

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 11월 10일 (10.11.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/139129 A2

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/003416
- (22) 국제출원일: 2011년 5월 6일 (06.05.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0042665 2010년 5월 6일 (06.05.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)** [KR/KR]; 서울특별시 중구 을지로 6가 18-12번지, 100-730 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김신한 (KIM, Shin Han)** [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 성북동 강남 빌리지 103동 1201호, 448-982 Gyeonggi-do (KR). **홍진석 (HONG, Jin-Seok)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 연무동 61-164 302호, 440-807 Gyeonggi-do (KR). **이은정 (LEE, Eun Jung)** [KR/KR]; 서울시 서대문구 연희 3동 337-17번지, 120-830 Seoul (KR). **김경수 (KIM, Kyoung-Soo)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을 305동 1905호, 305-759 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **조우제 (CHO, Woo Je)** 등; 서울특별시 중구 충무로 3가 60-1번지 극동빌딩 14층, 100-705 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: TRIPHENYLENE-BASED COMPOUND COMPRISING AN AROMATIC AMINE AND AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT COMPRISING THE SAME

(54) 발명의 명칭 : 방향족 아민을 포함하는 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) Abstract: The present invention relates to a triphenylene-based compound and to an organic electroluminescent element comprising the same, and, more specifically, a material used for a fluorescent or phosphorescent organic electroluminescent element is a novel triphenylene-based compound which has improved hole-injection and/or transport properties, electron transport properties and/or light-emitting properties due to the introduction of an aryl amine substituent group and linking group, and hence an organic electroluminescent element can be provided which has improved characteristics such as the light-emitting efficiency, the brightness, the drive voltage and the life of the element.

(57) 요약서: 본 발명은 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 아릴아민 치환기와 연결기 도입에 의해 정공 주입 및/또는 수송능, 전자 수송능 및/또는 발광능이 개선된 신규 트리페닐렌계 화합물을 형광 또는 인광 발광성 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용함으로써, 소자의 발광 효율, 휘도, 구동 전압, 수명 등의 제반특성이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.



WO 2011/139129 A2

명세서

발명의 명칭: 방향족 아민을 포함하는 트리페닐렌계 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능, 및/또는 발광능이 우수한 신규 트리페닐렌계 화합물 및 상기 트리페닐렌계 화합물을 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질에 전기에너지를 가했을 때 빛이 나타나는 현상을 말한다. 즉, 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 유기층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기층에 주입되게 된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되고, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.
- [3] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광 (electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구는 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시되었다. 이후 고효율, 고수명의 유기 EL 소자를 만들기 위하여, 소자 내 각각의 특징적인 유기물 층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [4] 이러한 유기 EL 소자는 ITO (Indium tin oxide) 기판, 양극, 선택적으로 양극으로부터 정공을 받아들이는 정공 주입층, 선택적으로 정공을 전달하는 정공 수송층, 정공과 전자가 재결합하여 빛을 내는 발광층, 선택적으로 전자를 전달하는 전자 수송층, 선택적으로 음극으로부터 전자를 받아들이는 전자 주입층 및 음극으로 이루어져 있다. 상기와 같이 유기 EL 소자를 다층으로 제작하는 이유는 정공과 전자의 이동속도가 상이하기 때문인데, 적절한 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층을 만들어 주면 정공과 전자가 효과적으로 전달될 수 있으며, 소자 내 정공과 전자의 균형이 이루어져 발광 효율을 높일 수 있다. 전자 주입층에서 주입된 전자와 정공 주입층에서 전달된 정공은 발광층에서 재결합하여 엑시톤을 형성하게 되며 일중항 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지며 발광하는 것을 형광이라고 하고, 삼중항 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지는 발광을 인광이라고 한다. 이론적으로 캐리어가 발광층에서 재결합하여 엑시톤이 발생될 때 일중항과 삼중항 여기자의 비율이 1:3의 비율로 발생되게 되며, 인광을 이용할 경우 내부 양자 효율이 100%에 이를

수 있다.

- [5] 한편, 일반적으로 인광 호스트 재료로는 CBP (4,4-dicarbazolybiphenyl) 등의 카바졸계 화합물 등이 사용되며, 인광 도판트 재료로는 Ir, Pt 등의 중원자 (heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물이 널리 사용되고 있다. 그러나 현재 사용되는 인광 호스트 재료인 CBP의 경우 유리전이온도(T_g)가 110°C 정도로 낮으며, 소자 내의 결정화가 쉽게 일어나 유기 EL 소자의 수명이 150시간 정도로 매우 짧다는 문제점이 있다.

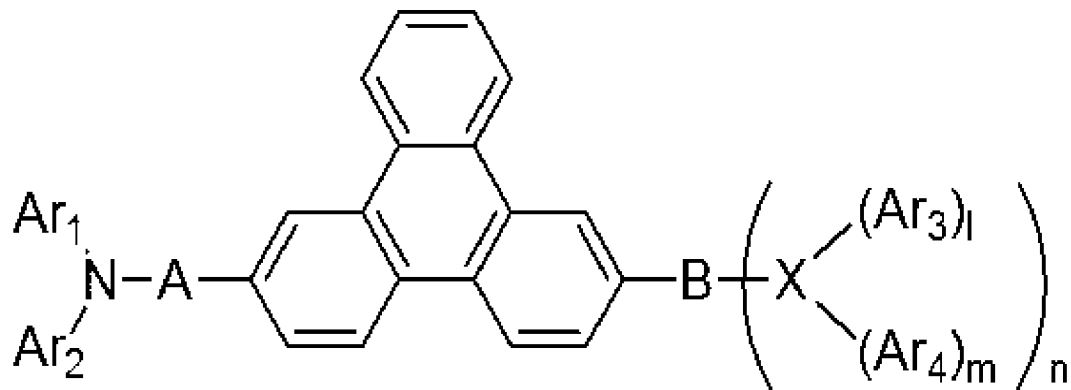
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 우수한 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능 및/또는 발광능 (형광 또는 인광)을 가진 트리페닐렌계 화합물을 하나 이상의 유기층에 포함함으로써, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 제반 특성이 향상된 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:
- [8] 화학식 1



- [9] 상기 식에서, A는 단일결합, 페닐, 나프틸, 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴이며, 이때 상기 헤테로 아릴에 도입되는 치환기는 할로겐 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택되며;
- [10] B는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C10 사이의 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴이며, 이때 상기 아릴 또는 헤테로 아릴에 도입되는 치환기는 할로겐 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택되며;
- [11] 이때 A 와 B는 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며,
- [12] X는 N, O, S 중 하나이며,
- [13] l, m은 각각 독립적으로 0 또는 1이며, 이때 X가 O 또는 S인 경우 l과 m 중

- 하나는 0이며,
- [14] n 은 1 또는 2 의 정수이며,
- [15] Ar_1 내지 Ar_4 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 20의 헤테로 아릴이며, 이때 아릴, 헤테로 아릴에 도입되는 치환기는 중수소 또는 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이들은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [16] 여기서, Ar_1 및 Ar_2 는 인접하는 치환기 및/또는 A와 서로 결합하여 축합환을 형성할 수 있으며, Ar_3 및 Ar_4 는 인접하는 치환기 및/또는 B와 서로 결합하여 축합환을 형성할 수 있다.
- [17] 이때 축합환은 치환기와 치환기가 결합하여 고리를 형성하는 것을 지칭한다.
- [18] 상기 헤테로 아릴에 포함되는 원자는 질소원자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [19] 또한, 본 발명은, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 상술된 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 유기 EL 소자용 재료로 사용되어 종래에 정공 주입 및 수송 물질로 사용되던 사용되는 NPB 에 비해 높은 정공 주입 및 수송 능력을 통하여 전력 효율 개선 및 발광 효율 향상을 발휘할 수 있다.
- [21] 또한, 인광 호스트 재료로 사용되던 4,4-dicarbazolybiphenyl (CBP)에 비해 저전력, 고효율, 고휘도 및 향상된 내구성과 수명을 확보할 수 있다.

[22]

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 본 발명에서는 넓은 일중항 에너지 준위와 높은 삼중항 에너지 준위를 갖는 트리페닐렌 화합물에, 전자 주게 치환기 (electron donating group, EDG)인 아릴 아민 치환기와 해당 화합물의 일중항 및 삼중항 에너지 준위에 영향을 덜 미치는 연결기 (linker, A, B)를 도입하는 것을 특징으로 한다.
- [24] 즉, 기존의 넓은 일중항 에너지 준위와 높은 삼중항 에너지 준위를 가지는 트리페닐렌 화합물에, 아릴 아민과 같은 작용기를 도입하여 일중항 에너지를 조절하고, 페닐 또는 나프틸, 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴(환)과 같은 작은 분자량의 방향족 연결기에 meta 결합을 통하여 비슷한 에너지 준위를 갖는 작용기를 도입함으로써, 조절된 일중항 에너지 준위와 삼중항 에너지 준위를 유지할 수 있다.
- [25] 이때, 작용기가 방향족 연결기에 para 또는 ortho 위치로 치환될 경우 컨쥬게이션 효과의 증대와 파이전자 교류 효과 등에 의하여, 분자의 일중항

에너지와 삼중항 에너지에 직접적인 영향을 가지게 되지만 meta- 결합을 통하여 이를 최소화할 수 있다.

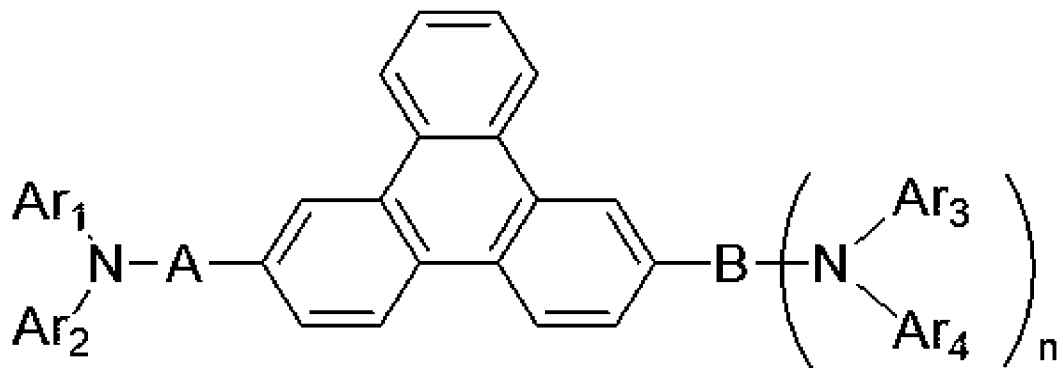
[26] 전술한 치환기와 연결기들은 트리페닐렌의 에너지 준위를 효과적으로 조절하고, 정공 저지 능력 및 정공 주입/수송 능력을 극대화시켜 유기 EL 소자의 정공주입층, 정공 수송층 재료로 유용하게 응용될 수 있다. 또한 연결기의 변환을 통하여 인광 발광성 유기 EL 소자의 발광층 재료로써 사용하였을 경우, 향상된 발광 특성을 나타내는 화합물을 제공할 수 있다.

[27] 아울러 A, B로 표현되는 연결기 도입에 의해 분자량이 증대됨으로써, 유리상 전이온도 (T_g) 향상으로 내구성 및 수명 향상을 발휘할 수 있다.

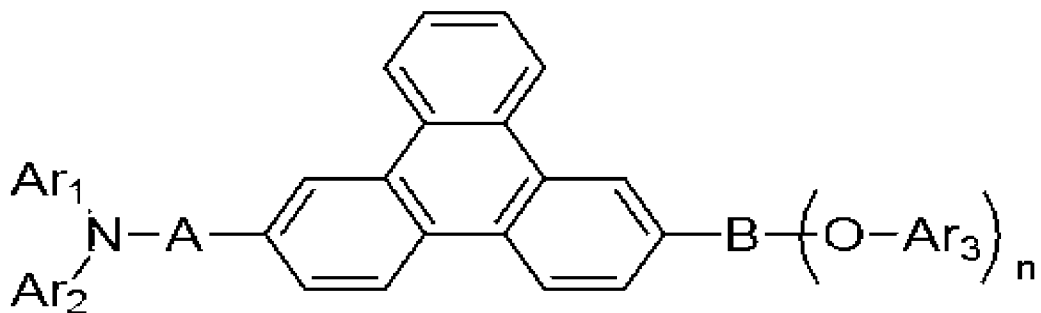
[28] 나아가, 도입되는 연결기 (linker) A 또는 B가 메타 (meta-) 위치로 치환되는 경우 트리페닐렌 화합물의 높은 삼중항 에너지 준위가 유지됨으로써, 인광 발광성 유기 EL 소자용 발광층 재료로도 향상된 효율을 나타낼 수 있다. 따라서 본 발명의 화합물을 포함하는 형광 또는 인광 발광성 유기 EL 소자는 발광성능 및 수명 면에서 크게 향상된 풀 칼라 디스플레이 패널 등을 제공할 수 있다.

[29] 본 발명의 화학식 1로 표현되는 화합물은, 각각 하기 화학식 2 내지 4로 보다 구체화하여 표현될 수 있다.

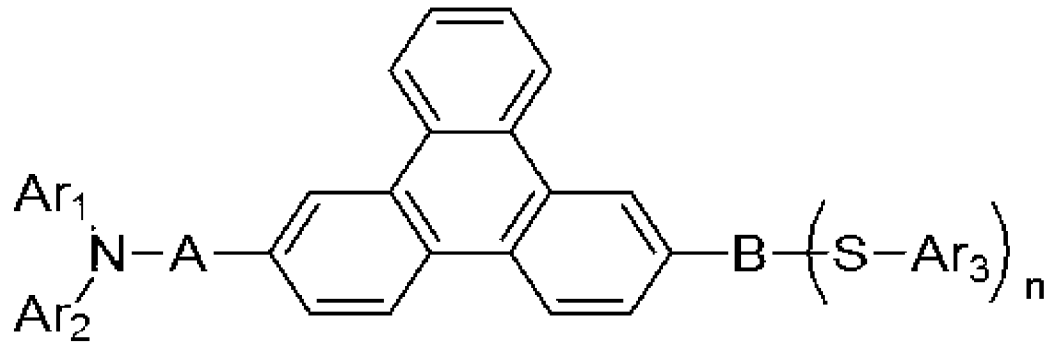
[30] 화학식 2



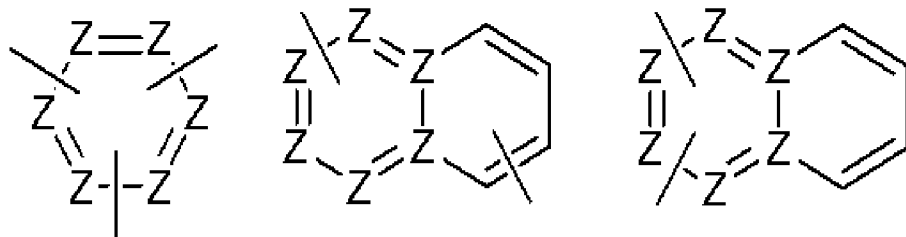
[31] 화학식 3



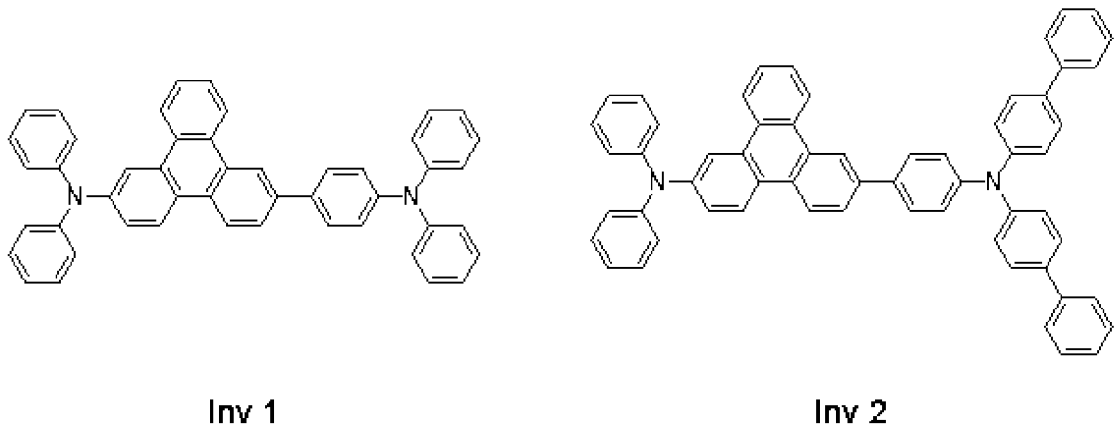
[32] 화학식 4



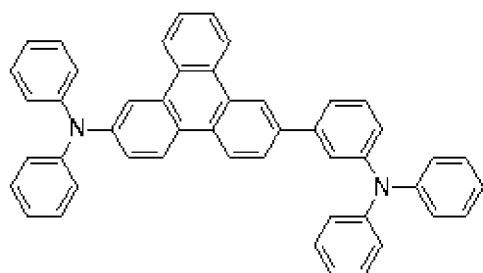
- [33] 상기 화학식 2 내지 4에서,
 [34] A, B, Ar₁ 내지 Ar₄ 및 n은 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
 [35] 이때 A 또는 B가 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴일 경우, 하기 화학식 5로 구성된 치환기 군으로부터 선택될 수 있다.
 [36] 화학식 5



