



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월03일
(11) 등록번호 10-1468402
(24) 등록일자 2014년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0132445
(22) 출원일자 2012년11월21일
심사청구일자 2013년10월11일
(65) 공개번호 10-2014-0065197
(43) 공개일자 2014년05월29일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009123976 A*
KR1020110015836 A
KR1020120034648 A
KR1020120057561 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롬엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(72) 발명자
김치식
경기 화성시 동탄반석로 71, 441동 1201호 (반송동, 솔빛마을쌍용예가아파트)
이선우
경기 오산시 오산로 49-5, 104동 108호 (갈곶동, 오산케이씨씨스위첸)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 효율이 종래 재료에 비해 우수하다. 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용한 유기 전계 발광 소자는 구동 전압이 낮음으로 인해 전력 효율이 높고 소비전력을 개선시킬 수 있으며, 전류 효율 또한 높다.

(72) 발명자

김영광

경기 화성시 삼성전자로 16, 707 (석우동, 리치안 오피스텔)

이경주

서울 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 도화현대홈타운아파트)

박경진

경기 성남시 중원구 원터로 31, A 202 (하대원동, 동현빌라)

권혁주

서울 강남구 학동로68길 29, 105동 2003호 (삼성동, 삼성동힐스테이트1단지아파트)

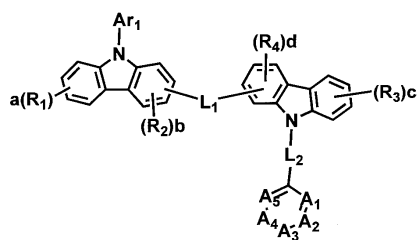
김봉욱

서울 강남구 삼성로111길 8, 208동 401호 (삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.



상기 화학식 1에서,

L_1 은 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기이고;

L_2 는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기이며;

Ar_1 은 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기이고;

A_1 내지 A_5 는 각각 독립적으로 CR 또는 N이며, 단 적어도 하나는 N이고;

R은 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴기이고;

R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기이거나;

R_1 내지 R_4 는 서로 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

a 내지 d는 각각 1이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 L_1 , L_2 , Ar_1 , R 및 R_1 내지 R_4 에서 치환 알킬, 치환 아릴(렌) 및 치환 헤테로아릴(렌)의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

L_1 이 (C1-C6)알킬로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴렌기이고;

L_2 가 단일결합 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기이고;

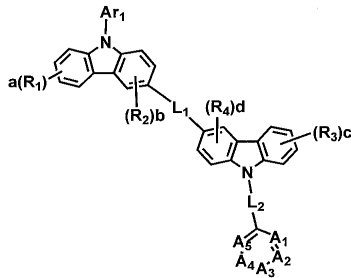
Ar₁이 (C1-C6)알킬, 시아노 또는 할로겐으로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴기이고;

R이 수소; (C1-C6)알킬 또는 (C1-C6)알킬실릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴기; 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴기인, 유기 전계 발광 화합물.

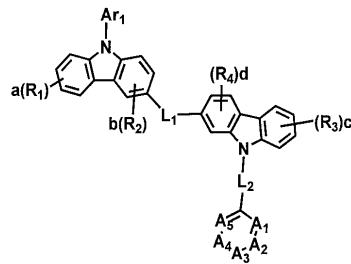
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1이 하기 화학식 (1-1) 내지 화학식 (1-4)로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

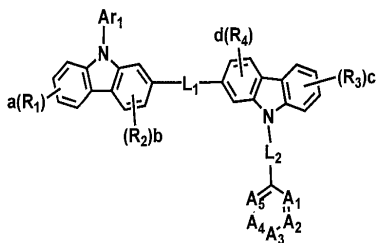
화학식 (1-1)



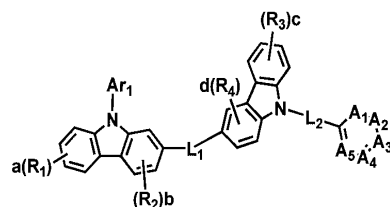
화학식 (1-2)



화학식 (1-3)



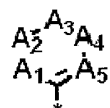
화학식 (1-4)

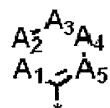


상기 화학식 (1-1) 내지 화학식 (1-4)에서,

L₁, L₂, Ar₁, A₁ 내지 A₅, R₁ 내지 R₄, a, b, c 및 d는 제1항에서 정의한 바와 같다.

