

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 4일 (04.06.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/111613 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 403/14 (2006.01) C07D 498/04 (2006.01)
C07D 407/14 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)
C07D 413/14 (2006.01) C07D 513/04 (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015685

(22) 국제출원일: 2019년 11월 15일 (15.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0148563 2018년 11월 27일 (27.11.2018) KR
10-2019-0145978 2019년 11월 14일 (14.11.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 정민우 (JUNG, Min Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이 동훈 (LEE, Dong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장분재 (JANG, Boon Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍완표 (HONG, Wanpyo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서상덕 (SUH, Sang Duk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정하 (LEE, Jungha); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한수진 (HAN, Su Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박슬찬 (PARK, Seulchan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황성현 (HWANG, Sunghyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: NOVEL COMPOUND AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광 소자

[도 1]

4
3
2
1

(57) Abstract: The present invention provides a novel compound and an organic light-emitting diode using same.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다



WO 2020/111613 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광 소자

5 【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 11월 27일자 한국 특허 출원 제10-2018-0148563 호 및 2019년 11월 14일자 한국 특허 출원 제10-2019-0145978호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

【배경기술】

15 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답 시간을 가지며, 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다.

20 유기 발광 소자는 일반적으로 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 유기물 층을 포함하는 구조를 가진다. 상기 유기물 층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에
25 서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

30 상기와 같은 유기 발광 소자에 사용되는 유기물에 대하여 새로운 재

료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

5 (특허문헌 1) 한국특허 공개번호 제10-2000-0051826호

【발명의 내용】

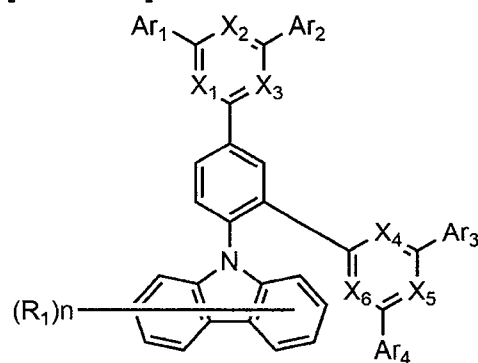
【해결하려는 과제】

본 발명은 신규한 유기발광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에
10 관한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[화학식 1]

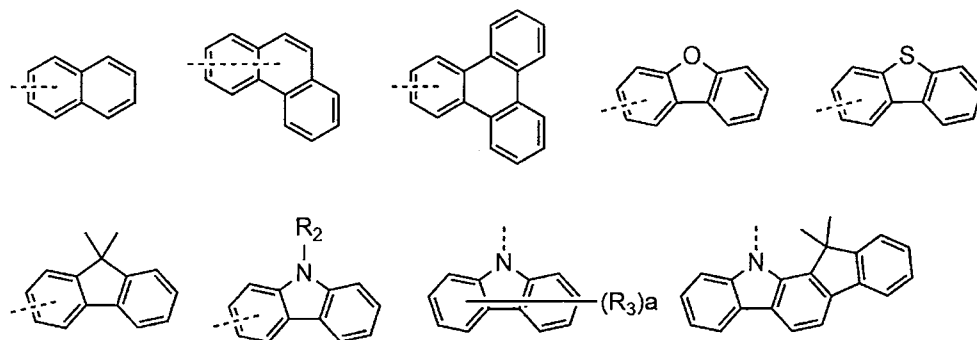


15

상기 화학식 1에서,

X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X_1 내지 X_6 중 적어도 하나는 N이고,

Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는
20 는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고, 단 Ar_1 내지 Ar_4 중 적어도 하나는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나이고;



상기 군에서,

- R_2 는 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

R_3 는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

a 는 0 내지 8의 정수이고,

- R_1 은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

n 은 0 내지 8의 정수이다.

- 또한, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

【발명의 효과】

- 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 유기물 층의 재료로서 사용될 수 있으며, 유기 발광 소자에서 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입, 정공수송, 정공주입 및 수송, 발광, 전자수송, 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 기판(1), 양극(2), 발광층(3) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

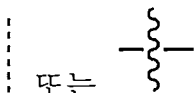
5 도 2는 기판 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 정공저지층(7), 전자수송층(8), 전자주입층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

 도 3은 기판 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자차단층(10), 발광층(3), 정공저지층(7), 전자수송층(8), 전자주입층(9) 및 음극(4)으로
10 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

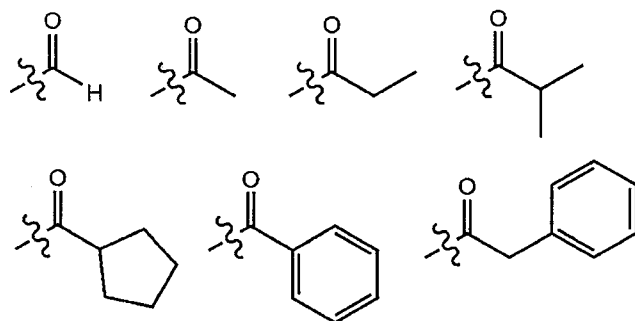
이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

15 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

 본 명세서에서,  또는  는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미한다.

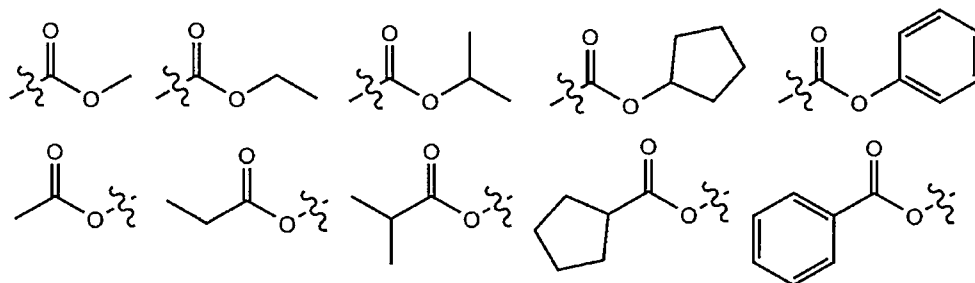
20 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아랄킬아
25 민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고,
30 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

본 명세서에서 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

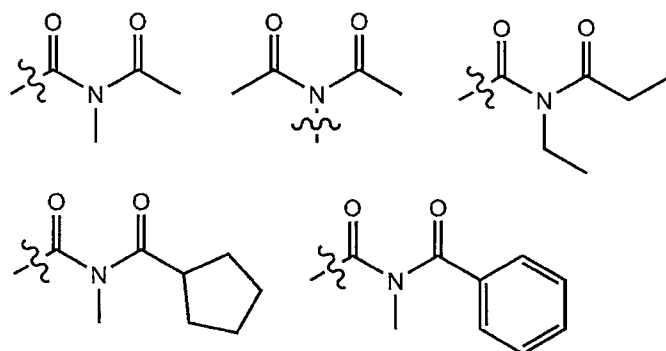


5

본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

5

본 명세서에 있어서, 봉소기는 구체적으로 트리메틸봉소기, 트리에틸봉소기, t-부틸디메틸봉소기, 트리페닐봉소기, 페닐봉소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

10 본 명세서에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태
15 에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥
20 실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 사이클로펜틸메틸, 사이클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등
이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

25

본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에
30 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 구체적인 예로는 비닐, 1-

프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

5

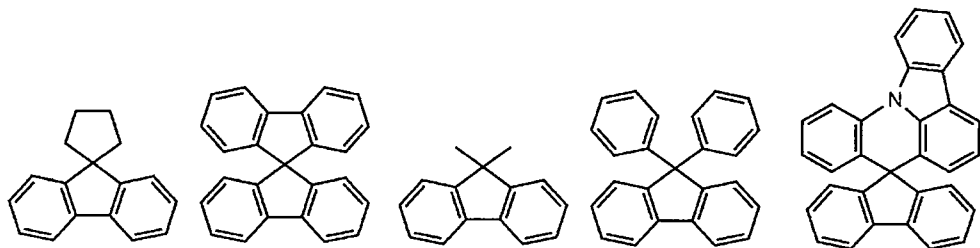
본 명세서에 있어서, 사이클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소 수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 구체적으로 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-*tert*-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

15

본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

25 본 명세서에 있어서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다. 상기 플루오레닐기가 치환되

는 경우,



등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 명세서에 있어서, 헤테로고리기는 이종 원소로 O, N, Si 및 S 중 1 개 이상을 포함하는 헤테로고리기로, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 5 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기 (phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

15

본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 알킬아릴기, 아릴아민기 등의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민 중 헤테로아릴은 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 탄화수소 고리는 25 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 아릴기 또는 사이클로알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

30 바람직하게는, X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X_1

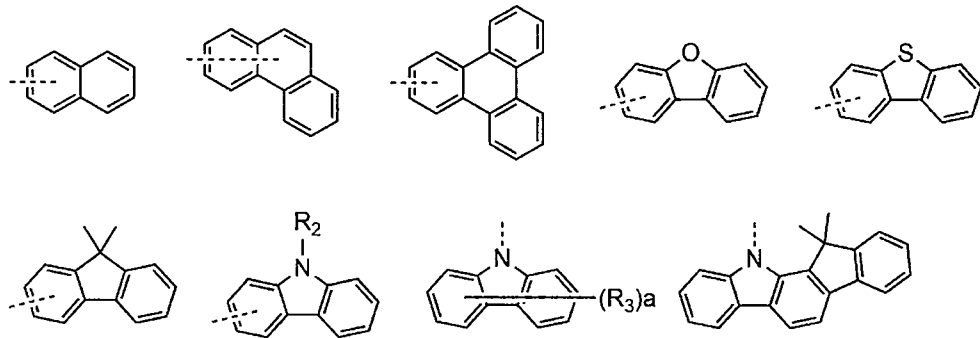
내지 X_3 중 적어도 하나는 N이고, X_4 내지 X_6 중 적어도 하나는 N일 수 있다.

바람직하게는, X_1 내지 X_6 는 각각 N일 수 있다.

5

바람직하게는, Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴이고, 단 Ar_1 내지 Ar_4 중 적어도 하나는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있

10 고;



상기 군에서,

R_2 는 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴이고,

15

R_3 는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴이고,

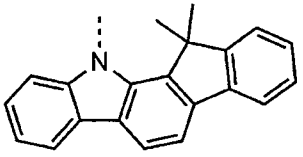
a 는 0 내지 8의 정수이다.

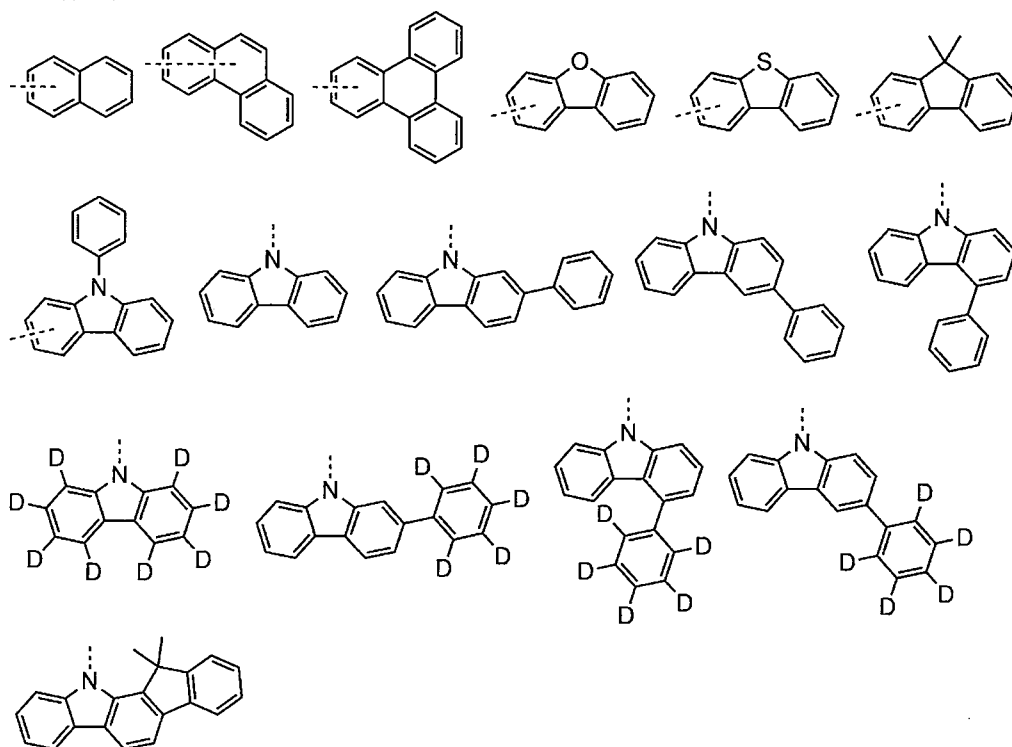
20

바람직하게는, R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 페닐, 또는 5 개의 중수소로 치환된 페닐일 수 있다.

가장 바람직하게는, Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디벤조플라닐, 디벤조티오펜, 디메틸플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 5 개의 중수소로 치환된 페닐, 5 개의 중

25

수소로 치환된 페닐로 치환된 카바졸릴, 또는  이고, 단, Ar_1 내지 Ar_4 중 적어도 하나는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:



