



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0073914
(43) 공개일자 2016년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/08 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/0807 (2013.01)
C07F 7/081 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0173745
(22) 출원일자 2015년12월08일
심사청구일자 2015년12월08일
(30) 우선권주장
1020140182141 2014년12월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
김윤희
경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호
권순기
경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103
백장열
경상남도 사천시 축동면 신기길 126
(74) 대리인
특허법인 플러스

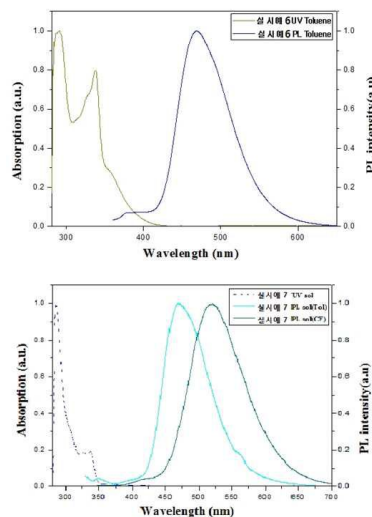
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 신규한 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 분자 내 전자공여체 및 전자수용체를 가지는 경직된(rigid) 구조의 아자실린 유도체로써 우수한 산화 안정성 및 발광특성의 구현이 가능하며, 이를 채용한 유기전계발광소자는 높은 양자효율을 가지는 고순도의 청색을 가질 뿐 아니라 을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C07F 7/10 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0094 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/104 (2013.01)
C09K 2211/1059 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711030590
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	일반사업
연구과제명	새로운 설계 개념을 통한 친환경 공정 가능한 고성능 유기 전자 소재 개발(1차년도)
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2015.11.01 ~ 2016.10.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	10048317
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업원천기술개발사업
연구과제명	지연형광 방식을 이용한 양자효율 20% 이상의 적색 및 청색 형광 소재 및 소자 개발(2차년도)
기 여 율	1/2
주관기관	서울대학교 산학협력단
연구기간	2015.06.01 ~ 2016.05.31

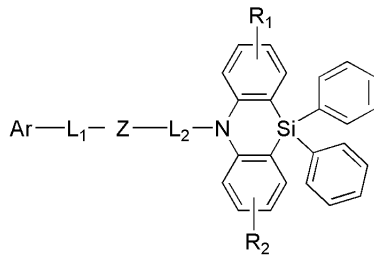
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물:

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

Ar은 수소, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

Z는 단일결합, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -C=C(R₁₁)(R₁₂)-, -N(R₁₁)-, -C(=O)-, -P=O(R₁₁)-, -SO₂-, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 니트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

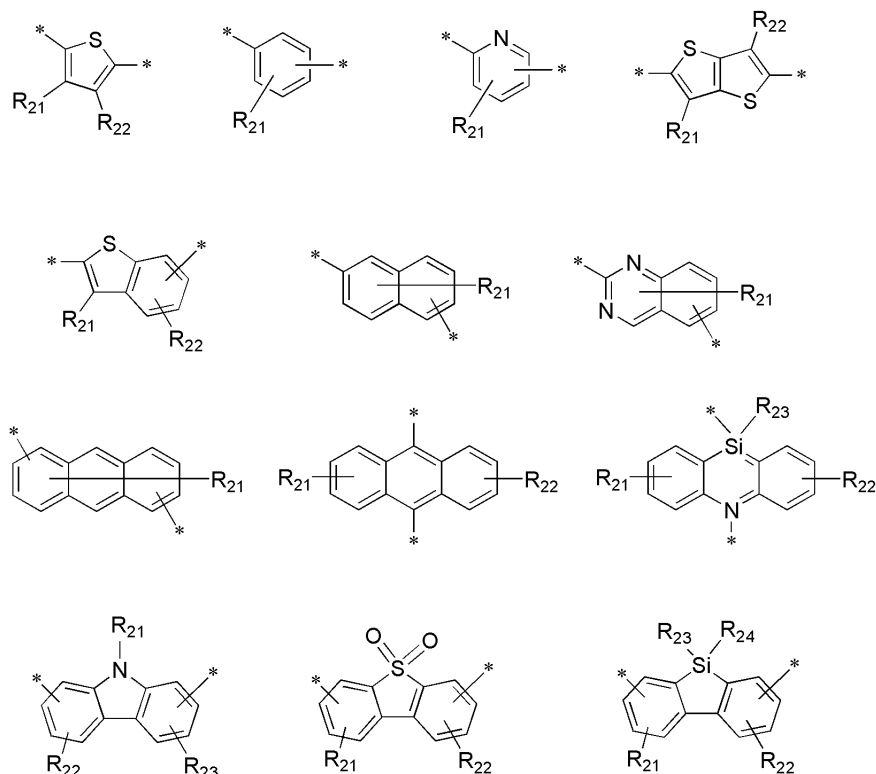
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R₁ 내지 R₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 니트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합 및 하기 구조에서 선택되는 것인 유기반도체 화합물;



[상기 구조에서,

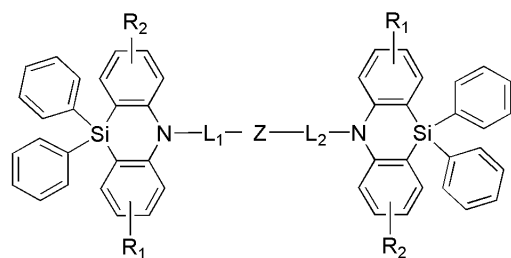
상기 R_{21} 내지 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 유기반도체 화합물:

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

Z 는 단일결합, $-C(R_{11})(R_{12})-$, $-C=C(R_{11})(R_{12})-$, $-N(R_{11})-$, $-C(=O)-$, $-P=O(R_{11})-$, $-SO_2-$, 옥사디아졸릴렌 또는 치화되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

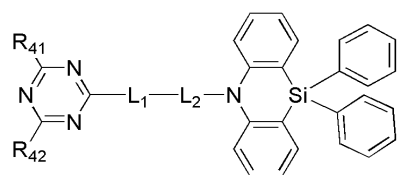
상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R₁ 내지 R₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P(=O)(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 유기반도체 화합물;

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

R₄₁ 및 R₄₂는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

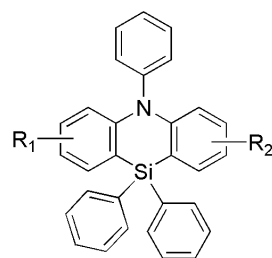
상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 R₄₁ 및 R₄₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P(=O)(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 유기반도체 화합물;

[화학식 4]



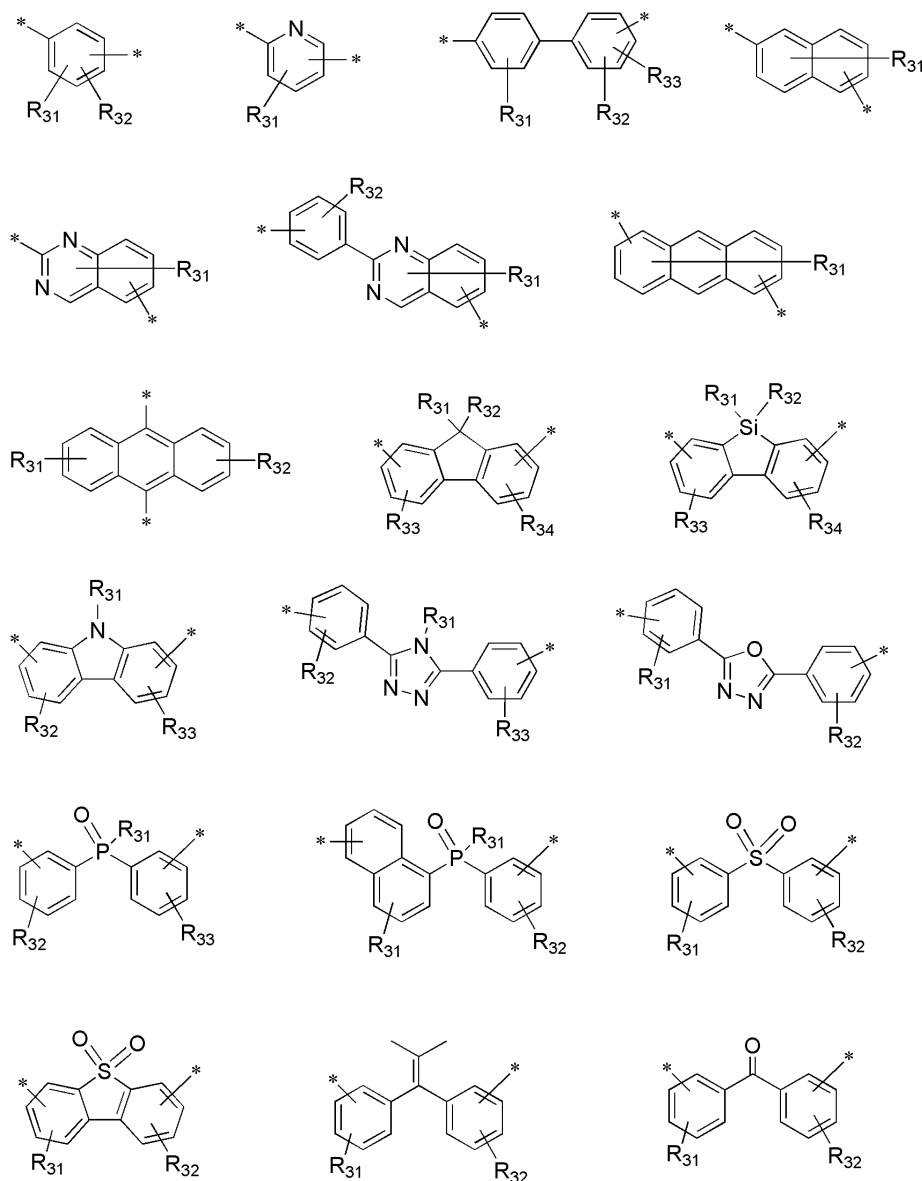
[상기 화학식 4에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 및 플루오란텐일에서 선택되는 아릴이거나 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일 및 피리다진일에서 선택되는 헤테로아릴이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.]

청구항 6

제 1항에 있어서,

-L₁-Z-L₂-는 하기 구조에서 선택되는 것인 유기반도체 화합물;



[상기 구조에서,

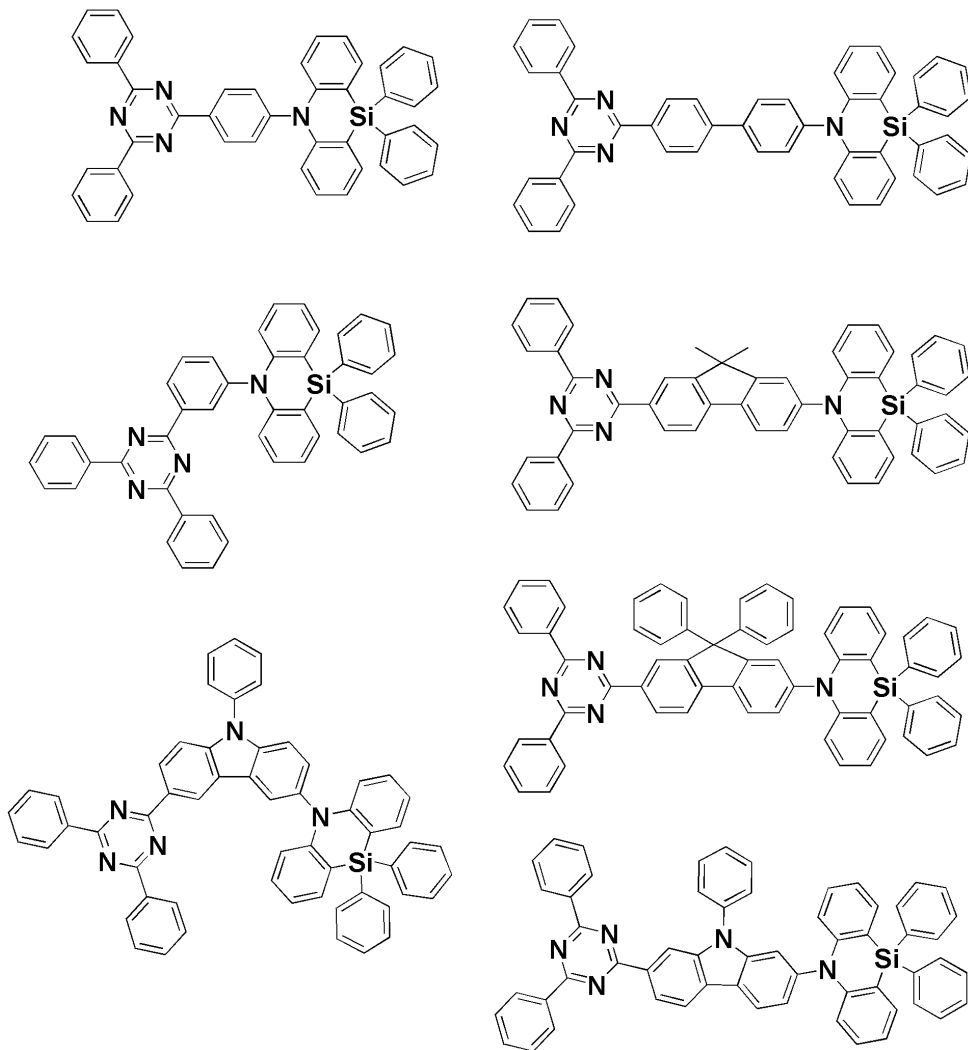
R₃₁ 내지 R₃₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시,

