



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월10일
 (11) 등록번호 10-1724304
 (24) 등록일자 2017년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0098698
 (22) 출원일자 2009년10월16일
 심사청구일자 2014년10월16일
 (65) 공개번호 10-2011-0041729
 (43) 공개일자 2011년04월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003109765 A*
 US20080116789 A1*
 US20090169921 A1*
 WO2009021126 A2*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스에프씨 주식회사
 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89
 (72) 발명자
제종태
 충청북도 청주시 상당구 중흥로 71 106동 801호
 (용암동, 건영아파트)
류고운
 전라남도 순천시 삼산로 135-5, 1동 609호 (용당
 동, 삼성아파트)
이상해
 대전광역시 유성구 반석서로 98, 반석마을아파트
 603동 1002호 (반석동)
 (74) 대리인
정은열

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **축합방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자**

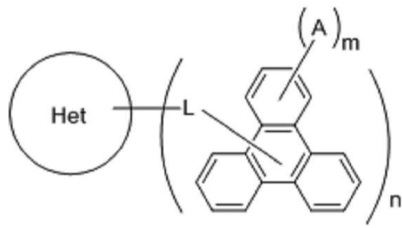
(57) 요약

본 발명은 축합방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 하기 화
 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

화학식 1로 표시되는 축합방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 저 전압구동 및 휘도가 우수한 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.



화학식 1

(상기 식에서, Het, L, A, m 및 n은 발명의 상세한 설명 또는 청구항에 정의된 바와 같다.)

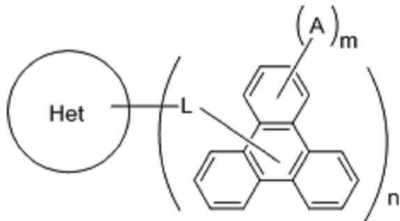
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 축합방향족 화합물:

(화학식 1)



(상기 식에서,

Het는 피리딘일기, 바이피리딘일기, 퀴놀린일기, 트리아진일기 및 치환 또는 비치환된 카바졸일기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 Het가 치환된 카바졸일기인 경우, 메틸기, 페닐기, 바이페닐기, 나프틸기 및 페나트렌일기 중에서 선택된 어느 하나로 치환된 카바졸일기이며,

L은 단결합, 페닐렌기 및 피리딘일렌기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

A는 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸게르마닐기 중에서 선택되며,

m은 0 내지 3의 정수이며, n은 2 내지 3의 정수이고, m 및 n이 2이상인 경우 복수의 L 및 A는 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이하다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

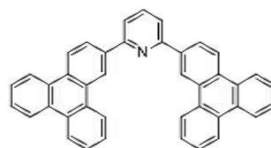
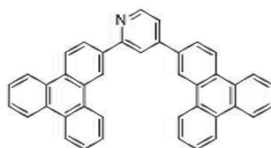
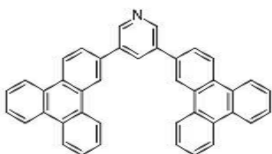
청구항 4

삭제

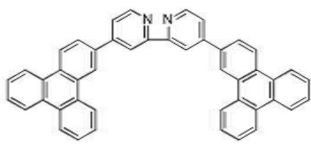
청구항 5

제1항에 있어서,

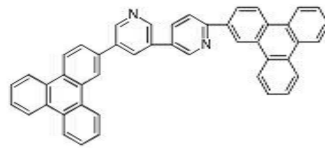
하기 화학식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나의 화합물인 것을 특징으로 하는 축합방향족 화합물;



