



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0126150
(43) 공개일자 2016년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0056632

(22) 출원일자 2015년04월22일

심사청구일자 2015년04월22일

(71) 출원인

주식회사 알파켄

경기도 수원시 영통구 신원로 261 (매탄동)

(72) 발명자

박상미

경기도 시흥시 월곶중앙로14번길 9, 406동 2101호
(월곶동, 월곶동풍림4차아파트)

이대회

충청북도 청주시 상당구 영운로 146 (서운동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

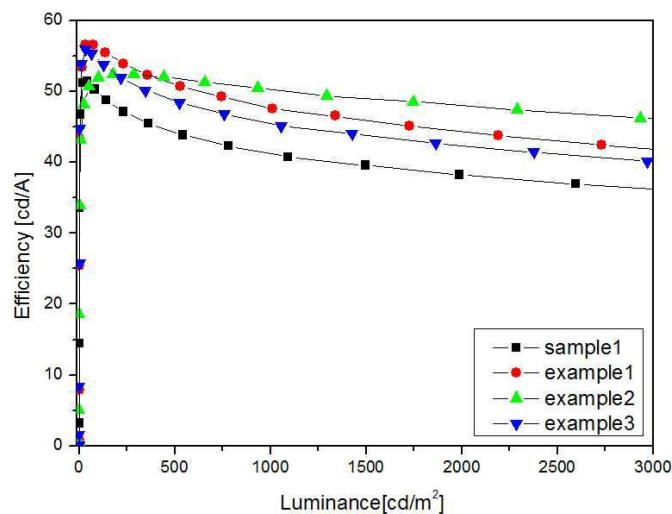
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 신규한 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기발광화합물을 발광층에 포함하는 유기전기발광소자는 발광 효율이 뛰어날 뿐만 아니라 낮은 구동전압으로도 높은 전력효율을 유도하여 소비전력이 개선되는 장점과 장수명 특성을 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 487/04 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

C09K 2211/1059 (2013.01)

(72) 발명자

박세환

경기도 안산시 상록구 충장로3안길 50, 203호 (본오동)

함주석

서울특별시 구로구 경인로35길 64-34 (개봉동)

남현국

경기도 수원시 영통구 삼성로292번길 25 (원천동, 신동아파라디움오피스텔) 102동 905호

장승희

경기도 수원시 영통구 원천동 386-6번지 205호

백용구

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73, (권선동, 수원아이파크시티3단지) 312동 103호

조규오

경기도 용인시 기흥구 보정로 30, 120-1101 (보정동, 동아솔레시아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042590

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발사업

연구과제명 Super Hybrid 복합공정을 사용한 50 UD급 차세대 OLED TV용 재료개발

기 여 율 1/1

주관기관 LG디스플레이

연구기간 2012.06.01 ~ 2016.05.31

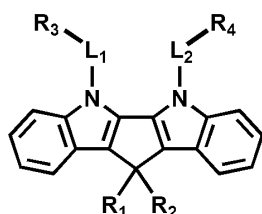
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물;

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R_3 은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R_4 는 (C6-C30)아릴이며;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

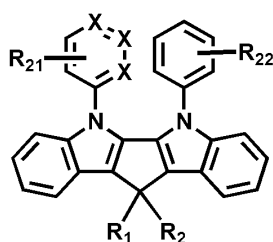
상기 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, R_3 및 R_4 가 동시에 아릴인 경우는 제외된다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기발광화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 유기발광화합물;

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테

테로아릴이며;

X는 각각 독립적으로 C 또는 N이며;

R₂₁은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 -N(R₁₁)(R₁₂)이고, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R₂₂는 수소 또는 (C6-C30)아릴이며;

상기 R₂₁의 헤테로아릴 및 R₂₂의 아릴 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 3

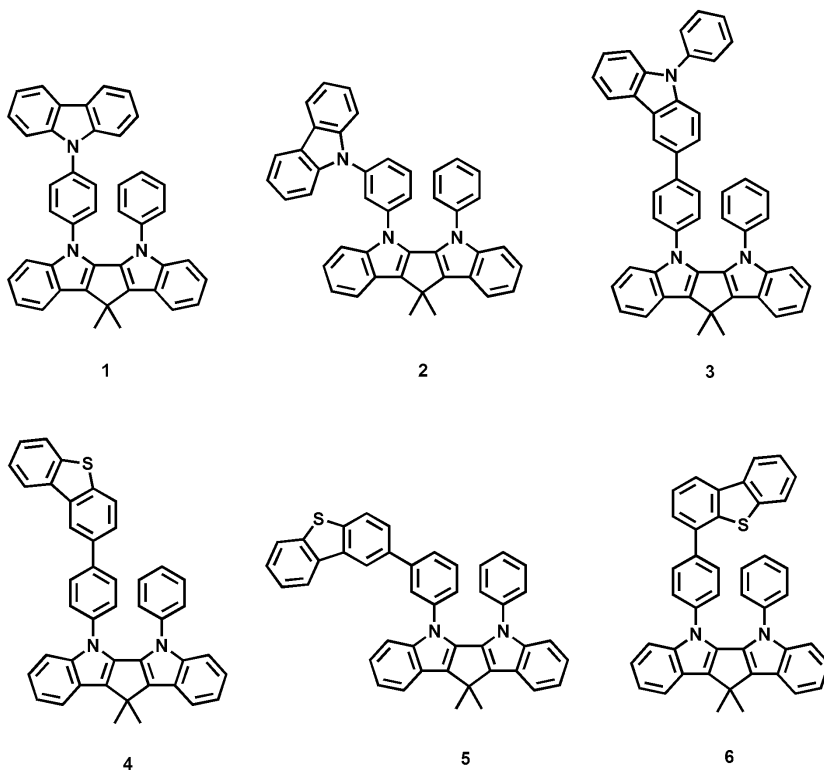
제 1항에 있어서,

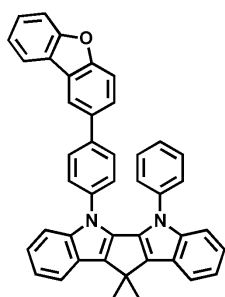
화학식 1의 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *s*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *s*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, *s*-헥실, *n*-헵틸, *n*-옥틸, *n*-노닐, *n*-데실, *i*-데실, *n*-운데실, *n*-도데실, *n*-트리데실, *n*-테트라데실, *n*-펜타데실, *n*-헥사데실, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 및 플루오란테닐에서 선택되는 것인 유기발광화합물.

청구항 4

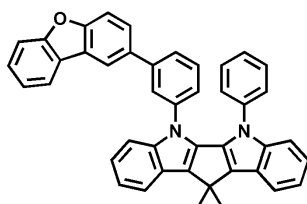
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 구조에서 선택되는 것인 유기발광화합물.

