



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월05일

(11) 등록번호 10-1645949

(24) 등록일자 2016년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0024445

(22) 출원일자 2009년03월23일

심사청구일자 2014년03월21일

(65) 공개번호 10-2010-0106026

(43) 공개일자 2010년10월01일

(56) 선행기술조사문헌

W02006130598 A1*

US20080145698 A1*

JP2005053806 A*

W02009066808 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롬엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

김치식

서울특별시 성동구 상원2길 7-9, 3층 (성수동1가)

조영준

서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트

101-1111 (돈암동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 4 항

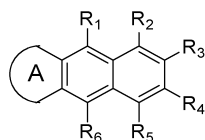
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 유기발광화합물을 발광재료로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

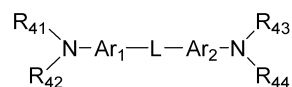
본 발명은 기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 하기 화학식 1로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, A 고리는 2개 이상의 고리가 융합된 융합방향족고리이고, 단, A고리가 벤조안트라센 또는 테트라센인 경우는 제외된다.]

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서, L은 치환 또는 비치환된 안트라센닐렌, 파이렌닐렌, 크라이센닐렌, 스틸베닐렌, (C2-C60)알케닐렌 또는 (C2-C60)알킬닐렌이다.]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 우수한 발광효율을 나타내고, 색순도가 좋으며 구동수명이 우수하다.

(72) 발명자

권혁주

서울특별시 동대문구 장안벚꽃로 167, 삼성래미안
2차 224동 2001호 (장안동)

김봉욱

서울특별시 강남구 학동로64길 7, 한솔아파트
101-1108 (삼성동)

김성민

서울특별시 양천구 목동서로 155, 109동 902호 (목
동, 목동파라곤)

윤승수

서울특별시 강남구 광평로51길 27, 삼익아파트 40
5동 1409호 (수서동)

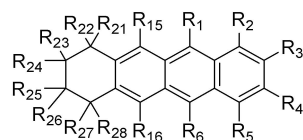
명세서

청구범위

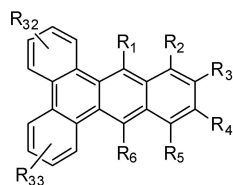
청구항 1

기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광소자에 있어서, 상기 유기물층은 하기 화학식 6, 8 또는 9로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

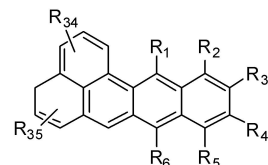
[화학식 6]



[화학식 8]



[화학식 9]



[상기 화학식 6, 8 및 9에서, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, 할로젠, 시아노, (C2-C60)알케닐 또는 (C2-C60)알키닐이거나, R₁ 내지 R₆는 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

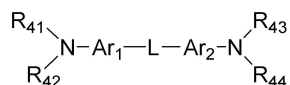
R₁₅, R₁₆, R₂₁ 내지 R₂₈, 및 R₃₂ 내지 R₃₅은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C5-C60)헤테로아릴, 할로젠, 시아노, (C3-C60)알케닐 또는 (C3-C60)알키닐이거나, 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며,

상기 R₁ 내지 R₆의 알킬, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴, 알케닐, 알키닐, 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결된 융합고리는 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C5-C60)헤테로아릴, 할로젠, (C3-C60)알케닐, (C3-C60)알키닐 또는 시아노로 더 치환될 수 있고, 상기 R₁ 내지 R₆ 또는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 형성된 융합고리에 더 치환되는 치환체들은 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)시클로알킬, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C60)바이시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, 시아노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬옥시, (C1-C60)알킬티오, (C6-C60)아릴옥시, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알콕시카보닐, (C1-C60)알킬카보닐, (C6-C60)아릴카보닐, (C6-C60)아릴옥시카보닐, (C1-C60)알콕시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, (C6-C60)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치

환될 수 있고;

상기 R₁₅, R₁₆, R₂₁ 내지 R₂₈, 및 R₃₂ 내지 R₃₅의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 알키닐, 인접한 치환체와 융합 고리를 형성하는 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리는 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)시클로알킬, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C60)바이시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, 시아노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬옥시, (C1-C60)알킬티오, (C6-C60)아릴옥시, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알콕시카보닐, (C1-C60)알킬카보닐, (C6-C60)아릴카보닐, (C6-C60)아릴옥시카보닐, (C1-C60)알콕시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, (C6-C60)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

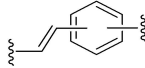
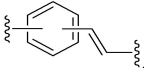
[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

L은 치환 또는 비치환된 안트라센닐렌이고,

상기 L의 치환 또는 비치환된 안트라센닐렌은 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아릴아미노, 아다만틸, (C6-C60)아릴 및 (C3-C60)헤테로아릴로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합, 페닐렌, 플루오레닐렌,  또는 이며;

R₄₁ 내지 R₄₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 중수소, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C4-C60)헤테로아릴, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 또는 6원의 헤테로시클로알킬, 아다만틸, (C3-C60)시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐이거나, R₄₁ 내지 R₄₄는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

상기 R₄₁ 내지 R₄₄의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴아미노, 알킬아미노, 시클로알킬 및 헤테로시클로알킬, 아다만틸, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐 또는 융합고리는 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C4-C60)헤테로아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 또는 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)시클로알킬, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C60)바이시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, (C1-C60)알콕시, 시아노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴옥시, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알콕시카보닐, (C1-C60)알킬카보닐, (C6-C60)아릴카보닐, (C6-C60)아릴옥시카보닐, (C1-C60)알콕시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, (C6-C60)아릴옥시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있다.]

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타네열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으

로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

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

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 유기물층에 청색, 적색 및 녹색 발광을 하는 유기발광층을 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자.

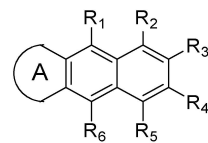
발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기판 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 하기 화학식 1로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

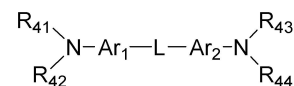
[0002] [화학식 1]



[0003]

[0004] [상기 화학식 1에서, A 고리는 2개 이상의 고리가 융합된 융합방향족고리이고, 단, A고리가 벤조안트라센 또는 테트라센인 경우는 제외된다.]

[0005] [화학식 2]



[0006]

[0007] [상기 화학식 2에서, L은 치환 또는 비치환된 안트라센닐렌, 파이렌닐렌, 크라이센닐렌, 스틸베닐렌, (C2-C60)알케닐렌 또는 (C2-C60)알키닐렌이다.]

배경 기술

[0008] 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].

[0009] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 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, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 EL 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0010] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 발광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 함

며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.

[0011] 유기EL소자는 보통 anode/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/cathode로 구성되는데 발광층(EML)을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 유기 전기 발광 소자를 각각 구현할 수가 있다.

[0012] 한편, 종래의 녹색 또는 청색 유기 전기 발광 소자를 구현하기 위한 발광 화합물로 사용되는 물질은 수명과 발광효율이 좋지 않은 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

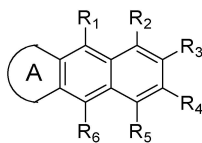
[0013] 따라서, 본 발명자들은 상기의 종래 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 고색순도, 고휘도 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 실현하기 위하여 특정화합물의 조합으로 이루어진 발광층을 포함하는 유기물층이 기관 상의 양극과 음극 사이에 삽입된 유기 전계 발광 소자를 발명하게 되었다.

