(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0055198
(43) 공개일자 2013년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0120827
(22) 출원일자 2011년11월18일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
롬엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(72) 발명자
안희춘
경기도 수원시 영통구 영통로174번길 62, 신흥빌라 105호 (망포동)
윤석근
경기도 수원시 영통구 신동 캐슬 205호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자 에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상될 뿐만 아니라 기존 재료에 비해 발광 효율과 수명특성이 좋은 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

김남균

경기도 용인시 수지구 상현동 867번지 금호베스트빌 510동 1601호

김승애

경기도 안양시 동안구 부림동 한가람삼성아파트 208동 205호

구종석

경기도 화성시 석우동 대우푸르지오아파트 109동 204호

권혁주

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 105-2003

이경주

서울특별시 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 현대홈타운)

김봉옥

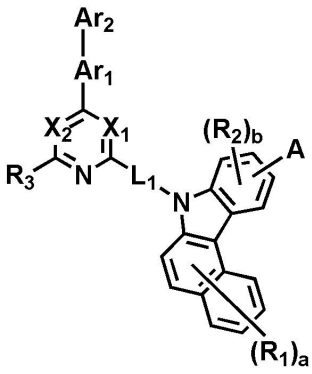
서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트아파트 208-401

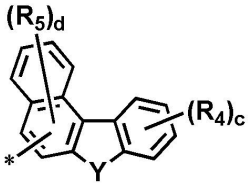
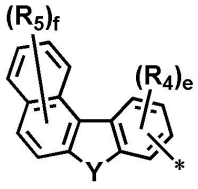
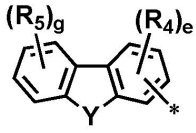
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, A는  ,  또는  이고; L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고; X_1 및 X_2는 각각 CR_6 또는 N이며; Y는 -O-, -S-, $-CR_{11}R_{12}$-또는 $-NR_{13}$-이고; Ar_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌이며; Ar_2은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 1,2-다이하이드로아세나프틸, 치환 또는 비치환된 N-카바졸, 치환 또는 비치환된 N-벤조카바졸, 또는 치환 또는 비치환된 N-다이벤조카바졸이고; R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, $-NR_{14}R_{15}$, $-SiR_{16}R_{17}R_{18}$, $-SR_{19}$, $-OR_{20}$, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노 또는 니트로이고; R_{11} 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이고; R_{14} 내지 R_{20}는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며; a 및 f는 서로 독립적으로 1 내지 6의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; b 및 e는 1 내지 3의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; c 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; d는 1 내지 5의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L_1, Ar_1, Ar_2, R_1 내지 R_6 및 R_{11} 내지 R_{20}에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알키닐, 시아노, N-카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 3

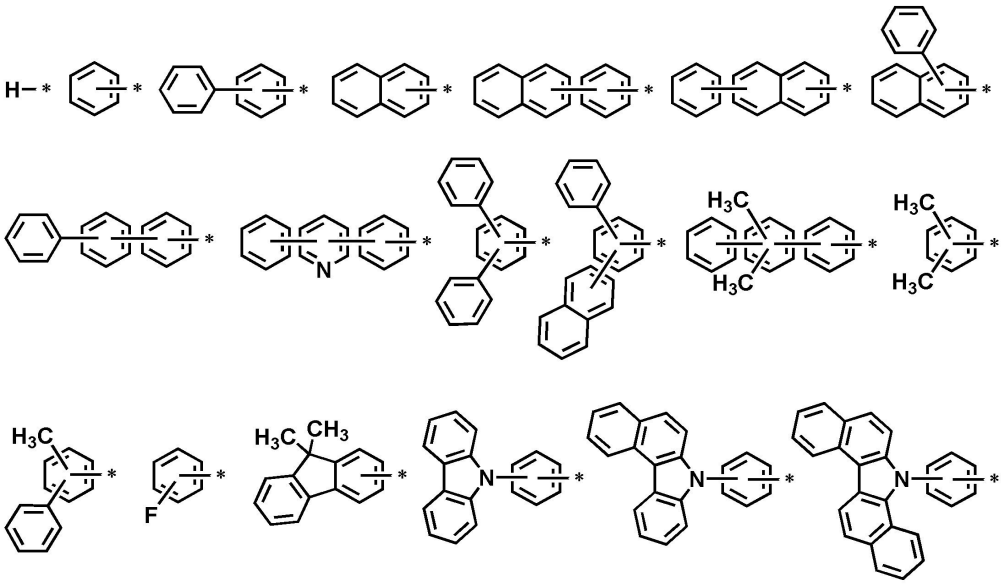
제 1항에 있어서,

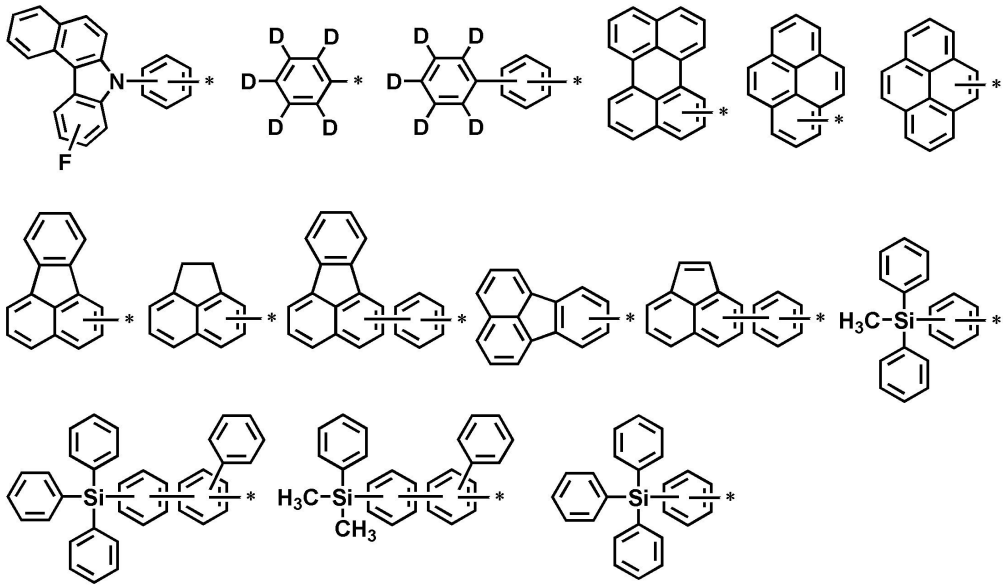
상기 L_1은 단일결합, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; X_1 및 X_2는 각각 CR_6 또는 N이며; Y는 -O-, -S-, $-CR_{11}R_{12}-$또는 $-NR_{13}-$이고; Ar_1은 단일결합 또는 (C6-C30)아릴렌이며; Ar_2은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 1,2-다이하이드로아세나프틸, 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴, 치환 또는 비치환된 N-벤조카바졸릴, 또는 치환 또는 비치환된 N-다이벤조카바졸릴이고; R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 N-카바졸릴이고; R_{11} 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이고; L_1의 헤테로아릴렌 및 아릴렌, Ar_1의 아릴렌, Ar_2의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, N-카바졸릴, N-벤조카바졸릴 및 N-다이벤조카바졸릴, R_1 내지 R_6의 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 N-카바졸릴, R_{11} 내지 R_{13}의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 시아노, N-카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 Ar_2-Ar_1-* 은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

