

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 4월 2일 (02.04.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/046981 A2

- (51) 국제특허분류:
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009088
- (22) 국제출원일: 2014년 9월 29일 (29.09.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0116288 2013년 9월 30일 (30.09.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김태형 (KIM, Tae Hyung); 463-786 경기도 성남시 분당구 내정로 55 (정자동, 상록마을우성아파트) 326동 1201호, Gyeonggi-do (KR). 김성무 (KIM, Sung-moo); 448-509 경기도 용인시 수지구 풍덕천로 115-15 (풍덕천동, 골든빌) 201호, Gyeonggi-do (KR). 이창준 (LEE, Chang Jun); 425-722 경기도 안산시 단원구 당곡1로 10 (고잔동, 주공 5단지아파트) 535-404, Gyeonggi-do (KR). 신진용 (SHIN, Jinyong); 448-515 경기도 용인시 수지구 심곡로 16 (상현동, 서원마을금호베스트빌 5단지아파트) 505-1007, Gyeonggi-do (KR). 백영미 (BEAK, Youngmi); 448-737 경기도 용인시 수지구 성북2로 76번길 31 (성북동, 대우푸르지오아파트) 105동 1104호, Gyeonggi-do (KR). 박호철 (PARK, HoCheol); 442-710 경기도 수원시 팔달구 화양로 50번길 30 (화서동, 화서블루밍푸른숲아파트) 108동 1104호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

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

(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT COMPRISING SAME

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

(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescent element comprising the same. The compound according to the present invention can improve an organic electroluminescent element in terms of luminous efficiency, driving voltage, lifespan, and the like by being used in an organic layer, preferably, a hole transport layer, an electron blocking layer, or an emission-auxiliary layer of the organic electroluminescent element.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층, 바람직하게는 정공수송층, 전자 저지층, 발광보조층에 사용됨에 따라 유기 전계 발광 소자의 발광효율, 구동 전압, 수명 등을 향상시킬 수 있다.



WO 2015/046981 A2

명세서

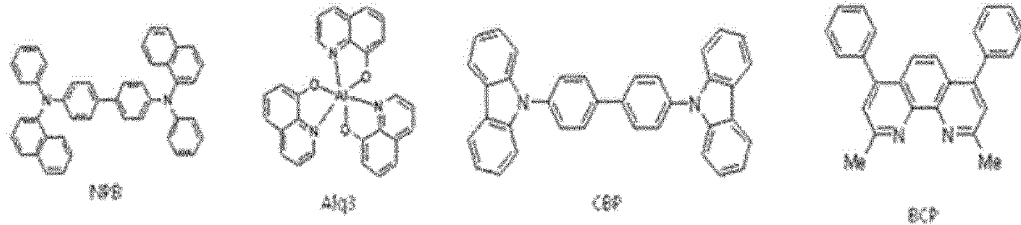
발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전자 저지능, 정공 수송능, 발광능 등이 우수한 신규 인돌계 화합물 및 상기 화합물을 유기물층의 재료로서 포함하여 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

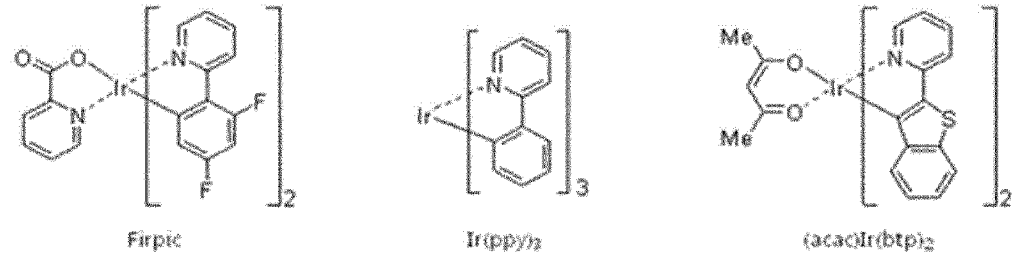
배경기술

- [2] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 하여, 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광 (electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구가 이어져 오다가, 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시되었다. 이후, 유기 EL 소자의 효율 및 수명을 향상시키기 위하여, 소자 내 특징적인 유기물층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 또한 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [3] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어 주면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 각각 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥 상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 유기물층으로 사용되는 물질은 그 기능에 따라 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [4] 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 물질로 구분될 수 있다. 그밖에, 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 물질로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 물질로서 호스트/도펀트 계를 사용할 수 있다.
- [5] 도펀트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도펀트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도펀트로 나눌 수 있다. 인광 재료의 개발은 이론적으로 형광에 비해 4배까지의 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에, 인광 도펀트 뿐만 아니라 인광 호스트 재료들에 대해서도 관심이 집중되고 있다.
- [6] 현재까지 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층으로 사용되는 물질로는, 하기 화학식으로 표시되는 NPB, BCP, Alq₃ 등이 널리 알려져 있고, 발광 물질로는 안트라센 유도체들이 형광 도펀트/호스트 재료로서 보고되고 있다. 특히, 발광 물질 중 효율 향상 측면에서 큰 장점을 가지고 있는 인광 재료로는 Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 있고, 이들은 청색, 녹색, 적색 도펀트 재료로 사용되고 있다. 현재까지는 CBP가 인광 호스트 재료로 우수한 특성을 나타내고 있다.

[7]



[8]



[9] 그러나, 종래 발광 물질들의 발광 효율 측면에서 효율 손실을 없애는 것이 여전히 요구되고 있으며, 수명 측면에서도 만족할만한 수준이 되지 못하고 있다. 따라서, 더욱 성능이 뛰어난 재료의 개발이 요구되고 있다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌] 일본 공개특허공보 특개2001-160489

발명의 상세한 설명

기술적 과제

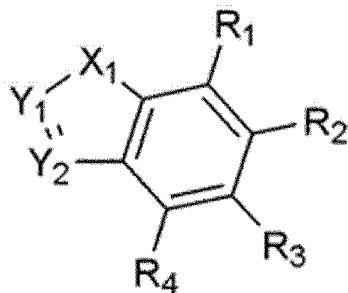
[12] 본 발명은 발광능, 정공 수송능 및 전자 저지능 등이 우수하며 발광 물질과 함께 사용시 발광 효율을 개선할 수 있는 신규 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[13] 또, 본 발명은 상기 신규 화합물을 포함하여 구동전압이 낮고, 발광 효율이 높으며, 수명이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

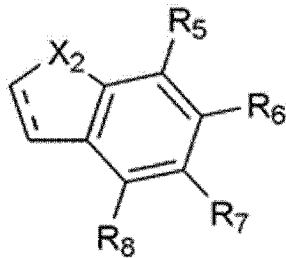
[15] 화학식 1



[16] 상기 화학식 1에서,

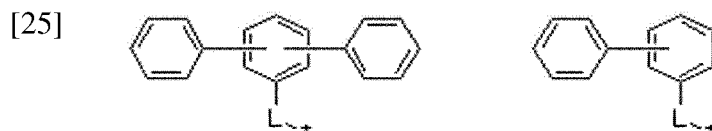
[17] R₁과 R₂, R₂와 R₃, 또는 R₃와 R₄ 중 하나는 하기 화학식 2와 결합하여 축합 고리를 형성하고;

[18] 화학식 2



- [19] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 O, S, Se, N(Ar₁), C(Ar₂)(Ar₃) 및 Si(Ar₄)(Ar₅)로부터 선택되고, 이때 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 N(Ar₁)이고;
- [20] Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CR₁₁이고, 이때 CR₁₁가 복수인 경우, 복수의 R₁₁은 서로 동일하거나 상이하고;
- [21] 축합고리를 비형성하는 R₁ 내지 R₄, R₅ 내지 R₈ 및 R₁₁은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [22] Ar₁ 내지 Ar₅는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 혹은 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬실릴기, 치환 혹은 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴실릴기, 치환 혹은 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬보론기, 치환 혹은 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴보론기, 치환 혹은 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, 치환 혹은 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴포스핀옥사이드기 또는 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택되고;
- [23] 여기서, Ar₁, 축합고리를 비형성하는 R₁ 내지 R₈, R₁₁ 중 적어도 하나는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b에서 선택되고;

[24] [화학식 3a] [화학식 3b]



- [26] L은 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택된다. 이때 상기 L은 단일결합이거나, 또는 페닐렌기, 바이페닐렌기, 플루오렌일렌기(fluorenylene group), 나프틸렌기, 피리디닐렌기(pyridinylene group), 피리미디닐렌기(pyrimidinylene group), 퀴놀리닐렌기(quinolinylene group), 카바졸일렌기(carbazolylene group)로 이루어진 군에서 선택되며,
- [27] 상기 Ar_1 내지 Ar_5 , R_1 내지 R_8 , R_{11} 에서, 알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 복수의 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 특징인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [29] 여기서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층은 정공 수송층, 발광보조층 및 전자 저지층으로 이루어진 군에서 선택된다.

발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 화합물은 내열성, 정공 수송능, 전자 저지능 등이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 정공 수송층, 전자 저지층, 발광보조층 재료로 사용될 수 있다.
- [31] 또한, 본 발명에 따른 화합물을 정공 수송층, 전자 저지층, 발광보조층에 포함하는 유기 전계 발광 소자는 발광성능, 구동전압, 수명, 효율 등의 측면이 크게 향상될 수 있고, 따라서 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

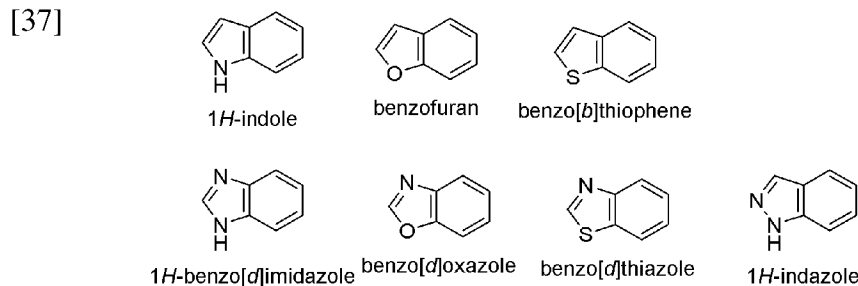
발명의 실시를 위한 형태

- [32] 이하, 본 발명에 대해 설명한다.
- [33] <신규 화합물>
- [34] 본 발명에 따른 신규 유기 화합물은 인돌계 모이어티(indole-based moiety)에 인돌 모이어티가 축합되어 기본 골격을 이루며, 이러한 기본 골격에 적어도

하나의 바이페닐기, 터페닐기가 결합된 구조로서, 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

- [35] 이러한 화학식 1로 표시되는 화합물은 종래 유기 EL 소자용 재료보다 높은 분자량을 가져 유리전이온도가 높으며, 또한 열적 안정성이 우수하고, 정공 수송능, 전자 저지능 등이 우수하다. 따라서, 상기 화학식 1의 화합물을 유기 전계 발광 소자가 포함할 경우, 소자의 구동전압, 효율, 수명 등이 향상될 수 있다.

- [36] 본 발명에 따른 화합물에서, 상기 인돌계 모이어티는 하기 구조에 예시된 화합물 군에서 선택될 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.



- [38] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공 수송능이 좋으며 넓은 일중항 에너지 준위와 높은 삼중항 에너지 준위(2.5 eV 이상)를 가지는 축합된 인돌 유도체에 바이페닐기 또는 터페닐기가 치환기로 도입된다. 이때, 치환기로 사용되는 바이페닐기 및 터페닐기는 전자가 풍부한 모이어티(electron-rich moiety)이기 때문에, 본 발명의 화합물은 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 값이 높은 특징을 가지게 되어 에너지 준위가 효과적으로 조절될 수 있고, 유기 전계 발광 소자의 정공 수송층으로 사용될 수 있다.

- [39] 이와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층으로 사용될 경우, 인광소자를 구현하는데 있어, 삼중항 엑시톤이 Hole-related Layer로 주입되는 것을 제한함과 동시에, 일정 수준 이하의 ΔE_{ST} (< 0.5 eV) 특성을 구비함으로써 삼중항 엑시톤을 일중항 레벨로 이동시키며, 이는 다시 발광층의 일중항 레벨로 전이되어 엑시톤 생성에 참여시키고, 결과적으로 발광층의 삼중항 레벨로 전이되어 인광 발광층의 효율을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 바람직하게는 높은 LUMO값을 나타내어 전자 저지 기능도 포함할 수 있다.

- [40] 또한, 본 발명에 따른 화합물은 형광 청색소자의 효율을 높이기 위해 사용되며, 그 역할은 일정 수준 이상의 정공 이동도(Hole mobility)를 가지며(higher than Hole Mobility of NPB), 삼중항 에너지 준위가 청색 형광 발광층 보다 높아서, 삼중항 여기자가 유입되는 것을 막고 발광층 안에 제한시켜 TTA(TTF)를 통해 삼중항 여기자가 일중항 여기자로 변환하도록 하여 효율을 높이는 것이 주된 역할이다. 아울러, 바람직하게는 Hole-related layer와 발광층간의 계면특성 향상효과도 동반 수반할 수 있으며, 더 바람직하게는 높은 LUMO값을 나타내어

전자 저지 기능도 포함할 수 있다.

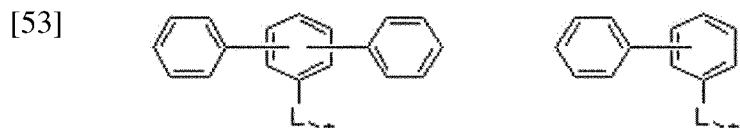
- [41] 이와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 전계 발광 소자의 인광 특성을 향상시킴과 동시에, 정공 수송 능력, 발광 효율, 구동 전압, 수명 특성 등을 향상시킬 수 있다.
- [42] 나아가, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 기본 골격에 다양한 치환체, 특히 아릴기가 도입되어 화합물의 분자량이 유의적으로 증대됨으로써, 유리 전이온도가 향상되고, 이로 인해 종래의 발광 재료(예를 들어, CBP)보다 높은 열적 안정성을 가질 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 성능 및 수명 특성이 크게 향상될 수 있다. 이와 같이 성능 및 수명 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자는 결과적으로 풀 칼라 유기 발광 패널의 성능을 극대화시킬 수 있다.
- [43]
- [44] 본 발명에 따른 화합물은 화학식 1로 표시되는 인돌 모이어티와 화학식 2로 표시되는 인돌 모이어티가 서로 결합하여 축합고리를 형성하며, 이와 같이 축합된 인돌 유도체에 화학식 3a 또는 화학식 3b로 표시되는 전자가 풍부한 모이어티(예, 바이페닐 또는 테페닐기 등)가 결합되는 신규 구조를 갖는다.
- [45] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물에서, R_1 과 R_2 , R_2 와 R_3 , 또는 R_3 와 R_4 중 하나는 하기 화학식 2와 결합하여 축합 고리를 형성한다.
- [46] 또한 Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CR_{11} 이고, 이때 CR_{11} 가 복수인 경우, 복수의 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 본 발명에서 Y_1 및 Y_2 는 모두 CR_{11} 인 경우가 바람직하다.
- [47] X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 O, S, Se, $N(Ar_1)$, $C(Ar_2)(Ar_3)$ 및 $Si(Ar_4)(Ar_5)$ 로부터 선택되고, 이때 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 $N(Ar_1)$ 이다. 본 발명에서, X_1 은 O, S 또는 $N(Ar_1)$ 인 경우가 바람직하며, 보다 바람직하게는 $N(Ar_1)$ 이다. 또한 X_2 는 $N(Ar_1)$ 인 경우가 바람직하다.
- [48] 본 발명에서, 축합고리를 비형성하는 R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_8 및 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [49] 본 발명에서, 축합고리를 비형성하는 $R_1\sim R_4$, $R_5\sim R_8$ 및 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 치환

또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

- [50] Ar_1 내지 Ar_5 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택된다. 본 발명에서, Ar_1 내지 Ar_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기인 경우가 바람직하다.

