(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년05월13일
(11) 등록번호 10-1977935
(24) 등록일자 2019년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 405/04 (2006.01) *C07D 307/91* (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) *C07D 409/04* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 405/04 (2013.01)
C07D 307/91 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0161945
(22) 출원일자 2017년11월29일
심사청구일자 2017년11월29일
(65) 공개번호 10-2018-0061075
(43) 공개일자 2018년06월07일
(30) 우선권주장
1020160160378 2016년11월29일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR101885899 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
정민우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이동훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 이정국

(54) 발명의 명칭 **신규한 화합물 및 이를 이용한 유기발광 소자**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기발광 소자를 제공한다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류
C07D 333/76 (2013.01)
C07D 409/04 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/0075 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)
C09K 2211/1088 (2013.01)
C09K 2211/1092 (2013.01)

(72) 발명자
허정오
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
장분재
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
허동욱
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
한미연
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

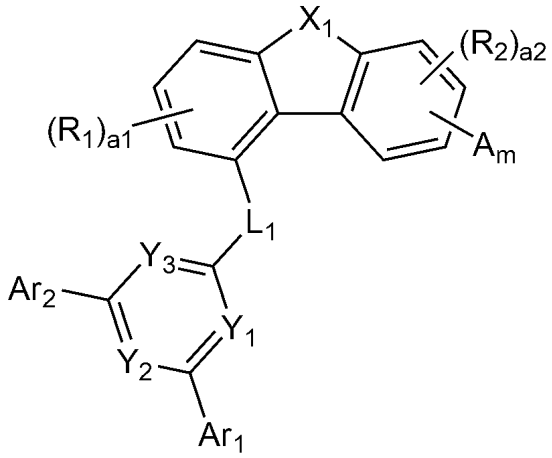
명 세 서

청구범위

청구항 1

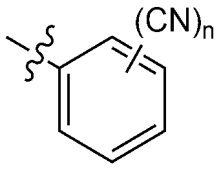
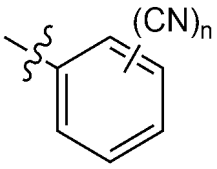
하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X_1은 O 또는 S이고,

A는  ; 또는 적어도 하나의  로 치환된, C_{6-60} 아릴이고,

Y_1 내지 Y_3는 각각 독립적으로, N 또는 CR_3이되, Y_1 내지 Y_3 중 적어도 하나는 N이고,

L_1은 결합; 또는 C_{6-60} 아릴렌이고,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, C_{6-60} 아릴; 또는 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 내지 3개 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

R_1 내지 R_3는 수소이고,

a1 및 a2는 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고,

n은 1 또는 2이고,

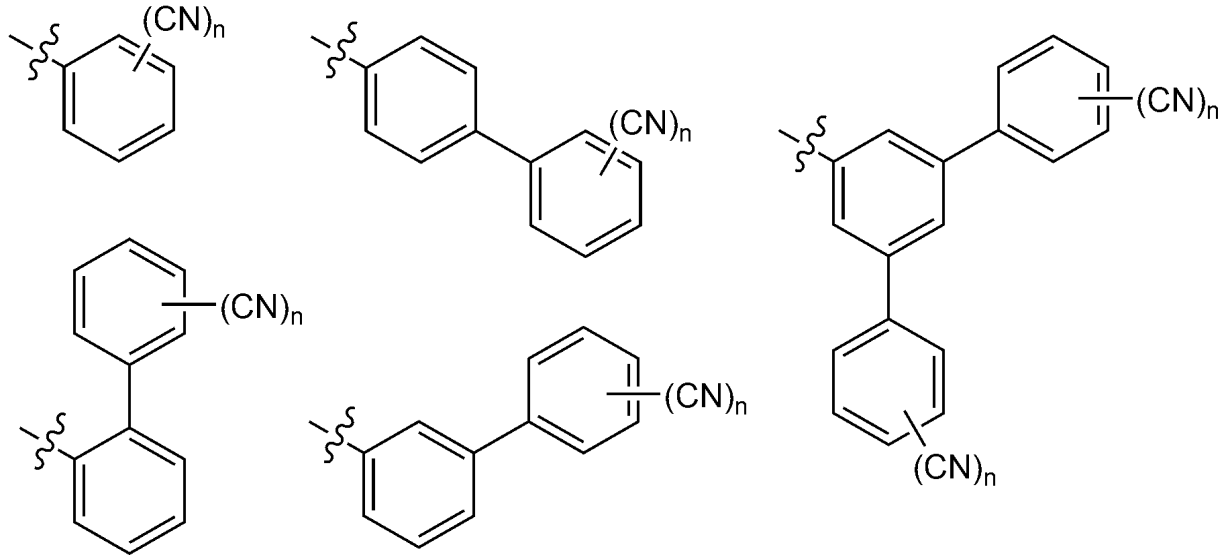
m은 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

A는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

화합물:



상기에서,

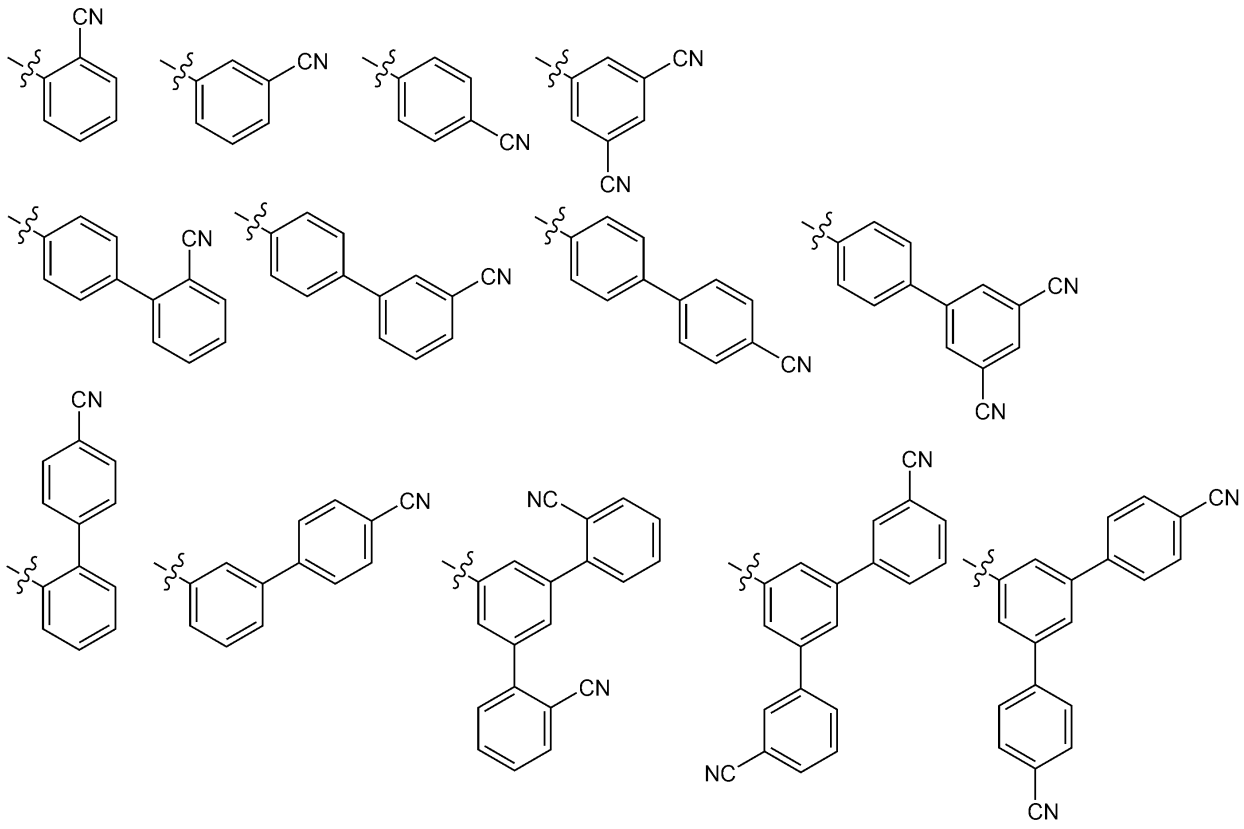
n은 각각 독립적으로 1 또는 2이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

A는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

화합물:



청구항 4

제1항에 있어서,

Y_1, Y_2 및 Y_3는 N인,

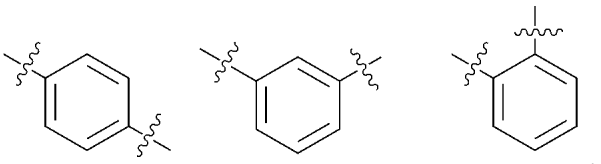
화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

L_1은 결합, 또는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

화합물:

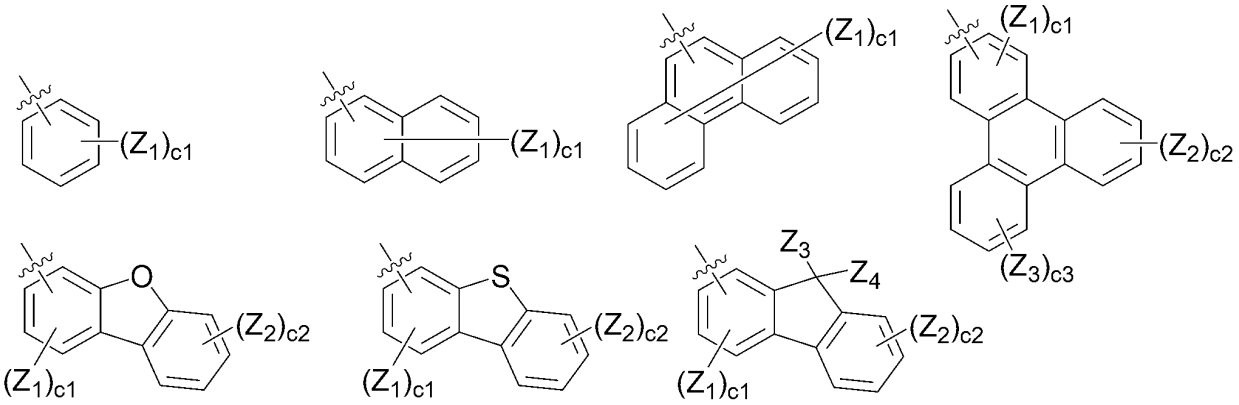


청구항 6

제1항에 있어서,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

화합물:



상기에서,

Z_1 내지 Z_4는 수소이고,

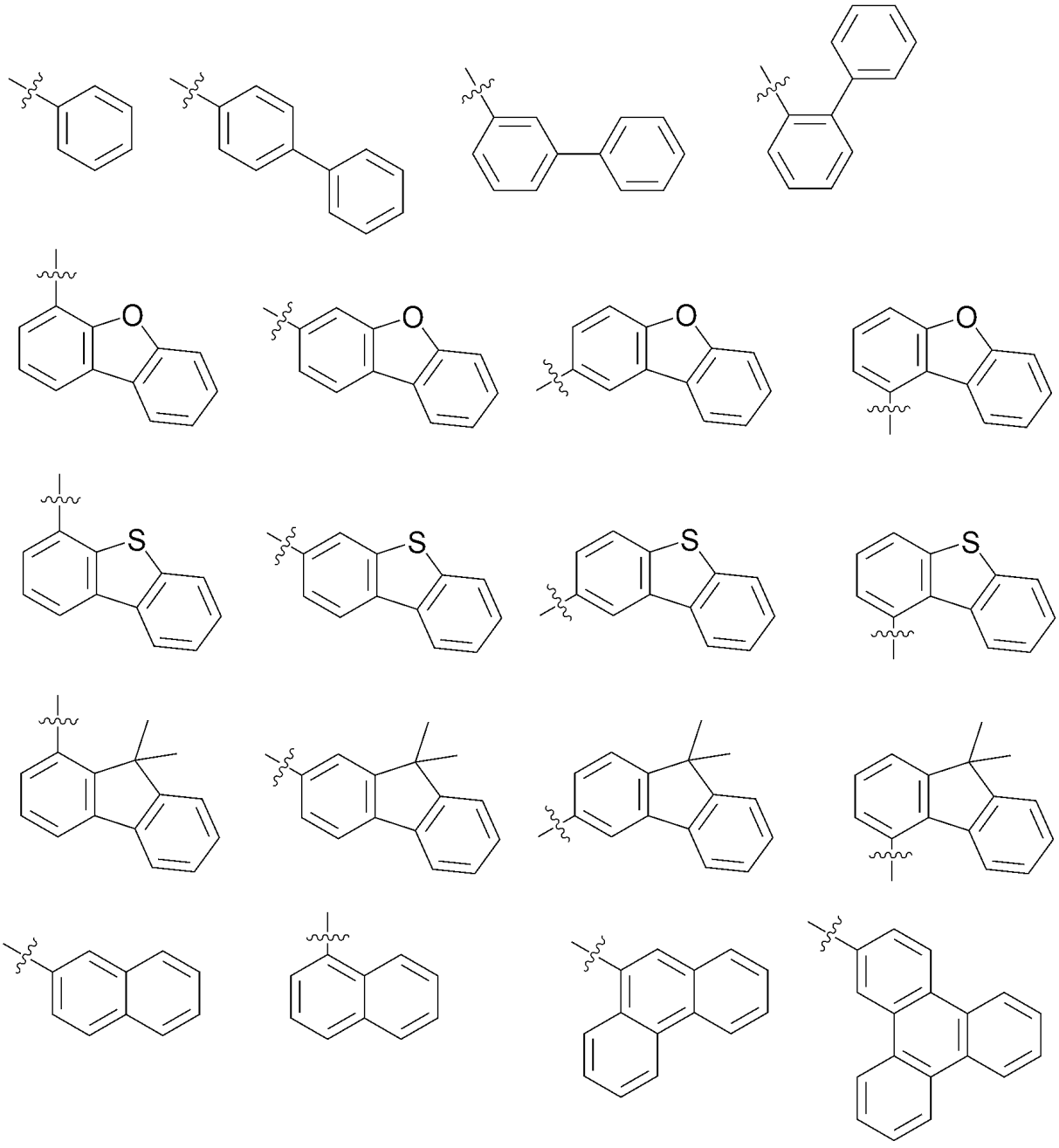
c1 내지 c3는 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

화합물:



청구항 8

삭제

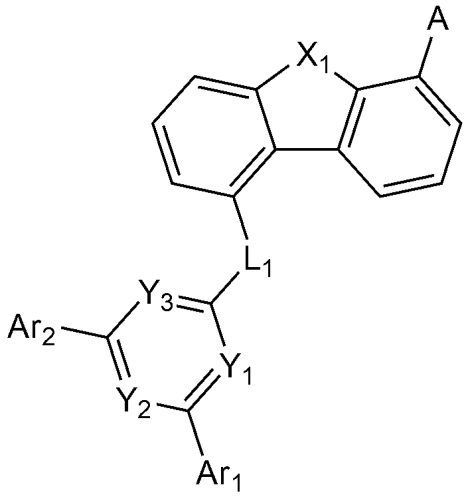
청구항 9

제1항에 있어서,

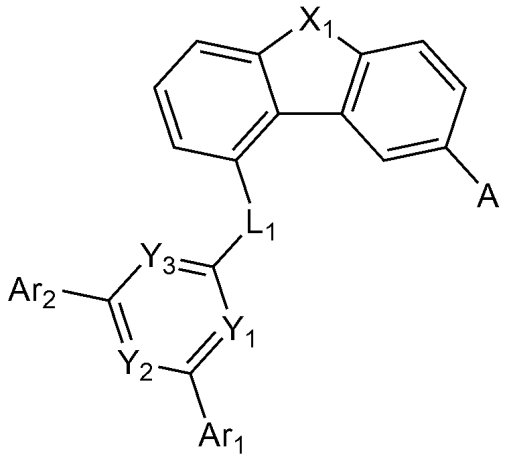
상기 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시되는,

화합물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

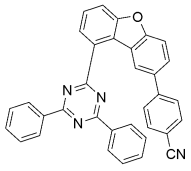
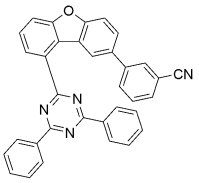
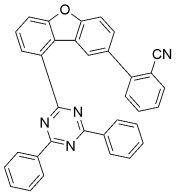
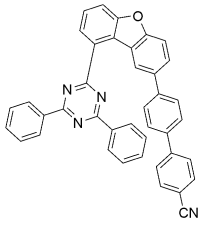
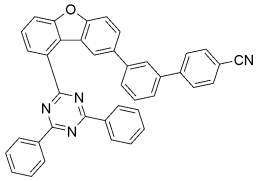
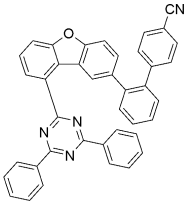
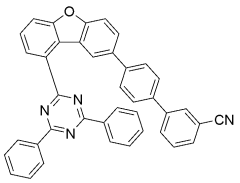
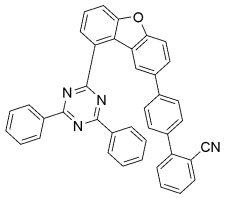
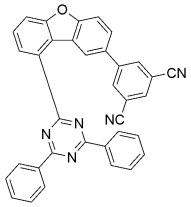
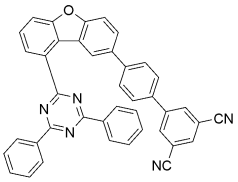
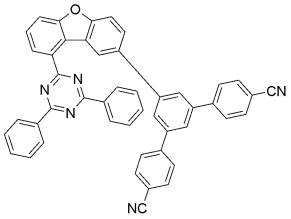
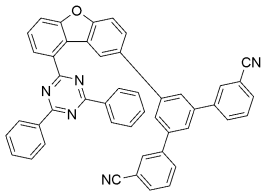
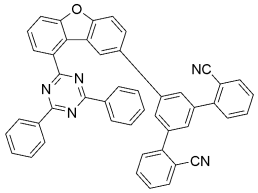
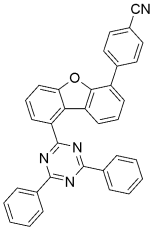
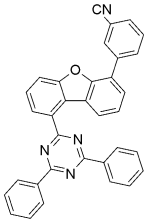
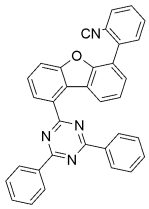
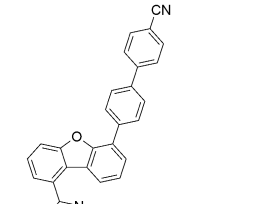
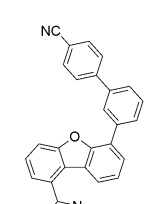
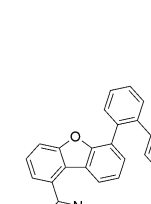
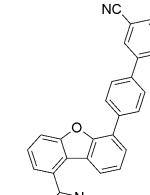
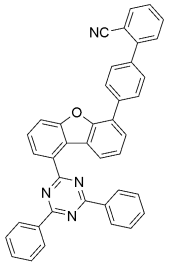
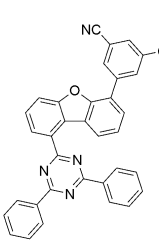
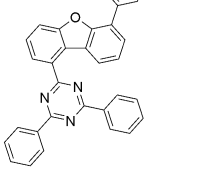
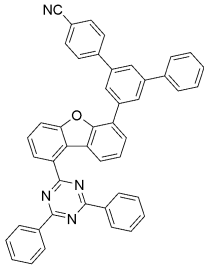
X_1, Y_1 내지 Y_3, L_1, Ar_1, Ar_2 및 A에 대한 정의는 제1항에서 정의한 바와 같다.

