



공개특허 10-2019-0128325

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0128325
(43) 공개일자 2019년11월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0052347
- (22) 출원일자 2018년05월08일
심사청구일자 2018년05월08일

- (71) 출원인
벽산페인트 주식회사
서울특별시 금천구 가산디지털1로 219, 904호(가산
동, 벽산디지털밸리6차)
- (72) 발명자
정국성
서울특별시 강서구 양천로 489 우성아파트 102동
505호
김규성
경기도 광명시 안현로 34 하안주공3단지아파트
311동 111호
조남철
인천광역시 부평구 안남로 272 금호타운 306동
503호
- (74) 대리인
강정빈, 심찬, 송두현

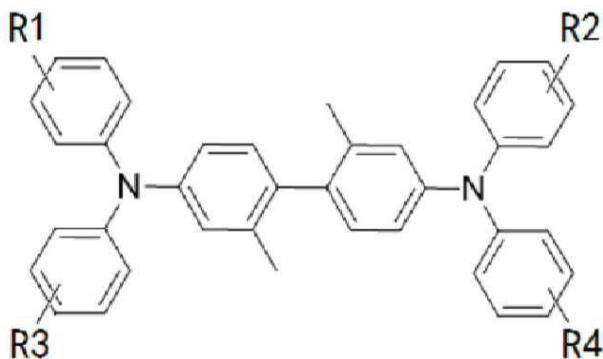
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 정공수송 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

[화학식 1]

**대 표 도 - 도1**

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

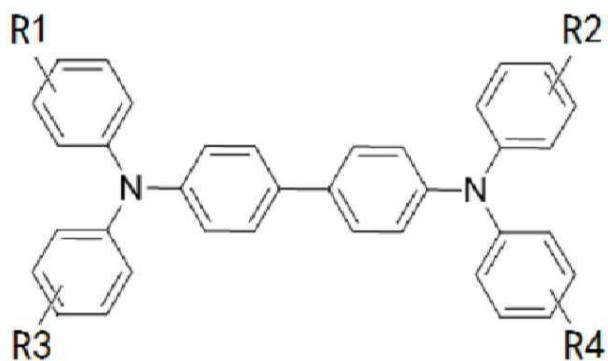
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 정공수송 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식에서,

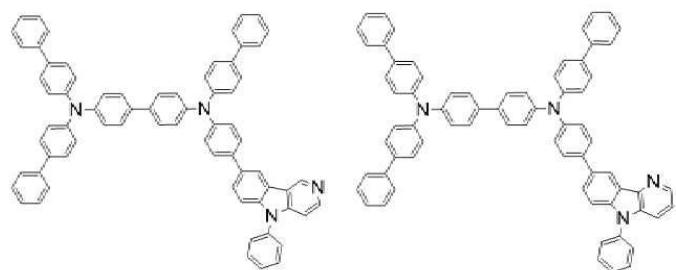
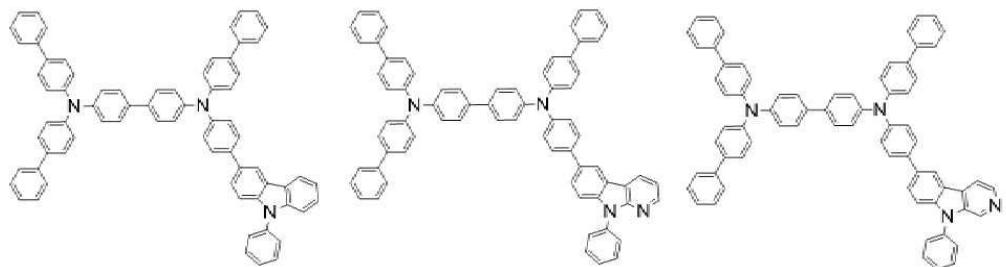
상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 페닐, 페닐 카바졸 유도체, 또는 페닐 카볼린 유도체이고,

상기 R1, R2, R3 및 R4 중 하나 이상은 페닐 카바졸 유도체 혹은 페닐 카볼린 유도체인, 정공수송 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

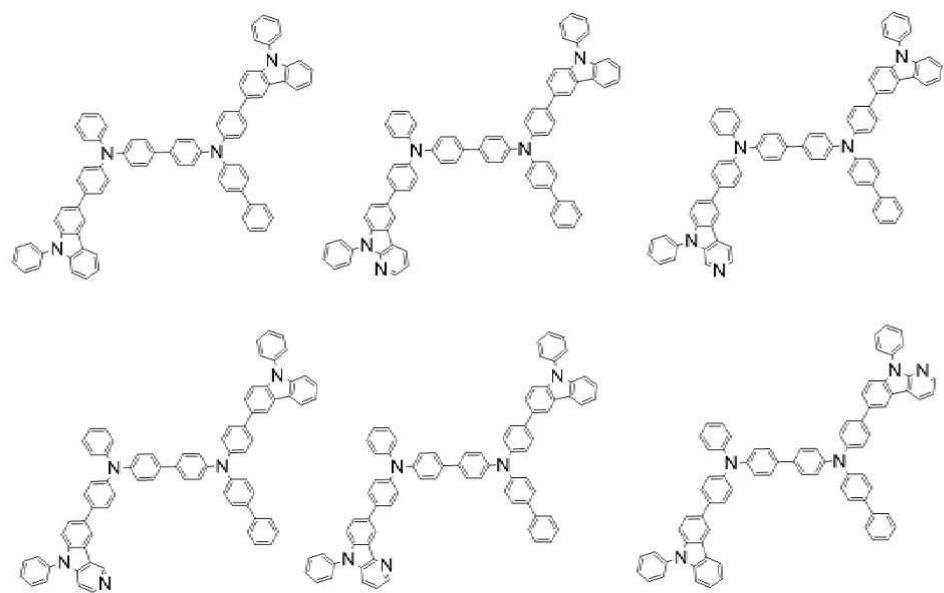
하기 화학식들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 정공수송 화합물:

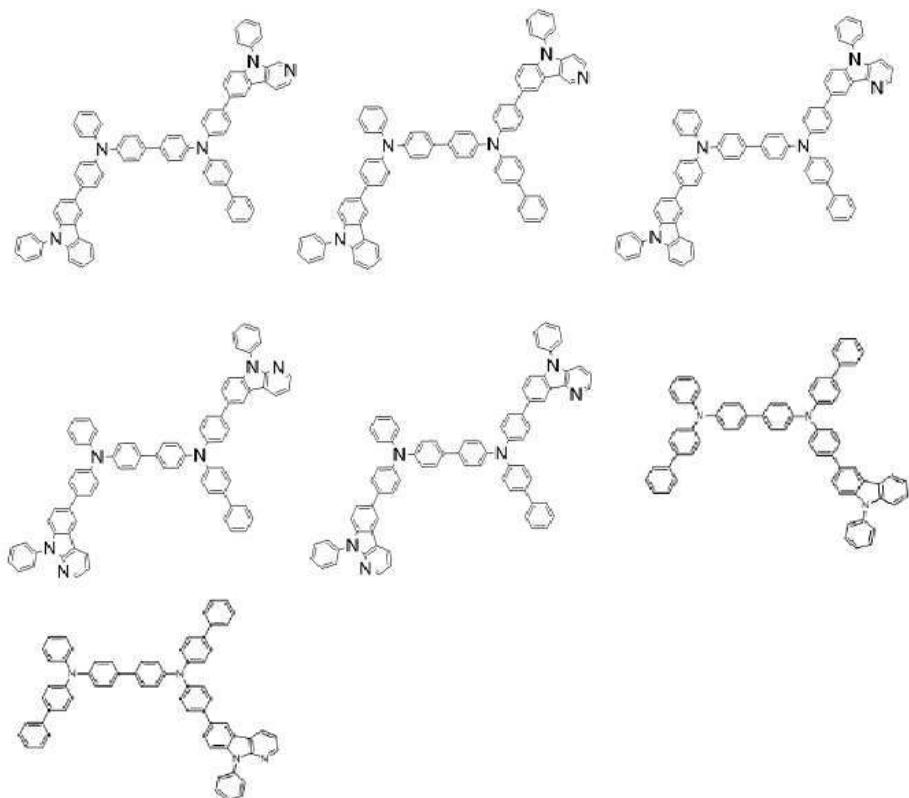


청구항 3

제1항에 있어서,

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

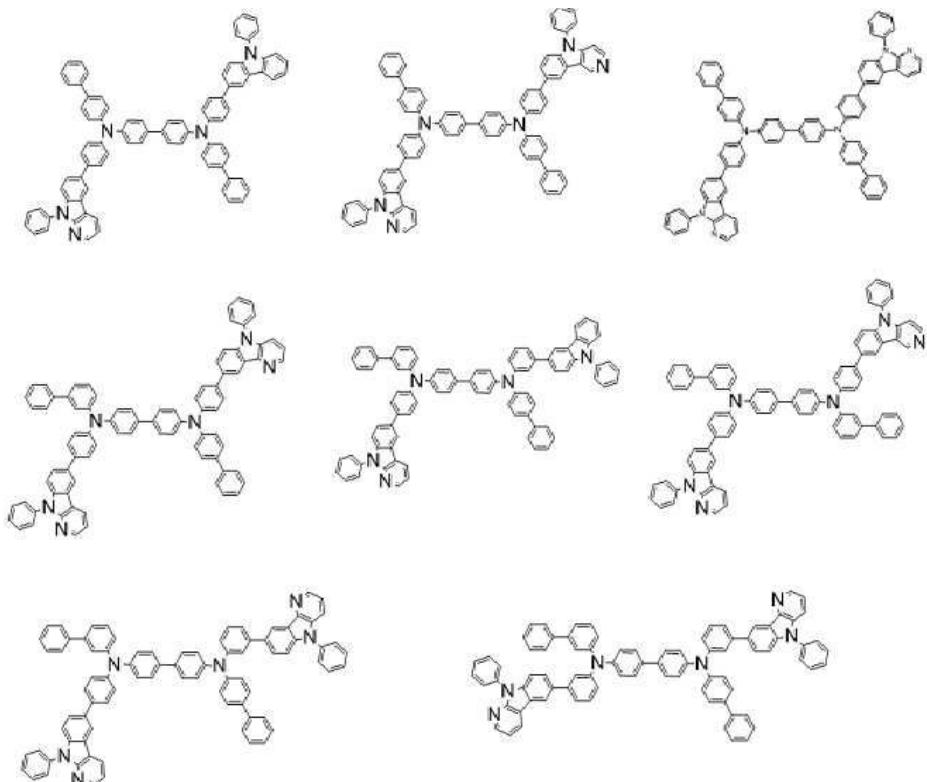




청구항 4

제1항에 있어서,

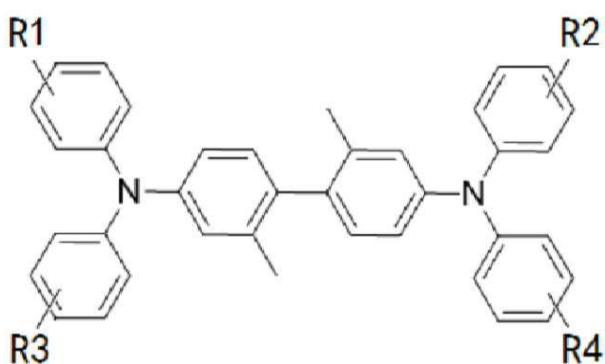
하기 화학식들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 정공수송 화합물:



청구항 5

하기 화학식 2로 표시되는 정공수송 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식에서,

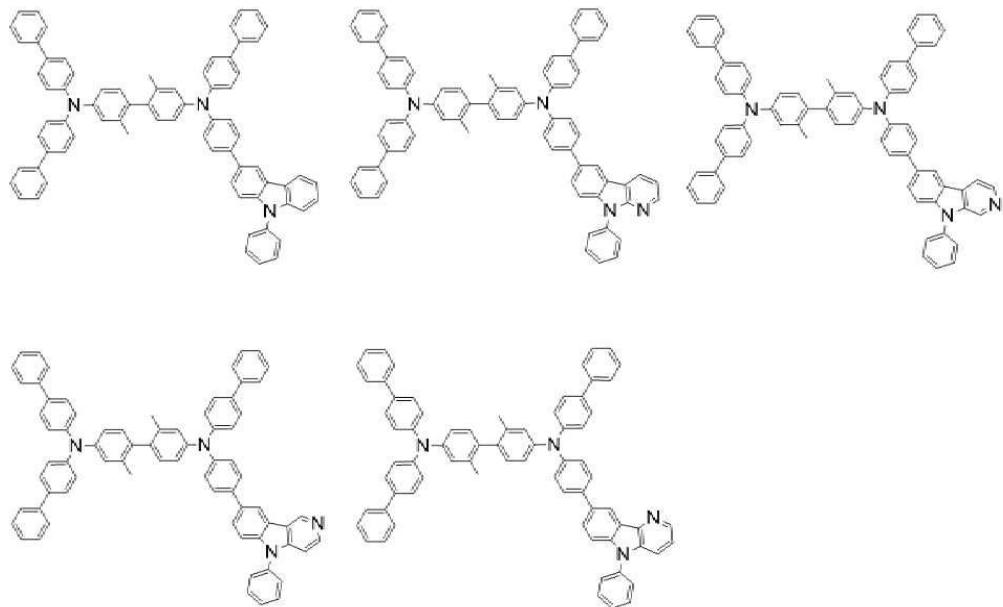
상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 폐닐, 폐닐 카바졸 유도체, 또는 폐닐 카볼린 유도체이고,

상기 R1, R2, R3 및 R4 중 하나 이상은 폐닐 카바졸 유도체 혹은 폐닐 카볼린 유도체인, 정공수송 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서,

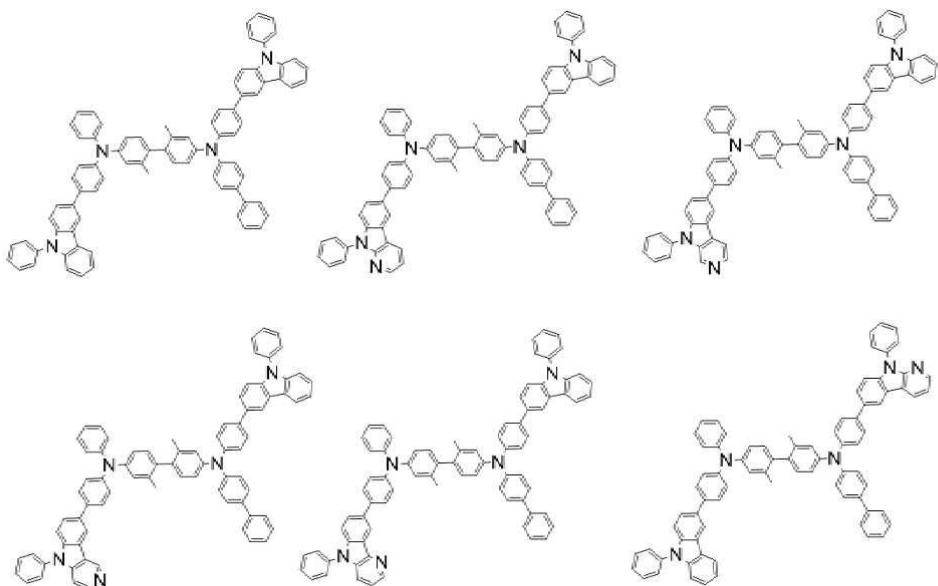
하기 화학식들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 정공수송 화합물:

