



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월16일
(11) 등록번호 10-2123742
(24) 등록일자 2020년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 409/14 (2006.01) C07D 209/56 (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07D 409/14 (2013.01)
C07D 209/56 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0142818

(22) 출원일자 2018년11월19일

심사청구일자 2018년11월19일

(65) 공개번호 10-2019-0057012

(43) 공개일자 2019년05월27일

(30) 우선권주장
1020170154169 2017년11월17일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
CN106892901 A*
KR1020180066818 A*
WO2014054912 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
김민준
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김공겸
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
정순성

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이정국

(54) 발명의 명칭 **화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자**

(57) 요약

본 명세서는 화학식 1의 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자를 제공한다.

대표도 - 도2

4
7
3
6
5
2
1

(52) CPC특허분류

C07D 251/24 (2013.01)

C07D 333/76 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

H01L 51/5088 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

(72) 발명자

김형석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이민우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

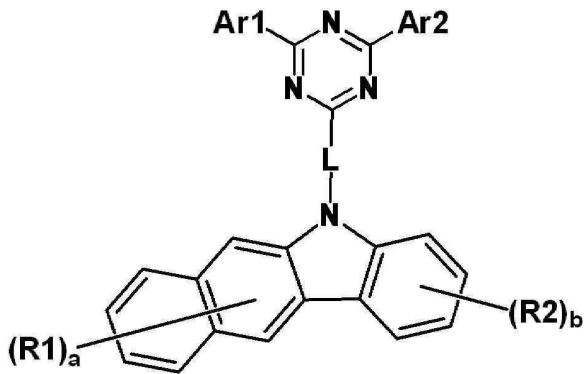
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]

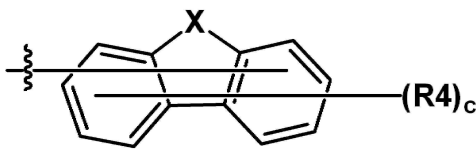


화학식 1에 있어서,

L은 직접결합; 또는 페닐렌기이며,

Ar1 및 Ar2 중 어느 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 다른 하나는 하기 화학식 2로 표시되며,

[화학식 2]



화학식 1 및 2에 있어서,

X는 S 또는 NR₃이며,

R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

a는 0 내지 6의 정수이며,

b는 0 내지 4의 정수이며,

c는 0 내지 7의 정수이며,

a 내지 c가 각각 2 이상인 경우, 2 이상의 괄호 안의 치환기는 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 R3은 치환 또는 비치환된 아릴기인 것인 화합물.

청구항 3

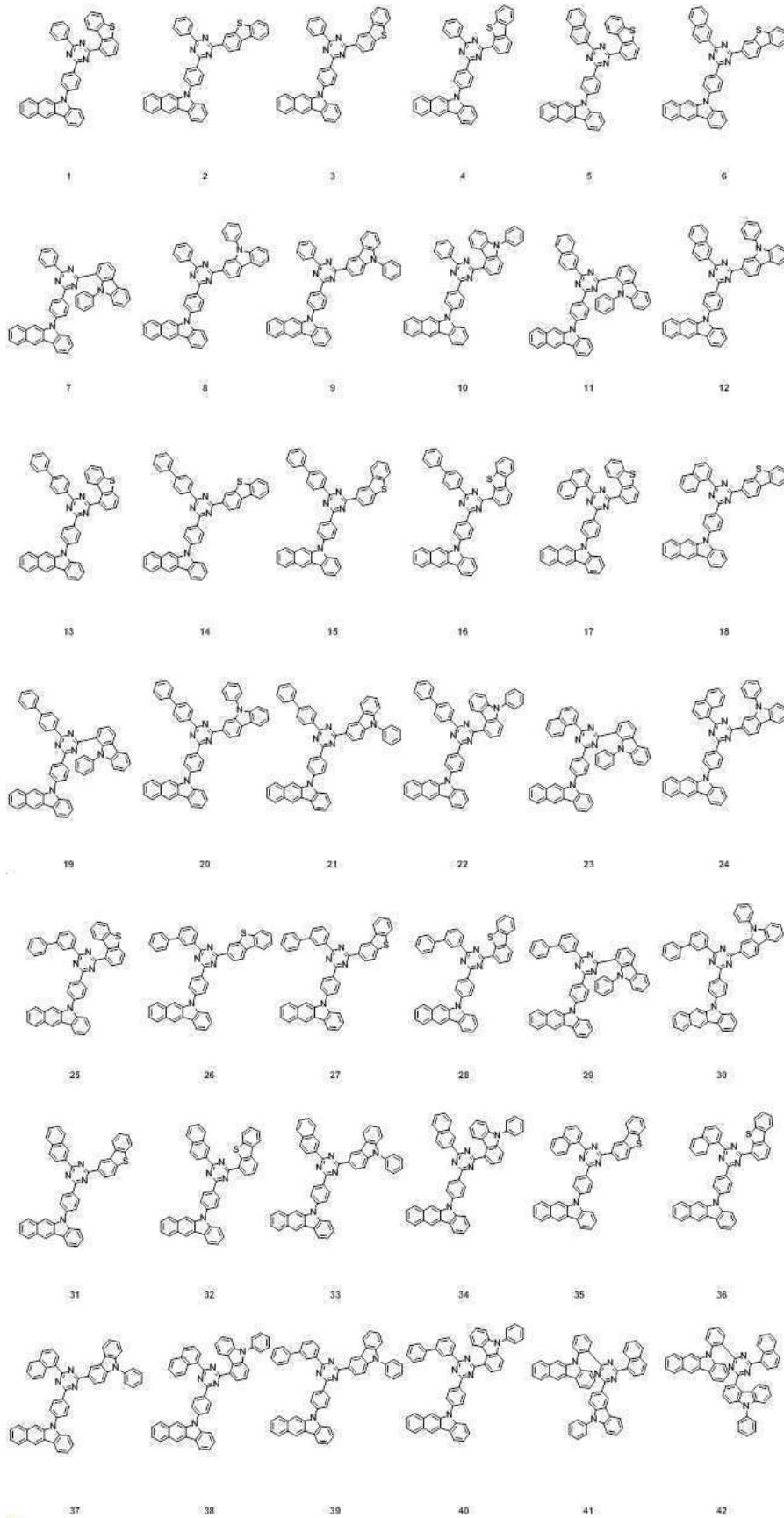
청구항 1에 있어서,

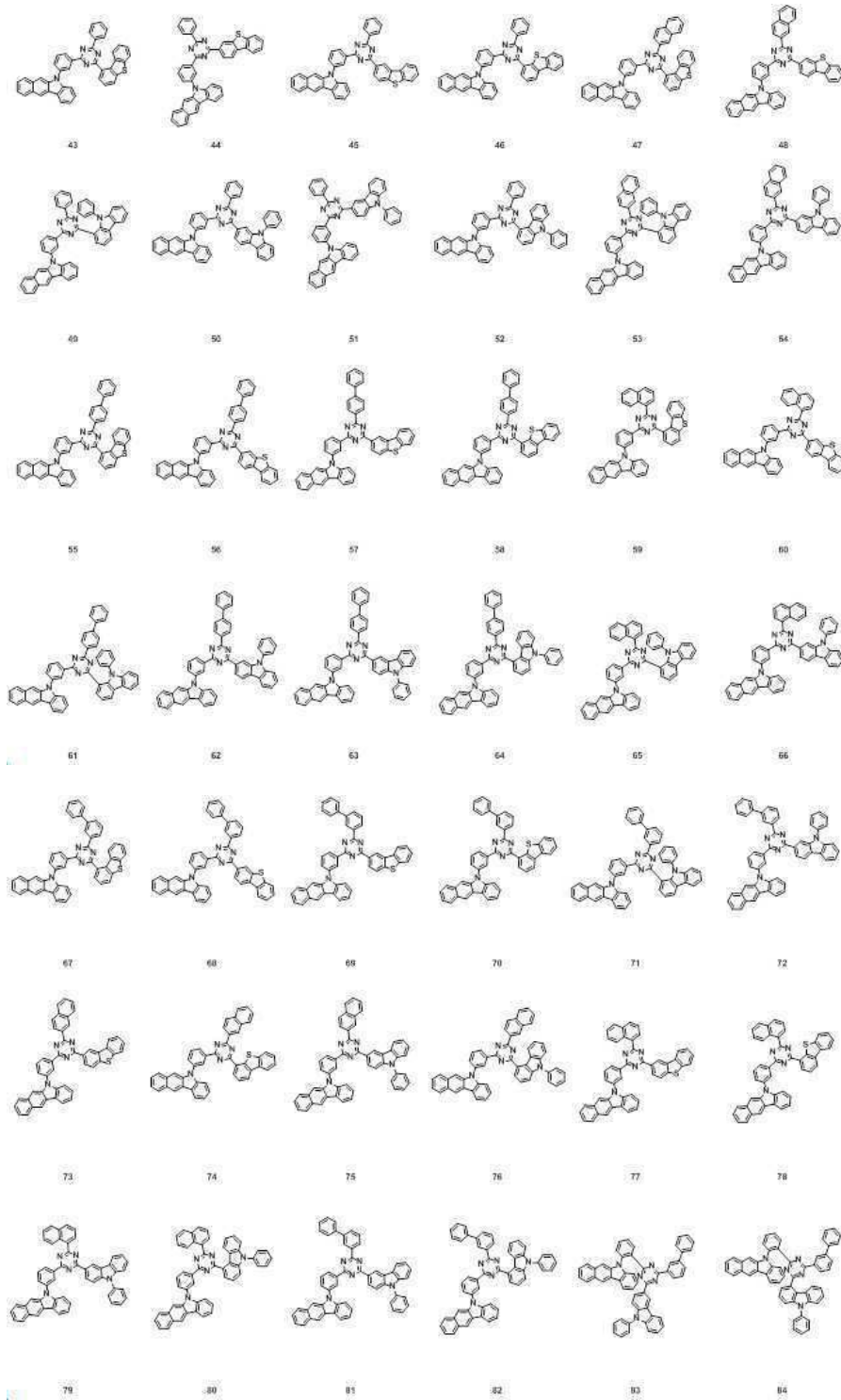
상기 R1 및 R2는 수소인 것인 화합물.

