



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2009년11월04일  
 (11) 등록번호 10-0925323  
 (24) 등록일자 2009년10월29일

(51) Int. Cl.  
 C07D 471/04 (2006.01) C09K 11/07 (2006.01)  
 C07F 7/21 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-0120557  
 (22) 출원일자 2006년12월01일  
 심사청구일자 2007년12월03일  
 (65) 공개번호 10-2008-0049942  
 (43) 공개일자 2008년06월05일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP1671998 A  
 US20020107405 A1  
 US7138483 B2

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의도동 20  
 (72) 발명자  
**전병선**  
 서울 관악구 신림5동 태영아파트 1006  
**조옥동**  
 대전 유성구 전민동 464-1 15/3 엑스포아파트 10  
 7동 1006호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**한양특허법인**

전체 청구항 수 : 총 7 항

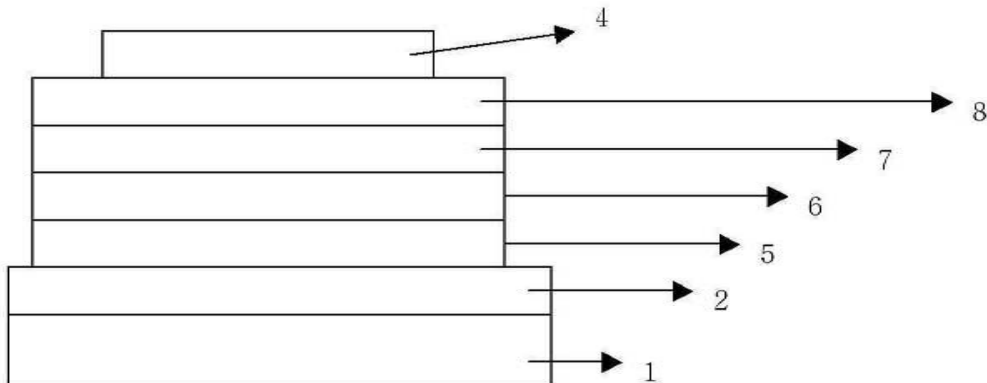
심사관 : 이민정

**(54) 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 신규한 화합물을 이용한 유기 발광 소자는 구동 전압, 광 효율 및 수명 특성면에서 우수한 특성을 나타낸다.

**대표도** - 도2



(72) 발명자

**김정곤**

대전 서구 만년동 상록수아파트 102-1212

**전상영**

대전 서구 만년동 상록수아파트 105동 1406호

**김연환**

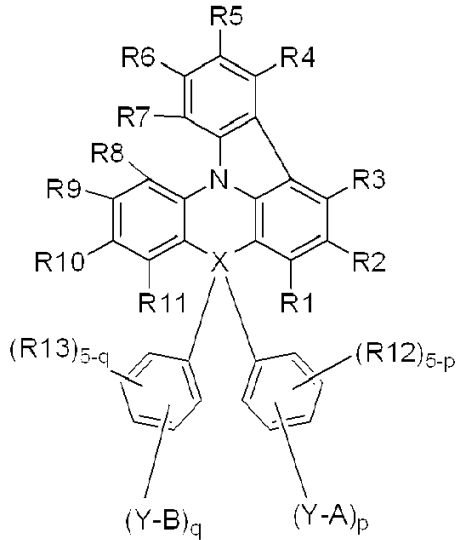
경기 고양시 일산구 주엽2동 문촌마을16단지아파트  
1603동 905호

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



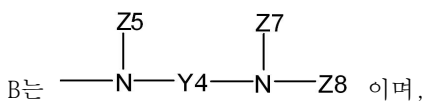
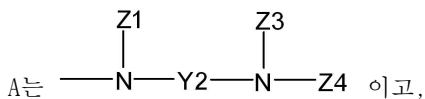
상기 화학식 1에 있어서,

X는 C 또는 Si이고,

Y는 서로 동일하거나 상이하고, 직접 결합; 또는 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라세닐렌기, 파이레닐렌기 및 페릴레닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R1 내지 R13은 수소 원자이며,

p 및 q는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, 단, p가 2 이상의 정수이면, q는 1이고, q가 2 이상의 정수이면, p는 1이며,



Y2 및 Y4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라세닐렌기, 파이레닐렌기 및 페릴레닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

Z1, Z3, Z4, Z5, Z7 및 Z8은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 파이레닐기 및 페릴레닐기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

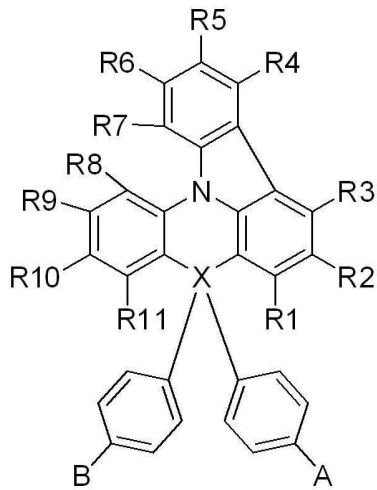
청구항 10

삭제

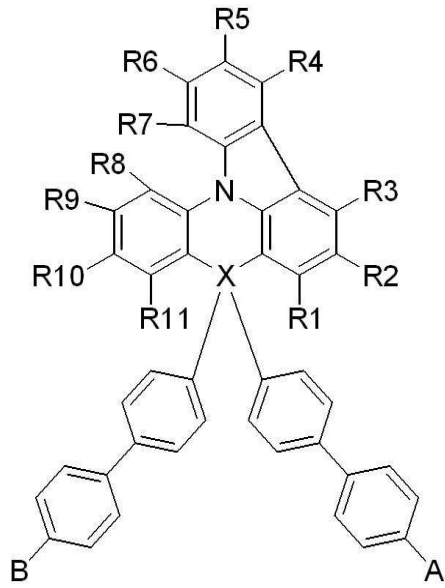
청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1이 하기 화학식 2 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

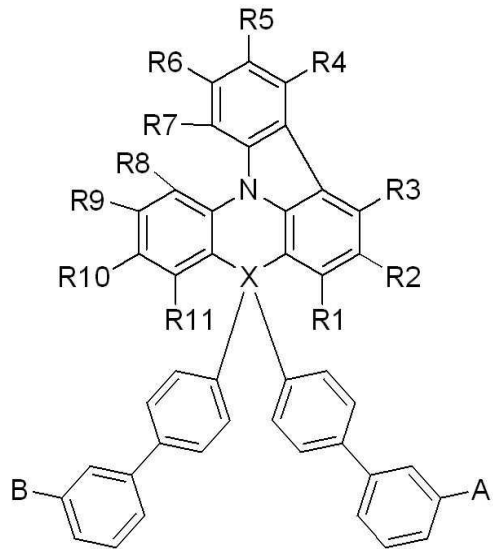
[화학식 2]



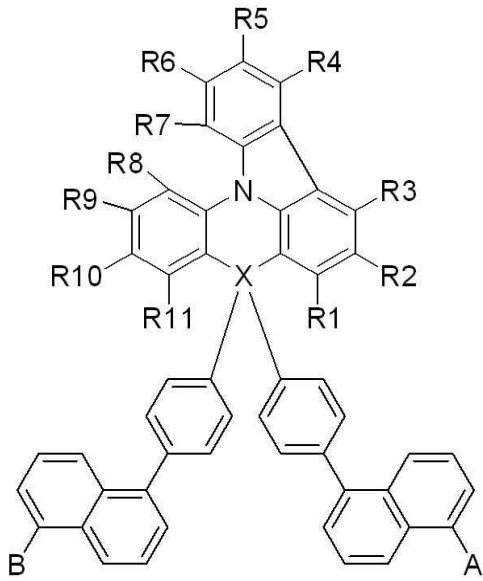
[화학식 3]



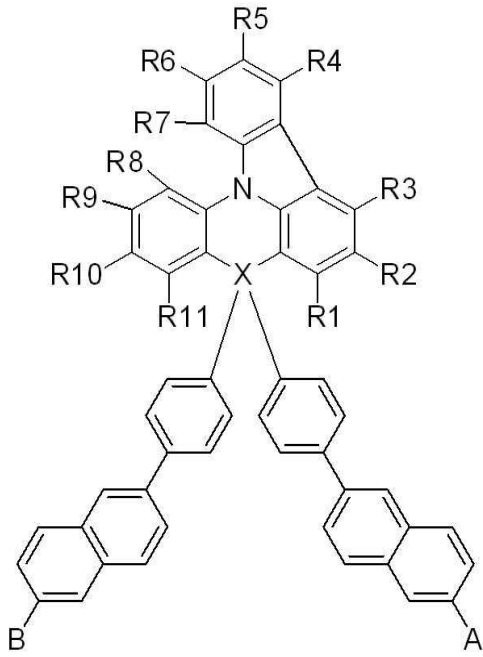
[화학식 4]



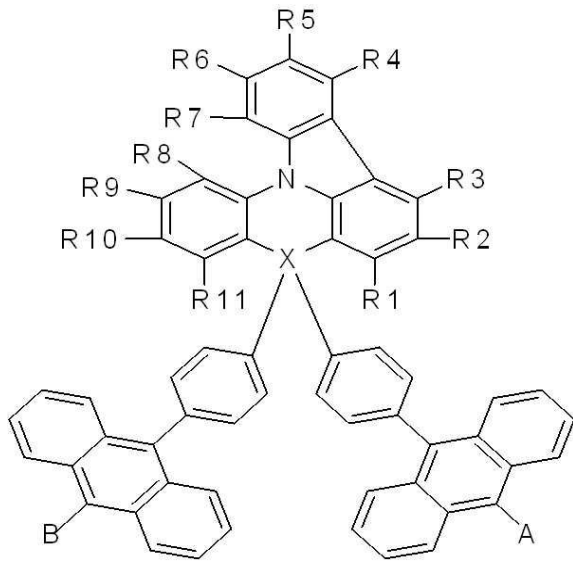
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

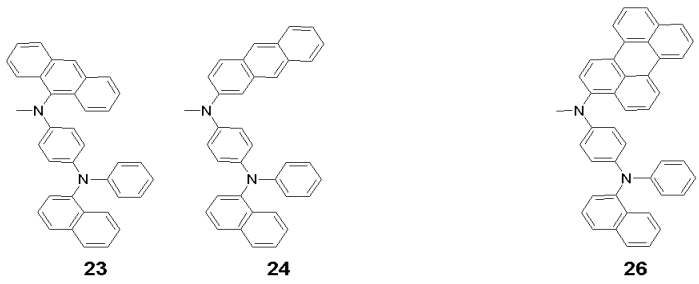
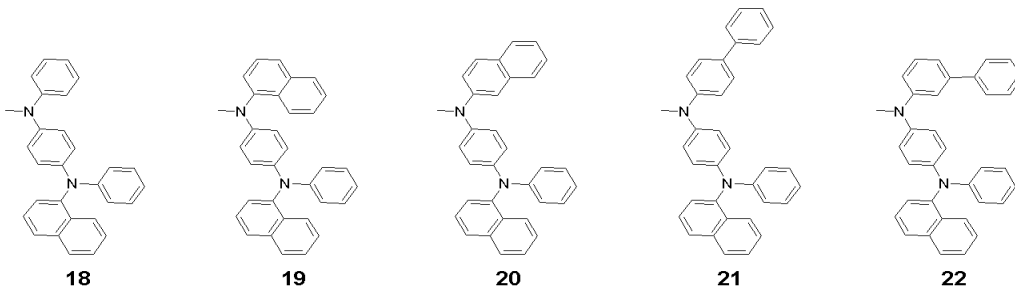
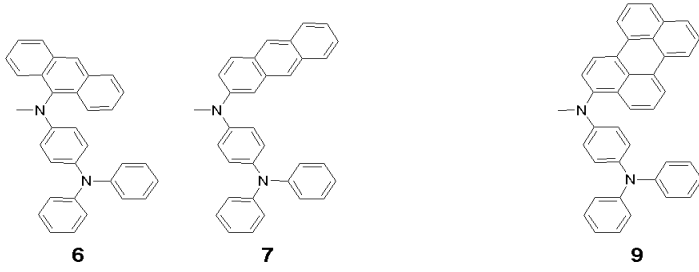
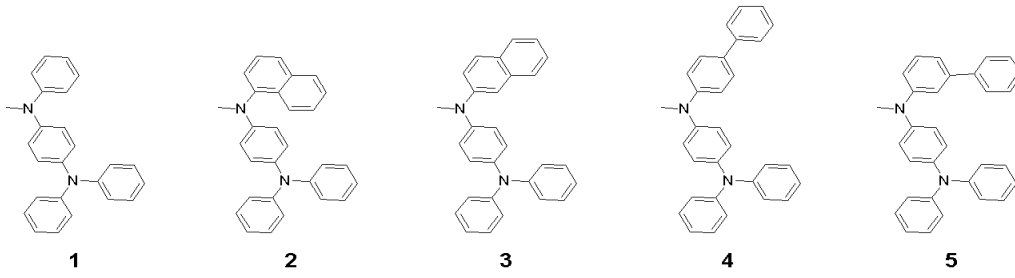


상기 화학식 2 내지 화학식 7에 있어서,

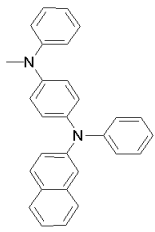
X, R1 내지 R11, A 및 B는 화학식 1에서 정의한 것과 동일하다.

**청구항 12**

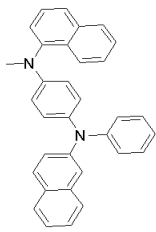
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1에서 A 또는 B가 각각 독립적으로 하기의 기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



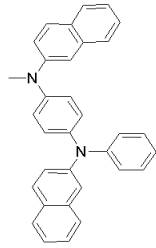




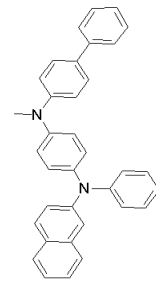
35



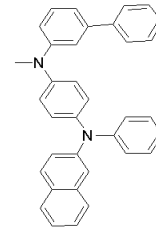
36



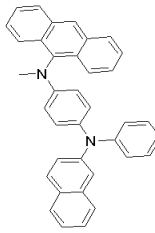
37



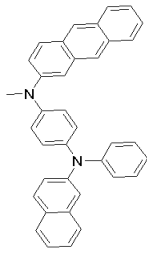
38



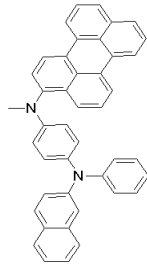
39



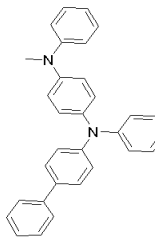
40



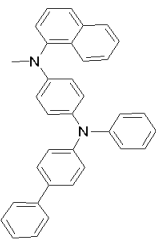
41



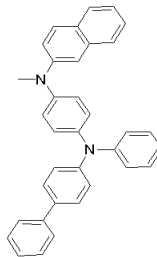
43



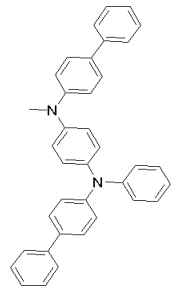
52



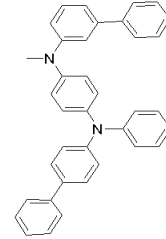
53



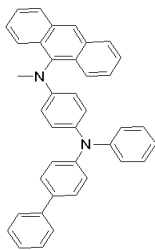
54



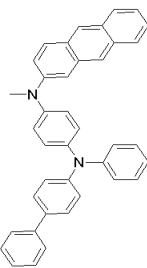
55



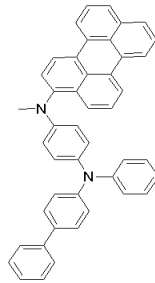
56



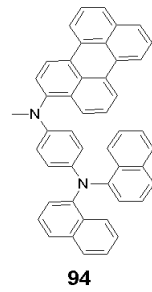
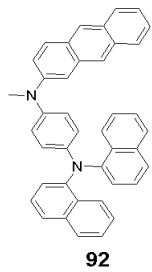
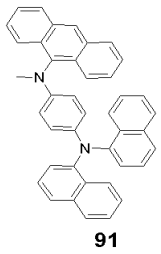
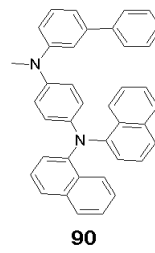
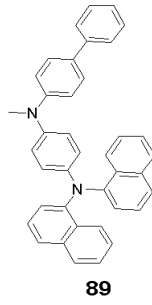
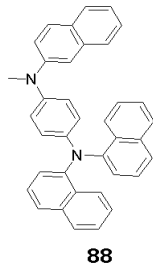
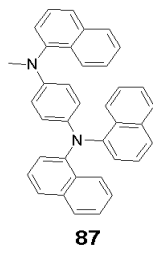
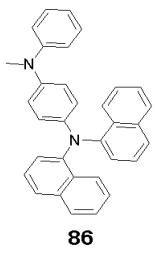
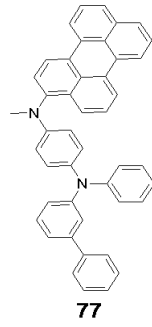
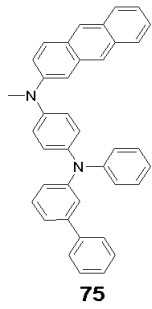
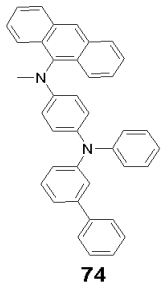
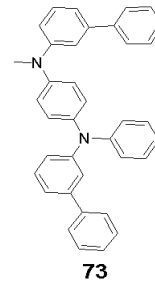
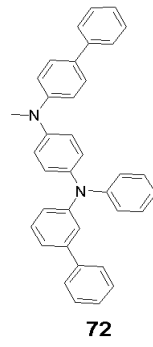
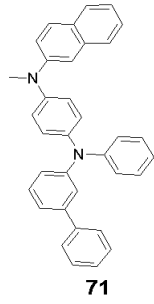
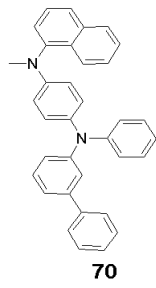
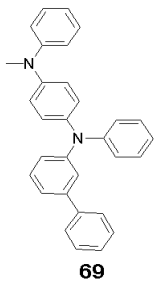
57

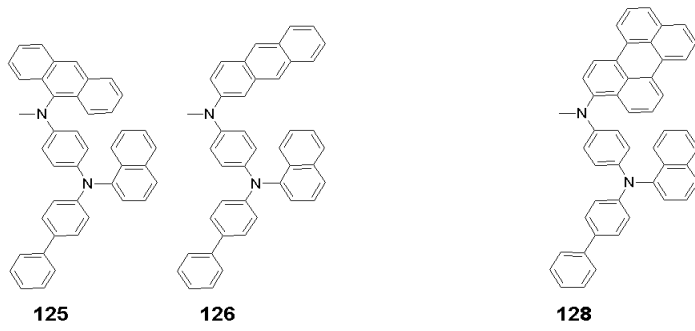
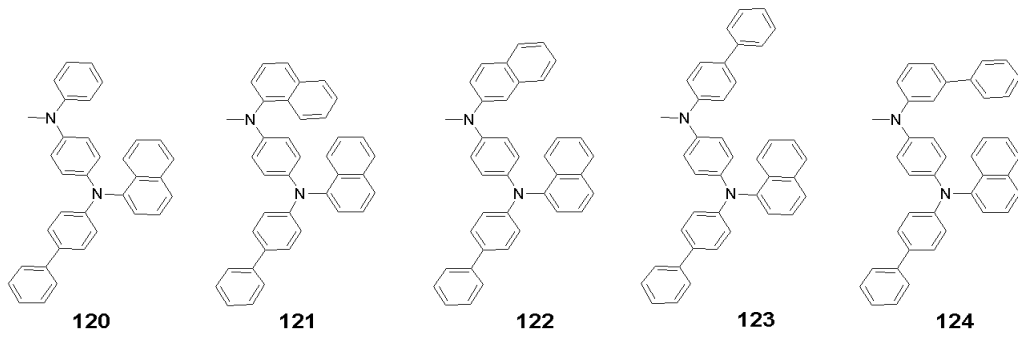
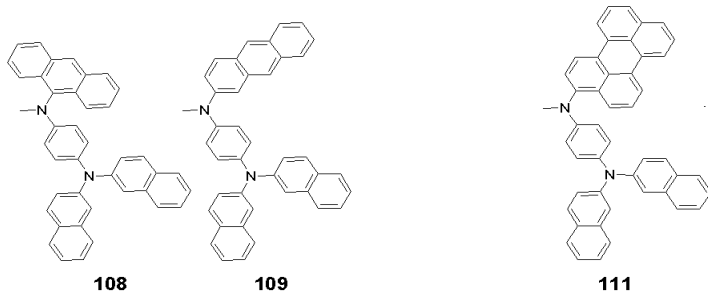
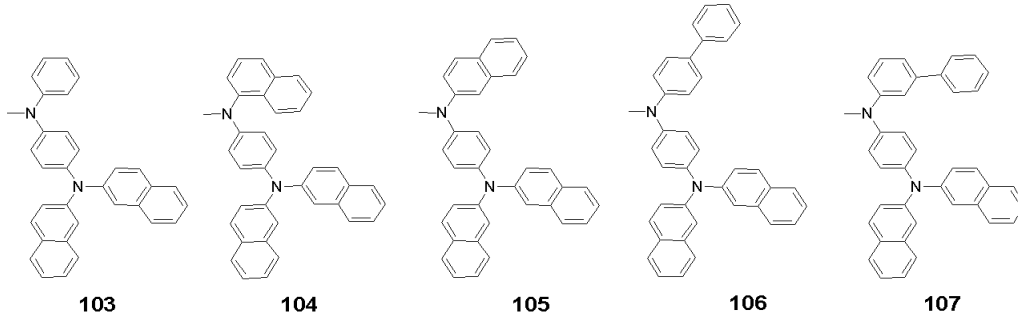


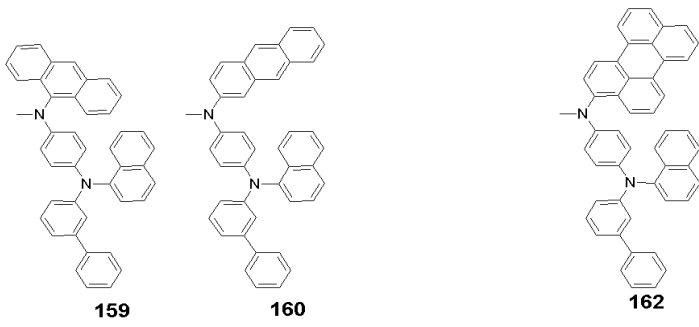
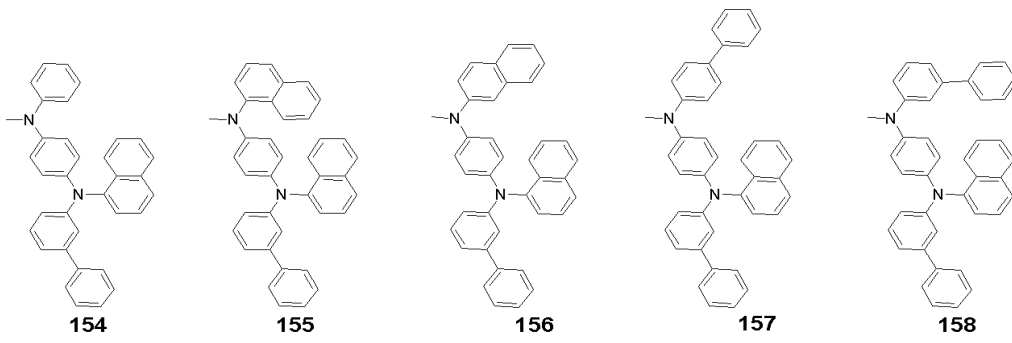
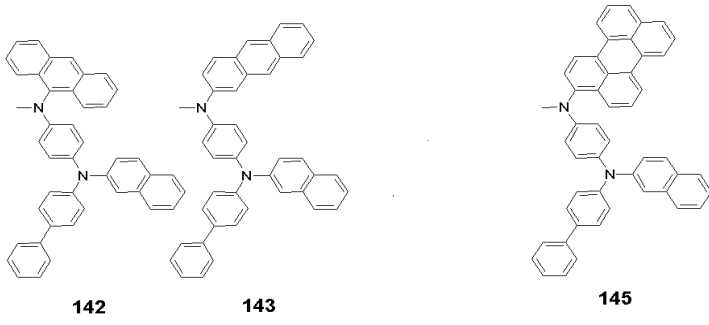
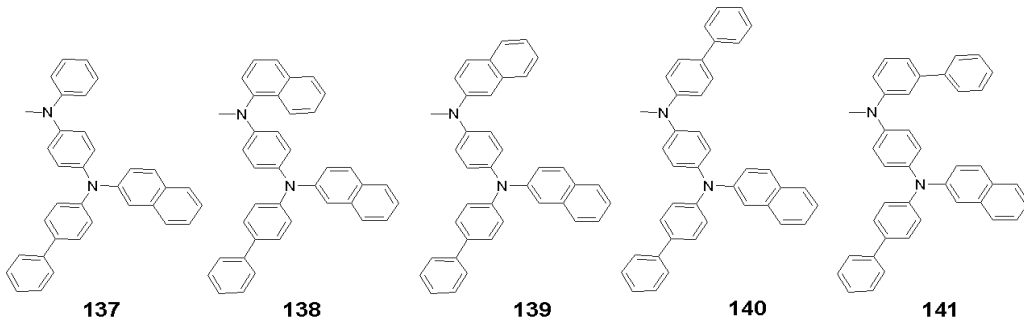
58

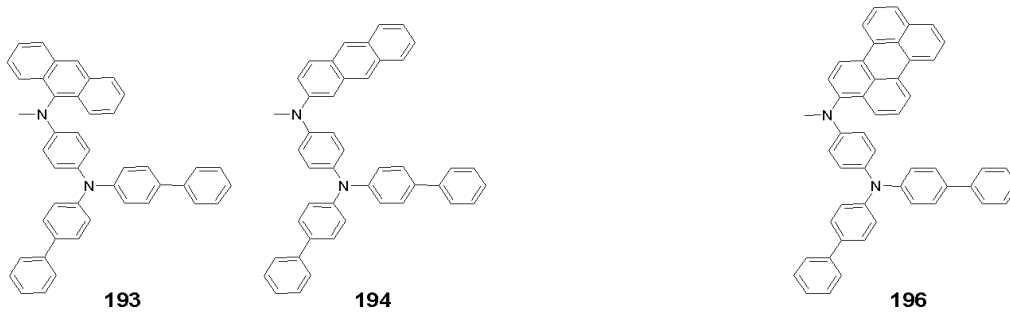
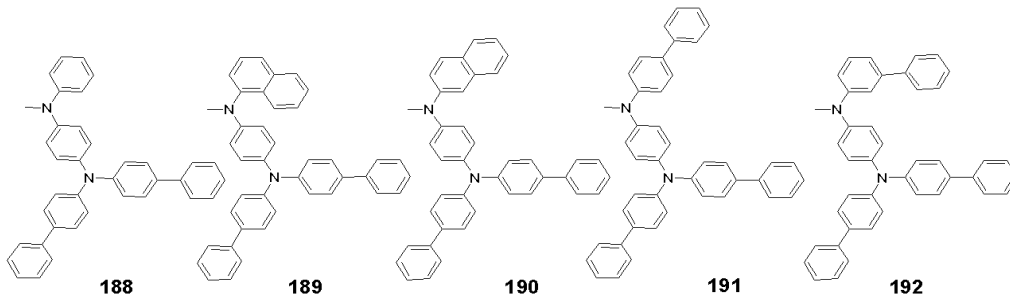
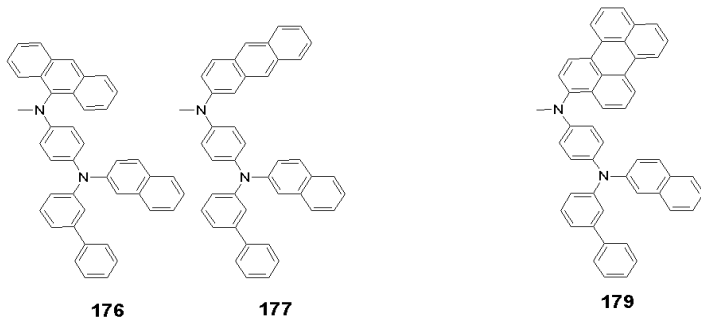
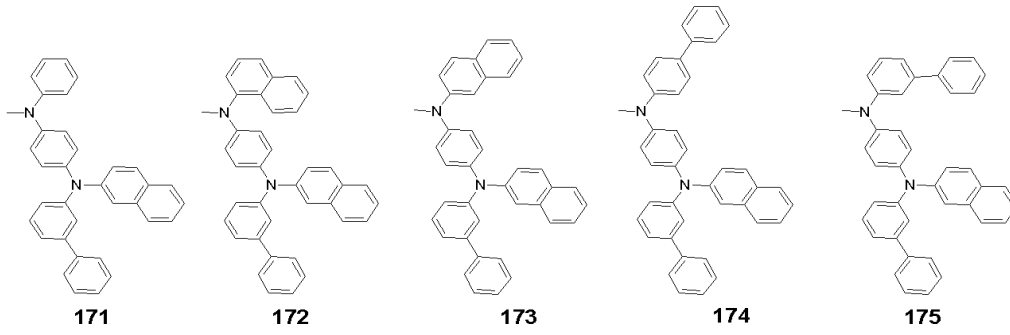


