



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월25일
(11) 등록번호 10-2423699
(24) 등록일자 2022년07월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 491/04 (2006.01) C07D 401/04 (2006.01)
C07D 403/04 (2006.01) C07D 491/048 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 491/04 (2013.01)
C07D 401/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0059614
- (22) 출원일자 2015년04월28일
심사청구일자 2020년04월21일
- (65) 공개번호 10-2015-0124911
- (43) 공개일자 2015년11월06일
- (30) 우선권주장
1020140051327 2014년04월29일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020110117073 A
KR1020130076223 A
KR1020130142818 A
KR1020140009918 A
- (73) 특허권자
주식회사 동진씨미켄
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
- (72) 발명자
함호완
경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진씨미켄)
김봉기
경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진씨미켄)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
박지호

전체 청구항 수 : 총 6 항

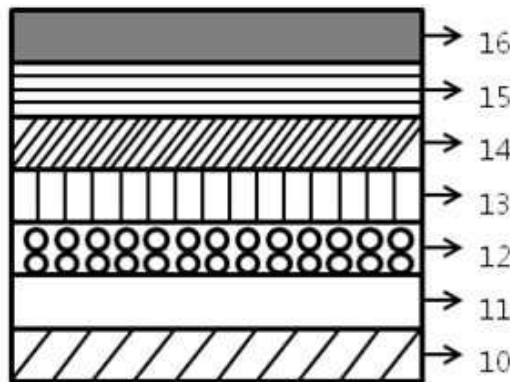
심사관 : 김상인

(54) 발명의 명칭 **신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자**

(57) 요약

본 발명은 신규한 화합물에 관한 것으로, 특히 유기발광소자에 적용시 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가지게 할 수 있는 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C07D 403/04 (2013.01)
- C07D 491/048 (2013.01)
- C09K 11/06 (2022.01)
- H01L 51/50 (2013.01)
- C09K 2211/1029 (2013.01)
- C09K 2211/1033 (2013.01)

(72) 발명자

안현철

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

김성훈

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

박민수

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

김동준

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

배유진

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

김근태

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

이형진

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

안자은

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35(양감면, (주)동진썬미켄)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10044876
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	산업기술평가관리원
연구사업명	산업융합원천기술개발사업
연구과제명	고효율 장수명 진정색 인광 OLED 소재 기술
기여율	1/1
과제수행기관명	한국디스플레이연구조합
연구기간	2013.06.01 ~ 2016.05.31

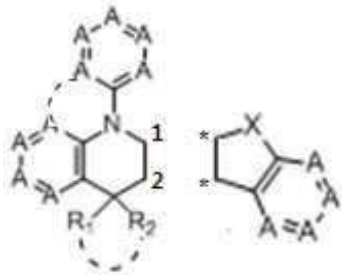
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 :

[화학식 1]



상기 식에서,

*는 각각 1 및 2와 결합하며,

X는 O, S 또는 NAr이며, 여기서 Ar은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

A는 각각 독립적으로 N 또는 CR이며, 여기서 R은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며, 점선의 A 사이는 서로 연결될 수도 있으며, A가 CR일 경우 인접한 R은 서로 고리를 형성할 수 있으며,

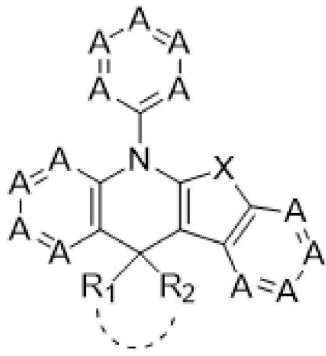
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며, 점선의 R₁과 R₂는 서로 연결될 수도 있다.

청구항 2

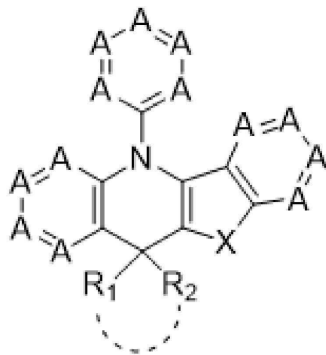
제1항에 있어서,

하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 것 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

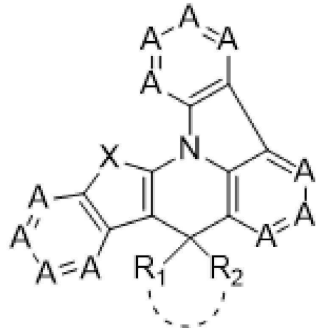
[화학식 2]



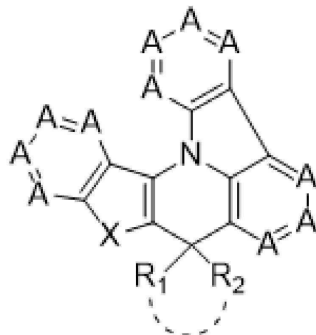
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]

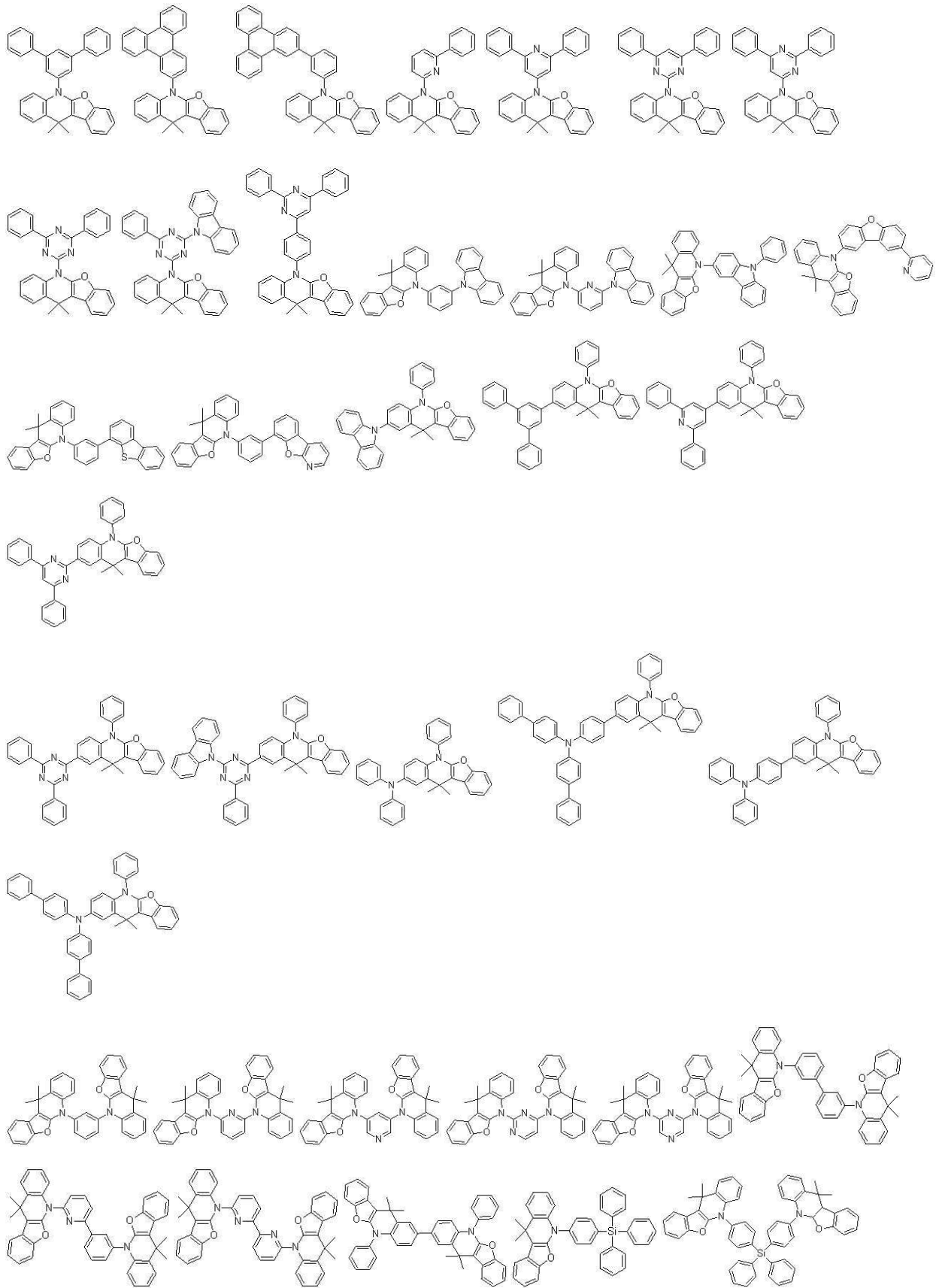


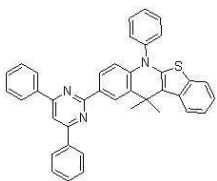
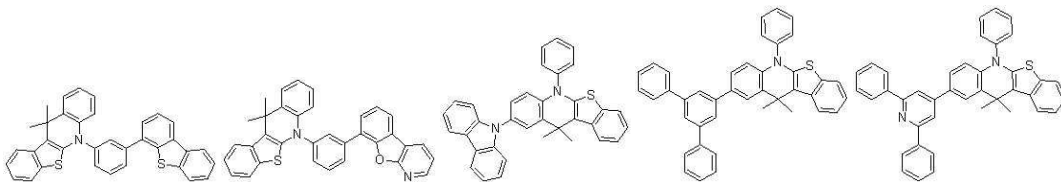
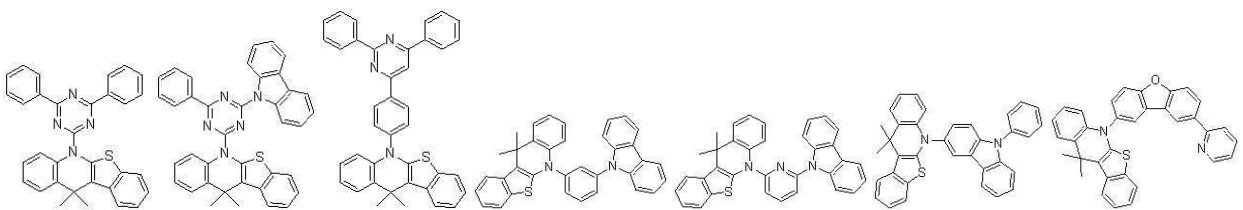
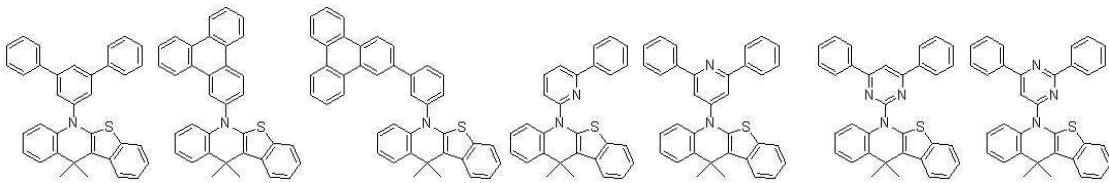
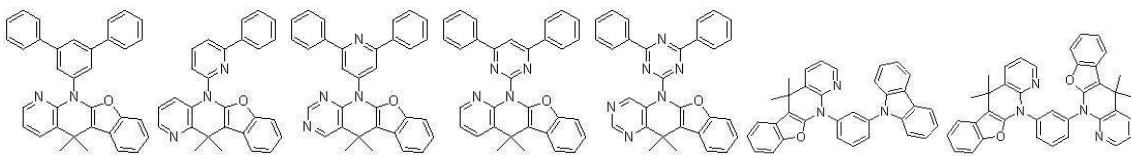
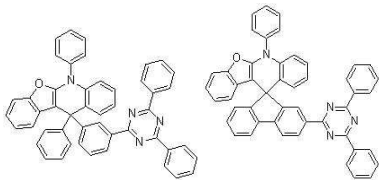
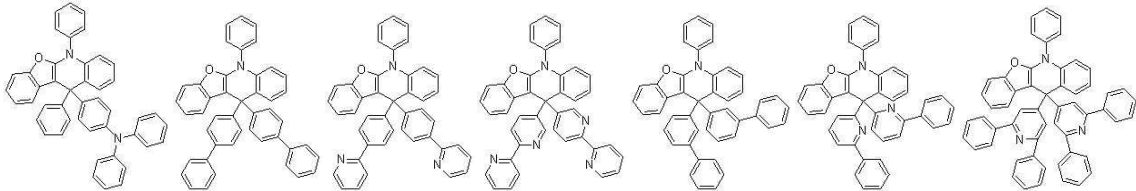
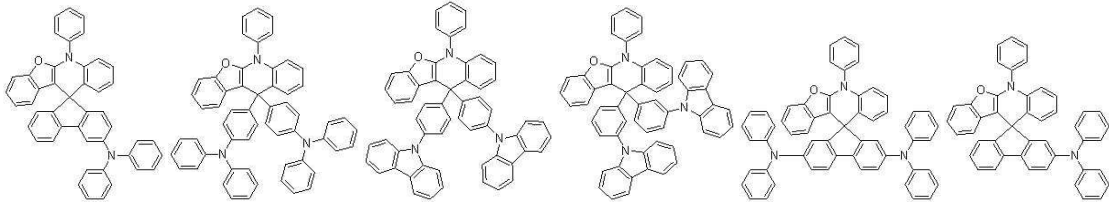
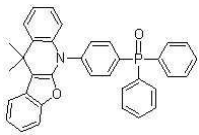
상기 화학식 2 내지 5에서 X, A, R₁ 및 R₂는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