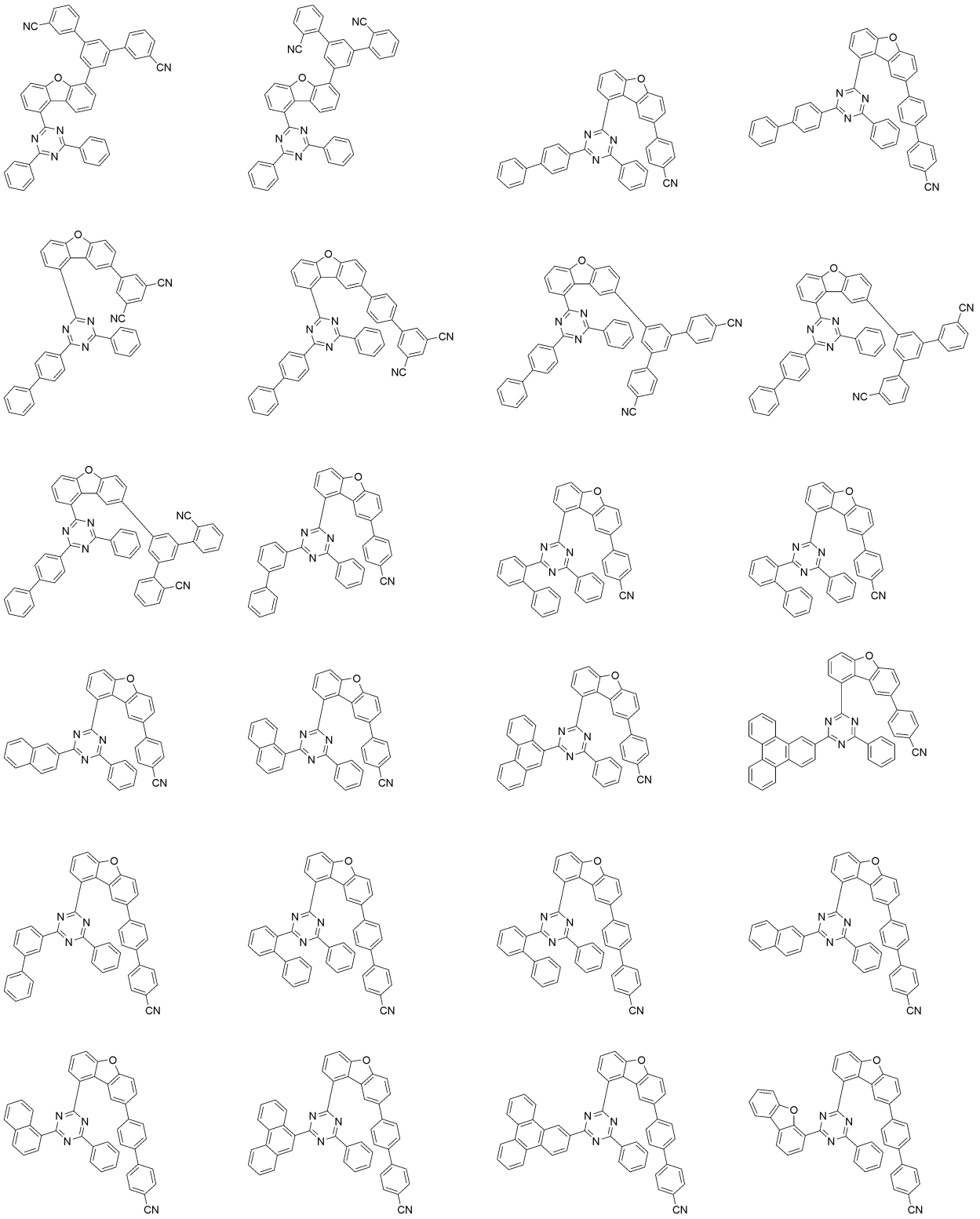
청구항 10

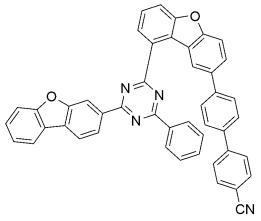
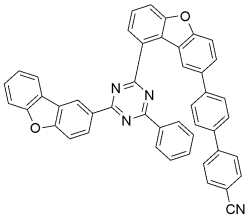
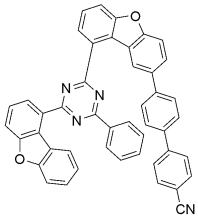
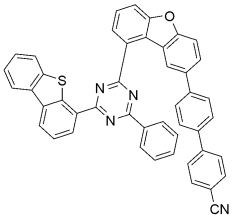
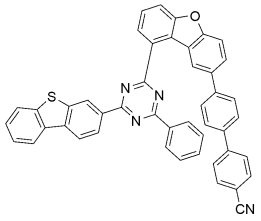
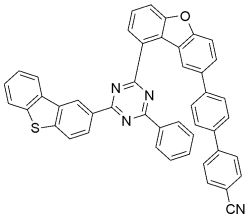
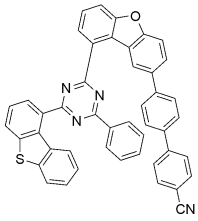
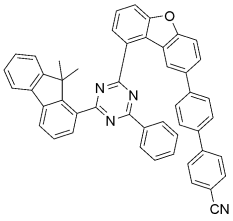
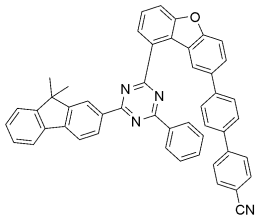
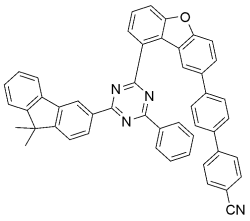
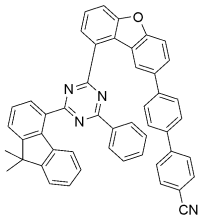
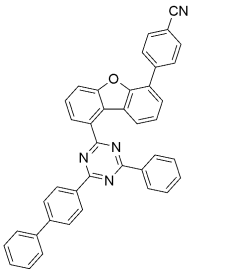
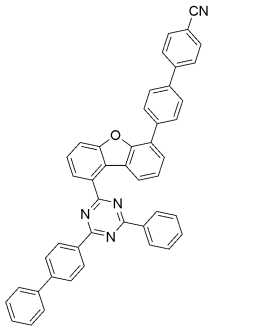
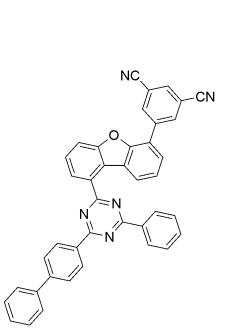
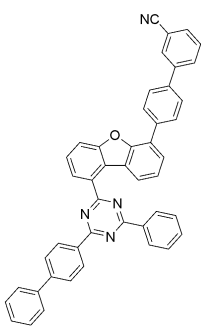
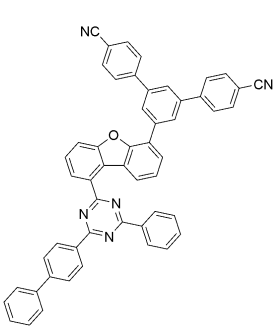
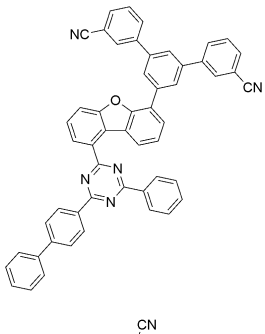
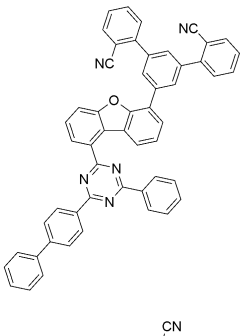
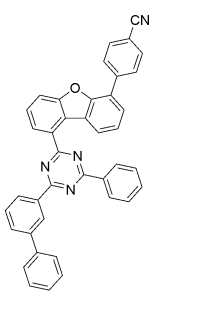
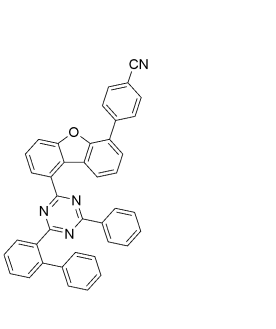
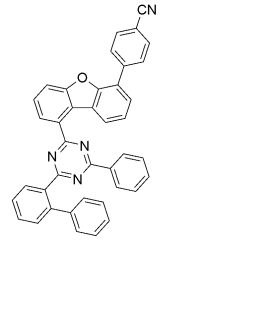
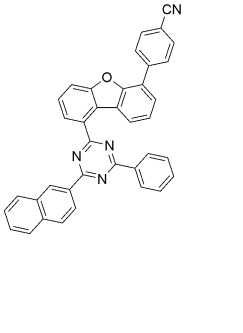
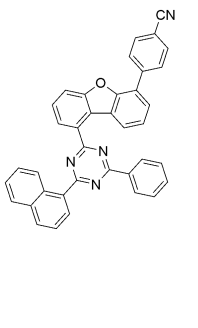
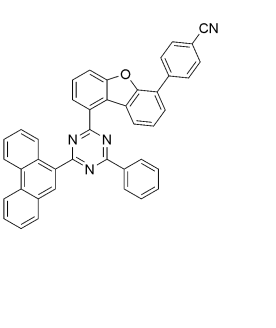
제1항에 있어서,

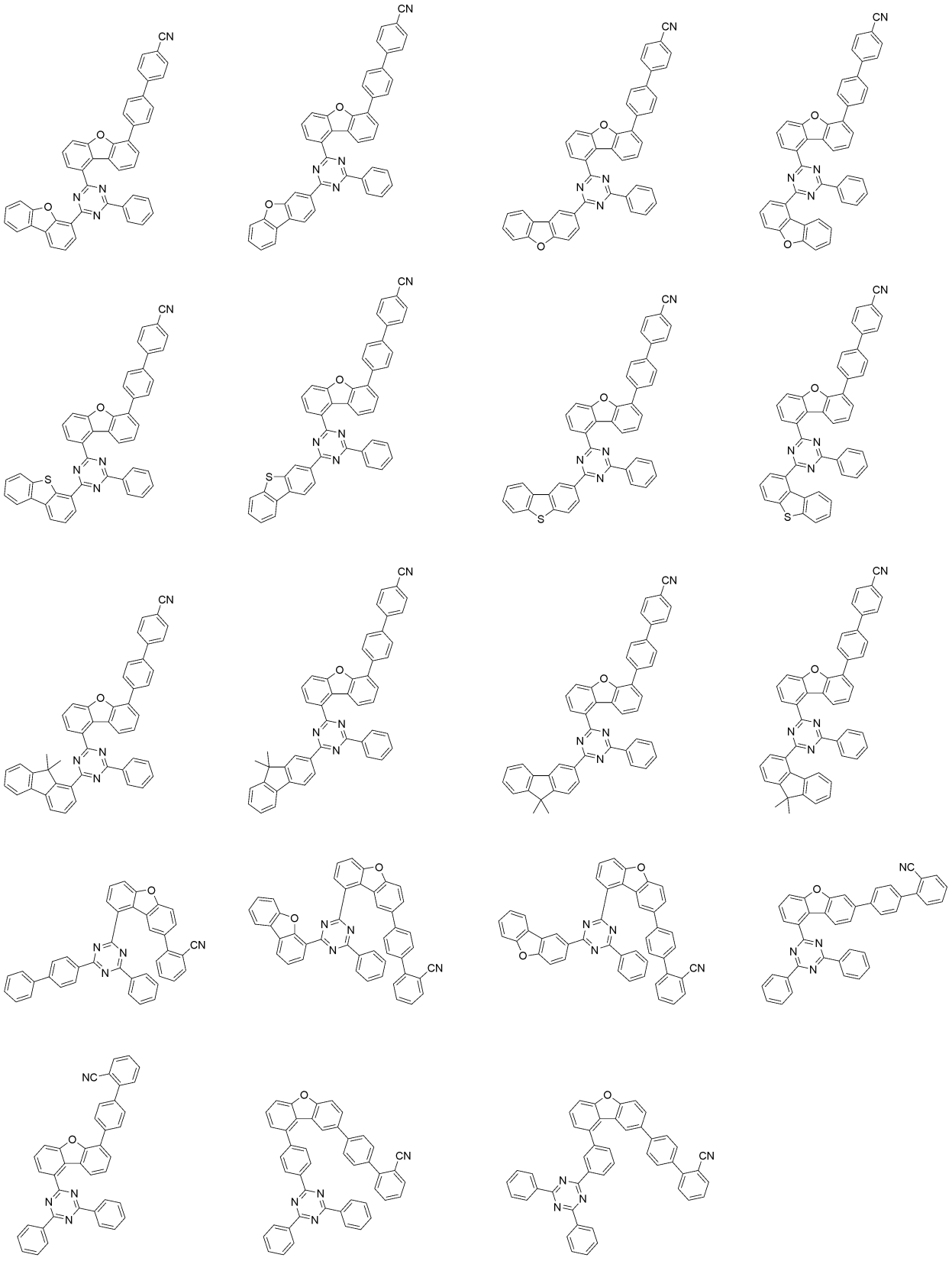
상기 화합물은 하기 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

화합물:





청구항 11

제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 제1항 내지 제7항, 제9항 및 제10항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는 것인, 유기 발광 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화합물을 포함하는 유기물층은 전자주입층; 전자수송층; 또는 전자주입과 전자수송을 동시에 하는 층인,

유기 발광 소자.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인,

유기 발광 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답 시간을 가지며, 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 유기 발광 소자는 일반적으로 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 상기 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0006] 상기와 같은 유기 발광 소자에 사용되는 유기물에 대하여 새로운 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국특허 공개번호 제10-2000-0051826호

발명의 내용

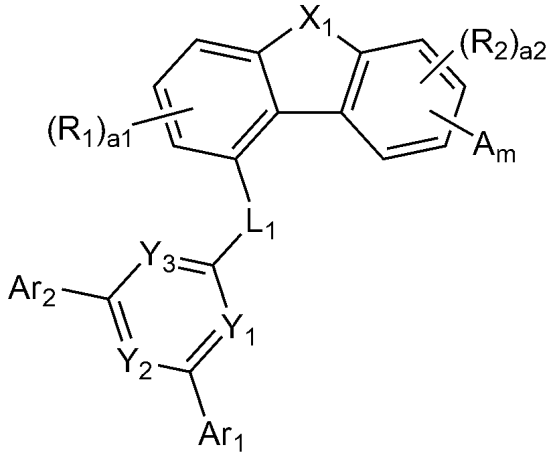
해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

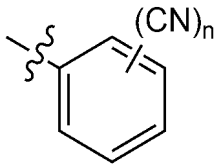
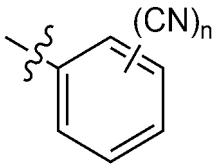
[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] X_1은 O 또는 S이고,

[0014] A는  ; 또는 적어도 하나의  로 치환된, C_{6-60} 아릴, 또는 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 내지 3개 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[0015] Y_1 내지 Y_3는 각각 독립적으로, N 또는 CR_3이되, Y_1 내지 Y_3 중 적어도 하나는 N이고,

[0016] L_1은 결합; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌; 또는 치환 또는 비치환된 O, N, Si 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 이상을 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴렌이고,

[0017] Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 내지 3개 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[0018] R_1 내지 R_3는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알킬; C_{1-60} 할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60} 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60} 알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 헤테로원자를 1개 이상 포함하는 C_{2-60} 헤테로고리기이고,

[0019] a1 및 a2는 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이고,

[0020] n 및 m은 각각 독립적으로, 1 또는 2이다.

[0022] 또한, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 유기물층 의 재료로서 사용될 수 있으며, 유기 발광 소자에서 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입, 정공수송, 정공주입 및 수송, 발광, 전자수송, 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 기판(1), 양극(2), 발광층(3), 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 2는 기판 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(7), 전자수송층(8) 및 음극(4)로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

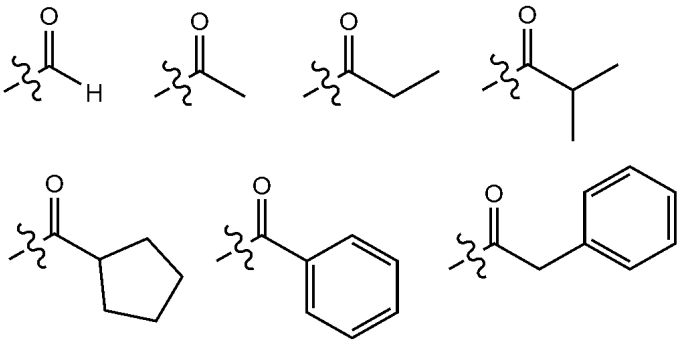
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

[0027] 본 명세서에서, 는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미하고, 단일 결합은 L1으로 표시되는 부분에 별도의 원자가 존재하지 않은 경우를 의미한다.

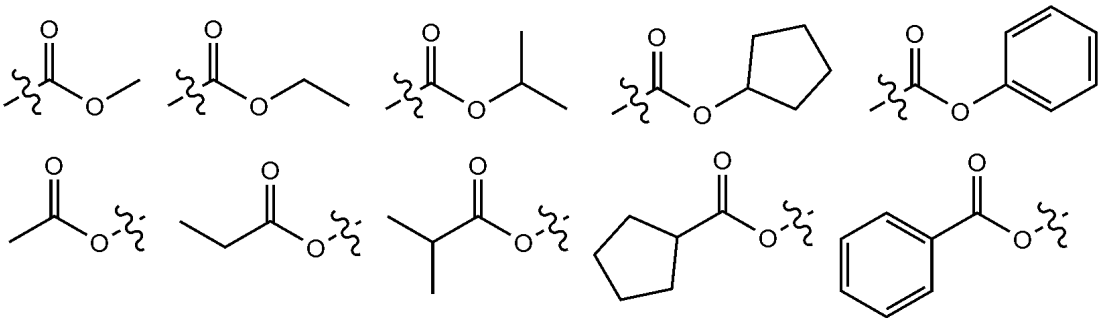
[0029] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된" 이라는 용어는 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폭시기; 아릴술폭시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아랄킬아민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수도 있다.