[0014] 본 발명의 목적은 기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기전계발광소자에 있어서, 상기 유기물층이 호스트 화합물 하나 이상과 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이며, 뛰어난 발광효율, 우수한 색순도, 낮은 구동전압 및 양호한 구동수명을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0015] 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 기관 상의 양극과 음극 사이에 유기물층이 삽입된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 하기 화학식 1로 표시되는 호스트 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판트 화합물 하나 이상이 함유된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

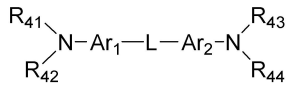
[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] [상기 화학식 1에서, A 고리는 2개 이상의 고리가 융합된 융합방향족고리이고, 단, A고리가 벤조안트라센 또는 테트라센인 경우는 제외되며; R₁ 내지 R₆는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C1-C60)알콕시, (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, 할로젠, 시아노, (C2-C60)알케닐 또는 (C2-C60)알킬닐이거나, R₁ 내지 R₆는 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고; 상기 A고리의 융합방향족고리 및 R₁ 내지 R₆의 알킬, 알콕시, 아릴 또는 헤테로아릴, 알케닐, 알킬닐, 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결된 융합고리는 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C5-C60)헤테로아릴, 할로젠, (C3-C60)알케닐, (C3-C60)알킬닐 또는 시아노로 더 치환될 수 있고, 상기 A고리 및 R₁ 내지 R₆ 또는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결어 형성된 융합고리에 더 치환되는 치환체들은 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)시클로알킬, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C60)바이시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알킬닐, 시아노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬옥시, (C1-C60)알킬티오, (C6-C60)아릴옥시, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알콕시카보닐, (C1-C60)알킬카보닐, (C6-C60)아릴카보닐, (C6-C60)아릴옥시카보닐, (C1-C60)알콕시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, (C6-C60)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] [상기 화학식 2에서, L은 치환 또는 비치환된 안트라센닐렌, 파이렌닐렌, 크라이센닐렌, 스틸베닐렌, (C2-C60)알케닐렌 또는 (C2-C60)알키닐렌이고, 상기 L의 치환 또는 비치환된 안트라센닐렌, 파이렌닐렌, 크라이센닐렌, 스틸베닐렌, 알케닐렌 또는 알키닐렌은 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C1-C60)알킬, 할로(C1-C60)알킬, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아릴아미노, 아다만틸, (C6-C60)아릴 및 (C3-C60)헤테로아릴로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

[0022]

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합, 페닐렌, 플루오레닐렌, 또는



[0023]

R₄₁ 내지 R₄₄는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 중수소, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C4-C60)헤테로아릴, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 또는 6원의 헤테로시클로알킬, 아다만틸, (C3-C60)시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐이거나, R₄₁ 내지 R₄₄는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

[0024]

상기 R₄₁ 내지 R₄₄의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴아미노, 알킬아미노, 시클로알킬 및 헤테로시클로알킬, 아다만틸, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐 또는 융합고리는 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C4-C60)헤테로아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 또는 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)시클로알킬, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C60)바이시클로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, (C1-C60)알콕시, 시아노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴옥시, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알콕시카보닐, (C1-C60)알킬카보닐, (C6-C60)아릴카보닐, (C6-C60)아릴옥시카보닐, (C1-C60)알콕시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, (C6-C60)아릴옥시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로부터 선택된 하나 이상이 더 치환될 수 있다.]

[0025]

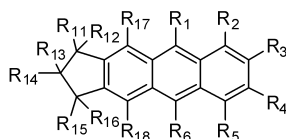
본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 보여 전자 밀도 분포의 개선 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발현할 수 있다. 또한, 기존의 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.

[0026]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에서 호스트로서 포함되는 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3 내지 9로 표시되는 화합물을 포함한다.

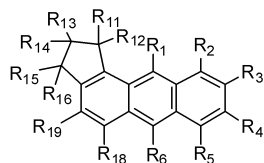
[0027]

[화학식 3]



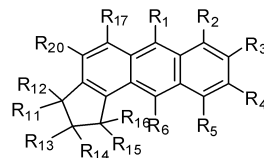
[0028]

[0029] [화학식 4]



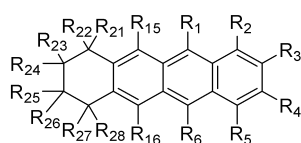
[0030]

[0031] [화학식 5]



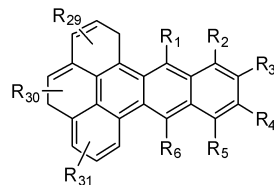
[0032]

[0033] [화학식 6]



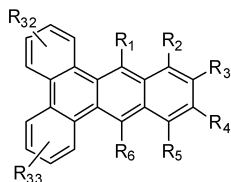
[0034]

[0035] [화학식 7]



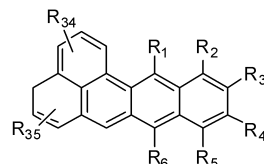
[0036]

[0037] [화학식 8]



[0038]

[0039] [화학식 9]



[0040]

[0041] [상기 화학식 3 내지 9에서, R₁ 내지 R₆은 화학식 1에서의 정의와 동일하며;

[0042] R₁₁ 내지 R₃₅은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C5-C60)헤테로아릴, 할로젠, 시아노, (C3-C60)알케닐 또는 (C3-C60)알키닐이거나, 서로 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C60)알킬렌 또는 (C3-C60)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며,

[0043] 상기 R₁₁ 내지 R₃₅의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐, 알키닐, 인접한 치환체와 융합고리를 형성하는 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리는 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C60)알킬, (C6-C60)아릴, (C3-C60)헤테로아릴, N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 6원의 헤테로시클로알킬, (C3-C60)시클로알킬, 트리(C1-C60)알킬실릴, 디(C1-C60)알킬(C6-C60)아릴실릴, 트리(C6-C60)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C60)바이시클

로알킬, (C2-C60)알케닐, (C2-C60)알키닐, 시아노, 모노 또는 디(C1-C60)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C60)아릴아미노, (C6-C60)아르(C1-C60)알킬, (C1-C60)알킬옥시, (C1-C60)알킬티오, (C6-C60)아릴옥시, (C6-C60)아릴티오, (C1-C60)알콕시카보닐, (C1-C60)알킬카보닐, (C6-C60)아릴카보닐, (C6-C60)아릴옥시카보닐, (C1-C60)알콕시카보닐옥시, (C1-C60)알킬카보닐옥시, (C6-C60)아릴카보닐옥시, (C6-C60)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로부터 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기가 더 치환될 수 있다.]

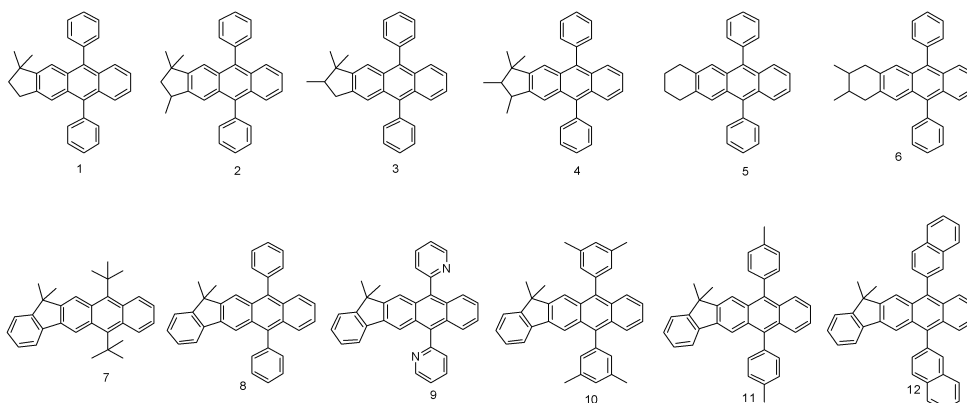
[0044] 본 발명에 기재된 「알킬」은 탄소 원자 및 수소 원자만으로 구성된 직쇄 또는 분지쇄의 포화된 1가 탄화수소 라디칼 또는 그의 조합물을 포함하며, 또한, 「알킬옥시」 또는 「알킬티오」는 각각 -O-알킬기 또는 -S-알킬기로, 여기서 알킬은 상기 정의한 바와 같다.

[0045] 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 포함한다. 또한, 하나 이상의 아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인덴일(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 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.