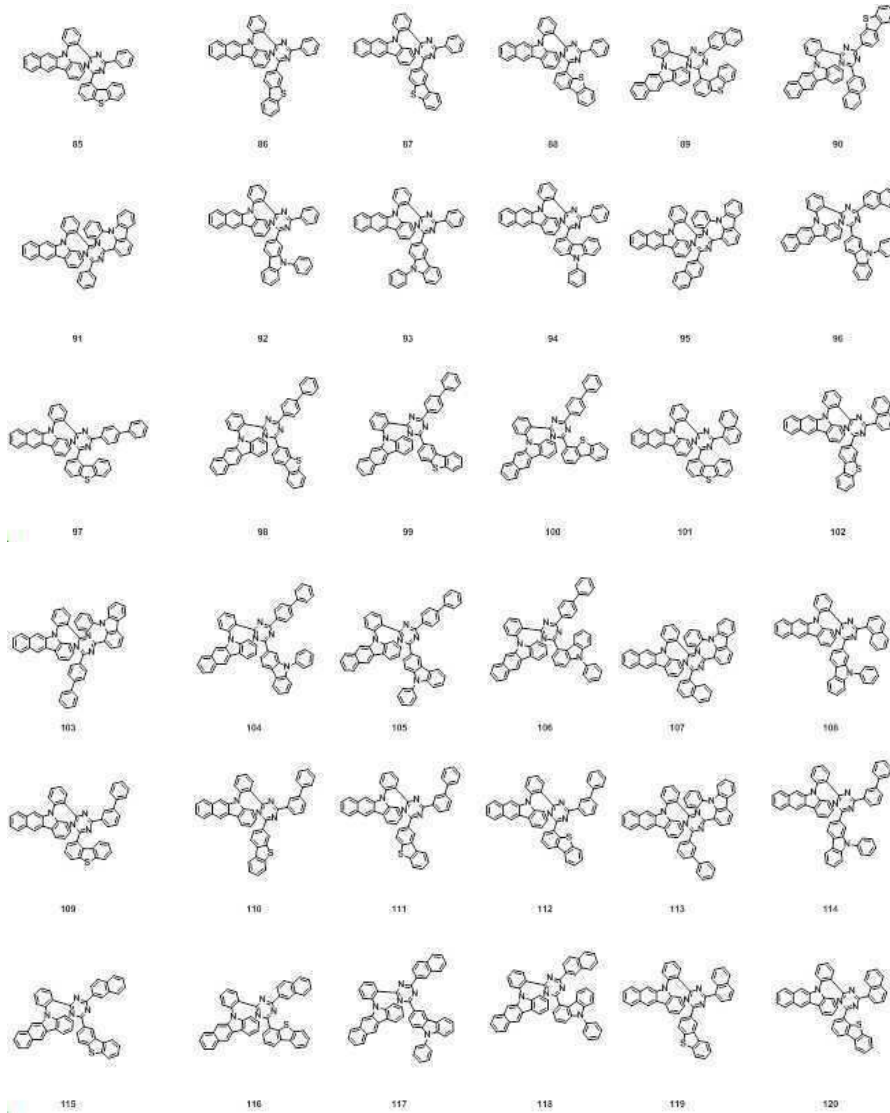
청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중에서 선택되는 것인 화합물:







청구항 5

제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하고,

상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 4 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고,

상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하고,

상기 발광층은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 유기물층은 전자수송층 또는 전자주입층을 포함하고,

상기 전자수송층 또는 전자주입층은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 유기 발광 소자는 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층 및 정공저지층으로 이루어진 균에서 선택되는 1층 또는 2층 이상을 더 포함하는 것인 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 제1 전극과 제2 전극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어 질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 제1 전극에서는 정공이, 제2 전극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0003] 상기와 같은 유기 발광 소자를 위한 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 공개특허문헌 제10-2011-0107681호

발명의 내용

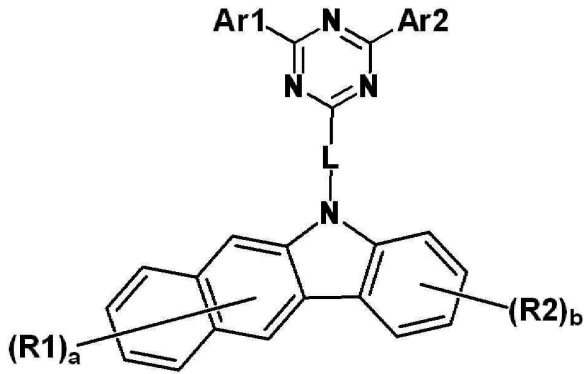
해결하려는 과제

[0005] 본 출원은 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 출원은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0007] [화학식 1]



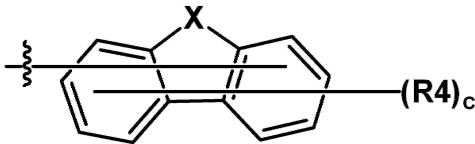
[0008]

[0009] 화학식 1에 있어서,

[0010] L은 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

[0011] Ar1 및 Ar2 중 어느 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 다른 하나는 하기 화학식 2로 표시되며,

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0015] 화학식 1 및 2에 있어서,

[0016] X는 S 또는 NR₃이며,

[0017] R1 내지 R4는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아민기; 치환 또는 비치환된 아릴아민기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

[0018] a는 0 내지 6의 정수이며,

[0019] b 는 0 내지 4의 정수이며,

[0020] c는 0 내지 7의 정수이며,

[0021] a 내지 c가 각각 2 이상인 경우, 2 이상의 괄호 안의 치환기는 서로 동일하거나 상이하하며,

[0022] c가 2 이상인 경우, 인접한 R4는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0023] 또한, 본 출원은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 전술한 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 출원의 일 실시상태에 따른 화합물을 사용하는 유기 발광 소자는 낮은 구동전압, 높은 발광효율 및/또는 장수명이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 기관(1), 제1 전극(2), 발광층(3), 제2 전극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 2는 기관(1), 제1 전극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 전자수송층(7) 및 제2 전극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

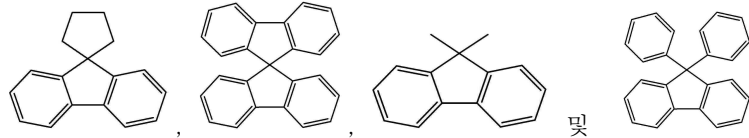
도 3 및 4는 화학식 a를 확인하기 위한 1H-NMR 및 질량분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
 - [0027] 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.
 - [0028] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기와 같은 코어 구조를 가짐으로써, 삼중항 에너지를 조절할 수 있는 장점이 있고, 장수명 및 고효율의 특성을 나타낼 수 있다.
 - [0029] 본 명세서에서 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
 - [0030] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
 - [0031] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 아민기; 아릴기; 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.
 - [0032] 본 명세서에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.
 - [0033] 본 명세서에 있어서, 에스테르기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
-
- [0034]
 - [0035] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸헥틸, 2-메틸헥틸, 4-메틸-2-헥틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로헵틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸헵틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
 - [0036] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
 - [0037] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스티베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
 - [0038] 본 명세서에서 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
 - [0039] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 24인 것이 바람직하다.

구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.



[0041] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우, , , 및 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 명세서에 있어서, 헤테로고리기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 헤테로고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조푸라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조푸라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 명세서에 있어서, 아릴옥시기, 아릴티옥시기, 아릴숄폭시기, 아릴포스핀기, 아르알킬기, 아랄킬아민기, 아르알케닐기, 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0044] 본 명세서에 있어서, 알킬티옥시기, 알킬숄폭시기, 아르알킬기, 아랄킬아민기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0045] 본 명세서에 있어서, "인접한" 기는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 가깝게 위치한 치환기, 또는 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 벤젠고리에서 오쏘(ortho)위치로 치환된 2개의 치환기 및 지방족 고리에서 동일 탄소에 치환된 2개의 치환기는 서로 "인접한" 기로 해석될 수 있다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 인접한 기가 서로 결합하여 고리를 형성하는 것의 의미는 전술한 바와 같이 인접한 기가 서로 결합하여, 5원 내지 8원의 탄화수소 고리 또는 5원 내지 8원의 헤테로고리를 형성하는 것을 의미하며, 단 환 또는 다환일 수 있으며, 지방족, 방향족 또는 이들의 축합된 형태일 수 있으며 이를 한정하지 않는다.

[0047] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, L은 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이다.

[0048] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, L은 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴렌기이다.

[0049] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, L은 페닐렌기 또는 나프틸렌기이다.

[0050] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, Ar1 및 Ar2 중 어느 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 15의 아릴기이고, 다른 하나는 상기 화학식 2로 표시된다.

[0051] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R1 내지 R4는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이다.

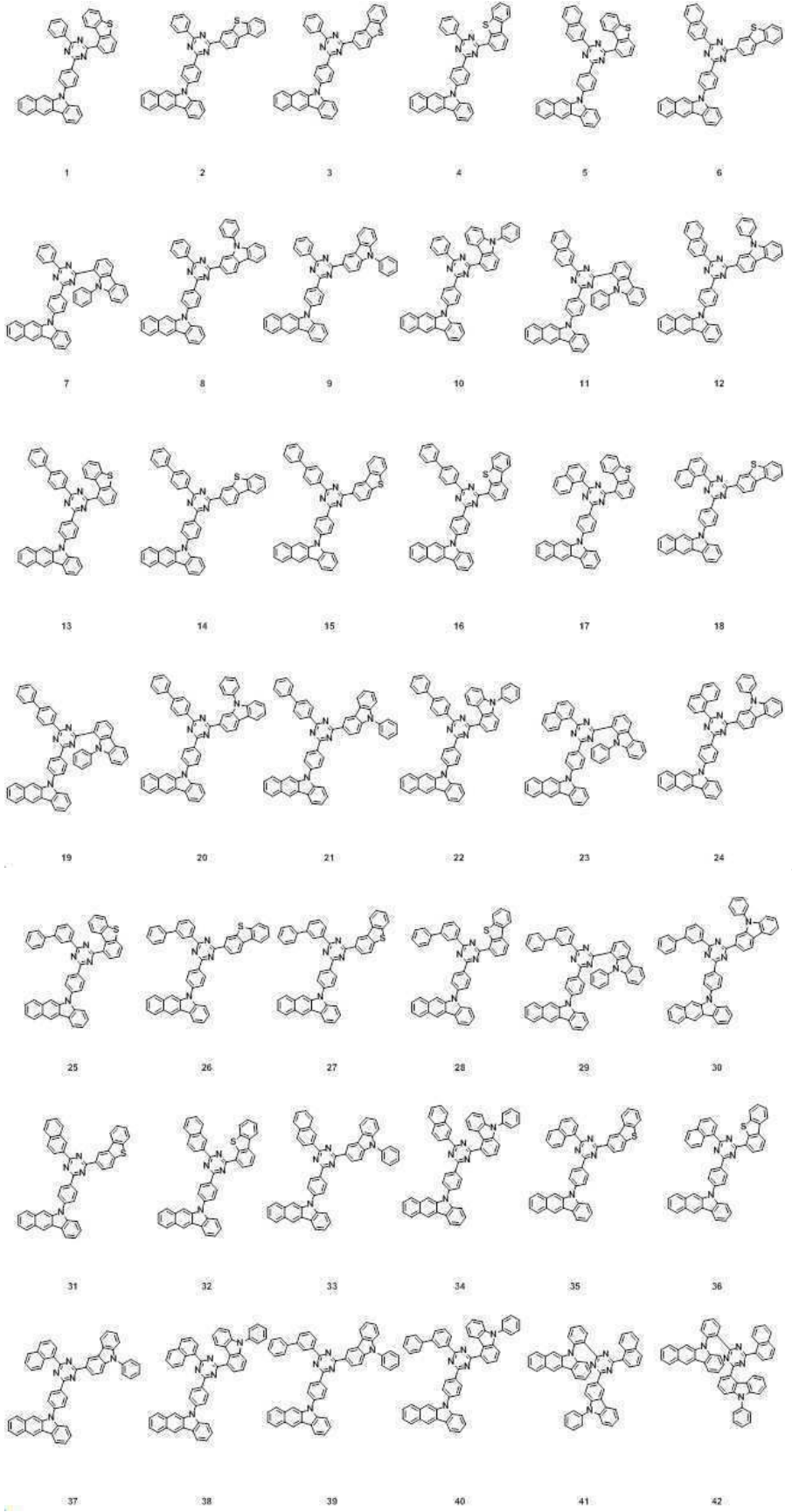
[0052] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R1 내지 R4는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로고리기이다.