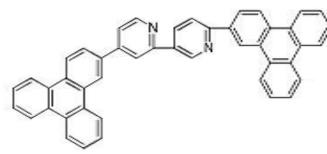
화학식 2



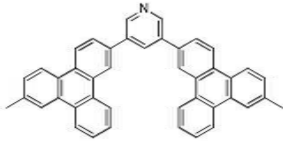
화학식 3



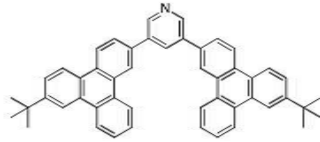
화학식 4



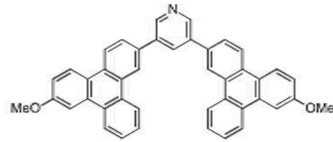
화학식 5



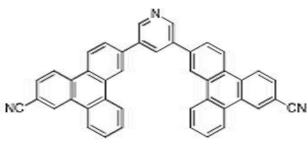
화학식 6



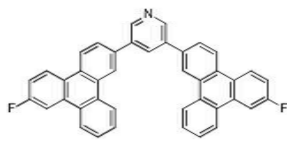
화학식 7



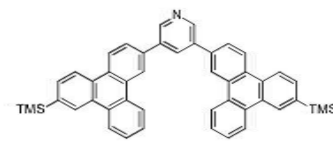
화학식 8



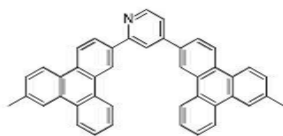
화학식 9



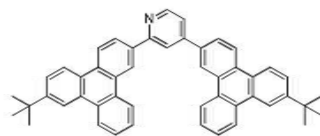
화학식 10



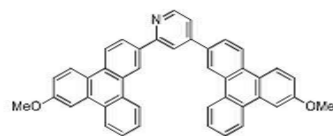
화학식 11



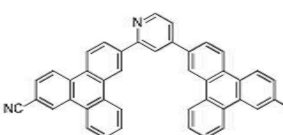
화학식 12



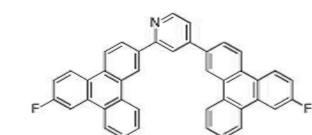
화학식 13



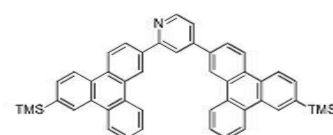
화학식 14



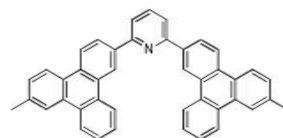
화학식 15



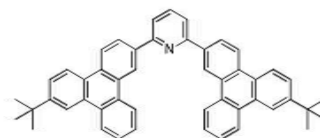
화학식 16



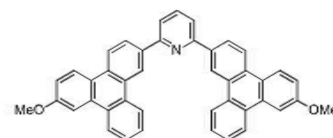
화학식 17



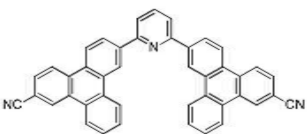
화학식 18



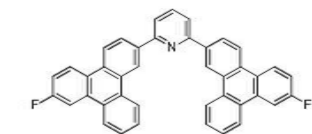
화학식 19



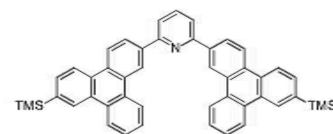
화학식 20



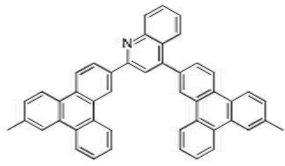
화학식 21



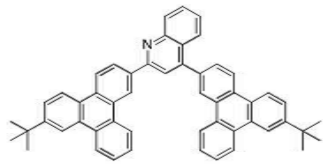
화학식 22



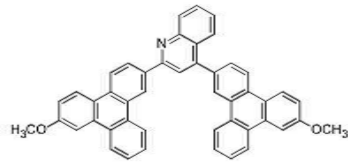
화학식 23



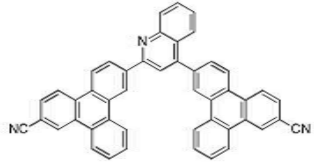
화학식 24



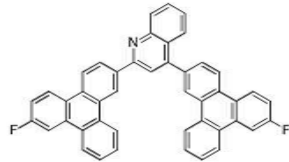
화학식 25



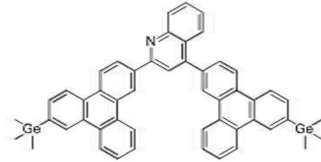
화학식 26



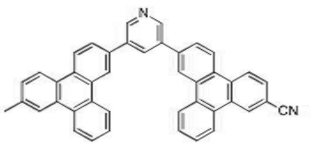
화학식 27



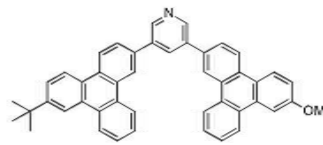
화학식 28



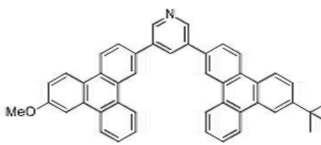
화학식 29



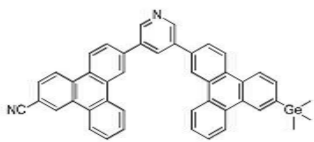
화학식 30



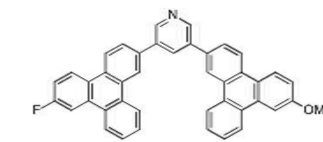
화학식 31



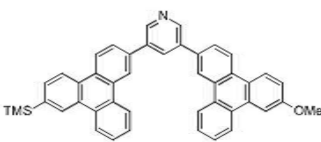
화학식 32



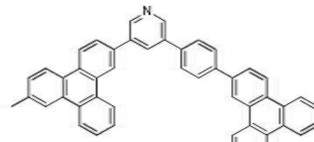
화학식 33



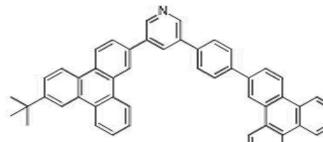
화학식 34



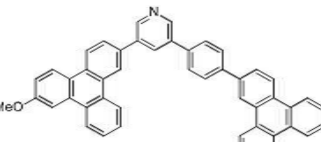
화학식 35



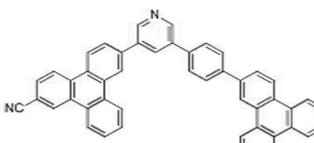
화학식 36



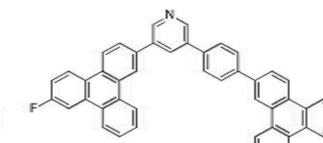
화학식 37



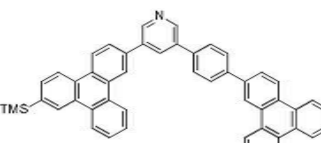
화학식 38



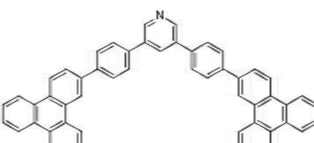
화학식 39



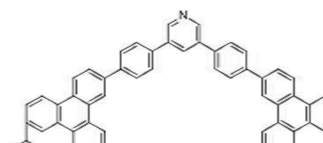
화학식 40



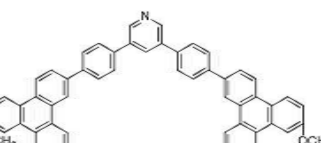
화학식 41



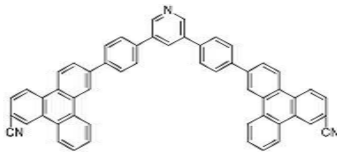
화학식 42



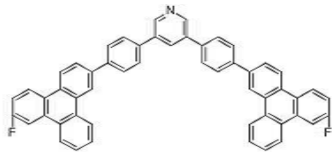
화학식 43



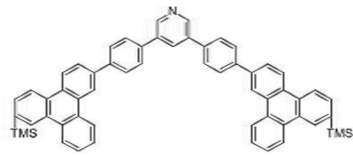
화학식 44



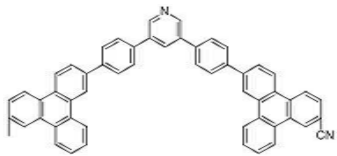
화학식 45



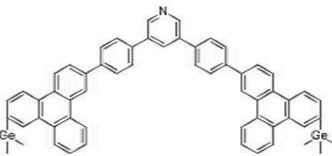
화학식 46



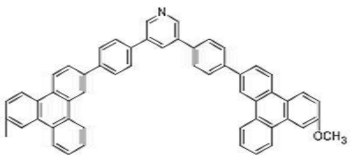
화학식 47



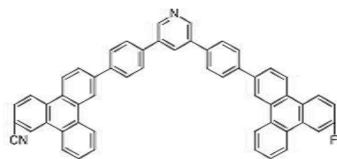
화학식 48