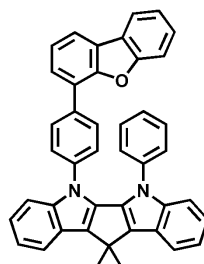




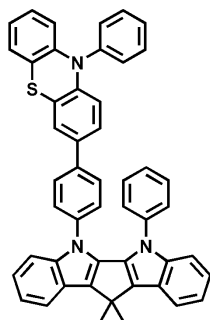
7



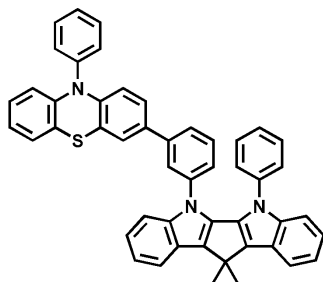
8



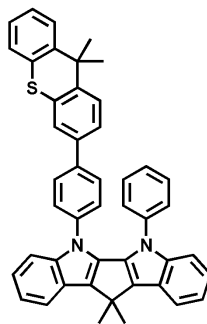
9



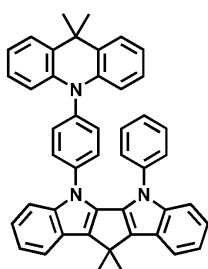
10



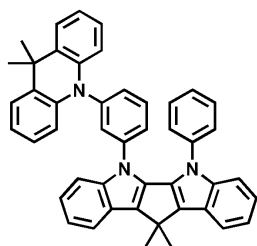
11



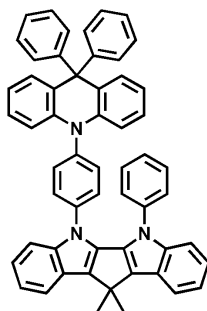
12



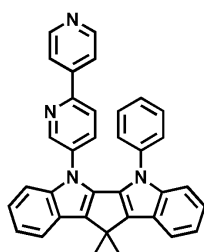
13



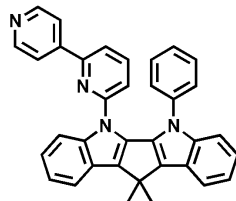
14



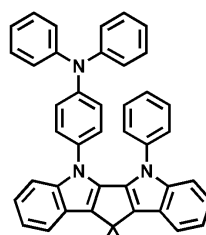
15



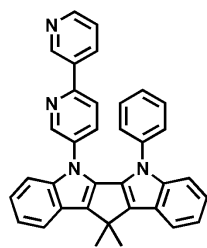
16



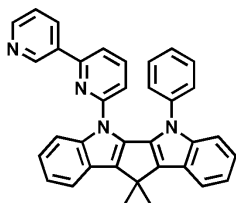
17



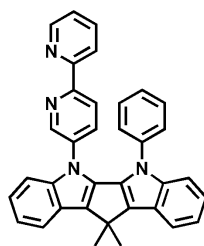
18



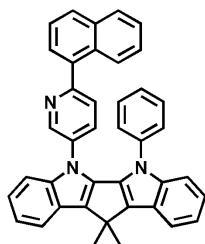
19



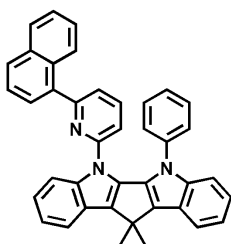
20



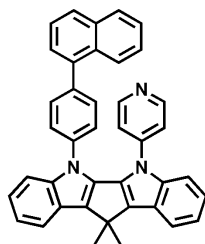
21



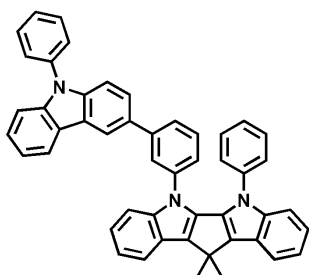
22



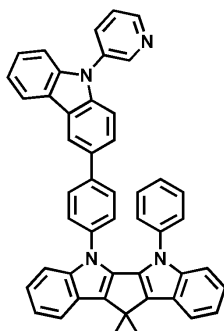
23



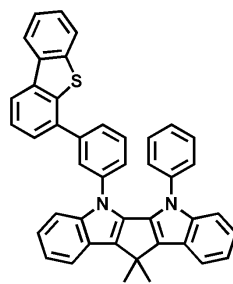
24



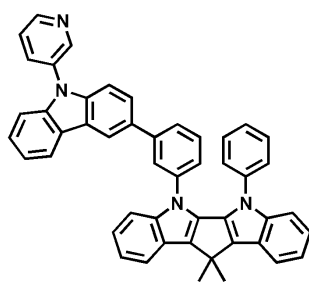
25



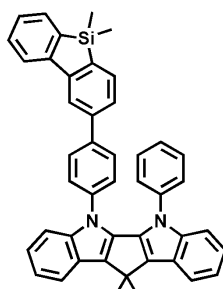
26



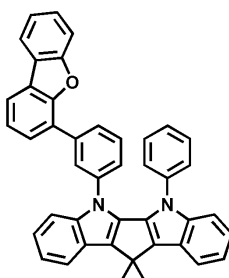
27



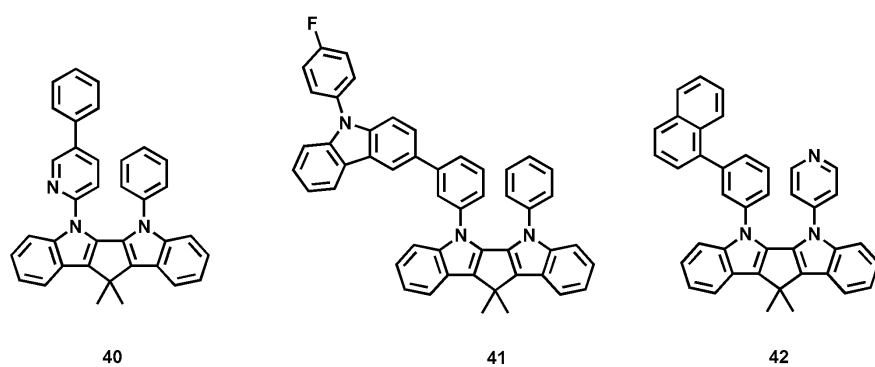
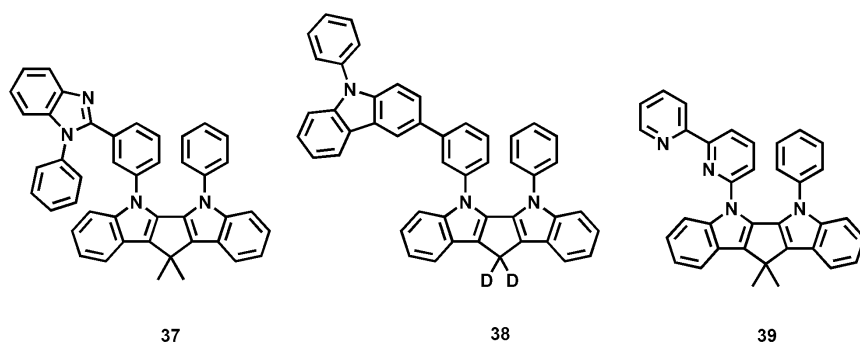
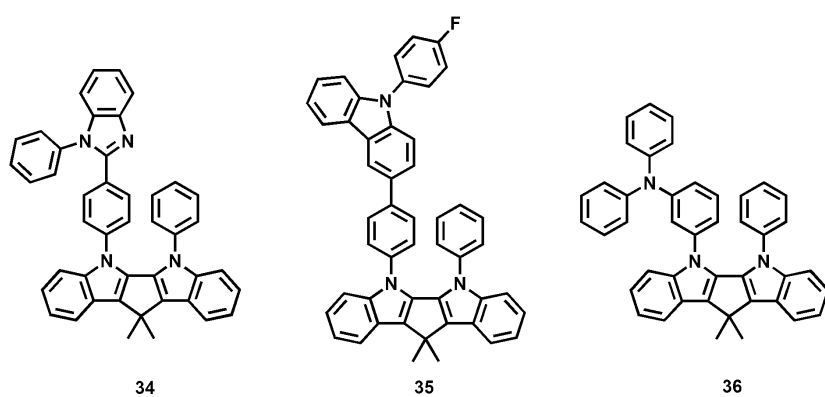
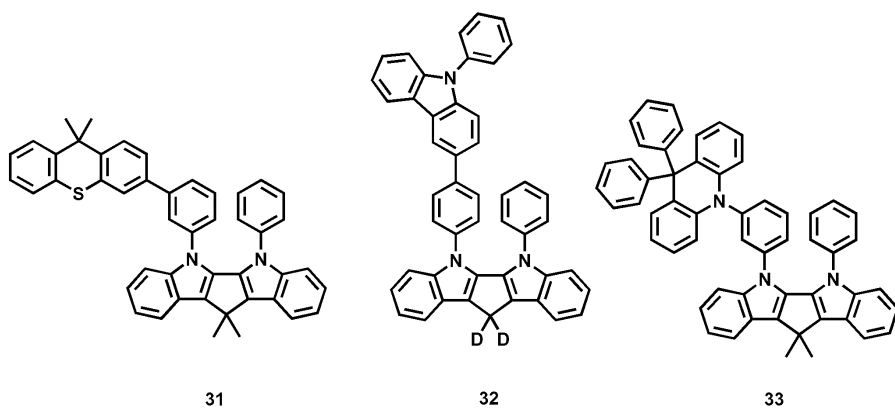
28

