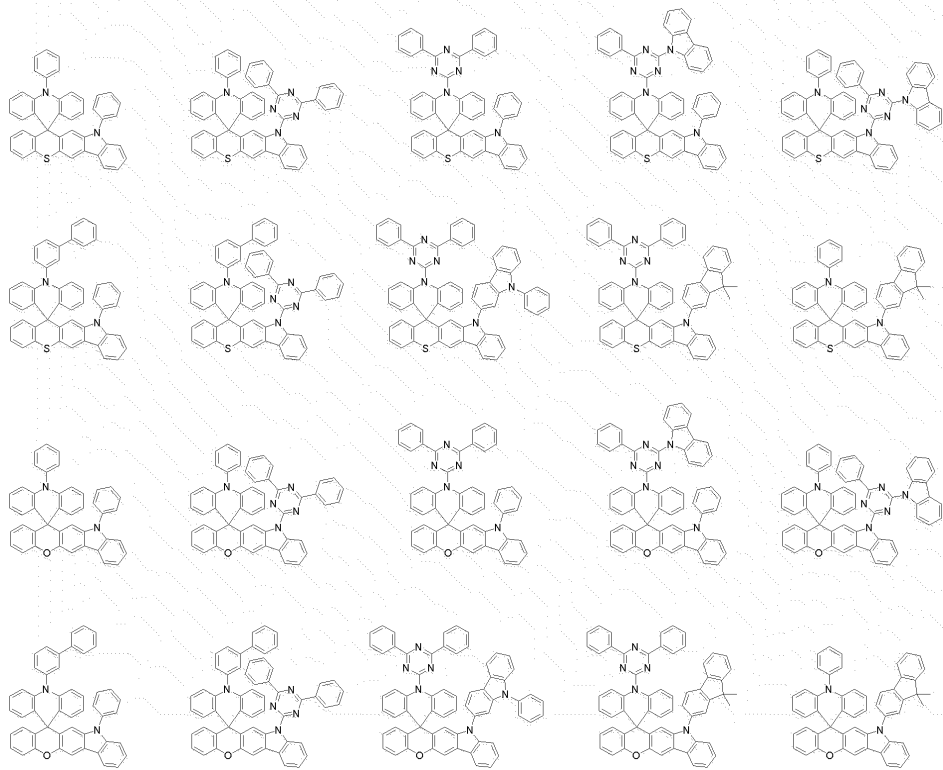
청구항 2에 있어서, 상기 R6은 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소인 것을 특징으로 하는 화합물.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:



**청구항 8**

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상이 청구항 1 내지 7 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 정공 저지층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 한 층을 포함하고, 상기 정공 저지층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 한 층이 상기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 10**

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층이 상기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 11**

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 및 정공 주입 및 정공 수송을 동시에 하는 층 중 1층 이상의 층을 포함하고, 상기 층 중 하나의 층이 상기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 2016년 3월 30일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2016-0038186호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

[0002] 본 발명은 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 일반적으로, 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환 시켜주는 현상을 말한다. 유기 물질을 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하는데 제작된 소자는 다양한 전자제품의 디스플레이 및 조명분야로 그 적용 분야가 점점 확대되어 나가고 있지만 효율 및 수명이 확대 분야의 제약을 주고 있는 상황이며 효율 및 수명을 개선하기 위해서 소자뿐만 아니라 재료 측면에서도 많은 연구가 진행 되고 있는 상황이다. 높은 발광효율과 수명을 얻기 위해서 도판트 재료와 동시에 사용되고 있는 호스트 물질도 중요하다. 발광 호스트 재료로는 발광 메커니즘상 형광보다는 인광 재료가 효율개선을 할 수 있는 방법으로 많은 연구가 진행되고 있다. 사용되고 있는 대표적인 물질인 4,4'-비스(9-카바졸릴)비페닐(CBP)물질을 비롯한 카바졸 유도체들이 있다. 인광 발광 호스트 재료인 CBP를 비롯한 카바졸 유도체 물질을 이용하여 소자를 제작하였을 경우 전자나 정공 수송 능력이 어느 한 쪽으로 치우쳐 발광 효율이 좋지 못하고 구동전압이 높아져 전력 효율면에서도 큰 이점이 없고 수명도 만족하지 못하는 상황이다. 따라서 유기 전계 발광 소자가 우수한 특징을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등이 고효율에 고수명의 재료로 뒷받침되어야 한다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2008-214244호  
 (특허문헌 0002) 일본특허공개 제2003-133075호

**발명의 내용**

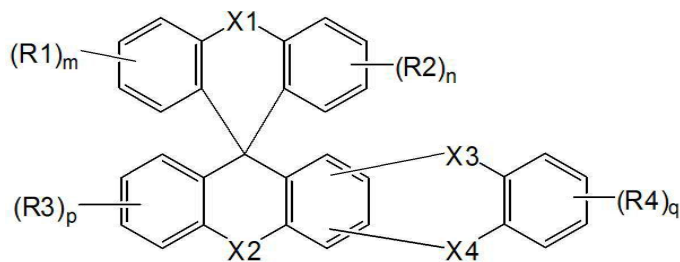
**해결하려는 과제**

[0005] 유기 발광 소자에서 사용 가능한 물질에 요구되는 조건, 예컨대 적절한 에너지 준위, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성 등을 만족시킬 수 있으며, 치환기에 따라 유기 발광 소자에서 요구되는 다양한 역할을 할 수 있는 화학 구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자에 대한 연구가 필요하다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명의 일 실시상태는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[0007] [화학식 1]



[0008]

[0009] 상기 화학식 1에서,

[0010] X1은 NR5, O, S, Se, SO<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> 및 SiRR' 중에서 선택되고,

[0011] X2는 O, S, Se, SO<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> 및 SiRR' 중에서 선택되고,

[0012] X3 및 X4 중 어느 하나는 단일결합이고, 다른 하나는 NR6, O, S, Se, SO<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub> 및 SiRR' 중에서 선택되고,

[0013] R1 내지 R6은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된

환된 헤테로아릴기;  $-\text{SiRR}'\text{R}''$ ;  $-\text{P}(=\text{O})\text{RR}'$ ; 및 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 또는 방향족 탄화수소 고리를 형성하며,

[0014] m, n, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

[0015] R, R' 및 R''는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소;  $-\text{CN}$ ; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 실시상태는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[0017] 본 발명의 일 실시상태에 따른 화합물은 유기 발광 소자의 정공 주입, 정공 수송 재료, 호스트 재료, 또는 전자 주입, 수송 재료로 이용될 수 있다. 이를 이용한 유기 발광 소자는 우수한 전기화학적 및 열적 안정성을 가지게 되어 수명 특성이 우수하고, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가질 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 적층구조를 개략적으로 나타낸 도이다.

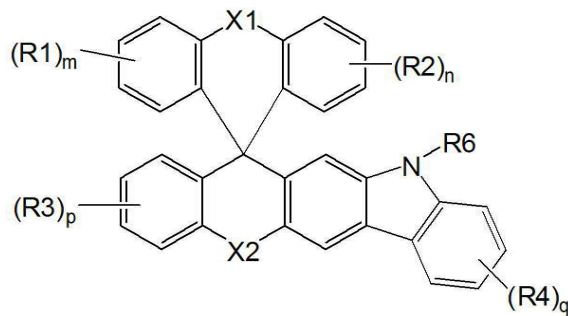
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하 본 발명에 대해서 자세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 일 실시상태에 따른 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기와 같은 코어 구조 및 치환기의 구조적 특징에 의하여 유기 발광 소자의 유기물층 재료로 사용될 수 있다.

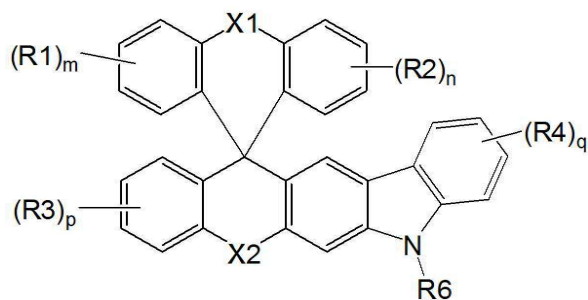
[0021] 본 발명의 일 실시상태에, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다.