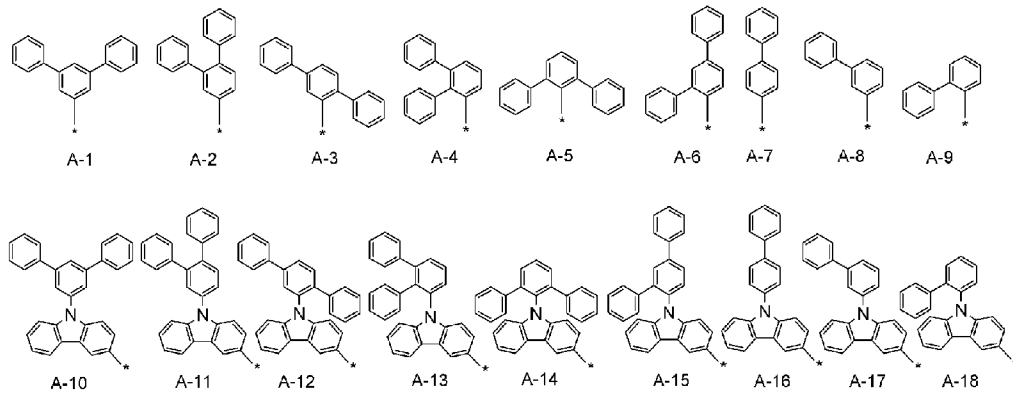
- [51] 여기서, Ar_i , 축합고리를 비형성하는 R_i 내지 R_8 및 R_{11} 중 적어도 하나는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b로 구성된 군으로부터 선택된다.

- [52] [화학식 3a] [화학식 3b]



- [54] L은 당 분야에 알려진 통상적인 2가의 결합기를 가진 연결기(linker)를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택된다. 이때 상기 L은 단일결합이거나, 또는 페닐렌기, 바이페닐렌기, 플루오렌일렌기(fluorenylene group), 나프틸렌기, 피리디닐렌기(pyridinylene group), 피리미디닐렌기(pyrimidinylene group), 퀴놀리닐렌기(quinolinylene group), 카바졸일렌기(carbazolylene group)로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는 단일결합 또는 카바졸일렌기이다.
- [55] 상기 화학식 3a 또는 화학식 3b는 하기 구조로 이루어진 치환체 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[56]



[57]

상기 Ar_1 내지 Ar_5 , R_1 내지 R_8 , R_{11} 에서, '치환 또는 비치환된'이라는 용어가 사용되는 치환기, 일레로 알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다. 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

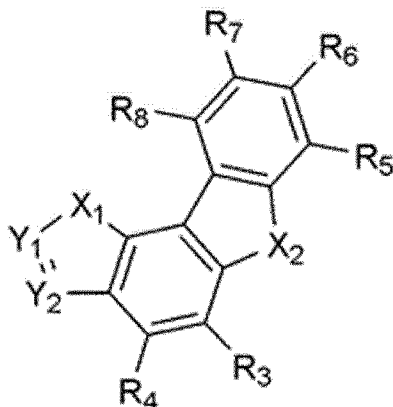
[58]

[59]

전술한 화학식 1로 표시되는 화합물과 화학식 2가 서로 축합하여 형성되는 본 발명의 신규 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 9 중 어느 하나로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다.

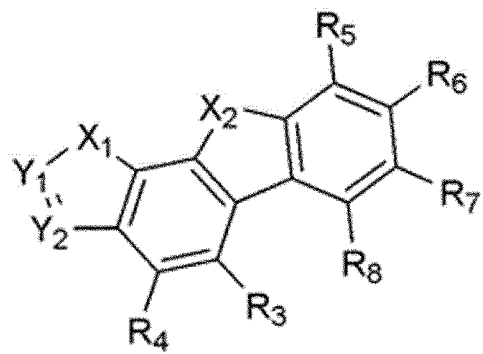
[60]

화학식 4

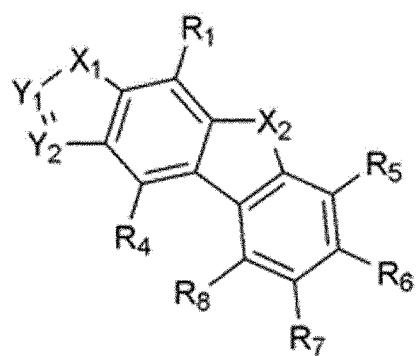


[61]

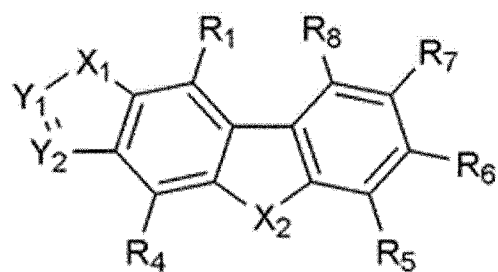
화학식 5



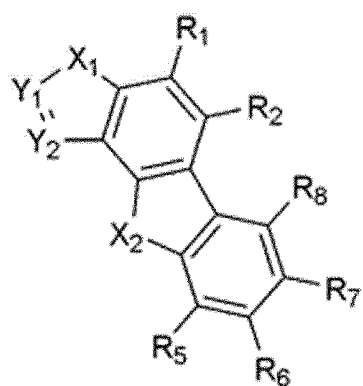
[62] 화학식 6



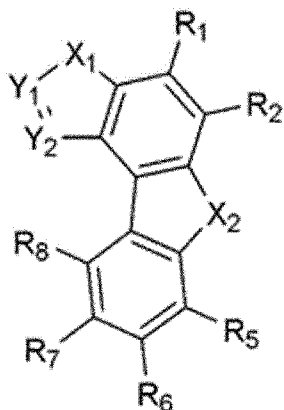
[63] 화학식 7



[64] 화학식 8



[65] 화학식 9

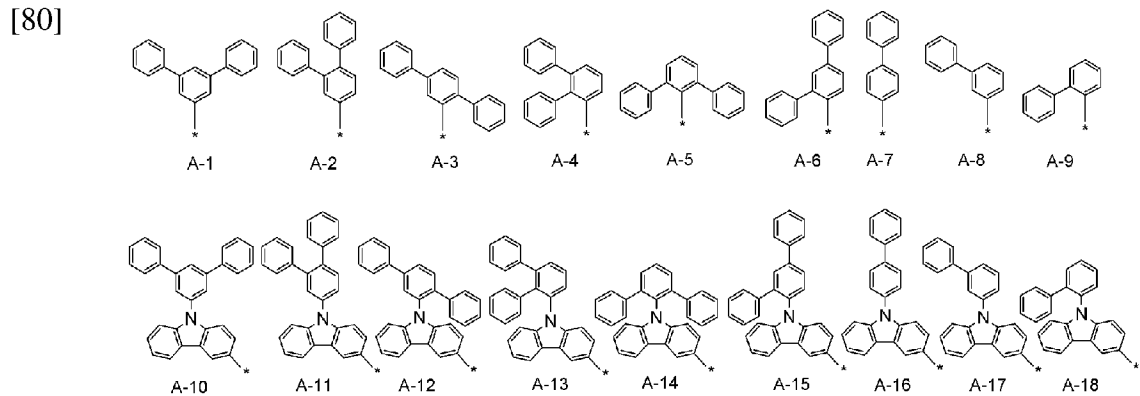


- [66] 상기 화학식 4 내지 화학식 9에서,
- [67] X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 및 R_1 내지 R_8 은 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
- [68] 보다 구체적으로, X_1 은 O, S 또는 $N(Ar_1)$ 인 경우 바람직하고, 보다 바람직하게는 $N(Ar_1)$ 이며,
- [69] X_2 는 $N(Ar_1)$ 인 경우가 바람직하며,
- [70] Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CR_{11} 이고, 이때 CR_{11} 가 복수인 경우 각각의 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이하다.
- [71] 축합고리를 비형성하는 $R_1 \sim R_8$, R_{11} 은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며,
- [72] 상기 Ar_1 , 축합고리를 비형성하는 R_1 내지 R_8 및 R_{11} 중 적어도 하나는 화학식 3a 및 화학식 3b로 이루어진 군에서 선택된다.
- [73] 본 발명에서 화학식 1로 표시되는 화합물과 화학식 2가 서로 결합하여 축합된 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-42 중 어느 하나로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다.

Figure 1 displays 30 novel phthalazine derivatives, numbered 1-1 to 1-30. Each structure is a phthalazine core with various substituents (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11) and a central nitrogen atom (N) bonded to an Ar1 group. The structures are arranged in a 5x6 grid.

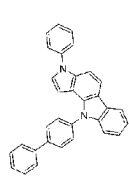
Chemical structures 1-31 to 1-42 are displayed, showing various substituted indole and naphthalene derivatives. The structures are labeled 1-31 through 1-42, indicating they are part of a series of compounds. The structures feature various substituents (R₁ through R₁₁) and aryl groups (Ar₁ through Ar₅) attached to the indole and naphthalene rings.

- [76] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-42에서,
 [77] Ar_1 , R_1 내지 R_8 및 R_{11} 은 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, Ar_1 이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하고, R_{11} 이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하다.
 [78] 또한 Ar_1 , 축합고리를 비형성하는 R_1 내지 R_8 , R_{11} 중 적어도 하나는 상기 화학식 3a 또는 화학식 3b 에서 선택되고;
 [79] 보다 구체적으로는, 하기 구조로 이루어진 치환체 군(A-1 내지 A-18)에서 선택되는 것이 바람직하다.

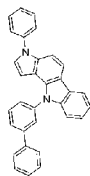


- [81] 이상에서 설명한 본 발명의 화합물은 하기 예시되는 화학식 C 1 내지 화학식 C140 중 어느 하나로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 의해 한정되는 것은 아니다.

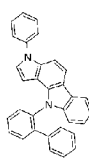
[82]



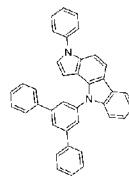
C 1



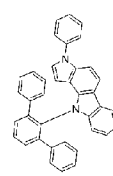
C 2



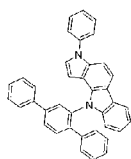
C 3



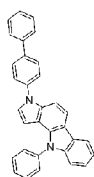
C 4



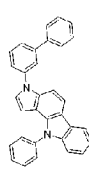
C 5



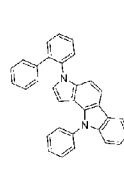
C 6



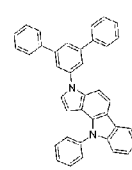
C 7



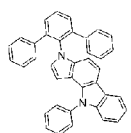
C 8



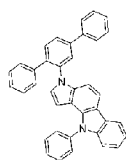
C 9



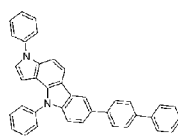
C 10



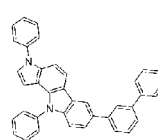
C 11



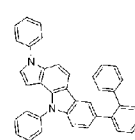
C 12



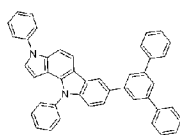
C 13



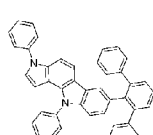
C 14



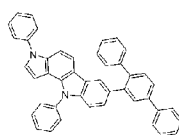
C 15



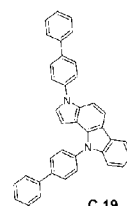
C 16



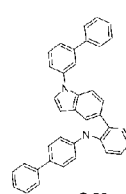
C 17



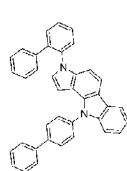
C 18



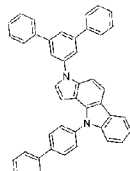
C 19



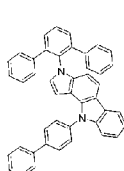
C 20



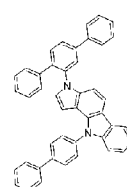
C 21



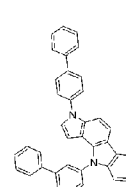
C 22



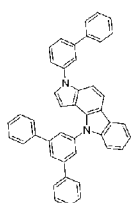
C 23



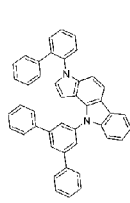
C 24



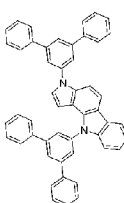
C 25



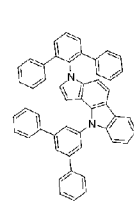
C 26



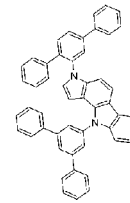
C 27



C 28

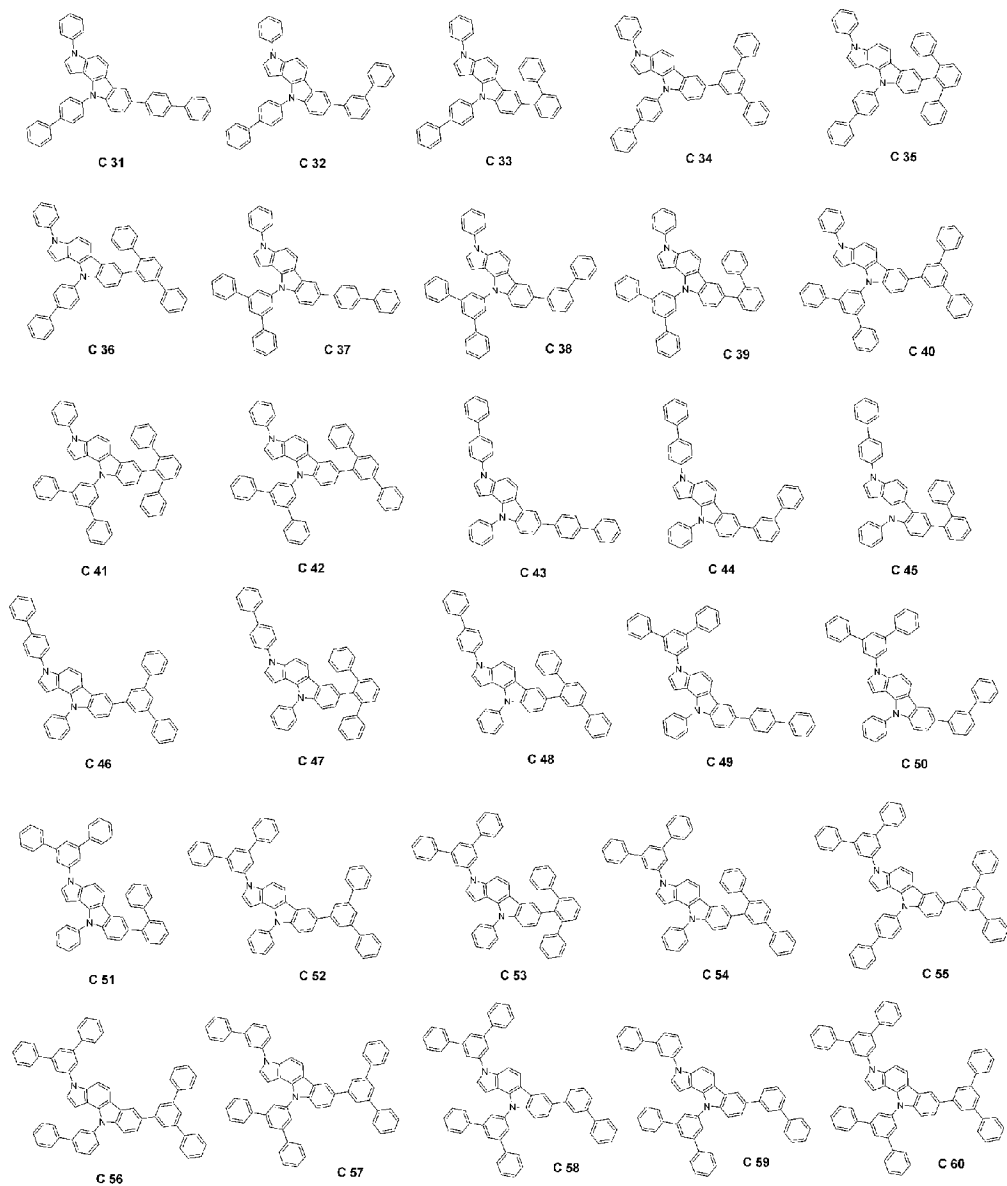


C 29

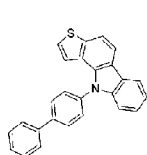


C 30

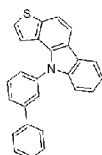
[83]