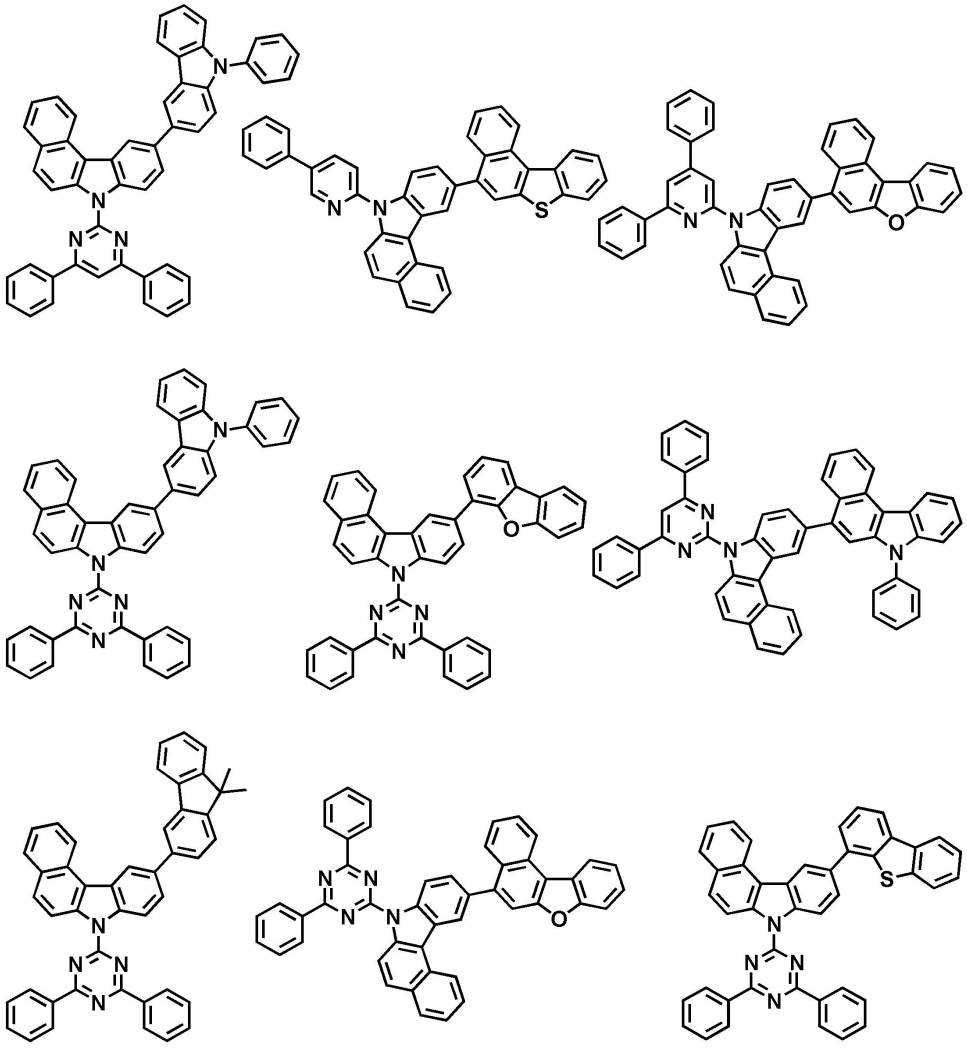


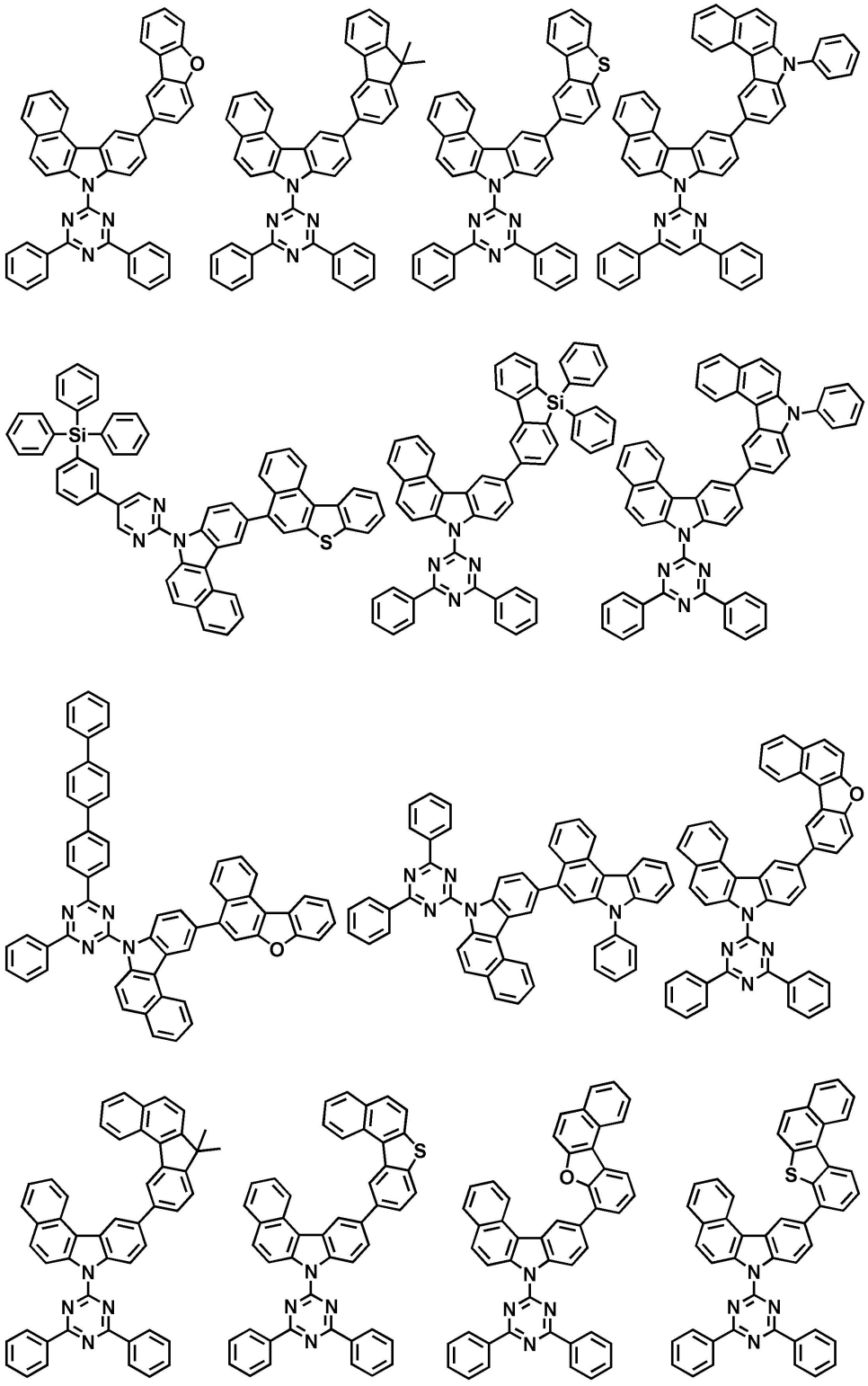


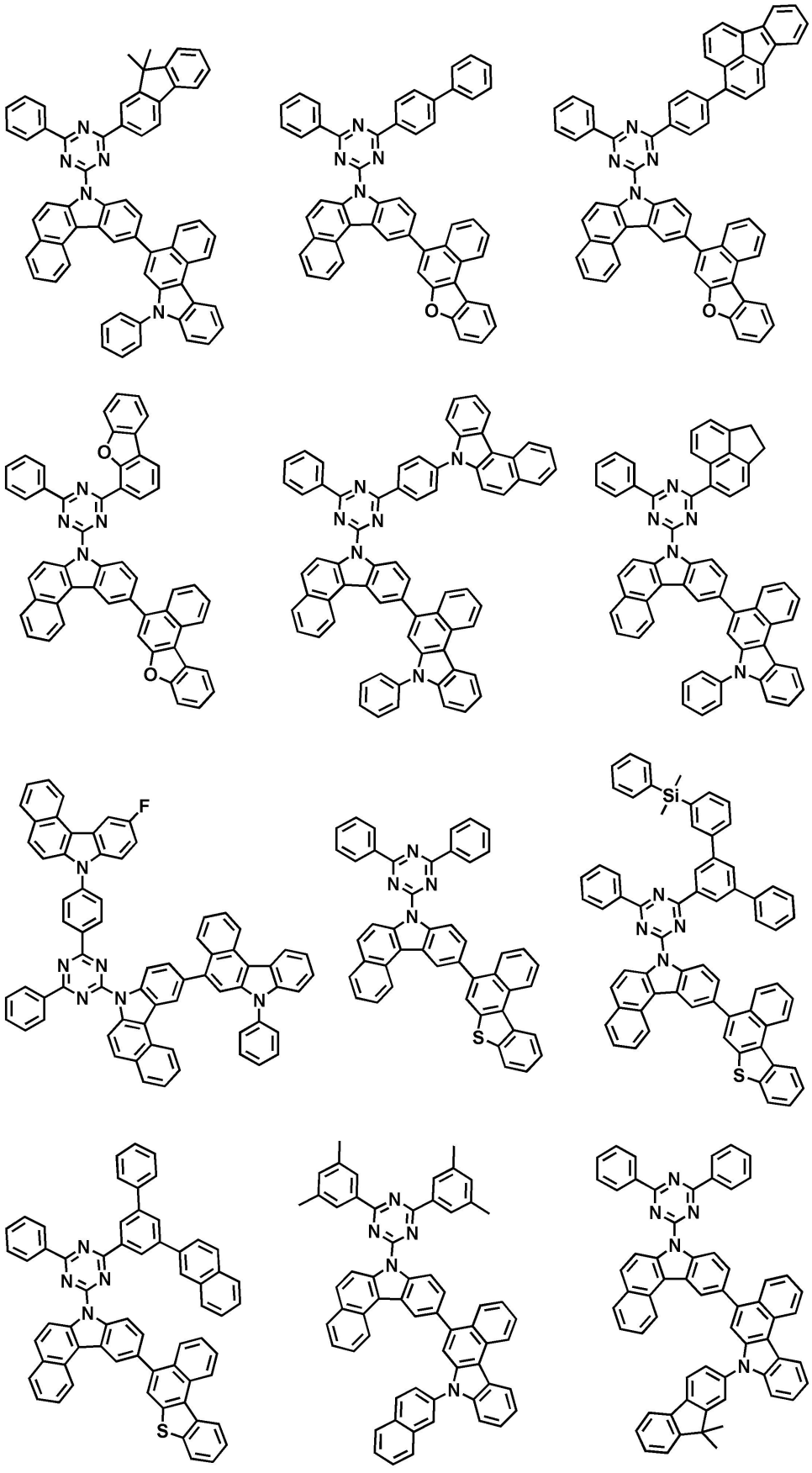
청구항 5

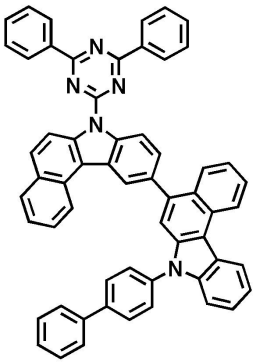
제 1항에 있어서,

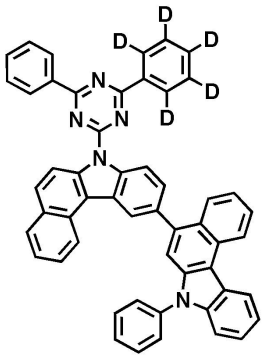
하기 화합물로부터 선택되는 유기 전자재료용 화합물.