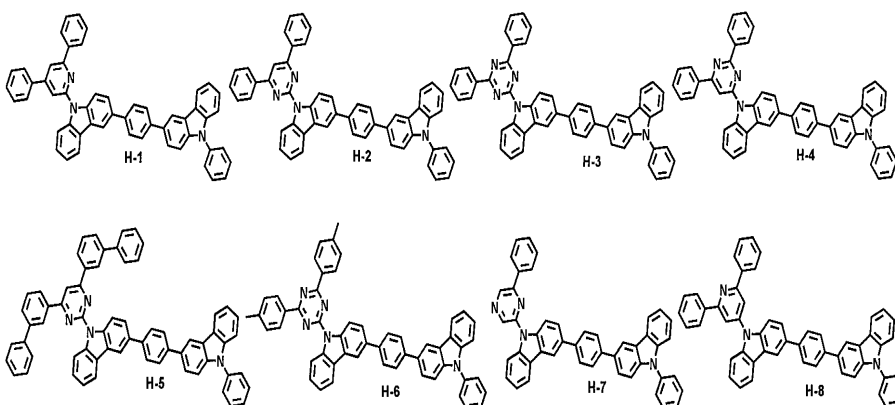
청구항 6

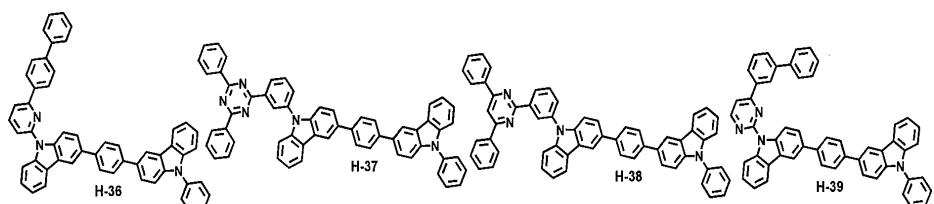
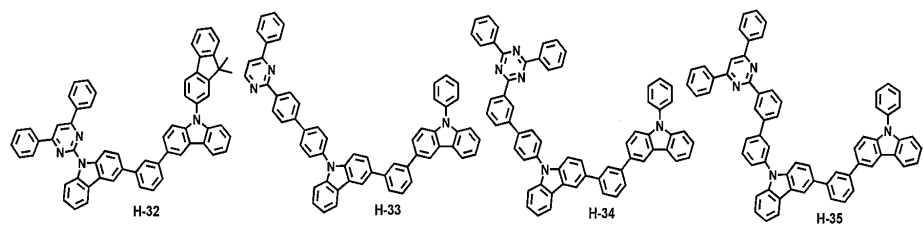
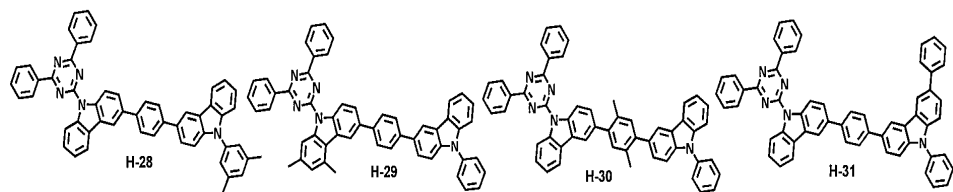
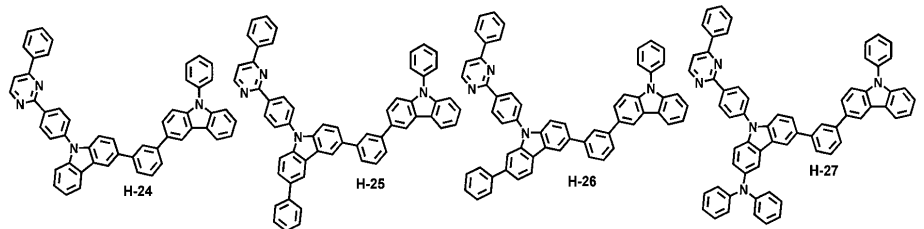
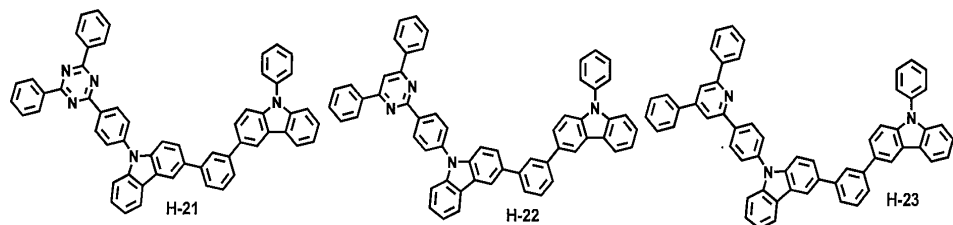
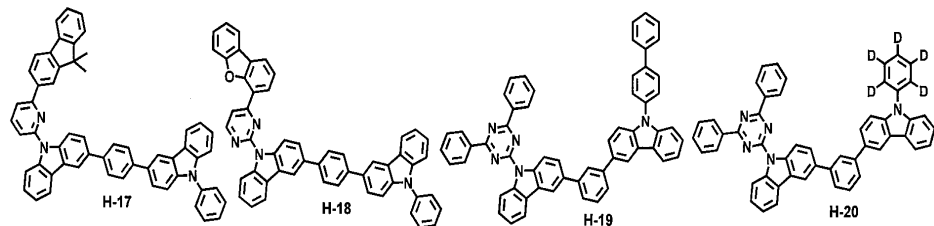
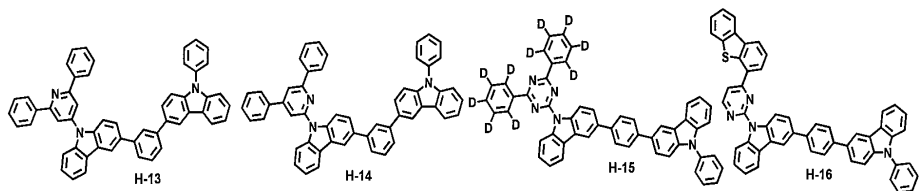
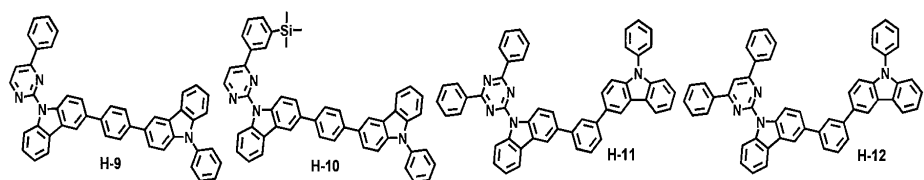