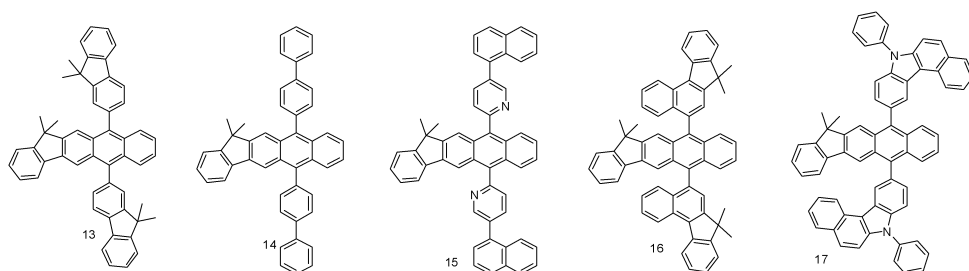
[0046] 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 N, O, S, P 및 Si로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 하나 이상의 헤테로아릴이 화학결합을 통하여 결합되어 있는 구조도 포함된다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라진일, 피리딘, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0047] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C60)알킬” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 1 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 1 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 1 내지 10개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C6-C60)아릴” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 6 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 6 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 6 내지 12개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C3-C60)헤테로아릴” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 3 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 4 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 4 내지 12개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C3-C60)시클로알킬” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 3 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 3 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 3 내지 7개의 탄소수를 가질 수도 있다. “(C2-C60)알케닐 또는 알키닐” 부분이 포함되어 있는 치환체들은 2 내지 60개의 탄소수를 가질 수도 있고, 2 내지 20개의 탄소수를 가질 수도 있고, 2 내지 10개의 탄소수를 가질 수도 있다.

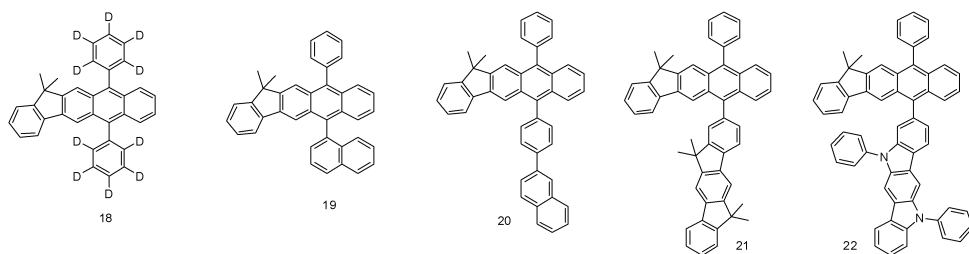
[0048] 상기 화학식 1의 호스트 화합물은 구체적으로 하기 화합물들로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



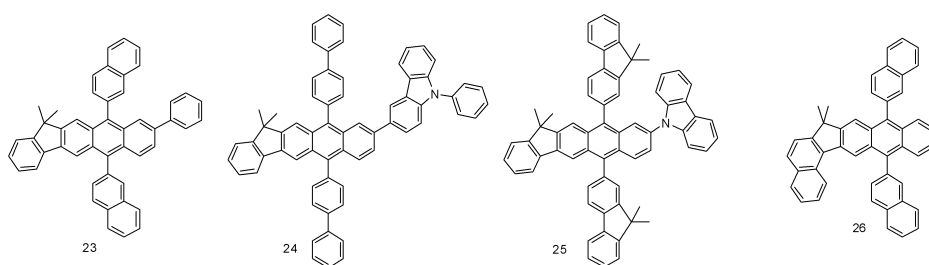
[0050]



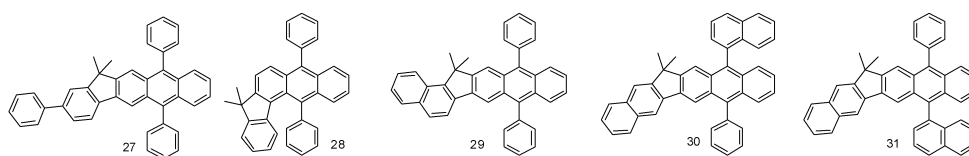
[0051]



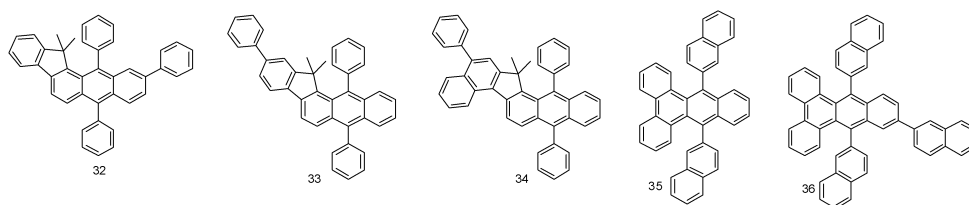
[0052]



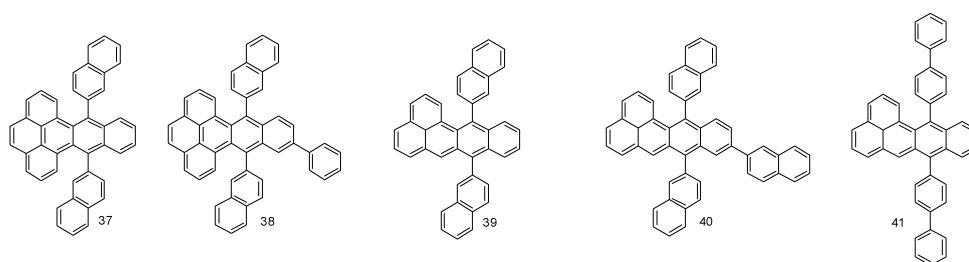
[0053]



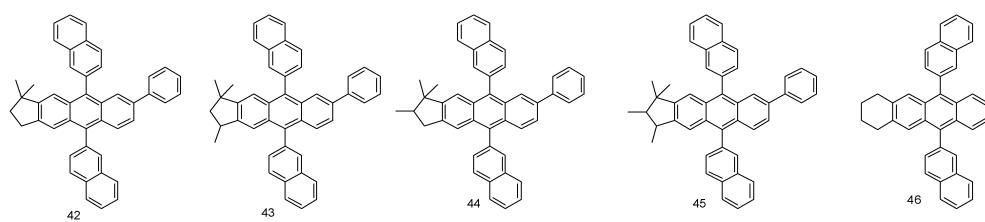
[0054]



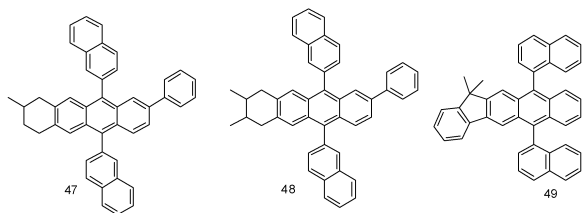
[0055]



[0056]



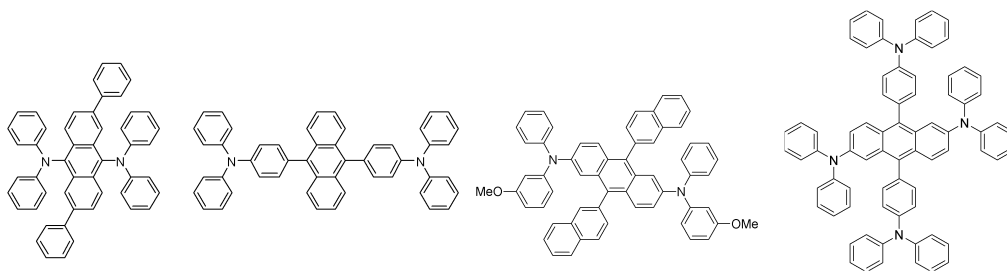
[0057]



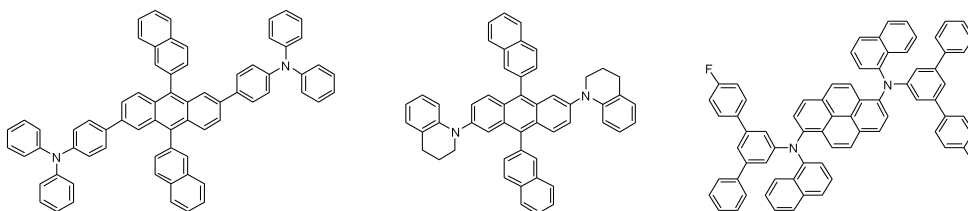
[0058]

[0059]