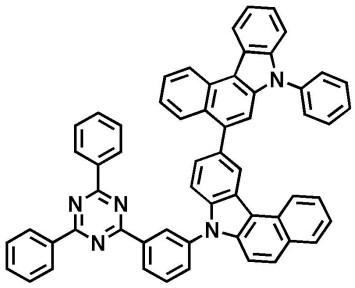


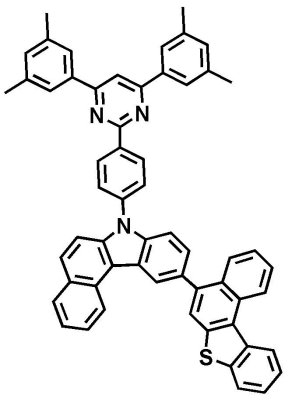


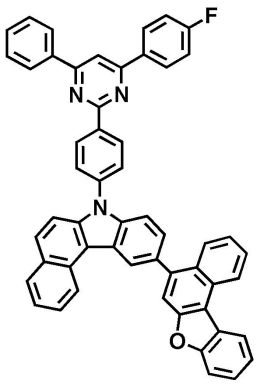


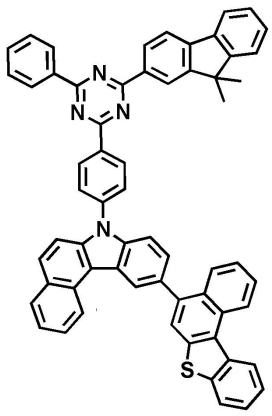


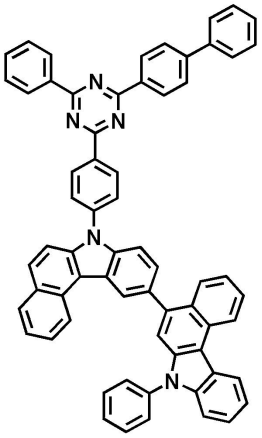


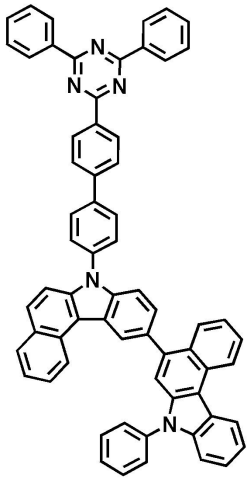


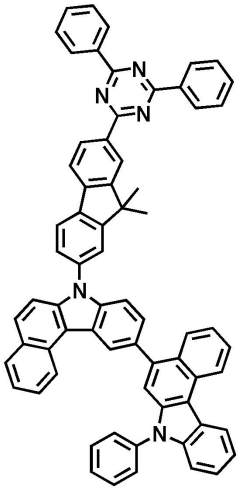


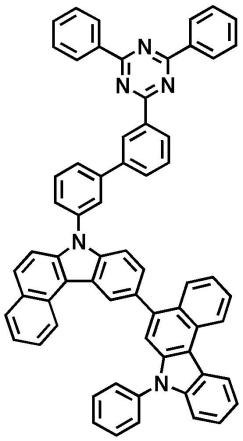


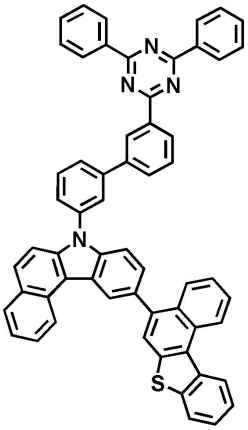


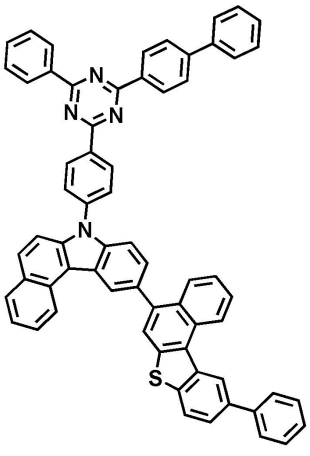


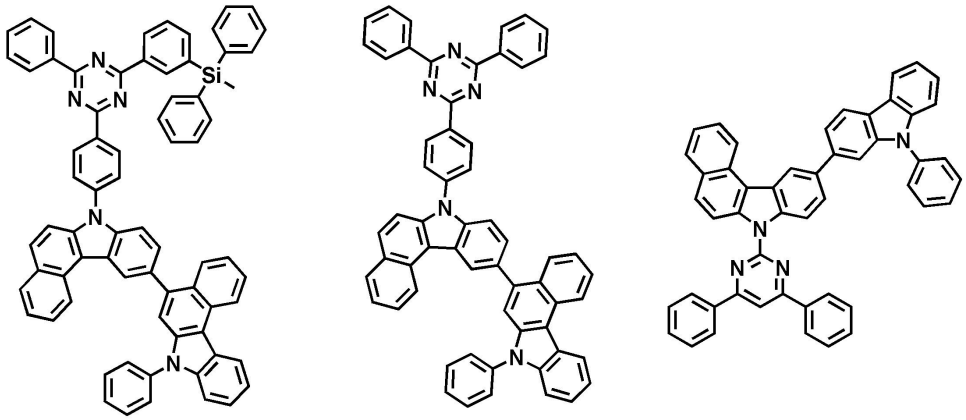












청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 유기 전자재료용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자가 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 이 유기물층이 상기 유기 전자재료용 화합물 중 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층이 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물(A); 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속을 포함하는 착체화합물(B); 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층이 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것인 유기 전계 발광 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자 에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각

RGB 별로는 (acac)Ir(btp)$_2$ (bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C-3')iridium(acetylacetonate)), Ir(ppy)$_3$ (tris(2-phenylpyridine)iridium) 및 Firpic (Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium)등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.

[0004] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)가 가장 널리 알려져 있고, BCP(Bathocuproine) 및 BAlq(aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)(4-phenylphenolate)) 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BAlq 유도체를 호스트로 이용해 고성능의 OLED를 개발한 바 있다.

[0005] 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 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = [(π/전압) × 전류효율]의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례하고, 따라서 OLED의 소비 전력을 낮으려면 전력 효율을 높여야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 사용되던 BAlq 또는 CBP와 같은 종래재료의 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에 사용할 경우 수명 측면에서도 만족스럽지 못하였다.

[0006] 한편, 국제특허공보 제WO 2006/049013호에는 축합 이환기를 골격으로 하는 유기 전기 발광 소재용 화합물을 언급하고 있다. 그러나, 상기 문헌에는 벤조카바졸에 헤테로방향족고리 및 방향족고리가 연결된 화합물을 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제특허공보 제WO 2006/049013호 (2006.05.11)

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

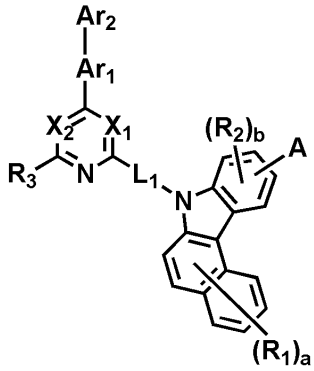
해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 전자재료용 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 전자재료용 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

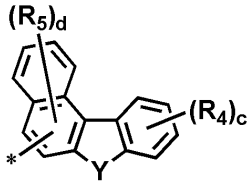
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0011] [화학식 1]



[0012]



[0013] [상기 화학식 1에서, A는 , 또는 이고; L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고; X_1 및 X_2는 각각 CR_6 또는 N이며; Y는 -O-, -S-, $-CR_{11}R_{12}$-또는 $-NR_{13}$-이고; Ar_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌이며; Ar_2은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 1,2-다이하이드로아세나프틸, 치환 또는 비치환된 N-카바졸, 치환 또는 비치환된 N-벤조카바졸, 또는 치환 또는 비치환된 N-다이벤조카바졸이고; R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, $-NR_{14}R_{15}$, $-SiR_{16}R_{17}R_{18}$, $-SR_{19}$, $-OR_{20}$, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노 또는 니트로이고; R_{11} 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이고; R_{14} 내지 R_{20}는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며; a 및 f는 서로 독립적으로 1 내지 6의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; b 및 e는 1 내지 3의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; c 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; d는 1 내지 5의 정수로, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0014] 본 발명에 기재된 알킬, 알콕시, 아릴, 헤테로아릴 등의 치환체의 정의는 공개특허 제10-2011-0098293호에 기재된 바와 동일하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0015] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 '(C1-C30)알킬'기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, '(C6-C30)아릴'기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이고, 더 바람직하게는 (C6-C12)아릴이다. '(C2-C30)헤테로아릴'기는 바람직하게는 (C2-C20)헤테로아릴이고, 더 바람직하게는 (C2-C12)헤테로아릴이다. '(C3-C30)시클로알킬'기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다.

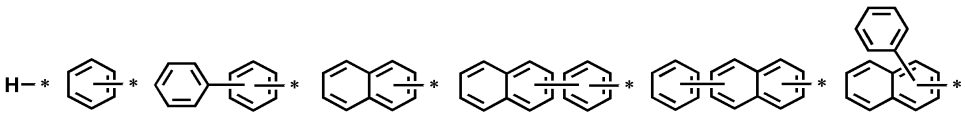
[0016] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경

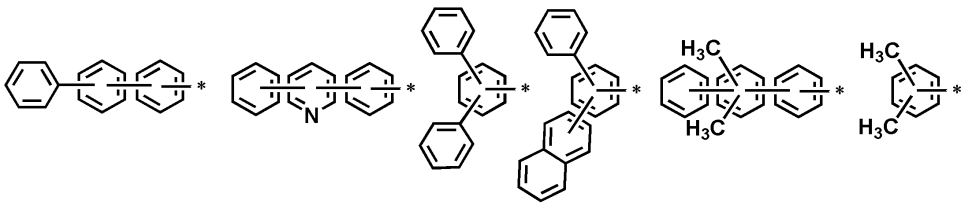
우를 뜻하며, 상기 L_1, Ar_1, Ar_2, R_1 내지 R_6 및 R_{11} 내지 R_{20}에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알키닐, 시아노, N-카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미한다.