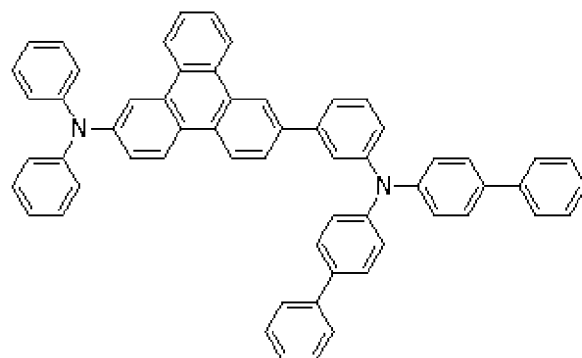
- [37] 상기 식에서, 화학식 5의 치환기 군에 도입되는 복수 개의 Z는 각각 독립적이며, 동일하게 표기되더라도 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 복수 개의 Z 중 적어도 1개 이상은 질소원자이며, 나머지는 탄소원자이다.
 [38] 또한 상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 인접하는 치환기 및/또는 A와 서로 결합하여 축합환을 형성할 수 있으며, Ar₃ 및 Ar₄는 인접하는 치환기 및/또는 B와 서로 결합하여 축합환을 형성할 수 있다.
 [39] 하기 화학식들은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.
 [40]



- [41]

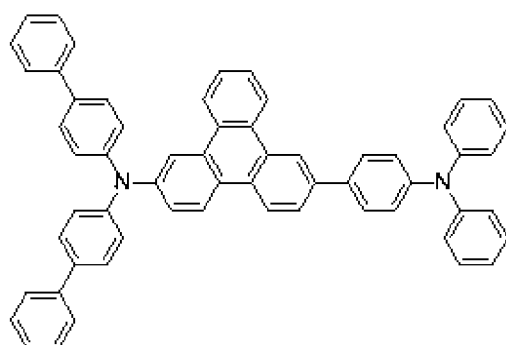


Inv 3

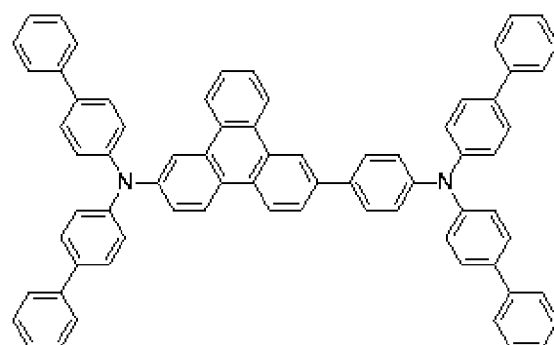


Inv 4

[42]

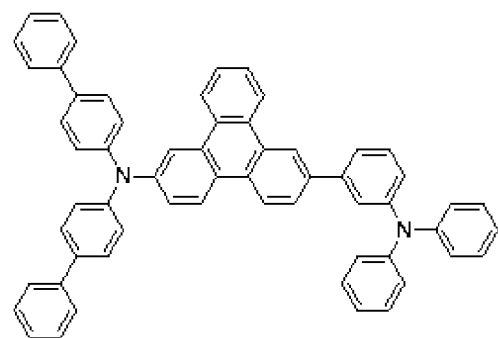


Inv 5

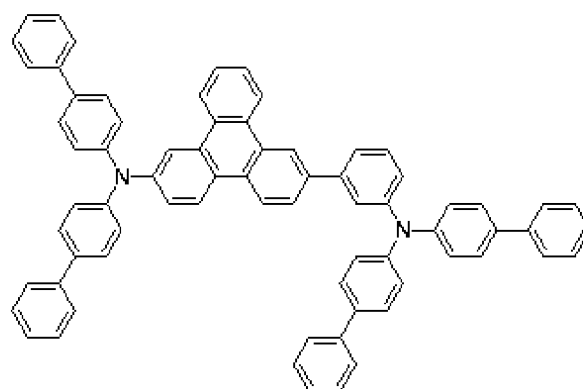


Inv 6

[43]

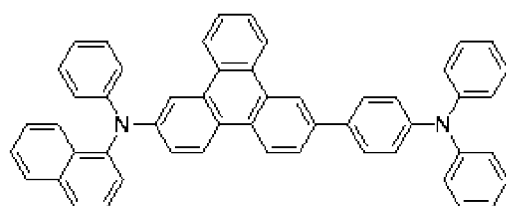


Inv 7

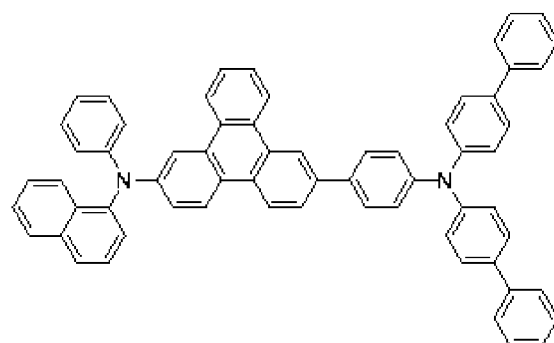


Inv 8

[44]

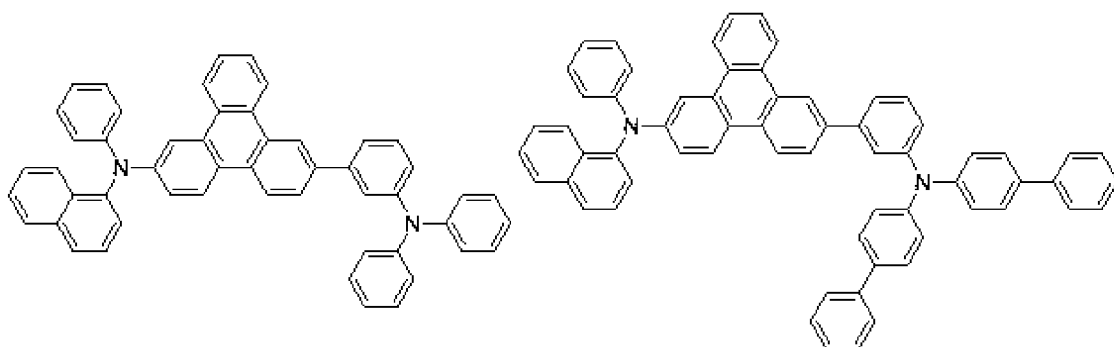


Inv 9



Inv 10

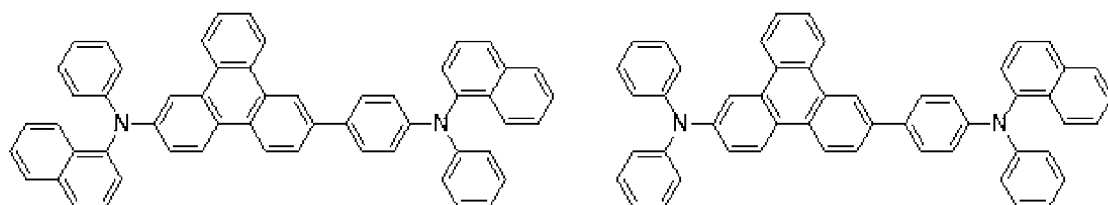
[45]



Inv 11

Inv 12

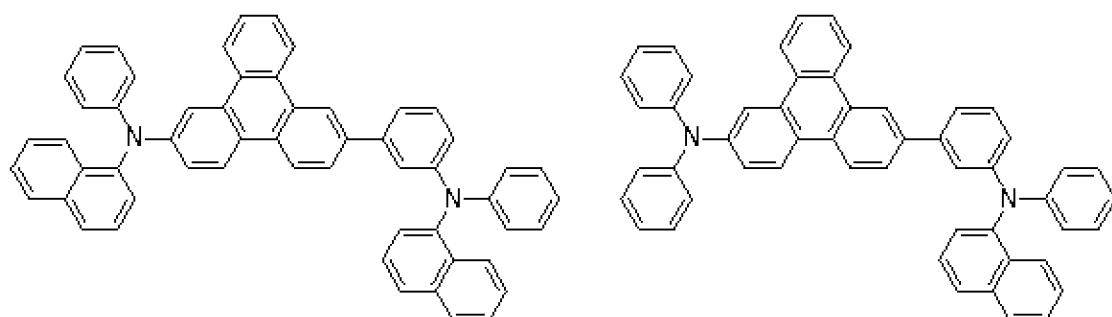
[46]



Inv 13

Inv 14

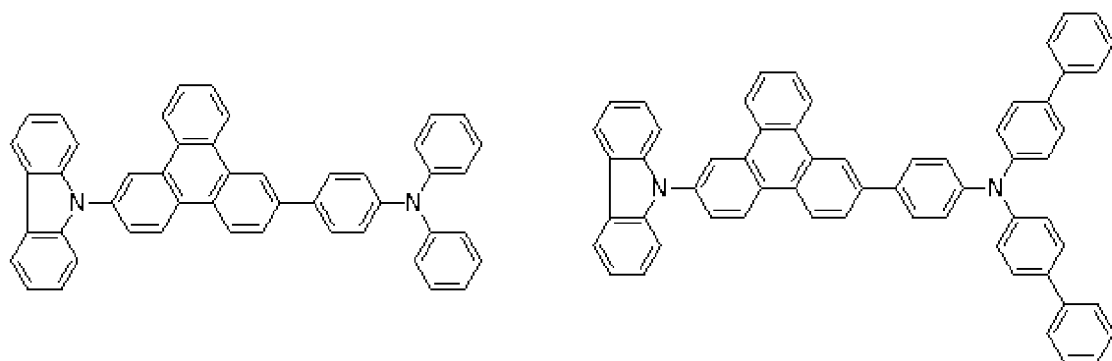
[47]



Inv 15

Inv 16

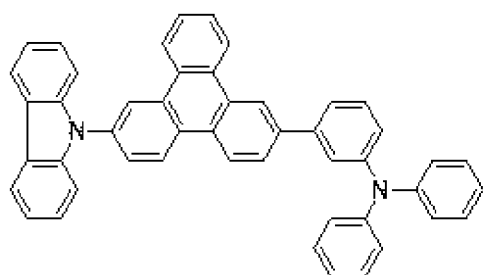
[48]



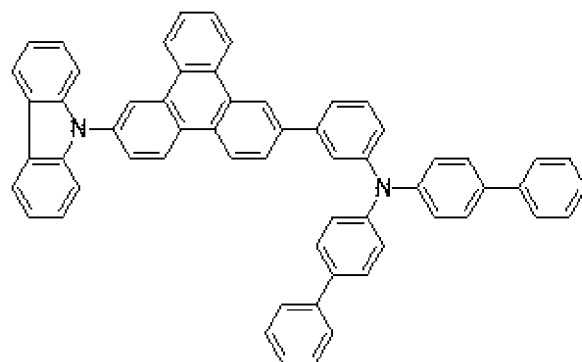
Inv 17

Inv 18

[49]

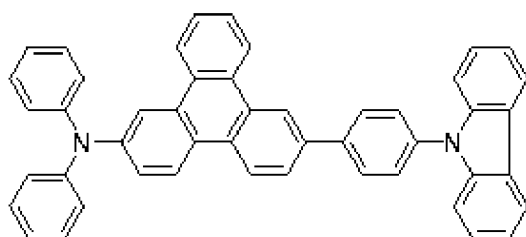


Inv 19

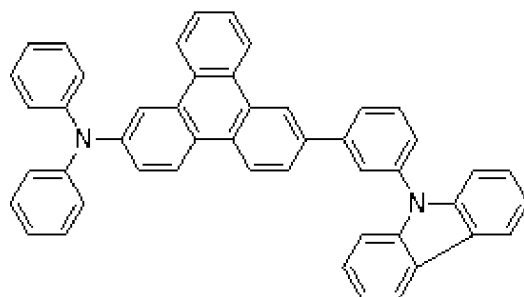


Inv 20

[50]

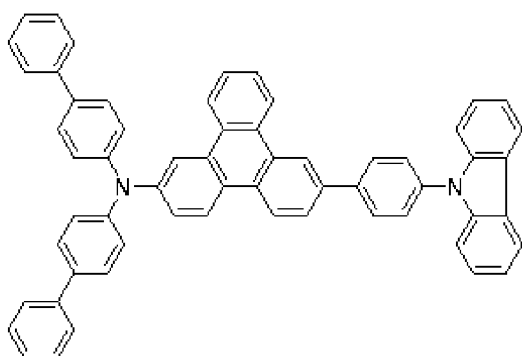


Inv 21

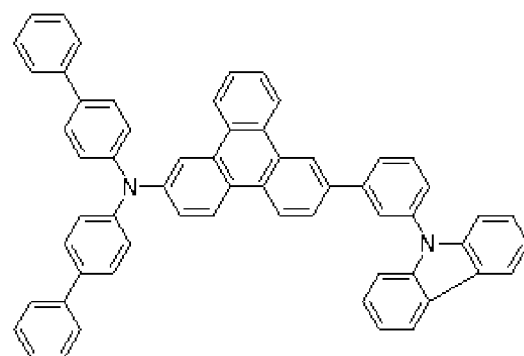


Inv 22

[51]

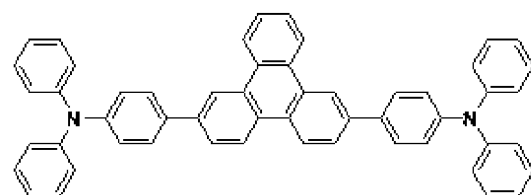


Inv 23

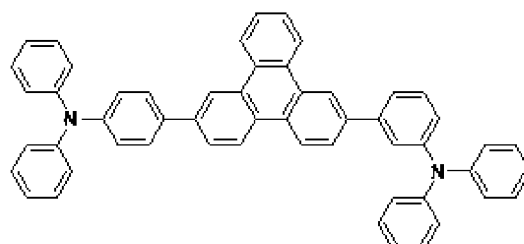


Inv 24

[52]