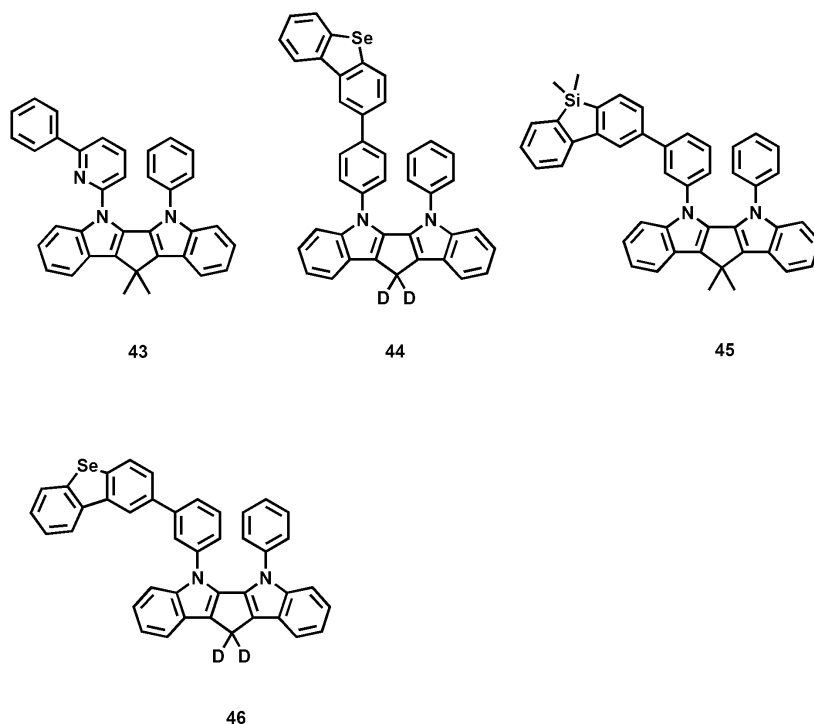


29



30

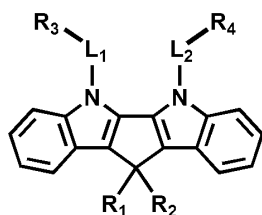




청구항 5

하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 포함하는 유기전기발광소자;

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R_3 은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R_4 는 (C6-C30)아릴이며;

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

상기 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, R_3 및 R_4 가 동시에 아릴인 경우는 제외된다.]

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기전기발광소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층에 상기 유기발광화합물을 함유한 발광층을 포함하는 유기전기발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 인광 호스트 화합물인 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전기발광소자는 자기발광형 발광소자로, 타 발광소자에 비해 구조가 단순하여 제조 공정이 간단하고, 응답 속도가 빠르고 구동전압이 낮아, 벽걸이 TV 등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로 사용 용성이 증대되고 있다. 유기전기발광현상은 1969년 쿠르니(Curnee)에 의해서 공지(US 특허 제 3,172,862호)된 이래 실용적인 측면에서 한계를 보여 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사의 연구진에 의해서 기존의 문제점을 극복한 유기전기발광소자가 개발됨에 따라 이후 급속히 발전되어 왔다.

[0003] 상기 유기전기발광소자의 발광 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다. 양극에서 정공 주입층(Hole Injection Layer: HIL)의 가전대(Valance Band 또는 Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)로 주입된 정공은 정공 수송층(Hole Transporting Layer: HTL)을 통하여 발광층(Emitting Layer: EML)으로 진행하고, 동시에 음극에서 전자 주입층(Electron Injection Layer)을 통하여 발광층으로 전자가 이동하여 정공과 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어지면서 빛을 방출하는 것이다.

[0004] 유기전기발광소자는 상술한 현상을 이용한 능동 발광형 표시 소자로서, 경량이며, 부피가 간소하고 제작공정이 간단한 구조를 갖고 있으며, 고화질에 광시야각을 확보하고 있다. 또한 고색순도 및 동영상을 완벽하게 구현할 수 있고, 저 소비 전력, 저전압 구동으로 휴대용 전자장치에 적합한 전기적 특성을 갖고 있다. 이러한 유기전기 발광소자의 발광층 형성재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 물질과, 삼중항 상태를 이용하는 인광 물질로 구분 가능하다. 이러한 형광 물질 또는 인광 물질을 자체적으로 또는 적절한 호스트 물질에 도핑하여 발광층을 형성하며, 전자 여기 결과, 호스트에 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 형성된다. 이 때 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 통계적 생성비율은 1:3이다. 따라서, 이론적 각운동량 통계학의 추론에 의하면, 인광 물질을 발광층 형성재료로 사용하게 되는 경우에는 일중항과 삼중항 엑시톤을 모두 사용할 수 있게 되어 내부양자효율 100 %에 도달할 수 있는 장점을 가질 수 있다. 또한 상기 인광 물질에 고가의 Ir, Pt, Rh, Pd 등과 같은 중금속을 도입하게 되면 중금속 원자 효과에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링을 통해서 삼중항 상태가 섞이게 되는데, 이로 인해 금지되었던 전이가 가능하게 되고 상온(23 ℃)에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다.

[0005] 이러한 유기전기발광소자를 제작하는 공정에 따라서 소분자를 이용하는 진공증착법 이외에 용액 상태로 이용하는 인쇄법과 같은 공정 기술이 연구 검토되고 있다. 그러나, 인쇄법과 같은 용액으로부터의 적용은 인광을 이용하는 인광 방사체의 경우 원료 상태의 물질의 가격이 상당히 고가라는 점에 의해 제한되기 때문에, 잘 알려진 용이한 합성 경로를 통하여 열 안정성을 부여하고 용매에 대한 용해성을 향상시킬 수 있는 특성을 발현하는 인광 방사체의 개발이 필수적이다.

[0006] 현재까지 기술된 유기전기발광소자의 발광층 형성재료로 알려진 유기금속 화합물의 착물 구조를 갖는 인광 물질의 약점은 그것의 낮은 용해성이다. 용해성을 개선하는 것으로 용액 상태를 이용하는 공정이 적용되면, 특히 고해상 인쇄 수단에 의한 공정 적용으로 현재의 진공증착법에 의한 공정에 비교하여 그 규모능력, 구조능력, 코팅 능력 및 경제적 측면에서 뛰어난 장기적인 이득을 가져다줄 수 있으나, 고가의 원료로부터 합성이 되는 유기금속 화합물의 착물의 낮은 용해도 문제 때문에 실제로 전술한 화합물들을 유기전기발광소자에 상용화하는데 많은 어려움이 있으며, 다양한 디스플레이에의 응용에도 제한이 있었다. 진공증착 공정에 사용되는 저분자의 유기 화합물인 인광 호스트 재료로는 정공이동성과 전하이동성이 있는 양극성 물질인 CBP(4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl)과 mCP(1,3-N,N-dicarbazole-benzene) 및 그 유도체가 많이 알려져 있으며, 최근에는 전자수송성이 있는 Balq(bis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato)aluminium(III)) 또는 그것과 비슷한 종류의 Al 착체 물질들이 인광 호스트 재료로 유용하다고 알려져 있으나, 재료의 열 안정성 및 효율의 측면에서 보다 개선이

필요하다. 이와 같이, 유기전기발광소자를 이용하여 표시 장치를 구성하는 경우, 저전압에서의 구동이 가능하게 하는 것과 유기전기발광소자의 장기 수명화 및 신뢰성의 확보가 가장 중요한 과제중 하나이다.

- [0007] 이에, 본 출원인은 종래 인광 호스트 재료의 낮은 열 안정성 및 낮은 용해도에 의한 문제점에서 기인하는 다양한 디스플레이로의 응용의 제한 사항을 극복하기 위해서는 기존의 진공증착에 사용되는 재료에 비교하여 보다 향상된 열 안정성 및 용해도를 가질 뿐 아니라 진공증착에 의한 공정성이 우수한 전기화학적 특성이 개선된 고효율성 인광 호스트 화합물 및 이를 이용한 유기전기발광소자를 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

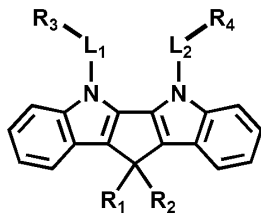
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은 열 안정성 및 용해도가 개선된 인광 호스트 물질로 유기전기발광소자의 발광층에 적용할 경우, 낮은 구동전압으로 우수한 발광효율과 휘도를 가지며 소자 수명 특성을 향상시킬 수 있는 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 열 안정성 및 용해도가 개선된 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 제공한다.

- [0010] [화학식 1]



- [0011]
- [0012] [상기 화학식 1에서,
- [0013] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;
- [0014] R₃은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 -N(R₁₁)(R₁₂)이고, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;
- [0015] R₄는 (C6-C30)아릴이며;
- [0016] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;
- [0017] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, R₃ 및 R₄가 동시에 아릴인 경우는 제외된다.]

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 유기발광화합물은 비대칭 구조의 특정 치환기를 가짐으로써, 우수한 발광 효율 및 열 안정성을 가질 수 있으며, 용매에 대한 높은 용해도를 가진다.
- [0019] 또한 본 발명에 따른 유기발광화합물을 채용한 유기전기발광소자는 단순 용액 공정에 의해 광흡수체를 형성할 수 있어 극히 용이하고 경제적인 방법으로 높은 효율을 나타낼 수 있으며, 본 발명에 따른 유기발광화합물을 인광 호스트 물질로 발광층에 채용한 유기전기발광소자는 우수한 색순도 및 고효율의 인광 그린 발광과 우수한 수

명 특성을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

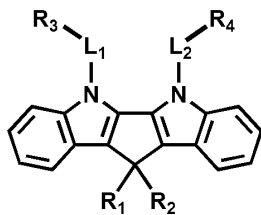
도 1은 실시예 4 내지 6 및 비교예 1에서 제작된 유기전기발광소자의 효율(cd/A)대 휘도(cd/m²)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명에 따른 신규한 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 제공한다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R₃은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 -N(R₁₁)(R₁₂)이고, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

R₄는 (C6-C30)아릴이며;

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;

상기 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, R₃ 및 R₄가 동시에 아릴인 경우는 제외된다.]