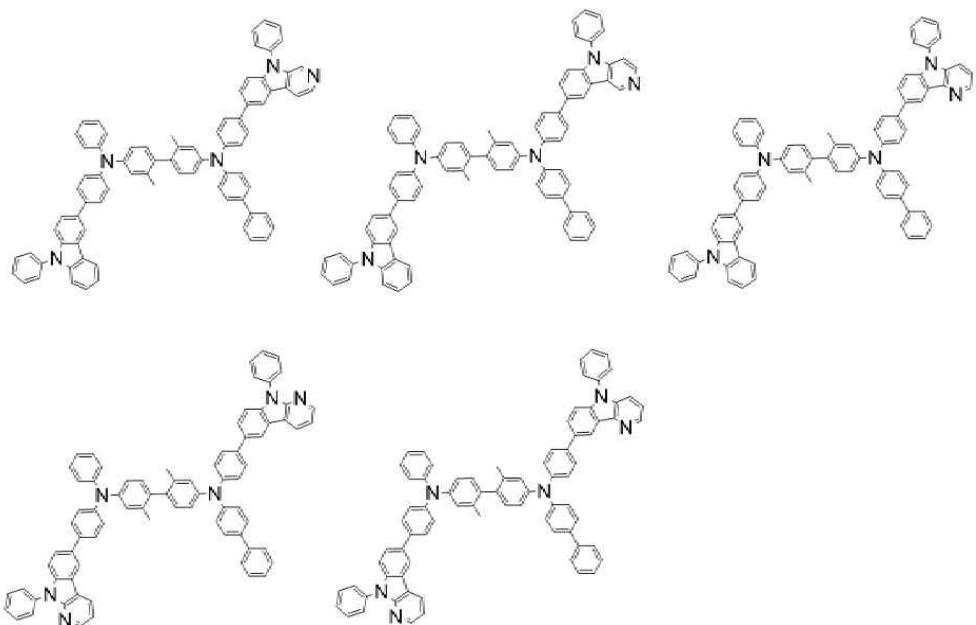


청구항 7

제5항에 있어서,

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

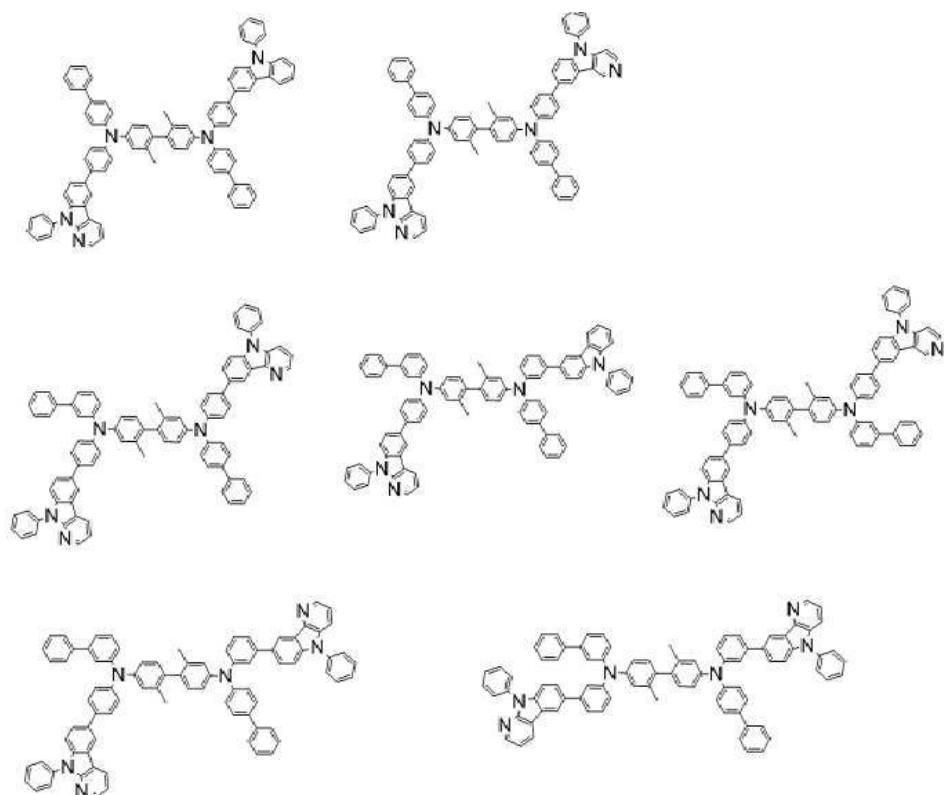


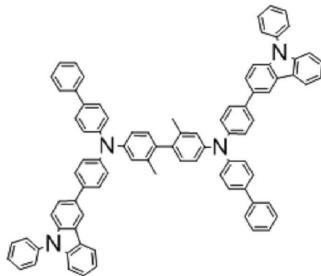


청구항 8

제5항에 있어서,

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





청구항 9

한 쌍의 전극 사이에 정공수송층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서,
상기 정공수송층이 제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 따른 정공수송 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정공수송 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 높은 정공수송 특성을 기반으로 하고 상대적으로 이온화 전위를 낮추는 특성과 카바졸 코어에 아릴아미노기 그룹이 도입되어 결정형성을 줄여주고 이온화 전위를 저감하여 정공수송 능력을 향상시키며 장시간의 수명을 갖는 특성을 보이는, 정공수송 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전기발광소자(electroluminescent device: EL 소자)는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

[0004] EL 소자는 발광층(emitting layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휙도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0005] 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.

[0006] 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 발광함으로서 화상이 형성된다. 발광 재료는 그 발광 메카니즘에 따라 일중향 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 재료와 삼중향 상태를 이용하는 인광 재료로 나뉜다.

[0007] 현재까지 이러한 유기발광소자에 사용되는 정공수송 재료에는 카바졸 골격을 가지는 아민 유도체가 많이 연구되었으나 보다 높은 구동전압, 낮은 효율 및 짧은 수명으로 인해 실용화하는 데에 많은 어려움이 있었다.

[0008] 따라서, 우수한 특성을 갖는 물질을 이용하여 저전압 구동, 고휘도 및 장수명을 갖는 유기발광소자를 개발하려는 노력이 지속되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1631507호

발명의 내용

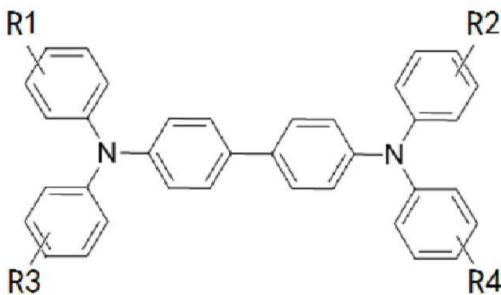
해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 높은 정공수송 특성을 기반으로 하고 상대적으로 이온화 전위를 낮추는 특성과 카바졸 코어에 아릴아미노기 그룹이 도입되어 결정형성을 줄여주고 이온화 전위를 저감하여 정공수송 능력을 향상시키며 장시간의 수명을 갖는 특성을 보이는, 정공수송 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 정공수송 화합물:

[화학식 1]



[0014]

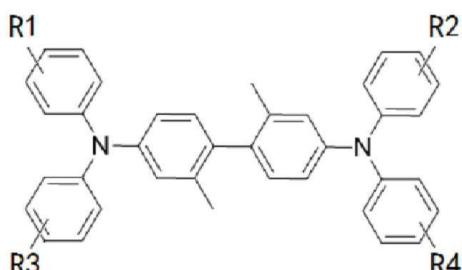
[0015] 상기 화학식에서,

[0016] 상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 폐닐, 폐닐 카바졸 유도체, 또는 폐닐 카볼린 유도체이고,

[0017] 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 하나 이상은 폐닐 카바졸 유도체 혹은 폐닐 카볼린 유도체인, 정공수송 화합물.

[0019] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 2로 표시되는 정공수송 화합물:

[화학식 2]



[0021]

- [0022] 상기 화학식에서,
- [0023] 상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 페닐, 페닐 카바졸 유도체, 또는 페닐 카볼린 유도체이고,
- [0024] 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 하나 이상은 페닐 카바졸 유도체 혹은 페닐 카볼린 유도체인, 정공수송 화합물.

- [0026] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 정공수송층을 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 정공수송층이 상기 화학식 1 혹은 화학식 2에 따른 정공수송 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 정공수송 화합물은 높은 정공 이동 특성을 기반으로 하고 상대적으로 이온화 전위를 낮추는 특성과 카바졸 코어에 아릴아미노기 그룹이 도입되어 결정형성을 줄여주고 이온화 전위를 저감하여 정공수송 능력을 향상시키며 장시간의 수명을 갖는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0032] 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 안된다. 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.

- [0034] 전공수송층에 사용되는 소재들, 혹은 화합물은 OLED 소자에서 발광재료 중 하나로서의 역할을 수행한다.
- [0035] 구체적으로, 정공수송층은 양극에서 정공주입층을 통해 전달된 정공을 보다 원활하게 발광층으로 이동하게 하는 기능을 함과 동시에, 음극에서 전달된 전자를 발광층에 속박하는 기능을 수행하는 층에 해당한다.
- [0036] 한편, 전공 수송층 소재들은 OLED 소자의 성능에 큰 영향을 주고, 어떻게 소재를 디자인하고 합성하는 지에 따라서 전체적인 OLED 소자의 성능이 크게 변할 수 있다.
- [0037] 정공수송층의 기본적인 요건은 높은 정공이동도이다. 이런 특성을 나타내기 위해서는 정공주입층과 발광층 사이에 위치하는 일함수를 가져야 하며 전자를 발광층에 속박 시키기 위하여 낮은 LUMO값을 필요로 하며 박막을 형성하였을 때 결정성이 나타나지 않은 무정형의 특성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0038] 또한 물리적으로도 높은 열안정성을 가지기 위해 높은 유리전이 온도를 갖고 가시광 영역에서는 가시광을 통과 시킬 수 있도록 필름이 가시광영역에서 투광성을 가지고 있어야 한다.
- [0039] 상기와 같은 요건들을 충족시키기 위하여, 본 발명의 정공수송 화합물이 도출되었다.
- [0040] 구체적으로, 본 발명에 따른 정공수송 화합물은 카바졸 코어에 아릴아미노기 그룹이 도입되어 결정형성을 줄여주고 이온화 전위를 저감하여 정공수송 능력을 향상시켰다.
- [0041] 또한, 트리페닐 아민 유도체를 적용함으로써 장기간의 소자수명을 확보할 수 있었다.

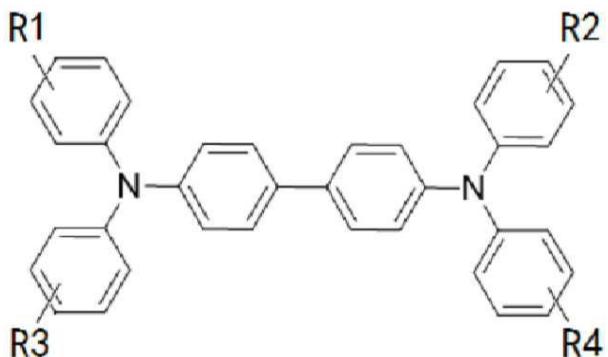
- [0043] 한편, 위와 같은 구조를 갖는 본 발명에 따른 정공수송 화합물은 벤자린에 브로모벤젠이나 4-브로모-1,1'-바이

페닐을 직접 결합하여 카바졸 유도체를 결합하는 방식 등의 종래의 카바졸을 포함하는 정공수송 화합물의 합성 방법으로는 합성이 원활하게 되지 않거나 혹은 합성이 되더라도 수율이 현저하게 낮아지는 문제점이 있다.

[0044] 반면, 본 발명에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 카바졸 유도체에 할로겐기 또는 아민기를 먼저 도입하고, 이후 아닐린 또는 바이페닐-4-아민을 연결한 다음 4,4'-디브로모바이페닐 이용한 짹지음 반응을 유도함으로서 비교적 안정한 수율과 높은 순도로 목적화합물인 본 발명에 따른 정공수송 화합물을 얻었을 수 있었다.

[0045] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 따른 정공수송 화합물은 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

[화학식 1]



[0047]

상기 화학식에서,

[0049]

상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 페닐, 페닐 카바졸 유도체, 또는 페닐 카볼린 유도체이고,

[0050]

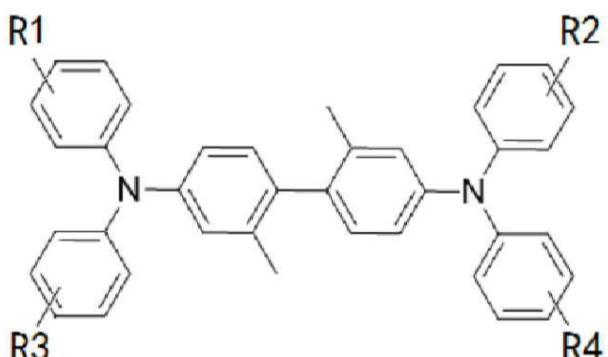
상기 R1, R2, R3 및 R4 중 하나 이상은 페닐 카바졸 유도체 혹은 페닐 카볼린 유도체이다.

