



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0108903
(43) 공개일자 2010년10월08일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0027221

(22) 출원일자 2009년03월31일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

다우어드밴스드디스플레이머티리얼 유한회사

충청남도 천안시 서북구 백석동 735-2

(72) 발명자

신효남

서울특별시 성북구 돈암동 15-1 삼성아파트

101-1111

김치식

서울특별시 성동구 성수1가 14-60 3층

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 권오식

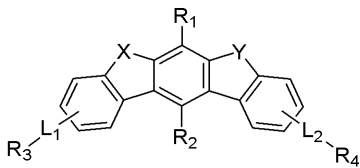
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전자 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X, Y, L₁, L₂ 및 R₁ 내지 R₄는 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 정공전달층 또는 전자전달층, 정공주입층에 포함되거나 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있으며, 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

조영준

서울특별시 성북구 돈암동 15-1 삼성아파트
101-1111

권혁주

서울특별시 동대문구 장안동 삼성래미안2차
224-2001

김봉욱

서울특별시 강남구 삼성동 4번지 한솔아파트
101-1108

김성민

서울특별시 양천구 목1동 917 목동파라곤 109동
902호

윤승수

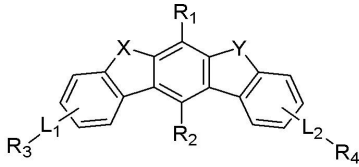
서울특별시 강남구 수서동 삼익아파트 405-1409

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물.

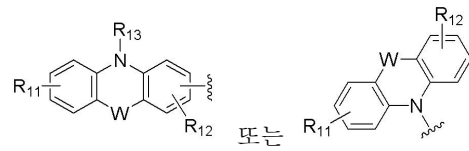
[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

X 및 Y는 서로 독립적으로 $-C(R_{51})(R_{52})-$, $-N(R_{53})-$, $-S-$, $-O-$, $-Si(R_{54})(R_{55})-$, $-P(R_{56})-$, $-P(=O)(R_{57})-$, $-C(=O)-$ 또는 $-B(R_{58})-$ 이고;

R₁ 내지 R₄ 및 R₅₁ 내지 R₅₈는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아다만틸, 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬, 시아노, NR₂₁R₂₂, BR₂₃R₂₄, PR₂₅R₂₆, P(=O)R₂₇R₂₈[R₂₁ 내지 R₂₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.], 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬티오, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알키닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-



(C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로, 하이드록시,

인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

R₁₁ 내지 R₁₃은 상기 R₁ 내지 R₄에서의 정의와 동일하고, W는 $-(CR_{51}R_{52})_m-$, $-N(R_{53})-$, $-S-$, $-O-$, $-Si(R_{54})(R_{55})-$, $-P(R_{56})-$, $-P(=O)(R_{57})-$, $-C(=O)-$, $-B(R_{58})-$ 또는 $-(R_{51})C=C(R_{52})-$ 이고;

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 아다만틸렌, 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐렌, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬렌티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬렌옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌티오, $-O-$, $-S-$, $\{A=B\}$ 또는 $\{D=E\}$ 이고;

$\{A=B\}$ 또는 $\{D=E\}$ 이고;

A, B, D 및 E는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;

m은 1 또는 2의 정수이다.]

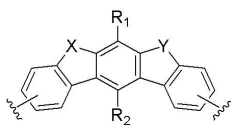
청구항 2

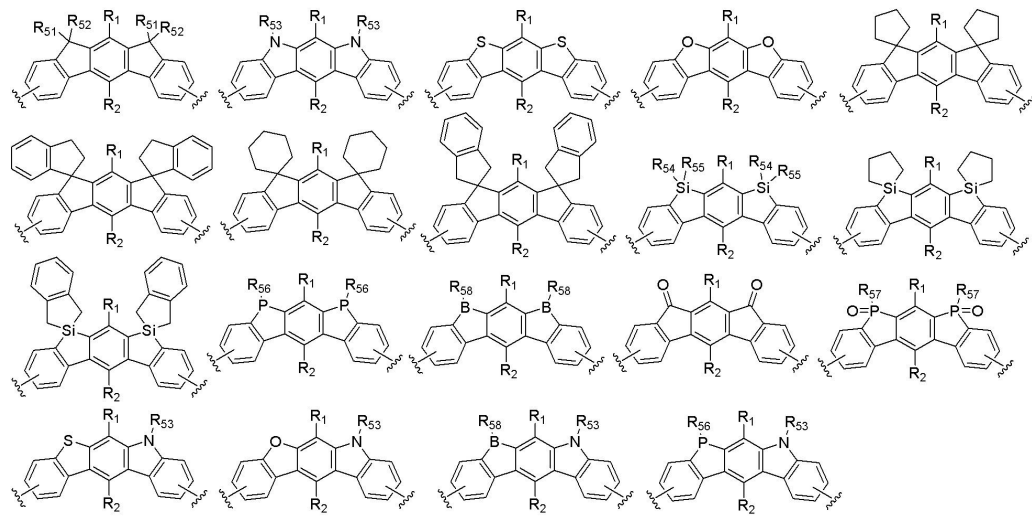
제 1항에 있어서,

상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 내지 R₁₃, R₂₁ 내지 R₂₈, R₅₁ 내지 R₅₈, L₁, L₂, A, B, D 및 E의 치환기는 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족 고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C30)바이시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₃₁R₃₂, BR₃₃R₃₄, PR₃₅R₃₆, P(=O)R₃₇R₃₈[R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이다.], (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환되거나, 서로 인접한 치환체가 연결되어 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기  는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.



[R₁, R₂ 및 R₅₁ 내지 R₅₈은 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 4

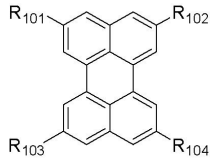
제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 전자재료용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

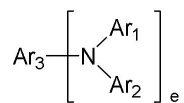
상기 유기 전자 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 전자재료용 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 도판트 또는 화학식 5 내지 화학식 6의 화합물로부터 선택되는 호스트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

[화학식 2]



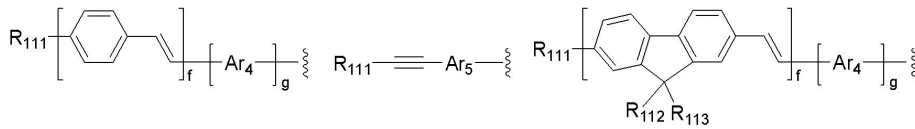
[상기 화학식 2에서, R₁₀₁ 내지 R₁₀₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 B, N, O, S, P(O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아다만틸, 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬, 시아노, NR₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, PR₁₅R₁₆, P(=O)R₁₇R₁₈[R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.] , 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬티오, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알키닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로, 하이드록시이거나, 인접 탄소와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[화학식 3]

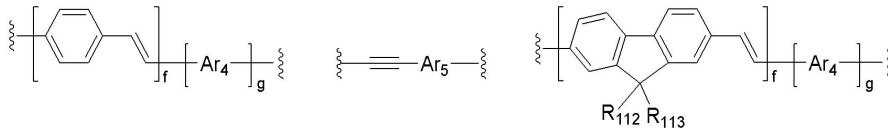


[상기 화학식 3에서, Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴아미노, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 B, N, O, S, P(O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된(C6-C30)시클로알킬, 이고, Ar₁ 및 Ar₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하고;

e가 1인 경우 Ar₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이고;



e가 2인 경우 Ar₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이고;

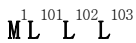


Ar₄ 및 Ar₅은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌 이고;

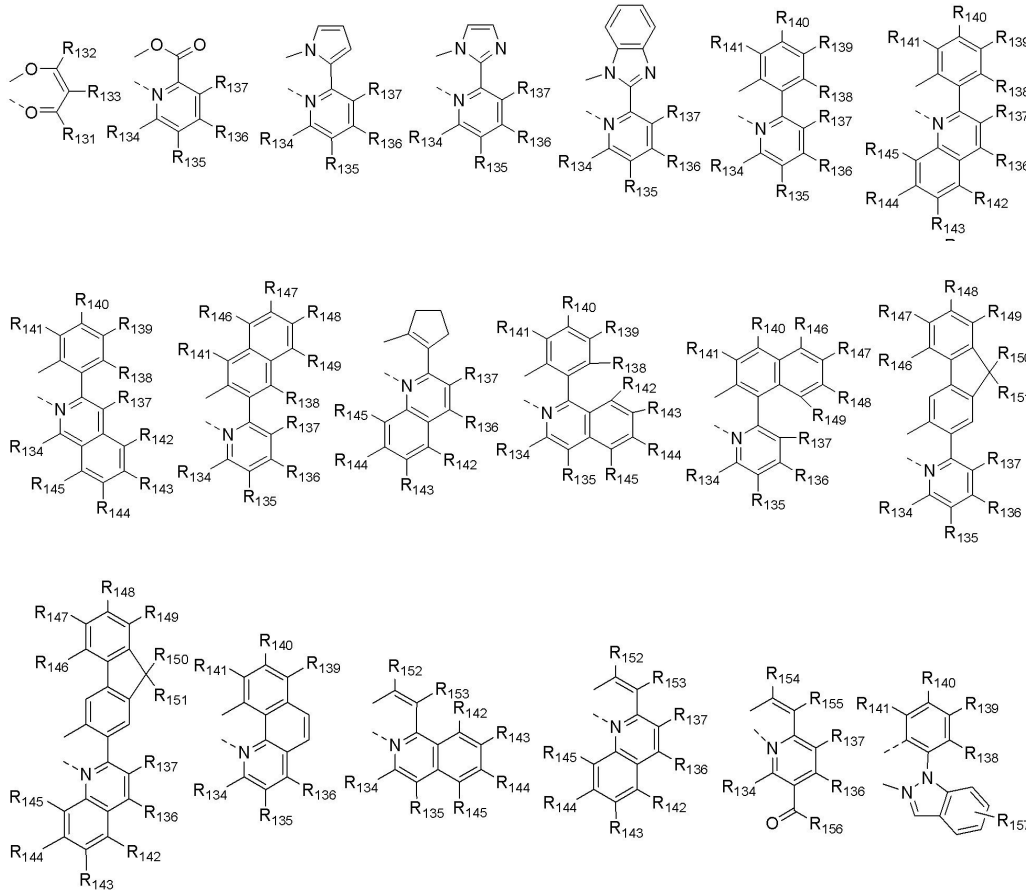
R₁₁₁ 내지 R₁₁₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴이고;