[0053] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R1 내지 R4는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로고리기이다.

[0054] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R1 및 R2는 수소이다.

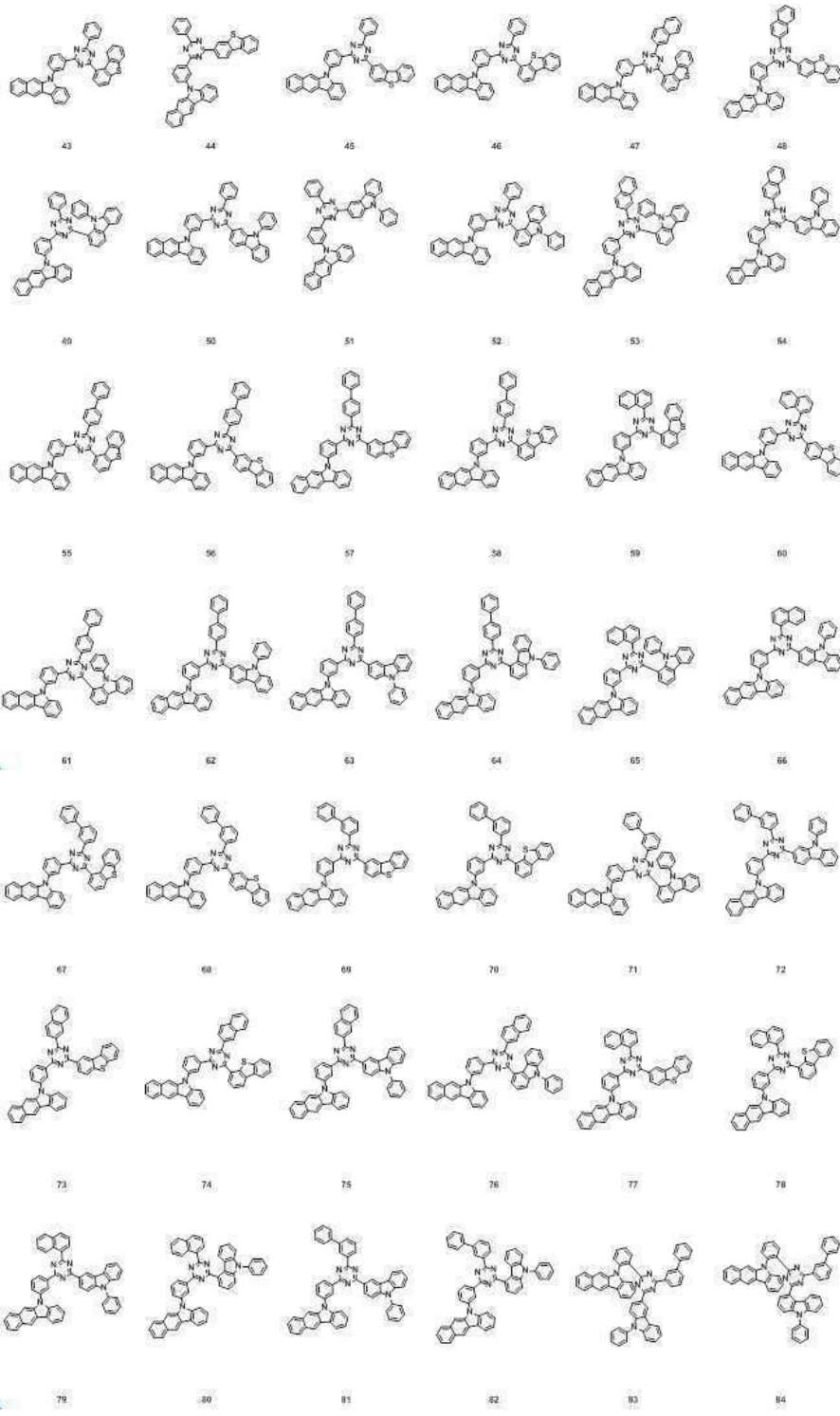
[0055] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R3은 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

- [0056] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R3은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기이다.
- [0057] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R3은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다.
- [0058] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R3은 치환 또는 비치환된 페닐기이다.
- [0059] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, R4는 수소이다.
- [0060] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, c 가 2 이상이고, 서로 인접한 R4는 서로 결합하여 고리를 형성한다.
- [0061] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중에서 선택된다.



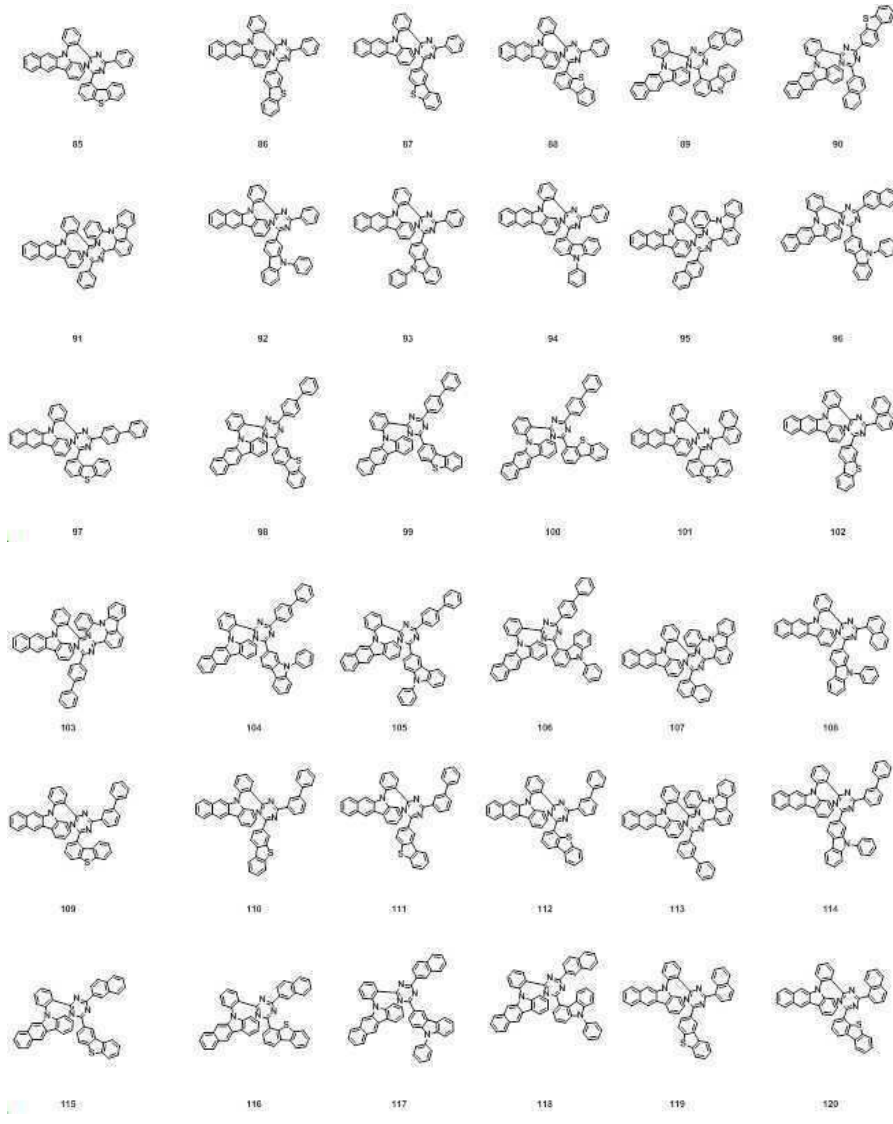
[0062]

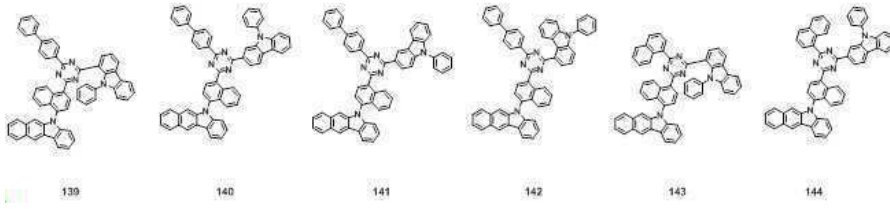
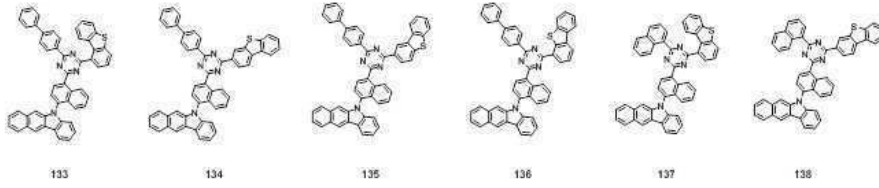
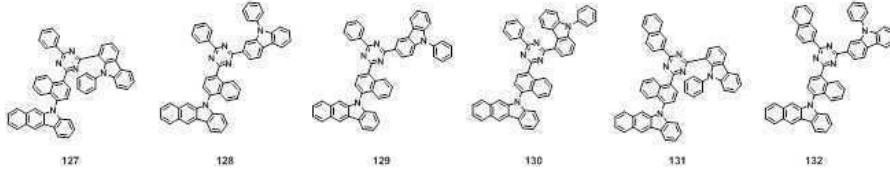
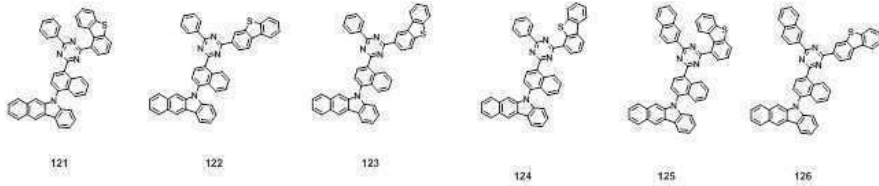
[0063]