[0031] 본 명세서에서 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



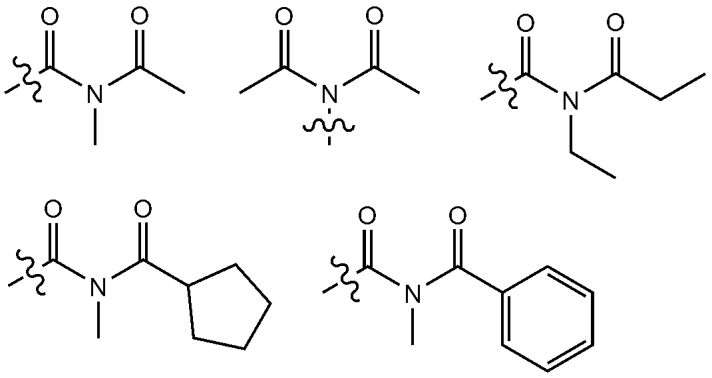
[0032]

[0034] 본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0035]

[0037] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0038]

[0040] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0042] 본 명세서에 있어서, 붕소기는 구체적으로 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0044] 본 명세서에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

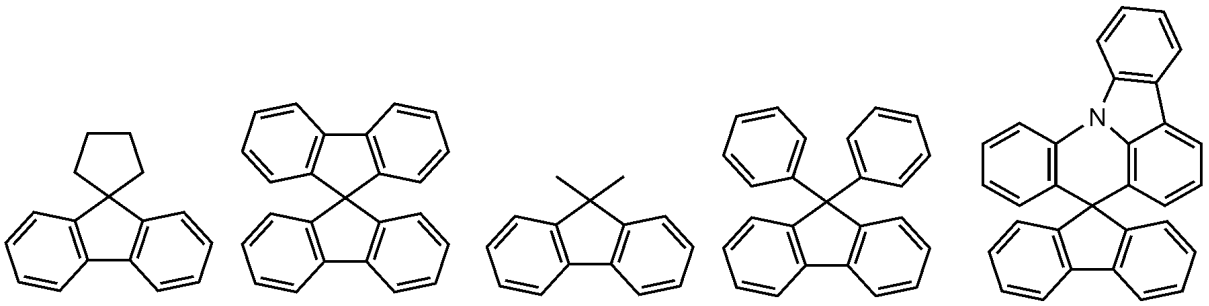
[0046] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 사이클로펜틸메틸, 사이클로헥틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0048] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0050] 본 명세서에 있어서, 사이클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 구체적으로 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-tert-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0052] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 명세서에 있어서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다. 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,

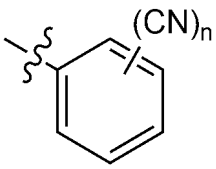
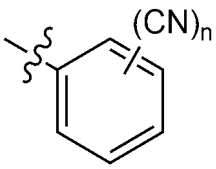


등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

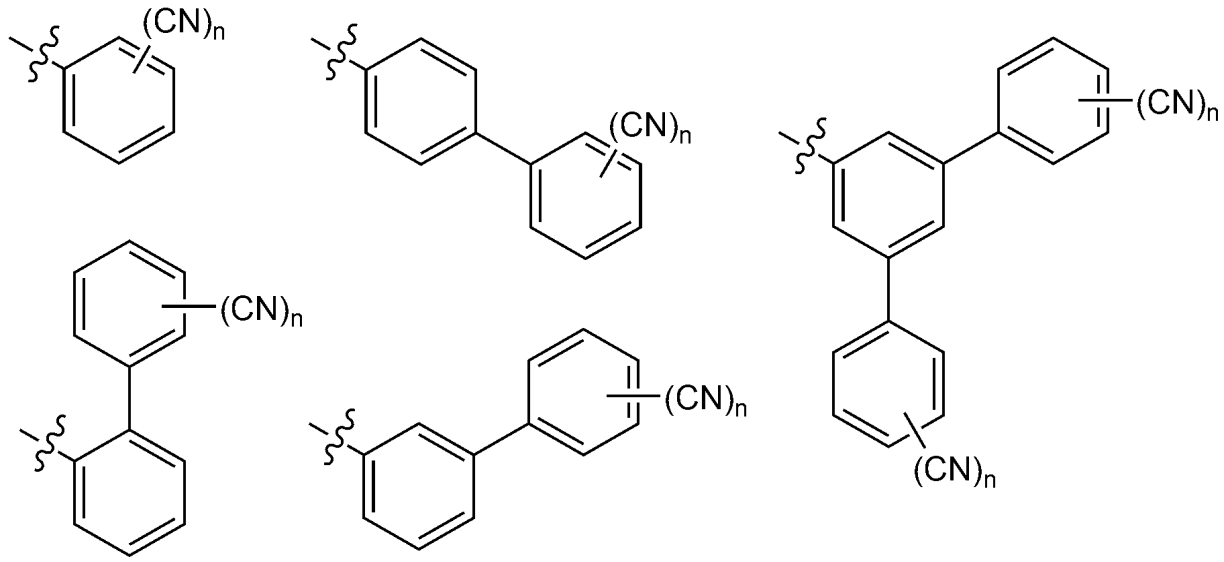
[0056] 본 명세서에 있어서, 헤테로고리기는 이종 원소로 O, N, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0058] 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 알킬아릴기, 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민 중 헤테로아릴은 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 탄화수소 고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 아릴기 또는 사이클로알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0060] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0062] 상기 화학식 1에서, A는  ; 또는 1개 또는 2개의  로 치환된, C_{6-20} 아릴일 수 있다.

[0064] 예를 들어, A는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:

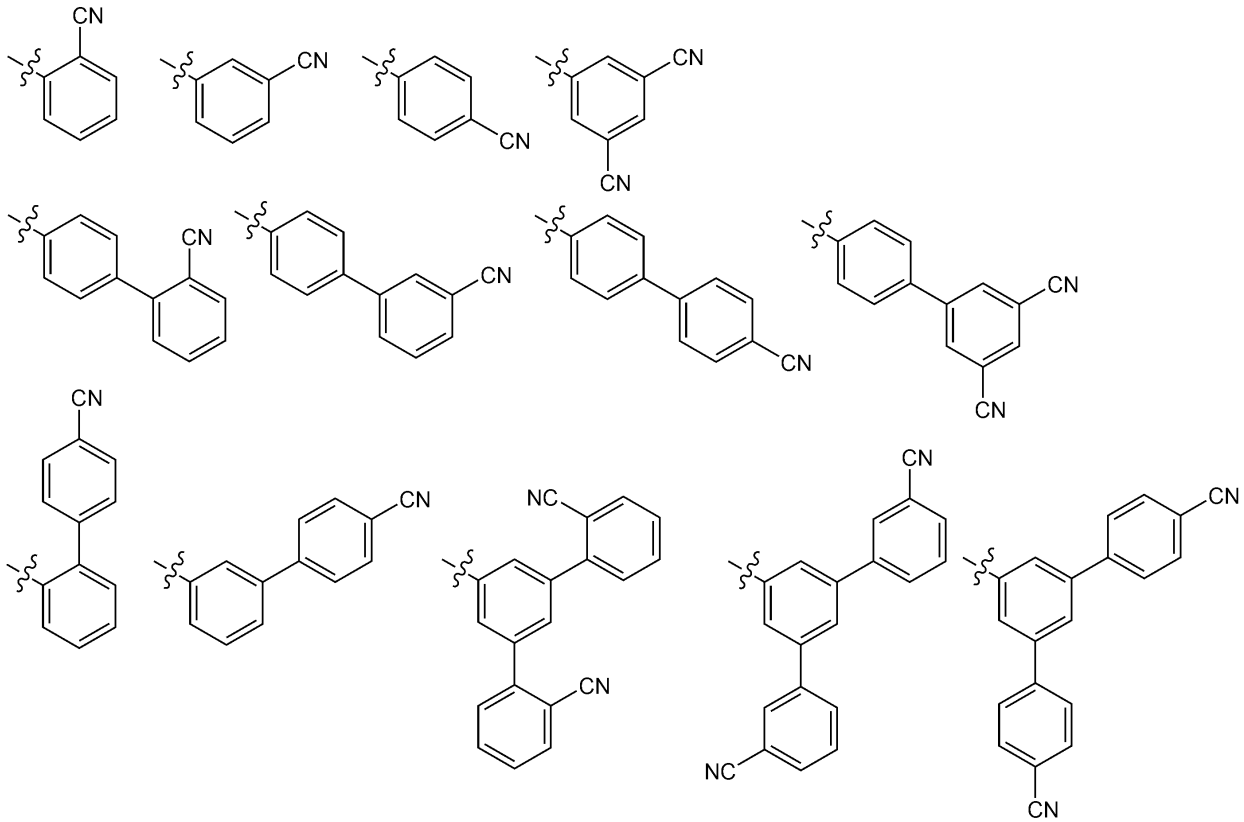


[0065]

[0066] 상기에서,

[0067] n은 각각 독립적으로 1 또는 2이다.

[0069] 구체적으로 예를 들어, A는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:



[0070]

[0072] 또한, Y_1 및 Y_2는 N이고, Y_3는 CR_3이거나,

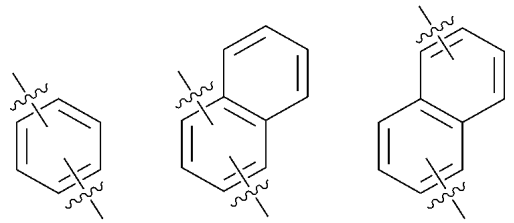
[0073] Y_1 및 Y_3는 N이고, Y_2는 CR_3이거나, 또는

[0074] Y_1, Y_2 및 Y_3는 N일 수 있다.

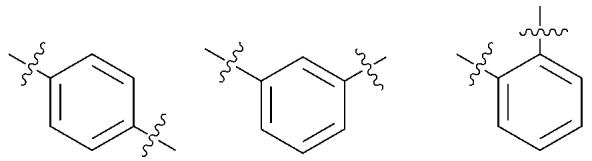
[0076] 예를 들어, Y_1, Y_2 및 Y_3는 N일 수 있다.

[0078] 또한, L_1은 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌, 또는 치환 또는 비치환된 나프틸렌일 수 있다.

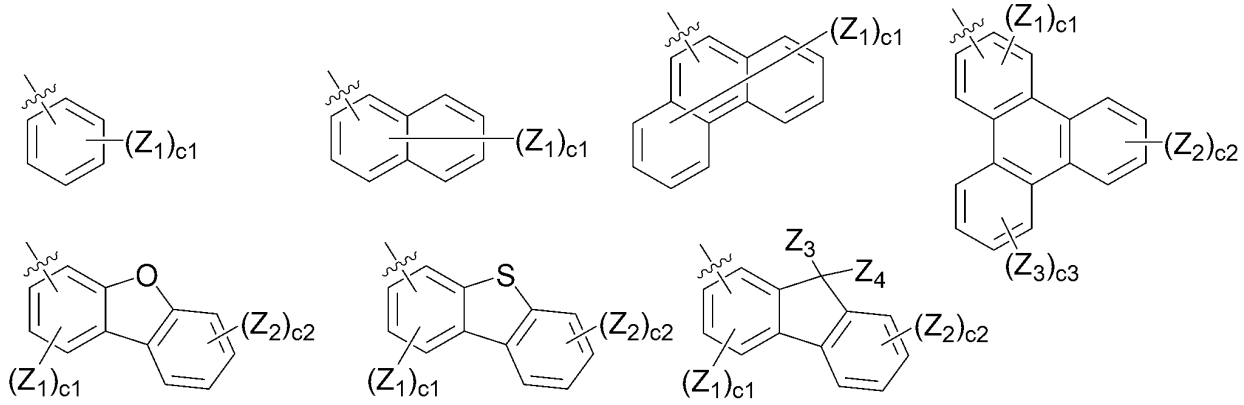
[0080] 예를 들어, L_1은 결합, 또는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:

[0081] 

[0083] 구체적으로 예를 들어, L_1은 결합, 또는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:

[0084] 

[0086] 또한, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:

[0087] 

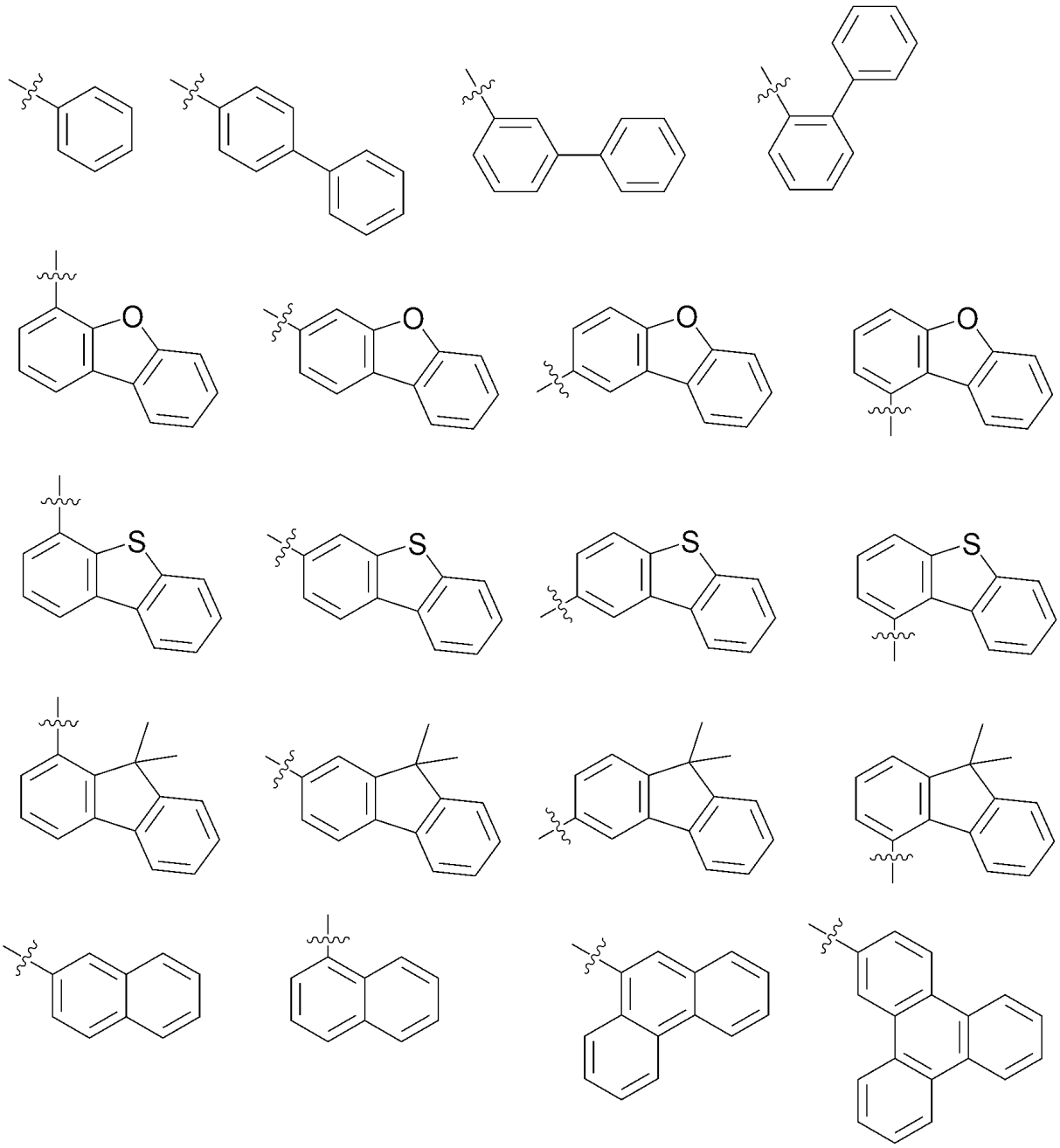
[0088] 상기에서,

[0089] Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 아미노; C_{1-20} 알킬; C_{1-20} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴이고,

[0090] c1 내지 c3는 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수이다.

[0092] 여기서, Z_1 내지 Z_4는 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 또는 페닐이고, c1 내지 c3는 각각 독립적으로, 0 또는 1일 수 있다.

[0094] 예를 들어, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:



[0095]

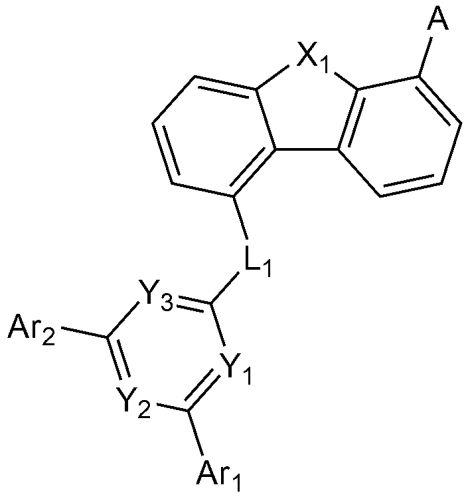
[0097] 또한, R_1 내지 R_3는 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 아미노; C_{1-20} 알킬; C_{1-20} 할로알킬; 또는 C_{6-20} 아릴일 수 있다.

[0099] 예를 들어, R_1 내지 R_3는 수소일 수 있다.

[0101] 이때, a1은 R_1의 개수를 나타낸 것으로서, a1이 2 이상일 경우, 2 이상의 R_1은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. a2 및 c1 내지 c3에 대한 설명은 상기 a1에 대한 설명 및 상기 화학식의 구조를 참조하여 이해될 수 있다.

