



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월07일
(11) 등록번호 10-1508145
(24) 등록일자 2015년03월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07C 13/62 (2006.01)
C07C 7/20 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0055114
(22) 출원일자 2014년05월08일
심사청구일자 2014년05월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140021969 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
성균관대학교산학협력단
경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)
(72) 발명자
윤승수
서울특별시 서초구 서초대로1길 34, 205동 604호
(방배동, 방배2차현대홈타운)
전학림
경기도 수원시 장안구 화산로203번길 27, 6동 20
9호 (율전동, 천록아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 3 항

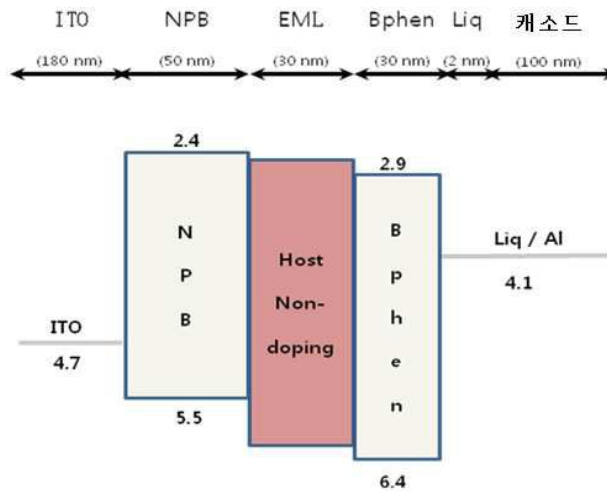
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 유기 발광 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본원은 신규한 유기 발광 화합물, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법 및 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정호균

경기도 용인시 수지구 신봉1로330번길 15-16, 109
동 202호 (신봉동, 신봉리쉐르빌1단지)

송지영

경기도 부천시 소사구 범안로 80, 202동 2504호 (범박동, 부천범박힐스테이트2단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415128915
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	정보통신산업진흥원
연구사업명	대학IT연구센터 육성지원사업
연구과제명	차세대 AMOLED 핵심원천기술개발 및 연구 인력양성
기여율	1/1
주관기관	성균관대학교산학협력단
연구기간	2014.01.01 ~ 2014.12.31

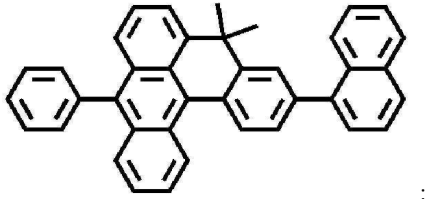
명세서

청구범위

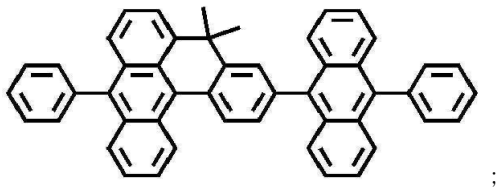
청구항 1

하기 화학식 3 내지 6, 8, 및 9 중 어느 하나로서 표시되는, 유기 발광 화합물:

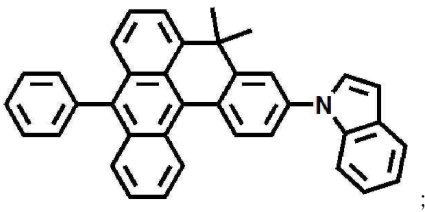
[화학식 3]



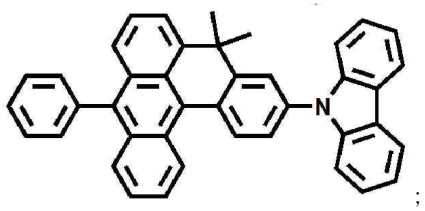
[화학식 4]



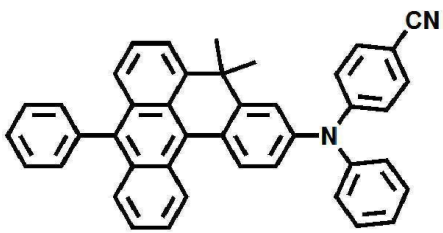
[화학식 5]



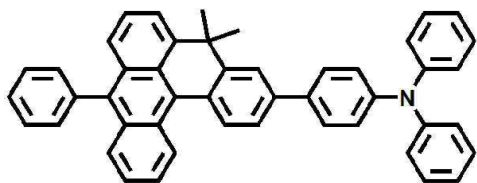
[화학식 6]



[화학식 8]



[화학식 9]



청구항 2

삭제

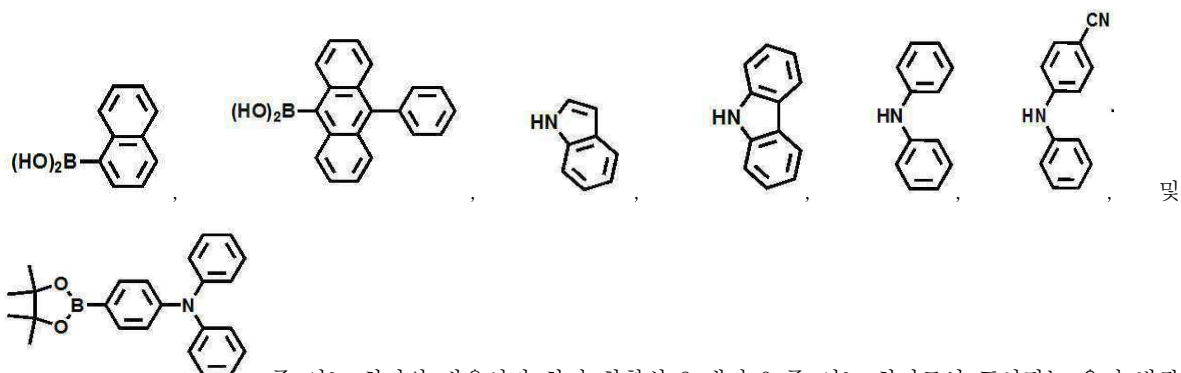
청구항 3

삭제

청구항 4

하기 화학식 10으로서 표시되는 안트라센 화합물의 유도체를 염화메틸마그네슘 및 메탄술폰산과 순차적으로 반응시켜 하기 화학식 2로서 표시되는 유기 발광 화합물을 제조하거나, 또는

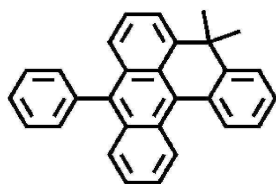
하기 화학식 11로서 표시되는 안트라센 화합물의 유도체를 팔라듐 촉매의 존재 하에서