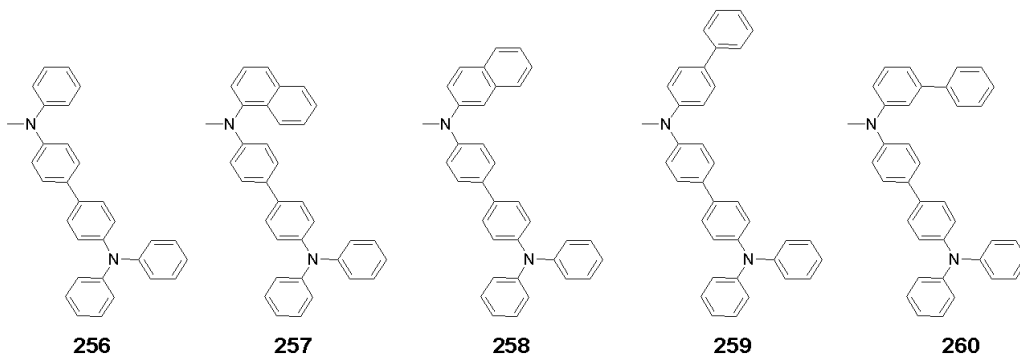
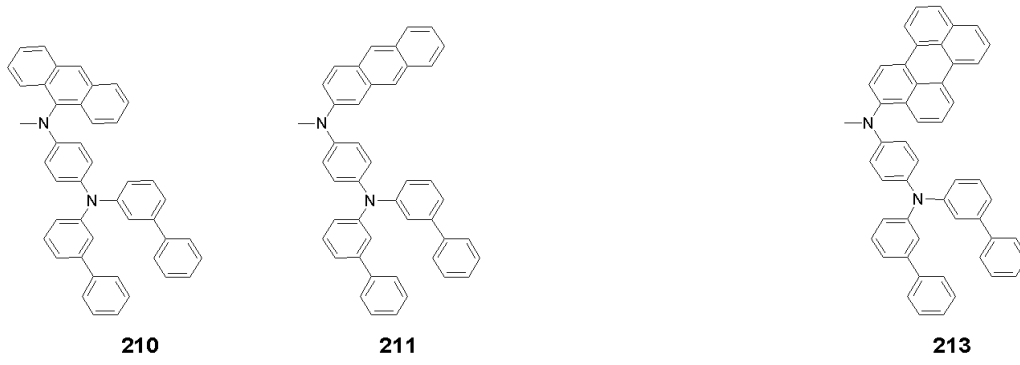
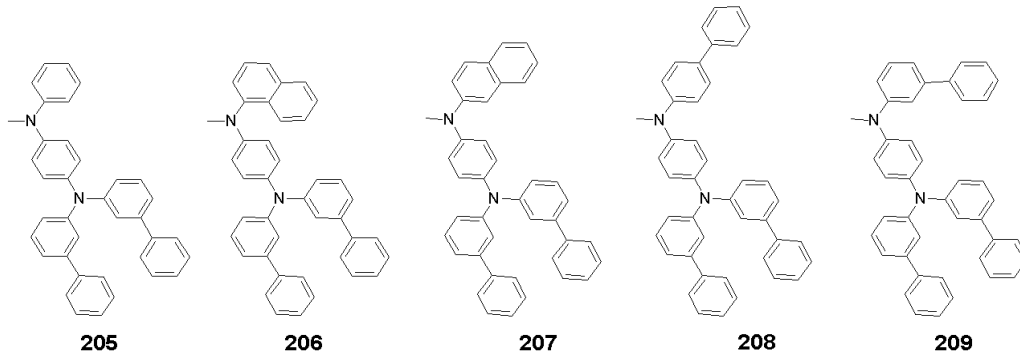
60

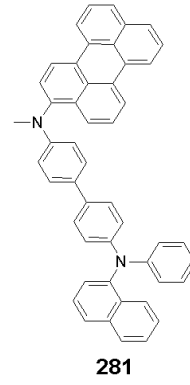
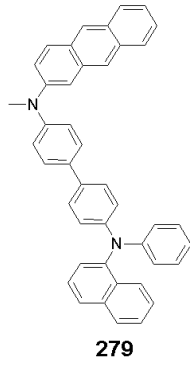
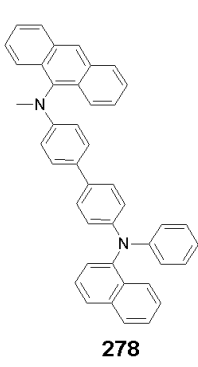
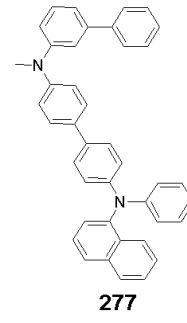
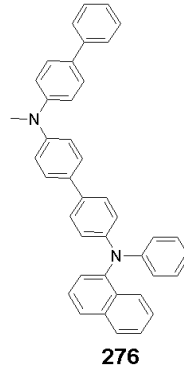
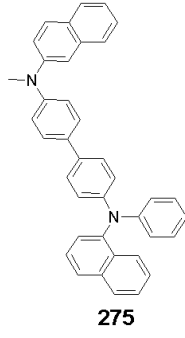
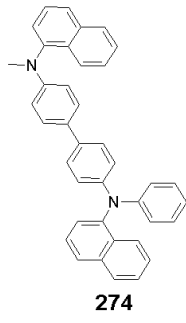
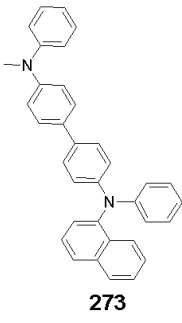
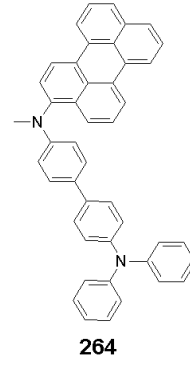
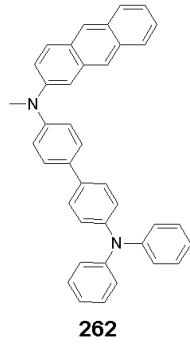
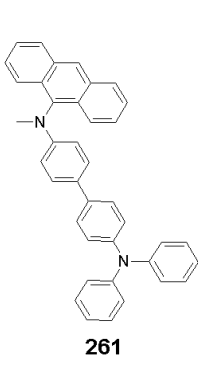


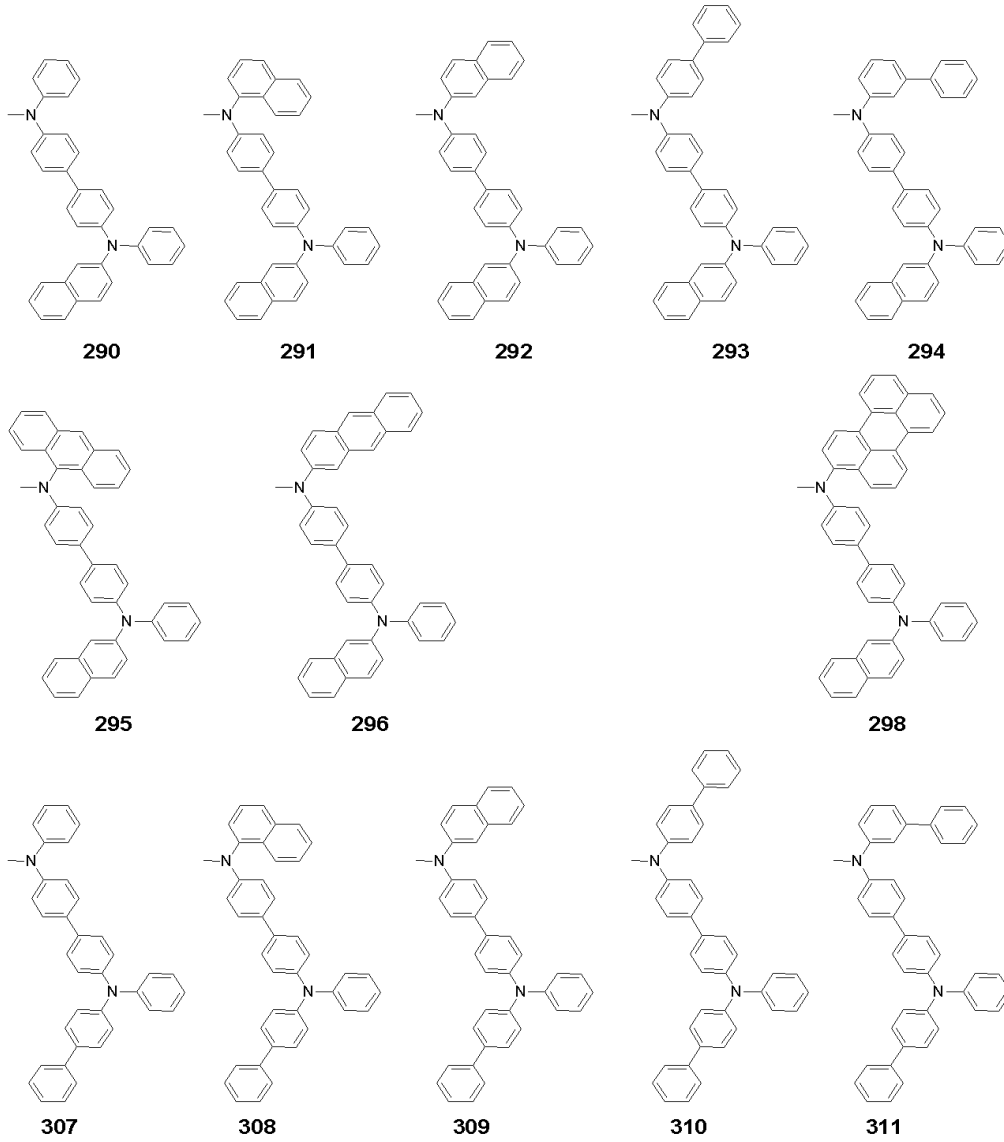




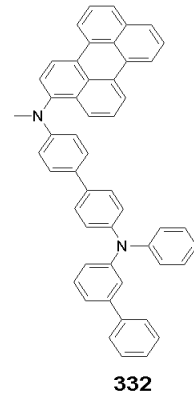
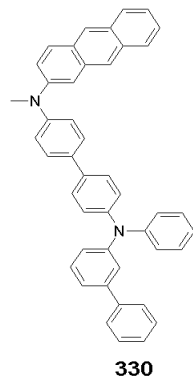
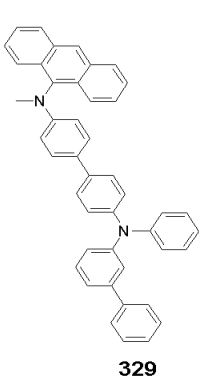
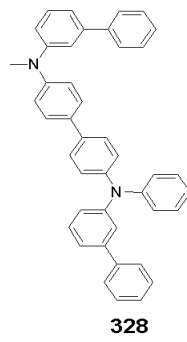
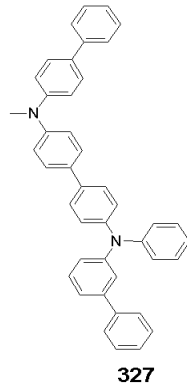
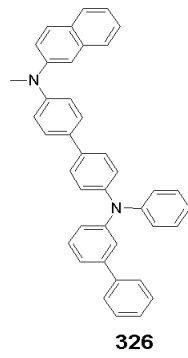
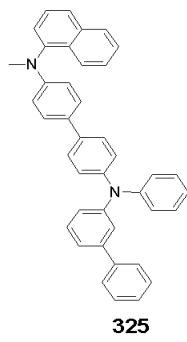
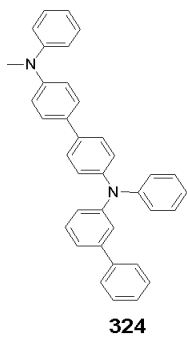
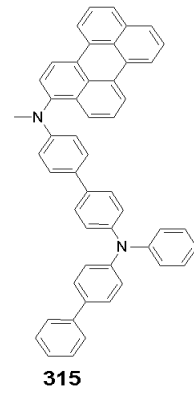
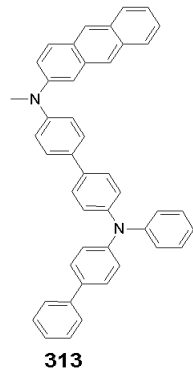
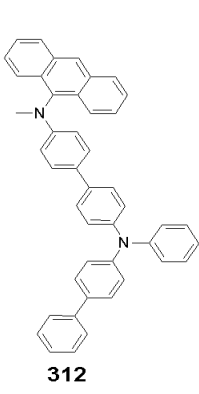


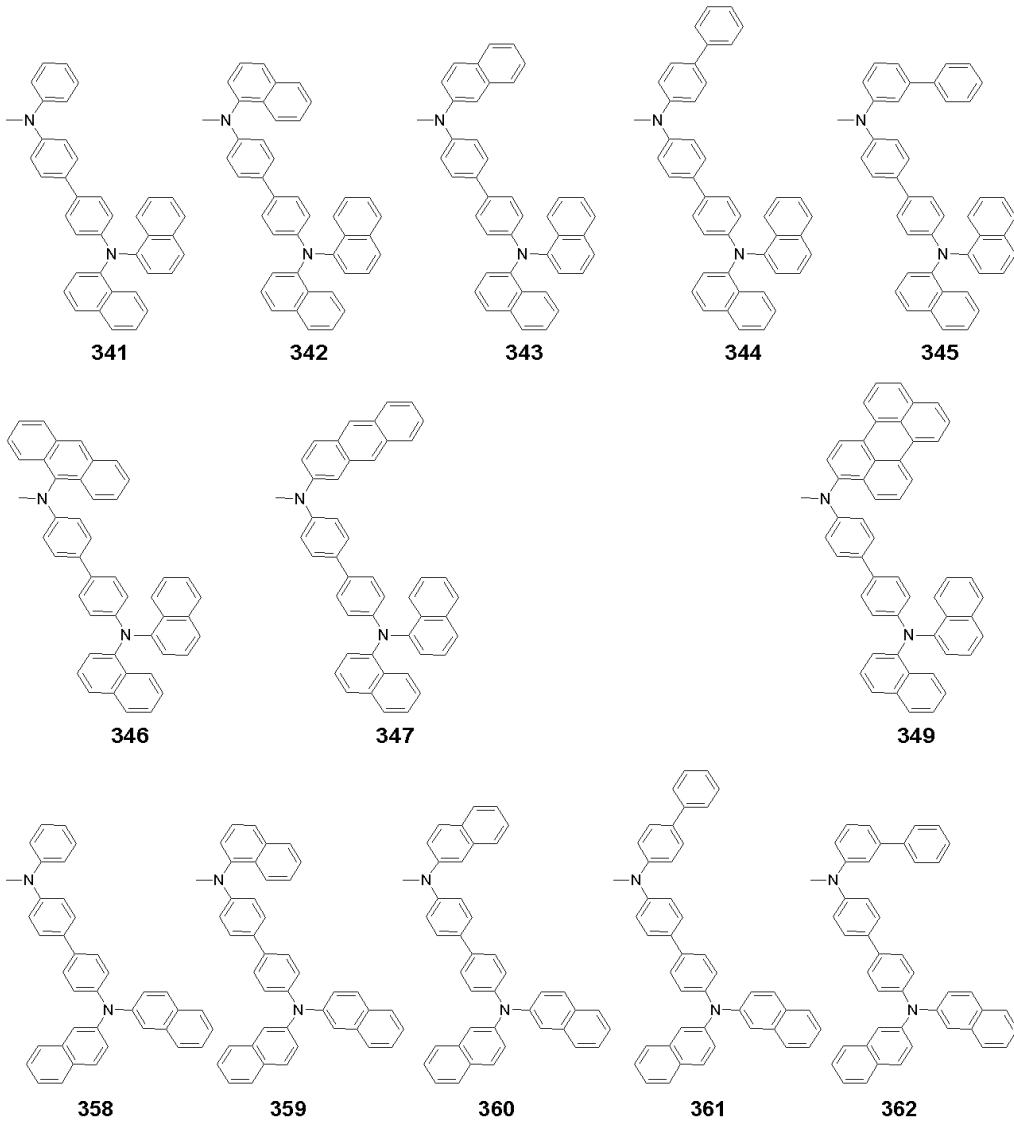


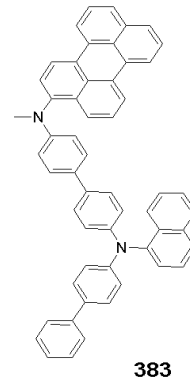
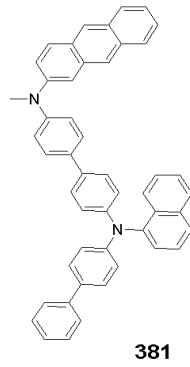
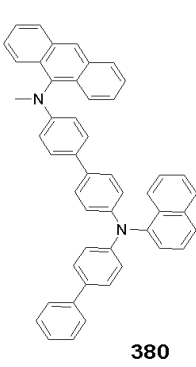
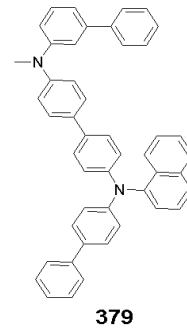
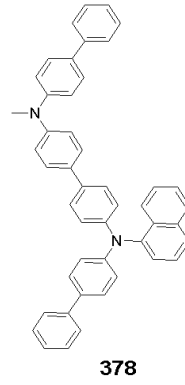
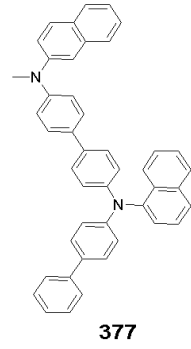
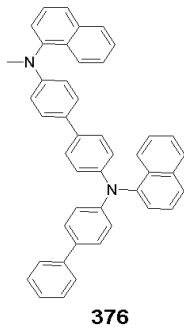
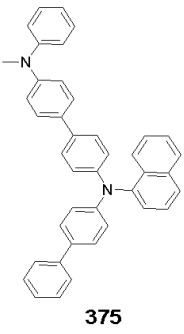
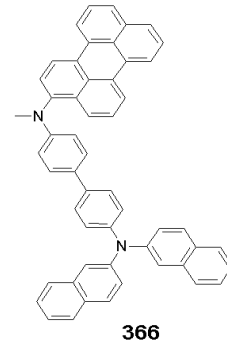
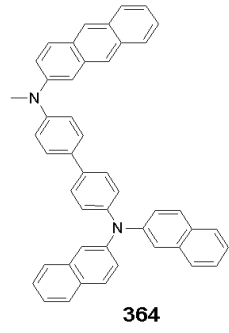
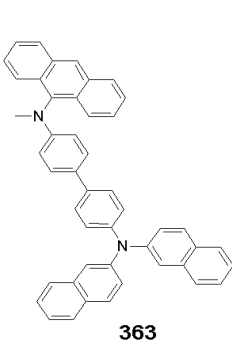


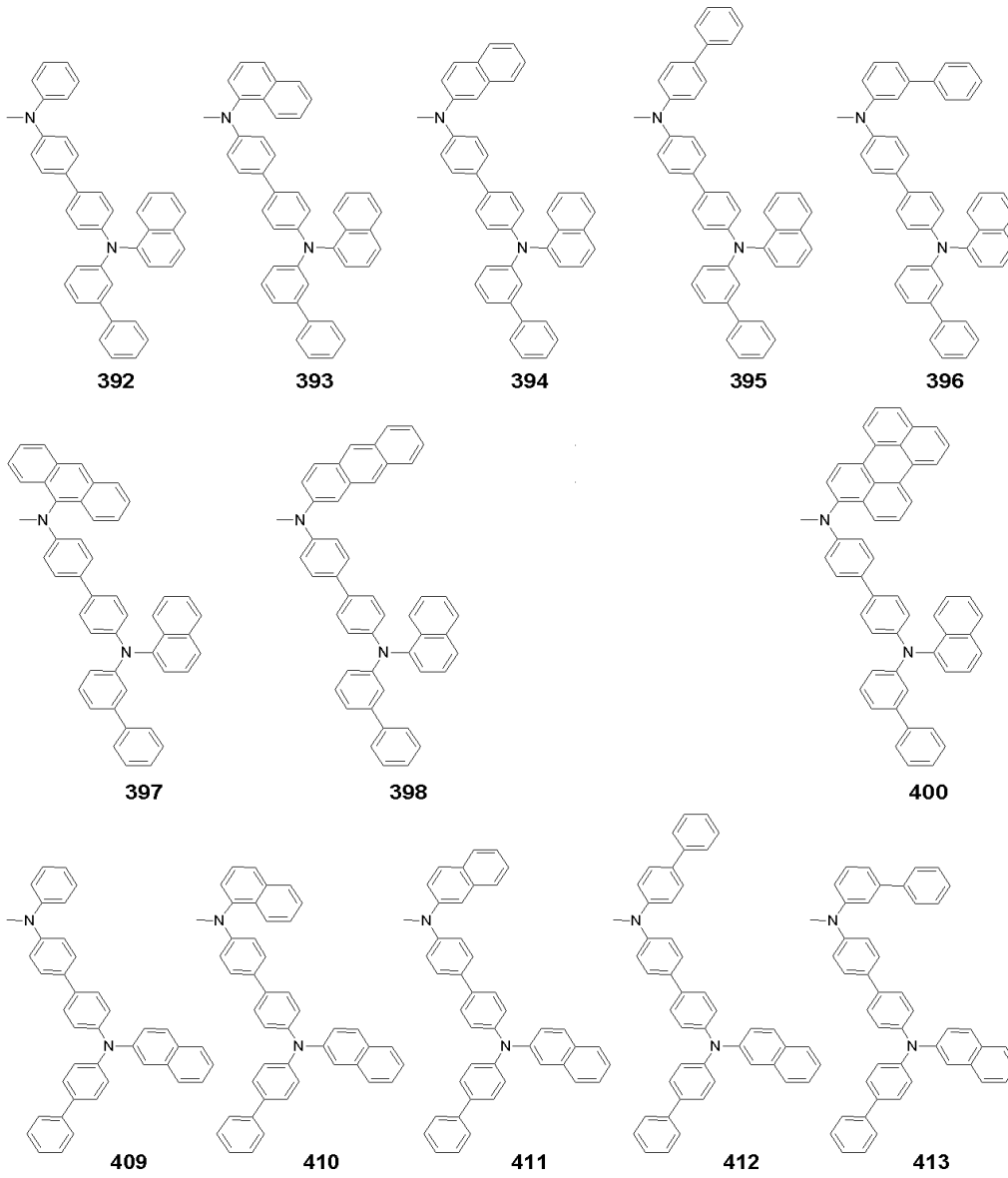


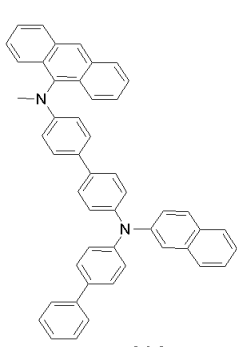




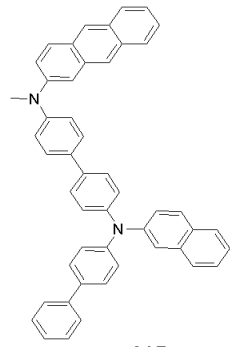




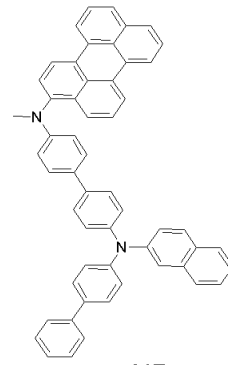




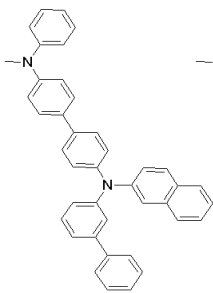
414



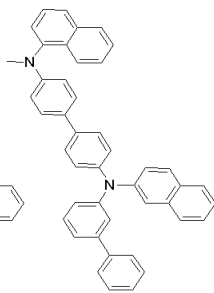
415



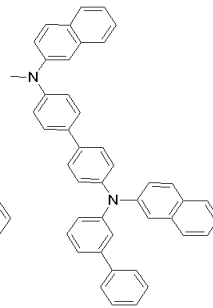
417



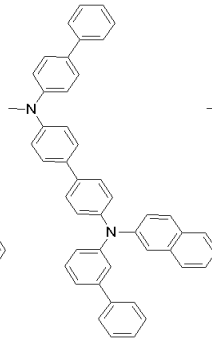
426



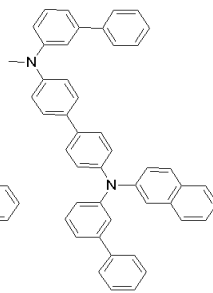
427



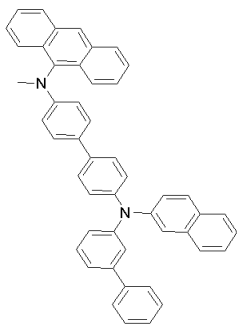
428



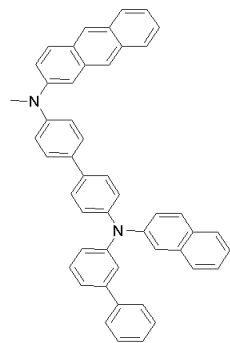
429



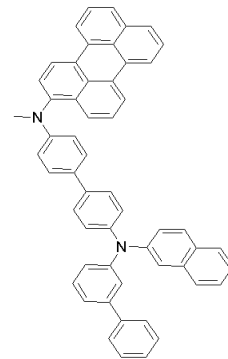
430



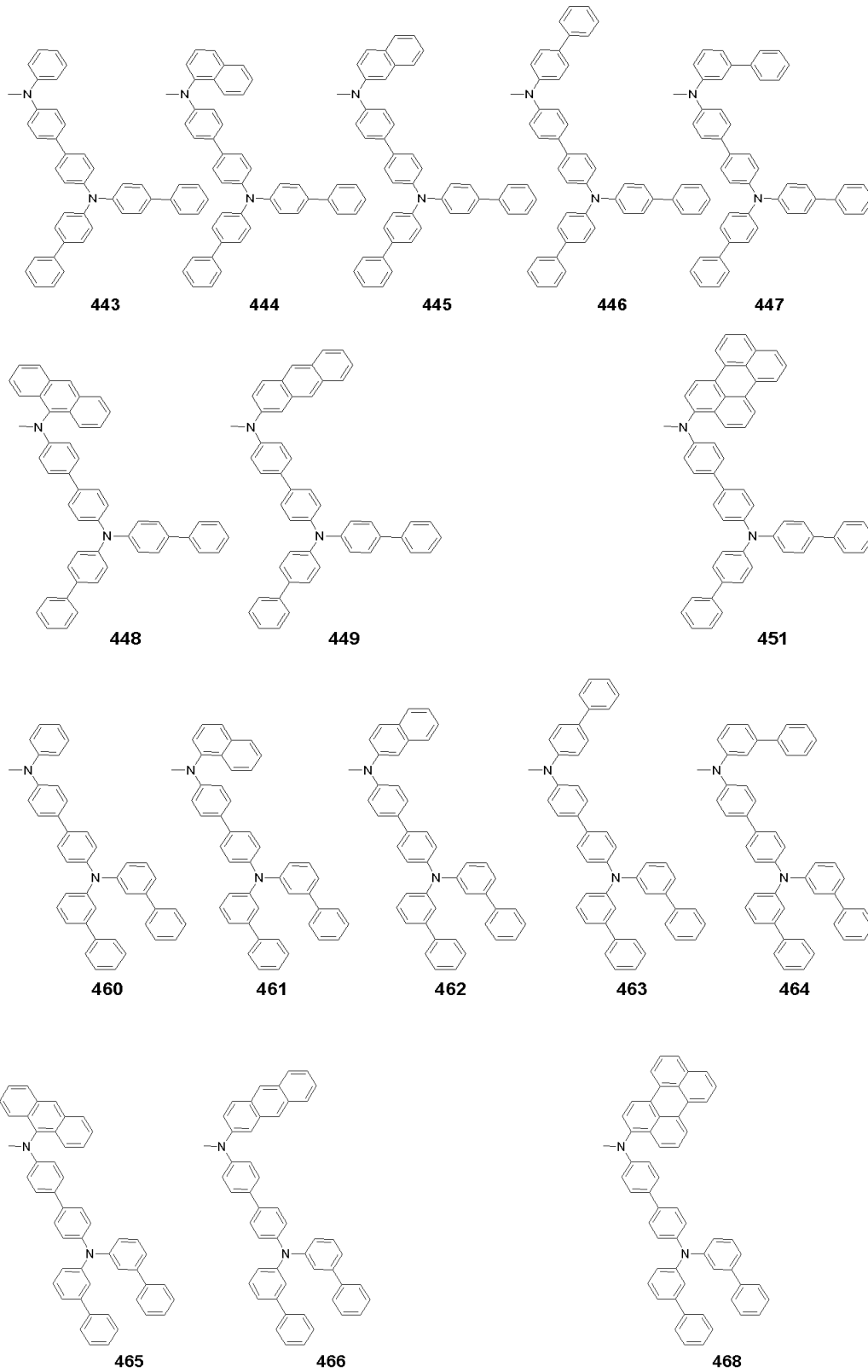
431



432



434



**청구항 13**

제1 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 청구항 1, 11 및 12 중 어느 한 항에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 14**

