

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0044523 (43) 공개일자 2012년05월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)		(71) 출원인 룸엔드하스전자재료코리아유한회사 충남 천안시 백석동 736
(21) 출원번호 10-2010-0105827	(22) 출원일자 2010년10월28일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 구종석 서울특별시 성동구 뚝섬로3길 17, 뉴타운오피스텔 405호 (성수동1가) 조영준 서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트 101-1111 (돈암동) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동 수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

김치식

서울특별시 마포구 서강로9길 45, 태영테시아파트 105동 1104호 (창전동)

김봉옥

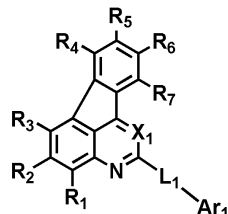
서울특별시 강남구 삼성로111길 8, - 208동 401호
(삼성동, 삼성동 힐스테이트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

X₁은 CR₁₁ 또는 N이고;

L₁은 화학결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

Ar₁은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C3-C30)사이클로알킬, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, N, O, S 및 Si로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴이며;

R₁ 내지 R₇ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)사이클로알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 (C1-C30)알콕시이고;

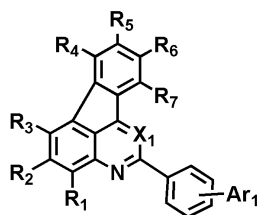
상기 L₁의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌; Ar₁의 알킬, 할로알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아릴티오, 알킬아미노, 아릴아미노, 헤테로아릴, 아르알킬, 알킬아릴, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리알킬실릴; R₁ 내지 R₇ 및 R₁₁의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알콕시는 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C30)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 하이드록시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 할로(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

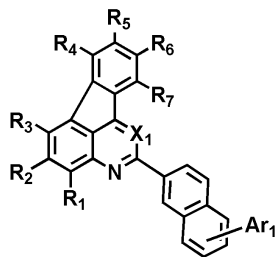
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 유기 발광 화합물.

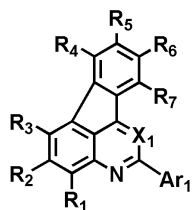
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



[상기 화학식 2 내지 4에서,

X₁은 CR₁₁ 또는 N이고;

Ar₁은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C3-C30)사이클로알킬, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, N, O, S 및 Si로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴이며;

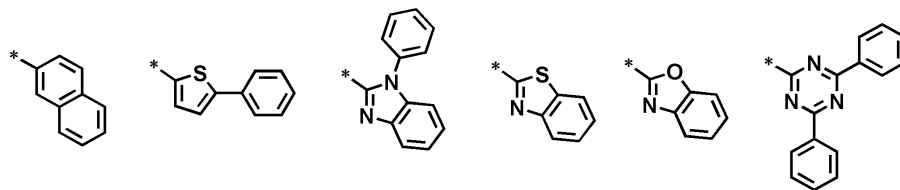
R₁ 내지 R₇ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

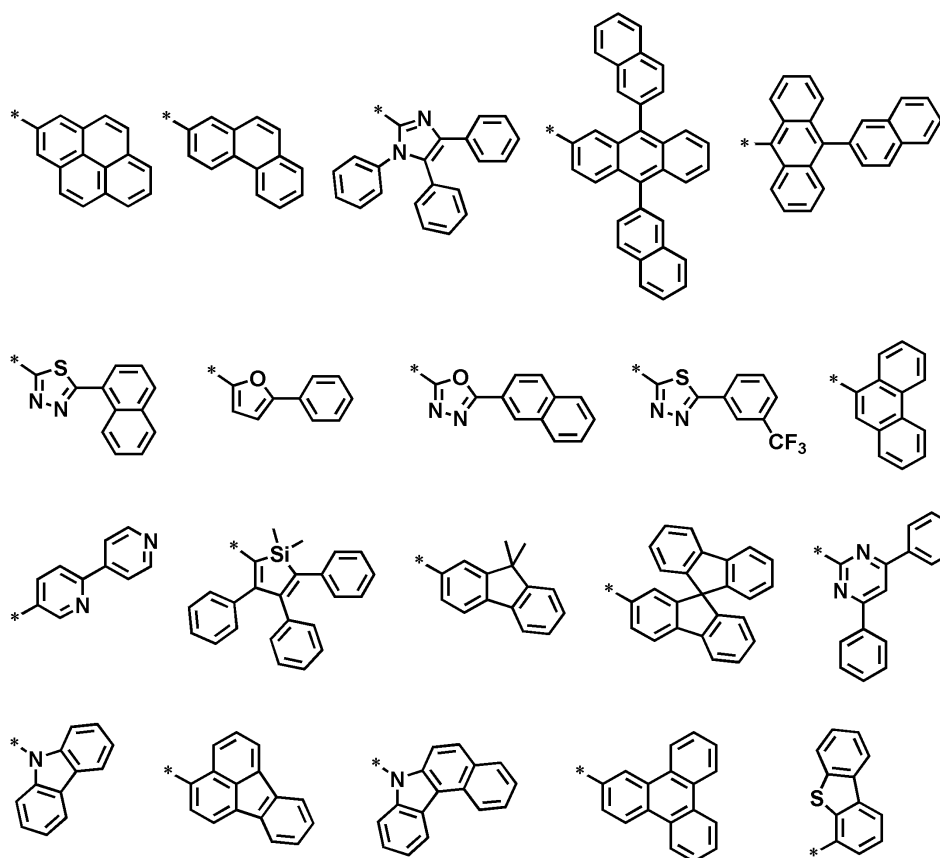
상기 Ar₁의 알킬, 할로알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아릴티오, 알킬아미노, 아릴아미노, 헤테로아릴, 아르알킬, 알킬아릴, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리아릴실릴; R₁ 내지 R₇ 및 R₁₁의 알킬 또는 아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C30)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 하이드록시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 할로(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 Ar₁은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