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] 상기 화학식 2 및 3에서,

[0027] X1, X2, R1 내지 R4, R6, m, n, p, 및 q는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

- [0028] 본 발명의 일 실시상태에서, 상기 X1은 NR5이고, 상기 R5는 치환 또는 비치환된 아틸기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아틸기일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시상태에서, 상기 X2는 S 또는 O일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시상태에서, 상기 R6은 치환 또는 비치환된 아틸기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아틸기일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시상태에서, R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소일 수 있다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, "치환 또는 비치환"이란 중수소; 할로젠기; -CN; C<sub>1</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 알킬기; C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 알케닐기; C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 알키닐기; C<sub>3</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 시클로알킬기; C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로시클로알킬기; C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기; C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기; -SiRR'R"; -P(=O)RR'; C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 알킬아민기; C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아릴아민기; 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 치환기 중 2 이상이 결합된 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 치환기 중에서 선택된 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아틸기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다. 상기 추가의 치환기들은 추가로 더 치환될 수도 있다. 상기 R, R' 및 R"는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 알킬기; 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기; 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기이다.
- [0033] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 "치환 또는 비치환"이란 중수소, 할로젠기, -CN, SiRR'R", P(=O)RR', C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기, 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것이며,
- [0034] 상기 R, R' 및 R"는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 중수소, 할로젠기, -CN, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기, 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기로 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 알킬기; 중수소, 할로젠, -CN, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기, 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기로 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 시클로알킬기; 중수소, 할로젠, -CN, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기, 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기로 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기; 또는 중수소, 할로젠, -CN, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 아틸기, 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기로 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>60</sub>의 헤테로아틸기이다.
- [0035] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, 상기 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있다.
- [0037] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 60의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 60, 구체적으로 1 내지 40, 더욱 구체적으로, 1 내지 20일 수 있다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로헵틸메틸기, 시클로헥실메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필펜틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 탄소수 2 내지 60의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로, 2 내지 20일 수 있다. 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일



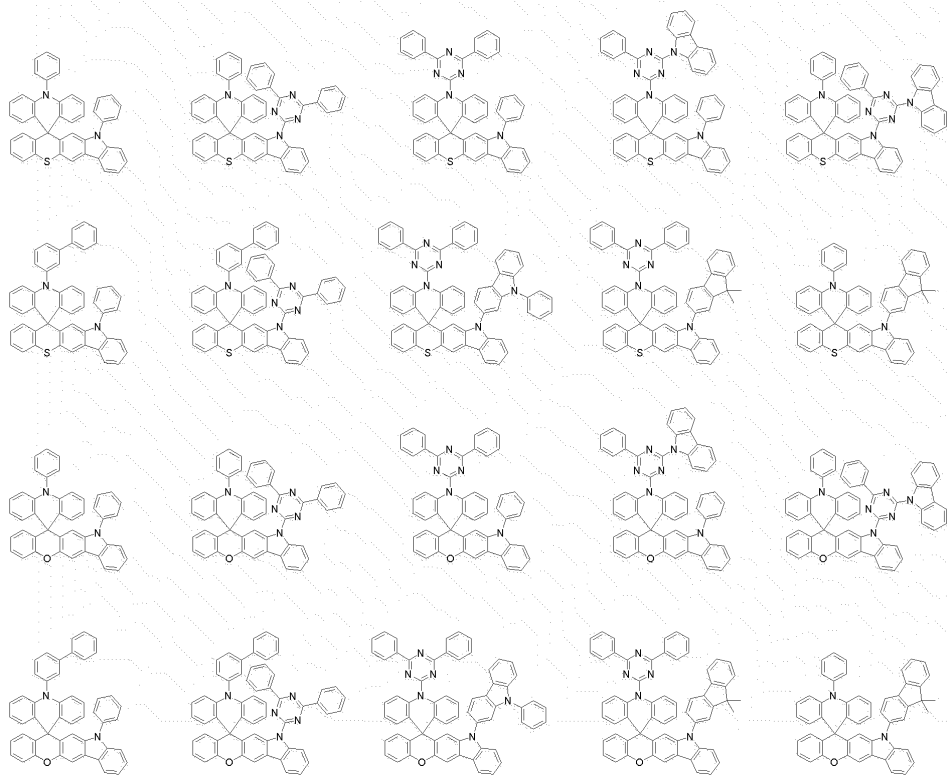
기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

- [0039] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬닐기는 탄소수 2 내지 60의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 상기 알킬닐기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로, 2 내지 20일 수 있다.
- [0040] 본 명세서에 있어서, 상기 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 60의 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 다환이란 시클로알킬기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 시클로알킬기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등일 수도 있다. 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 60, 구체적으로 3 내지 40, 더욱 구체적으로 5 내지 20일 수 있다. 구체적으로, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0041] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로시클로알킬기는 헤테로 원자로서 O, S, Se, N 또는 Si를 포함하고, 탄소수 2 내지 60의 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 다환이란 헤테로시클로알킬기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 헤테로시클로알킬기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등일 수도 있다. 상기 헤테로시클로알킬기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로 3 내지 20일 수 있다.
- [0042] 본 명세서에 있어서, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 60의 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 다환이란 아릴기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 아릴기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 헤테로아릴기 등일 수도 있다. 상기 아릴기는 스피로기를 포함한다. 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 60, 구체적으로 6 내지 40, 더욱 구체적으로 6 내지 25일 수 있다. 상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 비페닐기, 트리페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 크라이세닐기, 페난트레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 페날레닐기, 파이레닐기, 테트라세닐기, 펜타세닐기, 플루오레닐기, 인데닐기, 아세나프틸레닐기, 벤조플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 2,3-디히드로-1H-인덴기, 이들의 축합고리기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 본 명세서에 있어서, 상기 스피로기는 스피로 구조를 포함하는 기로서, 탄소수 15 내지 60일 수 있다. 예컨대, 상기 스피로기는 플루오레닐기에 2,3-디히드로-1H-인덴기 또는 시클로헥산기가 스피로 결합된 구조를 포함할 수 있다.
- [0044] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로아릴기는 헤테로 원자로서 S, O, Se, N 또는 Si를 포함하고, 탄소수 2 내지 60인 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 상기 다환이란 헤테로아릴기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 헤테로아릴기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기 등일 수도 있다. 상기 헤테로아릴기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로 3 내지 25일 수 있다. 상기 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리딜기, 피롤릴기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 푸라닐기, 티오펜기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 트리아졸릴기, 푸라자닐기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 디티아졸릴기, 테트라졸릴기, 파이라닐기, 티오파이라닐기, 디아지닐기, 옥사지닐기, 티아지닐기, 디옥시닐기, 트리아지닐기, 테트라지닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴나졸리닐기, 이소퀴나졸리닐기, 퀴노졸리릴기, 나프티리딜기, 아크리디닐기, 페난트리디닐기, 이미다조피리디닐기, 디아자나프탈레닐기, 트리아자인덴기, 인돌릴기, 인돌리지닐기, 벤조티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티오펜기, 벤조푸란기, 디벤조티오펜기, 디벤조푸란기, 카바졸릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 페나지닐기, 디벤조실릴기, 스피로비(디벤조실릴), 디히드로페나지닐기, 페녹사지닐기, 페난트리딜기, 이미다조피리디닐기, 티에닐기, 인돌로[2,3-a]카바졸릴기, 인돌로[2,3-b]카바졸릴기, 인돌리닐기, 10,11-디히드로-디벤조[b,f]아제핀기, 9,10-디히드로아크리디닐기, 페난트라지닐기, 페노티아티아지닐기, 프탈라지닐기, 나프틸리디닐기, 페난트롤리닐기, 벤조[c][1,2,5]티아디아졸릴기, 5,10-디히드로디벤조[b,e][1,4]아자실리닐, 피라졸로[1,5-c]퀴나졸리닐기, 피리도[1,2-b]인다졸릴기, 피리도[1,2-a]이미다조[1,2-e]인돌리닐기, 5,11-디히드로인덴노[1,2-b]카바졸릴기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 명세서에 있어서, 상기 아민기는 모노알킬아민기; 모노아릴아민기; 모노헤테로아릴아민기; -NH<sub>2</sub>; 디알킬아민

기; 디아릴아민기; 디헤테로아릴아민기; 알킬아릴아민기; 알킬헤테로아릴아민기; 및 아릴헤테로아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 상기 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 디비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, 페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기, 비페닐나프틸아민기, 페닐비페닐아민기, 비페닐플루오레닐아민기, 페닐트리페닐레닐아민기, 비페닐트리페닐레닐아민기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 또한, 헤테로아릴렌기는 헤테로아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기의 설명이 적용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.



[0048]

[0049] 또한, 상기 화학식 1의 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기 발광 소자 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질 및 전자 수송층 물질에 주로 사용되는 치환기를 상기 코어 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 합성할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 화학식 1의 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 에너지 밴드갭을 미세하게 조절이 가능하게 하며, 한편으로 유기물 사이에서의 계면에서의 특성을 향상되게 하며 물질의 용도를 다양하게 할 수 있다.

[0051] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유리 전이 온도(Tg)가 높아 열적 안정성이 우수하다. 이러한 열적 안정성의 증가는 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인이 된다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따른 화합물은 다단계 화학반응으로 제조할 수 있다. 일부 중간체 화합물이 먼저 제조되고, 그 중간체 화합물들로부터 화학식 1의 화합물이 제조될 수 있다. 보다 구체적으로, 본 출원의 일 실시상태에 따른 화합물은 후술하는 실시예와 같이 제조될 수 있다.

