



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0131333
(43) 공개일자 2016년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) C07D 417/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0063394
(22) 출원일자 2015년05월06일
심사청구일자 2015년05월06일

(71) 출원인
벽산페인트 주식회사
서울특별시 금천구 가산디지털1로 219,904호(가산동, 벽산디지털밸리6차)
(72) 발명자
정국성
서울특별시 강서구 양천로 489 우성아파트 102동 505호
김규성
경기도 광명시 안현로 34 하안주공3단지아파트 311동 111호
(74) 대리인
송두현, 강정빈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 인광 호스트용 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 인광 호스트용 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물은 도너-어셉터-도너 (D-A-D) 구조를 채택하여 밴드갭을 크게 하도록 설계하면서 특징적으로는 어셉터 역할의 중심부로 티오잔텐(thioxanthene) 구조를 모핵으로 하고 모핵의 설폰(sulfon) 구조와 대응 되는 중심원자 주변에 도너 역할로 카바졸 또는 카볼린 화합물을 결합시켜 높은 삼중항 에너지(ET)를 가지면서 높은 유리전이 온도(Tg)와 분자량이 큰 비정형의 물질로 디자인되어, 긴 수명과 전기 이동도 및 열적 안정성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1

캐소드 전극	80
전자 주입층 (EIL)	70
전자 수송층 (ETL)	60
발광층 (EML)	50
정공 수송층 (HTL)	40
정공 주입층 (HIL)	30
애노드 전극	20
기판	10

(52) CPC특허분류

C07D 409/14 (2013.01)

C07D 417/04 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1037 (2013.01)

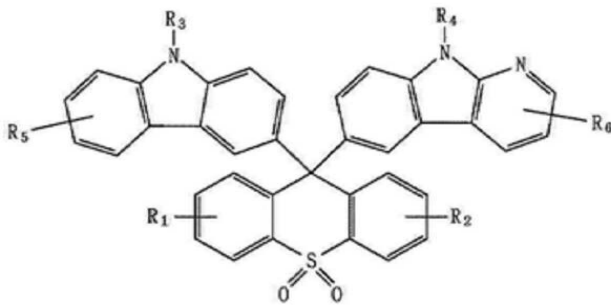
명세서

청구범위

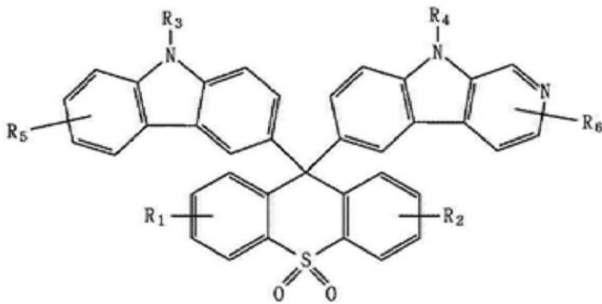
청구항 1

하기 화학식 5, 6, 7, 및 8 중 어느 하나로 표시되는 인광 호스트용 화합물.

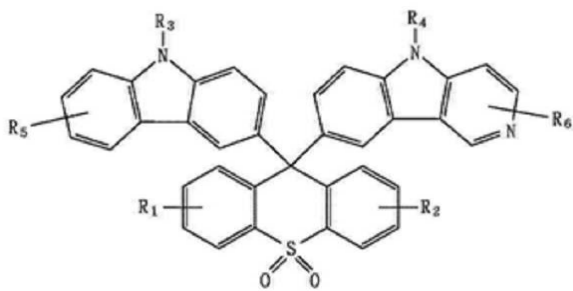
화학식 5



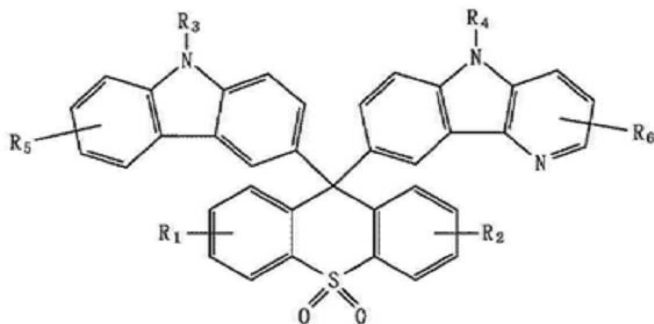
화학식 6



화학식 7



화학식 8

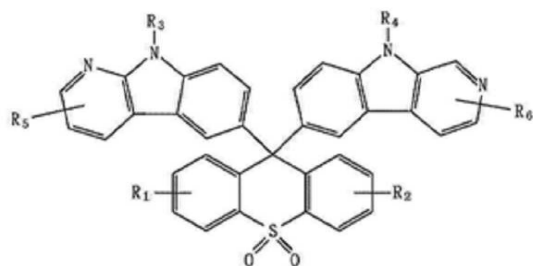


상기 화학식에서, R1 내지 R6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C7-C14의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이고, 또한 상기 R1 내지 R6의 작용기중 서로 인접한 기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

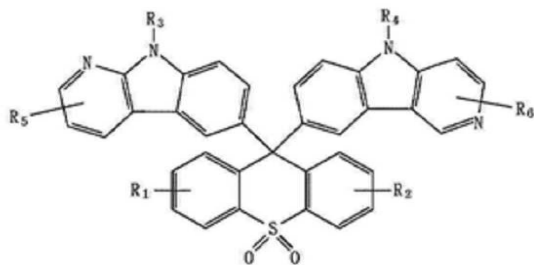
청구항 2

하기 화학식 9, 10, 및 11 중 어느 하나로 표시되는 인광 호스트용 화합물.

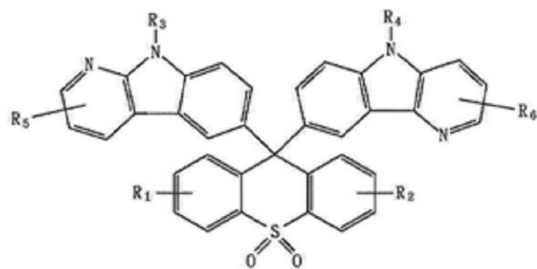
화학식 9



화학식 10



화학식 11

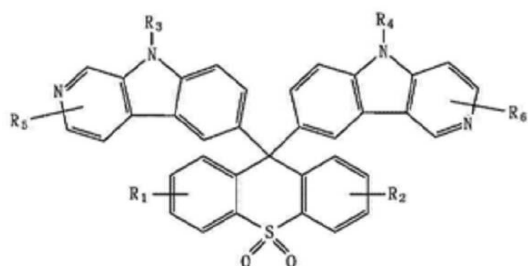


상기 화학식에서, R1 내지 R6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C7-C14의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이고, 또한 상기 R1 내지 R6의 작용기중 서로 인접한 기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

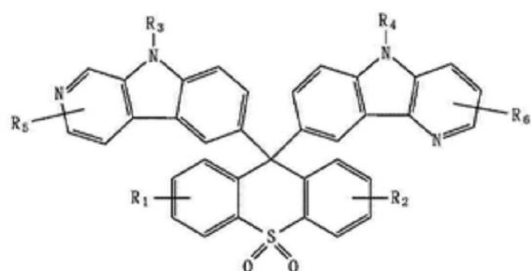
청구항 3

하기 화학식 12, 및 13 중 어느 하나로 표시되는 인광 호스트용 화합물.

화학식 12



화학식 13



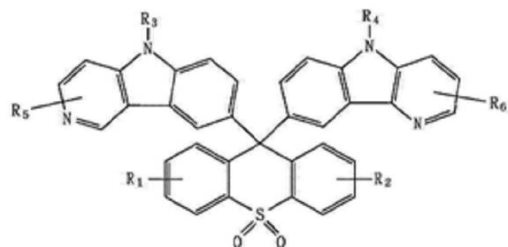
상기 화학식에서, R1 내지 R6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C7-C14의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이고, 또한 상기 R1 내지 R6의 작용기중

서로 인접한 기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 4

하기 화학식 14로 표시되는 인광 호스트용 화합물.