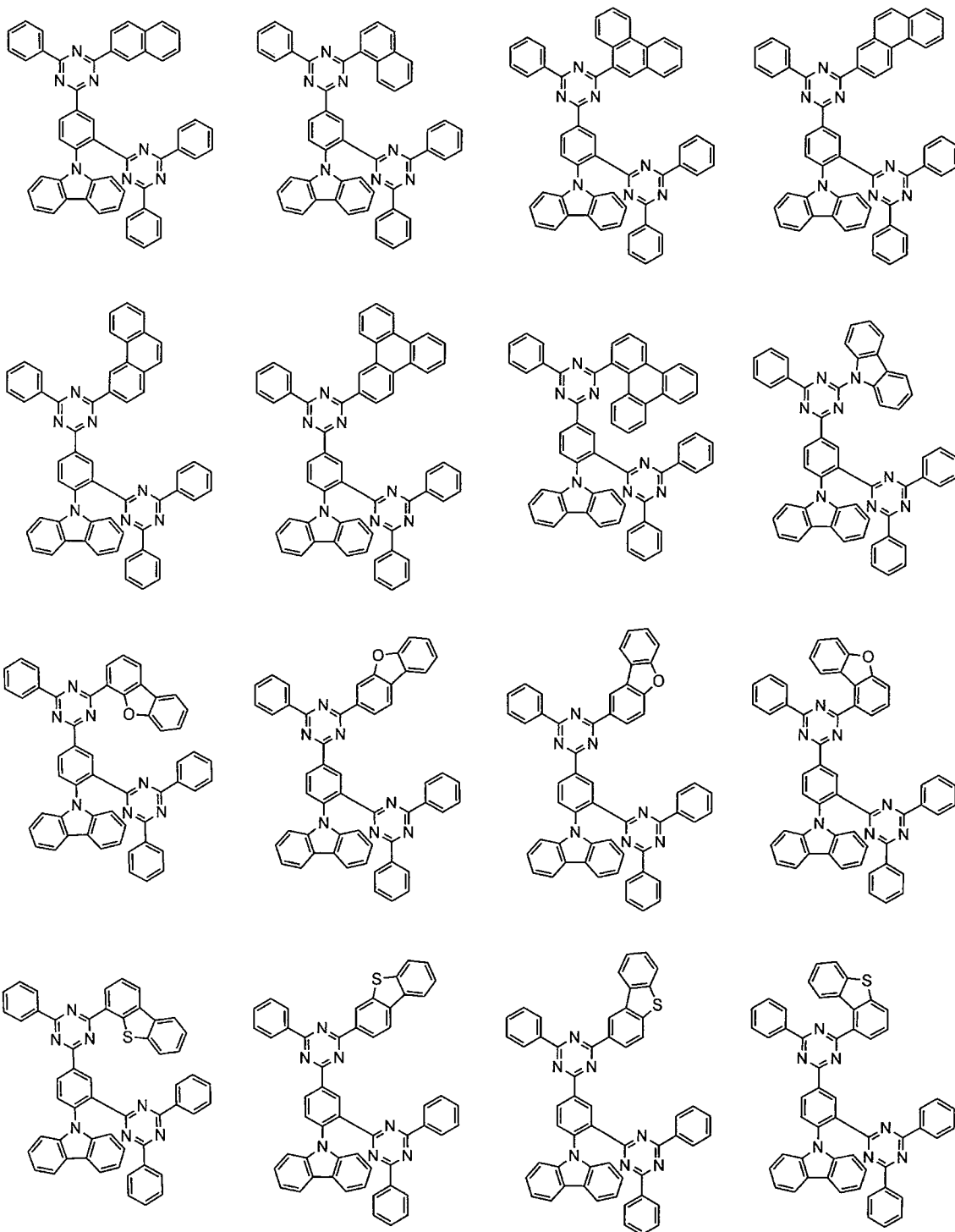
5

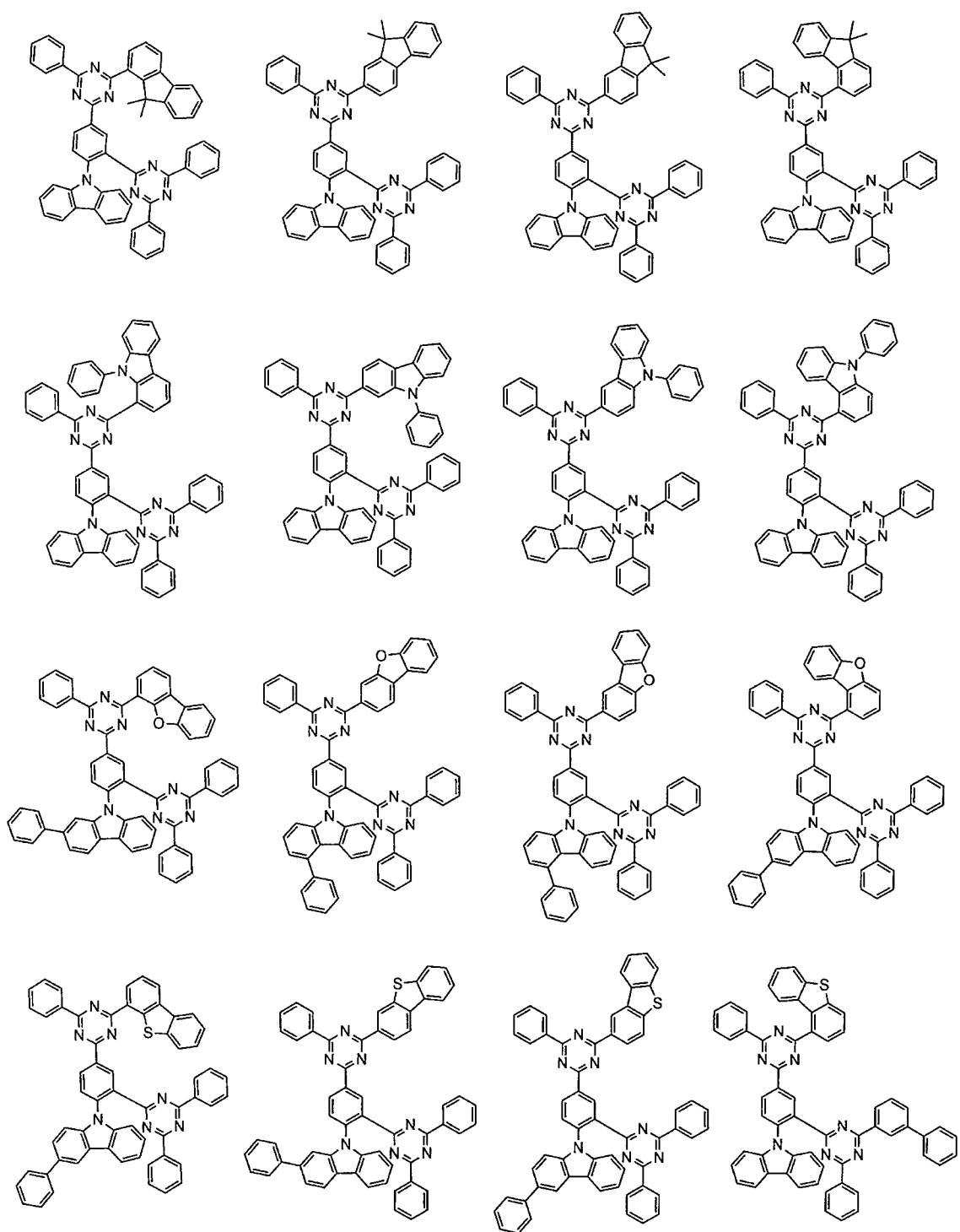
바람직하게는, R_1 은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-20} 헤테로아릴이고,

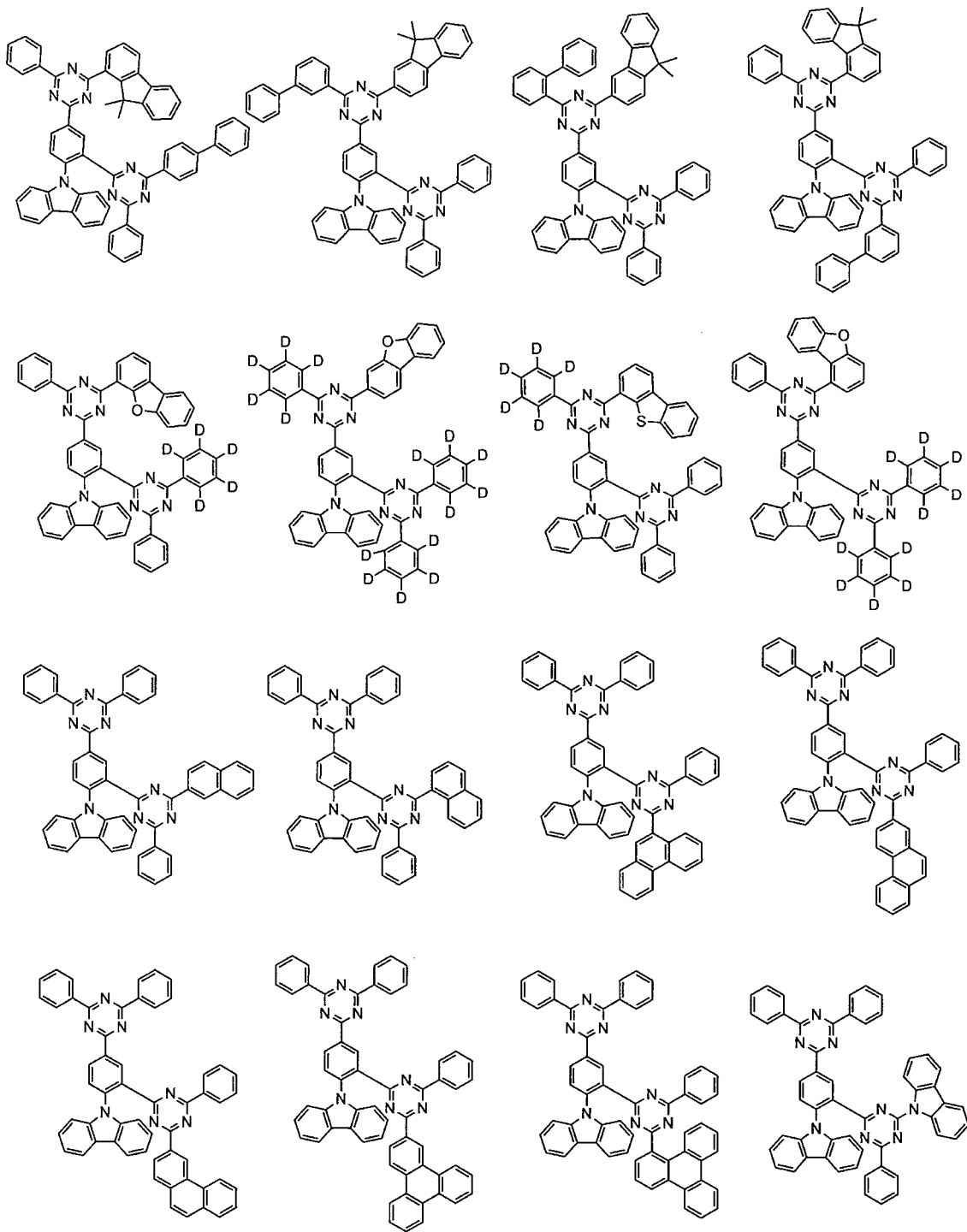
보다 바람직하게는, R_1 은 수소, 페닐, 또는 1 개 내지 5 개의 중수소
10 로 치환된 페닐일 수 있다.

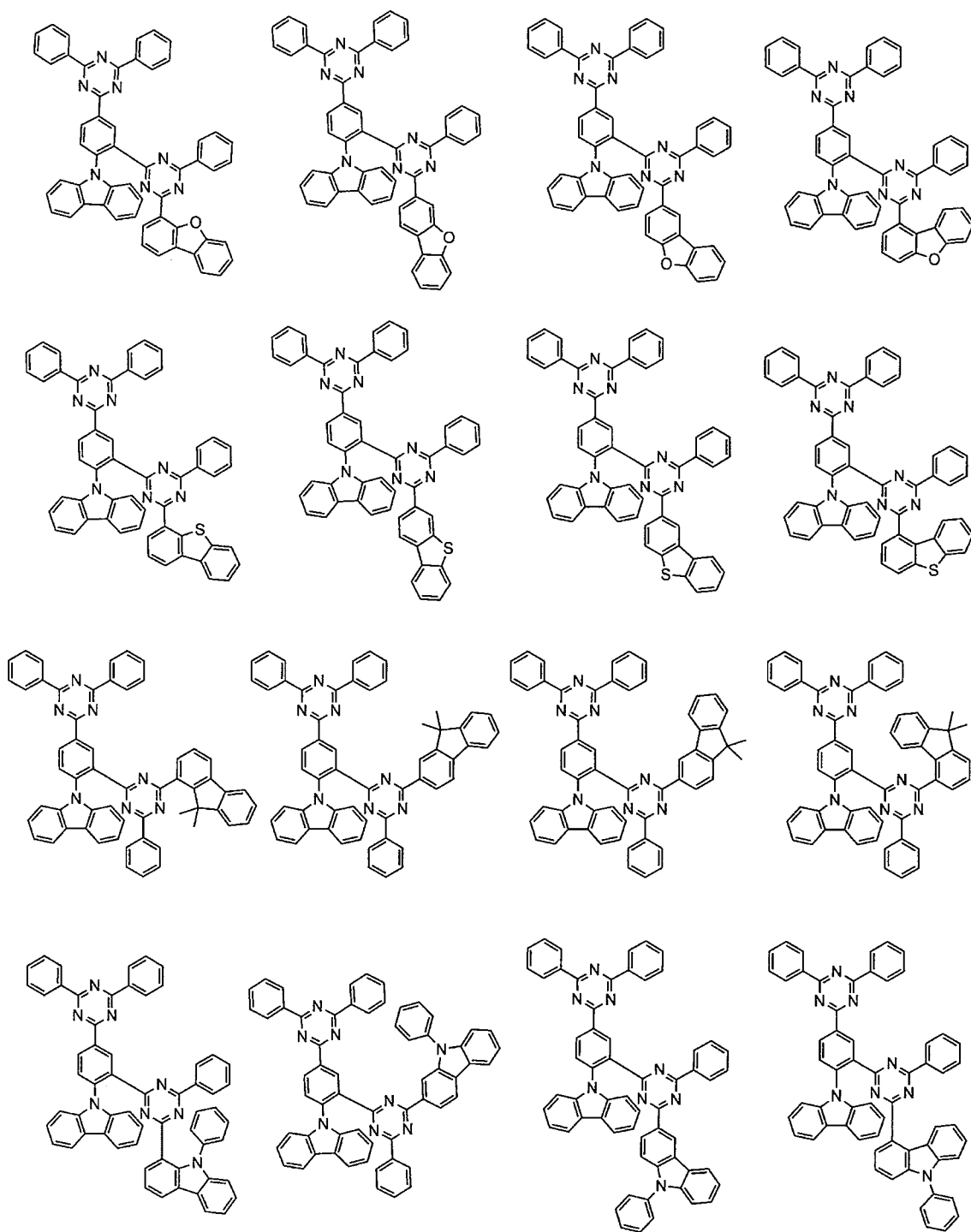
바람직하게는, n 은 0 또는 1일 수 있다.

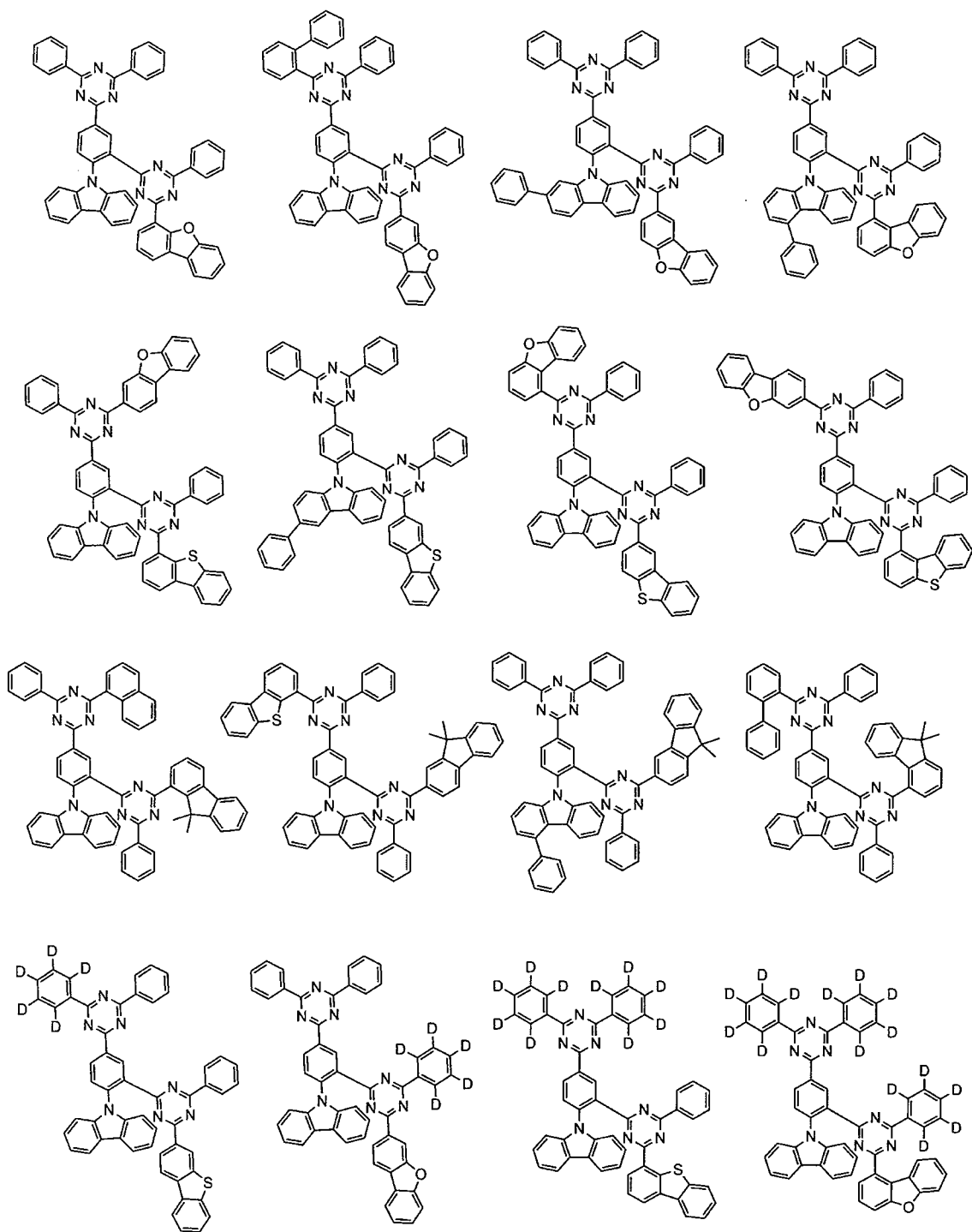
상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:

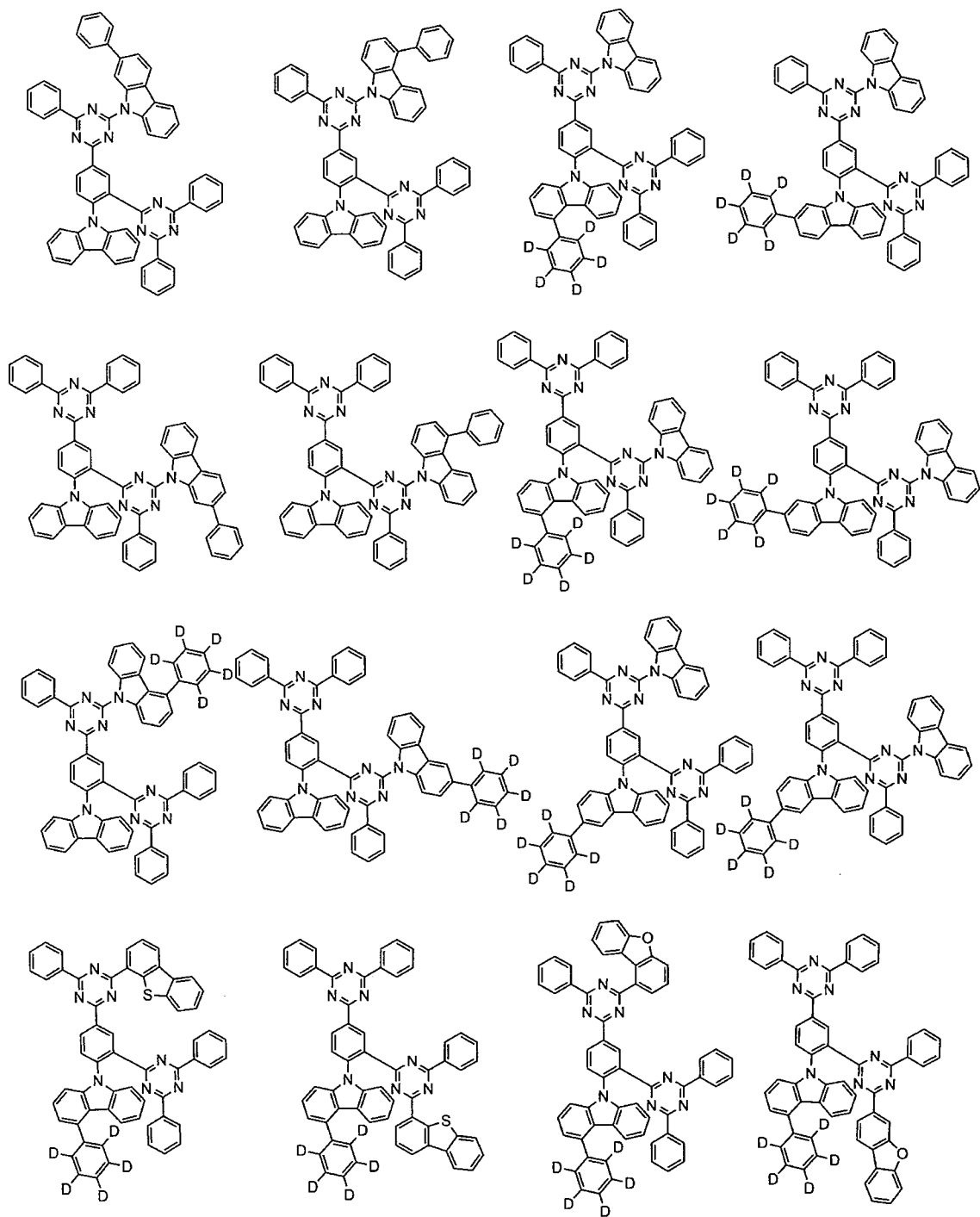


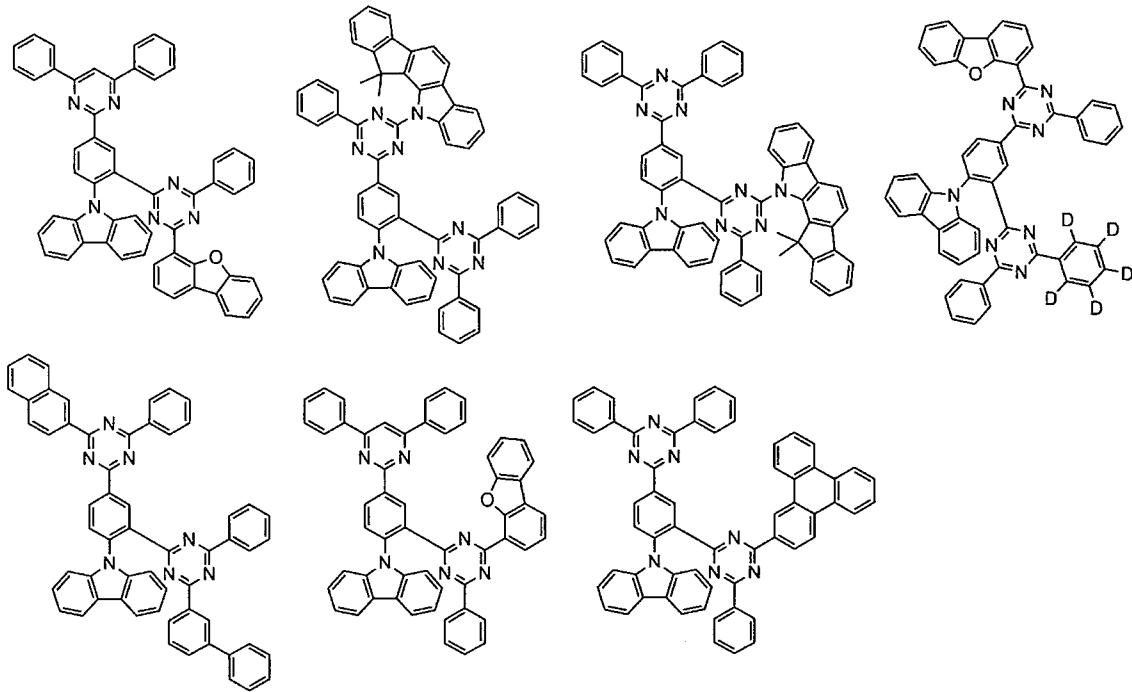






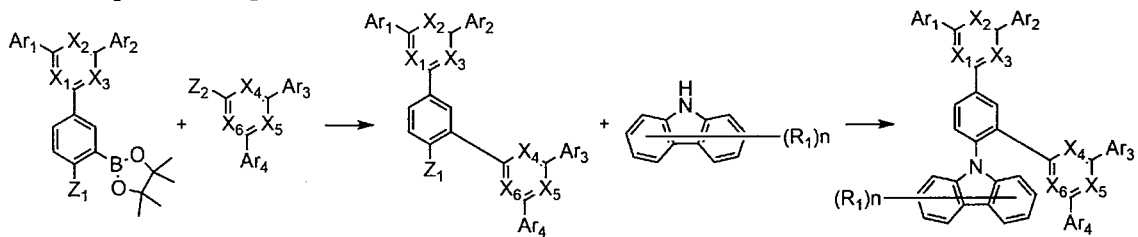






상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 일례로 하기 반응식 1과 같은
5 제조 방법으로 제조할 수 있으며, 그 외 나머지 화합물도 유사하게 제조할 수 있다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서, X_1 내지 X_6 , Ar_1 내지 Ar_4 , R_1 및 n 은 상기 화학식
10 1에서 정의한 바와 같으며, Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 할로젠이고, 바람직하게는 Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로, 클로로 또는 플루오로이다.

상기 반응식 1의 첫 번째 반응은 스즈키 커플링 반응으로서, 팔라듐
촉매와 염기 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위
15 한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 또한, 상기 반응
식 1의 두 번째 반응은 아민 치환 반응으로서, 팔라듐 촉매와 염기 존재 하
에 수행하는 것이 바람직하며, 아민 치환 반응을 위한 반응기는 당업계에 알

려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다. 일례로, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물 층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

10

본 발명의 유기 발광 소자의 유기물 층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물 층으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자차단층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.

15

또한, 상기 유기물 층은 발광층을 포함할 수 있고, 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

20

또한, 상기 유기물 층은 정공수송층, 정공주입층, 또는 정공수송 및 정공주입을 동시에 하는 층을 포함할 수 있고, 상기 정공수송층, 정공주입층, 또는 정공수송 및 정공주입을 동시에 하는 층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

25

또한, 상기 전자수송층, 전자주입층, 또는 전자수송 및 전자주입을 동시에 하는 층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

또한, 상기 유기물 층은 발광층 및 정공수송층을 포함하고, 상기 발광층 또는 정공수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

30

또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 기판 상에 양극, 1층 이상의 유기물 층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기판 상에 음극, 1층 이상의 유기물 층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1 및 2에 예시되어 있다.

도 1은 기판(1), 양극(2), 발광층(3) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층에 포함될 수 있다.

도 2는 기판 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 정공저지층(7), 전자수송층(8), 전자주입층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 1층 이상에 포함될 수 있다.

도 3은 기판 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자차단층(10), 발광층(3), 정공저지층(7), 전자수송층(8), 전자주입층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자차단층, 발광층, 저지층, 전자수송층 및 전자주입층 중 1층 이상에 포함될 수 있다.

본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 상기 유기물 층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.

예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기판 상에 제1 전극, 유기
 물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시켜 제조할 수 있다. 이때, 스퍼터링법
 (sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical
 5 Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금
 속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입
 층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물 층을 형성한 후,
 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시켜 제조할 수 있다. 이와 같
 은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증
 10 착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 제조시
 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물 층으로 형성될 수
 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크
 15 젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으
 로 한정되는 것은 아니다.

이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극
 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 제조할 수 있다(WO
 20 2003/012890). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

일례로, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이거나, 또
 는 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.

상기 양극 물질로는 통상 유기물 층으로 정공 주입이 원활할 수 있도
 록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 바나
 뒴, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐
 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물;
 ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴
 25 리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은
 30 리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은

전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 상기 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO_2/Al 과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

상기 정공주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물 층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.

20

상기 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로 양극이나 정공주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

25

상기 전자차단층은 음극에서 주입된 전자가 발광층에서 재결합되지 않고 정공수송층으로 넘어가는 것을 방지하기 위해 정공수송층과 발광층의 사이에 두는 층으로는 층으로, 전자저지층으로 불리기도 한다. 전자차단층에

30

는 전자수송층보다 전자 친화력이 작은 물질이 바람직하다.

상기 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 5
형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq_3); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAIq ; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤 10
족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있
으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈 15
렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 특히, 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 호스트로 포함할 수 있다.

20 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물 외의 화합물을 동시에 포함할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 그 외의 화합물의 중량비는 1:99 내지 99:1일 수 있고, 보다 바람직하게는 10:90 내지 90:10일 수 있다.

25 도펀트 재료로는 방향족 아민 유도체, 스티릴아민 화합물, 붕소 착체, 플루오란텐 화합물, 금속 착체 등이 있다. 구체적으로 방향족 아민 유도체로는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 갖는 축합 방향족환 유도체로서, 아 25
릴아미노기를 갖는 피렌, 안트라센, 크리센, 페리플란텐 등이 있으며, 스티릴아민 화합물로는 치환 또는 비치환된 아릴아민에 적어도 1개의 아릴비닐기 30
가 치환되어 있는 화합물로, 아릴기, 실릴기, 알킬기, 사이클로알킬기 및 아

릴아미노기로 이루어진 군에서 1 또는 2 이상 선택되는 치환기가 치환 또는 비치환된다. 구체적으로 스티릴아민, 스티릴디아민, 스티릴트리아민, 스티릴 테트라아민 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 금속 착체로는 이리듐 착체, 백금 착체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

5

상기 정공저지층은 양극에서 주입된 정공이 발광층에서 재결합되지 않고 전자수송층으로 넘어가는 것을 방지하기 위해 전자수송층과 발광층의 사이에 두는 층으로, 정공억제층으로 불리기도 한다. 정공저지층에는 이온화 에너지가 큰 물질이 바람직하다.

10

상기 전자수송층은 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq_3 를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.

15

상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀸논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

25

30

상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

10 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자 외에도 유기 태양 전지 또는 유기 트랜지스터에 포함될 수 있다.

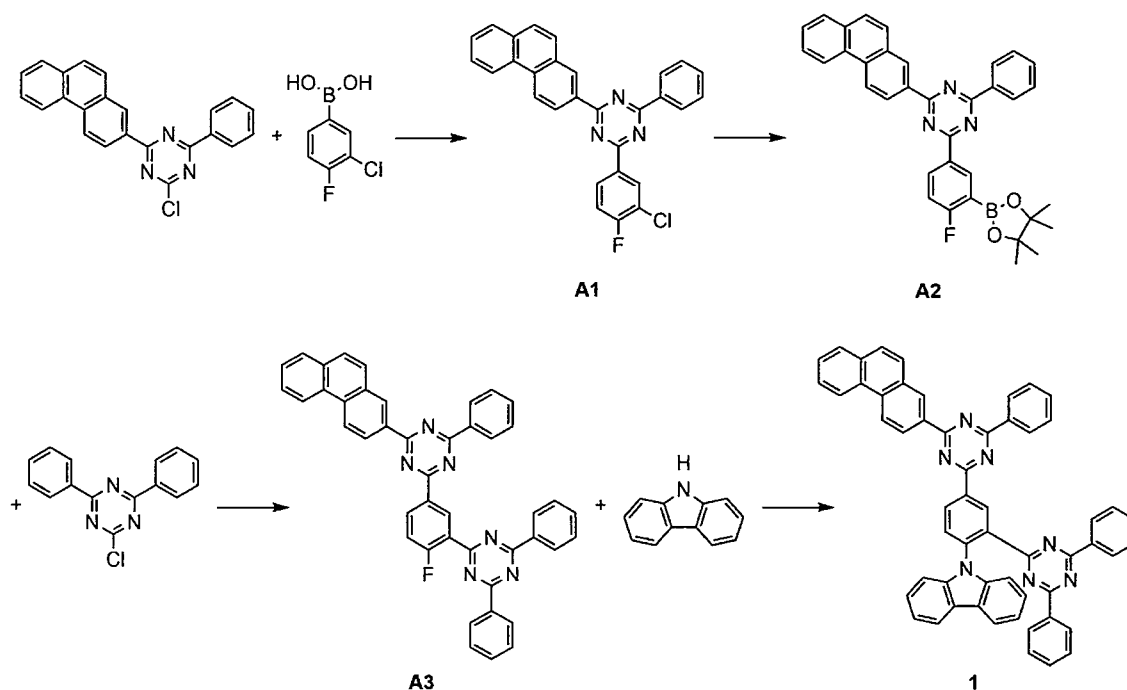
15

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

20

[제조예]

제조예 1: 화합물 1의 제조



1) 화합물 A1의 제조

2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진(15.0 g, 41 mmol)과 (3-클로로-4-플루오로페닐)보론산(7.1 g, 41 mmol)을 테트라하이드로퓨란 200 mL에 녹였다. 여기에 탄산칼륨 2 M 용액(80 mL)을 추가 후 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0.47 g, 0.4 mmol)을 넣고 1.5 시간 환류시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시킨 혼합물을 클로로포름과 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 화합물 A1(14.0 g, 수율 74 %)을 얻었다.