청구항 13에 있어서, 상기 유기물층은 정공 수송층을 포함하고, 이 정공 수송층이 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 15**

청구항 13에 있어서, 상기 유기물층은 정공 주입층을 포함하고, 이 정공 주입층이 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 16**

청구항 13에 있어서, 상기 유기물층은 정공 주입과 정공 수송을 동시에 하는 층을 포함하고, 이 층이 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <3> 본 발명은 유기 발광 소자의 수명, 효율, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 신규한 화합물 및 상기 화합물이 유기 화합물 층에 함유되어 있는 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <4> 유기 발광 현상은 특정 유기 분자의 내부 프로세스에 의하여 전류가 가시광으로 전환되는 예의 하나이다. 유기 발광 현상의 원리는 다음과 같다. 양극과 음극 사이에 유기물층을 위치시켰을 때 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 음극과 양극으로부터 각각 전자와 정공이 유기물층으로 주입된다. 유기물층으로 주입된 전자와 정공은 재결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 이 엑시톤이 다시 바닥 상태로 떨어지면서 빛이 나게 된다. 이러한 원리를 이용하는 유기 발광 소자는 일반적으로 음극과 양극 및 그 사이에 위치한 유기물층, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층을 포함하는 유기물층으로 구성될 수 있다.
- <5> 유기 발광 소자에서 사용되는 물질로는 순수 유기 물질 또는 유기 물질과 금속이 착물을 이루는 착화합물이 대부분을 차지하고 있으며, 용도에 따라 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 구분될 수 있다. 여기서, 정공 주입 물질이나 정공 수송 물질로는 p-타입의 성질을 가지는 유기 물질, 즉 쉽게 산화가 되고 산화시에 전기 화학적으로 안정한 상태를 가지는 유기물이 주로 사용되고 있다. 한편, 전자 주입 물질이나 전자 수송 물질로는 n-타입 성질을 가지는 유기 물질, 즉 쉽게 환원이 되고 환원시에 전기 화학적으로 안정한 상태를 가지는 유기물이 주로 사용되고 있다. 발광층 물질로는 p-타입 성질과 n-타입 성질을 동시에 가진 물질, 즉 산화와 환원 상태에서 모두 안정한 형태를 갖는 물질이 바람직하며, 엑시톤이 형성되었을 때 이를 빛으로 전환하는 발광 효율이 높은 물질이 바람직하다.
- <6> 위에서 언급한 외에, 유기 발광 소자에서 사용되는 물질은 다음과 같은 성질을 추가적으로 갖는 것이 바람직하다.
- <7> 첫째로 유기 발광 소자에서 사용되는 물질은 열적 안정성이 우수한 것이 바람직하다. 유기 발광 소자 내에서는 전자들의 이동에 의한 줄열(joule heating)이 발생하기 때문이다. 현재 정공 수송층 물질로 주로 사용되는 NPB(N,N-di(naphthalene-1-yl)-N,N-diphenyl-benzidine)는 유리 전이 온도가 100°C 이하의 값을 가지므로, 높은 전류를 필요로 하는 유기 발광 소자에서는 사용하기 힘든 문제가 있다.
- <8> 둘째로 저전압 구동 가능한 고효율의 유기 발광 소자를 얻기 위해서는 유기 발광 소자 내로 주입된 정공 또는 전자들이 원활하게 발광층으로 전달되는 동시에, 주입된 정공과 전자들이 발광층 밖으로 빠져나가지 않도록 하여야 한다. 이를 위해서 유기 발광 소자에 사용되는 물질은 적절한 밴드 갭(band gap)과 HOMO(highest occupied molecular orbital) 또는 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위를 가져야 한다. 현재 용액 도포법에 의해 제조되는 유기 발광 소자에서 정공 수송 물질로 사용되는 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) : PSS(poly(styrenesulfonate))의 경우, 발광층 물질로 사용되는 유기물의 LUMO 에너지 준위에 비하여 LUMO 에너지 준위가 낮기 때문에 고효율 장수명의 유기 발광 소자 제조에 어려움이 있다.
- <9> 이외에도 유기 발광 소자에서 사용되는 물질은 화학적 안정성, 전하 이동도, 전극이나 인접한 층과의 계면 특성

등이 우수하여야 한다. 즉, 유기 발광 소자에서 사용되는 물질은 수분이나 산소에 의한 물질의 변형이 적어야 한다. 또한, 적절한 정공 또는 전자 이동도를 가짐으로써 유기 발광 소자의 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루도록 하여 엑시톤 형성을 극대화할 수 있어야 한다. 그리고, 소자의 안정성을 위해 금속 또는 금속 산화물을 포함한 전극과의 계면을 좋게 할 수 있어야 한다.

<10> 그러므로, 당 기술 분야에서는 상기와 같은 요건을 갖춘 유기물의 개발이 요구되고 있다.

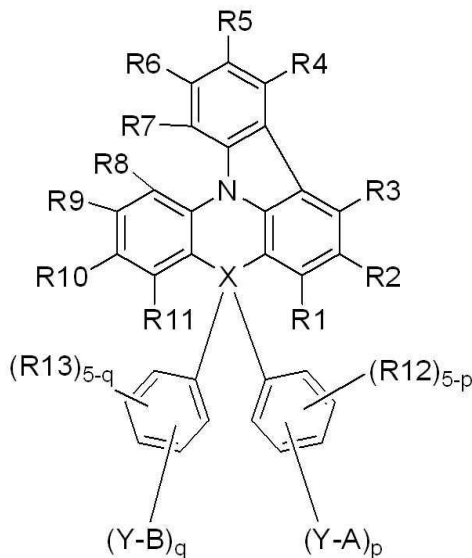
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<11> 이에 본 발명은 유기 발광 소자에서 사용 가능한 물질에 요구되는 조건, 예컨대 적절한 에너지 준위, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성 등을 만족시킬 수 있으며, 치환기에 따라 유기 발광 소자에서 요구되는 다양한 역할을 할 수 있는 화학 구조를 갖는 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

<12> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 신규한 화합물을 제공한다.

**화학식 1**

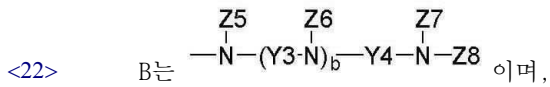
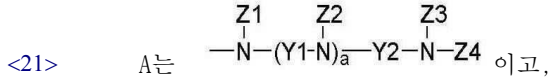


- <13>
- <14> 상기 화학식 1에 있어서,
- <15> X는 C 또는 Si이고,
- <16> Y는 서로 동일하거나 상이하고, 직접 결합; 2가 방향족 탄화수소; 니트로, 니트릴, 할로젠, 알킬기, 알콕시기 및 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 2가 방향족 탄화수소; 2가 헤테로 고리; 또는 니트로, 니트릴, 할로젠, 알킬기, 알콕시기 및 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 2가 헤테로 고리이고,
- <17> R1 내지 R11은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 고리, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 할로젠기, 아미드기, 또는 에스테르기이며, 여기서 이들은 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족 또는 헤테로의 축합 고리를 형성할 수 있고,
- <18> R12 및 R13은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로 고리, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 할로젠기, 아미드기 또는 에스테르기이며, 여기서 이들은 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족 또는 헤테로의 축합 고리를 형성할 수 있고,
- <19> R7 및 R8는 직접 연결되거나, O, S, NR, PR, C=O, CRR' 및 SiRR' 로 이루어진 군에서 선택되는 기와 함께 축합 고리를 형성할 수 있으며, 여기서 R 및 R' 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비



치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 알케닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 니트릴기, 아미드기 또는 에스테르기이며, 여기서 R 및 R' 는 축합고리를 형성하여 스피로 화합물을 형성할 수 있고,

<20> p 및 q는 각각 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, 단, p가 2 이상의 정수이면, q는 1이고, q가 2 이상의 정수이면, p는 1이며,



<23> a 및 b은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이고,

<24> Y1 내지 Y4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 2가 방향족 탄화수소; 니트로, 니트릴, 할로젠, 알킬기, 알콕시기 및 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 2가 방향족 탄화수소; 2가 헤테로 고리기; 또는 니트로, 니트릴, 할로젠, 알킬기, 알콕시기 및 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 2가 헤테로 고리기이고,

<25> Z1 내지 Z8는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소; 방향족 탄화수소; 니트로, 니트릴, 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 방향족 탄화수소 및 헤테로 고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 방향족 탄화수소; 방향족 탄화수소로 치환된 실리콘기; 헤테로고리기; 니트로, 니트릴, 할로젠, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 방향족 탄화수소 및 헤테로 고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 헤테로고리기; 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소로 치환된 티오펜기; 또는 방향족 탄화수소로 치환된 붕소기이다.

<26> 또한, 본 발명은 제1 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<27> 상기 화학식 1의 치환기를 상세히 설명하면 다음과 같다.

<28> 상기 화학식 1의 Y 및 Y1 내지 Y4에 있어서, 2가 방향족 탄화수소의 예로는 페닐렌, 비페닐렌, 터페닐렌 등의 단환식 방향족환, 및 나프틸렌, 안트라세닐렌, 파이레닐렌, 페릴레닐렌 등의 다환식 방향족환 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

<29> 상기 화학식 1의 Y 및 Y1 내지 Y4에 있어서, 2가 헤테로고리기의 예로는 티오펜, 퓨릴렌, 피롤렌, 이미다졸렌, 티아졸렌, 옥사졸렌, 옥사디아졸렌, 티아디아졸렌, 트리아졸렌, 피리디렌, 피리다질렌, 피라지닐렌, 퀴놀렌, 이소퀴놀렌 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

<30> 상기 화학식 1의 Z1 내지 Z8에 있어서, 방향족 탄화수소의 예로는 페닐, 비페닐, 터페닐 등의 단환식 방향족환, 및 나프틸, 안트라세닐, 파이레닐, 페릴레닐 등의 다환식 방향족환 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

<31> 상기 화학식 1의 Z1 내지 Z8에 있어서, 헤테로고리기의 예로는 티오펜, 퓨란, 피롤, 이미다졸, 티아졸, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아디아졸, 트리아졸, 피리디, 피리다질, 피라진, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

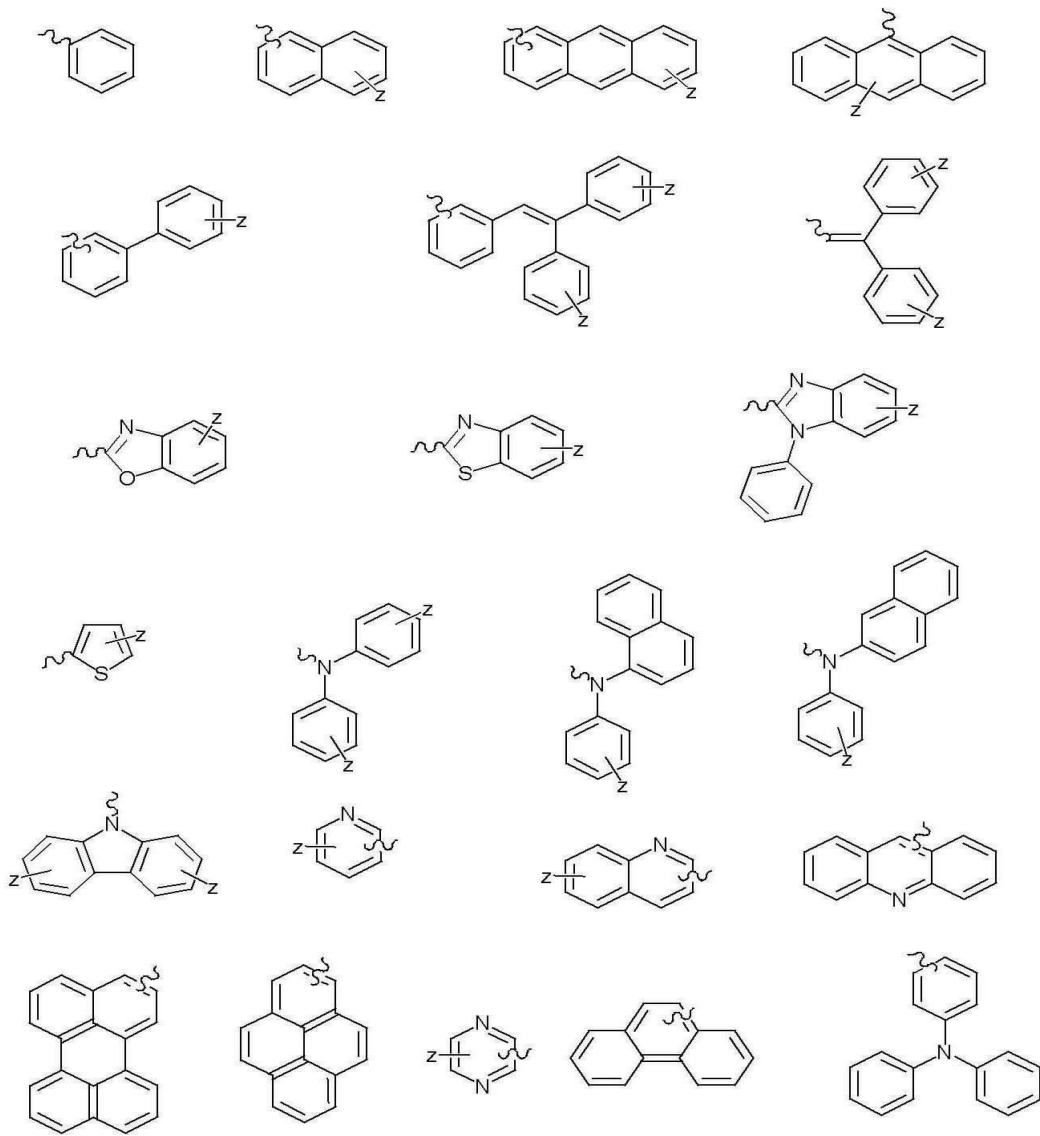
<32> 상기 화학식 1의 Z1 내지 Z8에 있어서, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소는 직쇄 지방족 탄화수소와 분지쇄 지방족 탄화수소, 포화 지방족 탄화수소와 불포화 지방족 탄화수소를 모두 포함한다. 이들의 예로는 메틸기, 에틸기, 노말-프로필기, 이소-프로필기, 노말-부틸기, sec-부틸기, 이소-부틸기, 터-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 알킬기; 스티릴과 같은 이중결합을 갖는 알케닐기; 및 아세틸렌기와 같은 삼중결합을 갖는 알키닐기가 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

<33> 상기 화학식 1의 R1 내지 R13에 있어서, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기는 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다.

<34> 화합물 중에 포함되어 있는 알킬기의 길이는 화합물의 공액 길이에는 영향을 미치지 않고, 다만 부수적으로 화

합물의 유기 발광 소자에의 적용 방법, 예컨대 진공 증착법 또는 용액 도포법의 적용에 영향을 미칠 수 있다.

- <35> 상기 화학식 1의 R1 내지 R13에 있어서, 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 테페닐기, 스틸벤 등의 단환식 방향족, 및 나프틸기, 안트라세닐기, 페나트렌기, 파이레닐기, 페릴레닐기 등의 다환식 방향족환 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- <36> 상기 화학식 1의 R1 내지 R11에 있어서, 아릴아민기의 예로는 디페닐 아민기, 디나프틸 아민기, 디비페닐 아민기, 페닐 나프틸 아민기, 페닐 디페틸 아민기, 디톨릴 아민기, 페닐 톨릴 아민기, 카바졸기, 트리페닐 아민기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- <37> 상기 화학식 1의 R1 내지 R13에 있어서, 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 피라다진기, 퀴놀리닐기, 이소퀴롤린기, 아크리딜기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- <38> 상기 화학식 1의 R1 내지 R13에 있어서, 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 아릴기, 아릴아민기, 및 헤테로고리기가 다른 치환기를 갖는 경우에는, 그 치환기는 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 헤테로고리기, 니트릴기, 아세틸렌기 등일 수 있다.
- <39> 상기 예들 이외에, 상기 화학식 1의 R1 내지 R13에 있어서, 알케닐기, 아릴기, 아릴 아민기, 헤테로고리기의 구체적인 예로는 하기 화학식들로 나타낸 예들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.



- <40>
- <41> 상기 화학식에 있어서, Z는 수소, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화 수소, 알콕시기, 아릴아민기, 아릴기, 헤테로 고리기, 니트릴기, 아세틸렌기 등으로 이루어진 군에서 선택되는 기이다. 상기 Z 중 아릴아민기, 아릴기, 헤테

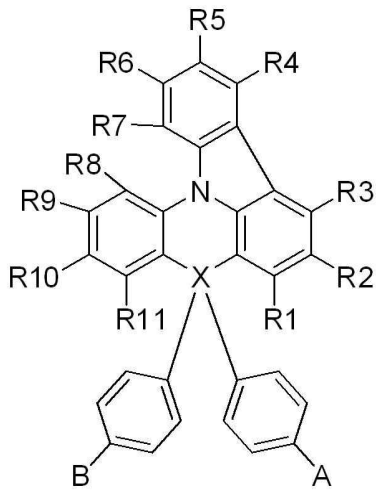
테로고리기의 구체적인 예로는 전술한 R1 내지 R13의 치환기에 기재한 예들이 있다.

<42> 본 발명의 하나의 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 화학식 1 중 X는 C이고, R7과 R8는 직접 연결되거나, O, S, NR, PR, C=O, CRR' 및 SiRR'(여기서, R 및 R'는 화학식 1에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 군에서 선택되는 기와 함께 축합고리를 형성할 수 있다.

<43> 본 발명의 또 하나의 바람직한 실시 상태에 있어서, 상기 화학식 1 중 X는 Si이고, R7과 R8는 직접 연결되거나 O, S, NR, PR, C=O, CRR' 및 SiRR'(여기서, R 및 R'는 화학식 1에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 군에서 선택되는 기를 이루어 축합고리를 형성할 수 있다.

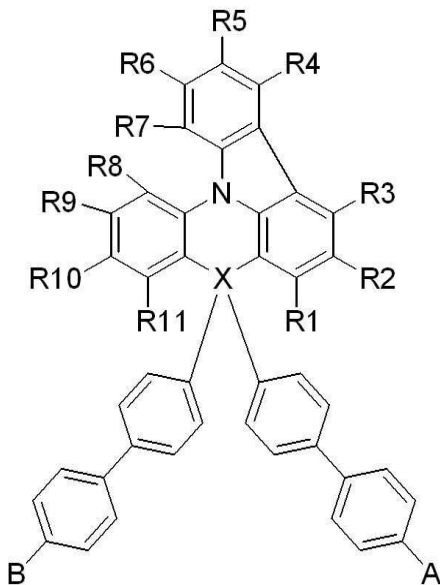
<44> 본 발명의 또 하나의 바람직한 실시 상태에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 7 중 어느 하나의 화학식으로 표현될 수 있다.