본 발명에 따른 상기 유기발광화합물은 2개의 인들을 * 로 연결되어 융합고리를 형성함으로써 알케닐렌으로 연결된 융합고리보다 높은 녹는점 및 유리전이 온도를 가져, 보다 뛰어난 내열성을 나타낼 수 있다. 또한 용매에 대한 높은 용해도를 가져 증착 또는 용액공정으로 용이하게 적용될 수 있을 뿐 아니라 높은 전자밀도를 가져 우수한 발광 효율을 보일 수 있다.

본 발명에 기재된 “알킬” 및 그 외 “알킬” 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.

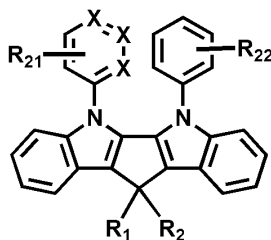
또한 본 발명에 기재된 “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로서 페닐, 나프틸, 비페

닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0034] 본 발명에 기재된 “헤테로아릴”은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4 개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 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 예로서 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라진일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 다이벤조퓨란닐, 다이벤조싸이오페닐, 다이벤조실롤릴, 다이벤조셀레노페닐, 아크리딘일, 싸이오크산티닐, 페노싸이아지닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 들 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기발광화합물은 분자 내 비대칭성을 높여 분자의 자유회전을 억제함으로써 보다 우수한 내열성을 나타낼 뿐 아니라 우수한 발광 효율 및 향상된 소자의 구동 수명을 얻기 위한 측면에서, 하기 화학식 2로 표시되는 유기발광화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [상기 화학식 2에서,

[0039] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

[0040] X는 각각 독립적으로 C 또는 N이며;

[0041] R₂₁은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 -N(R₁₁)(R₁₂)이고, 상기 R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;

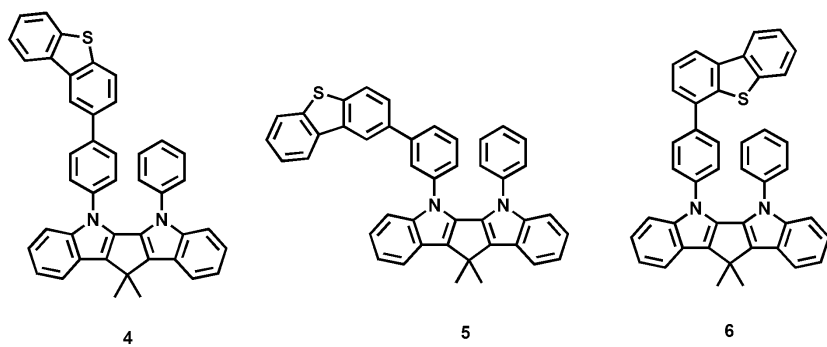
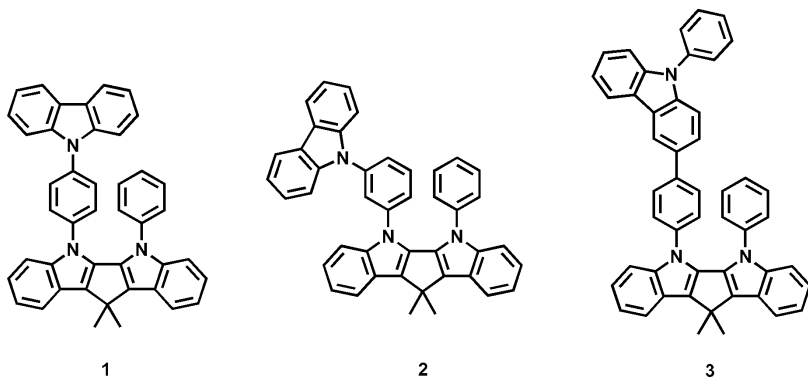
[0042] R₂₂는 수소 또는 (C6-C30)아릴이며;

[0043] 상기 R₂₁의 헤테로아릴 및 R₂₂의 아릴 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

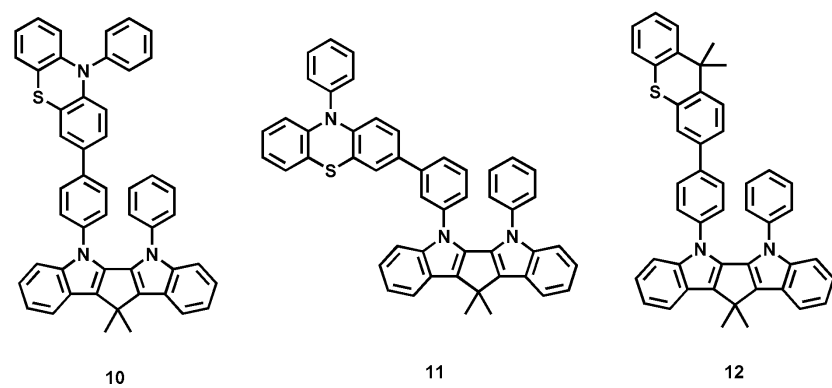
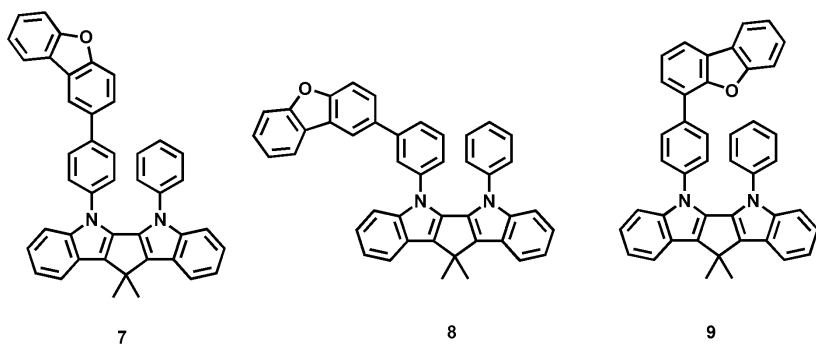
[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1 또는 2의 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *s*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *s*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실, *s*-헥실, *n*-헵틸, *n*-옥틸, *n*-노닐, *n*-데실, *i*-데실, *n*-운데실, *n*-도데실, *n*-트리데실, *n*-테트라데실, *n*-펜타데실, *n*-헥사데실, 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트라이페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐 및 플루오란텐일 등에서 선택될 수 있으며, 바람직하게 각각 독립적으로 수소, 중수소, 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *s*-부틸 또는 *t*-부틸인 것이 좋으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 보다 바람직하게 상기 화학식 1은 하기 구조에서 선택되는 유기반도체화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은

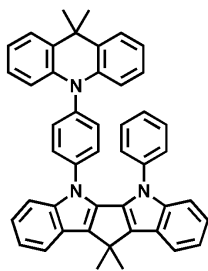
아니다.