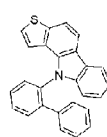
[84]



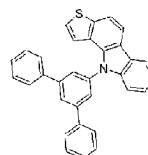
C 61



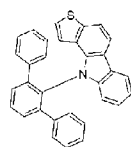
C 62



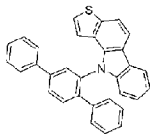
C 63



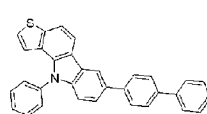
C 64



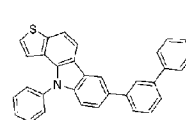
C 65



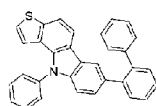
C 66



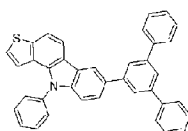
C 67



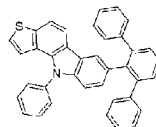
C 68



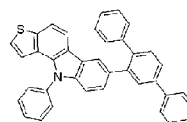
C 69



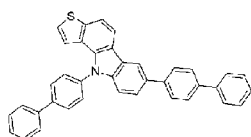
C 70



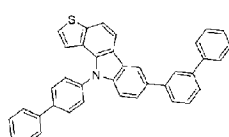
C 71



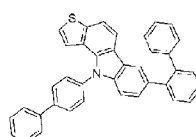
C 72



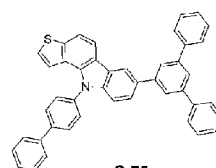
C 73



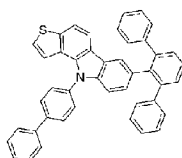
C 74



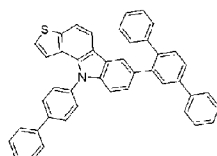
C 75



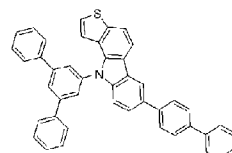
C 76



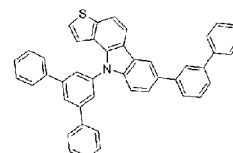
C 77



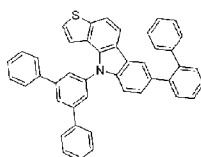
C 78



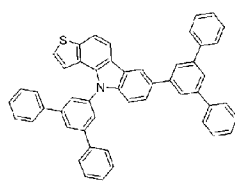
C 79



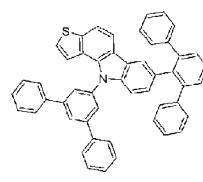
C 80



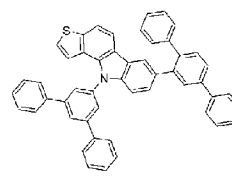
C 81



C 82

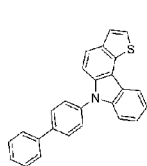


C 83

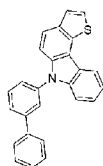


C 84

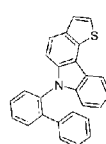
[85]



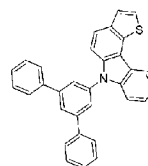
C 85



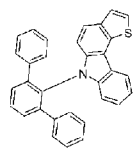
C 86



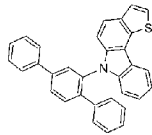
C 87



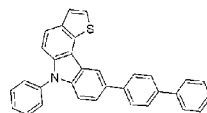
C 88



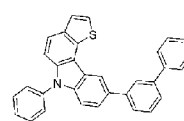
C 89



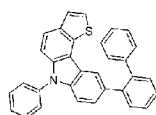
C 90



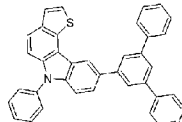
C 91



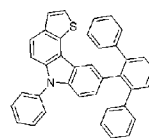
C 92



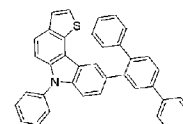
C 93



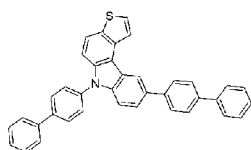
C 94



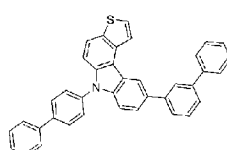
C 95



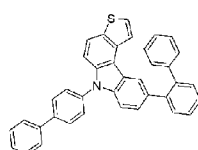
C 96



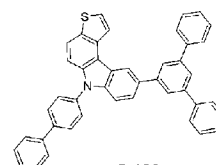
C 97



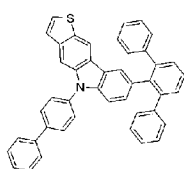
C 98



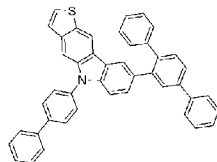
C 99



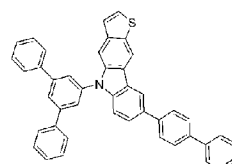
C 100



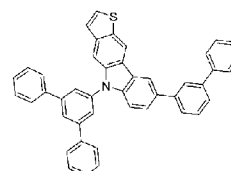
C 101



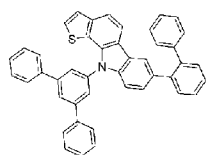
C 102



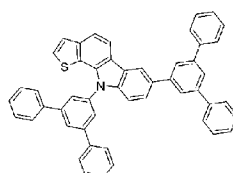
C 103



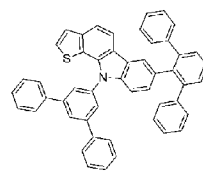
C 104



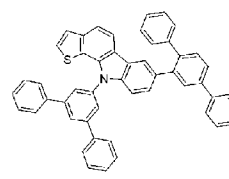
C 105



C 106

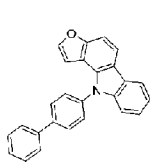


C 107

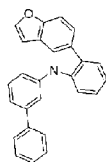


C 108

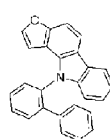
[86]



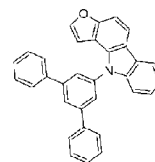
C 109



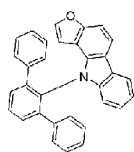
C 110



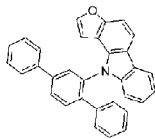
C 111



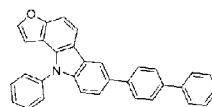
C 112



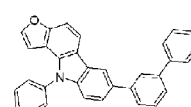
C 113



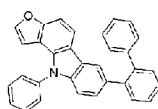
C 114



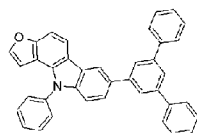
C 115



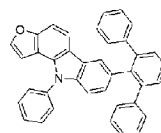
C 116



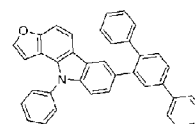
C 117



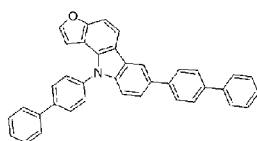
C 118



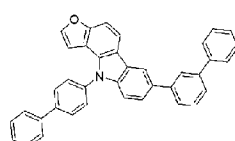
C 119



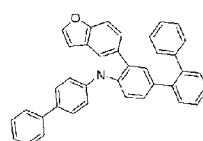
C 120



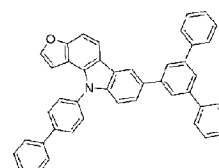
C 121



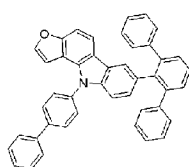
C 122



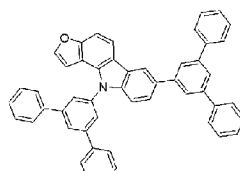
C 123



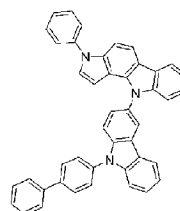
C 124



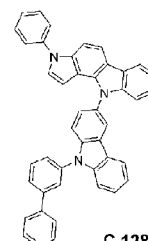
C 125



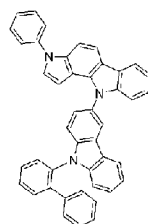
C 126



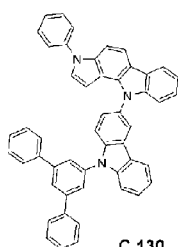
C 127



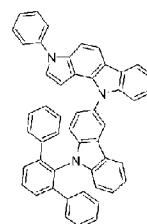
C 128



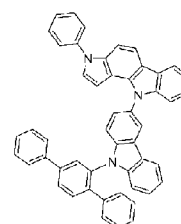
C 129



C 130

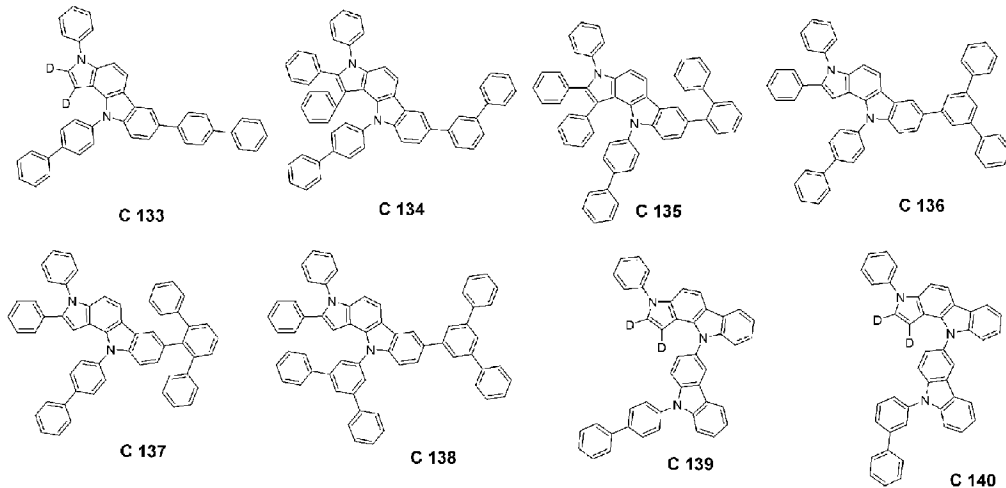


C 131



C 132

[87]



[88] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 알킬"은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기를 의미하며, 이의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등이 있다.

[89] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기를 의미한다. 이의 비제한적인 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등이 있다.

[90] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기를 의미한다. 이의 비제한적인 예로는 에타인일(ethynyl), 2-프로파인일(2-propynyl) 등이 있다.

[91] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소(포화 고리형 탄화수소)로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기를 의미한다. 이의 비제한적인 예로는 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등이 있다.

[92] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 헤테로시클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40의 비-방향족 탄화수소(포화 고리형 탄화수소)로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이의 비제한적인 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있다.

[93] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 아릴"은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기를 의미한다. 이때, 2 이상의 고리는 서로 단순 부착되거나 축합된 형태로 부착될 수 있다. 이의 비제한적인 예로는 페닐,

비페닐, 터페닐(terphenyl), 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등이 있다.

- [94] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 60의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 수소 원자를 제거하여 얻어지는 1가의 작용기로서, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 질소(N), 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)과 같은 헤테로원자로 치환된다. 이때, 헤테로아릴은 2 이상의 고리가 서로 단순 부착되거나 축합된 형태로 부착될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함할 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 비제한적인 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indoly), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazoly)과 같은 폴리사이클릭 고리; 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있다.
- [95] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 알킬옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 작용기를 의미하며, 상기 R은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로서, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 이러한 알킬옥시의 비제한적인 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있다.
- [96] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 아릴옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 작용기를 의미하며, 상기 R'은 탄소수 6 내지 60의 아릴이다. 이러한 아릴옥시의 비제한적인 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등이 있다.
- [97] 본 발명에서 사용되는 "비치환된 알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴을 의미하며, 아릴실릴은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 실릴을 의미하고, 아릴아민은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [98] 본 발명에서 사용되는 "축합 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [99] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다(*Chem. Rev.*, 60:313 (1960); *J. Chem. SOC.* 4482 (1955); *Chem. Rev.* 95: 2457 (1995) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [100]
- [101] <유기 전계 발광 소자>
- [102] 한편, 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [103] 구체적으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극(anode), 음극(cathode) 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물,

바람직하게는 화학식 4 내지 화학식 9 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독으로 또는 2 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

- [104] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 중에서 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층은 발광보조층, 정공 수송층, 또는 전자 저지층일 수 있다.
- [105] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 비제한적인 예로 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광보조층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다. 여기서, 전자수송층 위에는 전자주입층이 추가로 적층될 수도 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입된 구조로 이루어질 수도 있다.
- [106] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층 중 1층 이상(구체적으로, 정공수송층 및/또는 전자 저지층)이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당업계에 공지된 재료 및 방법으로 제조될 수 있다.
- [107] 상기 유기물층은 진공증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [108] 본 발명의 유기 전계 발광 소자 제조시 사용되는 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [109] 또, 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 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [110] 또한, 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 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [111] 또한 발광층, 정공 주입층, 전자 주입층, 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상적인 물질을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [112] 또, 정공 수송층, 전자 저지층도 특별히 한정되지 않으며, 당업계에 공지된 물질이 사용될 수 있다.

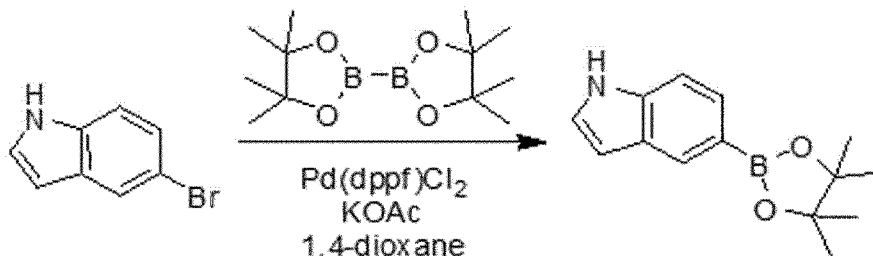
[113] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[114]

[115] [준비예 11 IC-1의 합성]

[116] <단계 1> 5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-indole의 합성

[117]



[118] 질소 기류 하에서 5-bromo-1H-indole (25 g, 0.128 mol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (48.58 g, 0.191 mol), Pd(dppf)Cl₂ (5.2 g, 5 mol), KOAc (37.55 g, 0.383 mol) 및 1,4-dioxane (500 ml)를 혼합하고 130°C에서 12시간 동안 교반하였다.

[119] 반응이 종결된 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 MgSO₄로 수분을 제거하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여

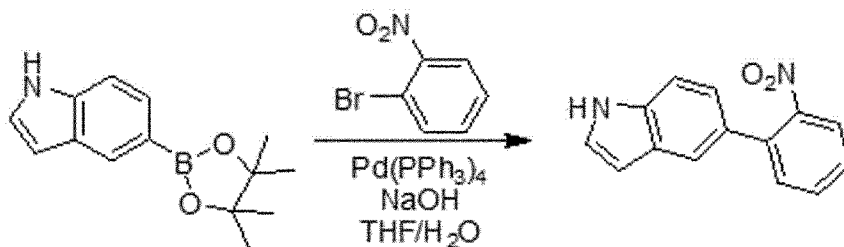
5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-indole (22.32 g, 수율 72%)을 얻었다.