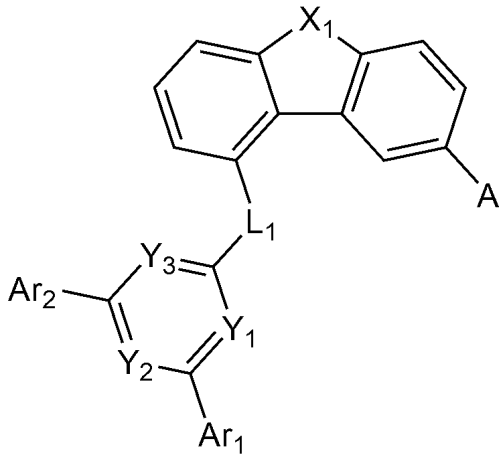
[0103] 또한, 상기 화합물은 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시될 수 있다:

[0104] [화학식 1-1]



[0105]

[0106] [화학식 1-2]

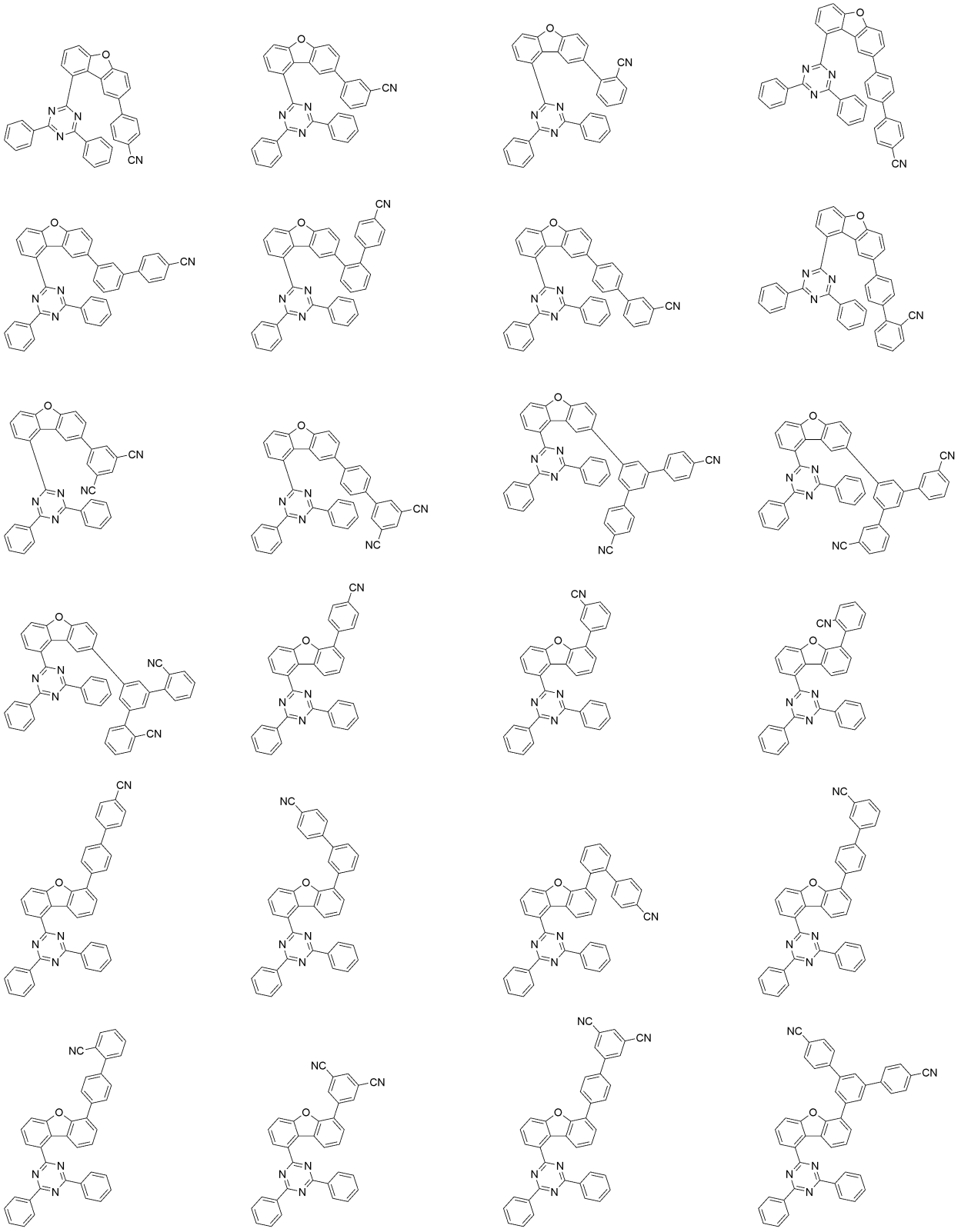


[0107]

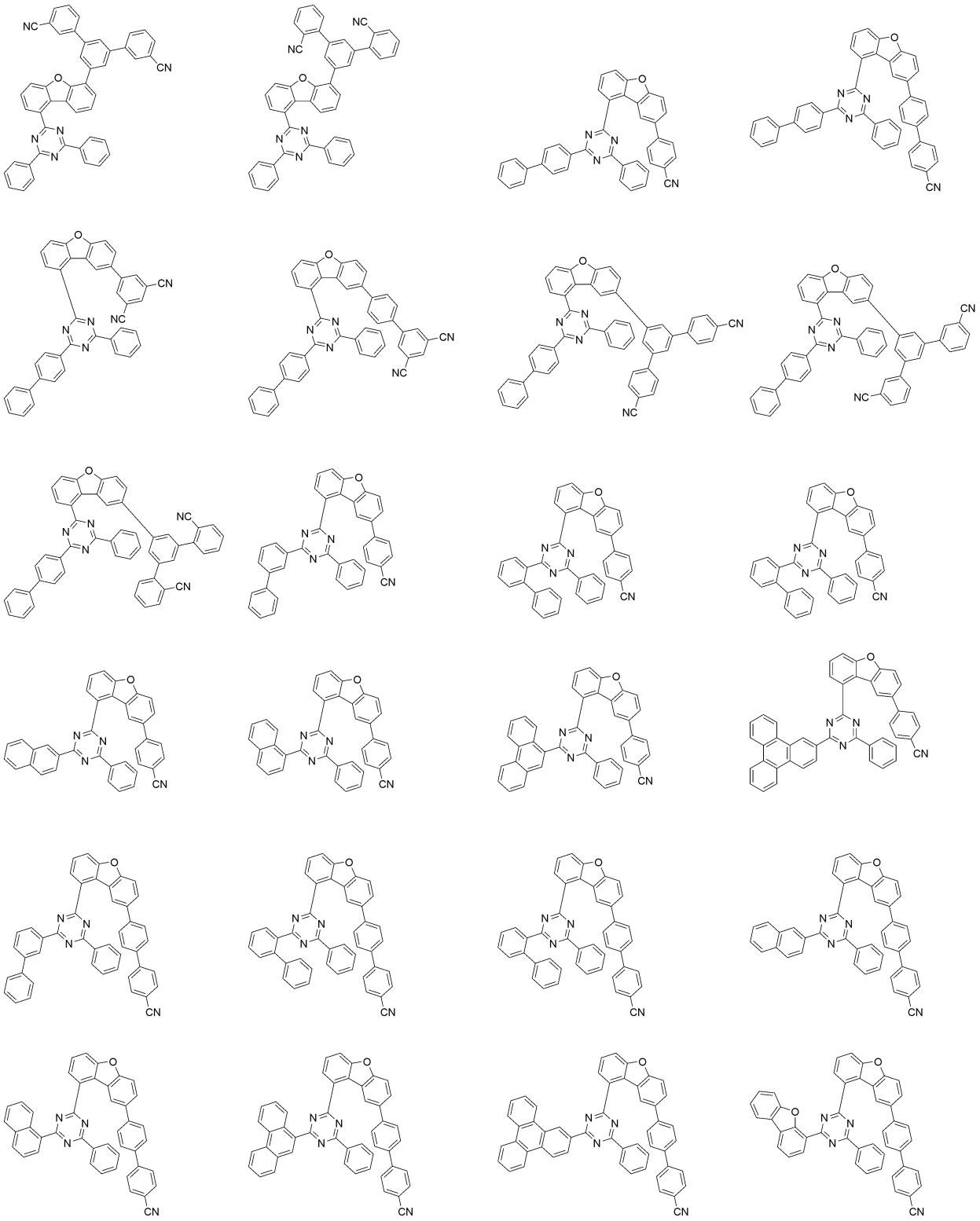
[0108] 상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

[0109] X_1, Y_1 내지 Y_3, L_1, Ar_1, Ar_2 및 A에 대한 설명은 앞서 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

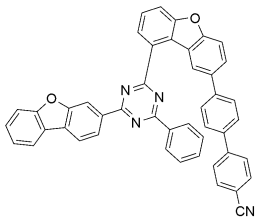
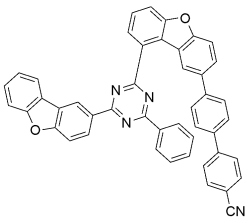
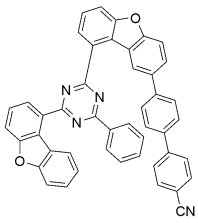
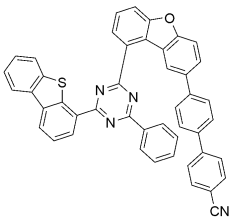
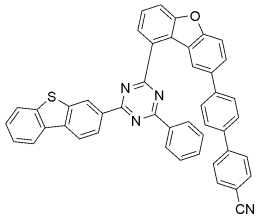
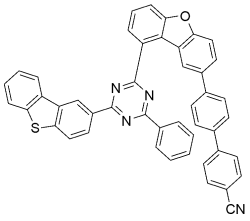
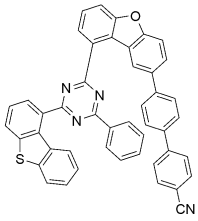
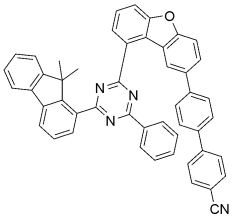
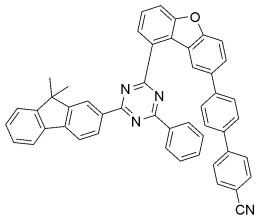
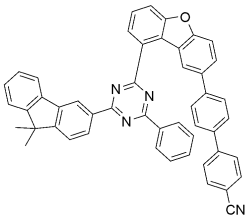
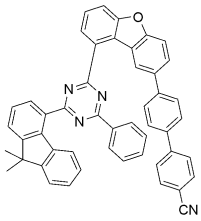
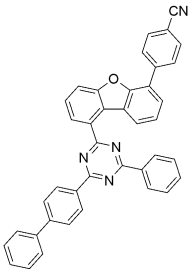
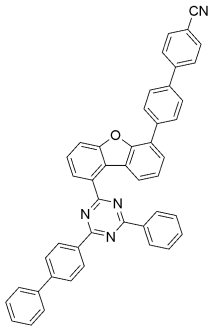
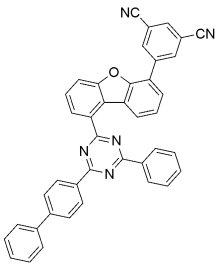
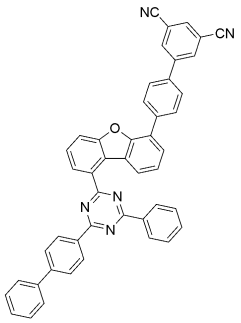
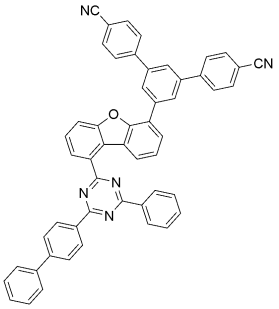
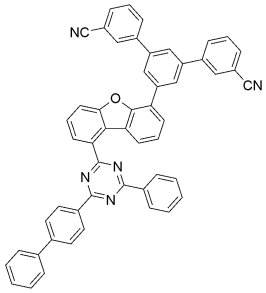
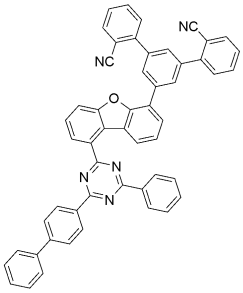
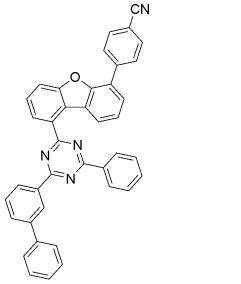
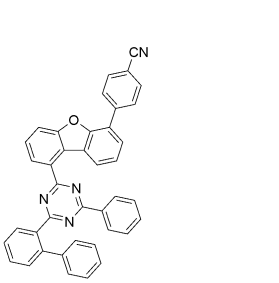
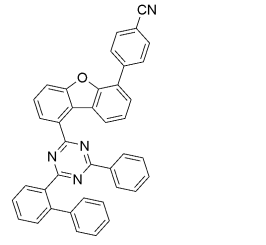
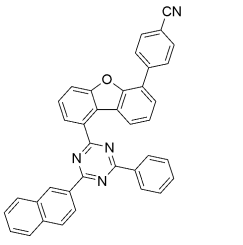
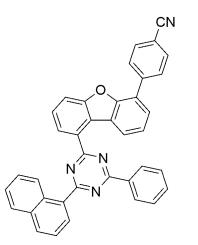
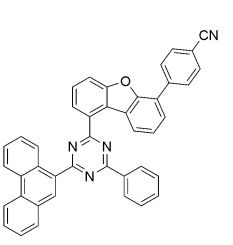
[0111] 또한, 상기 화합물은 하기 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다:



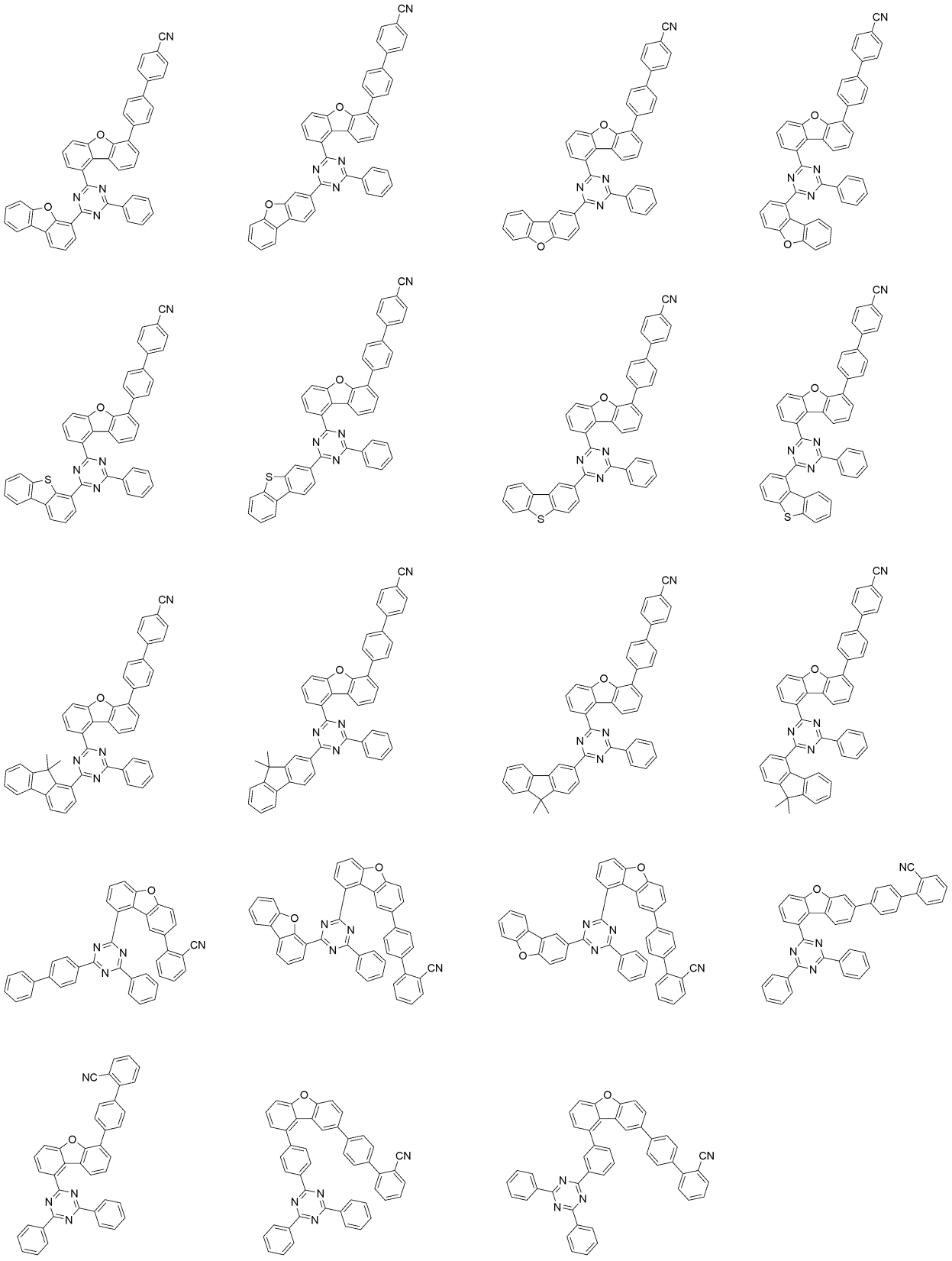
[0112]



[0113]

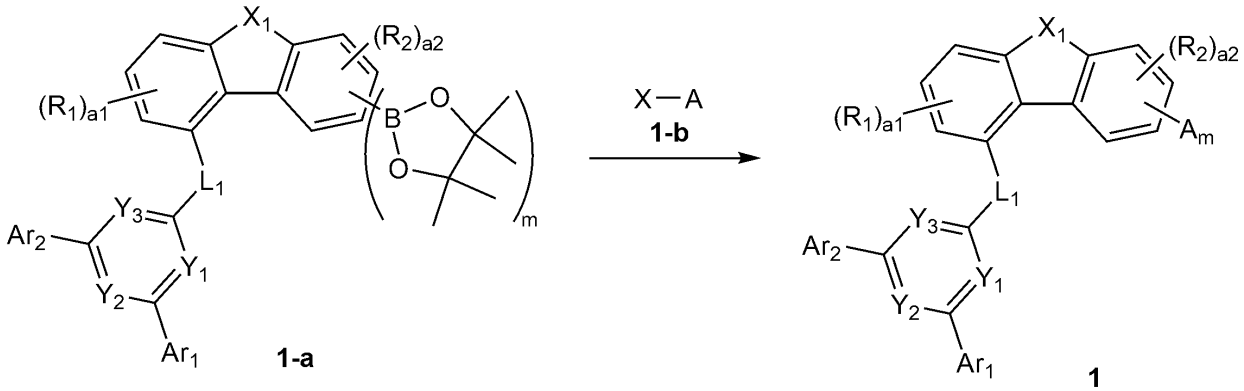
[0114]



[0115]

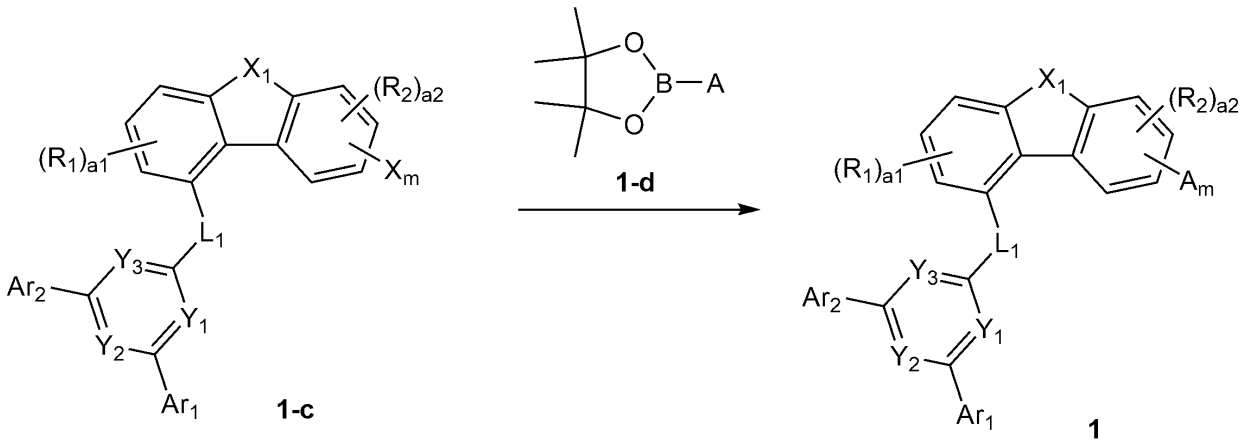
[0117] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 일례로 하기 반응식 1 또는 2와 같은 제조 방법으로 제조할 수 있다.