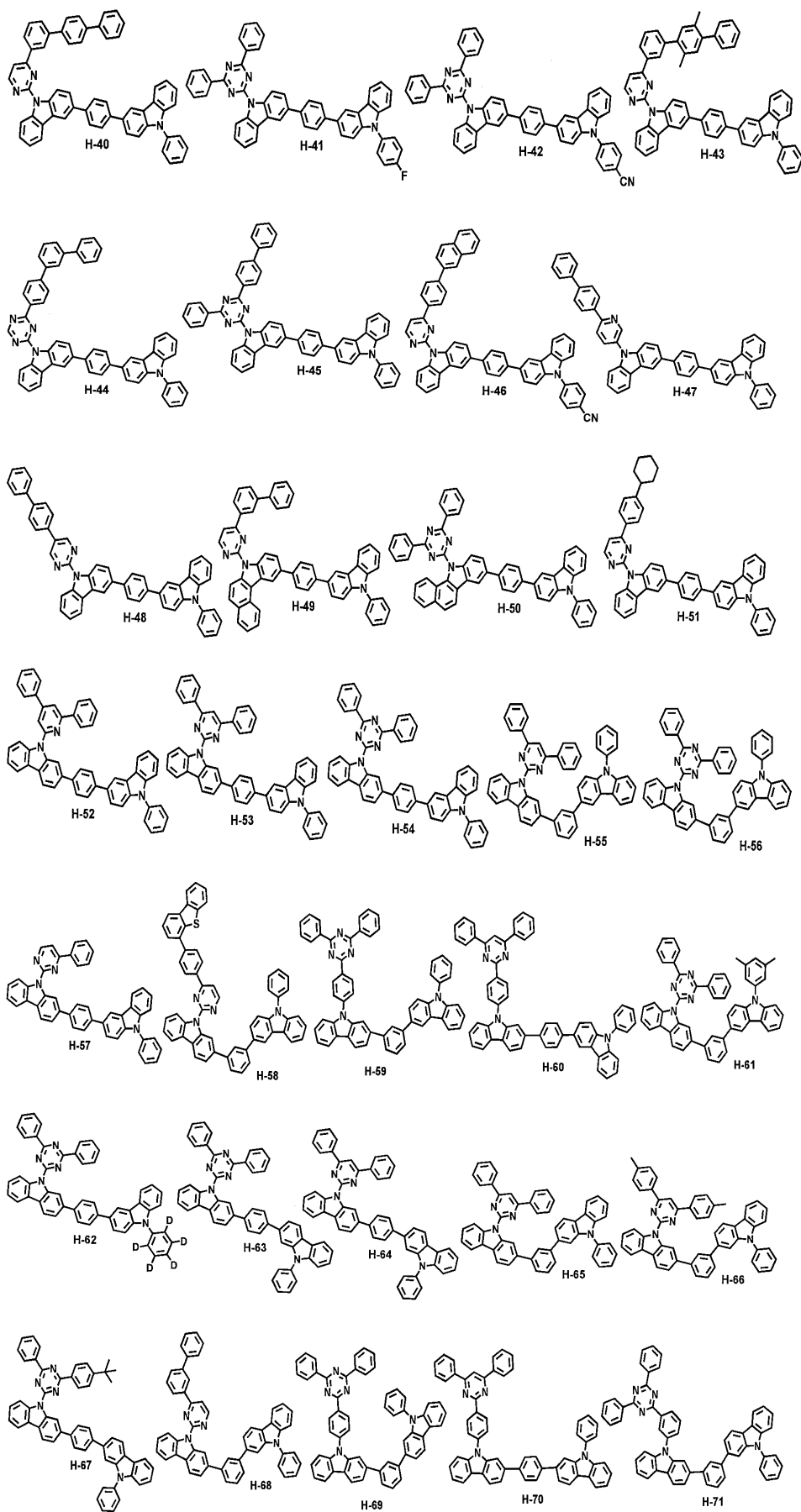
제1항에 있어서, 은 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피라진, 피리다진 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 화합물

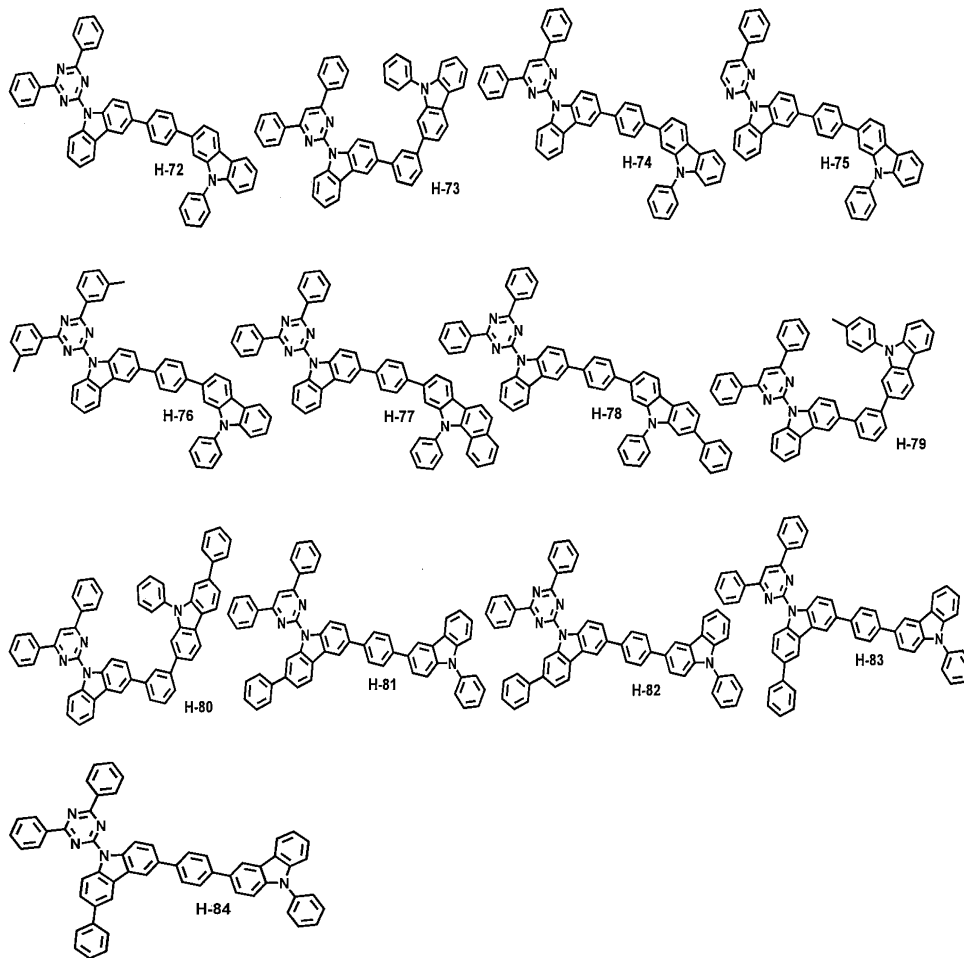
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계 발광 화합물.