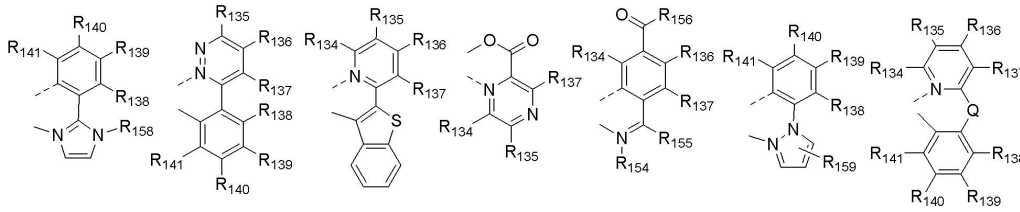
f는 1 내지 4의 정수이며, g는 0 또는 1의 정수이다.]

[화학식 4]



여기서 M¹은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드 L¹⁰¹, L¹⁰² 및 L¹⁰³는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.





[상기 화학식 4에서, R₁₃₁ 내지 R₁₃₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

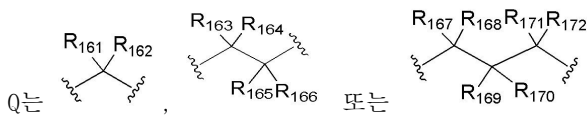
R₁₃₄ 내지 R₁₄₉는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

R₁₅₀ 내지 R₁₅₃는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

R₁₅₄ 및 R₁₅₅는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R₁₅₄와 R₁₅₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

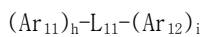
R₁₅₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

R₁₅₇ 내지 R₁₅₉은 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

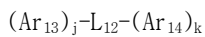


Q는 $\begin{matrix} R_{161} & R_{162} \\ \diagdown & / \\ & Q \\ / & \diagdown \\ \end{matrix}$, $\begin{matrix} R_{163} & R_{164} \\ \diagdown & / \\ & Q \\ / & \diagdown \\ R_{165} & R_{166} \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} R_{167} & R_{168} & R_{171} & R_{172} \\ \diagdown & / & \diagdown & / \\ & Q & \diagdown & / \\ R_{169} & & R_{170} & \end{matrix}$ 이며, R₁₆₁ 내지 R₁₇₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, R₁₃₇ 또는 R₁₃₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식 5 및 화학식 6에서,

L₁₁는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌이고;

L₁₂는 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌이며;

Ar₁₁ 내지 Ar₁₄은 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴이고; 및

h, i, j 및 k는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

청구항 6

제 5항에 있어서,

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

청구항 7

제 5항에 있어서,

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

청구항 8

제 5항에 있어서,

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

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 유기물층에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전자 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물, 이를 포함하는 유기 전자 소자 에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 유기 전자 소자의 정공전달층 또는 전자전달층, 정공주입층에 포함되거나 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다.

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].

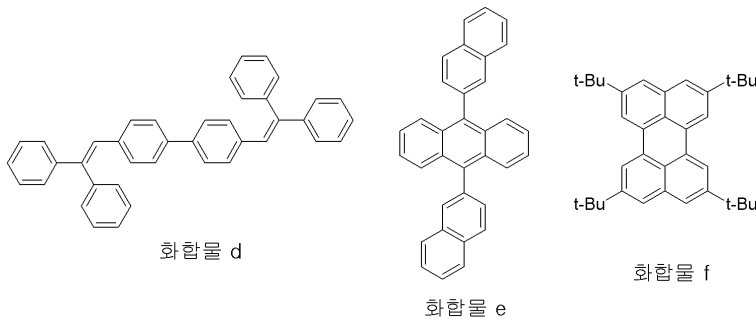
[0003] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 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, 안정해야한다.

[0004] 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 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사디아아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고되었다. 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 우수

한 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 발광재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다.

[0005]

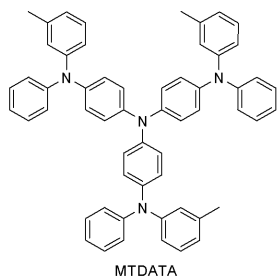
한편 청색 재료의 경우, 이데미쓰-고산의 DPVBi(화합물 d) 이후로 많은 재료들이 개발되어 상업화되어 있으며, 이데미쓰-고산의 청색 재료 시스템과 코닥의 디나프틸안트라센(dinaphthylanthracen, 화합물 e), 테트라(t-부틸)페릴렌(tetra(t-butyl)perlyene, 화합물 f) 시스템 등이 알려져 있으나, 아직도 많은 연구 개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다. 현재까지 가장 효율이 좋다고 알려진 이데미쓰-고산의 디스트릴(distryl)화합물의 시스템은 파워 효율의 경우, 6 lm/W이고, 소자 수명이 30,000 시간 이상으로 좋기는 하나, 색상이 풀컬러디스플레이로 채용하기에는 부적합한 스카이-블루이다. 일반적으로 청색 발광은 발광 파장이 장파장 쪽으로 조금만 이동해도 발광 효율 측면에서는 유리해지나, 순청색을 만족시키지 못해 고품위의 디스플레이에는 적용이 쉽지 않은 문제점을 갖고 있어서, 색순도, 효율 및 열안정성에 대한 연구 개발이 시급한 부분이라고 하겠다.



[0006]

[0007]

또한, 정공 주입 및 수송 재료로는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl; NPB), N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine; TPD), MTDATA(4, 4', 4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine) 등이 있다. 이러한 물질을 정공 주입 및 수송층에 포함시킨 소자는 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(Thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.



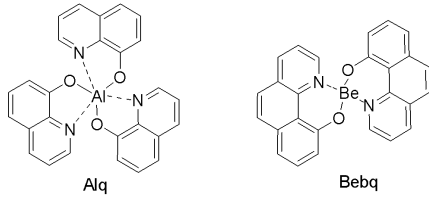
[0008]

[0009]

유기 EL소자의 내구성을 높이기 위해서는 박막 안정성이 양호한 화합물과 비결정성이 높은 화합물일수록 박막 안정성이 높다고 보고되어 있다. 이때 비결정성의 지표로서 유리전이점(Tg)이 사용된다. 기존의 MTDATA의 유리전이온도는 76°C로서 비결정성이 높다고는 할 수 없다. 이러한 재료들은 유기 EL 소자의 내구성면에서, 또한 정공주입, 수송의 특성에 기인하는 발광효율에서도 만족스러운 특성을 얻지 못하였다.

[0010]

또한, 기존 전자 전달 재료의 대표적인 예로는, 1987년 Kodak이 발표한 다층박막 OLED 이전부터 사용되어진 tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq)과 같은 알루미늄 착체와 1990년대 중반 일본에서 발표되었던 bis(10-hydroxybenzo-[h]quinolinato)beryllium (Bebq)과 같은 베릴륨 착체(Bebq)[T. Sato et.al. *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1151] 등이 있다. 그러나, 이들 재료의 경우, 그 한계가 2002년 이후로 OLED가 상용화되면서 대두되기 시작하였고, 이후로 고성능의 전자 전달 재료가 다수 연구 발표되어, 상용화에 근접하게 되었다.



[0011]

[0012] 한편, 비 금속착체 계열로, 현재까지 발표된 좋은 특성의 전자 전달재료로는 *spiro-PBD*[N. Johansson et.al. *Adv. Mater.* 10 (1998) 1136], *PyPySPyPy*[M. Uchida et.al. *Chem. Mater.* 13 (2001) 2680] 및 Kodak의 TPBI[Y.-T. Tao et.al. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1575] 등이 있으나, 전기 발광 특성 및 수명 측면에서 아직 많은 개선의 여지가 남아 있다.

[0013]

[0014] 종래의 전자 전달 재료에 있어서, 특히 주목할 만한 것은 발표하는 내용 대비 실제로 단순히 구동 전압만을 약간 개선한다거나, 소자 구동 수명의 현저한 저하 등의 문제점들을 보이고 있고, 컬러별 소자 수명의 편차 및 열적 안정성 저하 등의 부작용적 특성을 나타낸다는 것이다. 현재까지 OLED 패널의 대형화에 걸림돌로 작용하고 있는 소비 전력, 휘도의 증가 등 목표를 달성하기 위해서는 상기의 부작용적 특성들은 큰 장애가 되고 있는 현실이라고 하겠다.

[0015]

또한, 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED가 공지되어 있다.

[0016]

[0017] 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 높아야한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BA1q 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

해결 하고자하는 과제

[0018]

따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 호스트 또는 도판트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 전자재료용 화합물을 제공하는 것이며, 둘째로 신규한 유기 전자재료용 화합물을 정공주입층, 정공전달층, 전자전달층 또는 발광층에 채용하는 유기 전자 소자를 제공하는 것이다.

