



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0038876
(43) 공개일자 2020년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 417/14 (2006.01) C07D 413/14 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07D 417/14 (2013.01)
C07D 413/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0123117

(22) 출원일자 2019년10월04일

심사청구일자 2019년10월04일

(30) 우선권주장
1020180118261 2018년10월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
이정하
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이동훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
정순성

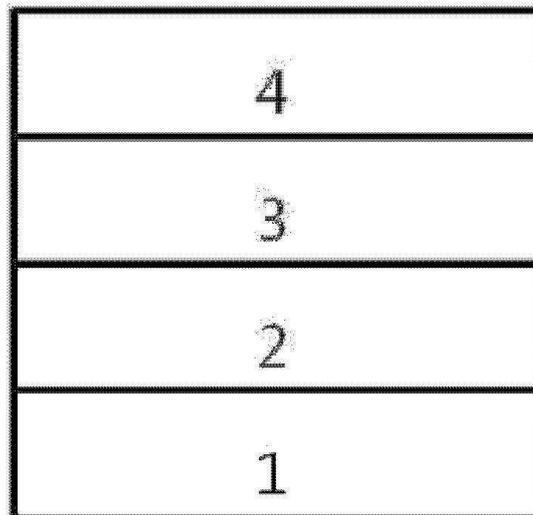
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

(57) 요약

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

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)

- (72) 발명자
장분재
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
정민우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
한수진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
-

박슬찬

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

황성현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

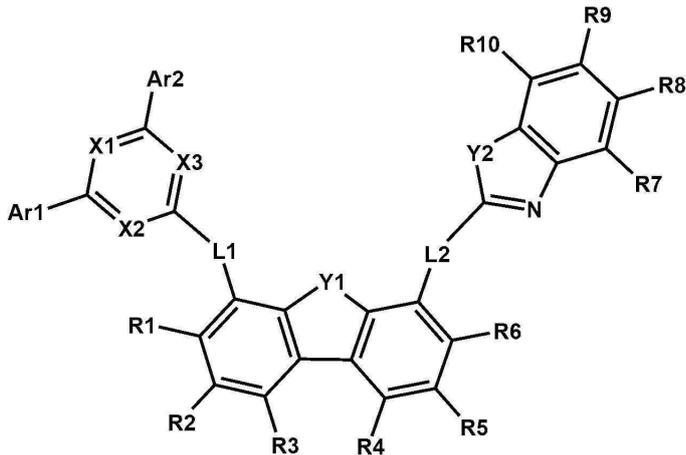
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

X1 내지 X3 중 적어도 2는 N이고, 나머지는 CH이며,

Ar1 및 Ar2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이며,

Y1은 O 또는 S이고,

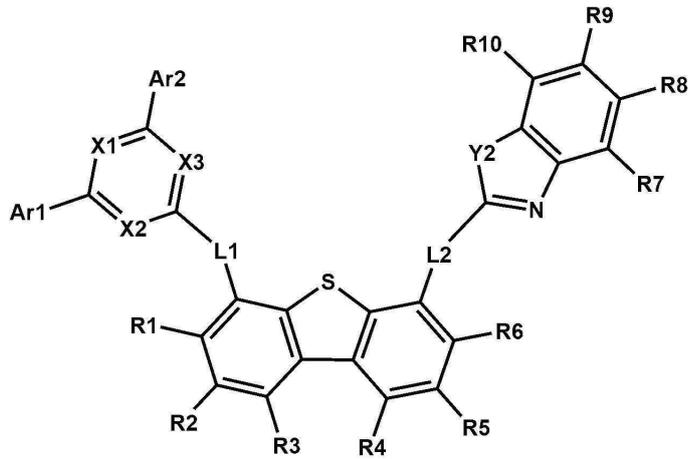
Y2는 O, S 또는 NR이며,

R 및 R1 내지 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 페닐기; 치환 또는 비치환된 바이페닐기; 치환 또는 비치환된 터페닐기; 치환 또는 비치환된 나프틸기; 치환 또는 비치환된 페난쓰렌기; 또는 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기이다.

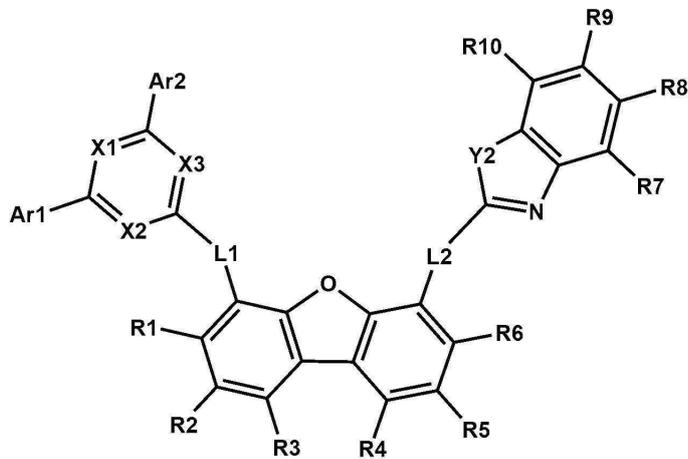
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 것인 화합물:

[화학식 2]



[화학식 3]



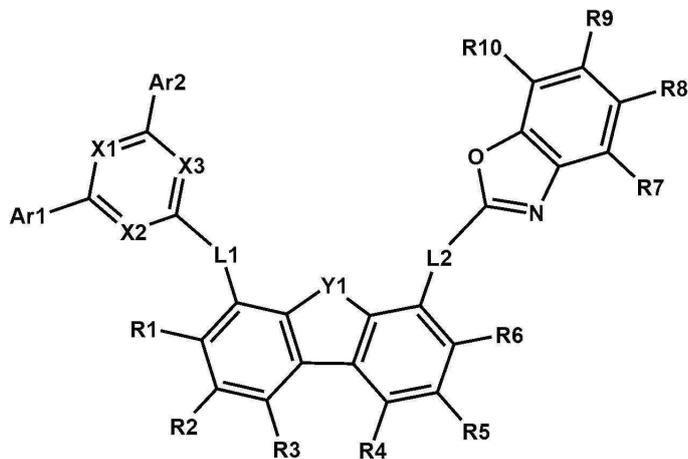
상기 화학식 2 및 3에 있어서,

Ar1, Ar2, X1 내지 X3, L1, L2, Y2 및 R1 내지 R10의 정의는 화학식 1에서의 정의와 같다.

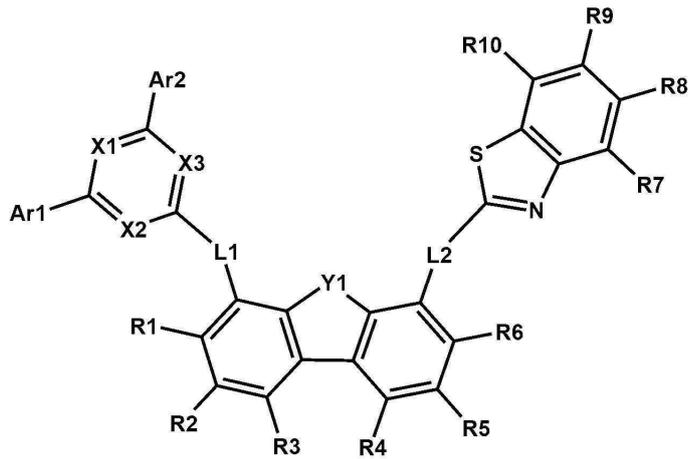
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 것인 화합물:

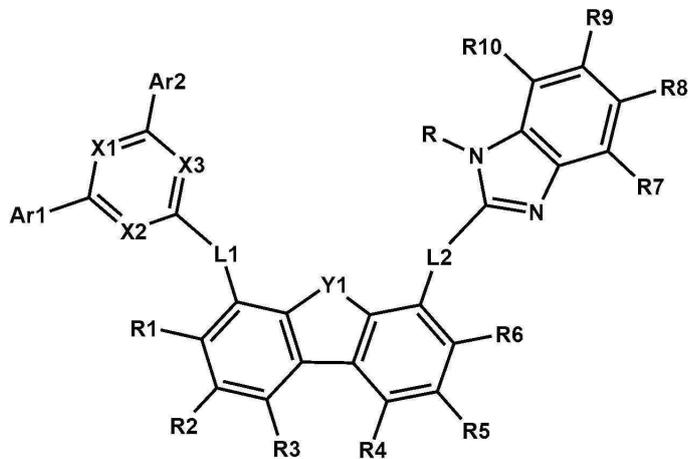
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에 있어서,

Ar1, Ar2, X1 내지 X3, L1, L2, Y1, R 및 R1 내지 R10의 정의는 화학식 1에서의 정의와 같다.

청구항 4

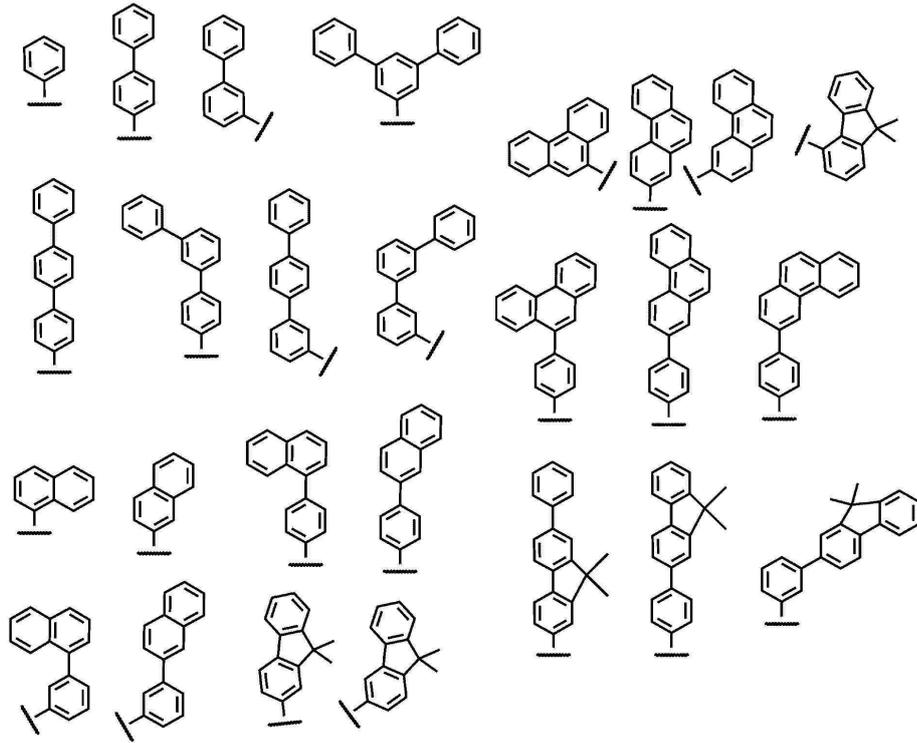
청구항 1에 있어서, 상기 Ar1 및 Ar2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기; 치환 또는 비치환된 바이페닐기; 치환 또는 비치환된 터페닐기; 치환 또는 비치환된 나프틸기; 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기; 치환 또는 비치환된 페난쓰렌기; 치환 또는 비치환된 플루오렌기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기; 또는 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기인 것인 화합물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 페닐렌기; 바이페닐릴렌기; 또는 나프틸렌기인 것인 화합물.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 R 및 R1 내지 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 하기 구조식 중에서 선택되는 것인 화합물:



상기 구조식에 있어서,  은 상기 화학식 1과 결합하는 위치를 의미한다.

청구항 7

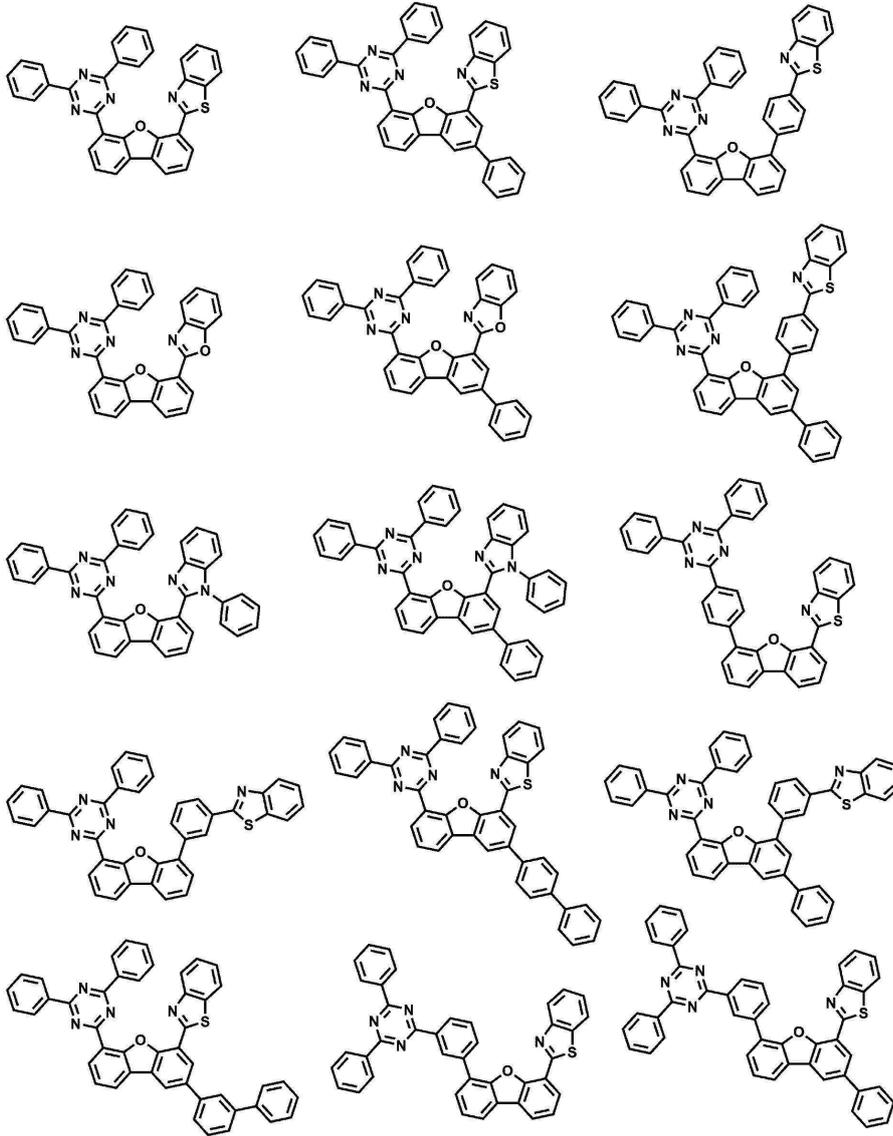
청구항 1에 있어서, 상기 R5는 수소; 치환 또는 비치환된 페닐기; 치환 또는 비치환된 바이페닐기; 치환 또는 비치환된 테페닐기; 치환 또는 비치환된 나프틸기; 치환 또는 비치환된 페난쓰렌기; 또는 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기인 것인 화합물.

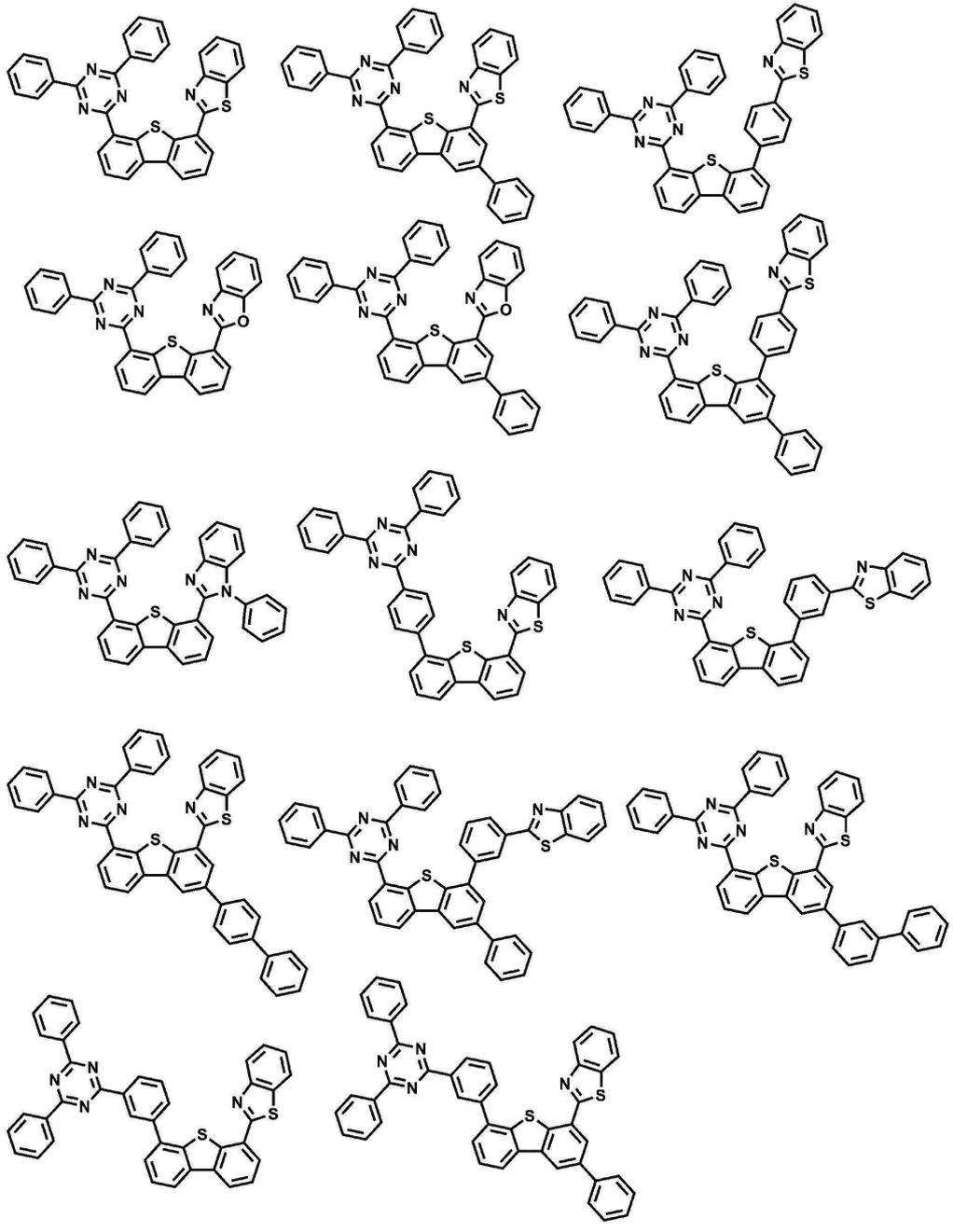
청구항 8

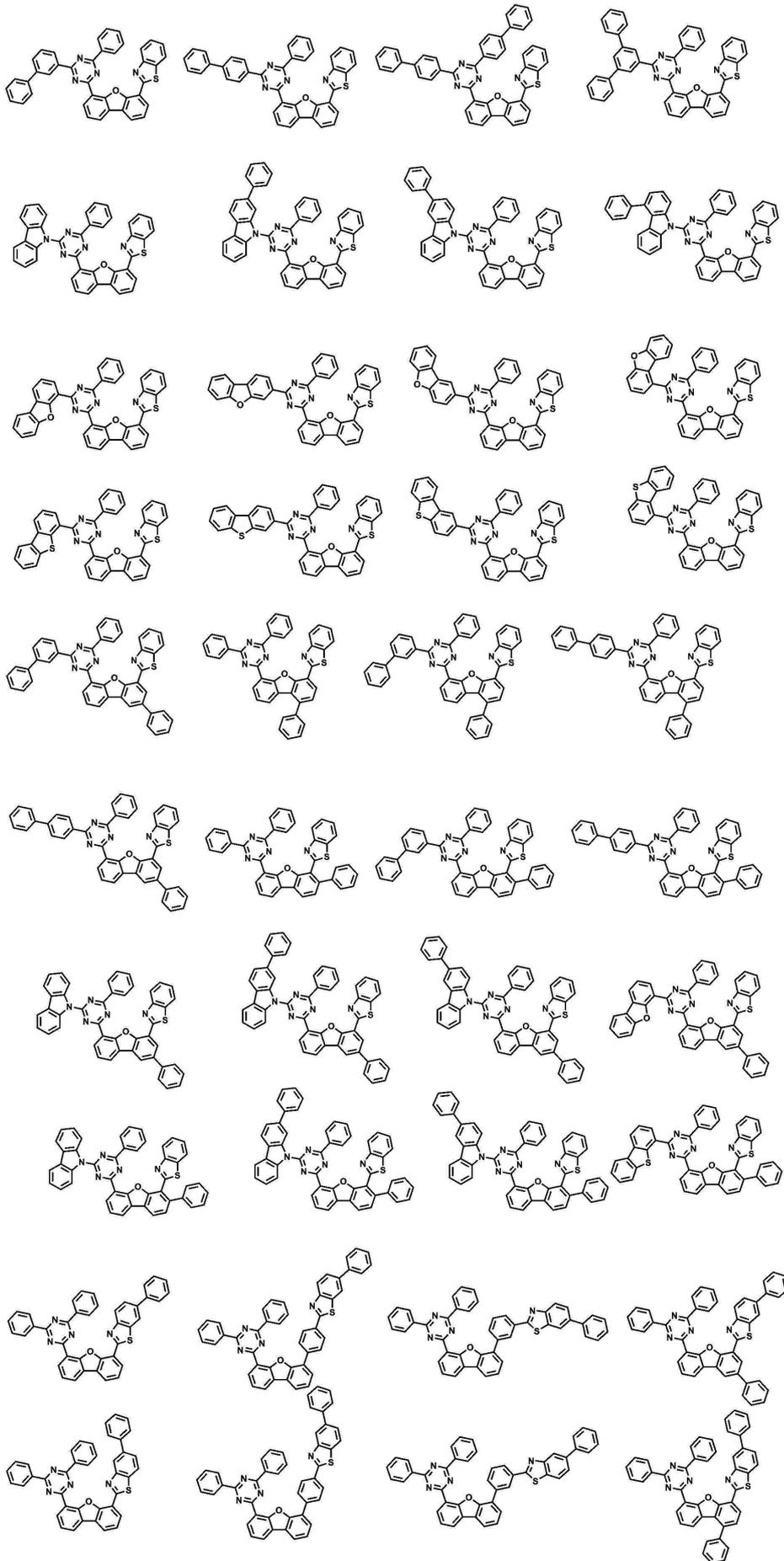
청구항 1에 있어서, 상기 R1 내지 R4, 및 R6 내지 R10은 수소인 것인 화합물.