청구항 8

제1항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 표시 소자 중, 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL 소자)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[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 EL 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 발광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전계 발광의 메커니즘상 형광 발광 재료에 비해 인광 발광 재료가 이론적으로 4 배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있다는 점에서 인광 발광 재료의 개발 연구가 널리 수행되고 있다. 현재까지 이리듐(III) 착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리딘네이트-N,C-3')이리듐(아세틸아세토네이트)[(acac)Ir(btp)₂], 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 [Ir(ppy)₃] 및 비스(4,6-디플루오로페닐피리딘네이트-N,C2)피콜리네이트이리듐 [Firpic] 등의 재료가 알려져 있다.

[0004] 발광 재료는 색순도, 발광 효율 및 안정성을 향상시키기 위해 호스트 재료에 발광 재료(도판트)를 혼합하여 사용하기에 한다. 이와 같은 발광 재료(도판트)/호스트 재료 체계를 사용할 때, 호스트 재료는 발광 소자의 효율과 성능에 큰 영향을 미치므로, 그 선택이 중요하다. 종래 기술에서, 인광용 호스트 재료로는 4,4'-N,N'-디카

르바졸-비페닐(CBP)이 가장 널리 알려져 있었다. 최근에는, 일본의 파이오니어 등이 정공 차단층의 재료로 사용되던 바토큐프로인(Bathocuproine, BCP) 및 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)(Balq) 등을 호스트 재료로 이용해 고성능의 유기 EL 소자를 개발한 바 있다.

[0005] 그러나 기존의 이러한 인광용 호스트 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 다음과 같은 단점이 있다: (1) 유리 전이 온도가 낮고 열적 안정성이 낮아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변한다. (2) 유기 EL 소자에서 전력효율 = $[(\pi/\text{전압}) \times \text{전류효율}]$ 의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례한다. 그러나, 인광용 호스트 재료를 사용한 유기 EL 소자는 형광 재료를 사용한 유기 EL 소자에 비해 전류 효율(cd/A)은 높으나, 구동 전압 역시 상당히 높기 때문에 전력 효율(lm/w) 면에서 큰 이점이 없다. (3) 또한, 유기 EL 소자에 사용할 경우, 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하며, 발광 효율도 여전히 개선이 요구된다.

[0006] 한편, 유기 EL 소자에서 정공 주입 및 수송 재료로서 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(TPD), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA) 등이 사용되어 왔으나, 이러한 물질을 사용한 경우 유기 EL 소자는 양자 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.

[0007] 일본 공개특허공보 제2007-194241호 또는 제2009-194042호는 2개의 카바졸이 아릴, 헤테로아릴 또는 플루오렌계 그룹을 통해 연결된 화합물을 유기 전계 발광 소자용 화합물로 개시하고 있다. 그러나, 상기 문헌에 개시된 화합물들을 포함한 유기 EL 소자들은 전력 효율, 발광 효율, 양자 효율 및 수명 등의 측면에서 여전히 만족스럽지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2007-194241호 (2007년 8월 2일 공개)

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 제2009-194042호 (2009년 8월 27일 공개)

발명의 내용

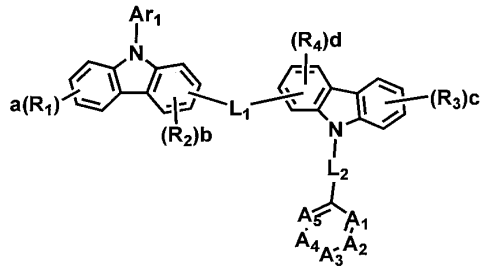
해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명의 목적은 첫째, 기존의 재료보다 발광 효율, 전력 효율 및 소자 수명이 우수한 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이며, 둘째, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 2개의 카바졸이 아릴 또는 헤테로아릴 그룹을 통해 연결된 화합물에서 한 쪽 카바졸의 질소원자에 N 함유 방향족 환이 결합되어 있는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] L_1 은 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴렌기이고;

[0015] L_2 는 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴렌기이며;

[0016] Ar_1 은 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴기이고;

[0017] A_1 내지 A_5 는 각각 독립적으로 CR 또는 N이며, 단 적어도 하나는 N이고;

[0018] R은 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기이고;

[0019] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나;

[0020] R_1 내지 R_4 는 서로 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0021] a 또는 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a 또는 c가 2 이상인 경우 각각의 R_1 및 각각의 R_3 는 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0022] b 또는 d는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, b 또는 d가 2 이상인 경우 각각의 R_2 및 각각의 R_4 는 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 효율 및 전력 효율이 좋고 수명 특성이 뛰어나다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자는 발광 효율이 뛰어날 뿐만 아니라 구동 전압이 낮아 전력 효율이 높고 소비전력을 개선시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.