[0053] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자는 전술한 화합물을 이용하여 한 층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기 발광 소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

- [0055] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자는, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0057] 본 명세서에 따른 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0058] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 단독으로 유기 발광 소자의 유기물층 중 1층 이상을 구성할 수 있다. 그러나, 필요에 따라 다른 물질과 혼합하여 유기물층을 구성할 수도 있다.
- [0059] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자에서 전자 수송층, 정공 저지층, 발광층의 재료 등으로 사용될 수 있다. 한 예로서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 전자 수송층, 정공 수송층 또는 발광층의 재료로서 사용될 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자에서 발광층의 재료로서 사용될 수 있다. 한 예로서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자에서 발광층의 인광 호스트의 재료로서 사용될 수 있다.
- [0061] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물 이외의 재료를 하기에 예시하지만, 이들은 예시를 위한 것일 뿐 본 출원의 범위를 한정하기 위한 것은 아니며, 당 기술분야에 공지된 재료들로 대체될 수 있다.
- [0062] 양극 재료로는 비교적 일함수가 큰 재료들을 이용할 수 있으며, 투명 전도성 산화물, 금속 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수 있다. 상기 양극 재료의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO : Al 또는 SnO<sub>2</sub> : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 음극 재료로는 비교적 일함수가 낮은 재료들을 이용할 수 있으며, 금속, 금속 산화물 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수 있다. 상기 음극 재료의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 정공 주입 재료로는 공지된 정공 주입 재료를 이용할 수도 있는데, 예를 들면, 미국 특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 문헌 [Advanced Material, 6, p.677 (1994)]에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류, 예컨대 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민(TCTA), 4,4',4"-트리[페닐(m-톨릴)아미노]트리페닐아민(m-MTDATA), 1,3,5-트리스[4-(3-메틸페닐페닐아미노)페닐]벤젠(m-MTDAPB), 용해성이 있는 전도성 고분자인 폴리아닐린/도데실벤젠술포산(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid) 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), 폴리아닐린/캄퍼술포산(Polyaniline/Camphor sulfonic acid) 또는 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)(Polyaniline/Poly(4-styrene-sulfonate))등을 사용할 수 있다.
- [0065] 정공 수송 재료로는 피라졸린 유도체, 아릴아민계 유도체, 스티벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체 등이 사용될 수 있으며, 저분자 또는 고분자 재료가 사용될 수도 있다.
- [0066] 전자 수송 재료로는 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 이의 유도체, 벤조퀴논 및 이의 유도체, 나프토퀴논 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 및 이의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 및 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 이의 유도체의 금속 착체 등이 사용될 수 있으며, 저분자 물질 뿐만 아니라 고분자 물질이 사용될 수도 있다.
- [0067] 전자 주입 재료로는 예를 들어, LiF가 당업계 대표적으로 사용되나, 본 출원이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 발광 재료로는 적색, 녹색 또는 청색 발광재료가 사용될 수 있으며, 필요한 경우, 2 이상의 발광 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 발광 재료로서 형광 재료를 사용할 수도 있으나, 인광 재료로서 사용할 수도 있다. 발광 재료로는 단독으로서 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자를 결합하여 발광시키는 재료가 사용될

수도 있으나, 호스트 재료와 도펀트 재료가 함께 발광에 관여하는 재료들이 사용될 수도 있다.

[0069] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

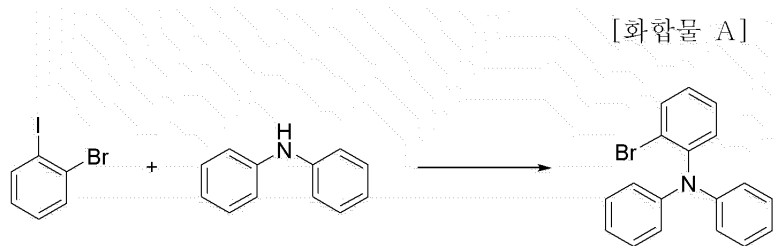
[0070] 본 출원의 일 실시상태에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기 발광 소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0071] 이하에서, 실시예를 통하여 본 명세서를 더욱 상세하게 설명하지만, 이들은 본 출원을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 출원 범위를 한정하기 위한 것은 아니다.

[0072] <실시예>

[0073] <합성예 1>

[0074] 1) 중간체 화합물 A의 합성



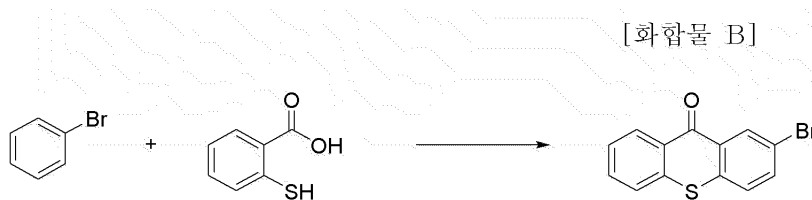
[0075]

[0076] 2-브로모아이오도벤젠 211g(1mol), 다이페닐아민 311g(1.1mol), 팔라듐(II)아세테이트 5.6g(0.025mmol), 소듐 터트부톡사이드 115(1.2mol), 트리-tert-부틸포스핀 50ml(0.05mol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 1500ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 A, 150g(수율: 46%)을 얻었다.

[0077] 분자식: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NBr

[0078] HRMS(70eV, EI+): m/z 324.22

[0079] 2) 중간체 화합물 B의 합성



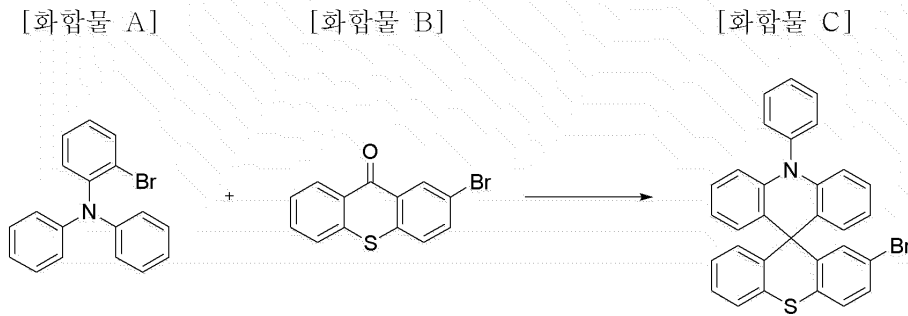
[0080]

[0081] 브로모벤젠 65g(420mmol), 사이오살리시아릭산 66g(420mmol), 황산800ml를 둥근플라스크에 넣은 후 24시간 50℃ 교반하였다. 교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 물로 결정화 하였다. 결정화 된 화합물을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 B 73g(수율: 60%)을 얻었다.

[0082] 분자식: C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>BrOS

[0083] HRMS(70eV, EI+): m/z 291.16

[0084] 3) 중간체 화합물 C의 합성



[0085]

[0086] -78℃에서 화합물 B 73g(250mmol)을 THF 500ml에 녹인 후 2.5M n-BuLi 100ml(250mmol)를 천천히 적가 후 실온까지 승온 교반한다. 반응액을 -78℃로 만든 후 화합물 A 92g(250mmol), 잔세논(90-47-1) 49g(250mmol)을 넣고 실온에서 12시간 교반하였다. 교반된 반응액에 용매를 모두 제거한 후 초산 500ml에 넣은 후 78℃에서 4시간 교반하였다. 반응액에 증류수로 첨가 후 6시간 실온 교반하였다. 교반액을 감압여과 후 고체를 메틸알코올에 넣고 실온 교반하였다. 감압여과 후 화합물 C, 50g (수율: 39%)을 얻었다.

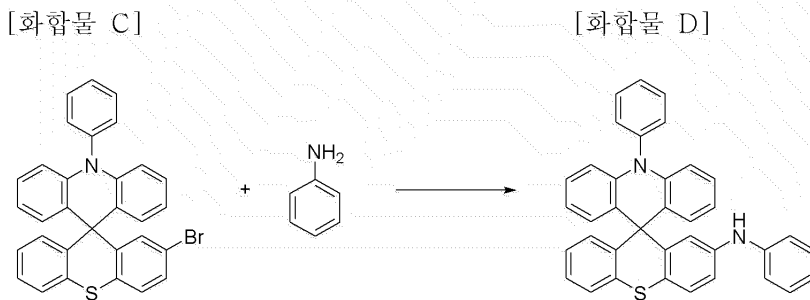
[0087]

분자식: C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>BrNS

[0088]

HRMS(70eV, EI+): m/z 318.47

[0089] 4) 중간체 화합물 D의 합성



[0090]

[0091] 화합물 C 50g(96mmol), 아닐린 9g(96mmol), 팔라듐(II)디비에이(III)1g(0.96mmol), 소듐터트부톡사이드 18(192mmol), 트리-tert-부틸포스핀 0.5ml(0.96mmol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 700ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 D, 35g(수율: 69%)을 얻었다.