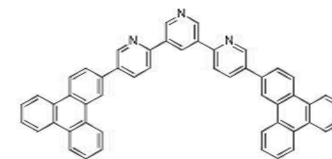
화학식 49



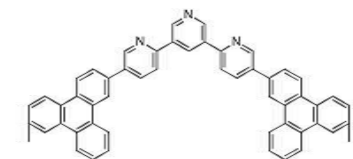
화학식 50



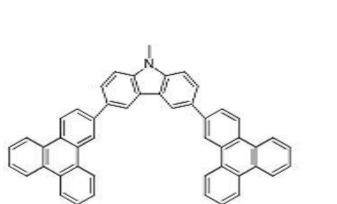
화학식 51



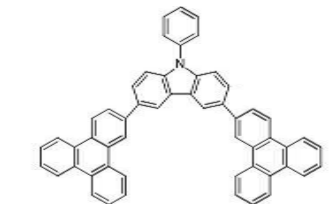
화학식 52



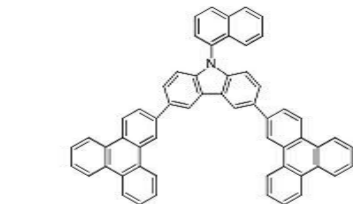
화학식 53



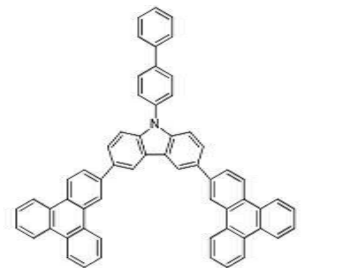
화학식 54



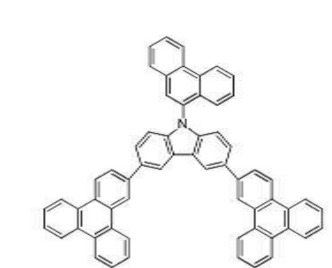
화학식 55



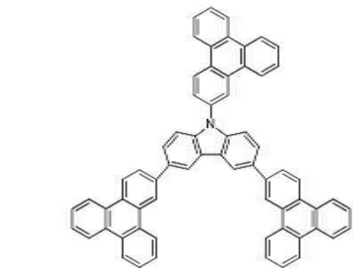
화학식 56



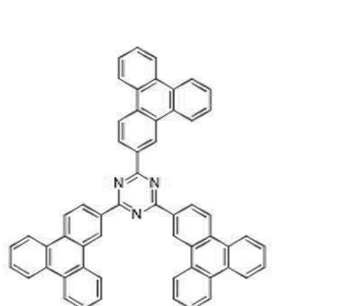
화학식 57



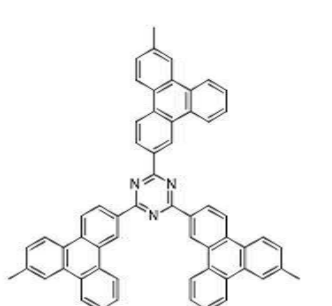
화학식 58



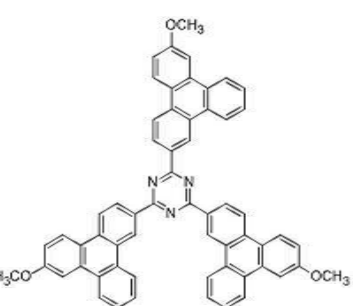
화학식 59



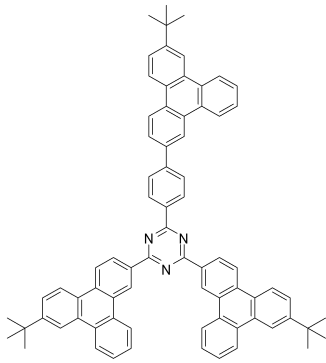
화학식 60



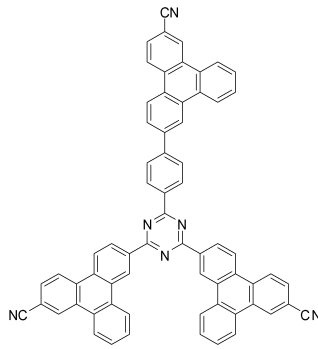
화학식 61



화학식 62

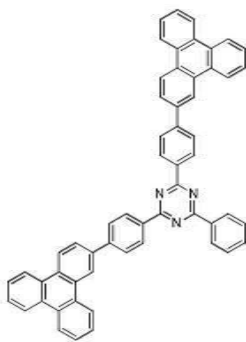


화학식 63

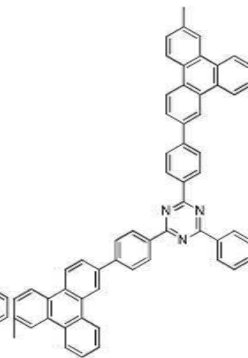


화학식 64

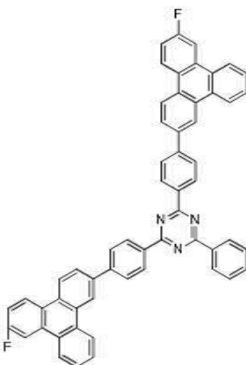
화학식 65



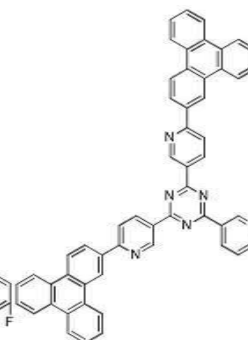
화학식 66



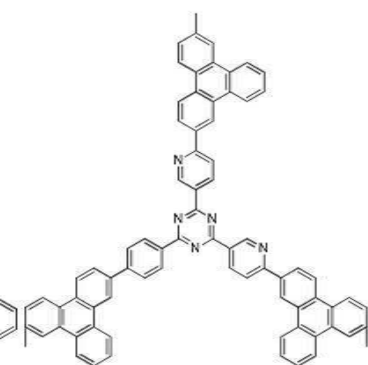
화학식 68



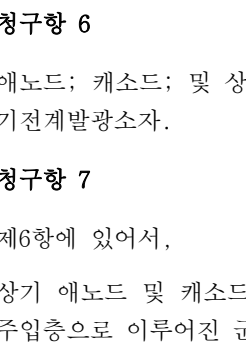
화학식 69



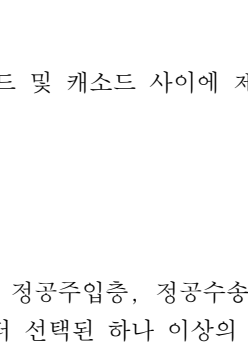
화학식 70



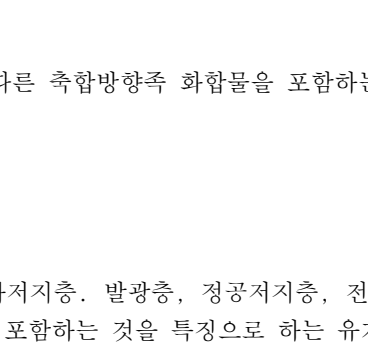
화학식 71



화학식 72



화학식 73



청구항 6

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 제1항에 따른 축합방향족 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 축합방향족 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 전자수송층 중에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 축합방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 저 전압 구동 및 휘도가 우수한 축합방향족 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 음극선관(Cathode Ray Tube; CRT)에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자(organic light emitting diode; OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서 시야각이 크고 액정 디스플레이에 비해 경박, 단순해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 갖고 있다.

[0003] 대표적 유기전계발광소자는 1969년 구르니(Gurnee)에 의해서 공지(US 3,172,862, US 3,173,050)된 이래로 그 성능상의 한계로 인하여 다양한 용도에서의 사용이 제한되어 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak co.)의 다층 구조의 유기전계발광소자 발표(C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987); J. Applide Phys., 65, 3610(1989)) 이후 기존의 문제점을 극복하면서 빠른 속도로 발전하여 왔다. 현재 유기전계발광소자는 플라즈마 디스플레이 패널이나 무기 전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동전압(예, 10V 이하), 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖게 됨으로서, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 플렉서블(flexible)한 투명 플라스틱 기판 위에도 소자를 형성할 수 있고, 매우 얇고 가볍게 만들 수 있으며, 색감이 좋기 때문에 차세대 평면 디스플레이(flat panel display; FPD)에 적합한 소자로 부상하고 있다.