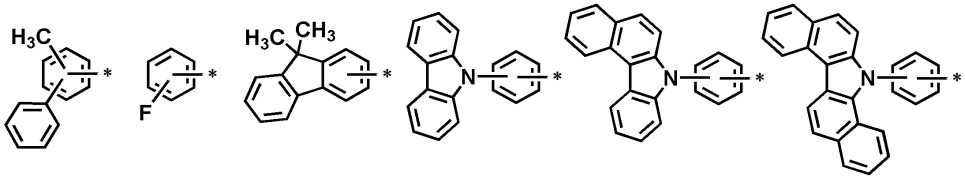
[0017] 더욱 구체적으로, 상기 L_1은 단일결합, (C2-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; X_1 및 X_2는 각각 CR_6 또는 N이며; Y는 -O-, -S-, $-CR_{11}R_{12}$-또는 $-NR_{13}$-이고; Ar_1은 단일결합 또는 (C6-C30)아릴렌이며; Ar_2은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 1,2-다이하이드로아세나프틸, 치환 또는 비치환된 N-카바졸릴, 치환 또는 비치환된 N-벤조카바졸릴, 또는 치환 또는 비치환된 N-다이벤조카바졸릴이고; R_1 내지 R_6은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 N-카바졸릴이고; R_{11} 내지 R_{13}은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이고; L_1의 헤테로아릴렌 및 아릴렌, Ar_1의 아릴렌, Ar_2의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, N-카바졸릴, N-벤조카바졸릴 및 N-다이벤조카바졸릴, R_1 내지 R_6의 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 N-카바졸릴, R_{11} 내지 R_{13}의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 시아노, N-카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

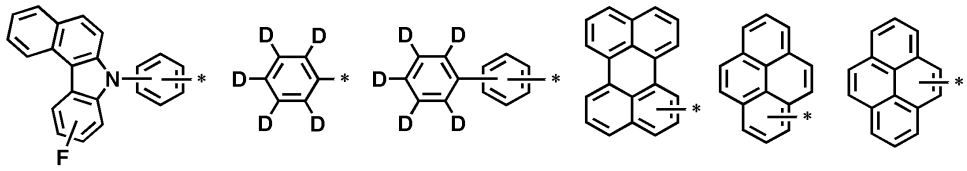
[0018] 상기 L_1은 단일결합, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 안데닐렌, 플루오레닐렌, 페난트릴렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌, 플루오란텐일, 페닐렌-나프틸렌, 퓨릴렌, 티오페닐렌, 피롤릴렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 페난트리딘일렌, 벤조디옥솔릴렌, 다이벤조퓨란닐렌 및 다이벤조싸이오페닐렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

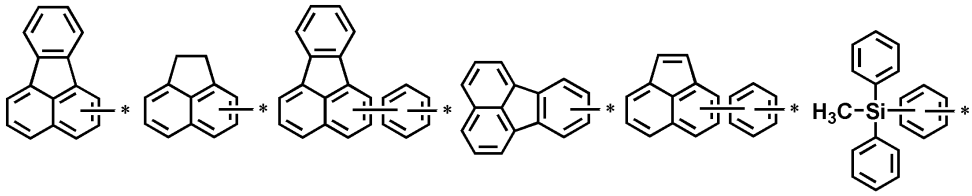
[0019] 또한, 상기 Ar_2-Ar_1-* 은 하기 구조에서 선택되는 것이 바람직하다

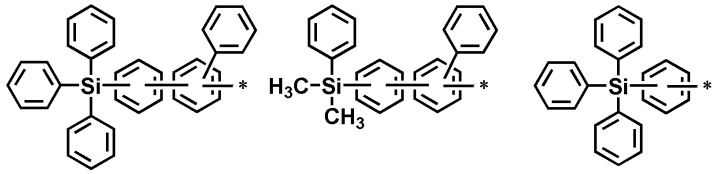
[0020] 

[0021] 

[0022] 

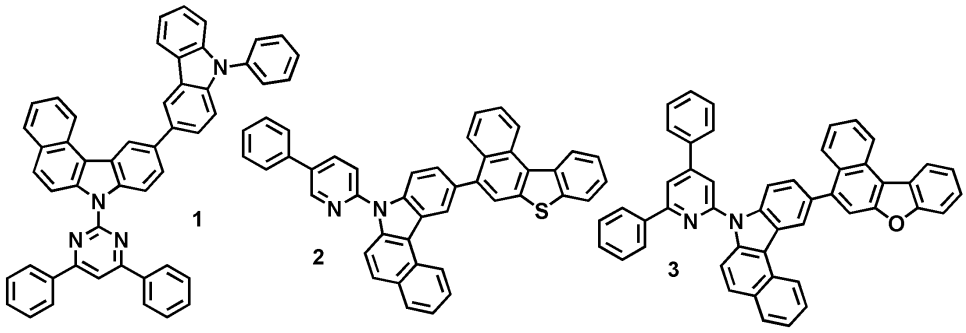
[0023] 

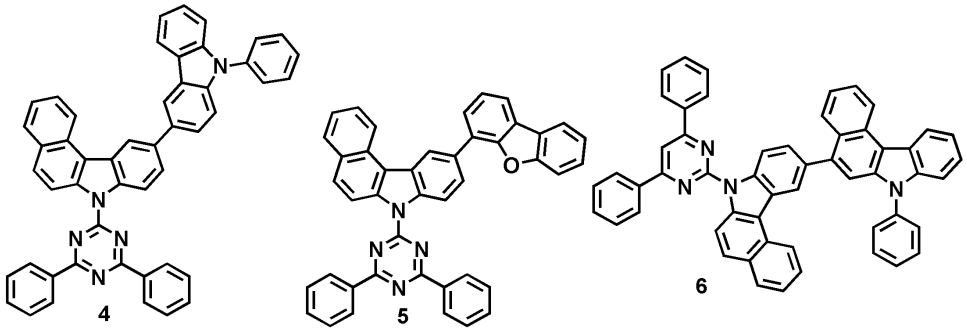


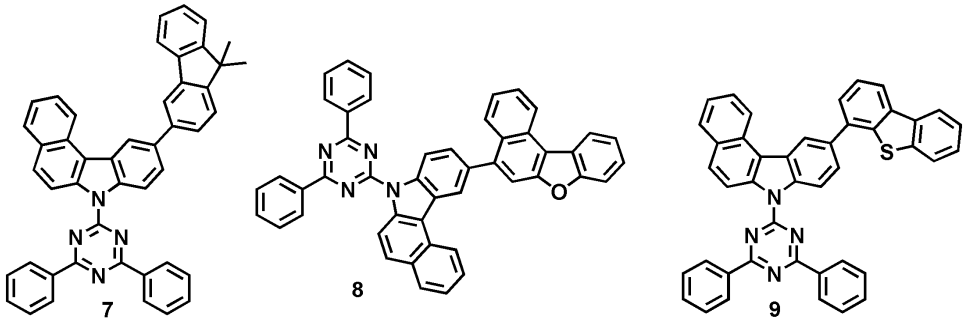


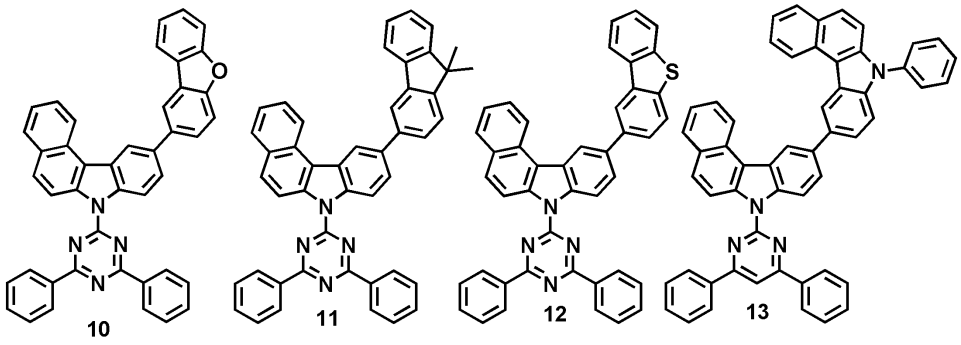
[0024]

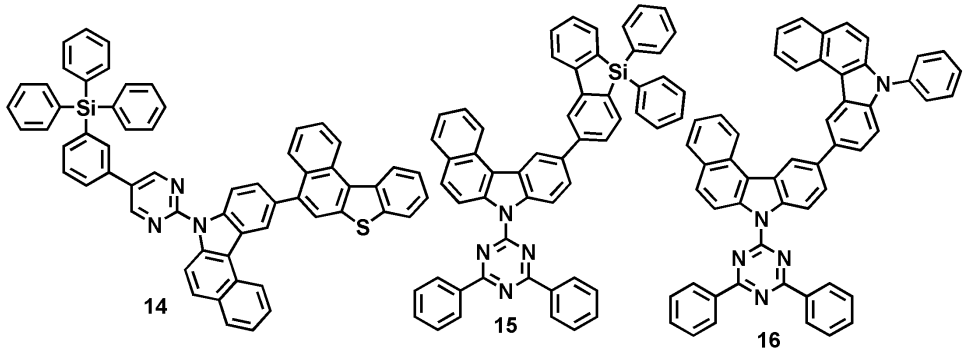
[0025] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.