[0052]

또한, 본 발명에 일 실시예에 따른 정공수송 화합물은 하기 화학식 2의 구조를 갖는다:

[0053]

[화학식 2]



[0054]

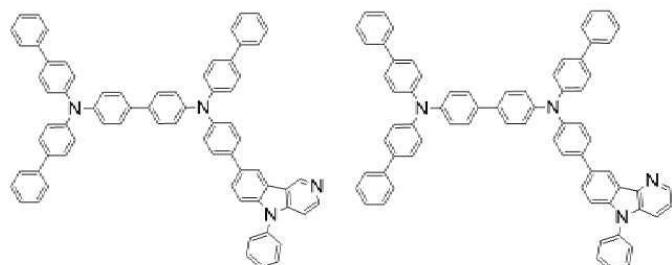
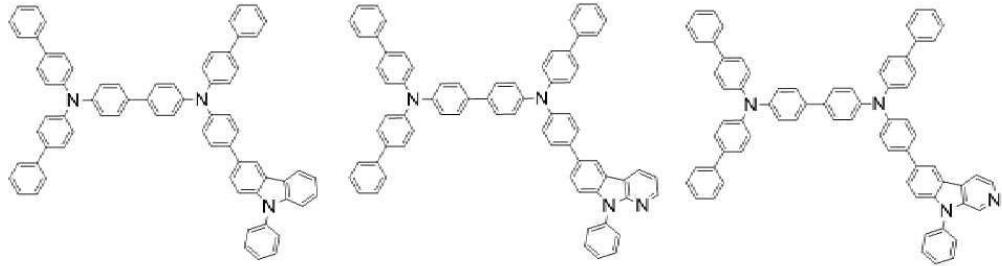
상기 화학식에서,

[0056] 상기 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소, 페닐, 페닐 카바졸 유도체, 또는 페닐 카볼린 유도체이고,

[0057] 상기 R1, R2, R3 및 R4 중 하나 이상은 페닐 카바졸 유도체 혹은 페닐 카볼린 유도체인, 정공수송 화합물.

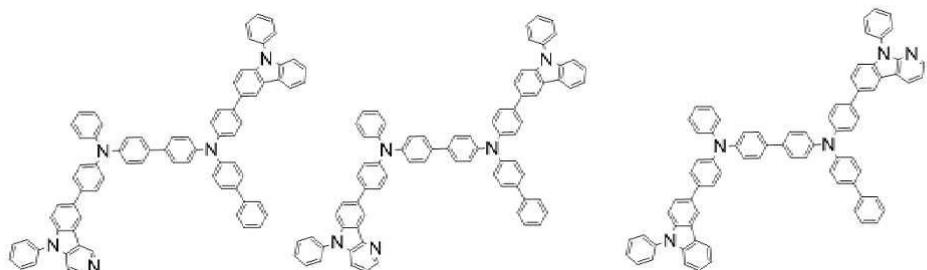
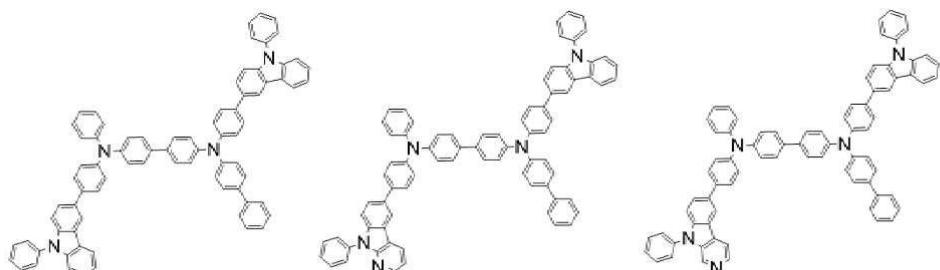
[0059] 본 발명의 실시예에 따른 화합물은 카바졸 코어에 아릴아미노기 그룹이 도입되어 결정형성을 줄여주고 이온화 전위를 저감하여 정공수송 능력을 향상시켰으며, 트리페닐 아민 유도체를 적용함으로써 장기간의 소자수명을 확보할 수 있다.

[0061] 본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.

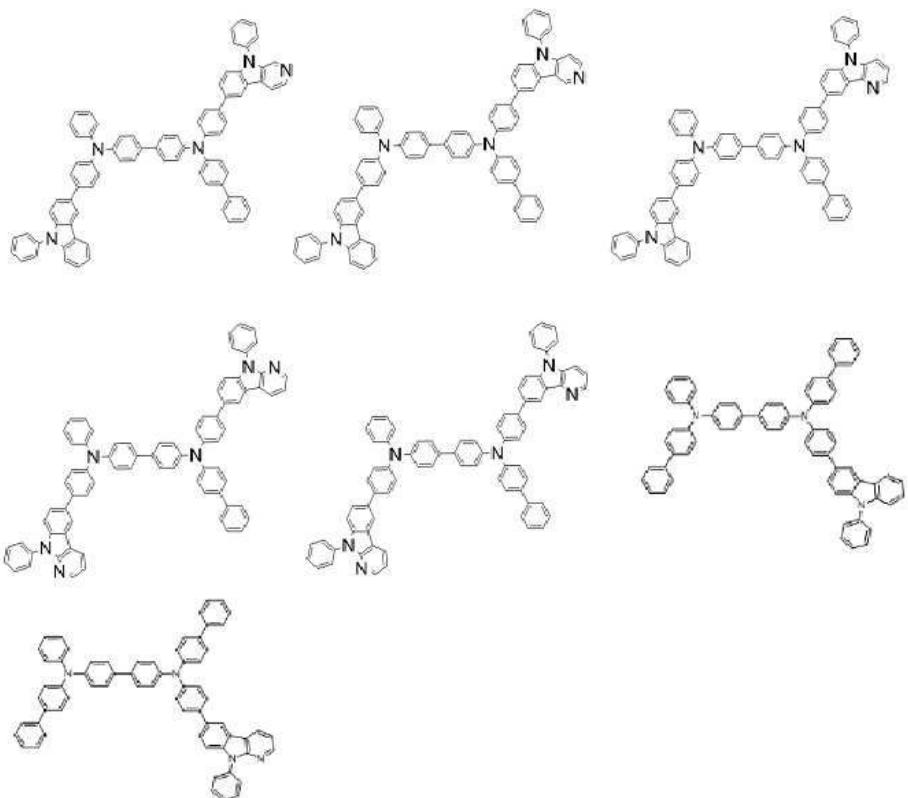


[0062]

[0063] 본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.

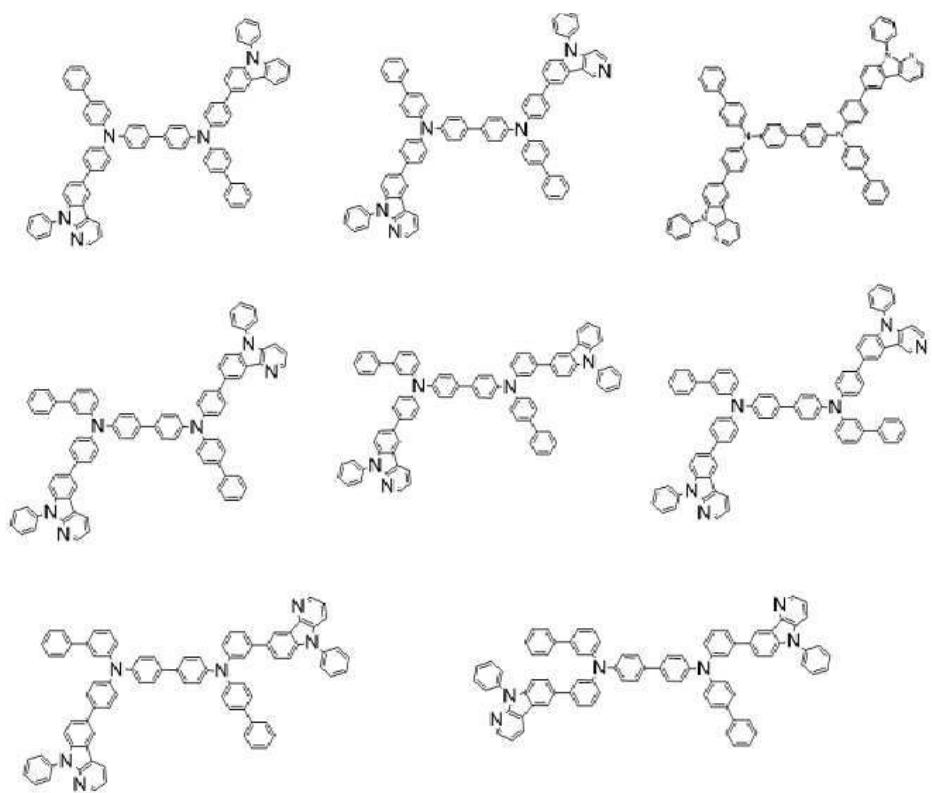


[0064]



[0065]

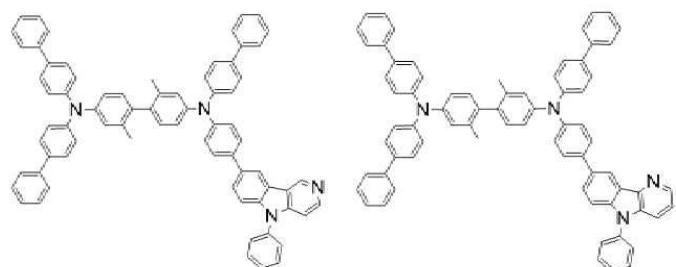
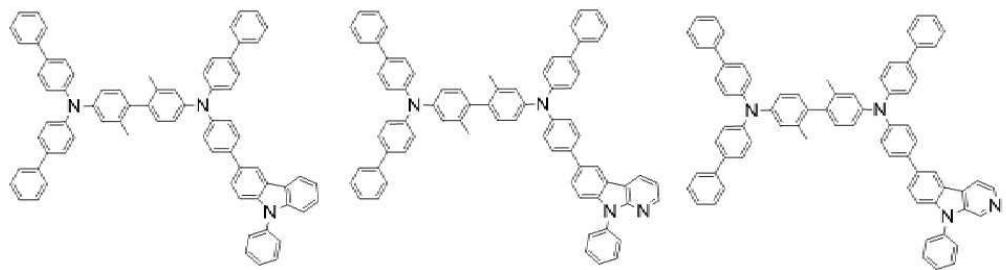
본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.



[0067]

[0068]

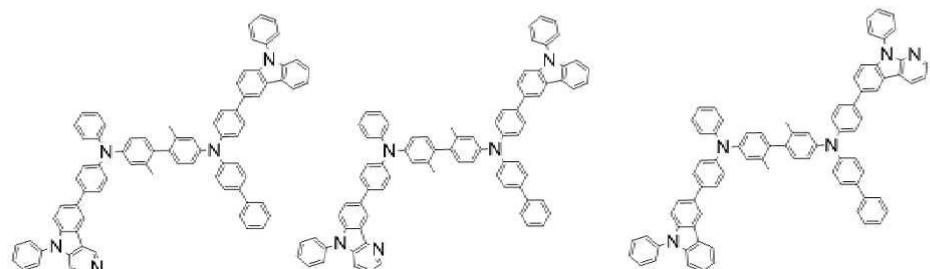
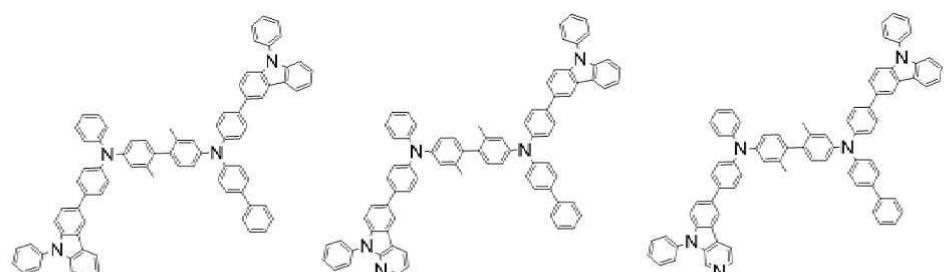
본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.



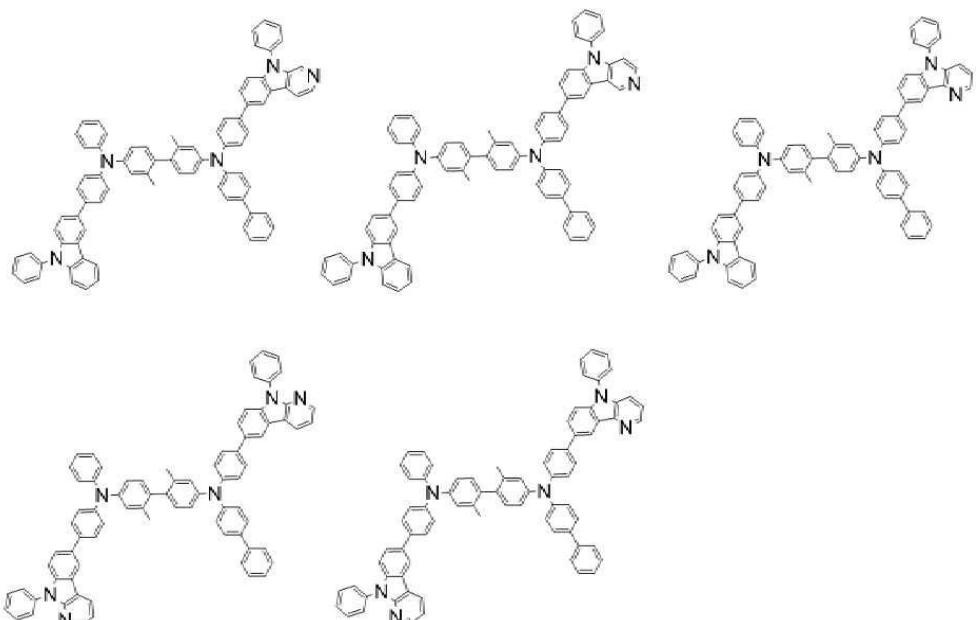
[0069]

[0070]

본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.

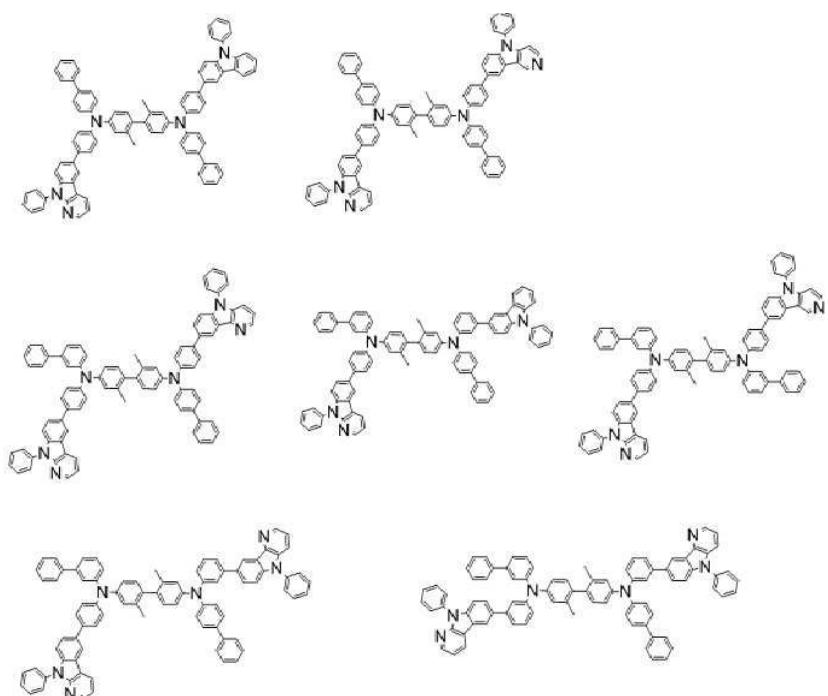


[0071]

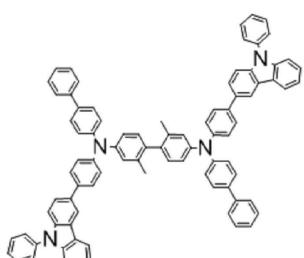


[0072]

본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.