[120] ¹H-NMR: δ 1.24 (s, 12H), 6.45 (d, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.95 (s, 1H), 8.21 (s, 1H)

[121]

[122] <단계 2> 5-(2-nitrophenyl)-1H-indole의 합성

[123]



[124] 질소 기류 하에서 1-bromo-2-nitrobenzene (15.23 g, 75.41 mmol)과 상기 <단계 1>에서 얻은 5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-indole (22 g, 90.49 mmol), NaOH (9.05 g, 226.24 mmol) 및 THF/H₂O(400 ml/200 ml)를 혼합한 다음, 40°C에서 Pd(PPh₃)₄(4.36 g, 5 mol%)를 넣고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다.

[125] 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO₄를 넣고 여과하였다. 얻어진 유기층에서 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여

5-(2-nitrophenyl)-1H-indole (11.32 g, 수율 63%)을 얻었다.

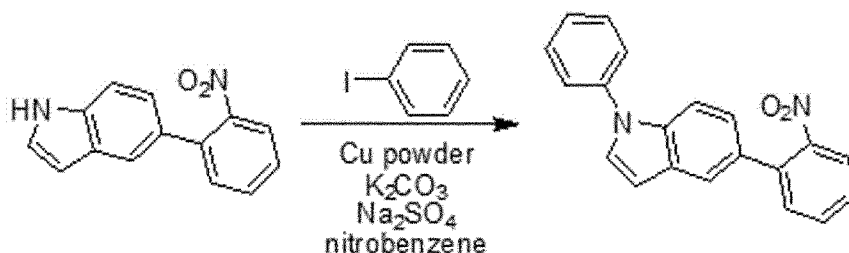
[126] ¹H-NMR: δ 6.47 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.65 (t, 1H), 7.86

(t, 1H), 7.95 (s, 1H), 8.00 (d, 1H), 8.09 (t, 1H), 8.20 (s, 1H)

[127]

[128] <단계 3> 5-(2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole의 합성

[129]



[130] 질소 기류 하에서 상기 <단계 2>에서 얻은 5-(2-nitrophenyl)-1H-indole (11 g, 46.17 mmol), iodobenzene (14.13 g, 69.26 mmol), Cu powder (0.29 g, 4.62 mmol), K₂CO₃ (6.38 g, 46.17 mmol), Na₂SO₄ (6.56 g, 46.17 mmol), nitrobenzene (200 ml)를 혼합하고 190°C에서 12시간 동안 교반하였다.

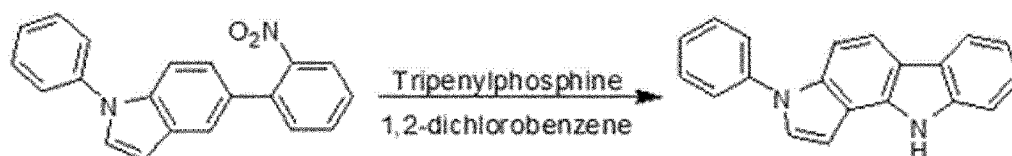
[131] 반응 종결 후 nitrobenzene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리하여 MgSO₄를 사용하여 물을 제거하였다. 물이 제거된 유기층에서 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 5-(2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole (10.30 g, 수율 71%)을 얻었다.

[132] ¹H-NMR: δ 6.48 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.55 (m, 4H), 7.63 (t, 1H), 7.84 (t, 1H), 7.93 (s, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.11 (t, 1H)

[133]

[134] <단계 4> IC-1의 합성

[135]



[136] 질소 기류 하에서 상기 <단계 3>에서 얻은 5-(2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole (5 g, 15.91 mmol), triphenylphosphine (10.43 g, 39.77 mmol) 및 1,2-dichlorobenzene (50 ml)를 혼합하고 12시간 동안 교반하였다.

[137] 반응 종료 후 1,2-dichlorobenzene를 제거하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 얻어진 유기층에 대해 MgSO₄로 물을 제거하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 IC-1 (2.38 g, 수율 53%)을 얻었다.

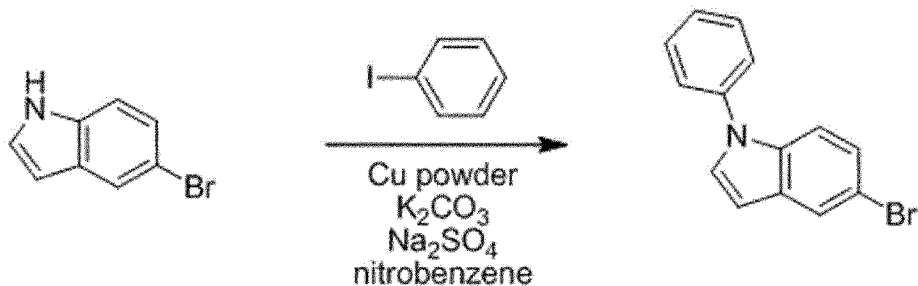
[138] ¹H-NMR: δ 6.99 (d, 1H), 7.12 (t, 1H), 7.27 (t, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.60 (m, 5H), 7.85 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 10.59 (s, 1H)

[139]

[140] [준비예 2] IC-2의 합성

[141] <단계 1> 5-bromo-1-phenyl-1H-indole의 합성

[142]



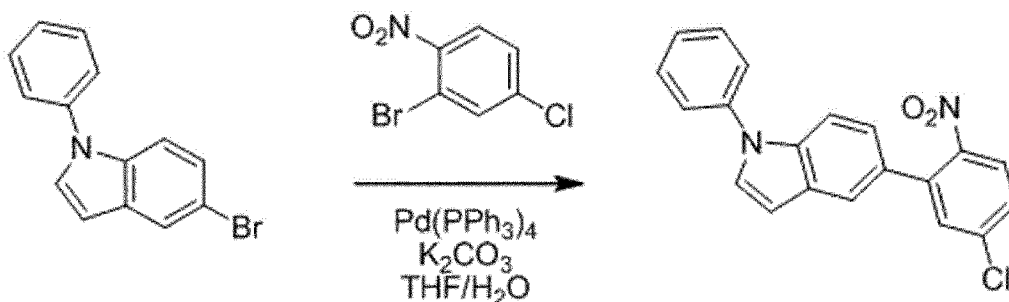
[143] 5-(2-nitrophenyl)-1H-indole 대신 5-bromo-1H-indole(9.05 g, 46.17 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 준비에 1의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 5-bromo-1-phenyl-1H-indole (12.6 g, 수율 74%)을 얻었다.

[144] 1H -NMR: δ 6.73 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 7.33 (m, 2H), 7.43 (m, 3H), 7.51 (m, 3H)

[145]

[146] <단계 2> 5-(5-chloro-2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole의 합성

[147]



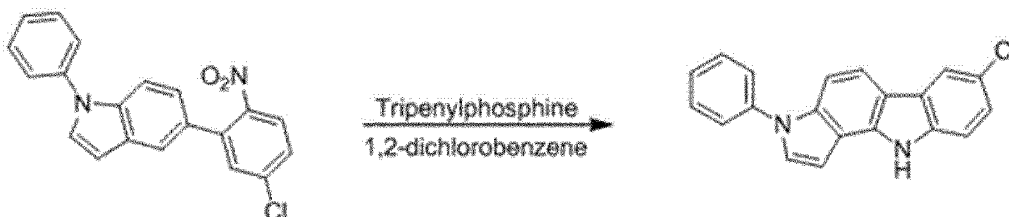
[148] 질소 기류 하에서 5-bromo-1-phenyl-1H-indole (20 g, 73.49 mmol), 5-chloro-2-nitrophenylboronic acid (17.78g, 88.18 mmol), K_2CO_3 (30.47 g, 220.47 mmol)와 THF/ H_2O (400ml/100 ml)를 넣고 교반하였다. 40°C에서 $Pd(PPh_3)_4$ (2.54 g, 2.204mmol)를 넣고 80°C에서 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종결 후 디클로로메탄으로 추출하고 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조 후 감압 여과하였다. 여과된 유기층을 감압증류한 뒤 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 5-(5-chloro-2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole (18g, 수율: 72%)을 획득하였다.

[149] 1H -NMR : δ 6.52 (d 1H), 7.55 (m, 4H), 8.70 (m, 4H), 8.25 (m, 4H)

[150]

[151] <단계 3> 7-chloro-3-phenyl-3,10-dihydropyrrolo[3.2-a]carbazole의 합성

[152]



[153] 질소 기류 하에서 5-(5-chloro-2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole(18 g, 51.60 mmol)과 triphenylphosphine(33.84 g, 129.02 mmol), 1,2-dichlorobenzene(200 ml)를 넣은 후 12시간 교반하였다. 반응 종료 후 1,2-dichlorobenzene을 제거하고

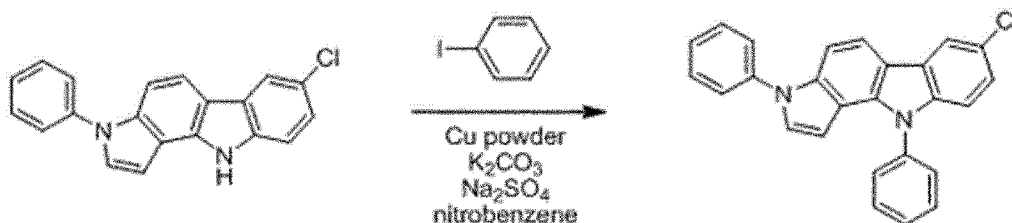
디클로로메탄으로 추출하였다. 추출된 유기층은 MgSO_4 로 건조 후 감압 여과하였다. 여과된 유기층을 감압증류한 뒤 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 7-chloro-3-phenyl-3,10-dihydropyrrolo[3,2-a]carbazole (10g, 수율: 62%)을 획득하였다.

[154] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.55 (d, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.55 (m, 8H), 8.02 (d, 2H), 10.23(s, 1H)

[155]

[156] <단계 4> IC-2의 합성

[157]



[158] 5-(2-nitrophenyl)-1H-indole 대신

7-chloro-3-phenyl-3,10-dihydropyrrolo[3,2-a]carbazole (14.63 g, 46.17 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예1의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 IC-2 (11.43 g, 수율: 63 %)을 획득하였다.

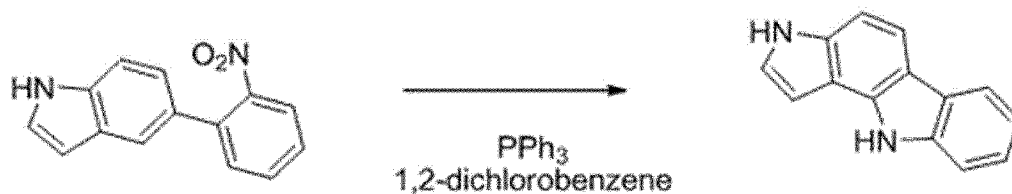
[159] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.51 (d, 1H), 7.09 (t, 1H), 7.45 (m, 6H), 7.58 (m, 5H), 7.88 (d, 1H), 8.01 (m, 3H)

[160]

[161] [준비예3] IC-3의 합성

[162] <단계 1> IC-3의 합성

[163]



[164] 5-(2-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-indole 대신 5-(2-nitrophenyl)-1H-indole (3.79 g, 15.91 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 4>와 동일한 과정을 수행하여 목적화합물 IC-3 (2.25 g, 수율 : 68%)을 얻었다.

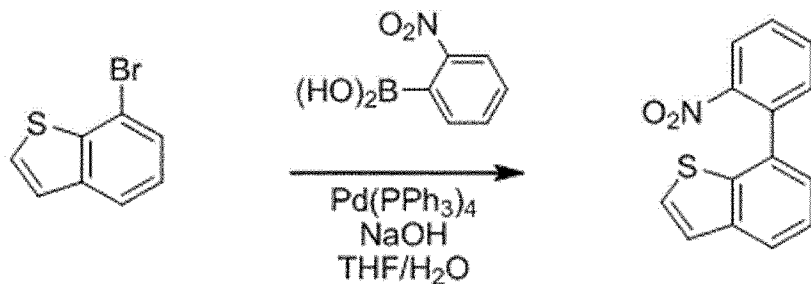
[165] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.53 (d, 1H), 7.29 (m, 3H), 7.51 (t, 1H), 7.62 (d, 1H), 8.10 (m, 2H), 10.12 (s, 1H), 10.25 (s, 1H)

[166]

[167] [준비예4] IC-4의 합성

[168] <단계 1> 7-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene의 합성

[169]



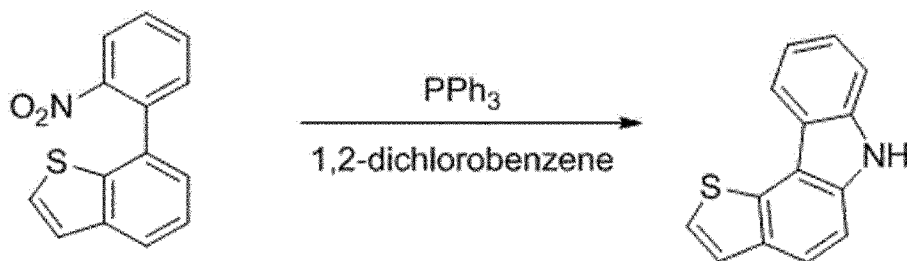
[170] 질소 기류 하에서 12.2 g (35.2 mmol)의 7-bromobenzo[b]thiophene, 6.44 g (38.7 mmol)의 2-nitrophenylboronic acid, 4.22 g (105.6 mmol)의 NaOH과 300 ml/150 ml의 THF/H₂O를 넣고 교반하였다. 40°C에서 2.03 g (5 mol%)의 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 를 넣고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 7-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene (7.38 g, 수율: 82 %)을 획득하였다.

[171] ¹H-NMR : δ 7.63 (m, 5H), 7.96 (m, 3H), 8.21 (d, 1H)

[172]

[173] <단계 2> IC-4의 합성

[174]



[175] 질소 기류 하에서 7-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene 5.53 g (21.7 mmol)과 triphenylphosphine 14.2 g (54.2 mmol), 1,2-dichlorobenzene 100 ml를 넣은 후 12시간 교반하였다. 반응 종료 후 1,2-dichlorobenzene를 제거하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 추출된 유기층은 MgSO_4 로 물을 제거하고, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 IC-4 (3.29 g, 수율 : 68 %)을 획득하였다.

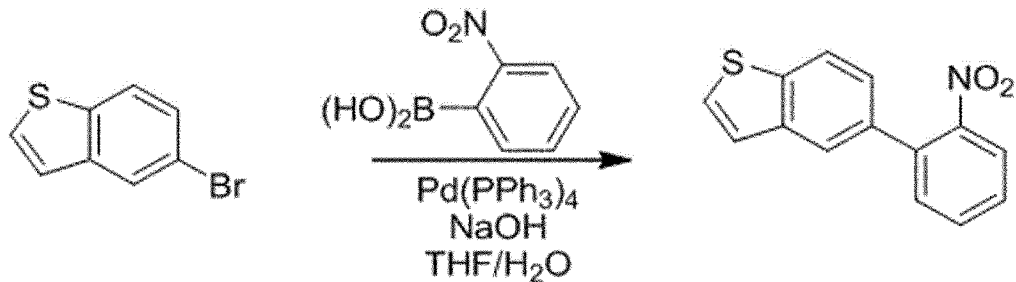
[176] ¹H-NMR : δ 7.37 (t, 1H), 7.46 (m, 5H), 7.87 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.24 (s, 1H)

[177]

[178] [준비예5] IC-5의 합성

[179] <단계 1> 5-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene의 합성

[180]



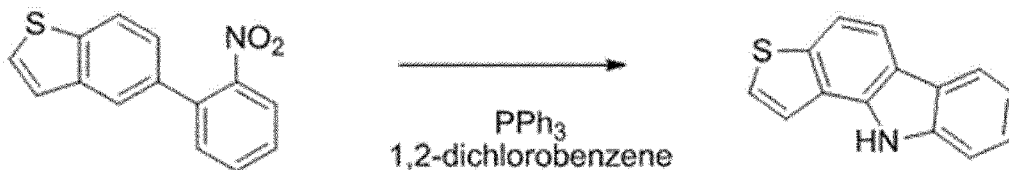
[181] 7-bromobenzo[b]thiophene 대신 5-bromobenzo[b]thiophene 12.2 g (35.2 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 4의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여 5-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene (6.83 g, 수율 : 76%)을 얻었다.