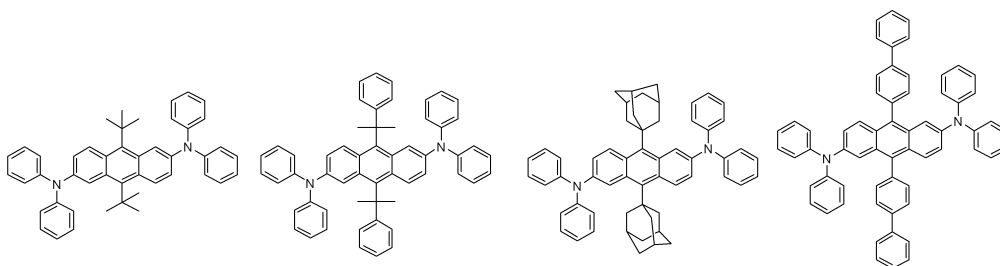
상기 화학식 2의 도판트 화합물은 구체적으로 하기 화합물들로 예시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



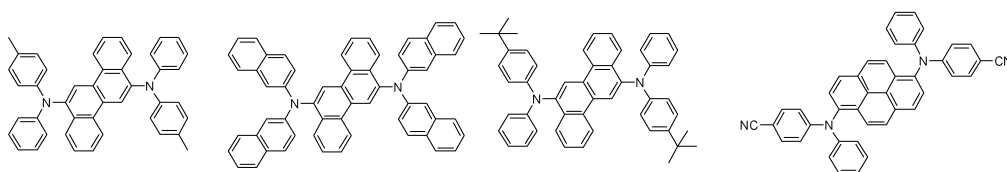
[0060]



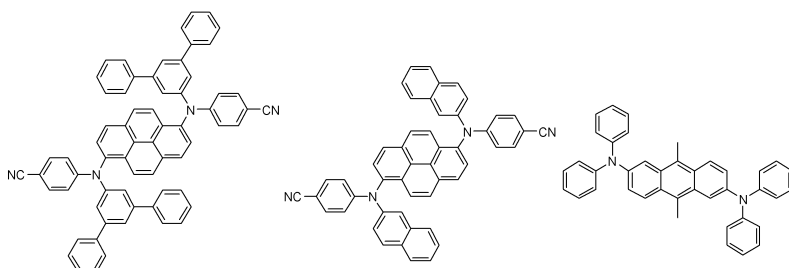
[0061]



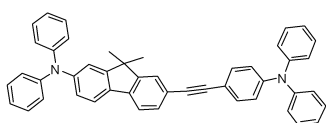
[0062]



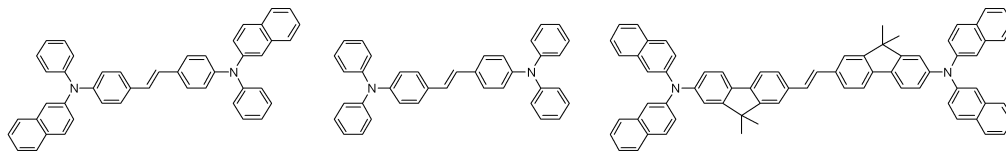
[0063]



[0064]



[0065]



[0066]

[0067]

[0068] 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 본 발명의 구성에서의 도판트-호스트를 혼합하여 사용하는 경우, 발광효율의 현저한 개선을 확인할 수 있었다.

[0069] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1 및 2의 전기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타네움금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체 화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 동시에 포함할 수 있다.

[0070] 또한, 상기 유기물층에 상기 화학식 1 및 2의 유기 발광 화합물 이외에 청색, 녹색, 적색 발광을 하는 유기발광층을 하나 이상을 동시에 포함하여 백색발광을 하는 유기 전계 발광소자를 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.

[0071] 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.

[0072] 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.

[0073] 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.

[0074] 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

효 과

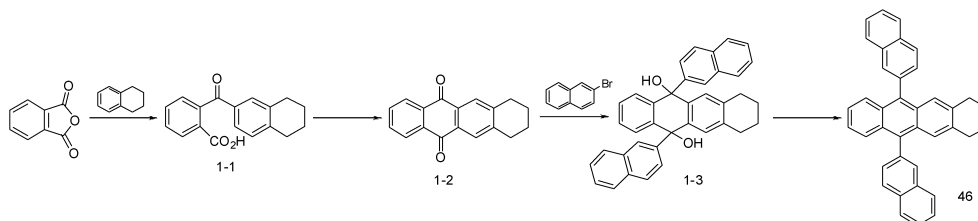
[0075] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 우수한 발광효율을 나타내고, 색순도가 좋으며 구동수명이 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0076] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명에 따른 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0077] [제조예]

[0078] [제조예 1] 화합물 46의 제조



[0079]

[0080] 화합물 1-1의 제조

[0081] 둥근바닥 플라스크에 디클로로메탄 70 mL와 알루미늄클로라이드(Aluminum chloride) 15.8 g(118.8 mmol)을 넣고, 이소벤조퓨란-1,3-디온(isobenzofuran-1,3 -dione) 8.0 g(54.0 mmol)과 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) 8.8 ml(64.8 mmol)을 디클로로메탄 800 mL에 녹여 알루미늄클로라이드(aluminum chloride)가 들어있는 플라스크에 천천히 가하였다. 25℃에서 24시간동안 교반 후 35% 염산 30 ml 얼음물 150ml에 반응 혼합물을 천천히 첨가 하고 20분 더 교반시켰다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 200 ml를 이용하여 추출하고 재결정한 후 건조하여 화합물 1-1 10.6 g(37.8 mmol)를 얻었다.

[0082] 화합물 1-2의 제조

[0083] 화합물 1-1 10.6 g(37.8 mmol), 알루미늄 클로라이드(Aluminum chloride) 50.4 g (378.1 mmol)와 소듐클로라이드(sodium chloride) 11.1 g(189.0 mmol)을 넣고 130℃에서 4시간동안 환류교반 시켰다. 반응물의 온도를 25℃로 내리고 테트라하이드로퓨란 60 mL를 첨가하여 녹이고, 물 30 mL를 가하여 반응을 종료시켰다. 반응이 종료된 후 디클로로메탄 100 mL로 추출하여 감압건조시켜 화합물 1-2 3 g(11.4 mmol)을 얻었다.

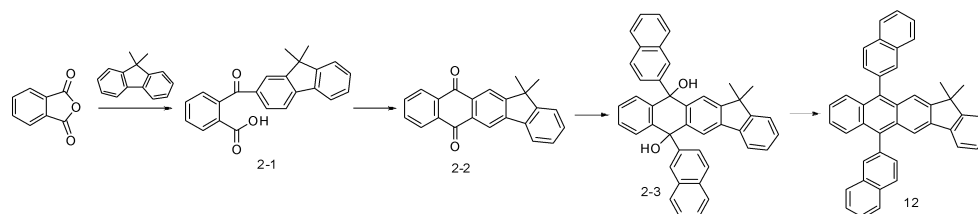
[0084] 화합물 1-3의 제조

[0085] 2-브로모나프탈렌(2-bromo naphthalene) 8.5 g(40.9 mmol)을 테트라하이드로퓨란 50 mL에 녹인 후 상기 2-브로모나프탈렌이 용해된 테트라하이드로퓨란 50 mL에 n-부틸리튬(n-butyllithium, 2.5M solution in n-Hexane) 4.3mL(45.7 mmol)을 -72℃에서 천천히 첨가하고 2시간동안 교반 후 화합물 1-2 3.0 g(11.4 mmol)을 가하고 실온에서 24시간동안 교반시켰다. 증류수 50 mL를 천천히 가하여 반응을 종료시킨 후 반응 혼합물을 테트라하이드로퓨란 250 mL로 추출, 감압 건조시켜 화합물 1-3 3.5 g(6.8 mmol)을 얻었다.

[0086] 화합물 46의 제조

[0087] 화합물 1-3 3.6 g(6.8 mmol)과 포타슘 아이오다이드(potassium iodide) 4.5 g(27.1 mmol), 소듐하이드로포스피네이트(sodium hydrophosphinate) 5.8 g(54.6 mmol)을 아세트산(acetic acid) 30 mL와 디클로로메탄 10 mL 혼합 용액에 녹여 24시간 동안 환류교반 시켰다. 25℃으로 냉각시키고 물 20 mL를 천천히 가하여 반응을 종결시킨 다음 디클로로메탄 200 mL로 추출하여 재결정한 후 건조하여 화합물 46 2.8 g(5.8 mmol, 전체수율 11%)을 수득하였다.