[0025] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

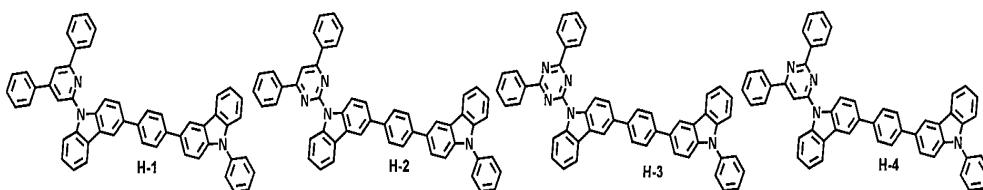
[0026] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 여기에서 탄소수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 7개인 것이 더 바람직하다. 상기 시클로알킬의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(C6-C30)아릴(렌)"은 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 15개인 것이 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(5-30원)헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 5 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴 기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 5 내지 15개인 것이 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

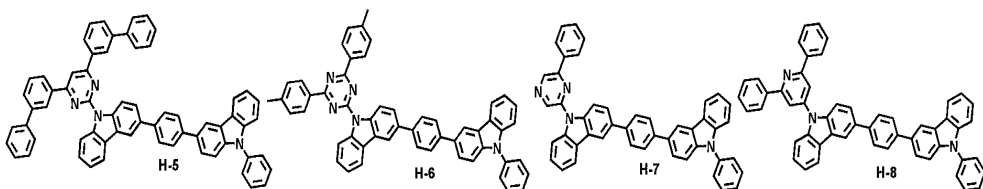
[0048] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식 1의 L_1 , L_2 , Ar_1 , R 및 R_1 내지 R_4 에서 치환 알킬, 치환 알콕시, 치환 알킬실릴, 치환 아릴실릴, 치환 아르알킬실릴, 치환 알킬아미노, 치환 아릴아미노, 치환 알킬아릴아미노, 치환 시클로알킬, 치환 아릴(렌) 및 치환 헤테로아릴(렌)의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0049] 본 발명에 따른 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.

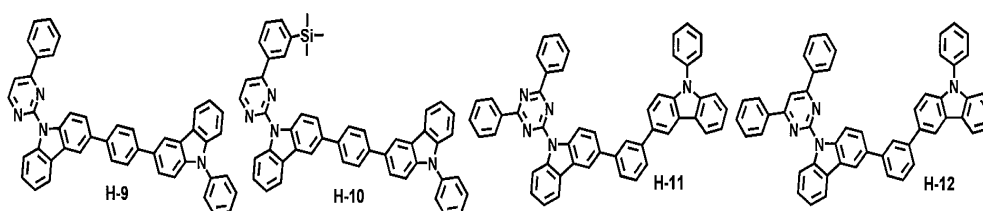
[0050]

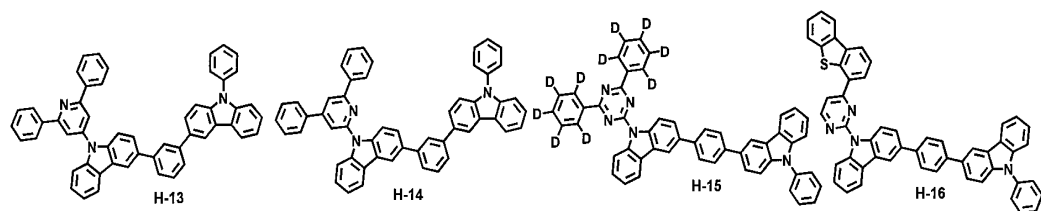


[0051]

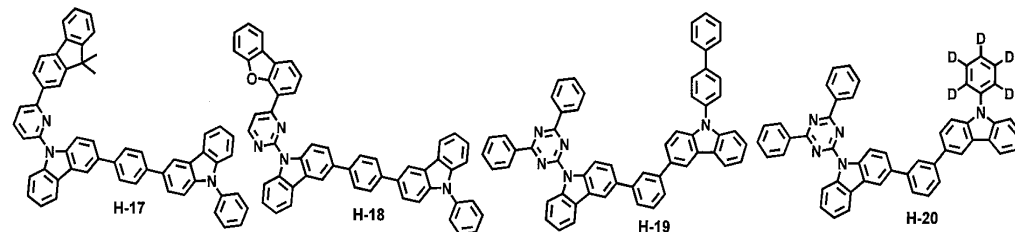


[0052]

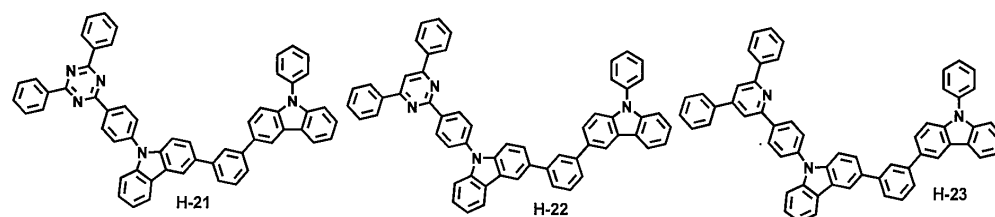




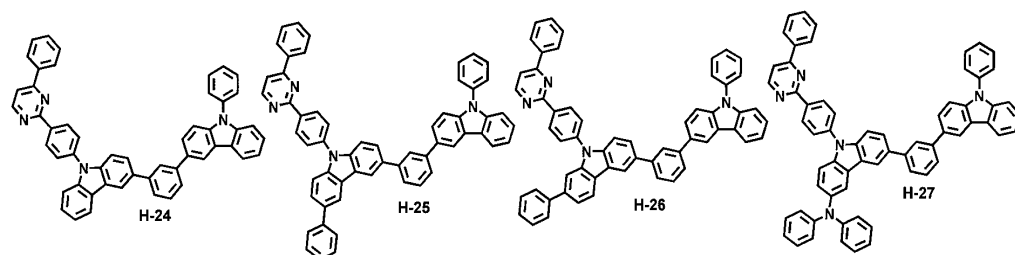
[0053]