[0118] [반응식 1]



[0119]

[0120] [반응식 2]



[0121]

[0122] 상기 반응식 1 및 2에서, X를 제외한 나머지 정의는 앞서 정의한 바와 같으며, X는 할로겐이고, 보다 바람직하게는 클로로 또는 브로모이다.

[0124] 상기 반응은 스즈키 커플링 반응으로서, 팔라듐 촉매와 염기 존재하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

[0126] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 디벤조퓨란 또는 디벤조티오펜 코어의 특정 위치에 N 원자를 1개 이상 포함하는 6원 헤테로고리기 및 상술한 바와 같은 A 치환기가 연결된 구조를 가짐으로써, 이를 이용한 유기 발광 소자는 고효율, 저 구동 전압, 고휘도 및 장수명 등을 가질 수 있다.

[0128] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다. 일례로, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

[0130] 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 유기물층 으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기층을 포함할 수 있다.

[0132] 또한, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 또는 정공 주입과 수송을 동시에 하는 층을 포함할 수 있고, 상기 정공주입층, 정공수송층, 또는 정공주입과 정공수송을 동시에 하는 층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0134] 또한, 상기 유기물층은 발광층을 포함할 수 있고, 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0136] 또한, 상기 전자수송층, 전자주입층, 또는 전자수송 및 전자주입을 동시에 하는 층을 포함할 수 있고, 상기 전자수송층, 전자주입층, 또는 전자수송 및 전자주입을 동시에 하는 층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0138] 또한, 상기 유기물층은 발광층 및 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0140] 본 발명의 유기 발광 소자의 유기물 층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물 층으로서 발광층 이외에, 상기 제1전극과 상기 발광층 사이의 정공주입층 및 정공수송층, 및 상기 발광층과 상기 제2전극 사이의 전자수송층 및 전자주입층을 더 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수 또는 더 많은 수의 유기층을 포함할 수 있다.

[0142] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 기판 상에 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기판 상에 음극, 1층 이상의 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1 및 2에 예시되어 있다.

[0144] 도 1은 기판(1), 양극(2), 발광층(3), 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층에 포함될 수 있다.

[0146] 도 2는 기판 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(7), 전자수송층(8) 및 음극(4)로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 중 1층 이상에 포함될 수 있다.

[0148] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.

[0150] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기판 상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시켜 제조할 수 있다. 이때, 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시켜 제조할 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다.

[0152] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0154] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 제조할 수 있다(WO 2003/012890). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0156] 일례로, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이거나, 또는 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.

[0158] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SNO_2:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0160] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 상기 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO_2/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0162] 상기 정공주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양

극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층 의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.

[0164] 상기 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0166] 상기 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq_3); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAlq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0168] 상기 발광층은 상술한 바와 같이 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 이외에 추가적으로 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등을 더 포함할 수 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0170] 도펀트 재료로는 방향족 아민 유도체, 스트릴아민 화합물, 붕소 착체, 플루오란텐 화합물, 금속 착체 등이 있다. 구체적으로 방향족 아민 유도체로는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 갖는 축합 방향족환 유도체로서, 아릴아미노기를 갖는 피렌, 안트라센, 크리센, 페리플란텐 등이 있으며, 스티릴아민 화합물로는 치환 또는 비치환된 아릴아민에 적어도 1개의 아릴비닐기가 치환되어 있는 화합물로, 아릴기, 실릴기, 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴아미노기로 이루어진 군에서 1 또는 2 이상 선택되는 치환기가 치환 또는 비치환된다. 구체적으로 스티릴아민, 스티릴디아민, 스티릴트리아민, 스티릴테트라아민 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 금속 착체로는 이리듐 착체, 백금 착체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0172] 상기 전자수송층은 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로, 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq_3를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.

[0174] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0176] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀

리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

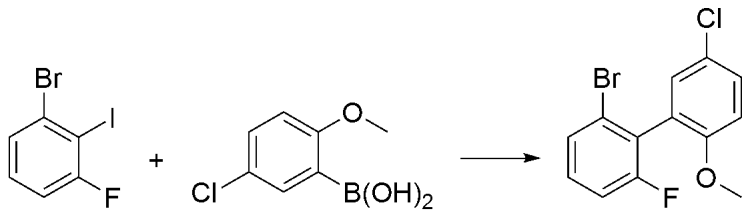
[0178] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0180] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자 외에도 유기 태양 전지 또는 유기 트랜지스터에 포함될 수 있다.

[0182] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자의 제조는 이하 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0184] **[제조예]**

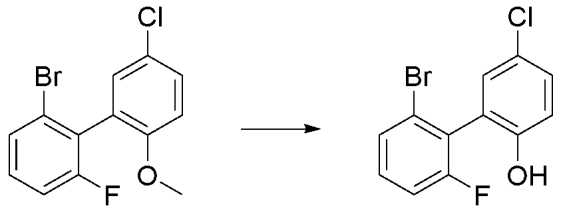
[0185] **제조예 1: 화합물 A-1의 제조**



[0186] **A-1**

[0187] 브로모-3-플루오로-2-요오드벤젠(100 g, 333.5 mmol), 5-클로로-2-메톡시페닐보론산(62.2 g, 333.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란(800 mL)에 녹였다. 여기에 탄산나트륨 2 M 용액(500 mL), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) [$Pd(PPh_3)_4$](7.7 g, 6.7 mmol)을 넣고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 생성된 혼합물을 물과 톨루엔으로 3회 추출하였다. 톨루엔 층을 분리한 뒤 황산 마그네슘으로 건조하여 여과한 여액을 감압 증류하여 얻은 혼합물을 클로로폼, 에탄올을 이용해 3회 재결정하여 화합물 A-1(53.7 g, 수율 51%; MS:$[M+H]^+$=314)을 얻었다.

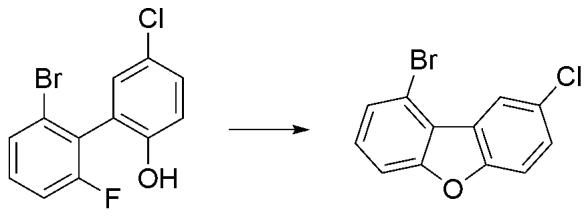
[0189] **제조예 2: 화합물 A-2의 제조**



[0190] **A-1** **A-2**

[0191] 화합물 A-1(50.0 g, 158.5 mmol)을 디클로로메탄(600 mL)에 녹인 뒤 0℃로 냉각시켰다. 보론 트리브로마이드(15.8 mL, 166.4 mmol)를 천천히 적가한 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후 물로 3회 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조하여 여과한 여액을 감압 증류하고 컬럼크로마토크래피로 정제하여 화합물 A-2(47.4 g, 수율 99%; MS:$[M+H]^+$=300)을 얻었다.

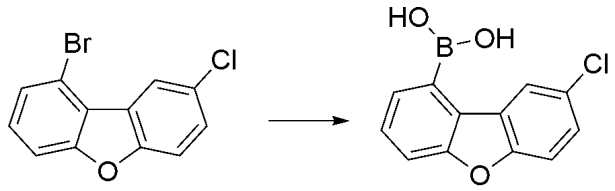
[0193] **제조예 3: 화합물 A-3의 제조**



[0194] **A-2** **A-3**

[0195] 화합물 A-2(40.0 g, 132.7 mmol)을 증류된 다이메틸포름아마이드(400 mL)에 녹였다. 이를 0℃로 냉각시키고, 여기에 나트륨 하이드리드(3.5 g, 145.9 mmol)를 천천히 적가하였다. 20분 동안 교반한 뒤 100℃에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후 상온으로 냉각하고, 에탄올(100 mL)을 천천히 넣었다. 상기 혼합물을 감압 증류하여 얻은 혼합물을 클로로포름, 에틸 아세테이트로 재결정하여 화합물 A-3(30.3 g, 수율 81%; MS:$[M+H]^+$=280)을 얻었다.

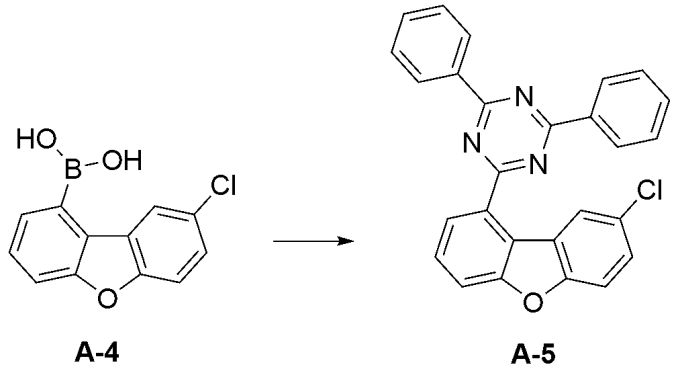
[0197] **제조예 4: 화합물 A-4의 제조**



[0198] **A-3** **A-4**

[0199] 화합물 A-3(30.0 g, 106.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란(300 mL)에 녹인 후, -78℃로 온도를 낮추고 1.7 M 터셔리-부틸리튬(62.7 mL, 106.6 mmol)을 천천히 가하였다. 동일 온도에서 1시간 동안 교반한 후 트리아이소프로필 보레이트(28.3 mL, 213.1 mmol)를 가하고, 상온으로 온도를 서서히 올리면서 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N 염산수용액(200 mL)을 가하고 1.5시간 동안 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 거르고 물과 에틸 에테르로 차례로 씻은 후 진공 건조하였다. 건조 후 에틸 에테르에 분산시켜 2시간 동안 교반한 후 여과하고 건조하여 화합물 A-4(24.4 g, 수율 93%; MS:$[M+H]^+$=247)을 제조하였다.

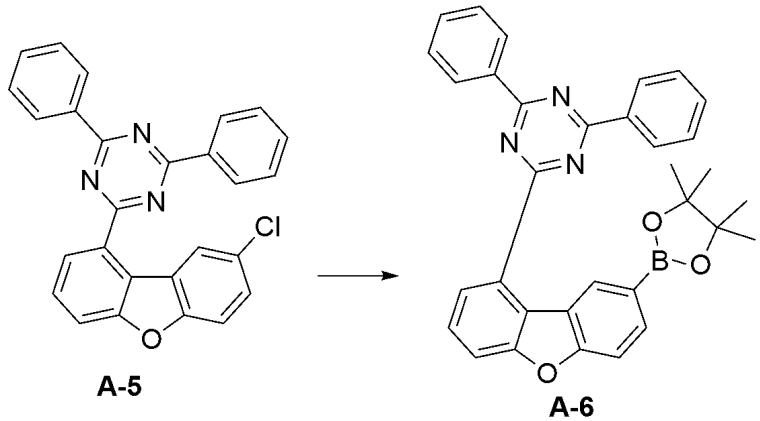
[0201] **제조예 5: 화합물 A-5의 제조**



[0202] **A-4** **A-5**

[0203] 화합물 A-4(20.0 g, 81.2 mmol)과 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(21.8 g, 81.2 mmol)을 테트라하이드로퓨란(250 mL)에 분산시킨 후, 2M 탄산칼륨 수용액(33.6 mL, 243.5 mmol)을 첨가하고 테트라키스트리페닐포스피노팔라듐[$Pd(PPh_3)_4$](1.9 g, 2 mol%)을 넣은 후 4시간 동안 교반 및 환류하였다. 상온으로 온도를 낮추고 생성된 고체를 여과하였다. 여과된 고체를 테트라하이드로퓨란과 에틸 아세테이트로 재결정하고 여과한 뒤, 건조하여 화합물 A-5(32.4 g, 수율 92%; MS:$[M+H]^+$=434)를 제조하였다.

[0205] **제조예 6: 화합물 A-6의 제조**

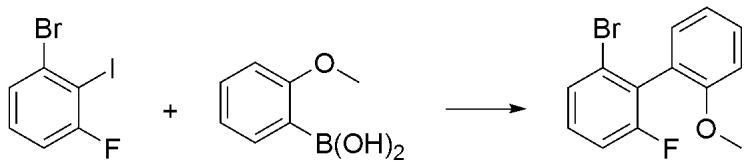


A-5 A-6

[0206]

[0207] 화합물 A-5(30 g, 69.2 mmol) 비스(피나콜라토)디보론(19.3 g, 76.1 mmol), 포타슘 아세테이트(20.4 g, 207.5 mmol), 테트라키스트리페닐포스피노팔라듐(0)[$Pd(PPh_3)_4$](1.6 g, 2 mol%)을 테트라하이드로퓨란(300 mL)에 넣고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 종료된 후 상온으로 식힌 뒤 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 이것을 클로로포름에 녹이고 물로 3회 씻어낸 뒤 유기층을 분리하여 황산 마그네슘으로 건조하였다. 이를 감압 증류하여 화합물 A-6(34.5 g, 수율 95%; MS:$[M+H]^+$=526)을 제조하였다.

[0209] **제조예 7: 화합물 B-1의 제조**

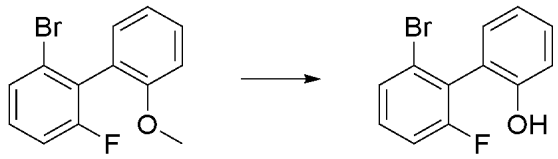


B-1

[0210]

[0211] 5-클로로-2-메톡시페닐보론산(62.2 g, 333.5 mmol) 대신 (2-메톡시페닐)보론산(50.7 g, 333.5 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 A-1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 B-1(81.6 g, 수율 87%; MS:$[M+H]^+$=280)을 얻었다.

[0213] **제조예 8: 화합물 B-2의 제조**

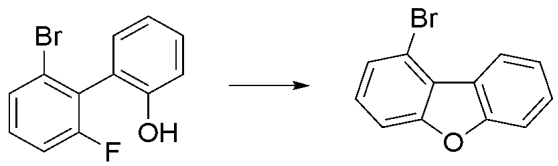


B-1 B-2

[0214]

[0215] 화합물 A-1(85.0 g, 269.4 mmol) 대신 화합물 B-1(75.7 g, 269.4 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 A-2의 제조와 동일한 방법으로 화합물 B-2(71.2 g, 수율 99%; MS:$[M+H]^+$=266)을 얻었다.

[0217] **제조예 9: 화합물 B-3의 제조**



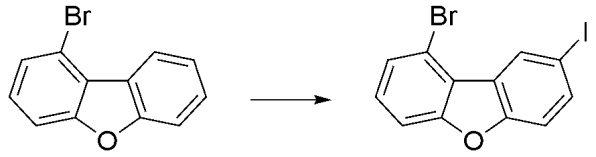
B-2 B-3

[0218]

[0219] 화합물 A-2(80.0 g, 265.3 mmol) 대신 화합물 B-2(70.9 g, 265.3 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-3의 제

조와 동일한 방법으로 화합물 B-3(62.3 g, 수율 95%; MS:[M+H]$^+$=246)을 얻었다.

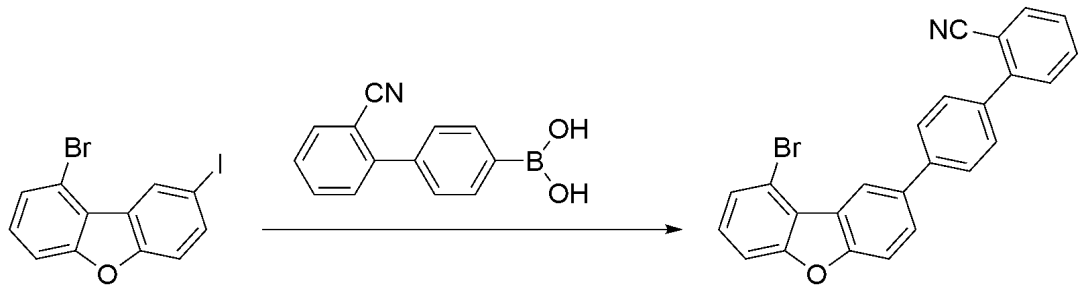
[0221] **제조예 10: 화합물 B-4의 제조**



[0222] **B-3** **B-4**

[0223] 화합물 B-3(40 g, 161.9 mmol)를 아세트산(200 mL)에 용해시켰다. 여기에 요오드(4.16 g, 81.0 mmol), 요오드산(6.3 g, 36.0 mmol), 및 황산(10 mL)을 넣고 65℃ 에서 3시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후 상온으로 식히고, 물을 첨가하였다. 생성된 고체를 필터하고 물로 세척한 뒤 톨루엔과 에틸 아세테이트로 재결정하여 화합물 B-4(50.1 g, 수율 83%; MS:[M+H]$^+$=372)을 얻었다.