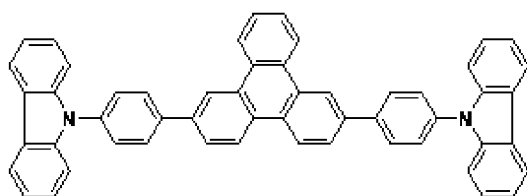
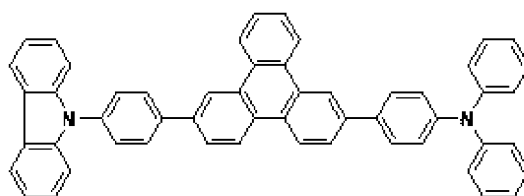


Inv 25

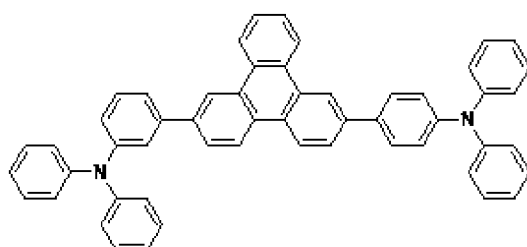
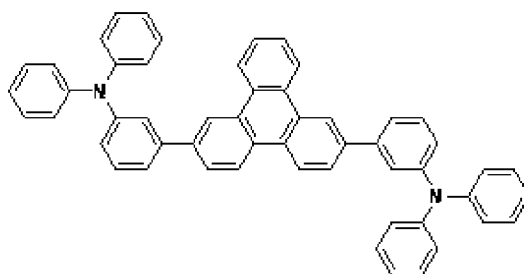


Inv 26

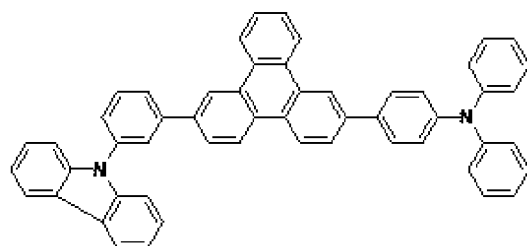
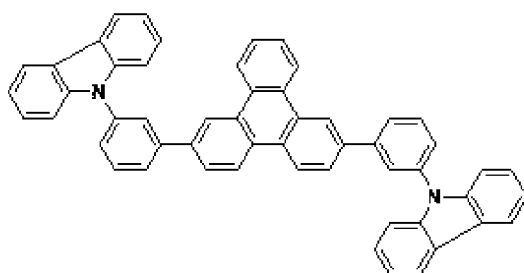
[53]

**Inv 27****Inv 28**

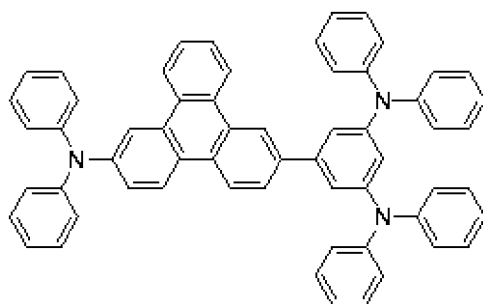
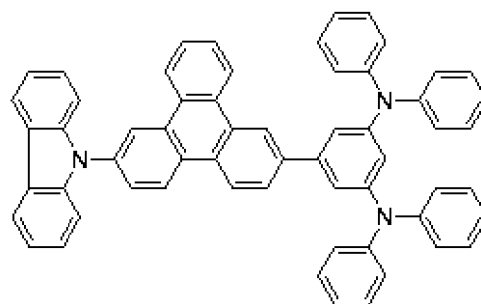
[54]

**Inv 29****Inv 30**

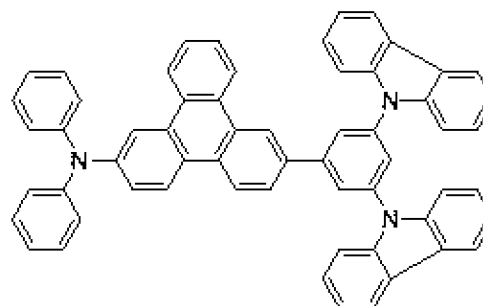
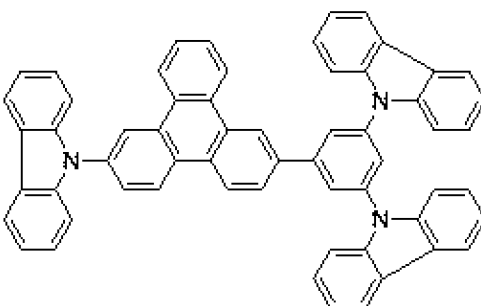
[55]

**Inv 31****Inv 32**

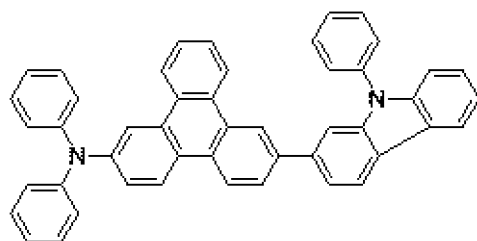
[56]

**Inv 33****Inv 34**

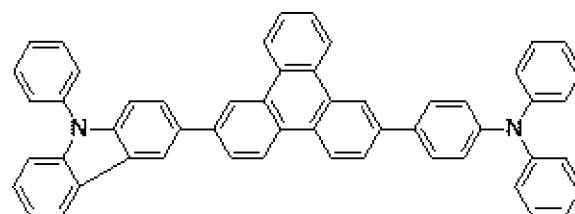
[57]

**Inv 35****Inv 36**

[58]

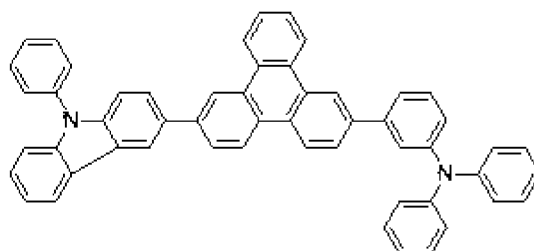


Inv 37

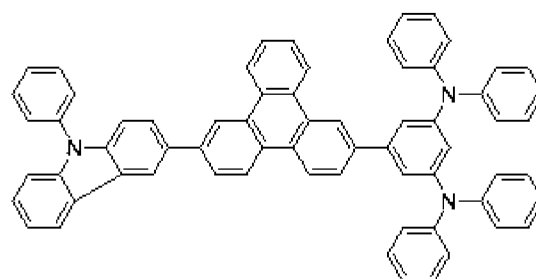


Inv 38

[59]

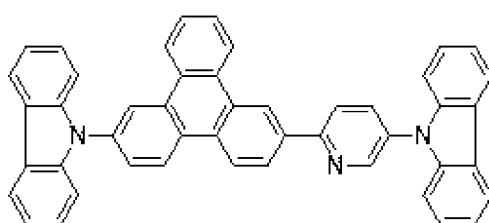


Inv 39

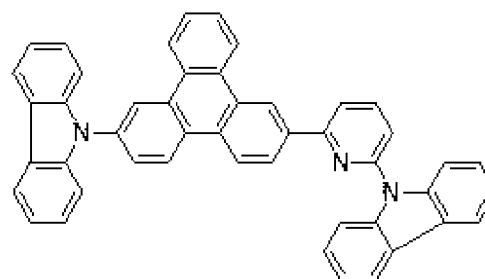


Inv 40

[60]

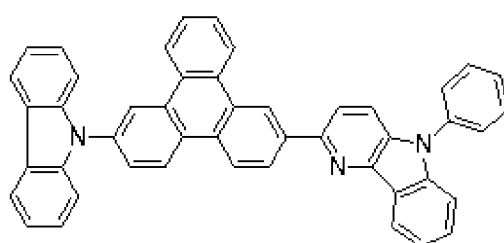


Inv 41

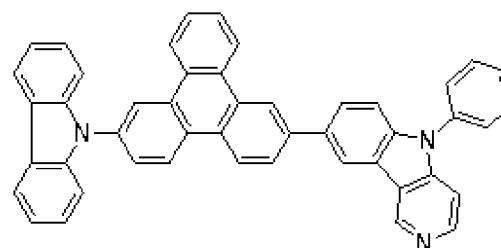


Inv 42

[61]

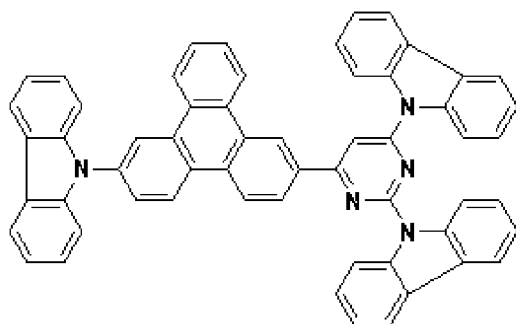


Inv 43

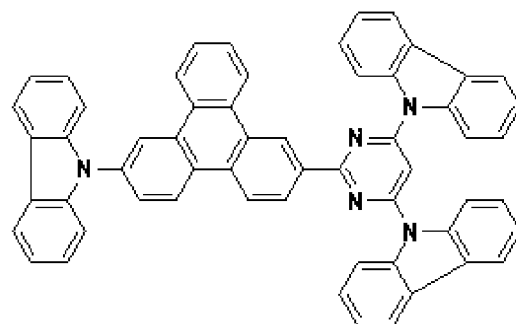


Inv 44

[62]

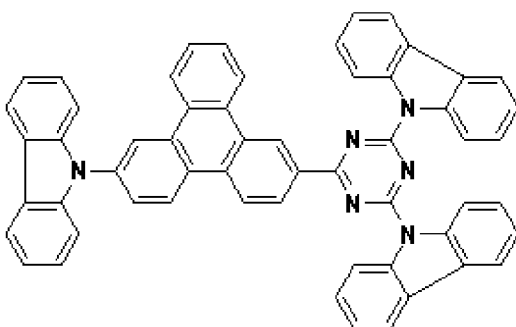


Inv 41-1

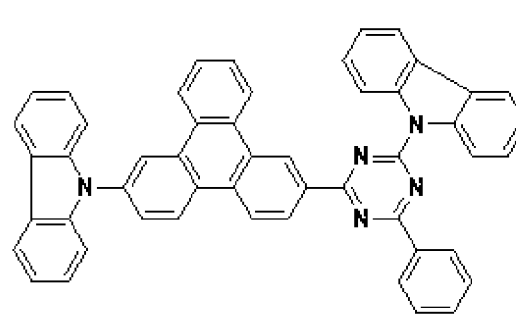


Inv 42-1

[63]

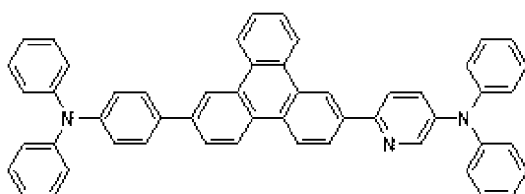


Inv 43-1

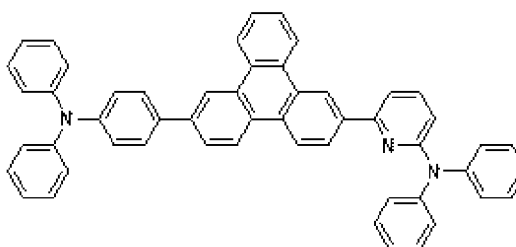


Inv 44-1

[64]

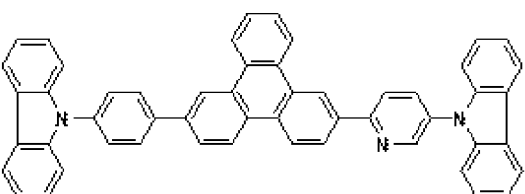


Inv 45

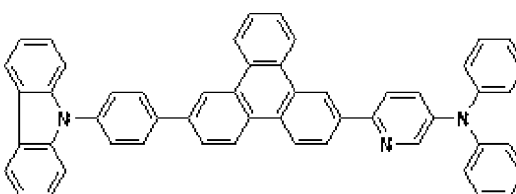


Inv 46

[65]

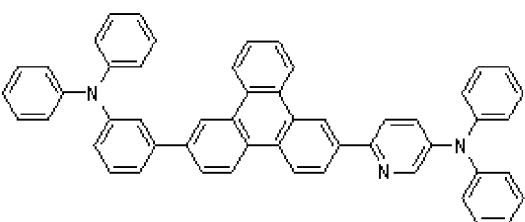


Inv 47

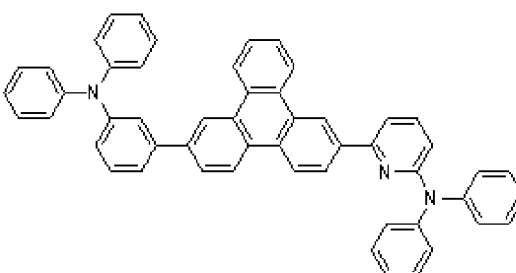


Inv 48

[66]

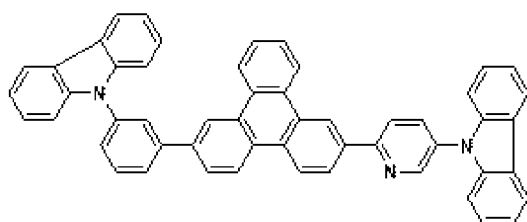


Inv 49

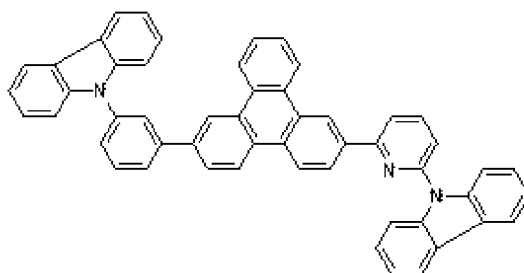


Inv 50

[67]

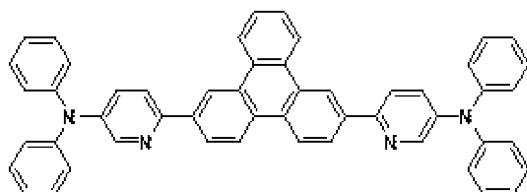


Inv 51

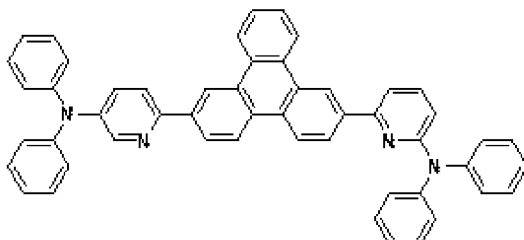


Inv 52

[68]

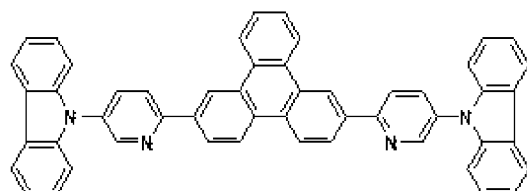


Inv 53

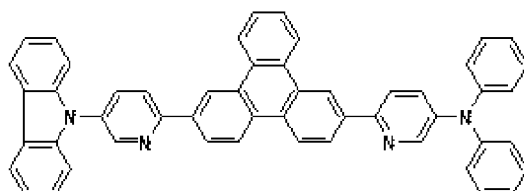


Inv 54

[69]