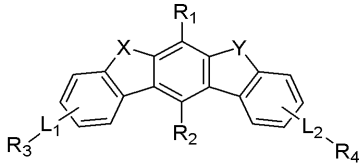
과제 해결수단

[0019]

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전자 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 정공주입층, 정공전달층 또는 전자전달층에 포함되거나 호스트

또는 도판트로 사용될 수 있으며, 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0020] [화학식 1]

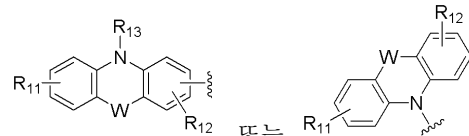


[0021] [상기 화학식 1에서,

[0022] X 및 Y는 서로 독립적으로 $-C(R_{51})(R_{52})-$, $-N(R_{53})-$, $-S-$, $-O-$, $-Si(R_{54})(R_{55})-$, $-P(R_{56})-$, $-P(=O)(R_{57})-$, $-C(=O)-$ 또는 $-B(R_{58})-$ 이고;

[0023] R_1 내지 R_4 및 R_{51} 내지 R_{58} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아다만틸, 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬, 시아노, $NR_{21}R_{22}$, $BR_{23}R_{24}$, $PR_{25}R_{26}$, $P(=O)R_{27}R_{28}$ [R_{21} 내지 R_{28} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.], 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬티오, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알킬닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-

C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로, 하이드록시, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;



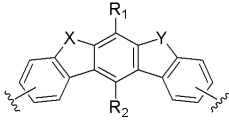
[0024] R_{11} 내지 R_{13} 은 상기 R_1 내지 R_4 에서의 정의와 동일하고, W는 $-(CR_{51}R_{52})_m-$, $-N(R_{53})-$, $-S-$, $-O-$, $-Si(R_{54})(R_{55})-$, $-P(R_{56})-$, $-P(=O)(R_{57})-$, $-C(=O)-$, $-B(R_{58})-$ 또는 $-(R_{51})C=C(R_{52})-$ 이고;

[0025] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된 아다만틸렌, 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬렌, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐렌, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬렌티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬렌옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌티오, $-O-$, $-S-$, $\{A-B\}$ 또는 $\{D-E\}$ 이고;

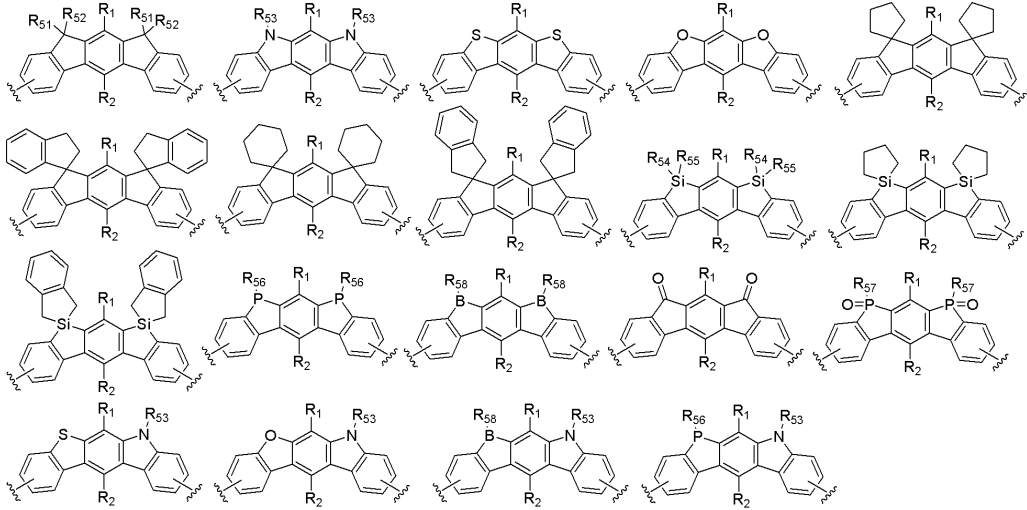
[0026] A, B, D 및 E는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

- [0028] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;
- [0029] m은 1 또는 2의 정수이다.]
- [0030] 본 발명에 기재된 “알킬”, “알콕시” 및 그 외 “알킬” 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.
- [0031] 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, 인덴일(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 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. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 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, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 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, 피리딘일, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀살리닐, 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.
- [0032] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C30)알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C1-C30)알킬옥시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알킬옥시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시” 등의 알킬은 탄소수 1 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 1 내지 10개로 제한될 수 있다. “(C6-C30)아릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시” 등의 아릴은 탄소수 6 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 6 내지 12개로 제한될 수 있다. “(C3-C30)헤테로아릴”의 헤테로아릴은 탄소수 4 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 4 내지 12개로 제한될 수 있다. “(C3-C30)시클로알킬”의 헤테로아릴은 탄소수 3 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 3 내지 7개로 제한될 수 있다. “(C2-C30)알케닐 또는 알키닐”의 알케닐 또는 알키닐은 탄소수 2 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 2 내지 10개로 제한될 수 있다.
- [0033] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재는 상기 R₁ 내지 R₄, R₁₁ 내지 R₁₃, R₂₁ 내지 R₂₈, R₅₁ 내지 R₅₈, L₁, L₂, A, B, D 및 E의 치환기가 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C30)바이시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₃₁R₃₂, BR₃₃R₃₄, PR₃₅R₃₆, P(=O)R₃₇R₃₈[R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이다.], (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환되거나, 서로 인접한 치환체가 연결되어 고

리를 형성하는 것을 의미한다.



[0034] 상기 는 하기 구조에서 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.

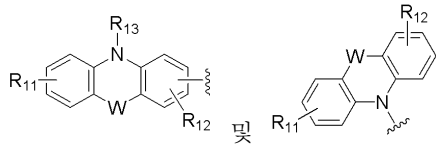


[0035] [R₁, R₂ 및 R₅₁ 내지 R₅₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴로부터 선택된다.]

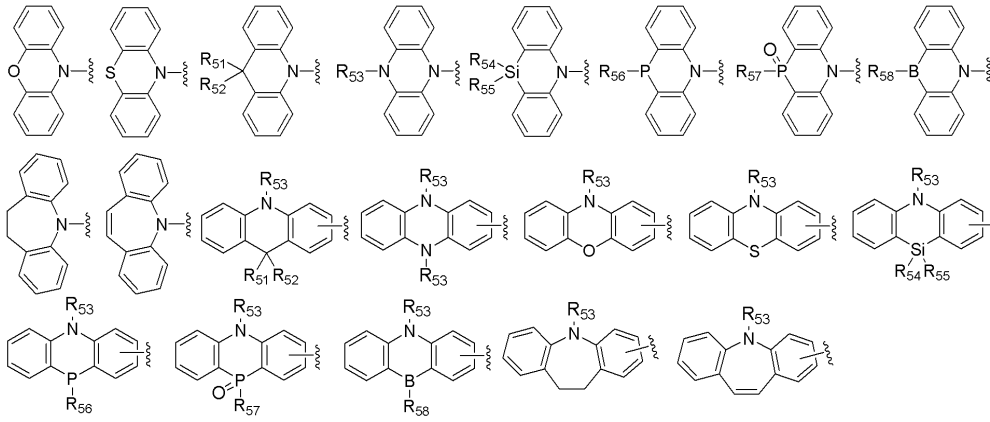
[0037] 상기 L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나, 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 비페닐렌, 플루오레닐렌, 트리페닐레닐렌, 플루오란테닐렌, 크리세닐렌, 터페닐렌, 페난트릴렌, 피레닐렌, 퍼릴레닐렌 등의 아릴렌, 피리디닐렌, 피라지닐렌, 퓨틸렌, 티에닐렌, 셀레노페닐렌, 퀴놀리닐렌, 퀴녹살리닐렌, 페난트롤리닐렌 등의 헤테로

아릴렌, 또는 로부터 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 화학식 1에서와 같이 더 치환될 수 있다.

[0038] 또한, 상기 R₃ 및 R₄는 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐, 플루오레닐, 페난트릴, 피레닐, 퍼릴레닐 등의 아릴, 피리디닐, 피라지닐, 퓨틸, 티에닐, 셀레노페닐, 퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 페난트롤리닐, 카바졸릴, 벤조피페리디닐, 등의 헤테로아릴, 테트라하이드로나프틸 등의 시클로알킬이 융합된 아릴, 벤조피페리디노, 디벤조모폴리노, 디벤조아제피노 등의 하나 이상의 방향족고리가 융합된 헤테로시클로알킬, NR₂₁R₂₂, BR₂₃R₂₄, PR₂₅R₂₆ 또는 P(=O)R₂₇R₂₈로부터 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 화학식 1에서와 같이 더 치환될 수 있다.



[0039] 또한, 상기 및 는 구체적으로 하기 구조로 예시될 수 있다.