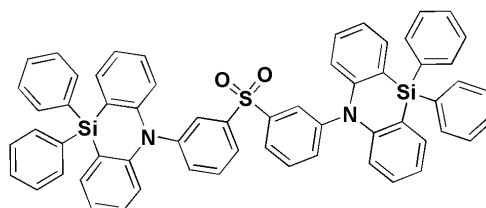
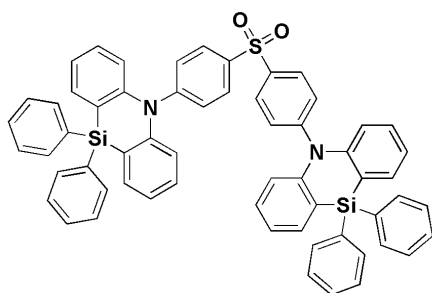
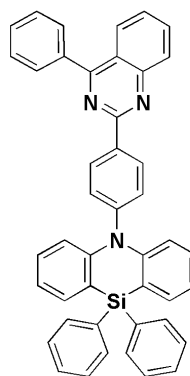
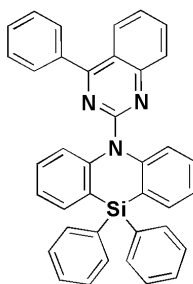
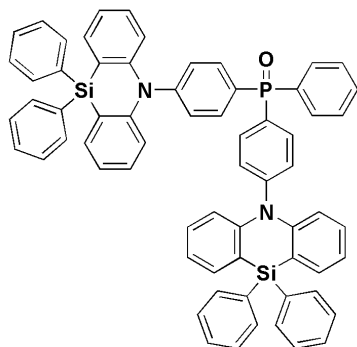
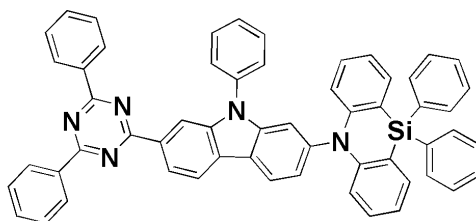
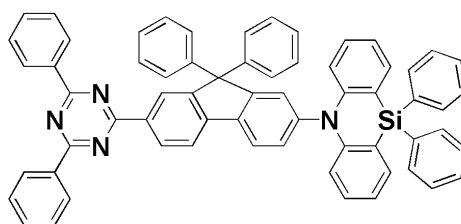
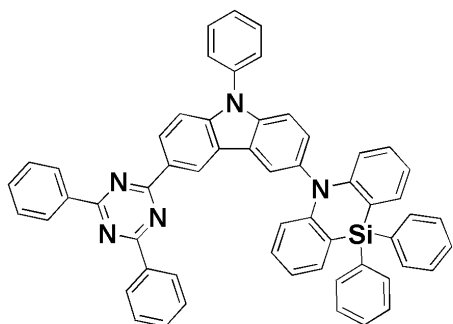
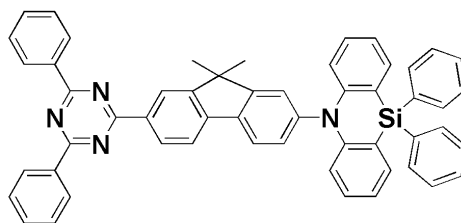
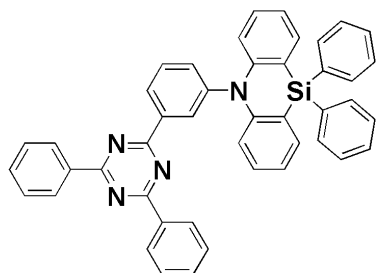
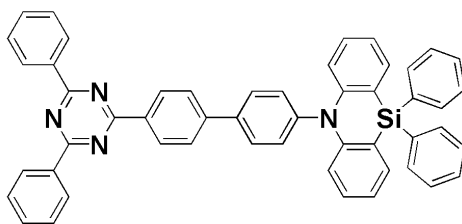
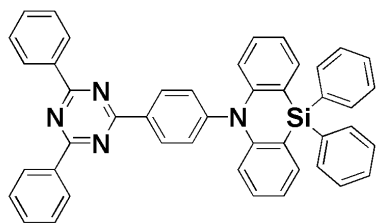
(C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 $-P=O(R_{13})(R_{14})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.]

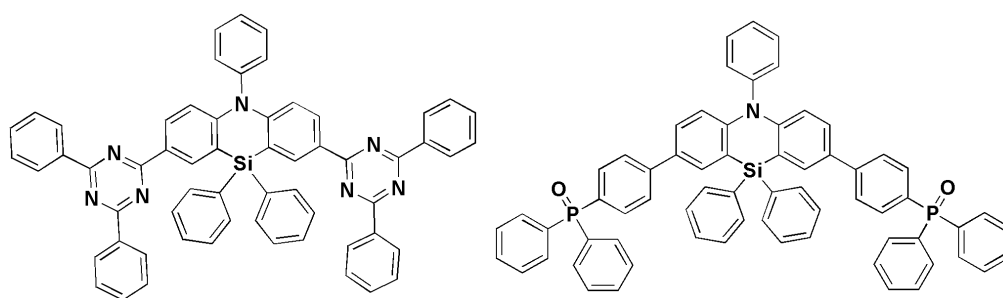
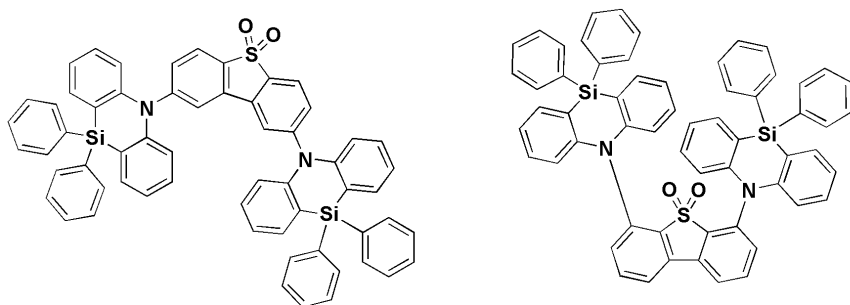
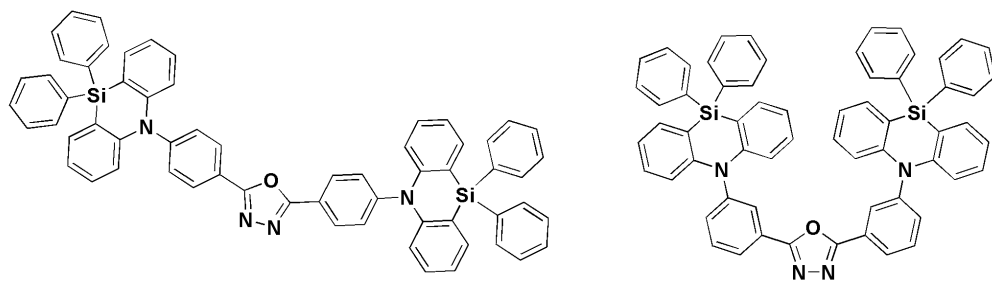
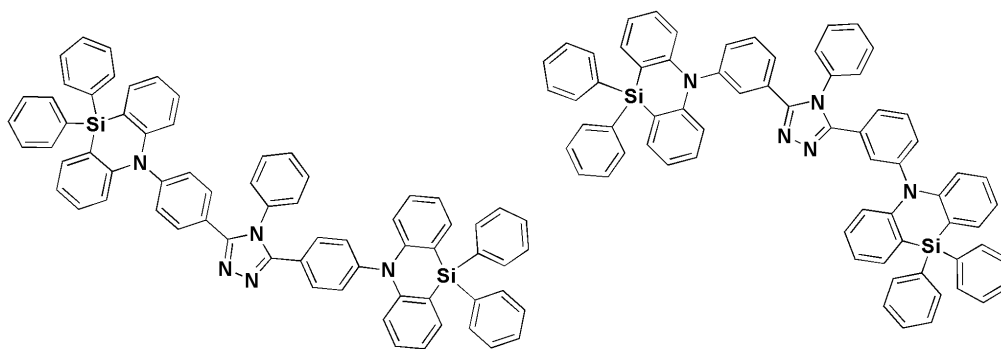
청구항 7

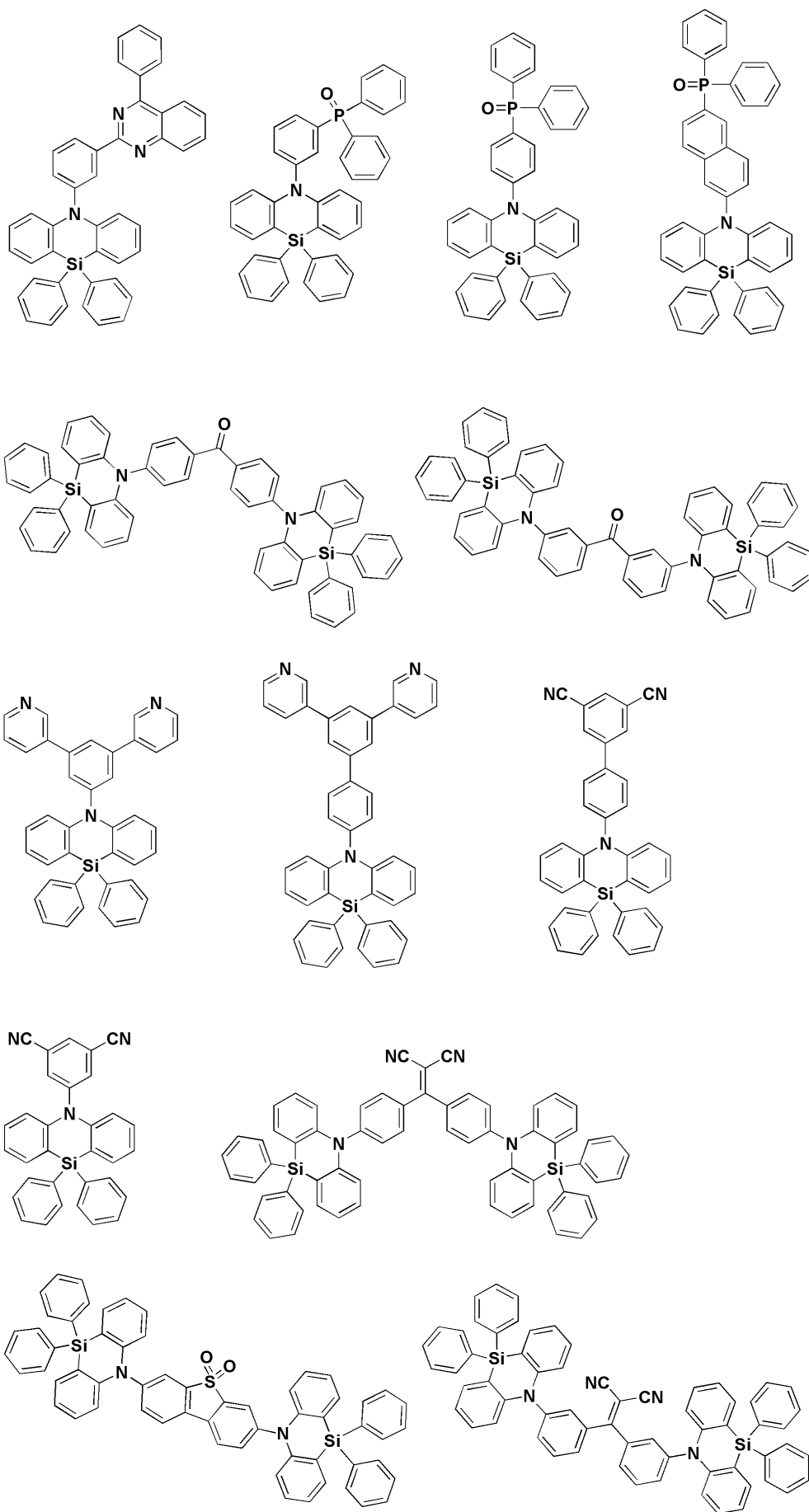
제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 유기반도체 화합물;









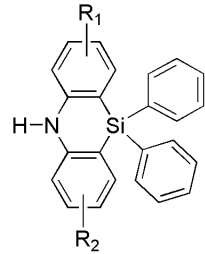
청구항 8

하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물을 제조하는 단계; 를 포함하는 유기반도체 화합물의 제조방법.

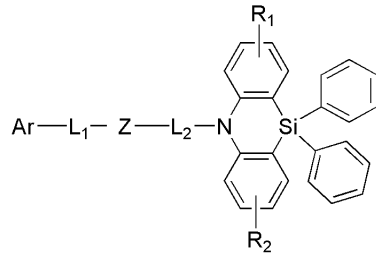
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 1]



[상기 화학식 1, 화학식 5 및 화학식 6에서,

Ar은 수소, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

Ar'은 (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

Z는 단일결합, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -C=C(R₁₁)(R₁₂)-, -N(R₁₁)-, -C(=O)-, -P=O(R₁₁)-, -SO₂-, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로겐이며;

상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R₁ 내지 R₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 단계는 유기용매 하에서 수행되며, 상기 유기용매는 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 벤젠, n-헵탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름 또는 이들의 혼합용매인 유기반도체 화합물의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 따른 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기반도체 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자 에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 아자실린 유도체 및 이를 이용한 유기전계발광소자 에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 디스플레이 산업의 발달이 가속화됨에 따라 고성능 기능을 갖는 표시 소자가 요구되고 있다. 표시 소자는 일반적으로 발광형 표시 소자와 비발광형 표시 소자로 나눌 수 있으며, 발광형 표시 소자로서는 음극선관(CRT), 발광 다이오드(LED) 등이 있고, 비발광형 표시 소자로서는 액정 디스플레이 소자(LCD) 등이 있다. 이러한 표시 소자 중 최근까지 TV, 노트북, 휴대폰 등의 표시 창으로 주로 쓰여 왔던 액정(Liquid Crystal Display, LCD)의 경우에는 뒤에서 빛을 비추어 주는 백 라이트 방식이므로 두꺼울 뿐만 아니라 낮은 색순도와 발광효율, 좁은 시야각 때문에 옆에서 보면 보이지 않는다는 점, 느린 반응속도로 인해 잔상이 남는 점 등의 많은 단점을 갖고 있었다.

[0003] 이에 대한 해결책으로 많은 기업들은 유기전계발광소자(Organic Light-Emitting Diode, OLED, 유기 발광 소자)에 대한 연구를 활발히 진행 중에 있으며, 이러한 OLED는 자체 발광형으로 백라이트가 필요하지 않을 뿐만 아니라, 반응속도도 LCD에 비해 빠르고 낮은 직류 구동전압, 넓은 시야각, 경량박형, Flexible display 제작 가능성 등 거의 모든 면에 있어서 LCD보다 우수하여 차세대 디스플레이로 관심을 받아왔으며 최근엔 기술을 적용한 제품이 출시되면서 디스플레이 핵심기술로 인정받고 있다.

[0004] 최근 형광물질과 인광물질에 이어, 3 세대 OLED용 물질로 평가받는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)물질에 대한 관심이 증가되고 있다. 상기 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)물질은 일중항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과 달리 삼중항 여기자를 일중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질로, 이러한 과정 때문에 지연형광특색을 나타내며, 이론적으로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하여 청색 및 적색 인광소재가 가지고 있는 수명과 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 주목 받으면서 이에 대한 연구가 활성화되고 있는 실정이다.