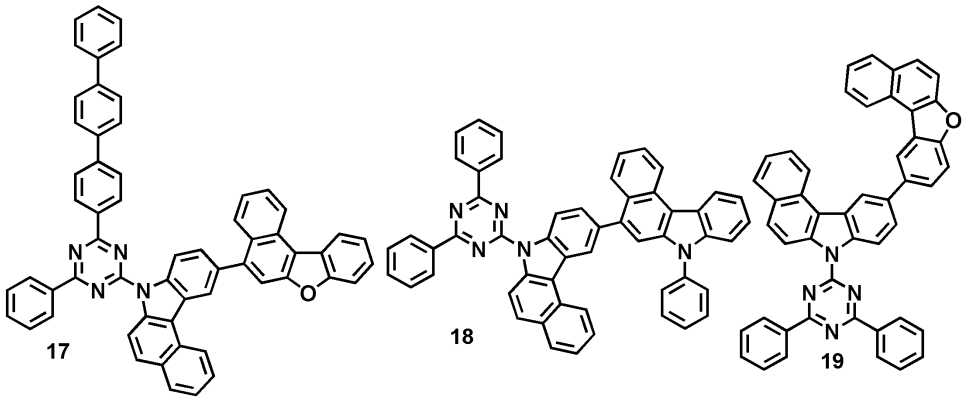
[0026] 

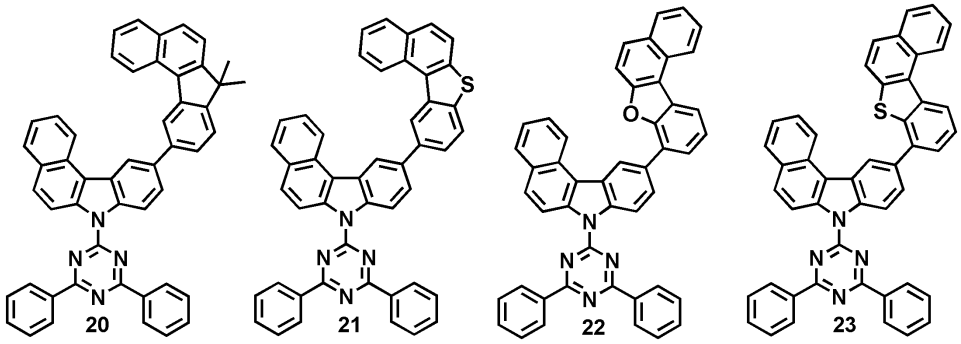
[0027] 

[0028] 

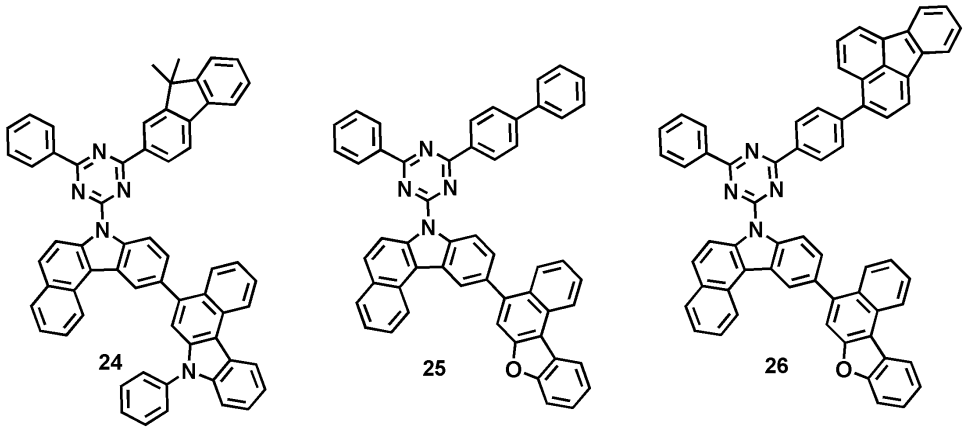
[0029] 

[0030] 

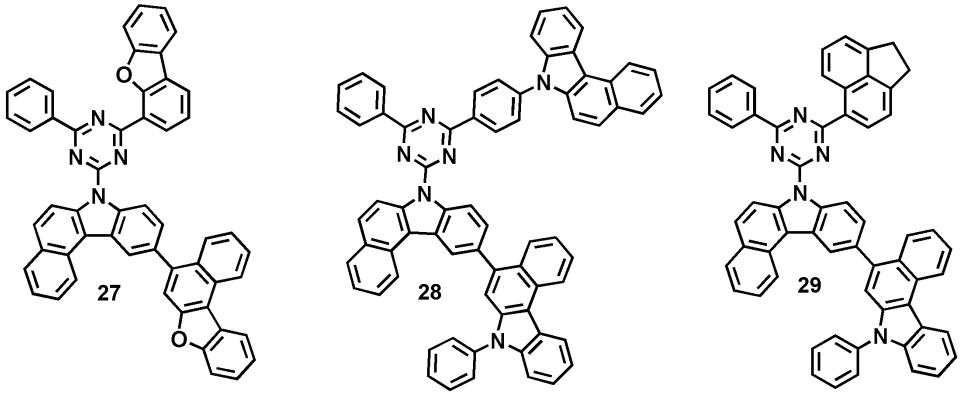
[0031] 

[0032] 

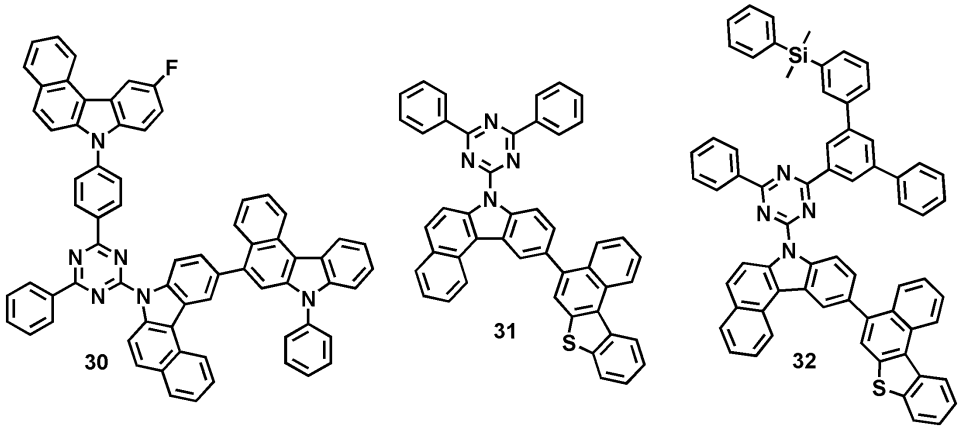
[0033]



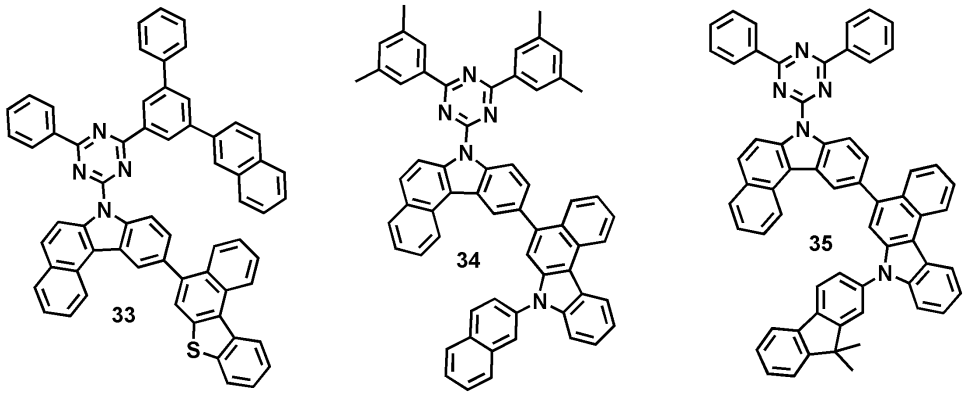
[0034]



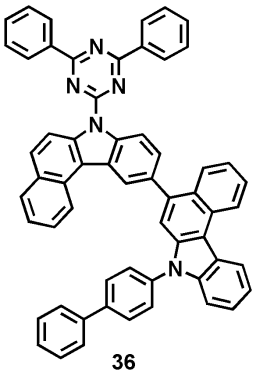
[0035]



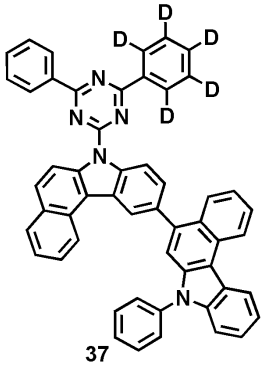
[0036]



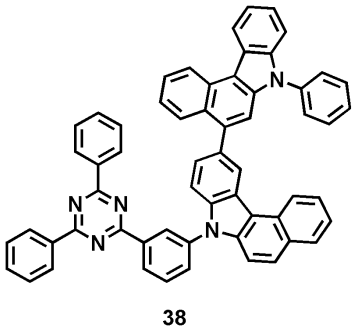
[0037]



36

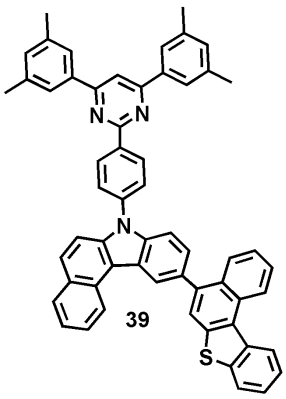


37

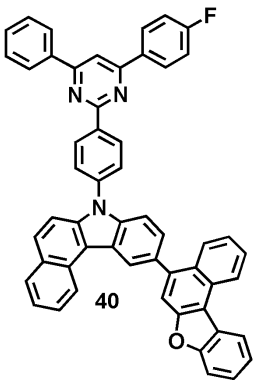


38

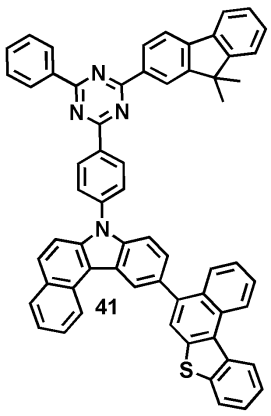
[0038]