[0074]



[0075]

본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 화합물들은 하기의 화학식에 따라 표시될 수 있다.

[0078]

상기 화학식들의 구조를 갖는 화합물은 정공수송에 있어서 유리한 HOMO 에너지 레벨을 가지고 있고, 또한, 높은

LUMO 에너지 레벨을 가짐으로써 전자의 이동을 차단할 수 있다. 따라서, 상기 화학식들에 의한 구조를 갖는 화합물은 전체적인 정공수송 특성이 일반적으로 정공수송층으로 이용되는 TAPC, N[B, BPBPA 보다 우수하고, 높은 에너지 효율 및 유리전이온도를 가짐으로써 안정성 및 수명에 있어서도 우수하다.

[0080] 본원 발명의 실시예들에 따른 정공수송화합물은 정공수송층에 사용되는 화합물로서, 정공수송층은 양극에서 정공주입층을 통해 전달된 정공을 보다 원활하게 발광층으로 이동하게 하며 음극에서 전달되어 온 전자를 발광층에 속박하는 기능까지 가지는 역할을 수행하는 층이다.

[0081] 정공수송층(HTL)의 기본적인 요건은 높은 정공 이동도를 갖는 것이며, 따라서 양극에서 발광층(EML)으로의 효과적인 정공의 주입이 이루어져야 한다.

[0082] 이런 소재들로 잘 알려진 물질은 아민 구조를 가진 방향족 아민계열의 소재들로써 소재의 증착과정에서 결정화가 발생하지 않는 필름을 형성하여야 하며 높은 열 안정성을 가지면서 양극과의 접촉성질/평탄도가 우수하여야 하며 가시광선 영역에서 박막을 형성하였을 때 투명한 성질을 가져야 한다.

[0083] 본원 발명의 실시예들에 따른 정공수송화합물은 위와 같은 정공수송층의 소재적 특성을 도모하기 위하여 다음 세가지 특성을 중심으로 도출된 화합물에 해당한다.

[0084] 1) 효율이 우수하고 긴 수명

[0085] 2) 증착과정에서 결정화가 발생하지 않기 위한 높은 전이 온도

[0086] 3) 정공의 흐름을 원활하게 하기 위한 sp³ 카본 구조의 배제

[0088] 이를 위하여 본원 발명의 실시예들에 따른 정공수송화합물은 중심의 비페닐아민구조에 이중결합으로 된 구조를 직접 연결하지 않고 폐닐 구조를 삽입하여 연결된 구조이다.

[0089] 즉, 본원 발명의 실시예들에 따른 정공수송화합물은 상기 R1 내지 R4 중 1 이상이 비페닐아민구조와 폐닐-카바졸 혹은 폐닐카볼린 사이에 폐닐구조를 삽입한 구조를 갖는다.

[0091] 만약, 이중결합으로 된 구조를 중심의 비페닐아민구조에 직접 연결하는 경우, 분자구조의 평면성으로 인해 높은 전이 온도(Tg)를 얻을 수 없는 단점이 있다. 즉, 카바졸기 혹은 카볼린기가 중심의 비페닐아민구조에 직접 연결된 경우 전자 주개로 알려진 카바졸이 중심의 비페닐아민구조의 질소와 카바졸기의 질소의 근접에 의해 그 역할이 반감되는 단점이 있다.

[0093] 본원 발명에서는 이와 같은 단점을 제거하기 위하여 불안정한 backbond를 배제하고, 카바졸기 혹은 카볼린기를 바로 연결하지 않고 폐닐구조를 삽입하여 카바졸기 혹은 카볼린기를 모핵에 연결함으로써, 전자나 정공의 흐름을 더욱 원활하게 하였다

[0094] 이와 같이 본 발명의 실시예들에 따른 정공수송화합물은 폐닐구조를 삽입함으로써 크게는 평면구조의 기본적 구조를 깨지 않고 일차 뒤틀림 구조가 아닌 이차 뒤틀림 구조를 유도함으로써 긴 수명을 갖고 효율이 우수하고 높은 전이 온도(Tg)를 갖는 효과를 발휘할 수 있다.

[0096] 위와 같은 내부전자이동의 용이성에 따라 본원 발명은 HOMO, LUMO 상태에서 전자분포에 있어서 명확한 차이를 가질 수 있다. 또한, 본원 발명에서는 다수의 폐닐 그룹이 효과적으로 참여하는 longest effective conjugation이 이루어지므로 일반적인 정공수송화합물과 비교시 effective conjugation에 참여하는 그룹과 그 길이가 다르게 되어 전자 이동에 있어 효율적으로 더 바람직한 구조이며 수명 면에서도 긴수명을 갖게 된다.

[0098] 유기 발광 소자

[0100] 이하, 본 발명에 따른 인광 호스트용 화합물을 채용한 유기 발광 소자의 구조 및 제조 방법을 설명한다.

[0102] 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, 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.

[0103] 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.

[0104] 한편, 본 발명의 일실시 예에 따른 도 1의 유기 발광 소자는 다음과 같은 공정을 통해 제조되며, 이는 하나의 예를 상술하고 있는 것일 뿐 이 방법으로 한정되는 것은 아니다.

[0105] 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, 표면활성성, 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.

[0106] 상기 애노드 전극(20)의 상부에 정공 주입층(HIL)(30)을 선택적으로 형성한다. 이때 정공 주입층은 진공 증착 또는 스팍 코팅과 같은 통상적인 방법을 통해 형성한다. 정공 주입층용 물질로는 특별히 제한되지 않지만 CuPc (구리 프탈로시아닌) 또는 IDE 406(Idemitsu Kosan사)이 사용될 수 있다.

[0107] 이어서, 상기 정공 주입층(30) 상부에 상기 정공 수송층(HTL)(40)을 진공 증착 또는 스팍 코팅과 같은 통상적인 방법을 통해 형성한다. 상기 정공 수송층용 물질로는 일반적으로, 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'-디페닐벤자린, N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤자린 : α-NPD 등이 사용될 수 있지만, 본 발명의 실시예에서는 전술한 화학식들에 따른 정공수송 화합물을 포함한다.

[0108] 이어서 정공 수송층(40) 상부에 발광층(EML)(50)을 형성한다. 상기 발광층 형성 재료로는 인광 호스트용 화합물 중에서 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.

[0109] 상기 인광 호스트용 화합물은 진공 증착 방법으로 형성될 수 있으며, 또한 스팍 코팅과 같은 습식공정을 통해서 증착될 수 있으며, 레이저 열전사법(LITI)이 이용될 수도 있다.

[0110] 선택적으로 상기 발광층(50)의 상부에는 발광 물질에서 형성되는 엑시톤이 전자수송층으로 이동되는 것을 막아주거나 정공이 전자 수송층(60)으로 이동되는 것을 막아주는 정공 억제층(HBL)이 형성될 수 있으며, 정공 억제층용 물질로는 특별히 제한되지 않지만, 폐난트롤린계 화합물(예를 들면, BCP) 등을 사용할 수 있다. 이것은 진공 증착 방법 또는 스팍 코팅 방법을 통해 형성될 수 있다.

[0111] 또한 발광층(50)위에 전자 수송층(ETL)(60)이 형성될 수 있으며, 이는 진공 증착 방법 또는 스팍 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.

[0112] 상기 전자 수송층(60) 상부에 전자 주입층(EIL)(70)이 진공증착 또는 스팍코팅과 같은 방법을 이용하여 형성될 수 있으며, 전자 주입층(70)용 재료로는 특별히 제한되지 않지만 LiF, NaCl, CsF등의 물질을 이용할 수 있다.

[0113] 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.

[0114] 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

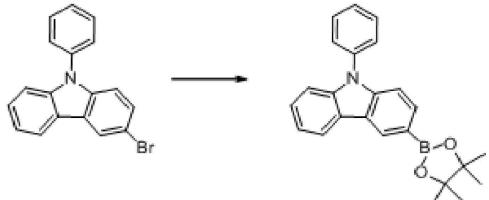
이 분야에서 일반적으로 사용되는 범위에서 필요에 따라 결정될 수 있다.

[0115] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 따른 정공수송 화합물의 합성예

[0118] 합성예 1

[0119] 9-페닐-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-카바졸의 합성

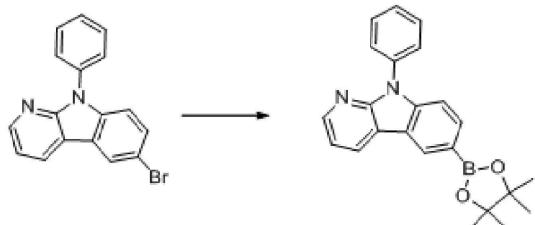


[0120]

[0121] 3-브로모-9-페닐-9H-카바졸 16.8g(0.052mol), 비스(피나코레이토)디보란 15.7g(0.062mol), 포타시움 아세테이트 10.1g(0.103mol)와 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 3.4g(0.003mol)을 1,4-옥산 400mL에 녹인 후 와 110°C에서 8시간 동안 가열 교반하였다. 반응종결을 확인 후 반응액을 실리카 여과하고 에틸아세테이트 500mL를 가하고 포화 소금물로 2회 세척하며 추출한 다음 다시 물로 1회 세척한다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄과 n-헥산 1:5 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 9-페닐-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-카바졸 11.1g(57.8%)을 얻었다.

[0123] 합성예 2

[0124] 9-페닐-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-피리도[2,3-b]인돌

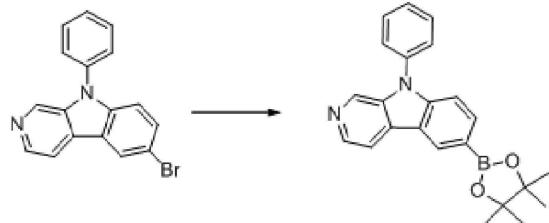


[0125]

[0126] 6-브로모-9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌 16.8g(0.052mol), 비스(피나코레이토)디보란 15.7g(0.062mol), 포타시움 아세테이트 10.1g(0.103mol)와 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 3.4g(0.003mol)을 1,4-옥산 300mL에 녹인 후 110°C에서 12시간 동안 가열 교반하였다. 반응종결을 확인 후 반응액을 실리카 여과하고 에틸아세테이트 1L를 가하고 포화 소금물로 2회 세척하며 추출한 다음 다시 물로 1회 세척한다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄과 n-헥산 1:10 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 회백색 결정의 목적 화합물 9-페닐-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-피리도[2,3-b]인돌 11.2g(58.4%)을 얻었다.

[0129] 합성예 3

[0130] 9-페닐-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-피리도[3,4-b]인돌의 합성



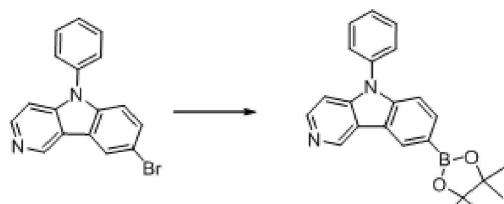
[0131]

[0132]

6-브로모-9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌 16.8g(0.052mol), 비스(피나코레이토)디보란 15.7g(0.062mol), 포타시움 아세테이트 10.1g(0.103mol)와 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 3.4g(0.003mol)을 1,4-옥산 300ml에 녹인 후 110°C에서 10시간 동안 가열 교반하였다. 반응종결을 확인 후 합성예 2와 방법으로 얻어진 잔사를 디클로로메탄과 n-헥산 1:7 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 회백색 결정의 목적 화합물 9-페닐-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-피리도[3,4-b]인돌 12.2g(63.2%)을 얻었다.

[0134] 합성예 4

[0135] 5-페닐-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소란-2-일)-5H-피리도[4,3-b]인돌의 합성



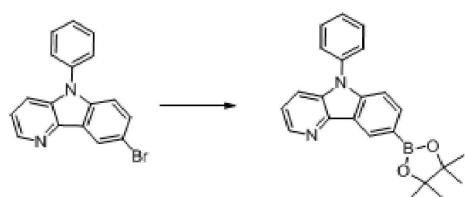
[0136]

[0137]

8-브로모-5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌 16.8g(0.052mol), 비스(피나코레이토)디보란 15.7g(0.062mol), 포타시움 아세테이트 10.1g(0.103mol)와 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 3.4g(0.003mol)을 1,4-옥산 300ml에 녹인 후 110°C에서 10시간 동안 가열 교반하였다. 반응종결을 확인 후 합성예 2와 방법으로 얻어진 잔사를 디클로로메탄과 n-헵탄 1:5 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 회백색 결정의 목적 화합물 5-페닐-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소란-2-일)-5H-피리도[4,3-b]인돌 12.2g(63.2%) 8.3g (43.0%) 얻었다.

[0139] 합성예 5

[0140] 5-페닐-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-5H-피리도[3,2-b]인돌의 합성



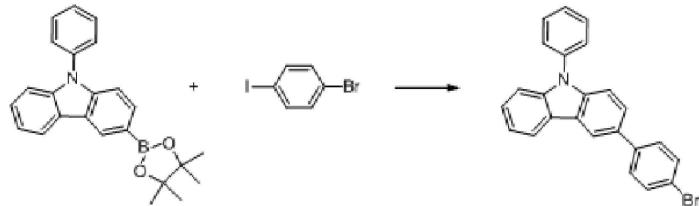
[0141]

[0142]

8-bromo-5-phenyl-5H-pyrido[3,2-b]indole 6.8g(0.052mol), 비스(피나코레이토)디보란 15.7g(0.062mol), 포타시움 아세테이트 10.1g(0.103mol)와 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 3.4g(0.003mol)을 1,4-옥산 300ml에 녹인 후 110°C에서 10시간 동안 가열 교반하였다. 반응종결을 확인 후 합성예 2와 방법으로 얻어진 잔사를 디클로로메탄과 n-헵탄 1:5 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 회백색 결정의 목적 화합물 5-페닐-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-5H-피리도[3,2-b]인돌 13.8g(71.5%)을 얻었다.