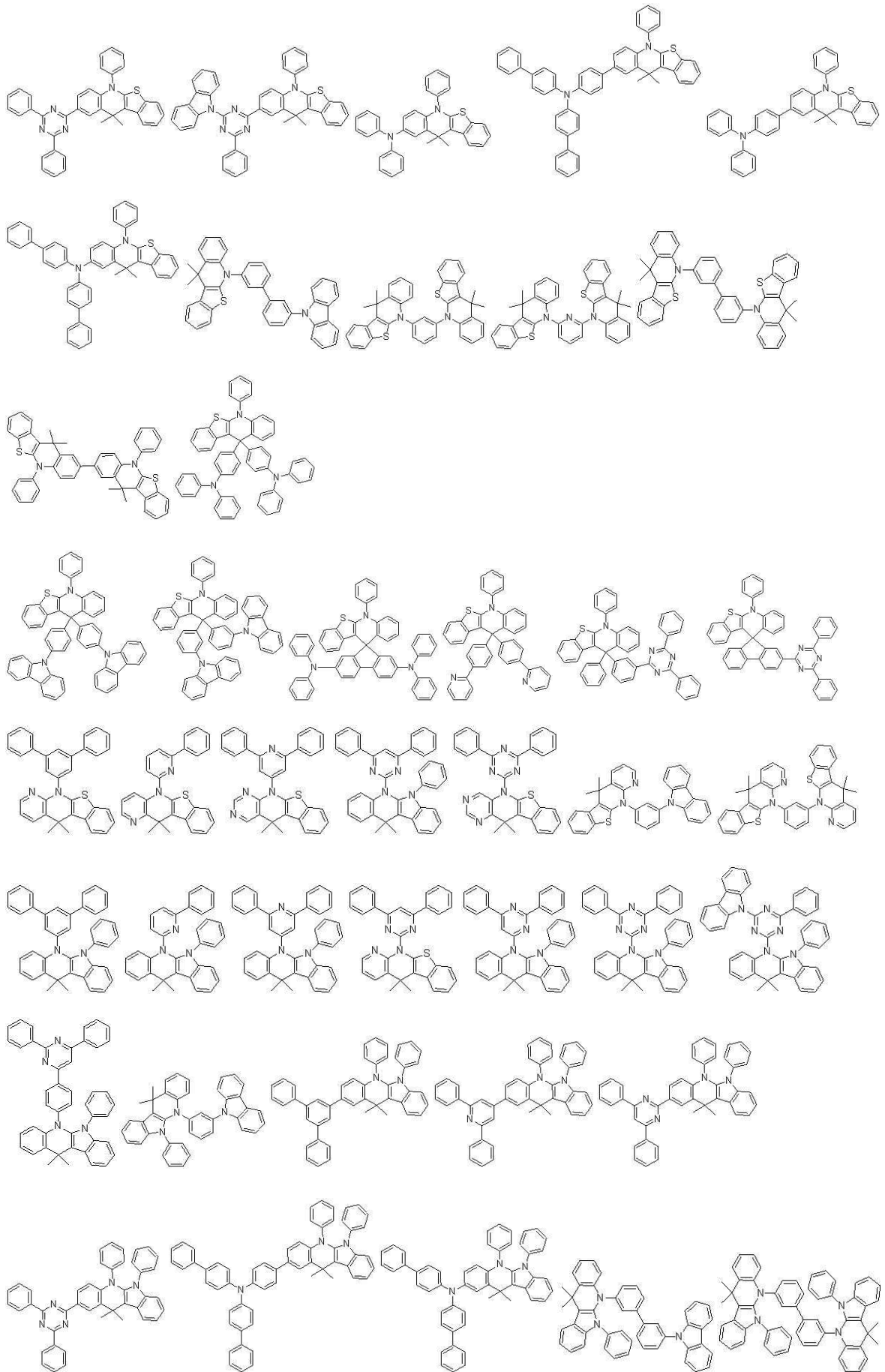
청구항 3

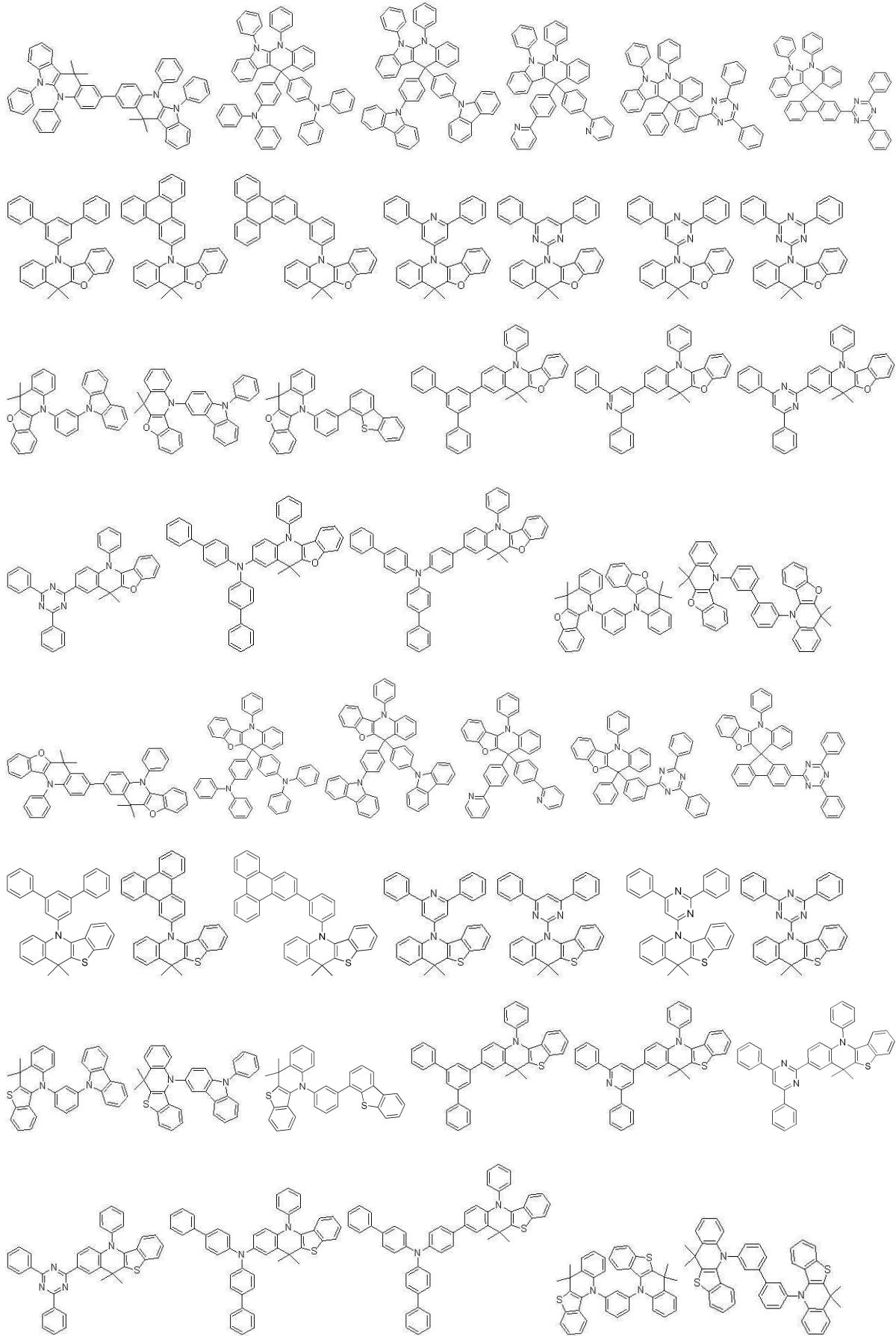
제1항에 있어서,

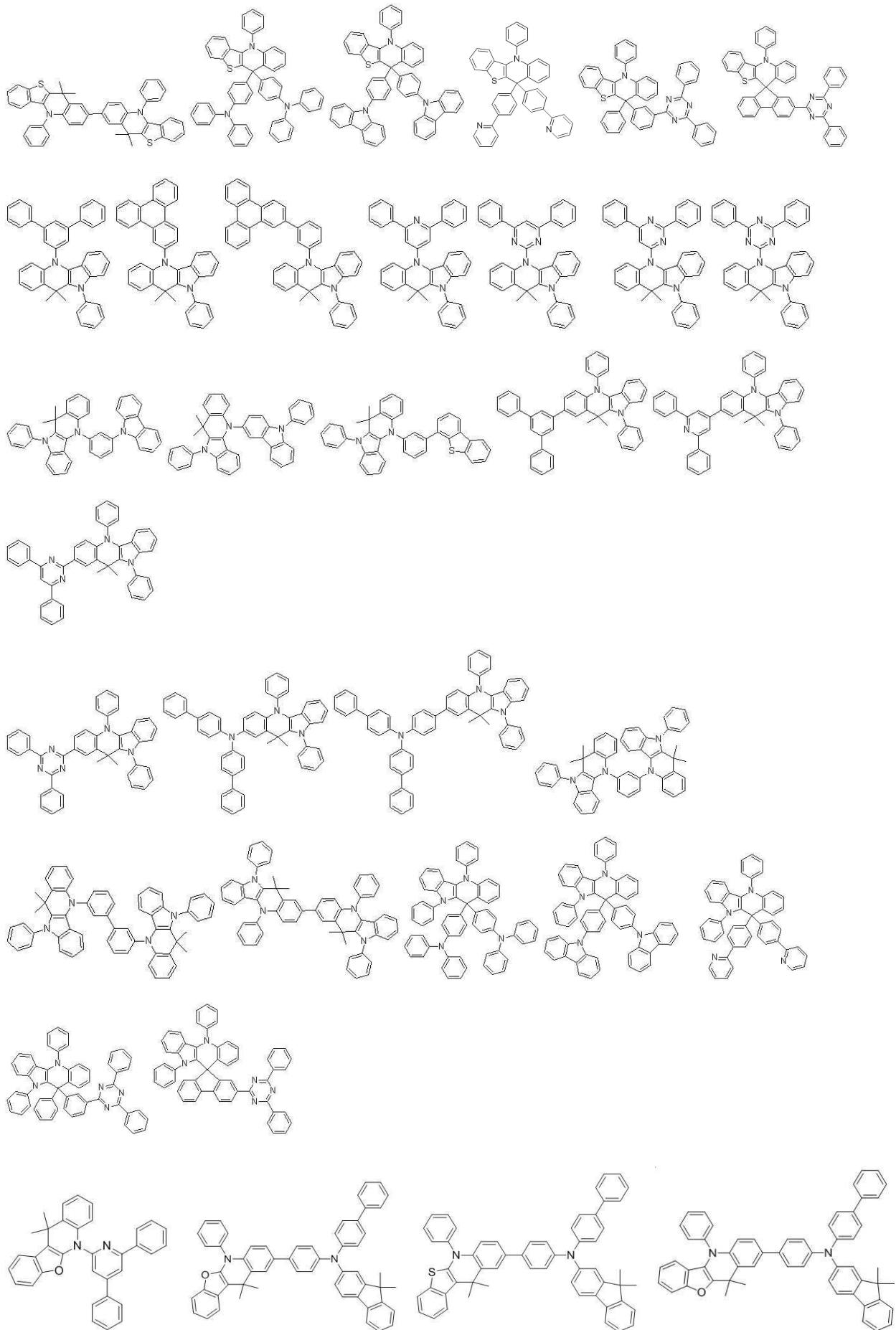
하기 화학식들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