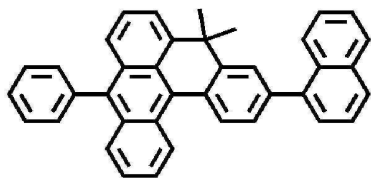
중 어느 하나와 반응시켜 하기 화학식 3 내지 9 중 어느 하나로서 표시되는 유기 발광 화합물을 제조하는 것

을 포함하는, 유기 발광 화합물의 제조 방법:

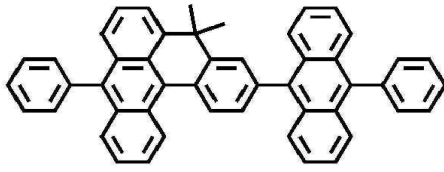
[화학식 2]



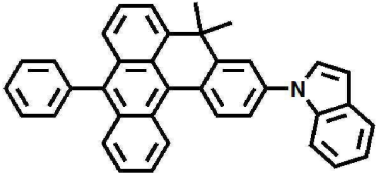
[화학식 3]



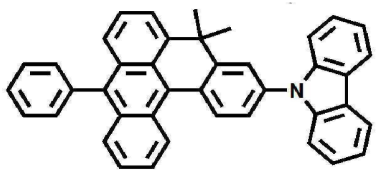
[화학식 4]



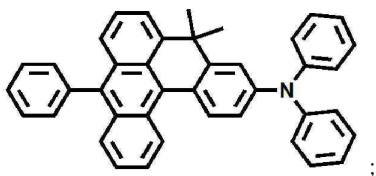
[화학식 5]



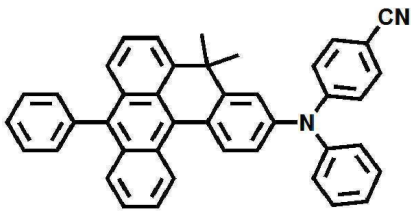
[화학식 6]



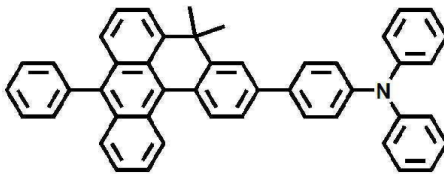
[화학식 7]



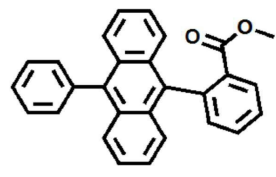
[화학식 8]



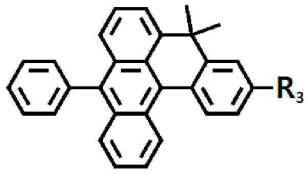
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



상기 화학식에서, R₃는 할로젠임.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본원은 신규한 유기 발광 화합물, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법 및 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

정보화 시대로 급속히 진입하면서 전자 정보 기기와 인간의 인터페이스 역할을 하는 디스플레이(display)의 중요성이 더욱 커지고 있다. 특히 언제 어디서나 편리하게 사용할 수 있고, 현장감 있게 생생한 화면을 보여 줄 수 있는 디스플레이를 개발하기 위한 노력이 절실히 필요하게 되었다. 더 나아가서 디스플레이를 유리 기판 대신에 플라스틱과 같은 유연한 기판 위에 제작하여 더 얇고, 더 가볍고, 깨지지 않는 플렉서블 디스플레이(flexible display)를 개발하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [대한민국 공개특허 제10-2012-0116837호]. 유기발광다이오드(OLED) 디스플레이는 이와 같은 응용에 가장 적합한 차세대 평판디스플레이 기술로 큰 주목을 받고 있다. 유기반도체에서의 전기발광 현상은 1963년 Pope, Kallmann, Magnate에 의해 안트라센 결정에서 처음으로 발견되었고[M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnae, J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963)], 이어서 1965년에 W.Helfrich [W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett. 14, 229(1965)] 등의 연구가 이어졌다. 그러나, 고순도의 안트라센 결정은 전기전도도가 10 s/cm 이하의 절연체이므로 수백 볼트 이상의 높은 전압을 가해야 전자와 정공이 주입되므로 발광효율이 아주 낮았다. 또한, 반응성이 높은 알칼리 금속을 전극으로 사용한 실용적인 측면에서는 큰 문제가 있었다. 이 후 1982년에 Vincett 등은 진공 증착 방법으로 비결정질의 안트라센 박막을 형성하고 유기 발광다이오드를 제작하는데 성공하였다. 이 소자의 발광효율은 약 0.05% 수준으로 아주 낮았으나, 이 방법은 현재까지 대표적인 OLED 제작 방법으로 사용되고 있다. 1987년 Kodak사의 Tang 등이 발광층과 전하 수송층으로 각각 Alq₃ 와 TPD라는 이중층 저분자 유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광 현상을 발견한 이후로 저분자 OLED 디스플레이의 개발이 급속도로 빠르게 이루어졌다. 이러한 소자 구조에서는 정공 수송 물질과 전자 수송 물질의 전자 에너지 준위의 차이에 의해 전자와 정공이 diamine/Alq₃ 계면에 축적되어 전자-정공의 재결합 확률이 높아진다. 그 결과 이 소자는 10 V 이하의 구동 전압에서 1000 cd/m 이상의 휘도와 1.5 lm/W 수준의 높은 발광 효율을 나타냈다. 이 결과는 유기박막 발광다이오드를 이용하여 고휘도, 고효율 디스플레이를 개발할 수 있는 가능성을 제시하기 때문에 큰 주목을 끌어서 전 세계적으로 OLED 연구를 활성화하는데 큰 역할을 했다. 1980년대 후반 저분자 OLED 소자의 구조는 양극(ITO), 정공수송층(Hole Transfer Layer, HTL), 발광층(Emission Layer, EML), 음극(Mg:Ag)의 간단한 구조에서 출발하였다. 이 후 형광소자의 경우는 CuPc와 같은 정공주입층(Hole Injection Layer, HIL)이 도입되었고, 캐소드(Cathode)와 전자주입층 재료로서 Al:Li이 개발되고 LiF 같은 재료가 개발되면서 구조가 복잡해지게 되었다. 이에 따라, 전기광학적인 특성에 있어서 효율과 구동전압의 혁신적인 개선이 이루어지게 되었다.