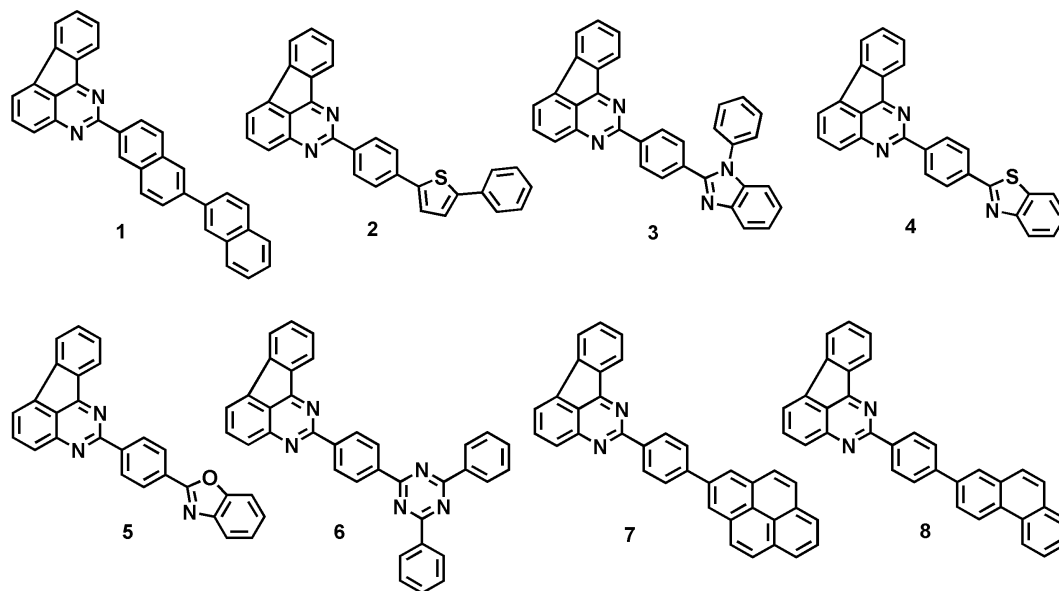


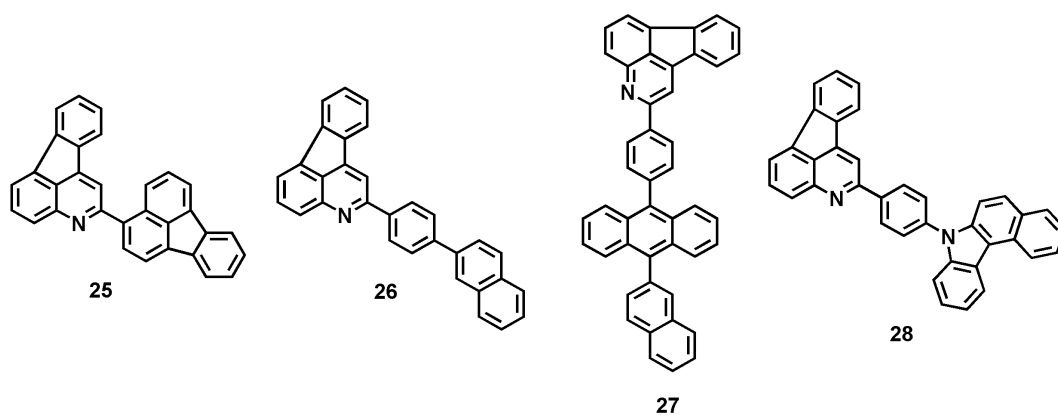
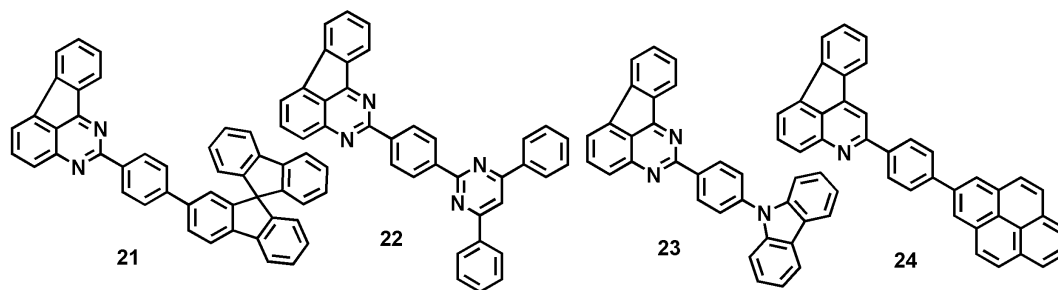
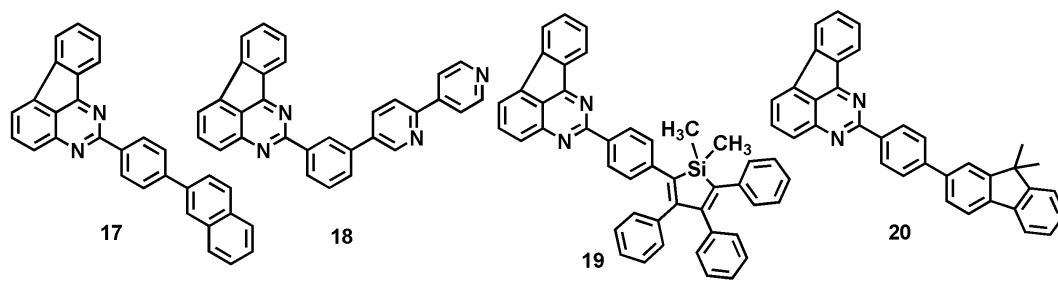
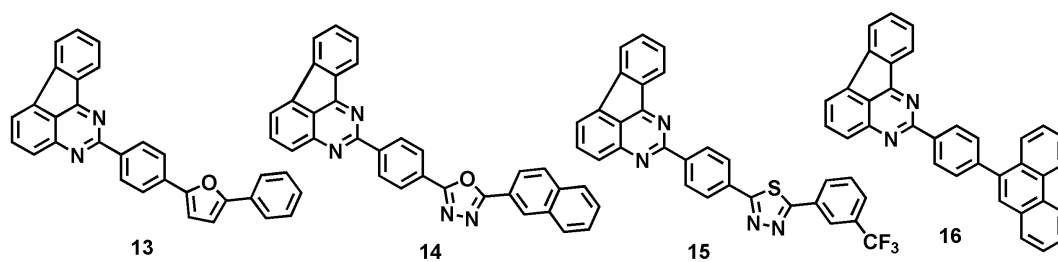
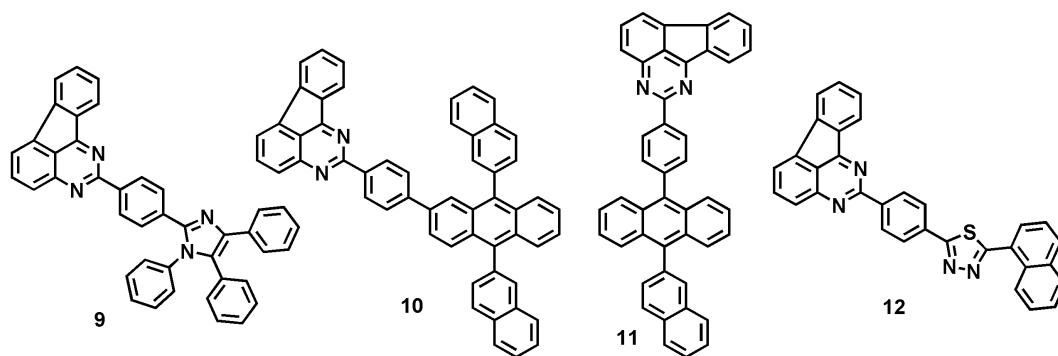


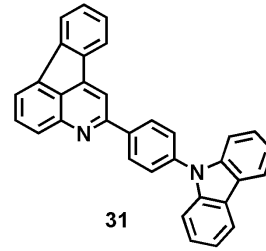
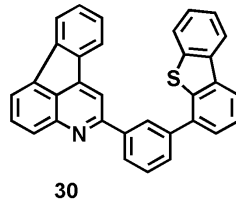
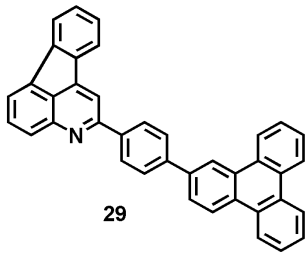
청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.







청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 유기물층에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 