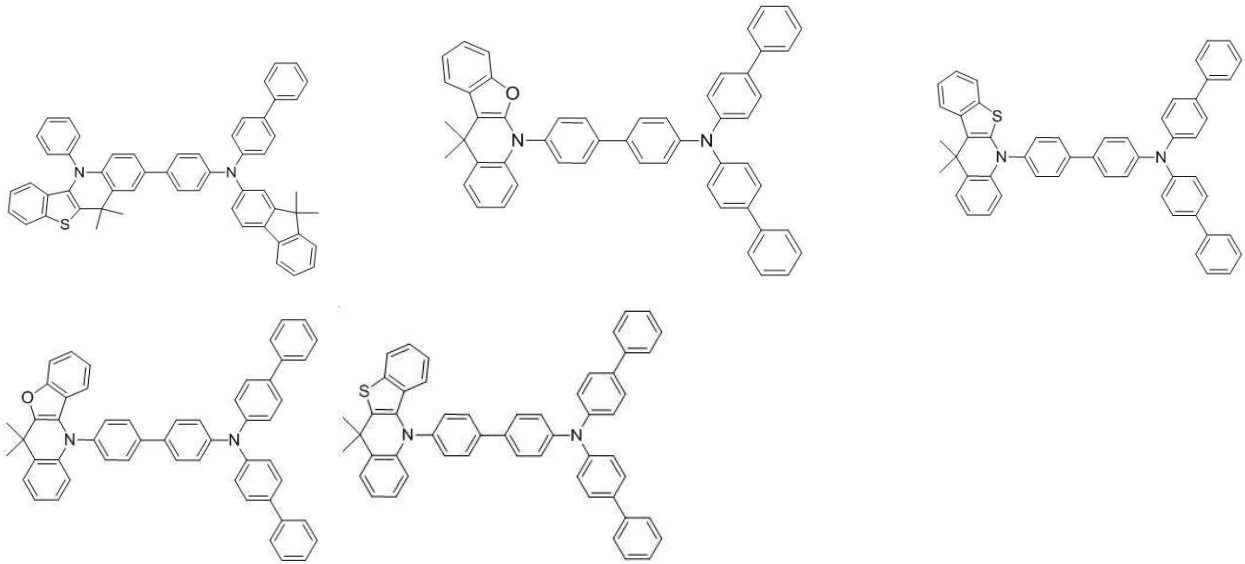








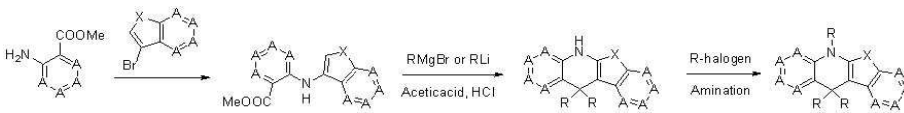




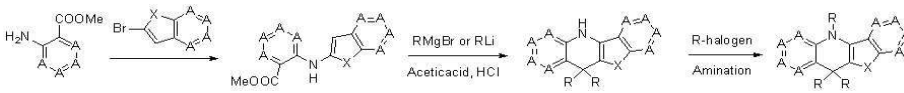
청구항 4

하기 반응식 1 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 화학식 2 내지 5의 제조방법:

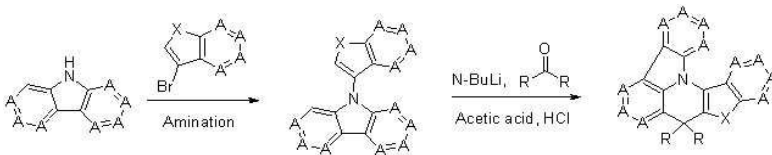
[반응식 1]



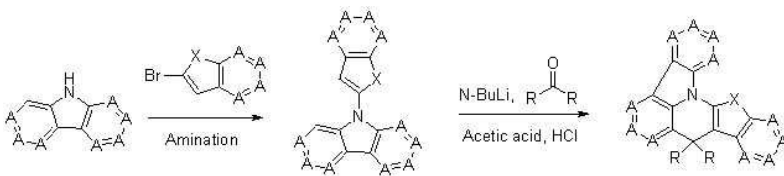
[반응식 2]



[반응식 3]



[반응식 4]



상기 반응식들에서 X, A는 화학식 1에서 정의된 바와 같으며, R은 화학식 1의 R₁ 및 R₂와 같다.

청구항 5

애노드(anode), 캐소드(cathode) 및 두 전극 사이에 제1항 기재의 화합물을 함유하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기물층이 제1항의 화합물을 발광 호스트 또는 도판트로서 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 특히 유기발광소자에 적용시 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가지게 할 수 있는 신규한 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기발광소자는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD, liquid crystal display)에 비해, 시야각, 대조비 등이 우수하고 백라이트가 불필요하여 경량 및 박형이 가능하며 소비전력 측면에서도 유리하고 색 재현 범위가 넓어, 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

[0003] 유기발광소자에서 유기물 층으로 사용되는 재료는 크게 기능에 따라, 발광 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자과 저분자로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있으며, 발광 재료는 발광 색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 물질로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 주로 구성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작고 발광 효율이 우수한 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트와 호스트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0004] 현재까지 이러한 유기발광소자에 사용되는 물질로서 다양한 화합물들이 알려져 있으나, 이제까지 알려진 물질들을 이용한 유기발광소자의 경우 높은 구동전압, 낮은 효율 및 짧은 수명으로 인해 실용화하는 데에 많은 어려움이 있었다. 따라서, 우수한 특성을 갖는 물질을 이용하여 저전압 구동, 고휘도 및 장수명을 갖는 유기발광소자를 개발하려는 노력이 지속되어 왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

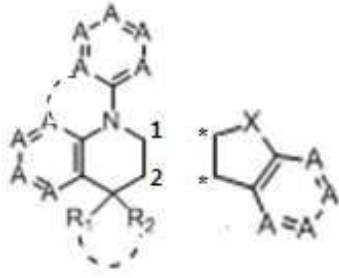
[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 유기발광소자에 적용시 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가지게 할 수 있는 신규한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명은 또한 상기 신규한 화합물을 포함하여 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가지게 할 수 있는 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] 상기 식에서,

[0011] *는 각각 1 및 2와 결합하며,

[0012] X는 O, S, Se, Te 또는 NAr이며, 여기서 Ar은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

[0013] A는 각각 독립적으로 N 또는 CR이며, 여기서 R은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며, 점선의 A 사이는 서로 연결될 수도 있으며, A가 CR일 경우 인접한 R은 서로 고리를 형성할 수 있으며,

[0014] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며, 점선의 R₁과 R₂는 서로 연결될 수도 있다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 화합물은 유기발광소자에 적용시 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가지게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.

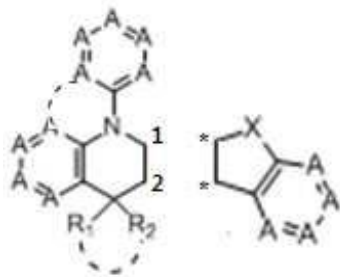
도면의 부호

- 10 : 기관
- 11 : 양극
- 12 : 정공주입층
- 13 : 정공전달층
- 14 : 발광층
- 15 : 전자전달층
- 16: 음극

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] 상기 식에서,

[0022] *는 각각 1 및 2와 결합하며,

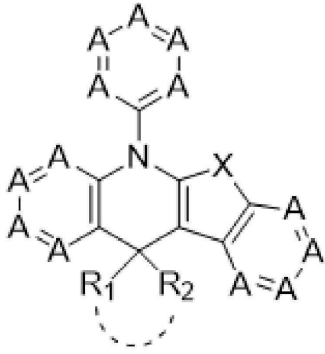
[0023] X는 O, S, Se, Te 또는 NAr이며, 여기서 Ar은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,

[0024] A는 각각 독립적으로 N 또는 CR이며, 여기서 R은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며, 점선의 A 사이는 서로 연결될 수도 있으며, A가 CR일 경우 인접한 R은 서로 고리를 형성할 수 있으며,

[0025] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₃₀의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이며, 점선의 R₁과 R₂는 서로 연결될 수도 있다.

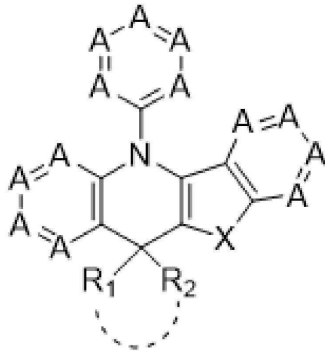
[0026] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 화학식 2 내지 5로 표시되는 것 중 하나일 수 있다.

[0027] [화학식 2]



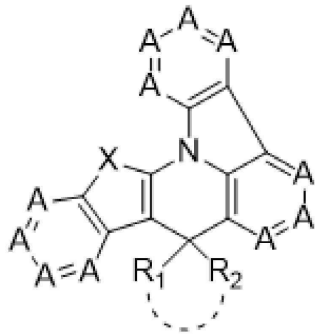
[0028]

[0029] [화학식 3]



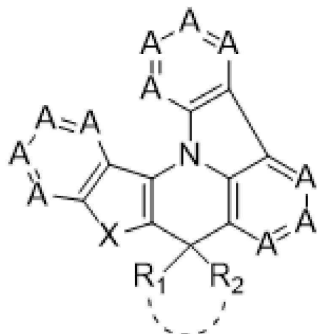
[0030]

[0031] [화학식 4]



[0032]

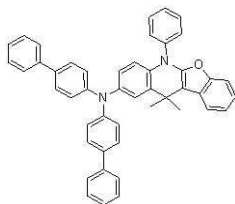
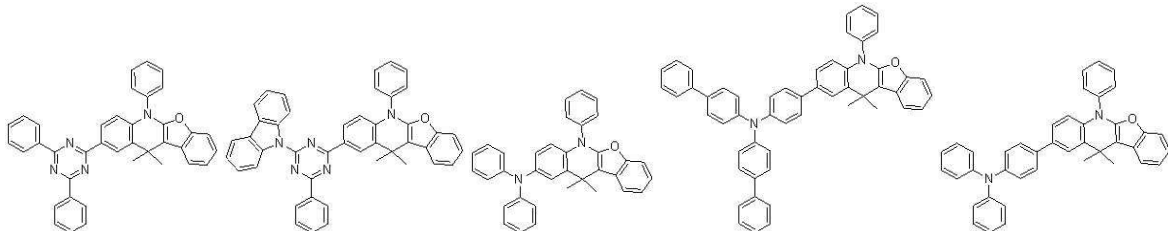
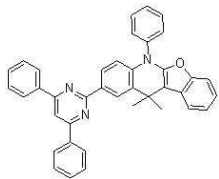
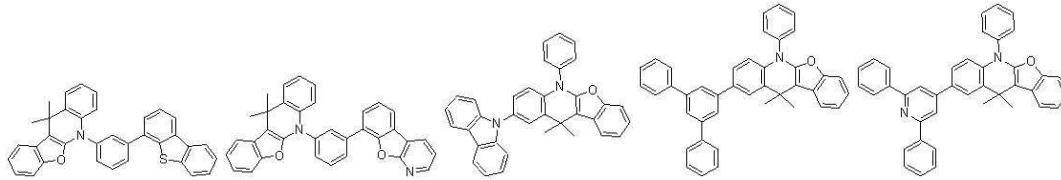
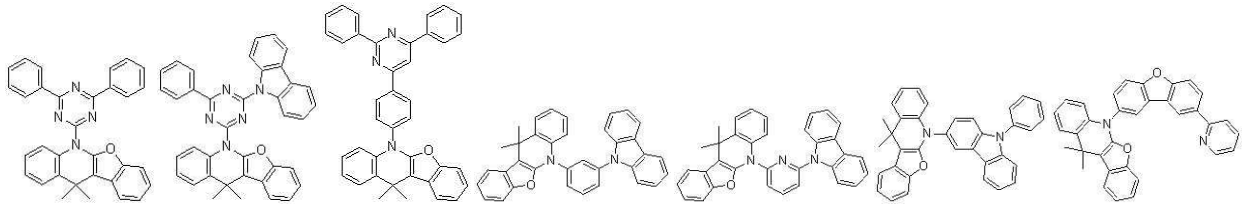
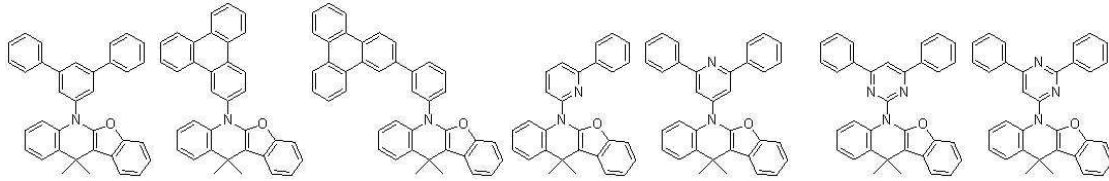
[0033] [화학식 5]



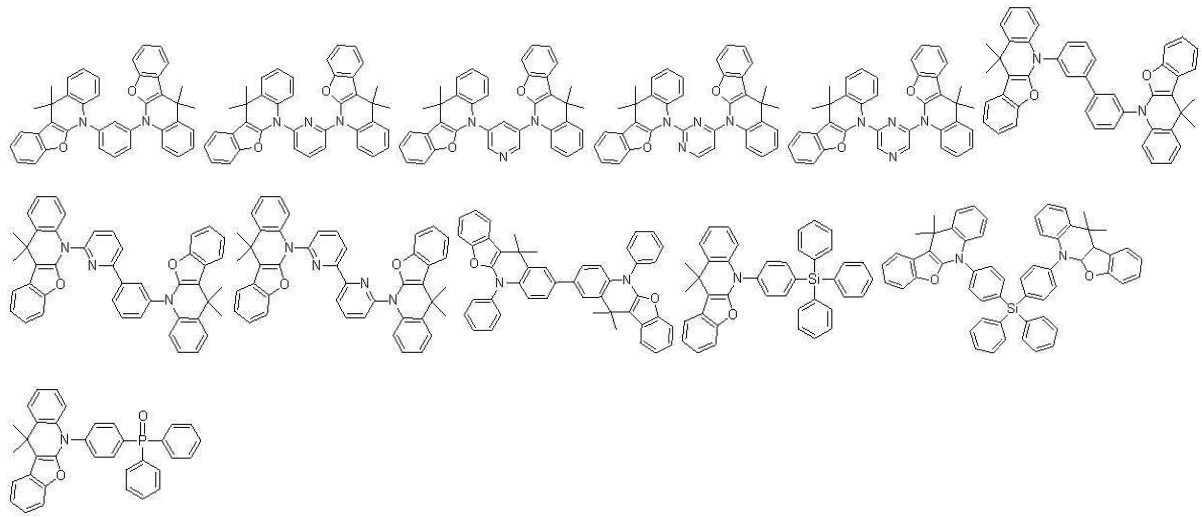
[0034]