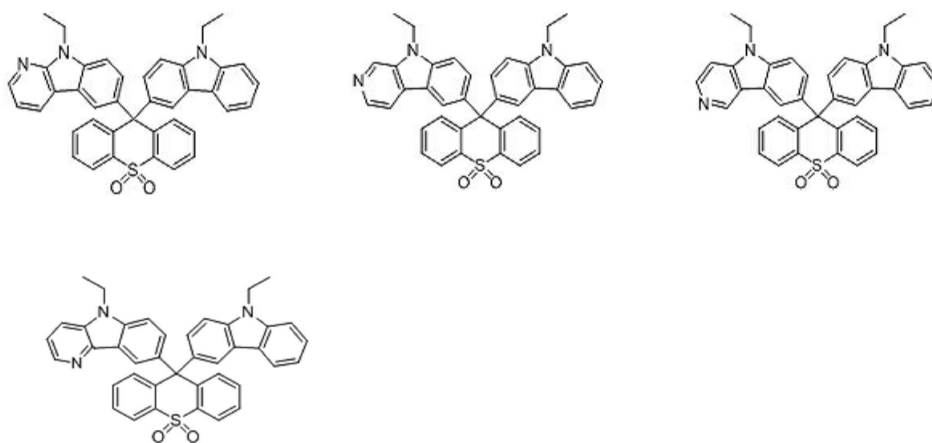
화학식 14



상기 화학식에서, R1 내지 R6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C7-C14의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이고, 또한 상기 R1 내지 R6의 작용기중 서로 인접한 기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

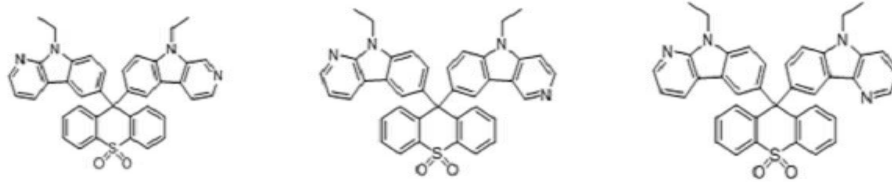
청구항 5

하기 식으로 표시되는 화합물중에서 선택된 어느 하나인 인광 호스트용 화합물.



청구항 6

하기 식으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나인 인광 호스트용 화합물.



청구항 7

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 인광 호스트용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기막은 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인광 호스트용 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 도너-어셉터-도너(D-A-D) 구조를 채택하여 밴드갭을 크게 한 인광 호스트용 화합물, 및 이를 포함시켜 색을 구현 하면서 우수한 발광효율을 갖는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기발광소자(electroluminescent device : EL 소자)는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수 할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

[0003] EL 소자는 발광층(emitting layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0004] 일반적인 유기 EL 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

[0005] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동 원리는 다음과 같다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다. 발광 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다. 인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기무기 화합물 구조를 가지고 있으며 무거운 원자에 의해 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용 전이를 거쳐 인광 발광 하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 일중항 엑시톤을 이용하는 형광 재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

[0006] 인광 재료를 이용한 발광층은 호스트 물질과 이로부터 에너지를 전이 받아 발광하는 도판트 물질로 구성되어 있는데, 도판트 물질로는 이리듐 금속 화합물을 이용한 여러 재료들이 보고 되고 있다. 이리듐 화합물을 이용한 유기 발광 재료에 대한 연구로는 프린스턴 대학, 남캘리포니아 대학 등에서 이리듐(Iridium), 플래티늄(platinum) 금속 화합물을 이용한 여러 인광 재료들이 발표되고 있으나, 좀더 발광 특성이 우수하고 안정한 재

료 개발이 진행되고 있다.

[0007] 이에 본 발명자들은 호스트 물질에 대한 연구를 진행하면서, 도너-어셉터-도너 (D-A-D) 구조를 채택하여 밴드갭을 크게 하도록 설계하면서 특징적으로는 어셉터 역할의 중심부로 티오잔텐(thioxanthene) 구조를 모핵으로 하고 모핵의 설펜(solfon) 구조와 대응 되는 중심원자 주변에 도너 역할로 카바졸 또는 카볼린 화합물이 1개 또는 2개로, 구조 내 아민과 고리환에 알킬 또는 오각 내지는 육각 고리의 유도체가 치환된 화합물을 대칭 또는 비대칭 구조로 결합시키는 경우, 높은 삼중항 에너지(ET)를 가지면서 높은 유리전이 온도(Tg)와 분자량이 큰 비정형의 물질로 디자인되어, 긴 수명과 전기 이동도 및 열적 안정성을 가질 수 있음을 밝히고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2006-0113935호 (발명의 명칭: 전기발광 디바이스용 유기 소자, 공개일자: 2006년 11월 03일)

발명의 내용

해결하려는 과제

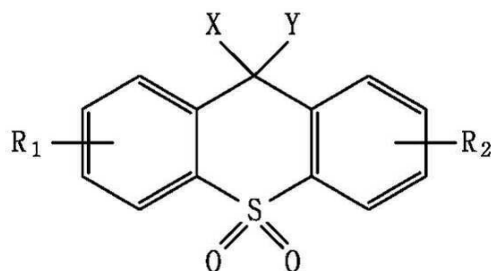
[0009] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 도너-어셉터-도너(D-A-D) 구조를 채택하여 밴드갭을 크게 한 인광 호스트용 화합물을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 도너-어셉터-도너(D-A-D) 구조를 채택하여 밴드갭을 크게 한 인광 호스트용 화합물을 사용한 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 따라서, 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 인광 호스트용 화합물을 제공하는 것이다.

화학식 1

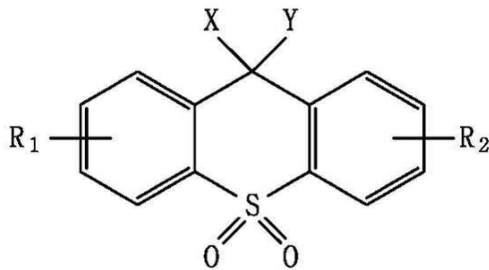


[0013]

[0014] 여기서, X와 Y는 각각 독립적으로, 카바졸기 또는 α -카볼린기, β -카볼린기, γ -카볼린기 및 δ -카볼린기로 이루어진 군에서 선택된 카볼린기에서 선택되며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기 또는 치환 또는 비치환된 C7-C30의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이다.

[0015] 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 화학식 1로 표시되는 인광 호스트용 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0016] **화학식 1**



[0017]

[0018] 여기서, X와 Y는 각각 독립적으로, 카바졸기 또는 α -카볼린기, β -카볼린기, γ -카볼린기 및 δ -카볼린기로 이루어진 군에서 선택된 카볼린기에서 선택되며, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 작용기로, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기 또는 치환 또는 비치환된 C7-C30의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이다.

발명의 효과

[0019]

본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물은 도너-어셉터-도너 (D-A-D) 구조를 채택하여 밴드갭을 크게 하도록 설계 하면서 특징적으로는 어셉터 역할의 중심부로 티오잔텐(thioxanthene) 구조를 모핵으로 하고 모핵의 설폰(solfon) 구조와 대응 되는 중심원자 주변에 도너 역할로 카바졸 또는 카볼린 화합물을 결합시켜 높은 삼중항 에너지(ET)를 가지면서 높은 유리전이 온도(Tg)와 분자량이 큰 비정형의 물질로 디자인되어, 상기 물질을 이용한 발광 소자는 우수한 발광 특성과 안정성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020]

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 NMR 데이터이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-yl)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 NMR 데이터이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 9-(9-에틸-9H-카바졸-3-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-yl)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 NMR 데이터이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 9,9-비스(9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 NMR 데이터이다.

도 6은 본 발명의 일 구현예에 따라 합성된 9,9-비스(9-(2-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 NMR 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

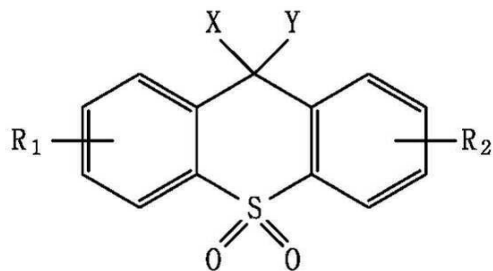
[0022]

본 발명의 바람직한 실시 예를 첨부된 도면에 의하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 본 발명의 상세한 설명에 앞서, 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니된다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0023] 본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물은 HOMO-LUMO 간의 밴드갭을 크게 하기 위하여 도너-어셉터-도너(D-A-D) 구조를 채택하여 설계한 것이며 특징적으로는 어셉터 역할의 중심부로 티오잔텐 구조를 모핵으로 하여 모핵의 실론 구조와 대응 되는 중심원자 주변에 도너 역할로 카바졸 또는 카볼린 화합물이 결합된 구조이며, 대응 되는 중심원자 주변에 결합된 카바졸 또는 카볼린 화합물들은 1개 또는 2개로, 구조 내 아민과 고리환에 알킬 또는 오각 내지 육각 고리의 유도체가 치환된 화합물을 대칭 또는 비대칭 구조로 포함한다.

[0024] 구체적으로, 본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

[0025] 화학식 1



[0026]

[0027] 여기서, X와 Y는 각각 독립적으로, 카바졸기 또는 카볼린기에서 선택되며, 상기 카볼린기로는 바람직하게 α -카볼린(α -carboline)기, β -카볼린(β -carboline)기, γ -카볼린(γ -carboline)기 및 δ -카볼린(δ -carboline)기로 이루어진 군에서 선택된다.