**화학식 2**



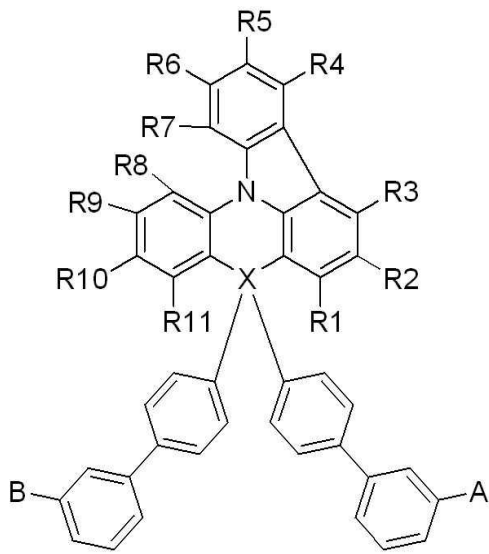
<45>

**화학식 3**



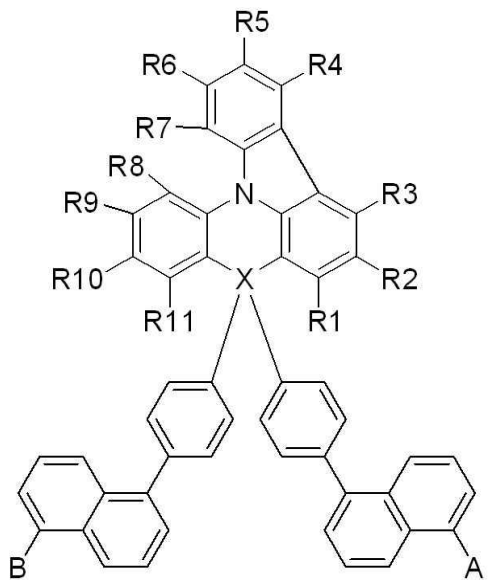
<46>

화학식 4



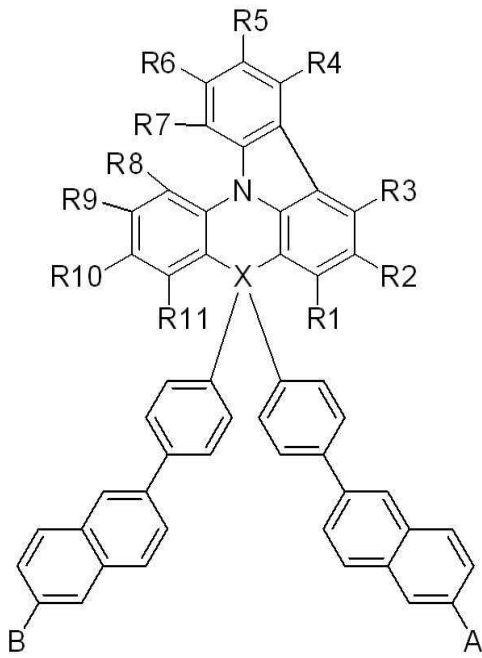
<47>

화학식 5



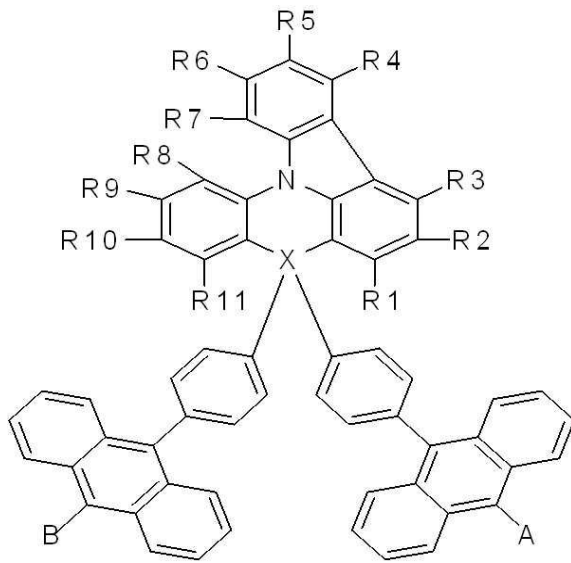
<48>

화학식 6



<49>

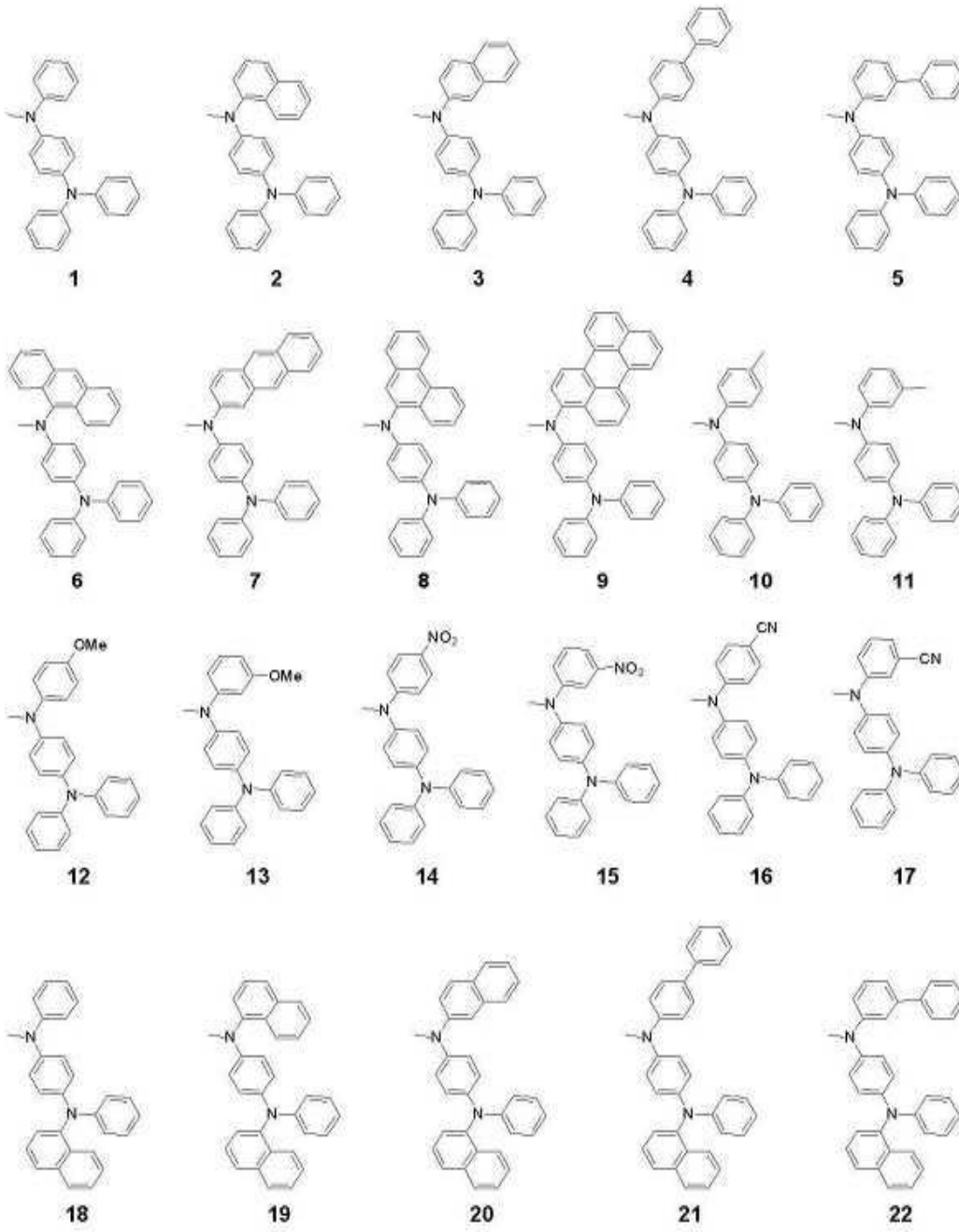
화학식 7

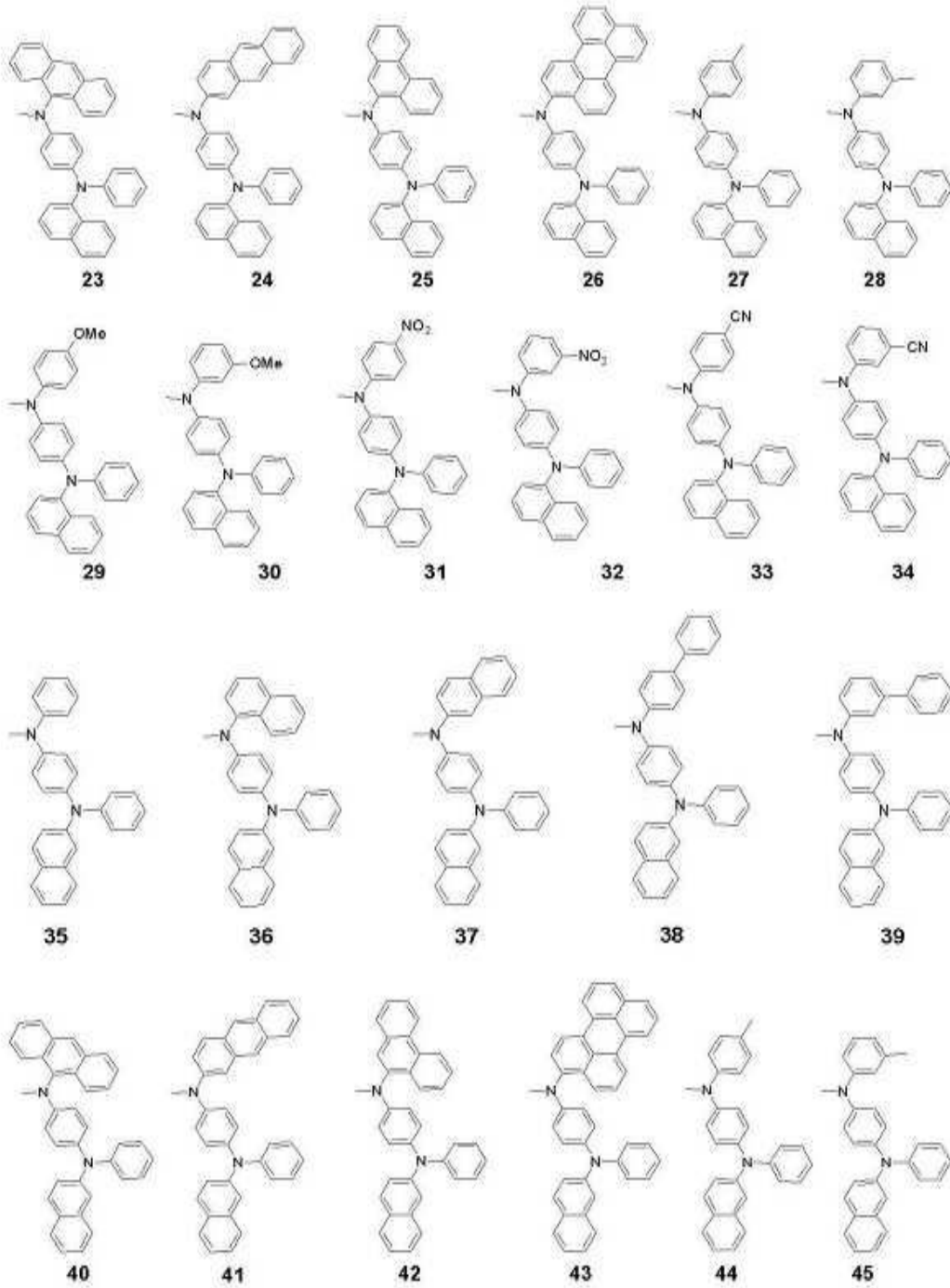


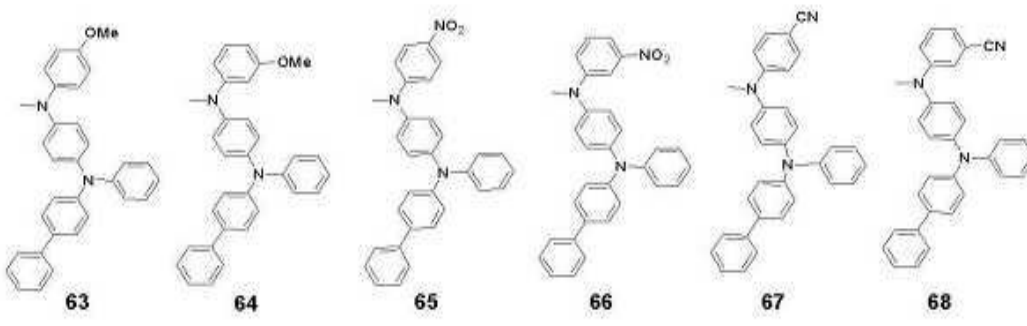
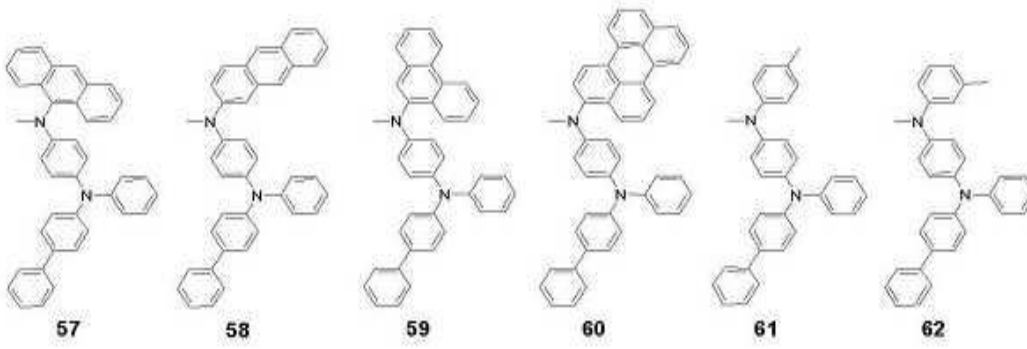
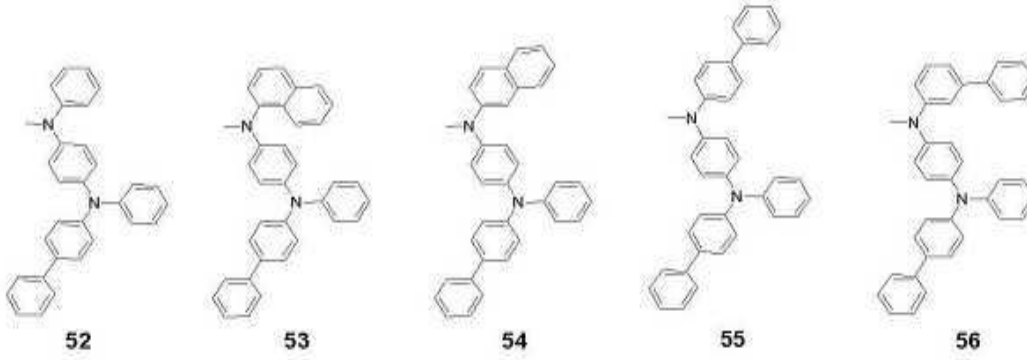
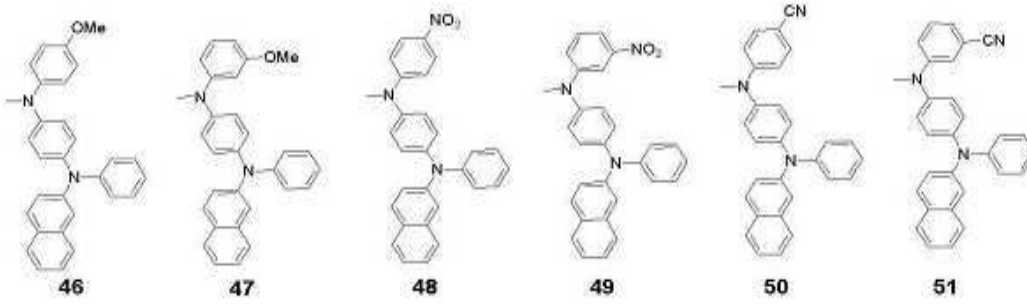
<50>

<51> 상기 화학식 2 내지 화학식 7에 있어서, X, R1 내지 R11, A 및 B는 화학식 1에서 정의한 것과 동일하다.

<52> 화학식 1의 A 및 B기로 바람직하게는 하기의 기가 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 화학식 2 내지 화학식 7과 아래의 기들과의 조합으로 여러 종류의 유도체를 형성할 수 있다.

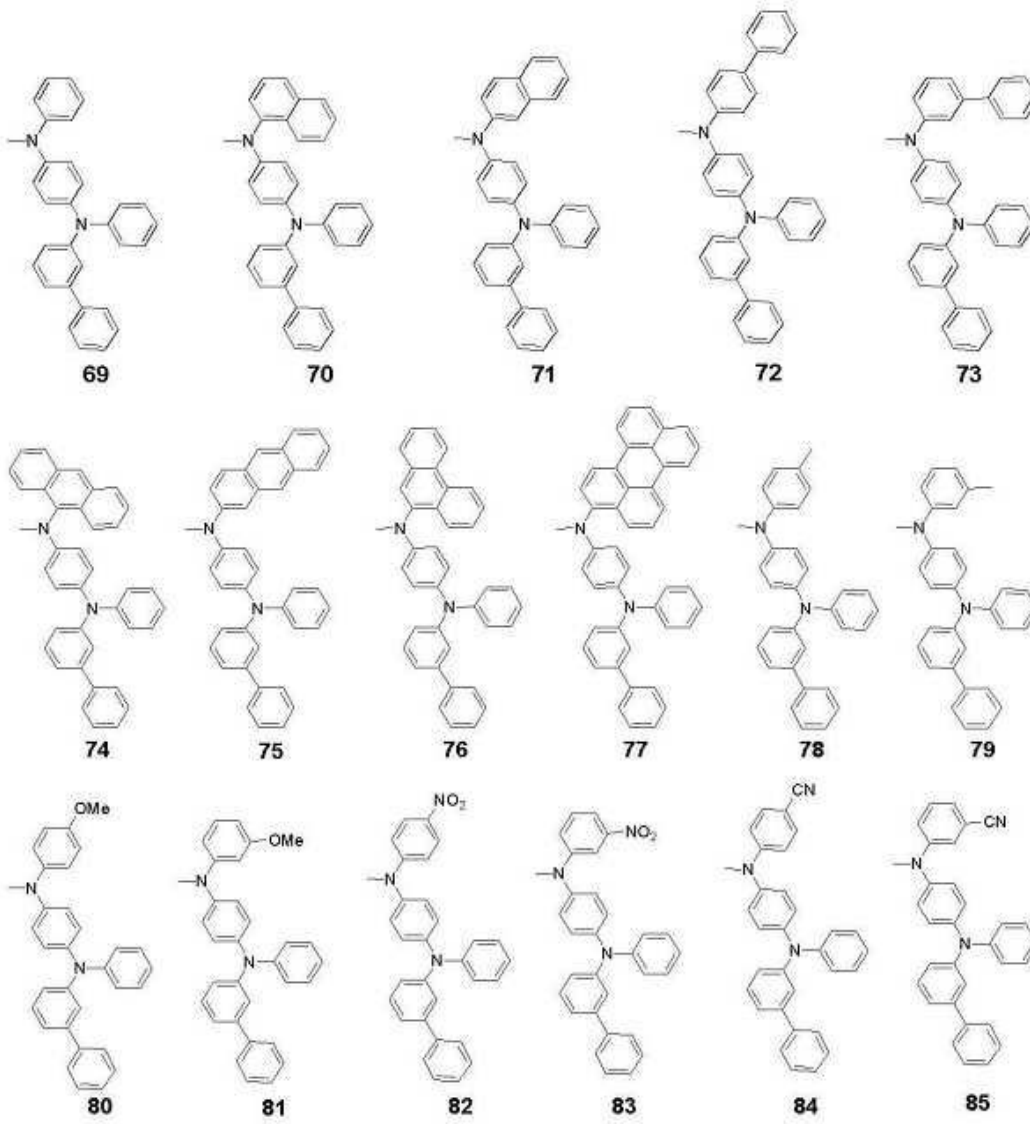




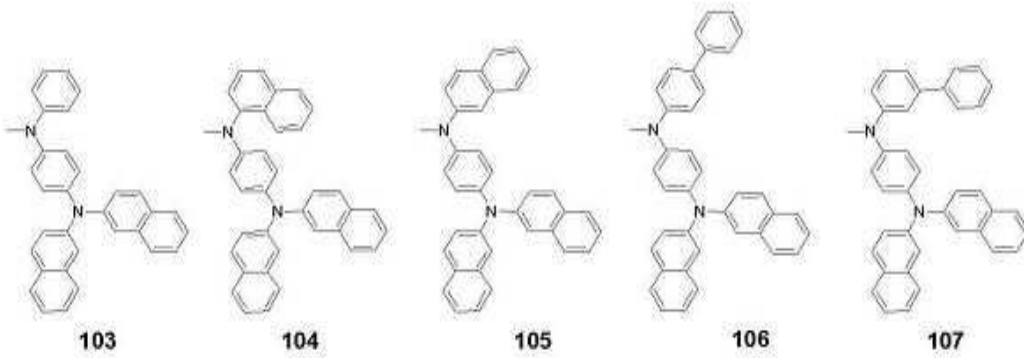
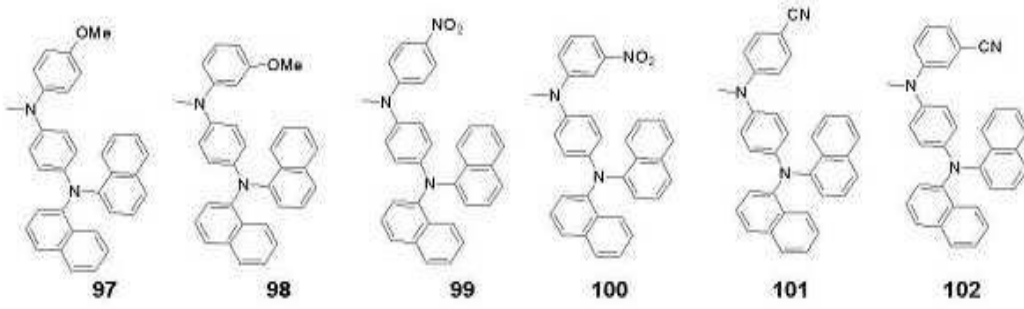
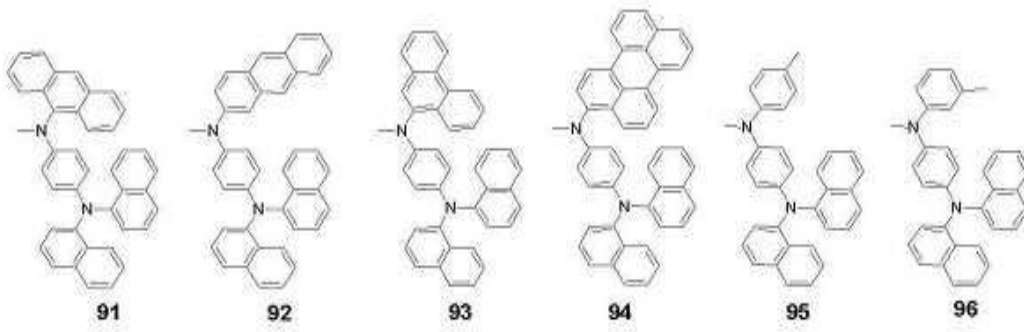
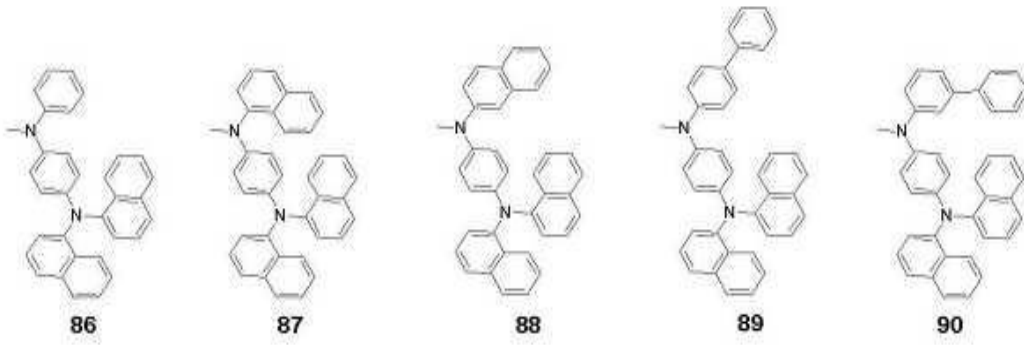


<55>

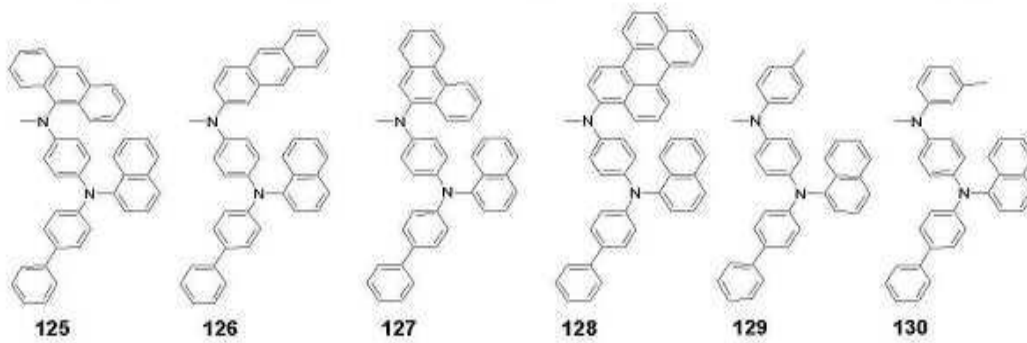
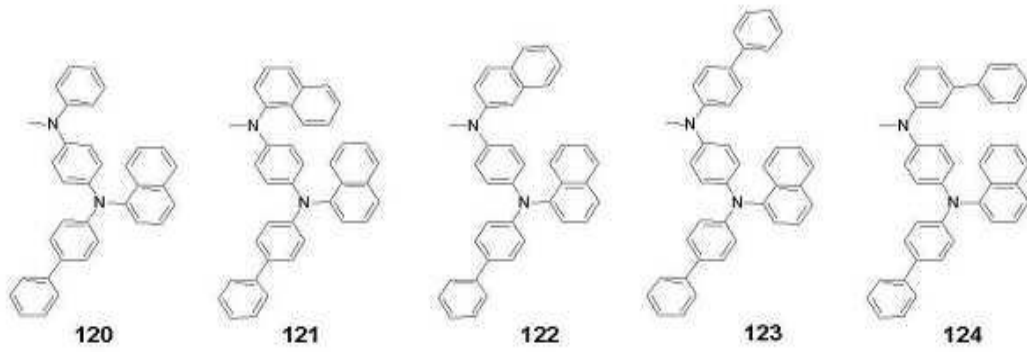
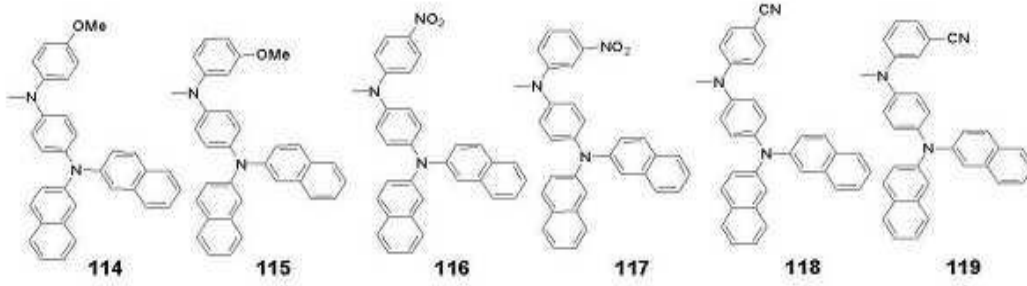
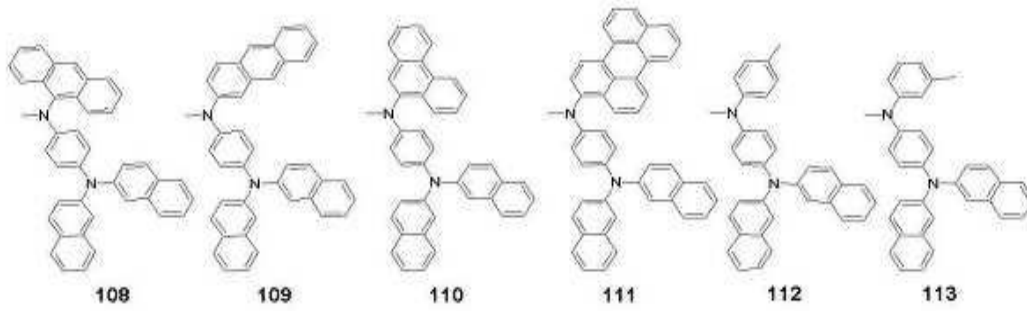


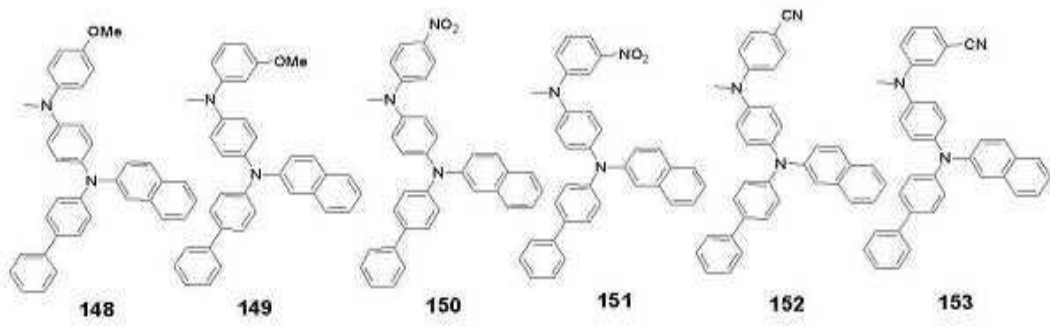
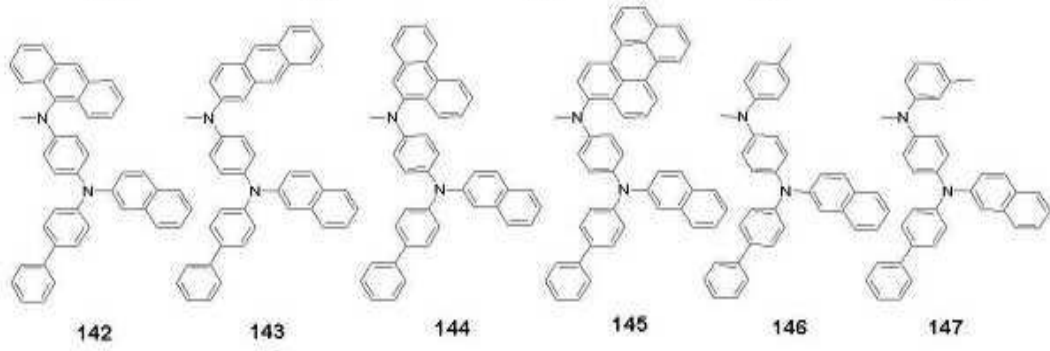
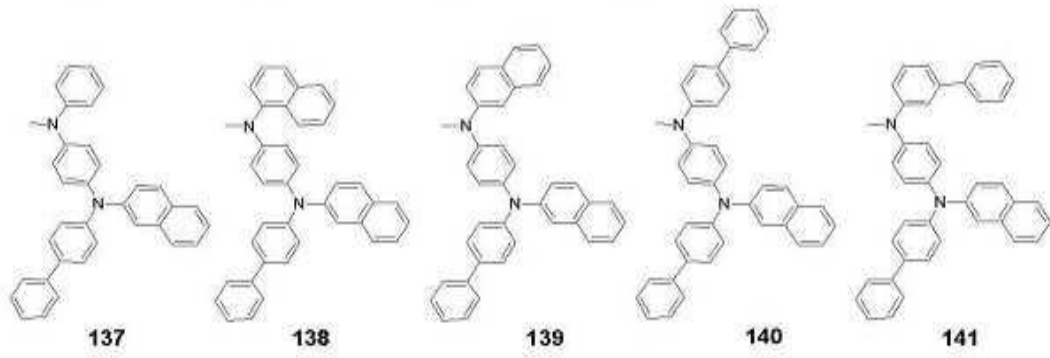
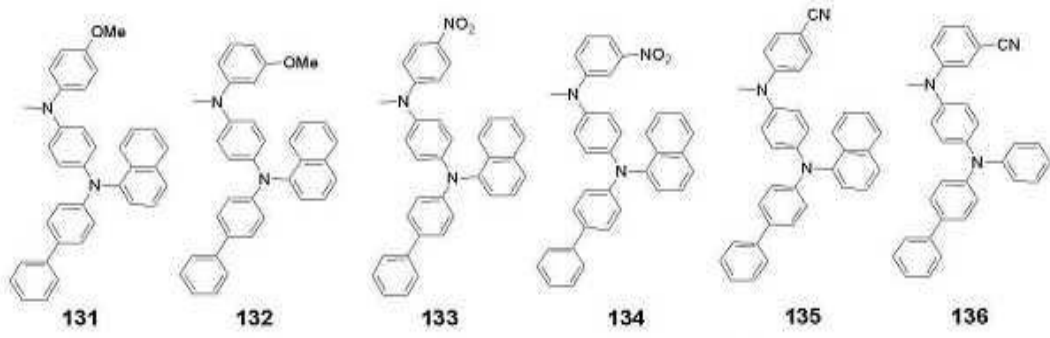