발광 재료로서 사용되는 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 호스트로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥

(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이루어 여기자를 생성한다. 여기자의 비활성시의 발광(인광 또는 형광)을 이용함으로써 빛이 방출된다. 유기 EL 소자는 약 10V의 전압과 약 $100 \sim 10,000 \text{cd/m}^2$ 의 높은 휘도로 편광을 방출하며, 단순히 형광물질 선택함으로써 파란색에서 빨간색까지의 스펙트럼으로 빛을 방출한다는 특징이 있다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

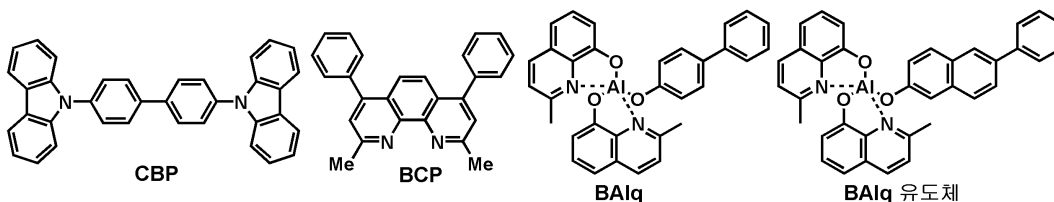
[0004] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야 한다.