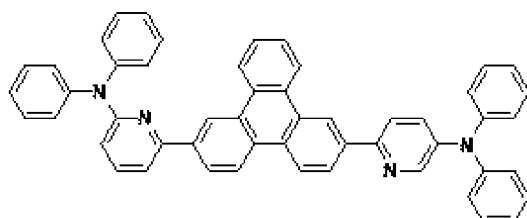


Inv 55

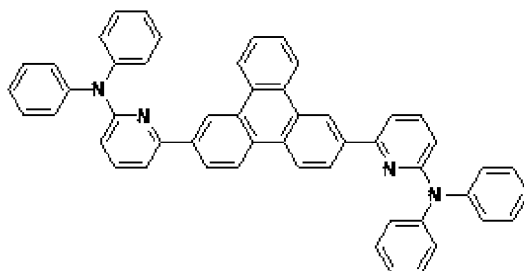


Inv 56

[70]

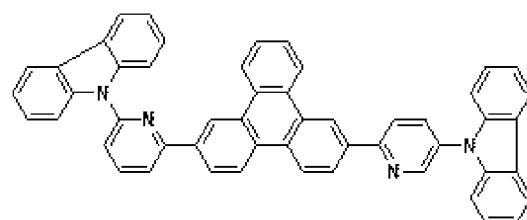


Inv 57

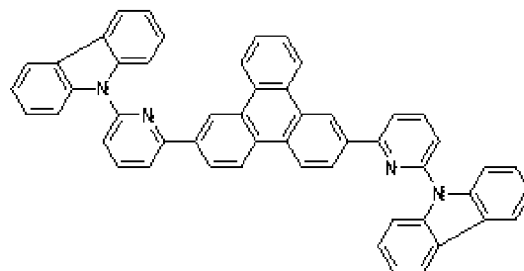


Inv 58

[71]

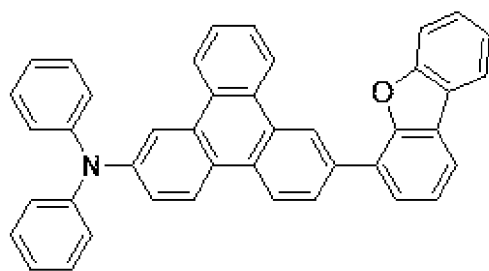


Inv 59

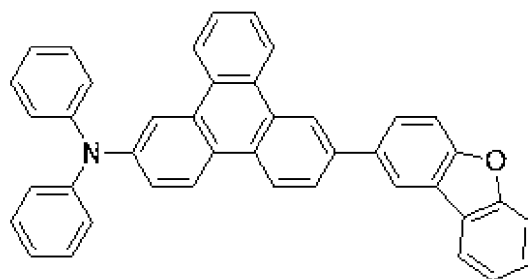


Inv 60

[72]

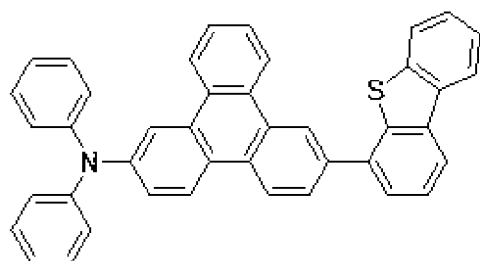


Inv 61

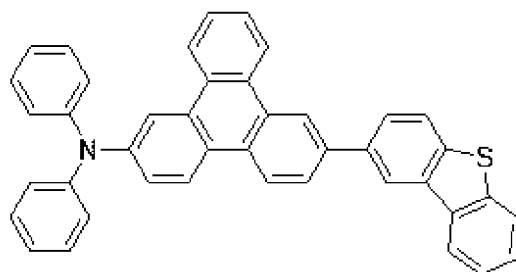


Inv 62

[73]

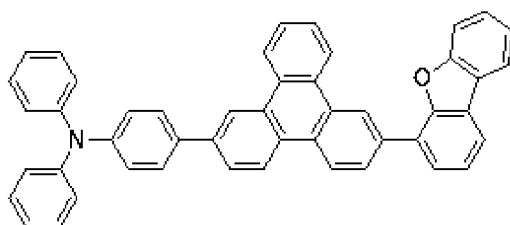


Inv 63

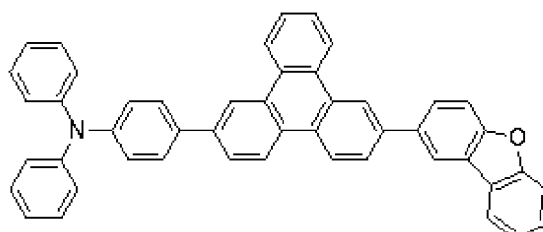


Inv 64

[74]

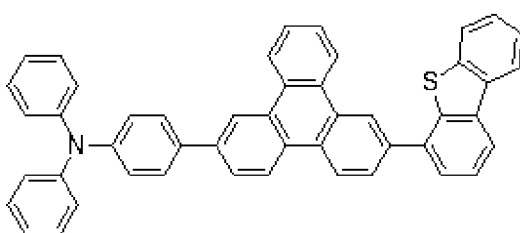


Inv 65

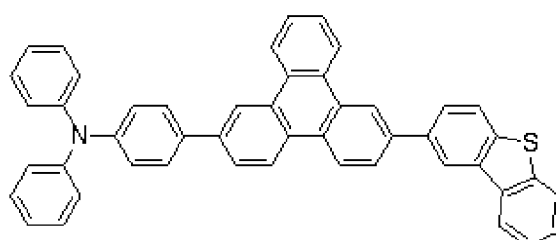


Inv 66

[75]

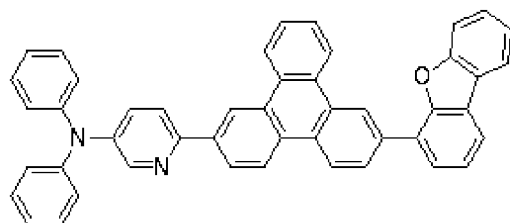


Inv 67

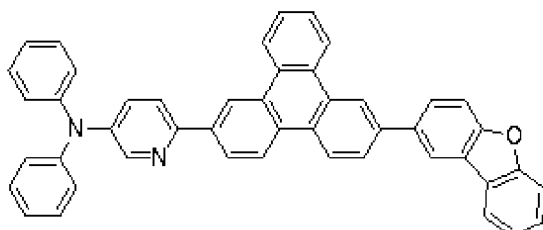


Inv 68

[76]

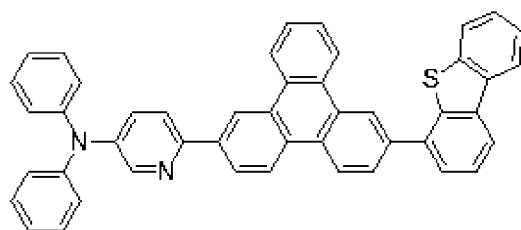


Inv 69

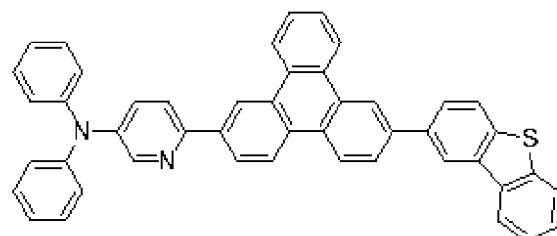


Inv 70

[77]

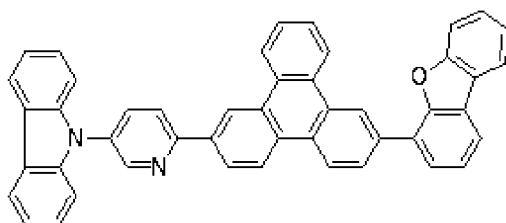


Inv 71

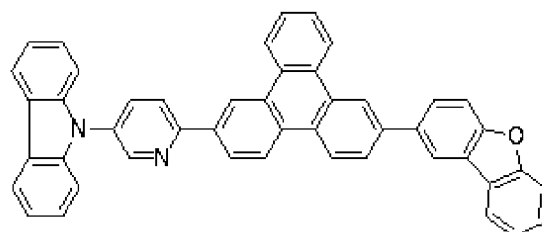


Inv 72

[78]

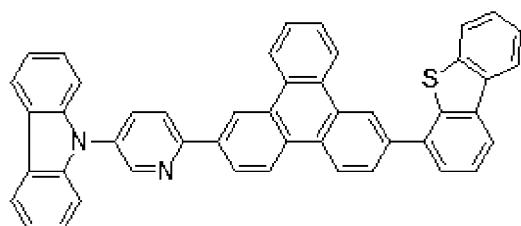


Inv 73

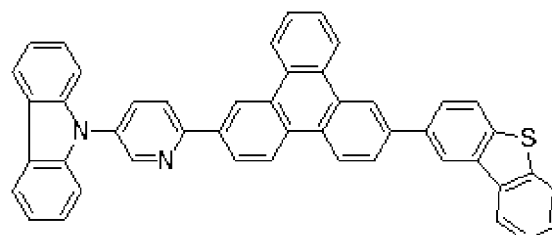


Inv 74

[79]

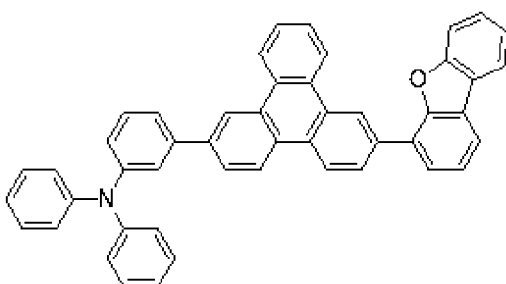


Inv 75

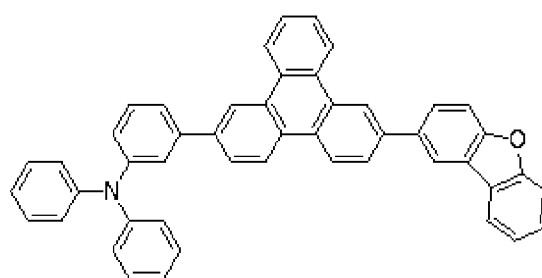


Inv 76

[80]

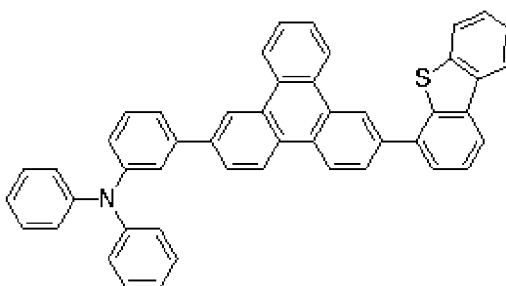


Inv 77

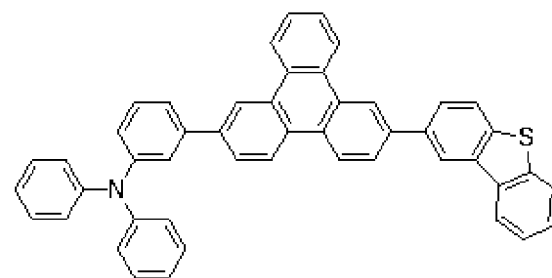


Inv 78

[81]

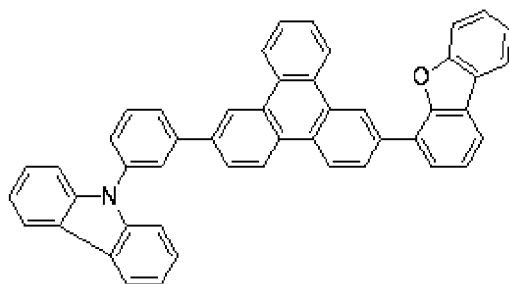


Inv 79

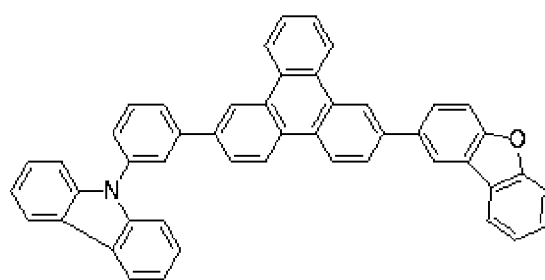


Inv 80

[82]

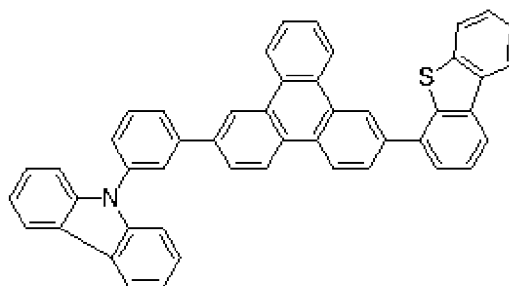


Inv 81

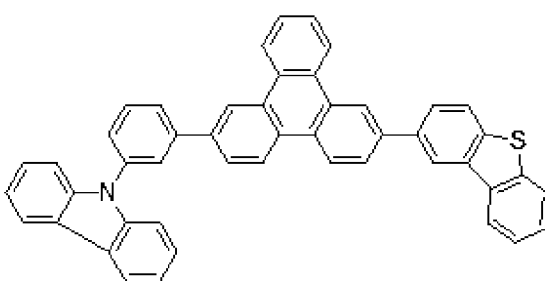


Inv 82

[83]

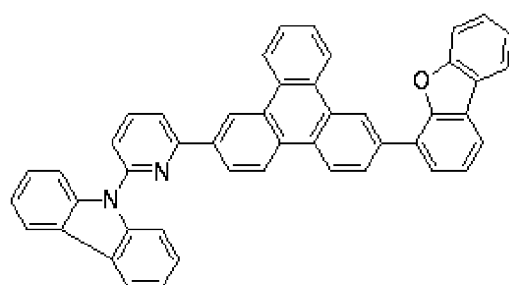


Inv 83

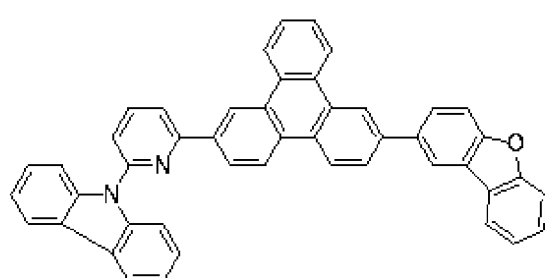


Inv 84

[84]

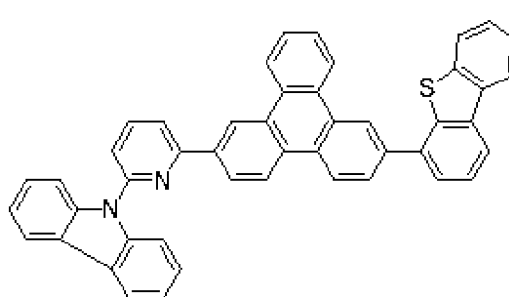


Inv 85

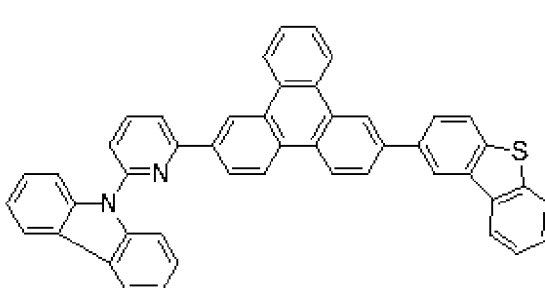


Inv 86

[85]



Inv 87



Inv 88

[86]

[87]

본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다 (*Chem. Rev.*, 60:313 (1960); *J. Chem. SOC.* 4482 (1955); *Chem. Rev.* 95: 2457 (1995) 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

- [88] 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [89] 구체적으로, 본 발명은 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 1층 이상의 유기층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [90] 상기 화학식 1의 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있다.
- [91] 본 발명의 화학식 1로 표기되는 화합물을 포함하는 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 발광층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공 주입층, 정공 수송층 재료로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있고, 이 경우 유기 EL 소자는 정공 저지 능력 및 정공 주입/수송 능력을 극대화할 수 있다. 또한 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 EL 소자의 발광층 재료로 사용됨으로써, 향상된 효율을 제공할 수 있다.
- [92] 본 발명에서 발광층은 인광 도판트 재료 또는 형광 도판트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 화학식 1로 표기되는 화합물은 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 정공수송 물질, 정공주입 물질 및/또는 전자수송물질로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다.
- [93] 또한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 150°C 이상의 높은 유리 전이 온도를 가지고 있다. 따라서 상기 화합물을 유기 EL 소자의 유기층으로 사용할 경우, 유기 EL 소자 내에서 결정화가 최소화되기 때문에 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성 및 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [94] 본 발명에 따른 유기 EL 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있다. 이때 상기 발광층, 정공주입층, 정공수송층 및 전자수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.
- [95] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수도 있다.
- [96] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 상기 유기층은 진공 증착이나 용액 도포에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [97] 본 발명의 유기 EL 소자는, 소자 내 유기층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기층 및 전극을 형성하여 제조될 수 있다.
- [98] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나

시트 등이 사용될 수 있다.