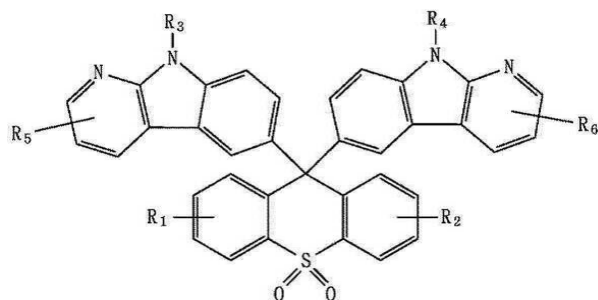
[0028]

또한, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬카르보닐기 또는 치환 또는 비치환된 C7-C30의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이다.

[0029]

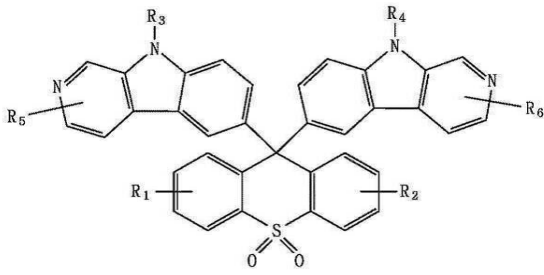
본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물로 대표적인 것은 X 및 Y가 동시에 α -카볼린(α -carboline)기, β -카볼린(β -carboline)기, 또는 γ -카볼린(γ -carboline)기인 하기 화학식 2 내지 4인 화합물이다.

[0030] 화학식 2



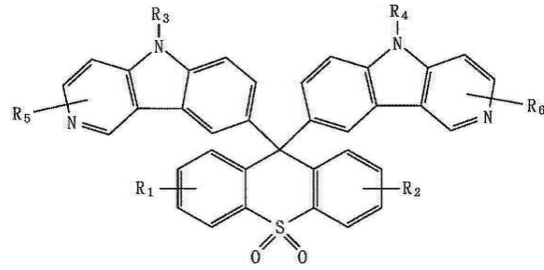
[0031]

[0032] 화학식 3



[0033]

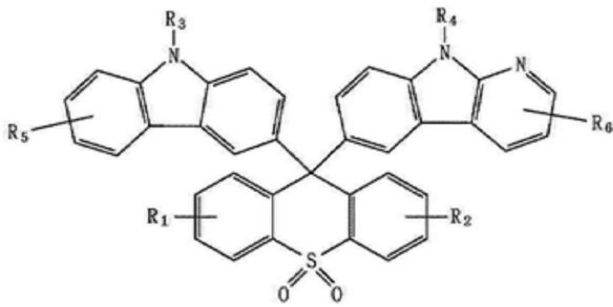
[0034] 화학식 4



[0035]

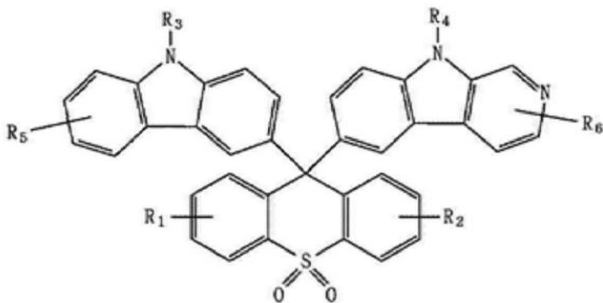
[0036] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물로 대표적인 것은 X 또는 Y가 카바졸기이고, Y 또는 X가 각각 α -카볼린(α -carboline)기, β -카볼린(β -carboline)기, γ -카볼린(γ -carboline)기 또는 δ -카볼린(δ -carboline)이며, X와 Y가 동일하지 않은 하기 화학식 5 내지 8인 화합물이다.

[0037] 화학식 5



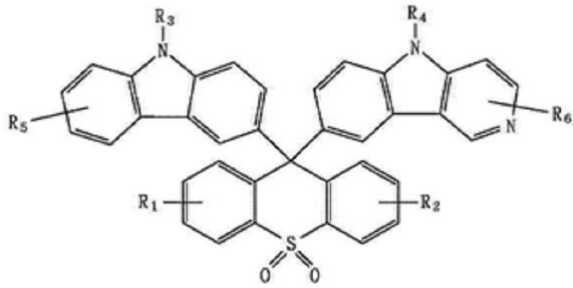
[0038]

[0039] 화학식 6



[0040]

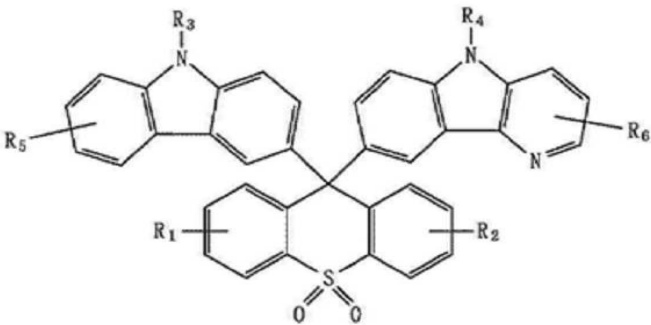
[0041] 화학식 7



[0042]

[0043] 화학식 8

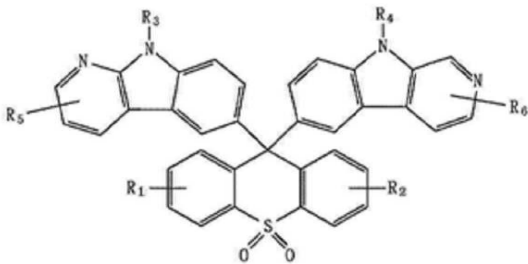
[0044]



[0045]

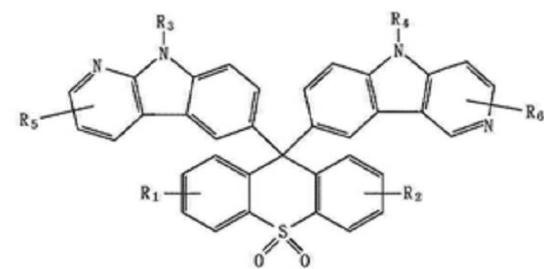
[0046] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물로 대표적인 것은 X 또는 Y가 α -카볼린(α -carboline)기이고, Y 또는 X가 각각, β -카볼린(β -carboline)기, γ -카볼린(γ -carboline)기 또는 δ -카볼린(δ -carboline)이며, X와 Y는 동일하지 않은 하기 화학식 9 내지 11인 화합물이다.

[0047] 화학식 9



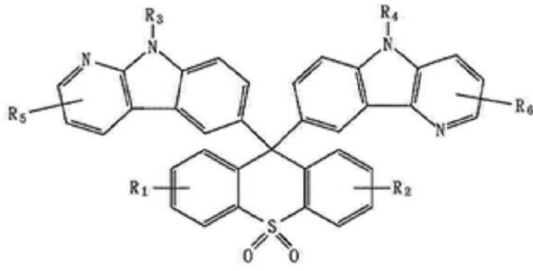
[0048]

[0049] 화학식 10



[0050]

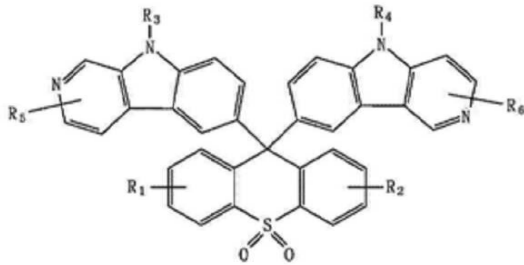
[0051] 화학식 11



[0052]

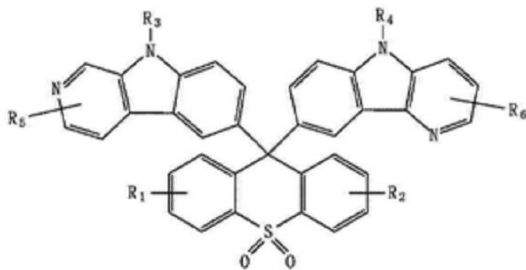
[0053] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물로 대표적인 것은 상기 X 또는 Y는 β -카볼린기이고, 상기 Y 또는 X는 각각 γ -카볼린기 또는 δ -카볼린기인 카볼린기이면서 X와 Y가 동일하지 않는 화학식 12 내지 13의 화합물, 또한, X는 γ -카볼린기이고, Y는 δ -카볼린기이거나, X가 δ -카볼린기이고, Y는 γ -카볼린기인 화학식 14의 화합물이다.