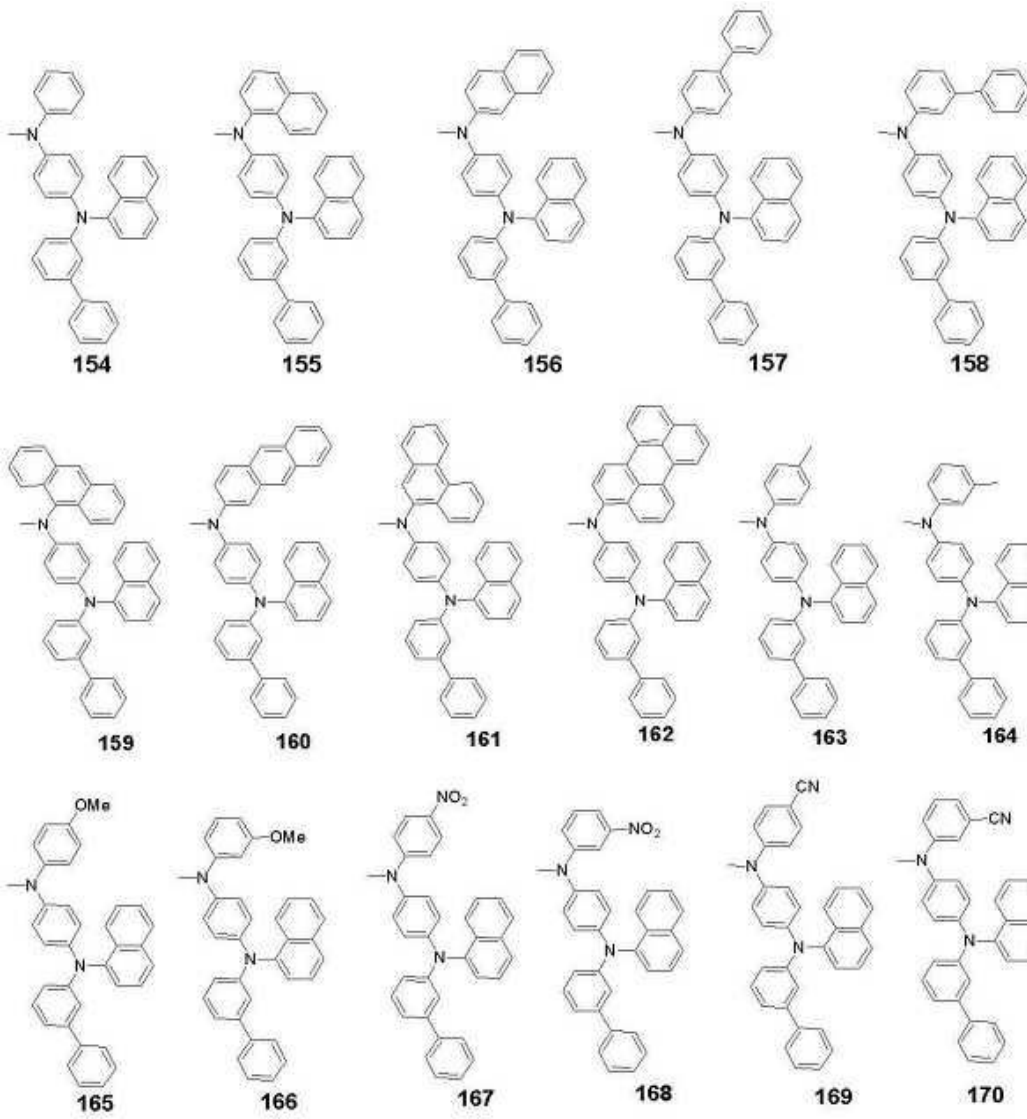
<56>



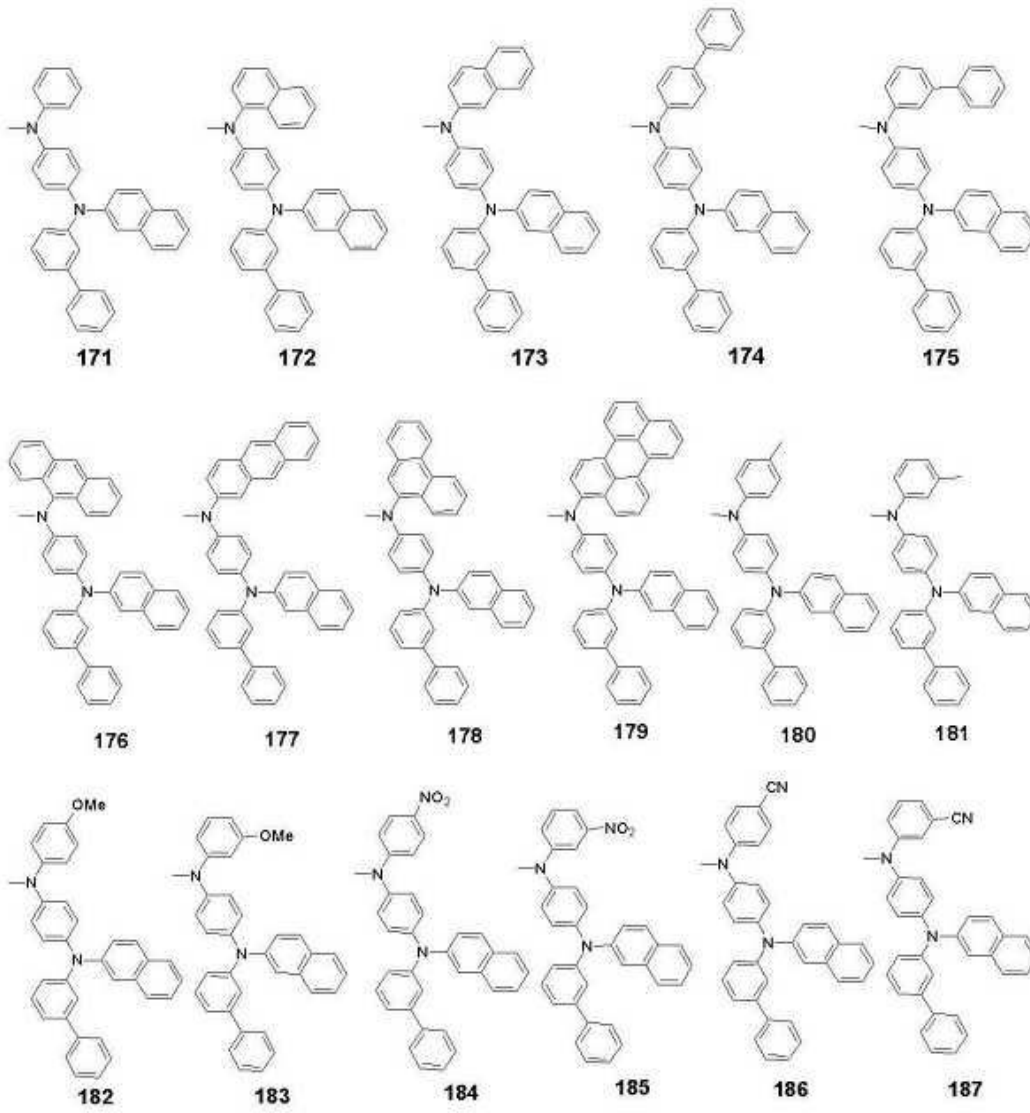
<57>



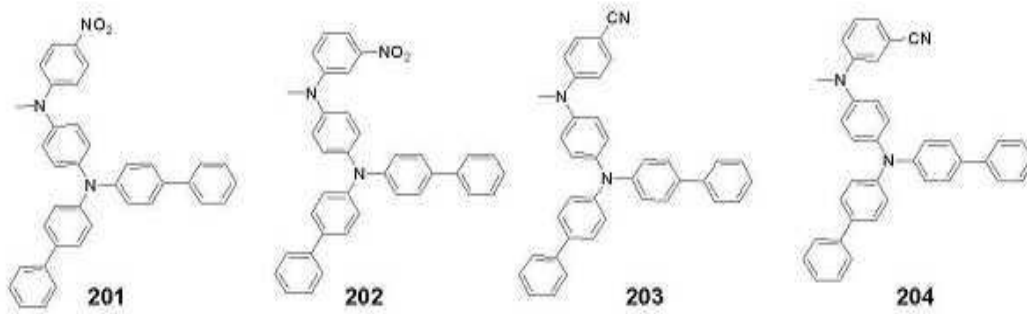
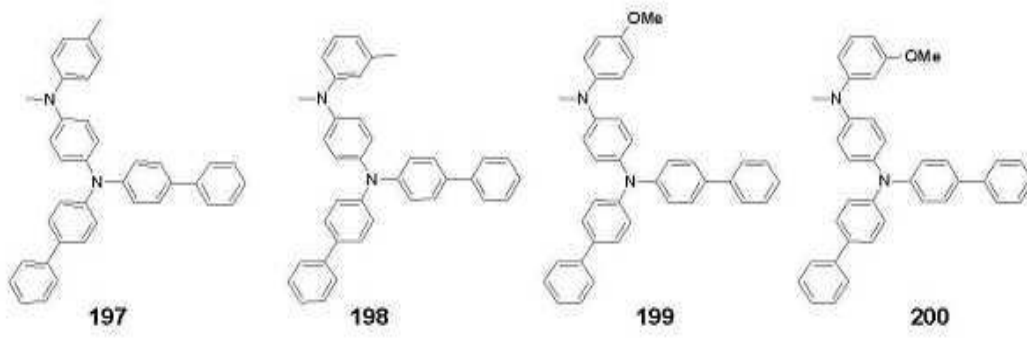
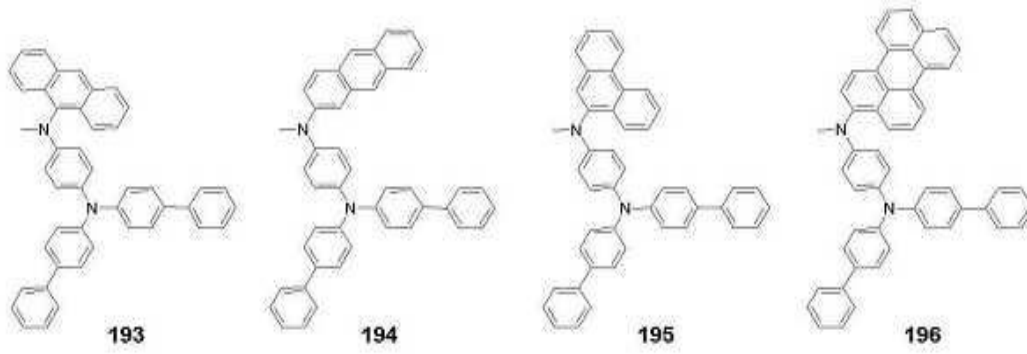
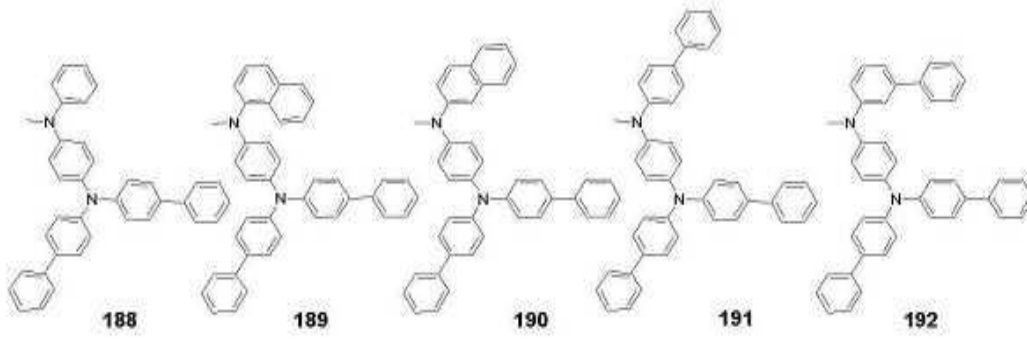


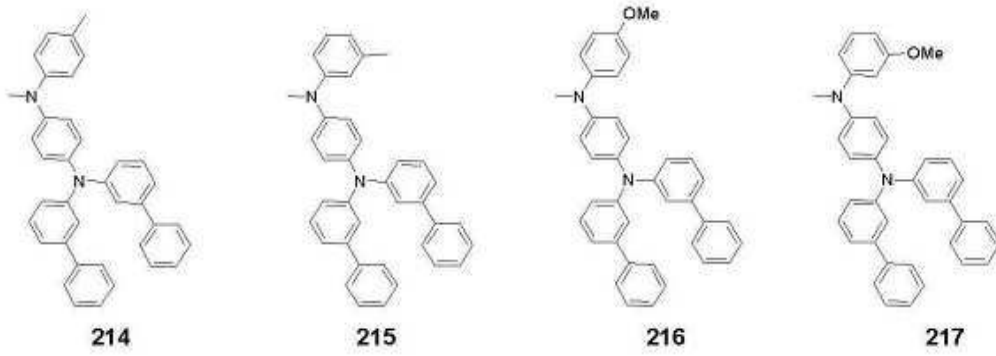
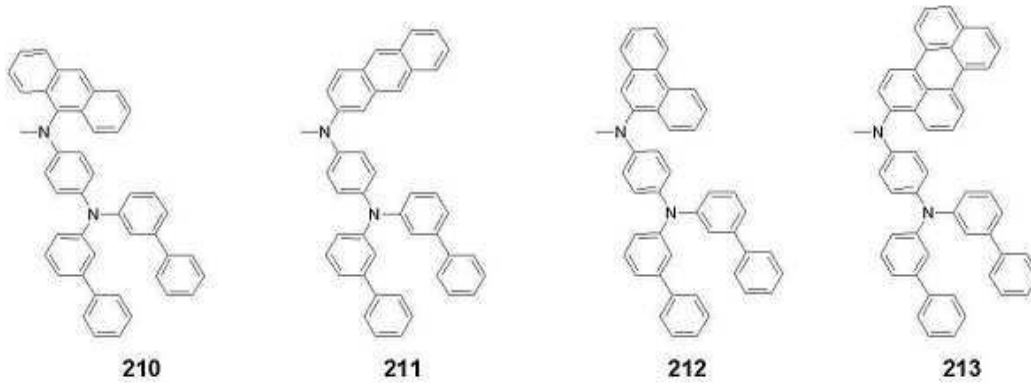
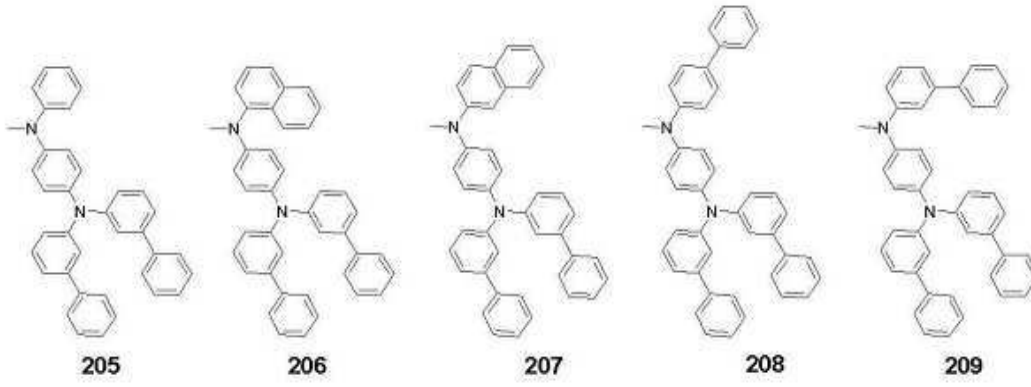


<60>

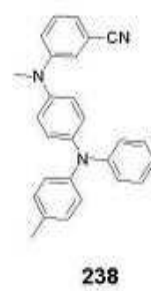
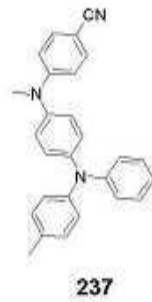
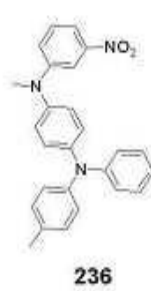
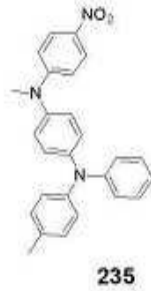
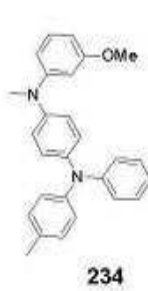
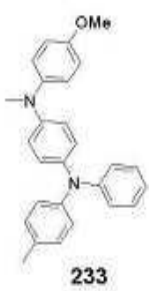
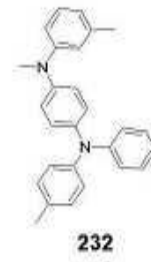
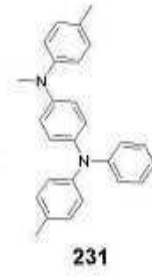
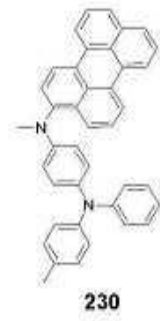
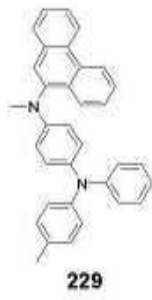
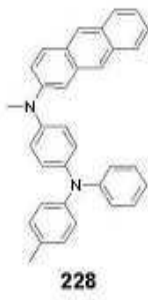
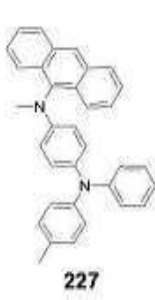
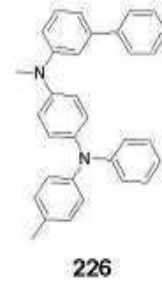
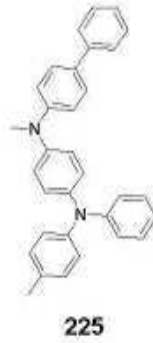
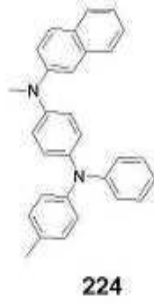
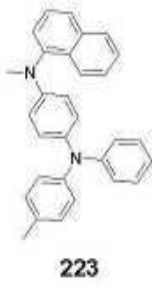
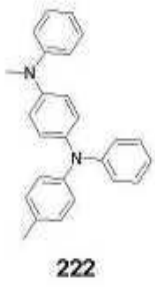
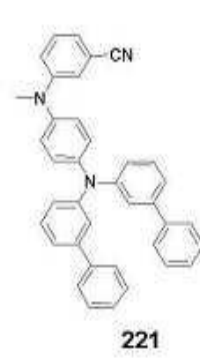
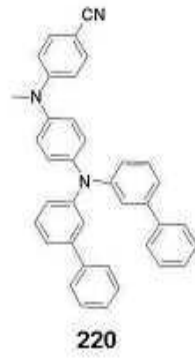
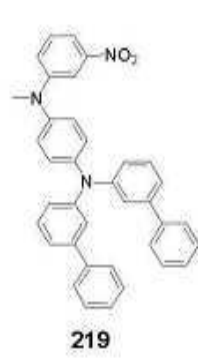
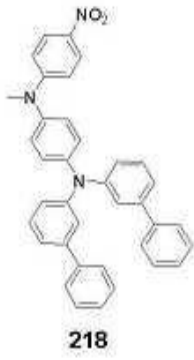


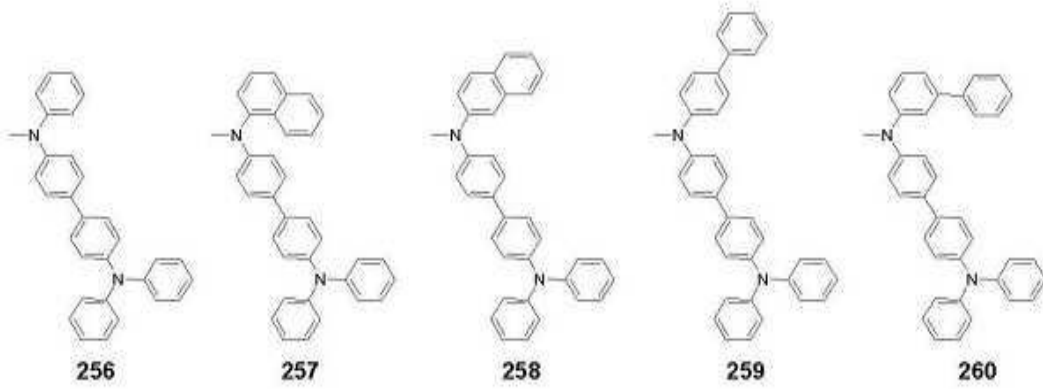
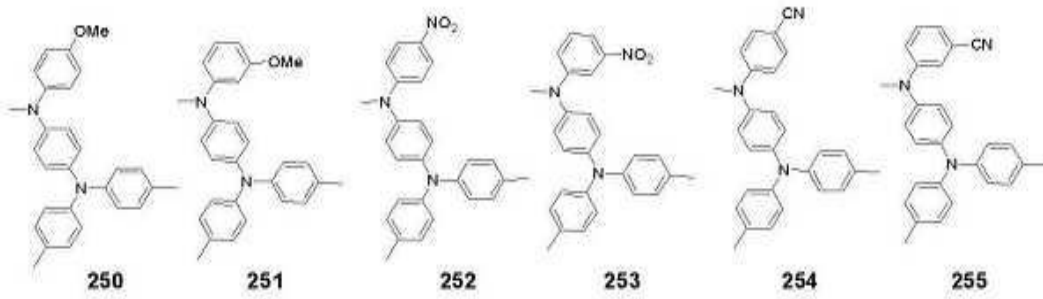
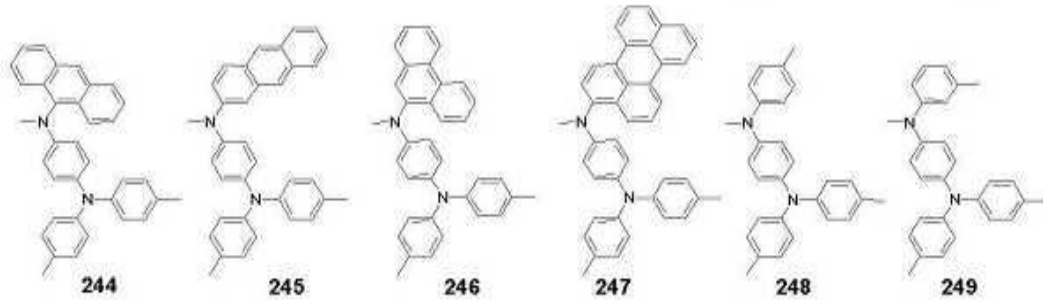
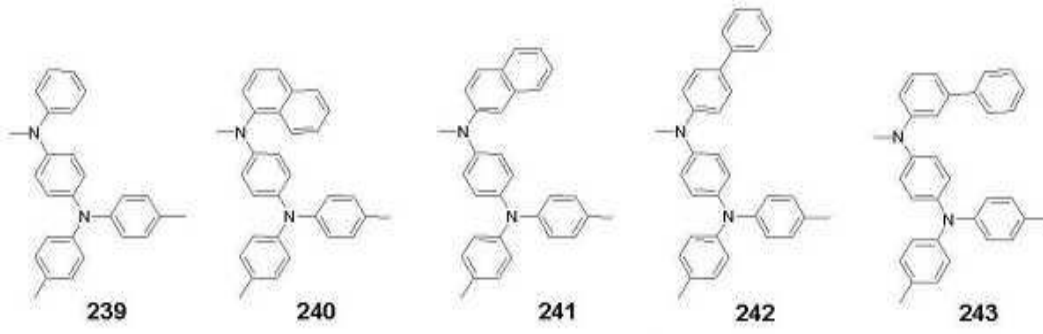
<61>

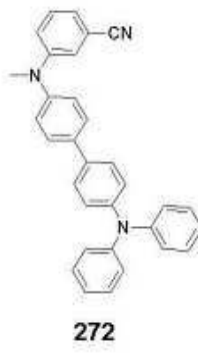
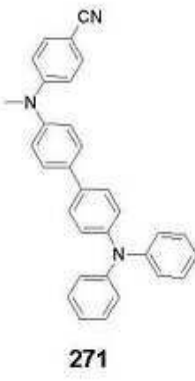
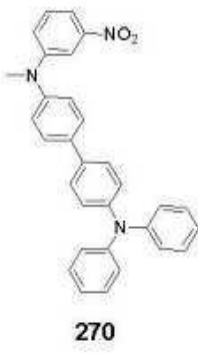
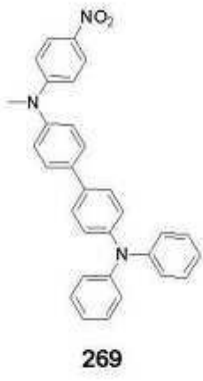
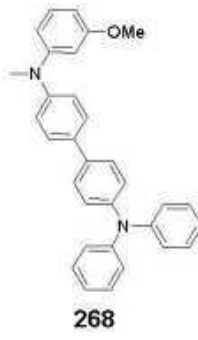
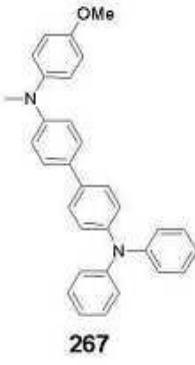
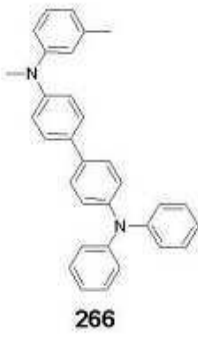
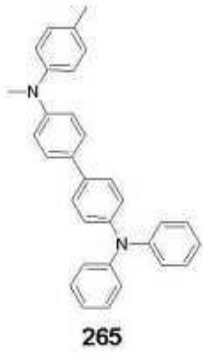
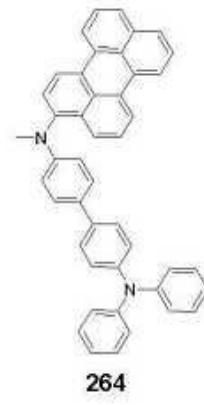
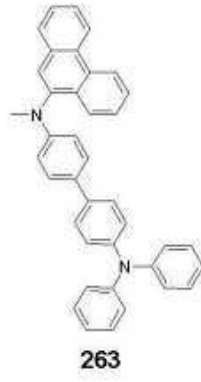
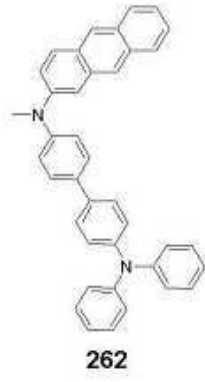
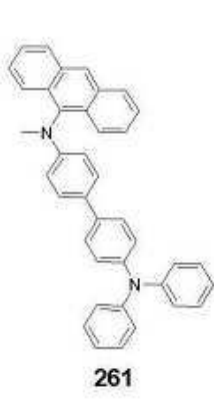


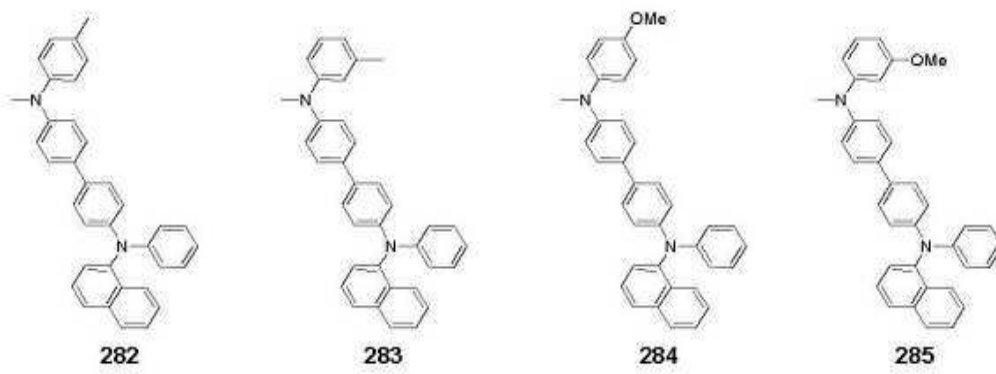
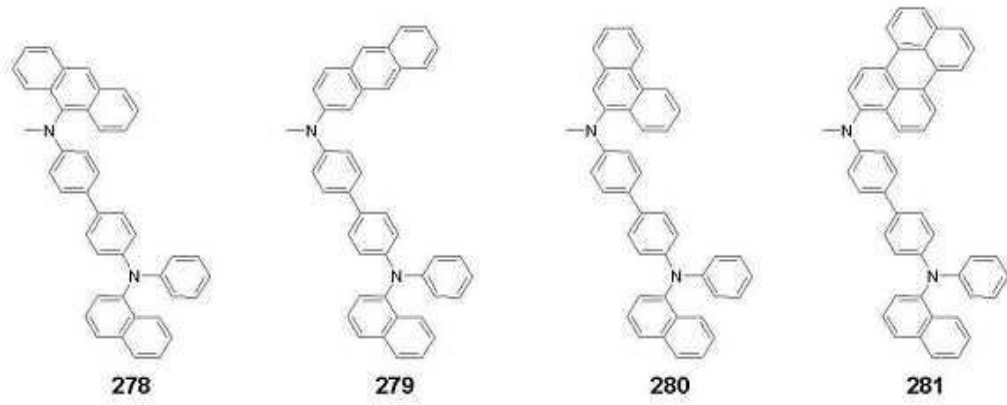
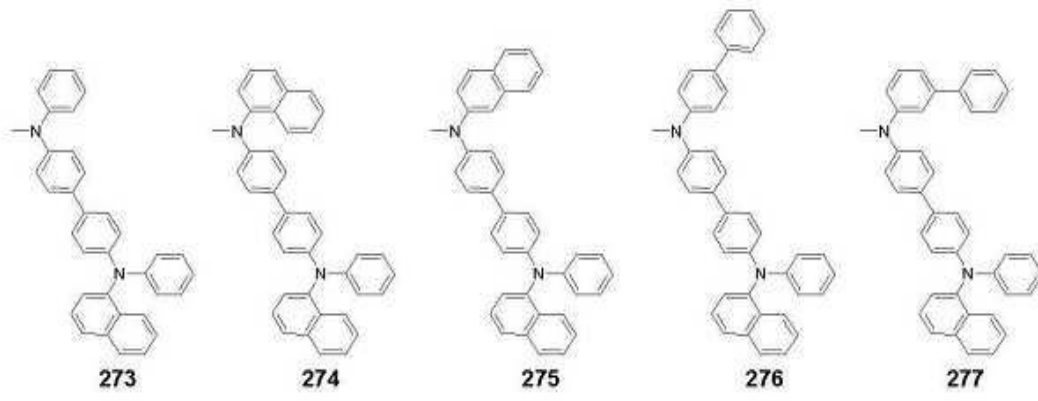




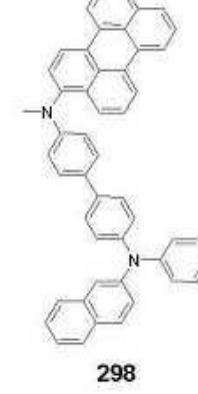
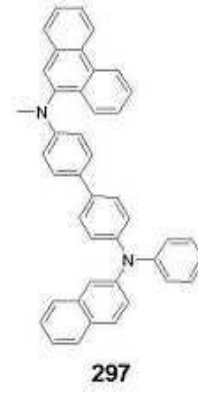
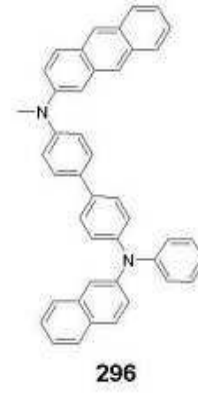
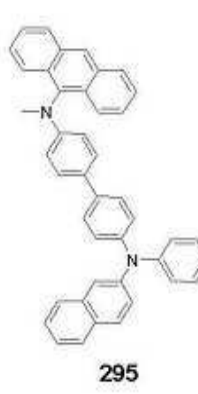
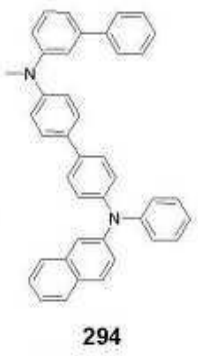
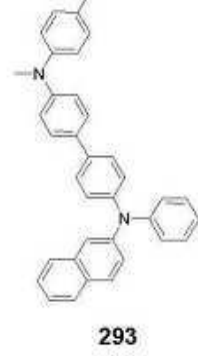
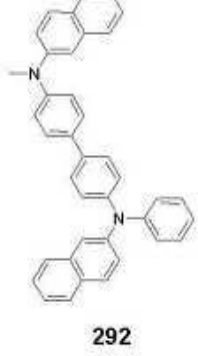
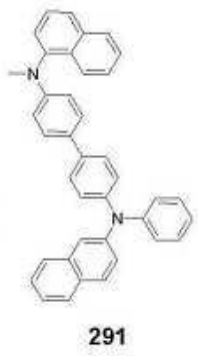
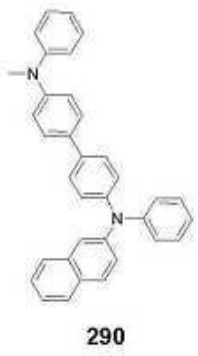
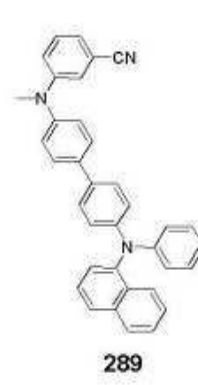
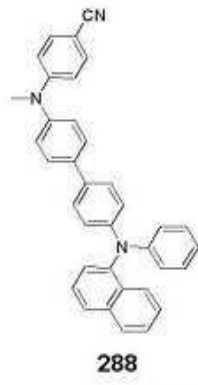
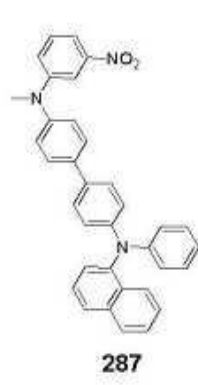
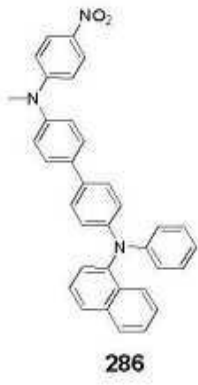