39

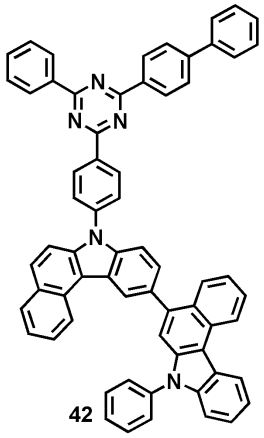


40

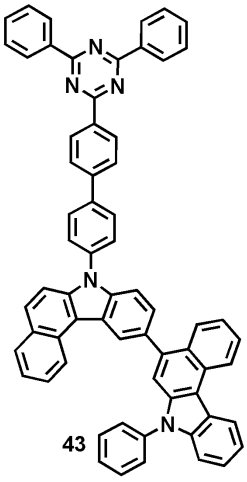


41

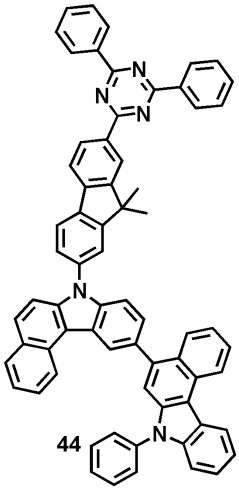
[0039]



42

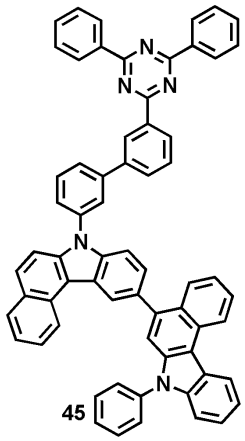


43

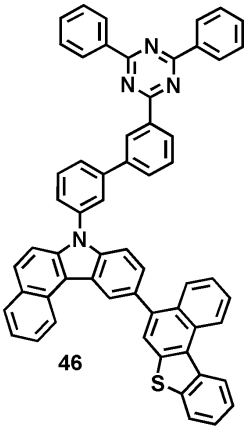


44

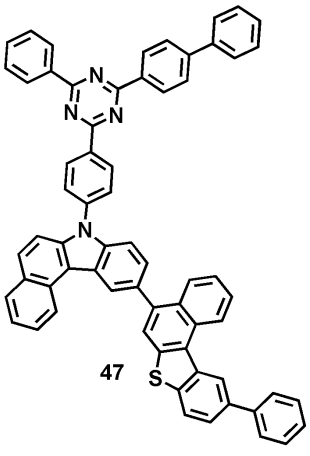
[0040]



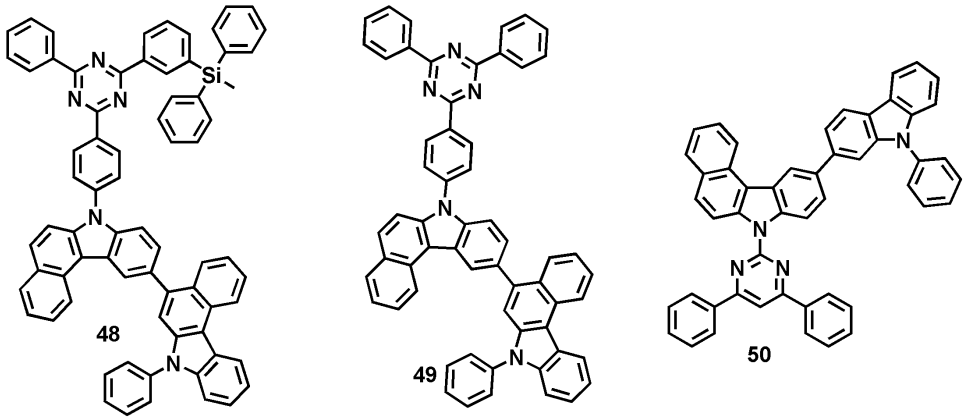
45



46



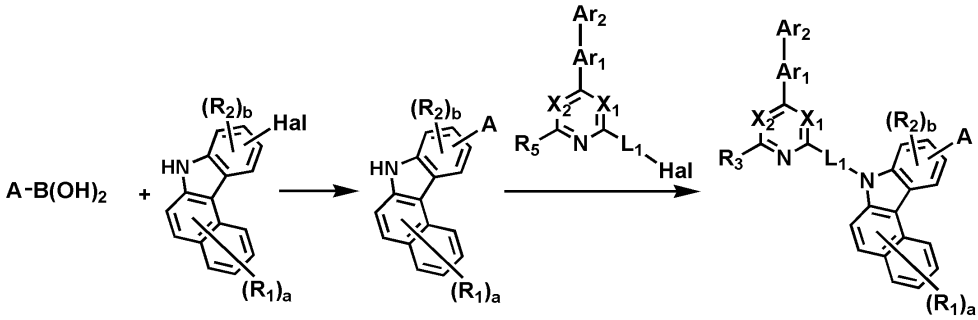
47



[0041]

[0042] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0043] [반응식 1]



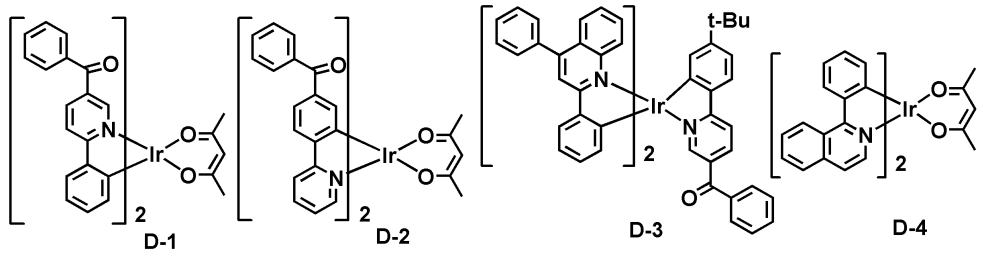
[0044]

[0045] [상기 반응식 1에서, A, X_1, Ar_1, Ar_2, L_1, R_1 내지 R_4, Y, a 및 b는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal은 할로겐이다.]

[0046] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물은 호스트 물질로 사용되어진다.

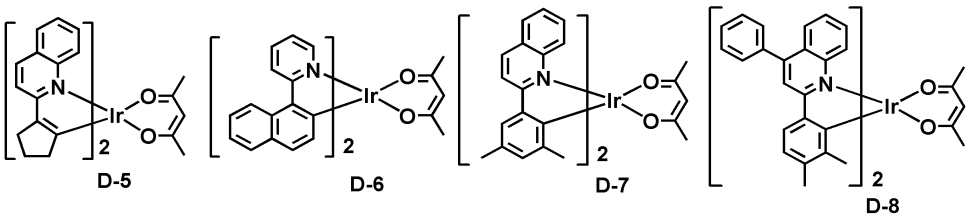
[0047] 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트에 포함되는 금속으로서는 Ir, Pt 및 Cu에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0048] 구체적으로 상기 인광 도판트 화합물로서 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

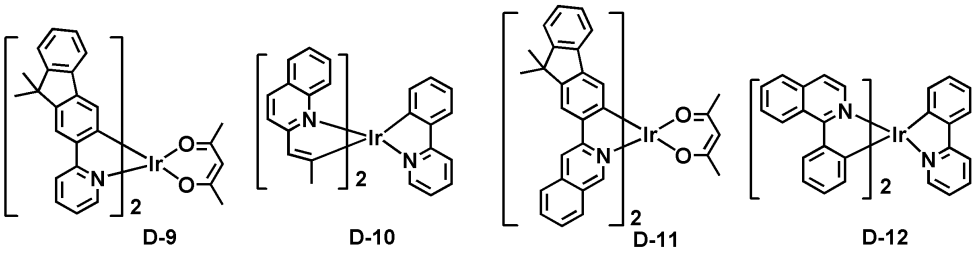


[0049]

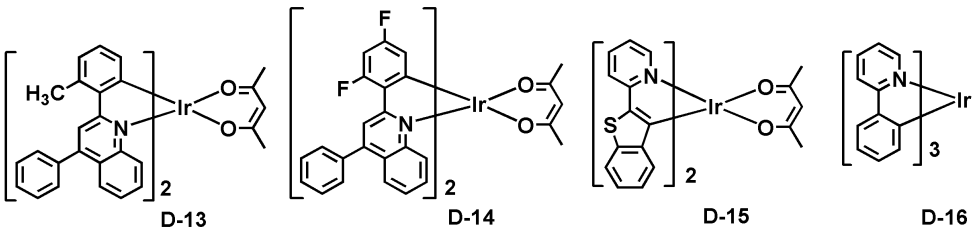
[0050]



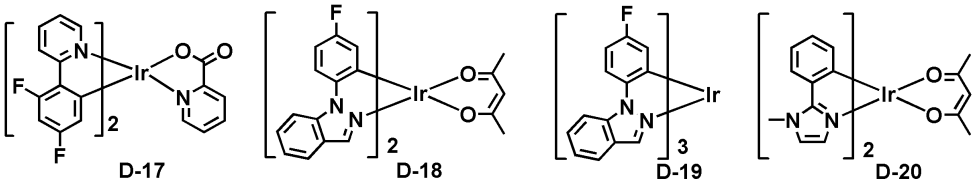
[0051]



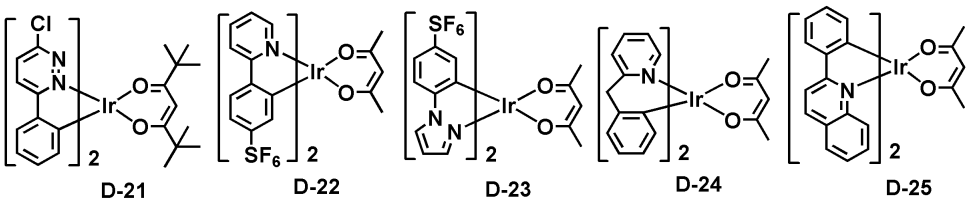
[0052]