[0005] 상술한 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 대표적인 기작은 삼중항-삼중항 소멸(Triplet-triplet annihilation: TTA)에 의한 것과 역항간교차(Reverse intersystem crossing: RISC)를 통하여 삼중항을 일중항으로 변환에 의한 것이 있다. 이때, 상기 TTA는 현재 효율 높은 형광청색 및 초록색 소자에 활용되고 있으나, 삼중항 2 개가 소멸되어 일중항 1 개가 형성되기 때문에 내부양자효율이 낮아 한계가 있다. 반면 RISC는 이론적으로 모든 삼중항을 일중항으로 바꿀 수 있어 모든 여기자를 빛으로 전환할 수 있어, 높은 내부양자효율을 구현할 수 있다는 장점을 가진다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 역항간교차(Reverse intersystem crossing: RISC)를 통한 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)을 나타내는 신규한 유기반도체 화합물을 개발하고, 이를 이용함으로써 20 % 이상의 외부양자효율을 가지는 유기전계발광소자를 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806

발명의 내용

해결하려는 과제

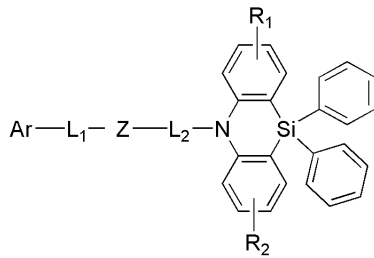
[0008] 본 발명의 목적은 높은 열 안정성, 광학적 특성 및 화학적 안정성을 가지는 아자실린 유도체를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 아자실린 유도체를 채용함으로써, 높은 효율과 장수명 특성을 가지는 유기전계 발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물을 포함한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [상기 화학식 1에서,

[0014] Ar은 수소, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0015] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0016] Z는 단일결합, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -C=C(R₁₁)(R₁₂)-, -N(R₁₁)-, -C(=O)-, -P=O(R₁₁)-, -SO₂-, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 니트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

[0017] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

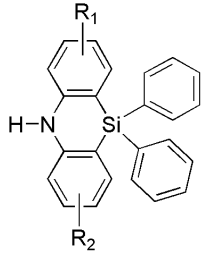
[0018] 상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R₁ 내지 R₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 니트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

[0019] 또한, 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물을 제조하는 단계; 를 포함하는 유기반도체 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0020] [화학식 5]

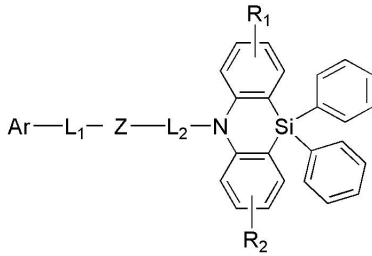
[0021] X₁-Ar'-L₁-Z-L₂-X₂

[0022] [화학식 6]



[0023]

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] [상기 화학식 1, 화학식5 및 화학식 6에서,

[0027] Ar은 수소, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0028] Ar'은 (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0029] L1 및 L2는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0030] Z는 단일결합, -C(R11)(R12)-, -C=C(R11)(R12)-, -N(R11)-, -C(=O)-, -P=O(R11)-, -SO2-, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R11 및 R12는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

[0031] R1 및 R2는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0032] X1 및 X2는 각각 독립적으로 할로젠이며;

[0033] 상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L1 내지 L2의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R1 내지 R2의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R13)(R14)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R13 및 R14는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

[0034] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전계발광소자(OLED)를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 분자 내 전자공여체 및 전자수용체를 가지는 아자실린 유도체로써, 일중항 에너지 준위와 삼중항 에너지 준위 차이가 작아, 고효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 화합물을 채용한 유기전계발광소자는 구동시 발생하는 열에 의한 문제, 유기막 형성 물질의 낮은 순도, π -stacking으로 인한 발광 특성 저하 및 색순도 저하 문제를 해결함으로써 발광 효율이 개선되는 동시에, 소자의 안정성이 향상되어 장수명특성을 가질 수 있다.

[0037] 따라서, 본 발명에 따른 화합물은 물질 내 양극성(bipolar) 특성을 가지며, 우수한 양자효율 및 장수명 특성을 가져, 우수한 정공수송 재료, 발광 재료(인광 호스트) 또는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 도펀트 재료로 사용 가능할 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 내지 3은 실시예 1 내지 실시예 3 및 실시예 3 내지 실시예 7에 따른 유기반도체 화합물의 용액상 및 필름상의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼이며,

도 4는 실시예 1 내지 실시예 2에 따른 유기반도체 화합물의 전기적 특성(cyclic voltammetry) 도면이며,

도 5 실시예 10 및 실시예 18에서 제조된 유기전계발광소자의 EL 스펙트럼이며,

도 6은 실시예 10 및 실시예 18에서 제조된 유기전계발광소자의 전류 밀도에 따른 EQE를 나타내는 그래프이며,

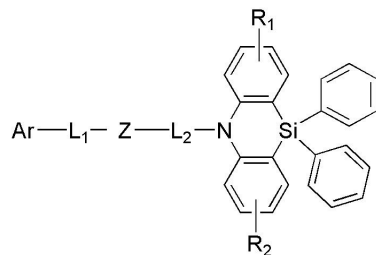
도 7은 실시예 10에서 제조된 유기전계발광소자의 전류밀도-전압-휘도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 작은 삼중항-일중항 에너지 차이를 가지며, 높은 발광효율 및 고순도의 색 순도를 가질 수 있다. 또한, 열 안정성이 우수하여 장수명 특성을 구현할 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 신규한 유기반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[상기 화학식 1에서,

[0044] Ar은 수소, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0045] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

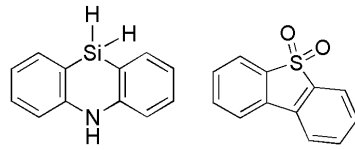
[0046] Z는 단일결합, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -C=C(R₁₁)(R₁₂)-, -N(R₁₁)-, -C(=O)-, -P=O(R₁₁)-, -SO₂-, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

[0047] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0048] 상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R₁ 내지 R₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

[0049] 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하

는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아틸이 단일결합으로 연결

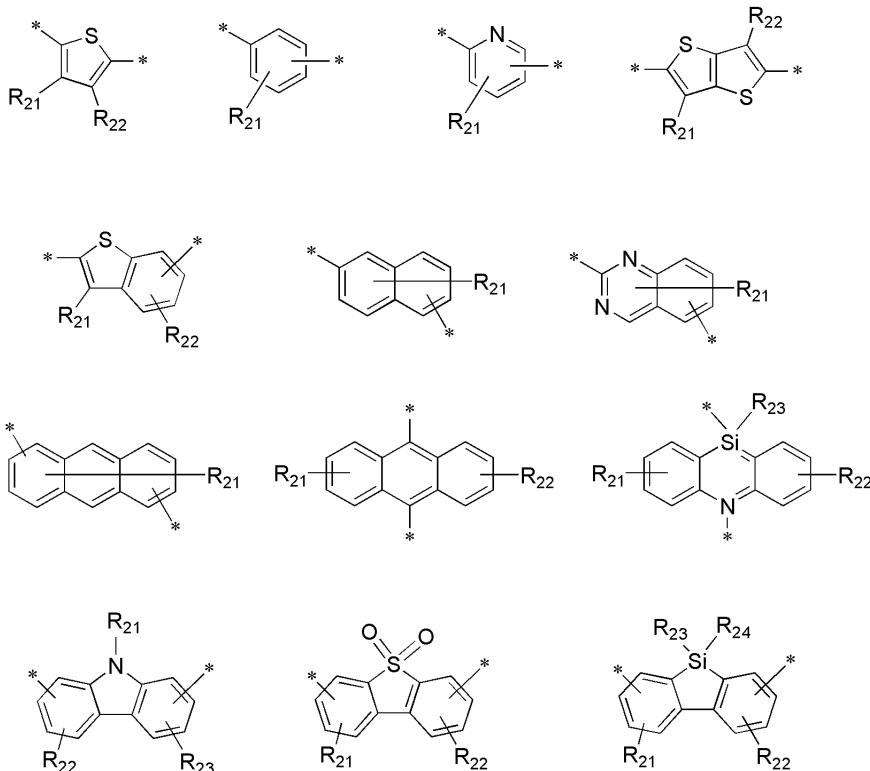


되어 있는 형태까지 포함하며, , 등 으로 표시되는 구조 역시 헤테로아틸에 포함 된다.

[0050] 상기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물은 안정한 아자실린의 특성 및 높은 열안정성과 산화 안정성을 가짐으로써, 이를 채용한 유기전계발광소자는 현저하게 향상된 수명 특성을 가질 수 있다.

[0051] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물의 구조적 특성으로 인해 향상된 전자친화도 및 전자 이동도를 가질 수 있으며, 이로 인해 매우 높은 발광성과 에너지 효율을 발현시킬 수 있는 것이다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른, 상기 유기반도체 화합물은 방향족 고리들의 비편제화 증가로 인해 높은 발광 효율을 가지기 위한 측면에서, 상기 L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합 및 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0053]

[상기 구조에서,

[0054]

[0055] 상기 R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아틸 또는 (C6-C30)아틸이다.]

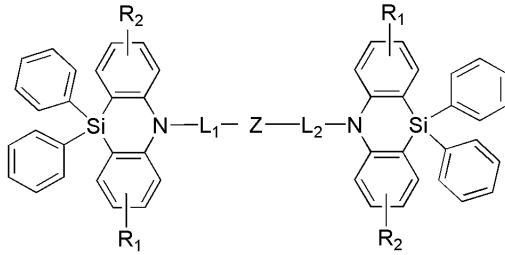
[0056] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체 화합물은 -L₁-Z-L₂-를 연결기로 하여 양쪽에 대칭구조의 다이페닐 아자실린기를 가짐으로써, 기존의 카바졸(carbazole)유도체보다 경직된(rigid) 구조를 형성하여, 전하 분리가 보다 효과적으로 이루어져, 현저하게 향상된 전자 이동도를 가질 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체 화합물은 모핵에 다이페닐아자실린기를 도입함으로써, HOMO와 LUMO사이의 에너지갭(energy gap)을 확장시켜 Blue 영역으로 Shift 되는 경향을 보일 수 있으며, 이러한 특성으로 인해 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 기존의 인광 호스트 재료를 대체하거나 인광 호스트의 단점을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 3세대 발광 영역인 TADF 물질로도 좋은 특성을 가질 수 있다.

[0058] 상술된 효과를 구현하기 위한 측면에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표

시되는 유기반도체 화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

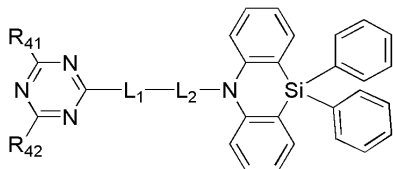
Z 는 단일결합, $-C(R_{11})(R_{12})-$, $-C=C(R_{11})(R_{12})-$, $-N(R_{11})-$, $-C(=O)-$, $-P=O(R_{11})-$, $-SO_2-$, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L_1 내지 L_2 의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z 의 트리아졸릴렌과 R_1 내지 R_2 의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 $-P=O(R_{13})(R_{14})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체 화합물은 높은 녹는점과 유리전이온도를 가져 향상된 열안정성 및 산화안정성을 가질 수 있으며, 바람직하게 하기 화학식 3으로 표시되는 유기반도체 화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 하기 화학식 3으로 표시되는 유기반도체 화합물은 높은 회전 장애를 가져, 분자간 상호작용이 최대한 억제되어 청색의 단파장 구현이 가능하고 고색순도를 나타낼 수 있다.

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

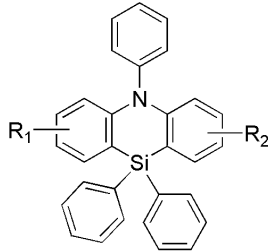
R_{41} 및 R_{42} 는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

상기 L_1 내지 L_2 의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 R_{41} 및 R_{42} 의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 $-P=O(R_{13})(R_{14})$ 로 이루어진 군으로부터

터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

[0073] 이에, 우수한 광변환 효율 및 열 안정성을 가지기 위한 측면에서, 하기 화학식 4로 표시되는 유기반도체 화합물 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] [화학식 4]

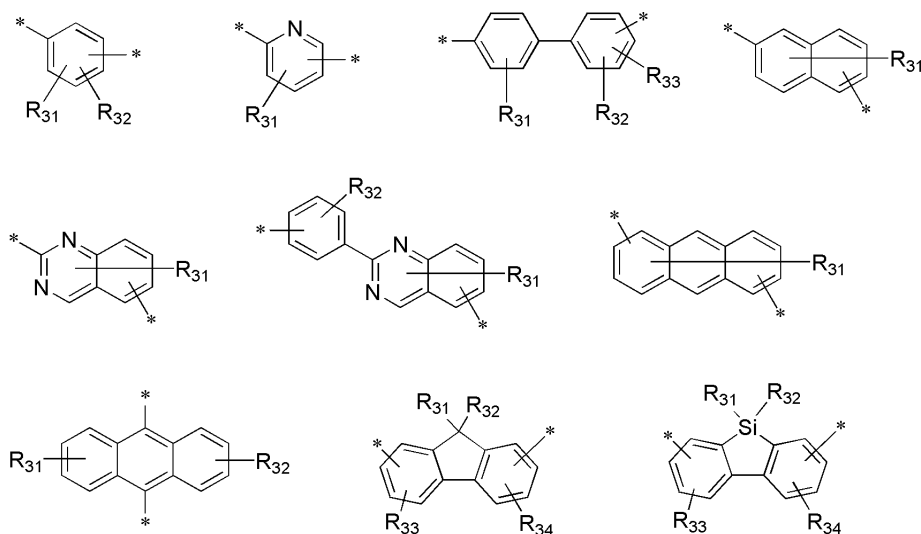


[0075]

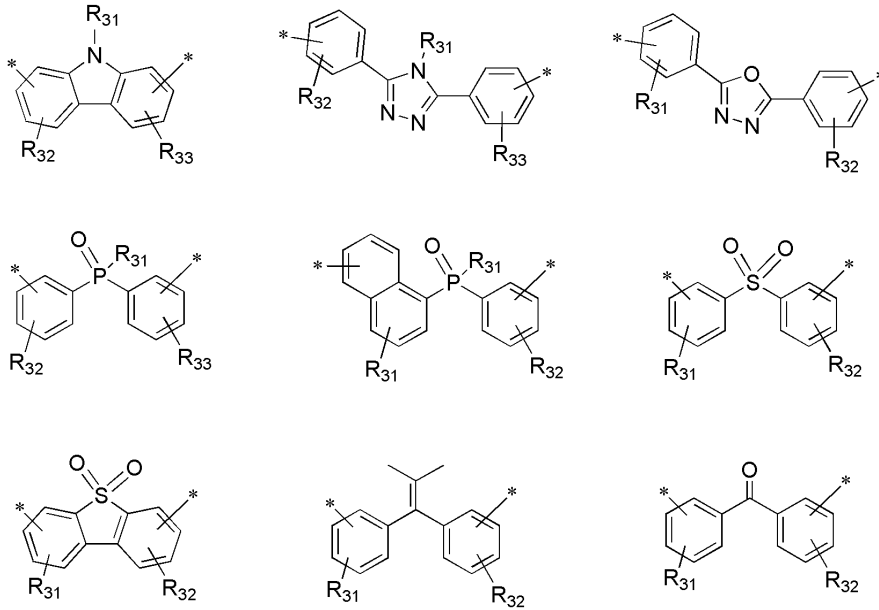
[0076] [상기 화학식 4에서,

[0077] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 및 플루오란텐일에서 선택되는 아릴이거나 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 피란일, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일 및 피리다진일에서 선택되는 헤테로아릴이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 $-P=O(R_{13})(R_{14})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.]