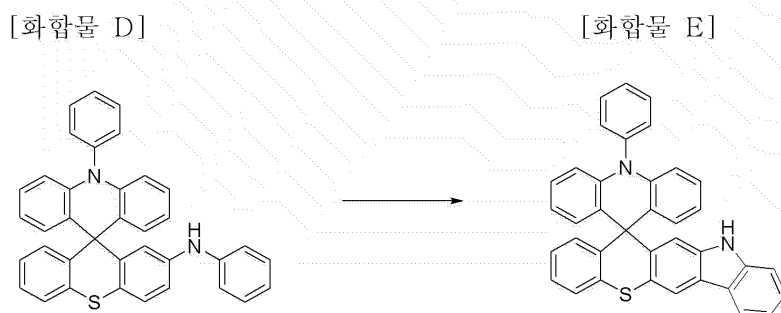
[0092]

분자식: C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S

[0093]

HRMS(70 eV, EI+): m/z 530.69

[0094] 5) 중간체 화합물 E의 합성



[0095]

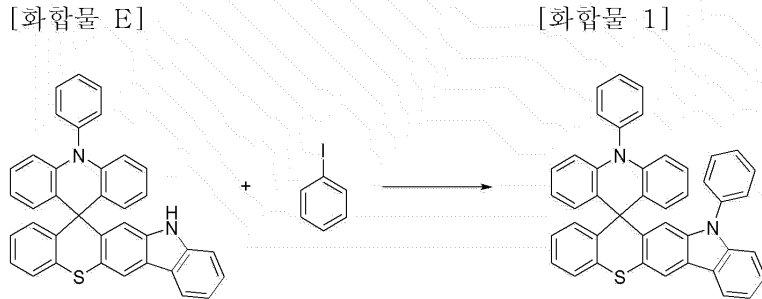
[0096] 화합물 D 35g(66mmol), 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 피발릭산 200ml를 둥근플라스크에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 6시간에 1회씩 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트

트 1g(7mmol) 추가 첨가 3번 후 12시간 환류교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 E, 20g(수율: 57%)을 얻었다.

[0097] 분자식: C<sub>37</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S

[0098] HRMS(70 eV, EI+): m/z 528.67

[0099] 6) 목적 화합물의 합성



[0100]

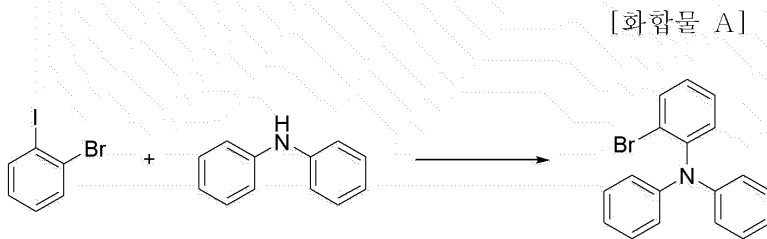
[0101] 화합물 E 13g(24mmol), 아이오도벤젠 5g(24mmol), 쿠퍼아이오다이드 5.5g(29mmol), 포타슘포스페이트 7.7g(36mmol), 에틸렌다이아민 3ml(48mmol)을 차일렌 700ml에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응액을 실온으로 식힌 후 증류수 첨가하여 실온으로 6시간 교반하였다. 반응액을 감압 증류 후 재결정하여 최종 목적 화합물 7g(수율: 52%)을 얻었다.

[0102] 분자식: C<sub>48</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S

[0103] HRMS(70eV, EI+): m/z 604.77

[0104] <합성에 2>

[0105] 1) 중간체 화합물 A의 합성



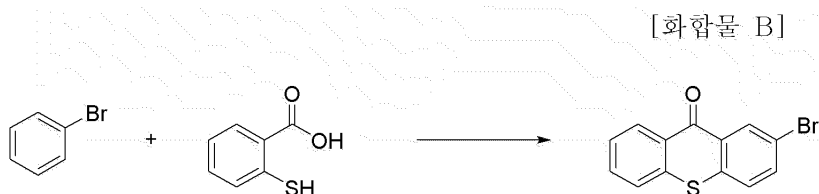
[0106]

[0107] 2-브로모아이오도벤젠 211g(1mol), 다이페닐아민 311g(1.1mol), 팔라듐(II)아세테이트 5.6g(0.025mmol), 소듐 터트부톡사이드 115(1.2mol), 트리-tert-부틸포스핀 50ml(0.05mol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 1500ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 A, 150g(수율: 46%)을 얻었다.

[0108] 분자식: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NBr

[0109] HRMS(70eV, EI+): m/z 324.22

[0110] 2) 중간체 화합물 B의 합성



[0111]

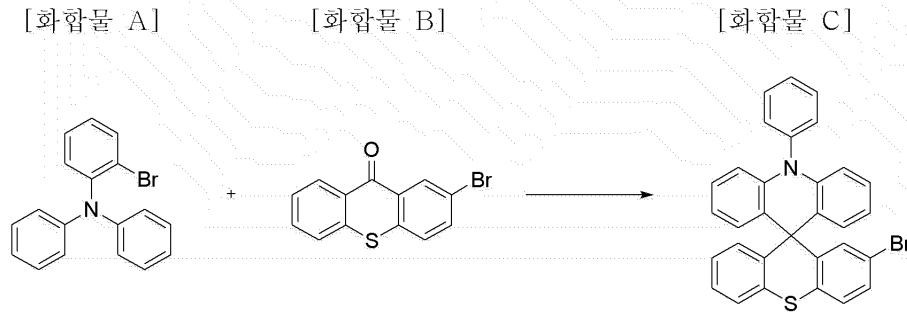
[0112] 브로모벤젠 65g(420mmol), 사이오살리시아릭산 66g(420mmol), 황산800ml를 둥근플라스크에 넣은 후 24시간 50℃

교반하였다. 교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 물로 결정화 하였다. 결정화 된 화합물을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 B 73g(수율: 60%)을 얻었다.

[0113] 분자식:  $C_{13}H_7BrOS$

[0114] HRMS(70eV, EI+):  $m/z$  291.16

[0115] 3) 중간체 화합물 C의 합성



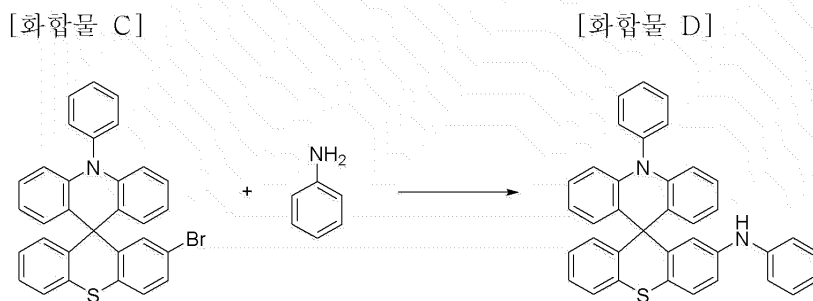
[0116]

[0117]  $-78^{\circ}C$ 에서 화합물 B 73g(250mmol)을 THF 500ml에 녹인 후 2.5M n-BuLi 100ml(250mmol)를 천천히 적가 후 실온까지 승온 교반한다. 반응액을  $-78^{\circ}C$ 로 만든 후 화합물 A 92g(250mmol), 잔세논(90-47-1) 49g(250mmol)을 넣고 실온에서 12시간 교반하였다. 교반된 반응액에 용매를 모두 제거한 후 초산 500ml에 넣은 후  $78^{\circ}C$ 에서 4시간 교반하였다. 반응액에 증류수로 첨가 후 6시간 실온 교반하였다. 교반액을 감압여과 후 고체를 메틸알코올에 넣고 실온 교반하였다. 감압여과 후 화합물 C, 50g (수율: 39%)을 얻었다.

[0118] 분자식:  $C_{31}H_{20}BrNS$

[0119] HRMS(70eV, EI+):  $m/z$  318.47

[0120] 4) 중간체 화합물 D의 합성



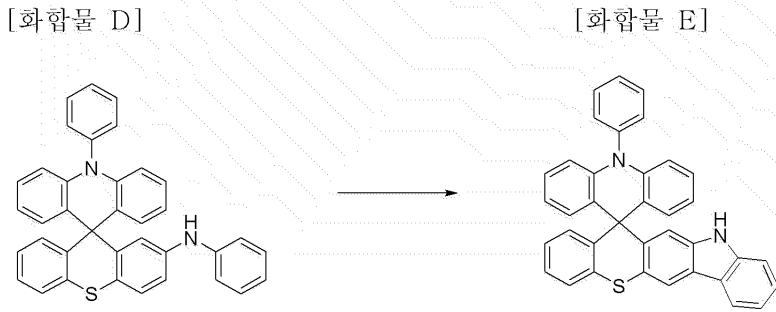
[0121]

[0122] 화합물 C 50g(96mmol), 아닐린 9g(96mmol), 팔라듐(II)디비에이(III)1g(0.96mmol), 소듐터트부톡사이드 18(192mmol), 트리-터트-부틸포스핀 0.5ml(0.96mmol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 700ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 D, 35g(수율: 69%)을 얻었다.