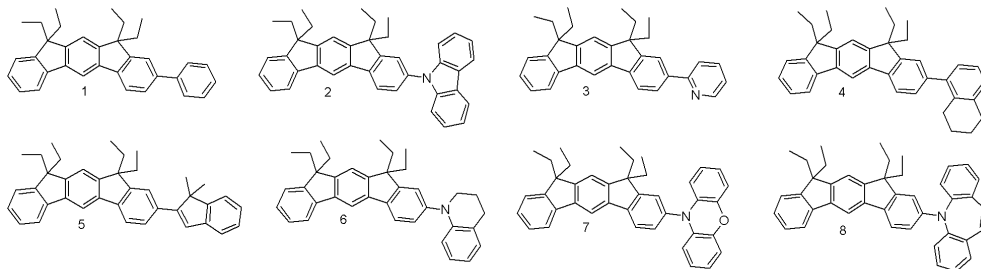
[0040]

[0041]

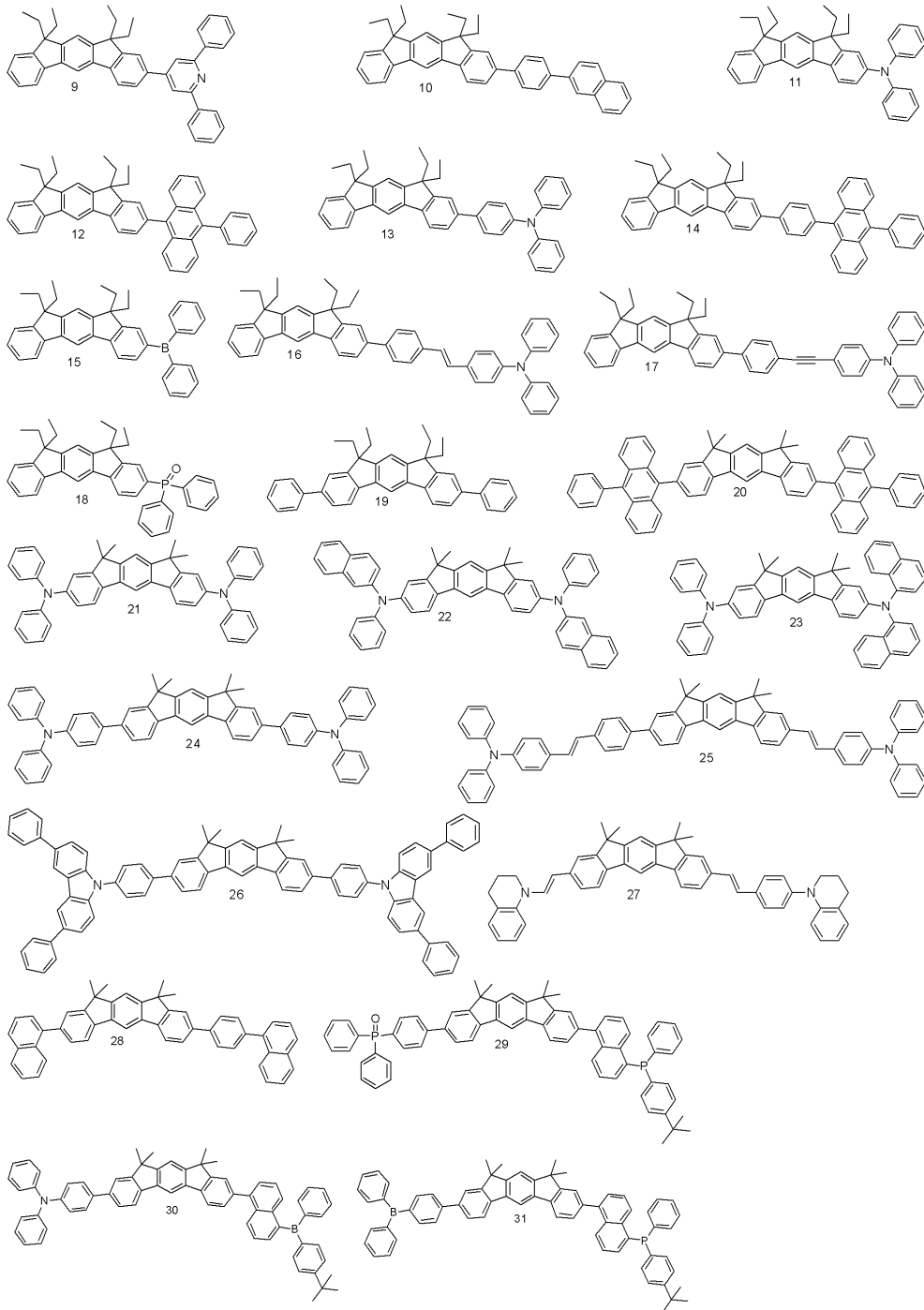
[R₅₁ 내지 R₅₈는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있다.]

[0042]

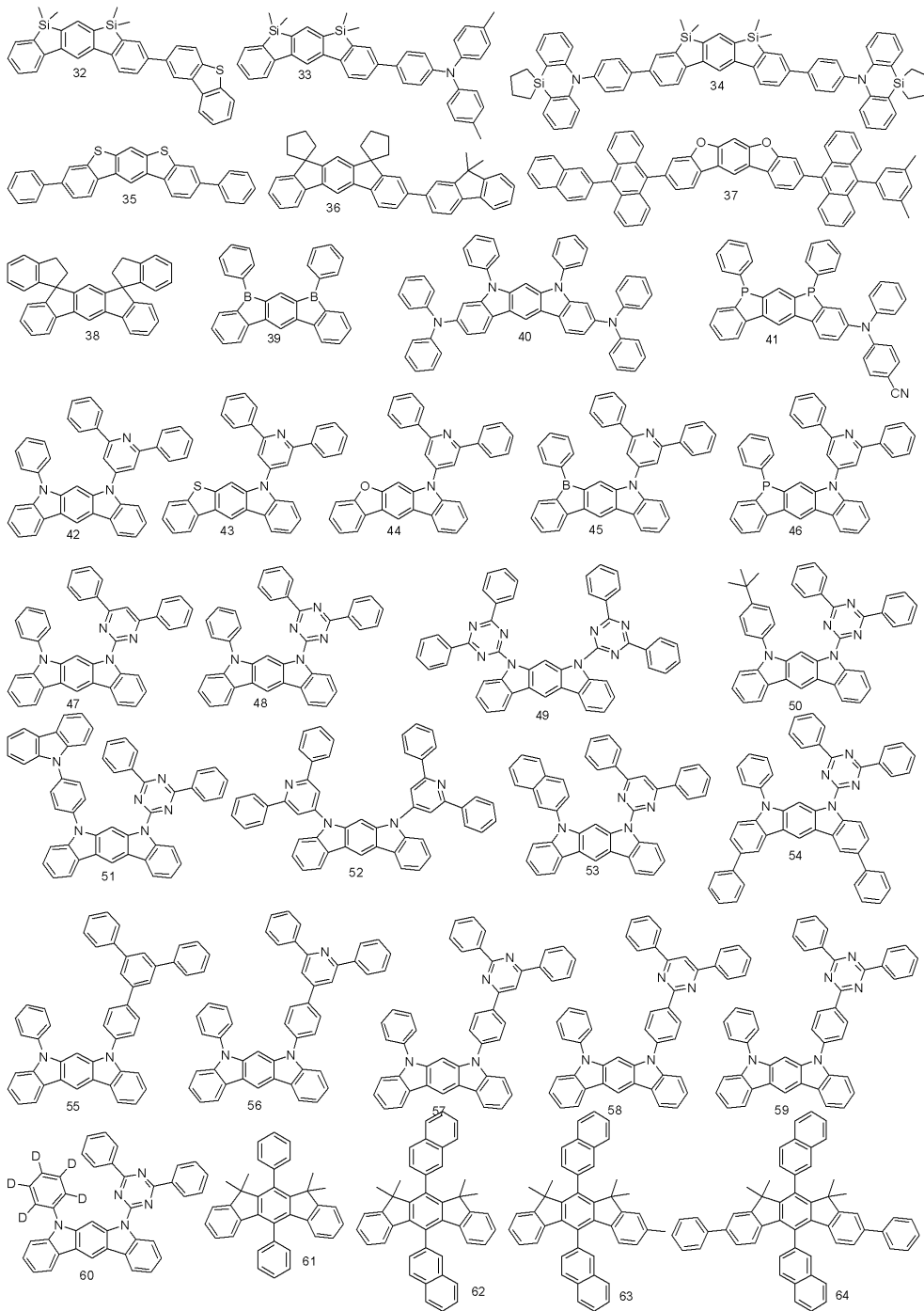
본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



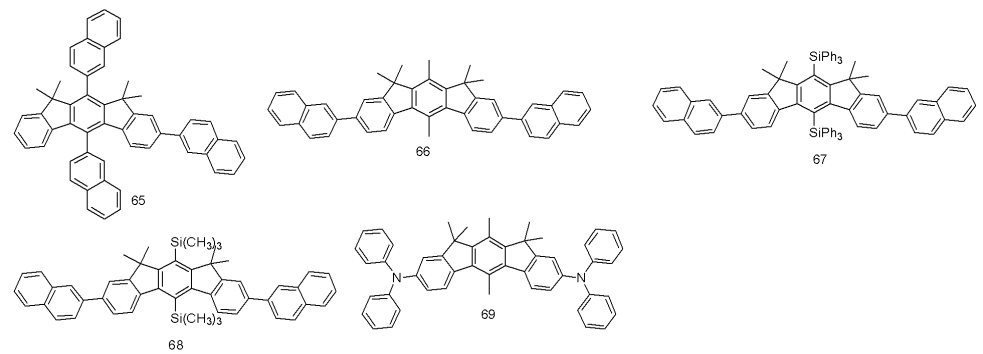
[0043]



[0044]



[0045]

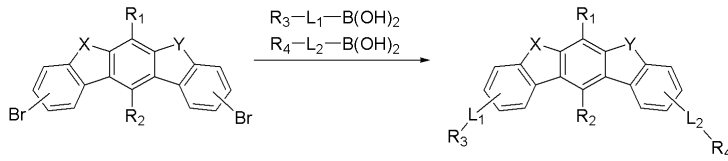


[0046]

[0047]

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있다.