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기반도체 화합물은 높은 녹는점과 유리전이온도를 가져 향상된 열안정성 및 산화 안정성을 가질 수 있는 측면에서, 바람직하게 상기 화학식 1의 $-L_1-Z-L_2-$ 는 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[0079]



[0080]

[0081]

[0082]

[상기 구조에서,

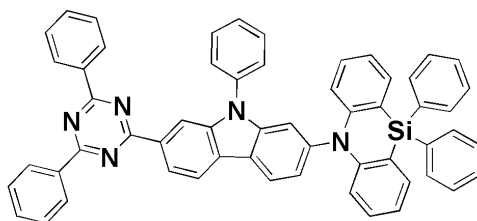
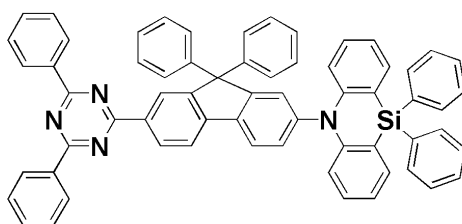
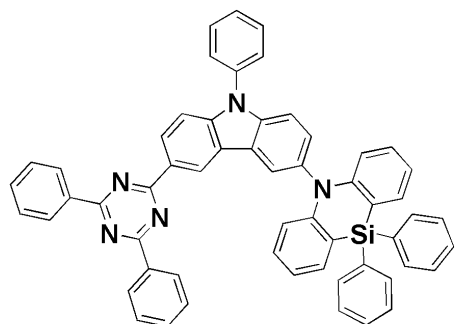
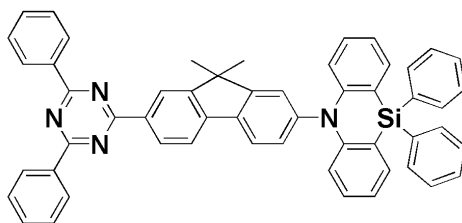
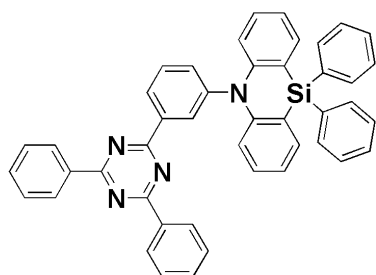
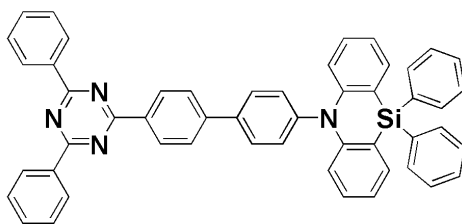
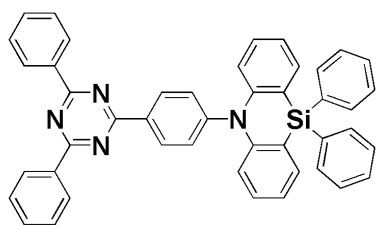
R₃₁ 내지 R₃₄ 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 -P=O(R₁₃)(R₁₄)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R₁₃ 및 R₁₄ 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이다.]

[0083]

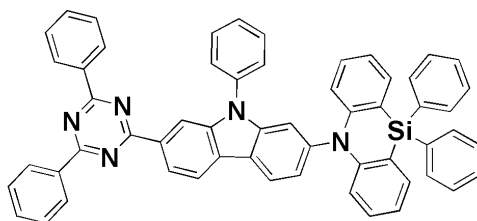
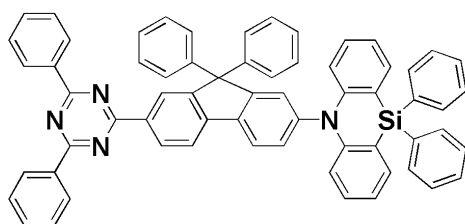
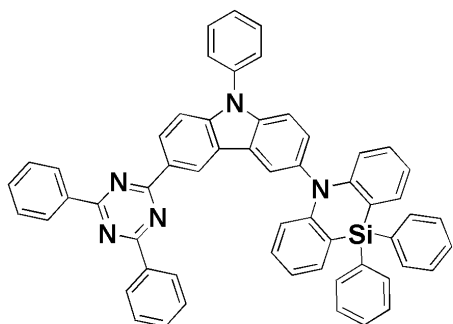
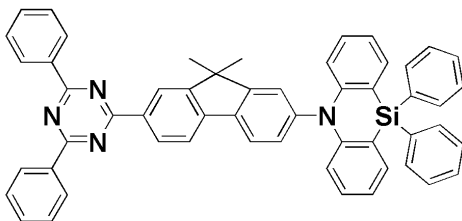
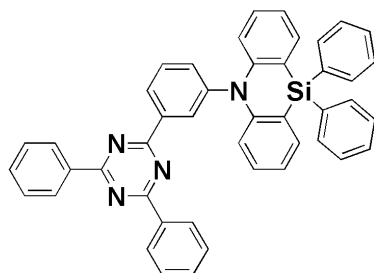
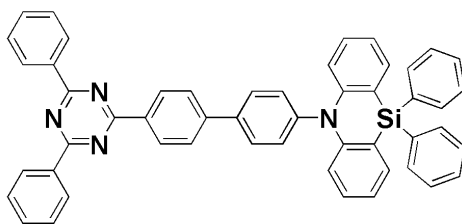
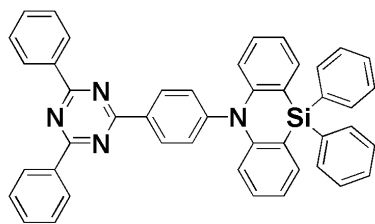
이때, 상기 -L₁-Z-L₂-의 치환기를 조절하여 유기용매에 대한 용해도를 적절하게 조절할 수 있으며, 이들 치환기의 종류에 따라 미세한 발광 파장의 조절 및 성능을 변화시켜, 목적하는 발광특성 및 장수명특성을 구현할 수 있다.

[0084]

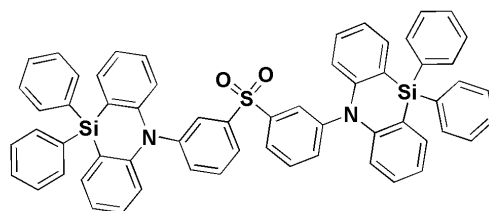
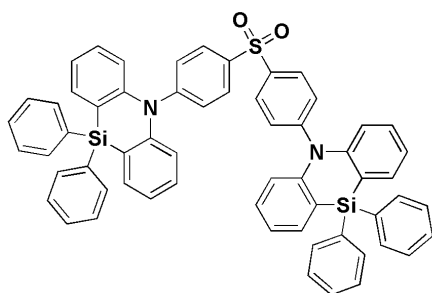
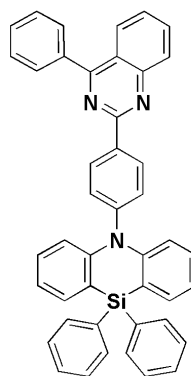
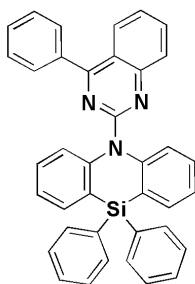
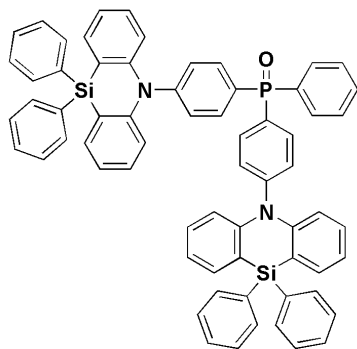
본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체 화합물은 보다 바람직하게, 하기 구조에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



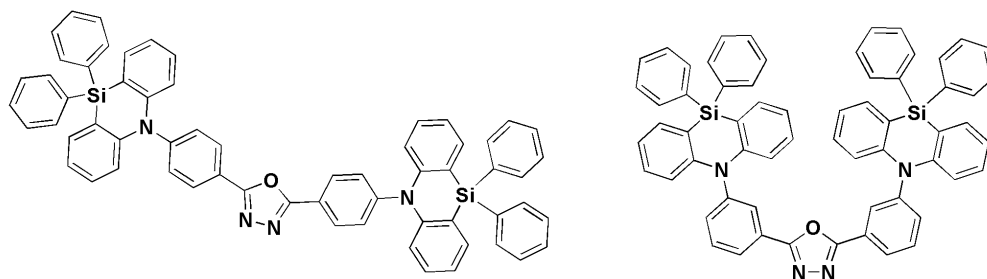
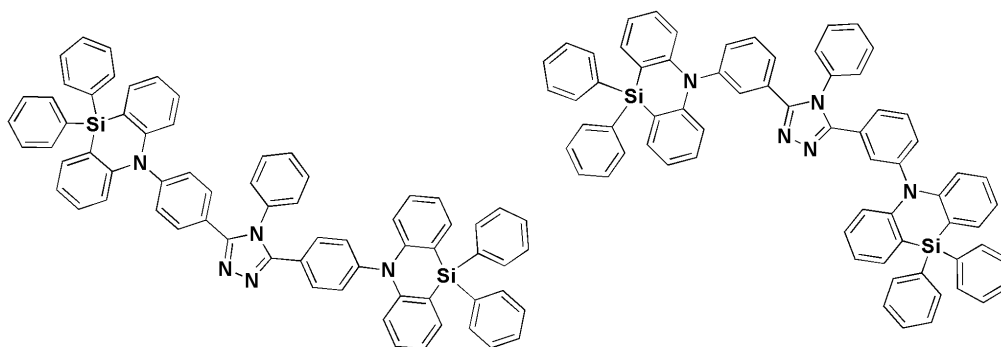
[0085]



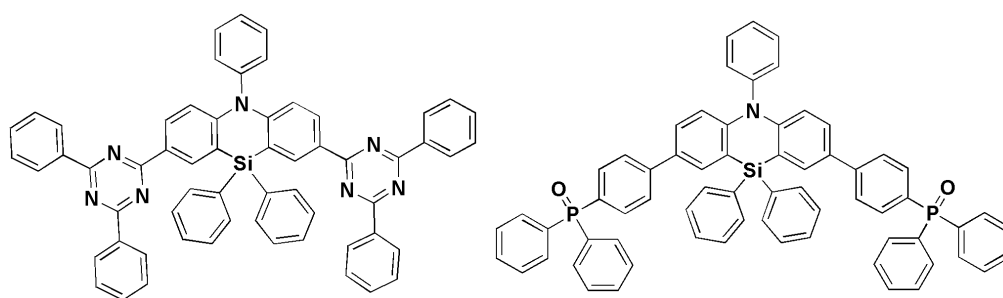
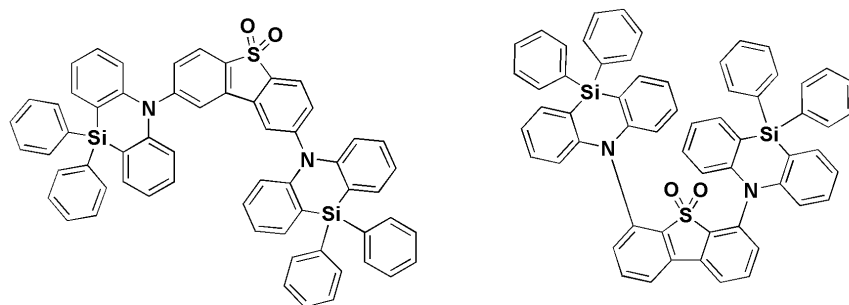
[0086]



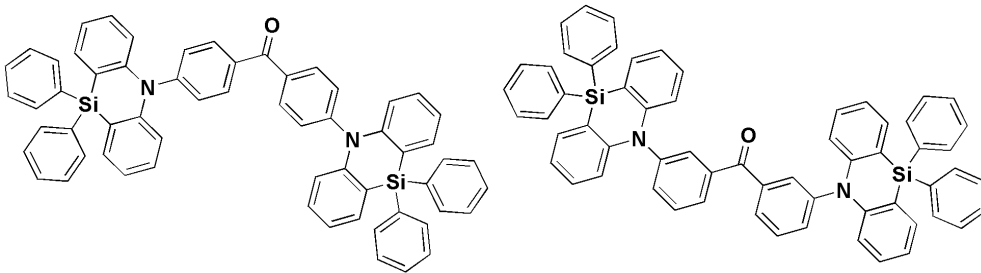
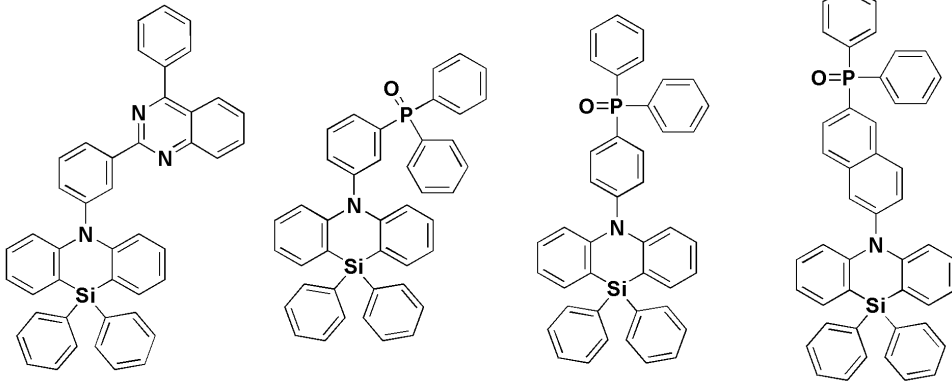
[0087]



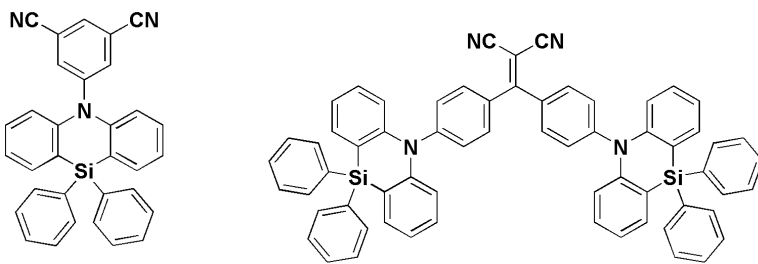
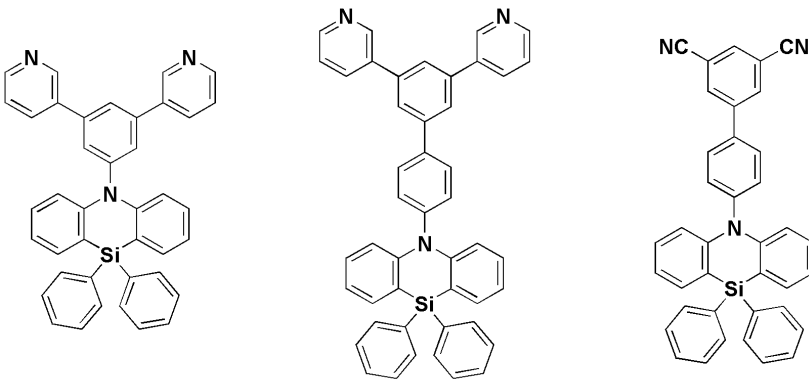
[0088]