[182] ¹H-NMR : δ 7.68 (m, 3H), 7.89 (m, 2H), 8.01 (m, 4H)

[183]

[184] <단계 2> IC-5의 합성

[185]



[186] 7-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene 대신 5-(2-nitrophenyl)benzo[b]thiophene 5.53 g (21.7 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 4의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 목적화합물 IC-5 (1.89 g, 수율 : 39%)을 얻었다.

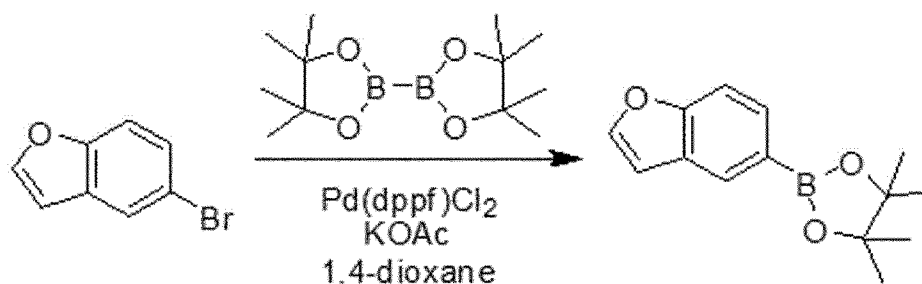
[187] ¹H-NMR : δ 7.29 (t, 1H), 7.53 (m, 2H), 7.81 (m, 3H), 8.12 (m, 2H), 8.25 (s, 1H)

[188]

[189] [준비예 6] IC-6의 합성

[190] <단계 1> 5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1H-indole의 합성

[191]



[192] 질소 기류 하에서 5-bromobenzofuran (25 g, 0.126 mol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) (38.67 g, 0.152 mol), Pd(dppf)Cl_2 (3.11 g, 3 mol%), KOAc (37.36 g, 0.381 mol) 및 1,4-dioxane (500 ml)를 혼합하고 130°C에서 12시간 동안 교반하였다.

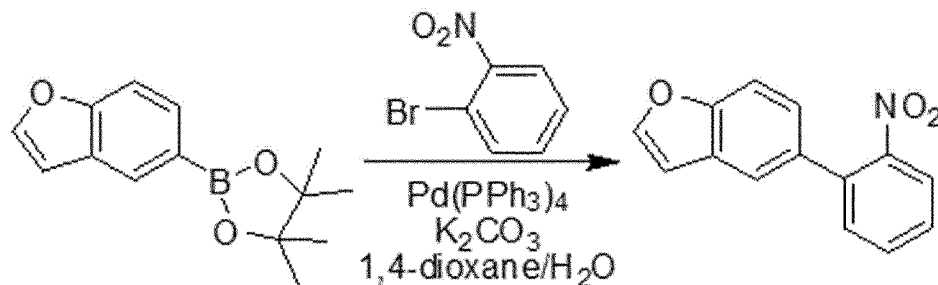
[193] 반응이 종결된 후 에틸아세테이트로 추출한 다음 MgSO_4 로 수분을 제거하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 2-(benzofuran-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (23.23 g, 수율 75%)을 얻었다.

[194] $^1\text{H-NMR}$: δ 1.25 (s, 12H), 6.46 (d, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.98 (s, 1H)

[195]

[196] <단계 2> 5-(2-nitrophenyl)-1H-indole의 합성

[197]



[198] 질소 기류 하에서 1-bromo-2-nitrobenzene (15.86 g, 78.52 mmol)과 상기 <단계 1>에서 얻은 2-(benzofuran-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (23 g, 94.23 mmol), K_2CO_3 (32.56 g, 235.57 mmol) 및 1,4-dioxane/ H_2O (400 ml/200 ml)를 혼합한 다음, 40°C 에서 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4.54 g, 5 mol%)를 넣고 110°C 에서 12시간 동안 교반하였다.

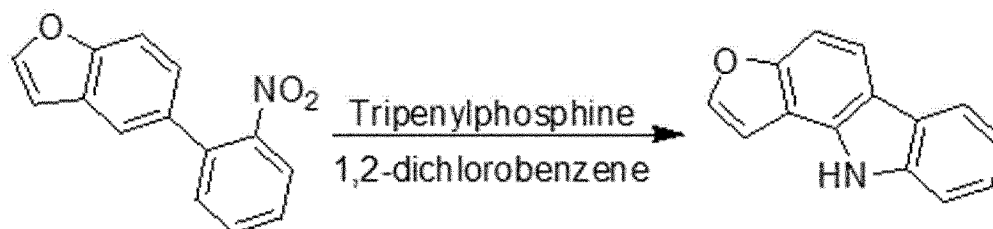
[199] 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 여과하였다. 얻어진 유기층에서 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 5-(2-nitrophenyl)benzofuran (12.40 g, 수율 66%)을 얻었다.

[200] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.45 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.66 (t, 1H), 7.85 (t, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.06 (t, 1H)

[201]

[202] <단계 3> IC-6의 합성

[203]



[204] 질소 기류 하에서 상기 <단계 2>에서 얻은 5-(2-nitrophenyl)benzofuran (10 g, 41.80 mmol), triphenylphosphine (27.41 g, 104.50 mmol) 및 1,2-dichlorobenzene (150 ml)를 혼합하고 12시간 동안 교반하였다.

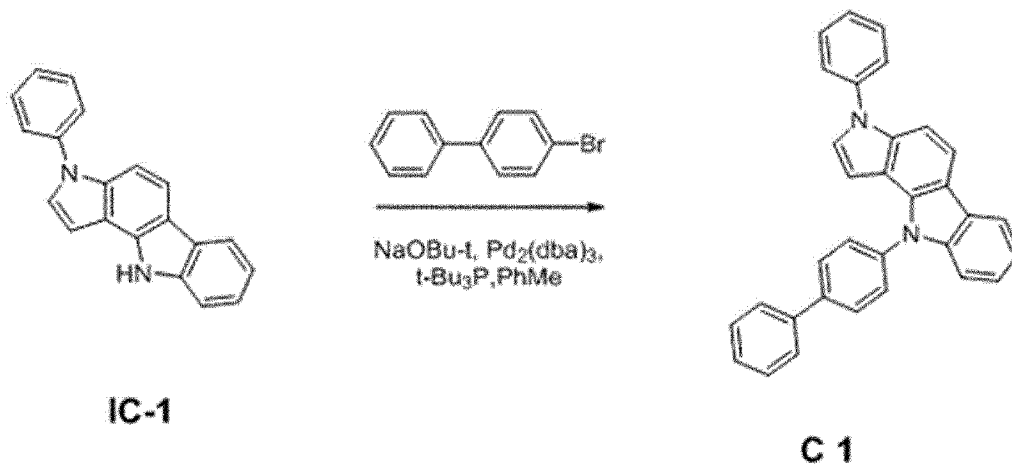
[205] 반응 종료 후 1,2-dichlorobenzene를 제거하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 얻어진 유기층에 대해 MgSO_4 로 물을 제거하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 IC-6 (4.76 g, 수율 55%)을 얻었다.

[206] $^1\text{H-NMR}$: δ 6.51 (d, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.68 (t, 1H), 7.86 (t, 1H), 8.00 (d, 1H), 8.05 (t, 1H), 10.58 (s, 1H)

[207]

[208] [합성예 1] C-1의 합성

[209]



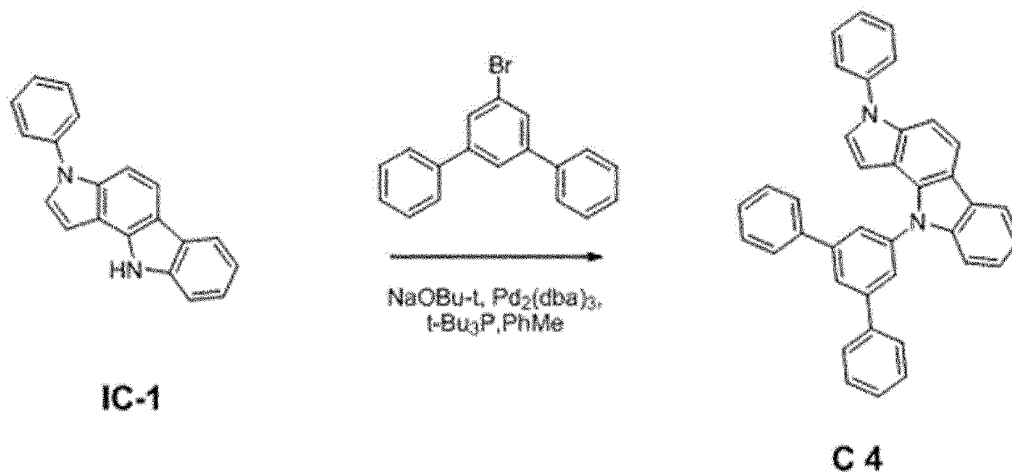
[210] 질소 기류 하에서 IC-1 (2.82 g, 10.00 mmol), 4-bromobiphenyl (2.80 g, 12.00 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.46 g, 0.5 mmol), $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ (0.40 g, 2.0 mmol), sodium tert-butoxide (2.88 g, 30.0 mmol)을 50 ml toluene에 넣고 110°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 C-1 (3.30 g, 수율 76 %)을 얻었다.

[211] LC - Mass : 434 g/mol

[212]

[213] [합성예 2] C-4의 합성

[214]



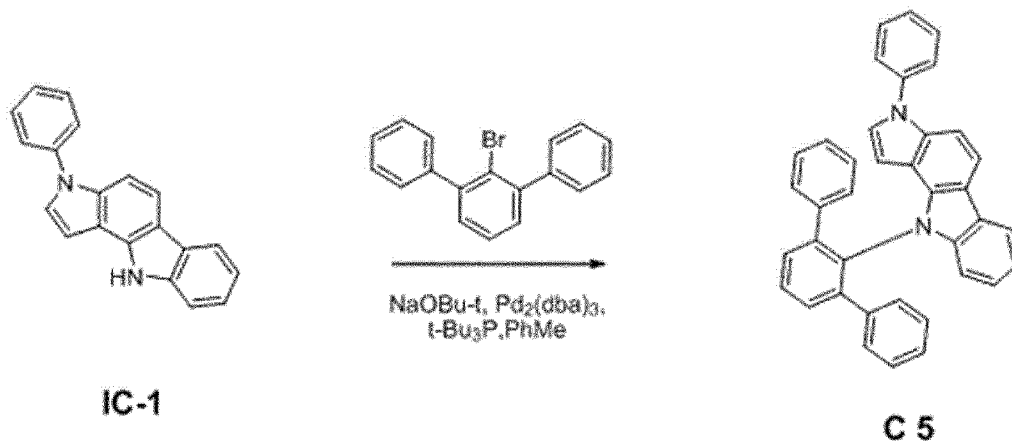
[215] 4-bromobiphenyl 대신 1-bromo-3,5-diphenylbenzene (3.71 g, 12.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-3 (3.68 g, 수율 72%)를 얻었다.

[216] LC - Mass : 510 g/mol

[217]

[218] [합성예 3] C-5의 합성

[219]



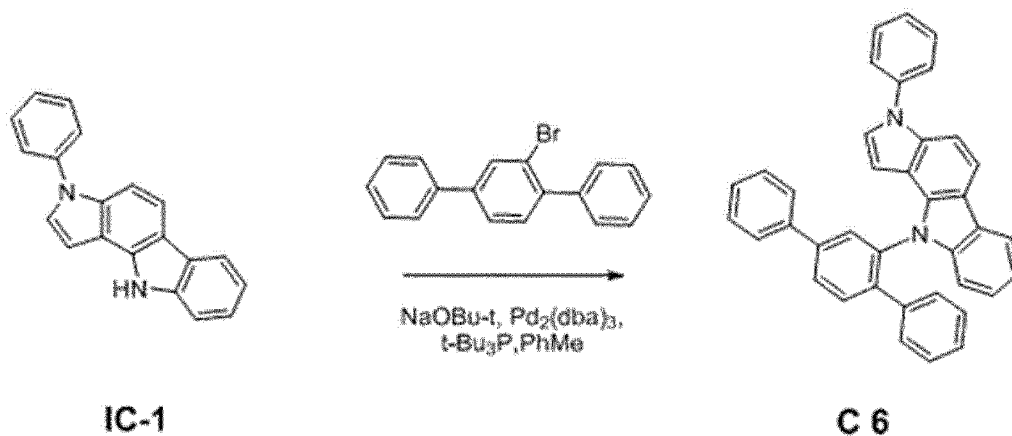
[220] 4-bromobiphenyl 대신 1-bromo-2,6-diphenylbenzene (3.71 g, 12.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-5 (4.14 g, 수율 81%)를 얻었다.

[221] LC - Mass : 510 g/mol

[222]

[223] [합성예 4] C-6의 합성

[224]



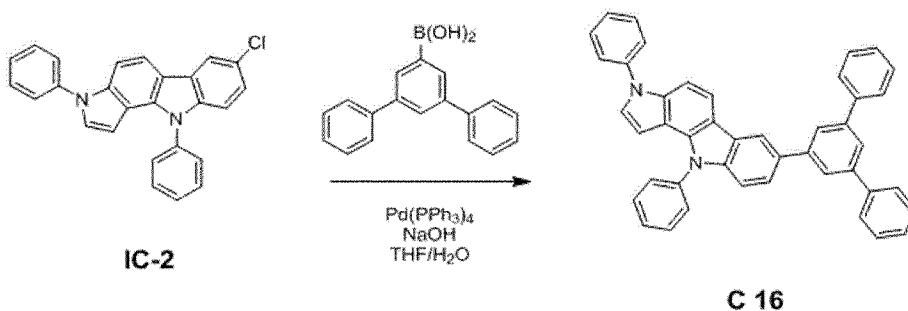
[225] 4-bromobiphenyl 대신 1-bromo-2,5-diphenylbenzene (3.71 g, 12.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-6 (5.58 g, 수율 70%)를 얻었다.

[226] LC - Mass : 510 g/mol

[227]

[228] [합성예 5] C-16의 합성

[229]



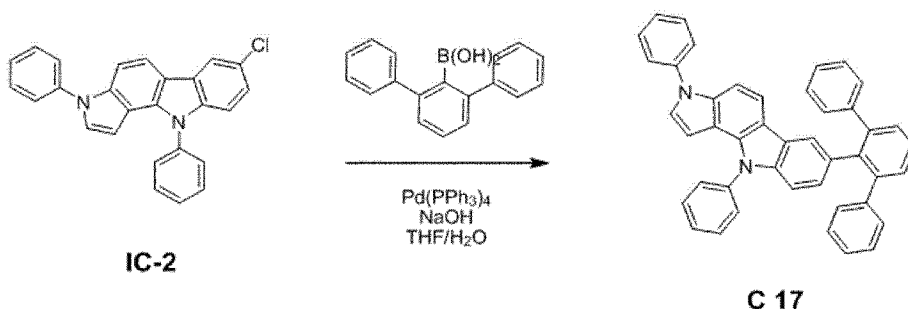
[230] 질소 기류 하에서 IC-2 (3.93 g, 10.00 mmol)과 3,5-diphenylbenzene boronic acid (3.29 g, 12.00 mmol), NaOH (1.20 g, 30.00 mmol) 및 THF/H₂O(100 ml/50 ml)를 혼합한 다음, 40°C에서 Pd(PPh₃)₄ (0.59 g, 5 mol%)를 넣고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO₄를 넣고 여과하였다. 얻어진 유기층에서 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 C-16 (3.58 g, 수율 61%)을 얻었다.