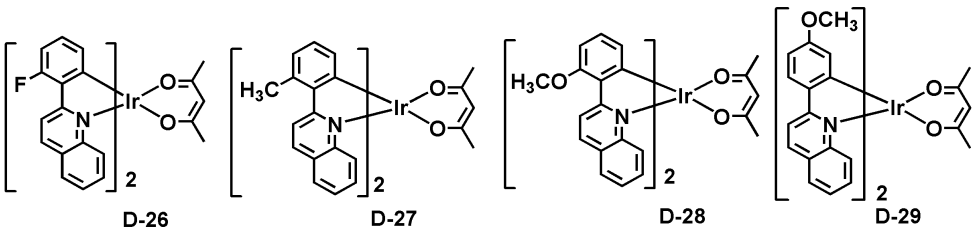
[0053]

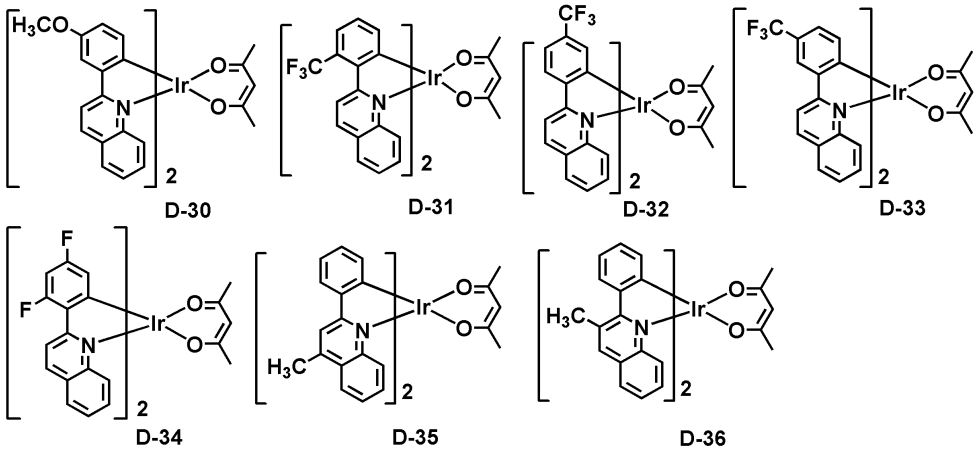


[0054]



[0055]





[0056]

[0057] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 유기물층은 상기 유기 전자재료용 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

[0060] 본 발명의 유기 전계 발광 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 칼코제나이드의 바람직한 예로는 $SiO_X(1\leq X\leq 2)$, $AlO_X(1\leq X\leq 1.5)$, SiON 또는 SiAlON 등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는 LiF, MgF_2, CaF_2, 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O, Li_2O, MgO, SrO, BaO, CaO 등이 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 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 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

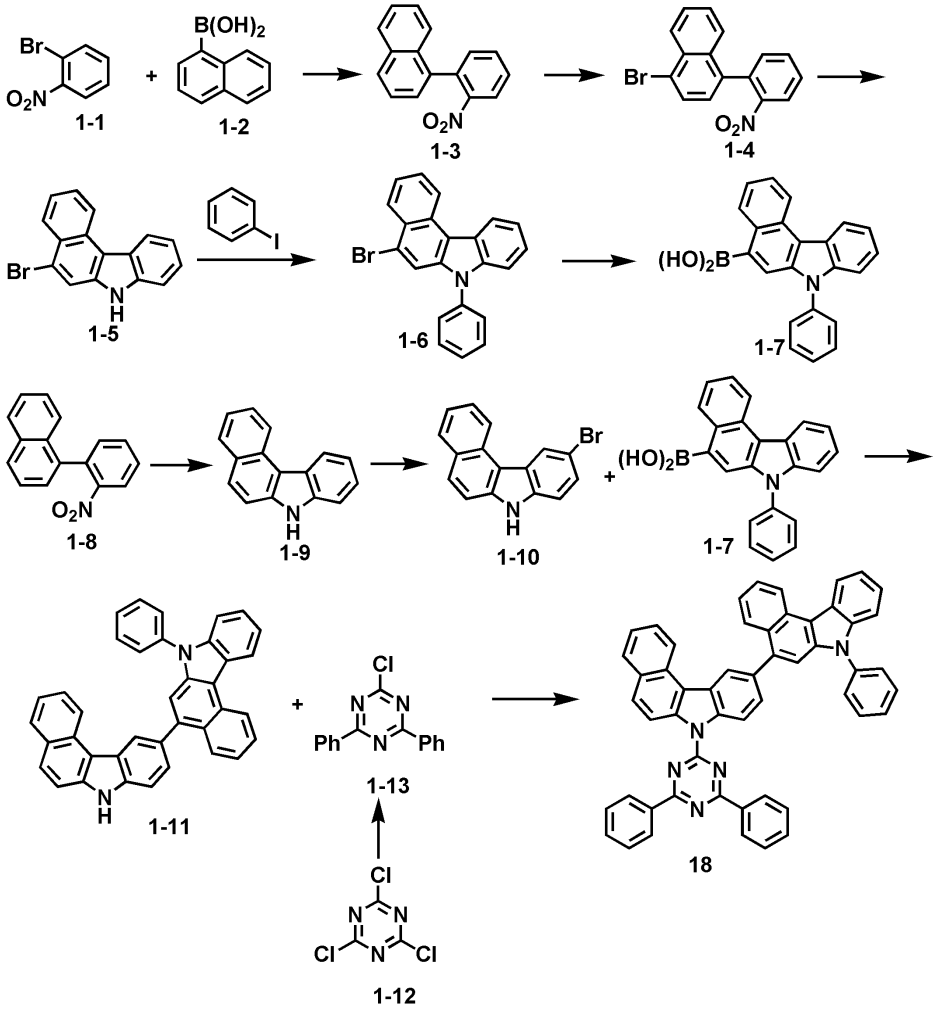
발명의 효과

[0062] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0064] [제조예 1] 화합물 18의 제조



[0065]

[0066] 화합물 1-3의 제조: 화합물 1-1 (50.7 g, 251 mmol), 화합물 1-2 (43.2 g, 251 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (11 g, 10 mmol)과 K_2CO_3 (84.2g, 609mmol)을 톨루엔(1L)/EtOH(200ml)/증류수(200ml)에 녹인 후 90℃로 2시간동안 교반시켰다. 유기층을 감압증류한 후 MeOH로 트리터레이션(trituration)하였다. 얻어진 고체를 MC에 녹여 실리카필터한 후 MC와 헥산으로 트리터레이션(trituration)하여 화합물 1-3 (50g, 80 %)을 얻었다.

[0067] 화합물 1-4의 제조: 화합물 1-3 (20g, mmol)을 CCl_4 (20ml)에 녹인 후 Br_2 (4.1g, 80.24 mmol)을 투입 후 상온에서 하룻동안 교반시켰다. 반응 종결 후 EA로 추출한 후 유기층을 농축시켰다. 실리카 컬럼 정제하여 화합물 1-4 (25.6 g, 97 %)을 얻었다.

[0068] 화합물 1-5의 제조: 화합물 1-4 (25.6g, 78 mmol)을 $P(OEt)_3$ (200ml)와 1,2-다이클로로벤젠 (150ml)에 투입한 후 150℃에서 하룻동안 교반시켰다. 반응 종결 후 감압농축 후 EA로 추출한 후 유기층을 농축시켰다. 실리카 컬럼 정제하여 화합물 1-5 (12 g, 52 %)을 얻었다.

[0069] 화합물 1-6의 제조: 화합물 1-5 (12g, 41mmol), 아이오도벤젠 (9.2ml, 82mmol), CuI (3.9g, 20.5mmol), EDA (1.4ml, 20.5mmol)과 Cs_2CO_3 (40g,123mmol)을 톨루엔 (250ml)에 투입한 후 하룻동안 환류교반시켰다. EA로 추출 후 감압증류한 후 MC/Hex으로 컬럼하여 화합물 1-6 (14g, 93 %)를 얻었다.

[0070] 화합물 1-7의 제조: 화합물 1-6 (14g, 37.6mmol)을 THF (140ml)에 녹이고 -78℃에서 2.5 M n-BuLi in Hexane (18ml, 45.1 mmol)을 첨가한 후 한 시간 동안 교반시켰다. $B(OMe)_3$ (13ml, 56.4mmol)을 천천히 첨가하여 2시간 동안 교반시켰다. 2M HCl을 첨가하여 quenching 한 후 증류수와 EA로 추출하였다. MC와 Hex으로 재결정하여 화합물 1-7 (6g, 47 %)를 얻었다.

[0071] 화합물 1-9의 제조: 화합물 1-8 (20g, 80.2mmol)을 $P(OEt)_3$ (200ml)와 1,2-다이클로로벤젠 (200ml)에 투입한 후

150℃에서 하룻동안 교반시켰다. 반응 종결 후 감압농축 후 EA로 추출한 후 유기층을 농축시켰다. 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **1-9** (8.7g, 50%)을 얻었다.

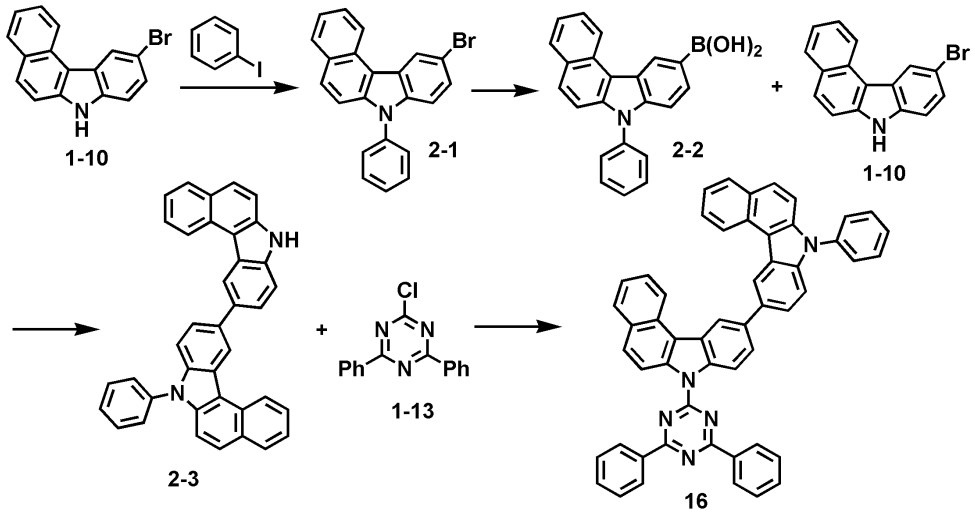
[0072] 화합물 **1-10**의 제조: 화합물 **1-9** (8.7g, 40.1mmol)을 DMF (50ml)에 녹인 후 NBS (4.7g, 40.1mmol)을 투입한 후 상온에서 하룻동안 교반시켰다. 반응 종결 후 EA로 추출한 후 유기층을 농축시켰다. 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **1-10** (9.5g, 80%)을 얻었다.