MS: $[M+H]^+ = 462$

2) 화합물 A2의 제조

질소 분위기에서 화학식 화합물 A1(14.0 g, 30 mmol), 비스(피나콜라토)다이보론(8.5 g, 33 mmol) 및 아세트산칼륨(5.9 g, 61 mmol)을 섞고, 다이옥세인 210 ml에 첨가하고 교반하면서 가열하였다. 환류되는 상태에서 비스(디벤질리딘아세톤)팔라듐(0.52g, 0.9 mmol)과 트리사이클로헥실포스핀(0.51 g, 1.8 mmol)을 넣고 6 시간 동안 가열 및 교반하였다. 반응 종료 후, 상온으로 온도를 낮춘 후 여과하였다. 여과액에 물을 붓고 클로로포름으로 추출하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 에틸아세테이트로

재결정하여 상기 화합물 A2(11.9 g, 수율 71 %)를 제조하였다.

MS:[M+H]⁺=554

3) 화합물 A3의 제조

- 5 질소 분위기에서 둥근 바닥 플라스크에 화합물 A2(11.9 g, 22 mmol)와 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(5.8 g, 22 mmol)을 테트라하이드로퓨란 160 ml에 녹인 후 탄산칼륨(5.9 g, 43 mmol)을 물 90 mL에 녹여 첨가하고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0.25 g, 0.2 mmol)을 넣은 후 2 시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 반응 중 생성된 고체를 여과하여
- 10 물과 테트라하이드로퓨란을 이용하여 씻어준 뒤 건조하여 상기 화합물 A3(12.3 g, 수율 87 %)를 제조하였다.

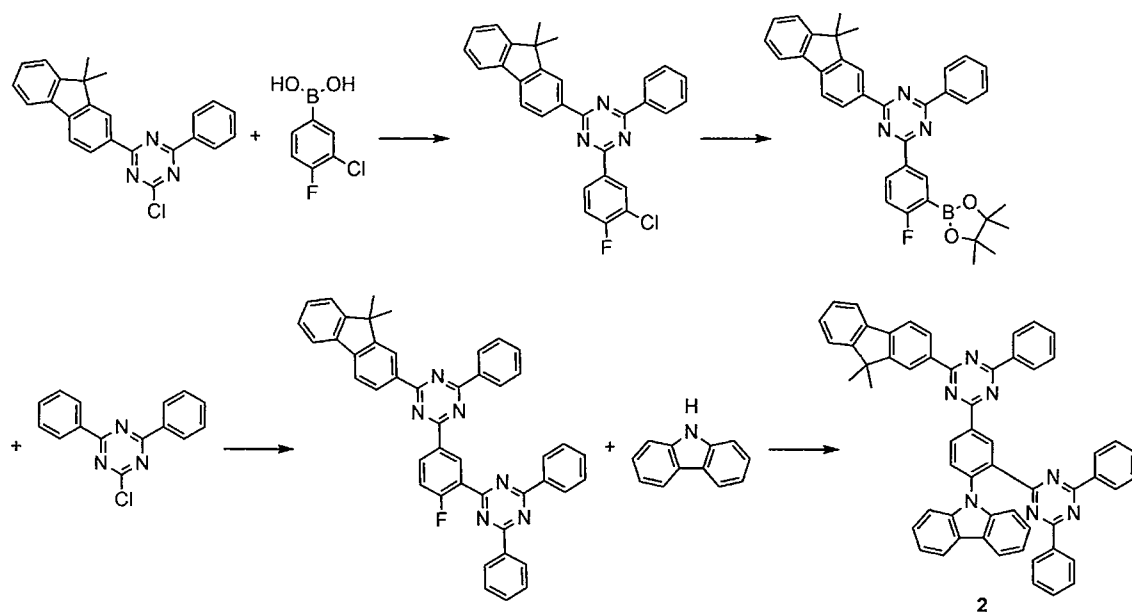
MS:[M+H]⁺= 659

4) 화합물 1의 제조

- 15 9H-카바졸(3.1 g, 18.7 mmol)과 포타슘-tert-부톡사이드(3.6 g, 37.4 mmol)를 디메틸포름아마이드 120 mL에 넣고 교반하며 가열하였다. 환류가 시작되면 화합물 A3(12.3 g, 18.7 mmol)를 넣고 5 시간 환류시켰다. 상온으로 온도를 낮추고 물에 역침전시켜 필터하였다. 여과물을 클로로포름으로 녹여 물로 씻어주고, 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후
- 20 감압농축 시킨 혼합물을 테트라하이드로퓨란을 이용하여 재결정화시켜 화합물 1(9.6 g, 수율 64 %)을 얻었다.

MS:[M+H]⁺=806

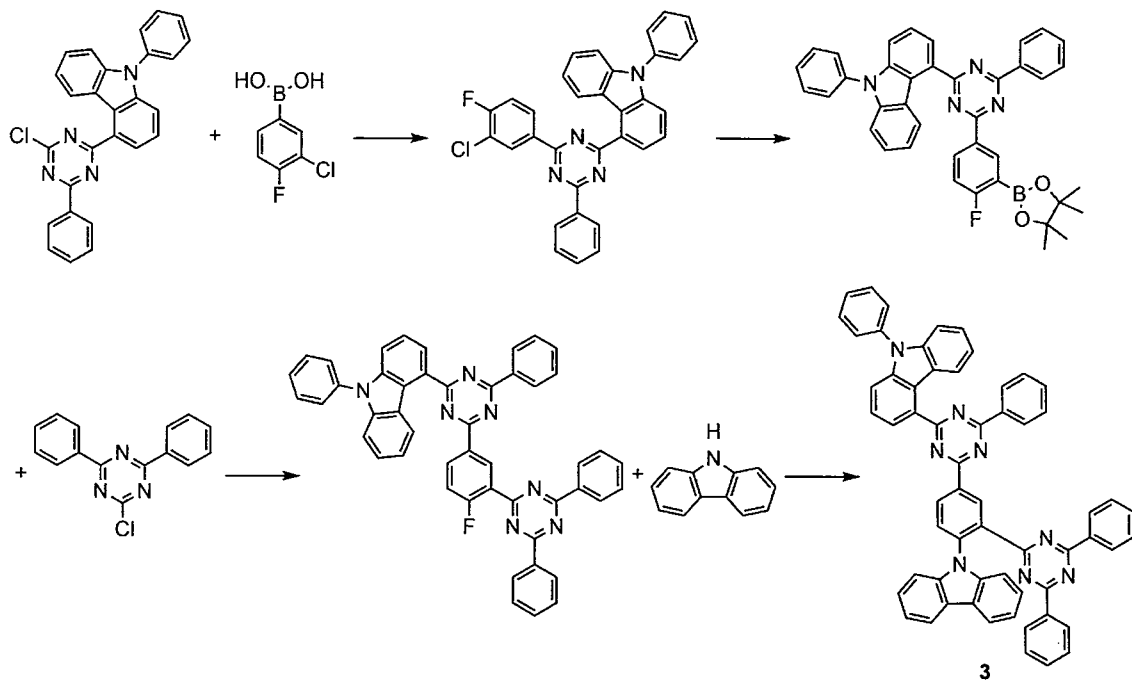
제조예 2: 화합물 2의 제조



2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 제조 방법으로 화합물 2를 제조하였다.

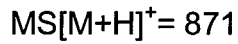
5 $MS[M+H]^+ = 822$

제조예 3: 화합물 3의 제조

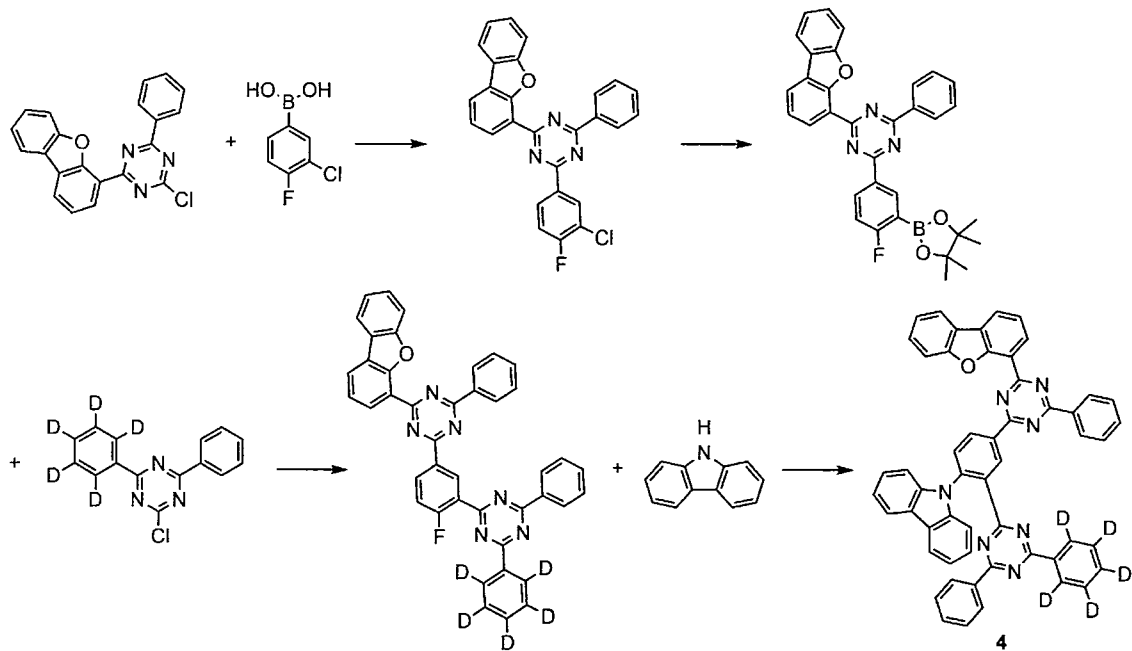


2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 4-(4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-9-페닐-9H-카바졸을 사용한 것을 제외하고는, 제조

예 1과 동일한 제조 방법으로 화합물 3을 제조하였다.



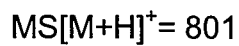
제조예 4: 화합물 4의 제조



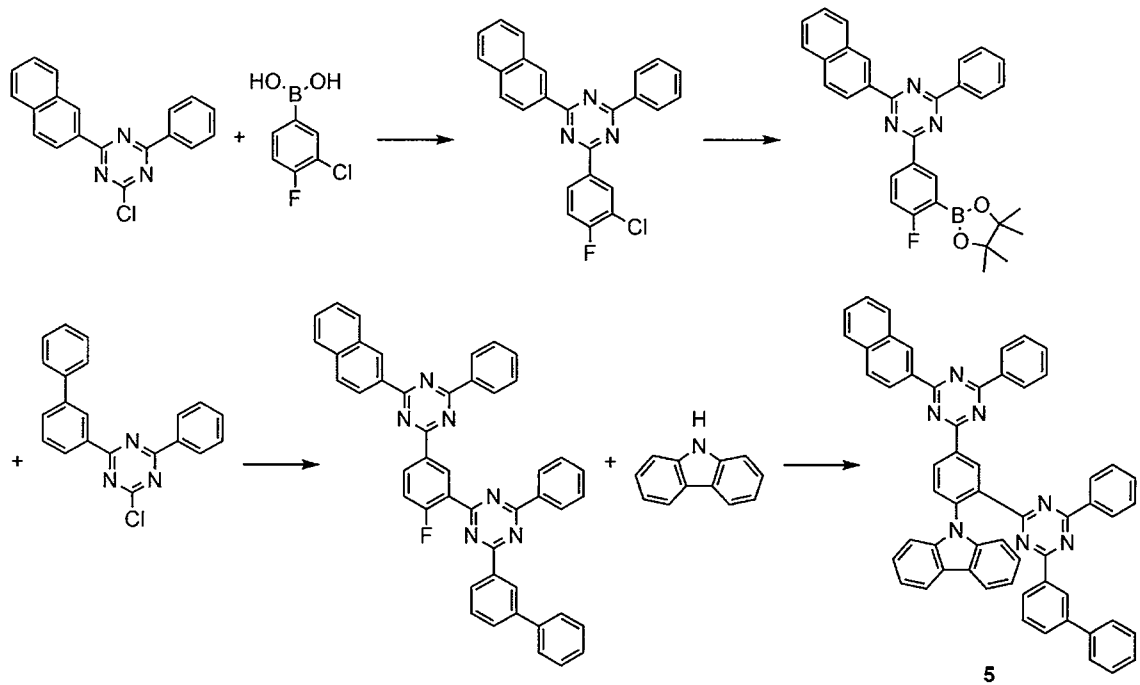
5

2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(디벤조퓨란-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-페닐-6-(페닐-d₅)-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 제조 방법으로 화합물 4를 제조하였다.

10



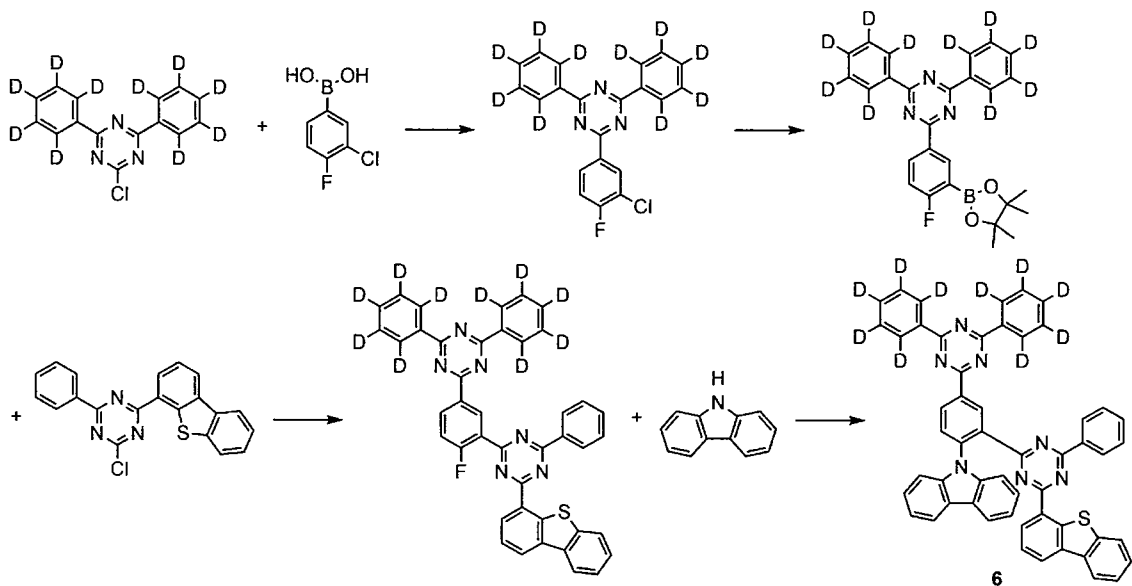
제조예 5: 화합물 5의 제조



2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(나프탈렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-([1,1'-바이페닐]-3-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 제조 방법으로 화합물 5를 제조하였다.