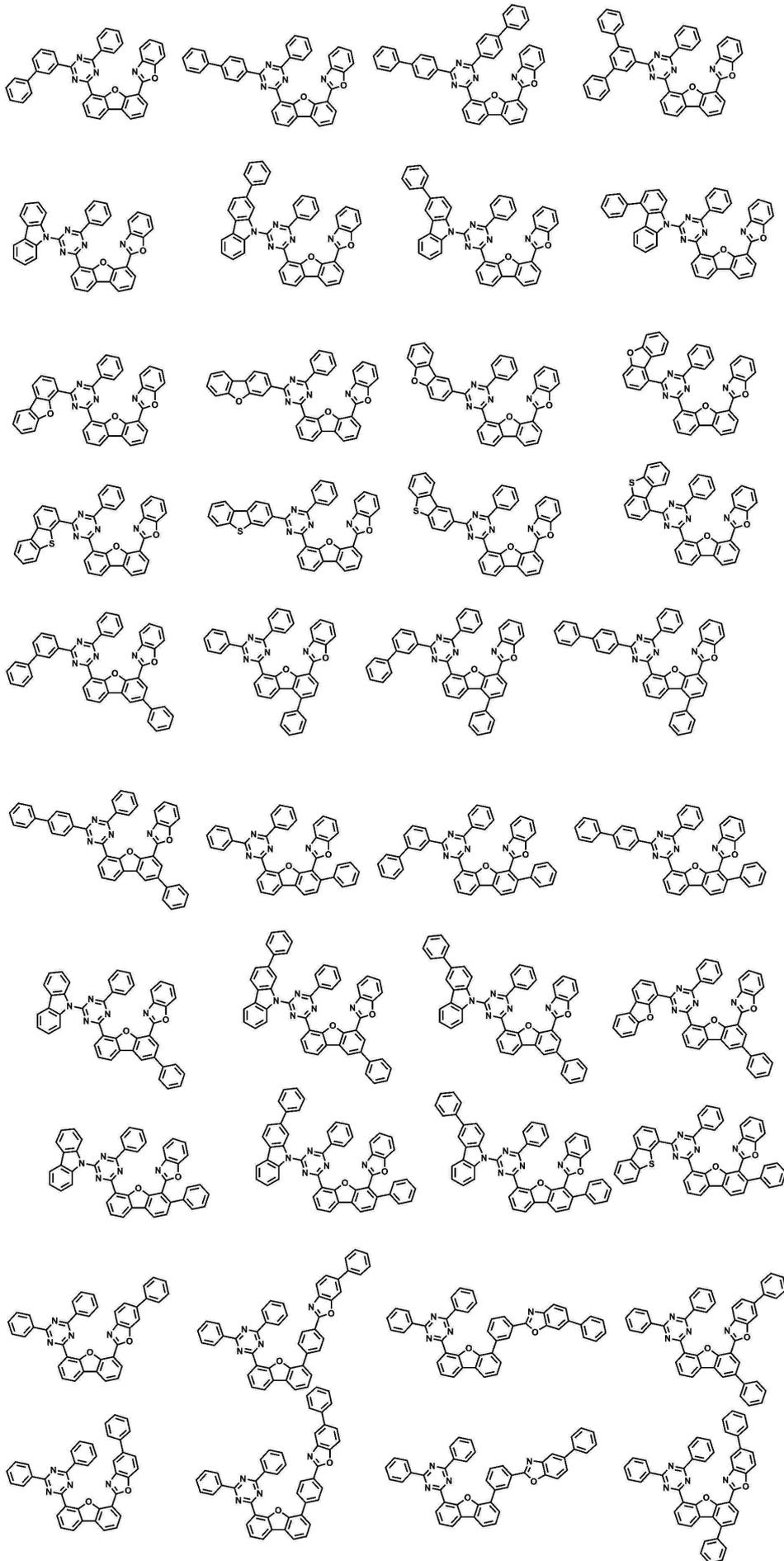
청구항 9

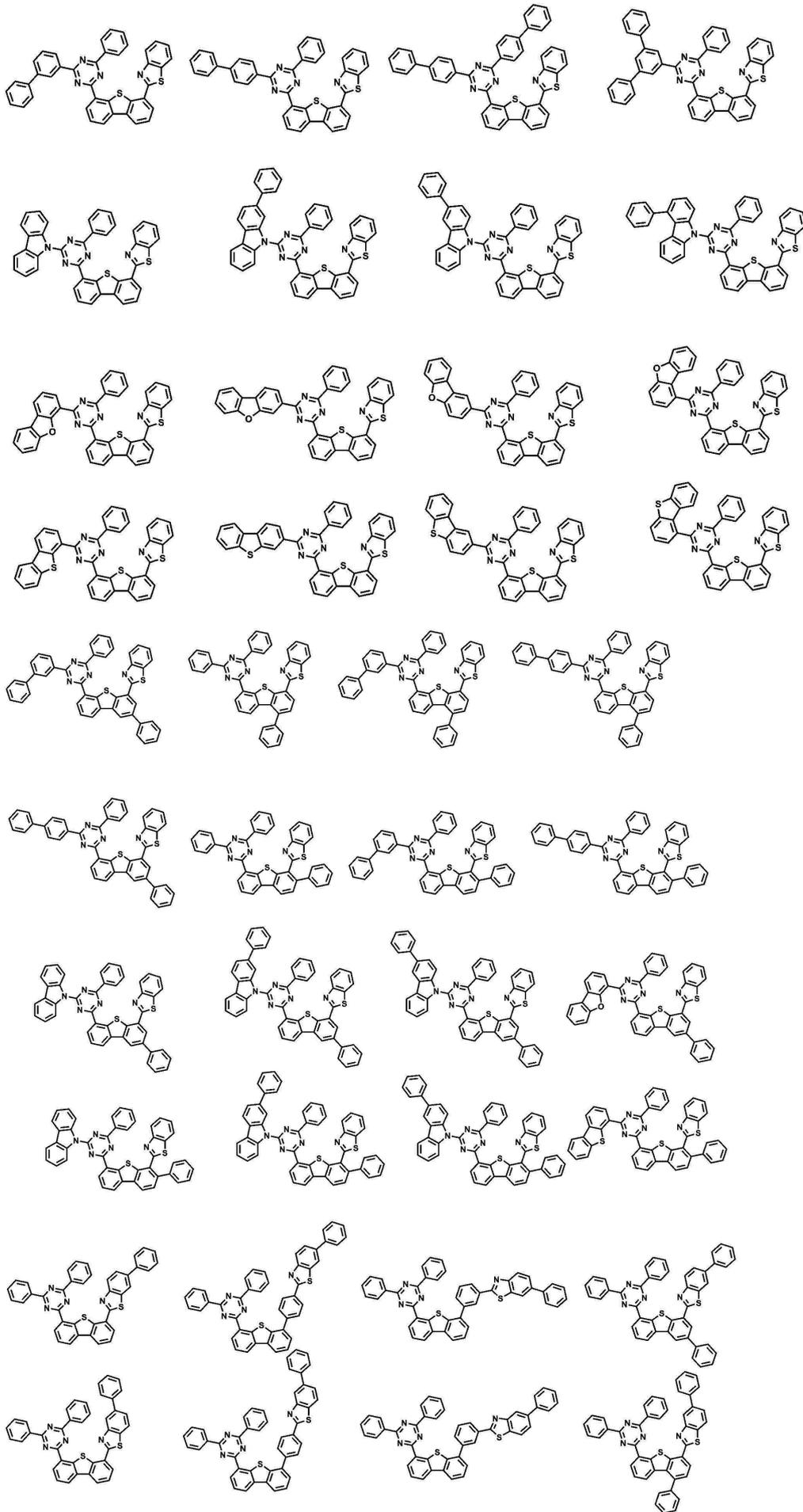
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조식들 중에서 선택되는 것인 화합물:

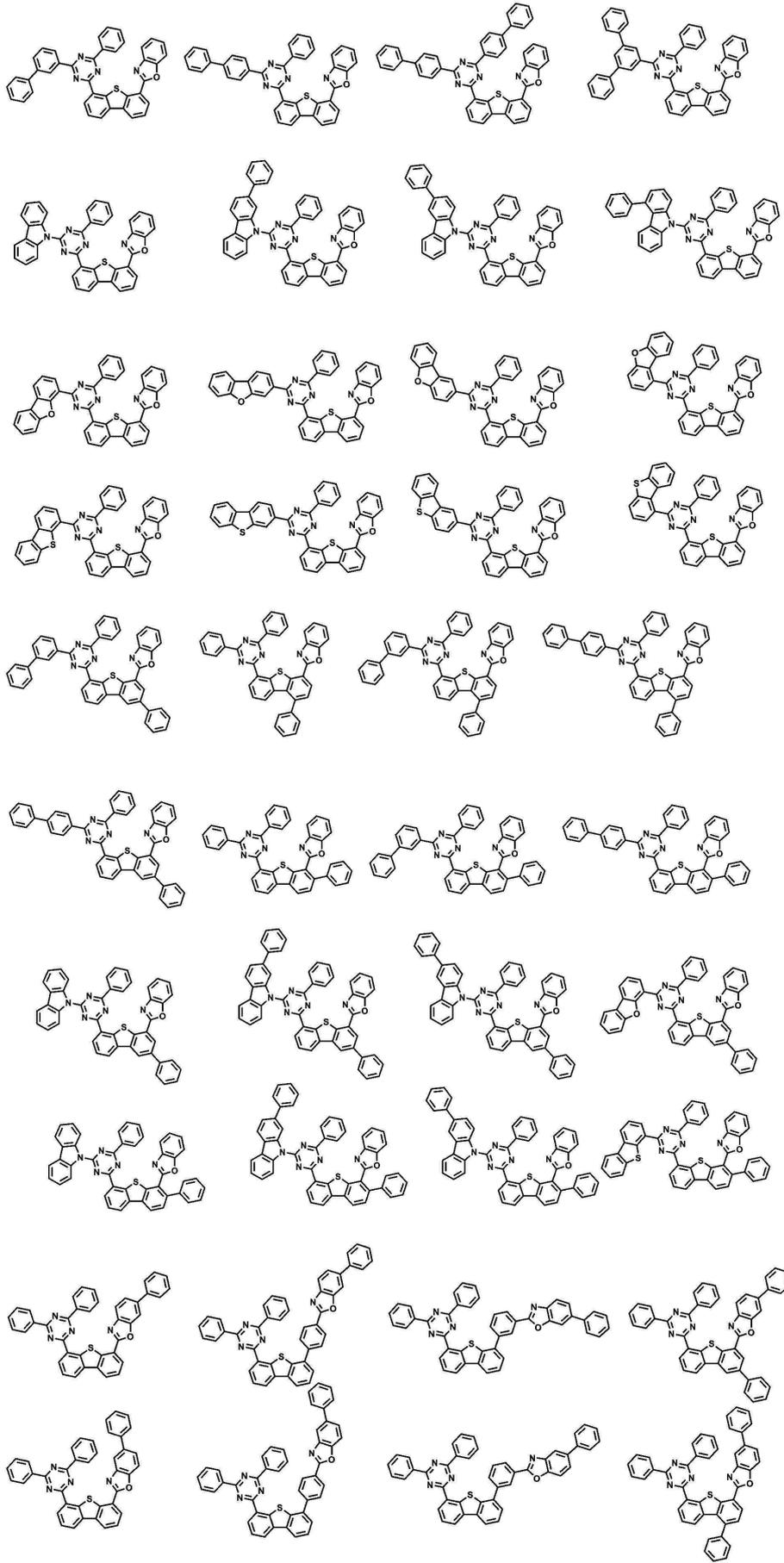


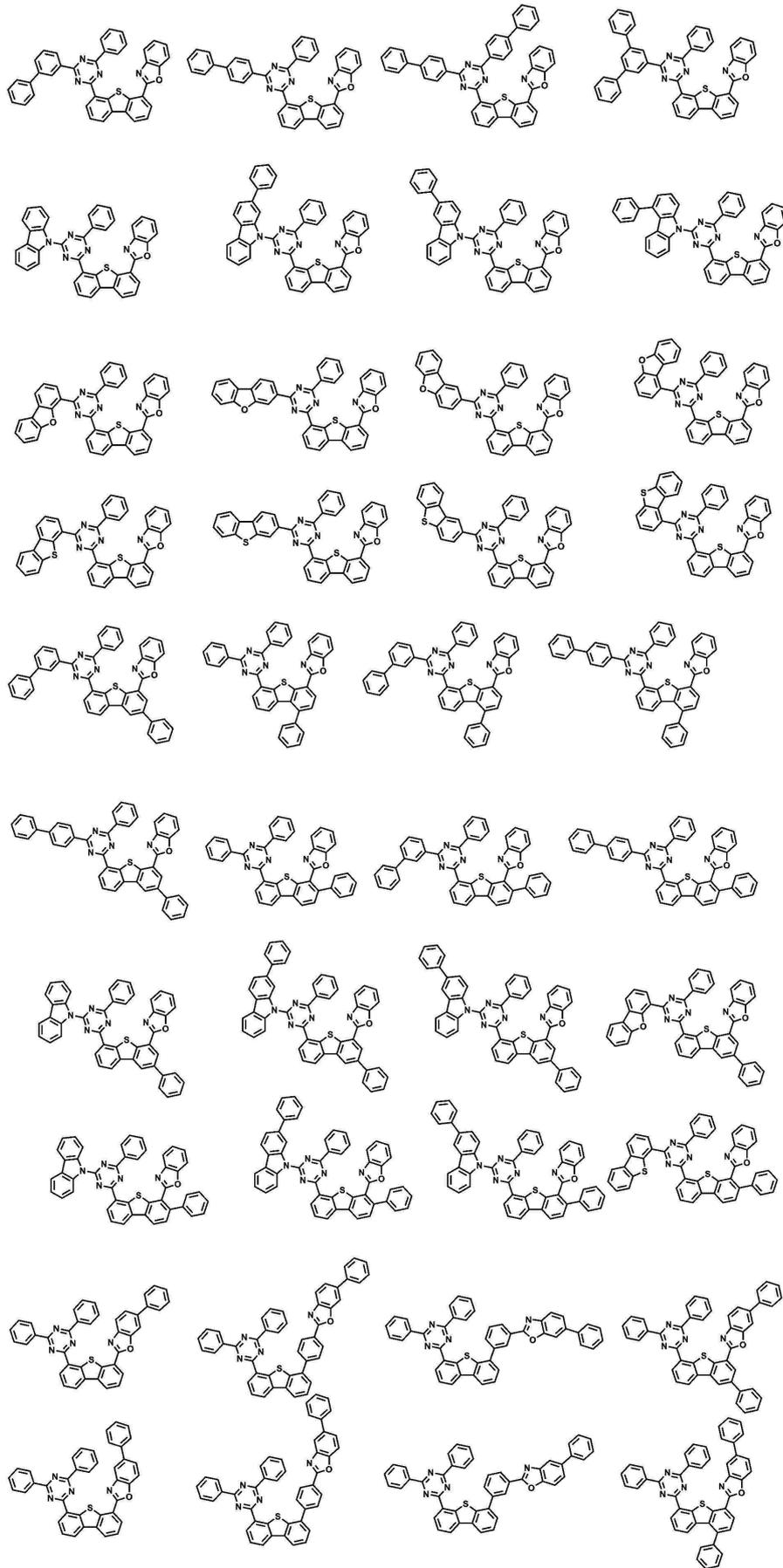


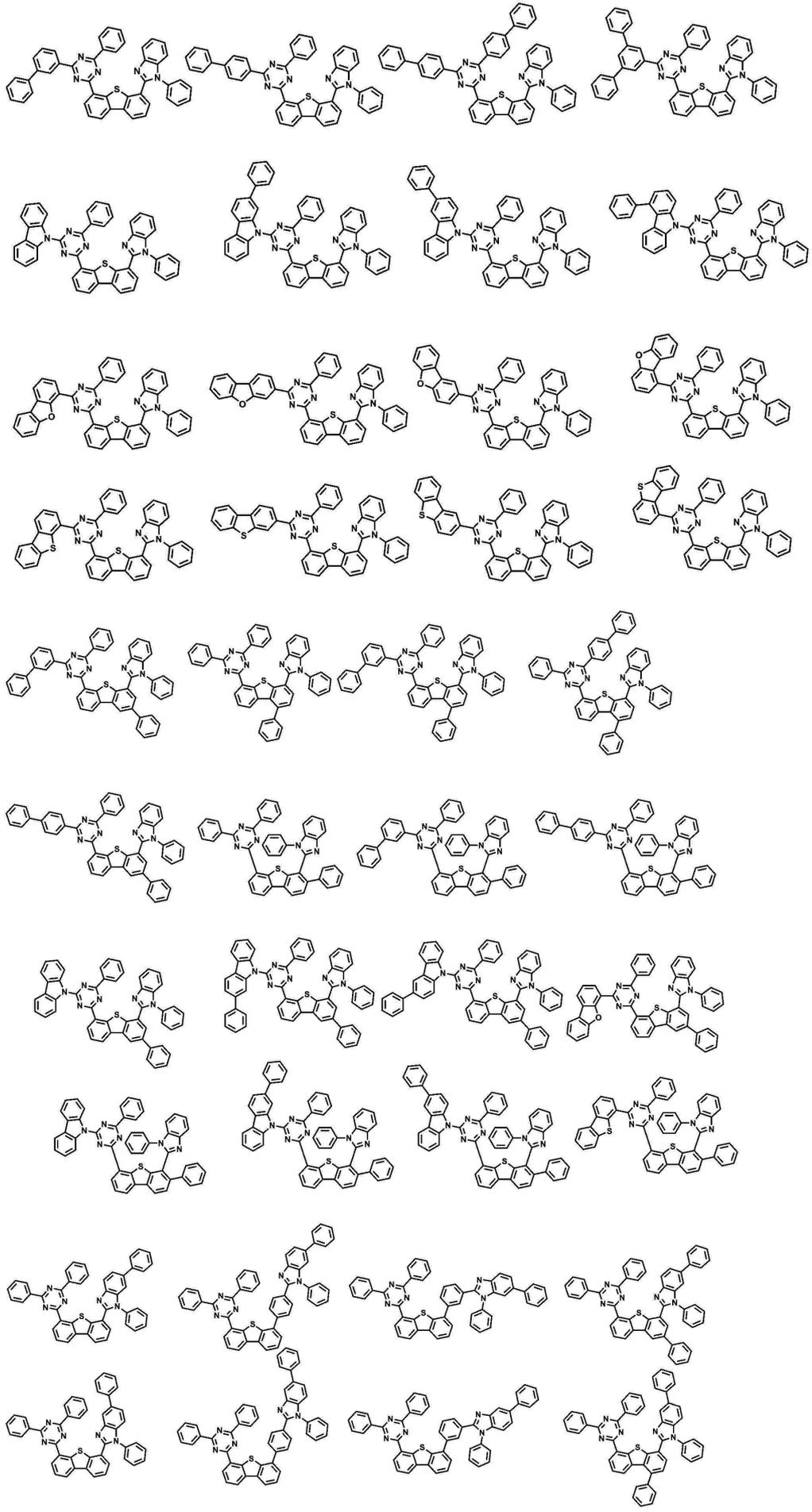


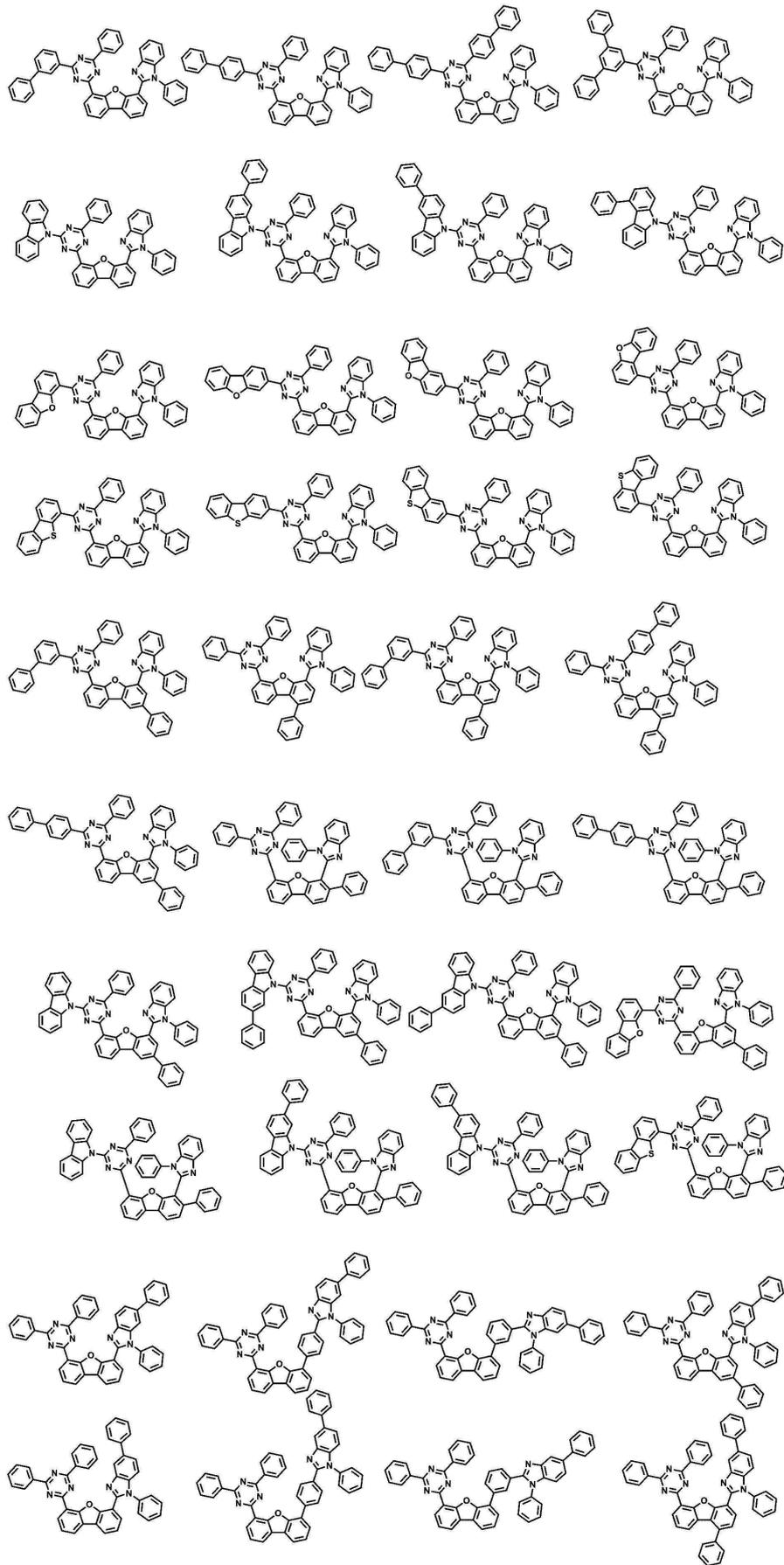


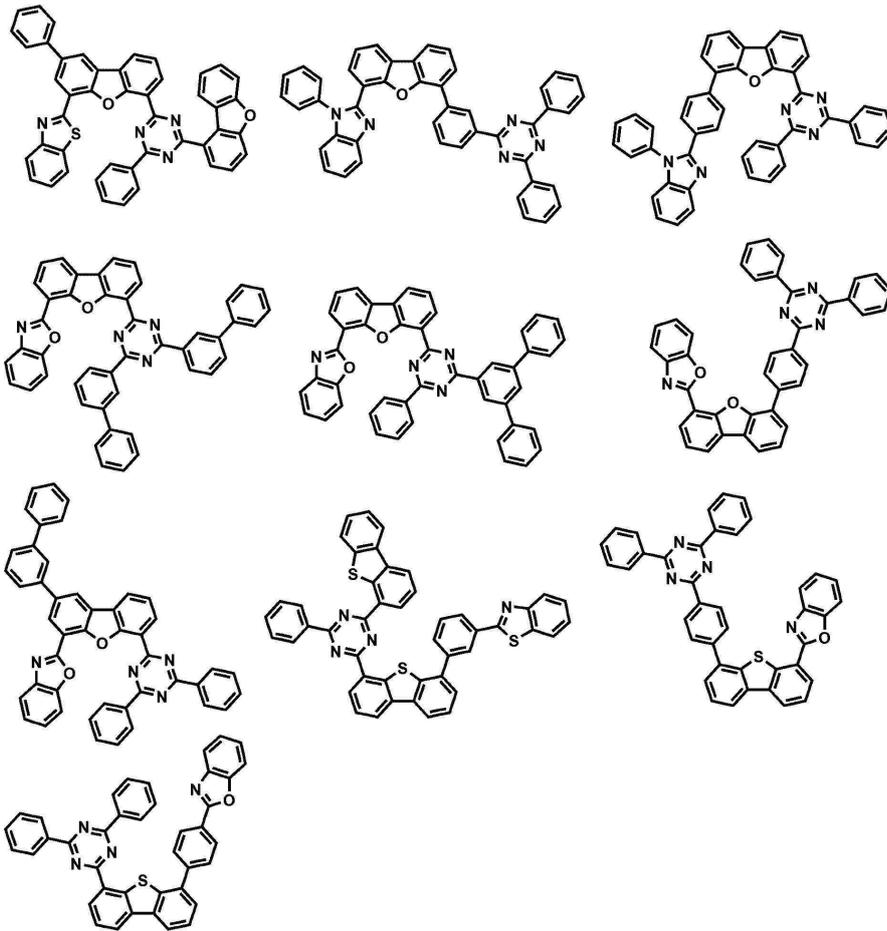












청구항 10

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 적어도 하나는 청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 12

청구항 10에 있어서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자 주입 및 수송층을 포함하고, 상기 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자 주입 및 수송층은 상기 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

[0002] 본 출원은 2018년 10월 4일 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2018-0118261호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경 기술

[0003] 유기발광소자는 2개의 전극 사이에 유기박막을 배치시킨 구조를 가지고 있다. 이와 같은 구조의 유기발광소자에 전압이 인가되면, 2개의 전극으로부터 주입된 전자와 정공이 유기박막에서 결합하여 쌍을 이룬 후 소멸하면서

빛을 발하게 된다. 상기 유기박막은 필요에 따라 단층 또는 다층으로 구성될 수 있다.

[0004] 유기박막의 재료는 필요에 따라 발광 기능을 가질 수 있다. 예컨대, 유기박막 재료로는 그 자체가 단독으로 발광층을 구성할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있고, 또는 호스트-도펀트계 발광층의 호스트 또는 도펀트 역할을 할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다. 그 외에도, 유기박막의 재료로서, 정공주입, 정공수송, 전자블록킹, 정공블록킹, 전자수송 또는 전자주입 등의 역할을 수행할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다.

[0005] 유기발광소자의 성능, 수명 또는 효율을 향상시키기 위하여, 유기박막의 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 특허 출원 공개 제2003-012890호

발명의 내용

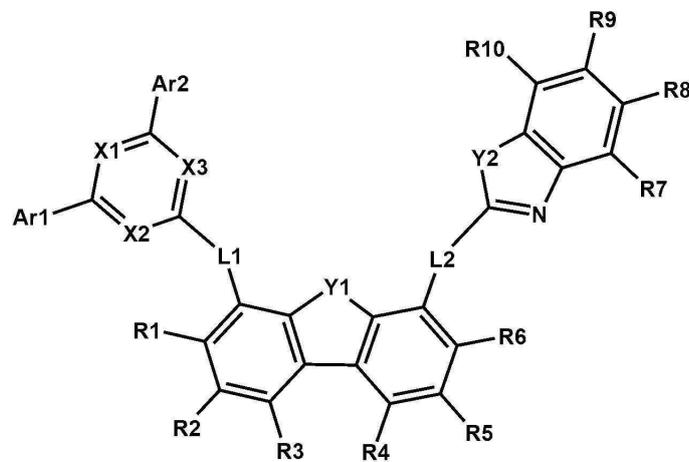
해결하려는 과제

[0007] 본 명세서는 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 명세서의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



- [0010]
- [0011] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0012] X1 내지 X3 중 적어도 2는 N이고, 나머지는 CH이며,
- [0013] Ar1 및 Ar2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,
- [0014] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이며,
- [0015] Y1은 O 또는 S이고,
- [0016] Y2는 O, S 또는 NR이며,
- [0017] R 및 R1 내지 R10은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 페닐기; 치환 또는 비치환된 바이페닐기; 치환 또는 비치환된 터페닐기; 치환 또는 비치환된 나프틸기; 치환 또는 비치환된 페난트렌기; 또는 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기이다.

[0018] 또한, 본 출원은 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 전술한 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 출원의 일 실시상태에 따른 화합물은 유기 발광 소자에 사용되어, 유기 발광 소자의 휘도를 높이고, 수명을 늘리며, 구동전압을 낮추고, 광효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 기관(1), 양극(2), 유기물층(3), 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.
 도 2는 기관(1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자저지층(7), 발광층(8), 정공저지층(9), 전자수송층(10), 전자주입층(11), 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.
- [0023] 본 명세서에서 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 알킬기; 시클로알킬기; 알콕시기; 아릴기; 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.
- [0026] 본 명세서에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.
- [0027] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0028] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 명세서에서 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 24인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라센기, 페난트렌기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이센기, 플루오렌기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

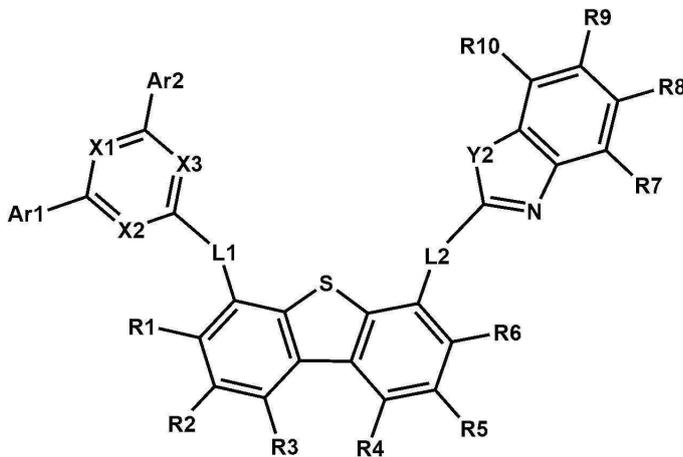
[0032] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se, Si 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 헤테로아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60 또는 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아졸릴기, 피리디닐기, 비피리디닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 아크리디닐기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도피리미디닐기, 피리도피라지닐기, 피라지노피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨란기, 디벤조퓨란기, 벤조실롤기, 디벤조실롤기, 페난트롤리닐기(phenanthrolinyl group), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기, 페녹사진기 및 이들의 축합구조 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0033] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다.

[0034] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌기는 헤테로아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기의 설명이 적용될 수 있다.

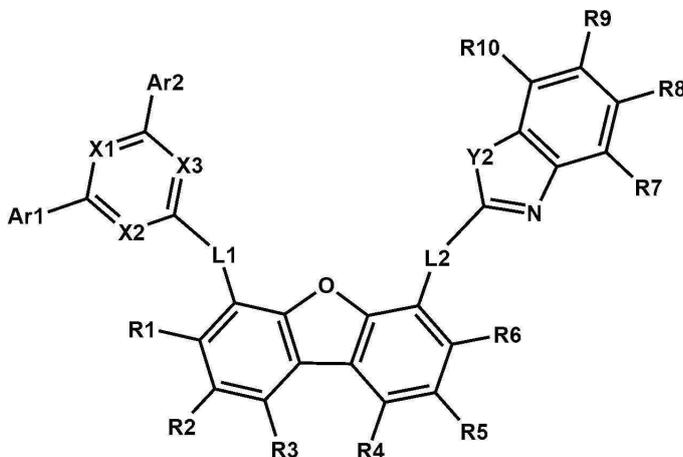
[0035] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시된다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [화학식 3]



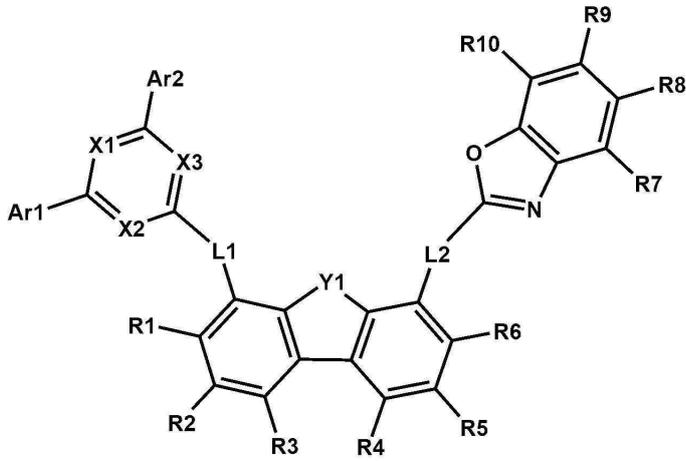
[0039]

[0040] 상기 화학식 2 및 3에 있어서,

[0041] Ar1, Ar2, X1 내지 X3, L1, L2, Y2 및 R1 내지 R10의 정의는 화학식 1에서의 정의와 같다.

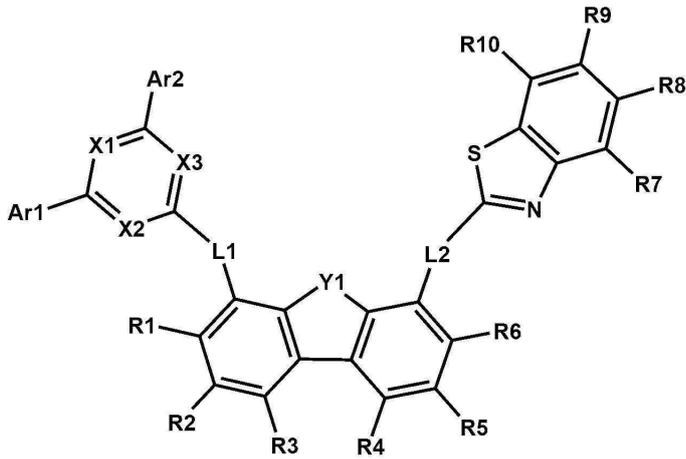
[0042] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 4 내지 6 중 어느 하나로 표시된다.

[0043] [화학식 4]



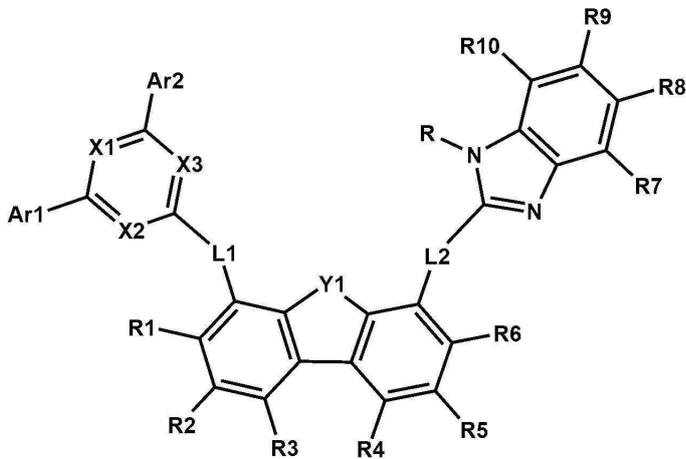
[0044]

[0045] [화학식 5]



[0046]

[0047] [화학식 6]



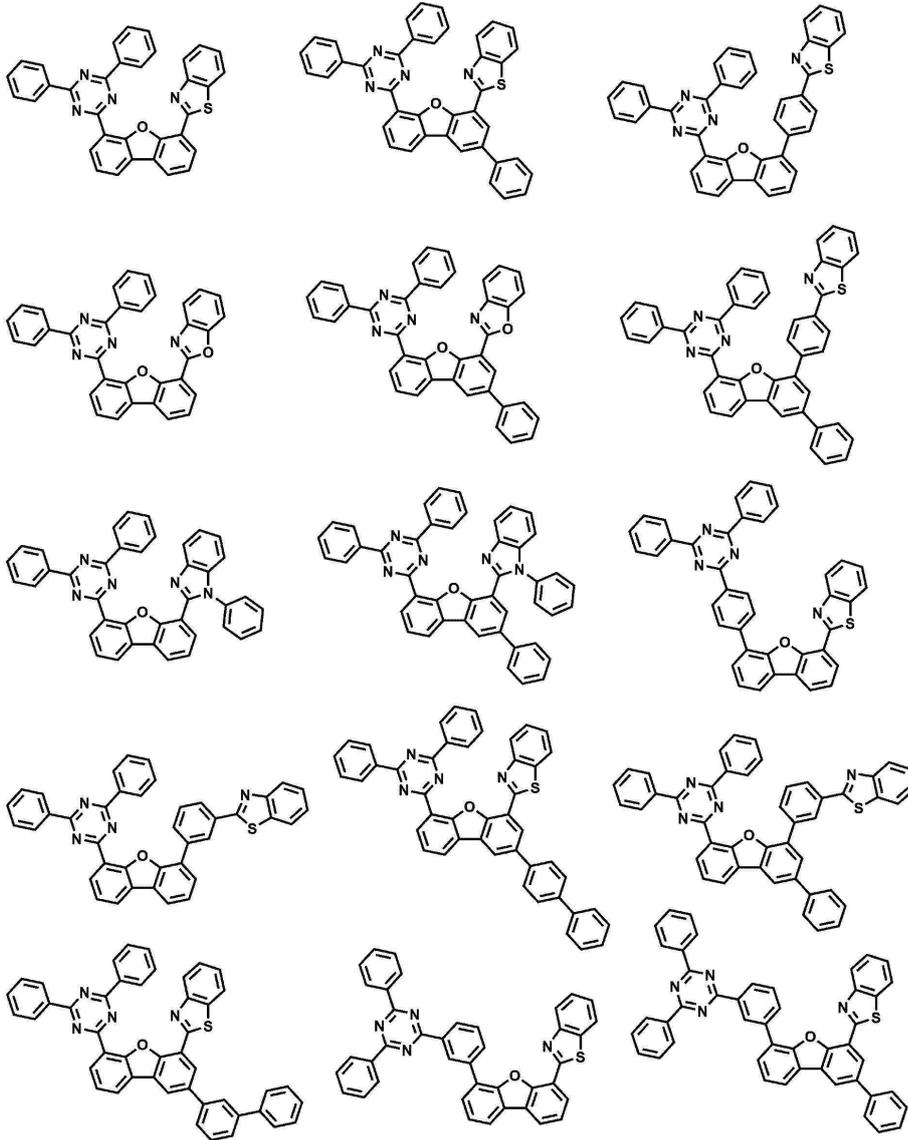
[0048]