- [99] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물 (ITO), 인듐 아연 산화물 (IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합물; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜] (PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [100] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [101] 상기 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.
- [102] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

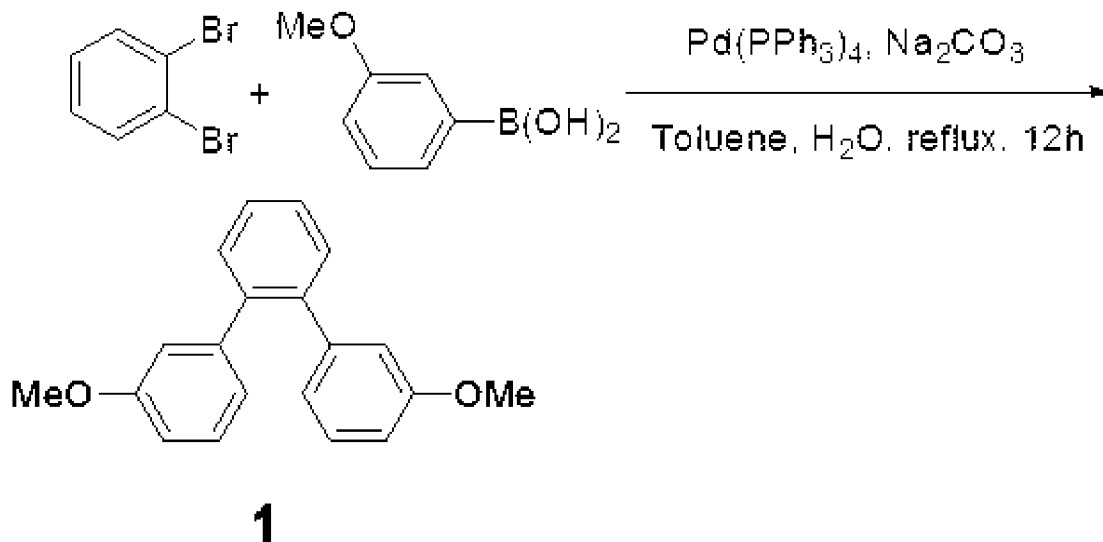
[103]

[104] <준비예 1> triphenylene-2,7-diyl bis(trifluoromethanesulfonate)의 합성

[105] <단계 1> 화합물 1 (3,3'-dimethoxy-o-terphenyl)의 합성

[106] [반응식 1]

[107]



- [108] 1,2-dibromobenzene (50g, 214 mmol), 3-methoxyphenylboronic acid (65.1g, 428 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (4.95g, 4.28 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 1.4 L 에 용해시킨 후 소듐 카보네이트 (118.2g, 856 mmol)을 녹인 수용액 1.2L을 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 디클로로메탄 200 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트 (Magnesium sulphate)로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼

크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 15 (43.5 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

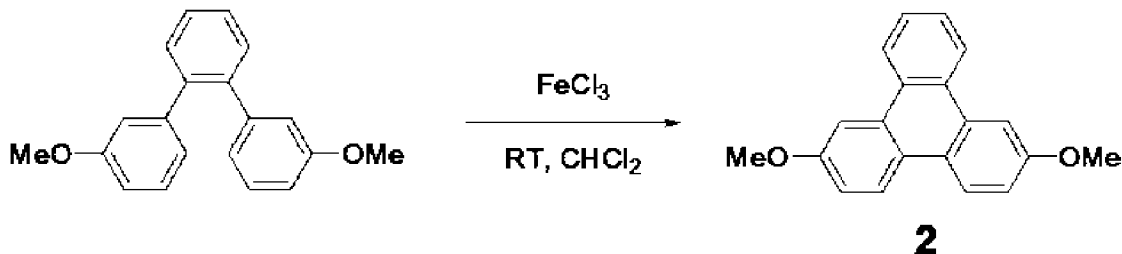
[109] GC-Mass (이론치: 290.13 g/mol, 측정치: 290 g/mol)

[110]

[111] <단계 2> 화합물 2 (2,7-dimethoxytriphenylene)의 합성

[112] [반응식 2]

[113]



[114] 상기 <단계 1>에서 얻어진 화합물1 (40g, 137 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에, 디클로로메탄 1 L 에 용해시킨 다음 Iron (III) chloride (44.4 g, 274 mmol)을 넣고 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 이후 2 당량의 iron(III) chloride를 추가로 첨가한 뒤 1시간 더 교반하고, 메틸알콜과 물을 1:1의 비율로 1L를 첨가하였다. 반응이 종결된 후, 유기층을 분리하여 과량의 마그네슘 설페이트로 건조 및 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 3 (v:v)]로 분리하여 31.6g 의 생성물을 얻고 이를 아세토니트릴 600 ml에 재결정하여 옅은 노란색 고체의 화합물2 (28g, 수율 70 %)을 수득하였다.

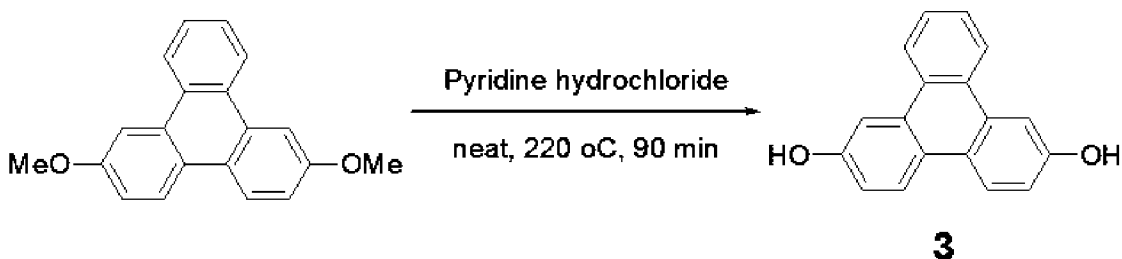
[115] GC-Mass (이론치: 288.12 g/mol, 측정치: 288 g/mol),

[116]

[117] <단계 3> 화합물3 (2,7-dihydroxytriphenylene)의 합성

[118] [반응식 3]

[119]



[120] 상기 <단계 2>에서 얻어진 화합물2 (25g, 86 mmol) 및 피리딘 하이드로클로라이드 (pyridine hydrochloride) (100g, 86 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 220°C에서 90분간 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후, 조산물을 과량의 물로 세척하여 화합물3 (20g, 수율 88 %)을 수득하였다.

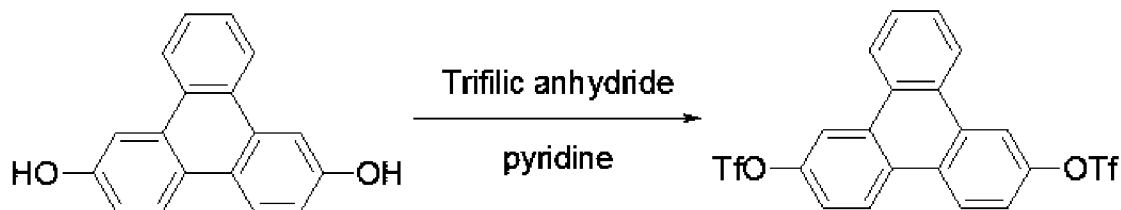
[121] GC-Mass (이론치: 260.08 g/mol, 측정치: 260 g/mol),

[122]

[123] <단계 4> 화합물4 (triphenylene-2,7-diyl bis(trifluoromethanesulfonate))의 합성

[124] [반응식 4]

[125]

**4**

[126] 상기 <단계 3>에서 얻어진 화합물3 (20 g, 77 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 pyridine 385 ml에 용해하여 0°C에서 교반하였다. 여기에 trifluoromethanesulfonyl anhydride (43.5 g, 154 mmol)를 천천히 한 방울씩 적가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결된 후, 반응물을 감압 농축한 뒤 얻어진 고체를 플라스크에 넣고 메틸알콜 500 ml를 첨가하여 1시간 동안 교반 및 여과하여 백색 고체의 혼합물을 35g 얻었다. 조산물을 헥산/디클로로메탄으로 재결정하여 백색 고체의 화합물 4(28g, 수율: 68 %)을 수득하였다.

[127] GC-Mass (이론치: 523.98 g/mol, 측정치: 524 g/mol),

[128] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) .(ppm) 7.72 ~ 7.75(m, 2H), 7.78 ~ 7.80(m, 2H), 8.77 ~ 8.79(m, 4H), 8.92 ~ 8.94(m, 2H)

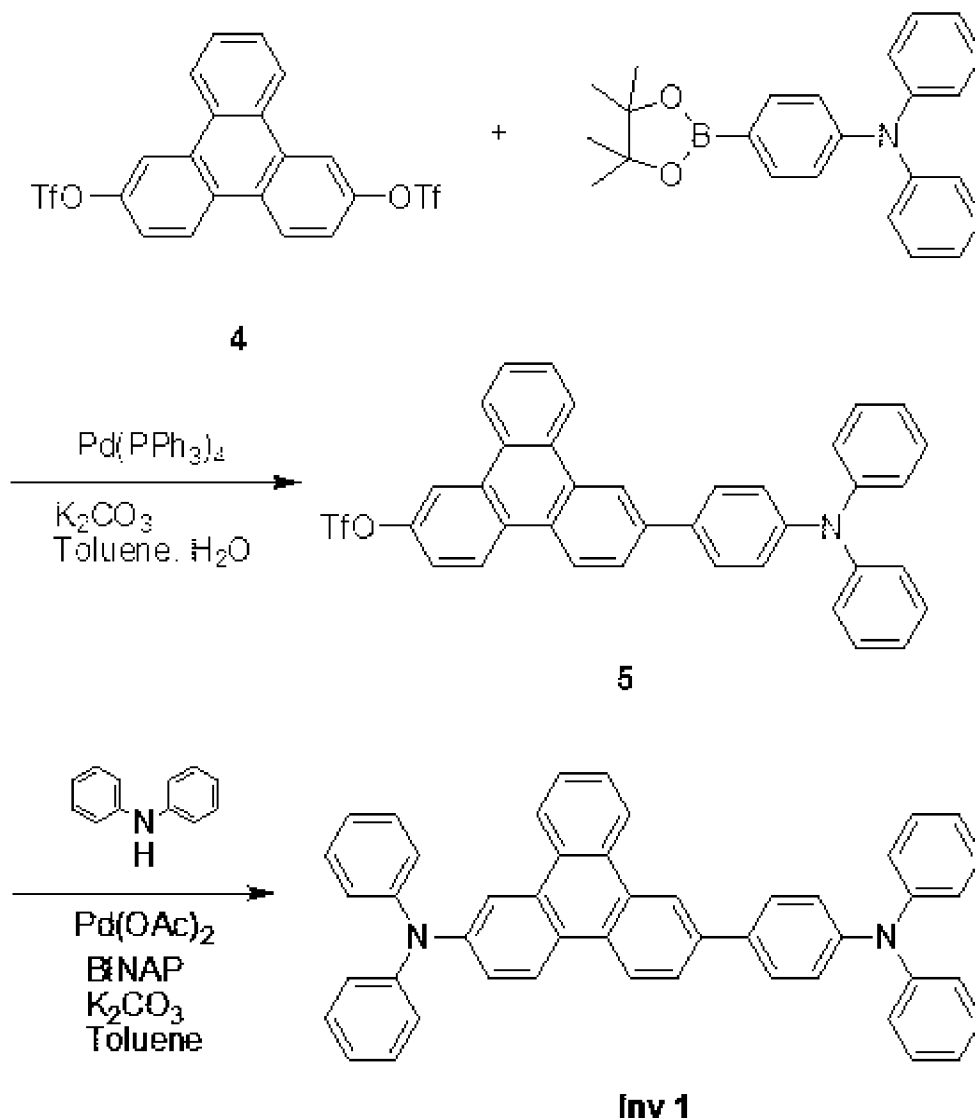
[129]

[130] **[합성예 1]: 화합물 Inv 1의 제조**

[131] 하기 반응식 5의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 1을 합성하였다.

[132] [반응식 5]

[133]



[134] 1) 단계 1: 중간체 5의 합성

[135] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol), N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamine (6.34 g, 17.1 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.65 g, 0.57 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 100 mL에 용해시킨 후 포타슘 카보네이트 (Potassium carbonate) (5.25 g, 38 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 50 mL를 첨가하여 반응을 종결 시킨 후, 디클로로메탄 30 mL로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 5 (8.2 g, 수율 70%)을 수득하였다.