[0003]

그럼에도 불구하고, 유기 전계 발광 소자의 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 유기 전계 발광 소자에서 사용될

수 있는 보다 안정적이고 효율적인 재료에 대한 개발이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

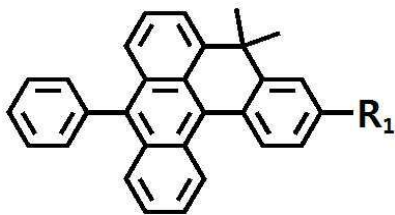
[0004] 본원은, 신규한 유기 발광 화합물, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법 및 상기 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제 들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0007] [화학식 1]



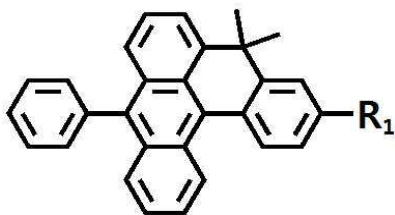
[0008]

[0009] 상기 화학식 1에서,

[0010] R₁은, H; 인돌기, 카르바졸기, 디페닐아민기 또는 트리페닐아민기; 또는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리임.

[0011] 본원의 제 2 측면은, 안트라센 화합물의 유도체를 염화메틸마그네슘 및 메탄술폰산과 순차적으로 반응시키거나, 또는 안트라센 화합물의 유도체를 팔라듐 촉매의 존재 하에서 나프탈렌, 페닐안트라센, 인돌, 카르바졸, 디페닐아민 또는 트리페닐아민 유도체와 반응시키는 것을 포함하는, 하기 화학식 1로서 표시되는 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] R₁은, H; 나프탈렌기, 페닐안트라세닐기, 인돌기, 카르바졸기, 디페닐아민기 또는 트리페닐아민기; 또는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리임.

[0016] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본원은 높은 발광 효율, 높은 발광 휘도, 높은 색순도 및 현저히 향상된 발광 수명의 두드러진 전계 발광 (electroluminescence : EL) 성능을 나타내는 신규한 유기 발광 화합물을 제공할 수 있다. 또한, 본원의 유기 발광 화합물을 유기 전계 발광 소자, 태양광 발전용 유기 광소자 등에 적용함으로써, 구동전압이 낮고, 발광효율, 휘도, 색순도, 열적 안정성 및 수명을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 소자의 개략도를 나타낸 것이다.
 도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 소자의 전기발광 특성을 나타낸 그래프이다.
 도 3은, 본원의 일 실시예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 소자의 전류밀도와 전압의 특성을 나타낸 그래프이다.
 도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 소자의 휘도와 전압의 특성을 나타낸 그래프이다.
 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 소자의 전류밀도와 발광효율의 특성을 나타낸 그래프이다
 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 소자의 전류밀도와 전력효율의 특성을 나타낸 그래프이다.
 도 7은 본원의 일 실시예에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 소자의 전류밀도와 양자효율의 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0020] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 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.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

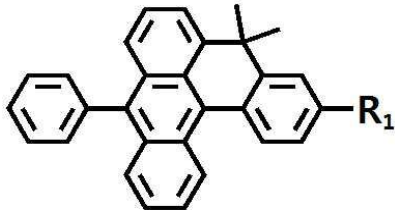
[0025] 본원 명세서 전체에서, 용어 "방향족 고리"는 C₅₋₃₀의 방향족 탄화수소 고리기, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 플루오렌, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 페릴레닐, 크리세닐, 플루오란테닐, 벤조플루오레닐, 벤조트리페닐레닐, 벤조크리세닐, 안트라세닐, 스틸베닐, 파이레닐 등의 방향족 고리를 포함하는 것을 의미하며, "방향족 헤테로고리"는 적어도 1 개의 헤테로 원소를 포함하는 방향족 고리로서, 예를 들어, 피롤릴, 피라지닐, 피리디닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 푸릴, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴, 퀴놀살리닐, 카르바졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페난트롤리닐, 티에닐, 및 피리딘 고리, 피라진 고리, 피리미딘 고리, 피리다진 고리, 트리아진 고리, 인돌 고리, 퀴놀린 고리, 아크리딘고리, 피롤리딘 고리, 디옥산 고리, 피페리딘 고리, 모르폴린 고리, 피페라진 고리, 카르바졸 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 옥

사졸 고리, 옥사디아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 티아졸 고리, 티아디아졸 고리, 벤조티아졸 고리, 트리아졸 고리, 이미다졸 고리, 벤조이미다졸 고리, 피란 고리, 디벤조푸란 고리로부터 형성되는 방향족 헤테로고리기를 포함하는 것을 의미한다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 용어 “융합”은 2개 이상의 고리에 관하여, 적어도 한 쌍 이상의 인접 원자가 두 고리에 포함되는 것을 의미한다.

[0027] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 유기 발광 화합물을 제공한다:

[0028] [화학식 1]

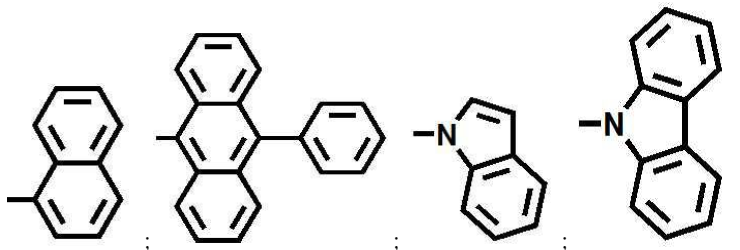


[0029]

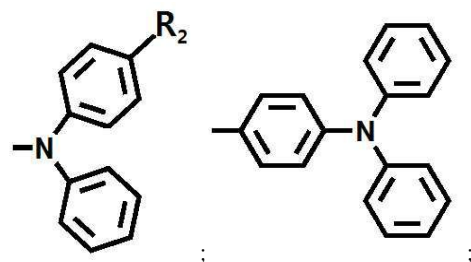
[0030] 상기 화학식 1에서,

[0031] R₁은, H; 인돌기, 카르바졸기, 디페닐아민기 또는 트리페닐아민기; 또는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, R₁은 하기 치환기들로부터 선택된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



[0033]



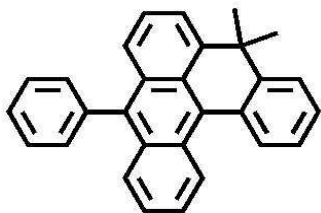
[0034]

[0035] 상기 치환기에서,

[0036] R₂는 H, 시안기, 페틸기 또는 부틸기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