[0123] 분자식:  $C_{37}H_{26}N_2S$

[0124] HRMS(70 eV, EI+):  $m/z$  530.69

[0125] 5) 중간체 화합물 E의 합성



[0126]

[0127] 화합물 D 35g(66mmol), 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 피발릭산 200ml를 둥근 플라스크에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 6시간에 한번씩 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 추가 첨가 3번 후 12시간 환류교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 E, 20g(수율: 57%)을 얻었다.

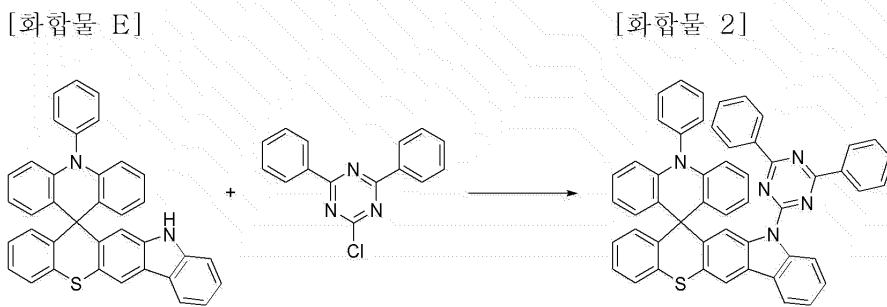
[0128]

분자식:  $C_{37}H_{24}N_2S$

[0129]

HRMS(70 eV, EI+): m/z 528.67

[0130] 6) 목적 화합물의 합성



[0131]

[0132] 화합물 E 13g(24mmol), 아이오도벤젠 6.5g(24mmol), 쿠퍼아이오다이드 5.5g(29mmol), 포타슘포스페이트 7.7g(36mmol), 에틸렌다이아민 3ml(48mmol)을 차일렌 700ml에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응액을 실온으로 식힌 후 증류수 첨가하여 실온으로 6시간 교반하였다. 반응액을 감압 증류 후 재결정하여 최종 목적 화합물 9g(수율: 61 %)을 얻었다.

[0133]

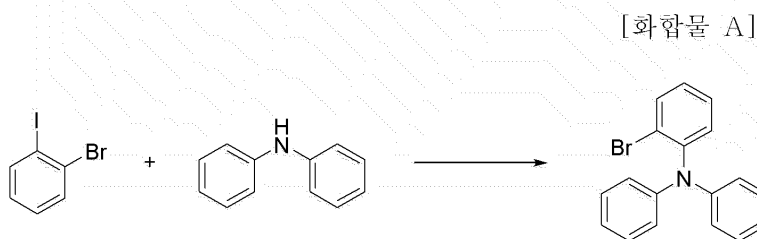
분자식:  $C_{52}H_{33}N_5S$

[0134]

HRMS(70eV, EI+): m/z 759.93

[0135] <합성예 3>

[0136] 1) 중간체 화합물 A의 합성



[0137]

[0138] 2-브로모아이오도벤젠 211g(1mol), 다이페닐아민 311g(1.1mol), 팔라듐(II)아세테이트 5.6g(0.025mmol), 소듐 터트부톡사이드 115(1.2mol), 트리-tert-부틸포스핀 50ml(0.05mol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 1500ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출

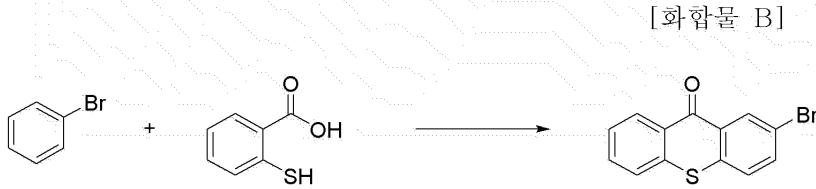


된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 A, 150g(수율: 46%)을 얻었다.

[0139] 분자식: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NBr

[0140] HRMS(70eV, EI+): m/z 324.22

[0141] 2) 중간체 화합물 B의 합성



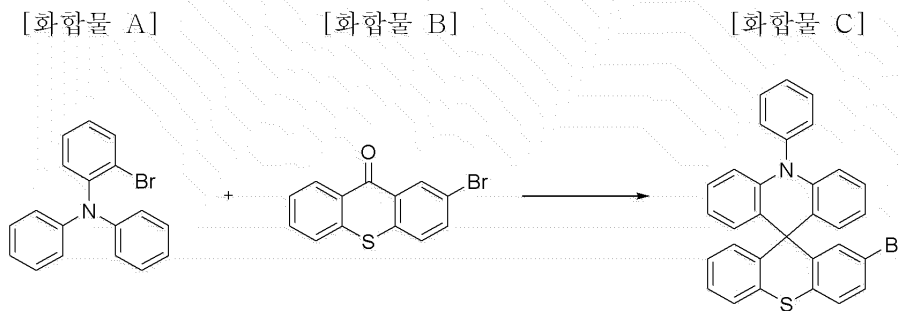
[0142]

[0143] 브로모벤젠 65g(420mmol), 사이오살리시아릭산 66g(420mmol), 황산800ml를 둥근플라스크에 넣은 후 24시간 50℃ 교반하였다. 교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 물로 결정화 하였다. 결정화 된 화합물을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 B 73g(수율: 60%)을 얻었다.

[0144] 분자식: C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>BrOS

[0145] HRMS(70eV, EI+): m/z 291.16

[0146] 3) 중간체 화합물 C의 합성



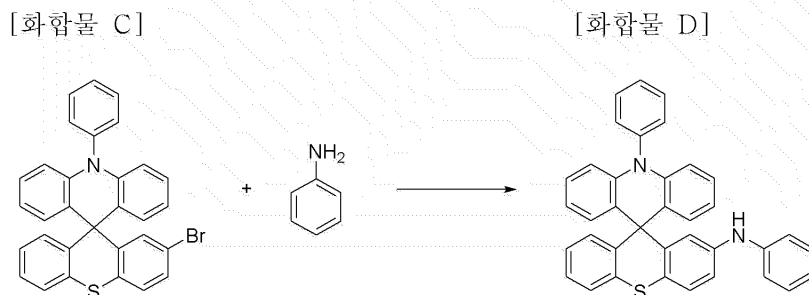
[0147]

[0148] -78℃에서 화합물 B 73g(250mmol)을 THF 500ml에 녹인 후 2.5M n-BuLi 100ml(250mmol)를 천천히 적가 후 실온 까지 승온 교반하였다. 반응액을 -78℃로 만든 후 화합물 A 92g(250mmol), 잔세논(90-47-1) 49g(250mmol)을 넣고 실온에서 12시간 교반하였다. 교반된 반응액에 용매를 모두 제거한 후 초산 500ml에 넣은 후 78℃에서 4시간 교반하였다. 반응액에 증류수로 참가 후 6시간 실온 교반하였다. 교반액을 감압여과 후 고체를 메틸알코올에 넣고 실온 교반하였다. 감압여과 후 화합물 C, 50g (수율: 39%)을 얻었다.

[0149] 분자식: C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>BrNS

[0150] HRMS(70eV, EI+): m/z 318.47

[0151] 4) 중간체 화합물 D의 합성



[0152]

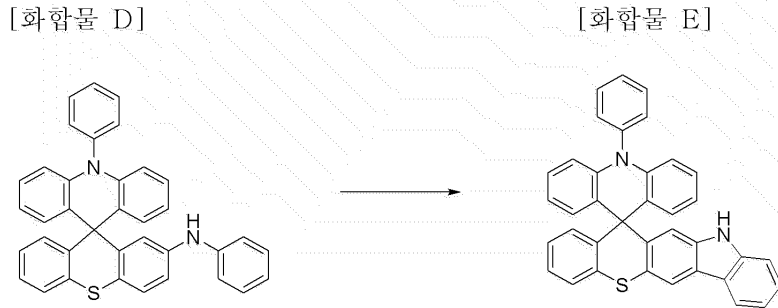
[0153] 화합물 C 50g(96mmol), 아닐린 9g(96mmol), 팔라듐(II)디비에이(III)1g(0.96mmol), 소듐터트부톡사이드 18(192mmol), 트리-터트-부틸포스핀 0.5ml(0.96mmol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 700ml에 넣은 후 12시간

환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 D, 35g(수율: 69%)을 얻었다.