[0144] 합성예 6

[0145] 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸의 합성

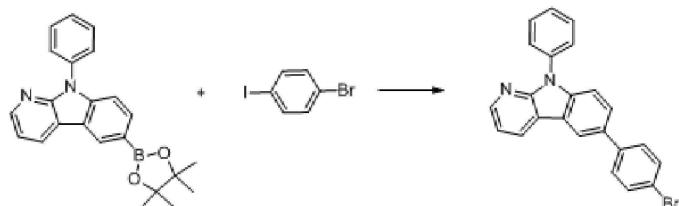


[0146]

[0147] 9-페닐-3-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-카바졸 11.8g(0.032mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 11.8g(0.032mol), 9.05g(0.032mol), 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디움(0) 1.87g(0.002mol)을 테트라하이드로퓨란 200mL에 가하여 녹인 후 30분간 교반하였다. 반응 용액에 2N-포타시뮴카보네이트 수용액 200mL를 가한 후 70°C에서 18시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 종결을 확인 후 반응 용액을 감압 증류하여 얻어진 잔사에 메틸렌클로라이드 500mL 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 에틸아세테이트와 n-헥산 1:5 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 8.4g(65.8%)을 얻었다.

[0149] 합성 예 7

[0150] 6-(4-브로모페닐)-9페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌의 합성



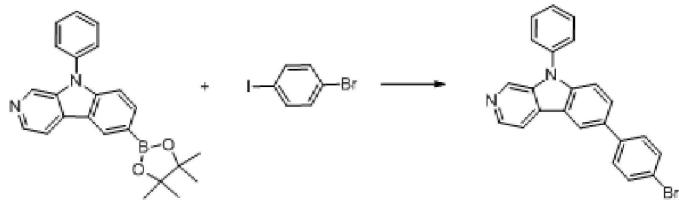
[0151]

[0152] 9-페닐-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-피리도[2,3-b]인돌 11.85g(0.032mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 11.8g(0.032mol), 9.05g(0.032mol), 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 1.87g(0.002mol)을 테트라하이드로퓨란 200mL에 가하여 녹인 후 30분간 교반하였다. 반응 용액에 2N-포타시뮴카보네이트 수용액 200mL를 가한 후 70°C에서 18시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 종결을 확인 후 반응 용액을 감압 증류하여 얻어진 잔사에 메틸렌클로라이드 500mL 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 에틸아세테이트와 n-헥산 1:4 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 6-(4-브로모페닐)-9페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌 9.3g(72.8%)을 얻었다.

[0154]

합성 예 8

[0156] 6-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌의 합성



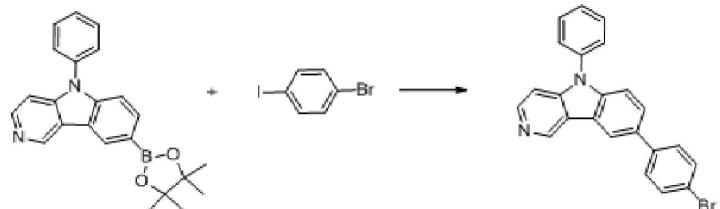
[0157]

[0158] 9-페닐-6-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-9H-피리도[3,4-b]인돌 11.85g(0.032mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 11.8g(0.032mol), 9.05g(0.032mol), 테트라키스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 1.87g(0.002mol)을 테트라하이드로퓨란 200mL에 가하여 녹인 후 합성 예 7과 같은 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 에틸아세테이트와 n-헵탄 1:4 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 6-(4-브로모페

닐)-9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌 10.2g(79.9%)을 얻었다.

[0160] 합성예 9

[0162] 8-(4-브로모페닐)-5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌의 합성

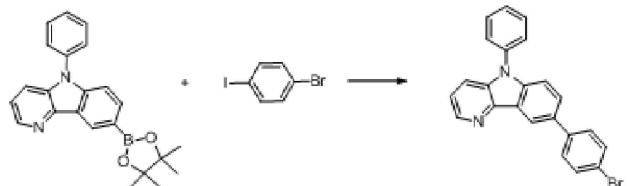


[0163]

[0164] 5-페닐-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소란-2-일)-5H-피리도[4,3-b]인돌 11.85g(0.032mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 11.8g(0.032mol), 9.05g(0.032mol), 테트라카스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 1.87g(0.002mol)을 테트라하이드로퓨란 200mL에 가하여 녹인 후 합성예 7과 같은 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 에틸아세테이트와 n-헵탄 1:6 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 8-(4-브로모페닐)-5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌 8.8g(68.9%)을 얻었다.

[0166] 합성예 10

[0167] 8-(4-브로모페닐)-5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌의 합성



[0165]

[0166]

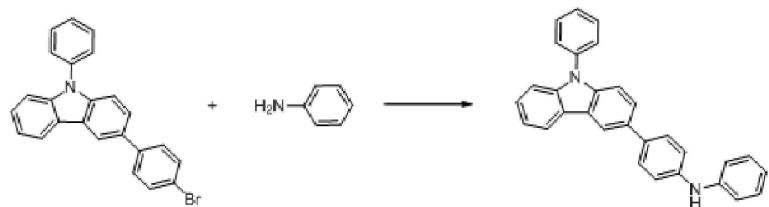
[0167]

[0168]

[0169] 5-페닐-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-5H-피리도[3,2-b]인돌 11.85g(0.032mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 11.8g(0.032mol), 9.05g(0.032mol), 테트라카스트리페닐 포스핀 팔라디뮴(0) 1.87g(0.002mol)을 테트라하이드로퓨란 200mL에 가하여 녹인 후 합성예 7과 같은 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 에틸아세테이트와 n-헥산 1:5 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 8-(4-브로모페닐)-5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌 9.87g(77.3%)을 얻었다.

[0171] 합성예 11

[0172] N-페닐-4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)아닐린의 합성



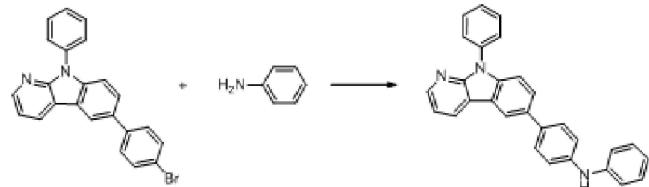
[0173]

[0174] 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 10g(0.025mol), 아닐린 2.58g(0.028mol), 소디움 tert-부톡사이드 2.91g(0.03mol)을 톨루엔 100mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀 0.253g(0.0625mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디뮴(0) 0.14g(0.25mmol)을 녹인 용액을 한 번에 모두 가한다음 24시간 환류 교반하였다. 반응 종결을 확인한 후 상온으로 냉각하고 반응물을 실리카 여과 한 다음 에틸아세테이트 200mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을

감압 농축 후 얻어진 잔사를 소량의 에틸아세테이트를 가하여 녹인 후 과량의 300mL n-헵탄을 가하고 0°C에서 1시간 동안 강하게 교반하여 생성된 결정을 여과하여 백색 결정의 목적화합물 N-페닐-4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)아닐린 4.2g(40.6%)을 얻었다.

[0176] 합성예 12

[0177] N-페닐-4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)아닐린의 합성

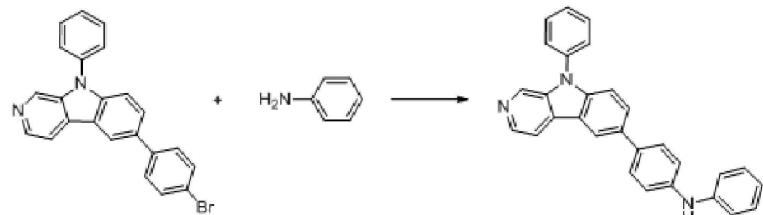


[0178]

[0179] 6-(4-브로모페닐)-9페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌 10g(0.025mol), 아닐린 2.58g(0.028mol), 소다움 tert-부톡사이드 2.91g(0.03mol)을 툴루엔 100mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀 0.253g(0.0625mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.14g(0.25mmol)을 녹인 용액을 한 번에 모두 가한다음 24시간 환류 교반하였다. 반응 종결을 확인한 후 상온으로 냉각하고 반응물을 실리카 여과 한 다음 여액을 감압 증류 후 얻어진 오일 상의 잔사에 메틸렌클로라이드 500mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 후 얻어진 잔사를 소량의 테트라하이드로퓨란을 가하여 녹인 후 200mL n-헵탄을 가하고 0°C에서 1시간 동안 강하게 교반하여 생성된 결정을 여과하여 백색 결정의 목적화합물 N-페닐-4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)아닐린 5.8g(56.06%)을 얻었다.

[0182] 합성예 13

[0183] N-페닐-4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)아닐린의 합성



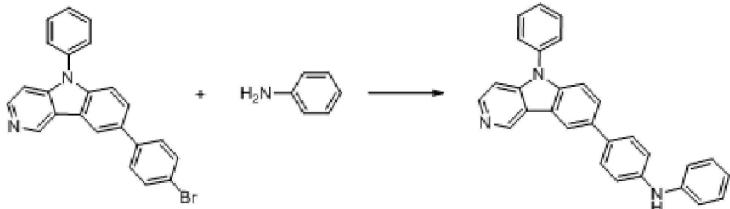
[0184]

[0185] 6-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌 10g(0.025mol), 아닐린 2.58g(0.028mol), 소다움 tert-부톡사이드 2.91g(0.03mol)을 툴루엔 100mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀 0.253g(0.0625mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.14g(0.25mmol)을 녹인 용액을 한 번에 모두 가한다음 합성예 12와 동일한 방법으로 처리하여 백색 결정의 목적화합물 N-페닐-4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)아닐린 6.2g(60.0%)을 얻었다.

[0188]

합성예 14

[0189] N-페닐-4-(5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)아닐린의 합성

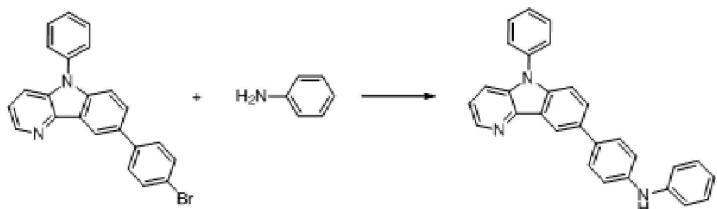


[0190]

[0191] 6-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-피리도[4,3-b]인돌 10g(0.025mol), 아닐린 2.58g(0.028mol), 소디움 tert-부톡사이드 2.91g(0.03mol)을 툴루엔 100mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀 0.253g(0.0625mmol), 비스(디벤질리텐아세톤)팔라디움(0) 0.14g(0.25mmol)을 녹인 용액을 한 번에 모두 가한다음 합성예 12와 동일한 방법으로 처리하여 N-페닐-4-(5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)아닐린 백색 결정의 목적화합물 6.2g (60.0%)을 얻었다.

[0193] 합성예 15

[0195] N-페닐-4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)아닐린의 합성

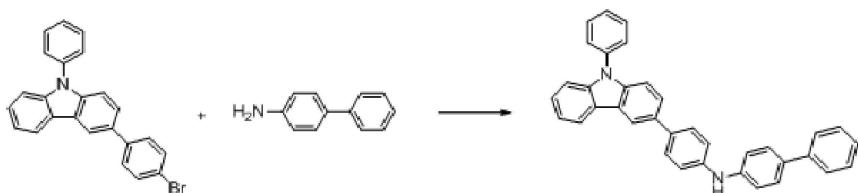


[0196]

[0197] 8-(4-브로모페닐)-5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌 10g(0.025mol), 아닐린 2.58g(0.028mol), 소디움 tert-부톡사이드 2.91g(0.03mol)을 툴루엔 100mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀 0.253g(0.0625mmol), 비스(디벤질리텐아세톤)팔라디움(0) 0.14g(0.25mmol)을 녹인 용액을 한 번에 모두 가한다음 합성예 12와 동일한 방법으로 처리하여 백색 결정의 목적화합물 N-페닐-4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)아닐린 8.3g (80.7%)을 얻었다.

[0199] 합성예 16

[0201] N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성



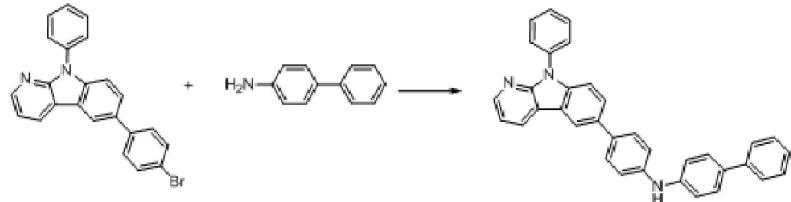
[0202]

[0203] 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 10g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mo), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 툴루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀 (50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리텐아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 22시간 동안 환류 교반하였다. 반응종결을 확인 후 상온으로 냉각 한 다음 실리카 여과하고 여액을 감압 증류 후 얻어진 젤 상태의 잔사에 메틸렌클로라이드 300mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사에 소량의 테트라하이드로퓨란를 가하고 n-헥산 500mL를 가한 다음 강하게 2시간 교반하여 생성된 결정을 여과하여 소량의 차거운 메탄올 세척하여 연한

갈색 결정의 목적화합물 N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6g(49.1%)을 얻었다.

[0205] 합성예 17

N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

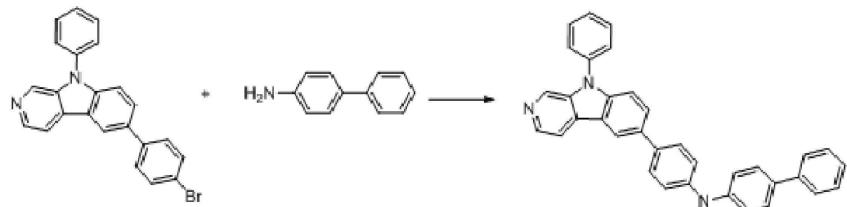


[0207]

6-(4-브로모페닐)-9페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌 10g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mo), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 22시간 동안 환류 교반하였다. 반응종결을 확인 후 상온으로 냉각 한 다음 실리카 여과하고 여액을 감압 증류 후 얻어진 겔 상태의 잔사에 메틸렌클로라이드 300mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사에 소량의 테트라하이드로퓨란를 가하고 n-헵탄:에칠아세테이트 9:1 혼합용액 500mL를 가한 다음 5°C에서 강하게 2시간 교반하여 생성된 결정을 여과하여 소량의 차거운 메탄을 세척하여 연한 갈색 결정의 목적화합물 N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 7.8g(64.0%)을 얻었다.