[0049] 상기 화학식 4 내지 6에 있어서,

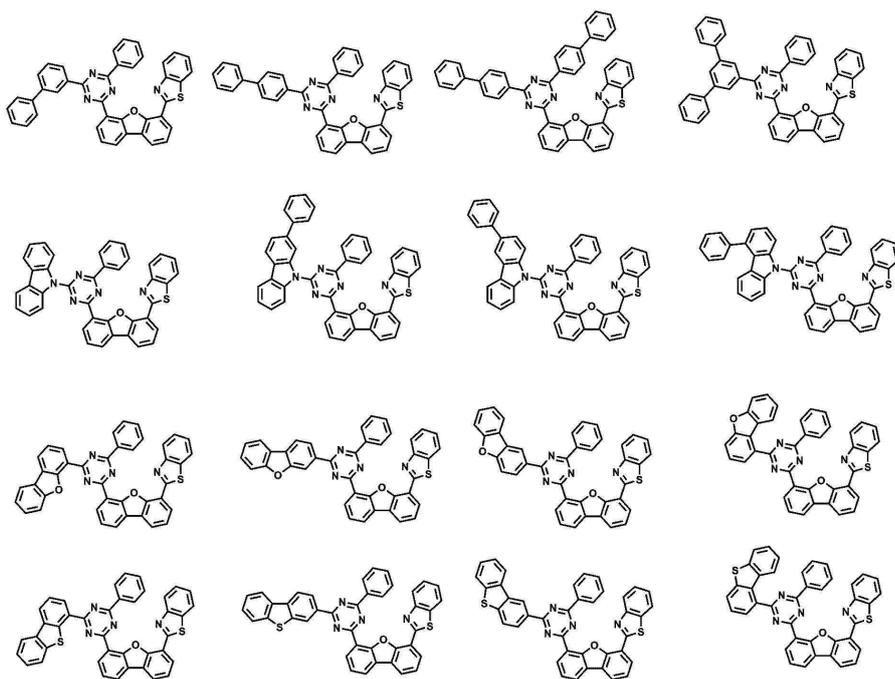
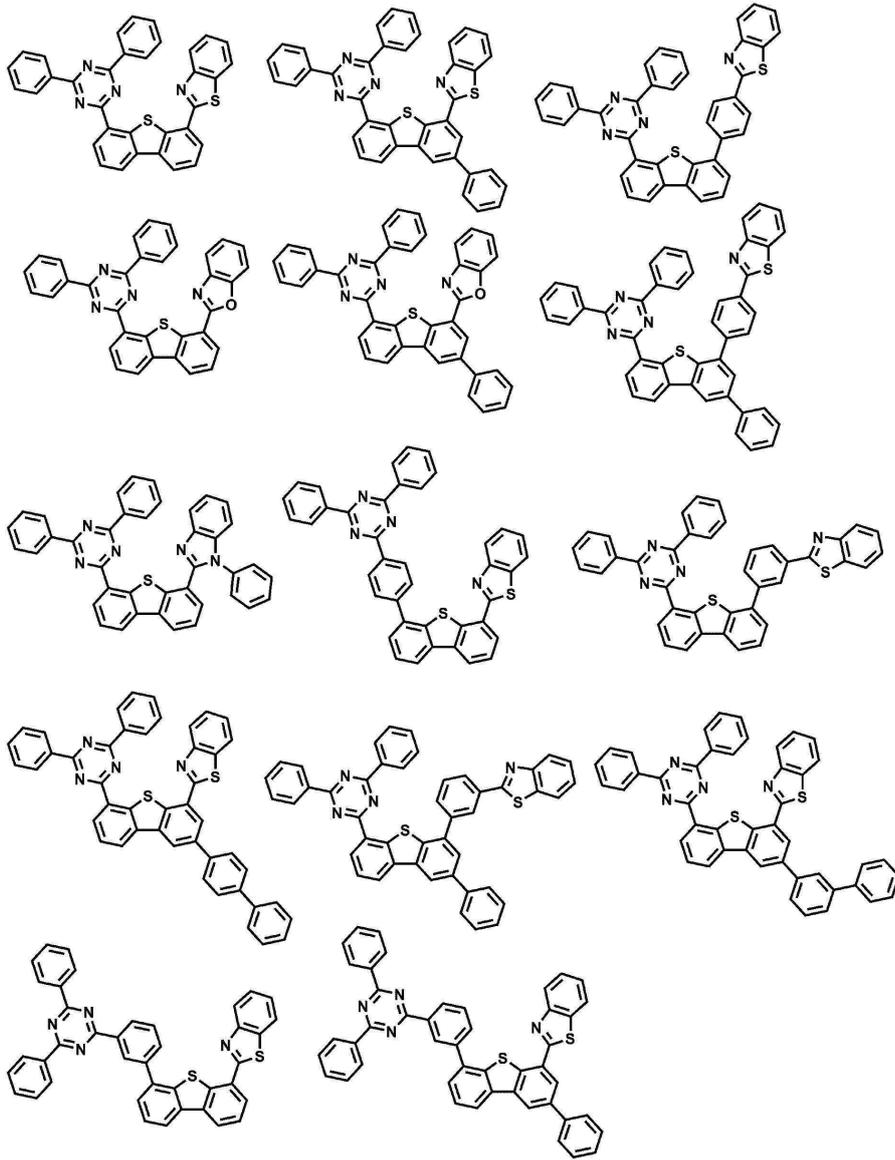
[0050] Ar1, Ar2, X1 내지 X3, L1, L2, Y1, R 및 R1 내지 R10의 정의는 화학식 1에서의 정의와 같다.

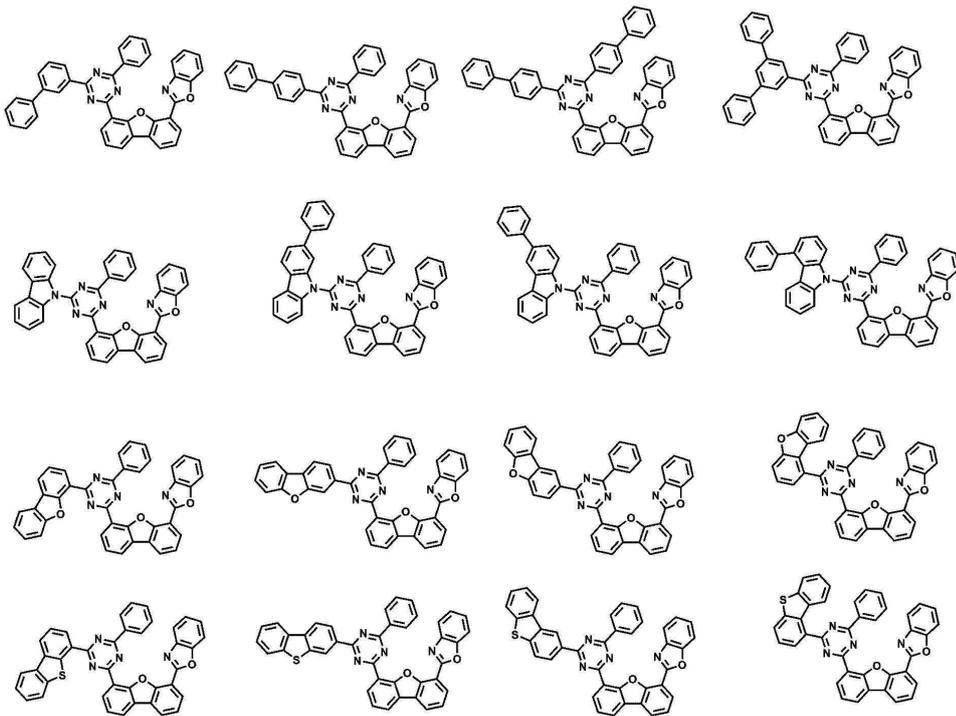
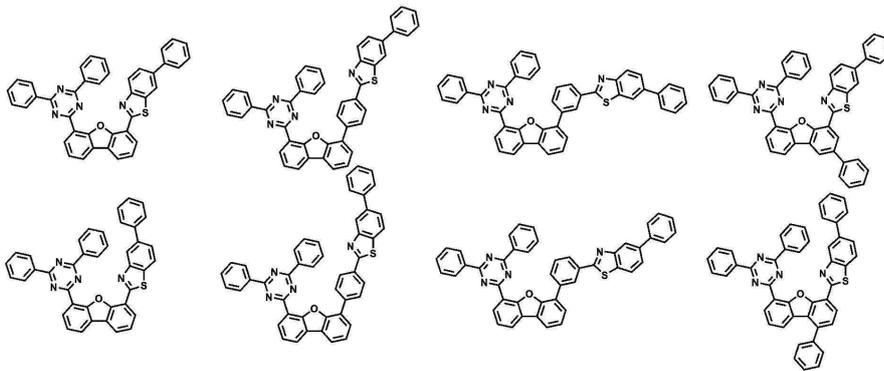
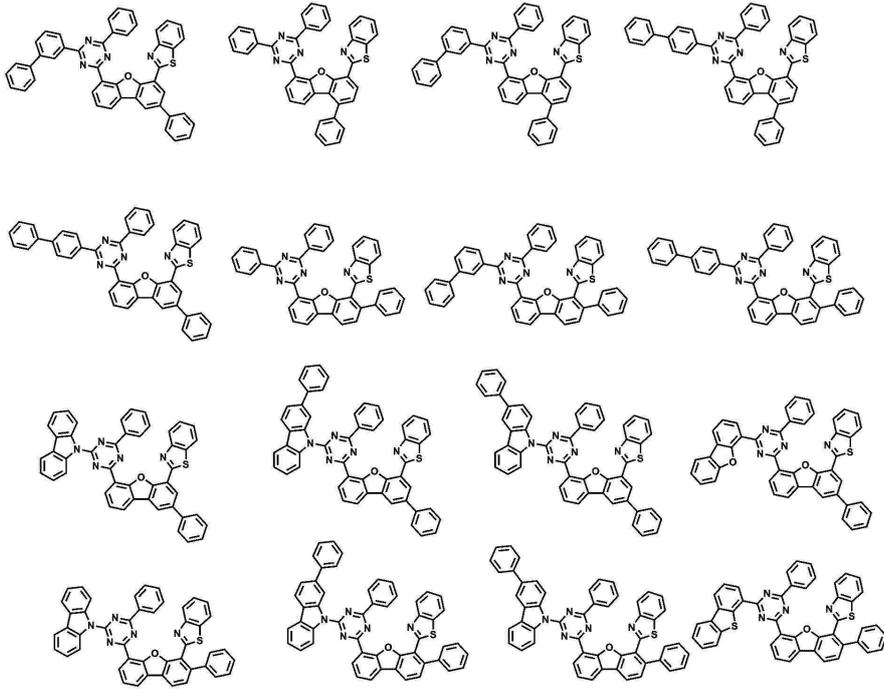
[0051] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar1 및 Ar2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치

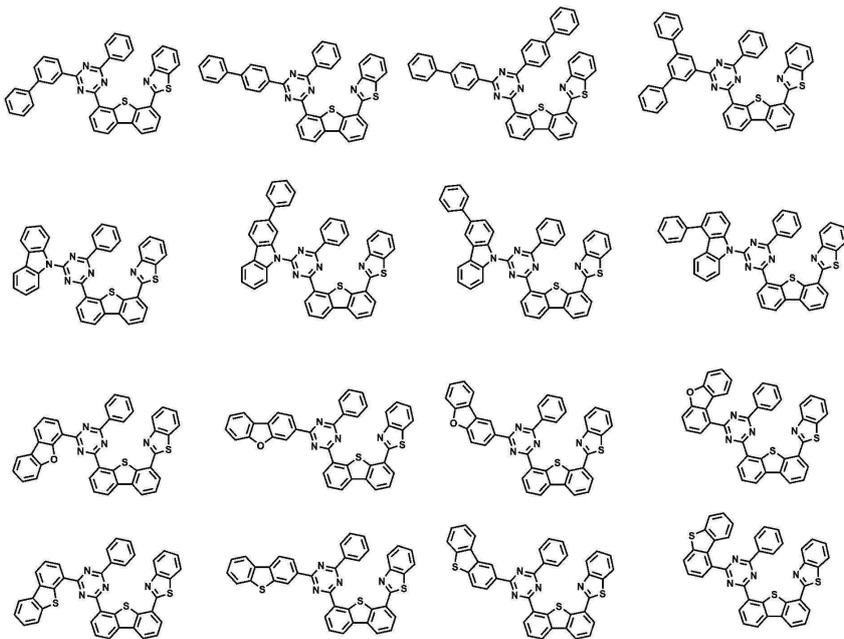
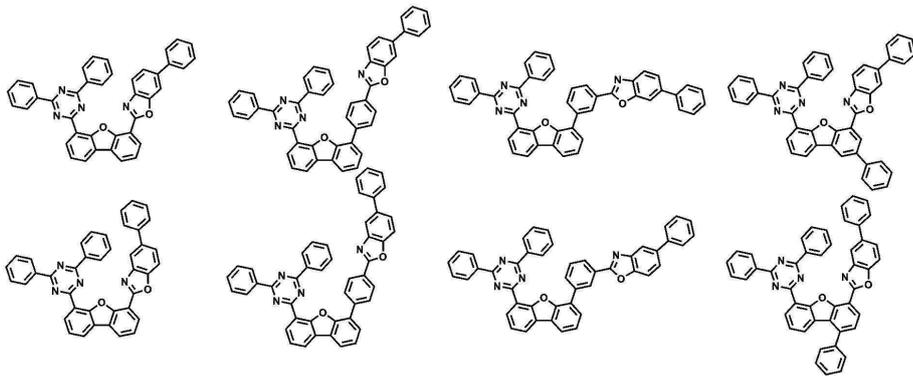
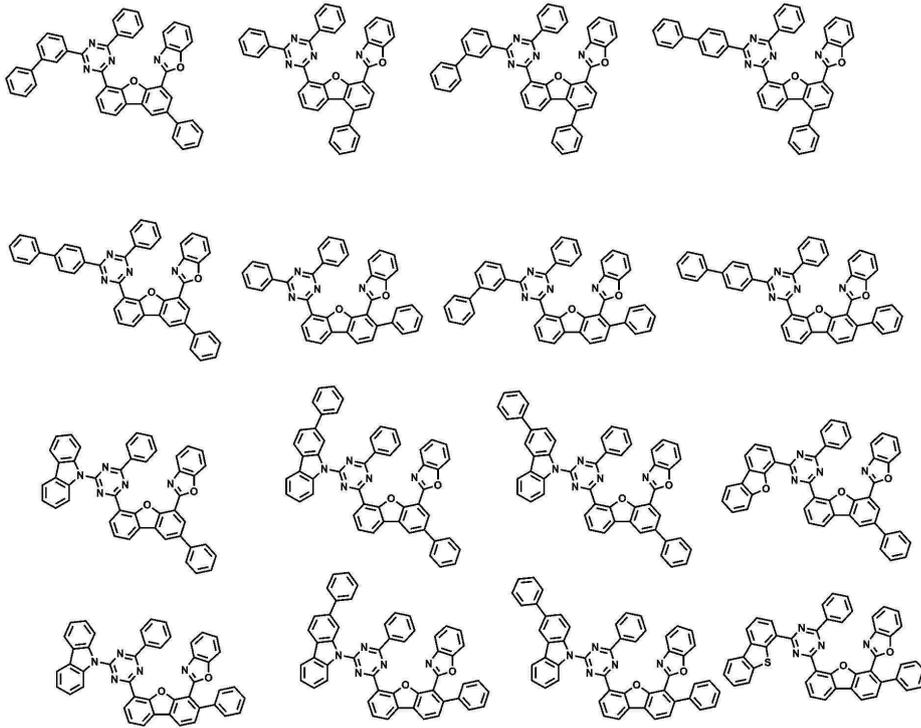
[0073] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조식들 중에서 선택된다.

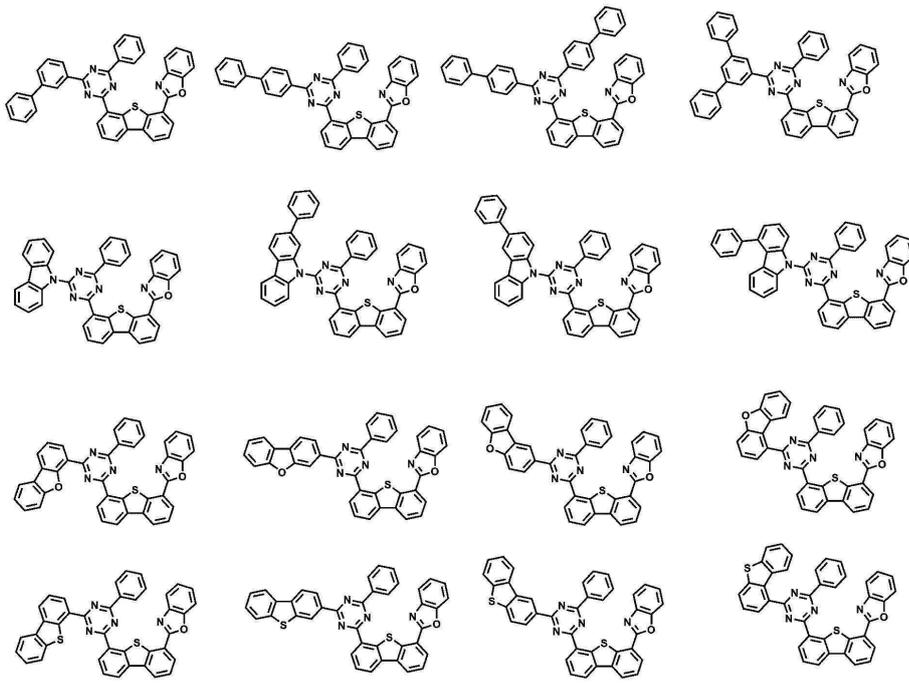
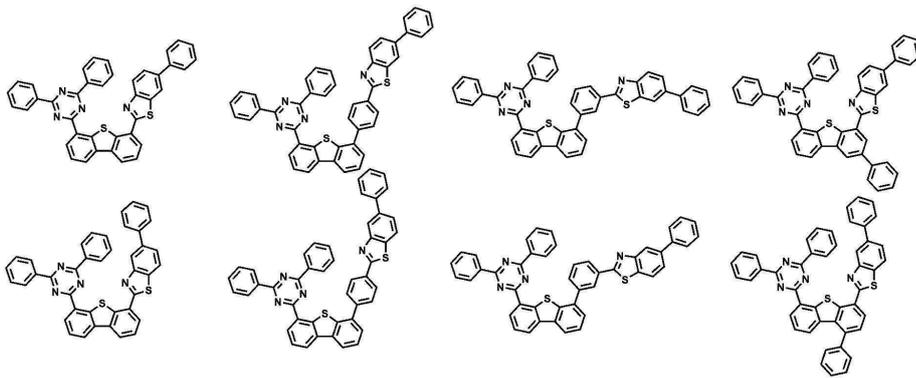
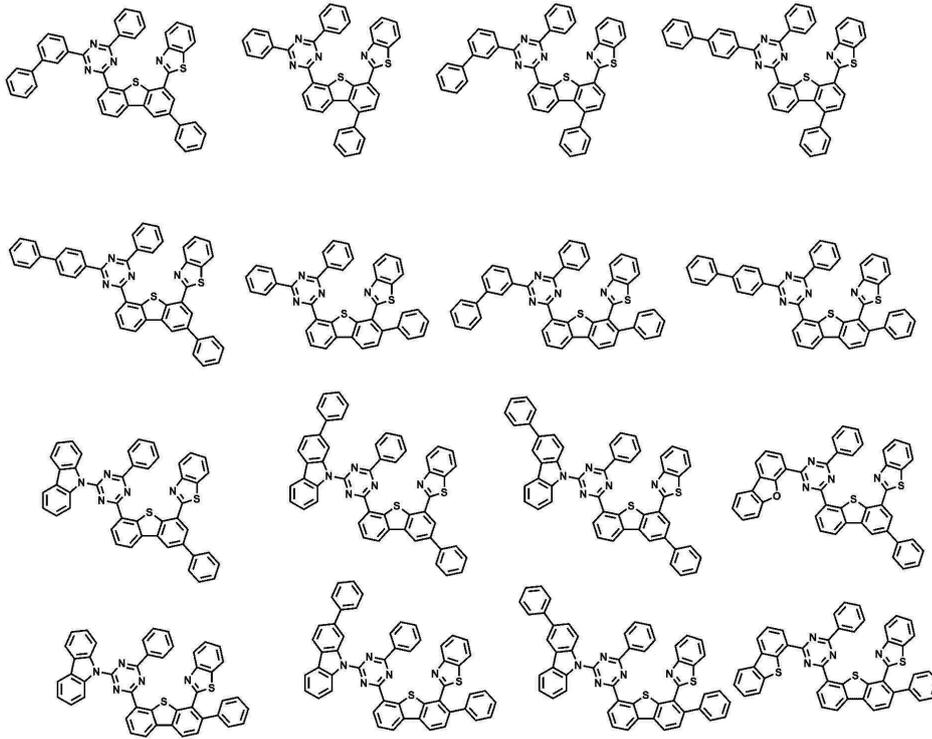