[0154] 분자식:  $C_{37}H_{26}N_2S$

[0155] HRMS(70 eV, EI+): m/z 530.69

[0156] 5) 중간체 화합물 E의 합성



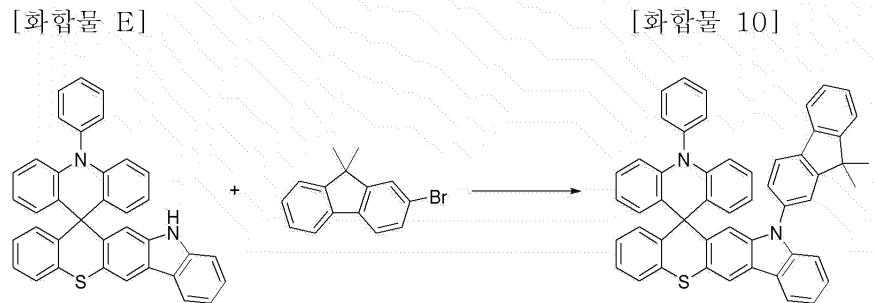
[0157]

[0158] 화합물 D 35g(66mmol), 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 피발릭산 200ml를 둥근 플라스크에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 6시간에 한번씩 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 추가 첨가 3번 후 12시간 환류교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 E, 20g(수율: 57%)을 얻었다.

[0159] 분자식:  $C_{37}H_{24}N_2S$

[0160] HRMS(70 eV, EI+): m/z 528.67

[0161] 6) 목적 화합물의 합성



[0162]

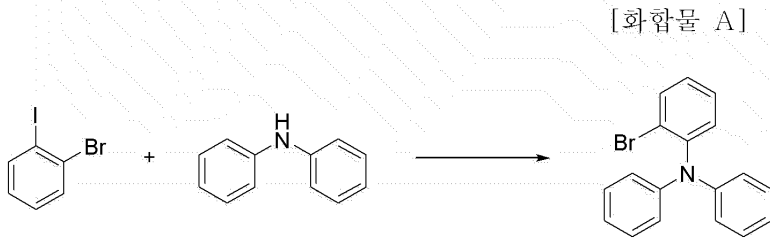
[0163] 화합물 E 13g(24mmol), 아이오도벤젠 7g(24mmol), 쿠퍼아이오다이드 5.5g(29mmol), 포타슘포스페이트 7.7g(36mmol), 에틸렌다이아민 3ml(48mmol)을 차일렌 700ml에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응액을 실온으로 식힌 후 증류수 첨가하여 실온으로 6시간 교반하였다. 반응액을 감압 증류 후 재결정하여 최종 목적 화합물 8g(수율: 57%)을 얻었다.

[0164] 분자식:  $C_{52}H_{36}N_2S$

[0165] HRMS(70eV, EI+): m/z 720.93

[0166] <합성예 4>

[0167] 1) 중간체 화합물 A의 합성



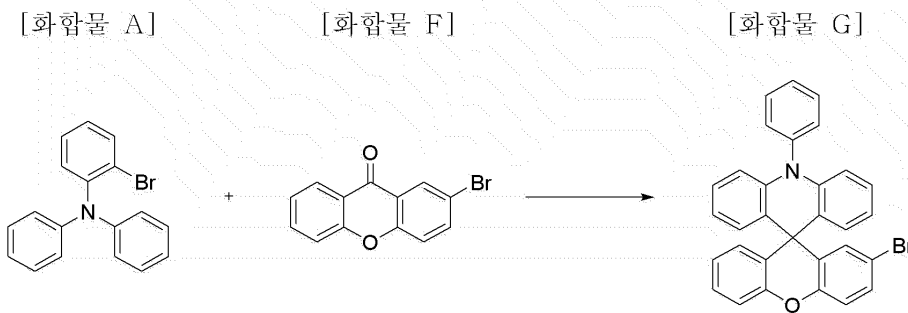
[0168]

[0169] 2-브로모아이오도벤젠 211g(1mol), 다이페닐아민 311g(1.1mol), 팔라듐(II)아세테이트 5.6g(0.025mmol), 소듐 터트부톡사이드 115(1.2mol), 트리-tert-부틸포스핀 50ml(0.05mol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 1500ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 A, 150g(수율: 46%)을 얻었다.

[0170] 분자식: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NBr

[0171] HRMS(70eV, EI+): m/z 324.22

[0172] 2) 중간체 화합물 G의 합성



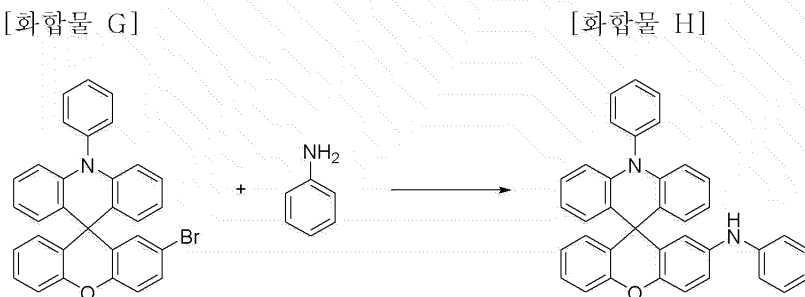
[0173]

[0174] -78℃에서 화합물 F 72g(250mmol)을 THF 500ml에 녹인 후 2.5M n-BuLi 100ml(250mmol)를 천천히 적가 후 실온까지 승온 교반하였다. 반응액을 -78℃로 만든 후 화합물 A 92g(250mmol), 잔세논(90-47-1) 49g(250mmol)을 넣고 실온에서 12시간 교반하였다. 교반된 반응액에 용매를 모두 제거한 후 초산 500ml에 넣은 후 78℃에서 4시간 교반하였다. 반응액에 증류수로 첨가 후 6시간 실온 교반하였다. 교반액을 감압여과 후 고체를 메틸알코올에 넣고 실온 교반하였다. 감압여과 후 화합물 G, 48g (수율: 37%)을 얻었다.

[0175] 분자식: C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>BrNO

[0176] HRMS(70eV, EI+): m/z 502.41

[0177] 3) 중간체 화합물 H의 합성



[0178]

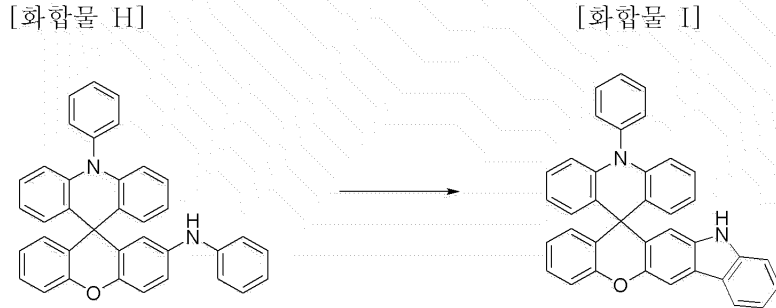
[0179] 화합물 G 48g(96mmol), 아닐린 9g(96mmol), 팔라듐(II)디비에이(III)1g(0.96mmol), 소듐터트부톡사이드 18(192mmol), 트리-tert-부틸포스핀 0.5ml(0.96mol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 700ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이

클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 H, 34g(수율: 67%)을 얻었다.

[0180] 분자식:  $C_{37}H_{26}N_2O$

[0181] HRMS(70 eV, EI+): m/z 514.63

[0182] 4) 중간체 화합물 I의 합성



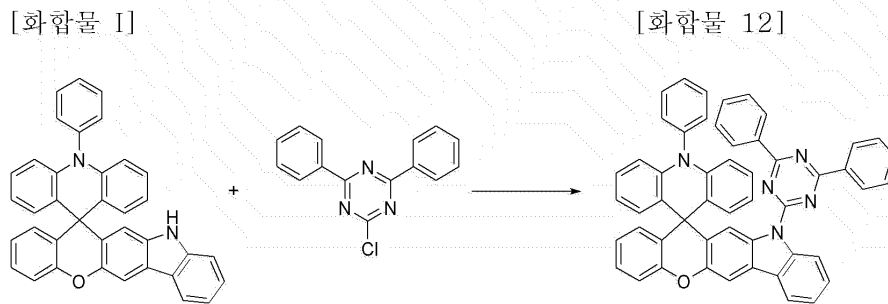
[0183]

[0184] 화합물 H 34g(66mmol), 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 피발릭산 200ml를 둥근 플라스크에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 6시간에 한번씩 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 추가 첨가 3번 후 12시간 환류교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 I, 15g(수율: 48%)을 얻었다.