[0035] 상기 화학식 2 내지 5에서 X, A, R₁ 및 R₂는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

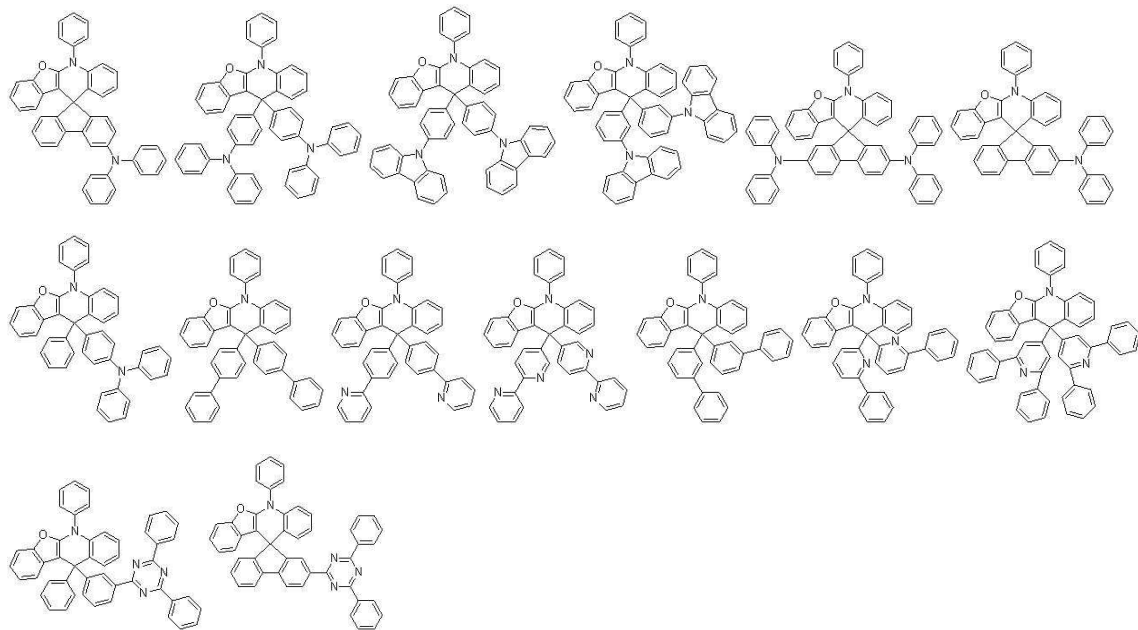
[0036] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 바람직한 예는 다음과 같다:



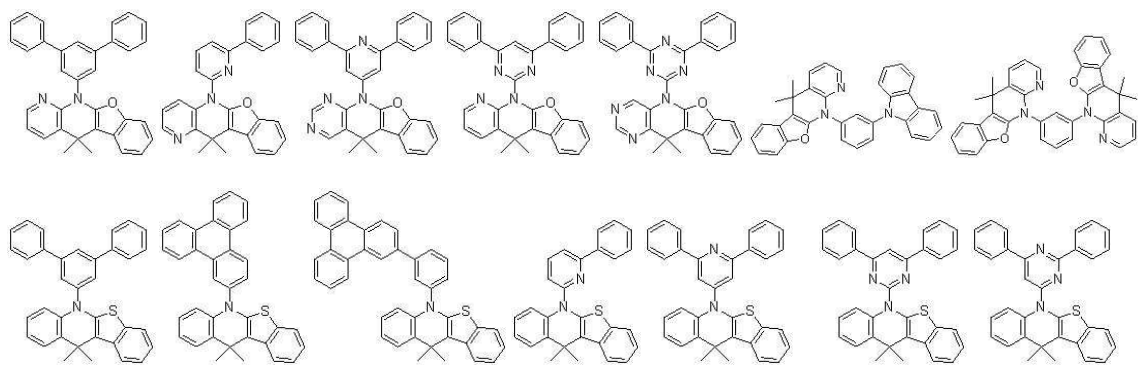
[0040]



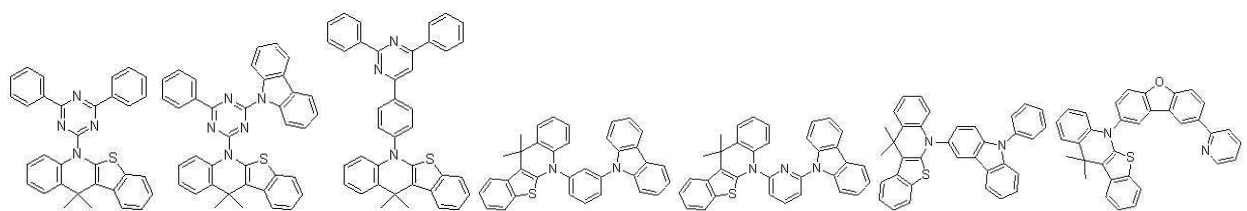
[0041]

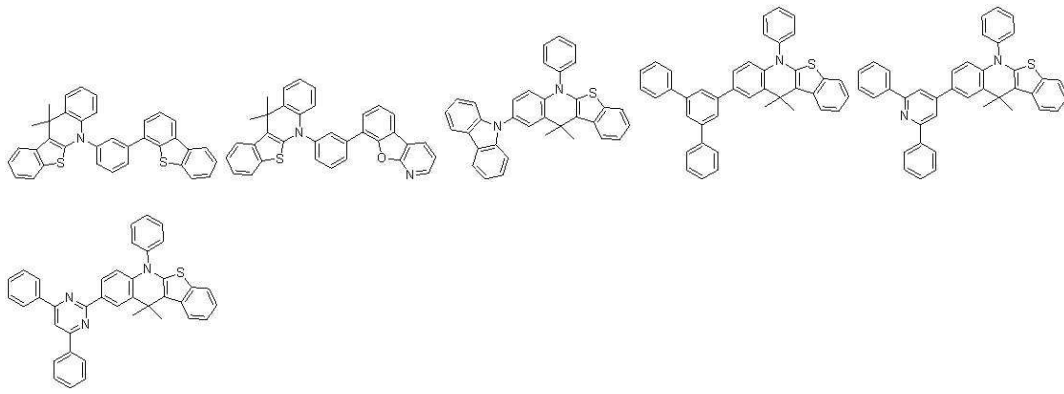


[0042]

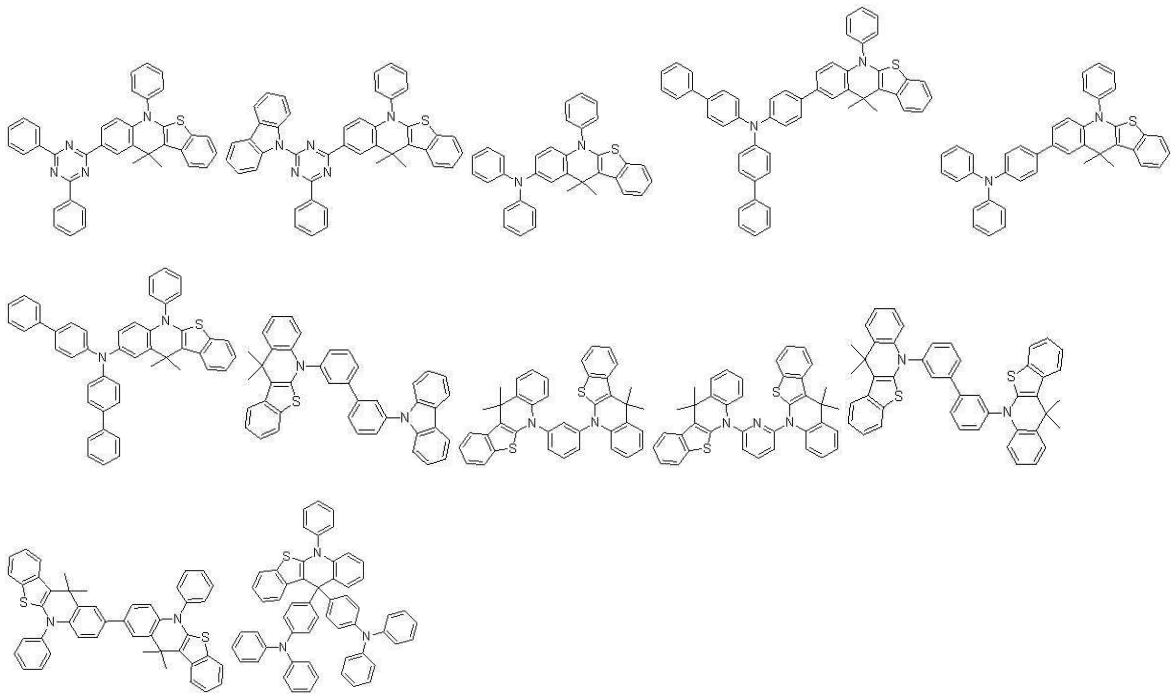


[0043]

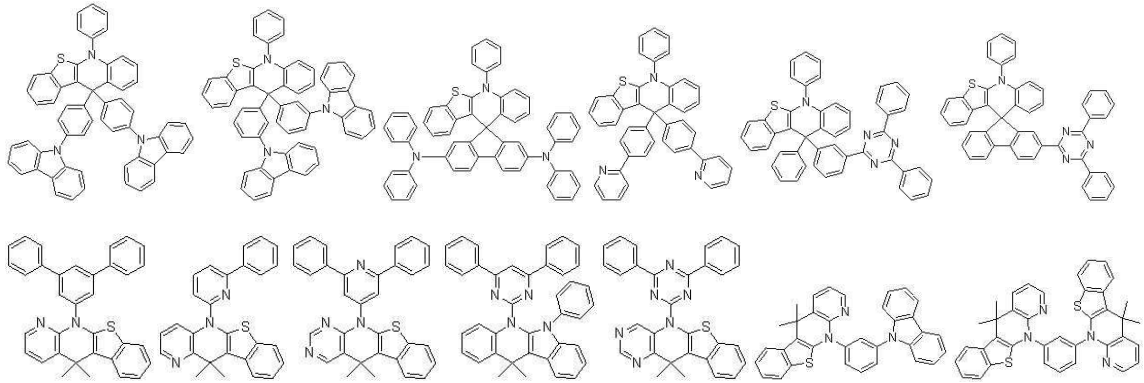




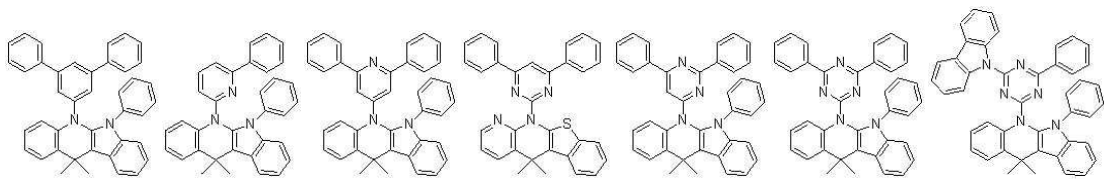
[0044]

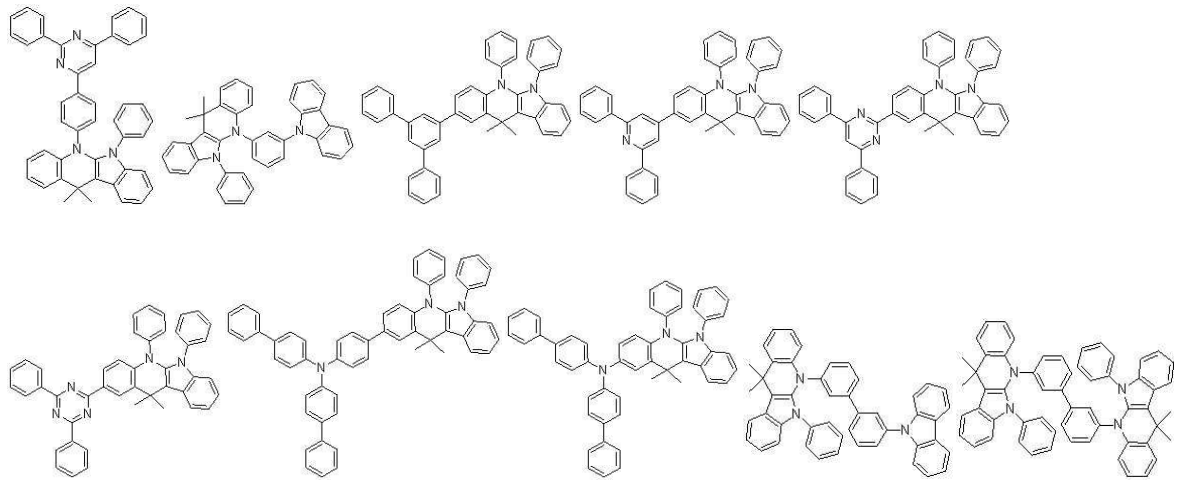


[0045]