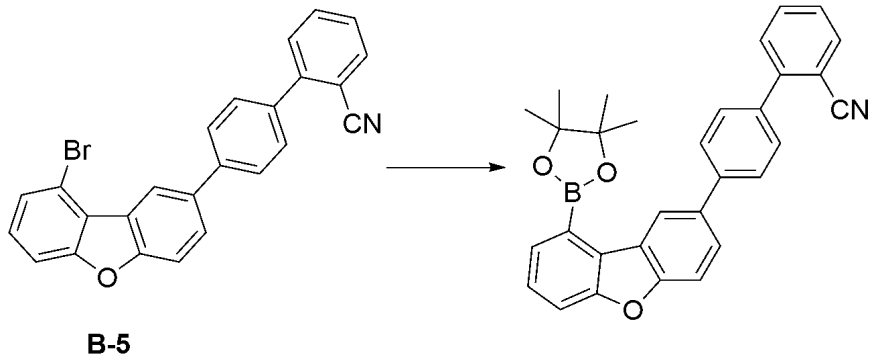
[0225] **제조예 11: 화합물 B-5의 제조**



[0226] **B-4** **B-5**

[0227] 화합물 B-4(30 g, 80.7 mmol), (2'-싸이아노-[1,1'-바이페닐]-4-일)보로닉 에시드 (18.0 g, 80.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란(300 mL)에 녹였다. 여기에 탄산나트륨 2 M 용액(121 mL), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)[$Pd(PPh_3)_4$](1.9 g, 2 mol%)을 넣고 6시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 생성된 혼합물을 물과 톨루엔으로 3회 추출하였다. 톨루엔 층을 분리한 뒤 황산 마그네슘으로 건조하여 여과한 여액을 감압 증류하여 얻은 혼합물을, 클로로폼, 에틸 아세테이트를 이용하여 재결정하여 화합물 B-5(25 g, 수율 74%; MS:[M+H]$^+$=424)을 얻었다.

[0229] **제조예 12: 화합물 B-6의 제조**



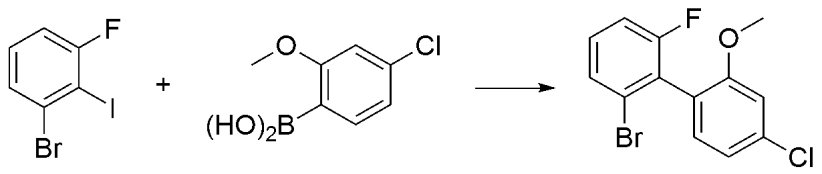
B-5

[0230] **B-6**

[0231] 화합물 B-5(25 g, 59.1 mmol)과 비스(피나콜라토)디보론(22.1 g, 76.8 mmol), 포타슘 아세테이트(18.4 g, 187.4 mmol), 테트라키스트리페닐포스피노팔라듐(0)[$Pd(PPh_3)_4$](1.4 g, 2 mol%)을 테트라하이드로퓨란(300 mL)에 넣고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 종료된 후 상온으로 식힌 뒤 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 이것을 클로로포름에 녹이고 물로 3회 씻어낸 뒤 유기층을 분리하여 황산 마그네슘으로 건조하였다. 이를 감압 증류

하여 화합물 B-6(25.0 g, 수율 90%; MS:$[M+H]^+$=472)을 제조하였다.

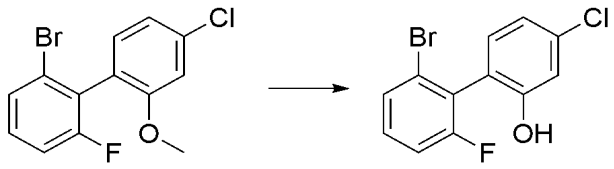
[0233] **제조예 13: 화합물 C-1의 제조**



[0234] **C-1**

[0235] 5-클로로-2-메톡시페닐보론산(62.2 g, 333.5 mmol) 대신 4-클로로-2-메톡시페닐보론산(62.2 g, 333.5 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 A-1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 C-1(65.3 g, 수율 62%; MS:$[M+H]^+$=315)을 제조하였다.

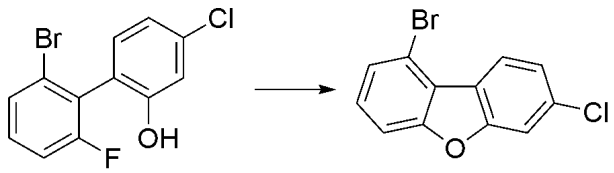
[0237] **제조예 14: 화합물 C-2의 제조**



[0238] **C-1** **C-2**

[0239] 화합물 A-1(50.0 g, 158.5 mmol)대신 화합물 C-1(50.0 g, 158.5 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-2의 제조와 동일한 방법으로 화합물 C-2(43.0 g, 수율 90%; MS:$[M+H]^+$=300)을 제조하였다.

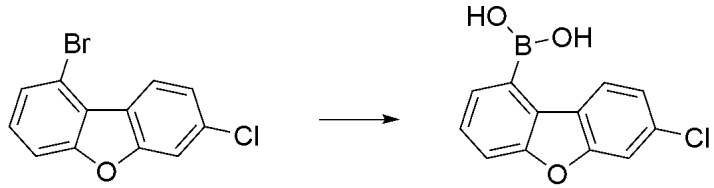
[0241] **제조예 15: 화합물 C-3의 제조**



[0242] **C-2** **C-3**

[0243] 화합물 A-2(40.0 g, 132.7 mmol) 대신 화합물 C-2(40.0 g, 132.7 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-3의 제조와 동일한 방법으로 화합물 C-3(30.6 g, 수율 82%; MS:$[M+H]^+$=280)을 제조하였다.

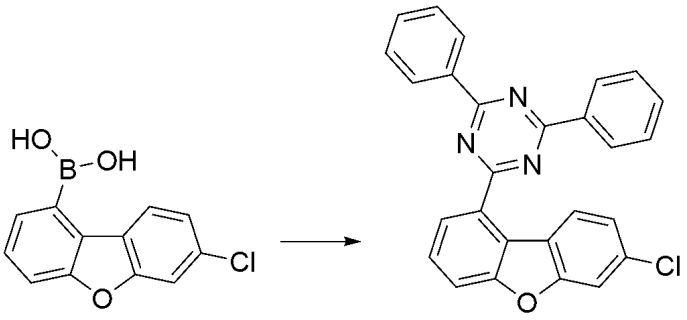
[0245] **제조예 16: 화합물 C-4의 제조**



[0246] **C-3** **C-4**

[0247] 화합물 A-3(30.0 g, 106.6 mmol) 대신 화합물 C-3(30.0 g, 106.6 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-4의 제조와 동일한 방법으로 화합물 C-4(25.0 g, 수율 95%; MS:$[M+H]^+$=247)을 제조하였다.

[0249] **제조예 17: 화합물 C-5의 제조**

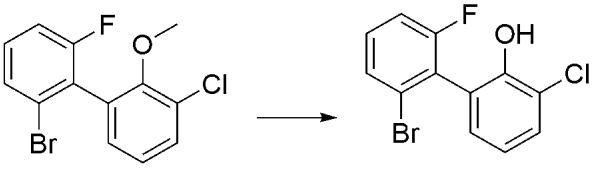


C-4 C-5

[0250]

[0251] 화합물 A-4(20.0 g, 81.2 mmol) 대신 화합물 C-4(20.0 g, 81.2 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 A-5의 제조와 동일한 방법으로 화합물 C-5(31.7 g, 수율 90%; MS:$[M+H]^+$=434)를 제조하였다.

[0253] **제조예 18: 화합물 D-2의 제조**

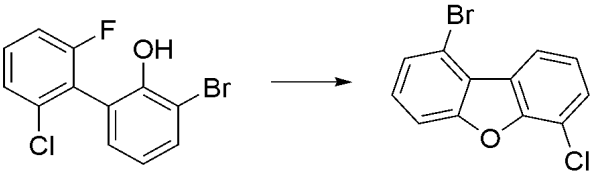


D-1 D-2

[0254]

[0255] 화합물 A-1(50.0 g, 158.5 mmol)대신 화합물 D-1(50.0 g, 158.5 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-2의 제조와 동일한 방법으로 화합물 D-2(39.7 g, 수율 83%; MS:$[M+H]^+$=300)을 제조하였다.

[0257] **제조예 19: 화합물 D-3의 제조**

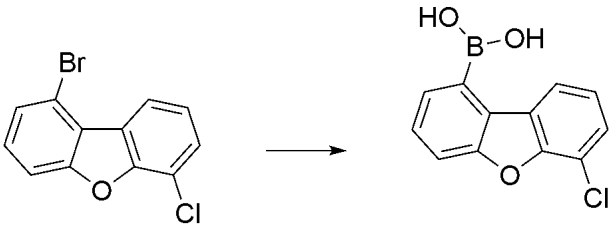


D-2 D-3

[0258]

[0259] 화합물 A-2(40.0 g, 132.7 mmol) 대신 화합물 D-2(40.0 g, 132.7 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-3의 제조와 동일한 방법으로 화합물 D-3(31.4 g, 수율 84%; MS:$[M+H]^+$=280)을 제조하였다.

[0261] **제조예 20: 화합물 D-4의 제조**

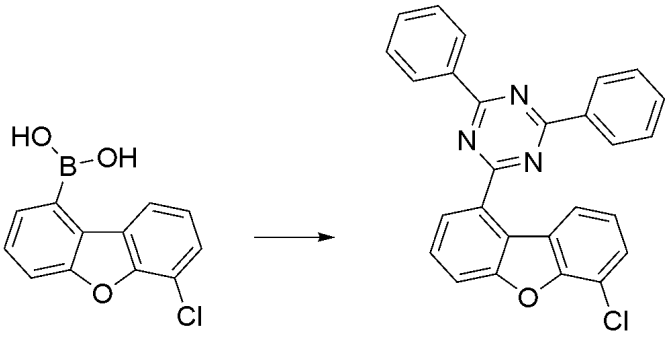


D-3 D-4

[0262]

[0263] 화합물 A-3(30.0 g, 106.6 mmol) 대신 화합물 D-3(30.0 g, 106.6 mmol) 을 사용한 것 외에는 화합물 A-4의 제조와 동일한 방법으로 화합물 D-4(25.5 g, 수율 97%; MS:$[M+H]^+$=247)을 제조하였다.

[0265] **제조예 21: 화합물 D-5의 제조**



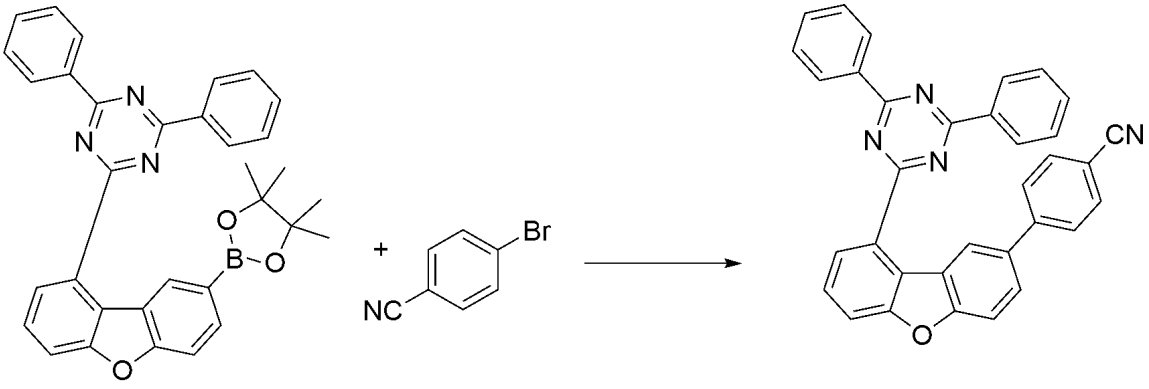
D-4 D-5

[0266]

[0267] 화합물 A-4(20.0 g, 81.2 mmol) 대신 화합물 D-4(20.0 g, 81.2 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 A-5의 제조와 동일한 방법으로 화합물 D-5(32.4 g, 수율 92%; MS:$[M+H]^+$=434)를 제조하였다.

[0269] **[실시예]**

[0270] **실시예 1: 화합물 1의 제조**

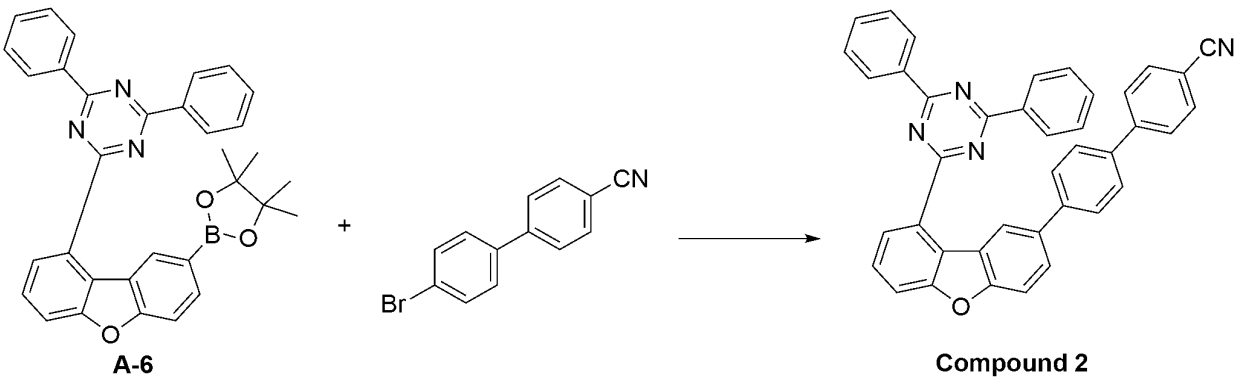


A-6 Compound 1

[0271]

[0272] 화합물 A-6(20 g, 38.1 mmol)과 4-브로모벤조나이트릴 (7.6 g, 41.9 mmol)을 테트라하이드로퓨란(200 mL)에 분산시킨 후, 2M 탄산칼륨수용액(aq. K_2CO_3)(57.2 mL, 114.3 mmol)을 첨가하고 테트라키스트리페닐포스피노팔라듐[$Pd(PPh_3)_4$](1.3 g, 3 mol%)을 넣은 후 5시간 동안 교반 및 환류하였다. 상온으로 온도를 낮추고 생성된 고체를 여과하였다. 여과된 고체를 클로로포름과 에틸 아세테이트로 재결정하고 여과한 뒤, 건조하여 화합물 1(12.4 g, 수율 65%; MS:$[M+H]^+$=501)을 제조하였다.

[0274] **실시예 2: 화합물 2의 제조**



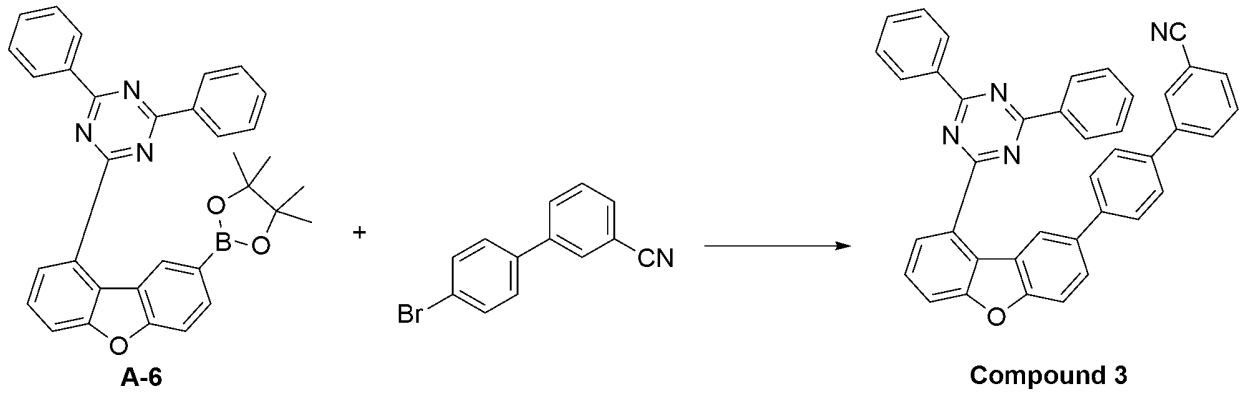
A-6 Compound 2

[0275]

[0276] 4-브로모벤조나이트릴 대신 4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-4-카보나이트릴(10.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는

화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 2(15.4 g, 수율 70%; MS:[M+H]$^+$=577)를 제조하였다.

[0278] **실시예 3: 화합물 3의 제조**

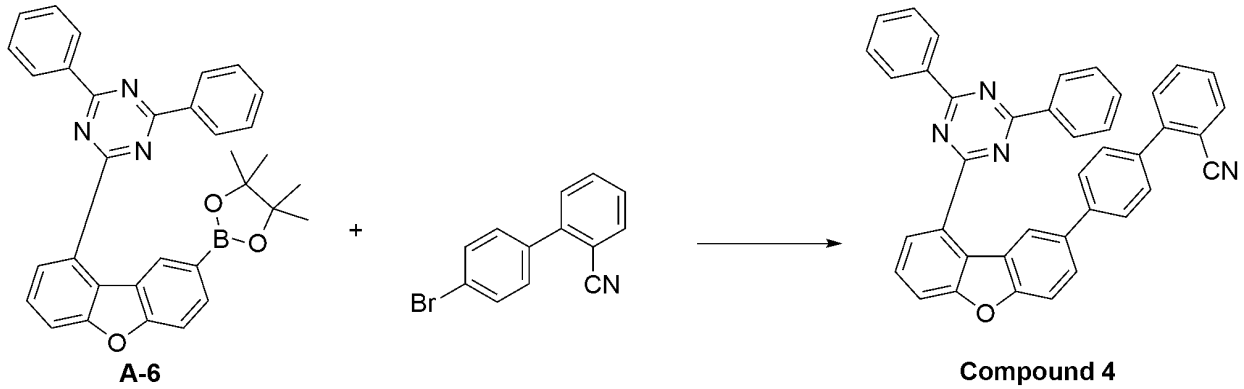


A-6 Compound 3

[0279]

[0280] 4-브로모벤조나이트릴 대신 4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-3-카보나이트릴(10.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 3(13.4 g, 수율 61%; MS:[M+H]$^+$=577)을 제조하였다.