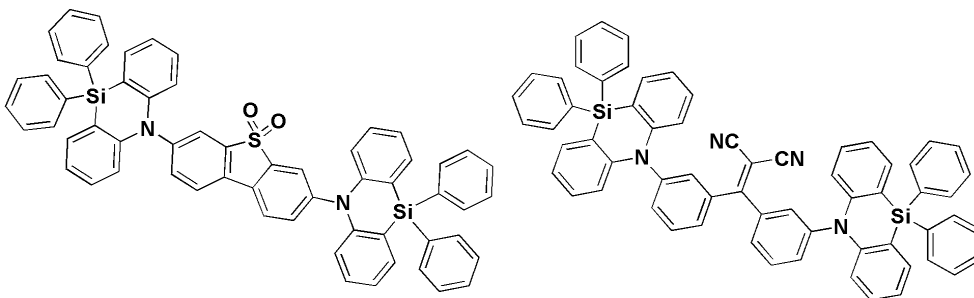
[0089]



[0090]



[0091]



[0092]

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기반도체 화합물은 아자실린의 실리콘(Si)도입과 이 실리콘에 두개의 다양한 아

릴기를 가질 수 있음은 물론이나 특히 페닐기를 가짐으로써, 높은 회전 장애를 가져, 분자간 상호작용이 최대한 억제되어 청색의 단파장 구현이 가능하고 고색순도를 가질 수 있고, 추가로 분자 내 전자공여체를 도입하여 양극성의 특성을 가질 수 있다. 즉, 이와 같은 특성으로 인해

[0094] TADF현상을 이용한 형광 호스트 또는 도판트로 사용되거나 인광 호스트로 사용이 가능하다.

[0095] 또한, 에너지 갭이 작은 새로운 에너지 준위를 생성하여 분자 내 전하 이동도를 높일 수 있다는 장점을 가진다.

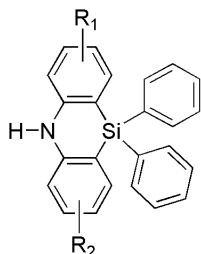
[0096] 상술한 유기반도체 화합물은 스즈키 커플링 반응 또는 스틸레 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있으며, 후술되는 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 상기의 제조방법 이외에도 통상의 유기화학 반응에 의하여 제조될 수 있음은 물론이다.

[0097] 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물과 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 반응하여 하기 화학식 1로 표시되는 유기반도체 화합물을 제조하는 단계; 를 포함하는 유기반도체 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0098] [화학식 5]

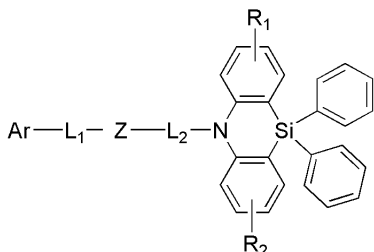
[0099] $X_1-Ar'-L_1-Z-L_2-X_2$

[0100] [화학식 6]



[0101]

[0102] [화학식 1]



[0103]

[0104] [상기 화학식 1, 화학식5 및 화학식 6에서,

[0105] Ar은 수소, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0106] Ar'은 (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0107] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C3-C30)시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로시클로알킬렌, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고;

[0108] Z는 단일결합, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -C=C(R₁₁)(R₁₂)-, -N(R₁₁)-, -C(=O)-, -P=O(R₁₁)-, -SO₂-, 옥사디아졸릴렌 또는 치환되거나 비치환된 트리아졸릴렌이며, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며;

[0109] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0110] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠이며;

[0111] 상기 Ar의 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴 및 아릴과 상기 L₁ 내지 L₂의 시클로알킬렌, 헤테로시클로알킬렌, 헤테로아릴렌 및 아릴렌과, 상기 Z의 트리아졸릴렌과 R₁ 내지 R₂의 헤테로아릴 및 아릴은 각각 독립적으

로 (C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C1-C30)알콕시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 및 $-P=O(R_{13})(R_{14})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 히드록시, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C3-C30)헤테로아릴 또는 (C6-C30)아릴이며, 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 헤테로시클로알킬렌 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.]

[0112] 이때, 상기 단계는 유기용매 하에서 수행되는 것이 바람직하나, 용매를 사용하지 않고 용해된 상태에서 또한 반응이 수행될 수 있음은 물론이다. 상기 유기용매는 반응물을 완벽하게 용해시킬 수 있다면 한정되는 것은 아니나, 이의 구체적인 일례로는 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 벤젠, n-헵탄, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름 또는 이들의 혼합용매일 수 있다.

[0113] 또한 본 발명은 상술한 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다. 이때, 상기 유기전계발광소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 유기물층은 본 발명에 따른 화합물을 포함할 수 있다.

[0114] 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 다양한 유기전계발광소자에 응용가능하며, 이러한 유기전계발광소자는 평판 디스플레이 장치, 플렉시블 디스플레이 장치, 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치 및 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치에서 선택되는 장치에 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0116] 일반적으로 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 대해 이하 구체화되나 이는 일례를 들어 설명하는 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.

[0117] 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 유기전계발광소자(OLED)는 양극, 음극 및 이들 사이에 배치된 유기물층을 포함할 수 있다.

[0118] 또한 상술한 유기전계발광소자(OLED)의 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층, 전자전달층 및 전자주입층 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 화학식 1의 화합물을 상기 유기물층에 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 통상의 제조방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있음을 물론이다.

[0119] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 유기물층 중 하나 이상에 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기 유기물층에 있어 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 정공저지층, 전자전달층 및 전자주입층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수 있다.

[0120] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기전계발광소자(OLED)는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 또한 상기 보조층(버퍼층)은 정공수송층과 발광층 사이 또는 전자수송층과 발광층 상부에 형성될 수 있으며,

[0121] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 제조될 수 있음은 물론이며, 상기 유기물층은 보조층(버퍼층), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다.

[0122] 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조될 수 있다.

[0123] 이때, 상기 유기전계발광소자(OLED)에 있어 본 발명에 따른 화합물을 유기물층 중 바람직하게는 발광층에 포함할 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색 발광 재료로써, 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 도펀트 물질로 사용될 수 있다.

[0124] 상기 유기전계발광소자(OLED)에 있어, 상기 기판은 유리 및 석영판 이외에도 PET(polyethylene terephthalate), PEN(polyethylene naphthalate), PP(polypropylene), PI(polyimide), PC(polycarbonate),

PS(polystyrene), POM(polyoxyethylene), AS 수지(acrylonitrile styrene copolymer), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 TAC(Triacetyl cellulose) 등을 포함하는 플라스틱과 같은 유연하고 투명한 물질로도 제조될 수 있다.

[0125] 상기 기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0126] 상기 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다. 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 또는 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0127] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하며, 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리코게르마늄옥사이드화합물 또는 실리코게아릴아민화합물 등이 될 수 있다.

[0128] 상기 정공수송층 위에는 발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하며, 보다 바람직하게 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이때, 상술한 발광층은 본 발명에 따른 화합물을 발광층에 포함함으로써, 보다 우수한 발광 효율 및 고색순도를 구현할 수 있다.

[0129] 상기 발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동 속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0130] 또한 상기 전자수송층 위에는 전자주입층이 적층될 수 있다. 전자주입층은 Balq, Alq₃, Be(bq)₂, Zn(BTZ)₂, Zn(phq)₂, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물; imidazole ring 을 갖는 aromatic화합물; boron화합물; 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있으며, 상기 전자주입층은 100Å ~ 300Å의 두께 범위에서 형성되는 것이 바람직하다.

[0131] 마지막으로 상기 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 하는 것으로, 상기 음극으로 사용하는 재료는 당업계에서 음극에 사용된 재료를 이용하는 것이라면 제한되지 않으며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 이의 구체적인 일예로는 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속; 또는 그들의 적절한 합금; 이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0132] 전술한 바와 같이 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 보조층(버퍼층) 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 발광 재료, 전자수송 재료 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 정공수송 재료, 발광 재료(인광 호스트) 또는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)용 도펀트 재

료로 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 TADF용 도펀트 재료로 사용되는 것이 좋다.

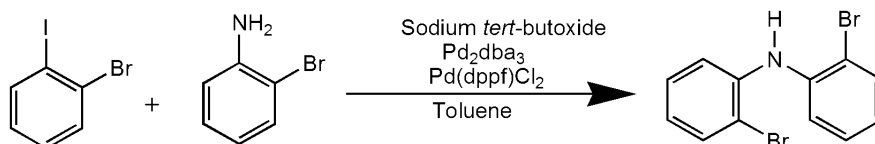
[0133] 또한 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기전계발광소자는 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0134] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0135] (실시예 1)

[0136] 5-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조

[0137] [1단계] Bis(2-bromophenylamine) 의 제조

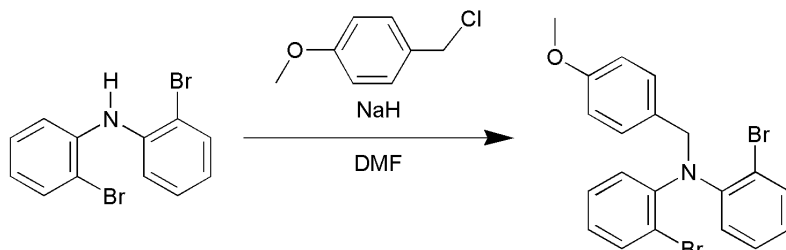


[0138]

[0139] 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 플라스크에 2-bromoaniline (15 g, 0.087 mol) 과 1-bromo-2-iodobenzene (29.6 g, 0.105 mol)을 Toluene 200 mL 에 녹인후 Sodium *tert*-butoxide (16.76 g, 0.174 mol), Pd(dppf)Cl₂ (12.76 g, 0.017 mol), Pd₂dba₃ (7.98 g, 0.009 mol)을 넣고 12 시간 환류 교반하였다. 반응 중 결 후 용매를 제거하고, 이에 methylene chloride을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄ 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, n-Hexane 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 18.3 g (수득율 = 64 %) 을 얻었다(colorless oil).

[0140] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 7.64-7.61 (d, 2H), 7.35-7.32 (d, 2H), 7.28-7.22 (t, 2H), 6.91-6.85 (t, 2H), 6.50 (s, 1H).

[0141] [2단계] N,N-bis(2-bromophenyl)-N-(4-methoxybenzyl)amine 의 제조

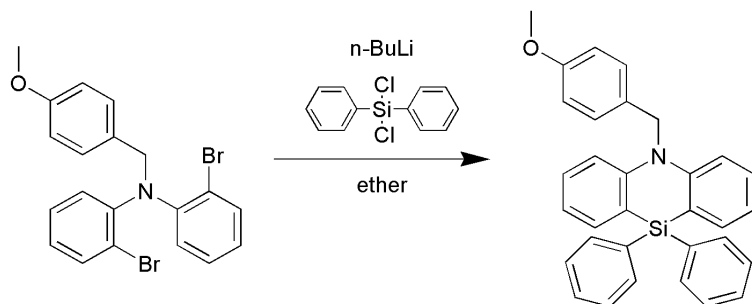


[0142]

[0143] 질소 분위기 하에서, 잘 건조시킨 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 Bis(2-bromophenylamine) (39 g, 119.2 mmol), NaH(3.43 g, 143.1 mol) 및 DMF 250 ml을 넣고 상온(25 ℃)에서 1 시간 동안 교반하였다. 이 후 1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene(20.54 g, 131.2 mol) 을 적가하고, 실온에서 14 시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 반응물에 증류수 500 ml을 적가하여 석출된 고체를 여과 분리하였다. 여과된 고체를 methylene chloride에 재용해한 후 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄ 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, mc/hexane = 3:1 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 46.8 g (수득율 = 87 %) 을 얻었다.

[0144] ¹H-NMR (300 MHz, DMSO)[ppm] δ = 7.64-7.61 (d, 2H), 7.5 (d, 2H), 7.3 (t, 2H), 7.0 (m, 4H), 6.80 (d, 2H), 4.7 (s, 2H), 3.7 (s, 3H).

[0146] [3단계] 5-(4-methoxybenzyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조

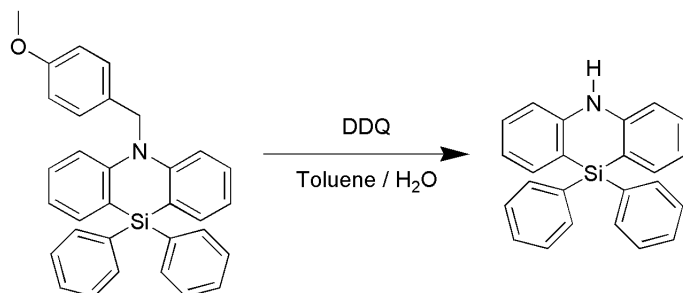


[0147]

[0148] 잘 건조시킨 150 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-bromo-N-(2-bromophenyl)-N-(4-methoxybenzyl)aniline (9.00 g, 20.1 mmol)과 ether 60 ml을 넣고 교반하였다. 반응 온도를 0 °C까지 냉각하고, 2.5M n-BuLi/Hex (17.7 mL, 44.2 mmol)을 적가하였다. 반응 온도를 유지하면서 30분간 교반한 후 ether 20 mL에 용해한 dichlorodiphenylsilane (5.6 g, 22.1 mmol)을 적가 한 후 실온에서 4 시간 교반하였다. 반응 종결 후 용매를 제거하고, 이에 에틸아세테이트를 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄ 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, methylene dichloride/hexane (3/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 7.8 g (수득율 = 75%) 을 얻었다.

[0149] ¹H-NMR (300 MHz, D₂O/DMSO)[ppm] δ = 7.47-7.36 (m, 12H), 7.34-7.31 (t, 2H), 7.04-7.00 (m, 6H), 6.83-6.80 (d, 2H), 5.19 (s, 2H), 3.71 (s, 3H).