[0004] 이러한 유기전계발광소자는 정공 주입 전극인 애노드과 전자 주입 전극인 캐소드 사이에 형성된 발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exiton)이 여기 상태에서부터 기저 상태로 떨어지면서 소멸하여 발광하는 소자로서, 최근에는 풀 컬러(full color) 디스플레이에의 응용이 기대되고 있다.

[0005] 유기전계발광소자에 안트라센 등을 채용한 많은 연구가 이루어지고 있지만, 현재까지는 요구되는 휘도, 구동 안정성 및 수명 등의 특성을 충분히 만족시키지 못하고 있는 실정이며, 따라서 이를 해결하기 위한 다양한 기술개발이 시급한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

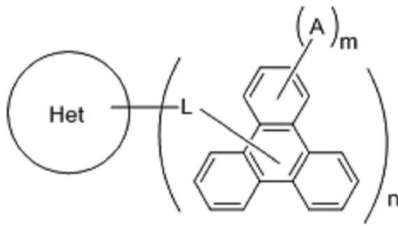
[0006] 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는, 저전압구동 및 휘도가 우수한 축합방향족 화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 축합방향족 화합물을 포함하는 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 축합방향족 화합물을 제공한다.

[0009] 화학식 1



[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

상기 식에서,

Het는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기이고, L은 단결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 8의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 8의 알킬닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

A는 수소, 중수소, 할로젠, 니트로, 시아노, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20의 헤테로 아릴기, 게르마늄기, 보론기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6-40의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

m은 0 내지 11의 정수이며, n은 2 내지 11의 정수이고, m 및 n이 2보다 큰 경우 복수의 L 및 A는 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이하다.

본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 Het, L 및 A의 치환기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 24의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 시아노기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킬아미노기, 게르마늄기, 보론기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6-40의 아릴실릴기 및 중수소로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 Het는 치환 또는 비치환된 피리딘기, 치환 또는 비치환된 퀴놀린기, 치환 또는 비치환된 트리아진기인 것이 바람직하다.

본 발명의 또다른 일실시예에 의하면, 상기 n은 2 또는 3의 정수인 것이 바람직하다.

또한 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위해서, 애노드; 캐소드; 및 애노드 및 캐소드 사이에 개재된 상기 화학식 (1)로 표시되는 축합방향족 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자를 제공한다.

본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 유기전계발광소자는 상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있으며, 상기 축합방향족 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 전자수송층 중에 포함되는 것이 바람직하다.

효 과

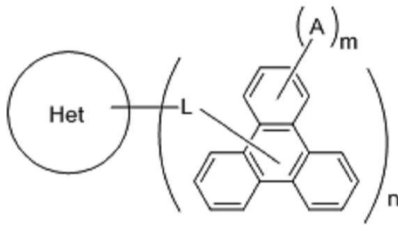
본 발명에 따른 축합방향족 화합물이 유기전계발광소자의 유기물층에 사용되는 경우, 유기전계발광소자가 저전압에서 구동이 되며 휘도가 향상되어 매우 경제적이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 축합방향족 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것이 특징이다:

[0023] 화학식 1



[0024]

[0025]

상기 식에서, Het는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기이고, L은 단결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 8의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 8의 알키닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, A는 수소, 중수소, 할로젠, 니트로, 시아노, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20의 헤테로 아릴기, 케르마늄기, 보론기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6-40의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, m은 0 내지 11의 정수이며, n은 2 내지 11의 정수이고, m 및 n이 2보다 큰 경우 복수의 L 및 A는 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이하다.

[0026]

본 발명의 일구현예에 의하면, 상기 Het, L 및 A의 치환기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 24의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 시아노기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 알킬아미노기, 케르마늄기, 보론기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6-40의 아릴실릴기 및 중수소로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0027]

본 발명의 다른 일구현예에 의하면, 상기 Het는 치환 또는 비치환된 피리딘기, 치환 또는 비치환된 퀴놀린기, 치환 또는 비치환된 트리아진기인 것이 바람직하다.

[0028]

본 발명의 또 다른 일구현예에 의하면, 상기 n은 2 또는 3의 정수인 것이 바람직하다.

[0029]

본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기, 트리플루오르메틸기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 트리플루오르메틸기, 실릴기 (이 경우 "알킬실릴기"라 함), 치환 또는 비치환된 아미노기 (-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 알키닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 6 내지 60의 아릴알킬기, 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴기 또는 탄소수 4 내지 40의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0030]

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 시클로알킬기의 구체적인 예로는, 시클로 프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 아다만틸기 등을 들 수 있으며 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0031]

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 펜틸옥시기, iso-아밀옥시기, 헥실옥시기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0032]

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 할로젠기의 구체적인 예로는 플루오르(F), 클로린(Cl), 브롬(Br)등을 들 수 있다.

[0033]

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, 4-메틸비페닐기, 4-에틸비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피

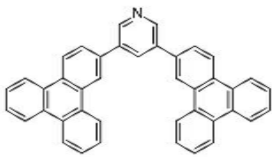
레닐기, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0034] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리디닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 인돌리닐기, 퀴놀린닐기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 모폴리디닐기, 피페라디닐기, 카바졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 치아졸릴기, 치아디아졸릴기, 벤조치아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸릴기 또는 벤조이미다졸기 등이 있으며, 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.

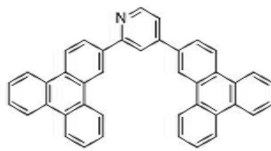
[0035] 본 발명의 화합물에서 사용되는 알케닐기로서 비닐기, 부타디엔기, 헥사트리엔기, 옥타테트라엔기 등이 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0036] 본 발명의 화합물에서 사용되는 알킬닐로서 아세틸렌기 등이 있으며, 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

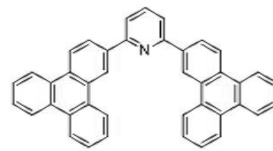
[0037] 구체적으로 본 발명에 따른 축합방향족 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 73으로 표시되는 화합물로 이루어진 군중에서 선택된 어느 하나의 화합물일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.



화학식 2



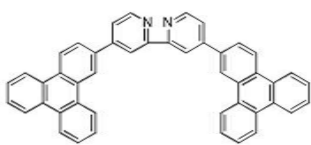
화학식 3



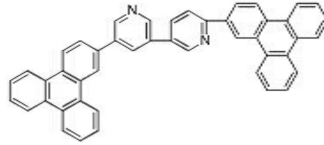
화학식 4

[0038]

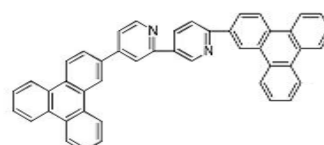
[0039]



화학식 5



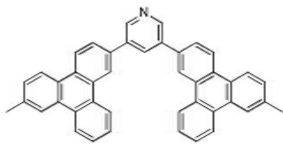
화학식 6



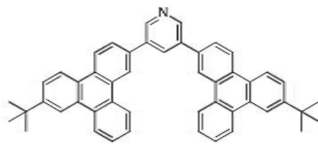
화학식 7

[0040]