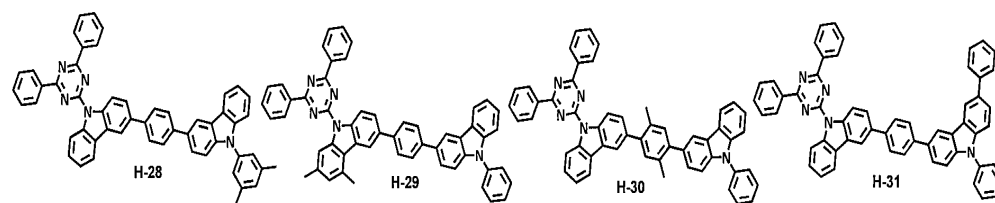
[0054]



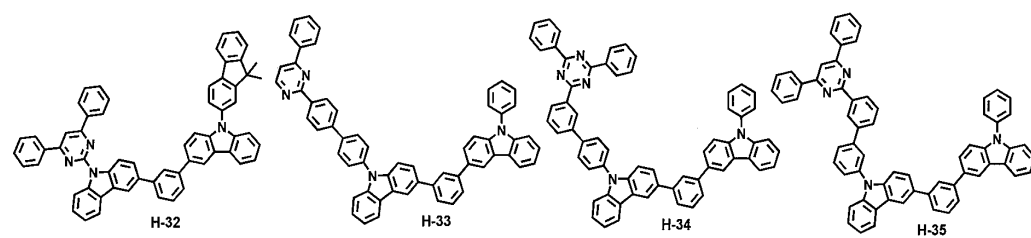
[0055]



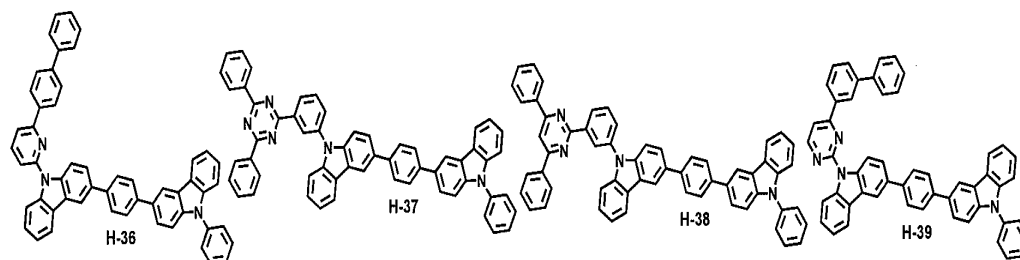
[0056]



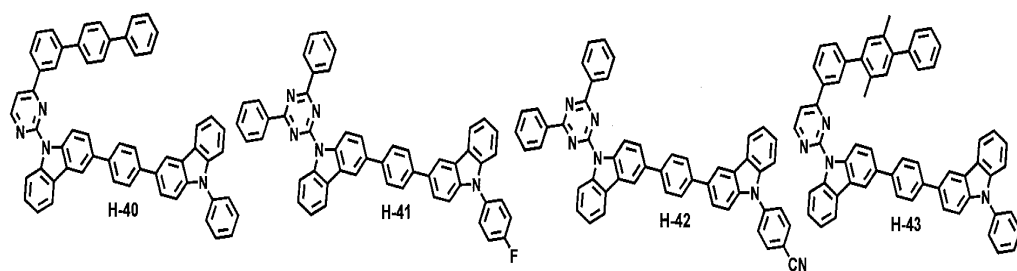
[0057]



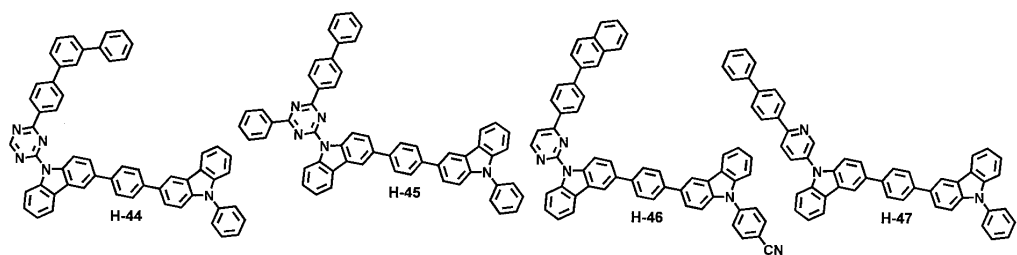
[0058]



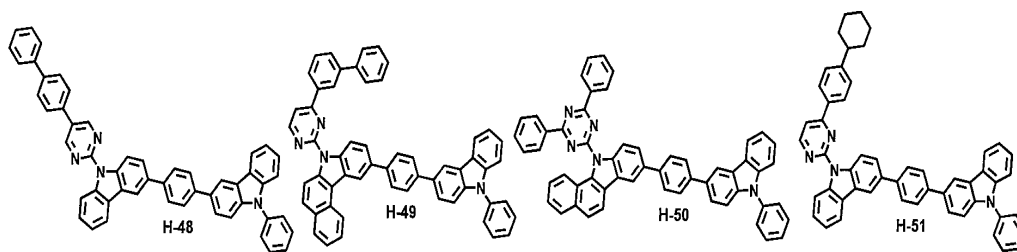
[0059]