[0054] 화학식 12



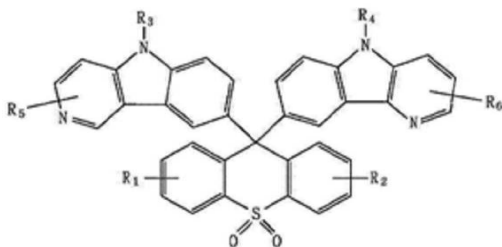
[0055]

[0056] 화학식 13



[0057]

[0058] 화학식 14



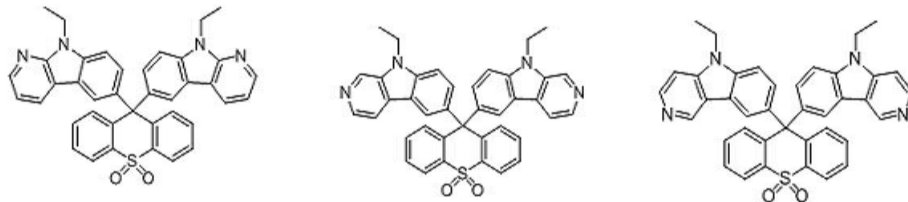
[0059]

[0060] 상기 화학식 2 내지 14에서, R1 내지 R6는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 작용기로서, 수소, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C14의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C5-

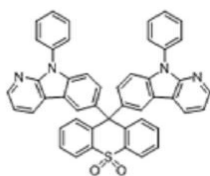
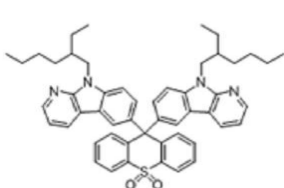
C14의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C14의 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C14의 알킬 카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C7-C14의 아릴카르보닐기 또는 C1-C14의 알킬티오기이고, 또한 상기 R1 내지 R6의 작용기중 서로 인접한 기는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물로 바람직한 것은 하기 화합물들이다.

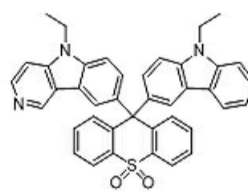
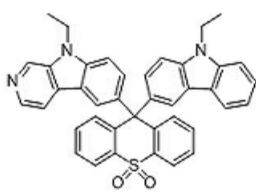
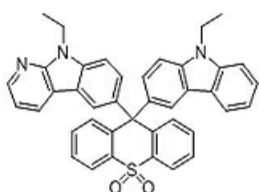
[0062] 상기 인광 호스트용 화합물은 하기 표시되는 화합물 중 선택된 어느 하나인 인광 호스트용 화합물.



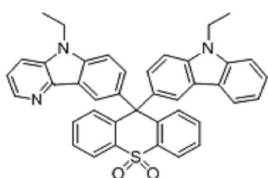
[0063]



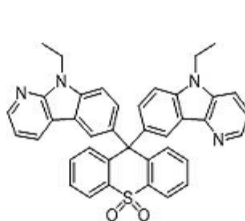
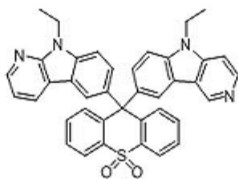
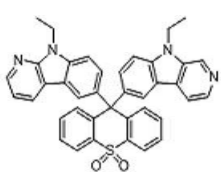
[0064]



[0065]



[0066]



[0067]

[0068] 상기 화학식들에서, "비치환된 알킬기" 또는 "비치환된 알콕시"는 그의 알킬부분이 탄소수 1 내지 14개의 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 등등 및 이들의 이성체)를 의미하며, "치환된 알킬기" 또는 "치환된 알콕시"는 상술한 비치환된 알킬 부분의 수소 원자중 적어도 하나가 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1-C14의 알킬기, C2-C14의 알케닐기, C2-C14의 알키닐기, C6-C14의 아릴기, C7-C14의 아릴알킬기, C2-C14의 헤테로아릴기, 또는 C3-C14의 헤테로알킬기로 치환되는 것을 의미한다.

[0069] 또한, "비치환된 알케닐기"는 이중 결합이 적어도 하나 이상인 탄소수 2 내지 14개의 알케닐(예를 들면, 에텐, 프로텐, 부텐, 펜텐, 헥센, 등등 및 이들의 이성체)을 의미하며, "치환된 알케닐기"는 상술한 비치환된 알케닐

기의 적어도 하나의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

- [0070] "비치환된 아릴기"는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소수 6 내지 14개의 방향족 탄소 고리를 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. "치환된 아릴기"는 비치환된 아릴기중 적어도 하나의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0071] "비치환된 아릴알킬기"는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소 원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 그룹으로 치환된 것을 의미한다. "치환된 아릴알킬기"는 상기 비치환된 아릴알킬기중 하나 이상의 수소원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0072] "비치환된 아릴옥시기"는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에 산소가 치환된 것, 예를 들면 페닐옥시, 나프틸렌옥시, 디페닐옥시 등을 의미한다. "치환된 아릴옥시기"는 상기 비치환된 아릴옥시기중 하나 이상의 수소원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0073] "비치환된 헤테로아릴기"는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 2 내지 14의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미하며, 그의 구체적인 예로는, 티에닐, 피리딜, 퓨릴(furyl) 등이 있다. "치환된 헤테로아릴기"는 상기 비치환된 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0074] "비치환된 헤테로아릴알킬기"는 상술한 헤테로아릴기의 수소 원자중 일부가 저급알킬기로 치환된 것을 의미하며, "치환된 헤테로아릴알킬기"는 상기 비치환된 헤테로아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0075] "비치환된 헤테로아릴옥시기"는 상기 정의된 바와 같은 헤테로아릴기에 산소가 결합된 것을 의미한다. "치환된 헤테로아릴옥시기"는 상기 비치환된 헤테로아릴옥시기중 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0076] "비치환된 사이클로알킬기"는 탄소수 4 내지 14개의 1가 모노사이클릭을 의미하며, 구체적으로 사이클로헥실기, 사이클로펜틸기 등을 포함한다. "치환된 사이클로알킬기"는 상기 비치환된 사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0077] "비치환된 헤테로사이클로알킬기"는 N,O,P 또는 S중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 1 내지 30개의 1가 모노사이클릭을 의미하며, 상기 사이클로알킬기의 수소 원자 일부가 저급 알킬기로 치환된 것을 의미한다. "치환된 헤테로사이클로알킬기"는 상기 비치환된 헤테로사이클로알킬기중 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0078] "비치환된 알킬카르보닐기"의 구체적인 예로서, 아세틸, 에틸카르보닐, 이소프로필카르보닐, 페닐카르보닐, 나프탈렌카르보닐, 디페닐카르보닐, 시클로헥실카르보닐 등이 있고, "치환된 알킬카르보닐기"는 상기 비치환된 알킬카르보닐기중 적어도 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0079] "비치환된 아릴카르보닐기"의 구체적인 예로서, 페닐카르보닐, 나프탈렌카르보닐, 디페닐카르보닐, 등이 있고, "치환된 아릴카르보닐기"는 상기 비치환된 아릴카르보닐기중 적어도 하나 이상의 수소 원자가 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환되는 것을 의미한다.
- [0080] 본 발명에 따른 상술한 화학식 1로 표시되는 인광 호스트용 화합물은 한 분자내 밴드갭에 차이가 있는 도너-어셉터-도너 구조를 채택하여, 밴드갭이 3.0 eV 이상이 되어 에너지 전달이 우수하며, 이로 인한 높은 발광 효율을 나타낼 수 있다. 또한, 상술한 화학식 1로 표시되는 인광 호스트용 화합물은 유기 발광 소자에 색을 구현하기 위해 사용될 수 있으며, 특히 청색을 구현하기 위해 사용될 수 있다.
- [0081] 이하, 본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물을 채용한 유기 발광 소자의 구조 및 제조 방법을 설명한다.
- [0082] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 통상의 발광 소자의 구조를 채용할 수 있으며, 필요에 따라 구조가 변경될 수 있다. 기본적으로 유기 발광 소자는 제 1 전극(애노드 전극)과 제 2 전극(캐소드 전극) 사이에 유기막(발광층)을 포함하는 구조를 가지며, 필요에 따라서, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 억제층, 전자 주입층 또는 전자 수송층이 더 포함될 수 있다. 본 발명의 발광 소자의 구조를 설명하기 위하여 도 1를 참조한다.
- [0083] 도 1를 참조하면, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 애노드 전극(20)과 캐소드 전극(80) 사이에 발광층(50)을

포함하는 구조를 가지며, 애노드 전극(20)과 발광층(50) 사이에 정공 주입층(30)과 정공 수송층(40)을 포함하고 있으며, 또한, 발광층(50)과 캐소드 전극(80) 사이에 전자 수송층(50)과 전자 주입층(70)을 포함하고 있다.