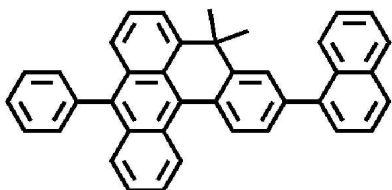
[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 9 중 어느 하나로서 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0038] [화학식 2]



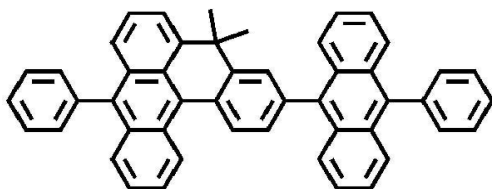
[0039]

[0040] [화학식 3]



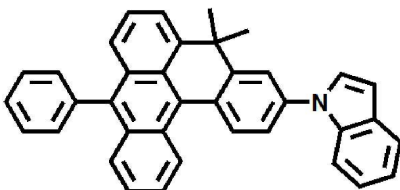
[0041]

[0042] [화학식 4]



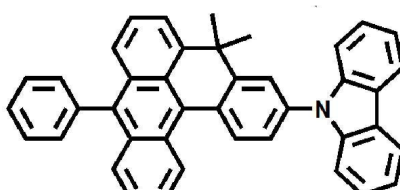
[0043]

[0044] [화학식 5]



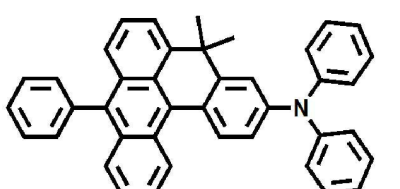
[0045]

[0046] [화학식 6]



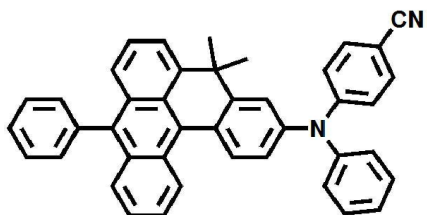
[0047]

[0048] [화학식 7]



[0049]

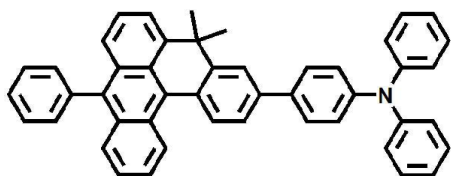
[0050] [화학식 8]



[0051]

[0052]

[화학식 9]



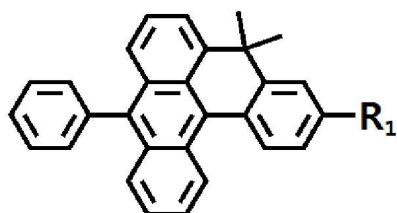
[0053]

[0054]

본원의 제 2 측면은, 안트라센 화합물의 유도체를 염화메틸마그네슘 및 메탄술폰산과 순차적으로 반응시키거나, 또는 안트라센 화합물의 유도체를 팔라듐 촉매의 존재 하에서 나프탈렌, 페닐안트라센, 인돌, 카르바졸, 디페닐아민 또는 트리페닐아민 유도체와 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 유기 발광 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 유기 발광 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0055]

[화학식 1]



[0056]

[0057]

상기 화학식 1에서,

[0058]

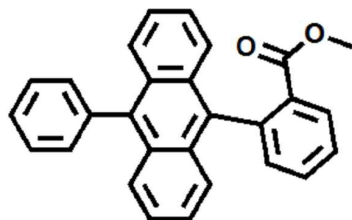
R₁은, H; 나프탈렌기, 페닐안트라세닐기, 인돌기, 카르바졸기, 디페닐아민기 또는 트리페닐아민기; 또는 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 고리, 치환될 수 있는 5-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리 및 치환될 수 있는 6-원 불포화 또는 방향족 헤테로고리로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 고리이거나 또는 상기 군에서 선택되는 2 개 이상의 고리가 융합된 다환 고리이다.

[0059]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 안트라센 화합물의 유도체는 하기 화학식 10 또는 11로서 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0060]

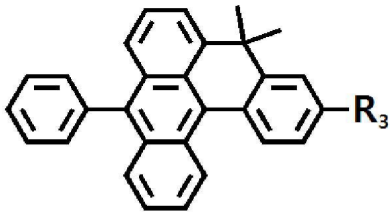
[화학식 10]



[0061]

[0062]

[화학식 11]



[0063]

상기 화학식에서,

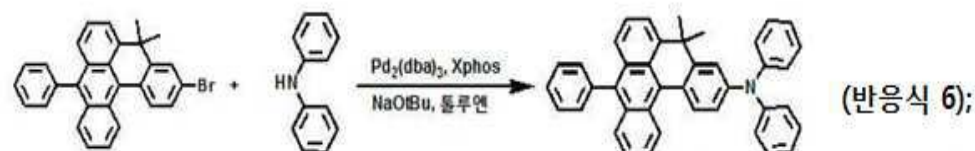
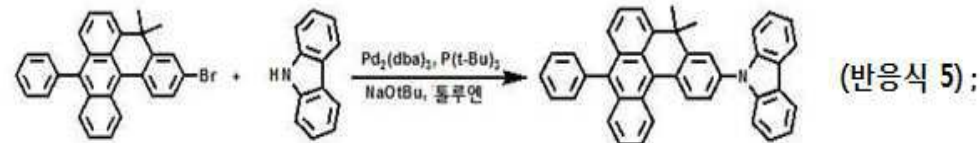
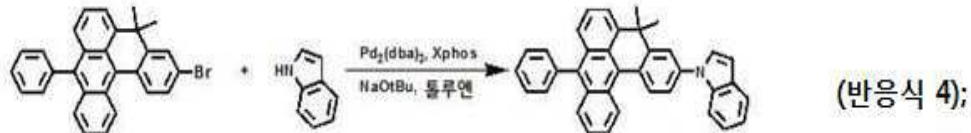
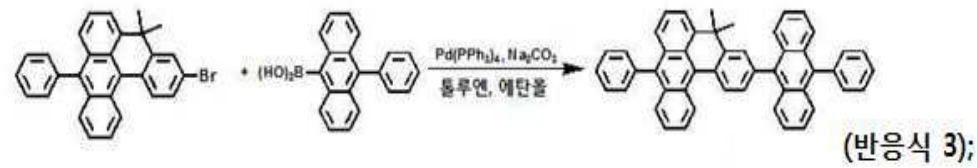
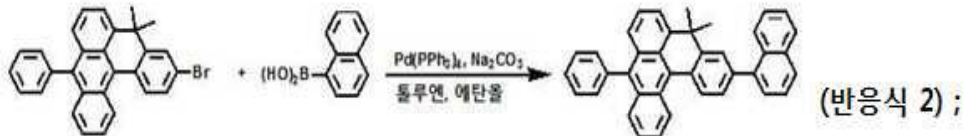
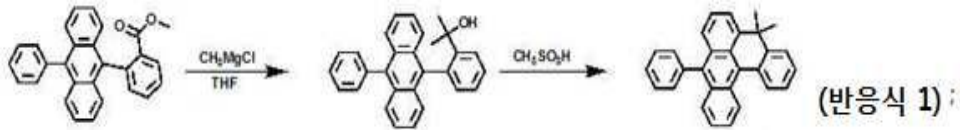
[0064]