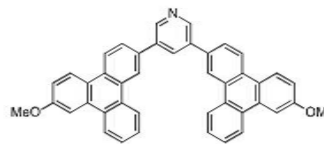
[0041]



화학식 8



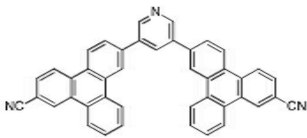
화학식 9



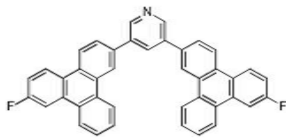
화학식 10

[0042]

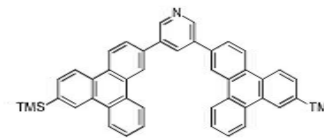
[0043]



화학식 11



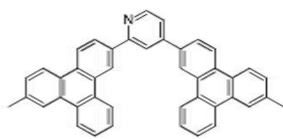
화학식 12



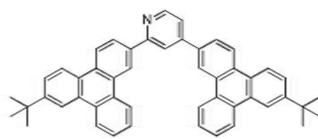
화학식 13

[0044]

[0045]

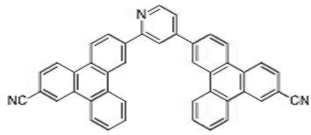


[0046]

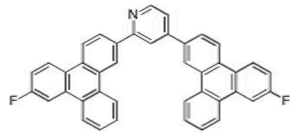


[0047]

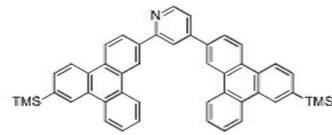
화학식 14



화학식 15



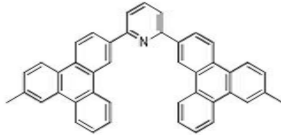
화학식 16



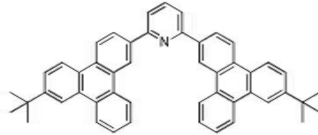
[0048]

[0049]

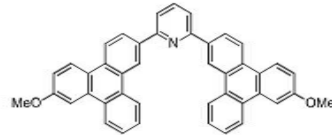
화학식 17



화학식 18



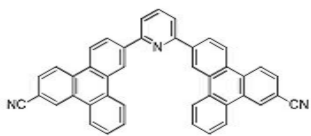
화학식 19



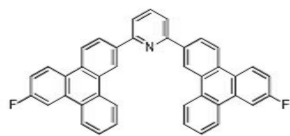
[0050]

[0051]

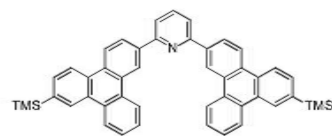
화학식 20



화학식 21



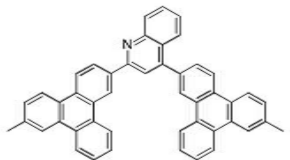
화학식 22



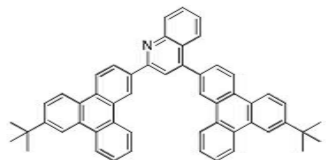
[0052]

[0053]

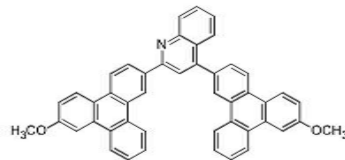
화학식 23



화학식 24



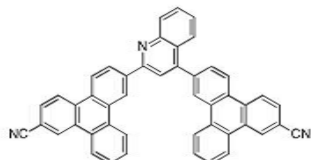
화학식 25



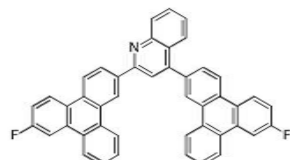
[0054]

[0055]

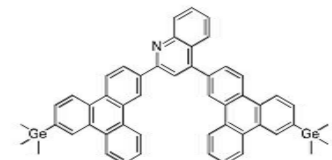
화학식 26



화학식 27



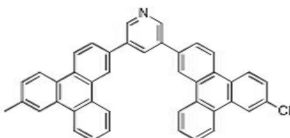
화학식 28



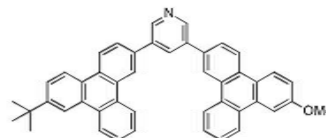
[0056]

[0057]

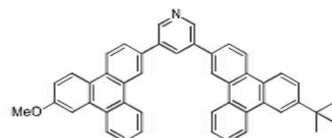
화학식 29



화학식 30



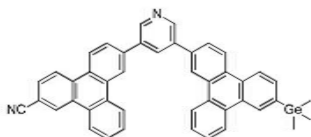
화학식 31



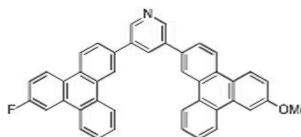
[0058]

[0059]

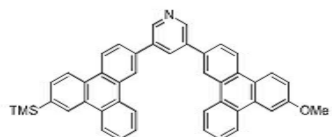
화학식 32



화학식 33



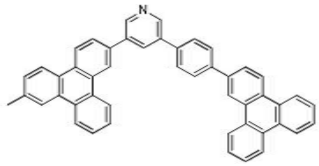
화학식 34



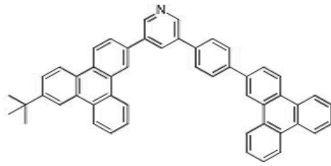
[0060]

[0061]

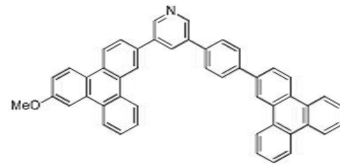
화학식 35



화학식 36



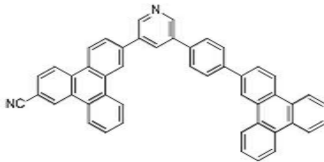
화학식 37



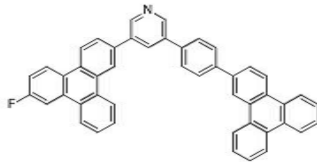
[0062]

[0063]

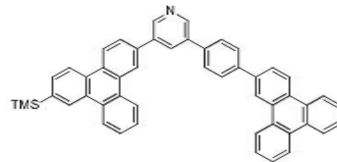
화학식 38



화학식 39



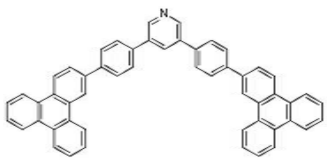
화학식 40



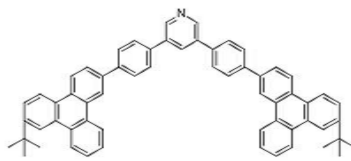
[0064]

[0065]

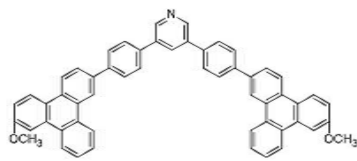
화학식 41



화학식 42



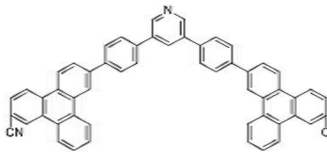
화학식 43



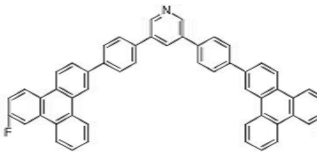
[0066]