- [0084] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 도 1의 유기 발광 소자는 다음과 같은 공정을 통해 제조되며, 이는 하나의 예를 상술하고 있는 것일 뿐 이 방법으로 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드 전극(20)을 형성한다. 여기서, 기판(10)으로는 이 분야에서 일반적으로 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 특히 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 상기 기판위에 형성된 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있지만, 이것으로 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 상기 애노드 전극(20)의 상부에 정공 주입층(HIL)(30)을 선택적으로 형성한다. 이때 정공 주입층은 진공 증착 또는 스핀 코팅과 같은 통상적인 방법을 통해 형성한다. 정공 주입층용 물질로는 특별히 제한되지 않지만 CuPc (구리 프탈로시아닌) 또는 IDE 406(Idemitsu Kosan사)이 사용될 수 있다.
- [0087] 이어서, 상기 정공 주입층(30) 상부에 상기 정공 수송층(HTL)(40)을 진공 증착 또는 스핀 코팅과 같은 통상적인 방법을 통해 형성한다. 상기 정공 수송층용 물질로는 특별히 제한되지 않지만, N, N'-디페닐-N, N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(NPB), N, N'-비스(3-메틸페닐)-N, N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N, N'-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-디페닐벤지딘, N, N'-디(나프탈렌-1-일)-N, N'-디페닐-벤지딘 : α-NPD) 등이 사용될 수 있다.
- [0088] 이어서 정공 수송층(40) 상부에 발광층(EML)(50)을 형성한다. 상기 발광층 형성 재료로는 본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물중에서 선택된 1종 이상을 발광 호스트 물질로 포함할 수 있으며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다. 이때, 화학식 1의 화합물은 단독으로 포함되거나, 당 업계에 공지된 기타 화합물, 예를 들면 청색 발광 도판트(FIrppy 또는 FIrpic 등의 이리듐 화합물)등과 혼합되어 포함될 수 있다. 상기 발광층에 인광 호스트용 화합물은 발광층을 구성하는 물질 총 중량에 기초하여 1 내지 95중량%의 범위 내에서 포함될 수 있다.
- [0089] 상기 인광 호스트용 화합물은 진공 증착 방법으로 형성될 수 있으며, 또한 스핀 코팅과 같은 습식공정을 통해서 증착될 수 있으며, 레이저 열전사법(LITI)이 이용될 수도 있다.
- [0090] 선택적으로 상기 발광층(50)의 상부에는 발광 물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층으로 이동되는 것을 막아 주거나 정공이 전자 수송층(60)으로 이동되는 것을 막아주는 정공 억제층(HBL)이 형성될 수 있으며, 정공 억제층용 물질로는 특별히 제한되지 않지만, 페난트롤린계 화합물(예를 들면, BCP) 등을 사용할 수 있다. 이것은 진공 증착 방법 또는 스핀 코팅 방법을 통해 형성될 수 있다.
- [0091] 또한 발광층(50)위에 전자 수송층(ETL)(60)이 형성될 수 있으며, 이는 진공 증착 방법 또는 스핀 코팅 방법이 이용될 수 있다. 전자 수송층용 재료로서는 특별히 제한되지 않지만 TBPI, 알루미늄 착물(예를 들면, Alq3(트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄))을 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 전자 수송층(60) 상부에 전자 주입층(EIL)(70)이 진공증착 또는 스핀코팅과 같은 방법을 이용하여 형성될 수 있으며, 전자 주입층(70)용 재료로는 특별히 제한되지 않지만 LiF, NaCl, CsF등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0093] 이어서, 전자 주입층(70) 상부에 캐소드 전극(80)이 진공 증착을 통하여 형성됨으로써 발광 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등이 이용된다.
- [0094] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 도 1에 나타난 바와 같은 적층 구조를 가지며, 필요에 따라서 한층 또는 2층의 중간층, 예를 들면 정공 억제층 등을 더 형성하는 것도 가능하다. 또한 발광 소자의 각 층의 두께는 이 분야에서 일반적으로 사용되는 범위에서 필요에 따라 결정될 수 있다.
- [0095] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0096] 합성예 1



[0097]

[0098] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드의 합성

[0099] 9H-티오잔텐-9-온 10g(47mmol)을 빙초산 200 ml에 넣고 30분간 교반 한 후 30% 과산화수소 47g (103mmol) 을 가하고 2시간 환류하였다. 반응 종결을 확인하고 상온에서 2시간 교반하여 생성된 침전을 여과하고 n-헥산으로 세척 후 건조하여 목적화합물인 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 8.6g(수율75.4%)을 얻었다.

[0100] 합성예 2

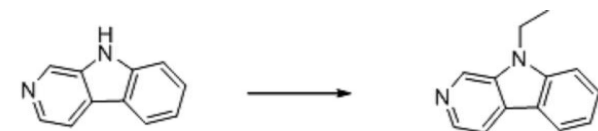


[0101]

[0102] 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌의 합성

[0103] 테트라하이드로퓨란 30mL에 α-카볼린 10g(0.06mol)을 가하고 0℃로 한 다음 소듐하이드라이드 2.88g(0.12mol)을 가한 다음 30분간 교반하였다. 반응 용액에 브로모에탄 7.85g (0.072mol)을 가하고 3시간 환류 교반하였다. 반응 종결을 확인 한 다음 상온으로 한 후 반응 용액에 에틸아세테이트 100mL를 가하고 20% 소금물로 2회 세척하고 정제수로 1회 세척하여 추출하였다. 유기층을 무수 망초로 처리하고 여과하여 여액을 감압 증류한 다음 n-헥산으로 결정화하여 백색의 목적화합물 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌 9.93g(84.3%)을 얻었다.

[0104] 합성예 3

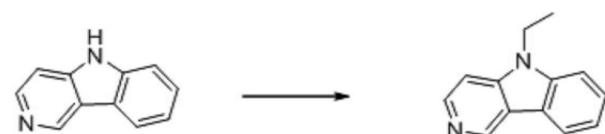


[0105]

[0106] 9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌의 합성

[0107] 테트라하이드로퓨란 30mL에 β-카볼린 10g(0.06mol)을 가하고 0℃로 한 다음 소듐하이드라이드 2.88g(0.12mol)을 가한 다음 30분간 교반하였다. 반응 용액에 브로모에탄 7.85g (0.072mol)을 가하고 3시간 환류 교반한 다음 합성예 2와 동일한 방법으로 처리하여 목적화합물 9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌 8.22g(69.8%)을 얻었다.

[0108] 합성예 4



[0109]

[0110] 5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌의 합성

[0111] 테트라하이드로퓨란 30mL에 γ-카볼린 10g(0.06mol)을 가하고 0℃로 한 다음 소듐하이드라이드

2.88g(0.12mol)을 가한 다음 30분간 교반하였다. 반응 용액에 브로모에탄 7.85g (0.072mol)을 가하고 3시간 환류 교반한 다음 합성에 2와 동일한 방법으로 처리하여 목적화합물 5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌 8.6g(73.0%)을 얻었다.

[0112] 합성예 5

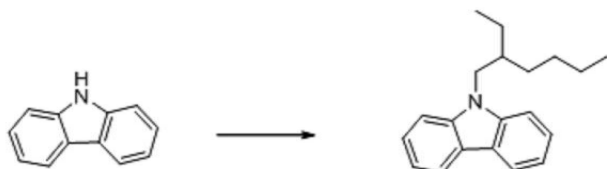


[0113]

[0114] 5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌의 합성

[0115] 테트라하이드로퓨란 30mL에 δ -카볼린 10g(0.06mol)을 가하고 0℃로 한 다음 소듐하이드라이드 2.88g(0.12mol)을 가한 다음 30분간 교반하였다. 반응 용액에 브로모에탄 7.85g (0.072mol)을 가하고 3시간 환류 교반한 다음 합성에 2와 동일한 방법으로 처리하여 목적화합물 5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌 10.2g(86.6%)을 얻었다.

[0116] 합성예 6



[0117]

[0118] 9-(2-에틸헥실)-9H-카바졸의 합성

[0119] 테트라하이드로퓨란 100mL에 9H-카바졸 15g(0.09mol)을 가하고 0℃로 한 다음 소듐하이드라이드 4.32g(0.18mol)을 가한 다음 30분간 교반하였다. 반응 용액에 3-(브로모메틸)헵탄 26.1g (0.135mol)을 가하고 3시간 환류 교반하였다. 반응 종결을 확인 후 상온으로 한 후 반응 용액을 감압 증류한 다음 얻어진 잔사에 에틸아세테이트 300mL를 가하고 20% 소금물로 2회 세척하고 정제수로 1회 세척하여 추출하였다. 유기층을 무수 망초로 처리하고 여과하여 여액을 감압 증류한 다음 n-헵탄으로 결정화하여 백색의 목적화합물 9-(2-에틸헥실)-9H-카바졸 21.6g(85.9%)을 얻었다.

[0120] 합성예 7

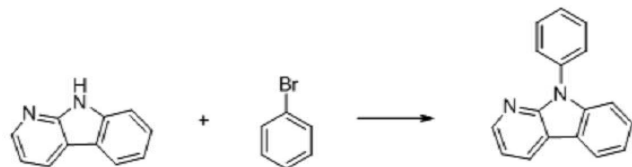


[0121]

[0122] 9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌의 합성

[0123] 테트라하이드로퓨란 100mL에 α -카볼린 15g(0.09mol)을 가하고 0℃로 한 다음 소듐하이드라이드 4.32g(0.18mol)을 가한 다음 30분간 교반하였다. 반응 용액에 3-(브로모메틸)헵탄 26.1g (0.135mol)을 가하고 3시간 환류 교반하였다. 반응 종결을 확인 후 상온으로 한 후 반응 용액을 감압 증류한 다음 얻어진 잔사에 에틸아세테이트 200mL를 가하고 20% 소금물로 2회 세척하고 정제수로 1회 세척하여 추출하였다. 유기층을 무수 망초로 처리하고 여과하여 여액을 감압 증류한 다음 차가운 디클로메탄과 서량의 n-헵탄으로 결정화하여 백색의 목적화합물 9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌 16.2 g(64.3%)을 얻었다.