R₃는 할로젠일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

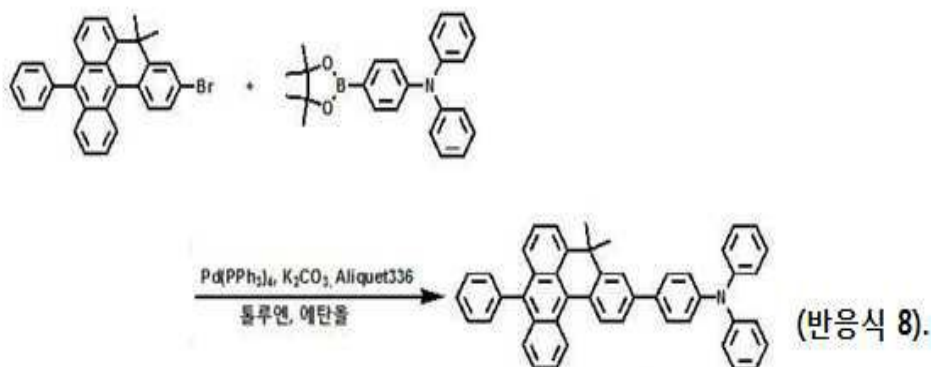
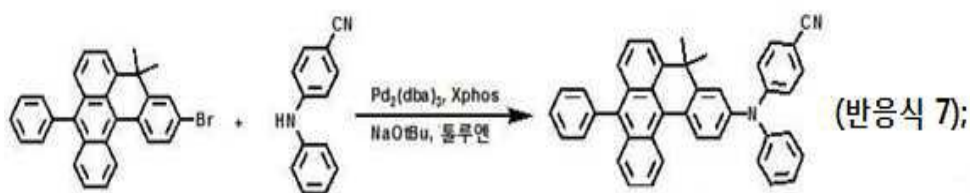
[0065]

[0066]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 유기 발광 화합물의 제조 방법의 예시적인 반응식은 하기를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:



[0067]



[0068]

[0069]

본원의 제 3 측면은, 본원에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 측면에 따른 유기 발광 화합물에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0070]

이하, 본원의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명하며, 본 실시예에 의하여 본원의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0071]

[실시예]

[0072]

언급된 것은 제외하고 다른 모든 용매들은 표준 절차를 이용하여 건조되었으며 모든 반응물은 공급받은 대로 사용되었다.

[0073]

실시예 1

[0074]

메틸 2-(10-페닐-9-안트라세닐)벤조에이트 1.4 g을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. THF 20 mL를 넣고 염화메틸마그네슘(3.0 M) 3.6 mL을 천천히 적가하였다. 반응 용액을 아세트산 에틸로 추출하고 건조시킨 후, 반응물을 플라스크에 넣고 소량의 디클로로메탄으로 화합물을 완전히 녹인 뒤 메탄술폰산 2 mL을 첨가한 후 실온에서 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 퀘칭(quenching) 후 디클로로메탄으로 추출하고 황산 마그네슘으로 건조시키고 셀라이트(celite)를 통해 여과한 후 용매를 증발시켰다. 이 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 1을 얻었다.

[0075]

Dimethyl-9-phenyl-(5H-naphth[3,2,1-de]anthracene) (1): (수율=86%), ¹H-NMR : 8.82(d, 1H), 7.93(d, 1H), 7.74(dd, 2H), 7.52(m, 9H), 7.35(m, 4H), 1.74(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 370[M⁺].

- [0076] **실시예 2**
- [0077] 3-브로모-5,5-디메틸-9-페닐-[5H-나프트[3,2,1-de]안트라센] 1.36 g과 방향족 붕산 0.54 g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 140 mg 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 9 ml을 상기 플라스크에 첨가하여 화합물들을 녹인 뒤 에탄올 4.5 mL과 2.0 M 탄산나트륨 수용액 4.5 mL을 첨가하고 120°C에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 아세트산에틸로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 2 및 3을 얻었다.
- [0078] **5,5-Dimethyl-3-(2-naphthyl)-9-phenyl-(5H-naphth[3,2,1-de]anthracene) (2):** (수율=73%), ¹H-NMR : 8.94(d, 1H), 8.21(d, 1H), 8.08(d, 1H), 7.92(m, 3H), 7.75(d, 1H), 7.56(m, 13H), 7.38(m, 2H), 1.78(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 496[M⁺].
- [0079] **5,5-Dimethyl-3-(10-phenylanthracen-9-yl)-9-phenyl-[5H-naphth[3,2,1-de]anthracene] (3):** (수율=57%), ¹H-NMR : 9.04(d, 1H), 8.32(d, 1H), 7.89(m, 3H), 7.74(m, 3H), 7.54(m, 14H), 7.40(m, 6H), 1.78(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 622[M⁺].
- [0080] **실시예 3**
- [0081] 3-브로모-5,5-디메틸-9-페닐-[5H-나프트[3,2,1-de]안트라센] 0.7 g과 인돌 0.27 g, 카르바졸 0.34 g 또는 디페닐아민 0.27 g 에 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.07 g과 디사이클로헥실포스피노-2,4,6-트리이소프로필비페닐 0.06 g 또는 트리-tert-부틸포스핀 0.84 mL와 소듐 tert-부톡사이드 0.45 g를 반응 용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔을 상기 플라스크에 첨가하여 화합물들을 녹인 뒤 100°C에서 3 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 톨루엔으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 4, 5, 6 및 7을 얻었다.
- [0082] **1-(5,5-Dimethyl-9-phenyl-[5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-3-yl])-1H-Indole (4):** (수율=79%), ¹H-NMR : 8.86(d, 1H), 8.22(d, 1H), 7.90(s, 1H), 7.72(m, 3H), 7.62(m, 2H), 7.54(m, 5H), 7.47(m, 3H), 7.35(m, 3H), 7.21(m, 1H), 6.75(d, 1H), 1.78(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 485[M⁺].
- [0083] **9-(5,5-Dimethyl-9-phenyl-[5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-3-yl])-9H-carbazole (5):** (수율=53%), ¹H-NMR : 8.92(d, 1H), 8.31(d, 1H), 8.19(d, 2H), 7.96(d, 1H), 7.73(m, 2H), 7.63(m, 2H), 7.56(m, 6H), 7.47(t, 4H), 7.39(m, 2H), 7.33(t, 2H), 1.78(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 535[M⁺].
- [0084] **N,N-Diphenyl-(5,5-dimethyl-9-phenyl-[5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-3-yl])-amine (6):** (수율=50%), ¹H-NMR : 8.79(d, 1H), 7.93(d, 1H), 7.69(dd, 1H), 7.57(m, 4H), 7.46(m, 4H), 7.32(m, 6H), 7.22(dd, 4H), 7.06(t, 2H), 7.01(dd, 1H), 1.56(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 537[M⁺].
- [0085] **4-(N-(5,5-Dimethyl-9-phenyl-[5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-3-yl])-N-phenylamino)benzoinitirle (7):** (수율=68%), ¹H-NMR : 8.78(d, 1H), 8.02(d, 1H), 7.72(d, 2H), 7.57(m, 4H), 7.48(m, 8H), 7.36(dt, 2H), 7.22(d, 2H), 7.09(m, 3H), 1.63(m, 6H). APCI-MS (m/z) : 562[M⁺].