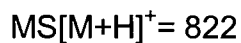
MS[M+H]⁺ = 832

제조예 6: 화합물 6의 제조



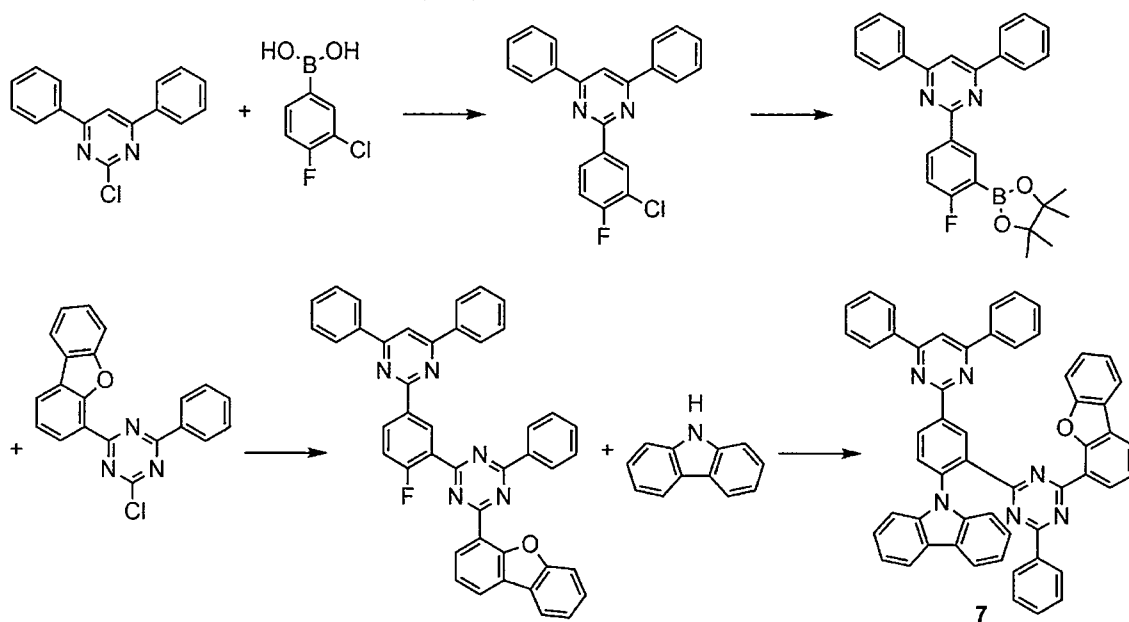
2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4,6-비

스(페닐-d₅)-1,3,5-트리아진을, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(디벤조싸이오펜-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 제조 방법으로 화합물 6를 제조하였다.

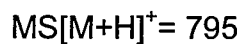


5

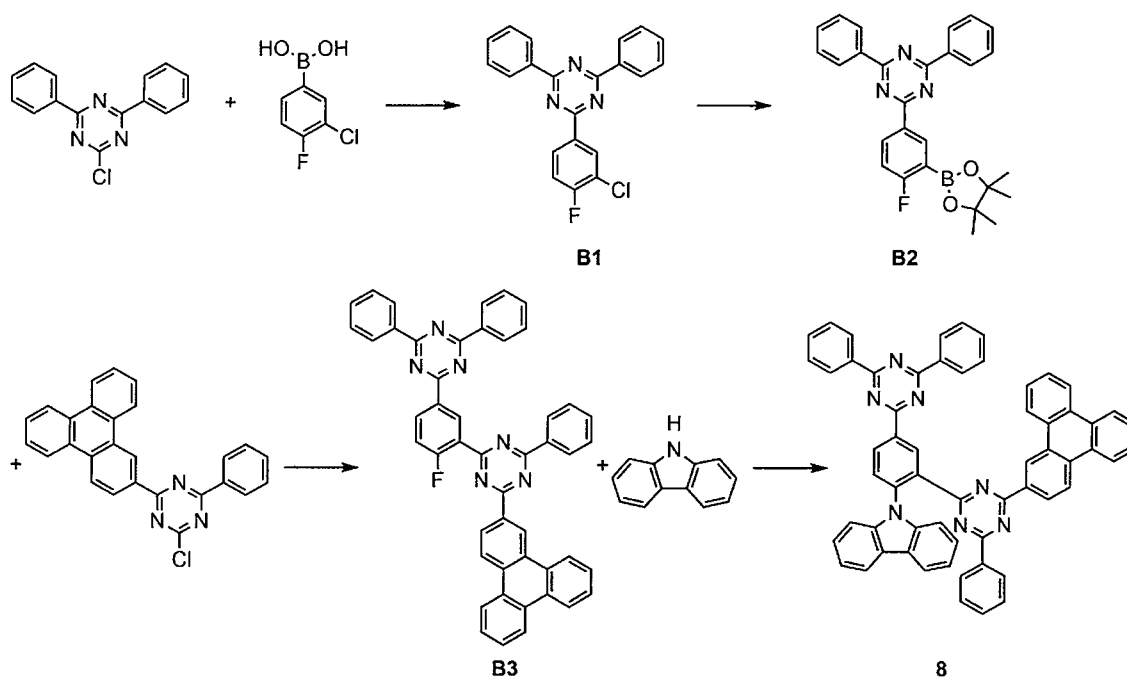
제조예 7: 화합물 7의 제조



2-클로로-4-(페난스렌-2-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘을, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(디벤조퓨란-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 제조 방법으로 화합물 7을 제조하였다.



제조예 8: 화합물 8의 제조



1) 화합물 B1의 제조

2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(50.0 g, 19 mmol)과(3-클로로-4-플루오로페닐)보론산(32.6 g, 19 mmol)을 테트라하이드로퓨란 1000 mL에 녹였다. 여기에 탄산칼륨 2 M 용액(200 mL)을 추가 후 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(2.2 g, 1.9 mmol)을 넣고 2 시간 환류시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시킨 혼합물을 클로로포름과 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 화합물 B1(51.9 g, 수율 77 %)을 얻었다.

MS:[M+H]⁺=362

2) 화합물 B2의 제조

질소 분위기에서 화학식 화합물 B1(51.9 g, 143 mmol), 비스(피나콜라토)다이보론(40.1 g, 158 mmol) 및 아세트산칼륨(28.1 g, 287 mmol)을 섞고, 다이옥세인 950 ml에 첨가하고 교반하면서 가열하였다. 환류되는 상태에서 비스(디벤질리딘아세톤)팔라듐(2.5g, 4.3 mmol)과 트리사이클로헥실포스핀(2.41 g, 8.6 mmol)을 넣고 8 시간 동안 가열 및 교반하였다. 반응 종료 후, 상온으로 온도를 낮춘 후 여과하였다. 여과액에 물을 붓고 클로로포름으로 추출하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 에틸아세테이트로 재결정하여 상기 화합물 B2(46.1 g, 수율 71 %)를 제조하였다.

MS:[M+H]⁺=454

3) 화합물 B3의 제조

질소 분위기에서 둥근 바닥 플라스크에 화합물 B2(10.0 g, 22.1 mmol)와 2-클로로-4-페닐-6-(트리페닐렌-2-일)-1,3,5-트리아진(9.2 g, 22.1 mmol)을 테트라하이드로퓨란 200 ml에 녹인 후 탄산칼륨(6.1 g, 44 mmol)을 물 100 mL에 녹여 첨가하고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0.25 g, 0.2 mmol)을 넣은 후 2 시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 반응 중 생성된 고체를 여과하여 물과 테트라하이드로퓨란을 이용하여 씻어준 뒤 건조하여 상기 화합물 B3(13.5 g, 수율 86 %)를 제조하였다.

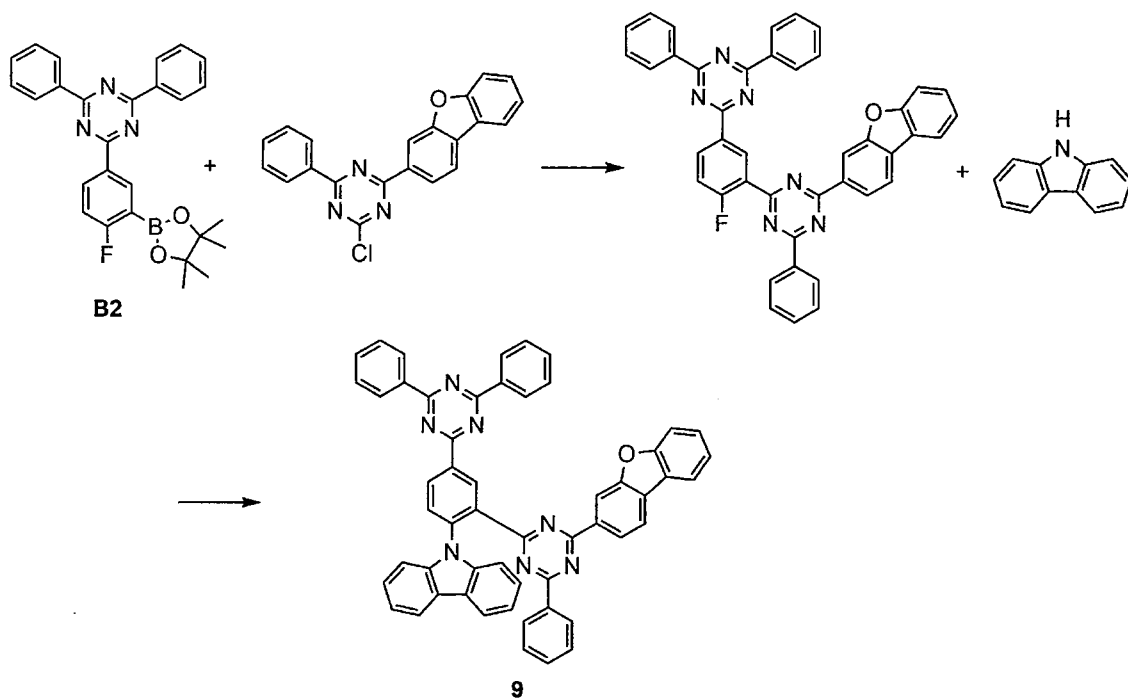
MS:[M+H]⁺= 709

4) 화합물 8의 제조

9H-카바졸(3.2 g, 19.0 mmol)과 포타슘-tert-부톡사이드(3.7 g, 38.1 mmol)을 디메틸포름아마이드 135 mL에 넣고 교반하며 가열하였다. 환류가 시작되면 화합물 B3(13.5 g, 19.0 mmol)를 넣고 6시간 환류시켰다. 상온으로 온도를 낮추고 물에 역침전시켜 필터한다. 여과물을 클로로포름으로 녹여 물로 씻어주고, 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시킨 혼합물을 테트라하이드로퓨란을 이용하여 재결정화시켜 화합물 8(10.7 g, 수율 65 %)을 얻었다.

MS:[M+H]⁺=857

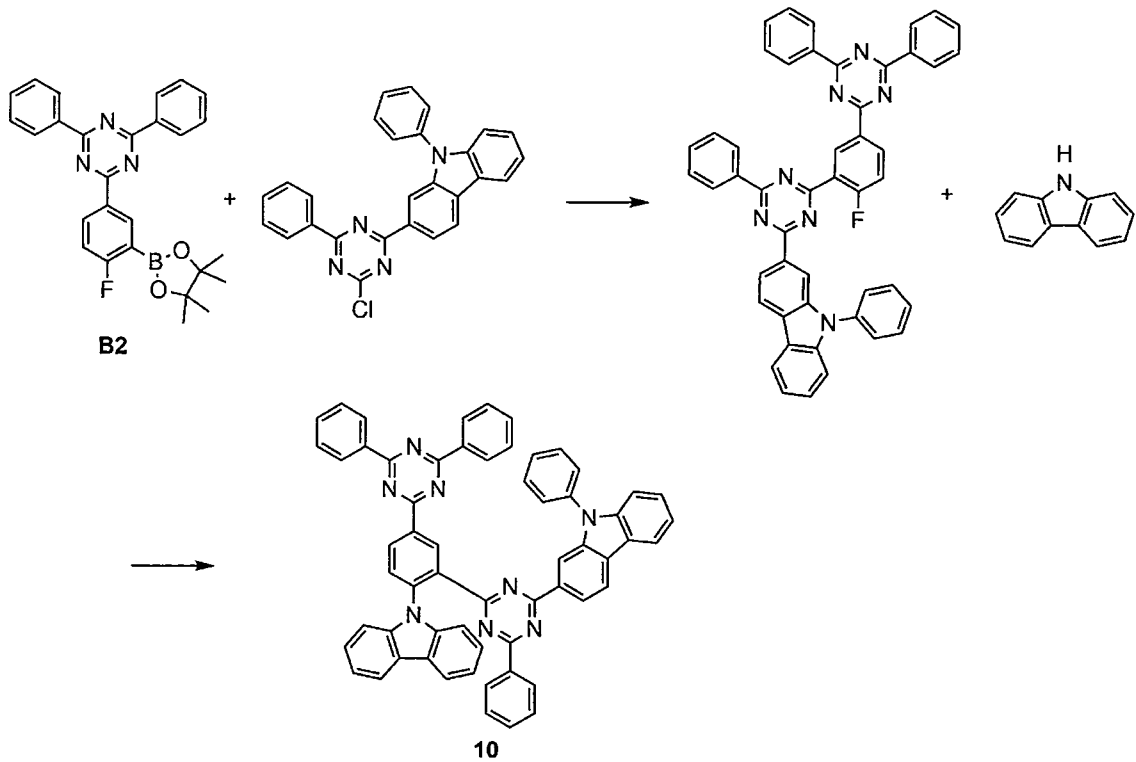
제조예 9: 화합물 9의 제조



2-클로로-4-페닐-6-(트리페닐렌-2-일)-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(디벤조퓨란-3-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 8과 동일한 제조 방법으로 화합물 9를 제조하였다.