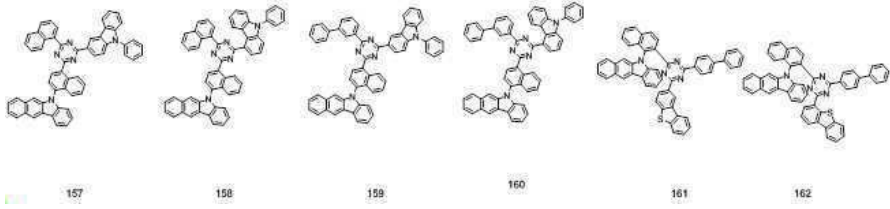
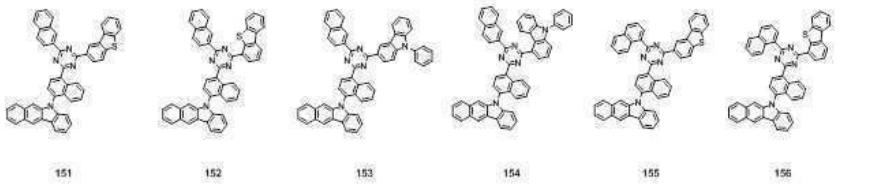
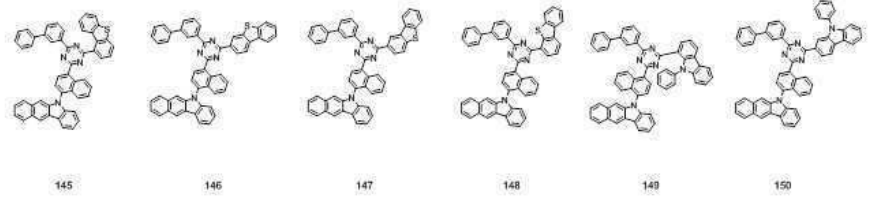
[0064]

[0065]

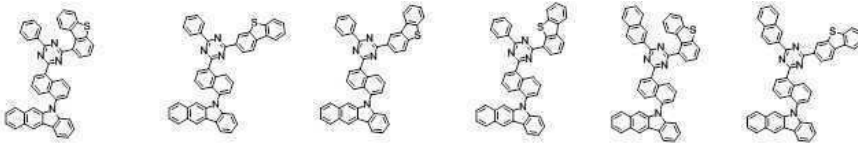




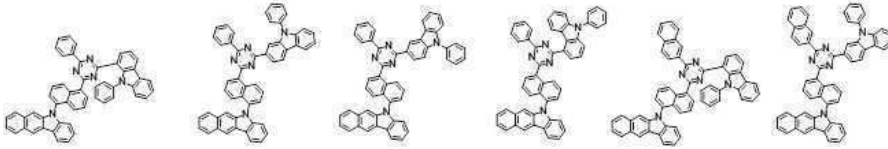
[0068]



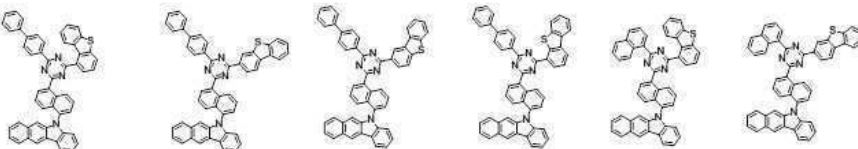
[0069]



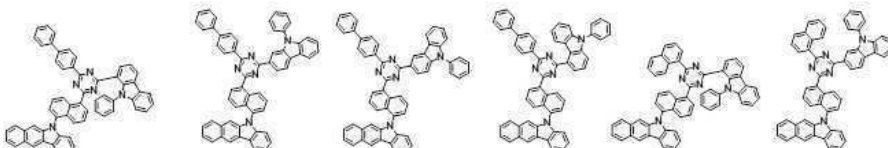
163 164 165 166 167 168



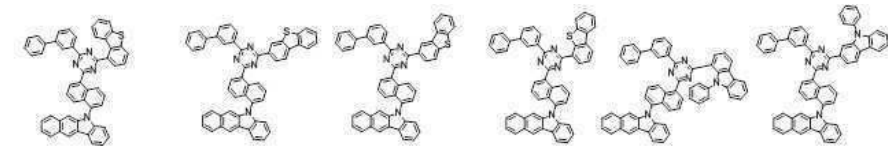
169 170 171 172 173 174



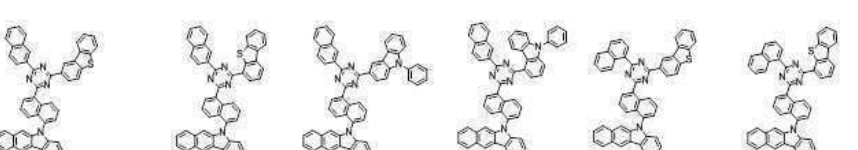
175 176 177 178 179 180



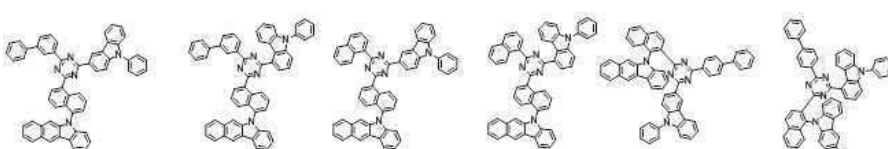
181 182 183 184 185 186



187 188 189 190 191 192



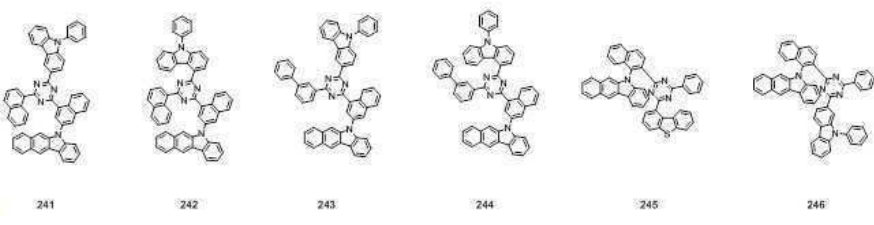
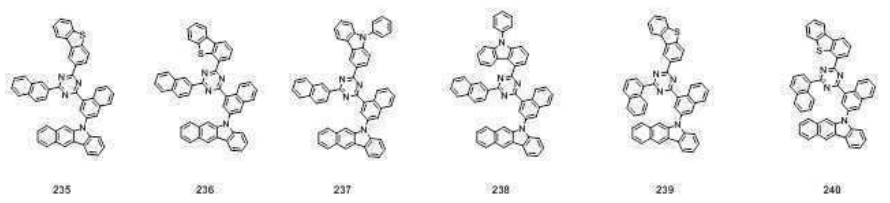
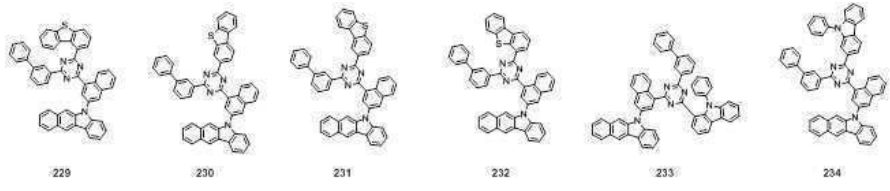
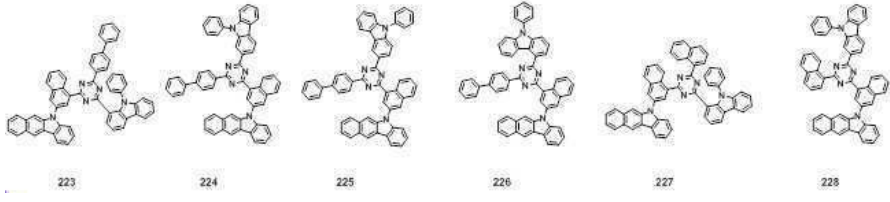
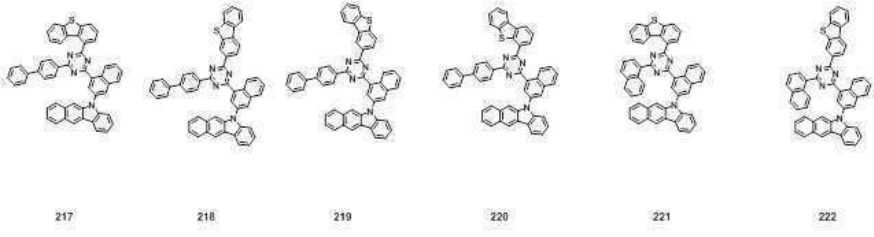
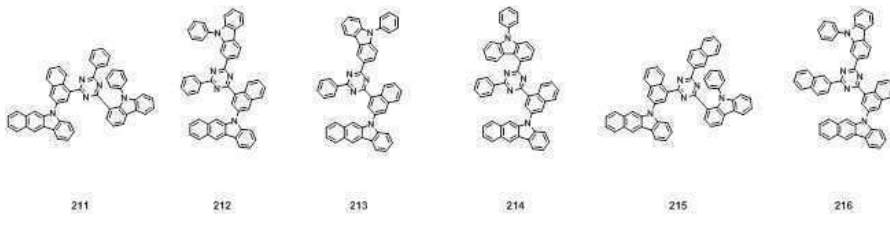
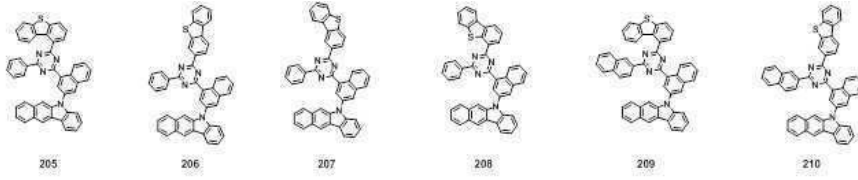
193 194 195 196 197 198



199 200 201 202 203 204

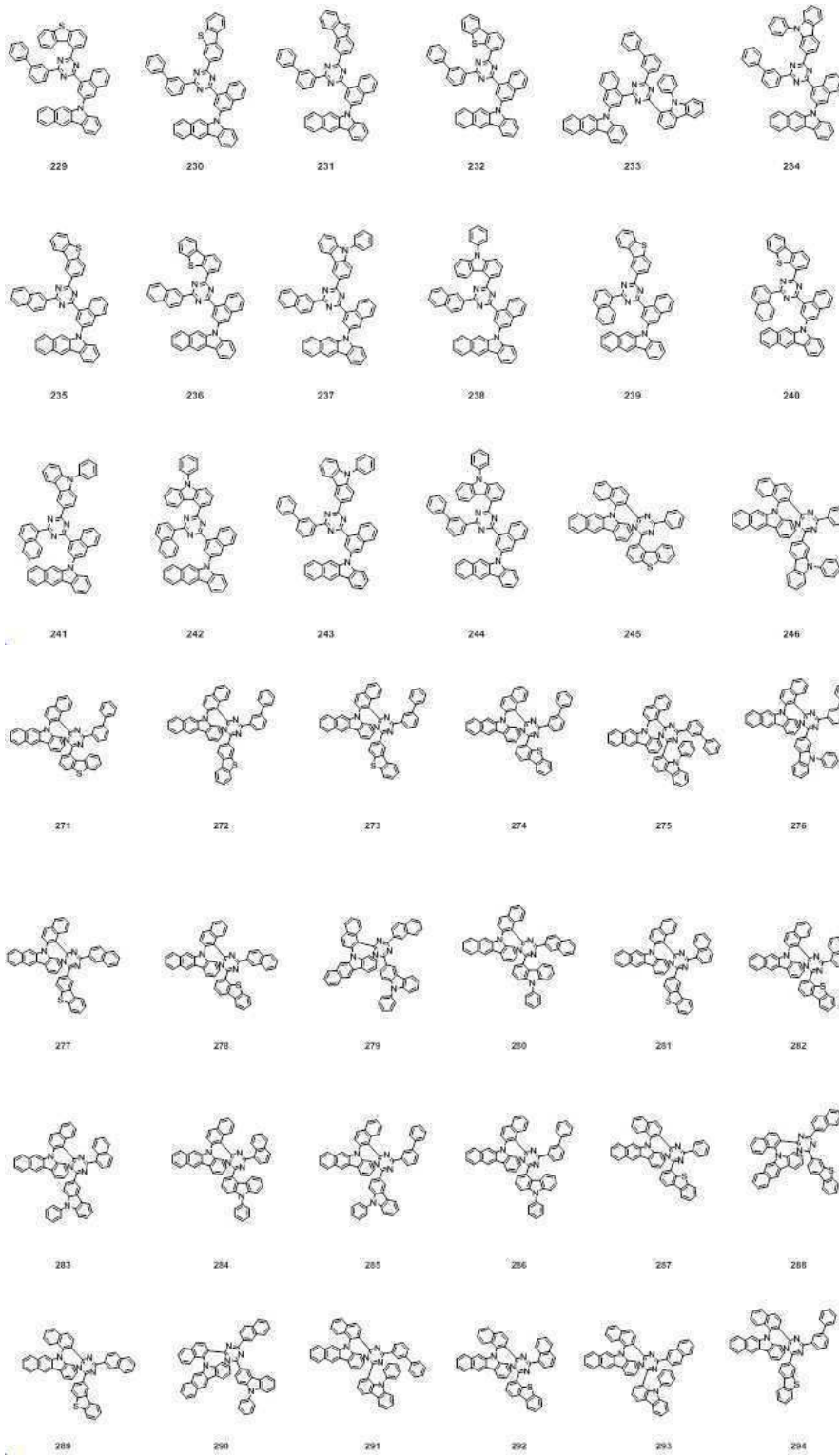
[0070]