[0048] [반응식 1]



[0049]

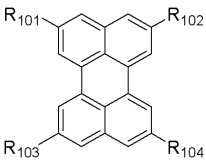
[0050] [상기 반응식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, L₁, L₂, X 및 Y는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0051] 본 발명은 유기 전자 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전자 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기 전자재료용 화합물은 정공주입층, 정공전달층 또는 전자전달층의 재료로 사용되거나, 발광층의 도판트 또는 호스트 물질로 사용되어진다.

[0052] 또한, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물 하나 이상 이외에 하나 이상의 도판트 또는 호스트를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 유기 전자 소자에 적용되는 도판트 또는 호스트는 특별히 제한되지는 않는다.

[0053] 본 발명의 유기 전자 소자에 적용되는 도판트 또는 호스트는 하기 화학식 2 내지 화학식 6의 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

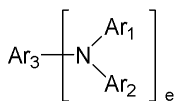
[0054] [화학식 2]



[0055]

[0056] [상기 화학식 2에서, R₁₀₁ 내지 R₁₀₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 B, N, O, S, P(O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아다만틸, 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬, 시아노, NR₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, PR₁₅R₁₆, P(=O)R₁₇R₁₈[R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.] , 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬티오, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알키닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로, 하이드록시이거나, 인접 탄소와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는(C3-C30)알킬렌 또는(C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0057] [화학식 3]

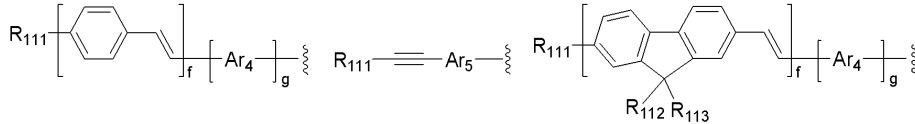


[0058]

[0059] [상기 화학식 3에서, Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴아미노, 치환 또는 비치환

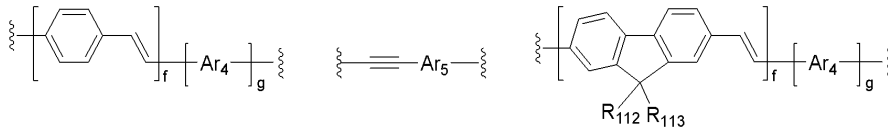
된 (C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 B, N, O, S, P(O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, 이고, Ar₁ 및 Ar₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하고;

[0060] e가 1인 경우 Ar₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이고;



[0061]

[0062] e가 2인 경우 Ar₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이고;



[0063]

[0064] Ar₄ 및 Ar₅은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌 이고;

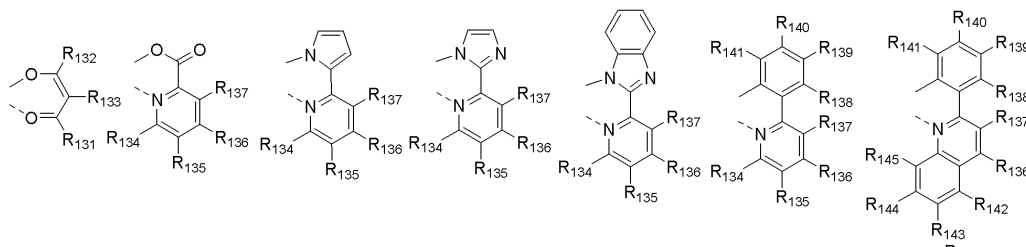
[0065] R₁₁₁ 내지 R₁₁₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴이고;

[0066] f는 1 내지 4의 정수이며, g는 0 또는 1의 정수이다.]

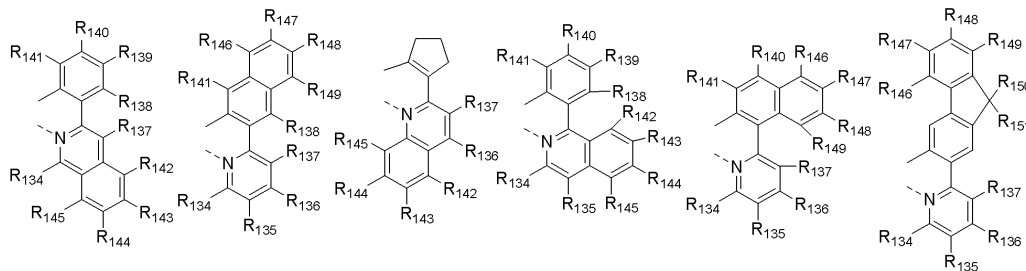
[0067] [화학식 4]

[0068] $M^1 L^{101} L^{102} L^{103}$

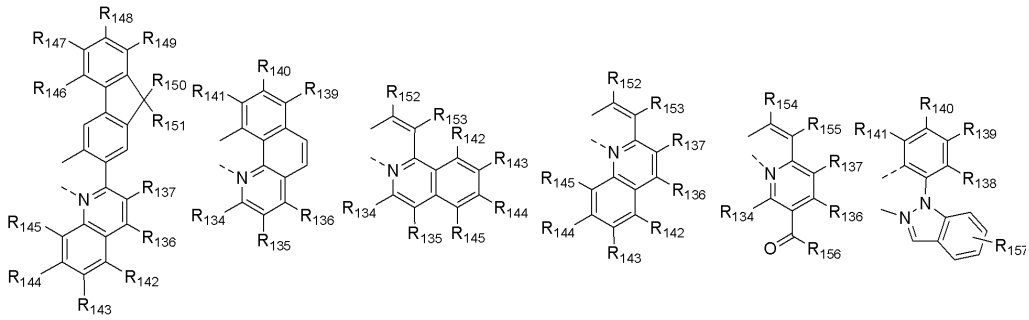
[0069] 여기서 M¹은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드 L¹⁰¹, L¹⁰² 및 L¹⁰³는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



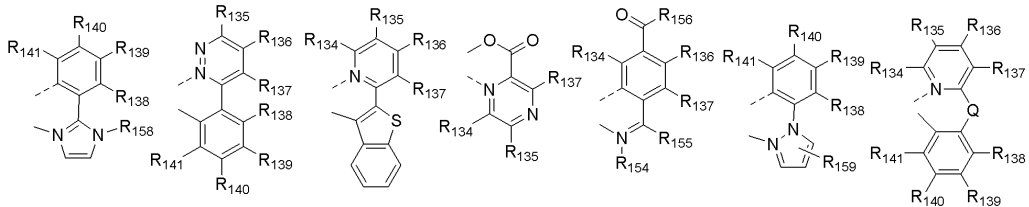
[0070]



[0071]



[0072]



[0073]

[0074] [상기 화학식 4에서, R₁₃₁ 내지 R₁₃₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

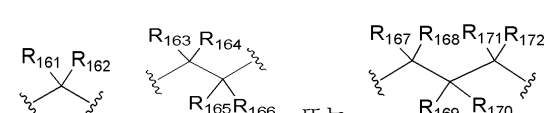
[0075] R₁₃₄ 내지 R₁₄₉는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

[0076] R₁₅₀ 내지 R₁₅₃는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

[0077] R₁₅₄ 및 R₁₅₅는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R₁₅₄와 R₁₅₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0078] R₁₅₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

[0079] R₁₅₇ 내지 R₁₅₉은 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0080] Q는  이며, R₁₆₁ 내지 R₁₇₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, R₁₃₇ 또는 R₁₃₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

[0081] [화학식 5]

[0082] (Ar₁₁)_h-L₁₁-(Ar₁₂)_i

[0083] [화학식 6]

[0084] (Ar₁₃)_j-L₁₂-(Ar₁₄)_k

[0085] [상기 화학식 5 및 화학식 6에서,

- [0086] L_{11} 는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌이고;
- [0087] L_{12} 는 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌이며;
- [0088] Ar_{11} 내지 Ar_{14} 은 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴이고; 및
- [0089] h, i, j 및 k는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]
- [0090] 본 발명의 유기 전자 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0091] 또한, 본 발명의 유기 전자 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.
- [0092] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 발광 화합물 이외에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 유기 전계 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.
- [0093] 본 발명의 유기 전자 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 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 할로겐화 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, 할로겐화 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.
- [0094] 또한, 본 발명의 유기 전자 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.
- [0095] 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전자 소자를 제작할 수 있다.

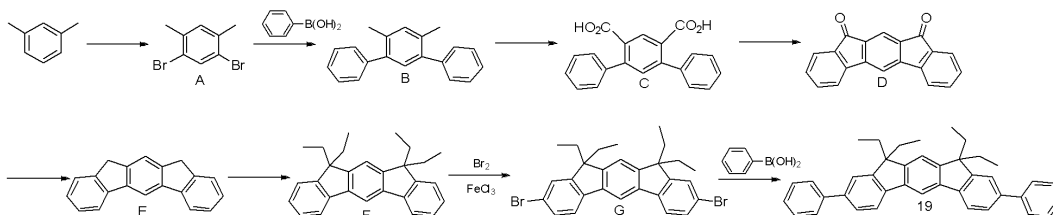
효 과

- [0096] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 양호한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0097] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0098] [제조예 1] 화합물 19의 제조



[0099]

[0100] 화합물 A의 제조

[0101] 1,3-디메틸벤젠 30.0g (282.6 mmol), FeCl₃ 2.3 g(14.1 mmol) 을 CCl₄에 녹이고 0°C 에서 Br₂ 32.0 mL(621.7 mmol) 을 천천히 넣었다. 상온에서 2시간 교반 후 KOH수용액으로 중성을 만든 후, MC로 추출하고 MgSO₄로 건조하고 감압 증류하였다. 이를 컬럼으로 분리하여 화합물 A 32.5 g(123.12mmol, 43.7 %)를 얻었다.