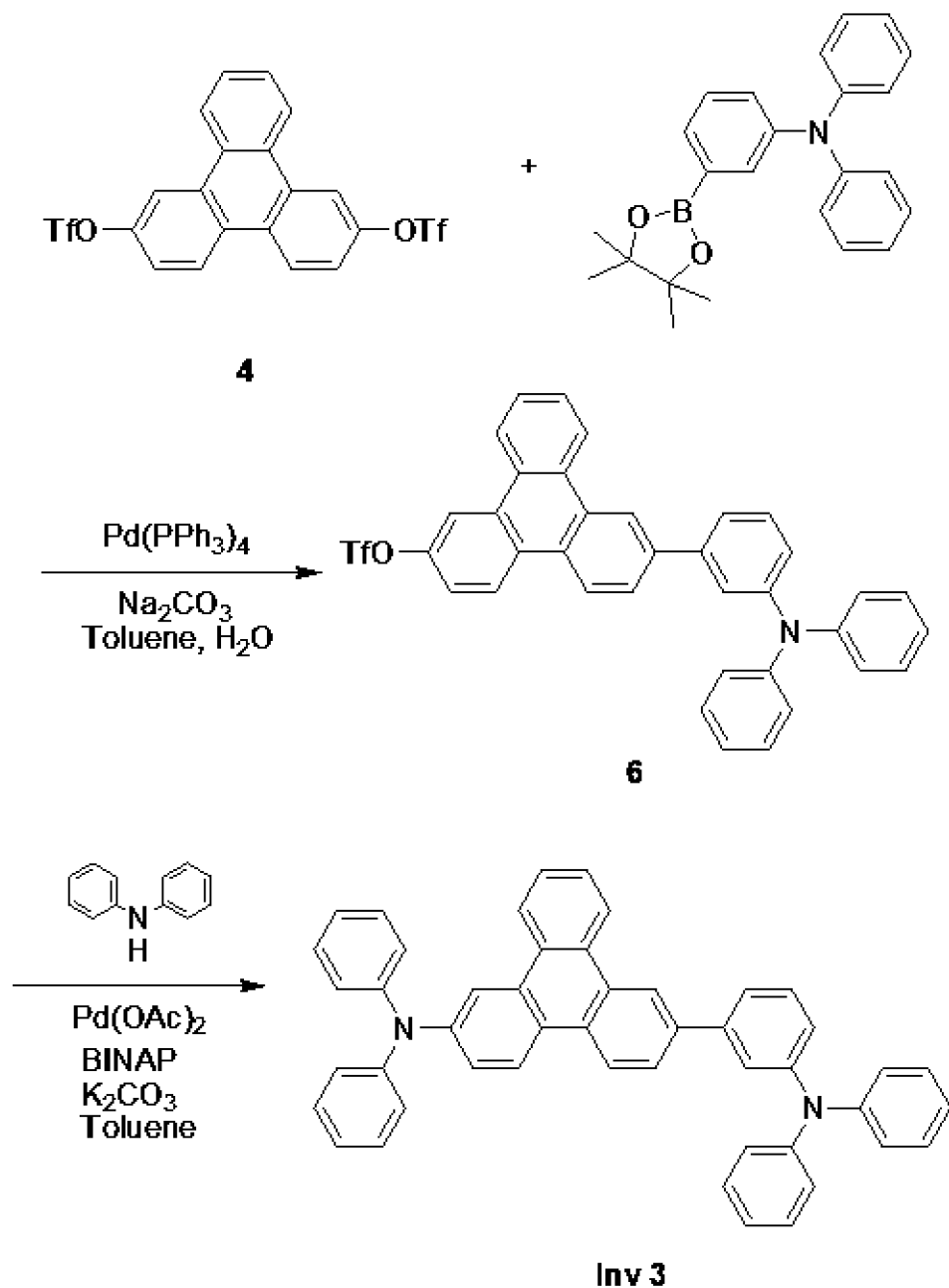
[136] GC-Mass (이론치: 619.14 g/mol, 측정치: 619 g/mol)

[137] 2) 단계 2: Inv 1의 합성

[138] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 5 (8 g, 12mmol), 디페닐아민 (2.6 g, 15 mmol) 및

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.08 g, 0.36 mmol), BINAP(0.45 g, 0.72 mmol)과 포타슘 카보네이트 (3.31g, 24mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 톨루엔 80 mL 에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물 50ml를 첨가하고, 디클로로메탄 30 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 3 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 1 (5.2 g, 수율 68 %)을 수득하였다.

- [139] GC-Mass (이론치: 638.27 g/mol, 측정치: 638 g/mol),
- [140] ^1H -NMR (THF- d_8 , 500MHz) .(ppm) 6.46 ~ 6.52(m, 10H), 6.98 ~ 7.08(m, 13H), 7.32(s, 1H), 7.46(m, 2H), 7.82 ~ 7.88(m, 2H), 8.12 ~ 8.18 (m, 2H), 8.68(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.15(s, 1H)
- [141] **[합성예 21: 화합물 Inv 3의 제조]**
- [142] 하기 반응식 6의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 3을 합성하였다.
- [143] [반응식 6]
- [144]



[145]

[146] 1) 단계 1 : 중간체 6의 합성

[147] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol),

N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamine (6.34 g, 17.1 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.65 g, 0.57 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 100 mL에 용해시킨 후 포타슘 카보네이트 (5.25 g, 38 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 50 mL를 첨가하여 반응을 종결 시킨 후, 디클로로메탄 30 mL로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v)]로

정제하여 백색 고체의 화합물 6 (8.6 g, 수율 73 %)을 수득하였다.

[148] GC-Mass (이론치: 619.14 g/mol, 측정치: 619 g/mol)

[149] 2) 단계 2 : Inv 3 의 합성

[150] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 5 (8 g, 12mmol), 디페닐 아민 (2.6 g, 15 mmol) 및 Pd(OAc)₂ (0.08 g, 0.36 mmol), BINAP (0.45 g, 0.72 mmol)과 포타슘 카보네이트 (3.31g, 24mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 80 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 물 50ml 를 첨가하고, 디클로로메탄 30 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 3 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 3 (5.5 g, 수율 72 %)을 수득하였다.

[151] GC-Mass (이론치: 638.27 g/mol, 측정치: 638 g/mol),

[152] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) .(ppm) 6.42 ~ 6.46(m, 9H), 6.68(m, 1H), 6.84(s, 1H), 6.98 ~ 7.08(m, 14H), 7.32(s, 1H), 7.82 ~ 7.88(m, 2H), 8.12 ~ 8.18 (m, 2H), 8.68(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.15(s, 1H)

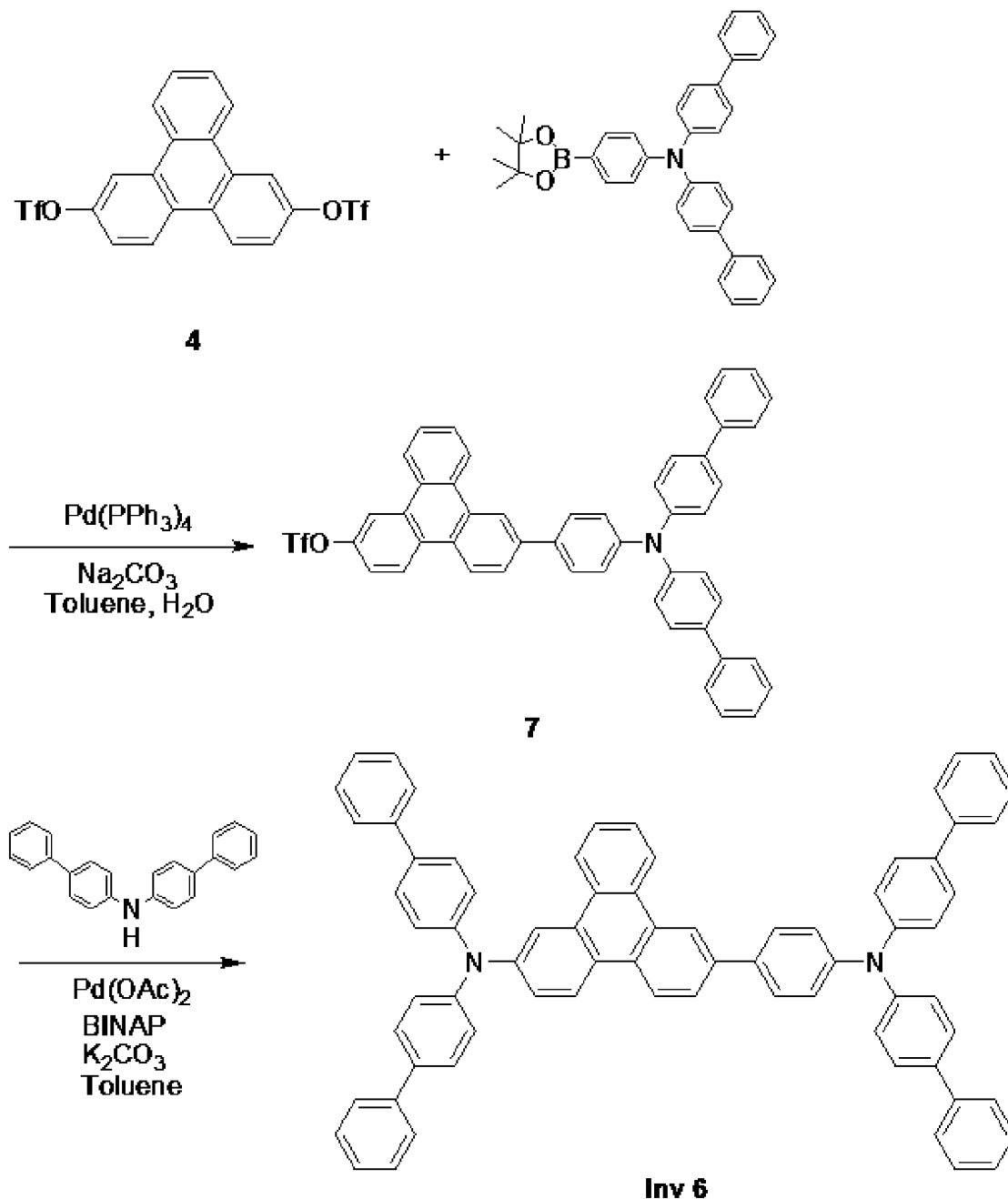
[153]

[154] [합성예 3] : 화합물 Inv 6 의 제조

[155] 하기 반응식 7의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 6을 합성하였다.

[156] [반응식 7]

[157]



[158] 1) 단계 1 : 중간체 7의 합성

[159] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol), N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-N-bis(diphenyl)benzenamine (8.9 g, 17.1 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.65 g, 0.57 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 100 mL에 용해시킨 후 포타슘 카보네이트 (5.25 g, 38 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 50 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 디클로로메탄 30 mL로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 7 (8.2 g, 수율 56 %)을 수득하였다.

[160] GC-Mass (이론치: 771.21 g/mol, 측정치: 771 g/mol)

[161] 2) 단계 2 : Inv 6 의 합성

[162] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 6 (6.1 g, 8mmol), Bis(diphenyl)amine (3.1 g, 9.6mmol) 및 Pd(OAc)₂ (0.05 g, 0.24 mmol), BINAP (0.3 g, 0.48 mmol)과 포타슘 카보네이트 (3.31 g, 24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 60 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물 30 ml를 첨가 후, 디클로로메탄 20 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 셀레이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 3 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 6 (4.9 g, 수율 65 %)을 수득하였다.

[163]

[164] *GC-Mass (이론치: 942.40 g/mol, 측정치: 942 g/mol),

[165] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) .(ppm) 6.52(m, 10H), 7.08(m, 1H), 7.32(s, 1H), 7.46 ~ 7.48(m, 22H), 7.75(m, 8H), 7.82 ~ 7.88(m, 2H), 8.12 ~ 8.18(m, 2H), 8.68(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.15(s, 1H)

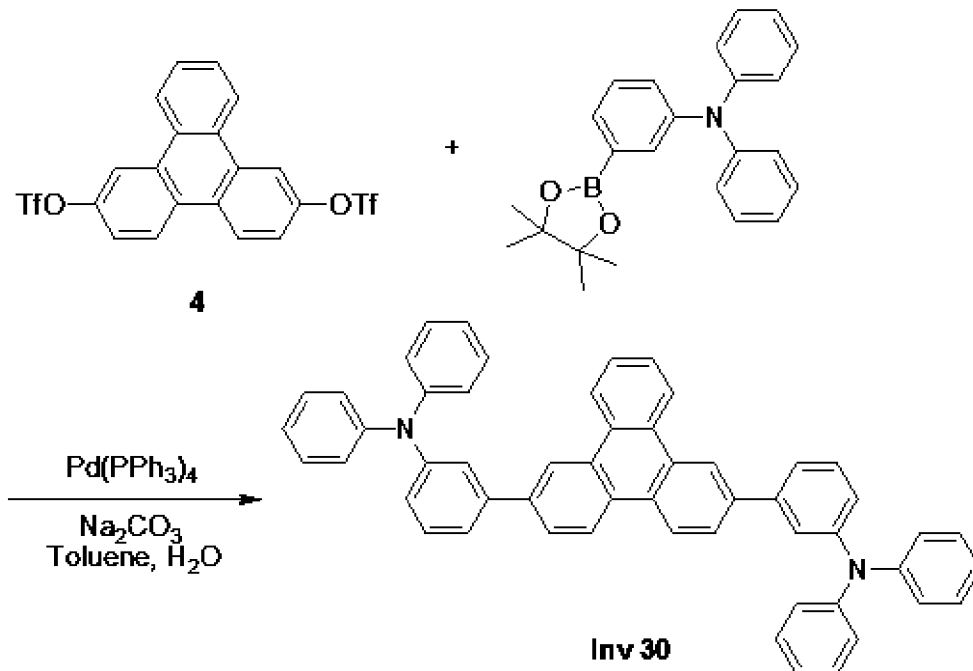
[166]

[167] [합성예 41: 화합물 Inv 30 의 제조]

[168] 하기 반응식 8의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 30을 합성 하였다.

[169] [반응식 8]

[170]



[171]

[172] 1) 단계 1 : Inv 30의 합성

[173] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol),
N-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-N-phenylbenzenamine

(15.5 g, 41.8 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.65 g, 0.57 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 100 mL에 용해시킨 후 소듐 카보네이트 (6 g, 57 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 50 mL를 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 디클로로메탄 50 mL로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [*n*-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 7 (11.12 g, 수율 82 %)을 수득하였다.

[174] GC-Mass (이론치: 714.30 g/mol, 측정치: 714 g/mol)

[175] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) .(ppm) 6.46(m, 8H), 6.68(m, 2H), 6.84(m, 2H), 6.98 ~ 7.07(m, 14H), 7.85(m, 2H), 8.07(m, 2H), 8.52 ~ 8.58(m, 4H), 8.74(m, 2H)

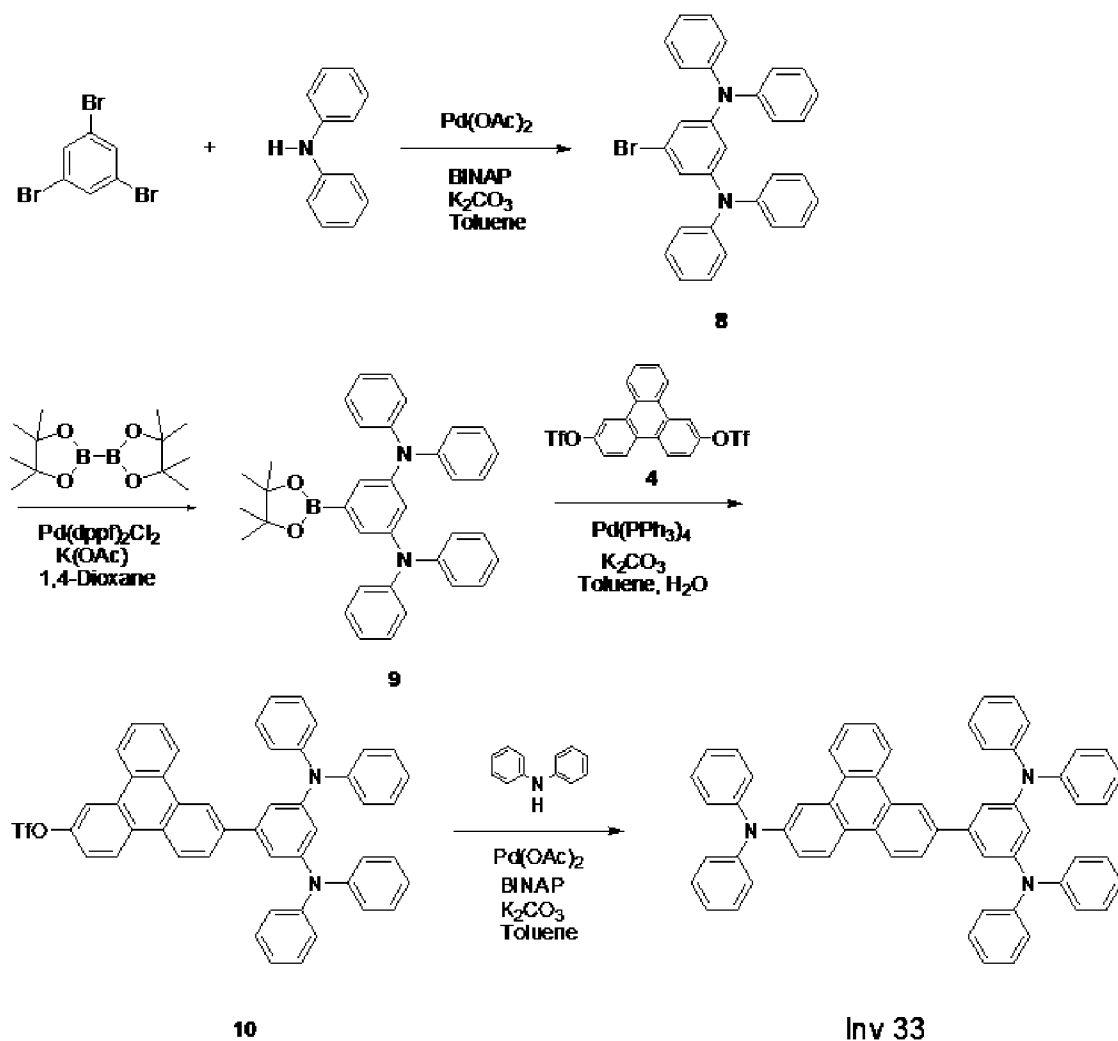
[176]

[177] **[합성예 5]: 화합물 Inv 33의 제조**

[178] 하기 반응식 9의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 33을 합성하였다.