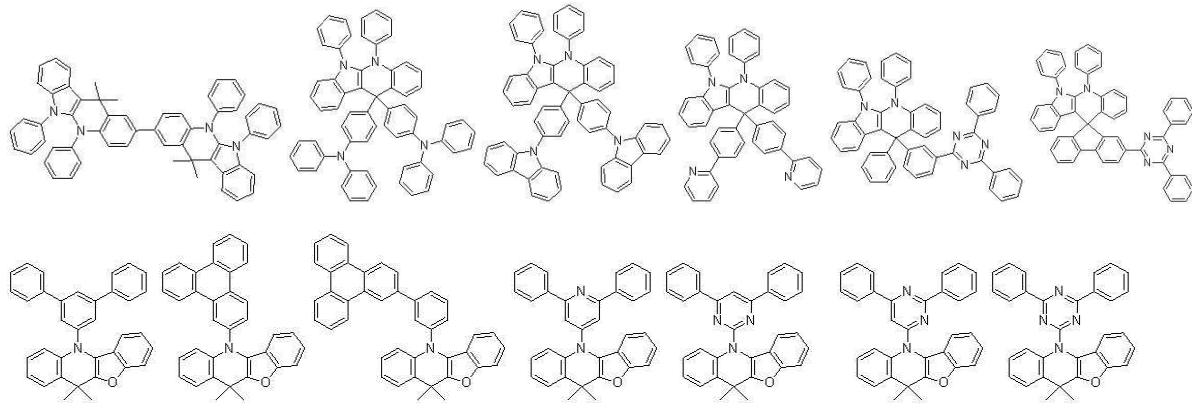


[0046]

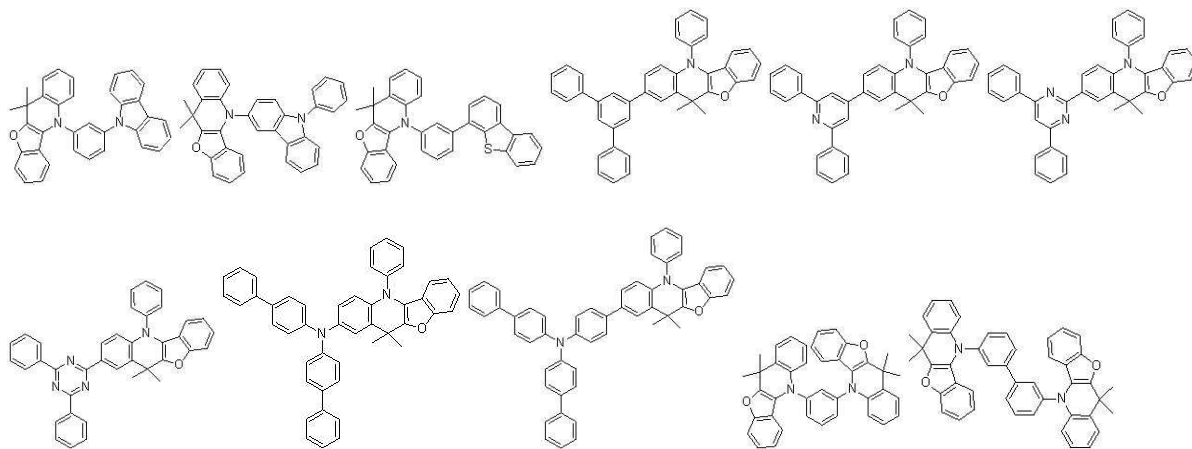




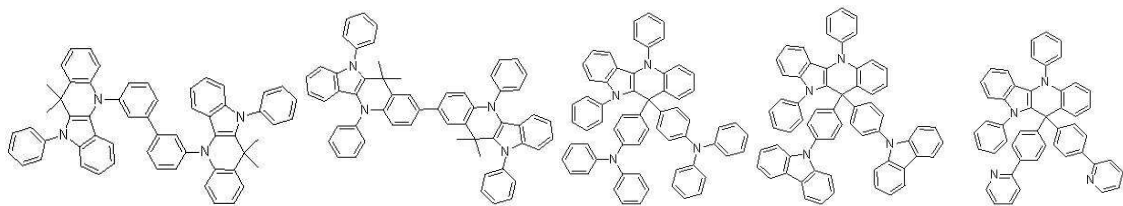
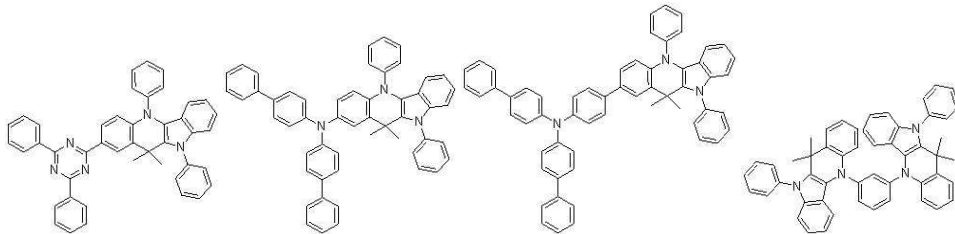
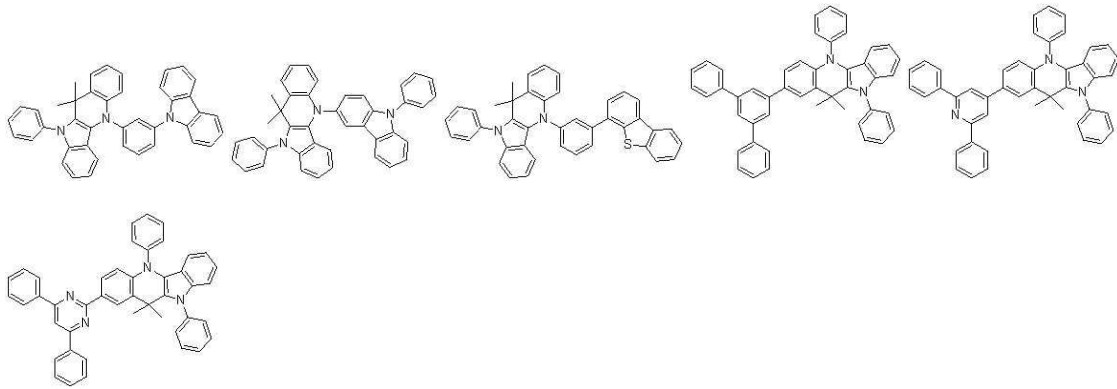
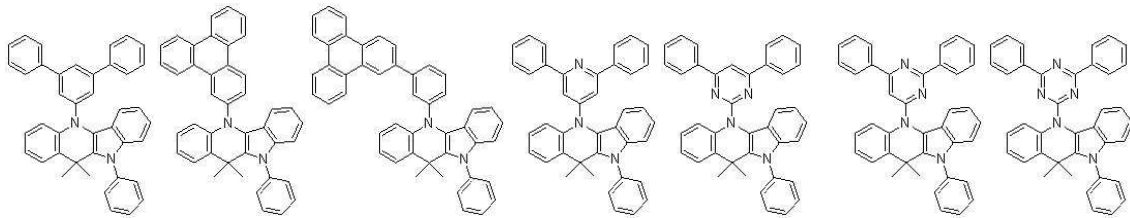
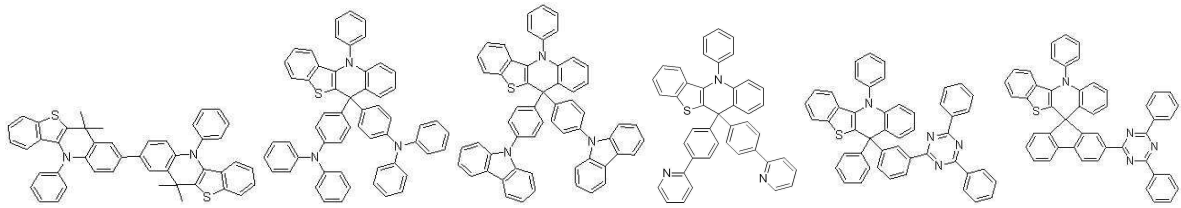
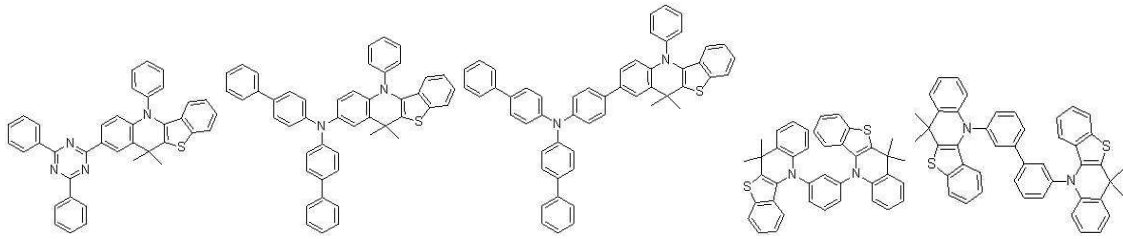
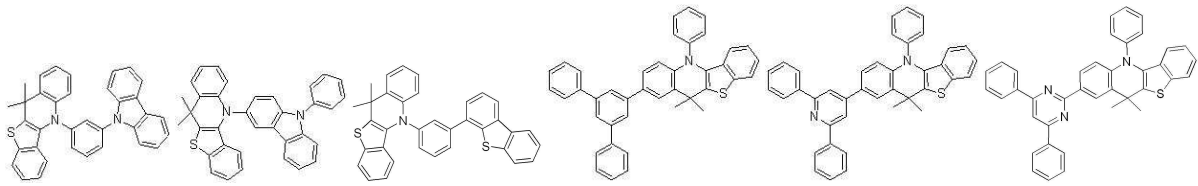
[0047]



[0048]



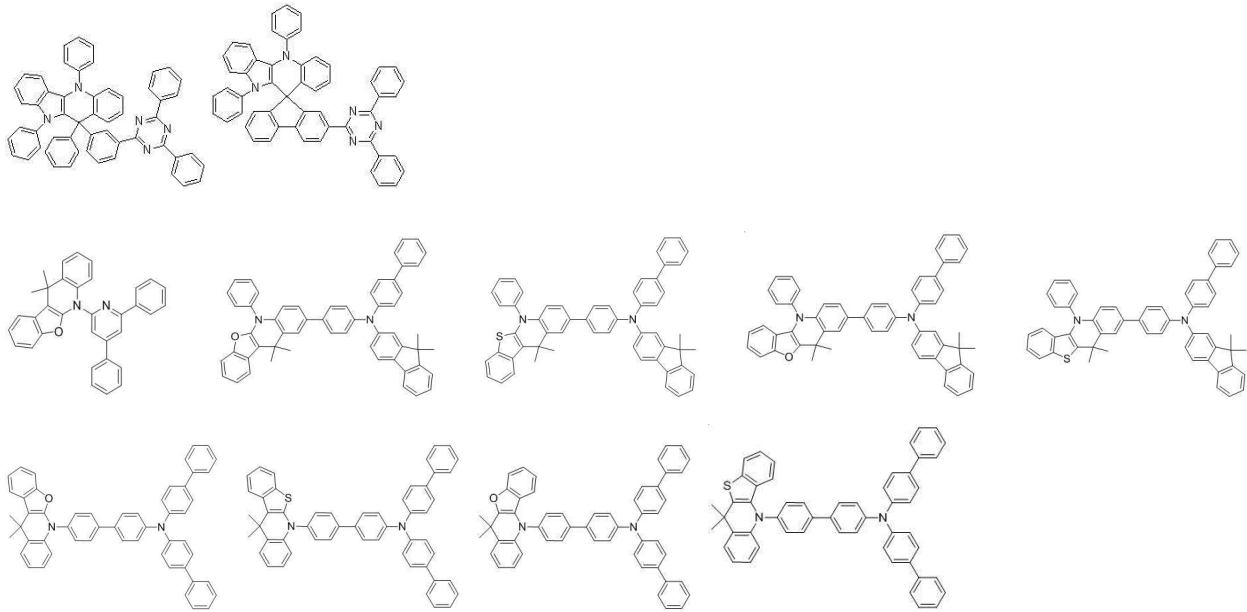
[0049]



[0050]

[0051]

[0052]



[0053]

[0054]

본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가져, 유기발광소자에 적용시 우수한 소자특성을 나타낼 수 있다.

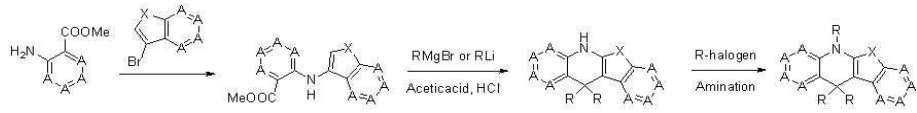
[0055]

또한 본 발명의 화합물은 하기 반응식 1 내지 4로 표시되는 반응식을 통하여 제조될 수 있다:

[0056]

[반응식 1]

[0057]



[0058]

[반응식 2]

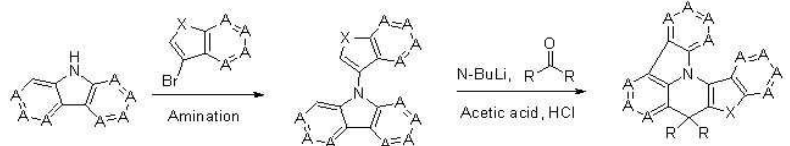
[0059]



[0060]

[반응식 3]

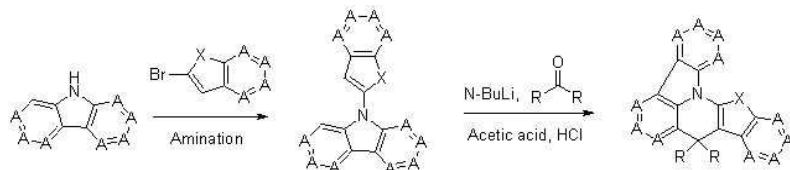
[0061]



[0062]

[반응식 4]

[0063]



[0064]

상기 반응식들에서 X, A는 화학식 1에서 정의된 바와 같으며, R은 화학식 1의 R₁ 및 R₂와 같다.