[0210] 합성예 18

N-(4-(9-페닐-9H-페리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성



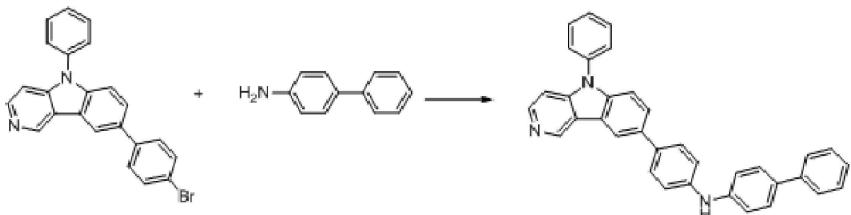
[0213]

6-(4-브로모페닐)-9페닐-9H-페리도[3,4-b]인돌 10g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mo), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 17과 같은 방법으로 처리하여 연한 갈색 결정의 목적화합물 N-(4-(9-페닐-9H-페리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.4g(67.0%)을 얻었다.

[0216]

합성예 19

[0218] N-(4-(5-페닐-5H-페리도[4,3-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

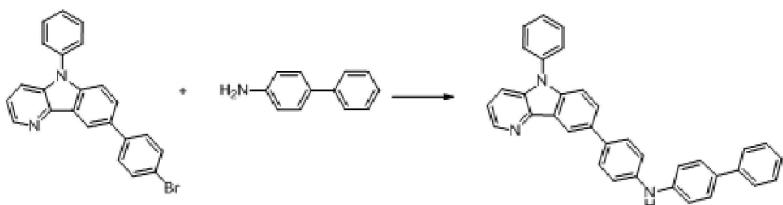


[0219]

[0220] 6-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-페리도[4,3-b]인돌 10g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 17과 같은 방법으로 처리하여 연한 갈색 결정의 목적화합물 N-(4-(5-페닐-5H-페리도[4,3-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.7g(71.40%)을 얻었다.

[0222] 합성예 20

[0223] N-(4-(5-페닐-5H-페리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

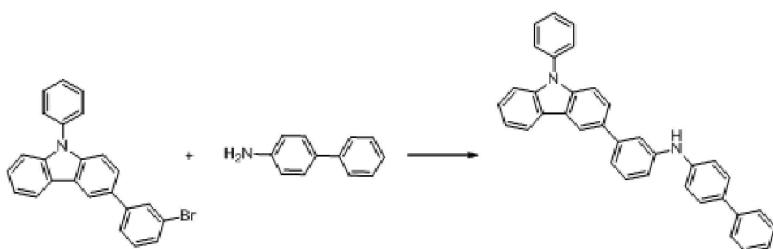


[0224]

[0226] 8-(4-브로모페닐)-5-페닐-5H-페리도[3,2-b]인돌 1.0g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 17과 같은 방법으로 처리하여 연한 갈색 결정의 목적화합물 N-(4-(5-페닐-5H-페리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 9.0g(71.8%)을 얻었다.

[0228] 합성예 21

[0229] N-(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성



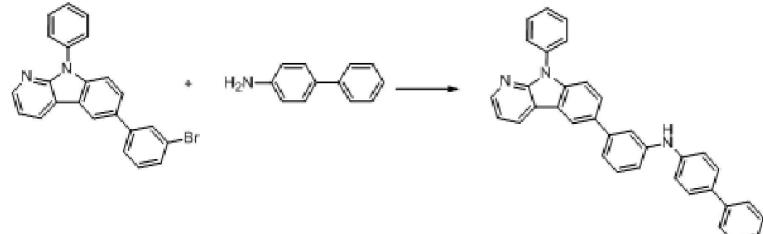
[0230]

[0232] 3-(3-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 10g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다. 반응 종결을 확인 후 뜨거운 상태에서 여과하여 고형물질을 제거하고 여액을 감압 증류 후 메틸렌클로라이드 500mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축하여 얻어진 잔사를 메틸렌클로라이드: n-헥산=1:4 혼합 용액으로 용리액으로

실리카겔 크로마토그래피 하여 백색 결정의 목적 화합물 N-(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 5.5g(45%)을 얻었다.

[0234] 합성예 22

[0236] N-(3-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

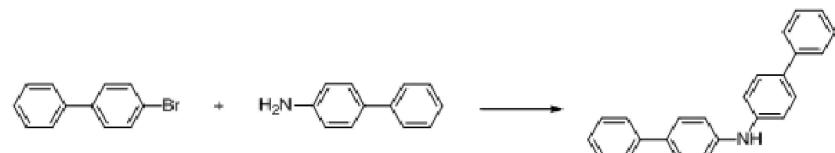


[0237]

3-(3-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 10g(0.025mol), 바이페닐-4-아민 5.1g(0.030mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.62g(0.038mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.253g(0.63mmol)에 비스(디벤질리텐아세톤)팔라디움(0) 0.144g(0.25mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성 예 21과 동일 한 방법으로 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N-(3-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 5.9g(48.4%)을 얻었다.

[0240] 합성예 23

[0242] 디([1,1'-바이페닐]-4-일)아민의 합성

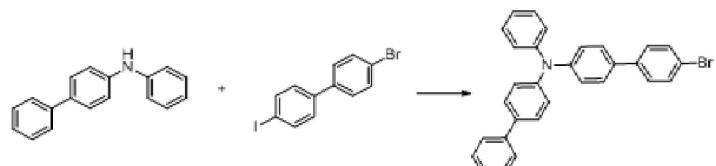


[0243]

4-브로모-1,1 '바이페닐 20g(0.086mol), [1,1'-비스페닐]-4-아민 17.42g(0.103mol), 소디움-tert-부톡사이드 9.90g(0.103mol)를 톨루엔 400mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.87g(2.15mmol)에 비스(디벤질리텐아세톤)팔라디움(0) 0.495g(0.86mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다. 반응 종결을 확인 후 뜨거운 상태에서 실리카 여과하여 고형물질을 제거하고 여액을 상온에서 1시간 교반하여 생성된 결정을 여과하고 차거운 톨루엔으로 세척하여 백색 결정의 목적 화합물 디([1,1'-바이페닐]-4-일)아민 21.3g(77.1%)을 얻었다.

[0246] 합성예 24

[0247] N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-페닐-[1,1'-바이페닐]-4-아민



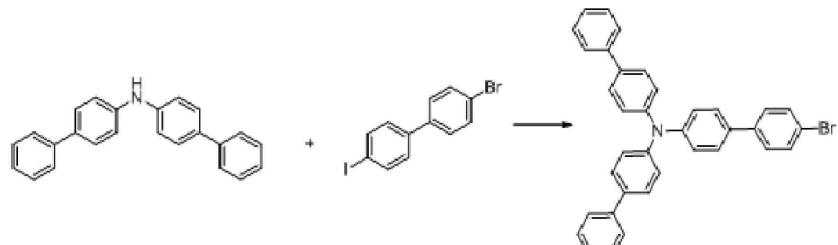
[0248]

N-페닐-[1,1'-바이페닐]-4-아민 7.6g(0.031mol), 4-브로모-4'-아이오도-1,1'-바이페닐 13.28g(0.037mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.32g(1mmol)에 비스(디벤질리텐아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액

을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다반응 종결을 확인 후 뜨거운 상태에서 여과하여 고형물질을 제거하고 여액을 감압 증류 후 메틸렌클로라이드 200mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 메틸렌클로라이드: n-헥산=1:2 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 연백색 결정의 목적 화합물 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-페닐-[1,1'-바이페닐]-4-아민 11.1(75.3%)을 얻었다.

[0251] 합성예 25

[0252] N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

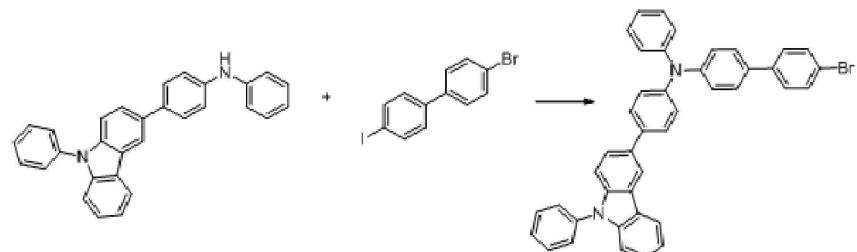


[0253]

디([1,1'-바이페닐]-4-일)아민 9.97g(0.031mol), 4-브로모-4'-아이오도-1,1'-바이페닐 13.28g(0.037mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 툴루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.32g(1mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 24와 동일한 방법으로 처리하여 연백색 결정의 목적 화합물 N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-4-아민 11.8(68.6%)을 얻었다.

[0256] 합성예 26

[0258] 4'-브로모-N-페닐-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

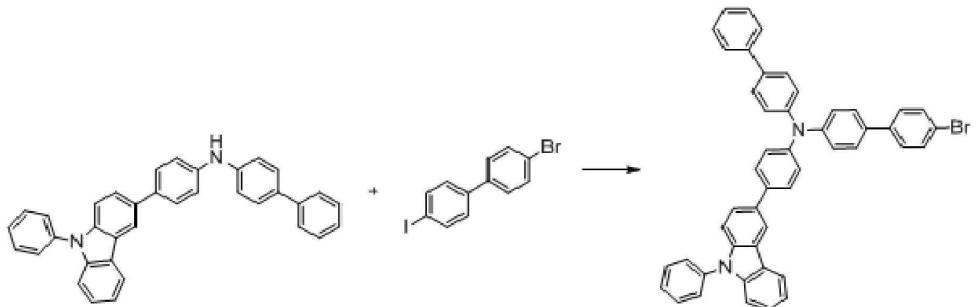


[0259]

N-페닐-4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)아닐린 12.7g(0.031mol), 4-브로모-4'-아이오도-1,1'-바이페닐 13.28g(0.037mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 툴루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.3g(0.8mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다 반응 종결을 확인 후 뜨거운 상태에서 여과하여 고형물질을 제거하고 여액을 감압 증류 후 메틸렌클로라이드 200mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 소량의 테트라하이드로퓨란를 가하고 n-헥산 500mL를 가한 다음 강하게 2시간 교반하여 생성된 결정을 여과하여 소량의 차거운 메탄올 세척하여 연백색 결정의 목적 화합물 4'-브로모-N-페닐-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 13.2g(66.4%)을 얻었다.

[0262] 합성예 27

[0264] N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

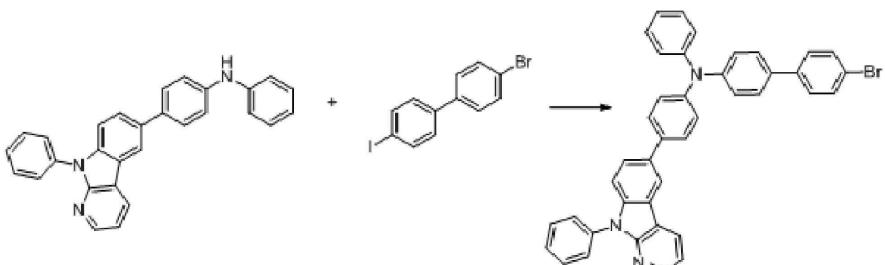


[0265]

[0266] N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 15.1g(0.031mol), 4-브로모-4'-아이오도-1,1'-바이페닐 13.28g(0.037mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.3g(0.8mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다 반응 종결을 확인 후 뜨거운 상태에서 여과하여 고형물질을 제거하고 여액을 감압 증류 후 메틸렌클로라이드 200mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 소량의 테트라하이드로푸란를 가하고 n-헥산 500mL를 가한 다음 강하게 2시간 교반하여 생성된 결정을 여과하여 소량의 차거운 메탄을 세척하여 연백색 결정의 목적 화합물 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 12.2g(54.7%)을 얻었다.

[0268] 합성 예 28

[0270] 4'-브로모-N-페닐-N-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성

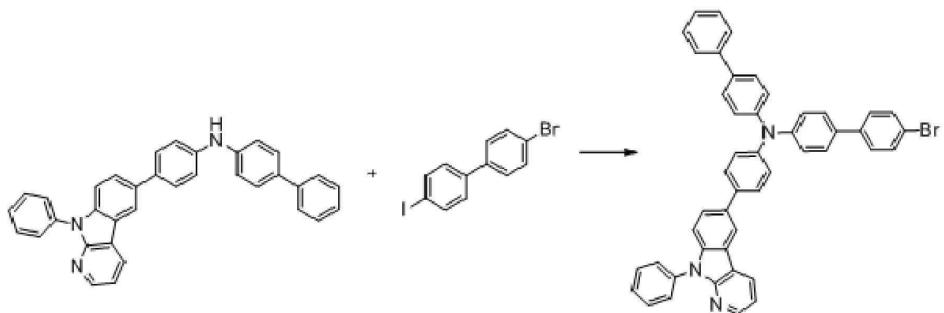


[0271]

[0272] N-페닐-4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)아닐린 12.8g(0.031mol), 4-브로모-4'-아이오도-1,1'-바이페닐 13.28g(0.037mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 톨루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.3g(0.8mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다 반응 종결을 확인 후 합성 예 26과 동일하게 처리하여 얻어진 잔사에 소량의 에틸아세테이트를 가하여 녹인후 n-헵탄 500mL를 가한 다음 강하게 2시간 교반하여 생성된 결정을 여과하여 소량의 차거운 메탄을 세척하여 연백색 결정의 목적 화합물 4'-브로모-N-페닐-N-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 12.7g(64.2%)을 얻었다.

[0274] 합성 예 29

[0276] N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성



[0277]

[0278]

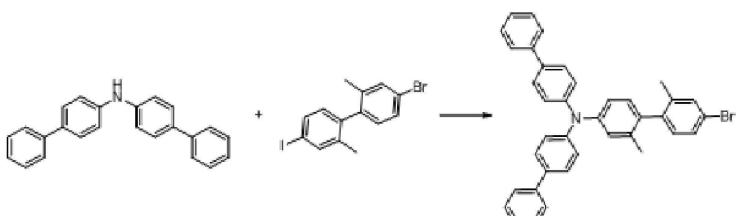
N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 15.1g(0.031mol), 4-브로모-4'-아이오도-1,1'-바이페닐 13.28g(0.037mol), 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 툴루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.3g(0.8mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 동안 반응하였다. 반응 종결을 확인 후 합성 예 26과 동일하게 연백색 결정의 목적 화합물 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 14.0g(62.8%)을 얻었다.

[0280]

합성 예 30

[0282]

N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-아이오도-2,2'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민의 합성



[0283]

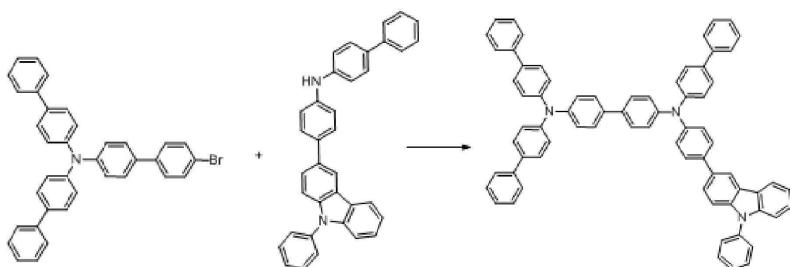
[0284]

디(([1,1'-바이페닐]-4-일)아민, 10g(0.031mol), 4,4'-디아이오도-2,2'-디메틸-바이페닐 14.3g(0.037mol) 소디움-tert-부톡사이드 3.88g(0.04mol)를 툴루엔 150mL에 가하고 상온에서 30분간 교반 하였다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.32g(1mmol)에 비스(디벤질리덴아세톤)팔라디움(0) 0.28g(0.31mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성 예 26과 동일한 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 메틸렌클로라이드: n-헥산=1:4 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 연갈색 결정의 목적 화합물 N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-아이오도-2,2'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.75g(45.0%)을 얻었다.