[0005] 유기 발광 재료는 크게 고분자 재료와 저분자 재료로 나눌 수 있는데, 저분자 계열의 재료는 분자 구조 면에서 금속 착화합물과 금속을 포함하지 않는 순수 유기 발광 재료가 있다. 이러한 발광 재료로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착제 등의 킬레이트 착제, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사디아아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고되었다.

[0006] 풀칼라 OLED 디스플레이의 구현을 위해서는 RGB 3가지의 발광재료를 사용하게 되는데 유기 EL 전체의 특성을 향상시키는데 고효율 장수명의 RGB 발광재료의 개발이 중요한 과제라고 할 수 있다. 발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있으며, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 측면에서 호스트 재료의 개발이 해결해야 할 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 이때 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야 하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동은 하지 않아야 한다.

[0007] 유기 EL 소자를 도핑기술을 사용하여 제조하는 경우 여기상태에서 호스트분자로부터 도판트로의 에너지전달은 100%가 되지 못하고, 도판트뿐만 아니라 호스트물질도 빛을 방출하게 된다. 특히 적색발광소자인 경우에는 호스트물질이 도판트보다 가시성이 큰 파장범위에서 빛을 방출하기 때문에 색순도가 호스트물질의 호린 광방출에 의해 악화된다. 또 실제로 적용하는 경우 발광수명 및 지속성이 개선될 필요가 있다.

[0008] 한편, 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BAlq 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BAlq 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED가 공지되어 있다.



[0009] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = $(\pi / \text{전압}) \times \text{전류효율}$ 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BAlq 나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에서의 수명 측면에서도 결코 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정되고, 더욱 성능이 뛰어난 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

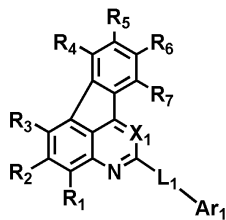
해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 호스트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 신규한 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 호스트 재료에 비해 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서,

[0016] X₁은 CR₁₁ 또는 N이고;

[0017] L₁은 화학결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0018] Ar₁은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C3-C30)사이클로알킬, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, N, O, S 및 Si로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴이며;

[0019] R₁ 내지 R₇ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)사이클로알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C-30)헤테로아릴 또는 (C1-C30)알콕시이고;

[0020] 상기 L₁의 아릴렌 또는 헤테로아릴렌; Ar₁의 알킬, 할로알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아릴티오, 알킬아미노, 아릴아미노, 헤테로아릴, 아르알킬, 알킬아릴, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리아릴실릴; R₁ 내지 R₇ 및 R₁₁의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알콕시는 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C30)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 하이드록시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 할로(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

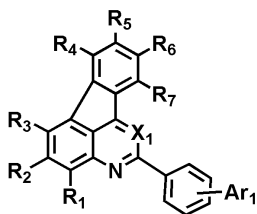
[0021] 본 발명에 기재된 ‘알킬’, ‘알콕시’ 및 그 외 ‘알킬’ 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, ‘사이클로알킬’은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이사이클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하

지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P, P(=O), Si 및 Se로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아지닐, 테트라지닐, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라자닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨릴, 벤조티에닐, 이소벤조퓨릴, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리진일, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리디닐, 벤조디옥솔릴, 나프틸리딘닐, 다이벤조퓨릴, 다이벤조싸이오페닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0022] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 ‘(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬티오, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 ‘등의 알킬은 탄소수 1 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 1 내지 10개로 제한될 수 있다. ‘(C6-C30)아릴, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 ‘등의 아릴은 탄소수 6 내지 12개로 제한될 수 있다. ‘(C2-C30)헤테로아릴 ‘의 헤테로아릴은 탄소수 2 내지 20로 제한될 수 있고, 탄소수 2 내지 12개로 제한될 수 있다. ‘(C3-C30)사이클로알킬 ‘의 사이클로알킬은 탄소수 3 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 3 내지 7개로 제한될 수 있다.