[0086] 실시예 4

[0087] 3-브로모-5,5-디메틸-9-페닐-[5H-나프트[3,2,1-de]안트라센] 0.6 g과 트리페닐아민 봉산 에스테르 0.54 g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.06 g을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채웠다. 톨루엔 12 mL을 상 플라스크에 첨가하여 화합물들을 녹인 뒤 Aliquat 336 0.05 g과 2.0 M 탄산칼륨 6 mL를 첨가하고 120°C에서 2 시간 동안 환류시키며 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 세척하고 톨루엔으로 유기층을 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 셀라이트를 통해 여과한 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 최종 화합물 8을 얻었다.

[0088] *N*-(4-(5,5-Dimethyl-9-phenyl-[5H-naphth[3,2,1-de]anthracen-3-yl])phenyl)-*N*-phenylbenzeneamine (8): (수율=71%), ¹H-NMR : 8.85(d, 1H), 8.12(d, 1H), 7.96(s, 1H), 7.76(d, 1H), 7.61(d, 4H), 7.55(m, 4H), 7.47(m, 4H), 7.33(m, 6H), 7.18(m, 5H), 7.05(t, 2H), 1.78(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 613[M⁺].

[0089] 실험예 1: 광물리적 특성 측정

[0090] 디클로로메탄(10⁻⁵M)에서 상기 제조된 화합물들의 UV-Vis 흡광도 (Ultraviolet-visible spectroscopy) 측정량을 Sinco S-3100 및 퀴즈 큐벳(1.0 cm path)을 이용하여 측정하였다. 광발광 스펙트럼을 Amincobrowman series 2 발광 분광기를 이용하여 측정하였다. 기준 물질로서 사용된 DPA(Φ=0.90)에 대하여 합성한 물질의 형광체 양자 수득율을 293 K에서 디클로로메탄에서 측정하였다. 에너지 밴드갭을 흡광도와 광발광(photoluminescence : PL) 스펙트럼의 교차점으로부터 결정하였다.

[0091] 상기 실시예의 화합물 1 내지 8의 광물리학적 특성 측정 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

화합물 1 내지 8의 광물리적 특성 데이터

화합물	UV ^a [nm]	PL ^a [nm]	Solid PL [nm]	FWHM [nm]	Φ _r ^b	E _g [eV]
1	439	461	493	56.3	0.41	2.76
2	446	473	507	56.7	0.34	2.71
3	420	477,504	504	58.0	0.13	2.70
4	447	478,507	507	59.0	0.04	2.69
5	447	479	504	59.4	0.68	2.69
6	463	535	536	71.8	0.13	2.50
7	453	507	526	66.2	0.46	2.58
8	455	518,525	525	84.8	0.25	2.60

a. CH₂Cl₂ 용액(10⁻⁵ M) b. 표준으로서 DPA 사용; λ_{ex} = 360nm (Φ = 0.86 in CH₂Cl₂)
c. AC-2 및 UV-vis 흡광 측정들로부터 수득됨.

[0092]

[0093] 실시예 5

[0094] OLED 제조를 위해 ITO(Indium tin oxide) 박막이 코팅된 유리 기체가 사용되었으며, 유리 기체의 시트 저항은

12 Ω/square이고 두께는 1,000 Å이었다. ITO-코팅된 유리를 초음파 배스(bath)에서 아세톤, 메틸 알콜, 및 증류수의 순서대로 세척한 후, 이소프로필 알코올에서 20 분 동안 방치하고 N₂ 가스 층을 이용하여 건조하였다. 상기 기재를 Ar 분위기에서 O₂ 플라즈마로 처리하였다. 매우 가열된(resistively heated) 알루미늄 도가니 내에서 상기 기재 상으로 상기 실시예 1 내지 4의 화합물 1 내지 8을 포함하는 유기물 층이 1.0 Å/s의 속도로 열적 증발에 의해 증착되었다. 모든 유기 물질 및 금속은 높은 진공(5.0×10⁻⁷ Torr) 하에서 증착되었다. 본 실시예에 따른 OLED는 다음과 같은순서로 제조하였다: ITO/4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-바이페닐(NPB,HTL)(50 nm)/ 실시예 1 내지 4의 화합물 1 내지 8(30 nm)/4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen, ETL)(30 nm)/ 리튬 퀴놀레이트(Liq)(2.0 nm)/Al(100 nm).

[0095] **실험예 2: 유기 전계 발광 특성 측정**

[0096] 실시예 5에서와 같이 제조된 OLED 디바이스의 전류-전압-발광(J-V-L) 특성 및 광발광(EL) 스펙트럼을 Keithley 2400 소스 측정 유닛 및 CS 1000A 분광 측광기를 이용하여 측정하였다.