[0071]



[0072]

[0073]



[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

또한, 본 명세서는 상기 기술한 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

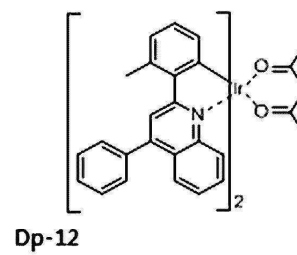
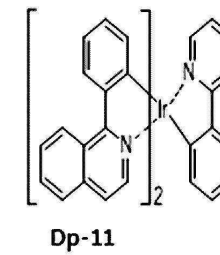
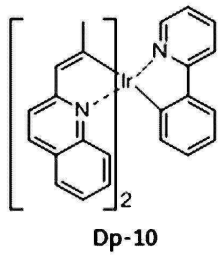
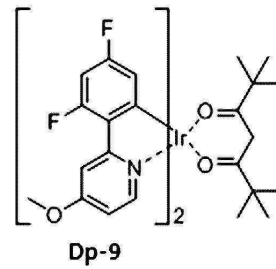
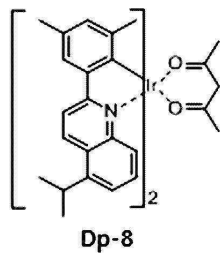
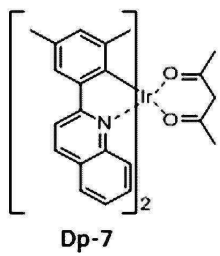
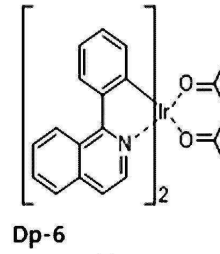
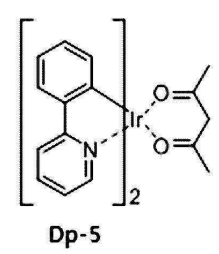
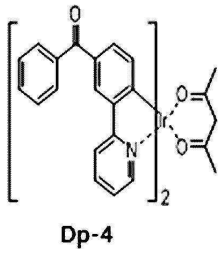
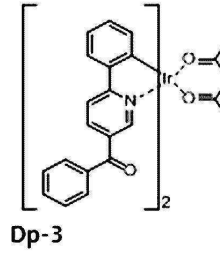
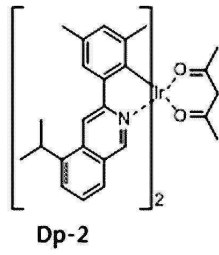
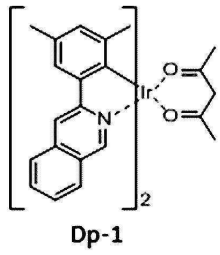
본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0080] 본 명세서의 유기 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물층으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기층을 포함할 수 있다.
- [0081] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고, 상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 화합물을 포함한다.
- [0082] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 포함한다.
- [0083] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자수송층 또는 전자주입층을 포함하고, 상기 전자수송층 또는 전자주입층은 상기 화합물을 포함한다.
- [0084] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 전자주입층, 전자저지층 및 정공저지층으로 이루어진 군에서 선택되는 1층 또는 2층 이상을 더 포함한다.
- [0085] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 발광층; 상기 발광층과 상기 제1 전극 사이, 또는 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 구비된 2층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 2층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화합물을 포함한다. 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 2층 이상의 유기물층은 전자수송층, 전자주입층, 전자 수송과 전자주입을 동시에 하는 층 및 정공저지층으로 이루어진 군에서 2 이상이 선택될 수 있다.
- [0086] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 2층 이상의 전자수송층을 포함하고, 상기 2층 이상의 전자수송층 중 적어도 하나는 상기 화합물을 포함한다. 구체적으로 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화합물은 상기 2층 이상의 전자수송층 중 1층에 포함될 수도 있으며, 각각의 2층 이상의 전자수송층에 포함될 수 있다.
- [0087] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화합물이 상기 각각의 2층 이상의 전자수송층에 포함되는 경우, 상기 화합물을 제외한 다른 재료들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0088] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화합물을 포함하는 유기물층 이외에 아릴아미노기, 카바졸기 또는 벤조카바졸기를 포함하는 화합물을 포함하는 정공주입층 또는 정공수송층을 더 포함한다.
- [0089] 또 하나의 실시상태에 있어서, 유기 발광 소자는 기관 상에 제1 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 발광 소자일 수 있다.
- [0090] 또 하나의 실시상태에 있어서, 유기 발광 소자는 기관 상에 제2 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제1 전극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 발광 소자일 수 있다.
- [0091] 예컨대, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1 및 2에 예시되어 있다.
- [0092] 도 1은 기관(1), 제1 전극(2), 발광층(3), 제2 전극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화합물은 상기 발광층(3)에 포함될 수 있다.
- [0093] 도 2는 기관 (1), 제1 전극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 전자수송층(7) 및 제2 전극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서 상기 화합물은 상기 정공주입층(5), 정공 수송층(6), 발광층(3) 및 전자 수송층(7) 중 1층 이상에 포함될 수 있다.
- [0094] 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화합물은 상기 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 중 1층 이상에 포함될 수 있다.
- [0095] 본 명세서의 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 본 명세서의 화합물, 즉 상기 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0096] 상기 유기 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.
- [0097] 본 명세서의 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 상기 화합물, 즉 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.

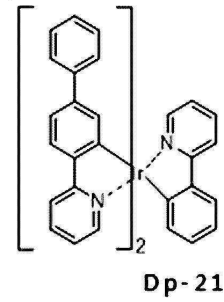
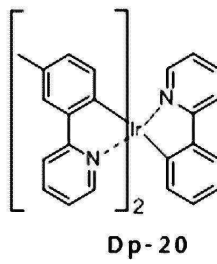
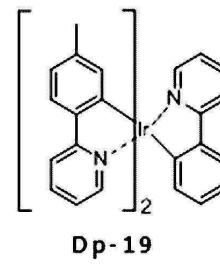
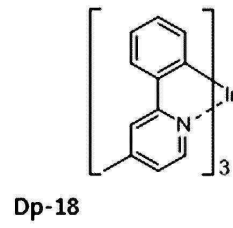
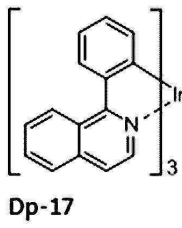
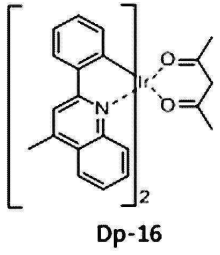
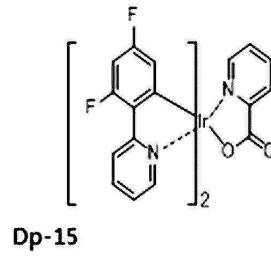
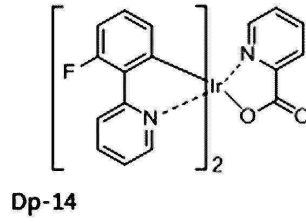
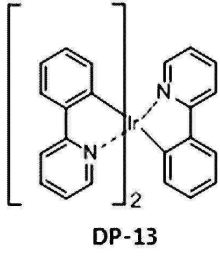
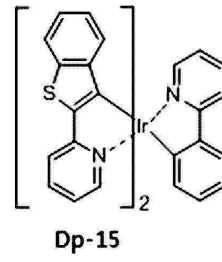
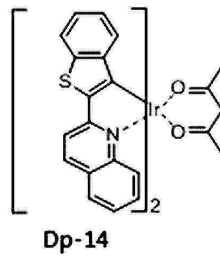
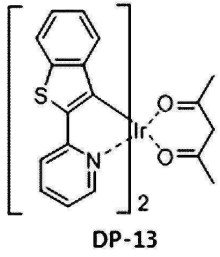
- [0098] 예컨대, 본 명세서의 유기 발광 소자는 기판 상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 제1 전극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 제2 전극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 제2 전극 물질부터 유기물층, 제1 전극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0100] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 제2 전극 물질로부터 유기물층, 제1 전극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수도 있다 (국제 특허 출원 공개 제 2003/012890호). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이다.
- [0102] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.
- [0103] 상기 제1 전극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 제1 전극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0104] 상기 제2 전극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 제2 전극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 상기 정공 주입층으로는 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 제1 전극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 제1 전극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.
- [0106] 상기 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로는 제1 전극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란테 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 화합물, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0109] 상기 전자 수송층으로는 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 제2 전극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.
- [0110] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 상기 전자 주입 물질로는 전자를 수송하는 능력을 갖고, 제2 전극으로부터의 전자주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀸논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사디아아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌테트라카복실산, 프레오레닐리텐 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 합질소 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0111] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0112] 상기 정공저지층은 정공의 제2 전극 도달을 저지하는 층으로, 일반적으로 정공주입층과 동일한 조건으로 형성될 수 있다. 구체적으로 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, BCP, 알루미늄 착물 (aluminum complex) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