5 $MS[M+H]^+ = 796$

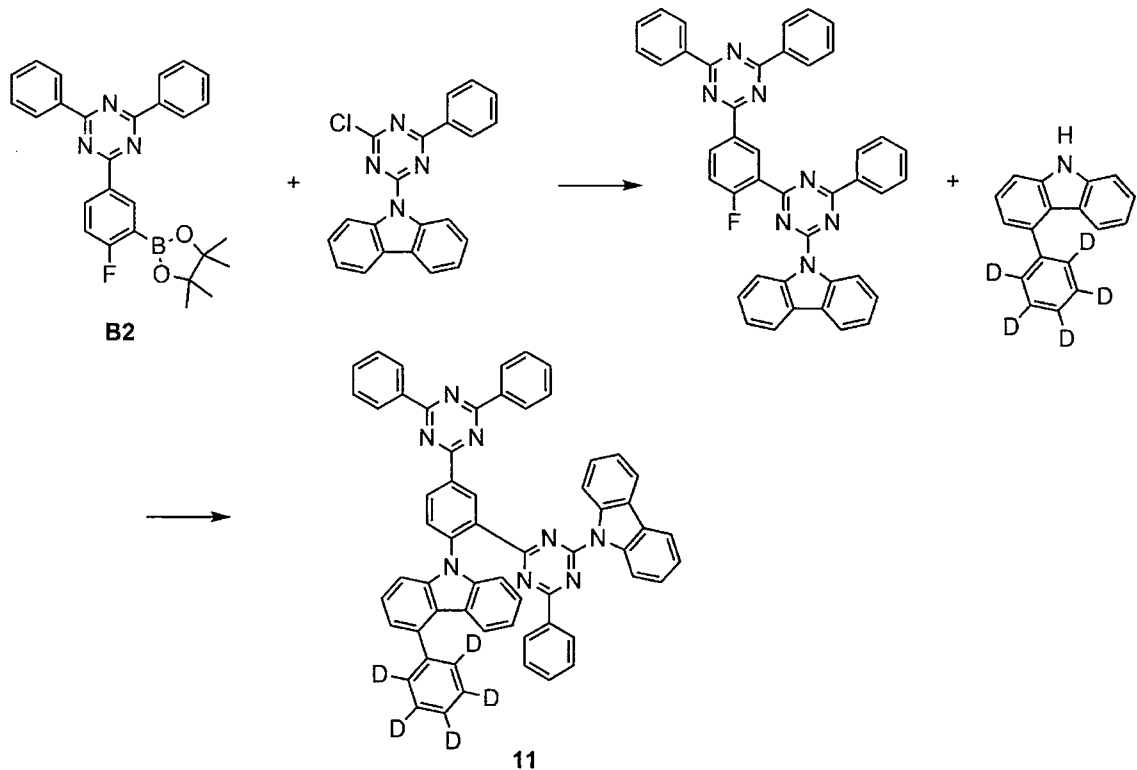
제조예 10: 화합물 10의 제조



2-클로로-4-페닐-6-(트리페닐렌-2-일)-1,3,5-트리아진 대신 2-(4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-9-페닐-9H-카바졸을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 8과 동일한 제조 방법으로 화합물 10을 제조하였다.

5 $MS[M+H]^+ = 871$

제조예 11: 화합물 11의 제조



2-클로로-4-페닐-6-(트리페닐렌-2-일)-1,3,5-트리아진 대신 9-(4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-9H-카바졸을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 8과 동일한 제조 방법으로 화합물 11을 제조하였다.

5 MS[M+H]⁺ = 876

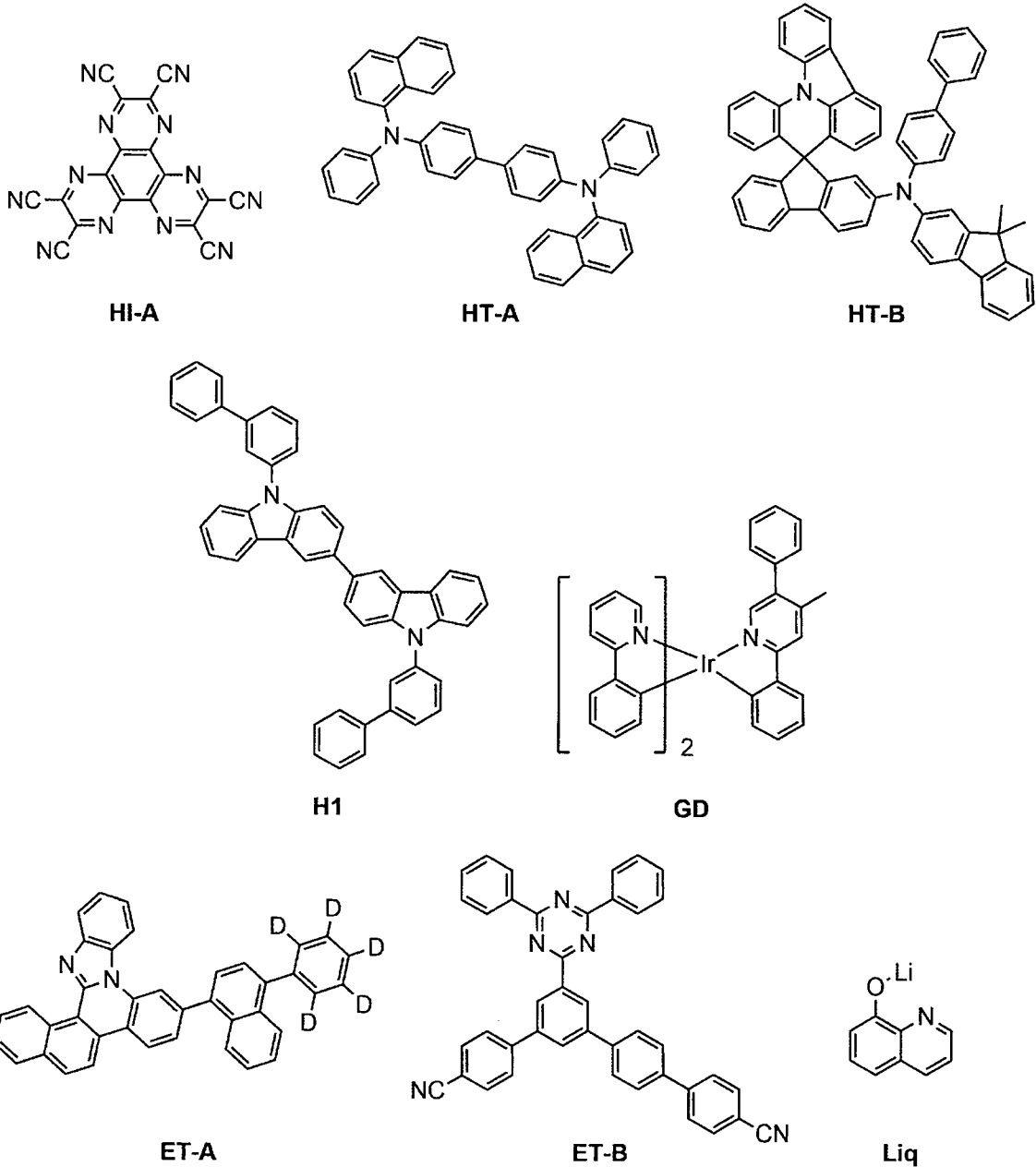
[실시예]

실시예 1

ITO(Indium Tin Oxide)가 1,300 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을
 10 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀러포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하
 15 고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 화합물 HI-A를 100 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 이어서 화합물 HT-A만

- 800 Å의 두께로 열 진공증착하고, 순차적으로 화합물 HT-B를 500 Å 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서 발광층의 제1 호스트로 앞서 제조예 1에서 제조한 화합물 1과 제2 호스트로 화합물 H1을 50:50의 중량비로, 두 호스트 중량 합의 6 중량%의 화합물 GD를 350 Å의 두께로
- 5 진공 증착하였다. 이어서, 정공저지층으로 하기 ET-A를 50 Å의 두께로 진공 증착하였다. 이어서 전자 수송 및 주입층으로 하기 ET-B와 Liq를 1:1의 중량비로 250 Å의 두께로 열 진공 증착하고 이어서 LiF를 30 Å의 두께로 진공 증착하였다. 상기 전자주입층 1000 Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하여, 유기 발광 소자를 제조하였다.



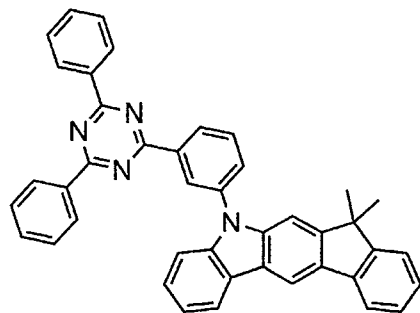
실시예 2 내지 실시예 11

호스트 물질로 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용한 것(5)을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 실시예 11의 유기 발광 소자를 각각 제작하였다.

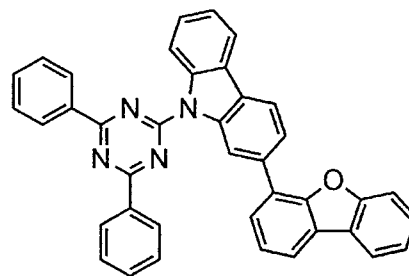
비교예 1 및 비교예 2

호스트 물질로 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용한

것을제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1 및 비교예 2의 유기 발광 소자를 각각 제작하였다. 하기 표 1에서, 화합물 C1 및 C2는 각각 아래와 같다.



C1



C2

5

[실험예]

상기 실시예 1 내지 실시예 11 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제작된 유기 발광 소자에 전류를 인가하여, 전압, 효율, 수명(T95)을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 전압, 효율은 10 mA/cm²의 전류 밀도를 인가하여 측정되었으며, T95은 전류 밀도 20 mA/cm²에서 초기휘도가 95%로 저하할 때까지의 측정시간을 의미한다.

【표 1】

	호스트 물질 (50:50 중량비)	@ 10 mA/cm ²		@ 20 mA/cm ²
		전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 (T95, hr)
실시예 1	화합물 1:화합물 H1	4.5	60.7	105
실시예 2	화합물 2:화합물 H1	4.4	59.3	100
실시예 3	화합물 3:화합물 H1	4.4	62.1	120
실시예 4	화합물 4:화합물 H1	4.4	61.5	125
실시예 5	화합물 5:화합물 H1	4.6	59.1	110
실시예 6	화합물 6:화합물 H1	4.4	60.4	135
실시예 7	화합물 7:화합물 H1	4.4	59.1	95
실시예 8	화합물 8:화합물 H1	4.4	61.5	115
실시예 9	화합물 9:화합물 H1	4.4	61.8	110

실시예 10	화합물 10:화합물 H1	4.4	63.1	120
실시예 11	화합물 11:화합물 H1	4.5	62.6	125
비교예 1	화합물 C1:화합물 H1	4.4	55.1	80
비교예 2	화합물 C2:화합물 H1	5.2	53.1	85

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 발광층의 호스트로 사용하여 제조된 유기 발광 소자의 경우에 비교예의 유기 발광 소자에 비하여 전압, 효율 및 수명측면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 트리아진과 같은 함질소헤테로고리기에 아릴 혹은 헤테로아릴 축합고리치환기가 치환되면, 전자 및 정공수송에 유리하고 분자 구조적으로 분자의 안정성을 높일 수 있기 때문으로 추측된다. 또한, 실시예 1과 비교예 2를 비교하면 카바졸과 트리아진 사이에 페닐렌 링커의 유무에 따라 전압 및 수명 차이가 나타남을 확인할 수 있었다.

10

【부호의 설명】

- | | |
|----------|-----------|
| 1: 기판 | 2: 양극 |
| 3: 발광층 | 4: 음극 |
| 5: 정공주입층 | 6: 정공수송층 |
| 7: 정공저지층 | 8: 전자수송층 |
| 9: 전자주입층 | 10: 전자차단층 |

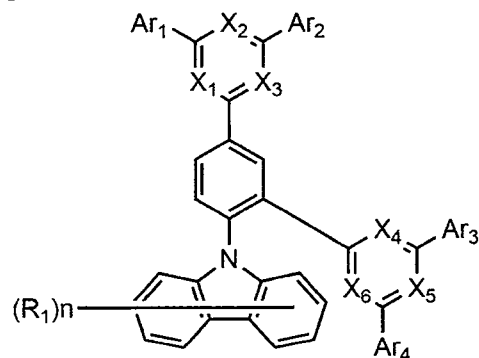
15

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

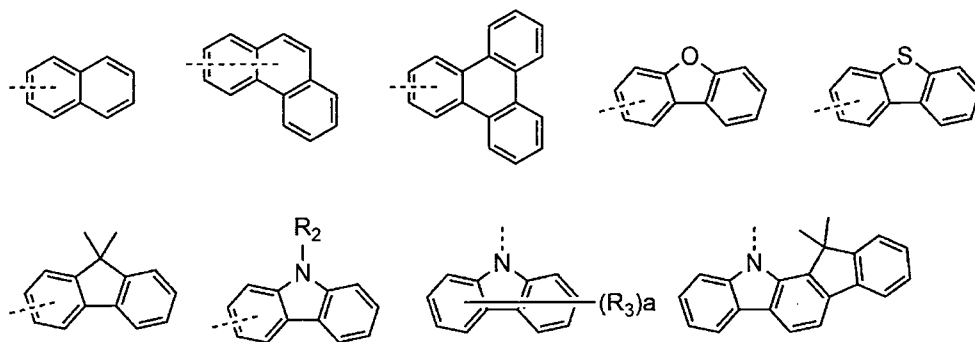
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X_1 내지 X_6 중 적어도 하나는 N이고,

Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀ 아릴; 또
10 는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C₂₋₆₀ 헤테로아릴이고, 단 Ar₁ 내지 Ar₄ 중 적어도 하나는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나이고;



상기 군에서,

15 R_2 는 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

R_3 는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

a는 0 내지 8의 정수이고,

R_1 은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

5 n은 0 내지 8의 정수이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

10 X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X_1 내지 X_3 중 적어도 하나는 N이고, X_4 내지 X_6 중 적어도 하나는 N인, 화합물.

【청구항 3】

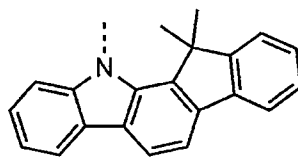
제1항에 있어서,

15 R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 페닐, 또는 5 개의 중수소로 치환된 페닐인, 화합물.

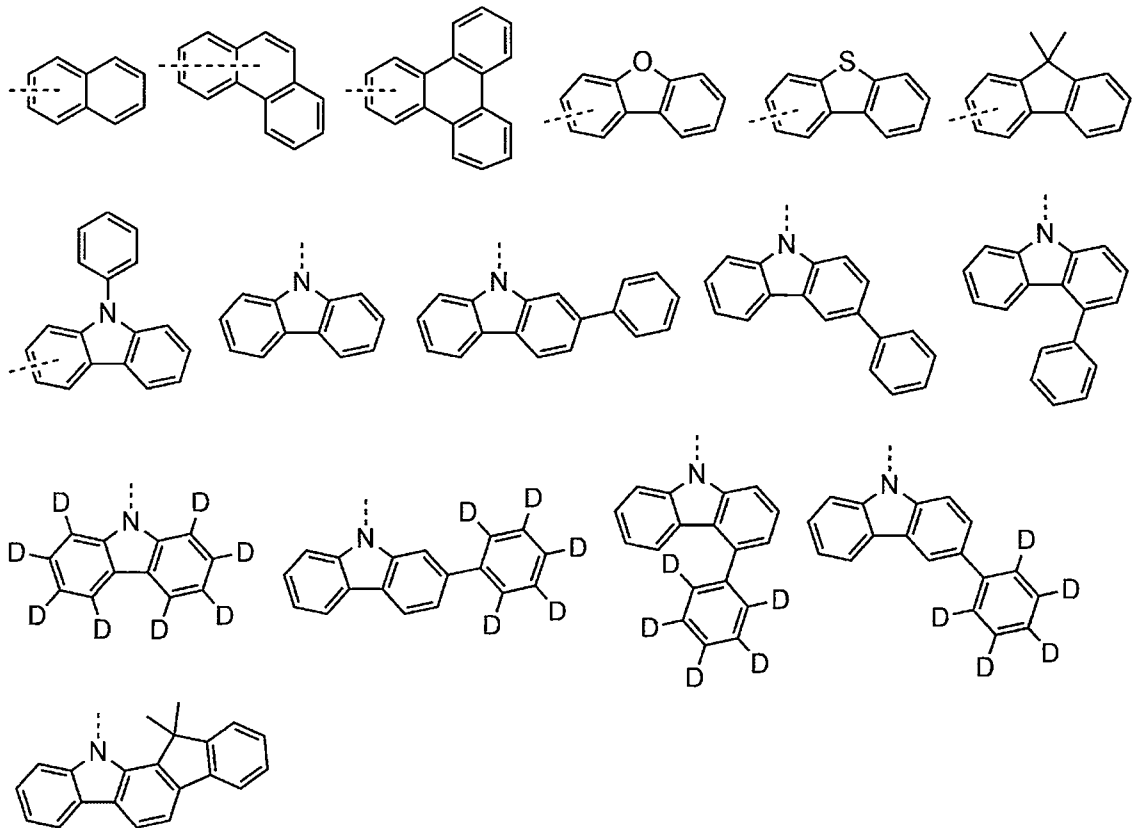
【청구항 4】

20 제1항에 있어서,

Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 나프틸, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 디메틸플루오레닐, 카바졸릴, 페닐 카바졸릴, 5 개의 중수소로 치환된 페닐, 5 개의 중수소로 치환된 페닐



25 로 치환된 카바졸릴, 또는 이고, 단, Ar_1 내지 Ar_4 중 적어도 하나는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인, 화합물:



【청구항 5】

- 5 제1항에 있어서,
 R_1 은 수소, 페닐, 또는 1 개 내지 5 개의 중수소로 치환된 페닐인,
 화합물.