[179] [반응식 9]

[180]



[181]

[182] 1) 단계 1: 중간체 8의 합성

- [183] 1,3,5-Tribromobenzene (37 g, 120 mmol), 디페닐아민 (18.3 g, 108 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.8 g, 3.6 mmol), BINAP (4.47 g, 7.2 mmol), Potassium carbonate (33.2 g, 240 mmol)를 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 1L에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 12시간 후 물 500ml를 넣어 반응을 종결한 후, 디클로로메탄 300 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 8 (36.7 g, 수율 65 %)을 수득하였다.
- [184] GC-Mass (이론치: 490.10 g/mol, 측정치: 490 g/mol)
- [185] 2) 단계 2 : 중간체 9의 합성
- [186] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 8 (24.5g, 50 mmol), Bis(pinacolate)diboron (25.4 g, 100 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (1.7 g, 1.5 mmol), 포타슘 아세테이트 (14.5 g, 150 mmol)를 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 350 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 200 ml를 첨가하여 반응을 종결한 뒤, 디클로로메탄 100 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 3 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 6 (19.9 g, 수율 74 %)을 수득하였다.
- [187] GC-Mass (이론치: 538.28 g/mol, 측정치: 538 g/mol),
- [188] 3) 단계 3 : 중간체 10의 합성
- [189] 상기 <단계 2>에서 얻은 화합물 9 (10g, 18mmol)와 상기 <준비에 1>에서 얻은 화합물 4 (10g, 19mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.65 g, 0.57 mmol)를 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 80 mL에 용해시킨 후 포타슘 카보네이트 (5 g, 36 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 디클로로메탄 20 ml로 3회 추출하고, 추출액을 과량의 Magnesium sulphate로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 3 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 10 (6.13 g, 수율 65 %)을 수득하였다.
- [190] GC-Mass (이론치: 786.22 g/mol, 측정치: 786 g/mol),
- [191] 4) 단계 4 : Inv 33의 합성
- [192] 상기 <단계 3>에서 얻은 화합물 10 (6g, 7.6 mmol), 디페닐아민 (1.5 g, 9.2mmol) 및 $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ (0.05g, 0.22mmol), BINAP (0.273g, 0.44mmol)과 포타슘 카보네이트 (3.15g, 22.8mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 50 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 30 ml를 첨가하여 반응을 종결한 뒤, 디클로로메탄 20 ml로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 3 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 33 (4.5 g, 수율 75 %)을 수득하였다.

[193] GC-Mass (이론치: 805.35 g/mol, 측정치: 805 g/mol),

[194] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) .(ppm) 5.62(m, 1H), 6.04(s, 2H), 6.46(m, 12H), 6.98 ~ 7.08(m, 19H), 7.32(s, 1H), 7.82 ~ 7.88(m, 2H), 8.04(m, 1H), 8.12 ~ 8.18(m, 2H), 8.68(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.15(s, 1H)

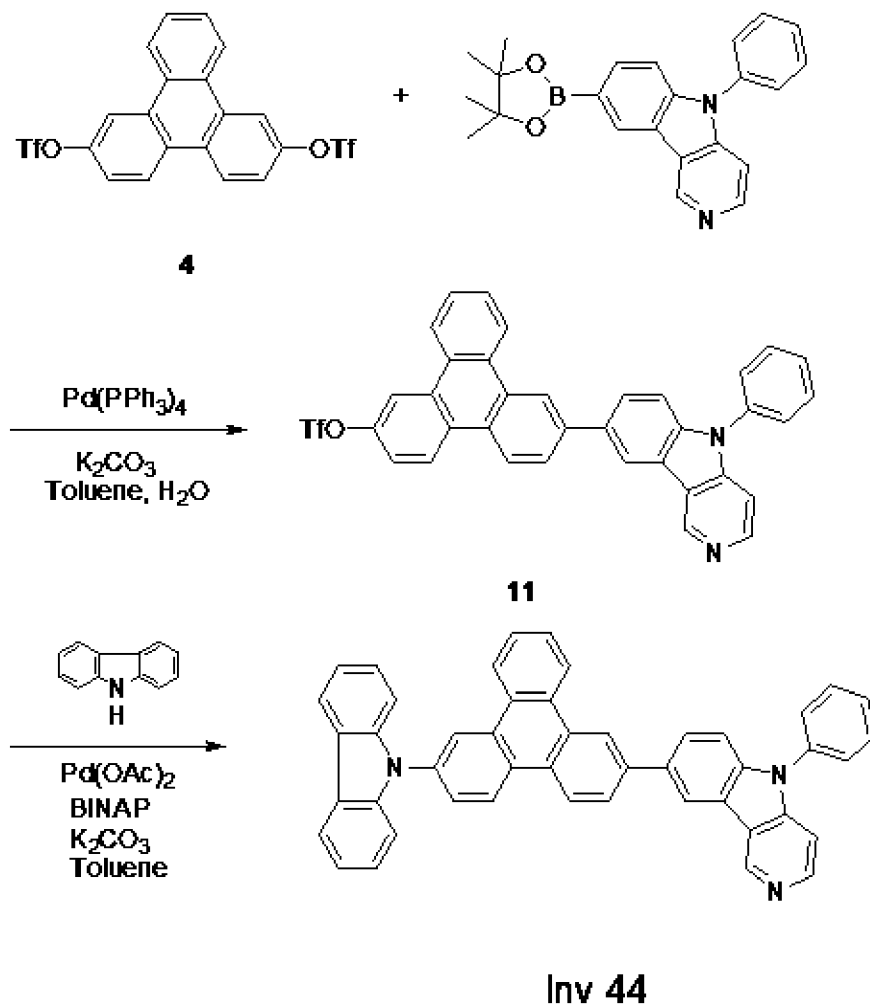
[195]

[196] **[합성예 6]: 화합물 Inv 44 의 제조**

[197] 하기 반응식 10의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 61을 합성하였다.

[198] [반응식 10]

[199]



[200]

[201] 1) 단계 1: 중간체 11의 합성

[202] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol)와

8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5-phenyl-5H-pyrido[4,3-b]indole (6.3g, 17.1 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.416 g, 0.38 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 80 mL에 용해시킨 후 포타슘 카보네이트 (4.9 g, 38 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 물 30 ml 첨가한 후 디클로로메탄 30 ml로 3회 추출하고, 추출액을 과량의

마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 4 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 11 (5.19 g, 수율 70 %)을 수득하였다.

[203] GC-Mass (이론치: 618.12 g/mol, 측정치: 618 g/mol)

[204] 2) 단계 2 : Inv 44 의 합성

[205] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 11 (5 g, 8 mmol), 9H-carbazole (1.6 g, 9.6 mmol) 및 Pd(Oac)₂ (0.053 g, 0.24 mmol), BINAP (0.298 g, 0.48 mmol)과 포타슘 카보네이트 (3.3 g, 24 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 60 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 물 30 mL를 첨가하여 반응을 종결한 뒤, 디클로로메탄 30 mL로 3회 추출 후 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 44 (3.9 g, 수율 77 %)을 수득하였다.

[206] GC-Mass (이론치: 635.24 g/mol, 측정치: 635 g/mol),

[207] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) .(ppm) 7.08 ~ 7.20(m, 4H), 7.30 ~ 7.40(m, 10H), 7.77 ~ 7.88(m, 4H), 8.04 ~ 8.19(m, 5H), 8.55 ~ 8.59(m, 2H), 8.90 ~ 8.93(m, 2H), 9.15(s, 1H), 9.34(s, 1H)

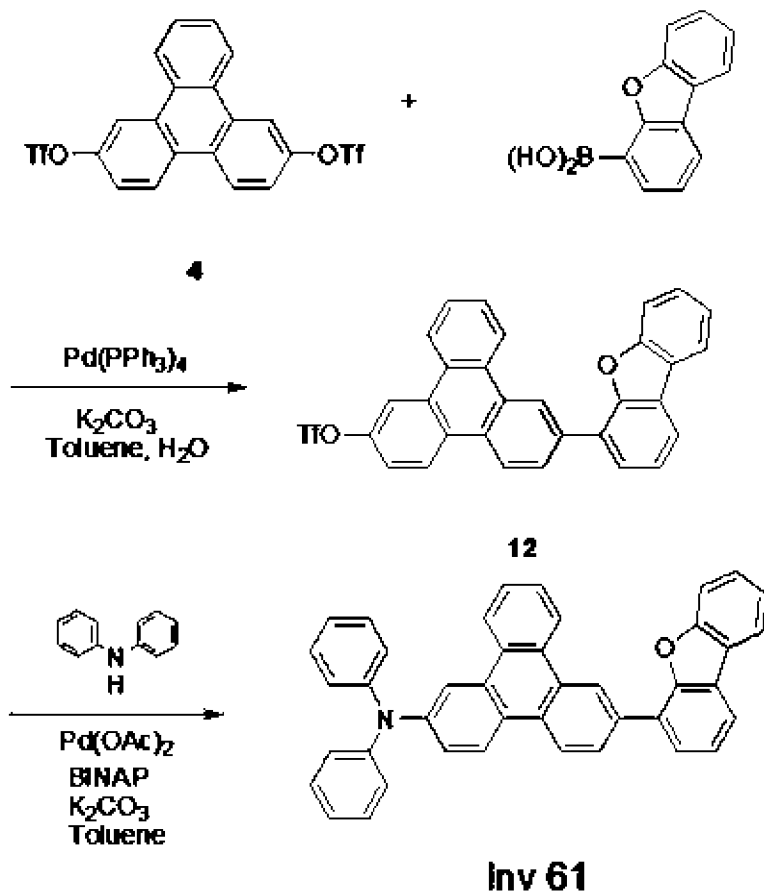
[208]

[209] [합성예 71: 화합물 Inv 61 의 제조]

[210] 하기 반응식 11의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 61을 합성하였다.

[211] [반응식 11]

[212]



[213] 1) 단계 1 : 중간체 12의 합성

[214] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol)와 dibenzofuran-1-boronic acid (3.62 g, 17.1 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.416 g, 0.38 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 80 mL 에 용해시킨 후 Potassium carbonate (4.9 g, 38 mmol)을 녹인 수용액 20 mL 를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 물 40 ml 첨가하고 디클로로메탄 30 ml로 3회 추출하고, 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 12 (3.25 g, 수율 50 %)을 수득하였다.

[215] GC-Mass (이론치: 542.08 g/mol, 측정치: 542 g/mol)

[216] 2) 단계 2 : Inv 61 의 합성

[217] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 12 (3 g, 5.5 mmol), 디페닐아민 (1.12 g, 6.6 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.037g, 0.17 mmol), BINAP (0.225 g, 0.34mmol)과 포타슘 카보네이트 (2.27 g, 16.5mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 50 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 실리카겔 필터 후 걸러진 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 61 (3.85 g, 수율 80 %)을 수득하였다.

[218] GC-Mass (이론치: 561.21 g/mol, 측정치: 561 g/mol),

[219] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) .(ppm) 6.46(m, 4H), 6.98 ~ 7.08(m, 7H), 7.19(m, 1H), 7.31 ~ 7.39(m, 3H), 7.54(m, 1H), 7.82 ~ 8.04(m, 6H), 8.12 ~ 8.18(m, 2H), 8.68(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.15(s, 1H)

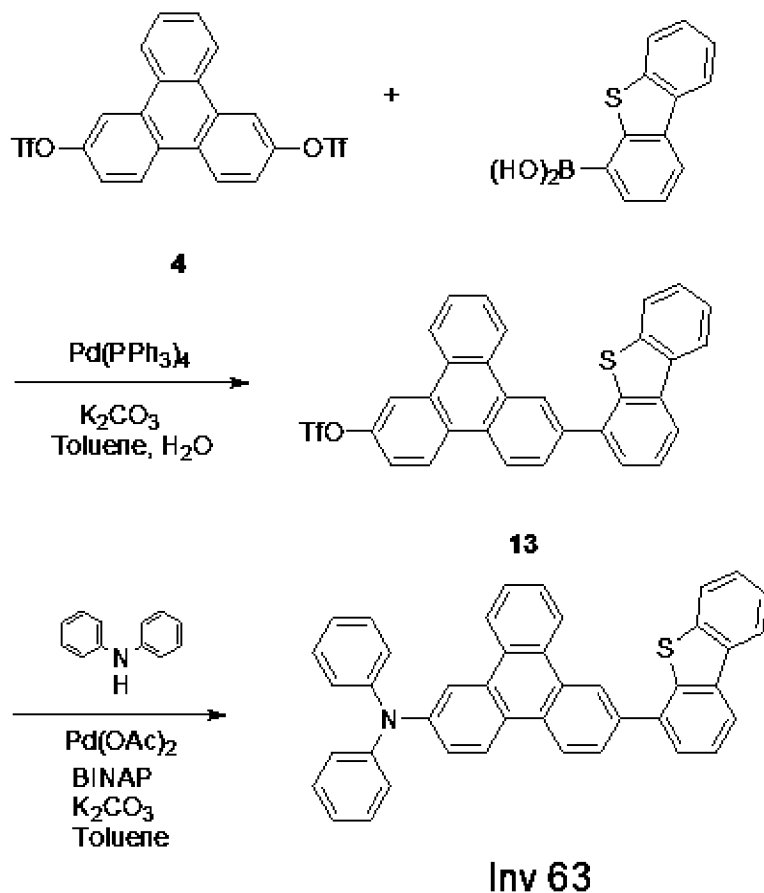
[220]

[221] **[합성예 8] : 화합물 Inv 63 의 제조**

[222] 하기 반응식 12의 반응 경로를 거쳐 화합물 Inv 63을 합성하였다.

[223] [반응식 12]

[224]



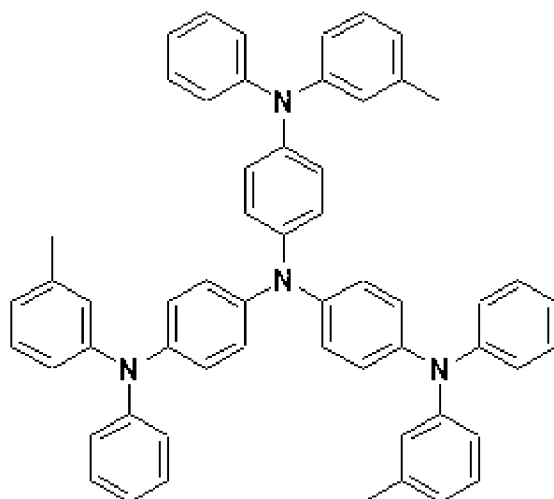
[225] **1) 단계 1 : 중간체 13의 합성**

[226] 상기 <준비에 1>에서 얻어진 화합물 4 (10 g, 19 mmol)와 dibenzothiophene-4-boronic acid (3.89 g, 17.1 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.416 g, 0.38 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 80 mL에 용해시킨 후 포타슘 카보네이트 (4.9 g, 38 mmol)을 녹인 수용액 20 mL를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 물 40 ml 첨가 후 디클로로메탄 30 ml로 3회 추출 하고, 추출액을 과량의 마그네슘 설페이트로 건조, 여과하고 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 13 (5.2 g, 수율 78 %)을 수득하였다.