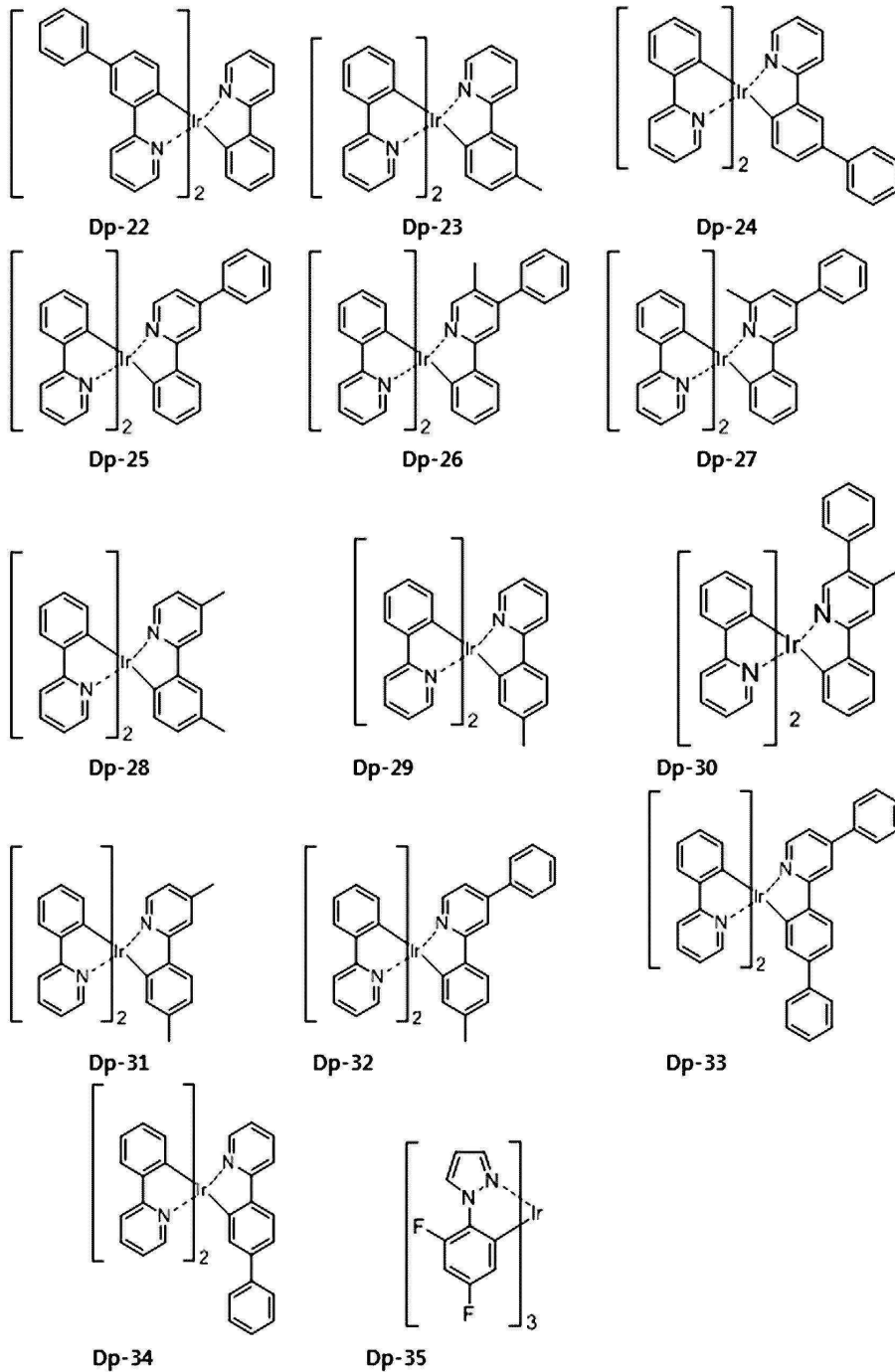
[0113] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 도판트는 하기 구조식에서 선택될 수 있다.



[0114]



[0115]



[0116]

상기 명시된 구조는 도판트 화합물로 이에 한정하는 것은 아니다

[0117]

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

[0118]

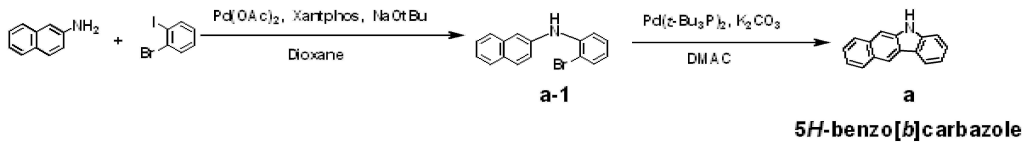
[0119]

상기 화학식 1의 화합물의 제조방법 및 이들을 이용한 유기 발광 소자의 제조는 이하의 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0120]

본 발명의 화합물은 대표적인 반응으로 Buchwald-Hartwig coupling reaction, Heck coupling reaction, Suzuki coupling reaction 등을 이용하여 제조했으며 모든 화합물은 정제 후 승화 정제를 실시하고 소자 평가를 진행했다.

[0122] 제조예 1.



[0123]

[0125] 1) 화학식 a-1의 제조

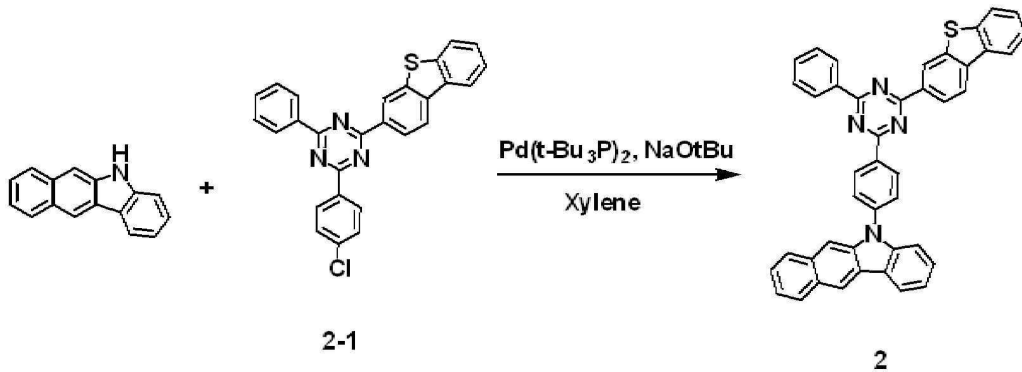
[0126] naphthalen-2-amine 300.0 g (1.0 eq), 1-bromo-2-iodobenzene 592.7 g (1.0 eq), NaOtBu 302.0 g (1.5 eq), Pd(OAc)₂ 4.70 g (0.01 eq), Xantphos 12.12 g (0.01 eq), 1,4-dioxane 5L 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 Ethylacetate에 완전히 녹여서 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 70% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Hexane을 넣어주며 결정을 떨어트리 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 a-1 443.5 g (수율 71 %)를 얻었다. [M+H]=299

[0127] 2) 화학식 a(5H-benzo[b]carbazole)의 제조

[0128] 화학식 a-1 443.5 g (1.0 eq) 에 Pd(t-Bu₃P)₂ 8.56 g (0.01 eq), K₂CO₃ 463.2 g (2.00 eq) 을 다이메틸아세트아마이드 (Dimethylacetamide) 4L에 넣고 환류하여 교반했다. 3시간 후 반응물을 물에 부어서 결정을 떨어트리 고 여과했다. 여과한 고체를 1,2-dichlorobenzene에 완전히 녹인 후 물로 씻어주고 생성물이 녹아있는 용액을 감압 농축하여 결정을 떨어트리 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화학식 a(5H-benzo[b]carbazole)174.8 g (수율 48 %)을 얻었다. [M+H]=218

[0129] 도 3 및 4는 화학식 a를 확인하기 위한 1H-NMR 및 질량분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

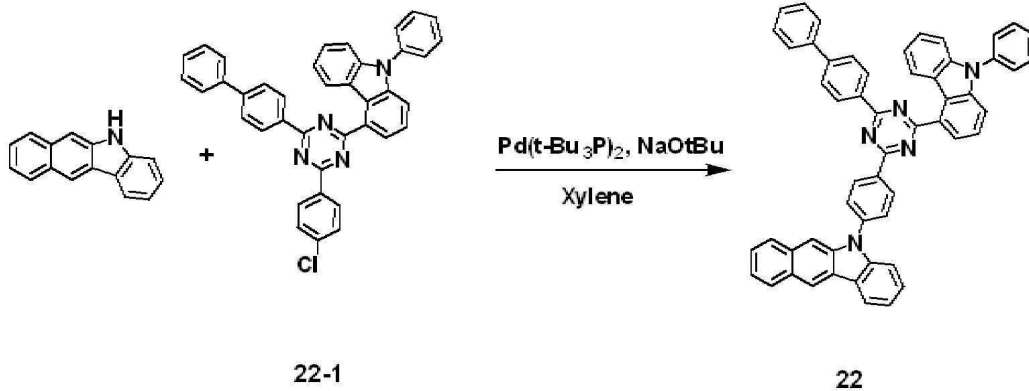
[0131] 합성예 1



[0132]

[0133] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 2-1 22.76 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어트리 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 2 19.48 g (수율 67 %)를 얻었다. [M+H]=631

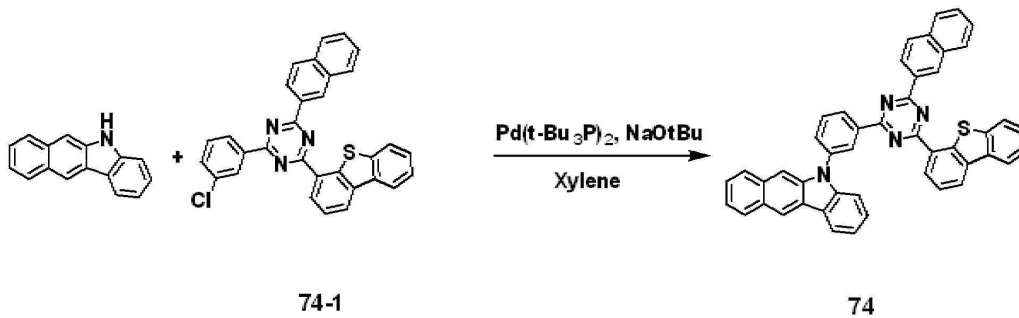
[0135] 합성예 2



[0136]

[0137] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 22-1 29.65 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 22 25.06 g (수율 71 %)를 얻었다. [M+H]=766

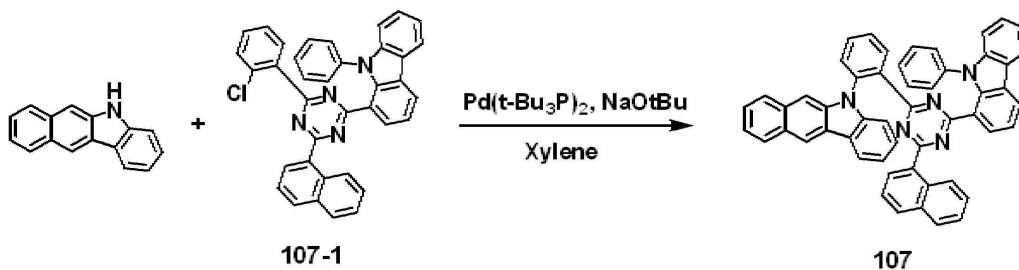
[0139] 합성예 3



[0140]