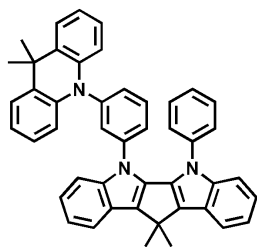
[0046]



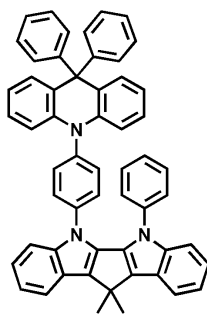
[0047]



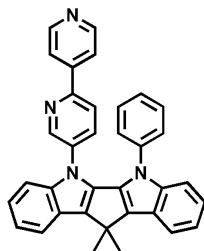
13



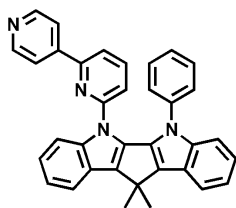
14



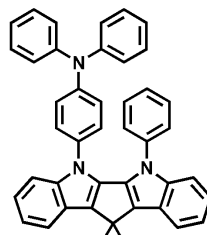
15



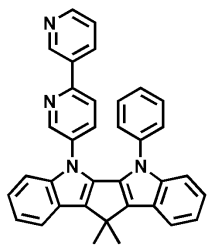
16



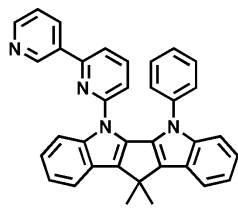
17



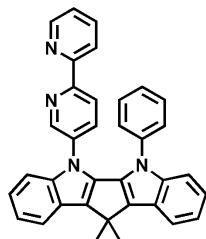
18



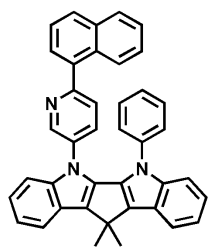
19



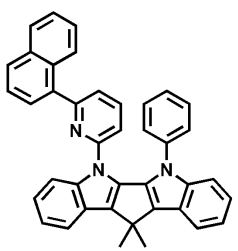
20



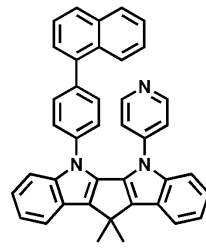
21



22



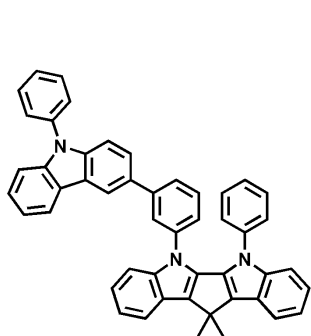
23



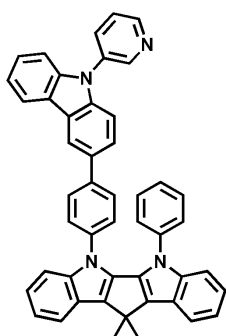
24

[0048]

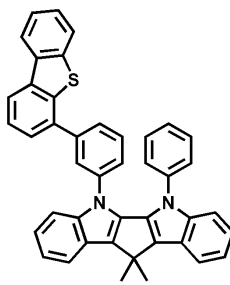
[0049]



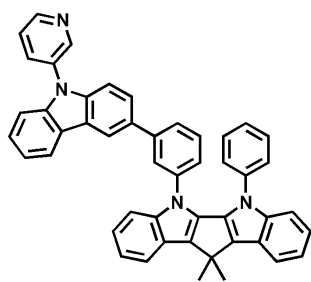
25



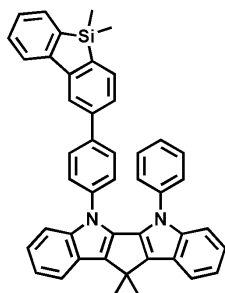
26



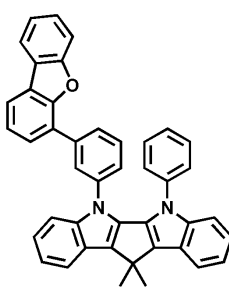
27



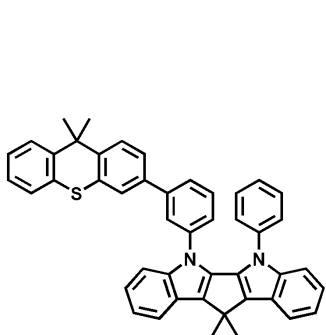
28



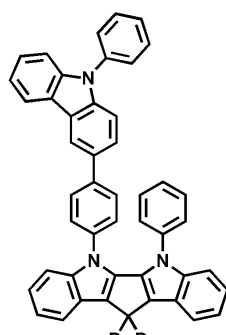
29



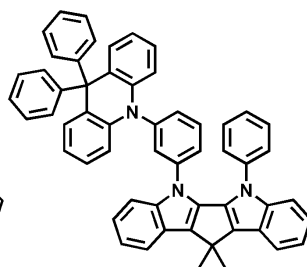
30



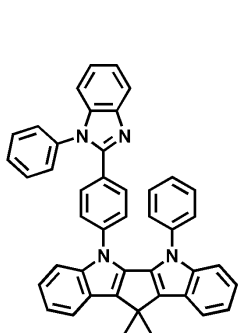
31



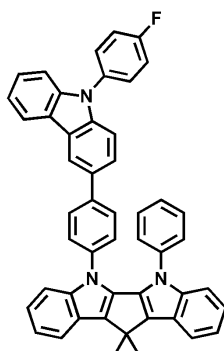
32



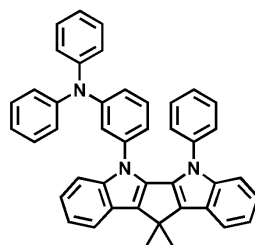
33



34



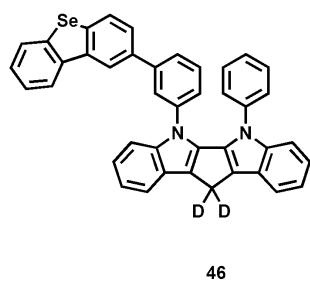
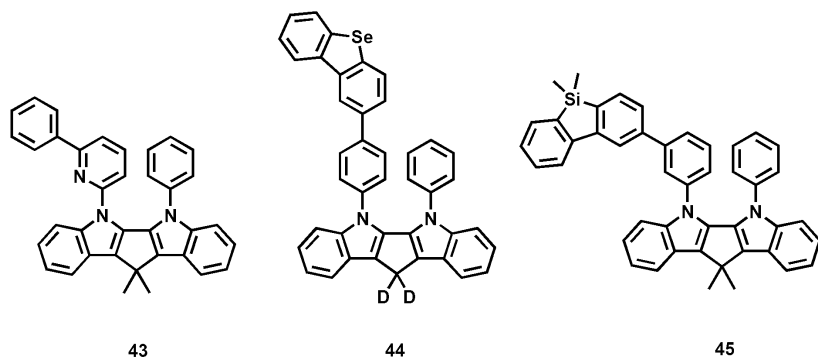
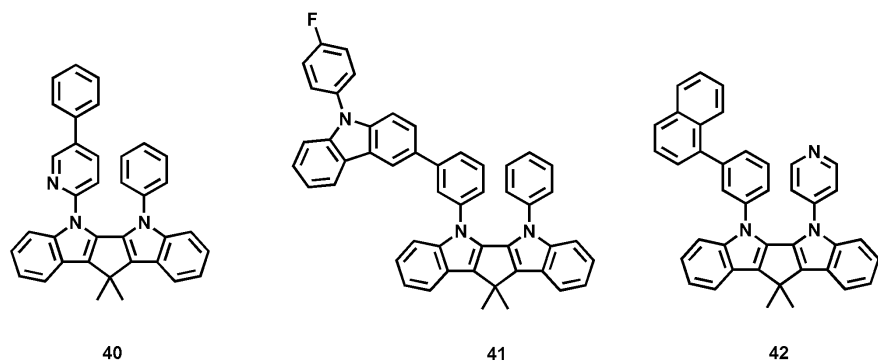
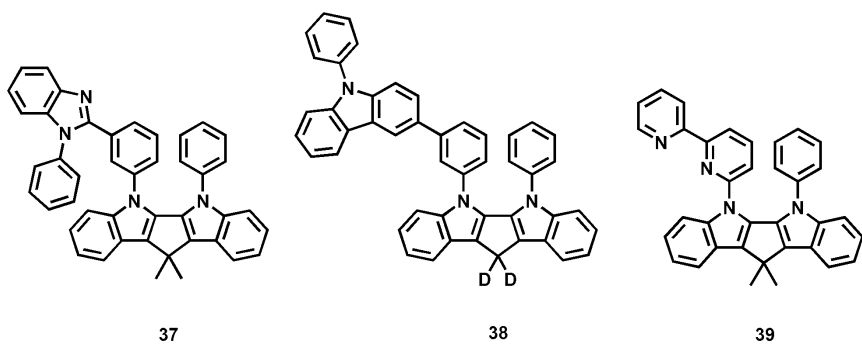
35



36

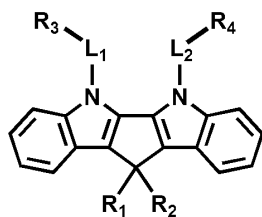
[0050]

[0051]