[0286]

합성 예 31

[0287]

N₄,N₄,N₄'-트리([1,1'-바이페닐]-4-일)-N₄'-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성

[0288]

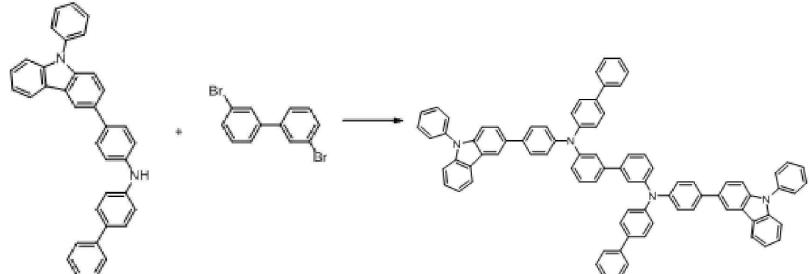
[0289]

N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.6g(0.012mol), N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.4(0.013mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 툴루엔 50mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리덴아세

톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종결을 확인한 후 뜨거운 상태에서 실리카 여과하여 고형물을 제거한 후 여액을 감압 농축 하여 얻어진 잔사에 클로르포름 200mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄, 에틸아세테이트, n-헥산 1:1:4 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4,N4'-트리([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4'-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-아이페닐]-4,4'-디아민 3.16g(27.5.0%)을 얻었다.

[0291] 합성예 32

[0293] N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-비스(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민의 합성

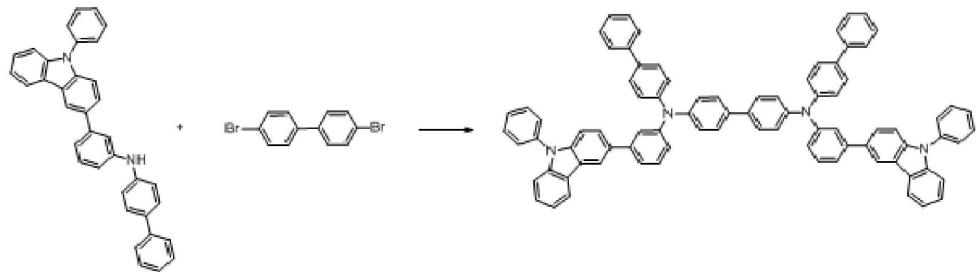


[0294]

[0295] 3,3'-디브로모-1,1'-바이페닐디브로모페닐 5g(0.016mol), N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 15.6g(0.034mol), 소디움 tert-부톡사이드 3.85g(0.04mol)을 톨루엔 50mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.32g(0.8mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.147g(0.16mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 31과 동일한 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄:n-헥산 1:4 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제 하여 백색 결정의 목적 화합물 N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-비스(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민 4.13g(23.1%)을 얻었다.

[0297] 합성예 33

[0299] N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0300]

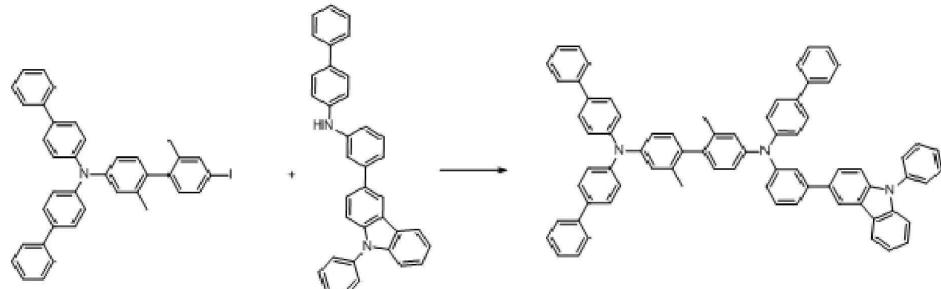
[0301] 4,4'-디브로모-1,1'-바이페닐 5g(0.016mol), N-(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 15.6g(0.034mol), 소디움 tert-부톡사이드 3.85g(0.04mol)을 톨루엔 50mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.32g(0.8mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.147g(0.16mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 31과 같은 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄:n-헥산 1:2 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제 하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 4.85g(27.1%)을 얻었다.

[0303]

합성예 34

[0305]

N₄,N₄,N₄'-트리([1,1'-바이페닐]-4-일)-2,2'-디메틸-N₄'-(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0306]

[0307]

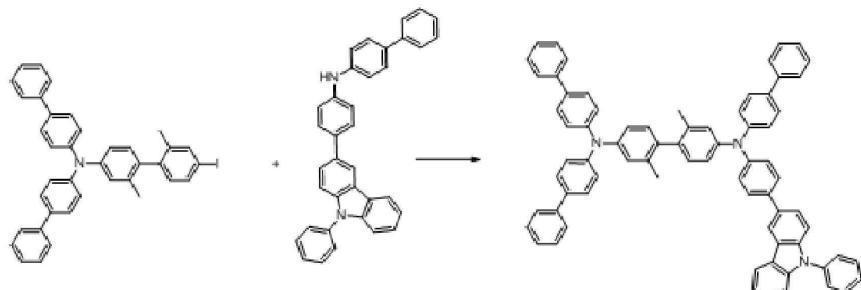
N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-아이오도-2,2'디메틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민 5.0g (0.008mol), N-(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 4.26(0.009mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.0g(0.0104mol)을 톨루엔 80mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.08g(0.2mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.07g(0.08mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종결을 확인한 후 뜨거운 상태에서 실리카 여과하여 고형물을 제거한 후 여액을 감압 농축 하여 얻어진 잔사에 디클로메탄 500mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기 층을 감압 농축 하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄, 에틸아세테이트, n-헥산 1:2:4 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제 하여 백색 결정의 목적 화합물 N₄,N₄,N₄'-트리([1,1'-바이페닐]-4-일)-2,2'-디메틸-N₄'-(3-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 2.08g(26.4%)을 얻었다.

[0309]

합성예 35

[0310]

N₄,N₄,N₄'-트리([1,1'-바이페닐]-4-일)-2,2'-디메틸-N₄'-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0311]

[0312]

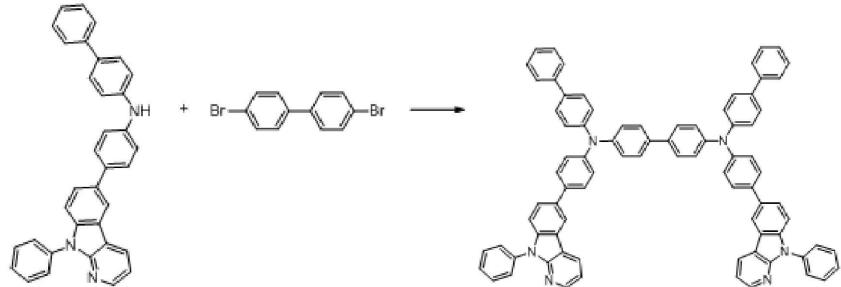
N,N-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-아이오도-2,2'디메틸-[1,1'-바이페닐]-4-아민 5.0g (0.008mol), N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 4.26(0.009mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.0g(0.0104mol)을 톨루엔 80mL에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.08g(0.2mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.07g(0.08mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 반응 종결을 확인한 합성예 34와 동일 한 방법으로 처리하여 얻어진 잔사를 디클로로메탄, 에틸아세테이트, n-헥산 1:1:2 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화정제하여 백색 결정의 목적 화합물 N₄,N₄,N₄'-트리([1,1'-바이페닐]-4-일)-2,2'-디메틸-N₄'-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 2.42g(29.3%)을 얻었다.

[0314]

합성예 36

[0315]

N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0316]

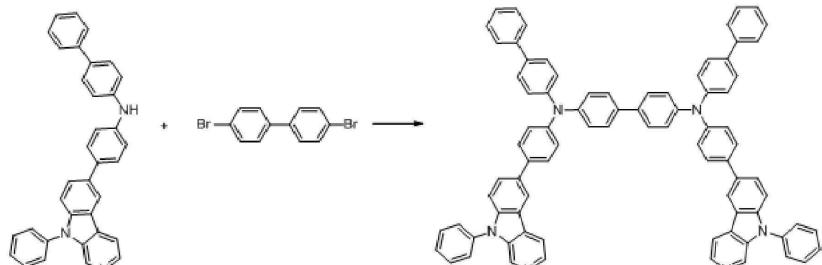
4,4'-디브로모바이페닐 1.3g(0.004mol), N-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 4.3g(0.009mol), 소디움-tert-부톡사이드 1g(0.01mol)를 톨루엔 80mL에 가하고 상온에서 30분간 교반하였다. 반응 용액을 40°C로 승온 후 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.1g(0.23mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.083g(0.09mmol)을 녹인 용액을 가한 후 30시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종결을 확인 후 상온으로 냉각 한 다음 실리카 여과하고 클로르포름 300mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 디클로로메탄, 에틸아세테이트, n-헥산 1:1:2 혼합 용액을 용리액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 1.4g(31.1%)을 얻었다.

[0319]

합성예 37

[0320]

N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0321]

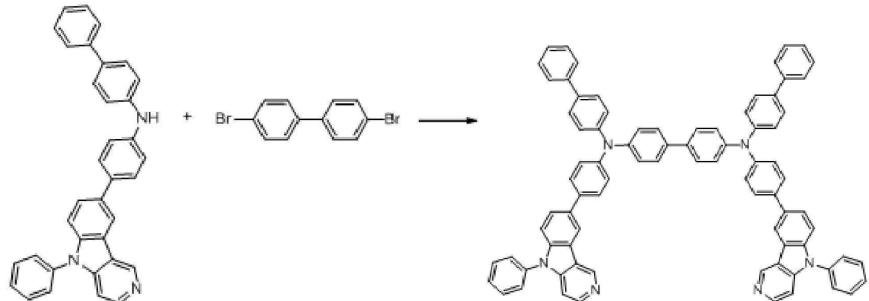
4,4'-디브로모바이페닐 1.3g(0.004mol), N-(4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 4.3g(0.009mol), 소디움-tert-부톡사이드 1g(0.01mol)를 톨루엔 80mL에 가하고 상온에서 30분간 교반하였다. 반응 용액을 40°C로 승온 후 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.1g(0.23mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.083g(0.09mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 36과 같은 방법으로 처리하여 백색 결정의 목적화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 1.2g(26.6%)을 얻었다.

[0324]

합성예 38

[0325]

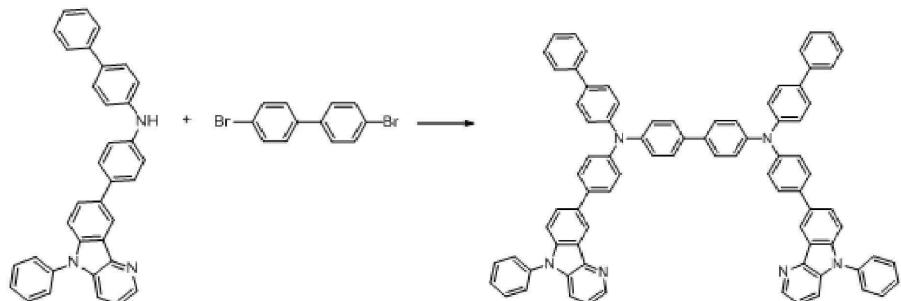
N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0327] 4,4'-디브로모바이페닐 1.3g(0.004mol), N-(4-(5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 4.3g(0.009mol), 소디움-tert-부톡사이드 1g(0.01mol)를 톨루엔 80mL에 가하고 상온에서 30분간 교반하였다. 반응 용액을 40℃로 승온 후 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.1g(0.23mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.083g(0.09mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 36과 같은 방법으로 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(5-페닐-5H-피리도[4,3-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 1.1g(24.4%)을 얻었다.

[0329] 합성예 39

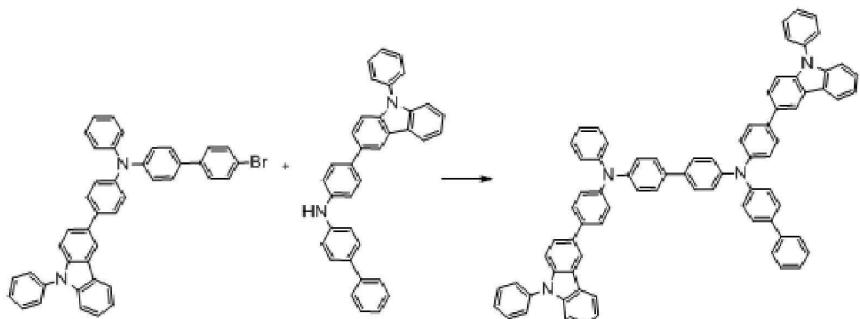
[0330] N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0332] 4,4'-디브로모바이페닐 1.3g(0.004mol), N-(4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 4.3g(0.009mol), 소디움-tert-부톡사이드 1g(0.01mol)를 톨루엔 80mL에 가하고 상온에서 30분간 교반하였다. 반응 용액을 40℃로 승온 후 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.1g(0.23mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.083g(0.09mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 36과 같은 방법으로 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4,N4'-비스(4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 1.3g(28.8%)을 얻었다.

[0334] 합성예 40

[0336] N4-([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4'-페닐-N4,N4'-비스(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0337]

[0338]

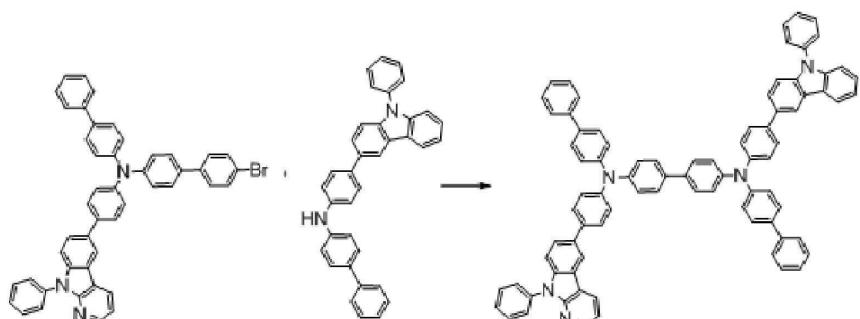
4'-브로모-N-페닐-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.34g(0.012mol), N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.33g (0.013mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 툴루엔 50ml에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 실험 예 31과 동일하게 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N4-([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4'-페닐-N4,N4'-비스(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 1.91g(15.2%)을 얻었다.