[0124] 합성예 8

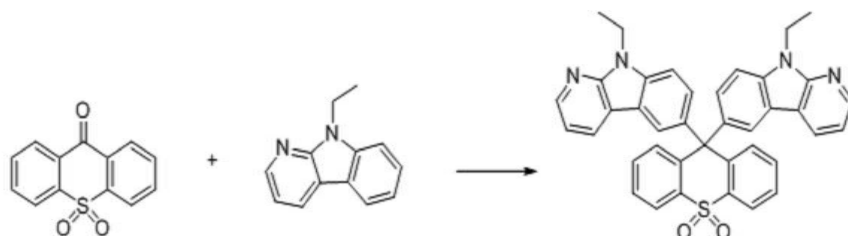


[0125]

[0126] 9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌의 합성

[0127] 9H-pyrido[2,3-b]indole 12g(0.071mol), 브로모벤젠12.32g(0.078mol), 소듐-*t*-부톡사이드 9.05g(0.094mol)을 질소 분위기 하에서 200mL에 가하고 상온에서 30분 교반후 60℃로 한 다음 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라디움 (0) 0.5g과 트리스-*t*-부틸포스핀 0.1g을 차례대로 넣고 30분 교반 후 환류 상태에서 24시간 반응시켰다. 반응 종결을 확인한 다음 여과하고 여액을 모두 감압 증류하고 얻어진 잔사에 *n*-헵탄을 가하고 2시간 교반하여 생성된 결정을 여과하여 목적화합물 9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌 15.2(87.7%)g을 얻었다.

[0128] 합성예 9

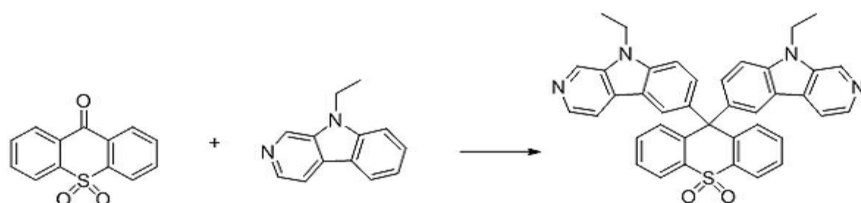


[0129]

[0130] 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0131] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌 23.6g(0.12mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고, 90℃ 가열하였다. 그 다음 반응 용액에 포스포러스 펜톡사이드 30g(0.21mol)를 메탄설포닉에시드 345g에 녹인 용액을 1시간에 걸쳐 서서히 가하고 36시간 반응하였다. 반응 종결을 확인하고 상온으로 한 다음 700mL의 메탄올을 가하여 1시간 동안 교반하여 생성된 결정을 여과하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 고형물을 아세톤 400mL를 가하고 1시간 환류한 다음 상온에서 1시간 더 교반하여 여과하고 아세톤으로 세척하여 여과하였다. 얻어진 고형물을 디클로로메탄과 에틸아세테이트 1:2 혼합용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 목적화합물 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 11.5g(수율 45.3%)을 얻었다. 이들이 NMR 데이터를 도 2에 나타내었다.

[0132] 합성예 10

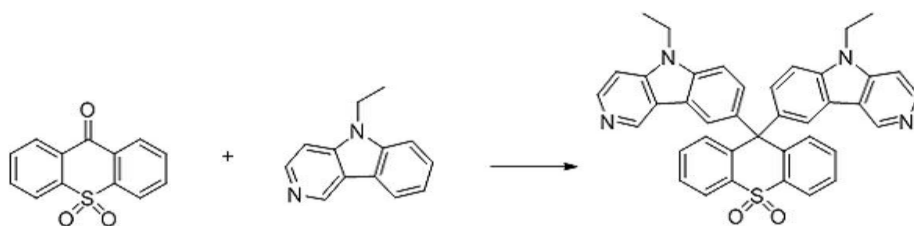


[0133]

[0134] 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0135] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌 25.6g(0.12mol)을 질소 분위기 하에서 합성예 9와 같은 방법으로 처리하여 목적화합물 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드를 12.8g(수율 50.5%)을 얻었다.

[0136] 합성예 11

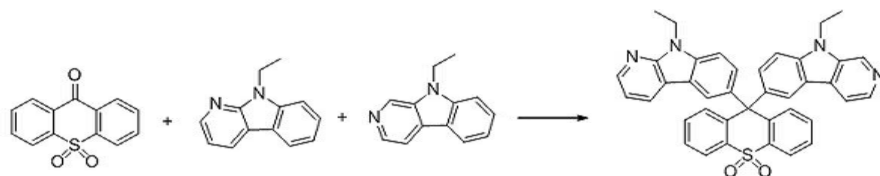


[0137]

[0138] 9,9-비스(5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0139] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌 25.6g(0.12mol)을 질소 분위기 하에서 합성예 9와 같은 방법으로 처리하여 목적화합물 9,9-비스(5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드를 10.6g(수율41.8%)을 얻었다.

[0140] 합성예 12

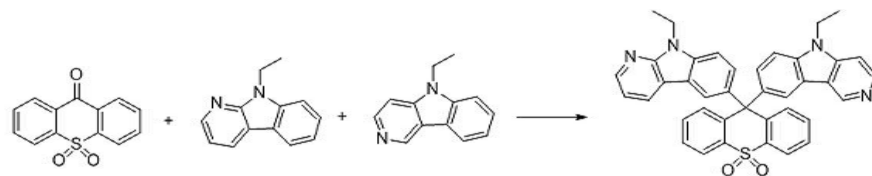


[0141]

[0142] 9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0143] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌 12.2g(0.062mol), 9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌 12.2g(0.062mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고, 85℃ 가열하였다. 그 다음 반응 용액에 포스포러스 펜톡사이드 30g(0.21mol)를 메탄설포닉에시드 345g에 녹인 용액을 2시간에 걸쳐 서서히 가하고 48시간 반응하였다. 반응 종결을 확인하고 상온으로 한 다음 메탄올 800mL를 가하여 1시간 동안 교반하여 생성된 결정을 여과하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 고형물을 아세톤 800mL를 가하고 1시간 환류한 다음 상온에서 1시간 더 교반하여 여과하고 아세톤으로 세척하여 여과하였다. 얻어진 고형물을 디클로로메탄과 에틸 아세테이트 2:3 혼합용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 목적화합물 9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 9.79g(수율 38.6%)을 얻었다. 그리고, 이 화합물의 NMR 데이터를 도 3에 나타내었다.

[0144] 합성예 13

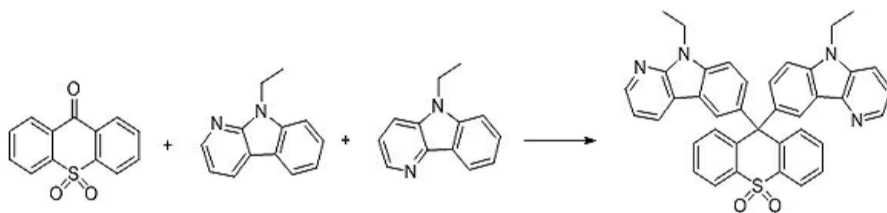


[0145]

[0146] 9-(5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌1-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0147] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌 12.2g(0.062mol), 5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌 12.2g(0.062mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고 합성예 12와 같은 방법으로 처리하여 목적화합물 9-(5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌1-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 9.43g(수율 37.2%)을 얻었다.

[0148] 합성예 14

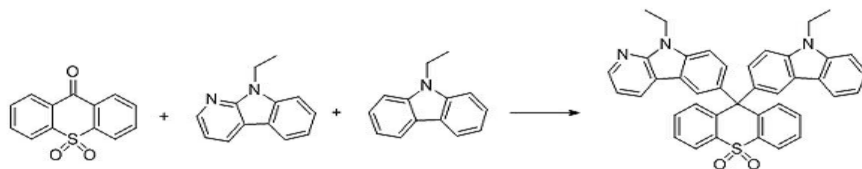


[0149]

[0150] 9-(5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0151] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌 12.2g(0.062mol), 5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌 12.2g(0.062mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고 합성예 12와 같은 방법으로 처리하여 목적화합물 9-(5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 12.73g(수율 50.2%)을 얻었다.