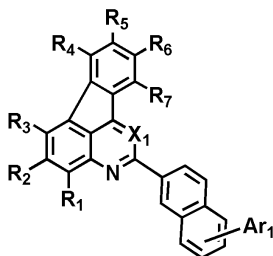
[0023] 또한 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0024] [화학식 2]



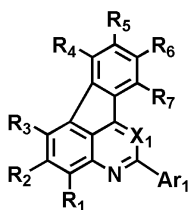
[0025]

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] [화학식 4]



[0029]

[0030] [상기 화학식 2 내지 4에서,

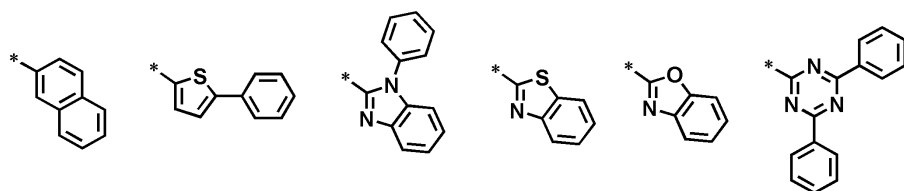
[0031] X_1 은 CR_{11} 또는 N이고;

[0032] Ar_1 은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C3-C30)사이클로알킬, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, N, O, S 및 Si로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴이며;

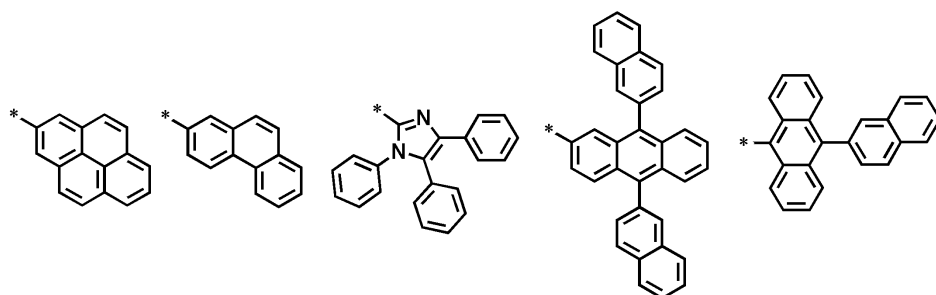
[0033] R_1 내지 R_7 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이고;

[0034] 상기 Ar_1 의 알킬, 할로알킬, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴, 알콕시, 아릴옥시, 아릴티오, 알킬아미노, 아릴아미노, 헤테로아릴, 아르알킬, 알킬아릴, 트리알킬실릴, 디알킬아릴실릴 또는 트리아릴실릴; R_1 내지 R_7 및 R_{11} 의 알킬 또는 아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로사이클로알킬, (C3-C30)사이클로알킬, 할로젠, 시아노, 나이트로, 하이드록시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 할로(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴 또는 트리(C5-C30)아릴실릴로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

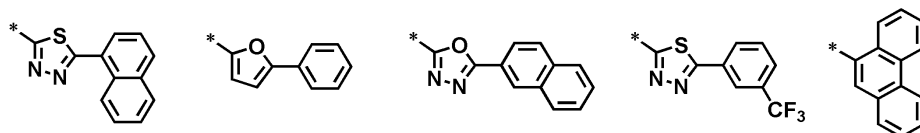
[0035] 또한 상기 Ar_1 은 하기 구조에서 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.



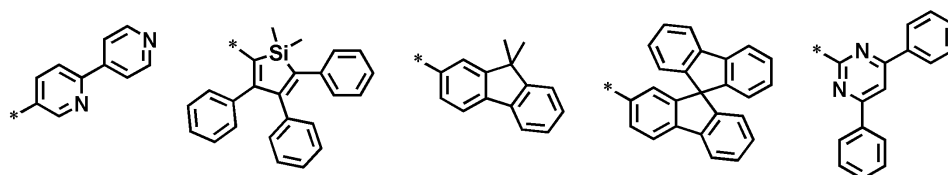
[0036]



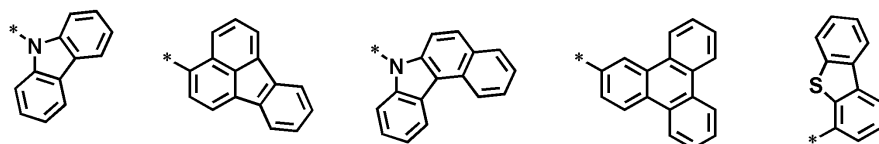
[0037]



[0038]



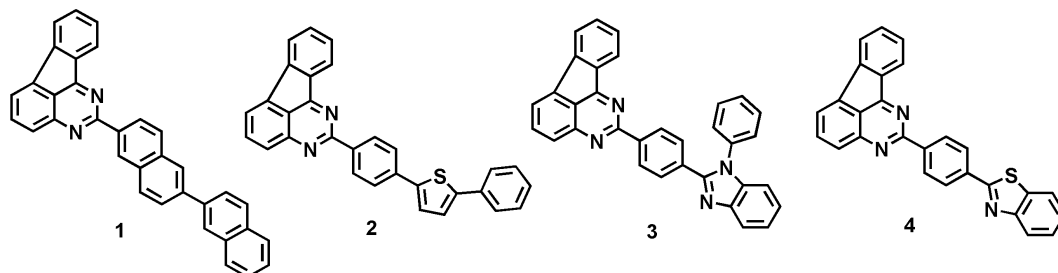
[0039]