[0141] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 74-1 25.34 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 74 22.90 g (수율 73 %)를 얻었다. [M+H]=681

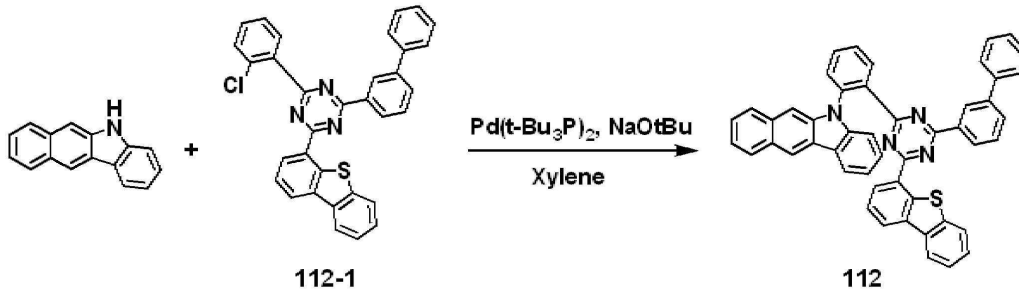
[0143] 합성예 4



[0144]

[0145] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 107-1 28.33 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 107 23.87 g (수율 70 %)를 얻었다. [M+H]=740

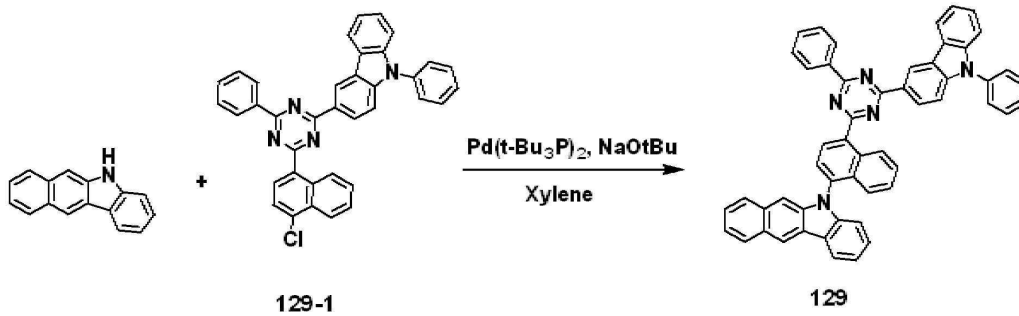
[0147] 합성예 5



[0148]

[0149] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 112-1 26.66 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 112 20.85 g (수율 64 %)를 얻었다. [M+H]=707

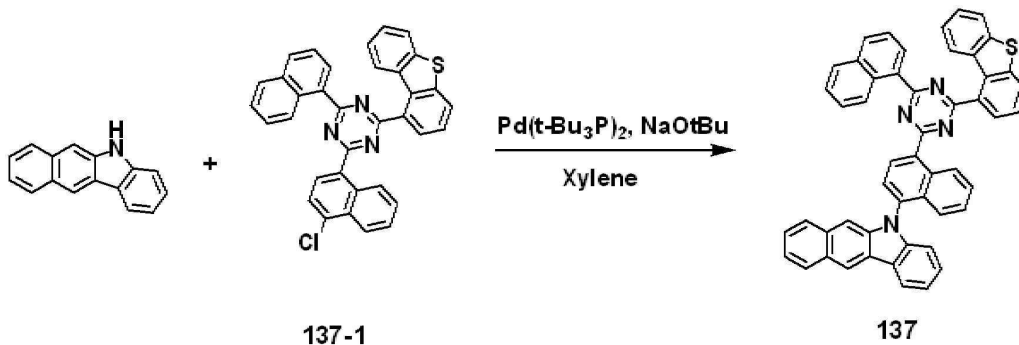
[0151] 합성예 6



[0152]

[0153] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 129-1 28.33 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 129 21.14 g (수율 62 %)를 얻었다. [M+H]=740

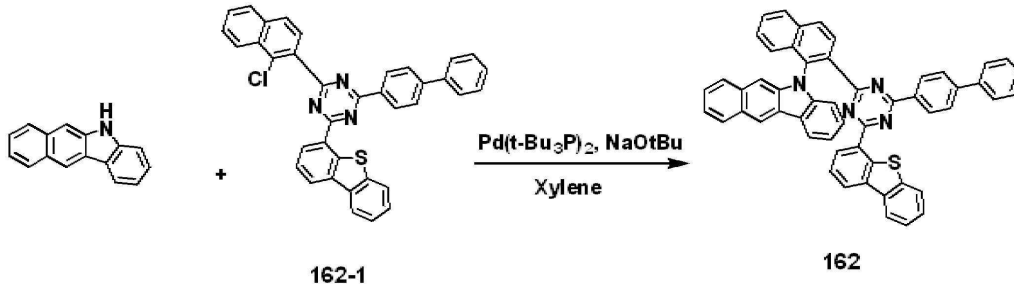
[0155] 합성예 7



[0156]

[0157] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 137-1 27.88 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 137 21.89 g (수율 65 %)를 얻었다. [M+H]=731

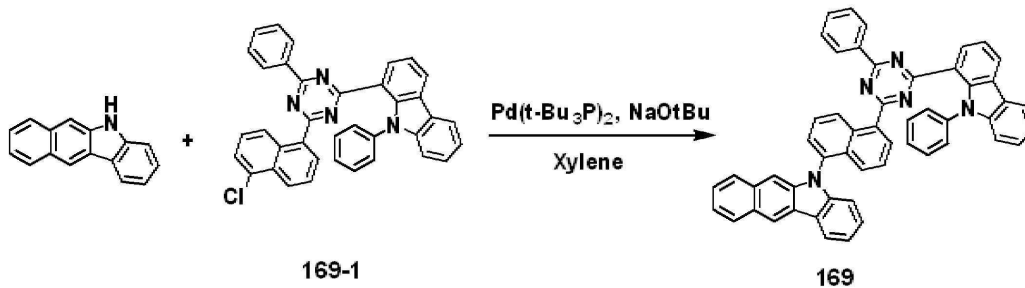
[0159] 합성예 8



[0160]

[0161] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 162-1 29.19 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 162 21.27 g (수율 61%)를 얻었다. [M+H]=757

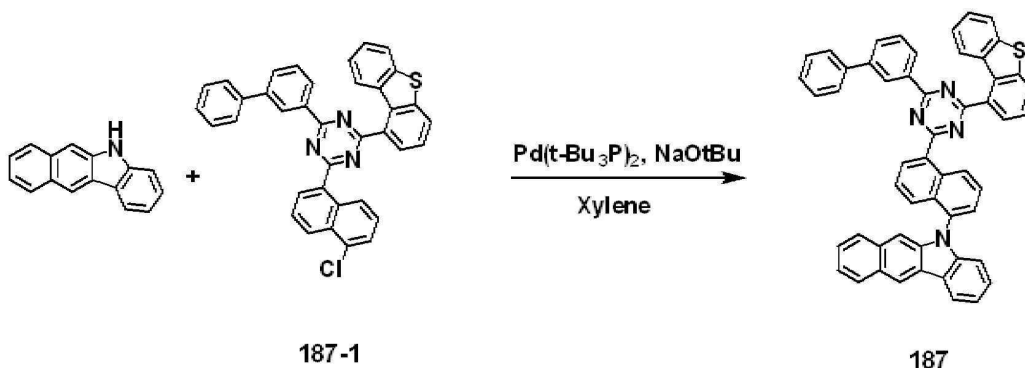
[0163] 합성예 9



[0164]

[0165] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 169-1 28.33 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 169 21.82 g (수율 64%)를 얻었다. [M+H]=740

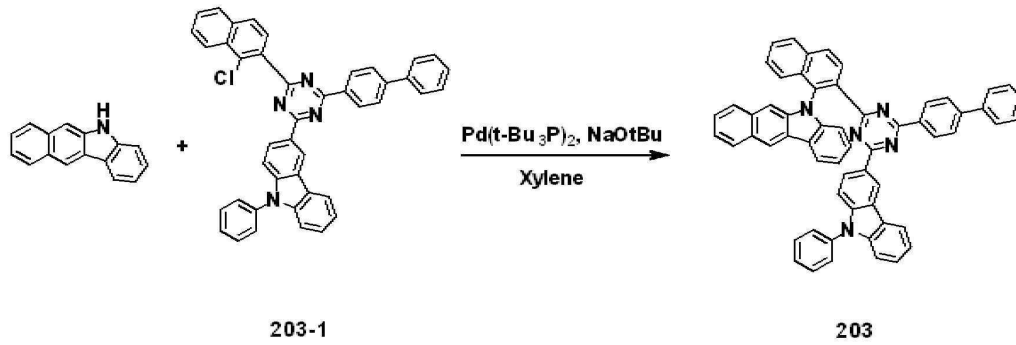
[0167] 합성예 10



[0168]

[0169] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 187-1 29.19 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 187 23.37 g (수율 67%)를 얻었다. [M+H]=757

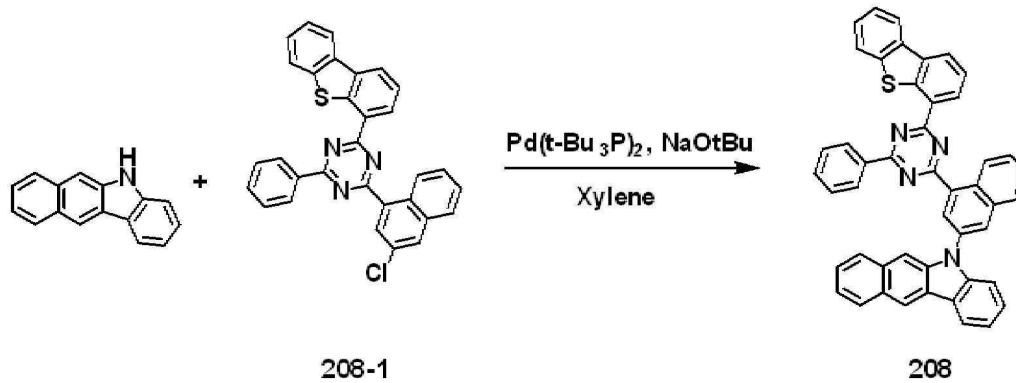
[0171] 합성예 11



[0172]

[0173] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 203-1 32.18 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 203 23.69 g (수율 63%)를 얻었다. [M+H]=816

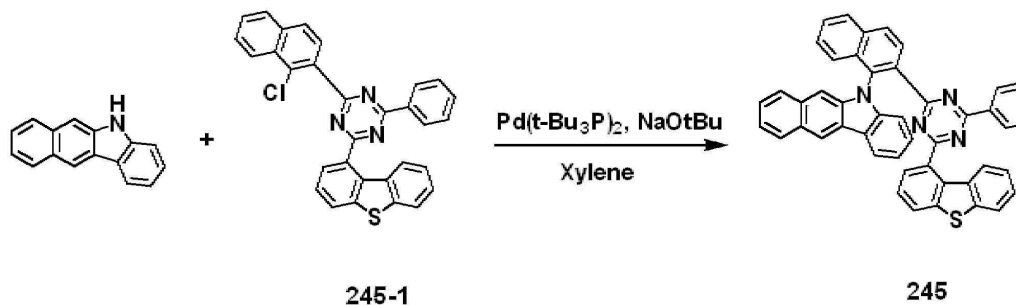
[0175] 합성예 12



[0176]