[0152] 합성예 15

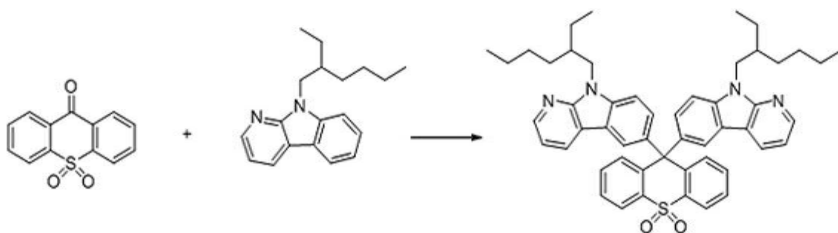


[0153]

[0154] 9-(9-에틸-9H-카바졸-3-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0155] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌 12.2g(0.062mol), 9-에틸-9H-카바졸 12.1g(0.062mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고 합성예 12와 같은 방법으로 처리하여 목적화합물 9-(9-에틸-9H-카바졸-3-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 14.82g(수율 58.5%)을 얻었다. 그리고 이 화합물의 NMR 데이터를 도 4에 나타내었다.

[0156] 합성예 16



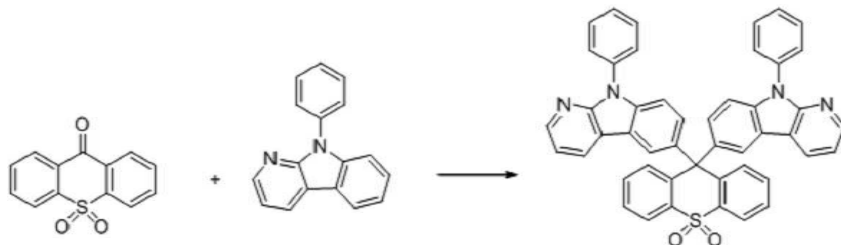
[0157]

[0158] 9,9-비스(9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

[0159] 9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-(2-에틸헥실)-9H-피리도 [2,3-b]인돌 28g(0.10mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고, 90℃ 가열하여 녹인 후 반응 용액에 포스포러스 펜톡사이드 30g(0.21mol)를 메탄설포닉에스드 345g에 녹인 용액을 2시간에 걸쳐 서서히 가하고 48시간 반응하였다. 반응 종결을 확인하고 상온으로 한 다음 에탄올 1000mL를 가하여 1시간 동안 교반하여 생성된 결정을 여과하고 에탄올로 세척하였다. 얻어진 고형물을 메칠이소부틸케톤 400mL를 가하고 1시간 환류한 다음 상온에서 1시간 더 교반하여 여과하고 메칠이소부틸케톤으로 세척하여 여과하였다. 얻어진 고형물을 메칠렌클로라이드와 n-헥산 1:3 혼합용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 목적화합물 9,9-비스(9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 12.7 g(수율39.3%)을 얻었다. 그리고 이 화합물의 NMR 데이터를

도 5에 나타내었다.

합성예 17



9,9-비스(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드의 합성

9H-티오잔텐-9-온 10,10-디옥사이드 10g(0.041mol)과 9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌 29.3g(0.12mol)을 질소 분위기 하에서 반응구에 모두 가하고, 85℃ 가열하여 균일 하게 녹였다. 반응 용액에 포스포러스 펜톡사이드 30g(0.21mol)를 메탄설폰에이트 345g에 녹인 용액을 2시간에 걸쳐 서서히 가하고 36시간 반응하였다. 반응 종결을 확인하고 상온으로 한 다음 메탄올 800mL를 가하여 1시간 동안 교반하여 생성된 결정을 여과하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 고형물을 메칠이소부틸케톤 400mL를 가하고 1시간 환류한 다음 상온에서 1시간 더 교반하여 여과하고 메칠이소부틸케톤으로 세척하여 여과하였다. 얻어진 고형물을 에틸아세테이트와 n-헥산 1:7 혼합용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 목적화합물 9,9-비스(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드 19.8g(수율 67.6%)을 얻었다. 그리고 이 화합물의 NMR 데이터를 도 6에 나타내었다.

시험예 1

상기 합성예 9, 12, 13, 14, 16에서 제조된 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드, 9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드, 9-(5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드, 9-(5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드, 9,9-비스(9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드에 대한 대표적 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

물성	UV max (nm)	PL max (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	밴드갭 (eV)	Ti (eV)	TID (℃)	Tm (℃)	Tg (℃)
합성예 9	304, 337, 350	370	5.6	2.18	3.42	2.95	370	331	215
합성예12	304, 340, 351	365	5.7	2.19	3.51	2.97	372	330	210
합성예13	304, 340, 351	364	5.7	2.20	3.50	2.98	366	332	213
합성예14	304, 340, 351	367	5.6	2.16	3.44	2.98	365	325	209
합성예16	300, 330, 341	360	5.8	2.17	3.63	3.01	355	340	220

UVmax : 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정된 물질의 흡수파장

PLmax : 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정된 물질의 발광파장

HOMO, LUMO, 밴드갭 : 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정된 물질의 전기적 특성 (청색의 경우 밴드 갭이 >3.0eV의 와이드 밴드 갭(wide band gab)을 가져야 함).

T1: 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정된 물질의 삼중항 에너지(Triplet energy) (77K에서 인광 측정을 하여 확인)

[0171] TID : 물질의 degradation 온도 (TGA를 통해 확인)

[0172] T_m : 용융점(melting point)

[0173] T_g : 유리전이온도

[0174] 본 발명에 따라 합성된 호스트 물질의 삼중항 에너지(T₁)가 대표적인 도펀트 물질(예를 들면, Firpic)의 삼중항 에너지(2.7 eV)보다 높은 값을 가지고 있어 효율적인 에너지 전이가 일어날 수 있으며, 또한 170℃ 이상의 T_g로 열적 안정성을 가지고 있다.

[0175] 실시예 1

[0176] ITO 기판은 발광 면적이 3mm×3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 애노드 ITO 위에 정공수송층으로 NPB를 40nm의 두께로 성막하고, 그 위에 발광층으로 상기 합성예 9에서 제조된 9,9-비스(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드와 도펀트인 [FCNIr]를 도펀트의 도핑 농도 11%로 20nm의 두께로 성막하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 TPBI를 진공 증착하여 50nm 두께의 전자 수송층을 형성하고, 전자주입층인 LiF를 1.0nm의 두께로 성막하고, 캐소드인 Al을 500nm의 두께로 성막하여 유기발광소자를 제조하였다. 이어서 이들에 대한 발광 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0177] 실시예 2

[0178] 상기 합성예 12에서 제조된 9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드를 발광층의 호스트로 사용하였고 실험 방법은 실시예 1과 동일하게 하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0179] 실시예 3

[0180] 상기 합성예 13에서 제조된 9-(5-에틸-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드를 발광층의 호스트로 사용하였고 실험방법은 실시예 1과 동일하게 하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0181] 실시예 4

[0182] 상기 합성예 14에서 제조된 9-(5-에틸-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)-9-(9-에틸-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드를 발광층의 호스트로 사용하였고 실험 방법은 실시예 1과 동일하게 하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0183] 실시예 5

[0184] 상기 합성예 16에서 제조된 9,9-비스(9-(2-에틸헥실)-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)-9H-티오잔텐 10,10-디옥사이드를 발광층의 호스트로 사용하였고 실험 방법은 실시예 1과 동일하게 하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0185] 비교예 1

[0186] 전술한 실시예 1과 동일한 공정 조건 하에 발광층의 호스트로 mCP(1,3-비스 (N-카바졸릴)벤젠 물질을 사용한 것만을 달리하여 유기발광소자를 제조하고, 마찬가지로 이들에 대한 발광 특성을 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

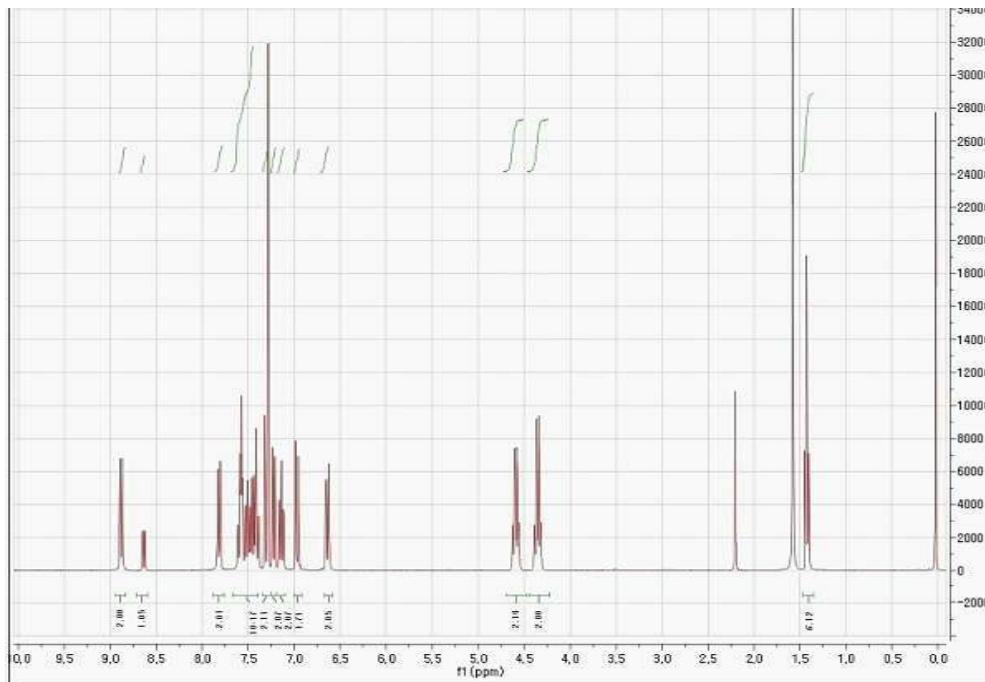
항목	전압 [V]	전류밀도 [mA/cm ²]	전류효율 Cd/A	전력효율 [Lm/W]	양자효율 [%]	휘도 [Cd/m ²]
실시예 1	6.1	6.3	15.22	7.29	9.31	1000
실시예 2	6.0	5.9	15.50	7.78	11.20	1000
실시예 3	5.9	5.7	17.34	8.35	13.4	1000
실시예 4	6.0	6.0	16.27	7.69	12.10	1000
실시예 5	5.6	5.5	20.31	9.29	15.32	1000
비교예 1	6.71	14.1	6.80	3.21	3.86	1000