[0097] 도 1은 본원에 따른 유기 전계 발광 소자를 포함하는 OLED 디바이스의 구조 및 OLED 디바이스 내에서 다른 물질의 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨을 나타낸다. 상기 도 1과 같은 구조로 제조된 상기 디바이스는 다음과 같은 배열을 가지며, 이의 성능 특성을 표 2에 나타냈다: ITO/4,4'-비스(N-(1-나프틸)-N-페닐아미노)바이페닐(NPB)(50 nm)/실시예 1 내지 4의 화합물 1 내지 8(30 nm)/4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(Bphen)(30 nm)/리튬 퀴놀레이트(Liq)(2.0 nm)/Al (100 nm).

표 2

디바이스	EL [nm] ^a	CIE (x,y) ^c	L [cd/m ²] ^b	LE-J [cd/A] ^{b,c}	PE-J [lm/W] ^{b,c}	QE-J [%] ^{b,c}
1	471	-	294.5	0.90/-	0.71/-	0.42/-
2	483	(0.34, 0.49)	3756	3.41/3.40	2.37/2.04	1.27/1.27
3	492	(0.29, 0.52)	3753	6.01/10.62	4.98/3.89	2.11/2.08
4	488	(0.19, 0.50)	6849	7.67/7.34	7.82/5.57	2.96/2.83
5	489	(0.20, 0.50)	3680	6.63/6.51	5.15/4.41	2.53/2.49
6	525	(0.42, 0.55)	1305	0.75/0.74	0.46/0.42	0.28/0.28
7	513	(0.30, 0.62)	12290	10.76/10.50	11.37/8.83	3.21/3.13
8	505	(0.32, 0.58)	6715	4.52/4.51	3.91/3.51	1.49/1.49

^a 6.0V 에서 ^b 최대값 ^c At 500nit 에서

[0098]

[0099] 도 2는 상기와 같이 제조된 화합물 1 내지 8을 포함하는 디바이스 1 내지 8의 정규화된(normalized) EL 스펙트럼을 보여준다. 모든 디바이스는 471 nm 내지 525 nm의 최고 방출 피크를 가지는 효율적인 녹색 발광을 나타낸다. 디바이스 1 내지 8의 CIE xy 좌표는 6.0 V에서 각각 (0.34, 0.49), (0.29, 0.52), (0.19, 0.50), (0.20, 0.50), (0.42, 0.55), (0.30, 0.62) 및 (0.32, 0.58)이었다. 도 3 내지 도 7은 디바이스 1 내지 8의 전류밀도-전압 (J-V) 특성 그래프 (도 3), 발광-전압 (L-V) 특성 그래프 (도 4), 전류밀도에 대한 발광 효율 그래프 (도 5) 및 전류밀도에 대한 전력 효율 그래프 (도 6), 전류밀도에 대한 외부 양자 효율 그래프 (도 7)을 나타낸다.

[0100]

디바이스 1 내지 8 중에, 녹색의 디바이스 7은 6.0 V에서 CIE xy 좌표 (0.30, 0.62)이며, 최대값이 각각 10.76 cd/A, 11.37 lm/W, 및 3.21% (20 mA/cm²에서 10.50 cd/A, 8.83 lm/W, 및 3.13% EQE)인 발광 효율, 전력 효율, 및 외부 양자 효율의 두드러진 EL 성능을 나타냈다.

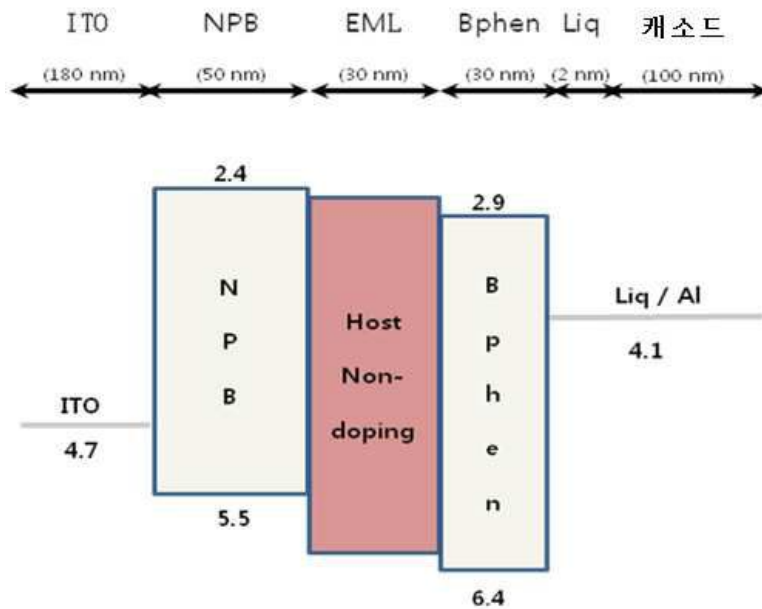
[0101] 상기 실시예의 화합물 1 내지 8를 포함하는 디바이스의 유기 전계 발광 특성 측정 결과를 표 2에 나타냈다.

[0102] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

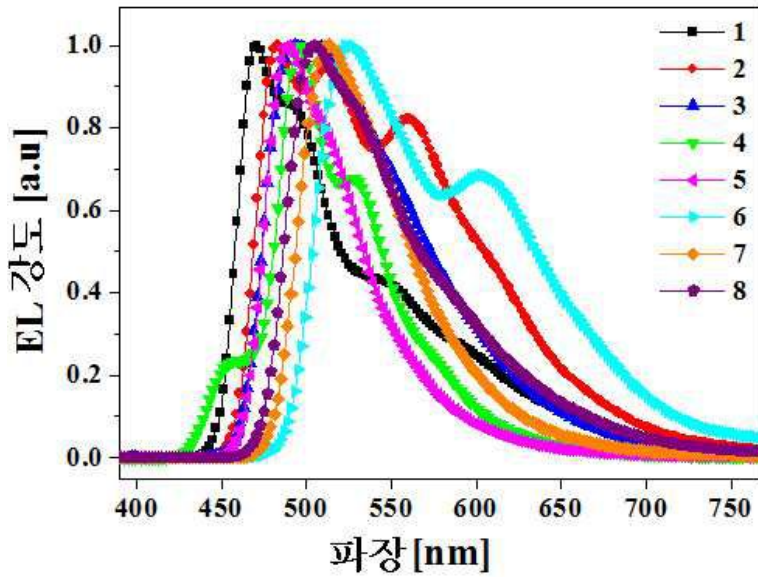
[0103] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