[0067]

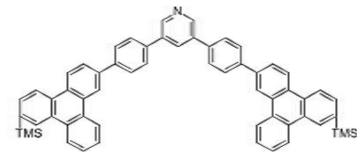
화학식 44



화학식 45



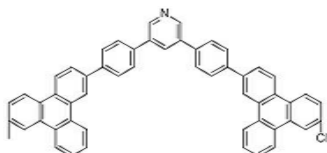
화학식 46



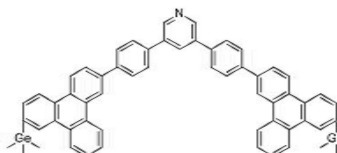
[0068]

[0069]

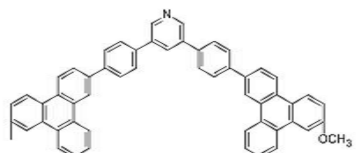
화학식 47



화학식 48



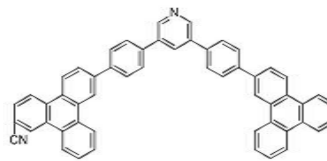
화학식 49



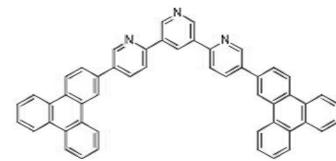
[0070]

[0071]

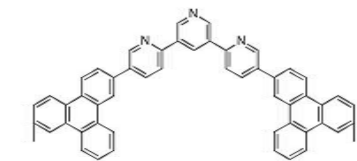
화학식 50



화학식 51



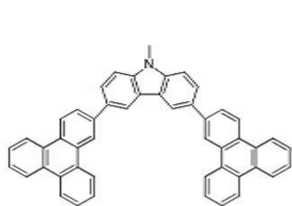
화학식 52



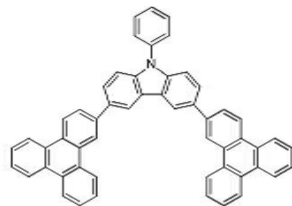
[0072]

[0073]

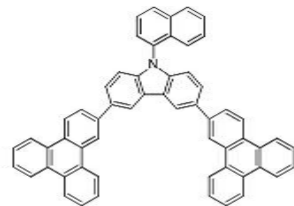
화학식 53



화학식 54



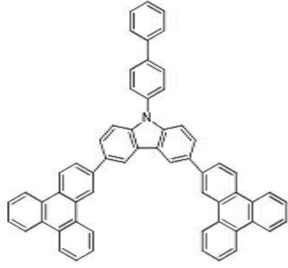
화학식 55



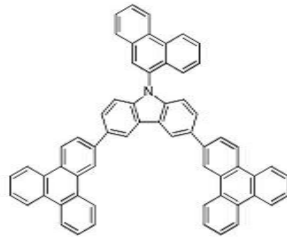
[0074]

[0075]

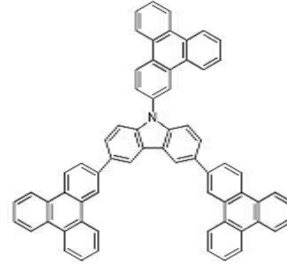
화학식 56



화학식 57



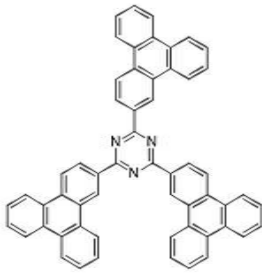
화학식 58



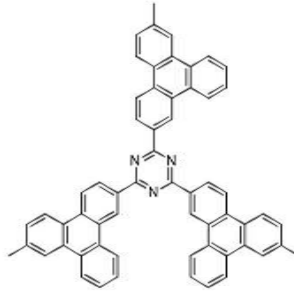
[0076]

[0077]

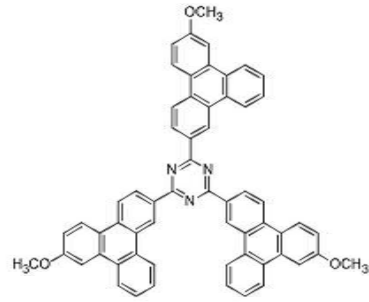
화학식 59



화학식 60



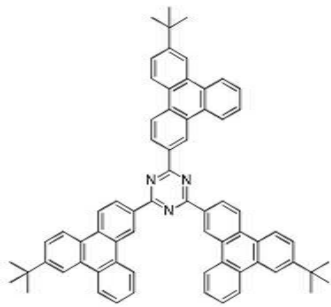
화학식 61



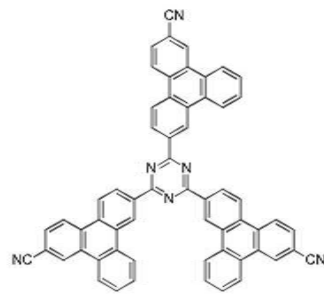
[0078]

[0079]

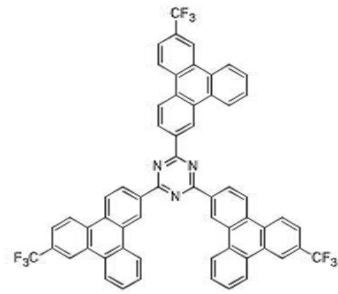
화학식 62



화학식 63



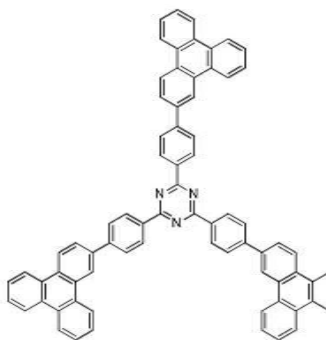
화학식 64



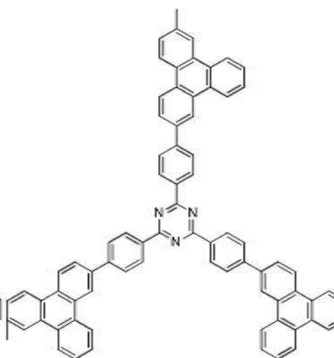
[0080]

[0081]

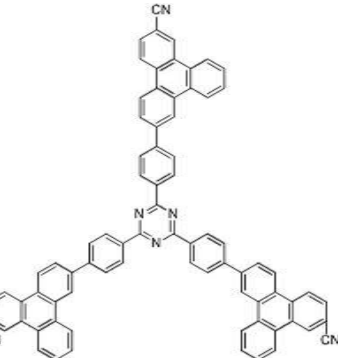
화학식 65



화학식 66



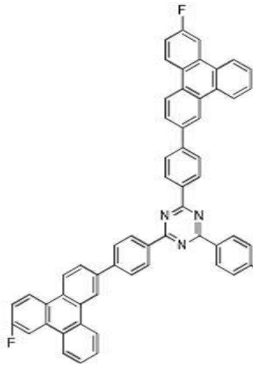
화학식 67



[0082]