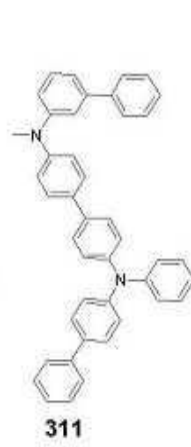
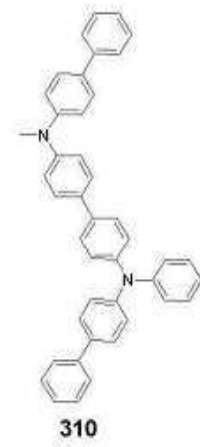
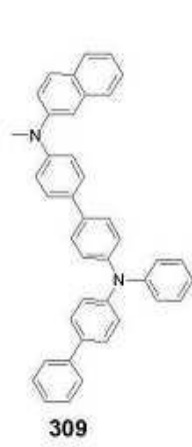
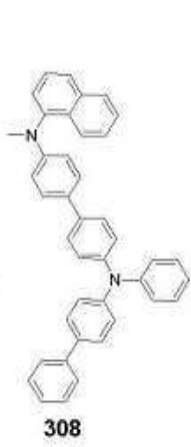
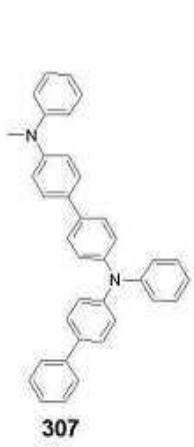
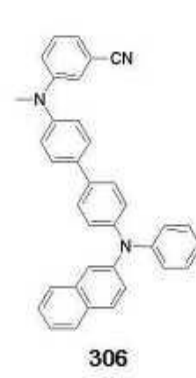
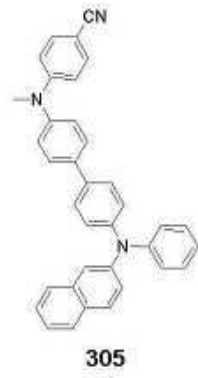
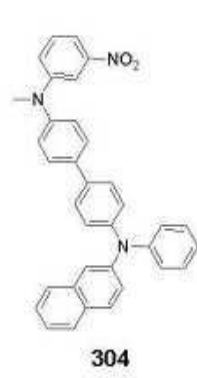
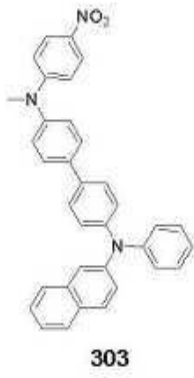
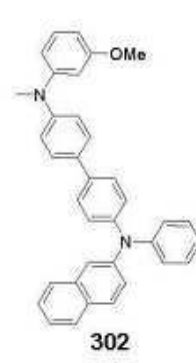
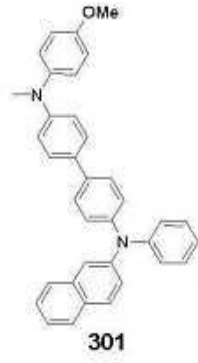
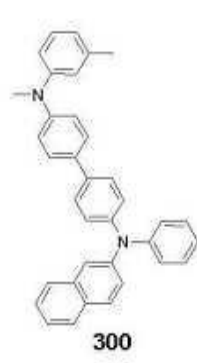
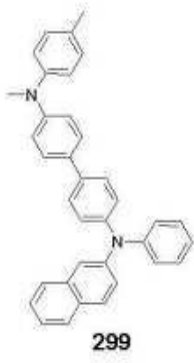


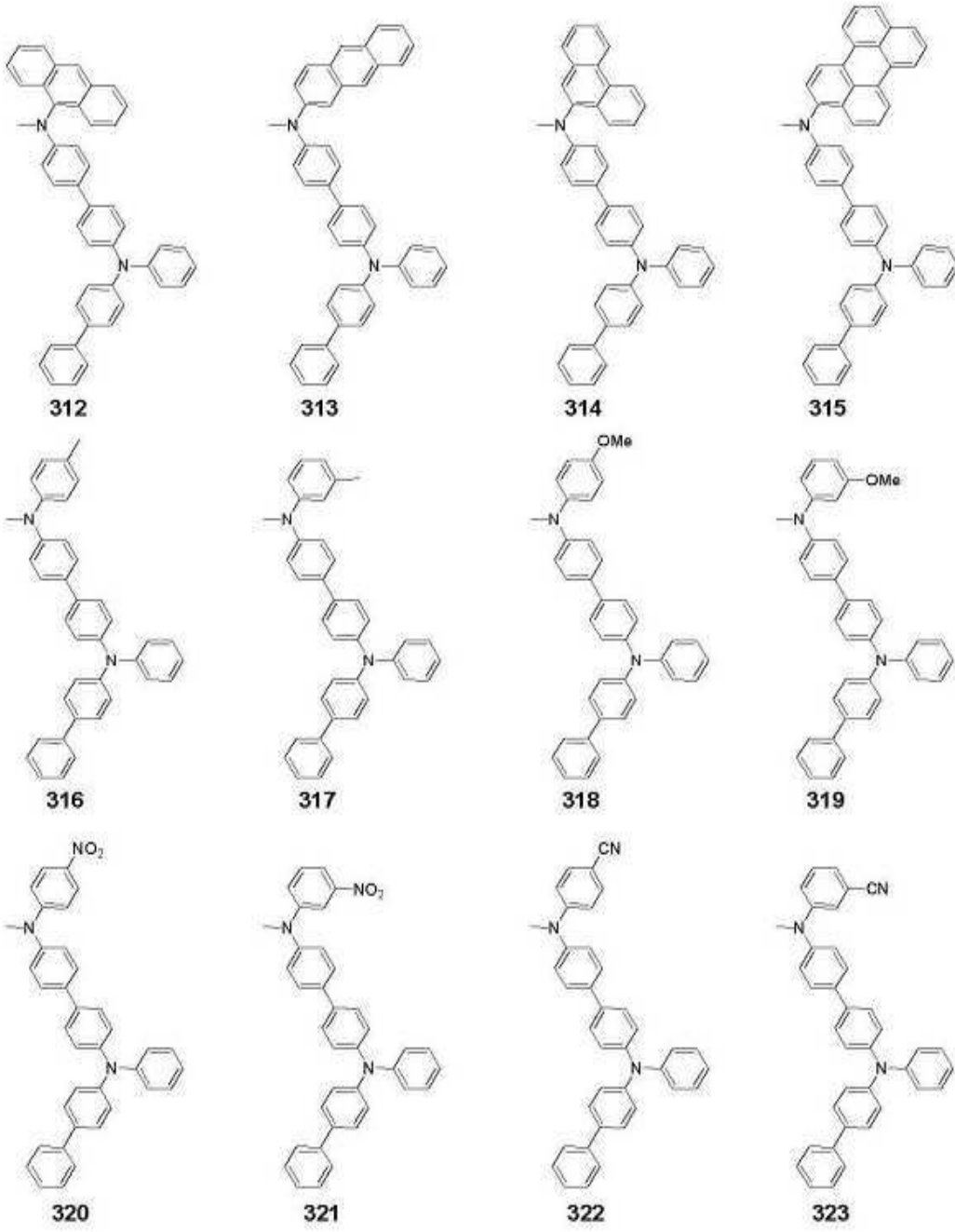


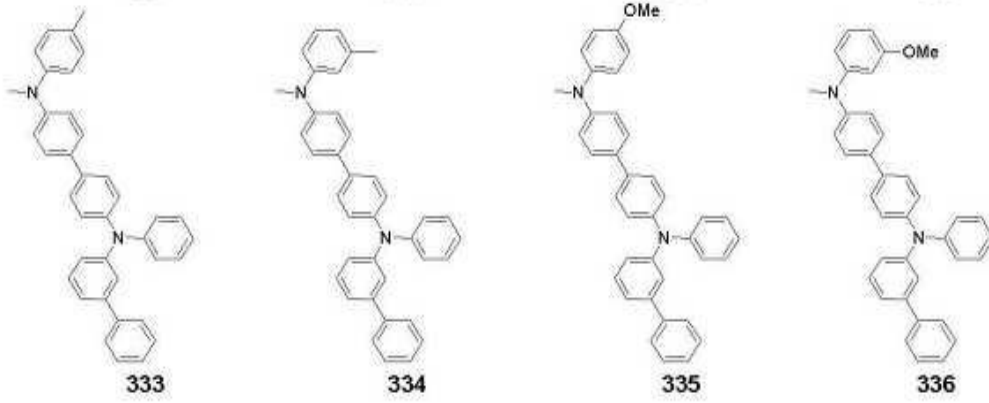
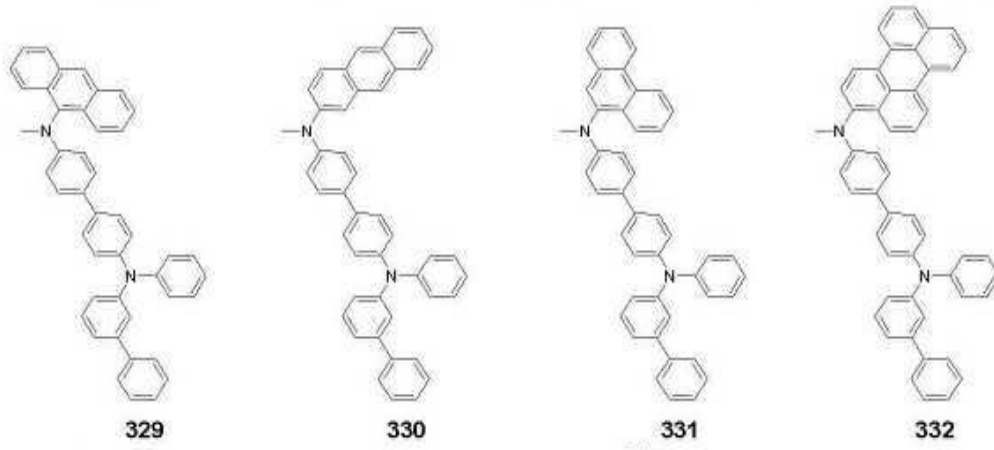
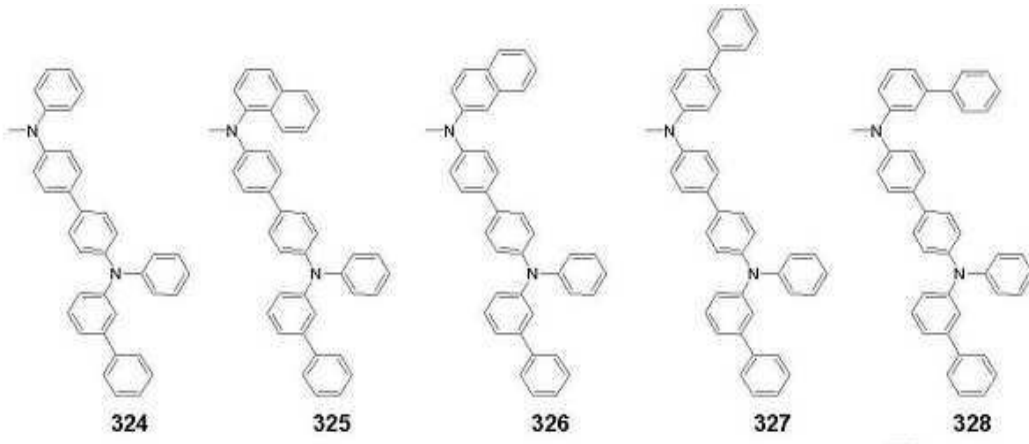


<67>



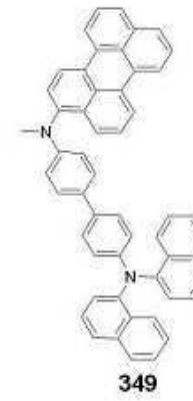
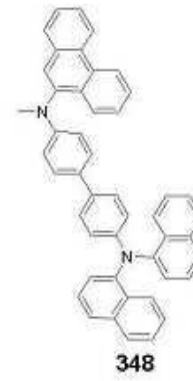
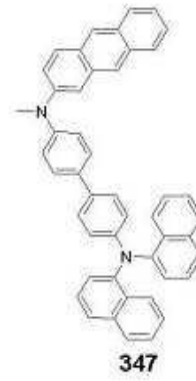
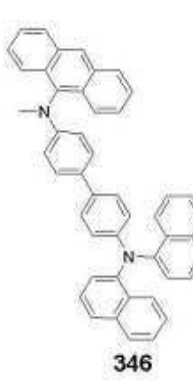
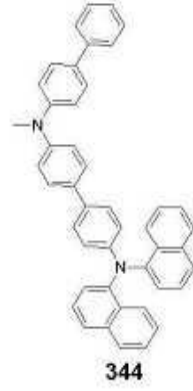
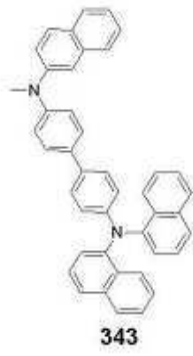
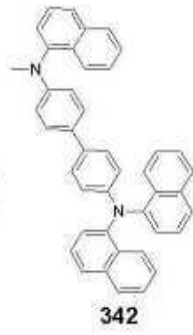
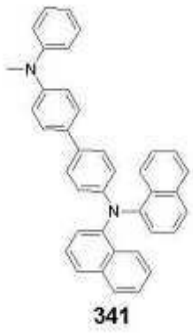
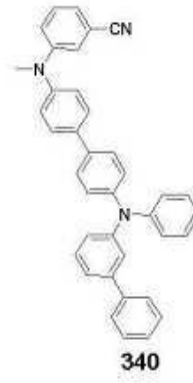
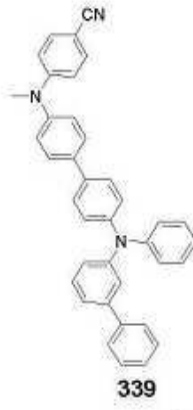
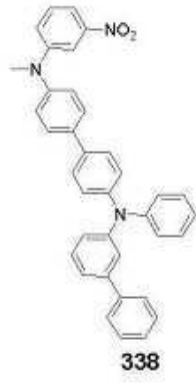
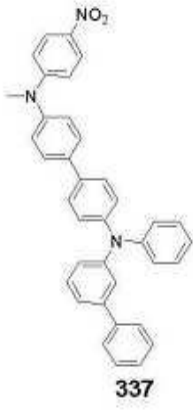




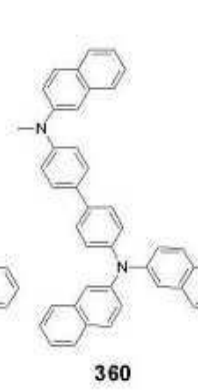
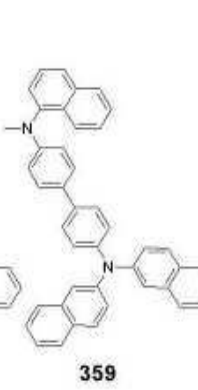
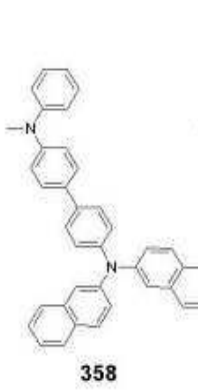
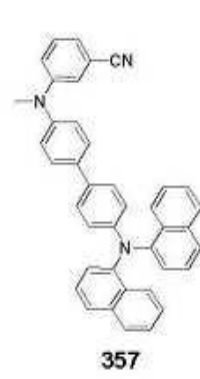
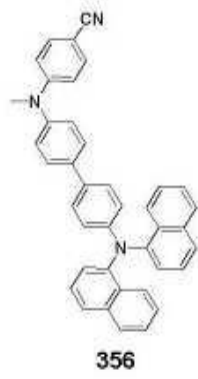
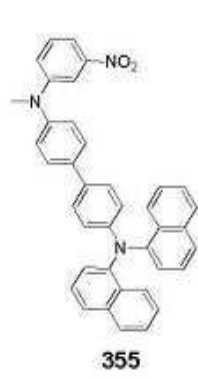
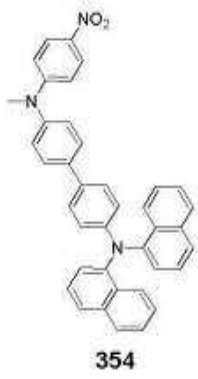
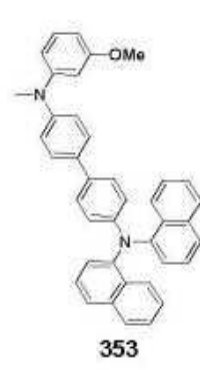
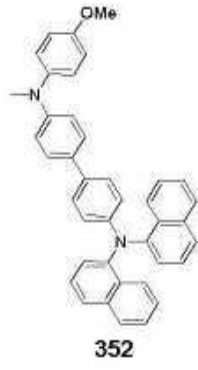
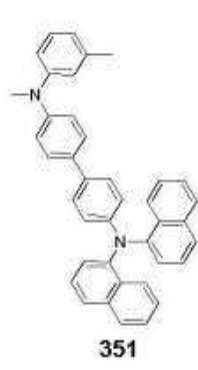
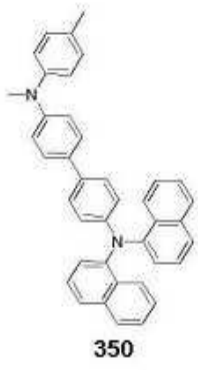


<71>

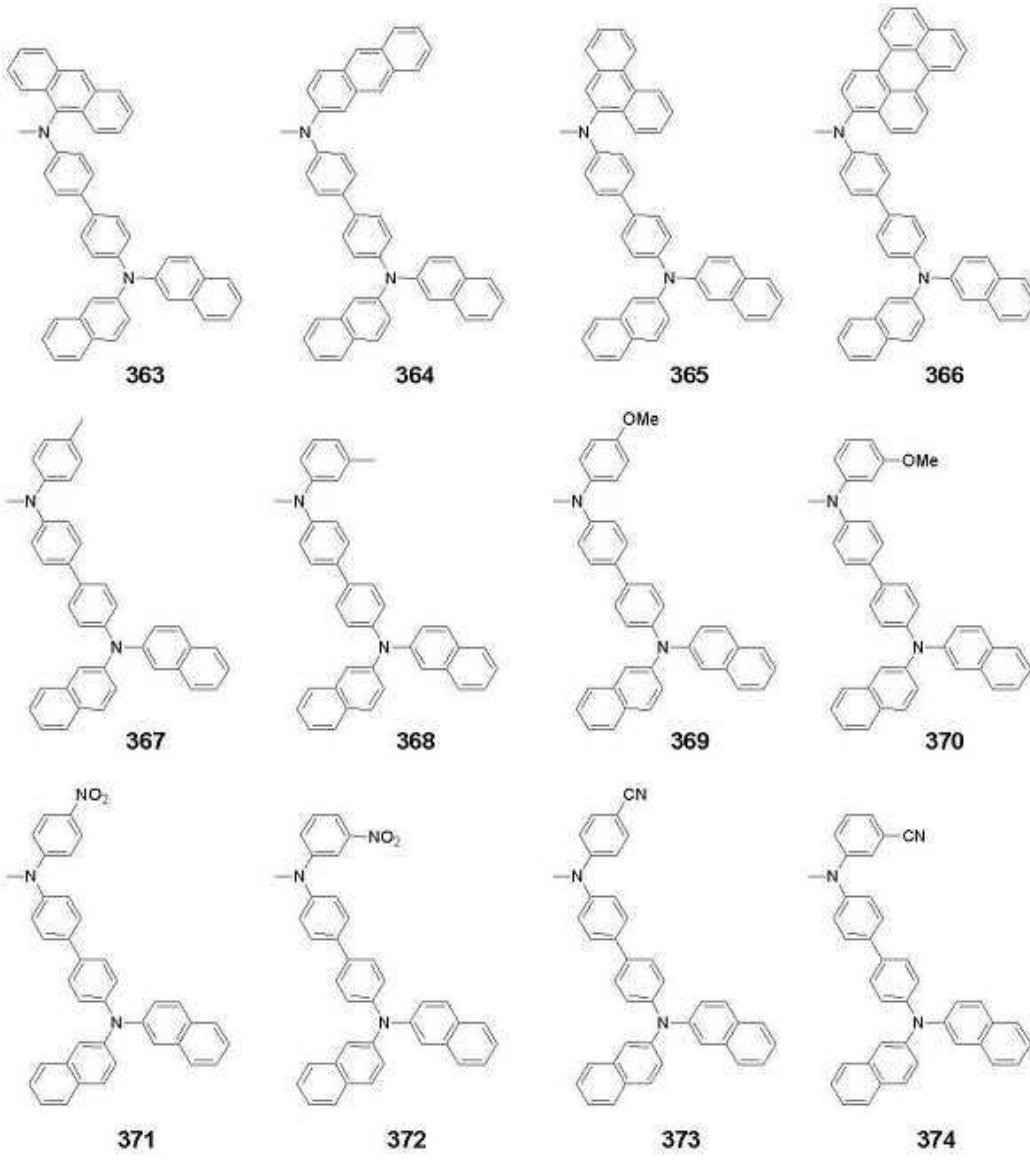




<72>

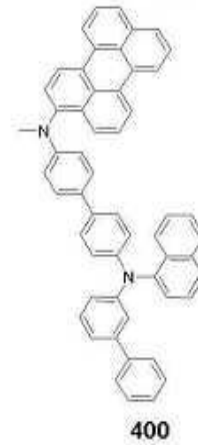
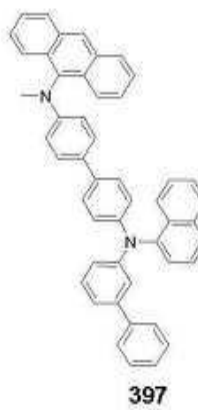
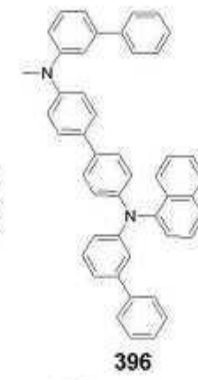
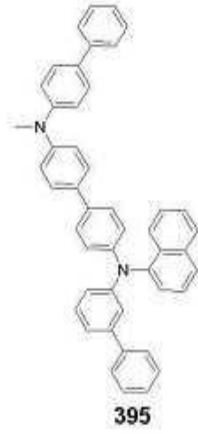
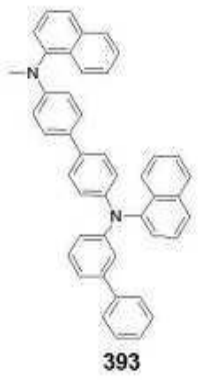
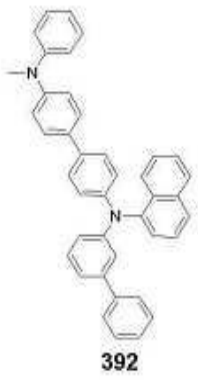
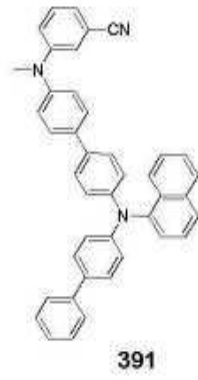
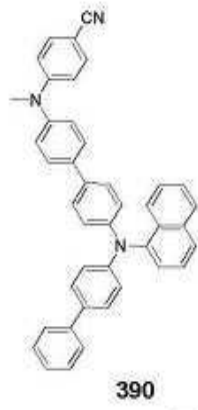


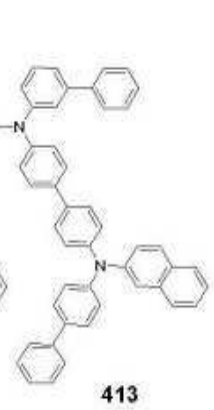
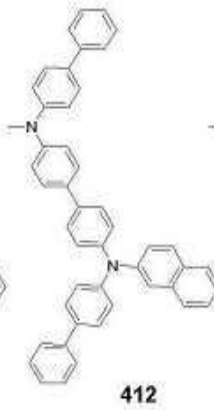
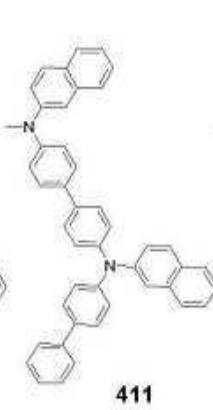
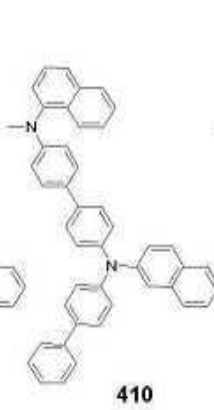
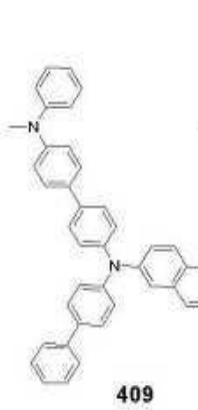
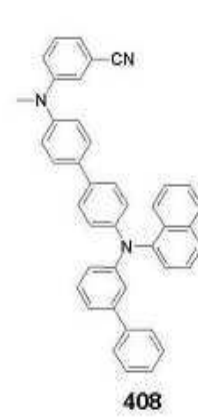
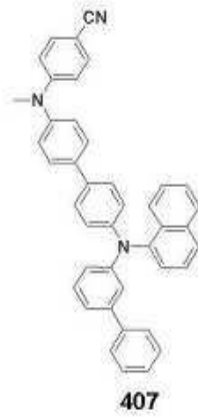
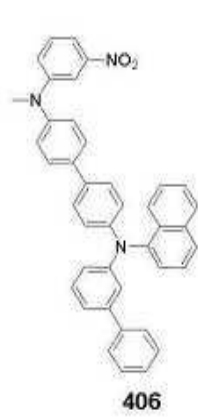
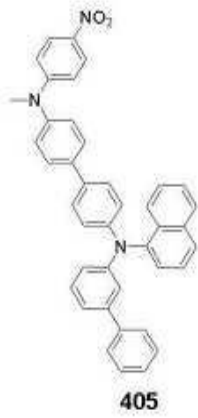
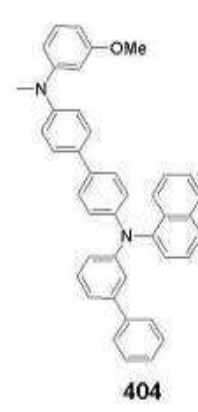
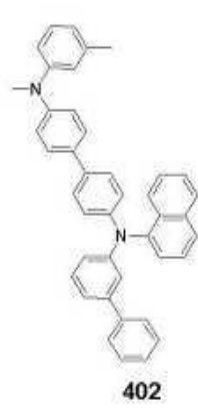
<73>