- [0065] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기물층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다. 바람직하기로는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광물질 또는 정공수송물질로 유기발광소자에 포함된다.
- [0066] 또한 본 발명의 유기발광소자는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 바, 상기 유기발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0067] 상기 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등의 유기물층을 1 개 이상 포함할 수 있다.
- [0068] 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성한다. 이때, 상기 기판은 통상의 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 특히 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면평활성, 취급용이성, 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용하는 것이 좋다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 상기 애노드 전극용 물질은 통상의 애노드 형성방법에 의해 증착할 수 있으며, 구체적으로 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 증착할 수 있다.
- [0069] 그 다음, 상기 애노드 전극 상부에 정공주입층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 핀정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50-500 °C의 증착온도, 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10 Å 내지 5 μm의 층 두께 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0070] 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA(4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민), m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민), m-MTDAPB(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠), HI-406(N¹,N^{1'}-(비페닐-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐벤젠-1,4-디아민) 등을 정공주입층 물질로 사용할 수 있다.
- [0071] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 핀정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [0072] 또한, 상기 정공수송층 물질은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 좋으며, 또한 정공수송층에 사용되고 있는 통상의 공지 물질 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있으며, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물과 공지 정공수송층 물질을 혼합하여 사용할 수도 있다. 구체적으로, 공지 정공수송층 물질은 N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [0073] 그 후, 상기 정공수송층 상부에 발광층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 핀정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 발광층 재료는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 호스트 또는 도펀트로 사용할 수 있다.
- [0074] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 호스트로 사용하는 경우, 인광 또는 형광 도펀트를 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이때, 형광 도펀트로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, 또는 BD142(N⁶,N¹²-비스(3,4-디메틸페닐)-N⁶,N¹²-디메틸크리센-6,12-디아민)를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로는 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic(이리듐(III) 비스[4,6-다이플루오로페닐]-피리디나토-N,C2') 피콜린산염), UDC사의 적색 인광 도펀트 RD61 등이 공동 진공증착(도핑)될 수 있다. 도펀트의 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 100 중량부 대비 도펀트가 0.01 내지

15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 만약 도펀트의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 도펀트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않는다는 문제점이 있으며, 15 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소된다는 문제점이 있다.

[0075] 또한, 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공억제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스펀코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공억제물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공억제재료로 사용되고 있는 공지에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공억제재료 등을 들 수 있으며, 대표적으로 Balq(비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄 비페녹사이드), 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP(바소쿠프로인)) 등을 사용할 수 있다.

[0076] 상기와 같이 형성된 발광층 상부에는 전자수송층이 형성되는데, 이때 상기 전자수송층은 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0077] 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(AlQ_3), 또는 ET4(6,6'-(3,4-디메틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비피리딘)을 사용할 수 있다. 또한, 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며, 전자주입층 물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[0078] 또한, 상기 전자수송층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.

[0079] 그 뒤, 상기 전자수송층 상부에 전자주입층 물질을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자수송층은 통상의 전자주입층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0080] 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 있다. 또한, 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0081] 본 발명의 유기발광소자는 애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 구조의 유기발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

[0082] 상기와 같이 본 발명에 따라 형성되는 각 유기물층의 두께는 요구되는 정도에 따라 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 1,000 nm이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 150 nm인 것이 좋다.

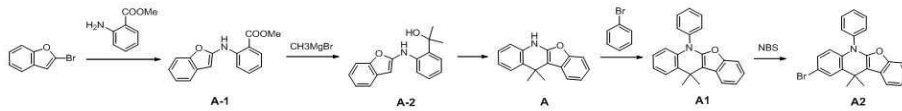
[0083] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 유기물층의 두께를 분자 단위로 조절할 수 있기 때문에 표면이 균일하며, 형태안정성이 뛰어난 장점이 있다.

[0084] 본 발명의 유기발광소자는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하여 정공 및 전자 전달 특성이 우수하고, 동시에 높은 삼중항 에너지 및 높은 Tg를 구현할 수 있으며, 낮은 구동전압, 저소비전력, 고효율 및 장수명을 가진다.

[0085] 이하 본 발명에 따른 화합물의 구조 및 그 합성예와 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

[0086]

[0087] **중간체A 및 A2의 합성**



[0088]

[0089] [A-1의 합성]

[0090] 2-bromobenzofuran 50.0 g, methyl 2-aminobenzoate 42.2 g, t-BuONa 36.6 g, Pd₂(dba)₃ 9.3 g, (t-Bu)₃P 11.3 ml를 톨루엔 750 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 A-1 50.2 g (수율 74%)를 얻었다.

[0091]

[0092] [A-2의 합성]

[0093] 상기 중간체 A-1 50.0 g을 THF 1200 ml에 녹인 후, 0 °C까지 온도를 내렸다. CH₃MgBr 187.1 ml를 천천히 첨가하고 상온으로 천천히 올려 2시간 교반 후 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 A-2 33.5 g (수율 67%)를 얻었다.

[0094]

[0095] [A의 합성]

[0096] 상기 A-2 33.5 g에 아세트산 335 ml와 염산 1.4 ml를 넣은 후 24시간 동안 환류 교반시킨 후 상온으로 온도를 내렸다. 석출된 고체를 필터 후 컬럼정제하여 중간체 A 20.3 g (수율 65%)를 얻었다.

[0097] m/z: 249.12 (100.0%), 250.12 (18.6%), 251.12 (1.9%)

[0098]

[0099] [A1의 합성]

[0100] 상기 A 7.0 g, bromobenzene 5.73 g, t-BuONa 4.0 g, Pd₂(dba)₃ 1.0 g, (t-Bu)₃P 1.5 ml를 톨루엔 100 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 A1 7.04 g (수율 77%)를 얻었다.

[0101]

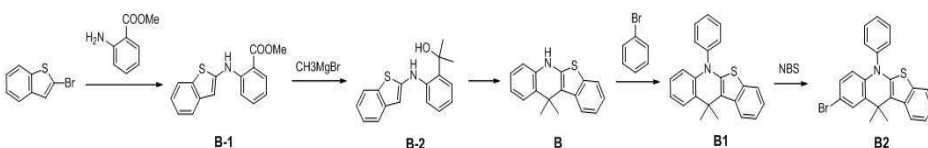
[0102] [A2의 합성]

[0103] 상기 A1 7 g을 MC 70 ml에 녹인 후 NBS 4.0 g을 적가한 후 6시간 동안 교반시켰다. 증류수와 MC를 이용하여 유기층을 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 A2 6.18 g (수율 71%)를 얻었다.

[0104] m/z: 405.06 (100.0%), 403.06 (99.5%), 404.06 (25.0%), 406.06 (24.4%), 407.06 (3.2%)

[0105]

[0106] **중간체B 및 B2의 합성**



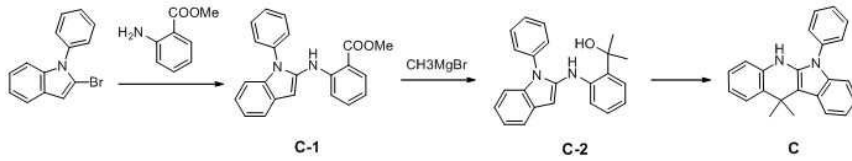
[0107]

[0108] 2-bromobenzofuran 대신 2-bromobenzo[b]thiophene으로 반응한 것을 제외하고는 중간체 A-1, 중간체 A-2, 중간체 A, 중간체 A1, 중간체 A2와 같은 절차로 중간체 B 및 중간체 B2를 합성하였다.

[0109] m/z: 265.09 (100.0%), 266.10 (18.6%), 267.09 (4.6%), 267.10 (1.8%), 266.09 (1.2%)

[0110]

[0111] **중간체C의 합성**

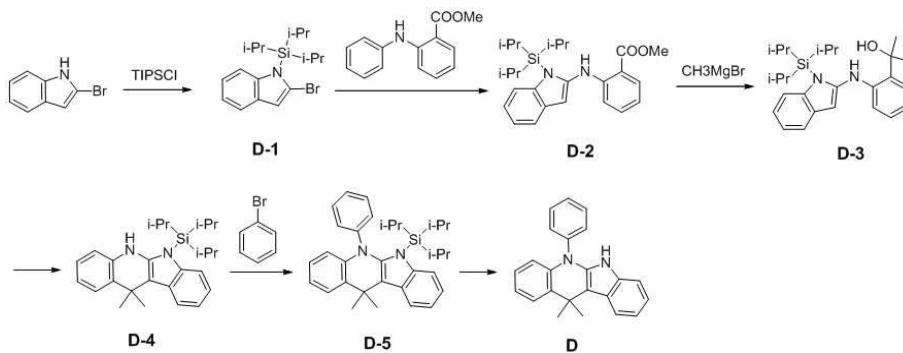


[0112]

[0113] 2-bromobenzofuran 대신 2-bromo-1-phenyl-1H-indole으로 반응한 것을 제외하고는 중간체 A-1, 중간체 A-2, 중간체 A, 중간체 A1, 중간체 A2와 같은 절차로 중간체 C를 합성하였다.

[0114]

[0115] **중간체D의 합성**



[0116]

[0117] [D-1의 합성]

[0118] 둥근바닥 플라스크에 NaH 4.41 g, 2-bromo-1H-indole 30 g을 THF 300 ml에 녹인 후 교반하였다. 상기 용액에 Triisopropylsilyl chloride 32.45 g을 첨가하고 2시간 교반하고 용매를 감압여과하여 중간체 D-1 50.15 g(수율 93%)을 얻었다.

[0119]

[0120] [D-2의 합성]

[0121] 상기 중간체 D-1 50.0 g, methyl 2-aminobenzoate 23.6 g, t-BuONa 20.5 g, Pd₂(dba)₃ 5.2 g, (t-Bu)₃P 6.5 ml를 톨루엔 750 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 D-2 40.8g (수율 68%)를 얻었다.

[0122]

[0123] [D-3의 합성]

[0124] 상기 중간체 D-2 40.8 g을 THF 1000 ml에 녹인 후, 0 °C까지 온도를 내렸다. CH₃MgBr 96.5 ml를 천천히 첨가하고 상온으로 천천히 올려 2시간 교반 후 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 D-3 27.7 g (수율 68%)를 얻었다.

[0125]

[0126] [D-4의 합성]

[0127] 상기 D-3 27.7 g에 아세트산 277 ml와 염산 1.1 ml를 넣은 후 24시간 동안 환류 교반시킨 후 상온으로 온도를 내렸다. 석출된 고체를 필터 후 컬럼정제하여 중간체 D-4 17.8 g (수율 67%)를 얻었다.

[0128]

[0129] [D-5의 합성]

[0130] 상기 중간체 D-4 17.8 g, bromobenzene 8.3 g, t-BuONa 6.4 g, Pd₂(dba)₃ 1.6 g, (t-Bu)₃P 2.2 ml를 톨

루엔 270 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 D-5 12.7 g (수율 60%)를 얻었다.

[0131]

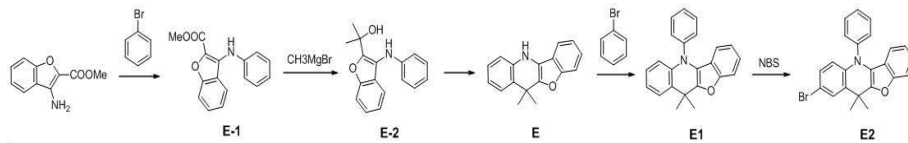
[0132] [D의 합성]

[0133] 상기 중간체 D-5 12.7 g, Tetra-n-butylammonium fluoride 1.05 g을 THF 250 ml에 녹인 후 1시간 교반 한 후 증류수와 MC로 유기층을 추출하고 감압여과한 후 컬럼 정제하여 중간체 D 7.63 g(수율 89%)를 얻었다.

[0134] m/z: 324.16 (100.0%), 325.17 (25.1%), 326.17 (3.0%)

[0135]

[0136] **중간체E 및 E2의 합성**



[0137]

[0138] [E-1의 합성]

[0139] methyl 3-aminobenzofuran-2-carboxylate 50.0 g, bromobenzene 38.4 g, t-BuONa 36.6 g, Pd₂(dba)₃ 9.30 g, (t-Bu)₃P 10.3 ml를 톨루엔 750 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 E-1 47.5 g (수율 70%)를 얻었다.

[0140]

[0141] [E-2의 합성]

[0142] 상기 중간체 E-1 47.4 g을 THF 1100 ml에 녹인 후, 0 °C까지 온도를 내렸다. CH₃MgBr 177.4 ml를 천천히 첨가하고 상온으로 천천히 올려 2시간 교반 후 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 E-2 33.2 g (수율 70%)를 얻었다.