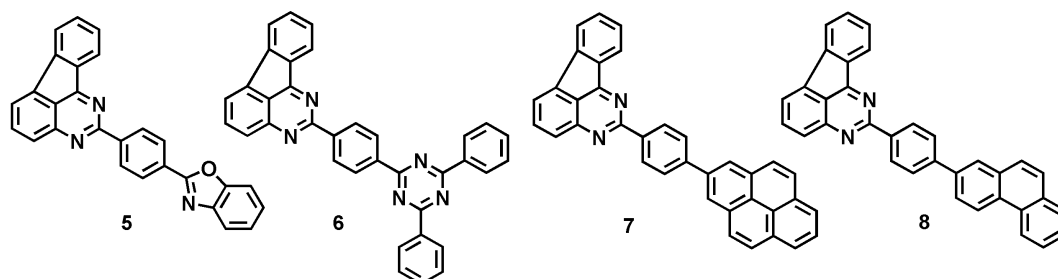
[0040]

[0041]

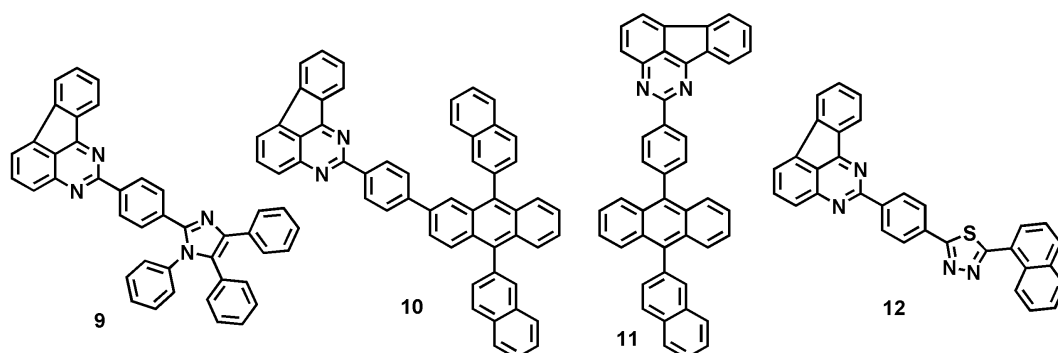
본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



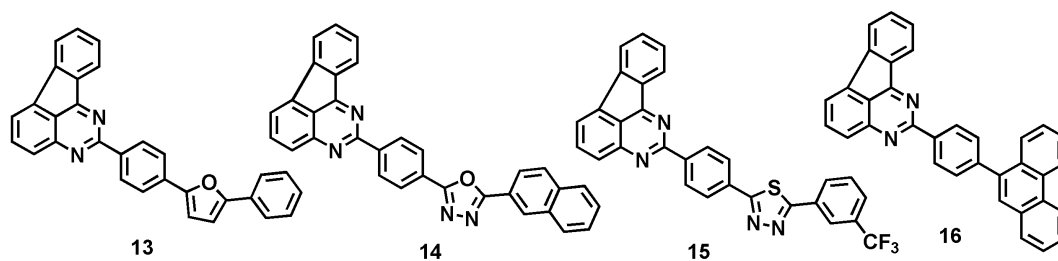
[0042]



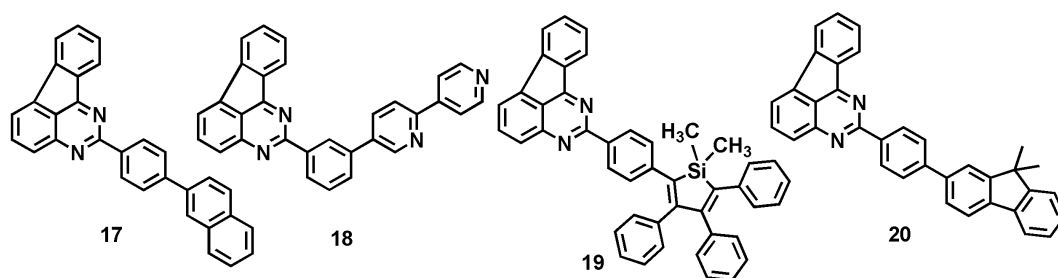
[0043]