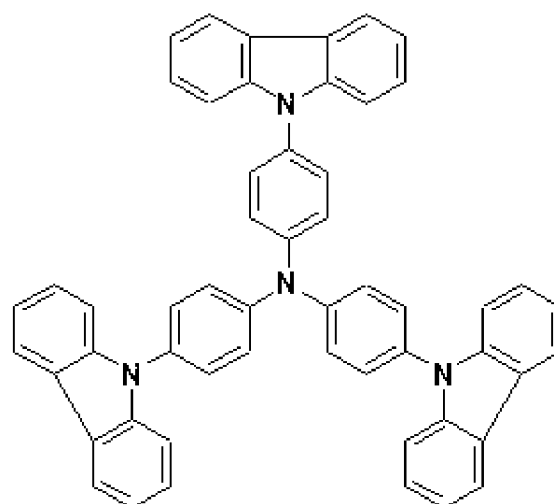
[227] GC-Mass (이론치: 558.06 g/mol, 측정치: 558 g/mol)

[228] **2) 단계 2 : Inv 63 의 합성**

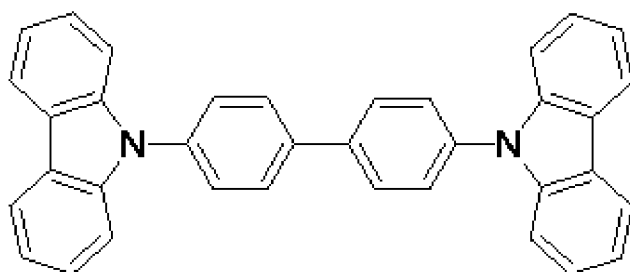
- [229] 상기 <단계 1>에서 얻은 화합물 13 (3.06g, 5.5 mmol), 디페닐 아민 (1.12 g, 6.6 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{Oac})_2$ (0.037g, 0.17 mmol), BINAP (0.225 g, 0.34mmol)과 포타슘 카보네이트 (2.27 g, 16.5mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 톨루엔 50 mL에 용해시킨 후 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 뒤, 실리카겔 필터 후 걸러진 여액을 감압 농축하였다. 조산물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 [n-Hexane: Dichloromethane = 2 : 1 (v:v)]로 정제하여 백색 고체의 화합물 Inv 63 (2.6 g, 수율 85 %)을 수득하였다.
- [230] GC-Mass (이론치: 577.19 g/mol, 측정치: 577 g/mol),
- [231] $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 500MHz) .(ppm) 6.46(m, 4H), 6.98 ~ 7.08(m, 7H), 7.32 ~ 7.39(m, 2H), 7.49 ~ 7.56(m, 3H), 7.82 ~ 7.88(m, 3H), 8.04(m, 1H), 8.12 ~ 8.20(m, 3H), 8.41 ~ 8.45(m, 2H), 8.68(m, 1H), 8.93(m, 1H), 9.15(s, 1H)
- [232]
- [233] <실시예 1~14> 유기 EL 소자의 제조
- [234] ITO (Indium tin oxide)가 1500 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.
- [235] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 진공 수송층 재료로써, m-MTDATA(60nm)/합성에 1~5에서 합성된 각각의 화합물 (80nm)/DS-H522 + 5% DS-501(300nm)/BCP(10nm)/Alq3(30 nm)/LiF(1nm)/Al(200nm) 순서로 유기 EL 소자를 제조하였다. 또한 인광 호스트 성능 측정을 위해서, m-MTDATA(60nm)/TCTA/합성에 6~8에서 합성된 각각의 화합물 + 10% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (300nm)/BCP(10nm)/Alq3(30 nm)/LiF(1nm)/Al(200nm) 순으로 유기 EL 소자를 제조하였다.
- [236] 소자 제작에 사용된 DS-H522 와 DS-501 은 (주) 두산 전자 BG 제품이며, m-MTDATA, TCTA, CBP, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 및 BCP의 구조는 아래와 같다.
- [237]

**m-MTDATA**

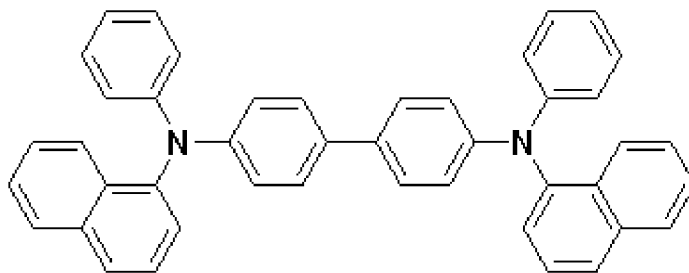
[238]

**TCTA**

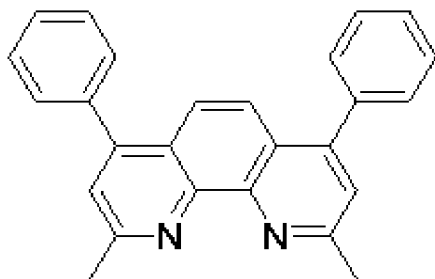
[239]

**CBP**

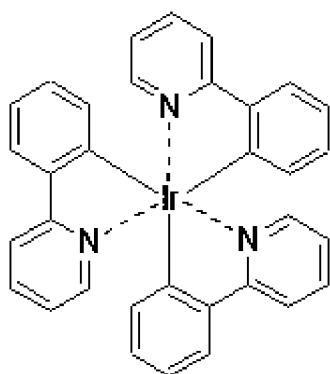
[240]

**NPB**

[241]

**BCP**

[242]

**Ir(ppy)₃**

[243]

[244] <비교예 1> 유기 EL 소자의 제조

[245] 정공 수송층 형성시 합성예에서 제조된 화합물 대신 상기 NPB를 발광호스트 물질로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[246] <비교예 2> 유기 EL 소자의 제조

[247] 발광층 형성시 합성예에서 제조된 화합물 대신 상기 CBP를 발광호스트 물질로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[248] <실험예 1> 유기 전계 발광소자의 성능 평가

[249] 실시예 1~8 및 비교예 1~2에서 제조된 각 유기 EL 소자에 대하여 구동전압,

전류효율, 발광 피크에서의 휘도를 각각 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[250] 표 1

소자	HTL	전압(V)	휘도(cd/m ²)	EL peak(nm)	전류효율(cd/A)
비교예 1	NPB	5.2	1816	521	18.1
실시예 1	Inv 1	4.7	2363	522	23.6
실시예 2	Inv 3	4.9	2273	519	22.7
실시예 3	Inv 6	4.8	2205	522	22.1
실시예 4	Inv 30	5.1	2120	521	21.2
실시예 5	Inv 33	5.2	2015	521	20.2

[251] 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 트리페닐렌계화합물을 녹색 유기 EL 소자의 정공 수송층으로 사용하는 실시예 1~5의 경우 종래 NPB를 사용한 청색 유기 EL 소자(비교예 1)와 대비하여 볼 때, 효율 및 전압 면에서 향상된 성능을 나타내었다. 또한 유리 전이 온도 (T_g) 값의 향상을 통하여 수명의 개선 효과 또한 기대해 볼 수 있다.

[252] 표 2

소자	HOST	전압(V)	휘도(cd/m ²)	EL peak(nm)	전류효율(cd/A)
비교예 2	CBP	6.93	445	516	38.2
실시예 6	Inv 44	6.12	430	518	39.5
실시예 7	Inv 61	6.82	455	520	40.4
실시예 8	Inv 63	6.45	479	520	44.6

[253] 마찬가지로, 본 발명에 따른 화합물을 인광 발광성 녹색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하는 실시예 6~8의 경우, 종래의 CBP를 사용한 녹색 유기 EL 소자(비교예 2)와 대비하여 발광 효율 및 구동 전압 면에서 향상된 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다(표 2 참조).

[254] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

[255]

산업상 이용가능성

[256] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 유기 EL 소자용 재료로 사용되어 종래에 정공 주입 및 수송 물질로 사용되던 사용되는 NPB 에 비해 높은 정공 주입 및 수송 능력을 통하여 전력 효율 개선 및 발광 효율 향상을 발휘할 수 있다.

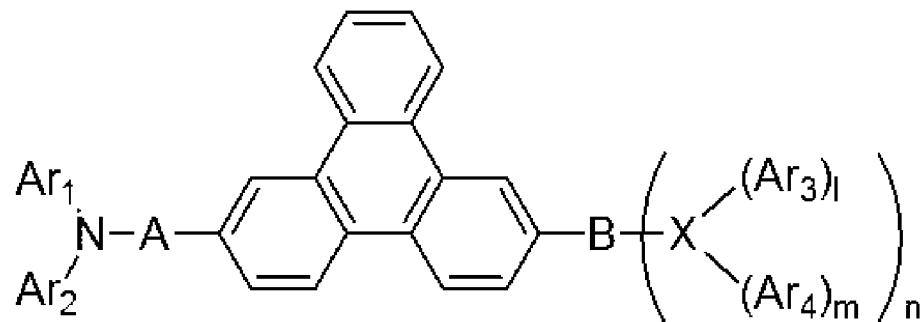
- [257] 또한, 인광 호스트 재료로 사용되던 4,4-dicarbazolybiphenyl (CBP)에 비해
저전력, 고효율, 고휘도 및 향상된 내구성과 수명을 확보할 수 있다.
- [258]

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,

A는 단일결합, 페닐, 나프틸, 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴이며, 이때 상기 헤테로 아릴에 도입되는 치환기는 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택되며;

B는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C10 사이의 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴이며, 이때 상기 아릴 또는 헤테로 아릴에 도입되는 치환기는 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 및 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택되며;

이때 A 와 B는 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며,

X는 N, O, S 중 하나이며,

l, m은 각각 독립적으로 0 또는 1이며, 이때 X가 O 또는 S인 경우 l과 m 중 하나는 0이며,

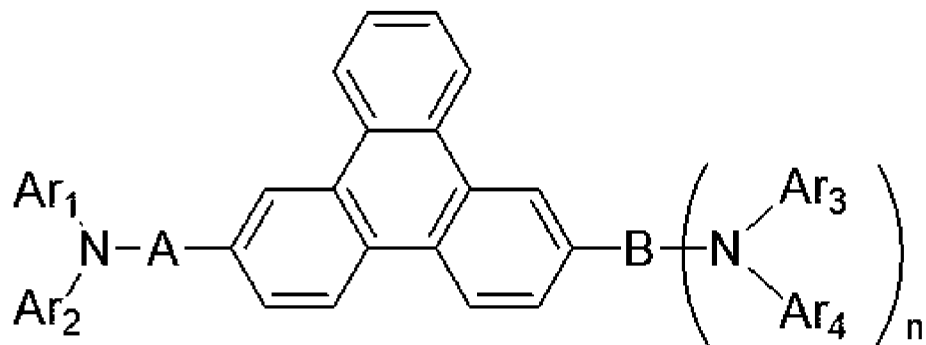
n은 1 또는 2의 정수이며,

Ar₁ 내지 Ar₄는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 20의 헤테로 아릴이며, 이때 아릴, 헤테로 아릴에 도입되는 치환기는 중수소 또는 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이들은 각각 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있다.

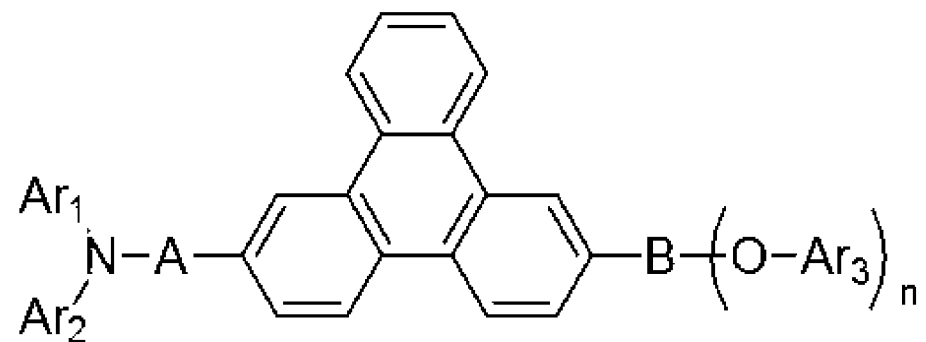
[청구항 2]

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 것이 특징인 화합물:

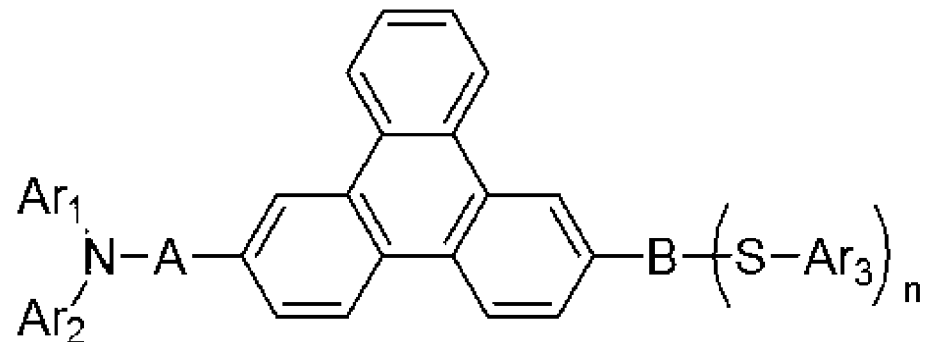
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



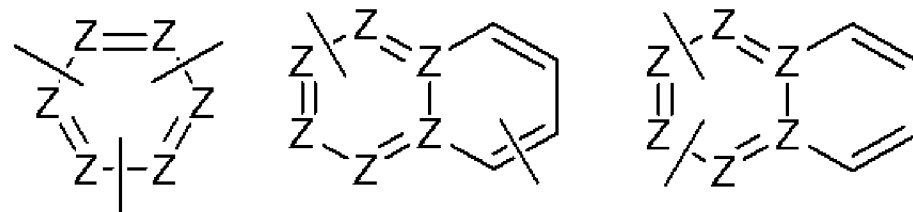
상기 화학식 2 내지 4에서,

A, B, n, Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 제1항에 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1 중 A 또는 B가 핵원자수 6 내지 10의 헤테로 아릴인 경우 하기 화학식 5로 표기되는 치환기 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 5]



상기 화학식 5의 치환기 군에 도입되는 복수 개의 Z는 각각

독립적이며, 동일하게 표기되더라도 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 복수 개의 Z 중 적어도 1개 이상은 질소원자이며, 나머지는 탄소원자이다.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1 중 Ar_1 과 Ar_2 는 A 또는 인접하는 치환기와 서로 결합하여 축합환을 형성할 수 있으며, Ar_3 와 Ar_4 는 B 또는 인접하는 치환기와 결합하여 축합환을 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 5] 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 유기층은 발광층, 전자수송층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

[청구항 7] 제 5 항에 있어서, 상기 화합물은 발광층, 전자수송층, 정공 주입층 또는 정공 수송층 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.