[0177] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 208-1 25.34 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 208 21.02 g (수율 67%)를 얻었다. [M+H]=681

[0179] 합성예 13

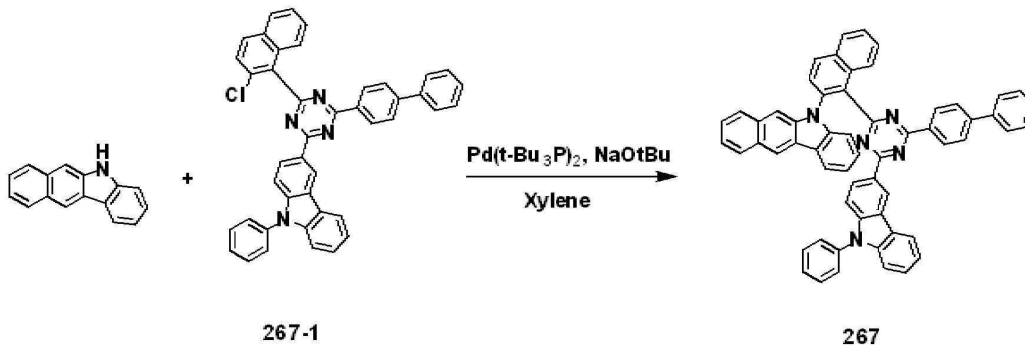


[0180]

[0181] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 245-1 25.34 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 245

20.39 g (수율 65%)를 얻었다. [M+H]=681

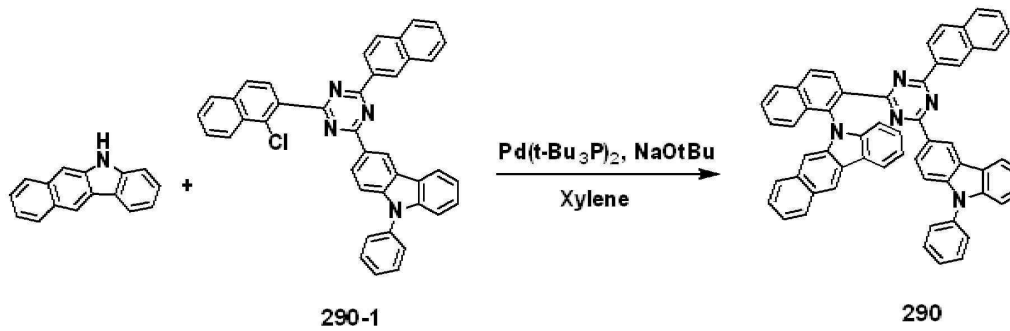
[0183] 합성예 14



[0184]

[0185] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 267-1 32.18 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 267 24.06 g (수율 64%)를 얻었다. [M+H]=816

[0187] 합성예 15



[0188]

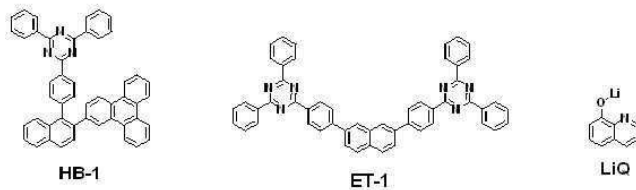
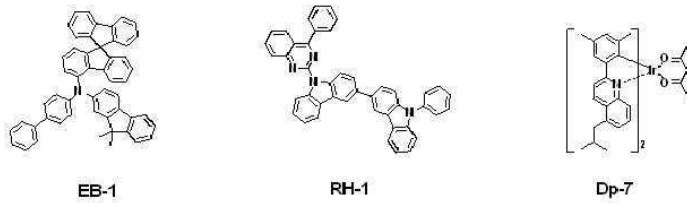
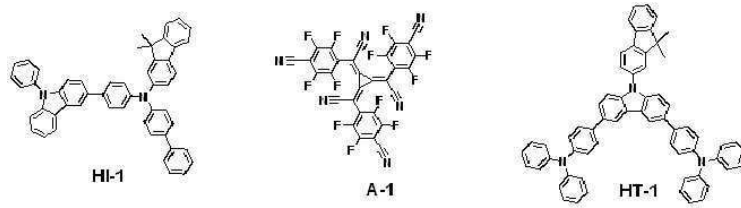
[0189] 화학식 a 10.0 g (1.0 eq), 중간체 290-1 30.87 g (1.1 eq), NaOtBu 8.84 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.12 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 250 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 3 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 Ethyl acetate 를 넣어주며 결정을 떨어뜨려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 290 22.20 g (수율 61%)를 얻었다. [M+H]=790

[0190] 비교예 1

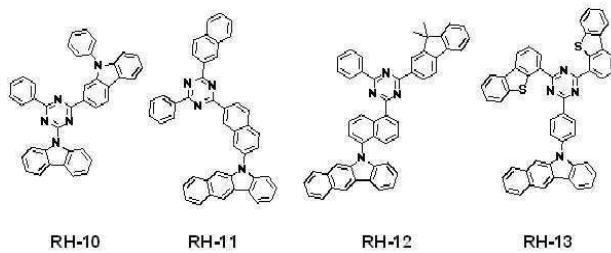
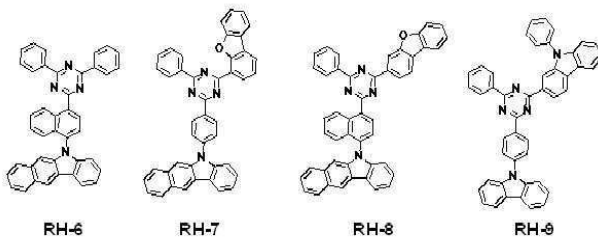
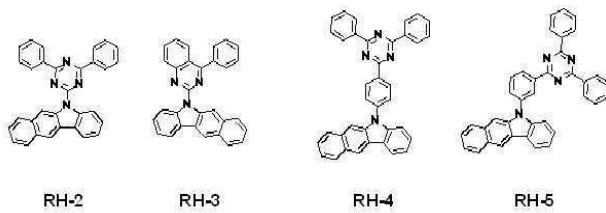
[0191] ITO(indium tin oxide)가 1,000Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀러포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[0192] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 정공주입층으로 하기 HI-1 화합물을 1150Å의 두께로 형성하되 하기 A-1 화합물을 1.5% 농도로 p-doping 하였다. 상기 정공주입층 위에 하기 HT-1 화합물을 진공 증착하여 막 두께 800Å의 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 위에 막 두께 150Å으로 하기 EB-1 화합물을 진공 증착하여 전자억제층을 형성하였다. 이어서, 상기 EB-1 증착막 위에 하기 RH-1 화합물과 하기 Dp-7 화합물을 98:2의 중량비로 진공 증착하여 400Å 두께의 적색 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 위에 막 두께 30Å으로 하기 HB-1 화합물을 진공 증착하여 정공저지층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공저지층 위에 하기 ET-1 화합물과 하기 LiQ 화합물을 2:1의 중량비로 진공 증착하여 300Å의 두께로 전자 주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자 주

입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께로 리튬플로라이드(LiF)와 1,000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.



[0193]



[0194]

[0195] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4-0.7Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플로라이드는 0.3Å/sec, 알루미늄은 2Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ torr를 유지하여, 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0196]

실시에 1 내지 실시예 15

[0197]

비교예 1의 유기 발광 소자에서 RH-1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0198]

비교예 2 내지 비교예 13

[0199] 비교예 1-1의 유기 발광 소자에서 RH-1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0200] 상기 실시예 1 내지 실시예 15 및 비교예 1 내지 비교예 13에서 제조한 유기 발광 소자에 전류를 인가하였을 때, 전압, 효율, 수명을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. T98은 휘도가 초기 휘도(5000 nit)에서 98%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

표 1

구분	물질	구동전압(V)	효율(cd/A)	수명 T98(hr)	발광색
비교예 1	RH-1	4.51	30.5	171	적색
실시예 1	화합물 2	4.17	35.5	253	적색
실시예 2	화합물 22	4.24	37.7	243	적색
실시예 3	화합물 74	3.97	39.8	301	적색
실시예 4	화합물 107	3.99	40.7	290	적색
실시예 5	화합물 112	3.89	37.1	287	적색
실시예 6	화합물 129	3.90	37.8	275	적색
실시예 7	화합물 137	4.10	37.6	285	적색
실시예 8	화합물 162	4.07	38.0	277	적색
실시예 9	화합물 169	4.21	37.9	271	적색
실시예 10	화합물 187	3.95	39.1	267	적색
실시예 11	화합물 203	4.13	35.1	260	적색
실시예 12	화합물 208	4.10	37.1	251	적색
실시예 13	화합물 245	3.96	39.4	269	적색
실시예 14	화합물 267	3.85	40.0	258	적색
실시예 15	화합물 290	3.97	38.7	250	적색
비교예 2	RH-2	4.33	34.2	105	적색
비교예 3	RH-3	4.75	30.1	131	적색
비교예 4	RH-4	4.50	31.5	101	적색
비교예 5	RH-5	4.48	30.0	87	적색
비교예 6	RH-6	4.31	33.5	137	적색
비교예 7	RH-7	4.57	31.7	84	적색
비교예 8	RH-8	4.33	32.5	178	적색
비교예 9	RH-9	4.59	26.7	54	적색
비교예 10	RH-10	4.54	25.3	84	적색
비교예 11	RH-11	4.39	29.5	71	적색
비교예 12	RH-12	4.37	27.7	77	적색
비교예 13	RH-13	4.48	28.3	80	적색

[0202] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 13에 의해 제작된 유기 발광 소자에 전류를 인가하였을 때, 상기 표 1의 결과를 얻었다. 상기 비교예 1의 적색 유기 발광 소자는 종래 널리 사용되고 있는 물질을 사용하였으며, 전자 차단층으로 화합물 [EB-1], 적색 발광층으로 RH-1/Dp-7을 사용하는 구조이다. 비교예 2 내지 13은 RH-1 대신 RH-2 내지 RH-13 사용하여 유기 발광 소자를 제조하였다. 상기 표 1의 결과를 보면 본 발명의 화합물이 적색 발광층의 호스트로 사용했을 때, 비교예 물질에 비해서 구동전압이 크기는 30% 가까이 낮아졌으며, 효율 측면에서는 25% 이상 상승을 한 것으로 보아 호스트에서 적색 도판트로의 에너지 전달이 잘 이뤄진다는 것을 알 수 있었다. 또한 높은 효율을 유지하면서도 수명 특성을 2배 이상 크게 개선 시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 결국 비교예 화합물 보다 본 발명의 화합물이 전자와 정공에 대한 안정도가 높기 때문이라 판단할 수 있다. 결론적으로 본 발명의 화합물을 적색 발광층의 호스트로 사용하였을 때 유기 발광 소자의 구동전압, 발광 효율 및 수명 특성을 개선할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

- [0203] 1: 기관
- 2: 제1 전극
- 3: 발광층

도면4