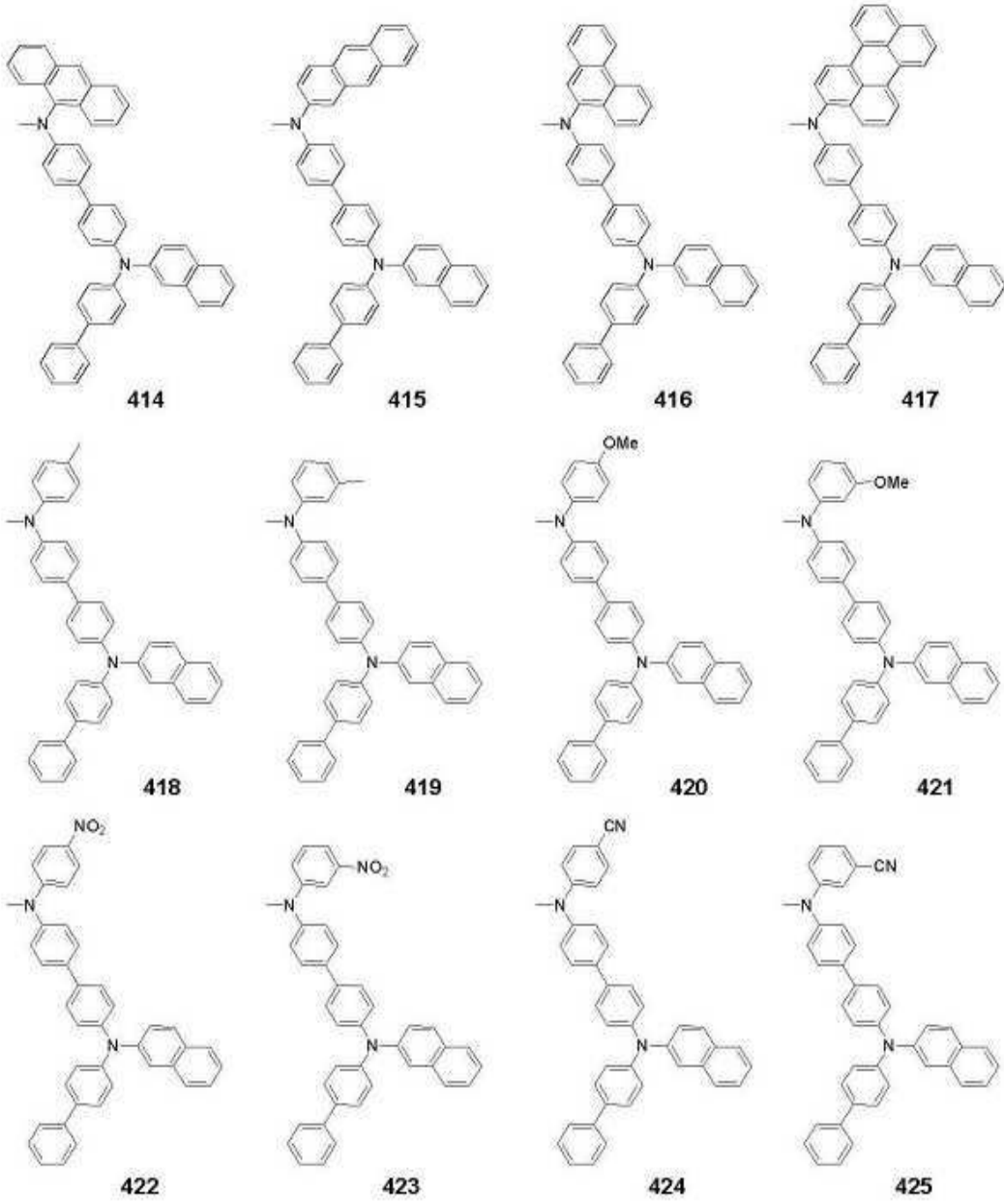
<74>

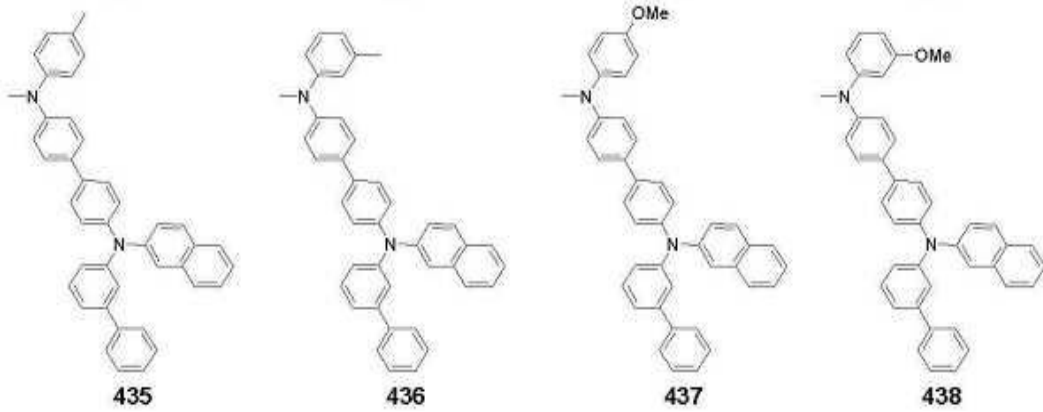
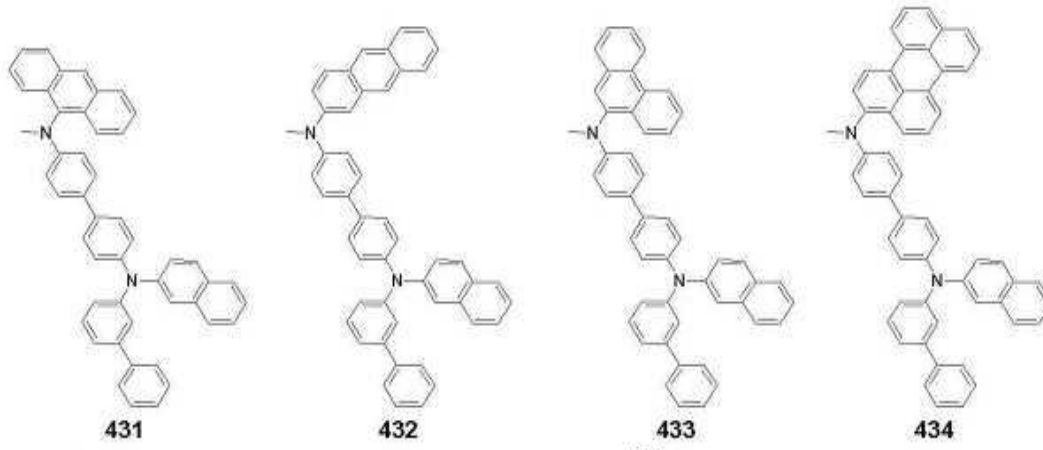
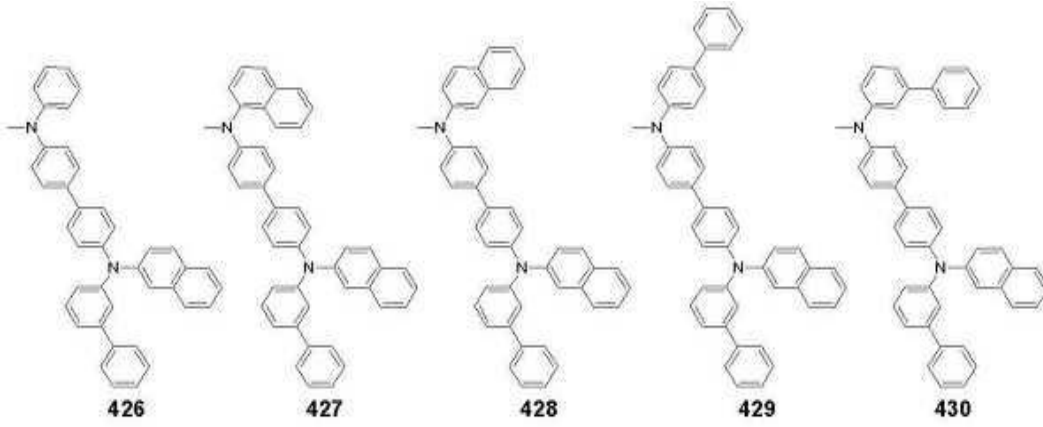






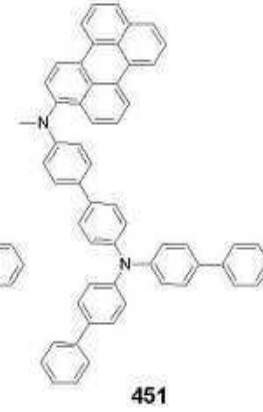
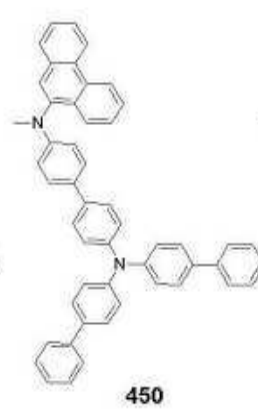
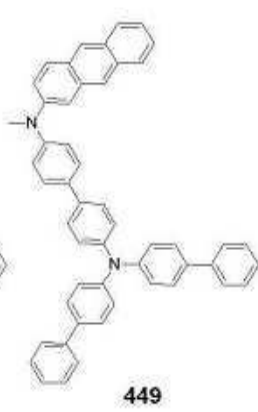
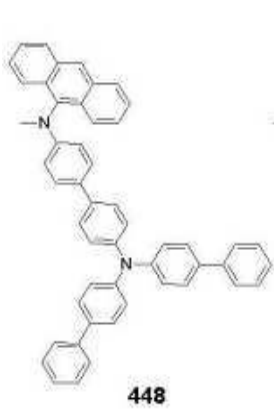
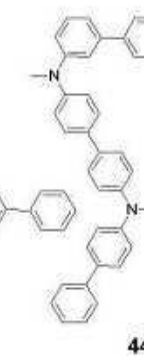
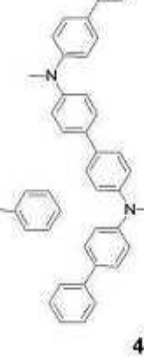
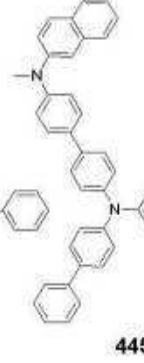
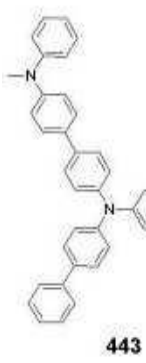
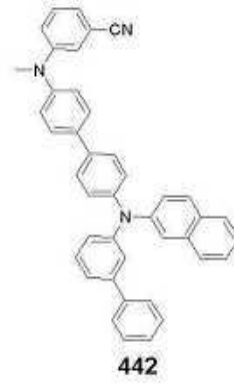
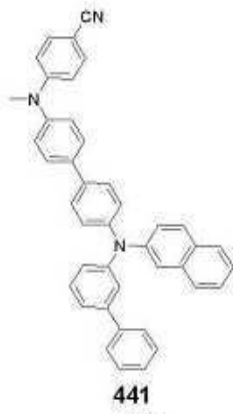
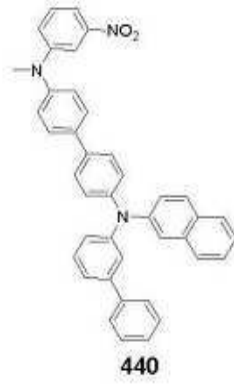
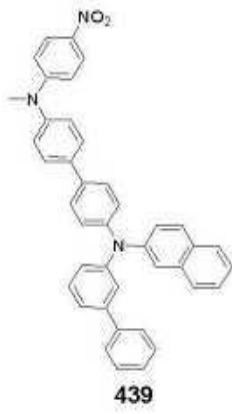
<77>

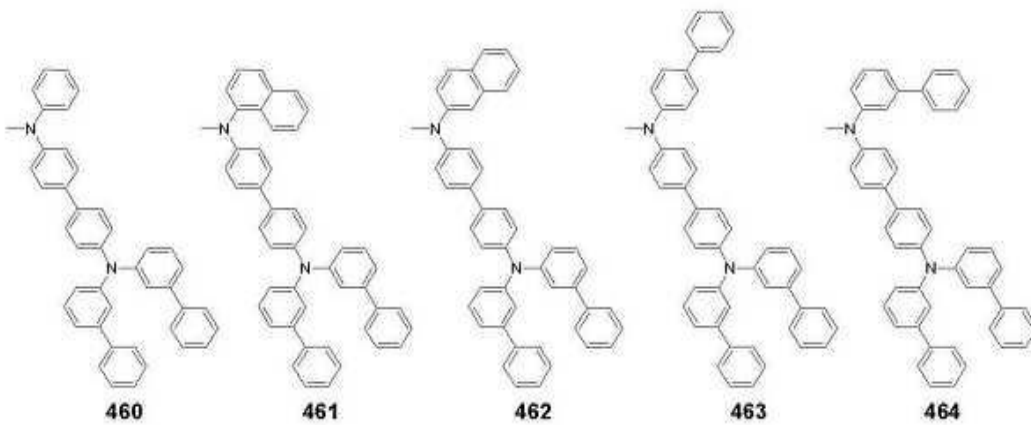
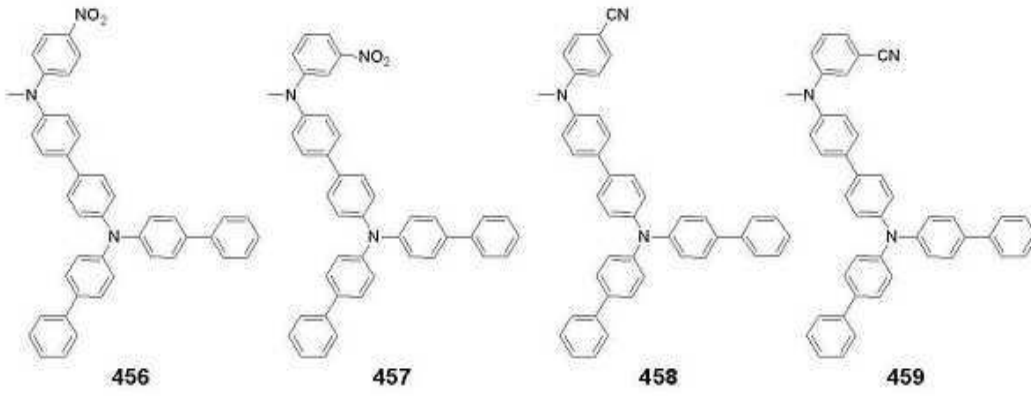
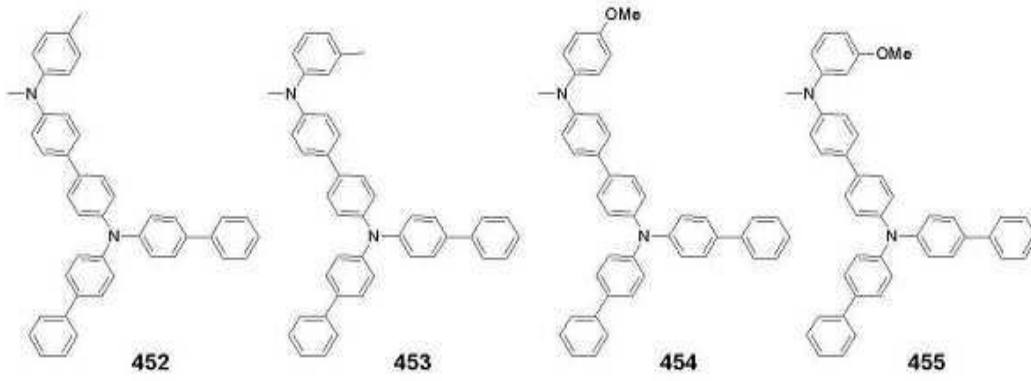


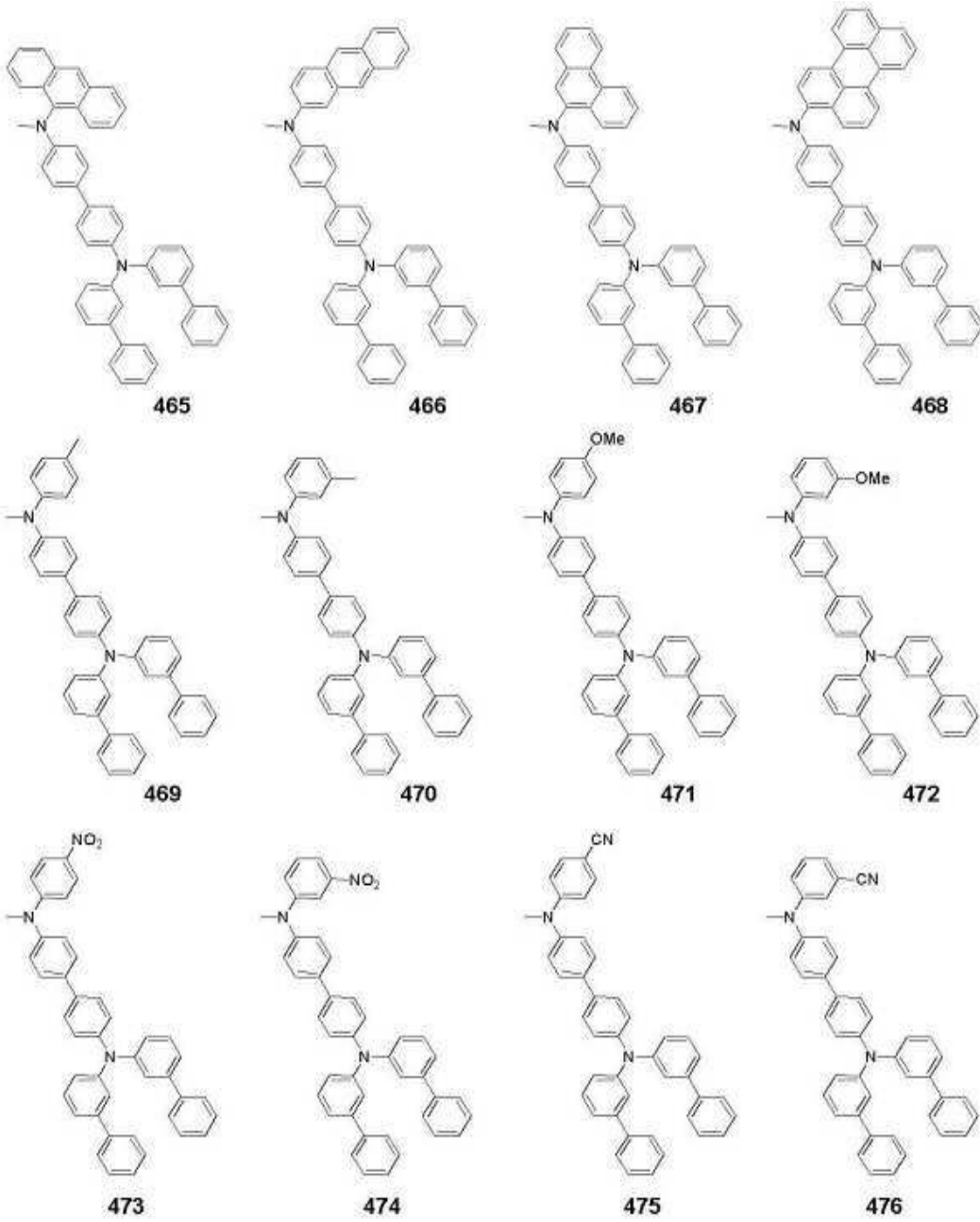


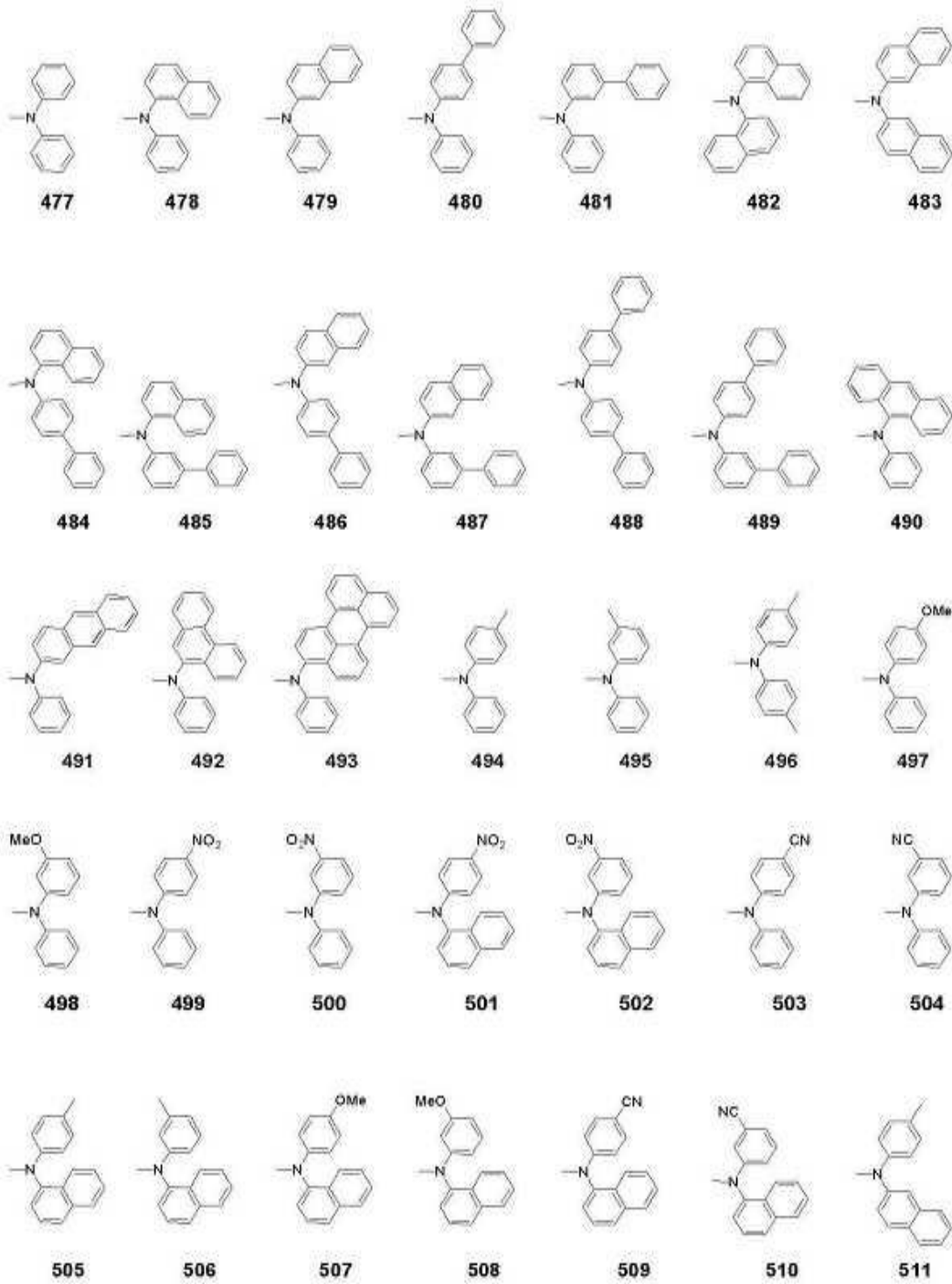
<79>

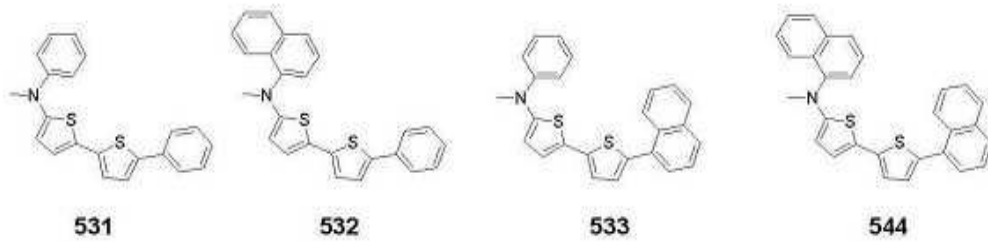
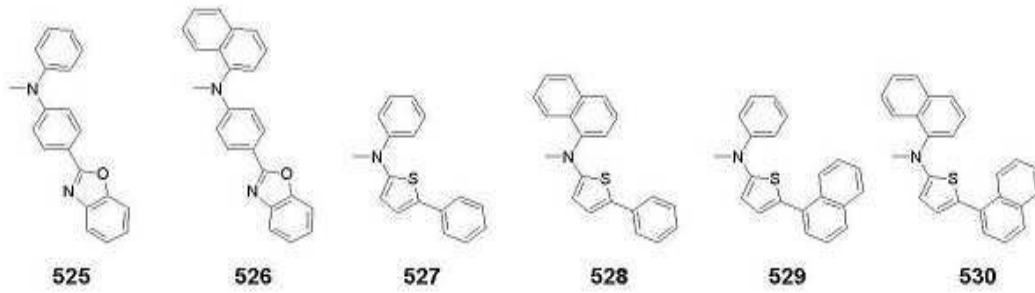
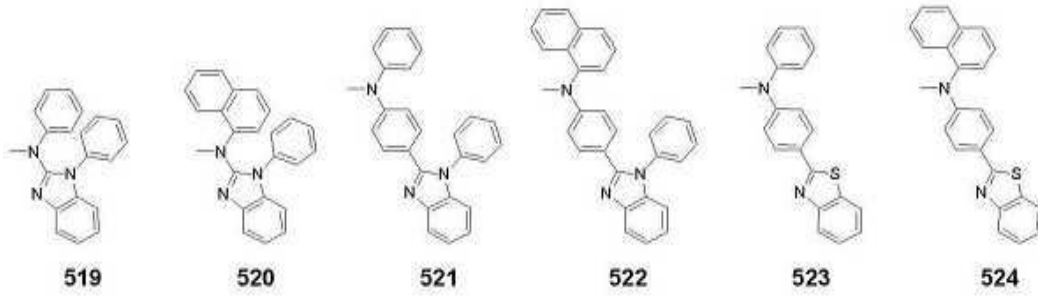
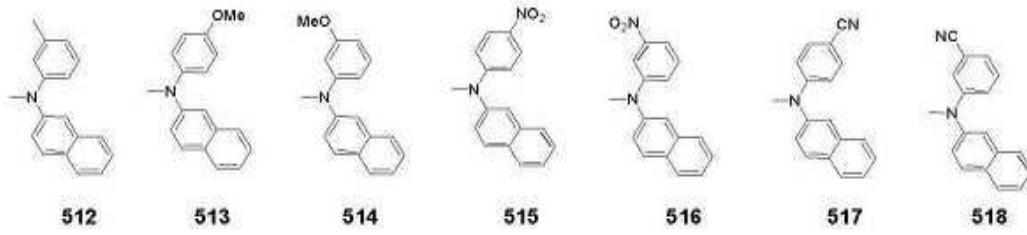




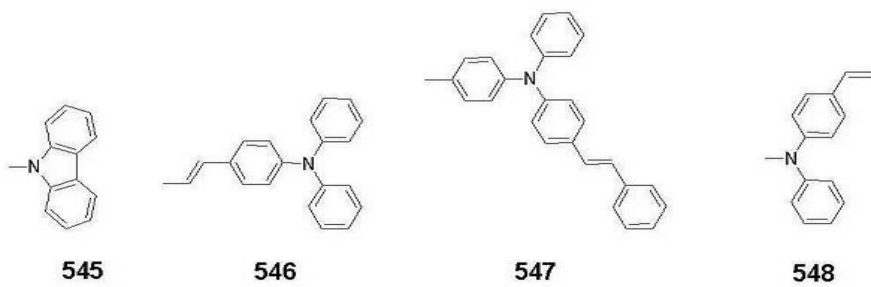








<84>



<85>

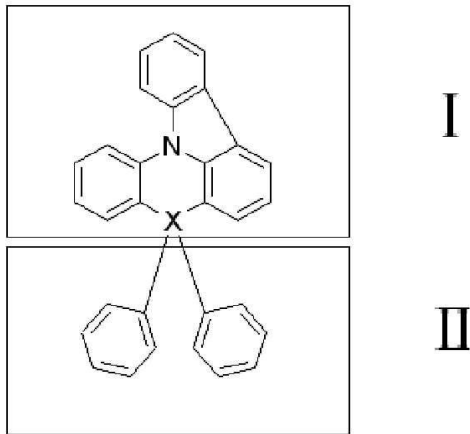
<86>

<87>

이하에서 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 1에 표시된 코어 구조, 즉 아크리딘기와 카바졸기가 융합된 구조에 벤조페논기가 열린 스피로 구조로 결합된 코어 구조에 다양한 치환체를 도입함으로써 유기 발광 소자에서 사용되는 유기물층으로 사용되기에 적합한 특성을 가질 수 있다. 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<88> 상기 화학식 1의 화합물의 코어의 입체구조는 하기 그림과 같이 I와 II 부분으로 나누어 설명할 수 있다.



- <89>
- <90> 상기 화학식 1의 화합물의 코어에 있어서, X를 중심으로 공간적으로 평면 I와 평면 II는 완벽히 직각을 이루는 단원 스피로 구조와는 달리, 직각에 가까운 좀더 평면적인 각도를 이루는 입체 구조를 가지며, 여기서 X를 중심으로 I와 II 부분 사이의 컨쥬게이션은 일어나지 않는다. 또한, I 평면에서 질소 원자 하나가 세 개의 아릴기 사이에 위치함으로써 I 평면 내에 컨쥬게이션을 제한하는 역할을 한다.
- <91> 화합물의 컨쥬게이션 길이와 에너지 밴드 갭은 밀접한 관계가 있다. 구체적으로, 화합물의 컨쥬게이션 길이가 길수록 에너지 밴드 갭이 작아진다. 전술한 바와 같이, 상기 화학식 1의 화합물의 코어는 제한된 컨쥬게이션을 포함하고 있으므로, 이는 에너지 밴드 갭이 큰 성질을 갖는다.
- <92> 본 발명에서는 상기와 같이 에너지 밴드 갭이 큰 코어 구조의 R1 내지 R13 및 Z1 내지 Z8 위치에 다양한 치환기를 도입함으로써 다양한 에너지 밴드 갭을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 통상 에너지 밴드 갭이 큰 코어 구조에 치환기를 도입하여 에너지 밴드 갭을 조절하는 것은 용이하나, 코어 구조가 에너지 밴드 갭이 작은 경우에는 치환기를 도입하여 에너지 밴드 갭을 크게 조절하기 어렵다. 또한, 본 발명에서는 상기와 같은 구조의 코어 구조의 R1 내지 R13 및 Z1 내지 Z8 위치에 다양한 치환기를 도입함으로써 화합물의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위도 조절할 수 있다.
- <93> 또한, 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기 발광 소자 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질, 발광층 물질, 전자 수송층 물질에 주로 사용되는 치환기를 상기 코어 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 합성할 수 있다. 예컨대, 상기와 같은 구조적 특성으로 인하여 상기 화학식 1의 화합물은 컨쥬게이션 구조에 큰 영향을 받지 않고 Ar1 내지 Ar6 및 R1 내지 R12에 다양한 치환기가 도입될 수 있다.
- <94> 상기 화학식 1의 화합물은 코어 구조에 아릴 아민 구조를 포함하고 있으므로, 유기 발광 소자에서 정공 주입 및/또는 정공 수송 물질로서의 적절한 에너지 준위를 가질 수 있다. 본 발명에서는 상기 화학식 1의 화합물 중 치환기에 따라 적절한 에너지 준위를 갖는 화합물을 선택하여 유기 발광 소자에 사용함으로써 구동 전압이 낮고 광효율이 높은 소자를 구현할 수 있다.
- <95> 또한, 상기 코어 구조에 다양한 치환기를 대칭(치환기 A와 치환기 B를 코어 구조 양쪽에 고정)으로 도입함으로써 에너지 밴드 갭을 미세하게 조절이 가능하게 하며, 한편으로 유기물사이에서의 계면에서의 특성을 향상되게 하며 물질의 용도를 다양하게 할 수 있다.
- <96> 또한, 치환기 A 및 치환기 B에 포함된 아민 수를 2개 이상(A 및 B 치환기에 각각 아민 수를 1개 이상)으로 조절함으로써, HOMO, LUMO 에너지 준위 및 에너지 밴드 갭을 미세하게 조절 가능하며, 한편으로 유기물사이에서의 계면에서의 특성을 향상되게 하며 물질의 용도를 다양하게 할 수 있다.
- <97> 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 열린 스피로 결합에 의한 공간적 구조에 다양한 치환기를 도입하여 유기물의 삼차원 구조를 조절함으로써 유기물 내의  $\pi - \pi$  상호작용을 최소화하는 구조를 갖도록 하여 엑시머(excimer) 형성을 억제할 수도 있다.
- <98> 에너지 밴드 갭 및 에너지 준위와 관련하여 구체적인 예를 들면, 하기에 기재되어 있는 본 발명의 실시예 1의

화학식 2-1-1의 화합물은 화학식 1의 구조에 통상 정공 수송 물질이나 정공 주입 물질에 도입되는 아릴아민이 도입된 화합물로서, HOMO가 5.22eV이므로 정공 주입층이나 정공 수송층으로 사용하기 좋은 에너지 준위를 갖는다. 한편, 실시예 1의 화학식 2-1-1의 화합물의 밴드 갭은 여전히 2.891eV로서 통상 정공 수송층 물질로 사용되는 NPB의 밴드 갭에 비해 매우 크며, 이에 따라 이 화합물의 LUMO 값도 약 2.33eV로 매우 높다. 이와 같이 높은 LUMO 값을 갖는 화합물을 정공 수송층으로 사용하는 경우, 이것은 발광층으로 사용되는 물질의 LUMO와의 에너지 벽을 높게 만들어 줌으로써 전자가 발광층으로부터 정공 수송층으로 유입되는 것을 막을 수 있다. 따라서, 이와 같은 화합물은 기존에 사용되던 NPB(HOMO 5.4eV, LUMO 2.3eV, 에너지 갭 3.1eV) 등에 비하여 유기 발광 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 있어서, 에너지 밴드 갭은 UV-VIS 스펙트럼에 의해 계산하는 일반적인 방법을 사용하여 계산하였다.