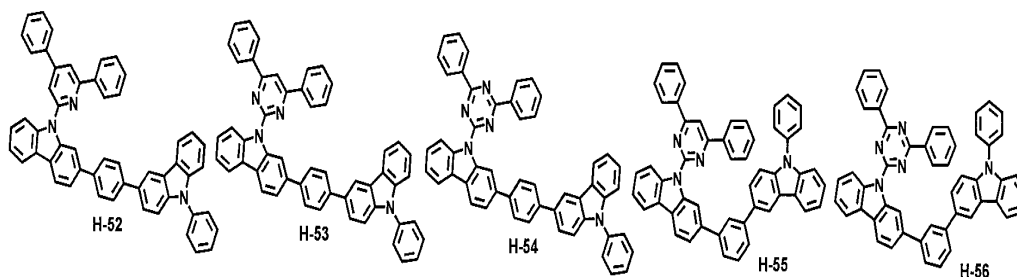
[0060]



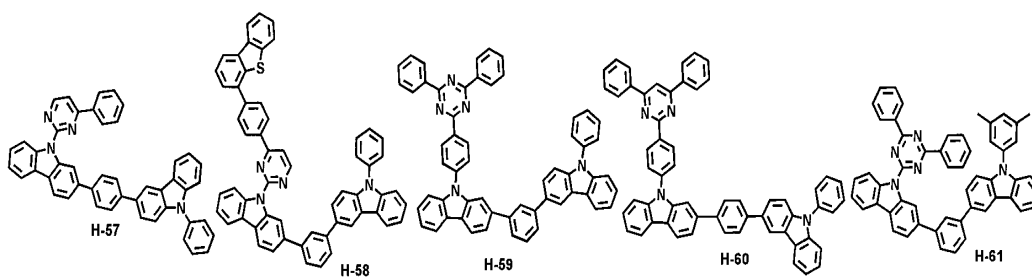
[0061]



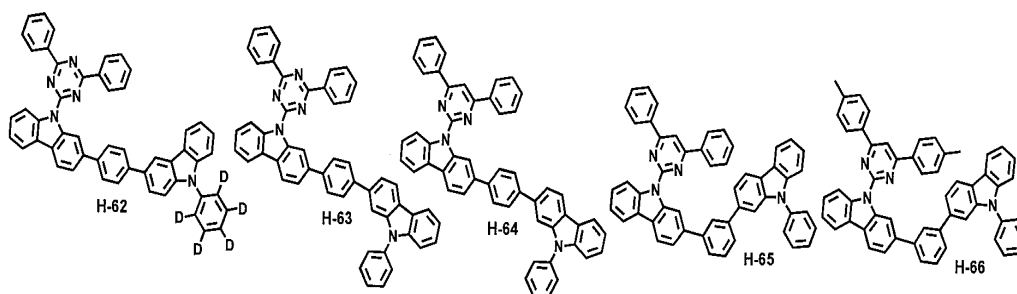
[0062]



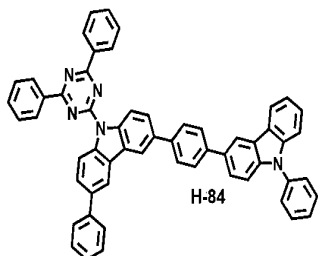
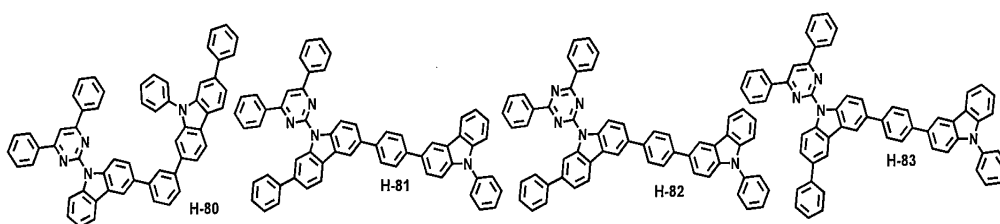
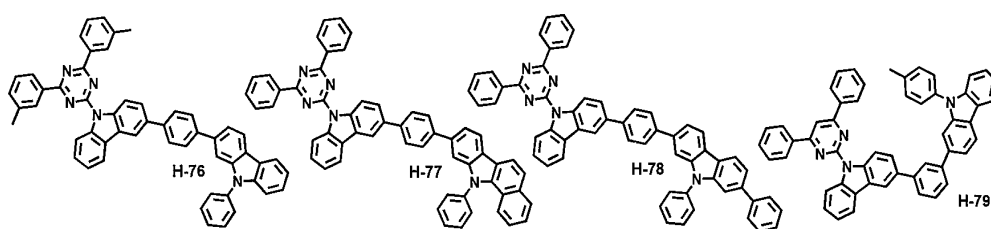
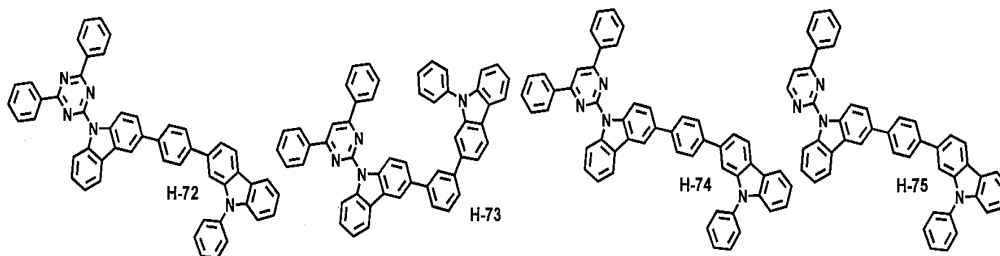
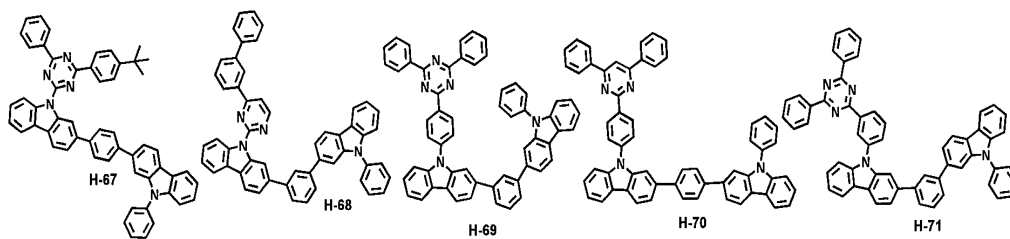
[0063]