[0088] [제조예 2] 화합물 12의 제조



[0089]

[0090] 화합물 2-1의 제조

[0091] 9,9-다이메틸플루오렌 20.0 g(102.9 mmol), AlCl₃ 27.5 g(205.9 mmol)를 디클로로메탄 500 mL에 녹인 다음 이소벤조퓨란-1,3-디온 22.9 g(154.4 mmol)를 넣고 40℃에서 가열 교반하였다. 12시간 후 증류수를 넣고 반응을 종결한 다음, 1M HCl 수용액을 넣고 MC로 추출하였다. 감압 증류 후에 컬럼 분리하여 화합물 2-1 33.0 g(96.4 mmol)을 얻었다.

[0092] 화합물 2-2의 제조

[0093] 화합물 **2-1** 33.0 g(96.4 mmol)을 황산 100 mL, 아세트산 100 mL를 넣고 120℃에서 교반하였다. 10시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣으면 고체가 생성되는데, 이 생성된 고체를 감압여과하고, 메탄올과 에틸아세테이트로 재결정하여 화합물 **2-2** 9.4 g(29.0 mmol)을 얻었다.

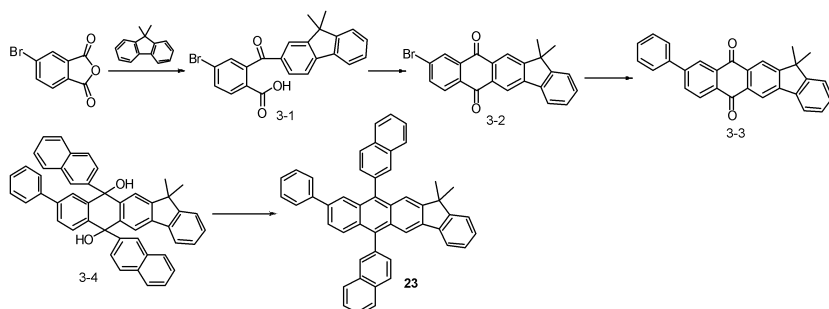
[0094] 화합물 2-3의 제조

[0095] 2-브로모나프탈렌 15.0 g(72.5 mmol)을 THF 100 mL에 녹이고 -78℃에서 *n*-BuLi 35 mL(87.0 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 적가하였다. 한시간 후 화합물 **2-2** 9.4 g(29.0 mmol)을 넣은 다음, 상온에서 12시간 교반하였다. 반응종료 후 에틸아세테이트로 추출하고 황산마그네슘으로 건조한 후 감압 여과하여 화합물 **2-3**을 얻었으며, 정제하지 않고, 바로 다음 단계에 사용하였다.

[0096] 화합물 12의 제조

[0097] 정제하지 않은 화합물 **2-3**, KI 19.5 g(117.6 mmol), NaH₂PO₃H₂O 23.8 g(174.0 mmol)를 아세트산 100 mL에 녹인 후 120℃에서 환류 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣어서 고체를 감압 여과하였다. 이를 메탄올, 에틸아세테이트, 클로로포름으로 재결정하여 화합물 **12** 6.6 g(12.1 mmol, 42 %)을 얻었다.

[0098] [제조예 3] 화합물 **23**의 제조



[0099]

[0100] 화합물 3-1의 제조

[0101] 9,9-디메틸플루오렌 20.0 g(102.9 mmol), AlCl₃ 27.5 g(205.9 mmol)를 디클로로메탄 500 mL에 녹인 다음 5-브로모이소벤조퓨란-1,3-디온 35.0 g(154.4 mmol)를 넣고 40℃에서 가열 교반하였다. 12시간 후 증류수를 넣고 반응을 종결한 다음, 1M HCl 수용액을 넣고 MC로 추출하였다. 감압 증류 후에 컬럼 분리 하여 화합물 **3-1** 40.6 g(96.4 mmol)을 얻었다.

[0102] 화합물 3-2의 제조

[0103] 화합물 **3-1** 40.6 g(96.4 mmol)을 황산 300 mL, 아세트산 300 mL를 넣고 120℃에서 교반 하였다. 10시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣으면 고체가 생성되는데, 이 생성된 고체를 감압여과하고, 메탄올과 에틸아세테이트로 재결정하여 화합물 **3-2** 11.6 g(29.0 mmol)을 얻었다.

[0104] 화합물 3-3의 제조

[0105] 화합물 **3-2** 11.6 g(29.0 mmol), 페닐보론산(Phenylboronic acid) 4.6 g(37.6 mmol), 테트라키스 팔라듐(0) 트리페닐포스핀(Pd(PPh₃)₄) 1.7 g(1.6 mmol)을 톨루엔 250 mL와 에탄올 80 mL에 녹인 다음, 2M 탄산나트륨수용액 100 mL을 넣고 120℃에서 4시간 동안 환류 교반하였다. 그런 다음 온도를 25℃로 낮추고 증류수를 가해 반응을 종료하고, 에틸아세테이트로 추출, 감압 건조하였다. 이를 컬럼크로마토그래피를 이용하여 화합물 **3-3** 10.6 g(26.5 mmol)을 얻었다.

[0106] 화합물 3-4의 제조

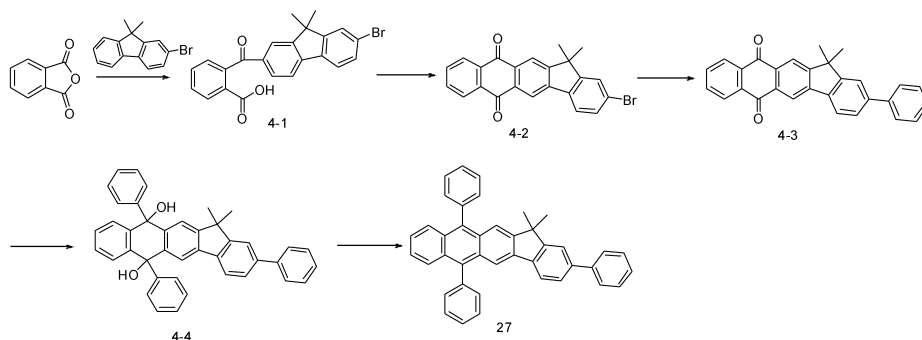
[0107] 2-브로모나프탈렌 15.0 g(72.5 mmol)을 THF 100 mL에 녹이고 -78℃에서 *n*-BuLi 35 mL(87.0 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 적가하였다. 한시간 후 화합물 **3-3** 10.6 g(26.5 mmol)을 넣은 다음, 상온에서 12시간 교반하였다. 반응종료 후 에틸아세테이트로 추출하고 황산 마그네슘으로 건조한 후 감압 여과하여 화합물 **3-4**을 얻었

으며, 이를 정제하지 않고 바로 다음 반응에 사용하였다.

[0108] 화합물 23의 제조

[0109] 정제하지 않은 화합물 3-4, KI 19.5 g(117.6 mmol), $\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{H}_2\text{O}$ 23.8 g(174.0 mmol)를 아세트산 100 mL에 녹인 후 120℃에서 환류 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣어서 고체를 감압 여과하였다. 이를 컬럼으로 분리하여 화합물 23 4.2 g(6.1 mmol, 45 %)을 얻었다.

[0110] [제조예 4] 화합물 27의 제조



[0111]

[0112] 화합물 4-1의 제조

[0113] 2-브로모-9,9-디메틸플루오렌 20.0 g(73.2 mmol), AlCl_3 19.5 g(146.4 mmol)을 디클로로메탄 500 mL에 녹인 다음 이소벤조퓨란-1,3-디온 22.9 g(154.4 mmol)를 넣고 40℃에서 가열 교반하였다. 12시간 후 증류수를 넣고 반응을 종결한 다음, 1M HCl 수용액을 넣고 MC로 추출하였다. 감압 증류 후에 컬럼 분리하여 화합물 4-1 30.0 g(71.2 mmol)을 얻었다.

[0114] 화합물 4-2의 제조

[0115] 화합물 4-1 30.0 g(71.2 mmol)을 황산 100 mL, 아세트산 100 mL를 넣고 120℃에서 교반 하였다. 10시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣으면 고체가 생성되는데, 이 생성된 고체를 감압여과하고, 메탄올과 에틸아세테이트로 재결정하여 화합물 4-2 4.0 g(9.9 mmol)을 얻었다.