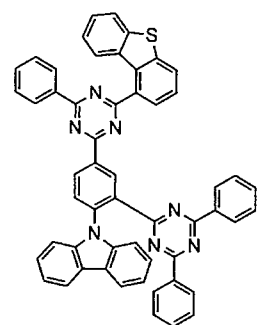
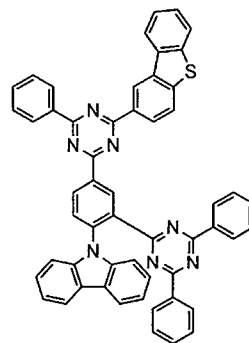
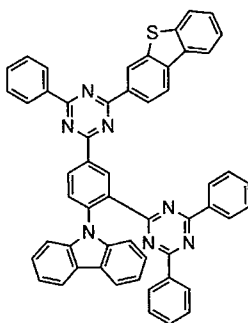
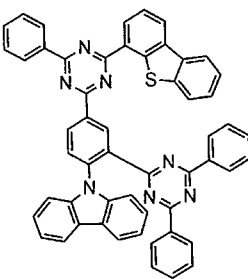
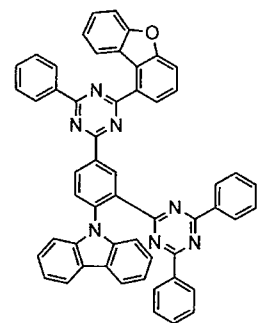
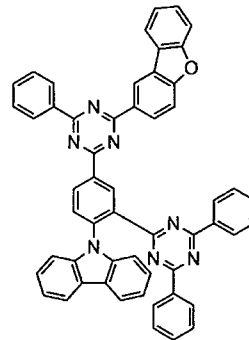
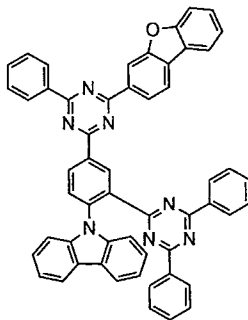
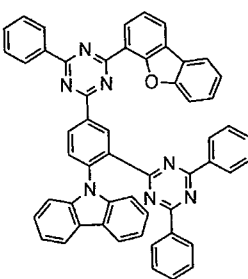
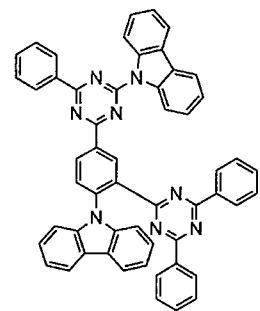
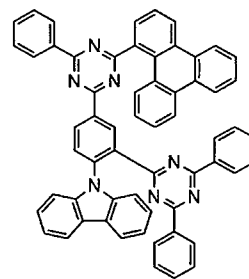
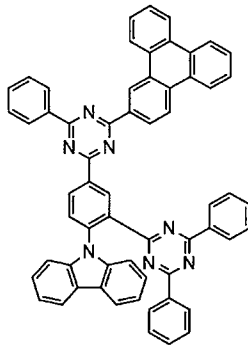
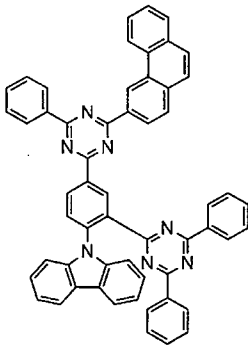
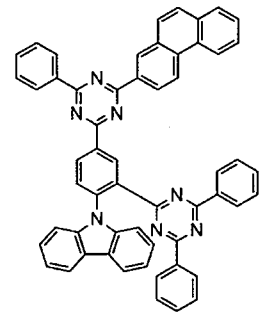
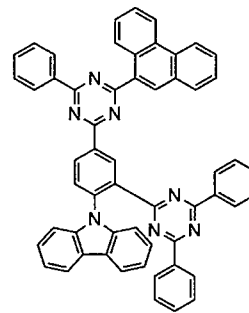
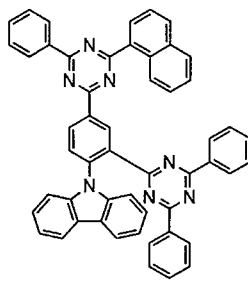
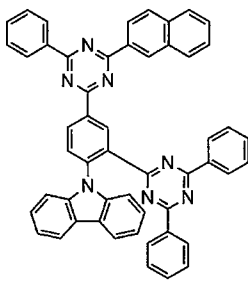
【청구항 6】

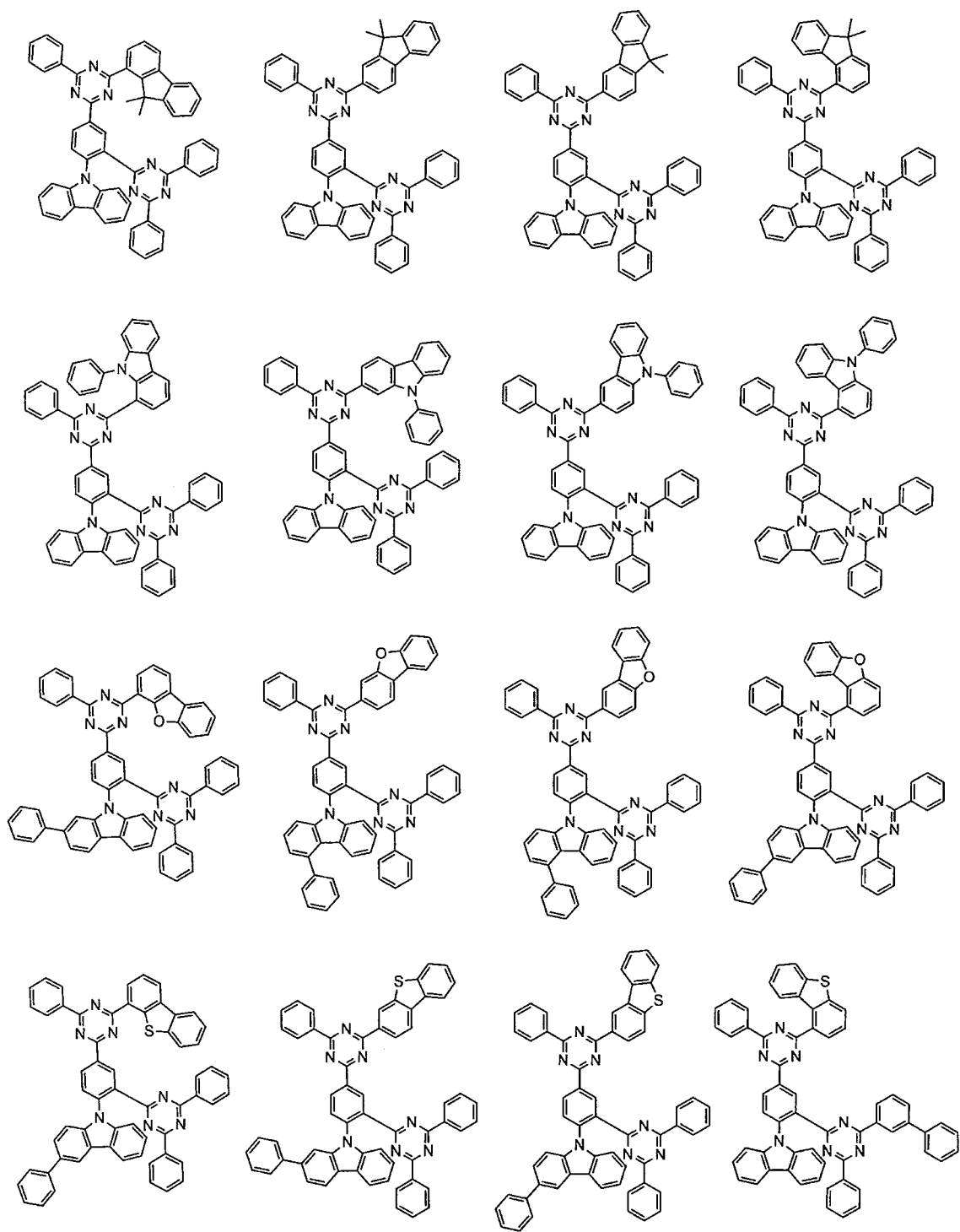
- 10 제1항에 있어서,
 n 은 0 또는 1인,
 화합물.

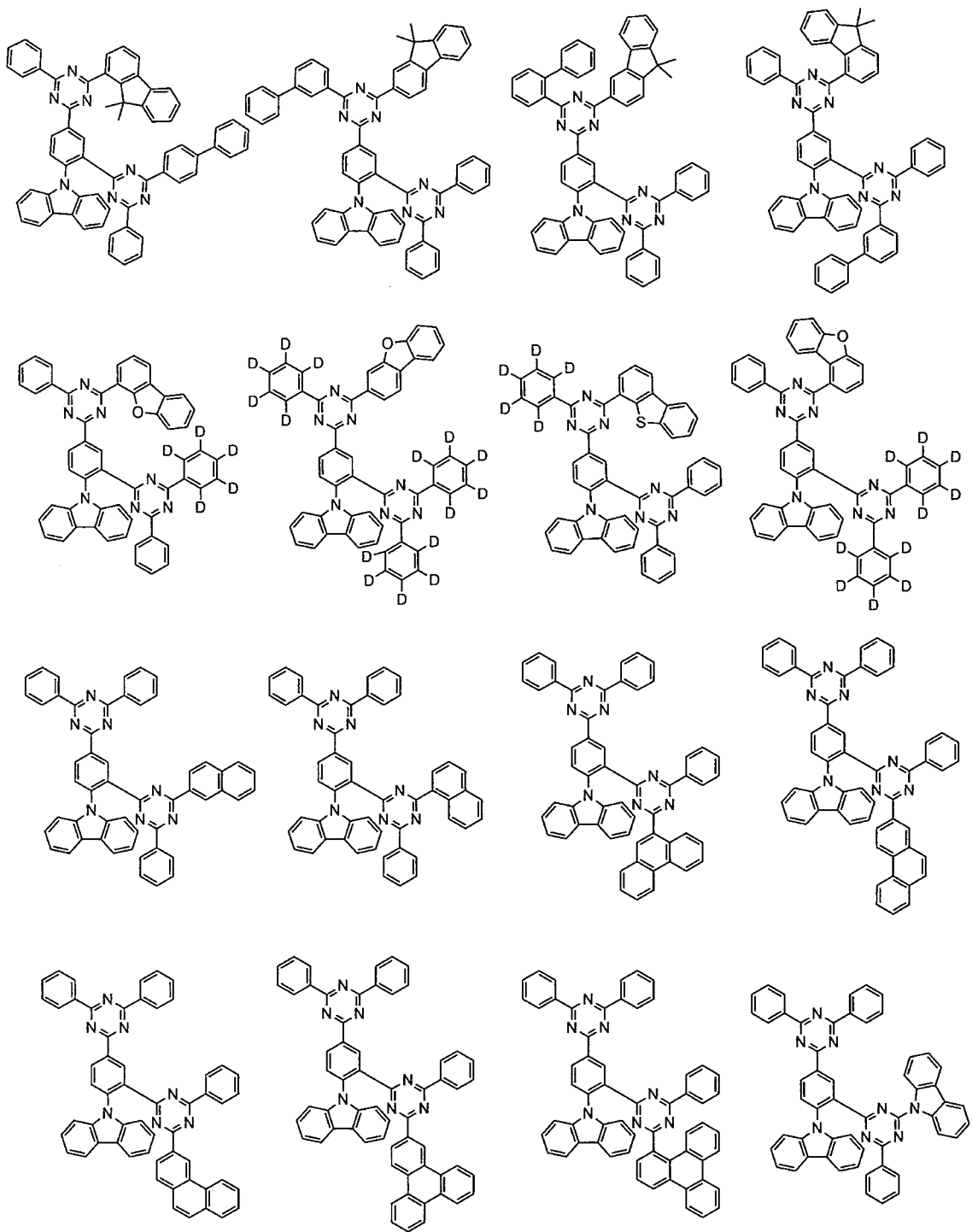
【청구항 7】

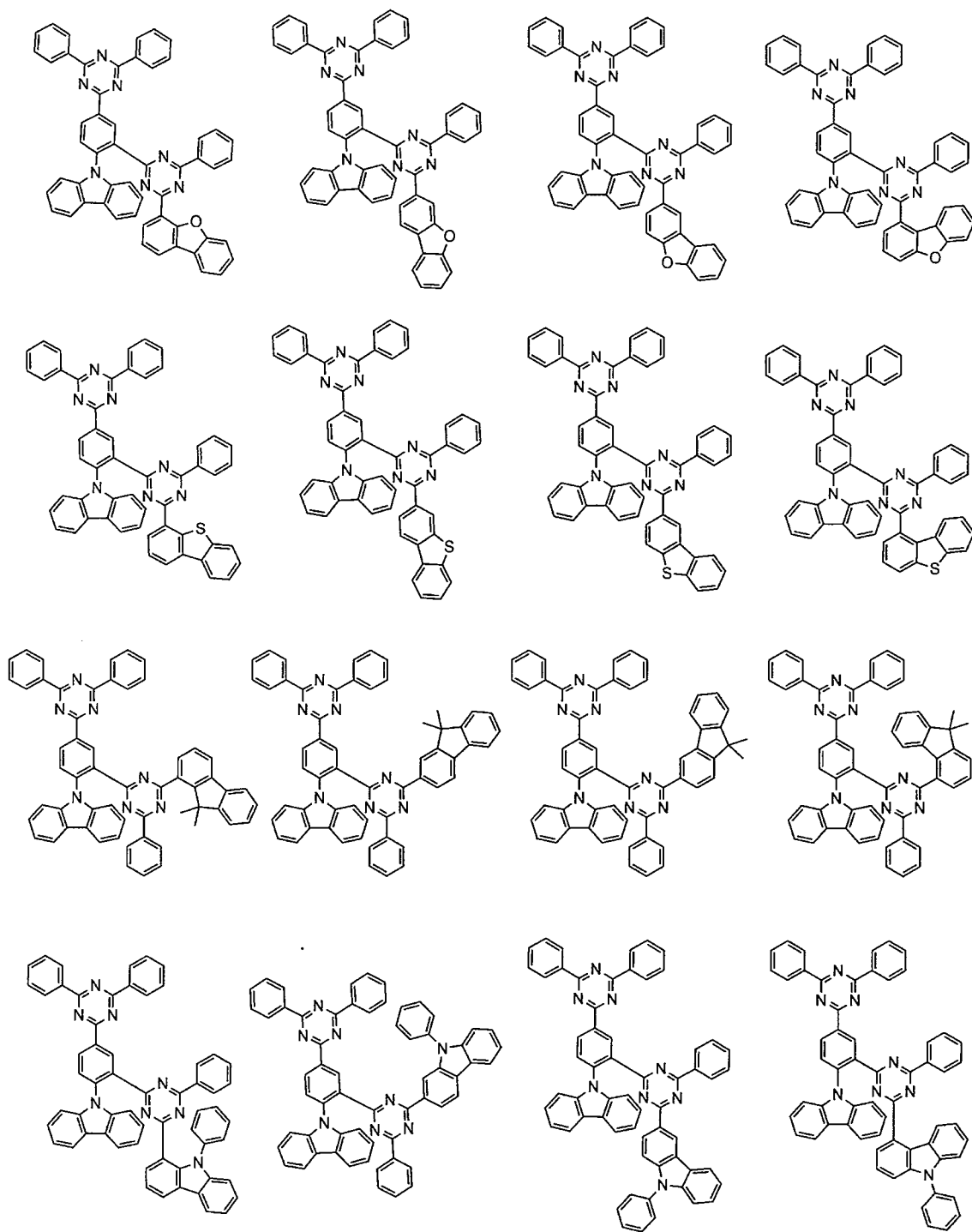
- 15 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