[0143]

[0144] [E의 합성]

[0145] 상기 E-2 33.2 g에 아세트산 330 ml와 염산 1.4 ml를 넣은 후 24시간 동안 환류 교반시킨 후 상온으로 온도를 내렸다. 석출된 고체를 필터 후 컬럼정제하여 중간체 E 19.5g (수율 63%)를 얻었다.

[0146] m/z: 249.12 (100.0%), 250.12 (18.6%), 251.12 (1.9%)

[0147]

[0148] [E1의 합성]

[0149] 상기 E 7.0 g, bromobenzene 5.73 g, t-BuONa 4.0 g, Pd₂(dba)₃ 1.0 g, (t-Bu)₃P 1.5 ml를 톨루엔 100 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 E1 6.85 g (수율 75%)를 얻었다.

[0150]

[0151] [E2의 합성]

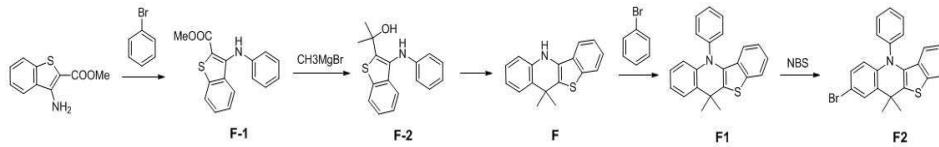
[0152] 상기 E1 6.85 g을 MC 70 ml에 녹인 후 NBS 3.9 g을 적가한 후 6시간 동안 교반시켰다. 증류수와 MC를 이용하여 유기층을 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 E2 5.9 g (수율 70%)를 얻었다.

[0153] m/z: 405.06 (100.0%), 403.06 (99.5%), 404.06 (25.0%), 406.06 (24.4%), 407.06 (3.2%)

[0154]

[0155]

[0156] **중간체F 및 F2의 합성**

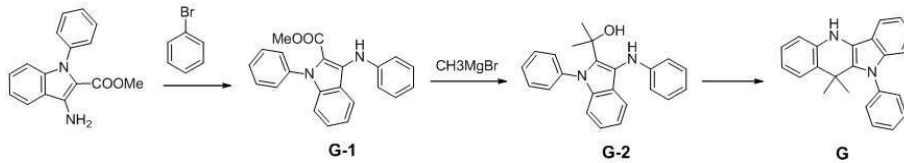


[0157]

[0158] methyl 3-aminobenzofuran-2-carboxylate 대신 methyl 3-aminobenzo[b]thiophene-2-carboxylate로 반응한 것을 제외하고는 중간체 E-1, 중간체 E-2, 중간체 E, 중간체 E1, 중간체 E2와 같은 절차로 중간체 F 및 중간체 F2를 합성하였다.

[0159]

[0160] **중간체G의 합성**

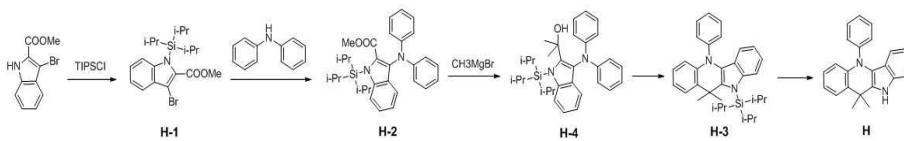


[0161]

[0162] methyl 3-aminobenzofuran-2-carboxylate 대신 methyl 3-amino-1-phenyl-1H-indole-2-carboxylate로 반응한 것을 제외하고는 중간체 C-1, 중간체 C-2, 중간체 C와 같은 절차로 중간체 G를 합성하였다.

[0163]

[0164] **중간체H의 합성**



[0165]

[0166] [H-1의 합성]

[0167] 둥근바닥 플라스크에 NaH 3.4 g, methyl 3-bromo-1H-indole-2-carboxylate 30 g을 THF 300 ml에 녹인 후 교반하였다. 상기 용액에 Triisopropylsilyl chloride 25.04 g을 첨가하고 2시간 교반하고 용매를 감압여과하여 중간체 H-1 42.64 g(수율 88%)을 얻었다.

[0168]

[0169] [H-2의 합성]

[0170] 상기 중간체 H-1 42.6 g, diphenylamine 19.3 g, t-BuONa 14.9 g, Pd₂(dba)₃ 3.8 g, (t-Bu)₃P 4.6 ml를 톨루엔 650 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 H-2 37.8 g (수율 73%)를 얻었다.

[0171]

[0172] [H-3의 합성]

[0173] 상기 중간체 H-2 37.8 g을 THF 900 ml에 녹인 후, 0 °C까지 온도를 내렸다. CH₃MgBr 75.8 ml를 천천히 첨가하고 상온으로 천천히 올려 2시간 교반 후 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 H-3 26.8 g (수율 71%)를 얻었다.

[0174]

[0175] [H-4의 합성]

[0176] 상기 H-3 26.8 g에 아세트산 270 ml와 염산 1.1 ml를 넣은 후 24시간 동안 환류 교반시킨 후 상온으로 온도를 내렸다. 석출된 고체를 필터 후 컬럼정제하여 중간체 H-4 18.1 g (수율 70%)를 얻었다.

[0177]

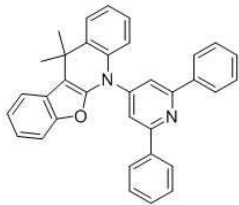
[0178] [H의 합성]

[0179] 상기 중간체 H-4 18.1 g, Tetra-n-butylammonium fluoride 1.5 g을 THF 360 ml에 녹인 후 1시간 교반한 후 증류수와 MC로 유기층을 추출하고 감압여과한 후 컬럼 정제하여 중간체 H 10.53 g(수율 86%)를 얻었다.

[0180] m/z: 324.16 (100.0%), 325.17 (25.1%), 326.17 (3.0%)

[0181]

[0182] **화합물1의 합성**



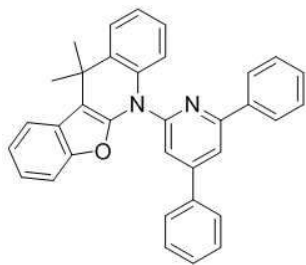
[0183]

[0184] 상기 중간체 A 2.5 g, 4-bromo-2,6-diphenylpyridine 3.73 g, t-BuONa 1.45 g, Pd₂(dba)₃ 0.37 g, (t-Bu)₃P 0.5 ml를 톨루엔 40 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물1 2.93 g (수율 61%)를 얻었다.

[0185] m/z: 478.20 (100.0%), 479.21 (37.1%), 480.21 (6.9%)

[0186]

[0187] **화합물2의 합성**



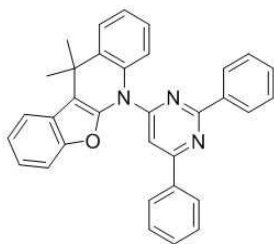
[0188]

[0189] 4-bromo-2,6-diphenylpyridine을 2-bromo-4,6-diphenylpyridine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물1과 같은 방법으로 화합물2를 합성하였다.

[0190] m/z: 478.20 (100.0%), 479.21 (37.1%), 480.21 (6.9%)

[0191]

[0192] **화합물3의 합성**



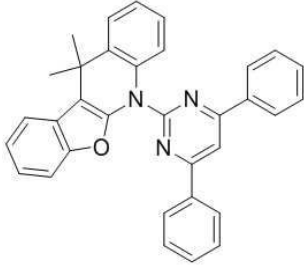
[0193]

[0194] 4-bromo-2,6-diphenylpyridine을 4-bromo-2,6-diphenylpyrimidine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물1과 같은 방법으로 화합물3을 합성하였다.

[0195] m/z: 479.20 (100.0%), 480.20 (36.8%), 481.21 (6.3%)

[0196]

[0197] **화합물4의 합성**



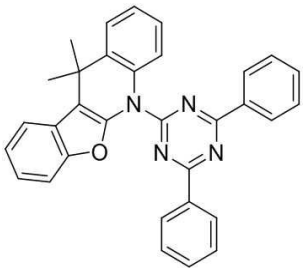
[0198]

[0199] 4-bromo-2,6-diphenylpyridine을 2-bromo-4,6-diphenylpyrimidine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 1과 같은 방법으로 화합물4를 합성하였다.

[0200] m/z: 479.20 (100.0%), 480.20 (36.8%), 481.21 (6.3%)

[0201]

[0202] **화합물5의 합성**



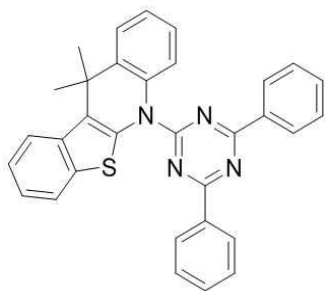
[0203]

[0204] 상기 중간체 A 2.5 g, NaH 0.30 g을 DMF 25 ml에 넣고 교반하였다. 여기에 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 3.22 g을 DMF 30 ml에 녹인 후 천천히 적가하였다. 상온에서 교반 후 TLC로 반응 종결을 확인하고 실리카 필터 후 재결정하여 화합물5 2.56 g (수율 53%)를 얻었다.

[0205] m/z: 480.20 (100.0%), 481.20 (34.9%), 482.20 (6.6%), 481.19 (1.5%)

[0206]

[0207] **화합물6의 합성**



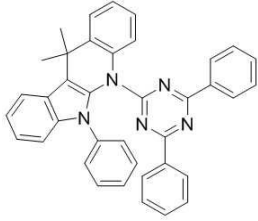
[0208]

[0209] 중간체 A를 중간체 B로 반응한 것을 제외하고는 화합물5와 같은 방법으로 화합물6을 합성하였다.

[0210] m/z: 496.17 (100.0%), 497.18 (34.9%), 498.18 (5.9%), 498.17 (5.3%), 497.17 (2.3%), 499.17 (1.6%)

[0211]

[0212] **화합물7의 합성**



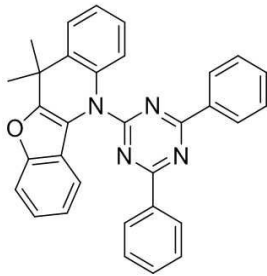
[0213]

[0214] 중간체 A를 중간체 C로 반응한 것을 제외하고는 화합물5와 같은 방법으로 화합물7을 합성하였다.

[0215] m/z: 555.24 (100.0%), 556.25 (41.4%), 557.25 (8.4%), 556.24 (1.8%), 558.25 (1.2%)

[0216]

[0217] **화합물8의 합성**



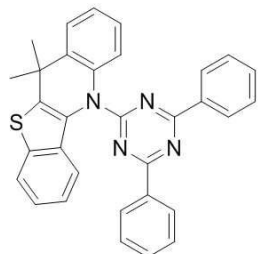
[0218]

[0219] 중간체 A를 중간체 E로 반응한 것을 제외하고는 화합물5와 같은 방법으로 화합물8을 합성하였다.

[0220] m/z: 480.20 (100.0%), 481.20 (34.9%), 482.20 (6.6%), 481.19 (1.5%)

[0221]

[0222] **화합물9의 합성**



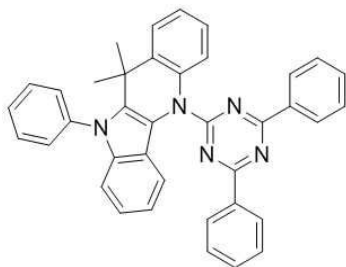
[0223]

[0224] 중간체 A를 중간체 F로 반응한 것을 제외하고는 화합물5와 같은 방법으로 화합물9를 합성하였다.

[0225] m/z: 496.17 (100.0%), 497.18 (34.9%), 498.18 (5.9%), 498.17 (5.3%), 497.17 (2.3%), 499.17 (1.6%)

[0226]

[0227] **화합물10의 합성**



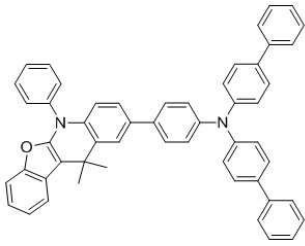
[0228]

[0229] 중간체 A를 중간체 G로 반응한 것을 제외하고는 화합물5와 같은 방법으로 화합물10을 합성하였다.

[0230] m/z: 555.24 (100.0%), 556.25 (41.4%), 557.25 (8.4%), 556.24 (1.8%), 558.25 (1.2%)

[0231]

[0232] **화합물11의 합성**



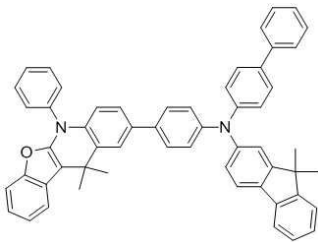
[0233]

[0234] 둥근바닥플라스크에 중간체 A2 3.0 g, N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 3.98 g을 톨루엔 30 ml에 녹이고 K₂CO₃(2M) 12 ml와 Pd(PPh₃)₄ 0.26 g을 넣은 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결시켰다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물11 2.17 g (수율 57%)를 얻었다.