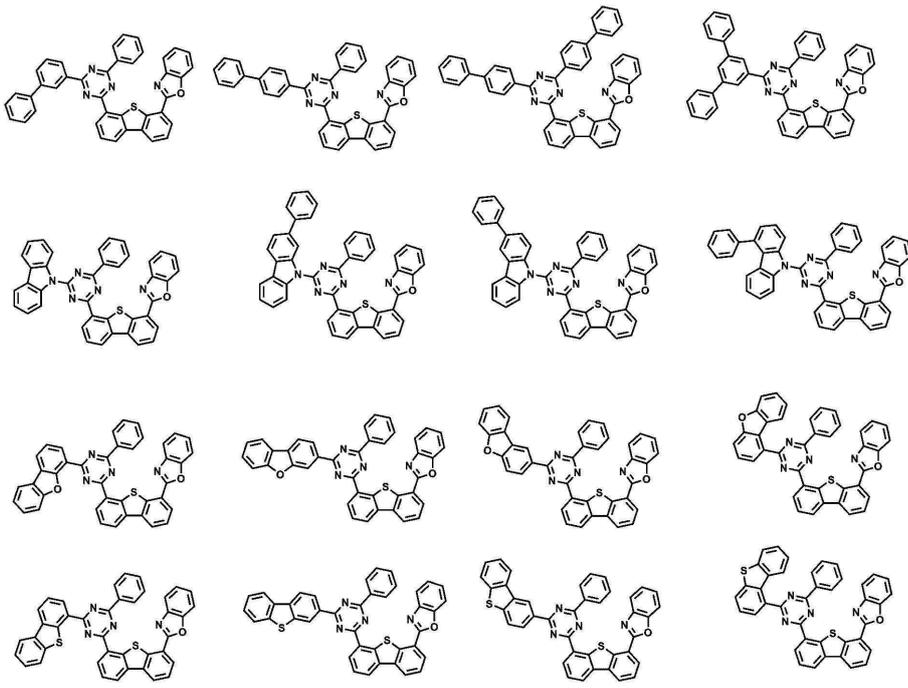
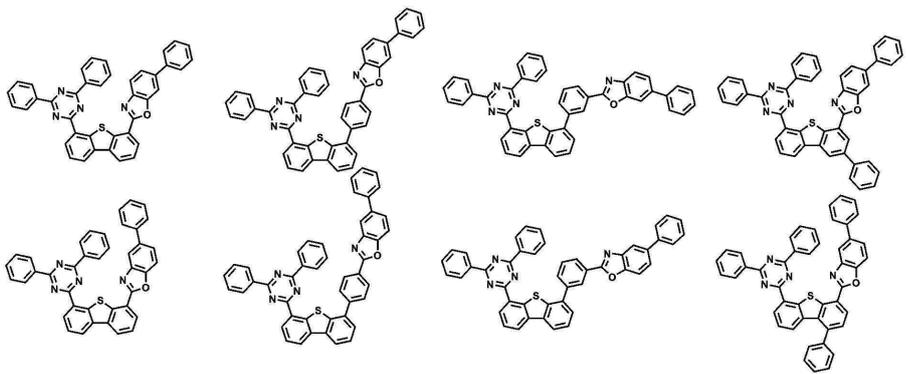
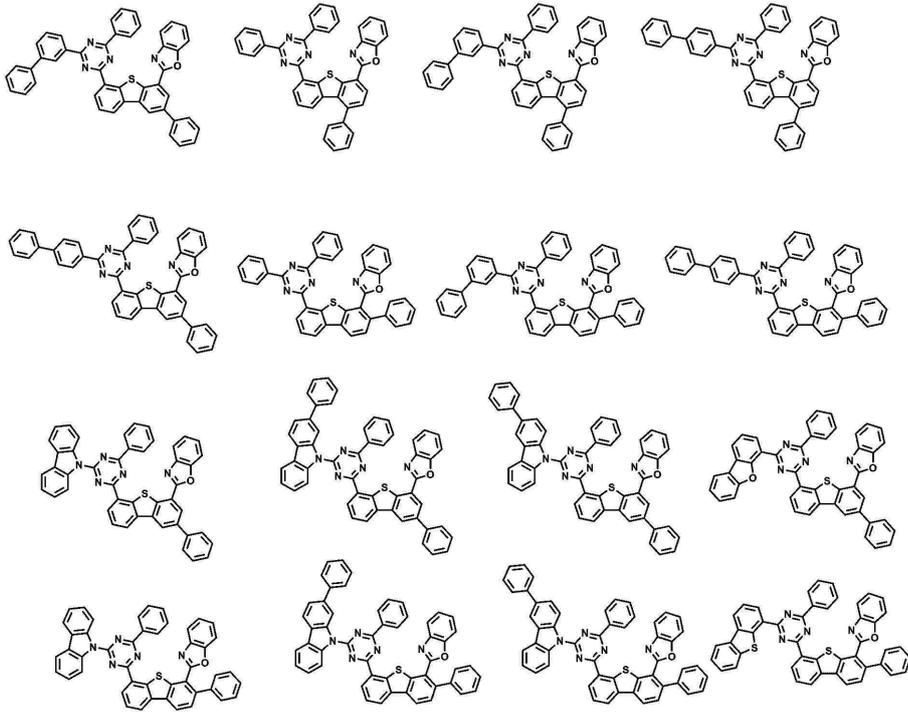
[0074]

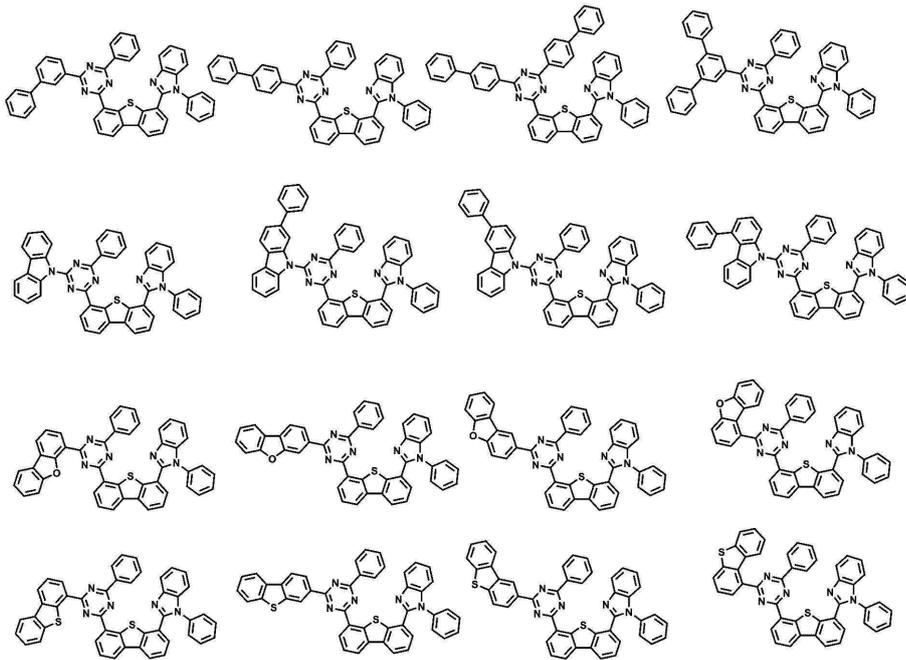
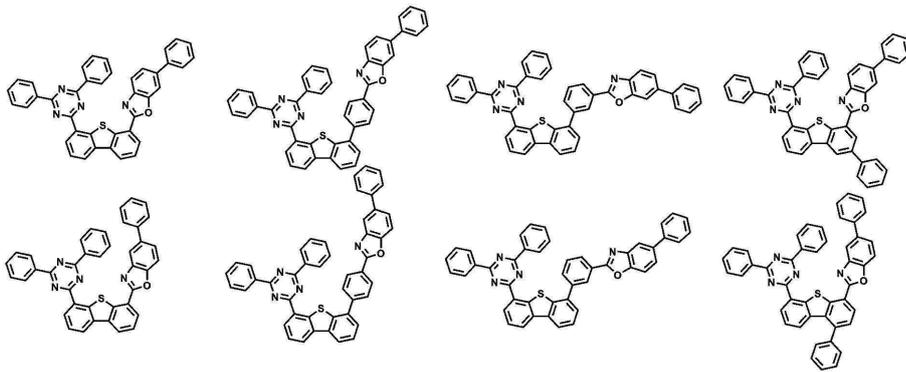
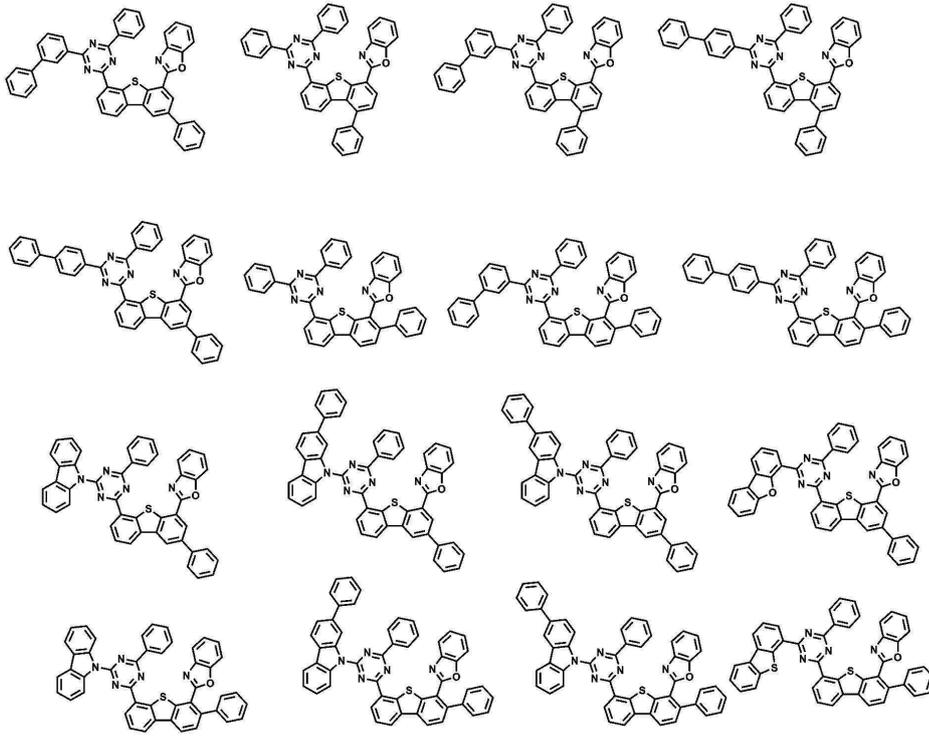


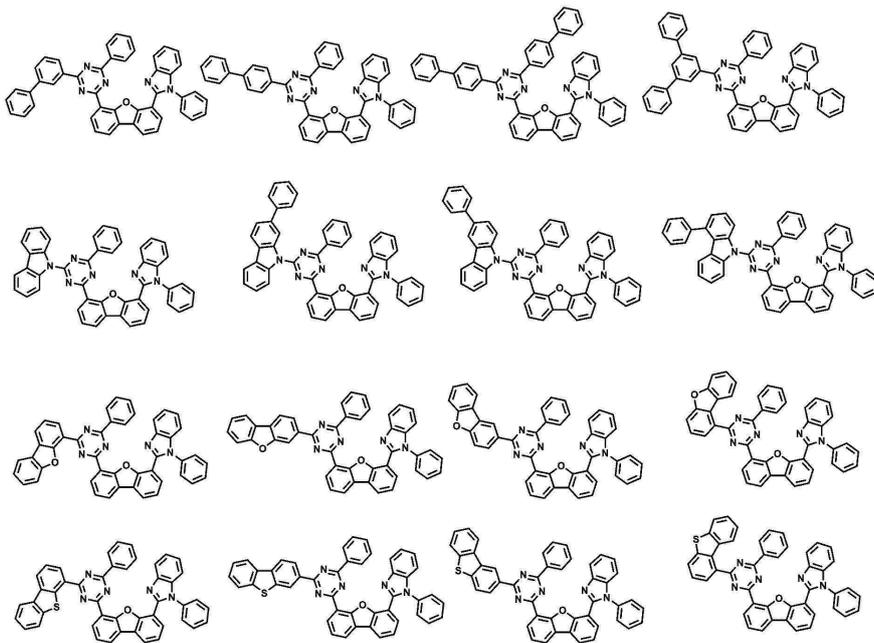
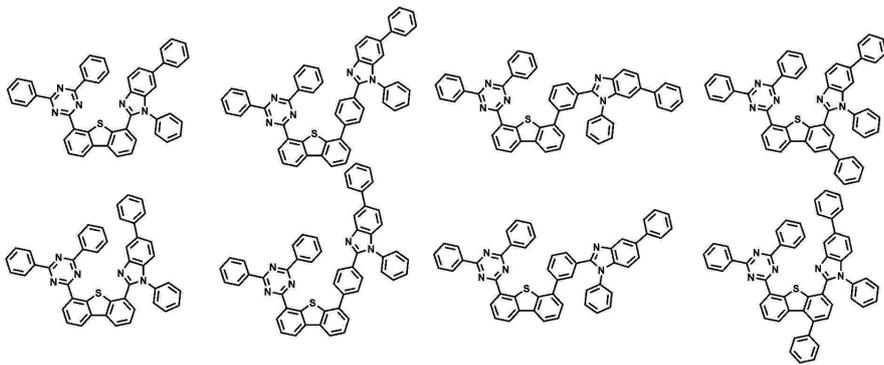
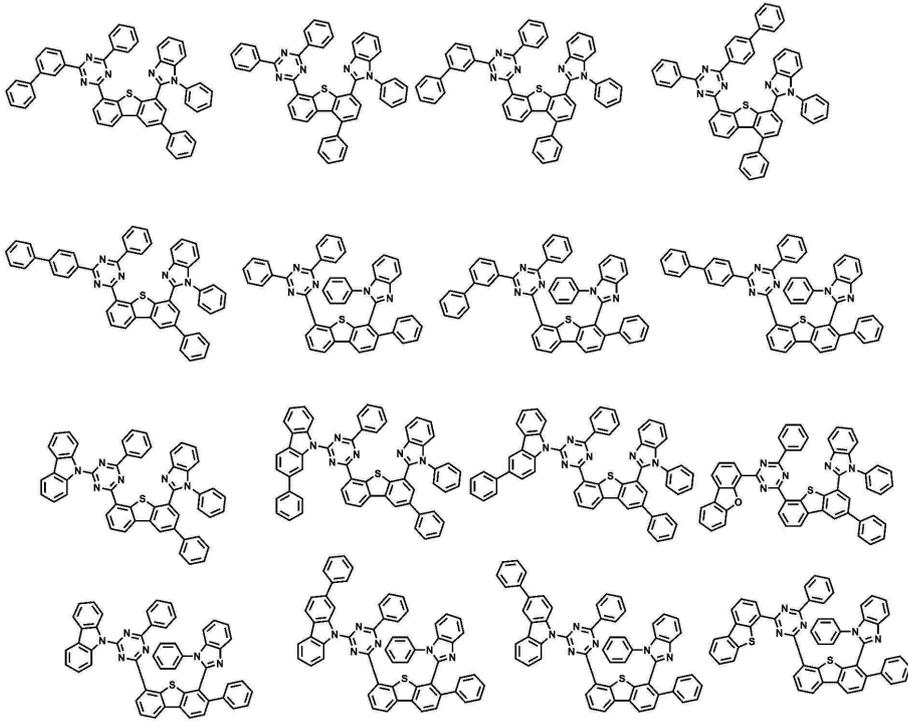


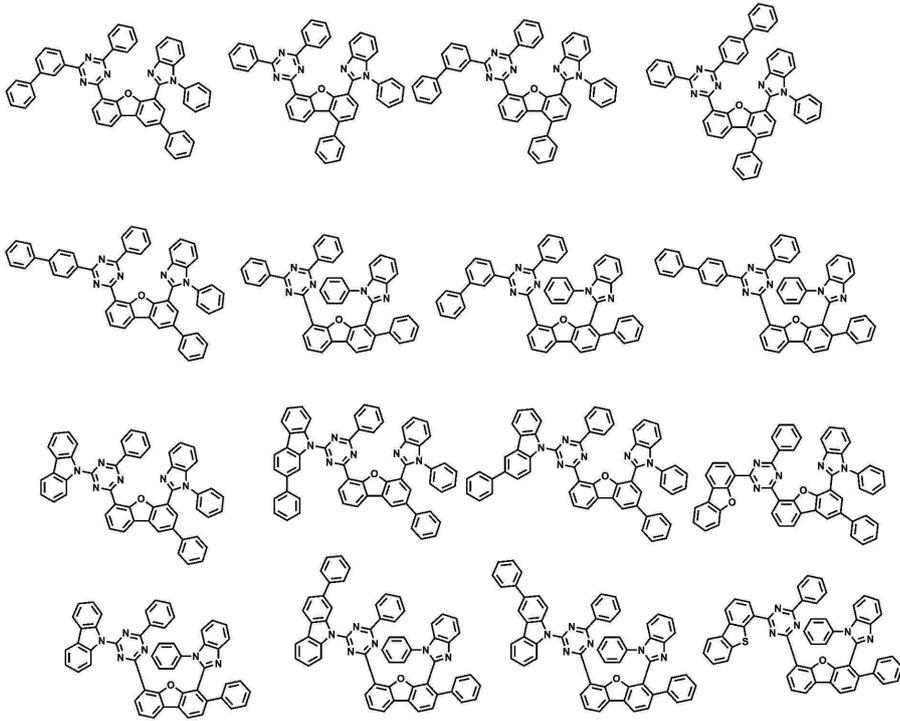




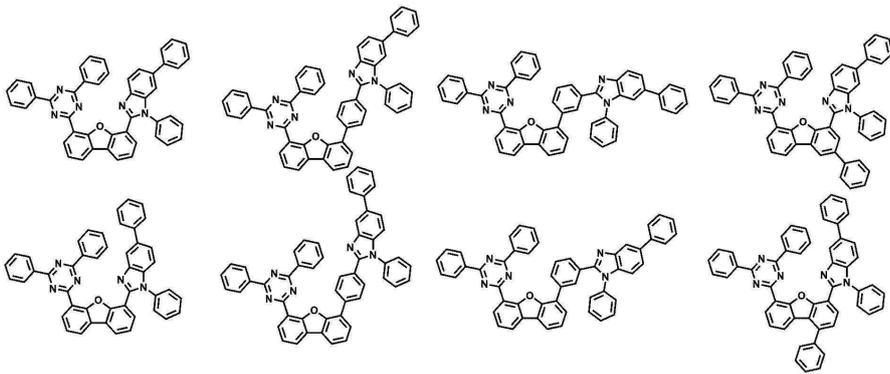




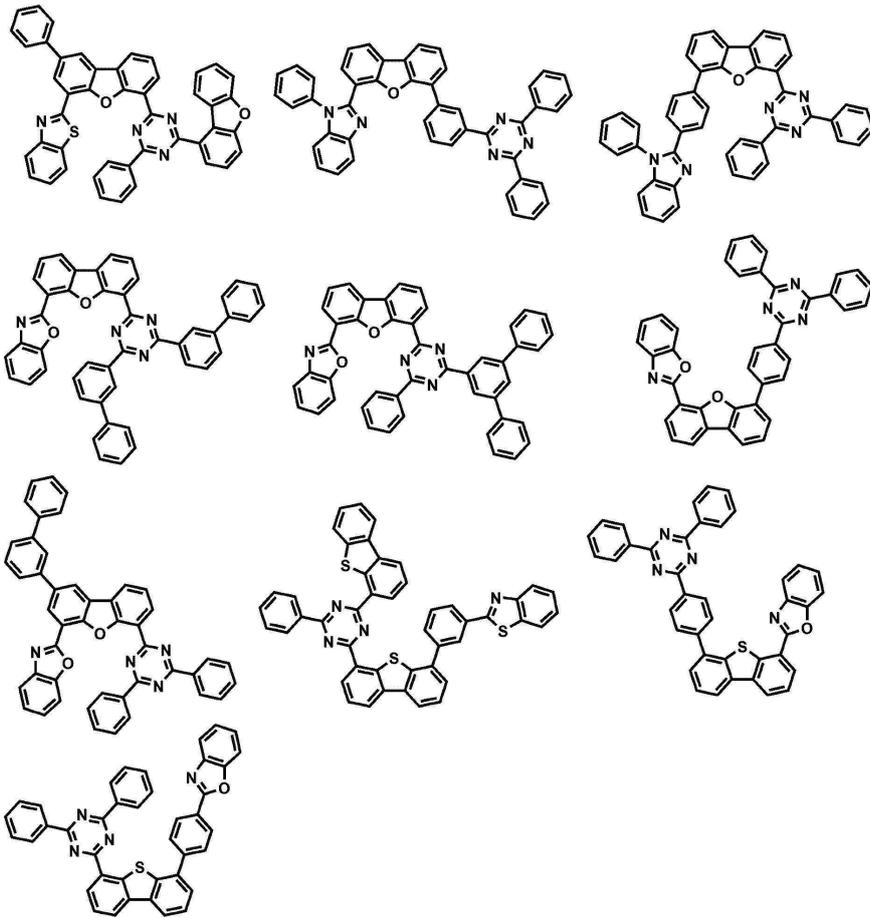




[0095]



[0096]



[0097]

[0098] 또한, 본 명세서에서는 상기 전술한 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0099] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 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 1 층 이상은 상기 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

[0100] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0101] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0102] 본 출원의 유기 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 대표 적인 예로서, 유기 발광 소자는 유기물층으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기층을 포함할 수 있다.