[0102] 화합물 B의 제조

[0103] 화합물 A 32.5 g(123.12 mmol), 페닐보론산 37.5 g(307.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ 5.7 g(4.9 mmol), 톨루엔 300 mL, 에탄올 150 mL, K₂CO₃ 51.1 g(369.4 mmol, 2M 수용액)을 넣고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 준 다음 MgSO₄로 건조하였다. 이를 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 B 28.1 g(108.8 mmol, 88.4 %)를 얻었다.

[0104] 화합물 C의 제조

[0105] 화합물 B 28.1 g(108.8 mmol)을 피리딘 500 mL에 녹인 다음, KMnO₄ 90.0 g을 증류수 60 mL 에 녹여 첨가하였다. 5시간 환류 교반한 후 여기에 증류수 500 mL를 넣고 다시 한번 12시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 생성된 고체를 여과하고 여과액을 모아서 염산을 산성이 될 때까지 넣었다. 이때 생성된 고체를 감압 여과, 건조하여 화합물 C 30.7 g(96.4 mmol, 88.7 %)을 얻었다.

[0106] 화합물 D의 제조

[0107] 황산 600 mL에 화합물 C 30.7 g(96.4 mmol)을 천천히 첨가하였다. 이를 상온에서 2시간 교반하고 얼음물을 반응 용액에 천천히 첨가해 주었다. 이때 보라색 침전이 생성되는데 이를 감압 여과하고 증류수, K₂CO₃수용액, 증류수 순으로 씻어 화합물 D 22.4 g(79.31 mmol, 82.3 %)를 얻었다.

[0108] 화합물 E의 제조

[0109] 디에틸렌글리콜 300 mL에 KOH 133.5 g(2380.5 mmol)을 넣고 교반한 다음, 화합물 D 22.4 g(79.35 mmol)과 하이드라진 모노수화물(hydrazine monohydrate) 78.9 mL(1626.6 mmol)을 넣고 180°C로 24시간 가열 교반하였다. 반응이 완결되면 상온으로 냉각하고 염산에 얼음을 넣은 용액에 천천히 첨가하였다. 이때 형성된 고체를 감압건조하고, 초산으로 재결정하여 화합물 E 17.2 g(67.62 mmol, 85.2 %)를 얻었다.

[0110] 화합물 F의 제조

[0111] 화합물 E 17.2 g(67.6 mmol)을 THF 1.5 L에 녹이고 -78°C로 냉각한다. n-BuLi 73.0 mL(182.6 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣는다. 한시간 후 브로모에탄 15.1 mL(202.9 mmol) 을 넣는다. 한 시간 교반 후 다시 -78°C 에서 n-BuLi 86.6 mL(216.4 mmol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣는다. 한 시간 교반 후 브로모에탄 15.1 mL(202.9 mmol)을 넣는다. 5시간 후 증류수를 넣고 MC로 추출한다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한다. 헥산으로 재결정하여 화합물 F 14.8 g(40.4 mmol, 59.7 %) 을 얻었다.

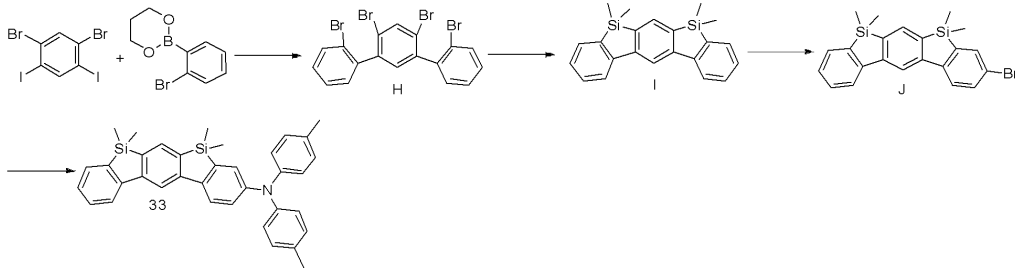
[0112] 화합물 G의 제조

[0113] 화합물 F 14.8 g(40.4 mmol)을 CHCl₃에 녹이고 0°C에서 FeCl₃ 0.3 g(2.0 mmol)을 넣고 Br₂ 4.5 mL(88.8 mmol)을 넣는다. 상온에서 12시간 교반 후 KOH 수용액으로 중성화 시킨다. MC로 추출하고 MgSO₄로 건조한다. 감압 증류하고 헥산으로 재결정하여 화합물 G 15.7 g(29.9 mmol, 74.9 %)을 얻었다.

[0114] 화합물 19의 제조

[0115] 화합물 G 15.7 g(29.9 mmol), 페닐보론산 9.1 g(74.9 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.8 g(1.2 mmol), 톨루엔 200 mL, 에탄올 100 mL, K₂CO₃ 12.4 g(89.8 mmol, 2M 수용액)을 섞고 환류 교반한다. 12시간 후 상온으로 냉각시킨 후 메탄올을 넣어서 생성된 고체를 감압 여과한다. 증류수 및 메탄올로 씻어준다. EA와 THF로 재결정하여 화합물 19 8.5 g(16.4 mmol, 54.7 %)을 얻었다.

[0116] [제조예 2] 화합물 33의 제조



[0117]

[0118] 화합물 H의 제조

[0119] 1,3-디브로모-4,6-다이오도 벤젠 30.0 g(61.6 mmol), 2-(2-브로모페닐)-1,3,2-디옥사보란 37.0 g(153.8 mmol), K₃PO₄·H₂O 31.2 g(92.3 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.4 g(1.2 mmol), DMF를 섞고 100℃에서 20시간 교반한다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 증류수로 씻어 준다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한다. 컬럼 분리하여 화합물 H 7.3 g(13.4 mmol, 21.7 %)을 얻었다.

[0120] 화합물 I의 제조

[0121] 화합물 H 7.3 g(13.4 mmol)을 디에틸이써 2 L 에 녹이고 0℃에서 n-BuLi 26.7 mL(66.9 mmol, 2.5 M in hexane)을 천천히 넣는다. 4시간 교반 후 디클로로디메틸실란 4.8 mL(40.1 mmol)을 넣는다. 12시간 상온 교반하고 증류수를 넣는다. 디에틸이써로 추출하고 MgSO₄로 건조하고 감압 증류한다. 컬럼분리하여 화합물 I 1.4 g(4.1 mmol, 30.6 %)을 얻었다.

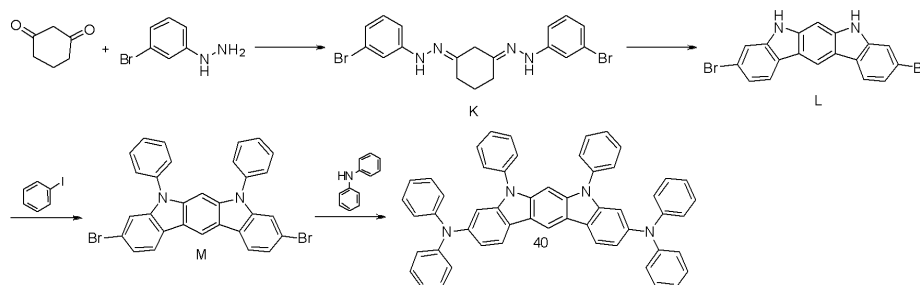
[0122] 화합물 J의 제조

[0123] 화합물 I 1.4 g(4.1 mmol), NBS 0.8 g(4.5 mmol), THF 50 mL를 넣고, 0℃에서 8시간 동안 교반한다. 반응이 종결되면 증류수와 EA로 추출한다. 유기층을 MgSO₄로 건조 시킨 후 다음 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산과 EA를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피 작업으로 화합물 J 1.2 g(2.8 mmol)를 분리한다.

[0124] 화합물 33의 제조

[0125] 화합물 J 1.2 g(2.8 mmol), 디-4-메틸페닐아민 0.7 g(4.2 mmol), Pd(OAc)₂ 0.06 g(0.1 mmol), P(t-Bu)₃(50% in toluene) 0.09 mL(0.2 mmol), Cs₂CO₃ 0.4 g(8.4 mmol)을 톨루엔 50 mL에 녹이고 110℃에서 5시간 환류 교반하였다. 반응종료 후 실온에서 냉각하고, EA와 증류수로 추출, 감압 건조하였다. 이를 컬럼 분리하여 화합물 33 0.9 g(1.7 mmol)를 얻었다.

[0126] [제조예 3] 화합물 40의 제조



[0127]

[0128] 화합물 K의 제조

[0129] 3-브로모페닐하이드라진 염산(bromophenylhydrazine hydrochloride)을 증류수에 녹이고 2M NaOH 수용액을 넣는다. 생성된 고체를 감압 여과하여 3-브로모페닐하이드라진을 얻었다. 시클로헥산-1,3-디온 30.0 g(267.5 mmol)을 에탄올 1000 mL에 넣는다. 빛이 없는 상태에서 3-브로모페닐하이드라진을 천천히 넣는다. 20분 후 얼음물에 넣는다. 생성된 고체를 감압 여과하고 차가운 에탄올로 씻어 준다. 감압 건조하여 화합물 K 46.2 g(102.6 mmol, 38.4 %)을 얻었다.