[0151] [4단계] 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조

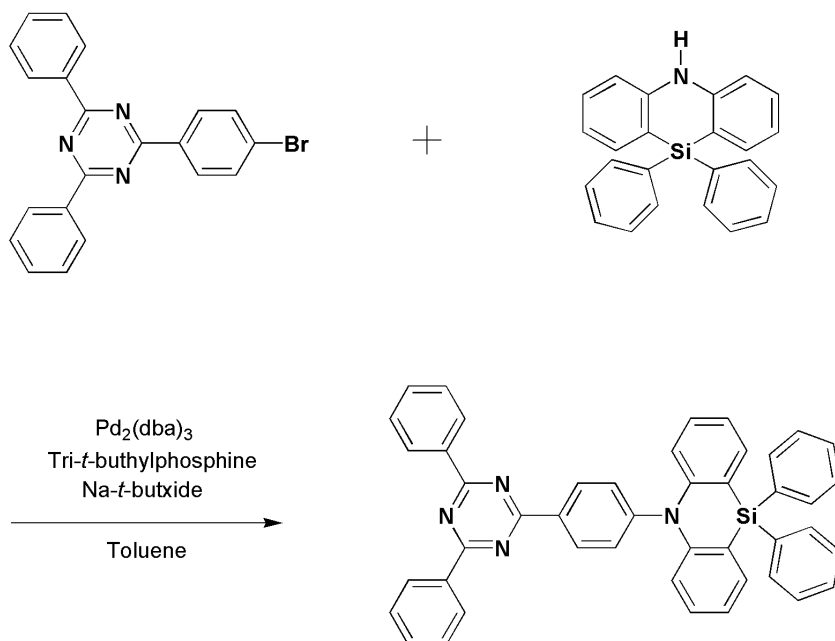


[0152]

[0153] 잘 건조시킨 150 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 5-(4-methoxybenzyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (37 g, 78.8 mmol)와 DDQ (19.67 g, 86.6 mmol), Toluene 370 mL, H₂O 37 mL를 둥근 플라스크에 넣고 80 °C에서 14 시간 교반하였다. 반응 종결 후 용매를 제거하고, 이에 에틸아세테이트를 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄ 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, hexane/ethyl acetate (7/1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 7.5 g (수득율 = 27%) 얻었다.

[0154] ¹H-NMR (300 MHz, D₂O/DMSO)[ppm] δ = 9.43 (s, 1H), 7.48-7.32 (m, 14H), 7.10-7.07 (m, 2H), 6.90-6.85 (m, 2H).

[0155] [5단계] 5-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조



[0156]

[0157] 잘 건조시킨 30 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (0.5 g, 1.29 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (0.41 g, 1.16 mmol), Na-*t*-butoxide (0.19 g, 1.93 mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.03 g, 0.13 mmol)과 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.06 g, 8.1 mmol)을 톨루엔 5 ml에 용해한 후 110 °C에서 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC/n-Hexane(2/1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 0.54 g (수득율 = 63%)을 얻었다.

[0158] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 9.05-9.02 (d, 2H), 8.85-8.82 (d, 4H), 7.69-7.59 (m, 12H), 7.54-7.52 (d, 2H), 7.45-7.38 (m, 6H), 7.24-7.18(t, 2H), 7.01-6.97 (t, 2H), 6.58-6.55 (d, 2H).

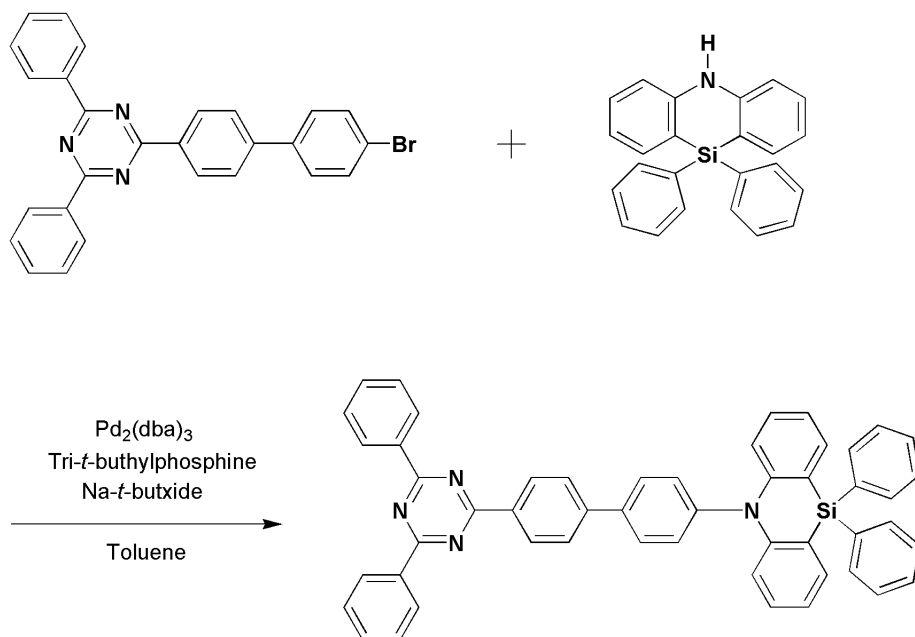
[0159] $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 171.88, 171.10, 149.70, 147.71, 136.11, 136.02, 135.82, 135.23, 132.69, 131.68, 131.29, 130.41, 129.63, 129.03, 128.73, 127.94, 120.31, 117.52, 116.26

[0160] Mass: $\text{C}_{45}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Si}$ calcd. 656.24; found. 656.24

[0161] (실시예 2)

[0162] 5-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)bi-phenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조

[0163] [1단계] 5-(4-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)bi-phenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조



[0164]

[0165]

잘 건조시킨 30 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (0.5 g, 1.08 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline (0.34 g, 0.97 mmol), Na-t-butoxide (0.16 g, 1.61 mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.02 g, 0.11 mmol)과 Pd₂(dba)₃ (0.05 g, 0.05 mmol)을 톨루엔 5 ml에 용해한 후 110 °C에서 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물 100 ml을 붓고, 100 ml 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC/n-Hexane(2/1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 0.34 g (수득율 = 43%)을 얻었다.

[0166]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) [ppm] δ = 8.95-8.92 (d, 2H), 8.86-8.82 (d, 4H), 8.00-7.93 (m, 4H), 7.69-7.62 (m, 12H), 7.46-7.40 (m, 8H), 7.24-7.20 (t, 2H), 7.00-6.95 (t, 2H), 6.58-6.55 (d, 2H).

[0167]

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 171.75, 159.10, 149.96, 136.28, 136.10, 135.42, 132.57, 131.89, 130.37, 129.74, 129.64, 129.57, 129.02, 128.69, 127.92, 127.39, 120.03, 117.27

[0168]

Mass: C₅₁H₃₆N₄Si calcd. 732.27; found. 732.27

[0169]

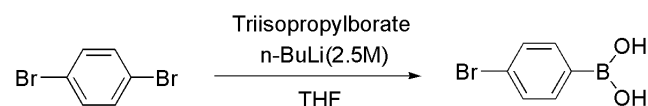
(실시예 3)

[0170]

10,10-diphenyl-5-(4-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl)-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline)의 제조

[0171]

[1단계] (4-bromophenyl)boronic acid의 제조

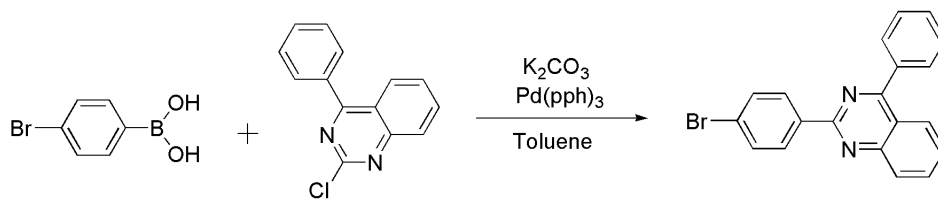


[0172]

[0173]

500 mL 2구 둥근플라스크에 30 g (127 mmol)의 1,4-dibromobenzene과 무수 tetrahydrofuran (THF)를 넣고 교반하였다. 반응혼합물이 현탁해지면 액체 질소를 사용하여 플라스크의 온도를 -78 °C로 냉각시키고 45.8 mL의 2.5 M n-BuLi (115 mmol)을 천천히 투입하였다. 온도를 상온으로 서서히 올린 후, 1시간 동안 교반하였다. 다시 액체 질소를 사용하여 플라스크의 온도를 -78 °C로 냉각한 다음, 48 g (58.7 mL, 254 mmol)의 Triisopropylborate를 신속하게 투입하였다. 6시간 동안 상온에서 반응시킨 후, 얼음과 2 N HCl 수용액에 반응을 종결하였다. methylene chloride(MC)로 추출하여 용매를 제거하고, hexane에 투입하여, 이를 끓인 후 필터하여 건조하여 화합물 13 g (수득율 = 51%)을 얻었으며, 추가 정제 없이 다음반응에 바로 사용하였다.

[0174] [2단계] 2-(4-bromophenyl)-4-phenylquinazoline의 제조



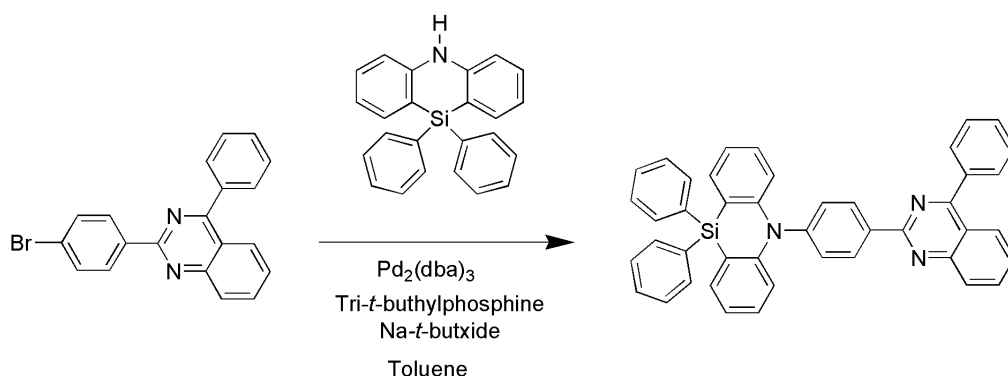
[0175]

[0176] 500 mL의 3구 둥근플라스크에 17 g(85 mmol)의 (4-bromophenyl)boronic acid 과 18.34 g(76 mmol)의 2-chloro-4-phenylquinazoline를 넣고 이에, Toluene 300 mL와 2M-K₂CO₃ 수용액 100 mL를 주사기로 주입하고, 질소 가스로 bubbling하였다. 온도를 40 °C로 올린 후, 3 mol %의 tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) 촉매(in toluene)를 넣고, 90 °C에서 24 시간 동안 환류교반하였다. 혼합물을 2N-HCl에 붓고 1시간 동안 교반한 후, methylene chloride(MC층)로 추출하여, 유기층(MC층)을 H₂O로 3번 씻어주었다. 유기층에 MgSO₄을 넣어 수분 제거 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, hexane/MC(2/1) 으로 컬럼하여 화합물 8 g (수득율 = 26%)을 얻었다.

[0177] 8 g의 2-(4-bromophenyl)-4-phenylquinazoline (수득율 = 26 %) 을 얻었다.

[0178] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 8.62-8.60 (d, 2H), 8.21-8.18 (d, 2H), 8.17-8.14 (d, 2H), 7.95-7.88 (m, 3H), 7.68-7.56 (m, 6H).

[0179] [단계 3] 10,10-diphenyl-5-(4-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl)-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline의 제조



[0180]

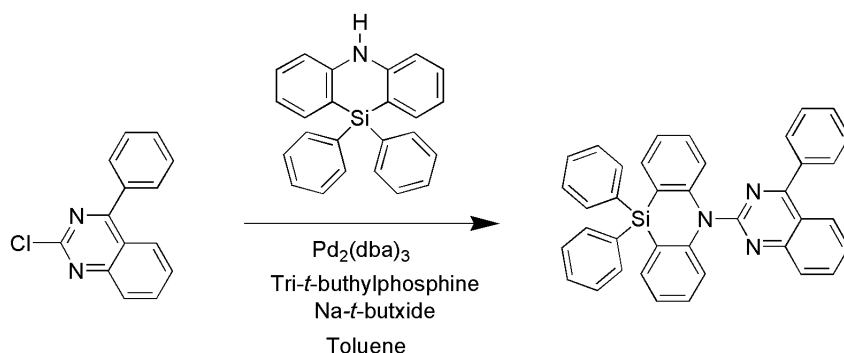
[0181] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(4-bromophenyl)-4-phenylquinazoline (1.5 g, 4.15 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (1.45 g, 4.15 mmol, 실시예 1의 단계4 참조), Na-tert-butoxide (0.6 g, 6.23 mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.08 g, 0.45 mmol)과 Pd₂(dba)₃ (0.2 g, 0.2 mmol)을 톨루엔 20 ml에 용해한 후 110 °C에서 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄ 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC/n-Hexane(3/1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1 g (수득율 = 38%)을 얻었다.

[0182] ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 8.95-8.92 (d, 2H), 8.24-8.19 (t, 2H), 7.96-7.93 (t, 3H), 7.69-7.61 (m, 10H), 7.50-7.38 (m, 8H), 7.21-7.15(t, 2H), 6.98-6.93 (t, 2H), 6.58-6.55 (d, 2H).

[0183] (실시예 4)

[0184] 10,10-diphenyl-5-(4-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl)-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline의 제조

[0185] [단계 1] 10,10-diphenyl-5-(4-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl)-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline의 제조



[0186]

[0187]

잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-chloro-4-phenylquinazoline (0.4 g, 1.66 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (0.58 g, 1.66 mmol), Na-*t*-butoxide (0.32 g, 3.32mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.03 g, 0.17 mmol)과 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.08 g)을 톨루엔 20 ml에 용해한 후 110 °C에서 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC/n-Hexane(3/1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 0.3 g (수득율 = 33%)을 얻었다.

[0188]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 7.89-7.84 (m, 3H), 7.62-7.46 (m, 15H), 7.24-7.13 (m, 9H).

[0189]

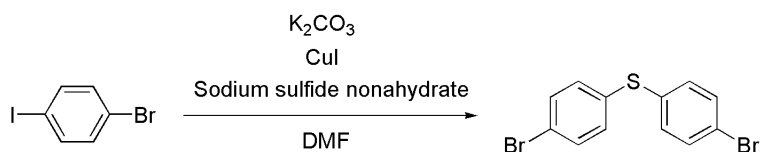
(실시예 5)

[0190]

5,5'-(sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline)의 제조

[0191]

[단계 1] bis(4-bromophenyl)sulfane의 제조



[0192]

[0193]

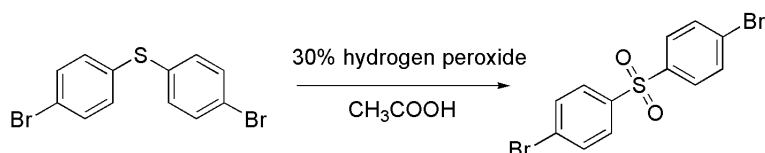
잘 건조시킨 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 1-bromo-4-iodobenzene (11.3 g, 40 mmol), Sodium sulfide nonahydrate (5.76 g, 24 mmol), CuI (0.76 g, 4 mmol), K_2CO_3 (5.52 g, 40 mmol)과 DMF 80 ml을 넣고 교반하였다. 반응 온도 120 °C에서 18 시간 교반하였다. 반응 종결 후 H_2O 첨가하여 생성된 고체를 Filter한 후 고체를 MC를 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 100% hexane을 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 3.7 g (수득율 = 45%)을 얻었다.