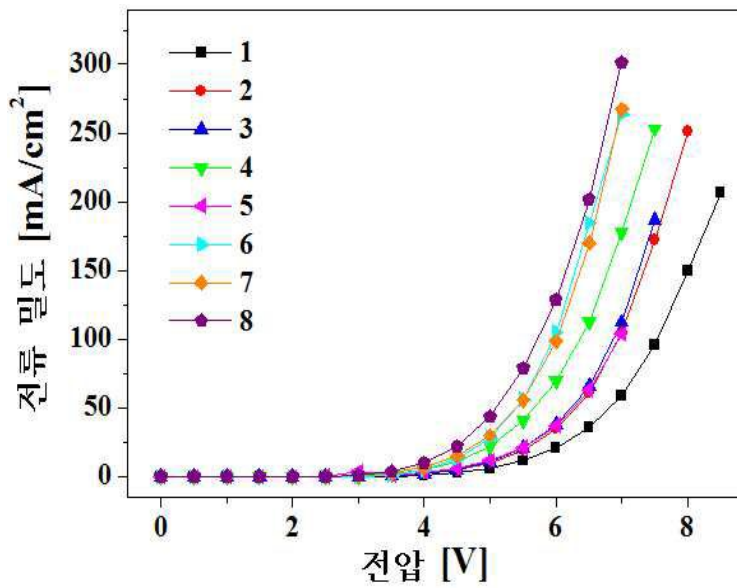
도면1



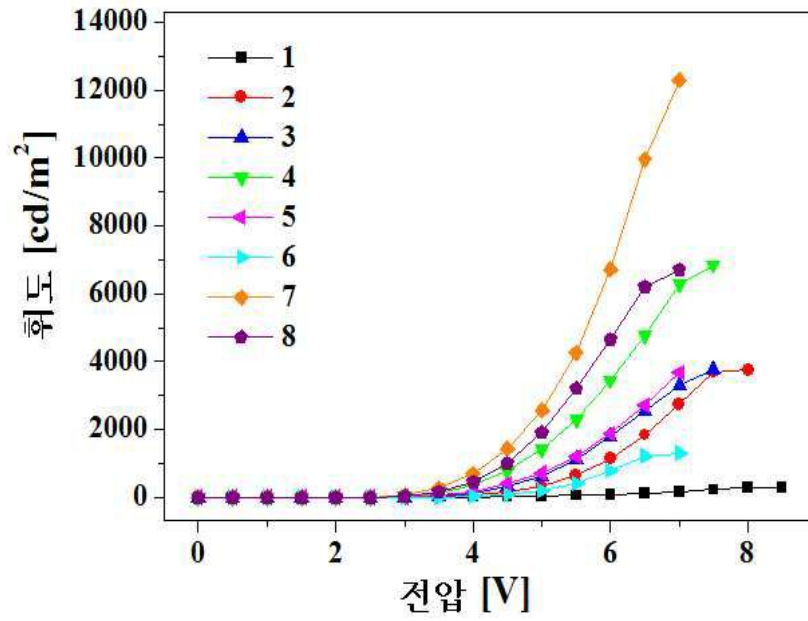
도면2



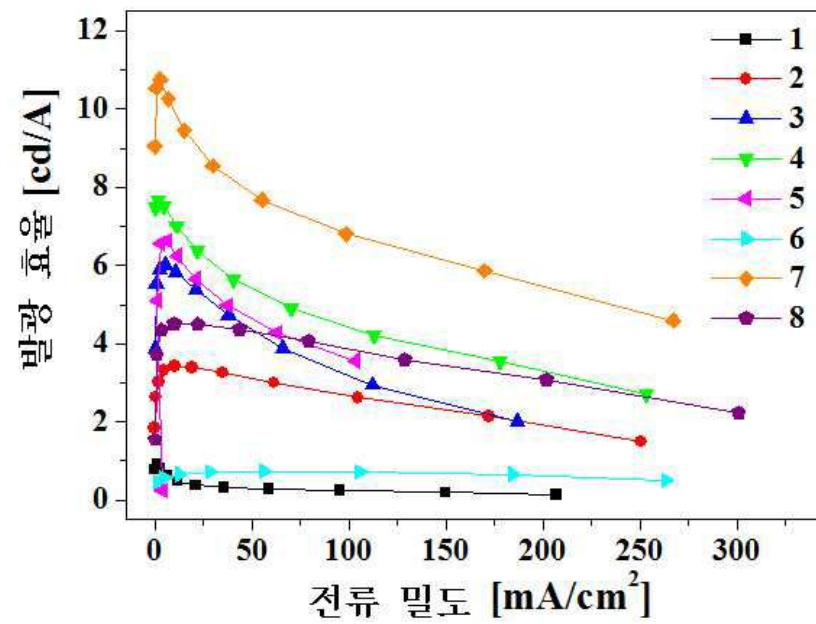
도면3



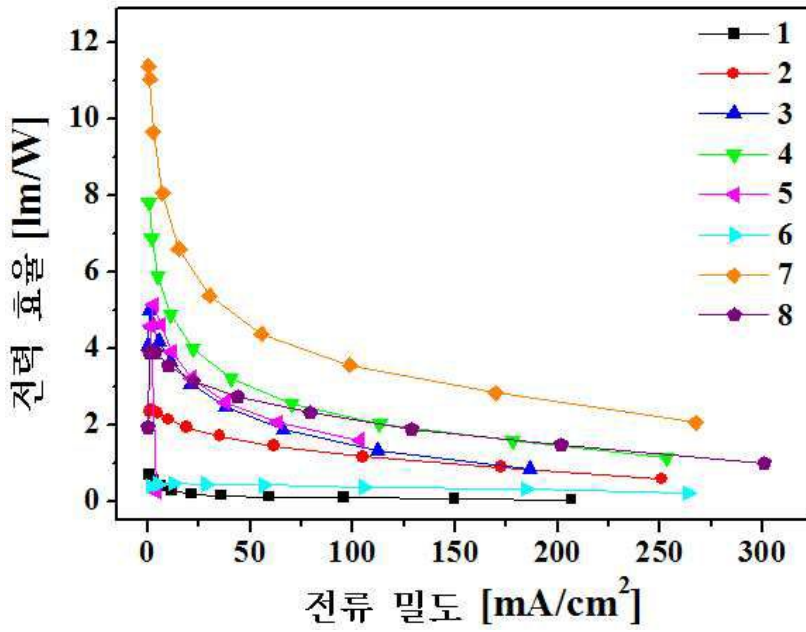
도면4



도면5



도면6



도면7