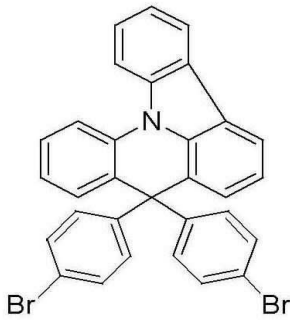
- <99> 또한, 본 발명의 실시예 1의 화학식 2-1-1의 화합물은 안정한 산화 환원 특성을 나타낸다. 산화 환원에 대한 안정성은 CV(cyclovoltammetry) 방법을 이용하여 확인할 수 있다. 구체적인 예로서, 실시예 1의 화학식 2-1-1의 화합물은 여러 번의 반복 산화 전압을 가하였을 때 동일한 전압에서 산화가 일어나고 같은 전류 양을 보이는 것으로 나타났으며, 이것은 상기 화합물이 산화에 대한 안정성이 우수함을 나타낸다.
- <100> 한편, 상기 화학식 1의 화합물은 유리 전이 온도(Tg)가 높아 열적 안정성이 우수하다. 예컨대, 본 발명의 실시예 1의 화학식 2-1-1의 화합물은 유리전이온도가 172°C 로서, 기존에 일반적으로 사용되던 NPB(Tg : 96°C)에 비해 현저히 높음을 알 수 있다. 이러한 열적 안정성의 증가는 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인이 된다.
- <101> 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, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- <102> 본 발명의 화합물은 리튬이온(lithiation)된 아릴기와 케토기를 반응시켜 얻은 3차 알코올을 산 촉매 하에서 가열하면 물이 빠지면서 육각형의 고리 구조를 형성하는 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 이와 같은 제조 방법은 당 기술 분야에 잘 알려져 있는 방법이며, 당업자는 상기 제조 방법의 조건을 변경하여 상기 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 구체적인 제조 방법은 후술하는 제조예에 기재하였다.
- <103> 또한, 본 발명은 제1 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극을 적층된 형태로 포함하는 유기 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.
- <104> 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 본 발명의 화합물, 즉 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- <105> 본 발명의 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 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.
- <106> 본 발명에 따른 유기발광소자가 다층 구조의 유기물층을 갖는 경우, 상기 화학식 1의 화합물은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입과 정공 수송을 동시에 하는 층, 발광층, 정공 수송층 등에 포함될 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 특히 정공 주입층, 정공 수송층, 또는 정공 주입과 정공 수송을 동시에 하는 층에 포함되는 것이 바람직하다.
- <107> 그리고, 본 발명의 유기 발광 소자는 예컨대 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) 방법 등을 이용할 수 있으나, 이들 방법에만 한정되는 것은 아니다.
- <108> 상기 화학식 1의 화합물의 제조 방법 및 이들을 이용한 유기 발광 소자의 제조는 이하의 제조예 및 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- <109> 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성을 위해서 하기 화학식 a 내지 b의 화합물을 출발물질로 사용할 수 있다.

<110> [화학식 a]



<111>

<112> [화학식 b]



<113>

<114> <제조예 1> 화학식 a로 표시되는 출발물질의 제조

<115> 카바졸(carbazole, 1.672g, 10mmol), 1-브로모-2-요오드벤젠(1-bromo-2-iodobenzene, 1.5mL, 12mmol), 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2.7646g, 20mmol), 요오드화구리(CuI, 95mg, 0.5mmol) 및 자일렌 25mL를 질소 분위기 하에서 환류(reflux) 하였다. 상온으로 냉각한 후 생성물을 에틸아세테이트로 추출하고 무수황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>)으로 수분을 제거한 후 감압 하에서 용매를 제거하였다. 헥산 용매를 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 화합물을 얻은 후 용매를 감압 하에서 제거하고 진공 건조시켜 원하는 흰색 고체의 화학식 a의 화합물(800mg, 25% 수율)을 얻었다.

<116> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 323.

<117> <제조예 2> 화학식 b로 표시되는 출발물질의 제조

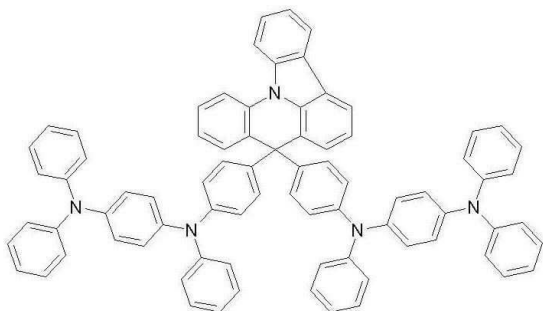
<118> 화학식 a로 표시되는 출발물질(6.96g, 21.6mmol)을 정제된 THF(tetrahydrofuran) 300ml에 녹인 후 -78°C로 냉각한 후 n-BuLi(2.5M in hexane, 8.64ml, 21.6mmol)을 천천히 적가하였다. 동일 온도에서 30분간 교반한 후 4,4'-디브로모벤조페논(4,4'-dibromobenzophenone, 6.12g, 18.0mmol)을 가하였다. 동일 온도에서 40분간 교반한 후 상온으로 온도를 올려 3시간 더 교반하였다. 암모늄 클로라이드(NH<sub>4</sub>Cl) 수용액으로 반응을 종료한 후 에틸이서로 추출하였다. 유기물층으로부터 무수황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>)으로 물을 제거한 후 유기 용매도 제거하였다. 얻어진 고체를 에탄올에 분산시켜 하루 동안 교반한 후 여과하고 진공 건조하여 10.12g(96.4% 수율)의 중간 물질을 얻었다. 얻어진 고체를 10ml의 아세트산에 분산시킨 후 진한 황산 10방울을 가하여 4시간 동안 환류하였다. 얻어진 고체를 여과하고 에탄올로 씻어준 후 진공 건조하여 9.49g(96.8% 수율)의 화학식 b의 화합물을 얻었다.

<119> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 565.

<120> <실시에 1> 하기 화학식 2-1-1로 표시되는 화합물의 제조



<121> [화학식 2-1-1]



<122>

<123> 1) 상기 화학식 2-1-1로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-페닐아민)

<124> 4-브로모페닐-N-페닐-N-페닐아민 13.5g(41.6mmol)과 아닐린 3.98ml(43.7mmol)을 톨루엔 120ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 10.00g(104.1mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.48g(0.83mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.58ml(1.25mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 아릴 아민 연결기(9.6g, 수율 69%)를 얻었다.

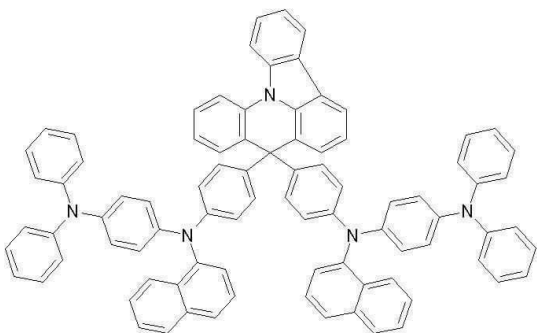
<125> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 336.

<126> 2) 화학식 b 3.0g(5.3mmol)와 4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-페닐아민 4.12g(12.3mmol)을 톨루엔 80ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 1.54g(16.0mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.06g(0.11mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.06ml(0.16mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 4/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 2-1-1의 화합물(2.7g, 수율 47%)을 얻었다.

<127> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 1076.

<128> <실시예 2> 하기 화학식 2-2-2로 표시되는 화합물의 제조

<129> [화학식 2-2-2]



<130>

<131> 1) 상기 화학식 2-2-2로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-나프틸아민)

<132> 4-브로모페닐-N-페닐-N-페닐아민 15.0g(46.3mmol)과 1-나프틸아민 7.29g(50.9mmol)을 톨루엔 200ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 13.34g(138.8mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.53g(0.93mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.56ml(1.39mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 아릴 아민 연결기(13g, 수율 73%)를 얻었다.

<133> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 386.

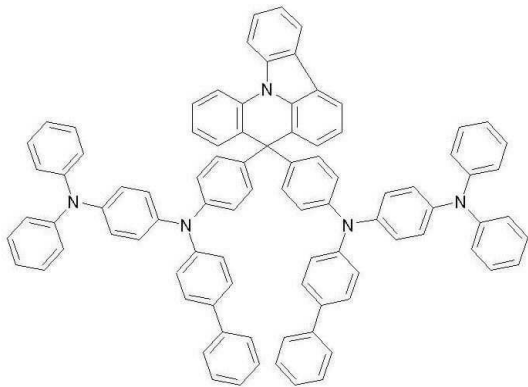
<134> 2) 화학식 b 5.00g(8.88mmol)와 4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-나프틸아민 7.90g(20.4mmol)을 톨루엔 120ml에

용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 5.89g(61.3mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.24g(0.41mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.25ml(0.61mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 4/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 화학식 2-2-2의 화합물(5.2g, 수율 50%)을 얻었다.

<135> MS :  $[M+H]^+ = 1176$ .

<136> <실시예 3> 하기 화학식 2-4-4로 표시되는 화합물의 제조

<137> [화학식 2-4-4]



<138>

<139> 1) 상기 화학식 2-4-4로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-비페닐아민)

<140> 4-브로모페닐-N-페닐-N-페닐아민 17.4g(53.7mmol)과 4-아미노비페닐 9.99g(59.0mmol)을 톨루엔 250ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 17.02g(177.1mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.68g(1.2mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.72ml(1.8mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 아릴 아민 연결기(16g, 수율 73%)를 얻었다.

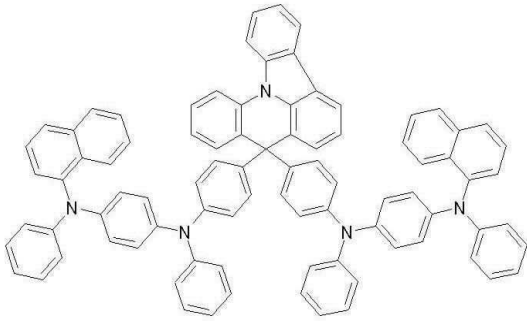
<141> MS :  $[M+H]^+ = 412$ .

<142> 2) 화학식 b 4.7g(8.3mmol)와 4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-비페닐아민 7.9g(19.2mmol)을 톨루엔 150ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 5.53g(57.5mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.22g(0.38mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.23ml(0.58mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 4/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 화학식 2-4-4의 화합물(4.9g, 수율 48%)을 얻었다.

<143> MS :  $[M+H]^+ = 1227$ .

<144> <실시예 4> 하기 화학식 2-18-18로 표시되는 화합물의 제조

<145> [화학식 2-18-18]



<146>

<147> 1) 상기 화학식 2-18-18로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-나프틸아미노)페닐-1-페닐아민)

<148> 4-브로모페닐-N-페닐-N-나프틸아민 7.00g(18.7mmol)과 아닐린 2.56ml(28.1mmol)를 톨루엔 100ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 5.40g(56.1mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.22g(0.37mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.28ml(0.37mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 아릴 아민 연결기(5.1g, 수율 70%)를 얻었다.

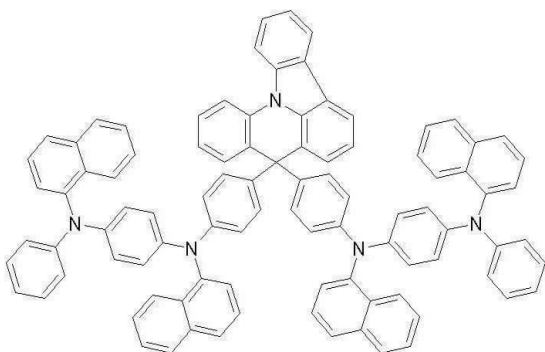
<149> MS :  $[M+H]^+ = 386$ .

<150> 2) 화학식 b 2.5g(4.4mmol)와 4-(N-페닐-N-나프틸아미노)페닐-1-페닐아민 3.86g(10.0mmol)을 톨루엔 50ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 1.26g(13.2mmol), 트리디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.08g(0.08mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.04ml(0.13mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 4/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 화학식 2-18-18의 화합물(2.5g, 수율 49%)을 얻었다.

<151> MS :  $[M+H]^+ = 1175$ .

<152> <실시예 5> 하기 화학식 2-19-19로 표시되는 화합물의 제조

<153> [화학식 2-19-19]



<154>

<155> 1) 상기 화학식 2-19-19로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-나프틸아미노)페닐-1-나프틸아민)

<156> 4-브로모페닐-N-페닐-N-나프틸아민 14.0g(37.4mmol)과 1-나프틸아민 6.43g(44.9mmol)을 톨루엔 200ml에 용해시킨 뒤, 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.645g(1.12mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.74ml(1.5mmol)과 나트륨-터셔리-부톡사이드 8.99g(93.5mmol)을 첨가하였다. 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류한 후, 반응용액에 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 유기층을 추출하여 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 전개용매로 컬럼분리하고, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 아릴 아민 연결기(8.53g, 수율 52.2%)를

얻었다.

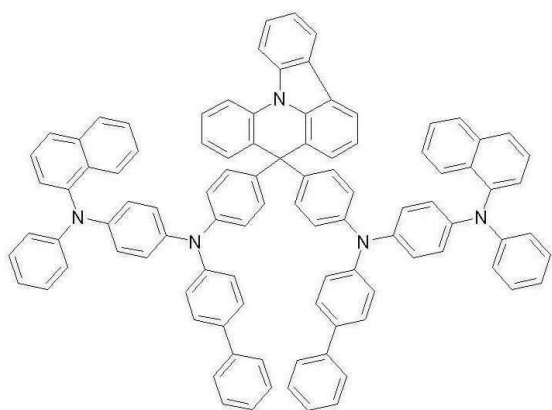
<157> MS :  $[M+H]^+ = 437$ .

<158> 2) 화학식 b 5.00g(8.88mmol)과 4-(N-페닐-N-나프틸아미노)페닐-1-나프틸아민 8.53g(19.5mmol)을 톨루엔 50ml에 용해시킨 뒤, 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.204g(0.360mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.31ml(0.62mmol)와 나트륨-터셔리-부톡사이드 4.69g(48.8mmol)을 첨가하였다. 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류한 후, 반응용액에 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 유기층을 추출하여 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 8/1 전개용매로 컬럼분리하고, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 화학식 2-19-19의 화합물(5.60g, 수율 49.5%)을 얻었다.

<159> MS :  $[M+H]^+ = 1229$ .

<160> <실시예 6> 하기 화학식 2-21-21로 표시되는 화합물의 제조

<161> [화학식 2-21-21]



<162>

<163> 1) 상기 화학식 2-21-21로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-나프틸아미노)페닐-1-비페닐아민)

<164> 4-브로모페닐-N-페닐-N-나프틸아민 14.0g(37.4mmol)과 4-아미노비페닐 6.96g(41.2mmol)을 톨루엔 200ml에 용해시킨 뒤, 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.47g(0.82mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.50ml(1.2mmol)와 나트륨-터셔리-부톡사이드 11.86g(123.4mmol)을 첨가하였다. 2시간 동안 질소기류 하에서 환류한 후, 반응용액에 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 유기층을 추출하여 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 전개용매로 컬럼분리하고, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 아릴 아민 연결기(7.5g, 수율 43%)를 얻었다.

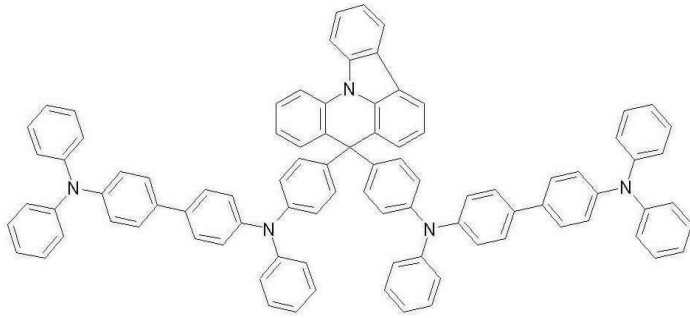
<165> MS :  $[M+H]^+ = 462$ .

<166> 2) 화학식 b 3.3g(5.8mmol)과 4-(N-페닐-N-나프틸아미노)페닐-1-비페닐아민 5.90g(12.8 mmol)을 톨루엔 70ml에 용해시킨 뒤, 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.15g(0.26mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.16ml(0.38mmol)와 나트륨-터셔리-부톡사이드 3.68g(38.3mmol)을 첨가하였다. 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류한 후, 반응용액에 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 유기층을 추출하여 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 8/1 전개용매로 컬럼분리하고, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 화학식 2-21-21의 화합물(3.9g, 수율 51%)을 얻었다.

<167> MS :  $[M+H]^+ = 1229$ .

<168> <실시예 7> 하기 화학식 2-256-256으로 표시되는 화합물의 제조

<169> [화학식 2-256-256]



<170>

<171> 1) 상기 화학식 2-256-256으로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N,N-디페닐아미노)-비페닐-아닐린)

<172> 4-클로로비페닐-N,N-디페닐아민 4.00g(11.2mmol)과 아닐린 1.13ml(12.4mmol)을 톨루엔 100ml에 용해시킨 뒤, 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.129g(0.225mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.17ml(0.34mmol)와 나트륨-터셔리-부톡사이드 2.70g(28.1mmol)을 첨가하였다. 5시간 동안 질소 기류 하에서 환류한 후, 반응용액에 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 유기층을 추출하여 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 전개용매로 컬럼분리하고, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 아민유도체 아릴 아민 연결기(3.77g, 수율 81.3%)를 얻었다.

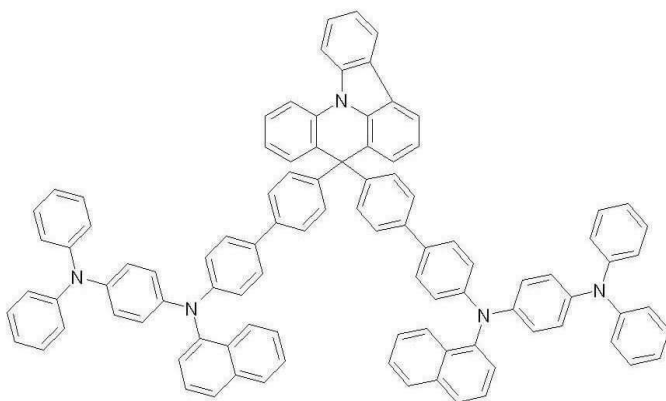
<173> MS :  $[M+H]^+$  = 413.

<174> 2) 화학식 b 2.30g(4.08mmol)과 4-(N,N-디페닐아미노)-비페닐-아닐린 3.70g(8.97mmol)을 톨루엔 30ml에 용해시킨 뒤, 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.094g(0.16mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.14ml(0.29mmol)와 나트륨-터셔리-부톡사이드 2.16g(22.4mmol)을 첨가하였다. 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류한 후, 반응용액에 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 유기층을 추출하여 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 8/1 전개용매로 컬럼분리하고, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 2-256-256의 화합물(2.7g, 수율 54%)을 얻었다.

<175> MS :  $[M+H]^+$  = 1229.

<176> <실시예 8> 하기 화학식 3-2-2로 표시되는 화합물의 제조

<177> [화학식 3-2-2]



<178>

<179> 1) 상기 화학식 3-2-2로 표시되는 화합물을 제조하기 위한 아릴 아민 합성(4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-나프틸아민)

<180> 화학식 2-2 화합물의 아릴 아민 연결기의 합성법과 동일하다.

<181> 2) 화학식 b로 표시되는 출발물질(10.0g, 17.8mmol)을 THF 200ml에 완전히 녹이고, 4-클로로-페닐보론산(4-chloro-phenylboronic acid)(8.30g, 53.3mmol), 칼륨 카보네이트(potassium carbonate) 2M solution, 테트라키

스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0))(0.62g, 0.53mmol), 에탄올 10ml 넣고 24시간 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후에 상온으로 냉각시키고 여과하였다. 물과 에탄올(ethanol)로 여러 번 씻어주었다. 에탄올로 재결정화하고 진공 건조하여 화합물(9.5g, 85% 수율)을 얻었다.

<182> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 627.

<183> 위의 반응을 통해 얻은 화합물 5.00g(7.98mmol)과 4-(N-페닐-N-페닐아미노)페닐-1-나프틸아민 7.09g(18.4mmol)을 톨루엔 120ml 에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 5.29g(55.0mmol), 비스디벤질리덴아세톤팔라듐(0) 0.21g(0.37mmol), 50 wt% 트리-터셔리-부틸포스핀 톨루엔 용액 0.22ml(0.55mmol)를 첨가한 후, 2시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 4/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공건조하여 화학식 3-2-2의 화합물(5.6g, 수율 53%)을 얻었다.

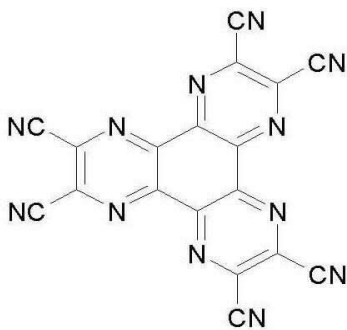
<184> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 1327.

<185> <실험예 1> 유기 발광 소자의 제조

<186> ITO(indium tin oxide)가 1,000Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판(corning 7059 glass)을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때 세제로는 Fischer Co.의 제품을 사용하였으며 증류수로는 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, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 또한, 산소플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 건식 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

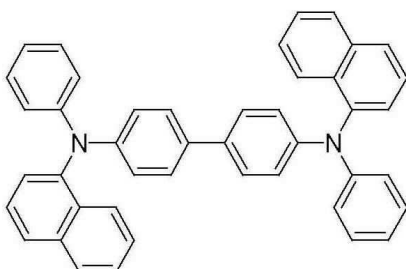
<187> 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 화학식의 화합물인 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitriple hexaazatriphenylene: 이하 HAT라 함)을 80Å의 두께로 열 진공 증착하여 ITO 도전층 및 N형 유기물을 가지는 양극을 형성하였다. 이 양극에 의하여 기판과 정공 주입층 사이의 계면 특성을 향상시킬 수 있다. 이어서, 상기 박막 상에 상기 화학식 2-1-1의 화합물을 800Å의 두께로 증착하여 정공주입층을 형성하였다.

<188> [HAT]



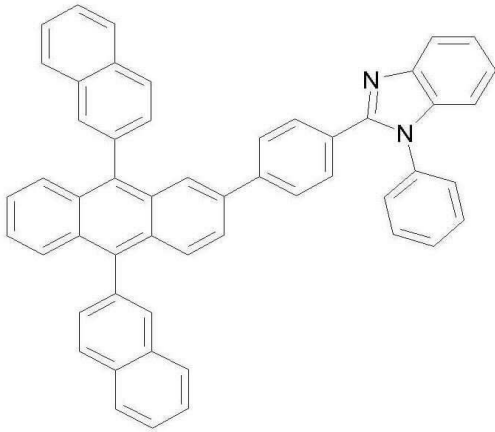
<189> 상기 층 위에 NPB를 300Å의 두께로 증착하여 정공 수송층을 형성한 후, 이 위에 Alq<sub>3</sub>를 300Å의 두께로 증착하여 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 위에 하기 화학식의 전자 수송층 물질을 200Å의 두께로 증착하여 전자 수송층을 형성하였다.

<191> [NPB]



<192>

<193> [전자 수송층 물질]



<194>

<195> 상기 전자 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께의 리튬플루오라이드(LiF)와 2,000Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.

<196> 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.3 ~ 0.8 Å/sec로 유지하였다. 또한, 음극의 리튬플루오라이드는 0.3 Å/sec, 알루미늄은 1.5 ~ 2.5 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다. 증착시 진공도는  $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 로 유지하였다.

<197> 제조된 소자는 순방향 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 8.78V의 전계를 보였으며, 2.01 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 상기 기관상에 형성한 박막과 정공 수송층 사이에 층을 형성한 상기 화학식 2-1의 화합물이 정공 주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

<198> <실험예 2> 유기 발광 소자의 제조

<199> 상기 실험예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 2-2-2의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<200> 제조된 소자는 순방향 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 8.75V의 전계를 보였으며, 2.01 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다.

<201> <실험예 3> 유기 발광 소자의 제조

<202> 상기 실험예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 2-4-4의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<203> 제조된 소자는 순방향 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 7.36V의 전계를 보였으며, 2.12 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다.

<204> <실험예 4> 유기 발광 소자의 제조

<205> 상기 실험예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 2-18-18의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<206> 제조된 소자는 순방향 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 8.58V의 전계를 보였으며, 1.97 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다.

<207> <실험예 5> 유기 발광 소자의 제조

<208> 상기 실험예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 2-19-19의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<209> 제조된 소자는 순방향 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 9.20V의 전계를 보였으며, 2.36 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙

트럼이 관찰되었다.

**<실험예 6> 유기 발광 소자의 제조**

<211> 상기 실험예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 2-21-21의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<212> 제조된 소자는 순방향 전류밀도  $100 \text{ mA/cm}^2$ 에서 8.18V의 전계를 보였으며, 2.67 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다.

**<실험예 7> 유기 발광 소자의 제조**

<214> 상기 실험예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 2-256-256의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<215> 제조된 소자는 순방향 전류밀도  $100 \text{ mA/cm}^2$ 에서 6.79V의 전계를 보였으며, 1.83 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다.

**<실시예 8> 유기 발광 소자의 제조**

<217> 상기 실시예 1에서 정공 주입층으로 사용한 화학식 2-1-1의 화합물을 화학식 3-2-2의 화합물로 치환한 것을 제외하고는 동일한 소자를 제작하였다.

<218> 제조된 소자는 순방향 전류밀도  $100 \text{ mA/cm}^2$ 에서 8.91V의 전계를 보였으며, 2.08 lm/W의 광 효율을 보이는 스펙트럼이 관찰되었다.

**발명의 효과**

<219> 본 발명의 화합물은 유기 발광 소자에서 유기물층 물질, 특히 정공 주입 물질 및/또는 정공 수송 물질로 사용될 수 있으며, 이 화합물을 유기 발광 소자에 사용하는 경우 소자의 구동전압을 낮추고, 광 효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

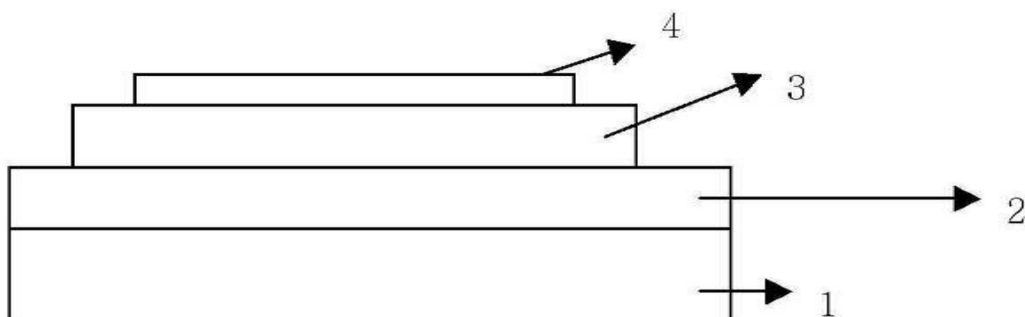
**도면의 간단한 설명**

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

<2> 도 2는 기관(1), 양극(2), 정공 주입층(5), 정공 수송층(6), 발광층(7), 전자 수송층(8) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

**도면**

**도면1**





도면2