[0116] 화합물 4-3의 제조

[0117] 화합물 4-2 4.0 g(9.9 mmol), 페닐보론산 2.6 g(14.8 mmol), 3M K_2CO_3 10 mL, 톨루엔 70 mL, 에탄올 30 mL을 넣고 환류 교반 하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 디클로로메탄으로 추출하였다. 이를 황산 마그네슘으로 건조하고 감압 여과, 컬럼으로 분리하여 화합물 4-3 3.5 g(8.7 mmol)을 얻었다.

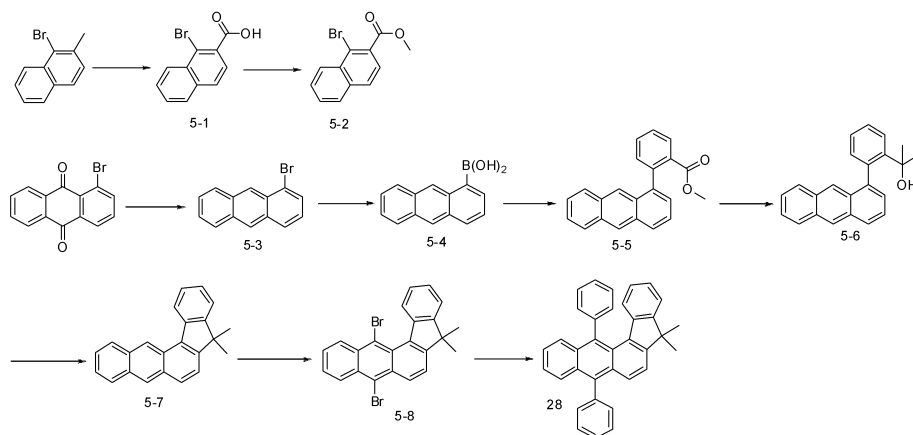
[0118] 화합물 4-4의 제조

[0119] 4-브로모벤젠 3.4 g(21.8 mmol)을 THF 100 mL에 녹이고 -78℃에서 *n*-BuLi 10.4 mL(26.1 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 적가하였다. 한시간 후 화합물 4-3 3.5 g(8.7 mmol)을 넣은 다음, 상온에서 12시간 교반하였다. 반응종료 후 에틸아세테이트로 추출하고 황산 마그네슘으로 건조한 후 감압 여과하여 화합물 4-4을 얻었으며, 이를 정제하지 않고 바로 다음 반응에 사용하였다.

[0120] 화합물 27의 제조

[0121] 정제하지 않은 화합물 4-4, KI 28.9 g(174.0 mmol), $\text{NaH}_2\text{PO}_3\text{H}_2\text{O}$ 30.2 g(148.0 mmol)를 아세트산 100 mL에 녹인 후 120℃에서 환류 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣어서 고체를 감압 여과하였다. 이를 메탄올, 에틸아세테이트, 클로로포름으로 재결정하여 화합물 27 3.5 g(6.7 mmol, 66 %)을 얻었다.

[0122] [제조예 5] 화합물 28의 제조



[0123]

[0124] 화합물 5-1의 제조

[0125] 1-브로모-2-메틸나프탈렌 14.1 mL(81.4 mmol)과 피리딘 200 mL를 혼합하고 KMnO_4 31.1 g 및 증류수 25 mL를 동시에 가한다. 환류교반하고 30분마다 KMnO_4 10.0 g과 증류수 30 mL를 총 4회 첨가한다. 증류수 200 mL를 가하고 12시간동안 환류 교반한다. 핫필터(Hot filter) 후 끓은 증류수로 씻어준다. 여액을 감압 증류하여 농축시킨다. 염산을 넣어서 생성된 고체를 감압 여과한다. 감압 건조하여 화합물 5-1 8.3 g(33.1 mmol)을 얻었다.

[0126] 화합물 5-2의 제조

[0127] 화합물 5-1 8.3 g(33.1 mmol)을 메탄올 100 mL에 녹이고 황산 2 mL를 넣고 교반한다. 2시간 후 증류수를 넣고 디클로로메탄으로 추출한다. 황산 마그네슘으로 건조하고 감압 증류한다. 컬럼 분리하여 화합물 5-2 6.8 g(25.7 mmol)을 얻었다.

[0128] 화합물 5-3의 제조

[0129] 1-브로모안트라센-9,10-디온 20.0 g(69.7 mmol)을 아세트산 200 mL에 녹이고 HI 109.8 mL(819.7 mmol, 57%), H_3PO_2 67.9 mL(655.7 mmol, 50%)을 넣는다. 이틀동안 환류교반한다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 생성된 고체를 감압 여과한다. KOH수용액으로 씻어주고 고체를 클로로포름에 녹여 실리카 필터한다. 에틸아세테이트와 메탄올로 재결정하여 화합물 5-3 14.0 g(54.8 mmol)을 얻었다.

[0130] 화합물 5-4의 제조

[0131] 화합물 5-3 14.0 g(54.8 mmol)을 THF 500 mL에 녹이고 -78°C 에서 n-BuLi 26 mL(65.4 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣는다. 한 시간 후 트리메틸보레이트 12.5 mL(112.0 mmol)을 넣는다. 온도를 천천히 상온으로 올리고 상온에서 12시간 교반한다. 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출한다. 황산 마그네슘으로 건조시키고 감압 여과한다. 감압 증류하고 컬럼으로 분리하여 화합물 5-4 8.0 g(36.0 mmol)을 얻었다.

[0132] 화합물 5-5의 제조

[0133] 화합물 5-2 7.0 g(26.4 mmol), 화합물 5-4 6.4 g(29.0 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.2 g(1.1 mmol), Na_2CO_3 8.3 g(79.2 mmol), 증류수 40mL, 톨루엔 100 mL, 에탄올 50 mL을 넣고 환류 교반 5시간 하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 황산 마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 5-5 8.2 g(22.6 mmol)을 얻었다.

[0134] 화합물 5-6의 제조

[0135] 화합물 5-5 8.0 g(22.1 mmol)을 THF에 녹이고 메틸마그네슘 브로마이드 25.7 mL(77.3 mmol, 3.0M in diethyl ether)을 넣는다. 60°C 로 가열 교반한다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣는다. MC로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류한다. 컬럼 분리하여 화합물 5-6 7.0 g(19.3 mmol)을 얻었다.

[0136] 화합물 5-7의 제조

[0137] 화합물 5-6 7.0 g(19.3 mmol)을 초산 100 mL에 넣고 H_3PO_4 100 mL을 넣는다. 100°C 로 1시간동안 가열시킨 후

상온으로 냉각한다. 증류수를 넣고 NaOH수용액으로 중성을 만든다. MC로 추출하고 컬럼으로 분리하여 화합물 5-7 4.0 g(11.6 mmol)을 얻었다.

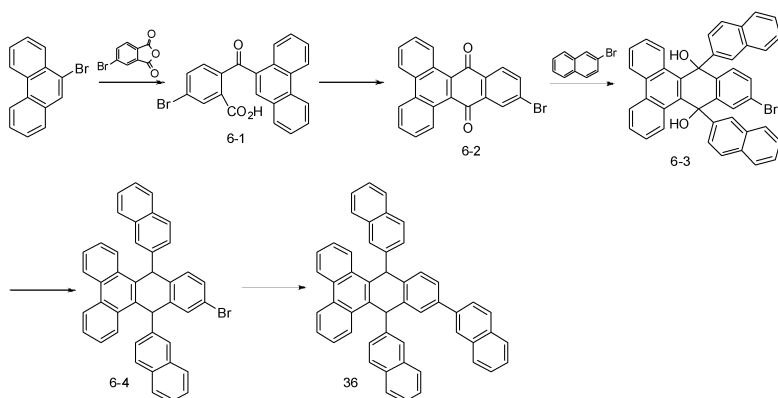
[0138] 화합물 5-8의 제조

[0139] 화합물 5-7 4.0 g(11.6 mmol)을 디클로로메탄 100 mL에 녹이고 NBS 5.2 g(29.0 mmol)을 넣었다. 상온에서 12 시간 교반하였다. 감압 증류하고 메탄올 증류수 헥산으로 고체를 씻어 주었다. 화합물 5-8 5.5 g(11.0 mmol)을 얻었다.