[0073] 화합물 **1-11**의 제조: 화합물 **1-7** (6g, 17.8mmol), 화합물 **1-10** (4.4g, 14.9mmol), K_2CO_3 (6.2g, 44.7mmol)과 $Pd(PPh_3)_4$ (860mg, 0.75mmol)을 톨루엔(100mL)/EtOH(20mL)/정제수(20mL)에 투입 후 95℃에서 3시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각한 뒤 정치하여 수층을 제거시켰다. 유층은 농축 후 MC로 트리터레이션(trituration)한 후 여과하여 화합물 **1-11** (7g, 92%)을 얻었다.

[0074] 화합물 **1-13**의 제조: 화합물 **1-12** (36g, 195mmol)를 THF (360ml)로 녹인 후 0℃로 냉각하고 PhMgBr (160ml)를 천천히 첨가시켰다. 실온으로 천천히 올려 2시간 교반하고 증류수를 부어 반응을 종결한 후 EA로 유기층을 추출하고, 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거시킨 뒤 건조시키고 MC/MeOH 으로 재결정하여 화합물 **1-13** (12g, 72%)을 얻었다.

[0075] 화합물 **18**의 제조: 화합물 **1-11** (800mg, 1.6mmol), 화합물 **1-13** (508mg, 1.9mmol)을 DMF (1mL)에 현탁한 뒤 60% NaH (83g, 2mmol)를 상온에서 투입하였다. 12시간 동안 교반시켰다. 정제수를 투입한 후 감압여과하였다. 얻어진 고체를 MeOH/EA로 트리터레이션(trituration)하고 MC로 녹여 실리카필터한 후 MC/n-Hexane 으로 트리터레이션(trituration)하여 화합물 **18** (1g, 83.3%)을 얻었다. MS/FAB found 739.86, calculated 739.27

[0076] [제조예 2] 화합물 **16**의 제조



[0077]

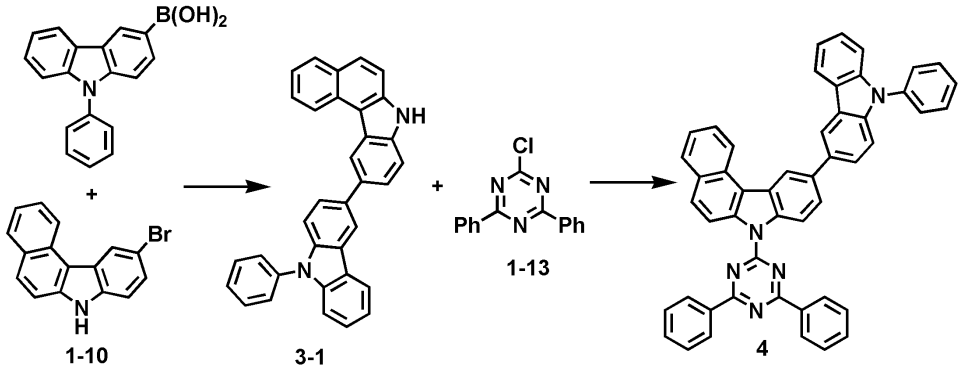
[0078] 화합물 **2-1**의 제조: 화합물 **1-10** (7.5g, 25.3mmol) 및 아이오도벤젠 (7.5ml, 51mmol)를 이용하여 제조예 1의 화합물 1-6과 동일한 방법으로 화합물 **2-1** (7.9g, 84%)를 얻었다.

[0079] 화합물 **2-2**의 제조: 화합물 **2-1** (7.5g, 79mmol) 및 $B(Oi\text{-}Pr)_3$ (6.8ml, 119mmol)를 이용하여 제조예 1의 화합물 1-7과 동일한 방법으로 화합물 **2-2** (5g, 75%)를 얻었다.

[0080] 화합물 **2-3**의 제조: 화합물 **2-1** (8g, 27mmol) 및 화합물 **2-2** (10.9g, 32.4mmol)를 이용하여 제조예 1의 화합물 1-11과 동일한 방법으로 화합물 **2-3** (11.5g, 87%)를 얻었다.

[0081] 화합물 **16**의 제조: 화합물 **2-3** (2.9g, 5.7mmol) 및 화합물 **1-13** (1.7g, 6.3mmol)를 이용하여 제조예 1의 화합물 18과 동일한 방법으로 화합물 **16** (11.5g, 87%)를 얻었다. MS/EIMS found 739.86, calculated 739.27

[0082] [제조예 3] 화합물 4의 제조

[0083] 

[0084] 화합물 3-1의 제조: 9-페닐카바졸릴-3-보론산 (9.3g, 32.4mmol) 및 화합물 1-10 (4.3g, 27mmol)를 이용하여 제조예 1의 화합물 1-11과 동일한 방법으로 화합물 3-1 (9.7g, 78%)를 얻었다.

[0085] 화합물 4의 제조: 화합물 3-1 (2.3g, 5mmol) 및 화합물 1-13 (1.5g, 5.5mmol)를 이용하여 제조예 1의 화합물 18과 동일한 방법으로 화합물 4 (2.5g, 72%)를 얻었다. MS/EIMS found 689.80, calculated 689.26

[0086] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0087] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 $N^1,N^{1'}$-([1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스(N^1-(나프탈렌-1-일)-N^4,N^4-다이페닐벤젠-1,4-다이아민) ($N^1,N^{1'}$-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N^1-(naphthalen-1-yl)-N^4,N^4-diphenylbenzene-1,4-diamine) 을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐 (N,N'-di(4-biphenyl)-N,N'-di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 18을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-11을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4%중량으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-다이(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 (2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole)을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 50%중량으로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 2nm두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다. 그 결과, 3.5V의 전압에서 15.7 mA/cm^2의 전류가 흘렀으며, 1040 cd/m^2의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 35시간 이상이었다.

[0088] [실시예 2] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0089] 발광재료로서 호스트에는 화합물 4, 도판트에는 화합물 D-7 을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 3.8 V의 전압에서 7.8 mA/cm^2의 전류가 흘렀으며, 1020 cd/m^2의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 40시간 이상이었다.

[0090] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0091] 발광재료로서 호스트에는 화합물 16, 도판트에는 화합물 D-11 을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 4.0 V의 전압에서 12.5 mA/cm^2의 전류가 흘렀으며, 1010 cd/m^2의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 40시간 이상이었다.

[0092] [비교예 1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

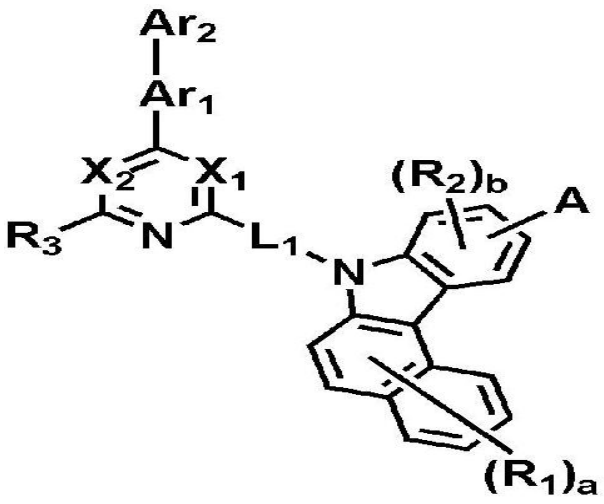
[0093] 발광재료로서 호스트에는 4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐 (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)을 이용하고, 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)4-페닐페놀레이트 (aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate)을 10nm 두께로 증착, 도판트에는 화합물 **D-11**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 8.2 V의 전압에서 20.0 mA/cm^2의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m^2의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는 시간이 10시간 이상이었다.

[0094] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

专利名称(译)	有机电子材料用新型化合物和使用该化合物的有机电致发光器件技术领域本发明涉及有机电子材料用新型化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。		
公开(公告)号	KR10201300551 98A	公开(公告)日	2013-05-28
申请号	KR1020110120827	申请日	2011-11-18
[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)	롬엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	롬엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	AHN HEE CHOON 안희춘 YOON SEOK KEUN 윤석근 KIM NAM KYUN 김남균 KIM SEUNG AE 김승애 KU JONG SEOK 구종석 KWON HYUCK JOO 권혁주 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	안희춘 윤석근 김남균 김승애 구종석 권혁주 이경주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L51/50		
CPC分类号	C07D401/14 C07D401/12 C07D407/14 C07D405/14 C07D401/08 C07D403/14 C07D409/14 C07D401/10 C07D401/04 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电子材料用新型化合物和有机电致发光器件技术领域本发明涉及有机电子材料用新型化合物和含有该化合物的有机电致发光器件。本发明的有机电子材料用化合物具有高电子转移效率，从而防止器件制造过程中的结晶化，从而改善了器件的电流特性。此外，OLED器件具有降低器件的驱动电压和提高功率效率的优点，以及制造具有比现有材料更好的发光效率和寿命特性的OLED器件。


Ar2
Ar1
X2
X1
R3
N
L1
N
(R2)b
A
(R1)a