[231] LC - Mass : 586 g/mol

[232]

[233] [합성예 6] C-17의 합성

[234]



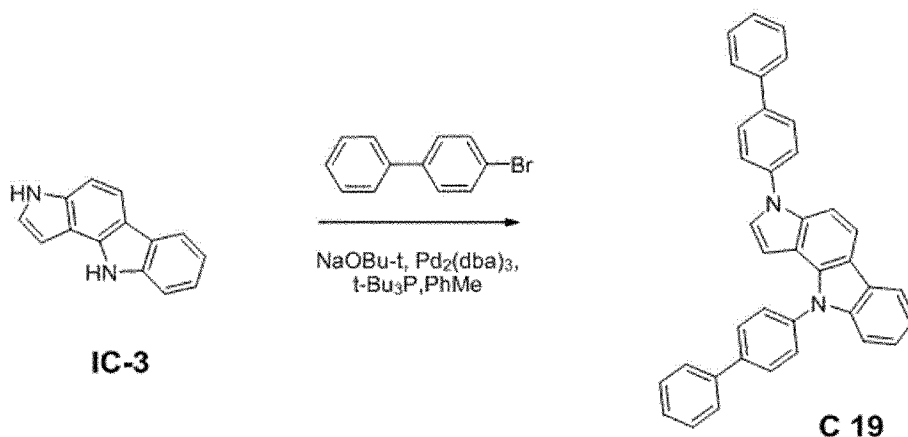
[235] 3,5-diphenylbenzene boronic acid 대신 2,6-diphenylbenzene boronic acid (3.29 g, 12.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 5와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-6 (2.93 g, 수율 50%)를 얻었다.

[236] LC - Mass : 586 g/mol

[237]

[238] [합성예 7] C-19의 합성

[239]



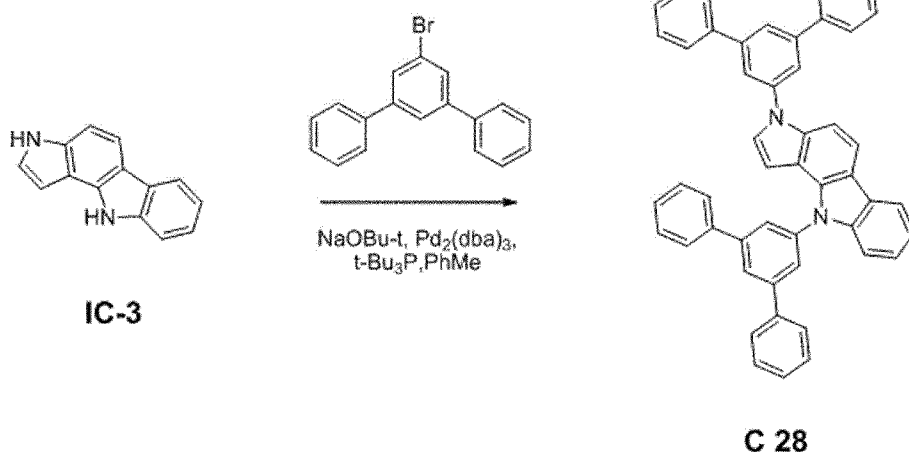
[240] IC-1 (2.82 g, 10.00 mmol) 대신 IC-3 (1.04 g, 5.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-19 (1.76 g, 수율 69%)를 얻었다.

[241] LC - Mass : 510 g/mol

[242]

[243] [합성예 8] C-28의 합성

[244]



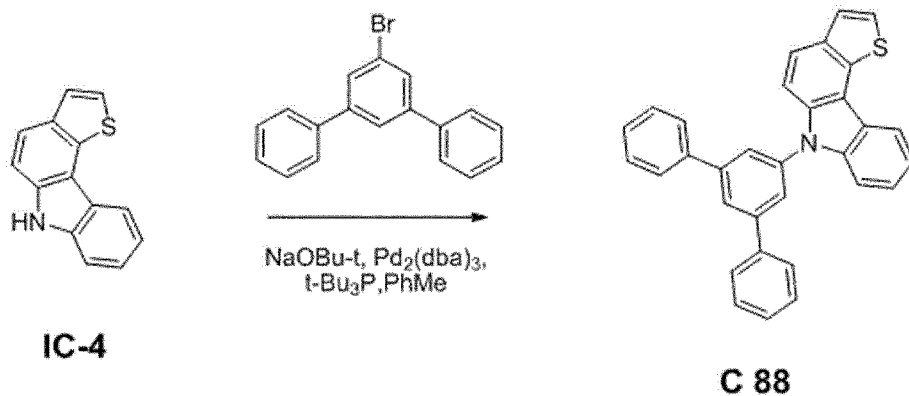
[245] IC-1 (2.82 g, 10.00 mmol) 대신 IC-3 (1.04 g, 5.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-28 (2.02 g, 수율 61%)를 얻었다.

[246] LC - Mass : 662 g/mol

[247]

[248] [합성예 9] C-88의 합성

[249]



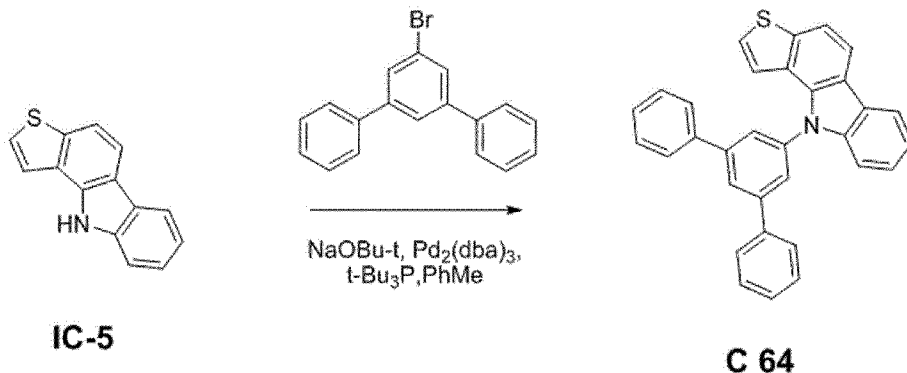
[250] IC-1 대신 IC-4 (2.23 g, 10.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-88 (3.29 g, 수율 73%)를 얻었다.

[251] LC - Mass : 451 g/mol

[252]

[253] [합성예 10] C-64의 합성

[254]



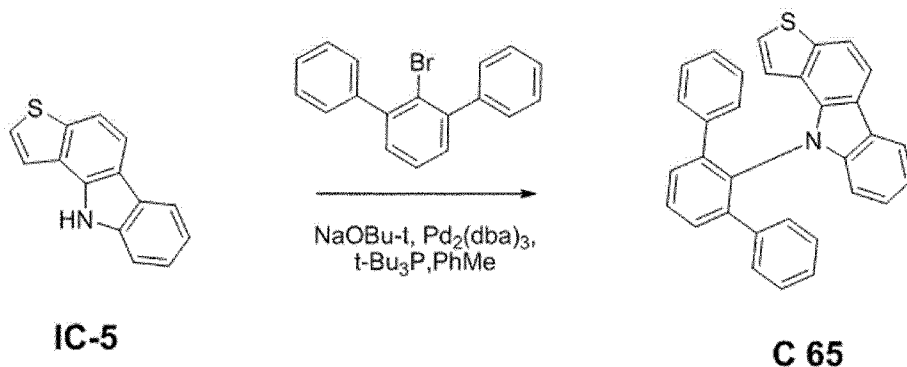
[255] IC-1 대신 IC-5 (2.23 g, 10.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-64 (3.56 g, 수율 79%)를 얻었다.

[256] LC - Mass : 451 g/mol

[257]

[258] [합성예 11] C-65의 합성

[259]



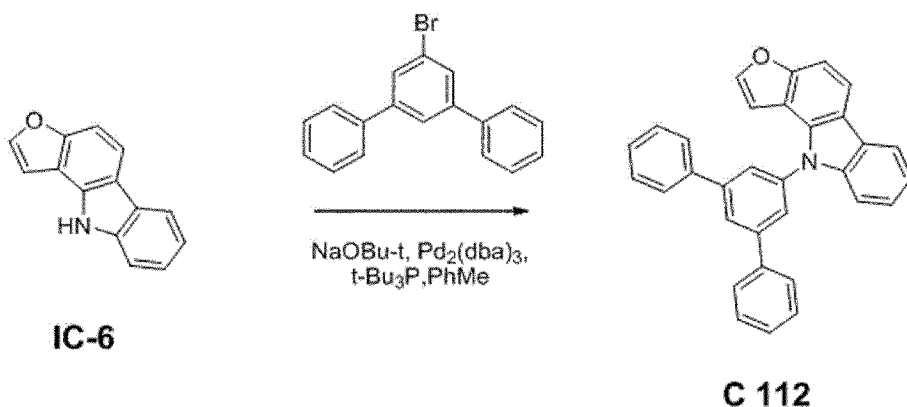
[260] IC-1 대신 IC-5 (2.23 g, 10.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-65 (3.16 g, 수율 70%)를 얻었다.

[261] LC - Mass : 451 g/mol

[262]

[263] [합성예 12] C-112의 합성

[264]



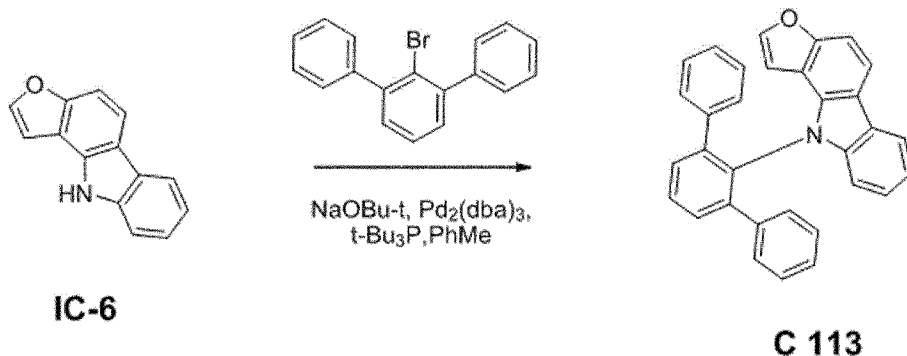
[265] IC-1 대신 IC-6 (2.07 g, 10.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-112 (3.57 g, 수율 82%)를 얻었다.

[266] LC - Mass : 435 g/mol

[267]

[268] **[합성예 13] C-113의 합성**

[269]



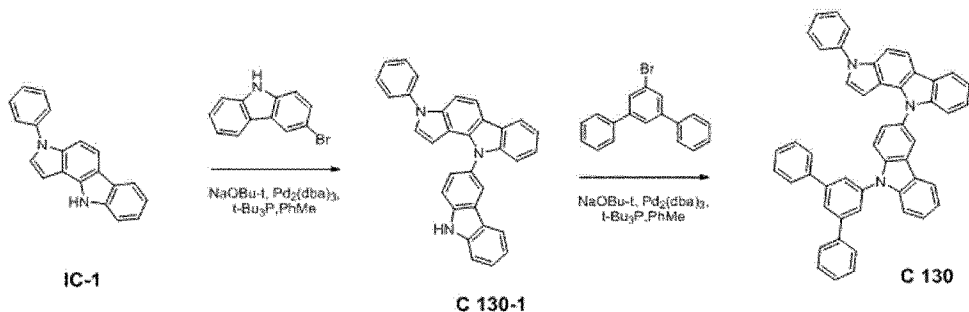
[270] IC-1 대신 IC-6 (2.07 g, 10.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-113 (3.13 g, 수율 72%)를 얻었다.

[271] LC - Mass : 435 g/mol

[272]

[273] **[합성예 14] C-130의 합성**

[274]



[275] 4-bromobiphenyl 대신 3-bromo-9H-carbazole (2.95 g, 12.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 중간 화합물인 C-130-1 (3.67 g, 수율 82%)를 얻었다.

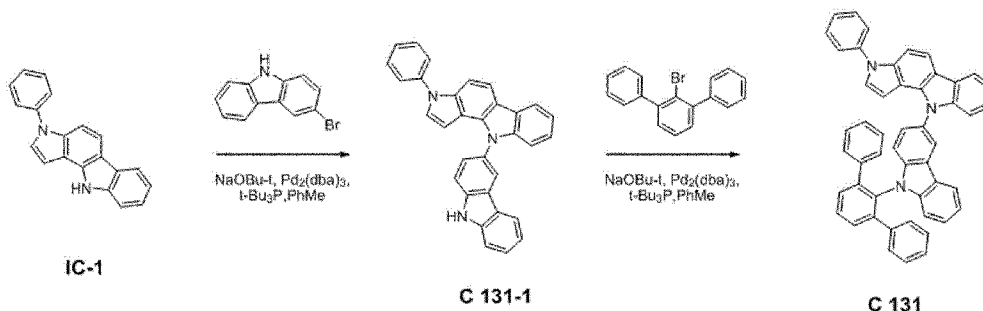
[276] IC-1 대신 C-130-1 (2.24 g, 5.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-130 (2.67 g, 수율 79%)를 얻었다.

[277] LC - Mass : 675 g/mol

[278]

[279] **[합성예 15] C-131의 합성**

[280]



[281] 1-bromo-3,5-diphenylbenzene 대신 1-bromo-2,6-diphenylbenzene (1.86 g, 6.00 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 14와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 C-131 (2.33 g, 수율 69%)를 얻었다.

[282] LC - Mass : 675 g/mol

[283]

[284] [실시예 1] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제조

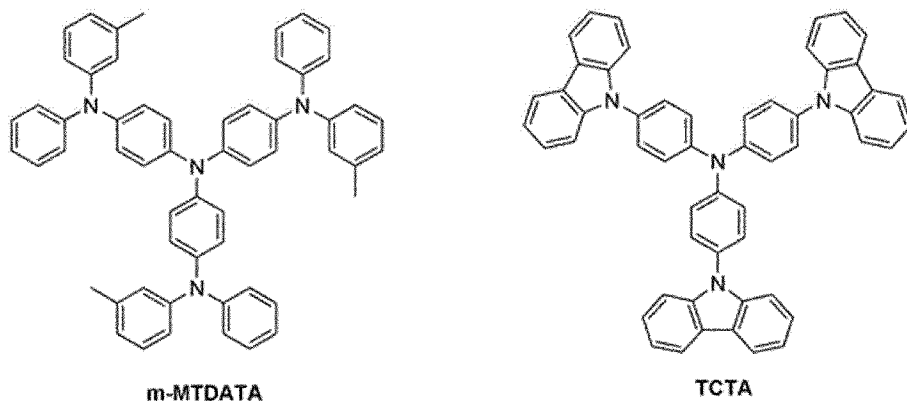
[285] 합성에 1에서 합성된 화합물 C-1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 하기와 같이 녹색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[286] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 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 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

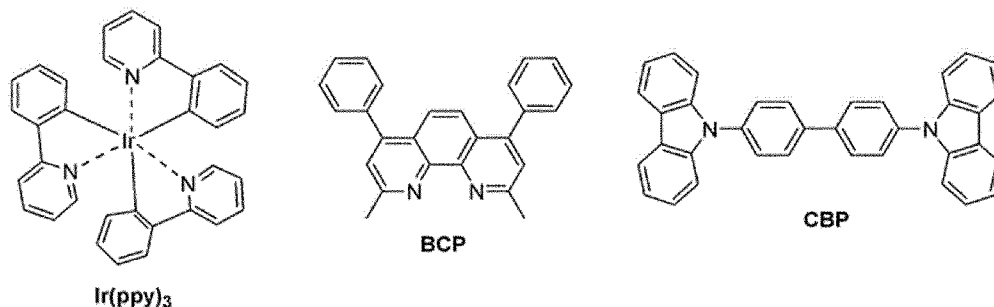
[287] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/화합물 C 1(40nm)/CBP + 10 % Ir(ppy)₃ (300nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[288] 사용된 m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.