[0140] 화합물 28의 제조

[0141] 화합물 5-8 5.5 g(11.0 mmol), 페닐보론산 5.6 g(32.9 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.6 g(0.5 mmol), K₂CO₃ 4.5 g(32.9 mmol), 증류수 10 mL, toluene 50 mL, 에탄올 25 mL을 넣고 환류 교반 5시간 하였다. 상온으로 냉각하고 메탄올을 넣어 주었다. 생성된 고체를 감압 여과하고 증류수, 메탄올 및 헥산으로 순차적으로 씻어주었다. EA, DMF/EA 및 THF/EA로 순차적으로 재결정하여 화합물 28 5.2 g(8.7 mmol, 87%)을 얻었다.

[0142] [제조예 6] 화합물 36의 제조



[0143]

[0144] 화합물 6-1의 제조

[0145] 100 mL 둥근바닥 플라스크에 마그네슘 터닝(Mg turning) 1.7 g(70.1 mmol)을 넣고 소량의 I₂ 조각과 테트라하이드로퓨란 10 mL를 넣었다. 9-브로모펜안트렌(9-bromo-phenanthrene) 11 g(42.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란 10mL에 녹여 0℃의 마그네슘이 들어있는 플라스크에 천천히 첨가한 후 25℃에서 30분동안 교반하였다. 여기에 5-브로모이소벤조퓨란-1,3-디온(5-bromo isobenzofurane-1,3-dione) 9.9 g(43.4 mmol)과 알루미늄클로라이드(Aluminum chloride) 12.7 g(95.6 mmol)을 넣어 24시간동안 교반시켰다. 반응액을 1N 염산 수용액 150 mL에 천천히 가하여 30분간 교반한 후 디클로로메탄 200 mL으로 추출, 감압 건조하여 화합물 6-1 11.4 g(28.2 mmol)을 얻었다.

[0146] 화합물 6-2의 제조

[0147] 화합물 6-1 11.4 g(28.2 mmol)과 알루미늄 클로라이드(Aluminum chloride) 37.9 g(284.4 mmol)와 소듐클로라이드(sodium chloride) 8.3 g(142.2 mmol)을 사용하여 제조예 2의 방법으로 화합물 6-2 2.6 g(6.8 mmol)을 수득하였다.

[0148] 화합물 6-3의 제조

[0149] 2-브로모나프탈렌(2-bromo naphthalene) 5.1 g(24.6 mmol)을 THF 100 mL에 녹이고 -78℃에서 (n-butyllithium, 2.5M in n-Hexane) 2.5 mL(27.3 mmol)을 천천히 적가하였다. 한시간 후 화합물 6-2 2.6 g(6.8 mmol)을 넣은 다음, 상온에서 12시간 교반하였다. 반응종료 후 에틸아세테이트로 추출하고 황산 마그네슘으로 건조한 후 감압 여과하여 화합물 6-3을 얻었으며, 이를 정제하지 않고 바로 다음 반응에 사용하였다.

[0150] 화합물 6-4의 제조

[0151] 정제하지 않은 화합물 6-3 2.5g(14.8 mmol), 3.1 g(29.6 mmol)를 아세트산 100 mL에 녹인후 120℃에서 환류 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣어서 고체를 감압 여과하였다. 이를 컬럼으로 분리하여 화

합물 **6-4** 1.95 g(3.2 mmol)을 얻었다.

[0152] 화합물 36의 제조

[0153] 화합물 **6-4** 1.95 g(3.2 mmol)과 나프탈렌보론산(naphthalene boronic acid) 664.0mg(3.9 mmol), 테트라키스팔라듐트리페닐포스핀($\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$) 0.2 g(1.7 mmol), 2M 탄산나트륨 수용액 2.3 mL, 톨루엔 30 mL와 에탄올 15 mL 혼합용액을 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결되면 실온으로 냉각시키고 메탄올을 넣어 고체를 생성시켰다. 생성된 고체를 감압 여과하고 증류수, 메탄올 및 헥산으로 순차적으로 씻어주었다. EA, DMF/EA 및 THF/EA로 순차적으로 재결정하여 화합물 **36** 1.2 g(2.2 mmol)을 얻었다.

[0154] 상기 제조예 1 내지 6의 방법을 이용하여 유기 발광 화합물 1 내지 화합물 **49**을 제조하였으며, 표 1에 제조된 유기 발광 화합물들의 ^1H NMR 및 MS/FAB를 나타내었다.

[0155] [표 1]

화합물	^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz)	MS/FAB	
		found	calculated
1	δ = 0.97(6H, s), 1.96(2H, m), 2.8(2H, m), 7.39~7.41(4H, m), 7.51~7.52(8H, m), 7.64(2H, s), 7.91(2H, m)	398.54	398.20
5	δ = 1.72(4H, m), 2.74(4H, m), 7.39~7.41(4H, m), 7.51~7.52(8H, m), 7.64(2H, s), 7.91(2H, m)	384.51	384.19
7	δ = 1.48(18H, s), 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.35(2H, m), 7.44(1H, m), 7.61(1H, m), 7.76(1H, s), 7.98(2H, m), 8.07(1H, s), 8.09(1H, m)	406.60	406.27
8	δ = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.39~7.44(5H, m), 7.51~7.52(8H, m), 7.61(1H, m), 7.76(1H, s), 7.91(2H, m), 8.07(1H, s), 8.09(1H, m)	446.58	446.20
12	δ = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.39~7.44(3H, m), 7.58~7.61(7H, m), 7.73(2H, m), 7.76(1H, s), 7.91~7.92(4H, m), 8(4H, m), 8.07(1H, s), 8.09(1H, m)	546.70	546.23
14	δ = 1.78(6H, s), 7.24~7.25(9H, m), 7.39~7.44(5H, m), 7.51~7.52(8H, m), 7.61(1H, m), 7.76(1H, s), 7.91(2H, m), 8.07(1H, s), 8.09(1H, m)	598.77	598.27
18	δ = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.39~7.44(3H, m), 7.61(1H, m), 7.76(1H, s), 7.91(2H, m), 8.07(1H, s), 8.09(1H, m)	456.64	456.27

[0156]