[0194]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3)[ppm] δ = 7.47-7.42 (d, 4H), 7.22-7.18 (d, 4H).

[0195]

[단계 2]



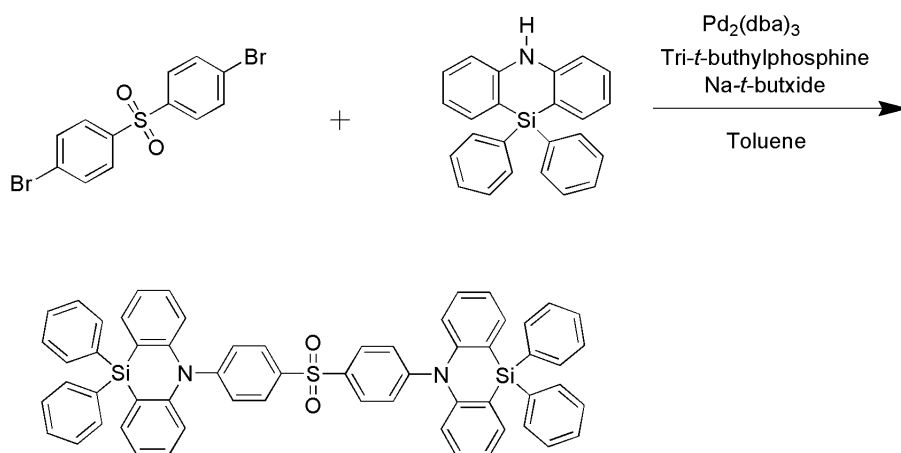
[0196]

[0197]

잘 건조시킨 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 bis(4-bromophenyl)sulfane (9 g, 26.2 mmol), 30% hydrogen peroxide 50 mL, Acetic acid 100 mL를 넣고 100 °C에서 10시간 교반하였다. 반응 종결 후 methylene chloride(MC)를 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 수분을 제거한 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 5 g (수득율 = 51%)을 얻었다.

[0198] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 7.81-7.79 (d, 4H), 7.68-7.65 (d, 4H).

[0199] [단계 3] 5,5'-(sulfonylbis(4,1-phenylene))bis(10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline)의 제조



[0200]

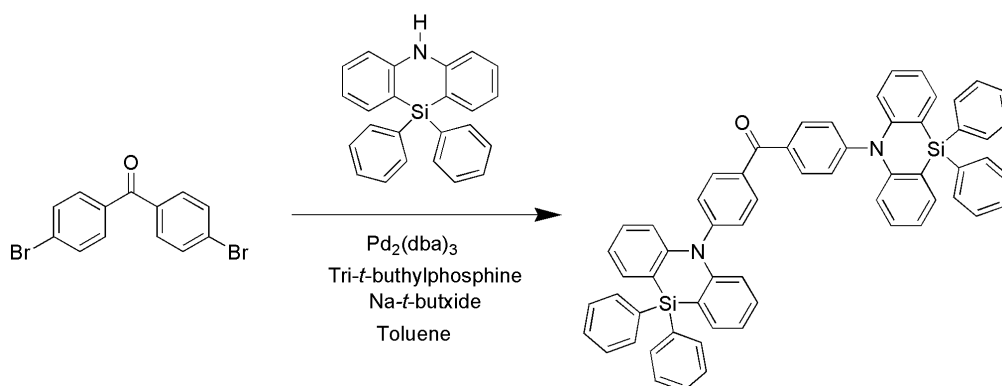
[0201] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 4,4'-sulfonylbis(bromobenzene) (0.7 g, 1.86 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (1.43 g, 4.1 mmol), Na-t-butoxide (0.36 g, 3.72mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.04 g, 0.19 mmol)과 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.09 g)을 톨루엔 20 ml에 용해한 후 110 $^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, EA/n-Hexane(1/3) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1.7 g (수득율 = 46%)을 얻었다.

[0202] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 7.93-7.90 (d, 4H), 7.60-7.58 (d, 4H), 7.55-7.52 (d, 8H), 7.37-7.29 (m, 16H), 7.22-7.19 (d, 4H), 7.13-7.08(t, 4H), 6.81-6.78 (d, 4H).

[0203] (실시예 6)

[0204] bis(4-(10,10-diphenyldibenzo[b,e][1,4]azasilin-5(10H)-yl)phenyl)methanone 의 제조

[0205] [단계 1] bis(4-(10,10-diphenyldibenzo[b,e][1,4]azasilin-5(10H)-yl)phenyl)methanone 의 제조



[0206]

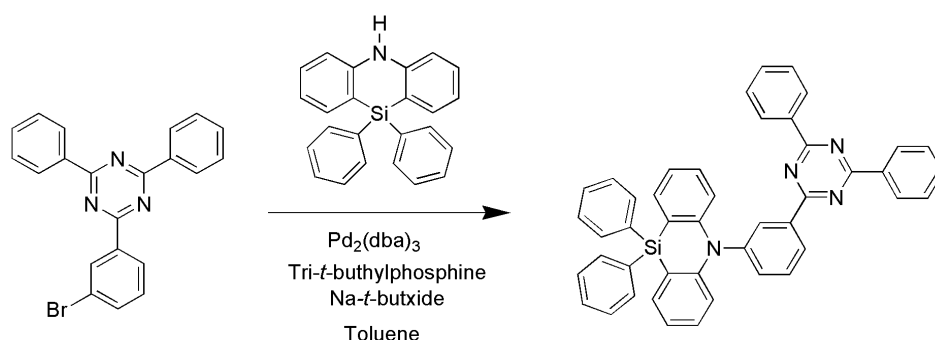
[0207] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 bis(4-bromophenyl)methanone (0.7 g, 2.1 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (1.58 g, 4.53 mmol), Na-t-butoxide (0.4 g, 4.12mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.04 g, 0.21 mmol)과 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.09 g, 0.1 mmol)을 톨루엔 20 ml에 용해한 후 110 $^\circ\text{C}$ 에서 24 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, EA /n-Hexane(1/3) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1.5 g (수득율 = 38%)을 얻었다.

[0208] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 8.07-8.04 (d, 4H), 7.63-7.60 (d, 12H), 7.43-7.36 (m, 16H), 7.29-7.24 (m, 4H), 7.06-7.01 (t, 4H), 6.65-6.62(d, 4H).

[0209] (실시예 7)

[0210] 5-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조

[0211] [단계 1] 5-(3-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)-10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조



[0212]

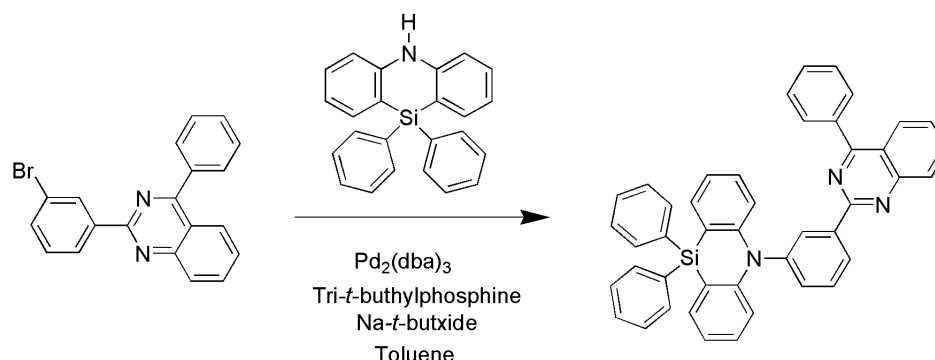
[0213] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (1 g, 2.58 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (0.9 g, 2.58 mmol), Na-*t*-butide (0.5 g, 5.15mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.05 g, 0.26 mmol)과 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.12 g, 0.13 mmol)을 톨루엔 15 ml 에 용해한 후 110 °C에서 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC /*n*-Hexane(1/3) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1.24 g (수득율 = 73%)을 얻었다.

[0214] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) [ppm] δ = 9.01-8.97 (d, 1H), 8.79-8.74 (t, 5H), 7.90-7.85 (t, 1H), 7.73-7.55 (m, 13H), 7.48-7.41 (m, 6H), 7.24-7.18(t, 2H), 7.01-6.97 (t, 2H), 6.57-6.54 (d, 2H).

[0215] (실시예 8)

[0216] 10,10-diphenyl-5-(3-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl)-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조

[0217] [단계 1] 10,10-diphenyl-5-(3-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl)-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4]azasiline 의 제조



[0218]

[0219] 잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 2-(3-bromophenyl)-4-phenylquinazoline (1.5 g, 4.15 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (1.45 g, 4.15 mmol), Na-*t*-butide (0.8 g, 8.3mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.08 g, 0.42 mmol)과 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.2 g, 0.21 mmol)을 톨루엔 20 ml에 용해한 후 110 °C에서 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO_4 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, MC /*n*-

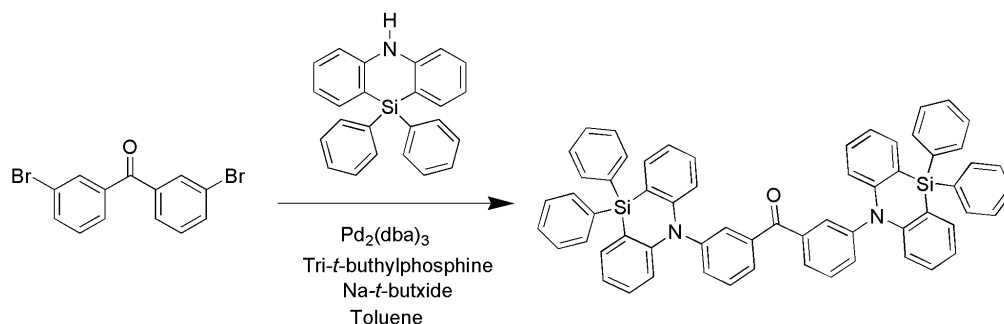
Hexane(1/3) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 2 g (수득율 = 75%)을 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 8.92-8.89 (d, 1H), 8.68-8.67 (s, 1H), 8.17-8.12 (d, 2H), 7.94-7.79 (m, 4H), 7.70-7.58 (m, 10H), 7.45-7.38(m, 7H), 7.20-6.14 (t, 2H), 6.97-6.92 (t, 2H), 6.59-6.56 (d, 2H).

(실시예 9)

bis(3-(10,10-diphenyldibenzo[b,e][1,4]azasilin-5(10H)-yl)phenyl)methanone 의 제조

[단계 1] bis(3-(10,10-diphenyldibenzo[b,e][1,4]azasilin-5(10H)-yl)phenyl)methanone 의 제조



잘 건조시킨 100 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 bis(3-bromophenyl)methanone (1 g, 2.94 mmol), 10,10-diphenyl-5,10-dihydrodibenzo[b,e][1,4] azasiline (2.26 g, 6.47 mmol), Na-t-butoxide (0.57 g, 5.9mmol), tris(tertbutyl)phosphine (0.06 g, 0.29 mmol)과 Pd₂(dba)₃ (0.13 g, 0.15 mmol)을 톨루엔 15 ml에 용해한 후 110 °C에서 24 시간 교반하였다. 반응 종결 후 물을 붓고, 클로로포름을 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 유기층을 MgSO₄ 를 사용하여 건조시킨 후 회전식 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, EA /n-Hexane(3 : 1) 용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 2 g (수득율 = 35%)을 얻었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)[ppm] δ = 8.02-8.00 (d, 2H), 7.79-7.74 (t, 4H), 7.65-7.51 (m, 14H), 7.43-7.36 (m, 12H), 7.08-7.02 (t, 4H), 6.88-6.83(t, 4H), 6.36-6.33 (d, 4H).

(실시예 10) 실시예 1로부터 얻어진 화합물을 이용한 유기전계발광소자의 제작

OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막 cell을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

소자의 구성은 Glass / indiumtin oxide (ITO) / 4 % ReO₃: mCP (45 nm) / mCP(15 nm)/ mCP : TSP01 : 16 wt% 실시예 1(본 발명의 화합물)(15 nm)/ TSP01 (15 nm) / 4 wt% Rb₂CO₃:TSP01 (50 nm) / Al 이다.

ITO 박막 4% ReO₃: mCP 을 증착하여 45 nm의 정공주입층을 형성 후 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene (mCP)을 증착하여 15 nm의 정공 전달층을 형성하였으며, 발광층의 호스트 물질로 9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-3-(diphenylphosphoryl)-9H-carbazole (mCP): diphenyl(4-(triphenylsilyl)phenyl)phosphine oxide(TSP01)을 사용하였고, 실시예 1(청색 발광 재료, 본 발명의 화합물)을 발광층의 도판트로 사용하였으며, co-host와 도판트의 농도는 16 wt%로 하여 (mCP: TSP01: 실시예 1(본 발명의 화합물))를 15 nm 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 전자전달층으로 TSP01를 15 nm 증착하고, 전자주입층으로 4 wt% Rb₂CO₃:TSP01 를 50 nm 증착하고, 상기 전자주입 및 전자전달층 위에 Al을 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전계발광소자를 제조하였다.

(실시예 11-18) 유기전계발광소자의 제작

상기 실시예 10에 있어, 발광층에 사용된 실시예 1로부터 얻어진 화합물 대신 실시예 2 내지 9로부터 얻어진 화합물을 각각 사용하는 것을 제외하고는 동일한 조건으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 9에서 제조된 각각의 유기반도체 화합물에 대한 열안정성을 평가하기 위해, TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 및 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 열분석(N₂ 분위기, 온도구간 : 상온~ 600℃(10℃/min)-TGA ,상온에서 400℃까지-DSC, Pan Type : Pt Pan in 일회용 Al Pan(TGA) , 일회용 Al

pan(DSC))을 실시하여, 그 결과를 하기 표 1에 도시하였다.