[0103] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 포함한다.

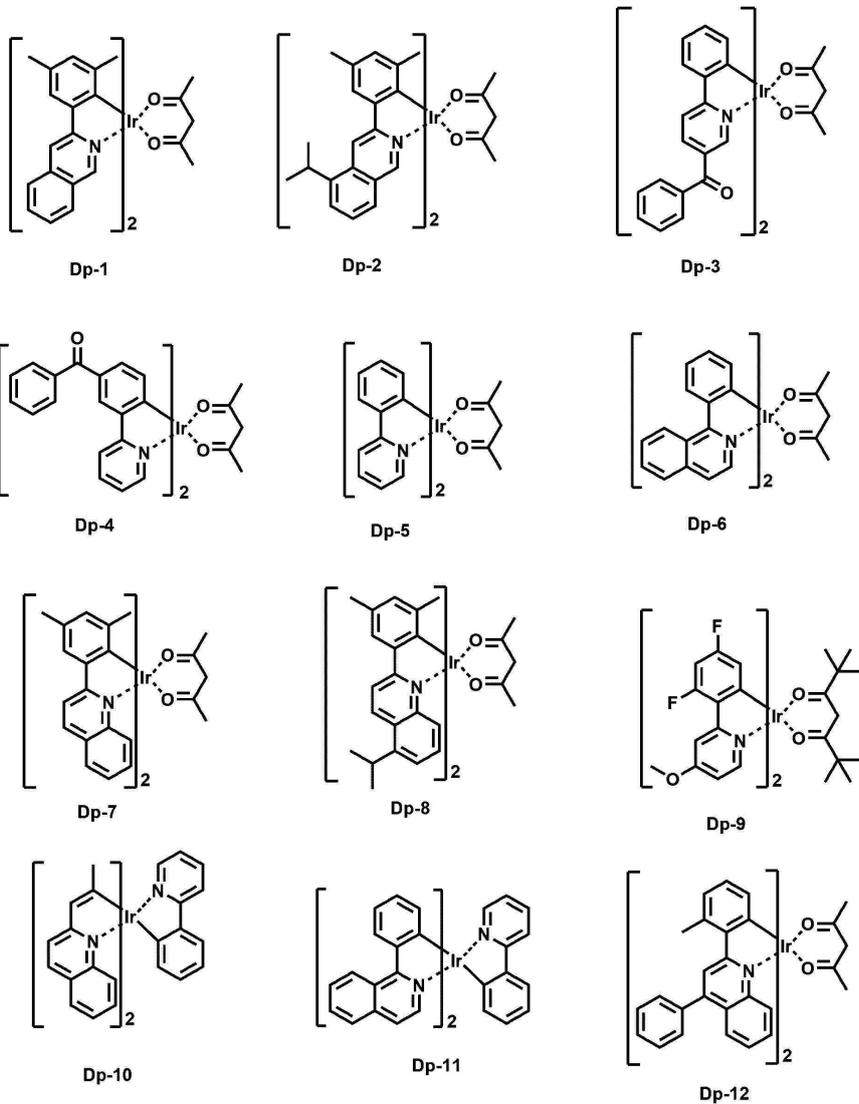
[0104] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 호스트로 포함한다.

[0105] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 호스트로 포함하고, 다른 호스트를 더 포함한다.

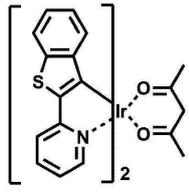
[0106] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 호스트로 포함하고, 호스트와 도펀트를 더 포함한다.

[0107] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화합물을 제1 호스트로 포함하고, 제2 호스트를 더 포함한다.

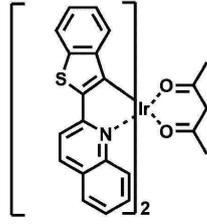
- [0108] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 발광층은 제1 호스트와 제2 호스트를 8:2 내지 2:8의 중량비로 포함하고, 상기 제1 호스트는 상기 화학식 1의 화합물이다.
- [0109] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 발광층은 제1 호스트와 제2 호스트를 1:1의 중량비로 포함하고, 상기 제1 호스트는 상기 화학식 1의 화합물이다.
- [0110] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 호스트는 카바졸계 화합물이다.
- [0111] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 호스트는 비스카바졸계 화합물이다.
- [0112] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 발광층은 도펀트를 더 포함한다.
- [0113] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 발광층은 제1 호스트와 제2 호스트를 포함하고, 도펀트를 더 포함한다.
- [0114] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도펀트는 호스트 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함된다.
- [0115] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도펀트는 이리듐계 화합물이다.
- [0116] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도펀트 화합물은 하기 구조식들 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



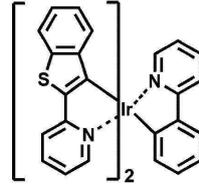
[0117]



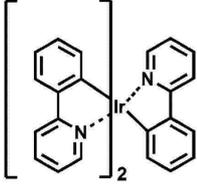
Dp-13



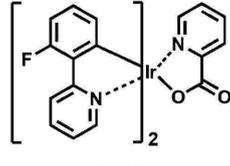
DP-14



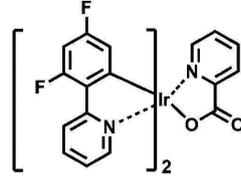
DP-15



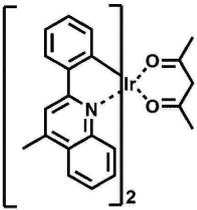
DP-16



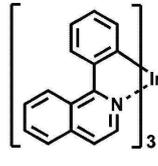
Dp-17



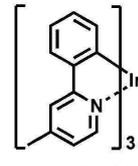
Dp-18



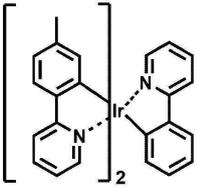
DP-19



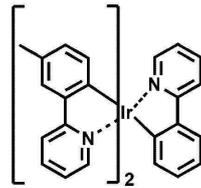
Dp-20



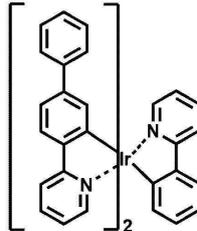
Dp-21



Dp-22

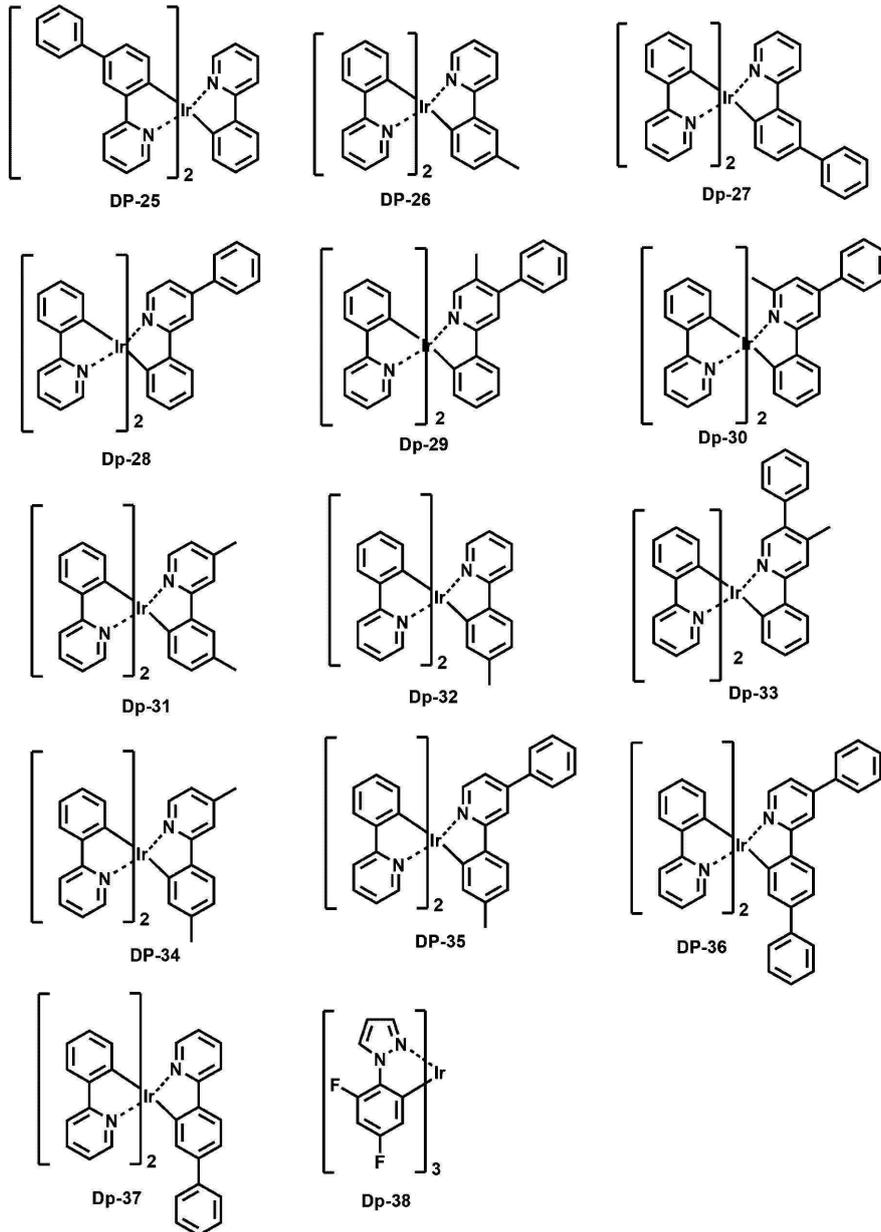


Dp-23



Dp-24

[0118]



- [0119]
- [0120] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함한다.
- [0121] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자저지층을 포함한다.
- [0122] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 또는 전자저지층을 포함한다.
- [0123] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 및 전자저지층을 포함한다.
- [0124] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공수송층을 포함하고, 상기 정공수송층은 2개 이상의 층을 포함한다.
- [0125] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고, 상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 화합물을 포함한다.
- [0126] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 또는 정공 주입 및 수송층을 포함하고, 상기 정공주입층, 정공수송층, 또는 정공 주입 및 수송층은 상기 화합물을 포함한다.
- [0127] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자수송층 또는 전자주입층을 포함하고, 상기 전자수송층 또는 전자주입층은 상기 화합물을 포함한다.
- [0128] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자 주입 및 수송층을 포함

하고, 상기 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자 주입 및 수송층은 상기 화합물을 포함한다.

- [0129] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공저지층을 포함한다.
- [0130] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자 수송 및 주입층을 포함한다.
- [0131] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자 수송 및 주입층을 포함하고, 상기 전자 수송 및 주입층은 2개 이상의 층을 포함한다.
- [0132] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 발광층; 상기 발광층과 상기 제1 전극 사이, 또는 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 구비된 2층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 2층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화합물을 포함한다.
- [0133] 또 하나의 실시상태에 있어서, 유기 발광 소자는 기관 상에 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 발광 소자일 수 있다.
- [0134] 또 하나의 실시상태에 있어서, 유기 발광 소자는 기관 상에 음극, 1층 이상의 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 발광 소자일 수 있다.
- [0135] 예컨대, 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1에 예시되어 있다.
- [0136] 도 1은 기관(1), 양극(2), 유기물층(3), 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.
- [0137] 도 2는 기관(1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자저지층(7), 발광층(8), 정공저지층(9) 전자수송층(10), 전자주입층(11), 및 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화합물은 상기 발광층(8)에 포함될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0138] 본 출원의 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 본 출원의 화합물, 즉 상기 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0139] 상기 유기 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.
- [0140] 예컨대, 본 출원의 유기 발광 소자는 기관 상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기관 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다.
- [0141] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수도 있다 (국제 특허 출원 공개 제 2003/012890호). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0143] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이다.
- [0144] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.
- [0145] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 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 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0146] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 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 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만

한정되는 것은 아니다.

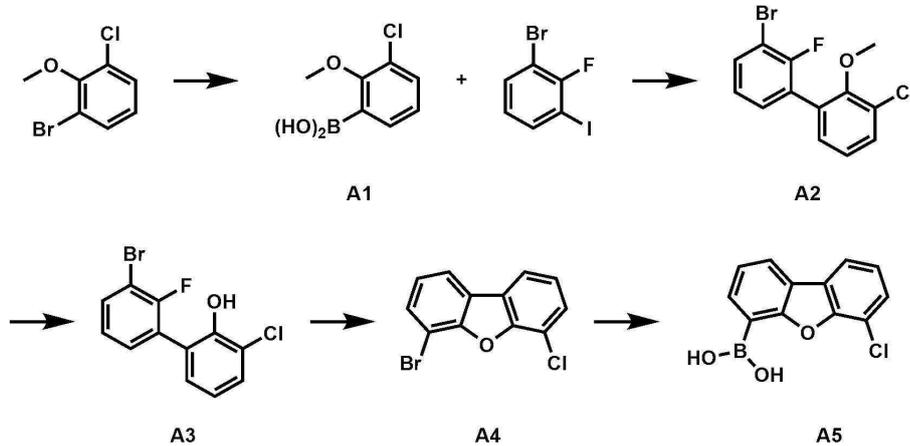
- [0147] 상기 정공 주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴 아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페틸렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.
- [0148] 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.
- [0149] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(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.
- [0150] 상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 화합물, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0151] 상기 전자 수송층은 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_3 를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.
- [0152] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌 테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 합질소 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0153] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0154] 상기 정공저지층은 정공의 음극 도달을 저지하는 층으로, 일반적으로 정공주입층과 동일한 조건으로 형성될 수 있다. 구체적으로 옥사다리아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트릴린 유도체, BCP, 알루미늄 착물 (aluminum complex) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0155] 본 명세서에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있

다.

[0156] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자의 제조는 이하 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것이며, 본 명세서의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0157] **제조예 1**

[0158] 제조예 1-1: 중간체 A5의 합성



[0159]

[0160] 1) 중간체 A1의 제조

[0161] 1-브로모-3-클로로-2-메톡시벤젠(100.0 g, 451.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란(1000 mL)에 녹인 후, -78℃로 온도를 낮추고 2.5 M 터셔리-부틸리튬(t-BuLi)(182.4 mL, 456.0 mmol)을 천천히 적가하였다. 동일 온도에서 1시간 동안 교반한 후 트리아이소프로필보레이트(B(OiPr)₃)(156.3 mL, 677.3 mmol)을 가하고, 상온으로 온도를 서서히 올리면서 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N 염산 수용액(150 mL)을 가하고 1.5시간 동안 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 거르고 물과 에틸에테르(ethyl ether)로 차례로 씻은 후 진공 건조하였다. 건조 후 클로로포름과 에틸아세테이트로 재결정하고 건조하여 중간체 A1 을 제조하였다. (84.2 g, 수율 90%; MS: [M+H]⁺=230)

[0162] 2) 중간체 A2의 제조

[0163] 1-브로모-2-플루오로-2-아이오도벤젠(135.6 g, 450.6 mmol), 중간체 A1 (84 g, 450.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란 1300 mL에 녹였다. 여기에 탄산나트륨(Na₂CO₃) 2 M 용액(500 mL), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(2.3 g, 4.51 mmol)을 넣고 8시간 환류시켰다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시키고, 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시킨 혼합물을 클로로포름과 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 중간체 A2 을 얻었다. (98.5 g, 수율 69 %; MS: [M+H]⁺=314)

[0164] 3) 중간체 A3의 제조

[0165] 중간체 A2 (98.5 g, 312.1 mmol)을 디클로로메탄 750 mL에 녹인 뒤 0℃로 냉각시켰다. 보론 트리브로마이드(32.6 mL, 343.4 mmol)를 천천히 적가한 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후 물로 3회 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조하여 여과한 여액을 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 A3 을 얻었다. (89.7 g, 수율 95 %; MS: [M+H]⁺=301)

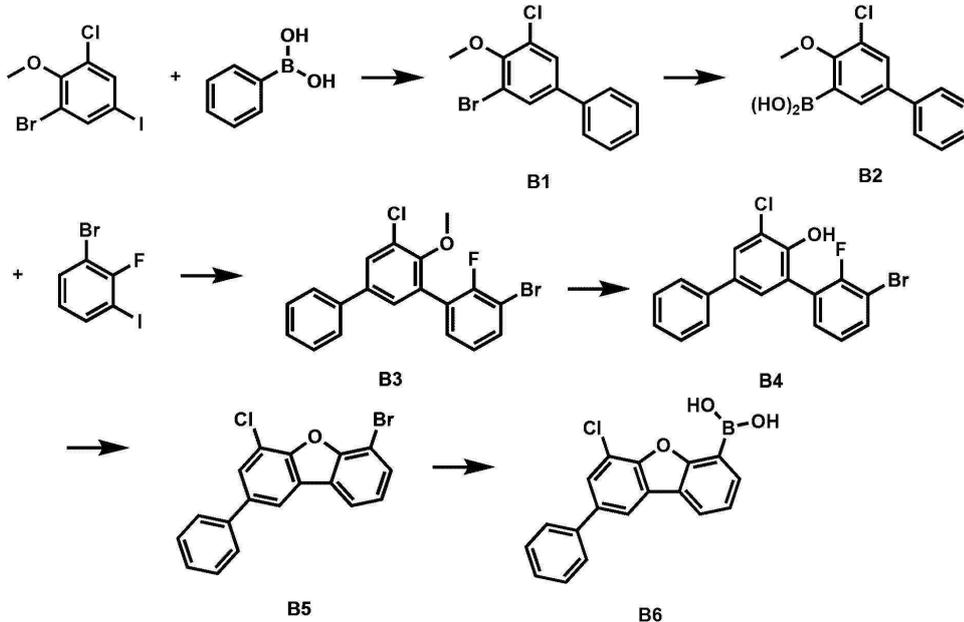
[0166] 4) 중간체 A4의 제조

[0167] 중간체 A3 (89.7 g, 297.5 mmol)와 탄산칼슘(123.3g, 892 mmol)을 N-메틸-2-피롤리돈 900 mL에 녹인 후 2 시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 물에 역침전시켜 필터하였다. 디클로로메탄에 완전히 녹인 후 물로 씻어주고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시키고 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 건조하여 중간체 A4을 얻었다. (63.8 g, 수율 76 %; MS: [M+H]⁺=281)

[0168] 5) 중간체 A5의 제조

[0169] 중간체 A4 (63.8 g, 226.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란(300 mL)에 녹인 후, -78℃로 온도를 낮추고 2.5 M 터서리-부틸리튬(t-BuLi)(91.6 mL, 228.8 mmol)을 천천히 가하였다. 동일 온도에서 1시간 동안 교반한 후 트리아이소프로필보레이트(78.4 mL, 339 mmol)을 가하고, 상온으로 온도를 서서히 올리면서 3시간동안 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N 염산수용액(300 mL)을 가하고 1.5시간 동안 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 거르고 물과 에틸에테르(ethyl ether)로 차례로 씻은 후 진공 건조하여 중간체 A5를 제조하였다. (52.0 g, 수율 93 %; MS: [M+H]⁺=247)

[0170] 제조예 1-2: 중간체 B6의 합성



[0171]

[0172] 1) 중간체 B1의 제조

[0173] 질소 분위기에서 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 1-브로모-3-클로로-5-아이오도-2-메톡시벤젠(50.0 g, 144 mmol)과 페닐보론산(17.5 g, 144 mmol)을 테트라하이드로퓨란 500 mL에 녹인 후 1.5M 탄산칼륨수용액(200 mL)을 첨가하고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.74 g, 1.5 mmol)을 넣은 후 6 시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시키고 에탄올을 이용하여 재결정화시켜 건조하여 상기 중간체 B1를 제조하였다(34.2 g, 수율 79%, MS: [M+H]⁺ = 297).

[0174] 2) 중간체 B2의 제조

[0175] 제조예 1-1에서, 1-브로모-3-클로로-2-메톡시벤젠 대신 중간체 B1를 사용한 것을 제외하고 중간체 A1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 B2를 제조하였다(28.5 g, 수율 95%, MS: [M+H]⁺ = 263).