19	$\delta = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.39\sim 7.44(4H, m), 7.51\sim 7.55(6H, m), 7.61(2H, m), 7.76(1H, s), 7.91(2H, m), 8.04(1H, m), 8.07(1H, s), 8.08\sim 8.09(2H, m), 8.42(1H, m), 8.55(1H, m)$	496.64	496.22
23	$\delta = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.41\sim 7.44(2H, m), 7.51\sim 7.52(4H, m), 7.58\sim 7.61(8H, m), 7.73(2H, m), 7.76(1H, s), 7.92\sim 8(7H, m), 8.07(1H, s), 8.09\sim 8.13(2H, m)$	622.79	622.27
26	$\delta = 1.84(6H, s), 7.14(1H, m), 7.39(2H, m), 7.51\sim 7.59(8H, m), 7.73(2H, m), 7.76(1H, s), 7.91\sim 7.92(4H, m), 7.98\sim 8(5H, m), 8.07(1H, s), 8.09(1H, m), 8.52(1H, m)$	596.76	596.25
27	$\delta = 1.78(6H, s), 7.39\sim 7.41(5H, m), 7.51\sim 7.52(12H, m), 7.69(1H, m), 7.76(1H, s), 7.83(1H, m), 7.91(2H, m), 8.07(1H, s), 8.15(1H, m)$	522.68	522.23
28	$\delta = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.31(1H, m), 7.39\sim 7.44(5H, m), 7.51\sim 7.52(8H, m), 7.61(1H, m), 7.81(1H, m), 7.91(2H, m), 8.09(1H, m)$	446.58	446.20
29	$\delta = 1.91(6H, s), 7.39\sim 7.41(4H, m), 7.51\sim 7.54(10H, m), 7.76(1H, s), 7.82(1H, m), 7.91(2H, m), 7.98(1H, m), 8.05(1H, m), 8.07(1H, s), 8.18(1H, m)$	496.64	496.22
31	$\delta = 1.84(6H, s), 7.39\sim 7.41(3H, m), 7.51\sim 7.61(10H, m), 7.76(1H, s), 7.91\sim 8.04(5H, m), 8.07(1H, s), 8.08(1H, m), 8.28(1H, m), 8.42(1H, m), 8.55(1H, m)$	546.70	546.23
32	$\delta = 1.85(6H, s), 7.24(1H, m), 7.41\sim 7.52(17H, m), 7.61(2H, m), 7.81(1H, m), 7.97(1H, m), 8.09\sim 8.13(2H, m)$	522.68	522.23
35	$\delta = 7.39(2H, m), 7.58\sim 7.59(6H, m), 7.73(2H, m), 7.82\sim 7.92(8H, m), 8(4H, m), 8.12(2H, m), 8.93(2H, m)$	530.66	530.20
38	$\delta = 7.39\sim 7.41(3H, m), 7.51\sim 7.52(4H, m), 7.58\sim 7.61(7H, m), 7.73(2H, m), 7.82\sim 8(11H, m), 8.12\sim 8.13(3H, m)$	630.77	630.23
40	$\delta = 5.34(1H, m), 7.58\sim 7.59(9H, m), 7.73(3H, m), 7.89\sim 8(18H, m), 8.14(1H, m)$	644.80	644.25
41	$\delta = 5.34(1H, m), 7.25(8H, m), 7.41(2H, m), 7.51\sim 7.55(10H, m), 7.98(7H, m), 8.55(2H, m)$	570.72	570.23
42	$\delta = 0.97(6H, s), 1.96(2H, m), 2.8(2H, m), 7.41(1H, m), 7.51\sim 7.52(4H, m), 7.58\sim 7.61(7H, m), 7.64(2H, s), 7.73(2H, m), 7.92\sim 8(7H, m), 8.13(1H, m)$	574.75	574.27
46	$\delta = 1.72(4H, m), 2.74(4H, m), 7.39(2H, m), 7.58\sim 7.59(6H, m), 7.64(2H, s), 7.73(2H, m), 7.91\sim 7.92(4H, m), 8(4H, m)$	484.63	484.22
49	$\delta = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.39\sim 7.44(3H, m), 7.55(4H, m), 7.61(3H, m), 7.76(1H, s), 7.91(2H, m), 8.04(2H, m), 8.07(1H, s), 8.08\sim 8.09(3H, m), 8.42(2H, m), 8.55(2H, m)$	546.70	546.23

[0157]

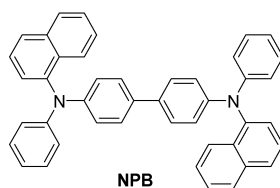
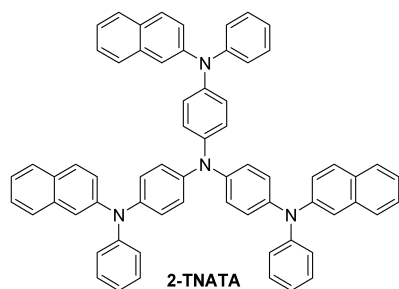
[실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0159] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

[0160] 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.

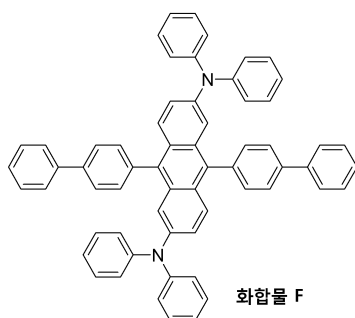
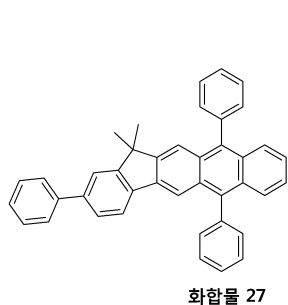
[0161] 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.

[0162] 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 N,N'-bis(α -naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



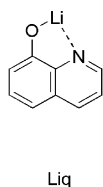
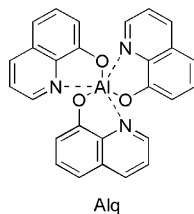
[0163]

[0164] 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물 **27**를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 **F**을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트를 기준으로 2 내지 5 중량%로 증착함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0165]

[0166] 이어서 전자전달층으로써 하기 구조의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

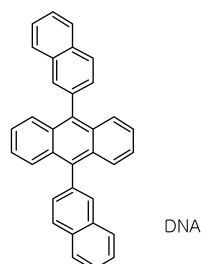


[0167]

[0168] 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

[0169] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 제작

[0170] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 DNA를 넣고, 또 다른 셀에는 화합물 F를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트를 기준으로 2 내지 5 중량%로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0171]

[0172] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0173] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 각각 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 5,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0174] [표 2]

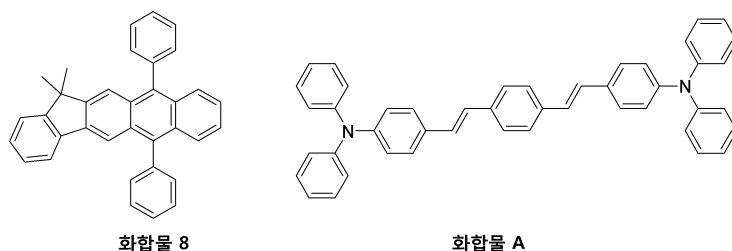
No.		호스트	도판트	도핑농도 (중량%)	발광효율(cd/A) @5000cd/m²	발광색	구동전압
실 시 예 1	1	43	화합물F	3	19.5	녹색	6.5
	2	48	화합물F	3	19.4	녹색	6.6
	3	27	화합물F	3	19.7	녹색	6.4
	4	36	화합물F	3	19.5	녹색	6.7
	5	40	화합물F	3	19.5	녹색	6.6
비교예1		DNA	화합물F	3	18.5	녹색	7.2

[0175]

[0176] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 재료를 녹색 발광 소자에 적용한 결과, 본 발명의 유기 발광 화합물이 비교예 1의 대비 동등이상의 색순도를 유지하면서 구동전압도 낮고, 발광효율이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

[0177] [실시예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0178] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물 8을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 하기 구조의 화합물 A를 각각 넣은 후, 두 셀을 같이 가열, 호스트를 기준으로 2 내지 5 중량%로 증착함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.

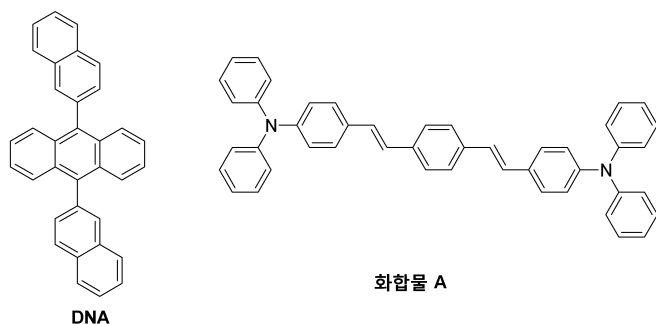


[0179]

[0180] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0181] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0182] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 dinaphthylanthracene(DNA)를 넣고, 또 다른 셀에는 청색 발광 재료인 하기 구조의 화합물 A를 각각 넣은 후, 두 셀을 같이 가열, 호스트를 기준으로 2 내지 5 중량%로 증착함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0183]

[0184] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0185] 상기 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 중래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 1,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0186] [표 3]

No.		호스트	도판트	도핑농도 (중량%)	발광효율(cd/A) @1000cd/m ²	발광색
실 시 예 2	1	5	화합물A	3.0	12.5	옥색
	2	49	화합물A	3.0	12.8	옥색
	3	21	화합물A	3.0	12.6	옥색
	4	39	화합물A	3.0	12.7	옥색
비교예2		DNA	화합물A	3.0	12.0	옥색

[0187]

[0188] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 재료를 청색 발광 소자에 적용한 결과, 비교예 2의 대비 동등이상의 발광효율을 나타냄을 확인하였다.

专利名称(译)	使用有机发光化合物作为发光材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101645949B1	公开(公告)日	2016-08-05
申请号	KR1020090024445	申请日	2009-03-23
[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	KIM CHI SIK 김치식 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	김치식 조영준 권혁주 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0055 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/5012		
代理人(译)	张本勋		
其他公开文献	KR1020100106026A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机电致发光器件以确保优异的发光效率 and 低驱动电压，并改善工作寿命。