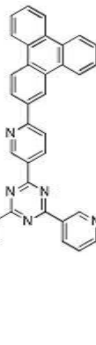
[0083]

화학식 68



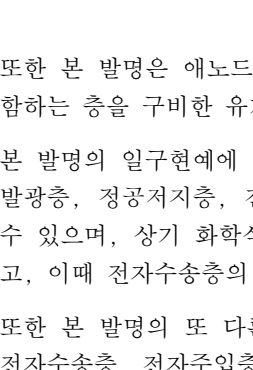
[0084]

화학식 69

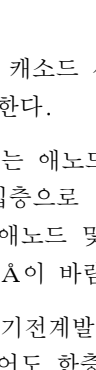


[0085]

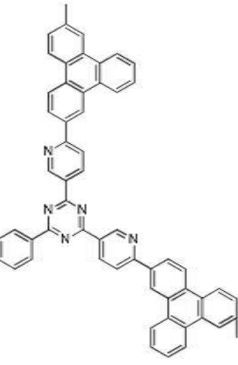
화학식 71



화학식 72



화학식 70



화학식 73

[0086] 또한 본 발명은 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이에 상기 화학식 1로 표시되는 축합방향족 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0087] 본 발명의 일구현예에 따른 유기전계발광소자는 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있으며, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 전자수송층 중에 포함되는 것이 바람직하고, 이때 전자수송층의 두께는 50 내지 2,000Å이 바람직하다.

[0088] 또한 본 발명의 또 다른 일실시예에 따른 유기전계발광소자에서 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층 중 적어도 한층 이상은 용액공정에 의하여 형성될 수 있다.

[0089] 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다.

[0090] 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(a-NPD) 등을 사용할 수 있다.

[0091] 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식으로 열거되어 있는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA 등을 사용할 수 있다.

[0092] 상기 발광층은, 전자 수송층, 정공수송층으로부터 주입되어오는 전자 혹은 정공이 재결합하여 발광하는 층이고, 발광하는부분은 발광층의 층 내이거나, 발광층과 인접층과의 계면이라도 좋다.

[0093] 본 발명에 따른 유기전계발광소자에서 발광층에는 호스트 화합물과 인광성 화합물이 함유되는 것이 바람직하다.

[0094] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어, 상기 화학식 1에 의한 화합물뿐만 아니라 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃ 등을 사용할 수 있다.

[0095] 한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선 시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[0096] 본 발명의 일실시예에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자 등

에 사용될 수 있다.

[0097] 도 1은 본 발명의 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기발광 다이오드는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

[0098] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

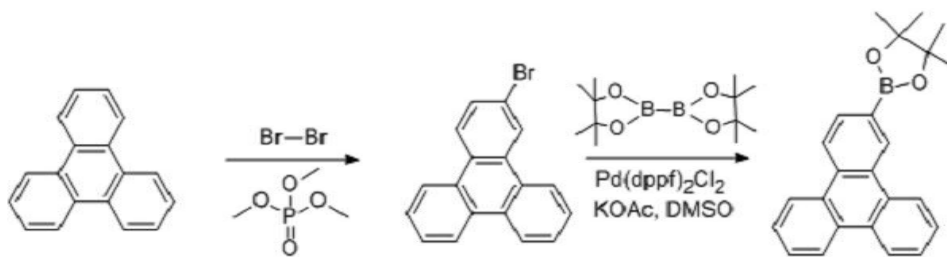
[0099] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.

[0100] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

[0101] 이하, 본 발명을 하기 합성예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

[0102] **합성예 1: 화학식 2의 합성**

[0103] **합성예 1-(1) 중간체 1의 합성**



중간체 1-1

[0104] 500ml 둥근 바닥 플라스크에 트리페닐렌(triphenylene) 10g(0.044mol)을 트리메틸포스페이트(trimethyl phosphate) 150 mL에 넣고 저어준다. 질소분위기 하의 상온에서 상기의 혼합물에 브롬(bromine) 7 g(0.044mol)을 트리메틸포스페이트 50 mL에 희석시켜 적가한다. 이 용액을 80도 까지 가열한다. 반응의 진행정도를 HPLC로 체크한 뒤 과량의 얼음물에 부어 반응을 종결시킨다. 이 용액에 디클로로메탄 용액으로 유기물을 추출한다. 유기층을 분리 후 용액중에 남아있는 브롬을 제거 후 수분을 제거한 뒤 감압증류하여 고체혼합물을 얻는다.

[0105] 위 고체 혼합물을 디클로로메탄을 전개용매로하여 컬럼크로마토그래피로 분리한다.

[0106] 상기에서 얻어진 고체 9.2g을 건조 후 비스(피나콜레이트)디보론 (Bis(pinacolato)diboron) 10g(0.039mmol),

Pd(dppf)₂Cl₂ 0.5 g, 아세트산칼륨 9.8g(0.1mol)을 디메틸설폭사이드(DMSO) 150mL와 함께 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 80도에서 12시간 가열한다. 상기 용액을 상온으로 냉각 후 과량의 물에 부어 생긴 고체를 여과한다. 상기 고체를 에테르로 녹인 후 황산마그네슘으로 수분을 제거 후 유기층을 제거한다. 이 과정에서 얻어진 유기 혼합물을 헥산과 디클로로메탄을 전개용매로하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 6.5g(수득률 42%)의 중간체 1-1을 얻었다.

[0109] 팔라듐아세테이트(Pd(OAc)₂) 물 20mL, 톨루엔 100ml 및 테트라하이드로퓨란 100mL를 투입하고 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 반응의 결과물을 층 분리하여 수층을 제거하고 유기층을 분리하여 감압농축한 후, 헥산과 디클로로메탄을 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조한 결과, 9.64 g (수율 65%)의 흰색 고체를 얻었다.

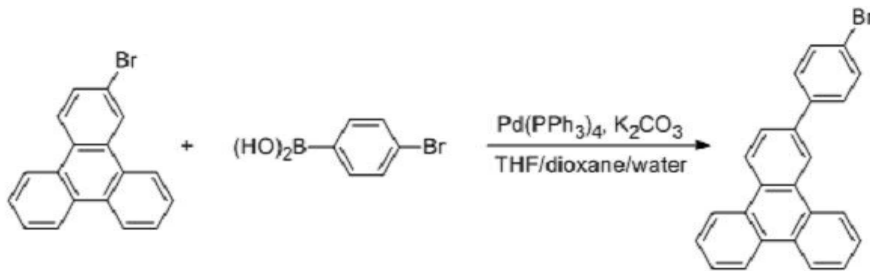
[0110] 합성예 1-(2) 화학식 1의 합성

[0111] 500ml 둥근 바닥 플라스크에 3,5-디브로모피리딘(3,5-dibromopyridine) 3g(0.013mol), 상기 합성예 1-(1)의 중간체 1-1 10.3g(0.029mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.73g, 탄산칼륨(K₂CO₃) 4.38g (0.032mol)을 테트라히드로퓨란(THF) 100mL, 디옥산 100mL, 물 50mL에 넣고 12시간 환류시킨다. 반응후 용액을 상온으로 냉각한 뒤 생긴 고체를 여과후 과량의 메탄올로 씻어준다. 상기 고체를 헥산, 디에틸아세테이트를 이용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 백색의 고체 4.5g(수득률 66.8%)을 얻었다.