[0282] **실시예 4: 화합물 4의 제조**

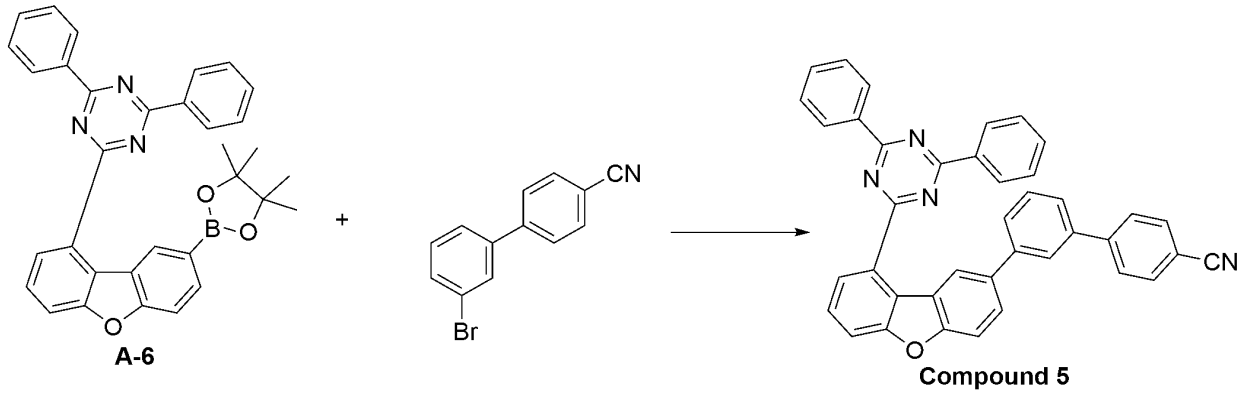


A-6 Compound 4

[0283]

[0284] 4-브로모벤조나이트릴 대신 4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-2-카보나이트릴(10.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 4(16.0 g, 수율 73%; MS:[M+H]$^+$=577)을 제조하였다.

[0286] **실시예 5: 화합물 5의 제조**

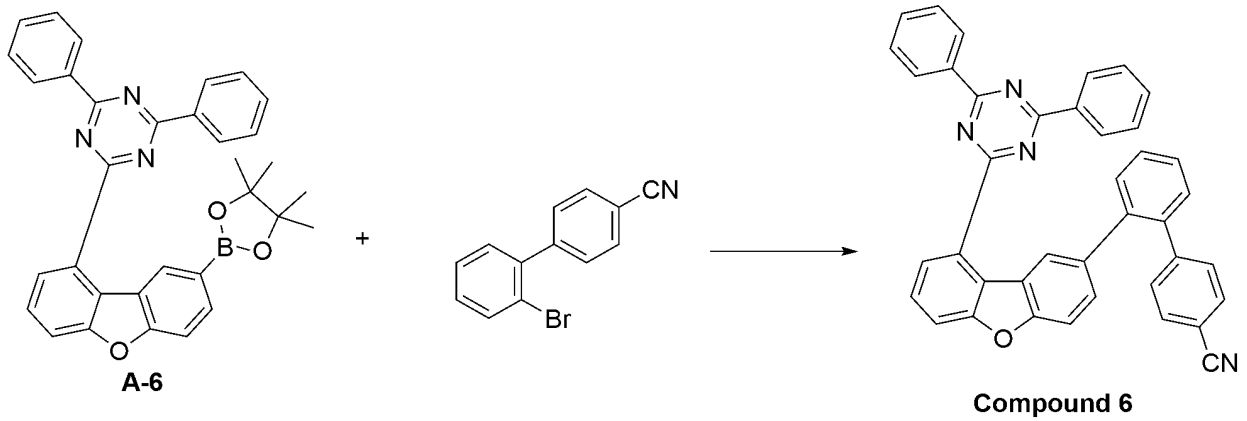


A-6 Compound 5

[0287]

[0288] 4-브로모벤조나이트릴 대신 3'-브로모-[1,1'-바이페닐]-4-카보나이트릴(10.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 5(12.5 g, 수율 57%; MS:[M+H]$^+$=577)을 제조하였다.

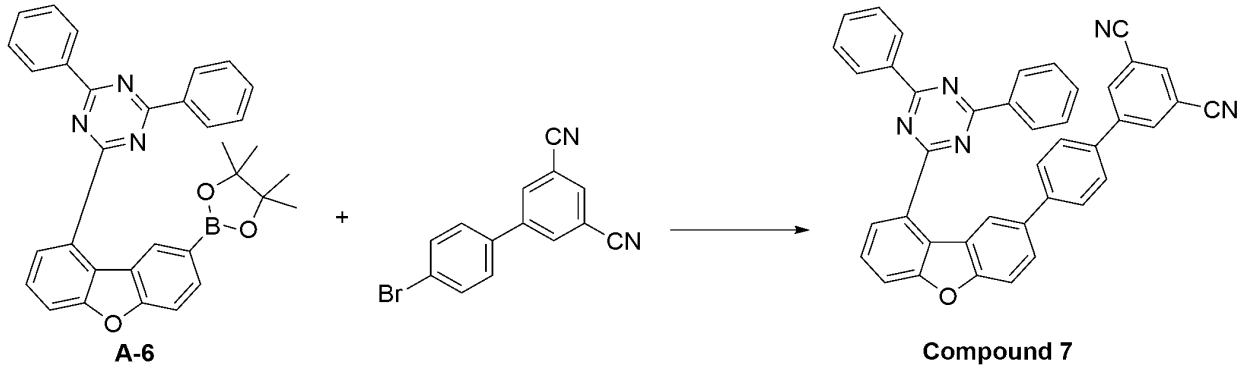
[0290] **실시예 6: 화합물 6의 제조**



[0291]

[0292] 4-브로모벤조나이트릴 대신 2'-브로모-[1,1'-바이페닐]-4-카보나이트릴(10.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 6(8.3 g, 수율 38%; MS:$[M+H]^+$=577)을 제조하였다.

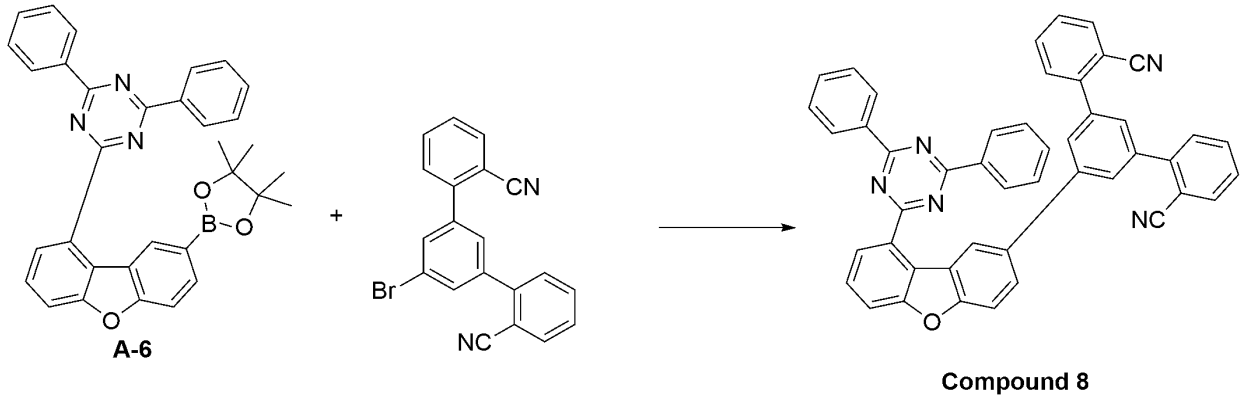
[0294] **실시예 7: 화합물 7의 제조**



[0295]

[0296] 4-브로모벤조나이트릴 대신 4'-브로모-[1,1'-바이페닐]-3,5-다이카보나이트릴(11.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 7(17.9 g, 수율 78%; MS:$[M+H]^+$=602)을 제조하였다.

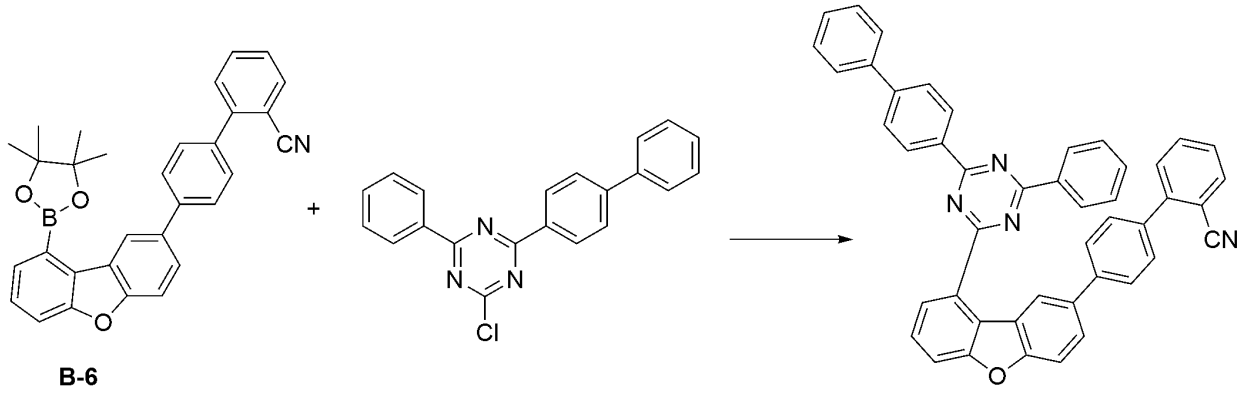
[0298] **실시예 8: 화합물 8의 제조**



[0299]

[0300] 4-브로모벤조나이트릴 대신 5'-브로모-[1,1':3',1''-터페닐]-2,2''-다이카보나이트릴(11.8 g, 41.9 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 1의 제조와 동일한 방법으로 화합물 8(15.6 g, 수율 68%; MS:$[M+H]^+$=602)을 제조하였다.

[0302] **실시예 9: 화합물 9의 제조**

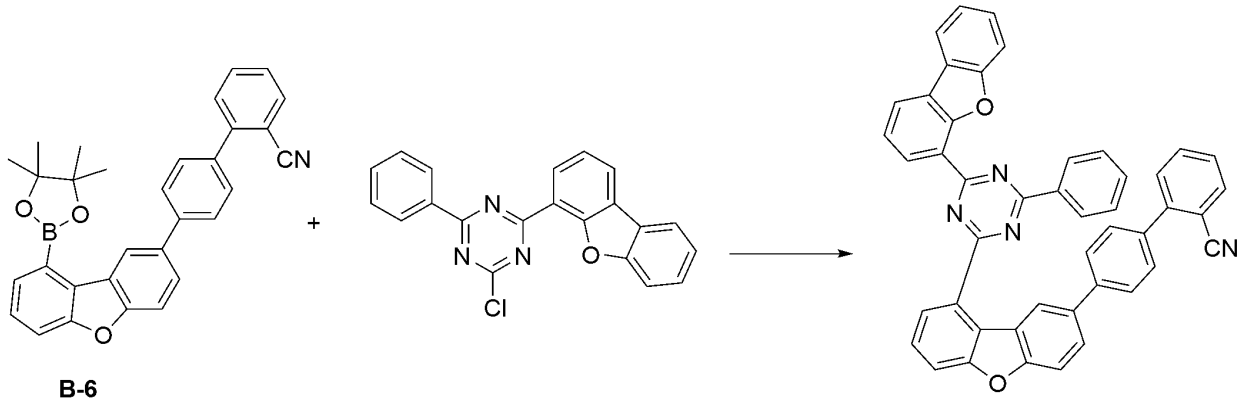


B-6 Compound 9

[0303]

[0304] 화합물 B-6(20.0 g, 42.4 mmol)과 2-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진(14.6 g, 42.4 mmol)을 테트라하이드로퓨란(300 mL)에 분산시킨 후, 2M 탄산칼륨수용액(aq. K_2CO_3)(64 mL, 127 mmol)을 첨가하고 테트라키스트리페닐포스피노팔라듐[$Pd(PPh_3)_4$](1.5 g, 2 mol%)을 넣은 후 4시간 동안 교반 및 환류하였다. 상온으로 온도를 낮추고 생성된 고체를 여과하였다. 여과된 고체를 클로로포름과 에틸 아세테이트로 재결정하고 여과한 뒤, 건조하여 화합물 9(19.4 g, 수율 70%; MS:$[M+H]^+$=653)을 제조하였다.

[0306] **실시예 10: 화합물 10의 제조**

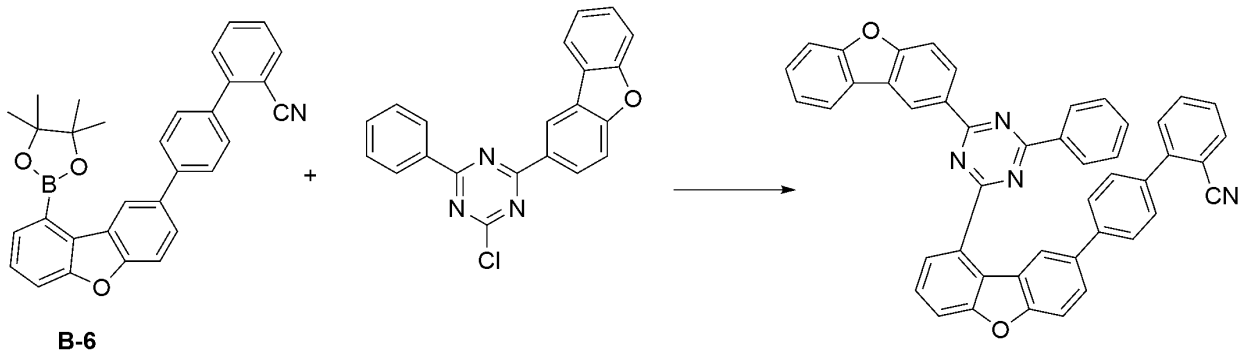


B-6 Compound 10

[0307]

[0308] 2-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-4-(다이벤조[b,d]퓨란-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진(16.0 g, 44.7 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 9의 제조와 동일한 방법으로 화합물 10(19.5 g, 수율 69%; MS:$[M+H]^+$=642)을 제조하였다.

[0310] **실시예 11: 화합물 11의 제조**

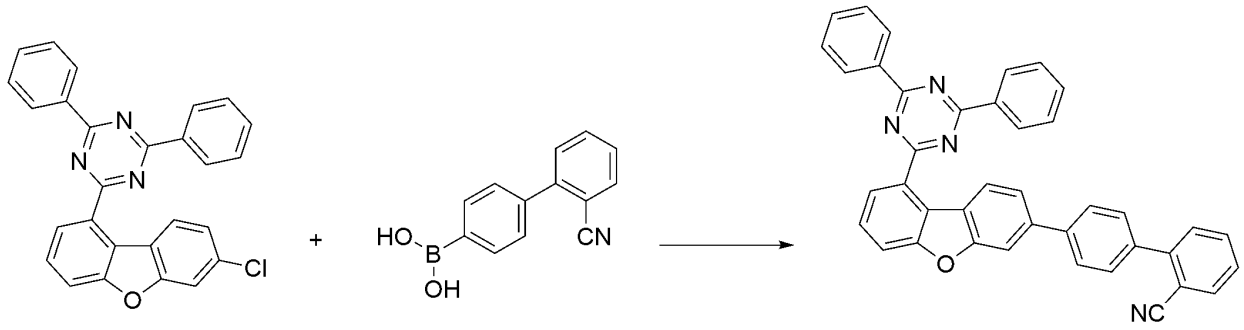


B-6 Compound 11

[0311]

[0312] 2-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-클로로-2-(다이벤조[b,d]퓨란-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진(16.0 g, 44.7 mmol)을 사용한 것 외에는 화합물 9의 제조와 동일한 방법으로 화합물 11(15.5 g, 수율 55%; MS:$[M+H]^+$=642)을 제조하였다.

[0314] **실시예 12: 화합물 12의 제조**

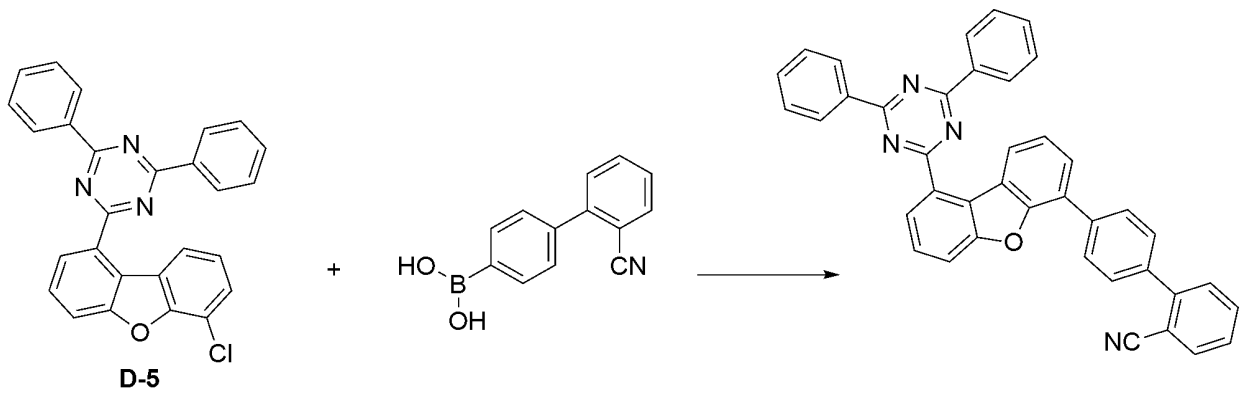


C-5 Compound 12

[0315]

[0316] 화합물 C-5(20.0 g, 46.2 mmol)과 (2'-싸이아노-[1,1'-바이페닐]-4-일)보로닉 에시드(9.2 g, 46.2 mmol)를 다이옥세인(300 mL)에 분산시킨 후, 2M 포타슘포스페이트 수용액(aq. K_3PO_4)(69 mL, 138.5 mmol)을 첨가하고 비스(디벤질리딘아세톤)팔라듐(0.8 g, 1.4 mmol)과 트리사이클로헥실포스핀(0.8 mg, 2.8 mmol)을 넣은 후 12시간 동안 교반 및 환류하였다. 상온으로 온도를 낮추고 생성된 고체를 여과하였다. 여과된 고체를 클로로포름과 에틸아세테이트로 재결정하고 여과한 뒤, 건조하여 화합물 12(18.1 g, 수율 68%; MS:$[M+H]^+$=577)을 제조하였다.