[289]



[290]



[291]

[292] [실시예 2 ~ 15] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제조

[293] 실시예 1에서 합성된 화합물 C1 대신 합성에 2~15 에서 각각 합성된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

[294]

[295] [비교예 1] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제조

[296] 화합물 C1을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 녹색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[297]

[298] [평가예 1]

[299] 실시예 1 내지 15, 및 비교예 1에서 각각 제조된 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[300] 표 1

[Table 1]

	발광 재료	구동 전압(V)	발광 피크(nm)	전류효율(cd/A)
실시예 1	C 1	6.90	520	42.2
실시예 2	C 4	6.85	521	41.5
실시예 3	C 5	6.80	520	42.0
실시예 4	C 6	6.90	521	41.7
실시예 5	C 16	6.95	520	41.8
실시예 6	C 17	6.90	519	42.0
실시예 7	C 19	6.90	518	42.1
실시예 8	C 28	6.85	521	41.8
실시예 9	C 64	6.80	520	42.0
실시예 10	C 65	6.90	519	41.9
실시예 11	C 88	6.95	520	41.8
실시예 12	C 112	6.80	518	41.5
실시예 13	C 113	6.90	521	42.2
실시예 14	C 130	6.90	518	41.9
실시예 15	C 131	6.95	520	42.0
비교예 1	—	6.93	516	38.2

[301] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 재료로 사용하는 실시예 1~15의 녹색 유기 전계 발광 소자는, 종래 CBP만을 발광층의 재료로 사용한 비교예 1의 녹색 유기 전계 발광 소자에 비해 구동전압은 유사하나, 발광 효율이 개선되는 것을 알 수 있었다.

[302]

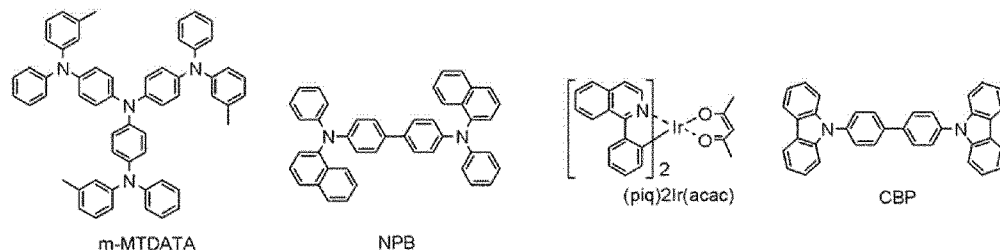
[303] **[실시예 16~30] 적색 유기 전계 발광 소자의 제조**

[304] 합성에 1 내지 15 에서 합성된 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 적색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[305] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 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 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[306] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/합성에 1~15 각각의 화합물(40nm)/CBP + 10 % (piq)₂Ir(acac) (300nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.[307] 사용된 m-MTDATA, TCTA, (piq)₂Ir(acac) 및 CBP의 구조는 하기와 같다.

[308]



[309]

[310] **[비교예 2] 적색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[311] 화합물 C 1을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 16과 동일하게 수행하여 적색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[312]

[313] **[평가예 2]**[314] 실시예 16 ~ 30 및 비교예 2에서 제작한 각각의 적색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압 및 전류효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[315] 표 2

[Table 2]

	발광 재료	구동 전압(V)	전류 효율(cd/A)
실시예 16	C 1	5.15	10.8
실시예 17	C 4	5.20	11.2
실시예 18	C 5	5.25	10.6
실시예 19	C 6	5.25	10.7
실시예 20	C 16	5.20	11.0
실시예 21	C 17	5.30	11.2
실시예 22	C 19	5.25	11.1
실시예 23	C 28	5.20	10.9
실시예 24	C 64	5.20	11.1
실시예 25	C 65	5.25	10.5
실시예 26	C 88	5.30	10.6
실시예 27	C 112	5.10	11.0
실시예 28	C 113	5.20	11.1
실시예 29	C 130	5.25	10.8
실시예 30	C 131	5.20	11.2
비교예 2	—	5.25	8.2

[316] 상기 표2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 재료로 사용하는 실시예 16~30의 적색 유기 전계 발광 소자는, 종래 CBP만을 발광층의 재료로 사용하는 비교예 2의 적색 유기 전계 발광 소자에 비해 구동전압은 유사하나 발광 효율이 개선되는 것을 알 수 있었다.

[317]

[318] **[실시예 31 ~ 45] 청색 유기 전계 발광 소자의 제조**

[319] 합성예 1 내지 15에서 합성된 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

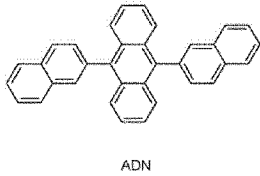
[320] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[321] 상기과 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (두산社) (80 nm)/NPB (15 nm)/합성예 1~15의 각각의 화합물(15nm)/ADN + 5 % DS-405 (두산社) (300nm)/BCP

(10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[322] 사용된 ADN의 구조는 하기와 같다.

[323]



[324]

[325] **[비교예 3] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[326] 화합물 C 1을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 31과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[327]

[328] **[평가예 3]**

[329] 실시예 31 ~ 45 및 비교예 3 에서 제작한 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압 및 전류효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[330] 표 3

[Table 3]

	발광 재료	구동 전압(V)	전류 효율(cd/A)
실시예 31	C 1	5.58	7.0
실시예 32	C 4	5.50	6.9
실시예 33	C 5	5.60	6.5
실시예 34	C 6	5.65	7.2
실시예 35	C 16	5.50	6.7
실시예 36	C 17	5.55	7.1
실시예 37	C 19	5.60	6.8
실시예 38	C 28	5.55	6.7
실시예 39	C 64	5.55	6.9
실시예 40	C 65	5.60	6.8
실시예 41	C 88	5.65	6.6
실시예 42	C 112	5.55	6.6
실시예 43	C 113	5.50	6.9
실시예 44	C 130	5.60	6.3
실시예 45	C 131	5.50	7.0
비교예 3	—	5.6	4.8

[331] 상기 표3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 재료로 사용하는 실시예 31~45의 청색 유기 전계 발광 소자는, 종래 비교예 3의 청색 유기 전계 발광 소자에 비해 구동전압은 유사하나 발광 효율이 개선되는 것을 알 수 있었다.

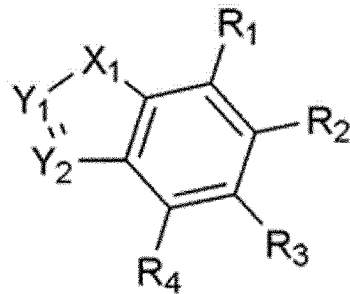
[332] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 발명의 범주에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

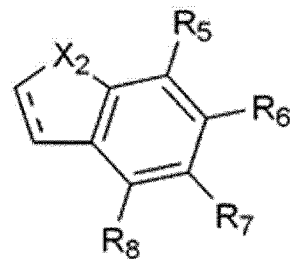
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 과 R_2 , R_2 와 R_3 , 또는 R_3 와 R_4 중 하나는 하기 화학식 2와 결합하여 축합 고리를 형성하고;

[화학식 2]



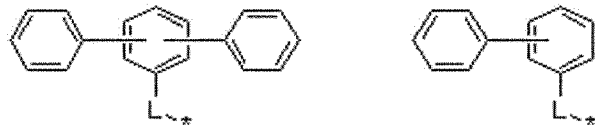
X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 O, S, Se, N(Ar_1), C(Ar_2)(Ar_3) 및 Si(Ar_4)(Ar_5)로부터 선택되고, 이때 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 N(Ar_1)이고;

Y_1 및 Y_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 CR_{11} 이고, 이때 CR_{11} 가 복수인 경우, 복수의 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이하고;

축합고리를 비형성하는 R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_8 및 R_{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~ C_{40} 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_3 ~ C_{40} 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 ~ C_{60} 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~ C_{40} 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6 ~ C_{60} 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~ C_{40} 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6 ~ C_{60} 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~ C_{40} 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6 ~ C_{60} 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6 ~ C_{60} 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6 ~ C_{60} 의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는

비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고; Ar_1 내지 Ar_5 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택되고; 여기서, Ar_i , 축합고리를 비형성하는 R_1 내지 R_8 , 및 R_{11} 중 적어도 하나는 하기 화학식 3a 또는 화학식 3b이고;

[화학식 3a] [화학식 3b]



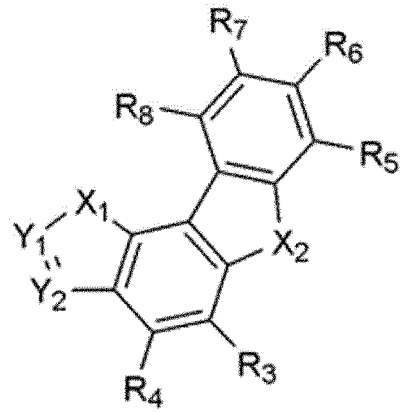
L 은 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며;

상기 Ar_1 내지 Ar_5 , R_1 내지 R_8 , R_{11} 에서, 알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

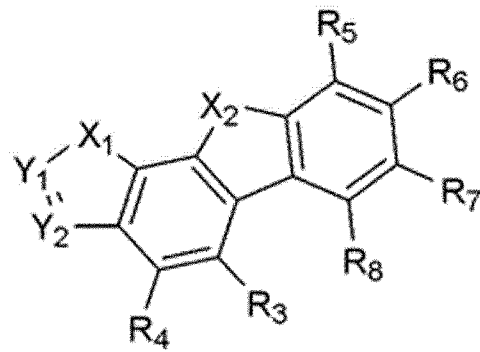
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 9 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

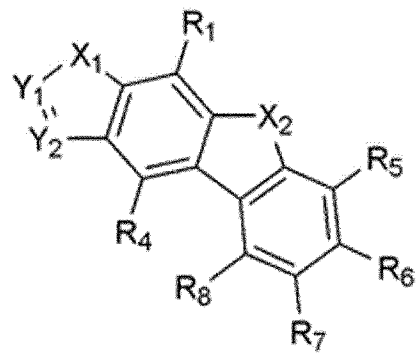
[화학식 4]



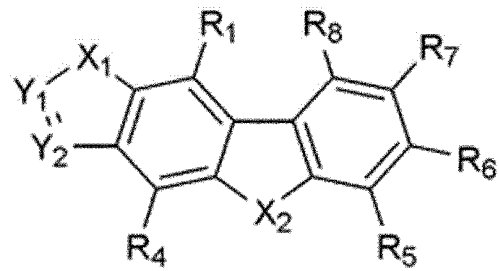
[화학식 5]



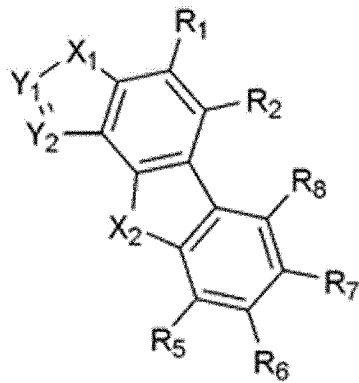
[화학식 6]



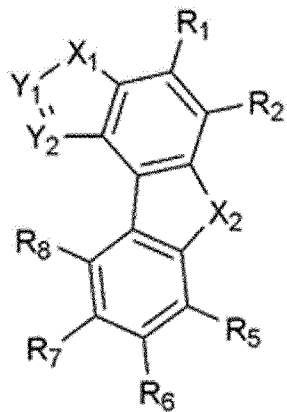
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]

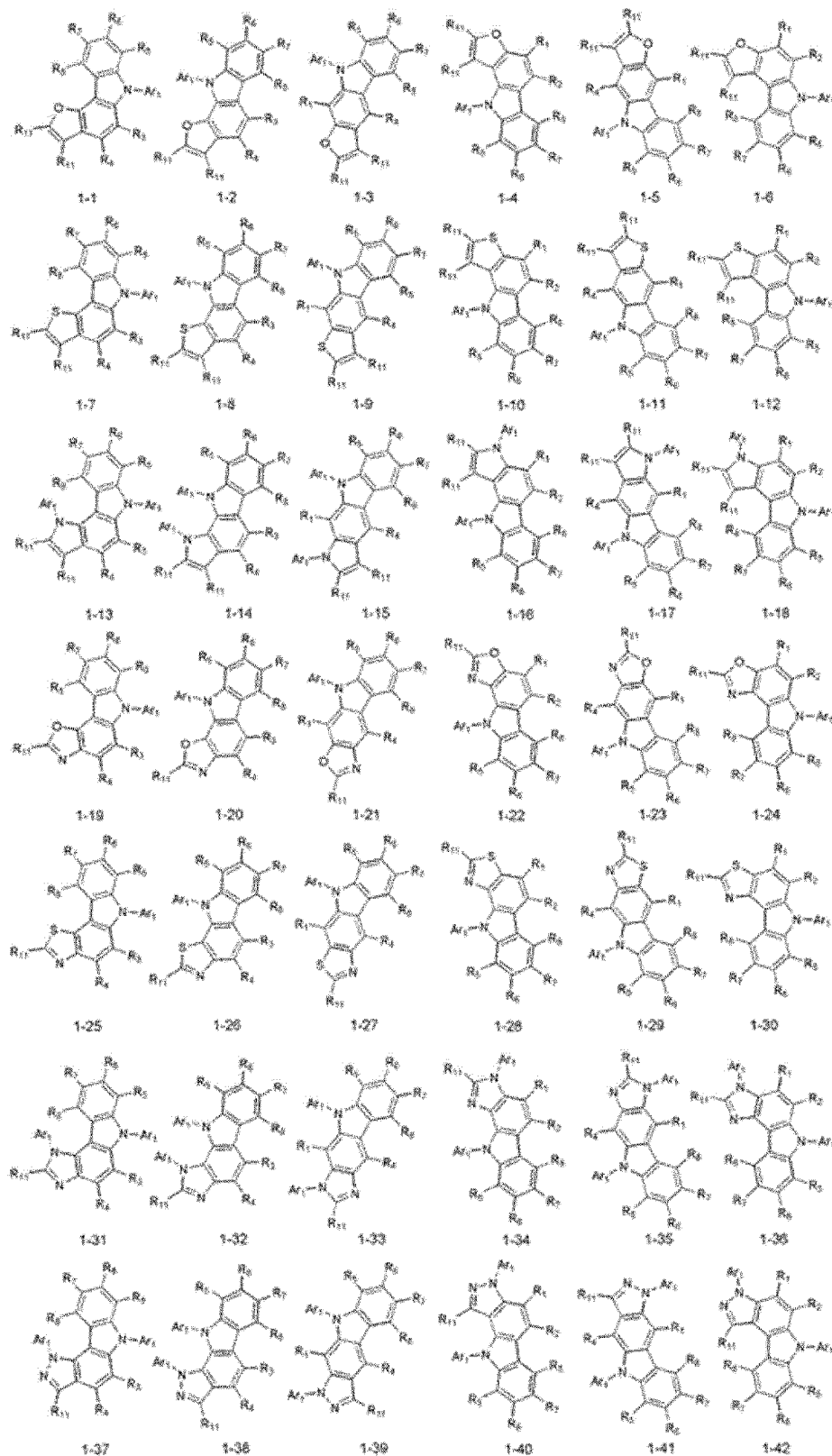


상기 화학식 4 내지 화학식 9에서,

X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 및 R_1 내지 R_8 은 각각 제1항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-42 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물.