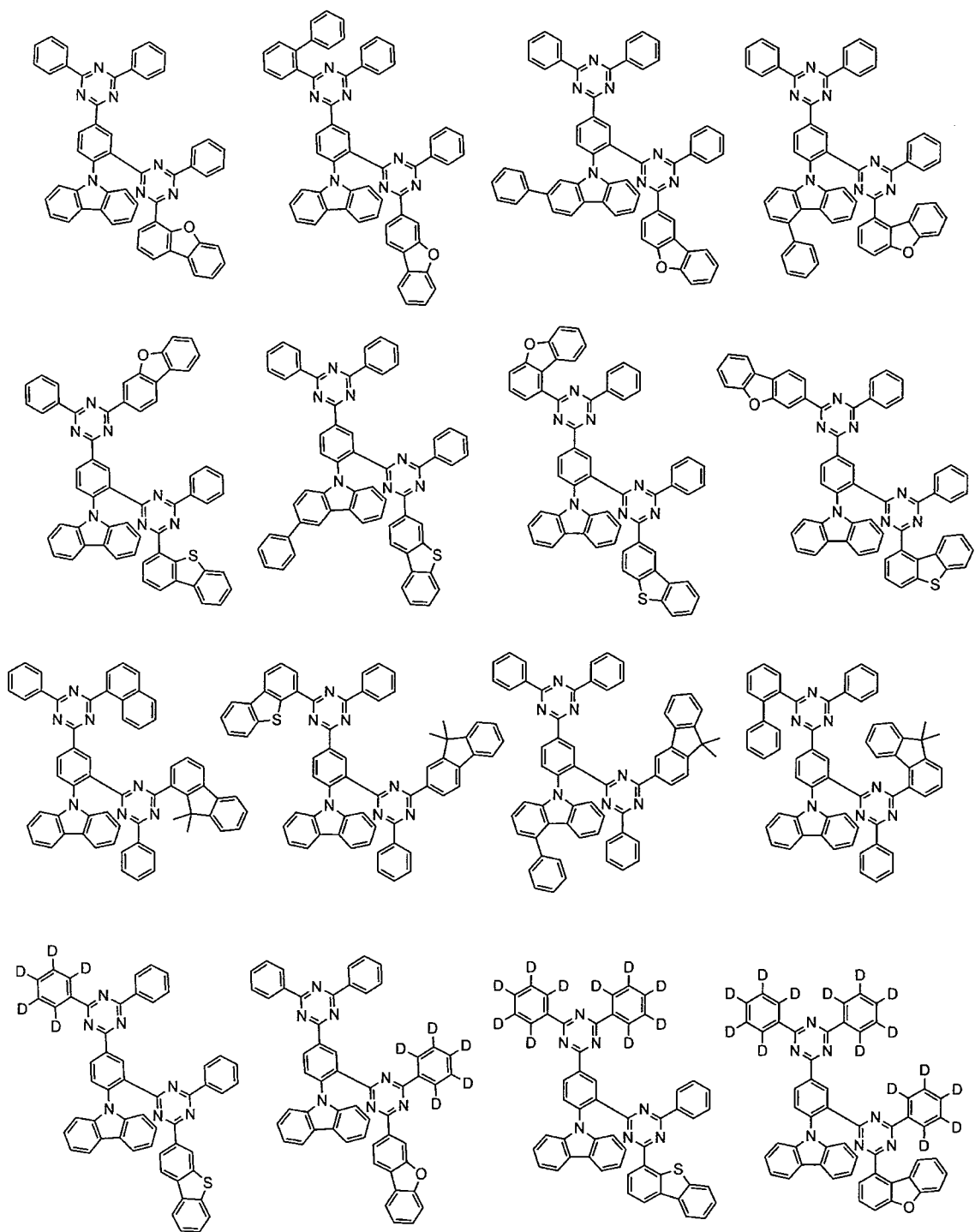
화합물:

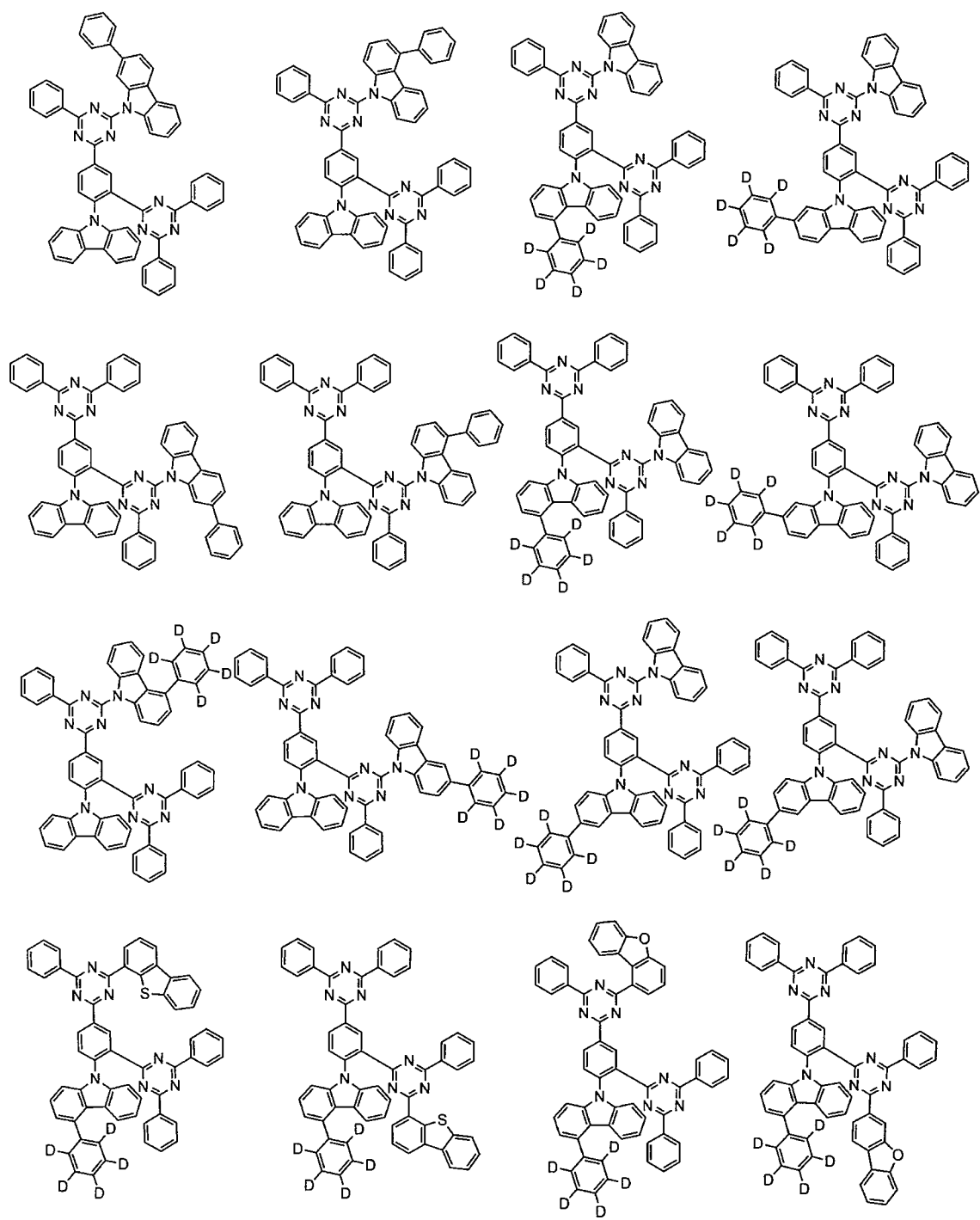


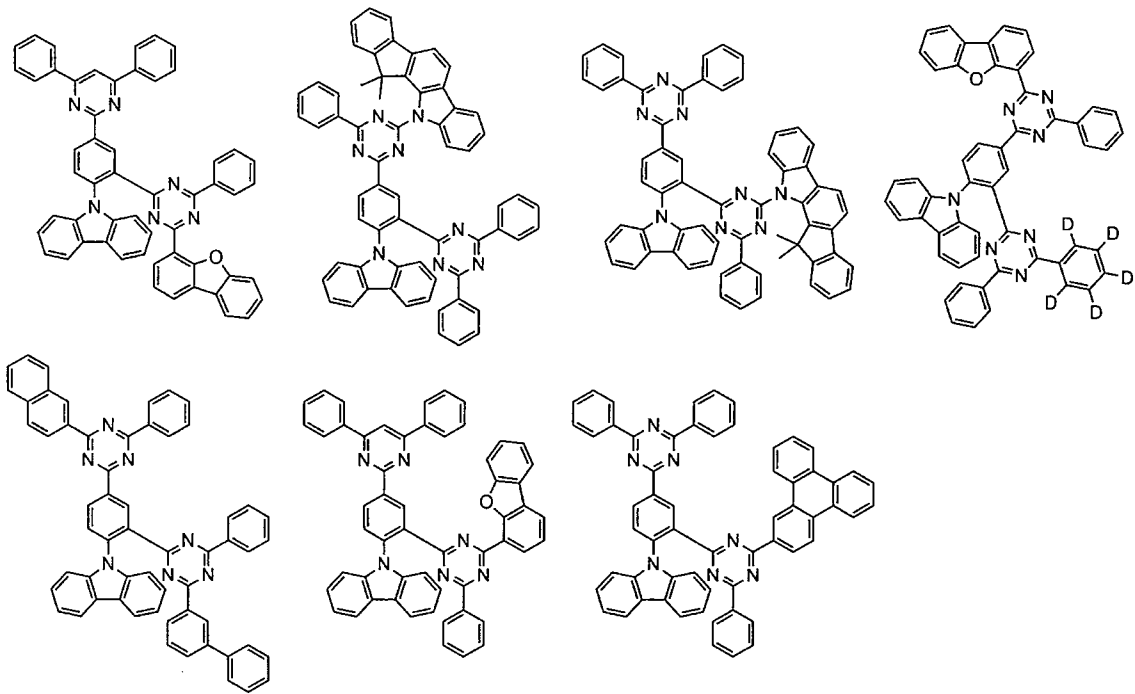












【청구항 8】

- 5 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는,
유기 발광 소자.

【도면】

【도 1】

4
3
2
1

【도 2】

4
9
8
7
3
6
5
2
1

【도 3】

4
9
8
7
3
10
6
5
2
1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 403/14(2006.01)i, C07D 407/14(2006.01)i, C07D 409/14(2006.01)i, C07D 413/14(2006.01)i, C07D 417/14(2006.01)i, C07D 498/04(2006.01)i, C07D 493/04(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i, C07D 513/04(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 403/14; C07D 209/82; C07D 209/86; C07D 221/06; C07D 307/91; C07D 405/14; C07D 409/14; C09K 11/06; C07D 407/14; C07D 413/14; C07D 417/14; C07D 498/04; C07D 493/04; C07D 495/04; C07D 513/04; H01L 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: organic light emitting diode, triazine, carbazole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0041768 A (ALPHA CHEM CO., LTD.) 18 April 2016 See claims 1, 6-8.	1-8
A	KR 10-2016-0066339 A (DOOSAN CORPORATION) 10 June 2016 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2017-0049291 A (HEESUNG MATERIAL LTD.) 10 May 2017 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2010-0131939 A (SFC CO., LTD.) 16 December 2010 See the entire document.	1-8
A	CN 107954922 A (SHANGHAI ROAD ALSO CHEMICAL INDUSTRY SCIENCE CO., LTD.) 24 April 2018 See the entire document.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 MARCH 2020 (09.03.2020)

Date of mailing of the international search report

09 MARCH 2020 (09.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015685

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0041768 A	18/04/2016	KR 10-1820932 B1	22/01/2018
KR 10-2016-0066339 A	10/06/2016	WO 2016-089080 A1	09/06/2016
KR 10-2017-0049291 A	10/05/2017	None	
KR 10-2010-0131939 A	16/12/2010	KR 10-1801048 B1	28/11/2017
CN 107954922 A	24/04/2018	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 403/14(2006.01)i, C07D 407/14(2006.01)i, C07D 409/14(2006.01)i, C07D 413/14(2006.01)i, C07D 417/14(2006.01)i, C07D 498/04(2006.01)i, C07D 493/04(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i, C07D 513/04(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 403/14; C07D 209/82; C07D 209/86; C07D 221/06; C07D 307/91; C07D 405/14; C07D 409/14; C09K 11/06; C07D 407/14; C07D 413/14; C07D 417/14; C07D 498/04; C07D 493/04; C07D 495/04; C07D 513/04; H01L 51/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 유기발광소자(organic light emitting diode), 트리아진(triazine), 카바졸(carbazole)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0041768 A (주식회사 알파캠) 2016.04.18 청구항 1, 6-8	1-8
A	KR 10-2016-0066339 A (주식회사 두산) 2016.06.10 전체 문헌	1-8
A	KR 10-2017-0049291 A (희성소재 (주)) 2017.05.10 전체 문헌	1-8
A	KR 10-2010-0131939 A (에스에프씨 주식회사) 2010.12.16 전체 문헌	1-8
A	CN 107954922 A (SHANGHAI ROAD ALSO CHEMICAL INDUSTRY SCIENCE CO., LTD) 2018.04.24 전체 문헌	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 03월 09일 (09.03.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 03월 09일 (09.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



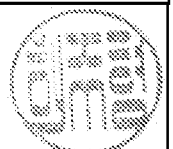
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0041768 A	2016/04/18	KR 10-1820932 B1	2018/01/22
KR 10-2016-0066339 A	2016/06/10	WO 2016-089080 A1	2016/06/09
KR 10-2017-0049291 A	2017/05/10	없음	
KR 10-2010-0131939 A	2010/12/16	KR 10-1801048 B1	2017/11/28
CN 107954922 A	2018/04/24	없음	