[0340]

합성 예 41

[0342]

N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0343]

[0344]

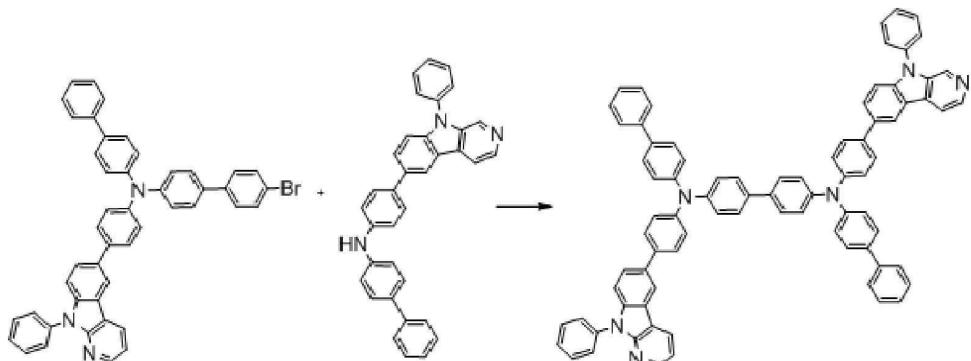
N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.62g(0.012mol), N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.33g(0.013mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 툴루엔 50ml에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 반응종결을 확인 후 상온으로 냉각 한 다음 실리카 여과하고 클로르포름 400mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 딜로로메탄, 에틸아세테이트, n-헥산 1:1:2 혼합 용액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 2.86g(21.2%)을 얻었다.

[0346]

합성 예 42

[0347]

N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-(4-(9-바이페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-페리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0348]

[0349]

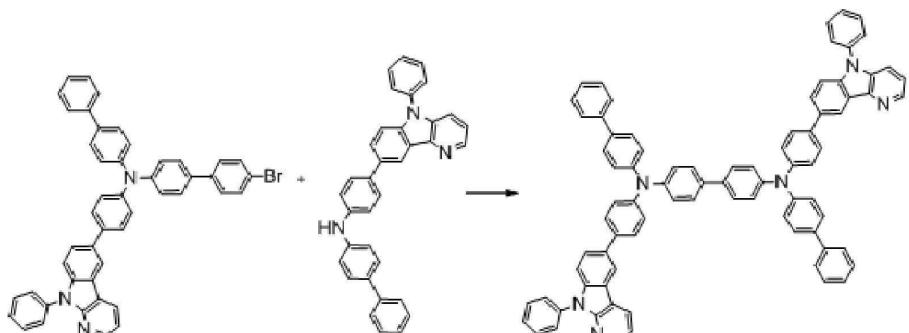
N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.62g(0.012mol), N-(4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.33g(0.013mol), 소다움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 톨루엔 50m1에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸 포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 41과 동일하게 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-(4-(9-바이페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-피리도[3,4-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 2.50g(18.5%)을 얻었다.

[0351]

합성예 43

[0352]

N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-(4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0353]

[0354]

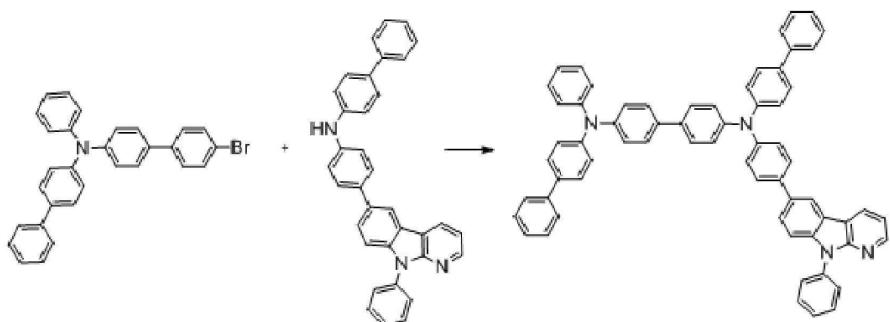
N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.62g(0.012mol), N-(4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.33g(0.013mol), 소다움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 톨루엔 50m1에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸 포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 합성예 41과 동일하게 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-(4-(5-페닐-5H-피리도[3,2-b]인돌-8-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 2.44g(18.1%)을 얻었다.

[0356]

합성예 44

[0357]

N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-페닐-N4'-(4-(9-페닐-9H-피리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



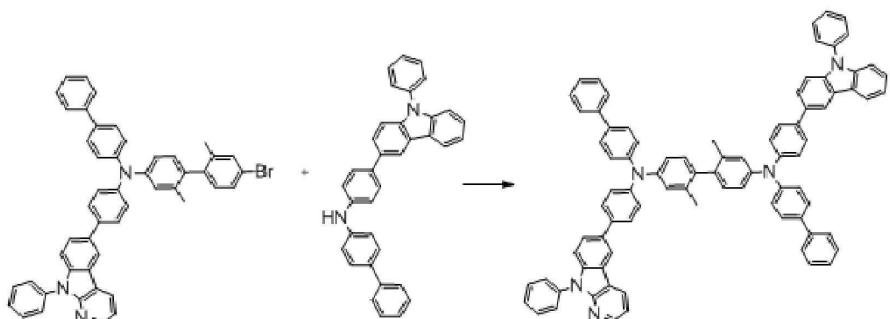
[0358]

[0359] N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4'-브로모-N-페닐-[1,1'-바이페닐]-4-아민 5.72g(0.012mol), N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.34g(0.013mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 톨루엔 50ml에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 실험에 40과 동일하게 처리하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N4-페닐-N4'-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 1.41g(13.3%)을 얻었다.

[0361]

합성예 45

[0362] N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-2,2'-디메틸-N4-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민의 합성



[0363]

[0364] N-([1,1'-디페닐]-4-일)-4'-브로모-2,2'-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 8.96g(0.012mol), N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4-아민 6.33g(0.013mol), 소디움 tert-부톡사이드 1.5g(0.016mol)을 톨루엔 50ml에 가하고 60°C로 가열한다. 반응 용액에 트리-tert-부틸포스핀(50%크실렌) 0.12g(0.3mmol)에 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.12g(0.13mmol)을 녹인 용액을 가한 후 120°C에서 12시간 반응하였다. 반응종결을 확인 후 상온으로 냉각 한 다음 실리카 여과하고 클로르포름 400mL를 가하고 물로 수회 세척한 다음 유기층을 무수 마그네슘 살레이트로 처리하고 여과 후 유기층을 감압 농축 하여 디클로로메탄, 에틸아세테이트, n-헥산 1:1:2 혼합 용액으로 실리카겔 크로마토그래피 하여 얻어진 고형물을 승화 정제하여 백색 결정의 목적 화합물 N4,N4'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-2,2'-디메틸-N4-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-N4'-(4-(9-페닐-9H-페리도[2,3-b]인돌-6-일)페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-아민 2.24g(16.2%)을 얻었다.

[0366]

본 발명의 실시예들에 따른 화합물들, 예를들어 상기 화학식 1 내지 5의 구조를 갖는 정공수송 화합물은 통상의 기술자가 상기 합성예 1 내지 45를 참조하여 용이하게 합성할 수 있을 것이다.

[0368] 합성예 31 내지 45에 의하여 합성된 정공수송 화합물 자체의 실험결과

표 1

[0369] 물성	UVmax (nm)	PLmax (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	밴드갭 (eV)	T1 (eV)	TID (°C)	Tg (°C)
화합물1 합성예31	352,279	411	5.35	2.28	3.07	2.42	555	159
화합물2 합성예32	337,277	417	5.51	2.22	3.29	2.38	496	146
화합물3 합성예33	338,279	411	5.72	2.30	3.42	2.31	463	153
화합물4 합성예34	353,282	423	5.60	2.35	3.25	2.34	398	152
화합물5 합성예35	340,280	413	5.31	2.19	3.12	2.41	513	166
화합물6 합성예36	353,278	412	5.61	2.60	3.01	2.62	473	160
화합물7 합성예37	352,278	412	5.55	2.47	3.08	2.53	496	148
화합물8 합성예38	353,278	414	5.53	2.51	3.02	2.57	443	150
화합물9 합성예39	353,279	413	5.58	2.56	3.02	2.48	508	153
화합물10 합성예40	355,282	410	5.30	2.26	3.04	2.61	501	158
화합물11 합성예41	353,280	414	5.42	2.61	3.19	2.32	537	163
화합물12 합성예42	338,280	425	5.76	2.61	3.15	2.40	391	144
화합물13 합성예43	337,282	423	5.71	2.60	3.11	2.39	413	143
화합물14 합성예44	353,280	415	5.72	2.62	3.10	2.58	454	157
화합물15 합성예45	353,279	428	5.75	2.60	3.15	2.43	571	168

[0371] 상기 합성예에서 제조된 화합물 1 내지 15(합성예 31 내지 45)에 대한 대표적 물성을 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0373] UVmax : 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정된 물질의 흡수파장

[0374] PLmax : 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정된 물질의 발광파장

[0375] HOMO, LUMO, 밴드갭 : 스펙트로미터 및 사이클릭 볼타메트리로부터 측정

[0376] T1 : 필름형태로 삼중항 에너지(Triplet energy) (77K에서 인광측정을 하여 확인)

[0377] TID : 물질의 degradation 온도 (TGA를 통해 확인)

[0378] Tg : 유리전이온도

[0380] 상기 표 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예들에 따른 따른 정공수송 화합물은 전반적으로 높은 유리 전이 온도를 가지고, 정공수송에 있어서 유리한 HOMO 에너지 레벨을 가지고 있음과 함께 높은 LUMO 에너지 레벨을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, TID 에서는 500 °C 이상에 해당하고, 거의 600 °C 에 육박하는 특성을 가지고 있음

을 확인할 수 있다.

[0381] 또한, 상기 물질들은 전술한 합성예들에 의하여 높은 수득율로 제조할 수 있는 이점이 있다.

[0383] 합성예 31 내지 45에 의하여 합성된 정공수송 화합물을 적용한 유기 발광 소자의 실험결과

비교예

[0386] ITO 기판은 발광 면적이 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 애노드 ITO 위에 정공 주입물질로 DNTPD를 60nm의 두께로 진공 증착하였다. 정공 수송층으로 BPBPA를 30nm의 두께로 성막하였다. 그 후 상기 정공수송층 상부에 발광층으로는 DBTTP1과 도편트인 Ir(ppy)3를 도편트의 도핑 농도 10%로 30nm의 두께로 성막하였다. 그 위에 전자 수송층으로 ZADN를 진공증착하여 30nm의 두께로 성막하고, 전자 주입층인 LiF를 1.0nm의 두께로 성막한 후, 캐소드인 Al을 100nm의 두께로 성막하여 유기 발광 소자를 제조하여 발광 특성을 평가하고 전류, 전압 및 휘도의 상대 변화를 실시간으로 측정하여 소자의 수명을 평가하고 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

실시예 1 내지 15

[0389] ITO 기판은 발광 면적이 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 애노드 ITO 위에 정공 주입물질로 DNTPD를 60nm의 두께로 진공 증착하였다. 정공 수송층으로 상기 화합물 1 내지 15(합성예 31 내지 45에 의하여 제조된 화합물)을 30nm의 두께로 성막하였다. 그 후 상기 정공수송층 상부에 발광층으로는 DBTTP1과 도편트인 Ir(ppy)3를 도편트의 도핑 농도 10%로 30nm의 두께로 성막하였다. 그 위에 전자 수송층으로 ZADN를 진공증착하여 30nm의 두께로 성막하고, 전자 주입층인 LiF를 1.0nm의 두께로 성막한 후, 캐소드인 Al을 100nm의 두께로 성막하여 유기 발광 소자를 제조하여 발광 특성을 평가하고 전류, 전압 및 휘도의 상대 변화를 실시간으로 측정하여 소자의 수명을 평가하고 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

표 2

항목	전압 [V]	전류밀도 [mA/cm ²]	휘도 [Cd/m ²]	전류효율 Cd/A	전력효율 [Lm/W]	양자효율 [%]	수명 (LT80, 3000Cd/m ²) [h]
화합물1 합성예30	5.2	1.92	1000	52.7	31.7	14.7	48.9
화합물2 합성예31	11.2	6.67	1000	15.0	4.2	4.2	1.1
화합물3 합성예32	5.0	2.11	1000	52.2	32.4	14.5	23.8
화합물4 합성예33	5.3	2.26	1000	49.9	29.3	12.8	53.1
화합물5 합성예34	5.2	2.15	1000	50.2	31.6	14.1	50.3
화합물6 합성예35	5.1	1.99	1000	63.2	38.8	17.6	59.8
화합물7 합성예36	5.5	2.21	1000	55.6	35.1	14.2	49.6
화합물8 합성예37	5.6	2.18	1000	60.3	37.4	16.9	53.1
화합물9 합성예38	5.2	2.09	1000	58.4	35.9	15.2	55.5

화합물10 합성예39	5.4	1.98	1000	53.2	29.3	14.8	46.3
화합물11 합성예40	5.2	2.01	1000	60.8	36.8	16.9	64.2
화합물13 합성예41	5.7	2.27	1000	50.6	31.5	14.3	53.7
화합물14 합성예42	5.5	2.14	1000	53.2	36.3	15.6	58.1
화합물15 합성예43	5.3	1.93	1000	54.6	28.2	15.2	50.3
화합물16 합성예44	5.5	2.06	1000	57.6	34.3	15.7	59.5
비교예	5.7	2.73	1000	36.4	23.0	9.9	35.9

[0393] 표 2 및 3에서와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 정공수송 화합물은 통상적으로 상용화된 물질인 BPBPA 물질들 보다 정공주입이 용이한 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 전자를 차단할 수 있는 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지고 정공수송 특성이 우수하여, 유기발광소자의 정공 수송층에 적용시 높은 에너지 효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0394]

[0395] 이상에서와 같이 도면과 명세서에서 최적의 실시예가 개시되었다. 본 발명은 상기한 실시 예에 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

[0397]

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

도면**도면1**

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

专利名称(译)	空穴传输化合物和使用其的有机发光二极管		
公开(公告)号	KR1020190128325A	公开(公告)日	2019-11-18
申请号	KR1020180052347	申请日	2018-05-08
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 JO NAM CHOL 조남철		
发明人	정국성 김규성 조남철		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5056 H01L51/0072		
代理人(译)	Songduhyeon 心凉		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种空穴传输化合物和包括以下化学式1所示的有机发光器件：[化学式1] imtagRe @