상기 식에서,

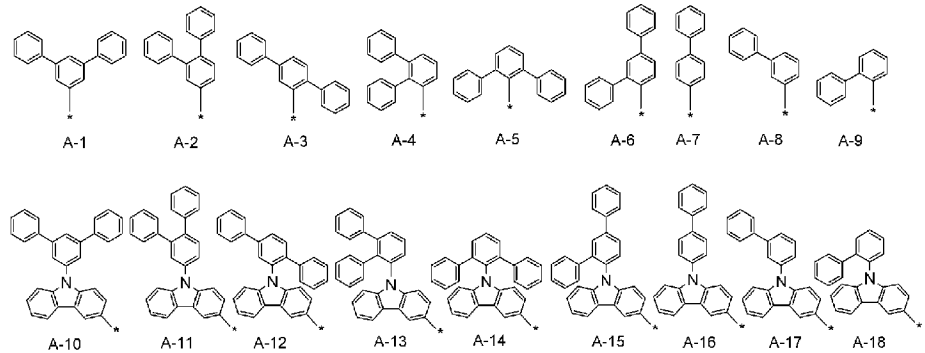
Ar_1 , R_1 내지 R_8 및 R_{11} 은 각각 제1항에서 정의된 바와 같고,

Ar_1 이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하고,

R_{11} 이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하다.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 L은 단일결합 또는 카바졸릴렌기인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 화학식 3a 또는 화학식 3b 로 표시되는 치환체는 하기 A-1 내지 A-18로 이루어진 치환체 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

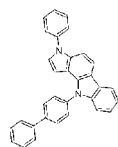


[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 Y_1 및 Y_2 는 모두 CR_{11} 이고, 이때 복수의 R_{11} 은 서로 동일하거나 또는 상이한 것을 특징으로 하는 화합물.

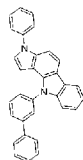
[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 X_1 은 O, S 또는 $N(Ar_1)$ 이고, X_2 는 $N(Ar_1)$ 이며, 이때 X_1 및 X_2 가 $N(Ar_1)$ 인 경우 복수의 Ar_1 은 서로 동일하거나 또는 상이한 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 축합고리를 비형성하는 R_1 내지 R_8 및 R_{11} 은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

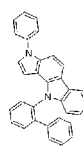
[청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 C 1 내지 C 140 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.



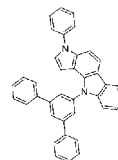
C 1



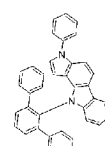
C 2



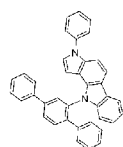
C 3



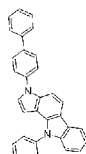
C 4



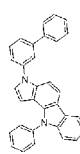
C 5



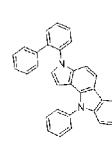
C 6



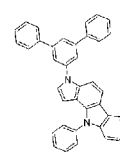
C 7



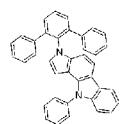
C 8



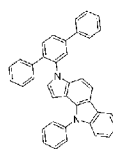
C 9



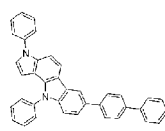
C 10



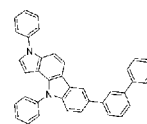
C 11



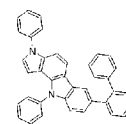
C 12



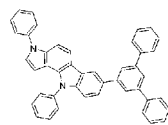
C 13



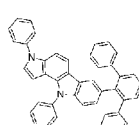
C 14



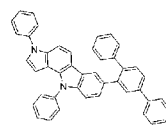
C 15



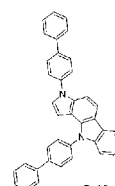
C 16



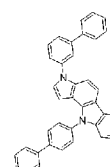
C 17



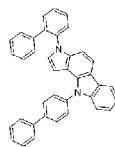
C 18



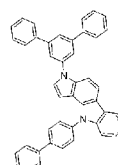
C 19



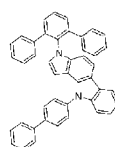
C 20



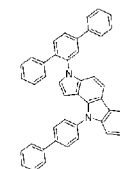
C 21



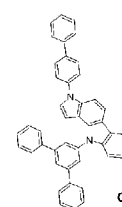
C 22



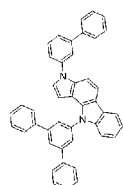
C 23



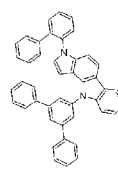
C 24



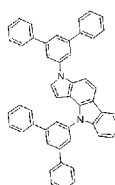
C 25



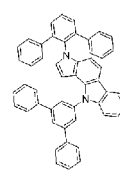
C 26



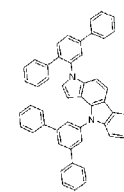
C 27



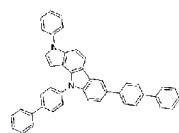
C 28



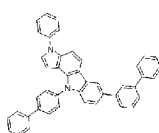
C 29



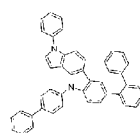
C 30



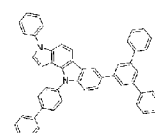
C 31



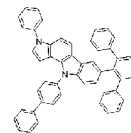
C 32



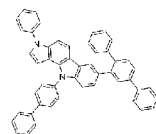
C 33



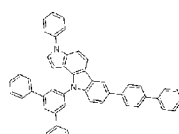
C 34



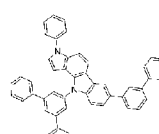
C 35



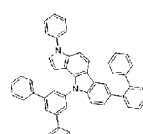
C 36



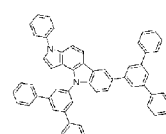
C 37



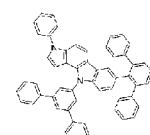
C 38



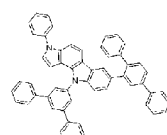
C 39



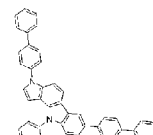
C 40



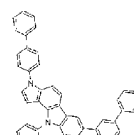
C 41



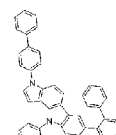
C 42



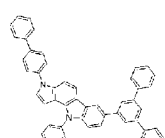
C 43



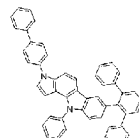
C 44



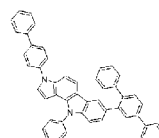
C 45



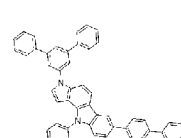
C 46



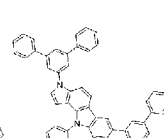
C 47



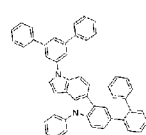
C 48



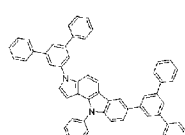
C 49



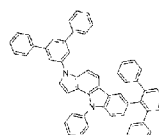
C 50



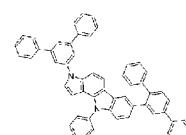
C 51



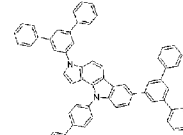
C 52



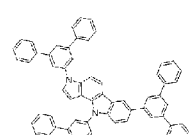
C 53



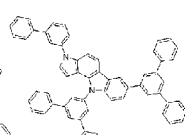
C 54



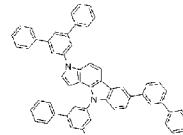
C 55



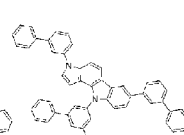
C 56



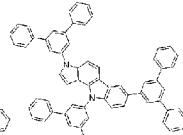
C 57



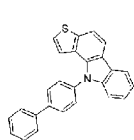
C 58



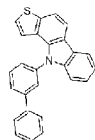
C 59



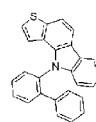
C 60



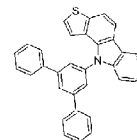
C 61



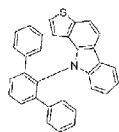
C 62



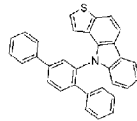
C 63



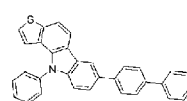
C 64



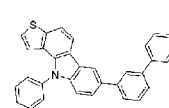
C 65



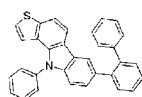
C 66



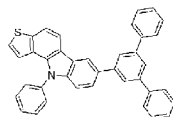
C 67



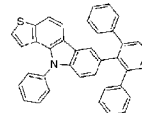
C 68



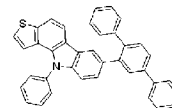
C 69



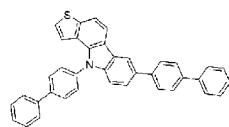
C 70



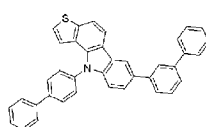
C 71



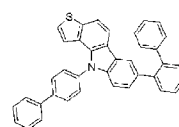
C 72



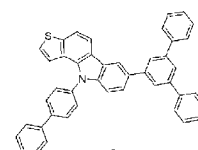
C 73



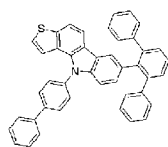
C 74



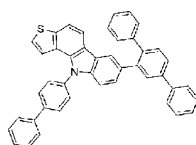
C 75



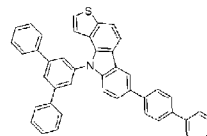
C 76



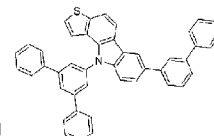
C 77



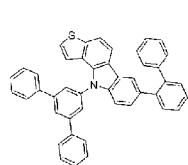
C 78



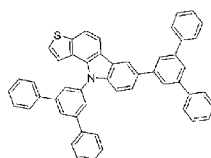
C 79



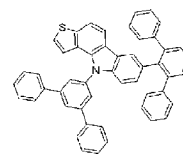
C 80



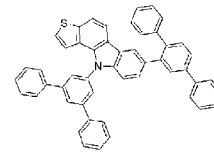
C 81



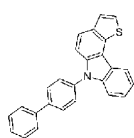
C 82



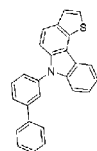
C 83



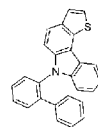
C 84



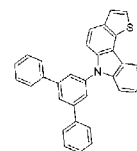
C 85



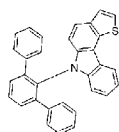
C 86



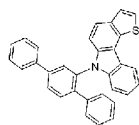
C 87



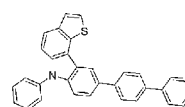
C 88



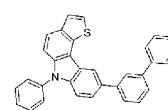
C 89



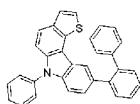
C 90



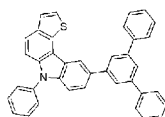
C 91



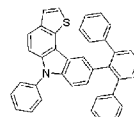
C 92



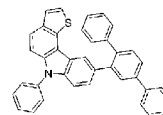
C 93



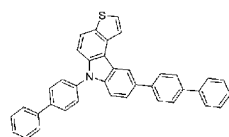
C 94



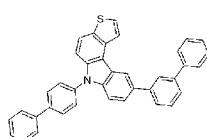
C 95



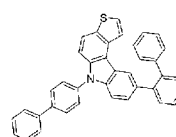
C 96



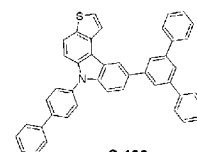
C 97



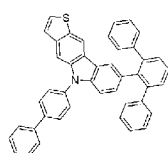
C 98



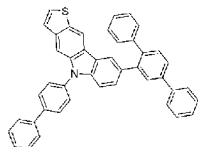
C 99



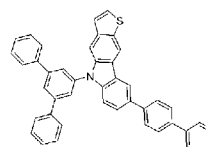
C 100



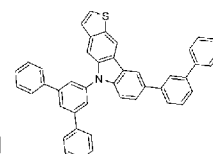
C 101



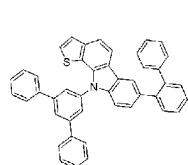
C 102



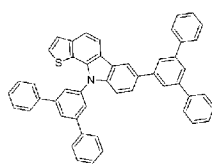
C 103



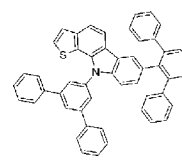
C 104



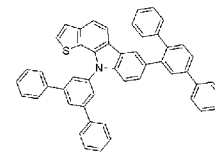
C 105



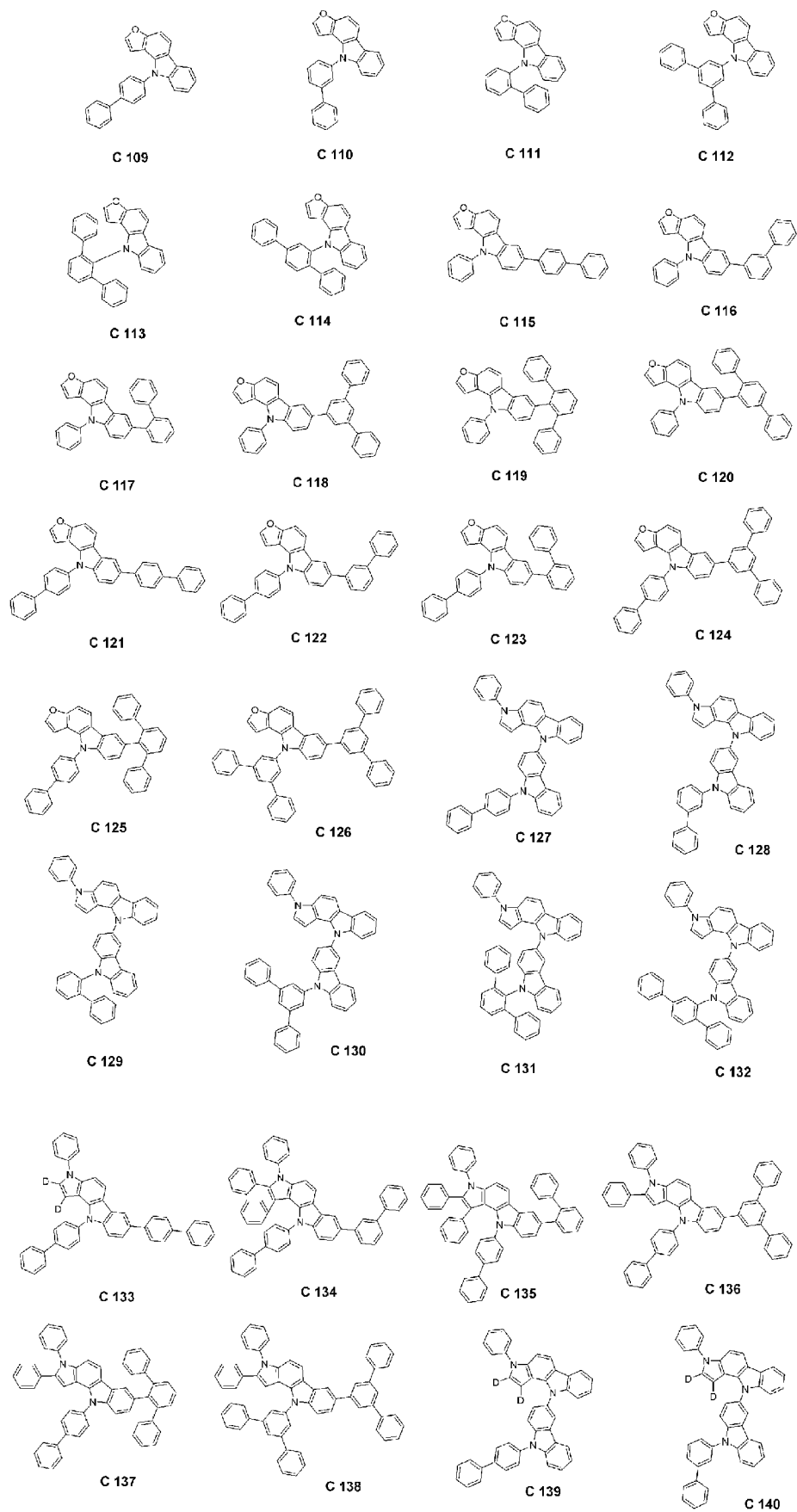
C 106



C 107



C 108



[청구항 10]

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의

유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서,
상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항 내지 제9항
중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는
유기 전계 발광 소자.

[청구항 11]

제 10항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층은
정공 수송층, 전자 저지층 및 발광보조층으로 이루어진 군에서
선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.