이상에서와 같이 도면과 명세서에서 최적의 실시예가 개시되었다. 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이며, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

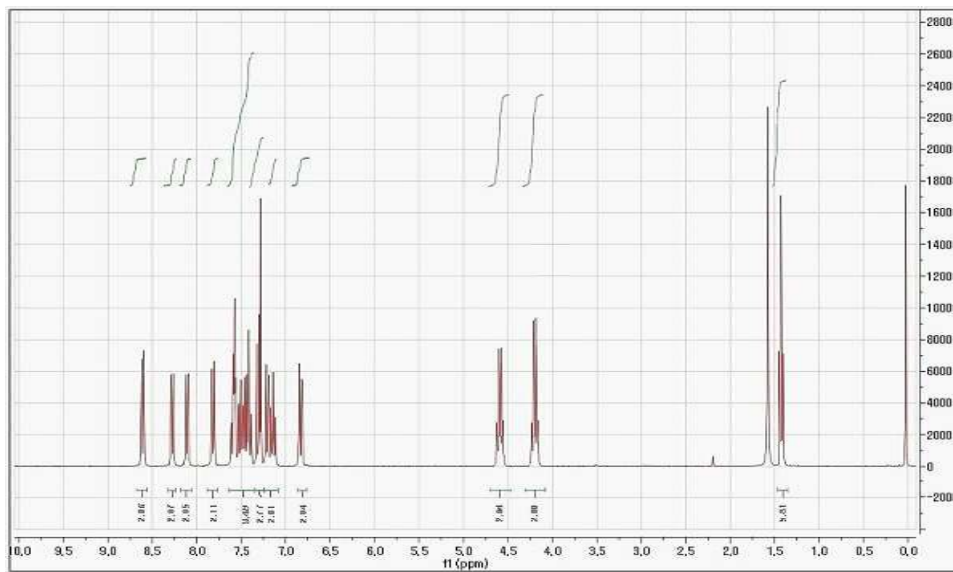
부호의 설명

- 10: 기판
- 20: 애노드 전극
- 30: 정공 주입층
- 40: 정공 수송층
- 50: 발광층
- 60: 전자 수송층
- 70: 전자 주입층
- 80: 캐소드 전극

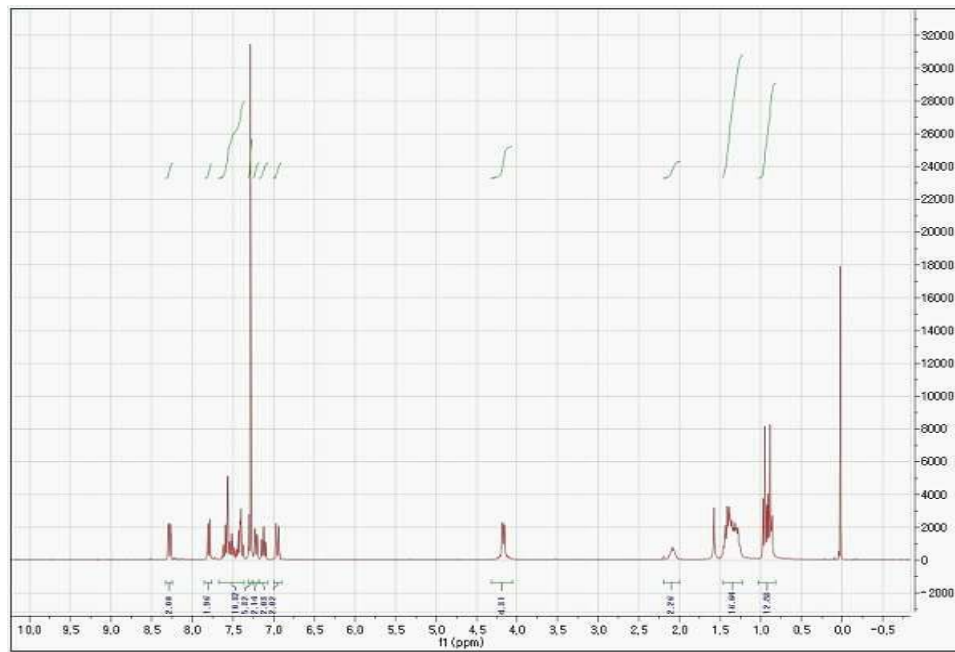
도면3



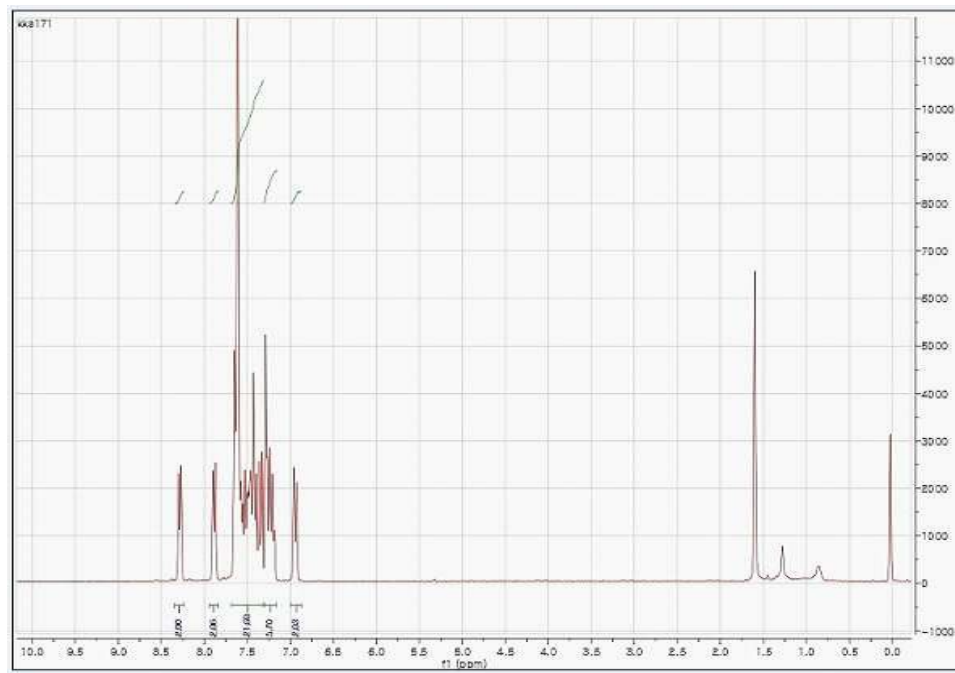
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	标题：磷光主体化合物和含有它的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020160131333A	公开(公告)日	2016-11-16
申请号	KR1020150063394	申请日	2015-05-06
申请(专利权)人(译)	Byeoksan涂料有限公司		
[标]发明人	JOUNG KUK SOUNG 정국성 KIM KYU SOUNG 김규성		
发明人	정국성 김규성		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D409/14 C07D417/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D409/14 C07D417/04 C07D209/82 H01L51/50 C09K2211/1018 C09K2211/1029 C09K2211/1037		
代理人(译)	Songduhyeon		
其他公开文献	KR101793448B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于磷光主体的化合物，并涉及包含该化合物的有机发光装置。根据本发明，基于供体 - 受体 - 供体 (D-A-D) 结构设计用于磷光主体的化合物，以形成大的带隙。噻吨结构在受体的中心部分形成为基核。在对应于基础核的砜结构的原子中心周围，键合用作供体的吡唑或吡啶化合物，用于产生具有大分子量，高玻璃化转变温度 (T_g) 和高的非晶材料。三重态能量 (E_T)，同时具有热稳定性，长寿命和电致性。