본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

- [0058] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;
- [0059] R_3 은 (C3-C30)헤테로아릴 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;
- [0060] R_4 는 (C6-C30)아릴이며;
- [0061] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;
- [0062] 상기 알킬, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴렌 및 헤테로아릴렌은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C3-C30)시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴콕시, (C6-C30)아릴, 할로(C6-C30)아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고, 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, R_3 및 R_4 가 동시에 아릴인 경우는 제외된다.]
- [0063] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 그린 인광 호스트로 포함하는 유기전기발광소자용 유기 박막재료를 포함하며, 이를 함유하고 있는 유기전기발광소자용 재료라면 모두 본 발명에 포함될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자를 보다 구체적인 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기전기발광소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층에 상기 유기발광화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 유기물층은 발광층, 주입층, 저지층 및 수송층 등이 포함될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물은 상기 발광층에 포함되는 것이 바람직하다. 또한 상기 유기물층에 사용되는 물질은 당업자라면 인식할 수 있는 범위의 모든 물질이 사용가능하며, 본 발명의 유기전기발광소자의 제조방법 또한 한정인 것은 아니며, 통상적인 모든 방법으로 제조가능함은 물론이다.
- [0066] 상기 제1전극은 양극층일 수 있으며, 정공 주입층에 정공을 주입하는 전극이다. 따라서, 상기 양극층을 형성하기 위한 재료로 특성이 양극층에 부여되는 것이라면 한정되지 않는다. 상기 양극층을 형성하기 위한 재료의 구체적인 일례로는 IT0, IZO, 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 알루미늄 옥사이드, 및 티타늄 니트라이드 등의 금속 옥사이드 또는 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌 비닐렌, 폴리(3-메틸티오펜), 및 폴리페닐렌 설페이트 등의 전도성 중합체 일 수 있다. 또한 상기 양극층은 전술한 재료들 중 한 가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있으며, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기물층은 정공 주입층(HIL), 정공 저지층(HBL), 정공 수송층(HTL), 발광층, 전자 수송층(ETL), 전자 주입층(EIL) 등을 포함할 수 있으며, 필요에 따라 생략될 수 있다.
- [0068] 상기 정공 주입층(HIL)은 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있으며, PEDOT/PSS 또는 copper phthalocyanine(CuPc), 4,4',4''-tris(3-Methylphenylphenylamino)tri phenylamine(m-MTDATA)등의 물질을 이용하여 100 내지 600 Å 범위로 증착되는 것이 바람직하다.
- [0069] 또한 상기 정공 수송층(HTL)은 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-biphenyl(NPD)나 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyl phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin(TPD)등의 물질을 이용하여 100 내지 600 Å 범위로 증착되는 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 발광층은 그린 인광을 나타내는 발광층일 수 있으며, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 포함함으로써, 고휘도 및 장수명 특성을 가지는 유기전기발광소자를 구현할 수 있다. 본 발명의 유기전기발광소자의 발광층에 있어, 상기 발광층의 막두께는 한정이 있는 것은 아니나 막의 균질성이나 발광시에 불필요한 고전압을 인가하는 것을 방지하고, 구동 전류에 대한 발광색의 안정성 향상

의 관점으로부터, 2 nm 내지 5 μm 의 범위에 조정하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 내지 500 Å의 범위에 조정되어 특히 바람직하게는 100 내지 400 Å의 범위인 것이 좋다.

[0071] 또한 상기 발광층은 인광 도펀트를 함께 사용하여 보다 높은 효율로 고휘도의 색을 얻을 수 있다. 이때, 사용되는 도펀트는 제한되지 않으며, 알려진 도펀트를 필요에 맞게 선택하여 사용할 수 있다. 인광 도펀트로서는 삼중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물로, 삼중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않으며, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 특히 포르피린 금속 착체 또는 오르토 금속화 속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는 포르피린 백금 착체가 바람직하다. 인광 도펀트의 오르토 금속화 금속 착체를 형성하는 배위자로서는 다양한 것이 있지만, 바람직한 배위자로서는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 유도체는 필요에 따라서 치환기를 가질 수도 있다. 보조 배위자로서 아세틸아세토네이트, 피크르산 등의 상기 배위자 이외의 배위자를 더 가질 수도 있다. 구체적 예로는, 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthiénylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐이소퀴놀린) 이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline) Iridium}, 트리스(페닐피리딘) 이리듐{tris(phenylpyridine) Iridium}, 트리스(2-비페닐피리딘) 이리듐{tris(2-phenylpyridine) Iridium}, 트리스(3-비페닐피리딘) 이리듐{tris(3-biphenylpyridine) Iridium}, 트리스(4-비페닐피리딘) 이리듐{tris(4-biphenylpyridine) Iridium} 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 발광층에 포함되는 도펀트의 양은 제한되지 않으나 호스트 물질 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부 범위내로 포함되는 것이 좋으며, 상기 발광층 총 중량에 대해 총 도펀트의 함량은 0.5 내지 35 중량% 범위 내인 것이 좋다.

[0072] 이때, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공 저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의해 정공 저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 될 수 있다. 공지의 정공 저지 재료도 사용할 수 있는데, 이의 예로는, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 하기와 같은 BCP 등을 정공 저지층 재료로 사용할 수 있다.

[0073] 상기 전자 수송층(ETL)은 아릴 치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 펜안트롤린, 벤족사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물을 포함할 수 있으며, 구체적인 일례로는, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7), 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-펜안트롤린(바스코프로인 또는 BCP), 비스(2-(2-하이 드록시페닐)-벤족사졸레이트)징크, 또는 비스(2-(2-하이드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연 등 일 수 있으며, 상기 전자 수송 물질은 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥사디아졸 (PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)가 좋다.

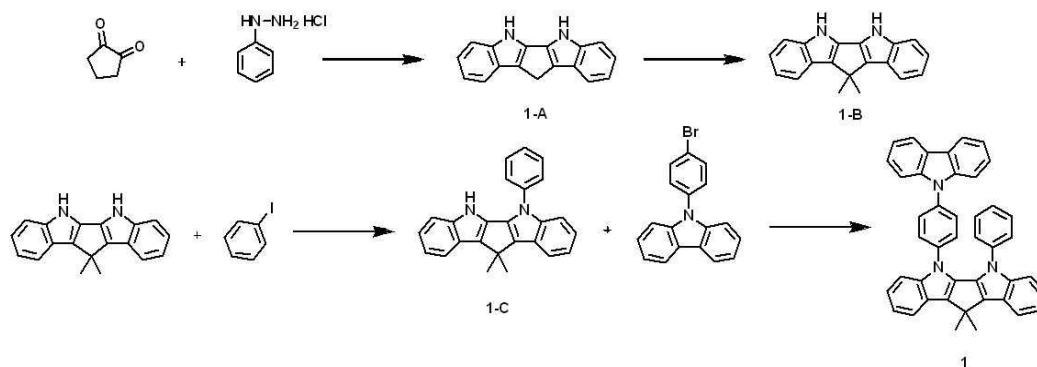
[0074] 또한 상기 전자 주입층은 LIF 또는 LiQ(lithium quinolate) 등을 이용하여 100 내지 500 Å 두께로 증착될 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명의 전자 주입층은 LIF 또는 LiQ(lithium quinolate) 등을 이용하여 100 내지 500 Å 두께로 증착될 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 제2전극(음극층)은 Al, Ca, Mg:Ag 등 일함수가 낮은 금속을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 좋다.

[0076] 상술한 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 표시장치에 적용될 수 있으며, 상기 표시장치는 백라이트 유닛을 사용하는 표시장치 등일 수 있으며, 상기 유기전기발광소자는 백라이트 유닛의 광원 및 단독 광원 등으로 사용될 수 있으며, 상기 표시장치는 유기전기발광 디스플레이(OLED) 등일 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0077] 이하, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0078] (실시예 1) 화합물 1의 제조



[0079]

[0080] 단계 1. 화합물 1-A의 제조

[0081] 2000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 시클로펜탄-1,2-디온 30 g(305 mmol)과 페닐하이드라진 하이드로클로라이드 88.4 g(611 mmol)을 넣고 에탄올 900 mL에 넣는다. 황산 3 g(0.305 mmol)을 천천히 적가하고 5 시간 동안 가열 환류하였다. 냉각 후 석출된 고체를 감압 여과로 분리하고 메탄올로 세정하여 어두운 갈색의 고체 화합물 67.6 g(수율 : 84 %)을 얻었다.

[0082] 2000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 어두운 갈색의 고체 화합물 65 g(246 mmol), 아세트산과 트리플루오르아세트산 혼합용액을 넣고 100 °C에서 15 시간 동안 가열 환류하였다. 냉각 후 석출된 고체를 감압 여과 후 얻어진 고체를 헥산에 현탁시킨 후, 다시 여과하고 헥산으로 세정하여 흰색의 고체 화합물 1-A 28.3 g(수율 : 47 %)을 얻었다.