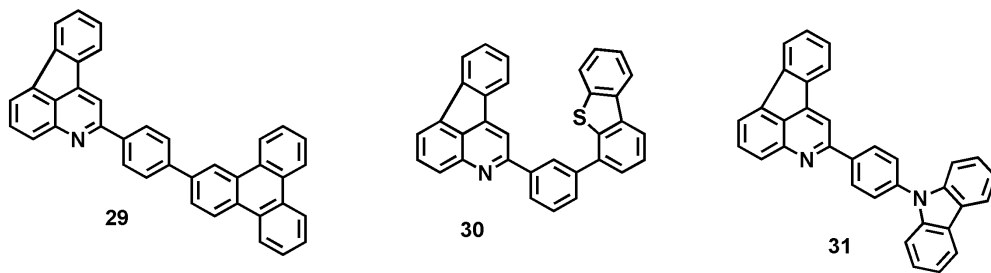
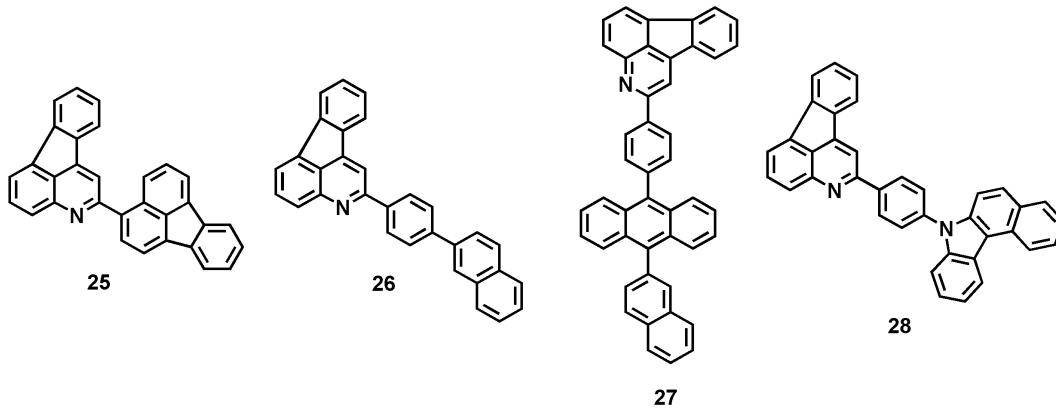
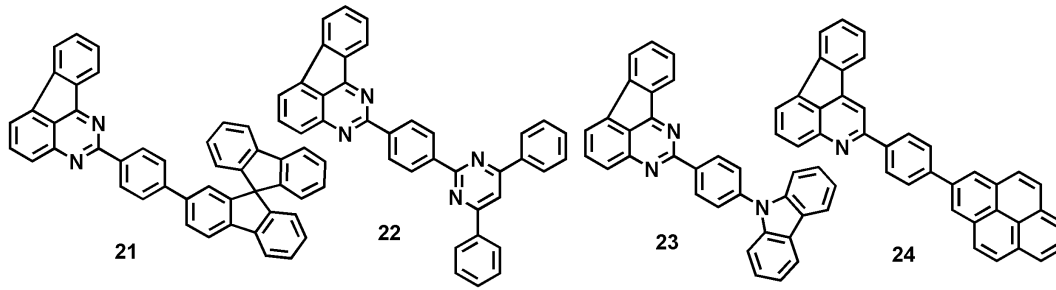
[0044]



[0045]

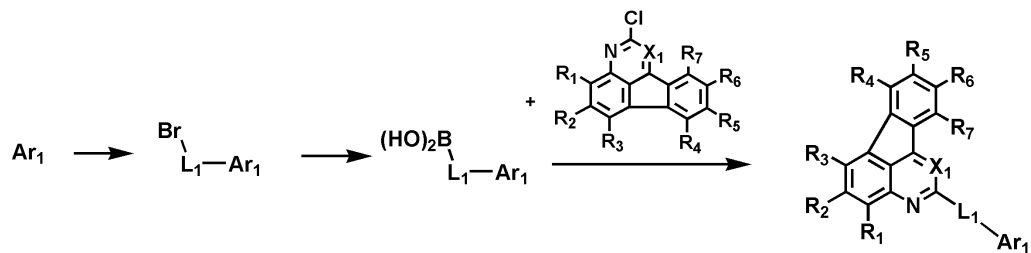


[0046]



본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 예를 들어 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나, 하기 반응식으로만 한정되는 것은 아니다.

[반응식 1]



[상기 반응식 1에서 Ar₁, L₁, X₁ 및 R₁ 내지 R₇은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

또한 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물의 구체적인 예는 특허출원 제10-2008-0060393호의 식별번호<212> 내

지 <224>에 예시되어 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타네열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명의 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 서브픽셀로 하고, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au 및 Ag로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속화합물을 포함하는 서브픽셀 하나 이상을 동시에 병렬로 패터닝한 독립발광방식의 픽셀구조를 가진 유기 전계 발광 소자를 구현할 수도 있다.

[0058] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전계 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기 발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0059] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON , SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로젠화 금속으로서는 예컨대 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