[0112] MS(MALDI-TOF): m/z 531.2[M]⁺

[0113] 합성예 2: 화학식 44의 합성

[0114] 합성예 2-(1) 중간체 2-1의 합성



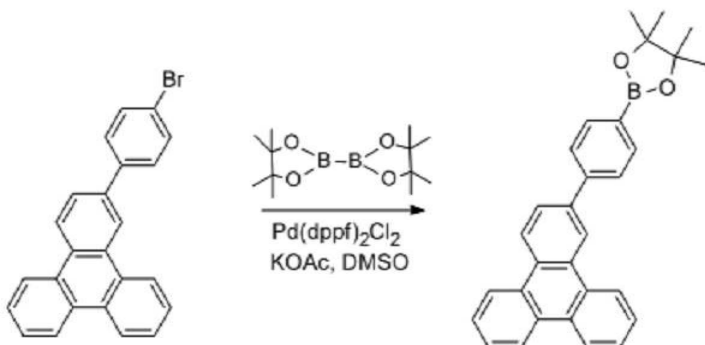
중간체 2-1

[0115]

[0116]

[0117] 250ml 둥근 바닥 플라스크에 2-브로트리페닐렌(2-bromotriphenylene) 8g(0.026mol), 4-브로모벤젠보론산(4-bromobenzenboronic acid) 5.5g(0.027mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.9g, 탄산칼륨(K₂CO₃) 5.4g (0.039mol)을 테트라히드로퓨란(THF) 50mL, 디옥산 50mL, 물 25mL에 넣고 12시간 환류시킨다. 반응후 용액을 상온으로 냉각한 뒤 생긴 고체를 여과후 과량의 메탄올로 씻어준다. 상기 고체를 헥산, 디에틸아세테이트를 이용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 백색의 고체 5.3g(수득률 53.1%)을 얻었다.

[0118] 합성예 2-(2) 중간체 2-2의 합성



[0119]

[0120]

중간체 2-2

[0121]

250mL 둥근바닥 플라스크에 중간체 2-1 5.3g(0.014mol), 비스(피나콜레이트)디보론 (Bis(pinacolato)diboron) 4g(0.016mmol), Pd(dppf)₂Cl₂ 0.5 g, 아세트산칼륨 1.9g(0.02mol)을 디메틸설폭사이드(DMSO) 150mL와 함께 넣고 80도에서 12시간 가열한다. 상기 용액을 상온으로 냉각 후 과량의 물에 부어 생긴 고체를 여과한다. 상기 고체를 에테르로 녹인 후 황산마그네슘으로 수분을 제거 후 유기층을 제거한다. 이 과정에서 얻어진 유기 혼합물을 헥산과 디클로로메탄 을 전개용매로하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 4.6g(수득률 76%)의 중간체 2-1을 얻었다.

[0122]

합성예 2-(3) 화학식 44의 합성

[0123]

상기 합성예 1-(2)에서 중간체 1-1 대신 중간체 2-1을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1-(2)와 동일한 방법으로 화학식 44(수득률 54.2%)를 합성하였다.

[0124]

MS(MALDI-TOF): m/z 683.2[M]⁺

[0125]

합성예 3: 화학식 57의 합성

[0126]

상기 합성예 1-(2)에서 3,5-디브로모피리딘(3,5-dibromopyridine)대신 N-페닐3,6-디브로모카바졸을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1-(2)와 동일한 방법으로 화학식 57(수득률 64.1%)를 합성하였다.

[0127]

MS(MALDI-TOF): m/z 695.2[M]⁺

[0128]

합성예 4: 화학식 62의 합성

[0129]

250ml 둥근 바닥 플라스크에 시아누릭클로라이드(cyanuric chloride) 1.3g(0.007mol), 상기 합성예 1-(1)의 중간체 1-1 9.99g(0.028mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.73g, 탄산칼륨(K₂CO₃) 4.38g(0.032mol)을 톨루엔 50mL, 20mL에 넣고 48시간 환류시킨다. 반응후 용액을 상온으로 냉각한 뒤 생긴 고체를 여과 후 과량의 메탄올로 씻어준다. 상기 고체를 헥산, 디에틸아세테이트을 이용하여 컬럼크로마토그래피로 분리하여 백색의 고체 1.28g(수득률 24.1%)을 얻었다.

[0130]

MS(MALDI-TOF): m/z 759.2[M]⁺

[0131]

실시예

[0132]

유기 발광다이오드의 제조

[0133]

ITO 글래스의 발광 면적이 2 mm x mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판

[0134]

을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1x10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 DNTPD(700Å), NPD(300Å), CBP + Ir(ppy)₃ (10%)(300Å), 본 발명에 의한 화합물 (350Å), LiF(5Å), Al(1,000Å)의 순서로 성막하였으며, 0.4mA에서 측정을 하였다.

[0135]

비교예

[0136]

비교예를 위한 유기발광다이오드 소자는 상기 실시예의 소자구조에서 발명에 의해 제조된 화합물 대신 Alq₃를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작하였다.

표 1

[0137]

구분	화학식	도펀트	도핑농도%	V	J (mA/cm ²)	Cd/m ²	CIEx	CIey
실시예1	2	Ir(ppy) ₃	10	4.10	10	5213	0.313	0.621
실시예2	44	Ir(ppy) ₃	10	4.04	10	4831	0.311	0.621
실시예3	57	Ir(ppy) ₃	10	4.89	10	5185	0.311	0.622
실시예4	62	Ir(ppy) ₃	10	5.04	10	5321	0.313	0.621

专利名称(译)	标题：缩合芳族化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101724304B1	公开(公告)日	2017-04-10
申请号	KR1020090098698	申请日	2009-10-16
[标]申请(专利权)人(译)	SFC股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
当前申请(专利权)人(译)	에스에프씨주식회사		
[标]发明人	JE JONG TAE 제종태 RYU KO UN 류고운 LEE SANG HAE 이상해		
发明人	제종태 류고운 이상해		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0032 H01L51/5012 C09K2211/1011 C09K2211/1014 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020110041729A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

稠合芳香族化合物和有机电致发光元件技术领域本发明涉及缩合芳香族化合物和含有该缩合芳香族化合物的有机电致发光元件，更具体地说，本发明涉及下述通式(1)表示的缩合芳香族化合物和含有该缩合芳香族化合物的有机电致发光元件。根据本发明，可以提供具有低电压驱动和优异亮度的有机电致发光器件。一级方程式 其中Het, L, A, m和n如在本发明或权利要求的描述中所定义。

80
70
60
50
40
30
20
10