[0318] **실시예 13: 화합물 13의 제조**

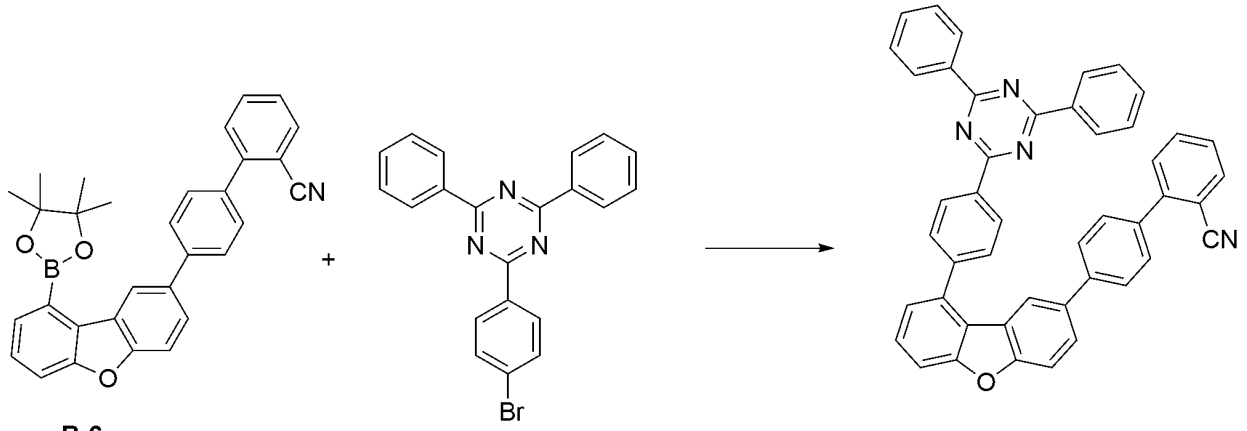


D-5 Compound 13

[0319]

[0320] 화합물 C-5 대신 화합물 D-5(20.0 g, 46.2 mmol)를 사용한 것 외에는 화합물 11의 제조와 동일한 방법으로 화합물 13(16.0 g, 수율 60%; MS:$[M+H]^+$=577)을 제조하였다.

[0322] **실시예 14: 화합물 14의 제조**

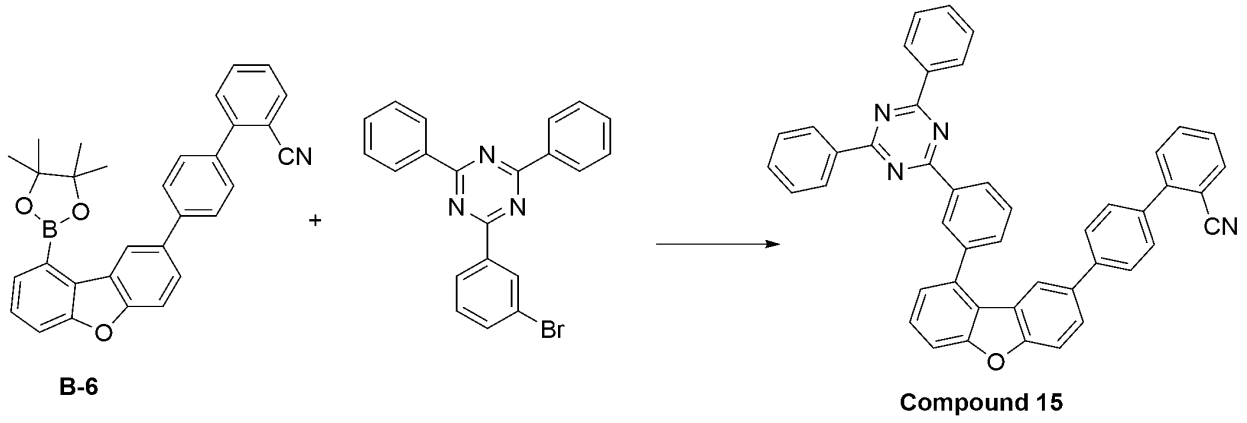


B-6 Compound 14

[0323]

[0324] 2-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-(4-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진(17.3 g, 44.7 mmol)를 사용한 것 외에는 화합물 6의 제조와 동일한 방법으로 화합물 14(19.4 g, 수율 70%; MS:$[M+H]^+$=653)을 제조하였다.

[0326] **실시예 15: 화합물 15의 제조**



B-6 Compound 15

[0327]

[0328] 2-([1,1'-바이페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-(4-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진(17.3 g, 44.7 mmol)를 사용한 것 외에는 화합물 6의 제조와 동일한 방법으로 화합물 15(16.6 g, 수율 60%; MS:$[M+H]^+$=653)을 제조하였다.

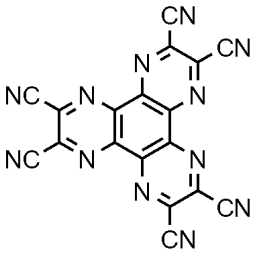
[0330] **[실험예]**

[0331] **실험예 1-1**

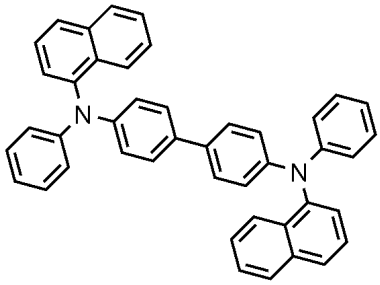
[0332] ITO(indium tin oxide)가 1,300Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[0334] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 HI-1 화합물을 50Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 위에 하기 HT-1 화합물을 250Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공수송층을 형성하고, HT-1 증착막 위에 하기 HT-2 화합물을 50Å 두께로 진공 증착하여 전자저지층을 형성하였다. 상기 HT-2 증착막 위에 발광층으로서 앞서 실시예 1에서 제조한 화합물 1과 하기 YGH1 화합물, 및 인광도펀트 YGD-1을 44:44:12의 중량비로 공증착하여 400Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 위에 하기 ET-1 화합물을 250Å의 두께로 진공 증착하고, 추가로 하기 ET-2 화합물을 100Å 두께로 2% 중량비의 Li과 공증착하여 전자수송층 및 전자주입

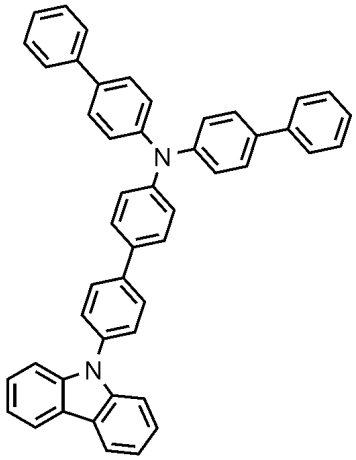
층을 형성하였다. 상기 전자주입층 위에 1000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.



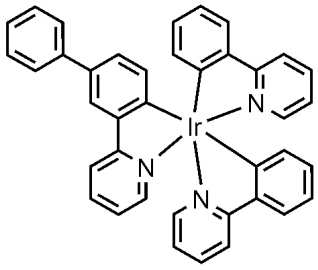
HI-1



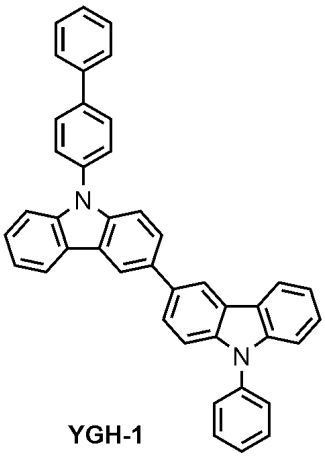
HT-1



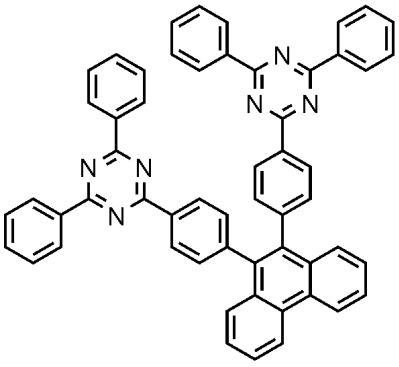
HT-2



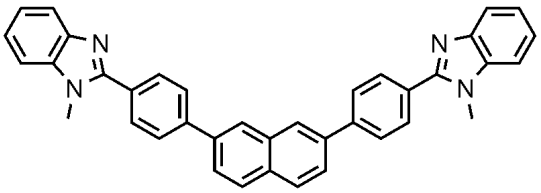
YGD-1



YGH-1



ET-1



ET-2

[0335]

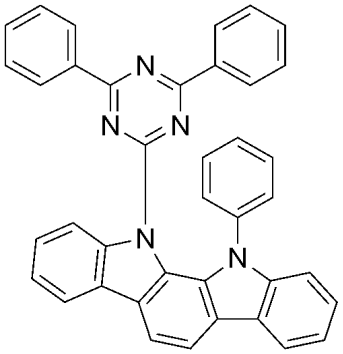
[0337] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 ~ 0.7 Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 2 Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 1×10^{-7} ~ 5×10^{-8} torr를 유지하였다.

[0339] **실험예 1-2 내지 1-15**

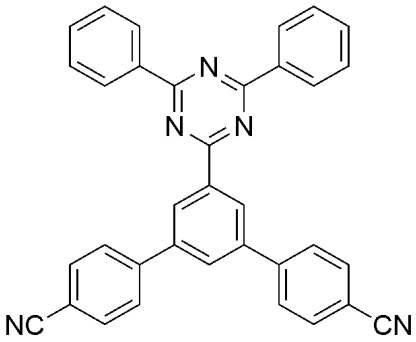
[0340] 상기 실험예 1-1에서 실시예 1의 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실험예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0342] **비교 실험예 1-1 및 1-2**

[0343] 상기 실험예 1에서 실시예 1의 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실험예 1-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다. 하기 표 1의 CE1, 및 CE2의 화합물은 하기와 같다.



CE1



CE2

[0344]

[0346] 상기 실험예 및 비교 실험예에서 유기 발광 소자를 10 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 구동 전압과 발광 효율을 측정하였고, 50 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 초기 휘도 대비 95%가 되는 시간(LT_{95})을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0347]

	화합물	전압(V) (@10mA/cm^2)	효율(cd/A) (@10mA/cm^2)	색좌표 (x,y)	수명(h) LT_{95} at 50mA/cm^2
실험예 1-1	화합물 1	4.1	73	0.46, 0.54	110
실험예 1-2	화합물 2	3.9	75	0.46, 0.54	130
실험예 1-3	화합물 3	3.8	80	0.46, 0.53	150
실험예 1-4	화합물 4	3.7	74	0.46, 0.53	320
실험예 1-5	화합물 5	3.9	60	0.46, 0.52	200
실험예 1-6	화합물 6	3.9	74	0.46, 0.54	290
실험예 1-7	화합물 7	4.0	70	0.46, 0.53	300
실험예 1-8	화합물 8	4.0	72	0.46, 0.52	310
실험예 1-9	화합물 9	3.8	72	0.46, 0.53	330
실험예 1-10	화합물 10	3.7	73	0.46, 0.54	342
실험예 1-11	화합물 11	3.7	66	0.46, 0.53	351
실험예 1-12	화합물 12	3.9	78	0.46, 0.54	220
실험예 1-13	화합물 13	3.9	74	0.46, 0.54	180
실험예 1-14	화합물 14	3.8	77	0.46, 0.53	150
실험예 1-15	화합물 15	3.7	80	0.46, 0.53	175
비교실험예 1-1	CE1	4.0	70	0.46, 0.53	90
비교실험예 1-2	CE2	4.5	60	0.44, 0.55	15

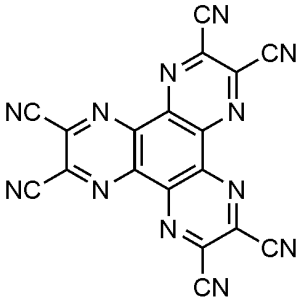
[0349] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 화합물을 발광층 물질로 사용할 경우, 비교실험예에 비하여 효율 및 수명이 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0351] **실험예 2-1**

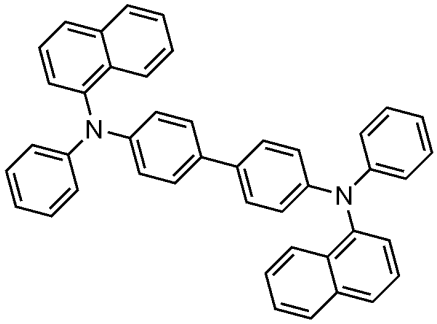
[0352] ITO(indium tin oxide)가 1,000Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판 (corning 7059 glass)을, 분산제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 세제는 Fischer Co.의 제품을 사용하였으며, 증류수는 Millipore Co. 제품의 필터(Filter)로 2차 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후, 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 용제 순서로 초음파 세척을 하고 건조시켰다.

[0354] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 HI-1 화합물을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 위에 하기 HT-1 화합물을 400Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하고, 발광층

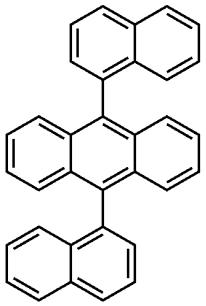
으로 호스트 H1과 도판트 D1 화합물을 97.5:2.5의 중량비로 300Å의 두께로 진공 증착하였다. 상기 발광층 위에 하기 화합물 ET-A를 50Å의 두께로 진공 증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 위에 실시예 1에서 제조한 화합물 1과 LiQ(Lithium Quinolate)를 1:1의 중량비로 진공 증착하여 350Å의 두께로 전자 주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자 주입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께로 리튬플로라이드(LiF)와 2,000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.



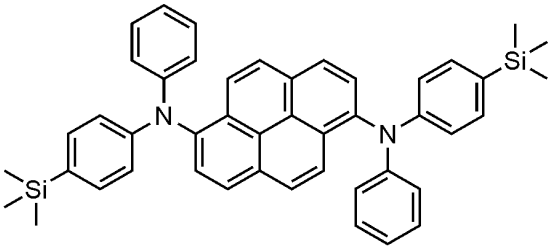
HI-1



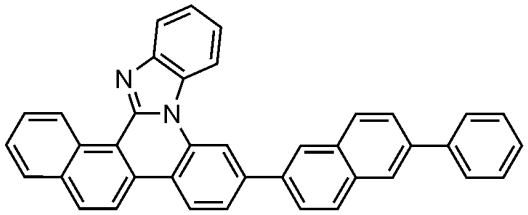
HT-1



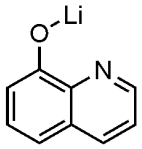
H1



D1



ET-A



LiQ

[0355]

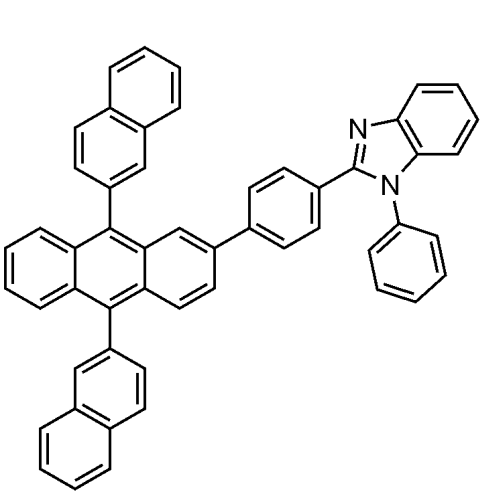
[0357] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 ~ 0.7Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플로라이드는 0.3Å/sec, 알루미늄은 2Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 2×10^{-7} ~ 5×10^{-6} torr를 유지하여, 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0359] **실험예 2-2 내지 2-15**

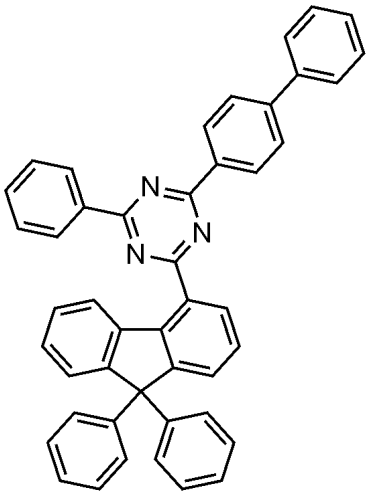
[0360] 상기 실험예 2-1에서 실시예 1의 화합물 1 대신 하기 표 2에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실험예 2-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0362] **비교 실험예 2-1 및 2-2**

[0363] 상기 실험예 2-1에서 실시예 1의 화합물 1 대신 하기 표 2에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실험예 2-1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다. 하기 표 2의 CE3, 및 CE4의 화합물은 하기와 같다.



CE3



CE4

[0364]

[0366] 상기 실험예 및 비교 실험예에서 유기 발광 소자를 10 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 구동 전압과 발광 효율을 측정하였고, 50 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 초기 휘도 대비 95%가 되는 시간(LT_{95})을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0367]

	화합물	전압(V) (@10mA/cm^2)	효율(Cd/A) (@10mA/cm^2)	색좌표 (x,y)	수명(h) LT_{95} at 50mA/cm^2
실험예 2-1	화합물 1	4.1	6.9	0.134, 0.133	90
실험예 2-2	화합물 2	4.1	6.0	0.133, 0.133	180
실험예 2-3	화합물 3	3.9	6.2	0.134, 0.132	220
실험예 2-4	화합물 4	3.6	7.1	0.134, 0.132	265
실험예 2-5	화합물 5	3.6	7.2	0.134, 0.132	170
실험예 2-6	화합물 6	3.7	6.9	0.134, 0.133	170
실험예 2-7	화합물 7	3.7	6.8	0.133, 0.133	160
실험예 2-8	화합물 8	3.8	7.1	0.134, 0.132	140
실험예 2-9	화합물 9	3.8	6.7	0.134, 0.132	277
실험예 2-10	화합물 10	3.7	7.2	0.134, 0.132	290
실험예 2-11	화합물 11	3.7	7.0	0.134, 0.133	220
실험예 2-12	화합물 12	3.7	7.0	0.132, 0.134	115
실험예 2-13	화합물 13	3.6	6.8	0.133, 0.135	160
실험예 2-14	화합물 14	3.6	7.7	0.134, 0.133	175
실험예 2-15	화합물 15	3.7	7.9	0.134, 0.133	90
비교실험예 2-1	CE3	3.9	5.8	0.133, 0.133	60
비교실험예 2-2	CE4	4.1	6.6	0.134, 0.132	40

[0369] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 화합물을 전자수송층 물질로 사용할 경우, 비교실험예에 비하여 효율 및 수명이 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0370] 1: 기판 2: 양극

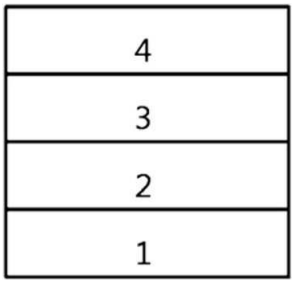
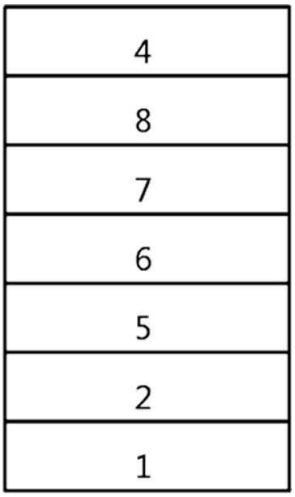
3: 발광층 4: 음극

5: 정공주입층 6: 정공수송층

7: 발광층 8: 전자수송층

도면

도면1



도면2