[0176] 3) 중간체 B3의 제조

[0177] 제조예 1-1에서, 중간체 A1 대신 중간체 B2를 사용한 것을 제외하고 중간체 A2을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 B3 제조하였다(31.0 g, 수율 73%, MS: [M+H]⁺ = 391).

[0178] 4) 중간체 B4의 제조

[0179] 제조예 1-1에서, 중간체 A2 대신 중간체 B3 를 사용한 것을 제외하고 중간체 A3을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 B4 제조하였다(28.6 g, 수율 96%, MS: [M+H]⁺ = 377).

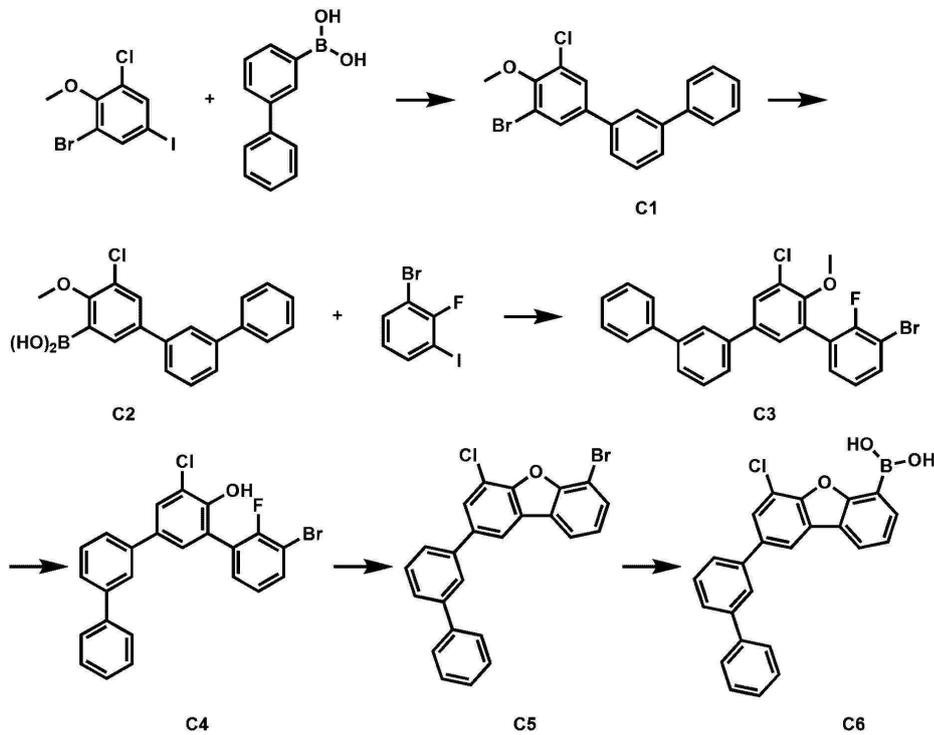
[0180] 5) 중간체 B5의 제조

[0181] 제조예 1-1에서, 중간체 A3 대신 중간체 B4 를 사용한 것을 제외하고 중간체 A4을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 B5 제조하였다(21.7 g, 수율 80%, MS: [M+H]⁺ = 357).

[0182] 6) 중간체 B6의 제조

[0183] 제조예 1-1에서, 중간체 A4 대신 중간체 B5 를 사용한 것을 제외하고 중간체 A5을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 B6 제조하였다(18.5 g, 수율 95%, MS: [M+H]⁺ = 323).

[0184] 제조예 1-3: 중간체 C6의 화합물 합성



[0185]

[0186] 1) 중간체 C1의 제조

[0187] 제조예 1-2에서, 페닐보론산 대신 [1,1'-비페닐]-3-일보론산을 사용한 것을 제외하고 중간체 B1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 C1을 제조하였다(30.6g, 수율 95%, MS: [M+H]⁺ = 373).

[0188] 2) 중간체 C2의 제조

[0189] 제조예 1-1에서, 1-브로모-3-클로로-2-메톡시벤젠 대신 중간체 C1를 사용한 것을 제외하고 중간체 A1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 C2를 제조하였다(25.0 g, 수율 90%, MS: [M+H]⁺ = 339).

[0190] 3) 중간체 C3의 제조

[0191] 제조예 1-1에서, 중간체 A1 대신 중간체 C2를 사용한 것을 제외하고 중간체 A2을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 C3 제조하였다(27.1 g, 수율 78%, MS: [M+H]⁺ = 467).

[0192] 4) 중간체 C4의 제조

[0193] 제조예 1-1에서, 중간체 A2 대신 중간체 C3 를 사용한 것을 제외하고 중간체 A3을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 C4 제조하였다(25.0 g, 수율 95%, MS: [M+H]⁺=453).

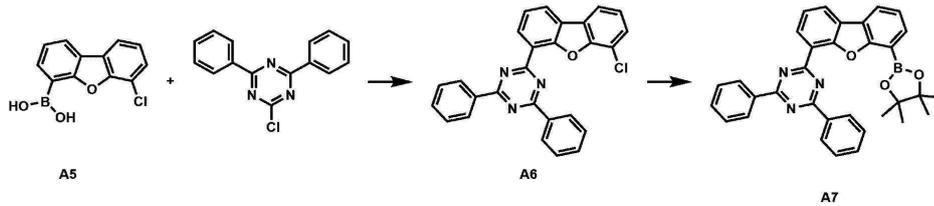
[0194] 5) 중간체 C5의 제조

[0195] 제조예 1-1에서, 중간체 A3 대신 중간체 C4 를 사용한 것을 제외하고 중간체 A4을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 C5 제조하였다(19.8 g, 수율 83%, MS: [M+H]⁺ = 433).

[0196] 6) 중간체 C6의 제조

[0197] 제조예 1-1에서, 중간체 A4 대신 중간체 C5 를 사용한 것을 제외하고 중간체 A5을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 C6 제조하였다(16.4 g, 수율 90%, MS: [M+H]⁺ = 399).

[0198] 제조예 2-1: 중간체 A7의 화합물 합성



[0199]

[0200] 1) 중간체 A6의 제조

[0201]

질소 분위기에서 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 중간체 A4 (20.0 g, 61 mmol)과 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 (16.3 g, 61 mmol)을 테트라하이드로퓨란 200 mL에 녹인 후 1.5M 탄산칼륨수용액(100 mL)을 첨가하고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.93 g, 1.8 mmol)을 넣은 후 8 시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시키고 테트라하이드로퓨란과 에틸아세테이트 혼합용액을 이용하여 재결정화시켜 건조하여 상기 중간체 A6를 제조하였다(29.5 g, 수율 83%, MS: $[M+H]^+ = 434$)

[0202]

2) 중간체 A7의 제조

[0203]

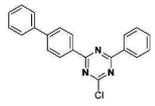
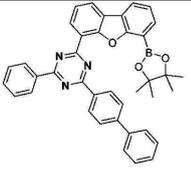
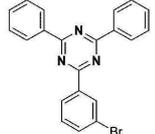
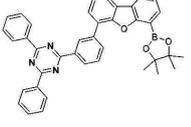
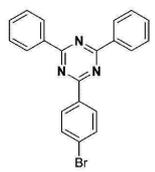
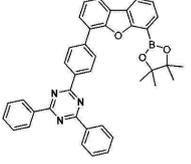
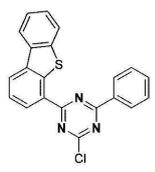
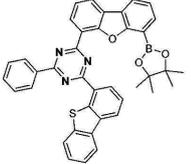
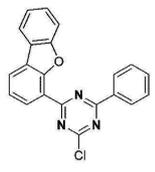
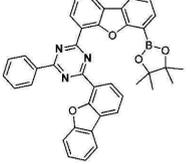
질소 분위기에서 중간체 A6 (29.5g, 68mmol), 비스(피나콜라토)다이보론(18.9g, 75mmol) 및 아세트산칼륨 (23.4g, 238mmol)을 섞고, 다이옥세인 350mL에 첨가하고 교반하면서 가열하였다. 환류되는 상태에서 비스(디벤질리딘아세톤)팔라듐(1.17g, 2mmol)과 트리사이클로헥실포스핀(1.14 g, 4 mmol)을 넣고 10시간 동안 가열 및 교반하였다. 반응 종료 후, 상온으로 온도를 낮춘 후 여과하였다. 여과액에 물을 붓고 클로로포름으로 추출하고, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 에틸아세테이트로 재결정하여 중간체 A7(30 g, 84%)를 제조하였다.

[0204]

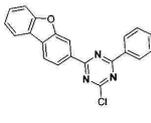
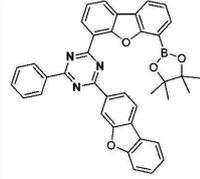
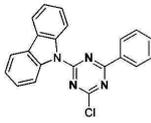
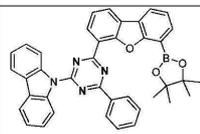
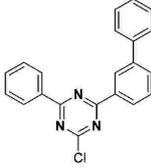
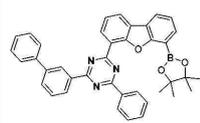
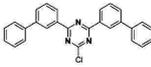
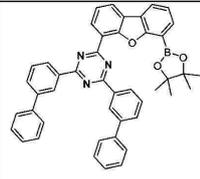
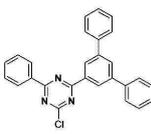
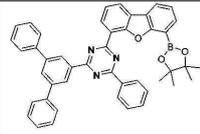
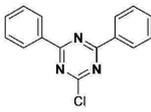
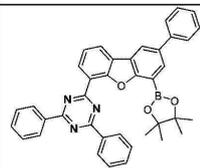
제조예 2-1 의 제조방법에 따라 반응 2단계를 거쳐 화합물 A9 내지 A27, B8, B10, B12, 및 C8 를 제조하였다. 그 구조와 형상, 수득률, MS를 아래 표 1에 정리하였다.

[0205]

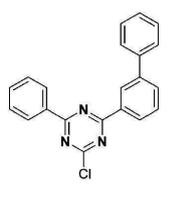
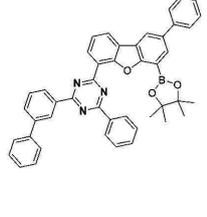
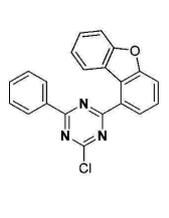
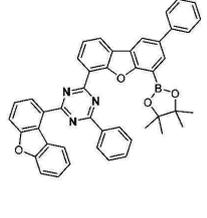
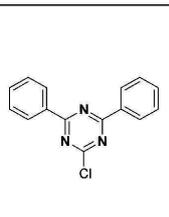
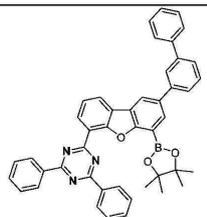
[표 1]

제조예 (X)	중간체 1	중간체 2	중간체 (X)	형상	2 -step 수득률 (%)	MS [M+H]
A9	A5			흰색	71%	533
A11	A5			흰색	67%	683
A13	A5			흰색	73%	683
A15	A5			연노랑색	70%	698
A17	A5			아이보리 색	66%	698

[0206]

A19	A5			흰색	69%	622
A21	A5			연노랑색	62%	681
A23	A5			흰색	66%	623
A25	A5			흰색	64%	668
A27	A5			흰색	68%	517
B8	B6			흰색	66%	668

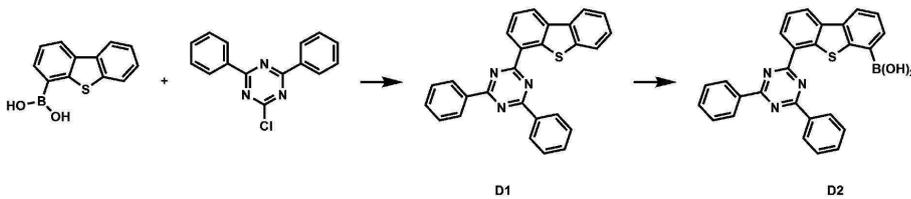
[0207]

B10	B6			흰색	68%	682
B12	B6			아이보리색	64%	667
C8	C6			흰색	68%	622

[0208]

[0209]

제조예 3-1: 중간체 D2의 합성



[0210]

[0211]

1) 중간체 D1의 제조

[0212]

질소 분위기에서 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 디벤조싸이오펜-4-일보론산(20.0 g, 87.7 mmol)과 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 (23.5 g, 87.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란 200 mL에 녹인 후 1.5M 탄산칼륨수용액(100 mL)을 첨가하고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.44 g, 0.9 mmol)을 넣은 후 7 시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고 물 층을 분리하여 제거하고 무수황산마그네슘으로 건조한 후 감압농축 시키고 에틸아세테이트를 이용하여 재결정화시켜 건조하여 상기 중간체 D1을 제조하였다(30.6 g, 수율 84%, MS: [M+H]⁺ = 416)

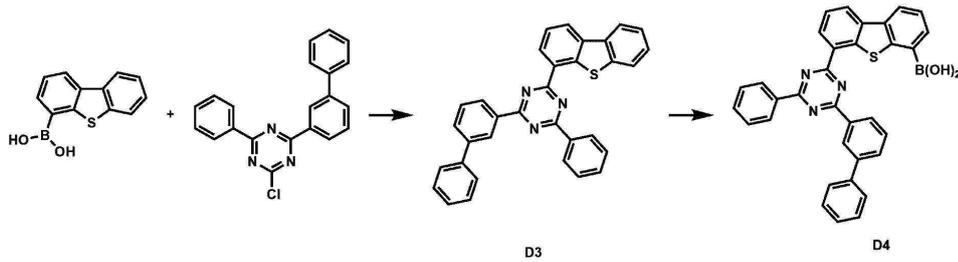
[0213]

2) 중간체 D2의 제조

[0214]

중간체 D1 (30.6 g, 73.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란(650 mL)에 녹인 후, -78°C로 온도를 낮추고 2.5 M 터셔리-부틸리튬(t-BuLi)(29.8 mL, 74.4 mmol)을 천천히 가하였다. 동일 온도에서 1.5시간 동안 교반한 후 트리아이소프로필보레이트(25.5 mL, 110.5 mmol)을 가하고, 상온으로 온도를 서서히 올리면서 4시간동안 교반하였다. 반응 혼합물에 2 N 염산수용액(300 mL)을 가하고 1.5시간 동안 상온에서 교반하였다. 생성된 침전물을 거르고 물과 에틸에테르(ethyl ether)로 차례로 씻은 후 진공 건조하여 중간체 D2를 제조하였다. (29.6 g, 수율 88%; MS: [M+H]⁺ = 460)

[0215] 제조예 3-2: 중간체 D4의 합성



[0216]

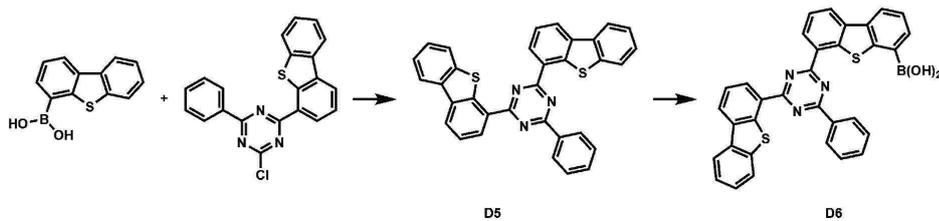
[0217] 1) 중간체 D3의 제조

[0218] 제조예 3-1에서, 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 대신 2-[1,1'-비페닐]-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고 중간체 D1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D3를 제조하였다(19.7g, 수율 90%, MS: [M+H]⁺ = 492).

[0219] 2) 중간체 D4의 제조

[0220] 제조예 3-1에서, 중간체 D1 대신 중간체 D3를 사용한 것을 제외하고 중간체 D2를 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D4를 제조하였다(18.1 g, 수율 86%, MS: [M+H]⁺ = 536).

[0221] 제조예 3-3: 중간체 D6의 합성



[0222]

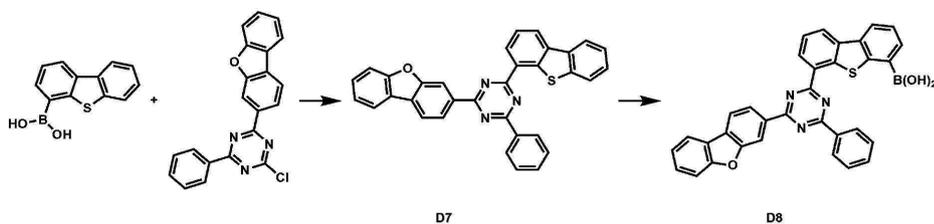
[0223] 1) 중간체 D5의 제조

[0224] 제조예 3-1에서, 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 대신 2-클로로-4-(디벤조싸이오펜-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고 중간체 D1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D5를 제조하였다(20.7g, 수율 91%, MS: [M+H]⁺ = 522).

[0225] 2) 중간체 D6의 제조

[0226] 제조예 3-1에서, 중간체 D1 대신 중간체 D5를 사용한 것을 제외하고 중간체 D2를 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D6를 제조하였다(19.6 g, 수율 87%, MS: [M+H]⁺ = 556).

[0227] 제조예 3-4: 중간체 D8의 합성



[0228]

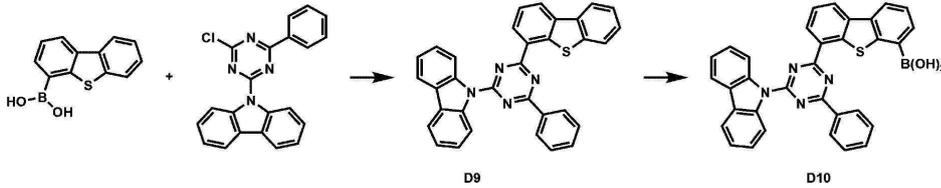
[0229] 1) 중간체 D7의 제조

[0230] 제조예 3-1에서, 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 대신 2-클로로-4-(디벤조퓨란-3-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고 중간체 D1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D7를 제조하였다(20.5g, 수율 93%, MS: [M+H]⁺ = 506).

[0231] 2) 중간체 D8의 제조

[0232] 제조예 3-1에서, 중간체 D1 대신 중간체 D7를 사용한 것을 제외하고 화합물 D2를 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D8를 제조하였다(20.0 g, 수율 90%, MS:[M+H]⁺ = 549).

[0233] **제조예 3-5: 중간체 D10의 합성**



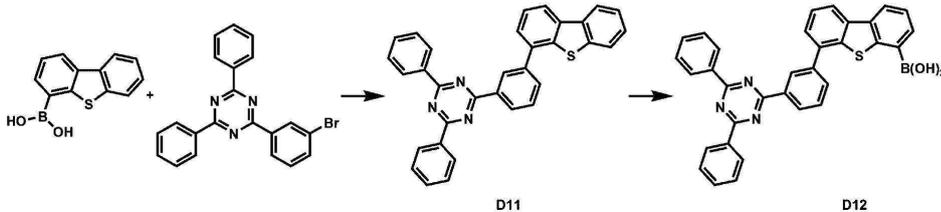
[0234] 1) 중간체 D9의 제조

[0236] 제조예 3-1에서, 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 대신 9-(4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-9H-카바졸을 사용한 것을 제외하고 중간체 D1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D9를 제조하였다(18.7g, 수율 85%, MS:[M+H]⁺ = 505).

[0237] 2) 중간체 D10의 제조

[0238] 제조예 3-1에서, 중간체 D1대신 중간체 D9를 사용한 것을 제외하고 중간체 D2를 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D10를 제조하였다(16.7 g, 수율 83%, MS:[M+H]⁺ = 549).

[0239] **제조예 3-6: 중간체 D12의 합성**



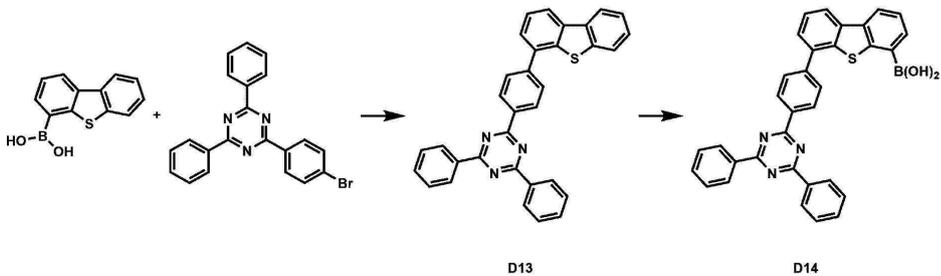
[0241] 1) 중간체 D11의 제조

[0242] 제조예 3-1에서, 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 대신 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고 중간체 D1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D11를 제조하였다(17.4g, 수율 81%, MS:[M+H]⁺ = 492).