[0185] 분자식:  $C_{37}H_{24}N_2O$

[0186] HRMS(70 eV, EI+): m/z 512.61

[0187] 5) 목적 화합물의 합성



[0188]

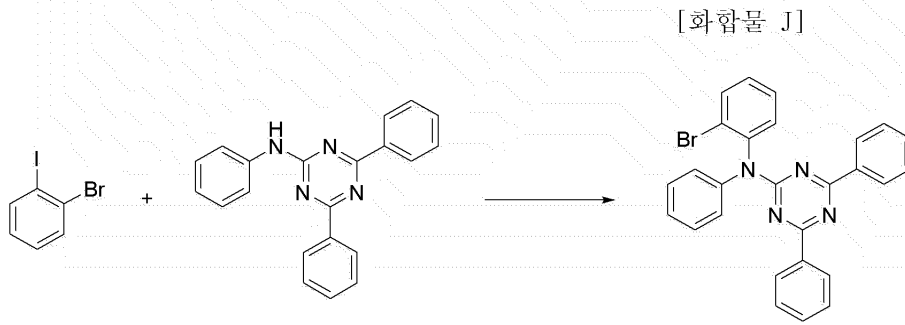
[0189] 화합물 I 12g(24mmol), 1,3-다이페닐트리아진 7g(24mmol), 쿠퍼아이오다이드 5.5g(29mmol), 포타슘포스페이트 7.7g(36mmol), 에틸렌다이아민 3ml(48mmol)을 차일렌 700ml에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응액을 실온으로 식힌 후 증류수 첨가하여 실온으로 6시간 교반하였다. 반응액을 감압 증류 후 재결정하여 최종 목적 화합물 9g(수율: 62%)을 얻었다.

[0190] 분자식:  $C_{52}H_{33}N_5O$

[0191] HRMS(70eV, EI+): m/z 743.87

[0192] <합성예 5>

[0193] 1) 중간체 화합물 J의 합성



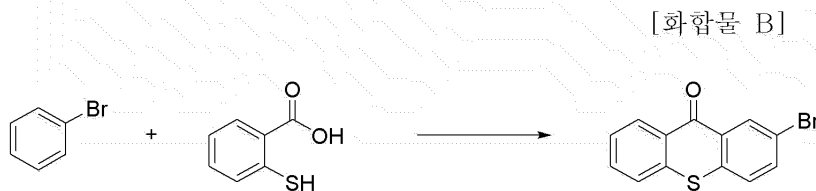
[0194]

[0195] 2-브로모아이오도벤젠 211g(1mol), 페닐(1,3다이페닐트리아진)아민 357g(1.1mol), 팔라듐(II)아세테이트 5.6g(0.025mmol), 소듐터트부톡사이드 115(1.2mol), 트리-tert-부틸포스핀 50ml(0.05mol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 1500ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 A, 200g(수율: 42%)을 얻었다.

[0196] 분자식: C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>Br

[0197] HRMS(70eV, EI+): m/z 479.38

[0198] 2) 중간체 화합물 B의 합성



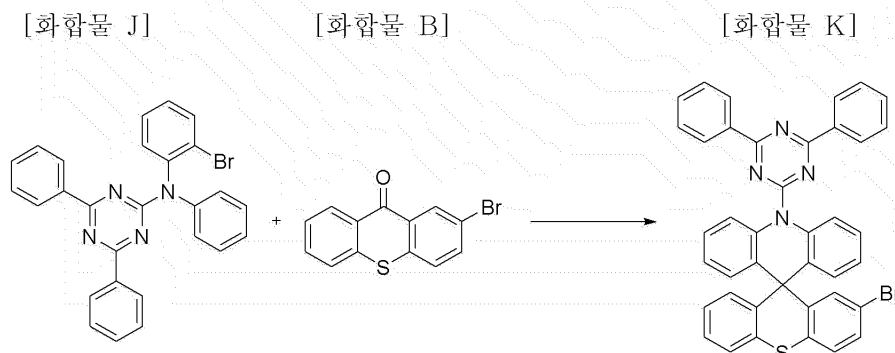
[0199]

[0200] 브로모벤젠 65g(420mmol), 사이오살리시아릭산 66g(420mmol), 황산800ml를 둥근플라스크에 넣은 후 24시간 50℃ 교반하였다. 교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 물로 결정화 하였다. 결정화 된 화합물을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 B 73g(수율: 60%)을 얻었다.

[0201] 분자식: C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>BrOS

[0202] HRMS(70eV, EI+): m/z 291.16

[0203] 3) 중간체 화합물 K의 합성



[0204]

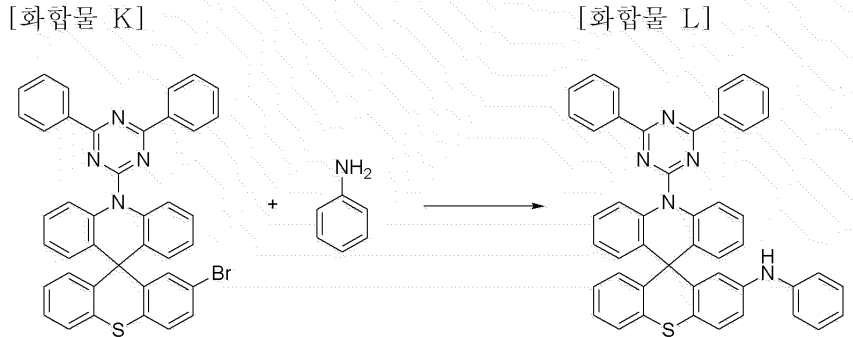
[0205] -78℃에서 화합물 B 73g(250mmol)을 THF 500ml에 녹인 후 2.5M n-BuLi 100ml(250mmol)를 천천히 적가 후 실온까지 승온 교반하였다. 반응액을 -78℃로 만든 후 화합물 A 120g(250mmol), 잔세논(90-47-1) 49g(250mmol)을 넣고 실온에서 12시간 교반하였다. 교반된 반응액에 용매를 모두 제거한 후 초산 500ml에 넣은 후 78℃에서 4시간 교반하였다. 반응액에 증류수로 첨가 후 6시간 실온 교반하였다. 교반액을 감압여과 후 고체를 메틸알코올에

넣고 실온 교반하였다. 감압여과 후 화합물 C, 65g (수율: 39%)을 얻었다.

[0206] 분자식:  $C_{40}H_{25}BrN_4S$

[0207] HRMS(70eV, EI+): m/z 673.63

[0208] 4) 중간체 화합물 L의 합성

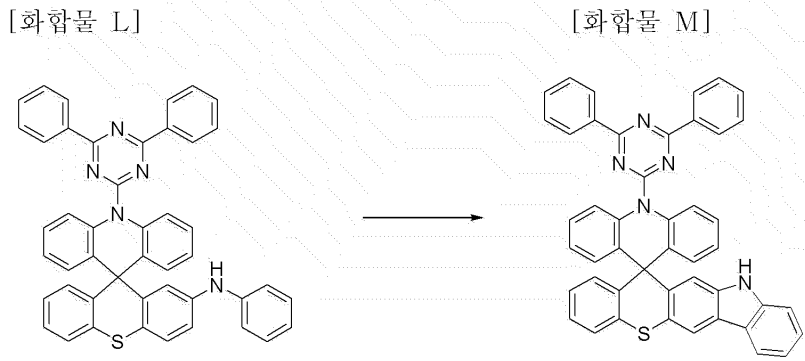


[0209] 화합물 C 65g(96mmol), 아닐린 9g(96mmol), 팔라듐(II)디비에이(III)1g(0.96mmol), 소듐터트부톡사이드 18(192mmol), 트리-tert-부틸포스핀 0.5ml(0.96mmol)를 둥근플라스크에 넣은 후 톨루엔 700ml에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 D, 45g(수율: 68%)을 얻었다.

[0211] 분자식:  $C_{46}H_{31}N_5S$

[0212] HRMS(70 eV, EI+): m/z 685.85

[0213] 5) 중간체 화합물 M의 합성

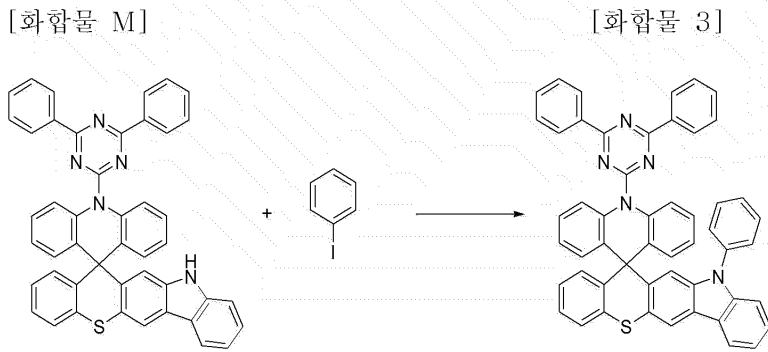


[0214] 화합물 D 45g(66mmol), 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 피발릭산 200ml를 둥근 플라스크에 넣은 후 12시간 환류 교반하였다. 6시간에 1한번씩 팔라듐(II)아세테이트 1g(4mmol), 포타슘카보네이트 1g(7mmol) 추가 첨가 3번 후 12시간 환류교반하였다. 환류교반된 반응액을 실온으로 식힌 후 클로로포름과 물로 추출하였다. 추출된 유기층을 다이클로로메탄과 헥산으로 재결정하여 화합물 E, 20g(수율: 44%)을 얻었다.