[0130] 화합물 L의 제조

[0131] 0℃에서 화합물 K 46.2 g(102.6 mmol)을 아세트산과 황산 혼합용액(1:4) 140 mL에 천천히 넣는다. 5분 교반 후 빨리 50℃로 올리고 110℃까지 천천히 올린다. 20분 후 상온으로 냉각하고 12시간 교반한다. 에탄올을 넣고 한 시간 후 생성된 고체를 감압 여과하고 중성을 만든다. 감압 건조하여 화합물 L 21.7 g(52.4 mmol, 51.1 %)을 얻었다.

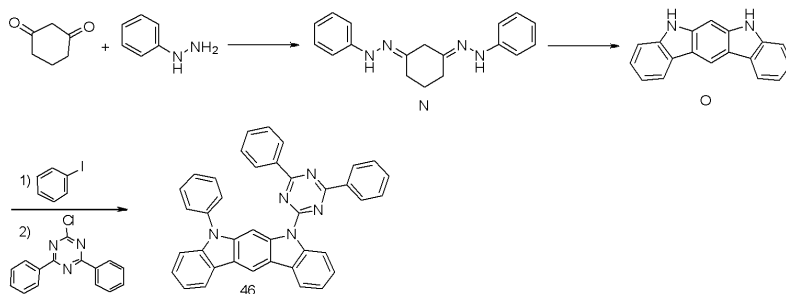
[0132] 화합물 M의 제조

[0133] 화합물 L 21.7 g(52.4 mmol), 아이오도벤젠 23.4 mL(209.6 mmol), 18-크라운-6 2.8 g(10.5 mmol), 구리(Copper) 2.0 g(31.4 mmol), K₂CO₃ 32.6 g(235.8 mmol), 1,2-디클로로벤젠 300 mL을 섞고 180℃로 12시간 교반한다. 상온으로 냉각하고 반응 용매를 감압 증류한다. EA로 추출하고 증류수로 씻어준다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한다. 컬럼 분리하여 화합물 M 24.3 g(42.9 mmol, 81.9 %)을 얻었다.

[0134] 화합물 40의 제조

[0135] 화합물 M 24.3 g(42.9 mmol), 디페닐아민 18.2 g(107.3 mmol), Pd(OAc)₂ 0.36 g(1.7 mmol), P(t-Bu)₃(50% in toluene) 1.5 mL(3.4 mmol), Cs₂CO₃ 6.6 g(128.7 mmol)을 톨루엔 500 mL에 녹이고 110℃에서 5시간 환류 교반하였다. 반응종료 후 실온에서 냉각하고 메탄올 1000 mL을 넣고 생성된 고체를 감압 여과 한다. 다시 고체를 증류수, 메탄올, 헥산으로 씻어 준다. 고체를 EA 100mL와 섞고 환류 교반 2시간 한다. 감압 여과 후 고체를 컬럼 분리한다. 얻어진 고체를 THF에 녹이고 메탄올을 넣어서 생성된 고체를 감압 여과하여 화합물 40 15.3 g(20.6 mmol)를 얻었다.

[0136] [제조예 4] 화합물 46의 제조



[0137]

[0138] 화합물 N의 제조

[0139] 페닐하이드라진 염산(phenylhydrazine hydrochloride)을 증류수에 녹이고 2M NaOH 수용액을 넣는다. 생성된 고체를 감압 여과하여 페닐하이드라진을 얻었다. 시클로헥산-1,3-디온 30.0 g(267.5 mmol)을 에탄올 1000 mL에 넣는다. 빛이 없는 상태에서 페닐하이드라진을 천천히 넣는다. 20분 후 얼음물에 넣는다. 생성된 고체를 감압 여과하고 차가운 에탄올로 씻어 준다. 감압 건조하여 화합물 N 46.2 g(102.6 mmol, 38.4 %)을 얻었다.

[0140] 화합물 O의 제조

[0141] 0℃에서 화합물 N 46.2 g(102.6 mmol)을 아세트산과 황산 혼합용액(1:4) 140 mL에 천천히 넣는다. 5분 교반 후 빨리 50℃로 올리고 110℃까지 천천히 올린다. 20분 후 상온으로 냉각하고 12시간 교반한다. 에탄올을 넣고 한 시간 후 고체가 생기고 생성된 고체를 감압 여과하고 중성을 만든다. 감압 건조하면 화합물 O 21.7 g(52.4 mmol, 51.1 %)을 얻었다.

[0142] 화합물 46의 제조

[0143] 화합물 **0** 10.0 g(39.0 mmol), 아이오도벤젠 5.2 mL(46.8 mmol), 18-크라운-6 2.1 g(7.8 mmol), 구리(Copper) 1.5 g(23.4 mmol), K₂CO₃ 24.3 g(175.5 mmol), 1,2-디클로로벤젠 150 mL을 섞고 180°C 로 5시간 교반 후 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 12.5 g(46.8 mmol), 18-크라운-6 2.1 g(7.8 mmol), 구리 1.5 g(23.4 mmol)을 넣는다. 180°C로 12시간 교반 후 상온으로 냉각하고 반응 용매를 감압 증류한다. EA로 추출하고 증류수로 씻어 준다. MgSO₄로 건조하고 감압 증류한다. 컬럼 분리하여 화합물 **46** 3.8 g(6.7 mmol, 17.3 %)을 얻었다.

[0144] 상기 제조예 1 내지 4의 방법을 이용하여 유기 발광 화합물 **1** 내지 화합물 **69**을 제조하였으며, 표 1에 제조된 유기 발광 화합물들의 ¹H NMR 및 MS/FAB를 나타내었다.

[0145] [표 1]

화합물	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz)	MS/FAB	
		found	calculated
1	δ = 1.72(12H, s), 7.24(1H, m), 7.41~7.44(2H, m), 7.48(1H, s), 7.51~7.52(4H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.77(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	386.53	386.20
6	δ = 1.72(12H, s), 1.96(2H, m), 2.76(2H, m), 3.06(2H, m), 6.55(2H, m), 6.72(2H, m), 7.05~7.07(2H, m), 7.24(1H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.61~7.65(2H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	441.61	441.25
11	δ = 1.72(12H, s), 6.58~6.63(5H, m), 6.75~6.81(3H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.61~7.62(2H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	477.64	477.25
12	δ = 1.72(12H, s), 7.24(1H, m), 7.39~7.44(6H, m), 7.48(1H, s), 7.51~7.52(4H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.77(1H, m), 7.91~7.93(5H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	562.74	562.27
13	δ = 1.72(12H, s), 6.63(4H, m), 6.69(2H, m), 6.81(2H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.54(2H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.77(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	553.73	553.28
16	δ = 1.72(12H, s), 6.63(6H, m), 6.81(2H, m), 6.95(2H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.56~7.64(6H, m), 7.77(3H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	655.87	655.32
17	δ = 1.72(12H, s), 6.59~6.63(6H, m), 6.81(2H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.34(2H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.61~7.65(6H, m), 7.77(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	653.85	653.31
20	δ = 1.72(12H, s), 7.39~7.41(10H, m), 7.48(1H, s), 7.51~7.52(8H, m), 7.66(2H, m), 7.8(2H, m), 7.91(8H, m), 7.98(1H, s), 8.04(2H, m)	815.05	814.36
21	δ = 1.72(12H, s), 6.61~6.63(10H, m), 6.78~6.81(6H, m), 7.2(8H, m), 7.48(1H, s), 7.73(2H, m), 7.98(1H, s), (H,)	644.84	644.32
24	δ = 1.72(12H, s), 6.63(8H, m), 6.69(4H, m), 6.81(4H, m), 7.2(8H, m), 7.48(1H, s), 7.54(4H, m), 7.66(2H, m), 7.8(2H, m), 7.98(1H, s), 8.04(2H, m)	797.04	796.38
25	δ = 1.72(12H, s), 6.63(12H, m), 6.81(4H, m), 6.95(4H, m), 7.2(8H, m), 7.48(1H, s), 7.56(4H, m), 7.64~7.66(6H, m), 7.77~7.8(6H, m), 7.98(1H, s), 8.04(2H, m)	1001.30	1000.48
28	δ = 1.72(12H, s), 7.47(2H, m), 7.48(1H, s), 7.54(4H, m), 7.63(1H, m), 7.69(1H, m), 7.77(1H, m), 7.83(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 7.99(2H, m), 8.15~8.2(3H, m), 8.3(4H, m), 8.75(2H, m)	616.79	616.29
42	δ = 7.05(2H, m), 7.25~7.33(3H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.94(1H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)	561.67	561.22
48	δ = 7.25~7.33(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.94(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)	563.65	563.21
49	δ = 7.25~7.33(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41(4H, m), 7.5~7.51(9H, m), 7.55(1H, s), 7.63(1H, m), 7.94(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(8H, m), 8.55(1H, m)	718.81	718.26
54	δ = 7.4(1H, s), 7.41~7.52(19H, m), 7.55(1H, s), 7.58(2H, m), 7.69(1H, m), 7.77(2H, m), 7.87(1H, m), 8(1H, m), 8.18(1H, m), 8.28(4H, m)	715.84	715.27
59	δ = 7.25~7.33(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.68(5H, m), 7.79(2H, m), 7.94(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)	639.75	639.24
62	δ = 1.72(12H, s), 7.26(2H, m), 7.41(2H, m), 7.58~7.59(8H, m), 7.73(2H, m), 7.92(2H, m), 7.98~8(6H, m)	562.74	562.27
65	δ = 1.72(12H, s), 7.24(1H, m), 7.44(1H, m), 7.58~7.63(11H, m), 7.73~7.77(4H, m), 7.92~7.93(4H, m), 8(6H, m), 8.09(1H, m)	688.90	688.31
69	δ = 1.72(12H, s), 2.18(3H, s), 2.34(3H, s), 6.61~6.63(10H, m), 6.78~6.81(6H, m), 7.2(8H, m), 7.73(2H, m)	672.90	672.35