[0234]

또한, 상기 실시예 1 내지 9에서 제조된 각각의 유기반도체 화합물에 대한 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가를 위해, 실시예 1 내지 9의 유기반도체 화합물 각각을 톨루엔에 0.2 mM의 농도로 희석하고, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수 스펙트럼을 측정하였으며, 실시예 1 내지 9의 유기반도체 화합물 각각을 톨루엔에 10 mM 농도로 희석하고, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여 PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1 내지 3에 도시하였다. 또한, 도 3의 실시예 7 그래프에 도시된 바에 따르면, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 용매의 극성에 따라 solvatochromic effect가 확인됨을 알 수 있었다. 이로써, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 TADF현상을 이용한 발광물질로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

표 1

실시예	T _m (°C)	T _d (°C)	PL solution (in toluene) (nm)	Band gap (Electrochemical) (eV)
1	325	408	468	2.95
2	351	420	442	3.23
3	250	432	459	3.02
4	250	416	402	3.12
5	315	528	431	3.10
6	300	497	469	2.91
7	340	455	470	3.05
8	289	455	448	3.01
9	330	457	470	3.04

[0235]

표 1의 결과에서 보이는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 9에서 합성된 유기반도체 화합물의 에너지 레벨은 2.91 eV 내지 3.23 eV 범위의 에너지 밴드갭을 가지는 것으로 보아 Blue 영역에서 발광하는 것으로 확인되었으며, TGA 결과 본 발명에 따른 유기반도체 화합물의 5% 분해가 일어나는 온도는 400 °C 이상으로, 이와 같이 높은 온도에서도 분해가 일어나지 않아 열적으로 안정한 화합물인 것을 알 수 있었다.

[0236]

또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 7은 HOMO값이 5.50, 6.08, 5.57, 5.17, 5.46, 5.49 eV 및 5.16 eV로 낮은 값을 가지기 때문에 높은 산화안정성을 가지며, 쉽게 전자가 전극으로 이동할 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

[0237]

도 4는 실시예 1 및 2에서 제조된 각각의 화합물에 대한 Cyclic voltammetry (CV) (전해질: 0.1 M Bu₄NC10₄ / 용매: CH₂Cl₂을 / 전극: 3전극 시스템(작업전극: GC, 기준전극: Ag/AgCl, 보조전극: Pt))를 이용하여 전기적 특성을 평가 결과를 나타낸 것이다.

[0238]

도 5는 Spectroradiometer CS1000A(Konica Minolta sensing Inc.)을 이용하여 본 발명에 따른 유기반도체 화합물(실시예 10 및 18)을 채용한 유기전계발광소자의 EL 스펙트럼(10 mA/cm²)을 나타낸 것이다. 또한 도 6은 본 발명에 따른 유기반도체 화합물(실시예 10 및 18)을 채용한 유기전계발광소자의 전류 밀도에 따른 EQE를 나타내는 그래프이고, 도 7은 본 발명에 따른 유기반도체 화합물(실시예 10)을 채용한 유기전계발광소자의 전류밀도-전압-휘도 그래프를 나타낸 것이다.

[0239]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 다이페닐아자실린기를 기본골격으로 치환기에 Acceptor unit을 도입함으로써 양극성을 부여하고 이에 HOMO와 LUMO에서의 에너지 전자밀도 분포가 완벽히 분리되며 따라서 ΔST가 작기 때문에 RISC를 통해 TADF를 이용한 지연형광 특성을 구현할 수 있으며, 이와 같은 특성으로 인해 이를 채용한 유기전계발광소자는 효율이 현저하게 향상되어 20 %가 넘는 우수한 양자효율을 구현할 수 있을 뿐 아니라 반치폭 감소를 통하여 공명구조에서 보다 높은 전면효율 및 고순도의 심청색 발광 특성을 얻을 수 있다.

[0240]

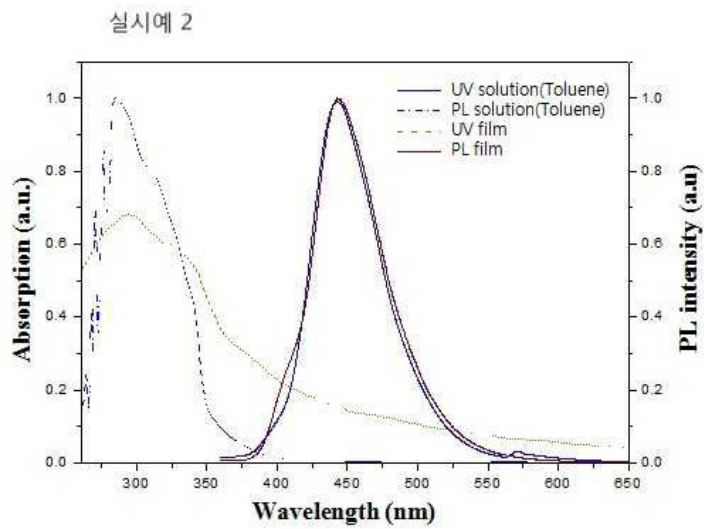
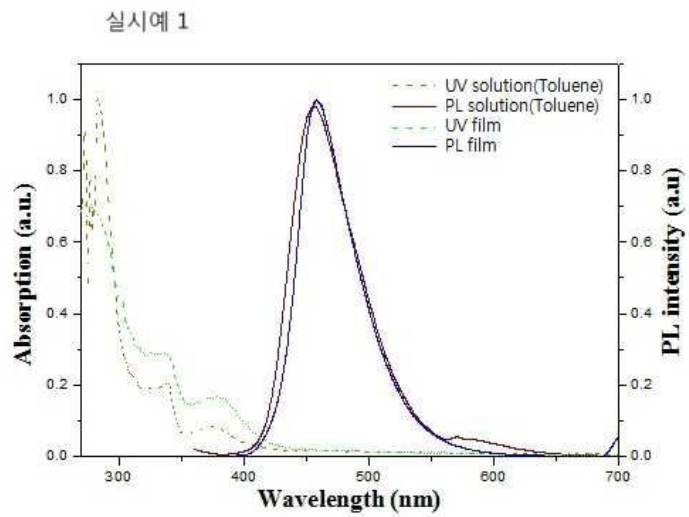
또한, 본 발명에 따른 유기반도체 화합물은 구조적으로 양극성을 요구하는 TADF현상을 이용한 형광 도펀트 또는 인광 호스트로 효과적으로 활용 가능할 것으로 예상되며, 이러한 특성을 이용하여 이를 TADF 호스트 또는 도펀

[0241]

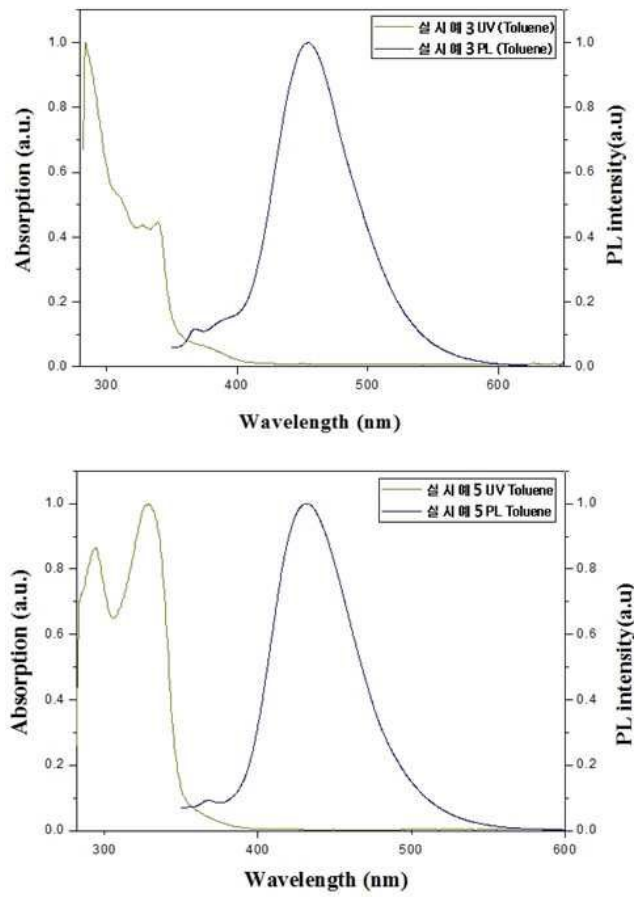
트 재료로 채용하거나 인광 호스트로 채용한 인광 소자의 발광 시스템에 효과적으로 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

도면

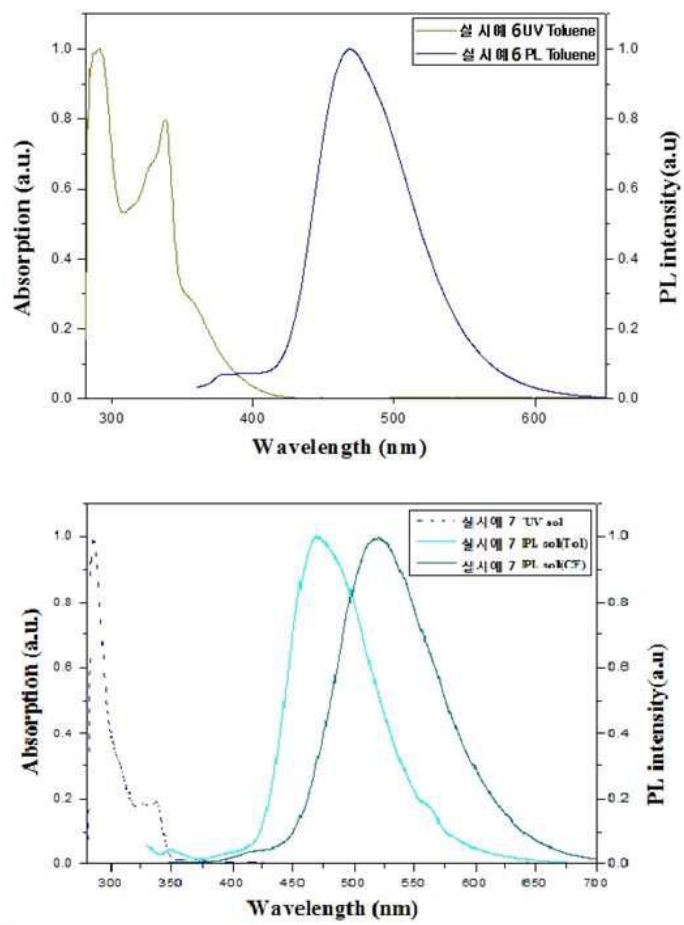
도면1



도면2

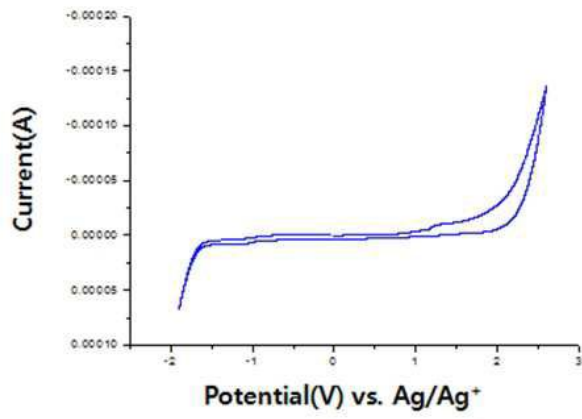


도면3

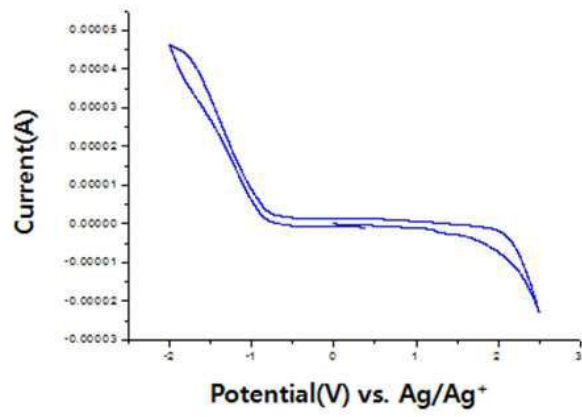


도면4

실시예 1

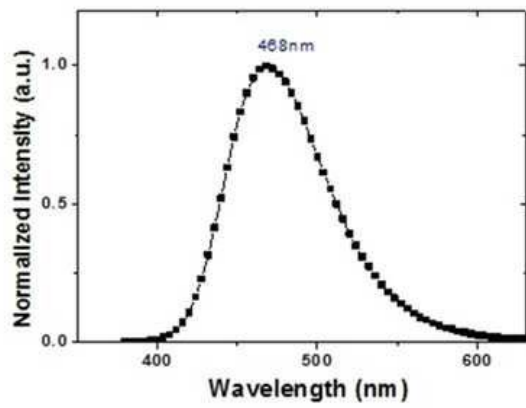


실시예 2

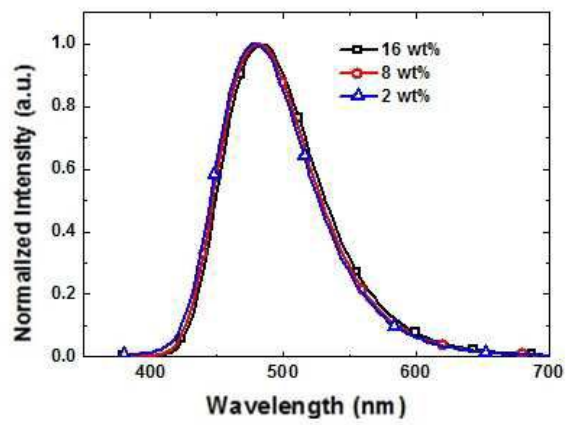


도면5

실시예 10

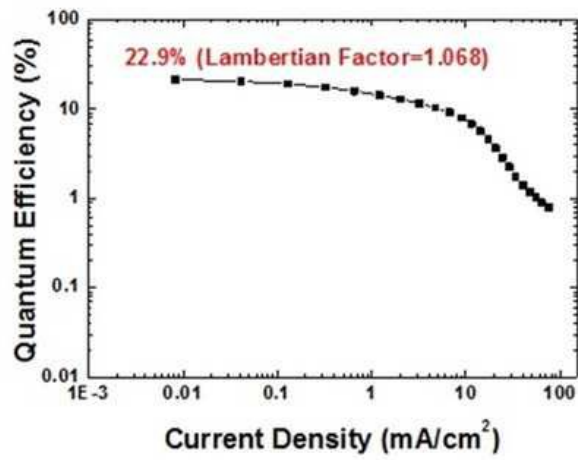


실시예 18

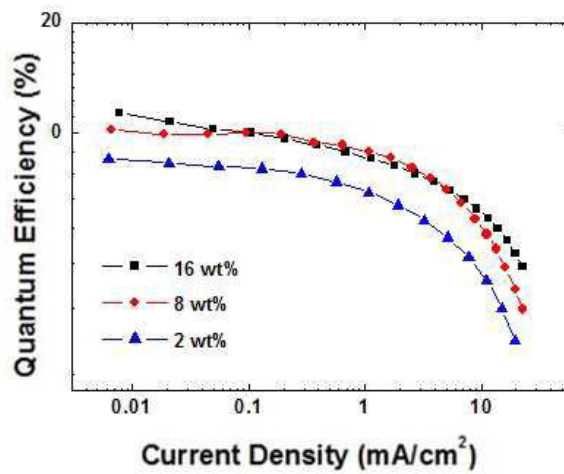


도면6

실시예 10



실시예 18



도면7

실시예 10