[0216] 분자식:  $C_{46}H_{29}N_5S$

[0217] HRMS(70 eV, EI+): m/z 683.83

[0218] 6) 목적 화합물의 합성



[0219]

[0220] 화합물 E 16g(24mmol), 아이오도벤젠 6.5g(24mmol), 쿠퍼아이오다이드 5.5g(29mmol), 포타슘포스페이트 7.7g(36mmol), 에틸렌다이아민 3ml(48mmol)을 자일렌 700ml에 현탁시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응액을 실온으로 식힌 후 증류수 첨가하여 실온으로 6시간 교반하였다. 반응액을 감압 증류 후 재결정하여 최종 목적 화합물 9g(수율: 49%)을 얻었다.

[0221]

분자식: C<sub>52</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>S

[0222]

HRMS(70eV, EI+): m/z 759.93

[0223]

<비교예 1> 유기 발광 소자의 제조

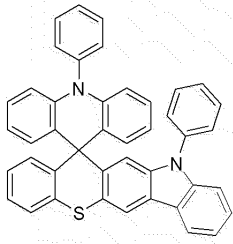
[0224]

녹색 인광 호스트로 많이 사용하는 CBP를 발광층의 호스트 물질로 사용하고, 하기 화학식 b로 표시되는 화합물 b를 인광 녹색 도판트로 사용하고, 2-TNATA(4,4',4"-tris(N-naphthalen-2-yl)-N-phenylamino)-triphenylamine)을 정공 주입 물질로 사용하고, α-NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine)을 정공 수송 물질로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/2-TNATA(80nm)/α-NPD(30nm)/CBP + 화합물b(30nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm).

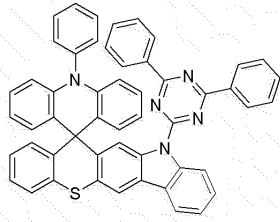
[0225]

애노드는 코닝(Corning)사의 15 Ω/cm<sup>2</sup> (1,000Å) ITO 유리 기판을 50mm × 50mm × 0.7mm 크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 2-TANATA를 진공 증착하여 80nm 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 상부에, α-NPD를 진공 증착하여 30nm 두께의 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에 CBP 및 화합물 b(5% 도핑)를 진공 증착하여 30nm 두께의 발광층을 형성하였다. 이후, 상기 발광층 상부에 Alq<sub>3</sub> 화합물을 30nm의 두께로 진공증착하여 전자 수송층을 형성하였다. 상기 전자 수송층 상부에 LiF 1nm(전자 주입층)과 Al 100nm(캐소드)를 순차적으로 진공증착하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

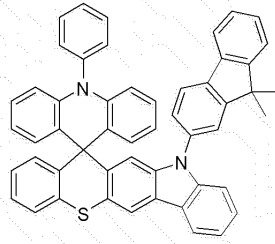
[화합물 1]



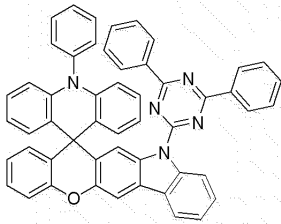
[화합물 2]



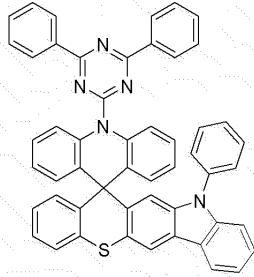
[화합물 10]



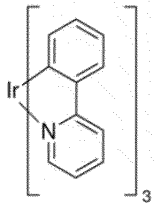
[화합물 12]



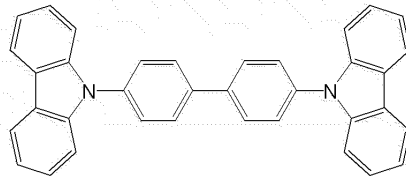
[화합물 3]



[화학식 b]



[CBP]



[0226]

[0227] <실시예 1>

[0228] 상기 비교예 1에서 상기 CBP를 대신하여 상기 합성에 1에서 합성한 유기화합물(화합물 1)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0229] <실시예 2>

[0230] 상기 비교예 1에서 상기 CBP를 대신하여 상기 유기화합물(화합물 2)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0231] <실시예 3>

[0232] 상기 비교예 1에서 상기 CBP를 대신하여 상기 유기화합물(화합물 10)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0233] <실시예 4>

[0234] 상기 비교예 1에서 상기 CBP를 대신하여 상기 유기화합물(화합물 12)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0235] <실시예 5>

[0236] 상기 비교예 1에서 상기 CBP를 대신하여 상기 유기화합물(화합물 3)을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0237] <실험예> 유기화합물의 발광 특성 평가

[0238] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 유기 발광 소자에 대하여, Keithley sourcemeter “2400”, KONIKA MINOLTA “CS-2000” 을 이용하여 10 mA/cm<sup>2</sup>을 기준으로 발광휘도, 발광효율, 발광피크를 각각 평가하여, 그 결과를 하기



표 1에 나타내었다. 상기 샘플들은 469 ~ 526nm 범위에서 녹색 발광 피크값을 보여주었다.

[0239] [표 1]

	호스트 화합물	도판트 화합물	휘도 [cd/m <sup>2</sup> ]	효율 [cd/A]	발광피크 [nm]
실시예 1	화합물 1	화학식 b	6010	60.1	516
실시예 2	화합물 2	화학식 b	6130	61.3	516
실시예 3	화합물 10	화학식 b	6140	61.4	516
실시예 4	화합물 12	화학식 b	6260	62.6	516
실시예 5	화합물 3	화학식 b	6140	61.4	516
비교예 1	CBP	화학식 b	5810	58.1	516

[0240]

[0241] 상기 표 1를 참고하면, 본 발명의 유기화합물은 향상된 발광 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0242] <실험예 2>

[0243] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 유기 발광 소자에 대하여, ENC technology사의 LTS-1004AC 수명측정장치를 이용하여 700 nit를 기준으로 수명이 97%에 도달하는 시간을 각각 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0244] [표 2]

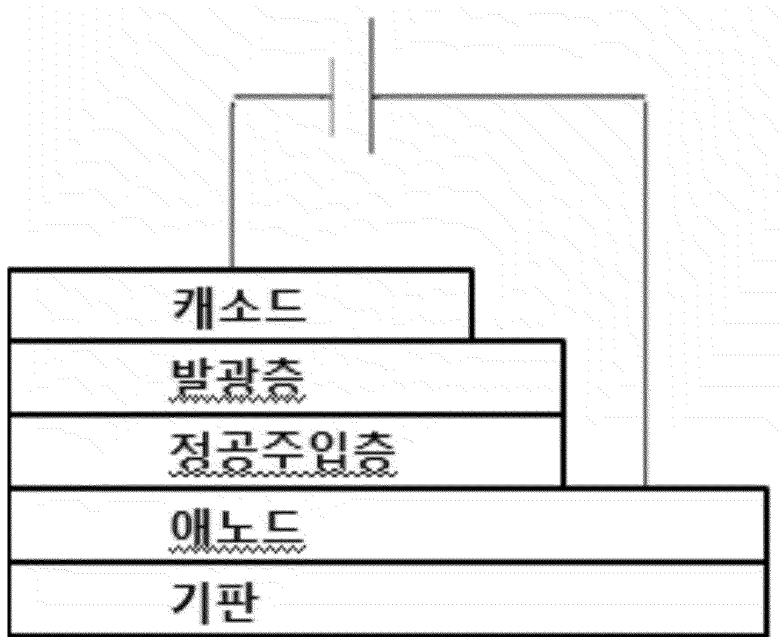
샘플 No.	호스트 화합물	도판트 화합물	수명 Time[Hours]
실시예 1	화합물 1	화학식 b	1150
실시예 2	화합물 2	화학식 b	1130
실시예 3	화합물 10	화학식 b	1180
실시예 4	화합물 12	화학식 b	1100
실시예 5	화합물 3	화학식 b	1010
비교예 1	CBP	화학식 b	1000

[0245]

[0246] 상기 표 2를 참고하면, 본 발명의 유기화합물은 향상된 수명 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：含有它的化合物和有机发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020170112965A</a>	公开(公告)日	2017-10-12
申请号	KR1020160160685	申请日	2016-11-29
[标]申请(专利权)人(译)	秀博瑞殷股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Soulbrain有限公司		
[标]发明人	KIM HYUN JIN 김현진 KIM SUNG SOO 김성수 PARK JAE KYO 박재교 SHIN EUN CHUL 신은철 LEE SEOK JONG 이석종 KIM JIN HEE 김진희 SON SUNG HYUN 손성현		
发明人	김현진 김성수 박재교 신은철 이석종 김진희 손성현		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D251/24 C07D491/20 C07D495/20 H01L51/00 H01L51/50		
代理人(译)	Jeongsunseong		
优先权	1020160038186 2016-03-30 KR		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明提供可以大大提高有机发光器件的寿命，效率，电化学稳定性和热稳定性的化合物，以及其中化合物包含在有机化合物层中的有机发光器件。 金熙熙