[0146]

[0147] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기전자재료 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

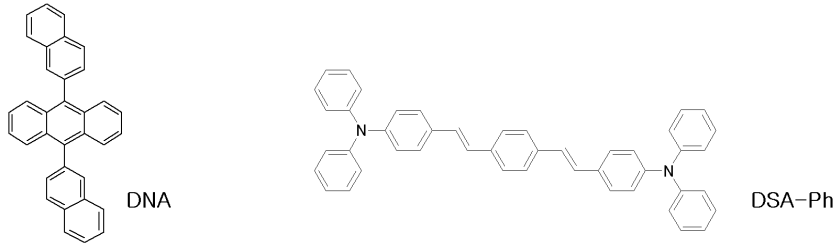
[0148] 본 발명의 전자재료용 화합물을 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

[0149] 우선, OLED용 글래스로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수

[0160] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0161] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0162] 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비의 한쪽 셀에는 발광 호스트 재료인 DNA(dinaphthylanthracene)을 넣고, 다른 셀에는 실시예 1과 같은 DSA-Ph를 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:3 로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0163]

[0164] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0165] 상기 실시예 1-2과 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 전자재료용 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 1,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0166] [표 2]

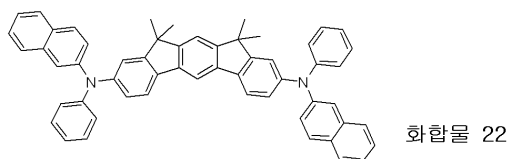
No.	호스트	도판트	도핑농도 (중량%)	발광효율(cd/A)	색
				@1000cd/m ²	
실시예 1	화합물 1	DSA-Ph	3	13.0	옥색
	화합물 3	DSA-Ph	3	12.8	옥색
	화합물 12	DSA-Ph	3	13.2	옥색
	화합물 38	DSA-Ph	3	12.9	옥색
실시예 2	DNA	화합물 24	3	12.7	청색
	DNA	화합물 25	3	12.5	청색
	DNA	화합물 26	3	12.6	청색
	DNA	화합물 30	3	12.7	청색
비교예1	DNA	DSA-Ph	3	12.4	옥색

[0167]

[0168] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 재료를 청색 발광 소자에 적용한 결과, 본 발명의 유기 발광 화합물들을 호스트로 사용하였을 때 비교예 1 대비 동등이상의 발광효율을 나타남을 확인할 수 있었고, 도판트로 사용하였을 때 비교예 1 대비 동등 이상의 발광효율을 유지하면서 색순도가 옥색발광 대비 청색발광으로 상당히 개선되었음을 확인할 수 있었다.

[0169] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기전자재료 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0170] 비교예 1과 동일한 방법으로 정공주입층을 형성시킨 후, 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기 구조의 화합물 22을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.



[0171]

[0172] 그 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0173] 상기 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 전자재료용 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는

OLED 소자의 발광 효율을 각각 1,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0174] [표 3]

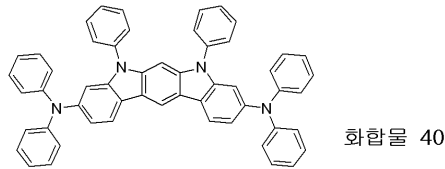
No.	정공전달층 재료	구동전압(V) @1,000 cd/m ²	발광효율(cd/A) @1,000 cd/m ²
실시예 3	화합물 21	5.5	13.2
	화합물 22	5.3	13.5
	화합물 40	5.6	13.0
	화합물 69	5.4	13.4
비교예1	NPB	6	12.4

[0175]

[0176] 본 발명에서 개발한 화합물들이 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0177] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기전자재료 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0178] 비교예 1과 동일한 방법으로 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 장비 내의 셀에 하기 구조의 화합물 40을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 화합물 40을 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.



[0179]

[0180] 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.

[0181] 그 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0182] 상기 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 1,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[0183] [표 4]

No	정공주입층 재료	구동전압(V) @1,000 cd/m ²	발광효율(cd/A) @1,000 cd/m ²
실시예 4	화합물 40	5.2	13.0
비교예1	2-TNATA	6	12.4

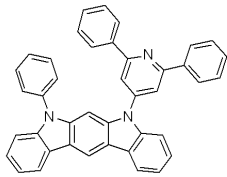
[0184]

[0185] 본 발명에서 개발한 화합물들이 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0186] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기전자재료 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0187] 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비의 한쪽 셀에는 발광 호스트 재료인 DNA(dinaphthylanthracene)을 넣고, 다른 셀에는 실시예 1 과 같은 DSA-Ph 을 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:3 로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.

[0188] 이어서 전자전달층으로써 본 발명에 따른 화합물 (예 : 화합물 42)을 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 리튬 퀴놀레이트 (lithium quinolate, Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.



화합물 42

[0189]

[0190]

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

[0191]

[표 5]

No	전자전달층 재료	구동전압(V) @1,000 cd/m ²	발광효율(cd/A) @1,000 cd/m ²
실시예 5	화합물 42	5.1	12.6
	화합물 43	5.2	12.7
	화합물 44	5.1	12.5
	화합물 45	5.2	12.7
	화합물 46	5.1	12.6
비교예 1	Alq	6	12.4

[0192]

[0193]

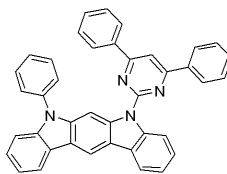
본 발명에서 개발한 화합물들이 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0194]

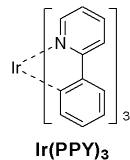
[실시예 6] 본 발명에 따른 유기전자재료 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0195]

실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 진공 증착 장비의 한쪽 셀에는 본 발명에 따른 인광 호스트인 화합물 47를 넣고, 또 다른 셀에는 기존의 녹색발광 도판트인 Ir(ppy)₃를 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이때의 도핑 농도는 호스트 기준으로 4 내지 10 중량%가 적당하다.



화합물 47



[0196]

[0197]

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

[0198]

[비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0199]

실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 진공 증착 장비의 한쪽 셀에 발광호스트 재료인 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)을 넣고, 또 다른 셀에는 기존의 녹색발광 도판트인 Ir(ppy)₃를 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이때의 도핑 농도는 호스트 기준으로 4 내지 10 중량%가 적당하다.

[0200]

이어서 상기 발광층 위에 정공차단층으로 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato)aluminum(III) (BAIq)을 5 nm의 두께로 증착시키고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0201]

실시예 6과 비교예 2에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 구동전압 및 녹색 발광 효율을 각각 10 mA/cm²에서 측정하여 하여 표 6에 나타내었다.

[0202] [표 6]

No.	호스트	도판트	정공 차단층	구동전압 (V)	최대발광 효율(cd/A)	색좌표	발광색
실시예6	화합물 47	Ir(ppy) ₃	-	6.6	26.5	(0.281 0.606)	녹색
	화합물 48	Ir(ppy) ₃	-	6.5	26.7	(0.281 0.607)	녹색
	화합물 53	Ir(ppy) ₃	-	6.5	26.4	(0.281 0.607)	녹색
	화합물 58	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.7	26.3	(0.281 0.606)	녹색
	화합물 59	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.8	26.4	(0.281 0.606)	녹색
비교예2	CBP	Ir(ppy) ₃	BAIq	7.5	25.1	(0.302 0.604)	녹색

[0203]

[0204]

본 발명에 따른 화합물을 인광 호스트로 사용한 소자의 경우 기존 발광 host 재료인 CBP와 비교했을 때 EL의 main peak의 위치는 변화가 없으나 FWHM이 줄어들어 색좌표의 x값이 크게 줄어드는 효과를 볼 수 있었다. 또한 CBP를 호스트로 사용한 소자에 비해서 0.6V이상 낮은 전압에서 소자가 구동 되었다. 따라서 본 발명에 따른 화합물이 녹색 인광 호스트로 사용되었을 때 기존의 물질에 비해서 소비 전력을 현저히 낮출 수 있으며, 정공 차단층을 사용하지 않아도 좋은 발광효율을 보임으로써 소자 제작공정의 단계를 줄일 수 있는 장점이 있는 좋은 녹색 인광 호스트의 특성을 가졌다고 할 수 있겠다.

专利名称(译)	用于有机电子材料的新型化合物和含有它们的有机电子器件		
公开(公告)号	KR1020100108903A	公开(公告)日	2010-10-08
申请号	KR1020090027221	申请日	2009-03-31
[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	SHIN HYO NIM 신호님 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	신호님 김치식 조영준 권혁주 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0085 H01L51/0077 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L51/0094 H01L51/5088 C09K11/06 H05B33/20 H01L51/0081 H01L51/0055 Y02E10/549 H01L51/5016 Y02P70/521		
代理人(译)	李昌勋		
其他公开文献	KR101477613B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电子材料的新型化合物，以及包含该化合物的有机电子器件。并且根据本发明的有机电子材料的化合物具体表示如下化学式1. [化学式1]在化学式1中，X，Y，L 1，L 2和R 1至R 4与本发明的各个细节中定义的相同。根据本发明的用于有机电子材料的化合物具有包含在空穴传输层或电子传输层中的优点，并且空穴注入层（HIL）或空穴注入层（HIL）可用作主体或掺杂剂。并且发光效率可以是良好的并且材料的寿命特性是优异的，并且可以制造其中装置的驱动耐久性非常优异的OLED装置。有机电子材料龙，空穴传输层，电子传输层，空穴注入层（HIL），主体，掺杂剂，有机电子器件。