[0235] m/z: 644.28 (100.0%), 645.29 (51.3%), 646.29 (13.1%), 647.29 (2.3%)

[0236]

[0237] **화합물12의 합성**



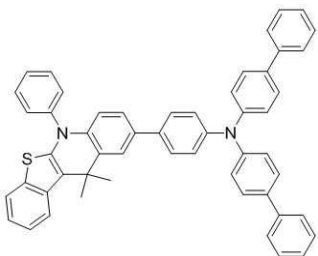
[0238]

[0239] N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 12를 합성하였다.

[0240] m/z: 694.30 (100.0%), 695.30 (56.4%), 696.31 (15.2%), 697.31 (2.8%)

[0241]

[0242] **화합물13의 합성**



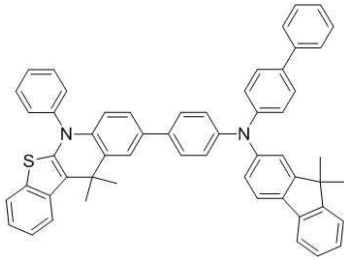
[0243]

[0244] 중간체A2 대신 중간체B2로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 13을 합성하였다.

[0245] m/z: 736.29 (100.0%), 737.29 (58.9%), 738.30 (16.4%), 738.29 (5.4%), 739.30 (3.2%), 739.29 (2.7%)

[0246]

[0247] **화합물14의 합성**



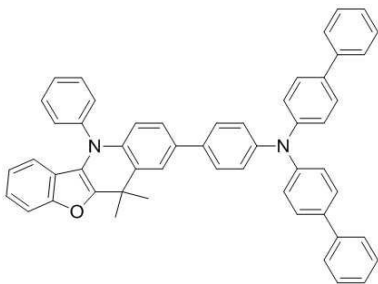
[0248]

[0249] 중간체A2 대신 중간체B2로 N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 14를 합성하였다.

[0250] m/z: 776.32 (100.0%), 777.33 (61.1%), 778.33 (18.8%), 778.32 (5.0%), 779.33 (3.8%), 779.32 (2.8%), 777.32 (1.5%)

[0251]

[0252] **화합물15의 합성**



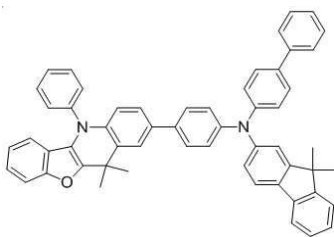
[0253]

[0254] 중간체A2 대신 중간체E2로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 15를 합성하였다.

[0255] m/z: 720.31 (100.0%), 721.32 (57.8%), 722.32 (16.6%), 723.32 (3.2%)

[0256]

[0257] **화합물16의 합성**



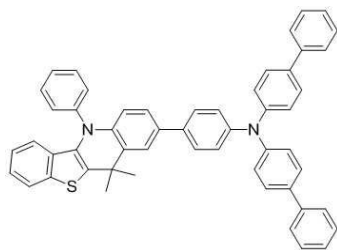
[0258]

[0259] 중간체A2 대신 중간체E2로 N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 16을 합성하였다.

[0260] m/z: 760.35 (100.0%), 761.35 (61.1%), 762.35 (19.0%), 763.36 (3.6%)

[0261]

[0262] **화합물17의 합성**



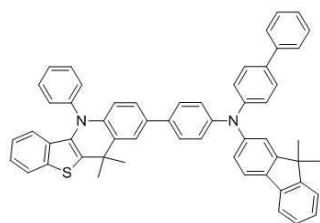
[0263]

[0264] 중간체A2 대신 중간체F2로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 17을 합성하였다.

[0265] m/z: 736.29 (100.0%), 737.29 (58.9%), 738.30 (16.4%), 738.29 (5.4%), 739.30 (3.2%), 739.29 (2.7%)

[0266]

[0267] **화합물18의 합성**



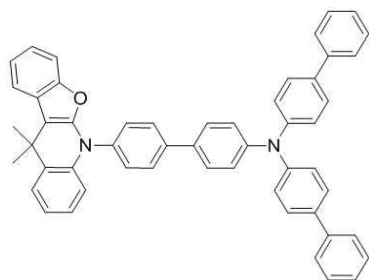
[0268]

[0269] 중간체A2 대신 중간체F2로 N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)naphthalen-1-amine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물11과 같은 방법으로 화합물 18을 합성하였다.

[0270] m/z: 776.32 (100.0%), 777.33 (61.1%), 778.33 (18.8%), 778.32 (5.0%), 779.33 (3.8%), 779.32 (2.8%), 777.32 (1.5%)

[0271]

[0272] **화합물19의 합성**



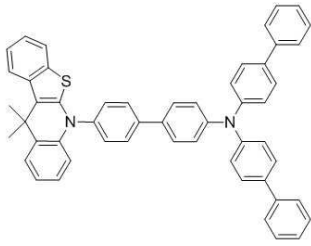
[0273]

[0274] 상기 중간체 A 2.5 g, N,N-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-amine 6.65 g, t-BuONa 1.45 g, Pd₂(dba)₃ 0.37 g, (t-Bu)₃P 0.5 ml를 톨루엔 100 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응 종결을 확인한 후 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물19 3.98g (수율 55%)를 얻었다.

[0275] m/z: 720.31 (100.0%), 721.32 (57.8%), 722.32 (16.6%), 723.32 (3.2%)

[0276]

[0277] **화합물20의 합성**



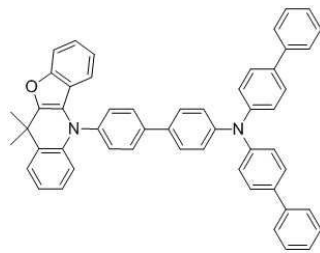
[0278]

[0279] 중간체A 대신 중간체B로 반응한 것을 제외하고는 화합물19과 같은 방법으로 화합물 20을 합성하였다.

[0280] m/z: 736.29 (100.0%), 737.29 (58.9%), 738.30 (16.4%), 738.29 (5.4%), 739.30 (3.2%), 739.29 (2.7%)

[0281]

[0282] **화합물21의 합성**



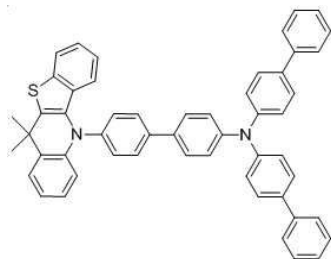
[0283]

[0284] 중간체A 대신 중간체E로 반응한 것을 제외하고는 화합물19과 같은 방법으로 화합물 21을 합성하였다.

[0285] m/z: 720.31 (100.0%), 721.32 (57.8%), 722.32 (16.6%), 723.32 (3.2%)

[0286]

[0287] **화합물22의 합성**



[0288]

[0289] 중간체A 대신 중간체F로 반응한 것을 제외하고는 화합물19과 같은 방법으로 화합물 22를 합성하였다.

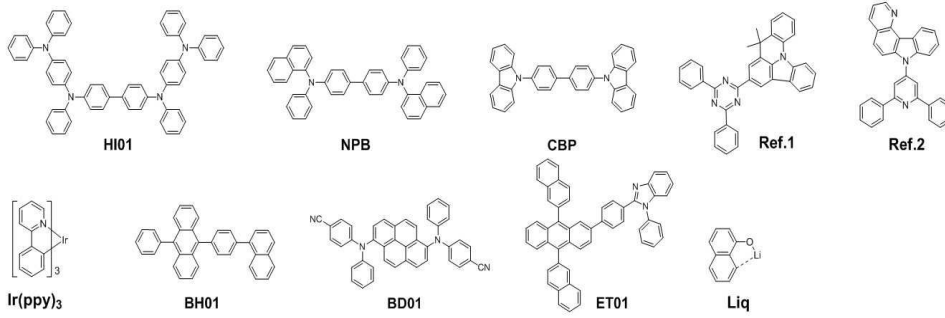
[0290] m/z: 736.29 (100.0%), 737.29 (58.9%), 738.30 (16.4%), 738.29 (5.4%), 739.30 (3.2%), 739.29 (2.7%)

[0291]

[0292] **유기발광소자의 제조**

[0293] 도 1에 기재된 구조에 따라 유기발광소자를 제조하였다. 유기발광소자는 아래로부터 정공주입전극(11)/정공주입층(12)/정공수송층(13)/발광층(14)/전자전달층(15)/전자주입전극(16) 순으로 적층되어 있다.

[0294] 실시예 및 비교예의 정공주입층(12), 정공전달층(13), 발광층(14), 전자전달층(15)는 아래와 같은 물질을 사용하였다.



[0295]

[0296]

[0297]

실시예 1

인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 HT01 600 Å, 정공수송층으로 NPB 250 Å를 제막하였다. 다음으로 상기 발광층으로 화합물1 : Ir(ppy)₃ 10%로 도핑하여 250 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 ET01:Liq(1:1) 300 Å 제막한 후 LiF 10 Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

[0298]

[0299]

실시예 2 내지 실시예 10

실시예 1과 같은 방법으로 발광층 호스트로 각각 화합물 2 내지 10을 사용하여 제막한 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

[0300]

[0301]

[0302]

실시예 11

인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 HT01 600 Å, 정공수송층으로 화합물11 250 Å를 제막하였다. 다음으로 상기 발광층으로 BH01:BD01 5%로 도핑하여 300 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 Alq₃:Liq(1:1) 300 Å 제막한 후 Liq 10 Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 유기발광소자를 제작하였다.

[0304]

[0305]

실시예 12 내지 실시예 22

실시예 1과 같은 방법으로 정공수송층으로 각각 화합물 12 내지 22를 사용하여 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[0306]

[0307]

[0308]

비교예 1

상기 실시예 1의 발광층 호스트로 화합물1을 CBP로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

[0309]

[0310]

[0311]

비교예 2

상기 실시예 1의 발광층 호스트로 화합물1을 Ref.1로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

[0312]

[0313]

[0314] **비교예 3**

[0315] 상기 실시예1의 발광층 호스트로 화합물1을 Ref.2로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 녹색 유기발광소자를 제작하였다.

[0316]

[0317] **비교예 4**

[0318] 상기 실시예 20의 정공수송층으로 화합물20을 NPB로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0319]

[0320] **유기발광소자의 성능평가**

[0321] 키슬리 2400 소스 메저먼트 유닛(Kiethley 2400 source measurement unit)으로 전압을 인가하여 전자 및 정공을 주입하고 코니카 미놀타(Konica Minolta) 분광복사계(CS-2000)를 이용하여 빛이 방출될 때의 휘도를 측정함으로써, 실시예 및 비교예의 유기발광소자의 성능을 인가전압에 대한 전류 밀도 및 휘도를 대기압 조건하에 측정하여 평가하였으며, 그 결과를 표 1 및 표2에 나타내었다.

표 1

[0322]

	Op. V	QE(%)	Cd/A	lm/w	CIE _x	CIE _y	수명@ 5000nit
실시예1	5.98	17.33	45.98	19.81	0.301	0.621	81
실시예2	5.98	17.10	47.13	21.03	0.299	0.619	85
실시예3	6.02	16.98	50.20	20.04	0.298	0.620	90
실시예4	5.94	17.54	47.22	19.98	0.300	0.623	83
실시예5	6.08	16.85	48.39	21.23	0.298	0.614	79
실시예6	6.12	17.26	46.83	18.72	0.298	0.609	101
실시예7	6.34	17.01	49.17	22.46	0.297	0.618	95
실시예8	5.92	17.07	45.55	21.98	0.302	0.609	90
실시예9	6.01	16.93	43.62	20.76	0.300	0.620	75
실시예10	6.19	17.36	47.45	18.99	0.299	0.622	90
비교예1	7.02	12.43	22.12	10.72	0.301	0.623	25
비교예2	6.52	14.56	35.98	15.60	0.300	0.613	42
비교예3	7.74	6.12	8.31	7.76	0.667	0.333	-

[0323]

표 2

	Op. V	mA/cm ²	Cd/A	lm/w	CIE _x	CIE _y	LT95 (hr)
실시예11	4.05	10	6.49	5.02	0.141	0.112	44
실시예12	4.03	10	6.45	5.00	0.141	0.112	45
실시예13	3.91	10	6.65	5.25	0.142	0.111	50
실시예14	3.85	10	6.82	5.30	0.139	0.111	55
실시예15	3.92	10	6.63	5.95	0.138	0.110	48
실시예16	3.92	10	6.60	5.40	0.140	0.111	50
실시예17	3.90	10	6.70	5.90	0.140	0.110	52
실시예18	3.90	10	6.70	5.27	0.140	0.110	47
실시예19	3.93	10	6.73	5.40	0.138	0.112	45
실시예20	3.87	10	6.89	5.29	0.141	0.111	53
실시예21	3.93	10	6.75	5.35	0.142	0.111	46
실시예22	3.87	10	6.90	5.35	0.141	0.111	58
비교예4	5.43	10	5.35	4.24	0.143	0.120	22

[0324]

상기 표 1에 나타나는 바와 같이 본 발명의 실시예는 비교예 1~3에 비하여 녹색 유기발광소자의 발광층 호스트로 사용시 모두에서 물성이 우수함을 확인할 수 있다. 또한 상기 표 2에서 나타나는 바와 같이 정공수송층으로 사용시에도 효율 및 수명이 현저히 우수한 것을 알 수 있다.

도면

도면1