[0083] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 7.71(s, 2H), 7.27(d, 2H), 7.18-7.16(m, 4H), 7.11(t, 2H), 3.57(s, 2H)

[0084] 단계 2. 화합물 1-B의 제조

[0085] 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 아이스 베스 조건에서 화합물 1-A 28 g(114 mmol)를 테트라하이드로퓨란 560 mL에 완전 용해 후 포타슘 t-부톡사이드 30.8 g(275 mmol)을 천천히 넣었다. 1.5 시간 교반 후 실온에서 아이오도메탄 46.6 g(298 mmol)을 투입하였다. 2 시간 이상 교반 후 TLC 확인하였다. 반응 종료 후 물을 투입 후 염화나트륨 포화수용액과 에틸 아세테이트로 추출하였다. 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 활성탄처리하고, 셀라이트 여과를 한 후, 감압 농축하였다. 농축 후 얻어진 고체를 헥산에 재결정하여 연한 노란색의 고체 화합물 1-B 17.4 g(수율 : 56 %)을 얻었다.

[0086] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 7.65(s, 2H), 7.43(d, 2H), 7.3(t, 2H), 7.21(d, 3H), 7.13(t, 1H), 1.99(s, 6H)

[0087] 단계 3. 화합물 1-C의 제조

[0088] 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 1-A 15 g(55.1 mmol)과 아이오도 벤젠 11.4 g(56.2 mmol)를 자일렌 560 mL에 완전 용해시킨 후 팔라듐 아세테이트 0.62 g(2.8 mmol)와 소듐 t-부톡사이드 13.2 g(138 mmol), 트리 t-부틸포스핀 2 mL(8.26 mmol)을 투입하고 10 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후에 감압 여과하고, 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 감압 농축하였다. 농축 후 실리카겔 컬럼(헥산)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 1-C 22.1g(수율 : 54 %)을 얻었다.

[0089] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 7.61(d, 1H), 7.52(m, 3H), 7.43(t, 2H), 7.36-7.26(m, 7H), 7.01(d, 1H), 1.99(s, 6H)

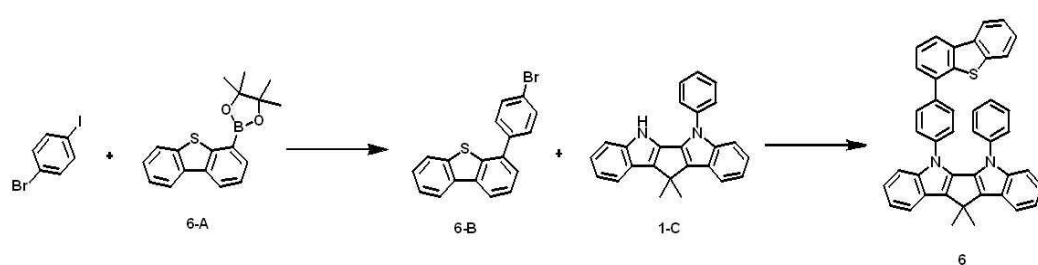
[0090] 단계 4. 화합물 1의 제조

[0091] 수분을 제거시킨 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 1-C 20 g(57.4 mmol), 9-(4-브로모페닐)-9H-카바졸 18.8 g(58.5 mmol), 소듐 t-부톡사이드 8.27 g(86 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 1.3 g(1.4 mmol), 그리고 트리 t-부틸포스핀 1.3 ml(5.74 mmol)을 넣고 반응기를 다시 진공시킨 후 질소 충전 하였다. 질소 충전한 톨루엔 500 mL을 첨가해 반응물을 용해시킨 후, 130 ℃에서 2 시간 가열 교반한 뒤 상온으로 식힌 후 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘을 넣어 물을 제거하고 여과한 후, 감압 농축하였다. 농축 후 얻어진 고체를 헥산으로 재결정하여 흰색의 고체 화합물 1 16.9 g(수율 : 50 %)을 얻었다.

[0092] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 8.01(d, 1H), 7.96(d, 1H), 7.88(m, 2H), 7.74-7.65(m, 9H), 7.56-7.52(m, 5H), 7.39(t, 2H), 7.26-7.17(m, 5H), 1.99(s, 6H)

[0093] MALDI-TOF MS: m/z 589.73, cal. 589.01

[0094] (실시예 2) 화합물 6의 제조



[0095]

[0096] 단계 1. 화합물 6-B의 제조

[0097] 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 1-브로모-4-아이오도벤젠 17 g(60.1 mmol)과 화합물 6-A 20.5 g(66.1 mmol), 톨루엔 350 mL을 가하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 1.4 g(1.2 mmol)을 첨가하고, 1M 탄산칼륨 수용액 100 mL을 넣고 가열 환류하였다. 약 12 시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 활성탄 처리하고, 셀라이트 여과를 한 후, 감압 농축하였다. 농축 후 실리카겔 컬럼 (헥산 : 메틸렌 클로라이드 = 1 : 1)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 6-B 14.6 g(수율 : 72 %)을 얻었다.

[0098] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 7.96(d, 1H), 7.92-7.87(m, 2H), 7.68(d, 1H), 7.62(d, 2H), 7.56-7.53(m, 3H), 7.35(m, 2H)

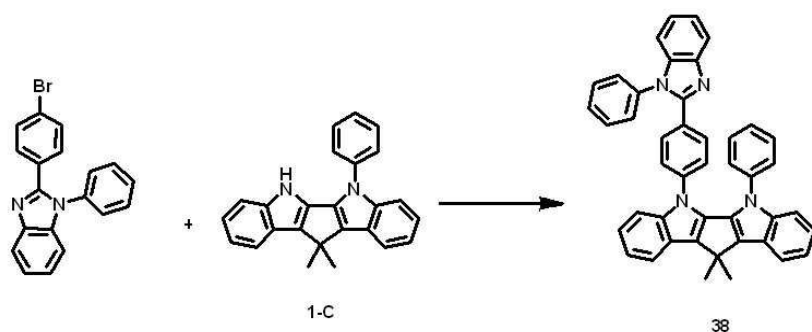
[0099] 단계 2. 화합물 6의 제조

[0100] 수분을 제거시킨 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 1-C 14 g(40.2 mmol), 화합물 6-B 13.9 g(41 mmol), 소듐 t-부톡사이드 5.7 g(60 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.9 g(1 mmol), 그리고 트리 t-부틸포스핀 0.9 ml(4 mmol)을 넣고 반응기를 다시 진공시킨 후 질소 충전하였다. 질소 충전한 톨루엔 300 mL을 첨가해 반응물을 용해시킨 후, 130 ℃에서 4 시간 가열 교반한 뒤 상온으로 식힌 후 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘을 넣어 물을 제거하고 여과한 후, 감압 농축하였다. 농축 후 얻어진 고체를 헥산으로 재결정하여 연한 노란색의 고체 화합물 6 12.4 g(수율 : 51 %)을 얻었다.

[0101] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 8.16(d, 2H), 8.06(m, 2H), 7.96(m, 1H), 7.84(m, 2H), 7.77(t, 4H), 7.71(d, 1H), 7.61-7.42(m, 11H), 7.3(m, 1H), 1.99(s, 6H)

[0102] MALDI-TOF MS: m/z 606.78, cal. 606.05

[0103] (실시예 3) 화합물 38의 제조



[0104]