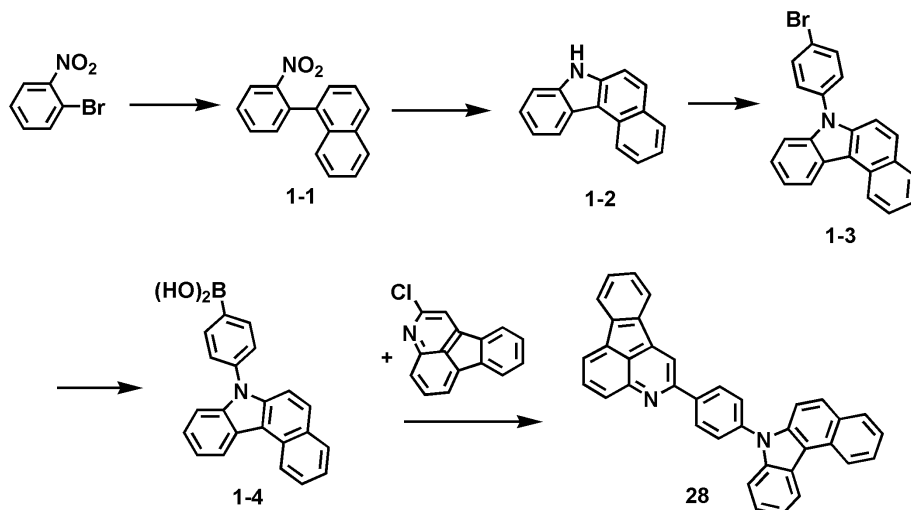
발명의 효과

[0061] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 OLED 소자에서 유기 발광 재료의 호스트 재료로 사용되어 기존 호스트 재료에 비해 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0063] [제조예 1] 화합물 28의 제조



[0064]

[0065] 화합물 1-1의 제조

[0066] 2-브로모니트로벤젠(2-bromonitrobenzene) 20g(99.0mmol), 1-나프탈렌보론산(1-naphthaleneboronic acid) 20.4g(118.8mmol), Pd(PPh₃)₄ 3.4g(2.97mmol), 2M Na₂CO₃ 12mL, 톨루엔 100mL, 에탄올 10mL를 섞고 환류 교반하였다. 5시간 후 반응을 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 건조하고 컬럼 분리하여 화합물 1-1 21g(84.24mmol, 85.10%)을 얻었다.

[0067] 화합물 1-2의 제조

[0068] 화합물 1-1 21g(84.24mmol)을 트리에틸포스파이트(triethylphosphite) 300mL와 섞고 150℃로 가열하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. 메틸렌클로라이드에 녹이고 증류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류한 후, 컬럼 분리하여 화합물 1-2 14g(64.43mmol, 76.49%)을 얻었다.

[0069] 화합물 1-3의 제조

[0070] 화합물 1-2 14g(64.43mmol), 1,4-다이브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) 30.4g(128.8mmol), CuI 6.13g(32.21mmol), 에틸렌다이아민 4.3g(64.43mmol), K₃PO₄ 41g(193.30mmol), 톨루엔 500mL를 섞고 환류 교반하였다. 24시간 후 에 상온으로 냉각하고 감압 여과하였다. 여액에 증류수를 넣고 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류한 후, 컬럼 분리하여 화합물 1-3 16g(42.98mmol, 66.70%)을 얻었다.

[0071] 화합물 1-4의 제조

[0072] 화합물 1-3 16g(42.98mmol)을 테트라하이드로퓨란 200mL에 녹이고 -78℃에서 n-부틸리튬(n-BuLi) 20.6mL을 천천히 넣었다. 한 시간 후 트리메틸보레이트(trimethylborate) 7.18mL(64.47mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 증류수를 넣었다. 에틸아세테이트(EA)로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 헥산으로 재결정하여 화합물 1-4 9g(26.69mmol, 62.10%)을 얻었다.

[0073] 화합물 28의 제조

[0074] 2-클로로인덴노[1,2,3-드]퀴놀린(2-chloroindeno[1,2,3-de]quinoline)의 제조는 J. Med. Chem. 1999, 42, 1556-1575에 예시되어 있다.

[0075] 화합물 1-4 9g(26.69mmol), 2-클로로인덴노[1,2,3-드]퀴놀린(2-chloroindeno[1,2,3-de]quinoline) 6.3g(26.69mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.92g(8.0mmol), 2M Na₂CO₃ 33mL, 톨루엔 200mL, 에탄올 30mL를 섞고 환류 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 28 5g(10.11mmol, 37.89%)을 얻었다.

[0076] MS/FAB found 494.58, calculated 494.18

- [0077] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0078] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15 \Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 4,4',4"-트리스(N,N-(2-나프틸)-페닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-비스(α -나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민(NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 상기 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물 28을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 Ir(piq)3 [Tris(2-phenylpyridine) iridium(III)] 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10%증량으로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로써 Alq [tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 lithium quinolate (LiQ)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다.
- [0079] 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.
- [0080] 그 결과, 6.3 V의 전압에서 13.4 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 920 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0081] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들을 적색 발광용 호스트 재료로 사용한 소자의 발광특성이 뛰어난을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 삼중항 에너지를 크게하여 본 발명의 유기발광 화합물들은 높은 효율과 장수명의 발광재료로 사용될 수 있다.

专利名称(译)	标题：有机电致发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020120044523A	公开(公告)日	2012-05-08
申请号	KR1020100105827	申请日	2010-10-28
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	KU JONG SEOK 구종석 CHO YOUNG JUN 조영준 KIM CHI SIK 김치식 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	구종석 조영준 김치식 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1055 C09K2211/1059 H01L51/0071 H01L51/50		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新型有机发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。
 根据本发明的有机电致发光化合物具有优异的传统材料的发光效率和寿命特性，并且具有优异的器件驱动寿命，有一个优点。