[0243] 2) 중간체 D12의 제조

[0244] 제조예 3-1에서, 중간체 D1 대신 중간체 D11를 사용한 것을 제외하고 중간체 D2를 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D12를 제조하였다(15.9 g, 수율 84%, MS:[M+H]⁺ = 536).

[0245] **제조예 3-7: 중간체 D14의 합성**



[0247] 1) 중간체 D13의 제조

[0248] 제조예 3-1에서, 2-클로로-4,6-디페닐트리아진 대신 2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고 중간체 D1을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D13를 제조하였다(18.8g, 수율 87%,

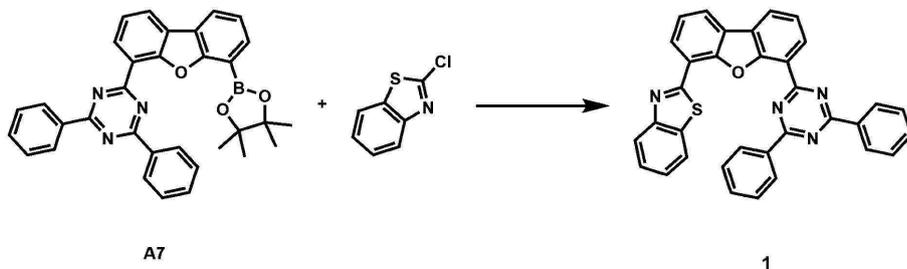
MS: [M+H]⁺ = 492).

[0249] 2) 화합물 D14의 제조

[0250] 제조예 3-1에서, 중간체 D1 대신 중간체 D13를 사용한 것을 제외하고 중간체 D2를 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 중간체 D14를 제조하였다(18.5 g, 수율 90%, MS: [M+H]⁺ = 536).

[0251] 실시예

[0252] 실시예 1: 화합물 1의 제조



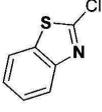
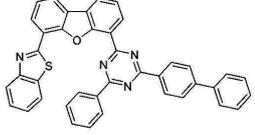
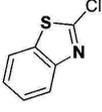
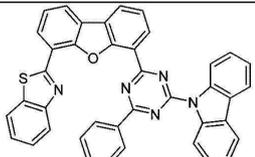
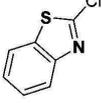
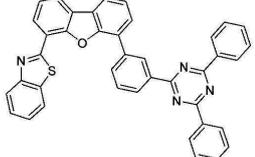
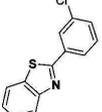
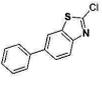
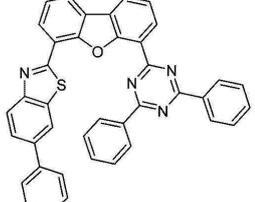
[0253]

[0254] 질소 분위기에서 중간체 A7 (8.5 g, 16 mmol)와 2-클로로-1H-벤조트리아졸 (3.0 g, 18 mmol)를 다이옥세인 120 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 세슘카보네이트(15.8 g, 48.5 mmol)를 물 50 ml에 녹여 투입한 충분히 교반 후 비스(트리-*t*-부틸포스핀)팔라듐(0) (0.1 g, 0.3 mmol)을 투입하였다. 6시간 반응 후 상온으로 온도를 낮추고 여과하였다. 여과물을 디클로로벤젠과 물로 추출한 후 유기층을 황산마그네슘을 이용해 건조하였다. 이후 유기층을 감압증류 후 테트라하이드로퓨란과 에틸아세테이트 혼합용액을 이용해 재결정하였다. 생성된 고체를 여과 후 건조하여 화합물 1를 제조하였다. (5.5 g, 64%, MS: [M+H]⁺ = 517).

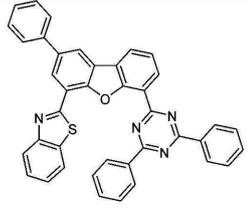
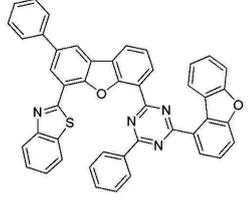
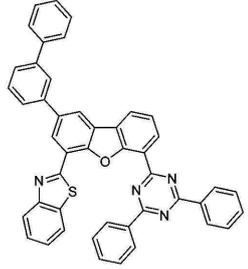
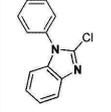
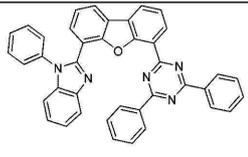
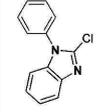
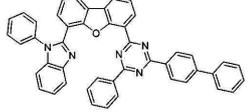
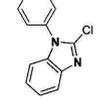
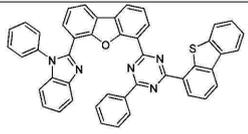
[0255] 실시예 1의 제조방법에 따라 하기 화합물 2 내지 37을 제조하였다. 그 구조와 형상, 수득률, MS를 아래 표 2에 정리하였다.

[0256]

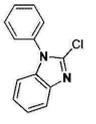
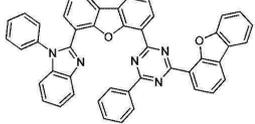
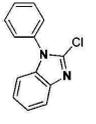
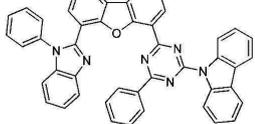
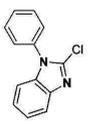
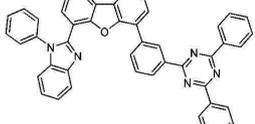
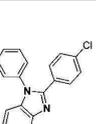
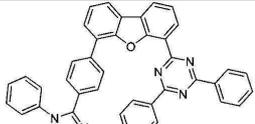
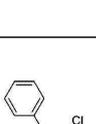
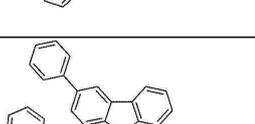
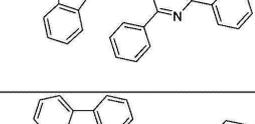
[표 2]

실시예 X	중간체 1	중간체 2	화합물(X)	형상	수득률 (%)	MS [M+H]
실시예 2	A9			흰색	68	609
실시예 3	A21			아이보리색	58	622
실시예 4	A11			흰색	62	609
실시예 5	A7			흰색	63	609
실시예 6	A7			흰색	63	609

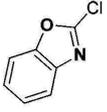
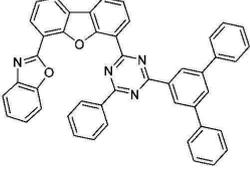
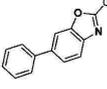
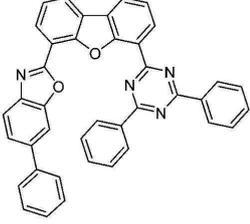
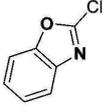
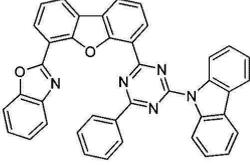
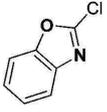
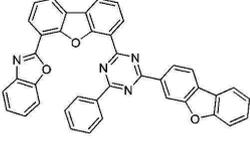
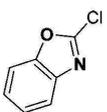
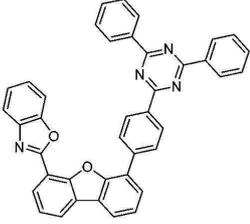
[0257]

실시예 7	B8			흰색	65	609
실시예 8	B12			아이보리 색	61	699
실시예 9	C8			흰색	59	685
실시예 10	A7			흰색	62	592
실시예 11	A9			흰색	66	668
실시예 12	A15			연노랑색	64	698

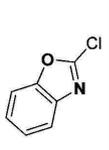
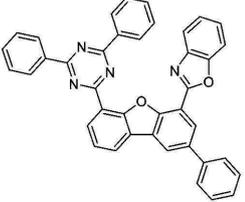
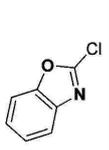
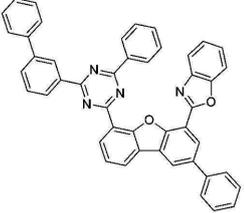
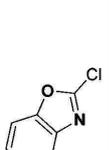
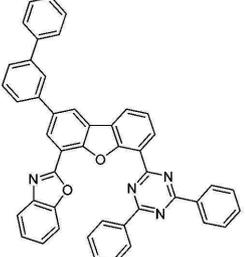
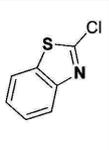
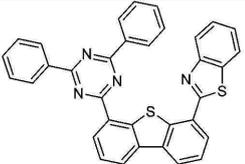
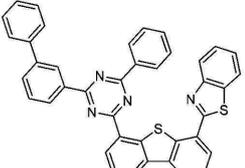
[0258]

실시예 13	A17			아이보리 색	62	682
실시예 14	A21			아이보리 색	60	681
실시예 15	A11			흰색	61	668
실시예 16	A7			흰색	63	668
실시예 17	B8			흰색	60	668
실시예 18	A25			흰색	63	669

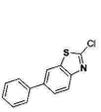
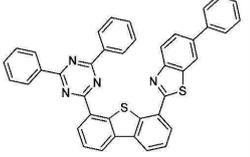
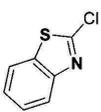
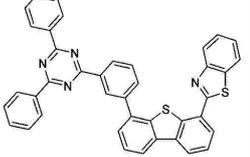
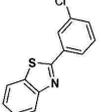
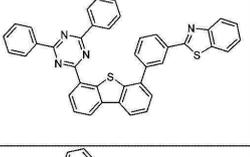
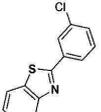
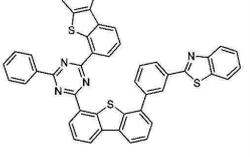
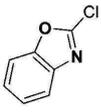
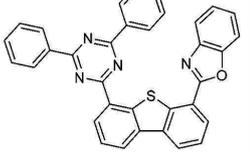
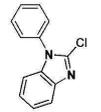
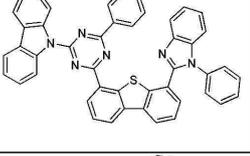
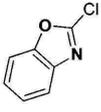
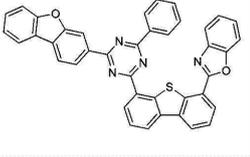
[0259]

실시예 19	A27			흰색	66	669
실시예 20	A7			흰색	63	593
실시예 21	A21			아이보리 색	60	606
실시예 22	A19			아이보리 색	65	607
실시예 23	A13			흰색	67	593

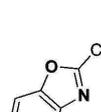
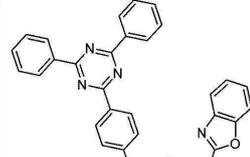
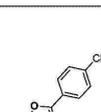
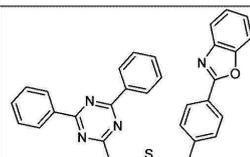
[0260]

실시예 24	B8			흰색	63	593
실시예 25	B810			흰색	64	669
실시예 26	C8			흰색	65	669
실시예 27	D2			연노랑색	60	549
실시예 28	D4			연노랑색	62	625

[0261]

실시예 29	D2			연노랑색	61	625
실시예 30	D12			아이보리색	63	625
실시예 31	D2			아이보리색	62	625
실시예 32	D6			연노랑색	65	731
실시예 33	D2			연노랑색	60	533
실시예 34	D10			연노랑색	60	697
실시예 35	D8			연노랑색	64	623

[0262]

실시예 36	D14			흰색	65	609
실시예 37	D2			아이보리색	64	609

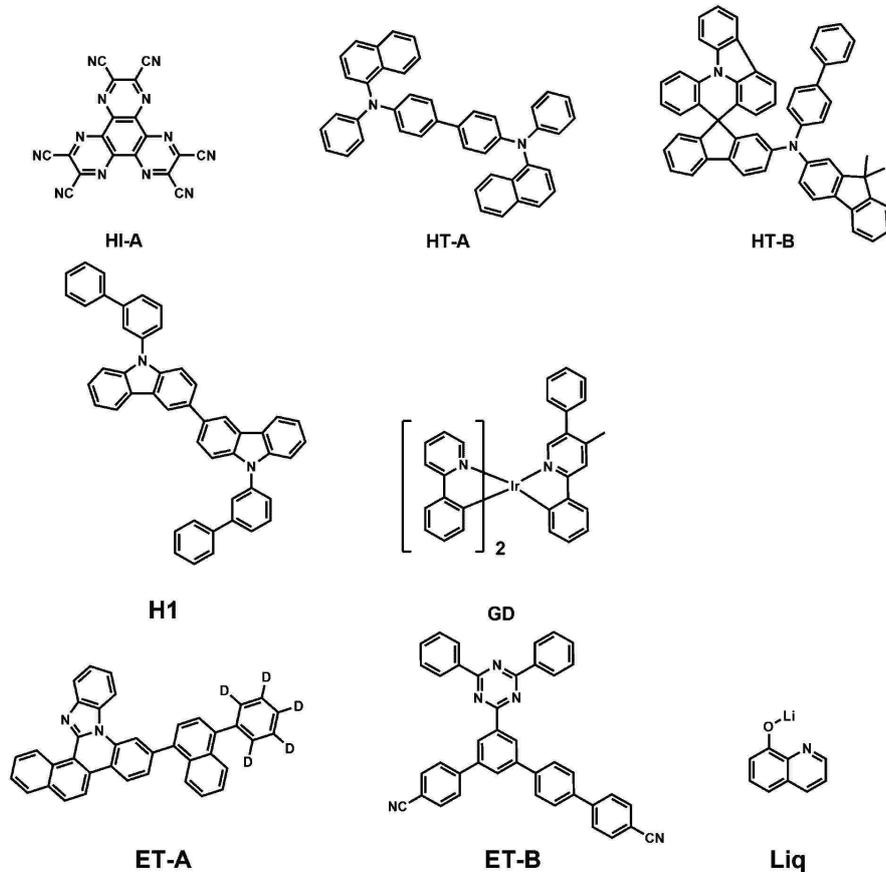
[0263]

[0264] [실험예]

[0265] [실험예 1]

[0266] ITO(Indium Tin Oxide)가 1,300Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀러포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

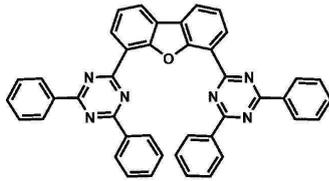
[0267] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 HI-A 를 100Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 이어서 HT-A 물질만 800Å의 두께로 열 진공증착하여 정공수송층을 형성하고, 정공수송층 위에 HT-B 화합물을 500Å 두께로 진공 증착하여 전자저지층을 형성하였다. 이어서 발광층의 제1 호스트로 화합물 1과 제 2 호스트로 H1을 40:60의 중량비로, 두 호스트 중량 합이 6중량%의 GD를 350Å 의 두께로 진공 증착하였다. 이어서, 정공 저지층으로 하기 ET-A를 50Å의 두께로 진공 증착하였다. 이어서 전자수송층으로 하기 ET-B와 Liq를 1:1의 비율로 250Å의 두께로 열 진공 증착하고 이어서 LiF를 30Å의 두께로 진공 증착하여 전자주입층을 형성하였다. 이어서, 1000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하여, 유기 발광 소자를 제조하였다.



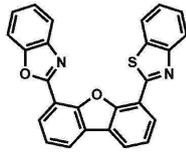
[0268]

[0269] 실험예 2 내지 실험예 35 및 비교예 1 내지 비교예 6

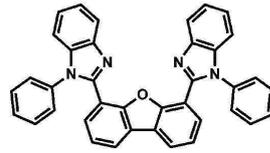
[0270] 제1 호스트 물질을 하기 표 3과 같이 변경하였다는 점을 제외하고는, 상기 실험예 1과 동일한 방법을 이용하여 실험예 2 내지 실험예 35 및 비교예 1 내지 비교예 6의 유기 발광 소자를 각각 제작하였다.



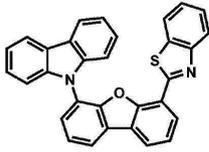
C1



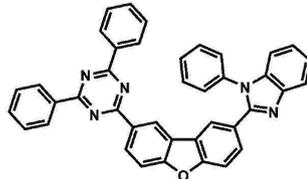
C2



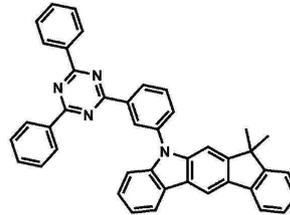
C3



C4



C5



C6

[0271]

[0272]

상기 실험예 1 내지 실험예 35 및 비교예 1 내지 비교예 6에서 제작된 유기 발광 소자에 전류를 인가하여, 전압, 효율, 수명(T95)을 측정하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 이때, 전압, 효율은 10mA/cm²의 전류 밀도를 인가하여 측정되었으며, T95은 전류 밀도 50mA/cm²에서 초기휘도가 95%로 저하할 때까지의 시간을 의미한다.

표 3

[0273]

	제1 호스트 물질	@ 10mA/cm ²		@ 50mA/cm ²
		전압 (V)	효율 (cd/A)	수명 (T95, hr)
실험예 1	화합물 1	4.2	68.6	125
실험예 2	화합물 2	4.2	72.3	135
실험예 3	화합물 3	4.3	70.0	130
실험예 4	화합물 4	4.3	73.3	140
실험예 5	화합물 5	4.2	69.6	140
실험예 6	화합물 6	4.2	68.3	130
실험예 7	화합물 7	4.2	73.0	130
실험예 8	화합물 8	4.3	71.9	145
실험예 9	화합물 9	4.2	72.7	130
실험예 10	화합물 10	4.3	67.5	120
실험예 11	화합물 11	4.3	69.3	125
실험예 12	화합물 12	4.4	70.6	130
실험예 13	화합물 13	4.3	69.5	125
실험예 14	화합물 14	4.4	70.1	125
실험예 15	화합물 15	4.3	74.3	125
실험예 16	화합물 16	4.3	71.5	125
실험예 17	화합물 17	4.4	68.0	130
실험예 18	화합물 18	4.2	68.5	120
실험예 19	화합물 19	4.3	69.0	125
실험예 20	화합물 20	4.2	69.3	120
실험예 21	화합물 22	4.3	70.2	130
실험예 22	화합물 23	4.2	68.9	120
실험예 23	화합물 24	4.3	69.1	120
실험예 24	화합물 25	4.3	69.4	125
실험예 25	화합물 27	4.3	72.4	130
실험예 26	화합물 28	4.3	72.8	135
실험예 27	화합물 29	4.3	71.8	135
실험예 28	화합물 30	4.3	74.0	140
실험예 29	화합물 31	4.3	73.6	135

실험예 30	화합물 32	4.4	73.2	145
실험예 31	화합물 33	4.3	72.0	125
실험예 32	화합물 34	4.4	73.6	135
실험예 33	화합물 35	4.4	71.7	130
실험예 34	화합물 36	4.4	72.0	130
실험예 35	화합물 37	4.3	71.2	125
비교예 1	화합물 C1	4.9	63.9	75
비교예 2	화합물 C2	5.0	40.6	20
비교예 3	화합물 C3	5.3	43.5	11
비교예 4	화합물 C4	5.3	40.5	17
비교예 5	화합물 C5	4.6	68.5	80
비교예 6	화합물 C6	4.4	62	65

[0274] 상기 표 3에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 화합물을 발광층의 호스트로 사용하여 제조된 유기 발광 소자의 경우에 비교예의 유기 발광 소자에 비하여 효율 및 수명측면에서 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다. 특히, 실시예에 따른 유기 발광 소자는 통상적으로 사용되는 인광 호스트 물질인 화합물 C6을 사용한 비교예 6에 따른 유기 발광 소자에 비하여 효율이 15%, 수명은 약 2배정도 증가함에 따라 고효율, 장수명의 특성을 가지는 화합물임을 확인 할 수 있었다. 더불어 트리아진 치환기만 치환되어 있는 화합물(C1)이나, 벤조이미다졸(혹은 벤조싸이아졸이나 벤조옥사졸) 치환기만 치환되어 있는 화합물(C2, C3)에 비해 저전압, 고효율, 장수명 특성을 나타내었다. 또한, 비교예 5 와 실험예 10을 비교하면 본 발명의 화합물이 장수명 특성을 나타내는데 이는 다이벤조퓨란의 치환 위치에 따라 특성이 상이함을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

- [0275]
- 1: 기관
 - 2: 양극
 - 3: 유기물층
 - 4: 음극
 - 5: 정공주입층
 - 6: 정공수송층
 - 7: 전자저지층
 - 8: 발광층
 - 9: 정공저지층
 - 10: 전자수송층
 - 11: 전자주입층

도면

도면1

4
3
2
1

도면2

4
11
10
9
8
7
6
5
2
1