[0105] 단계 1. 화합물 38 의 제조

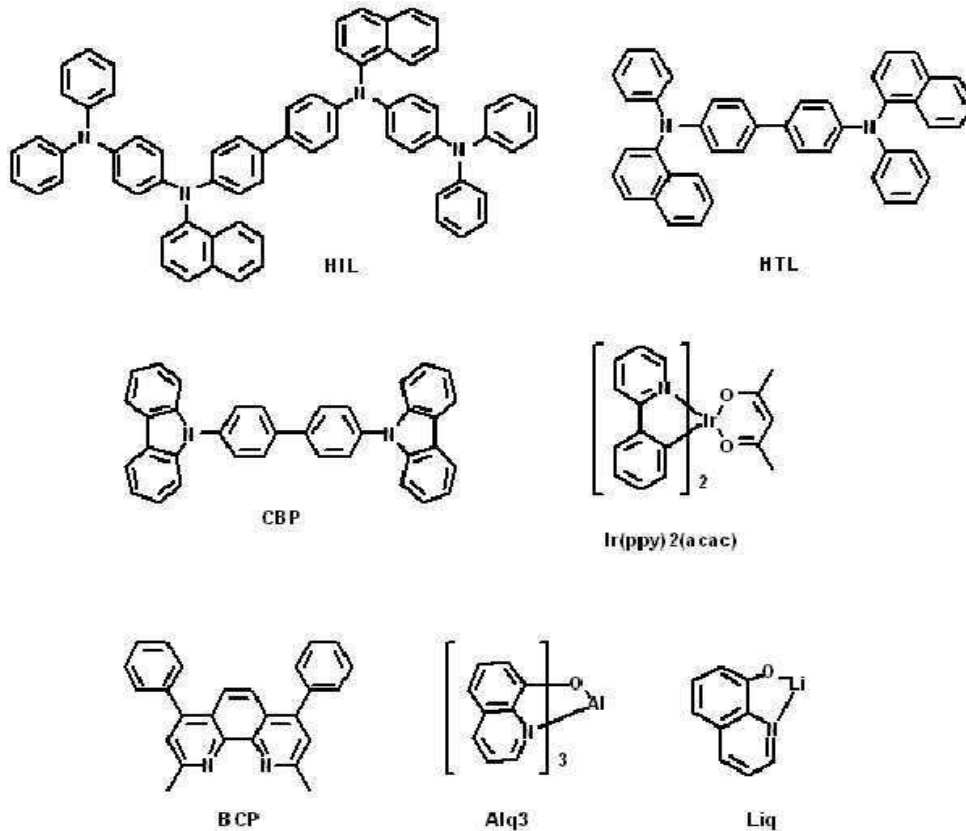
[0106] 수분을 제거시킨 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 1-C 12 g(34.4 mmol), 2-(4-브로모페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 12.2 g(35.1 mmol), 소듐 t-부톡사이드 4.9 g(52 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.8 g(0.9 mmol), 그리고 트리 t-부틸포스핀 0.8 ml(3.4 mmol)을 넣고 반응기를 다시 진공시킨 후 질소 충전 하였다. 질소 충전한 톨루엔 300 mL을 첨가해 반응물을 용해시킨 후, 130 °C에서 2 시간 가열 교반한 뒤 상온으로 식힌 후 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘을 넣어 물을 제거하고 여과한 후, 감압 농축한다. 농축 후 얻어진 고체를 헥산으로 재결정하여 흰색의 고체 화합물 38 13.6 g(수율 : 64 %)을 얻었다.

[0107] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ [ppm]: 8.27(d, 2H), 7.98(d, 1H), 7.84-7.78(m, 5H), 7.73-7.69(m, 4H), 7.62-7.46(m, 11H), 7.35(m, 2H), 7.27(t, 1H), 1.99(s, 6H)

[0108] MALDI-TOF MS: m/z 616.75, cal. 616.01

[0109] (실시예 4) 본 발명에 따른 화합물 1을 이용한 유기전기발광소자의 제작

[0110] 25mm × 25mm × 0.7mm 크기의 유리 기판 상에 막 두께가 1500 Å인 인듐 주석 산화물 (ITO)의 투명성 양극을 형성시켰다. 상기 유리 기판을 진공 증착장치에 넣어 약 10^{-7} torr로 감압하였다. 하기 화합물 HIL을 두께가 400 Å이 되도록 증착시켜 정공주입층을 형성시켰다. 이어서 하기 화합물 HTL을 두께가 300 Å이 되도록 증착시켜 정공수송층을 형성하였다. 본 발명에 따른 화합물 1을 인광 그린 호스트 재료로, 하기 화합물 Ir(ppy)₂ (acac)을 도판트 재료로 사용하여 5% 중량으로 300 Å 두께가 되도록 증착시켜 발광층을 형성하였으며, 상기 발광층 상에 본 발명의 하기 화합물 BCP를 증착시켜 막 두께 100 Å의 전자 수송층을 성막하였으며, 이어서 하기 화합물 Alq₃[트리스(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄(III)]를 두께가 300 Å이 되도록 증착시켜 전자 수송층으로 성막하였다, 그 위에 Liq (lithium quinolate)을 증착시켜 전자 주입층을 형성하였다. 이 Liq 막상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 발광 소자를 제작하였다.



[0111]

[0112]

상기와 같이 제작된 유기 발광 전자소자에 0 ~ 15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였으며, 하기와 같은 방법으로 전기 발광 특성 및 기초 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0113]

1) 소자평가

[0114]

상기 실시예 4에서 제조된 유기전기발광소자에 대하여 전압변화에 따른 소자특성을 측정하였다. 측정은 전압을 0 V 부터 15 V 까지 일정한 간격으로 증가시키면서 (주)McScience사의 PolaronixM6100 LAB OLED I-V-L Test system과 KONICA MINOLTA사의 CS-2000을 사용하여 단위소자의 휘도가 1000 cd/m² 일 때 구동전압, 전류밀도, 휘도, 발광효율, 색좌표값을 측정하였다.

[0115]

(실시예 5) 본 발명에 따른 화합물 6을 이용한 유기전기발광소자의 제작

[0116]

상기 실시예 4에서 발광용 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 6을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건 하에서 유기전기발광소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[0117]

(실시예 6) 본 발명에 따른 화합물 38을 이용한 유기전기발광소자의 제작

[0118]

상기 실시예 4에서 발광용 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 38을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건 하에서 유기전기발광소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[0119]

(비교예 1) 화합물 CBP를 이용한 유기전기발광소자의 제작

[0120]

상기 실시예 4에서 발광용 재료로서 화합물 1 대신에 화합물 CBP를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 조건 하에서 유기전기발광소자를 제작하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

표 1

No.	전압(V)	전류밀도 (mA/cm ²)	효율 (cd/A)	색좌표(x,y)	휘도 (cd/m ²)
실시예 4	6.88	2.10	47.83	0.316 , 0.627	1000
실시예 5	7.55	1.98	50.14	0.327 , 0.625	1000
실시예 6	6.84	2.20	45.52	0.319 , 0.627	1000
비교예 1	6.81	2.43	41.12	0.323 , 0.627	1000

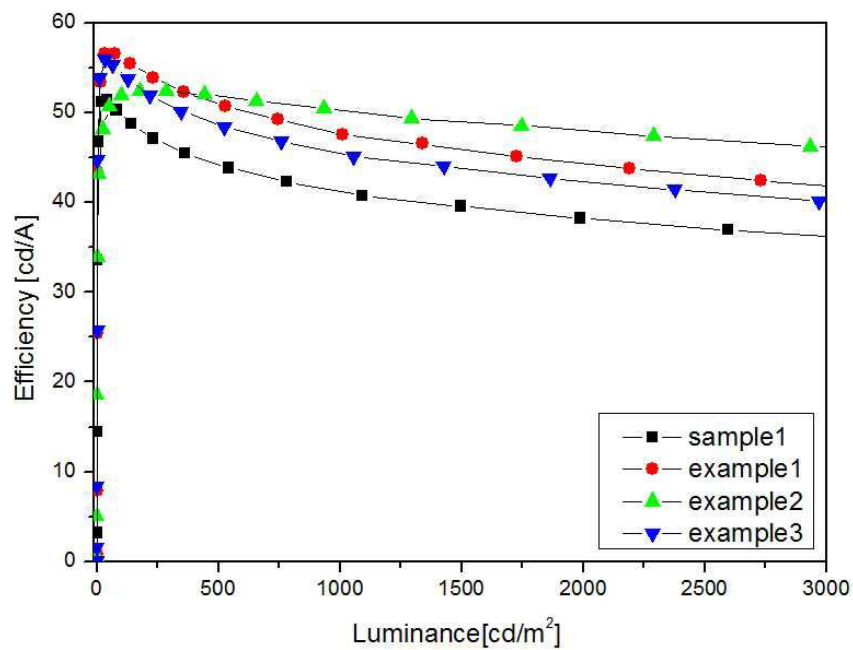
[0121]

[0122]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 유기발광화합물을 인광 호스트 물질로 발광층에 포함하는 유기전기발광소자는 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 우수한 휘도와 높은 효율을 가질 뿐만 아니라 수명특성이 높은 것을 알 수 있다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：有机电致发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020160126150A	公开(公告)日	2016-11-02
申请号	KR1020150056632	申请日	2015-04-22
[标]申请(专利权)人(译)	ALPHA CHEM		
申请(专利权)人(译)	阿尔法化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	阿尔法化学有限公司		
[标]发明人	PARK SANG MI 박상미 LEE DAE HEE 이대희 PARK SEHWAN 박세환 HAM JUSEOK 함주석 NAM HYUNGOOG 남현국 JANG SEUNG HEE 장승희 BAEK YONG GU 백용구 CHO KYU OH 조규오		
发明人	박상미 이대희 박세환 함주석 남현국 장승희 백용구 조규오		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 C07D487/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D209/82 H01L51/50 C09K2211/1018 C09K2211/1059		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机发光化合物和包含其的有机电致发光器件，并且通过驱动电压诱导有机电致发光器件的高功率效率，包括根据本发明的有机发光化合物。发光层的发光效率极低，并且具有提高功耗的优点和长久的耐久性。