[0064]

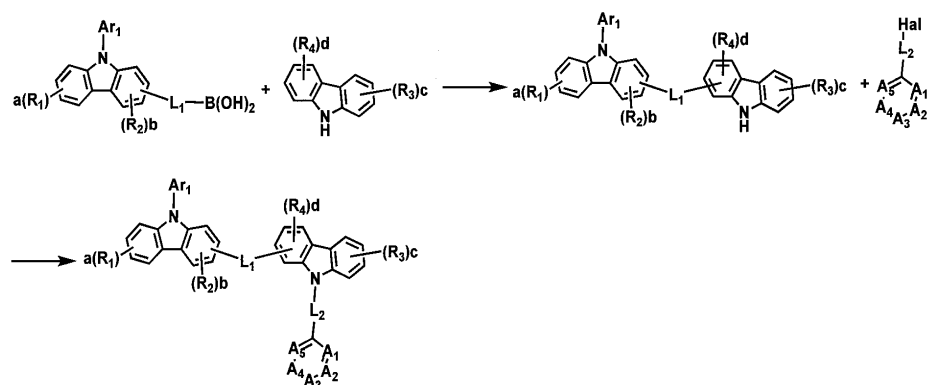


[0065]



본 발명에 따른 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면, 하기 반응식 1에 따라 제조할 수 있다.

[반응식 1]



[0074] 상기 반응식 1에서, L_1 , L_2 , Ar_1 , A_1 내지 A_5 , R_1 내지 R_4 및 a 내지 d 는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal 는 할로겐이다.

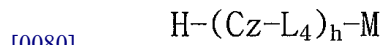
[0075] 본 발명의 추가의 양태로, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 하나 이상 포함한다.

[0076] 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 계면층(interlayer) 및 정공 차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

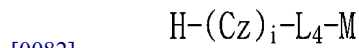
[0077] 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 상기 발광층에 포함될 수 있다. 발광층에 사용되는 경우, 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 호스트 재료로서 포함될 수 있다. 바람직하게는 상기 발광층은 하나 이상의 도판트를 추가로 더 포함할 수 있으며, 필요한 경우, 본 발명의 화학식 1의 화합물 이외의 다른 화합물을 제2 호스트 재료로 추가로 포함할 수 있다.

[0078] 상기 제2호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용 가능하나, 하기 화학식 2 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 발광 효율 면에서 특히 바람직하다.

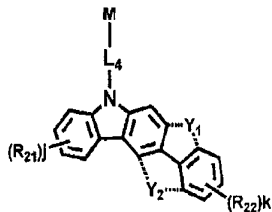
[0079] [화학식 2]



[0081] [화학식 3]

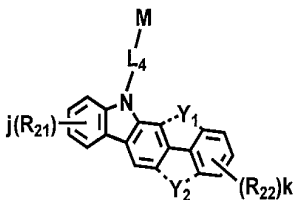


[0083] [화학식 4]



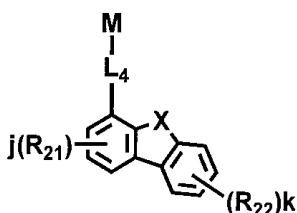
[0084]

[0085] [화학식 5]



[0086]

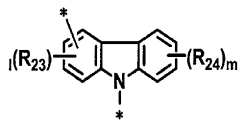
[0087] [화학식 6]



[0088]

[0089] 상기 화학식 2 내지 6에서,

[0090] Cz는 하기 구조이며,

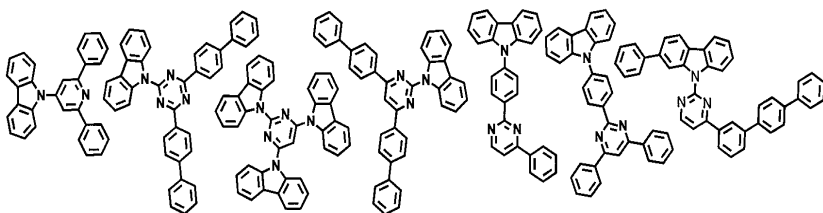


[0091]

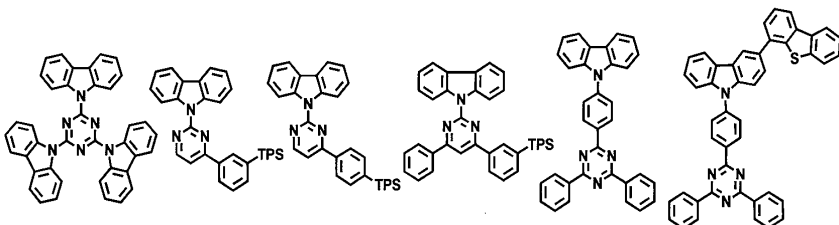
[0092] X는 0 또는 S이고,

[0093] R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴 또는 R₂₅R₂₆R₂₇Si- 이며; R₂₅ 내지 R₂₇은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴이고; L₄는 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴렌이고; M은 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴이며; Y₁ 및 Y₂는 -O-, -S-, -N(R₃₁)- 또는 -C(R₃₂)(R₃₃)-이고, Y₁과 Y₂가 동시에 존재하지는 않으며; R₃₁ 내지 R₃₃는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴이고, R₃₂ 및 R₃₃는 동일하거나 상이할 수 있으며; h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고; j, k, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며; h, i, j, k, l 또는 m이 2 이상의 정수인 경우, 각각의 (Cz-L₄), 각각의 (Cz), 각각의 R₂₁, 각각의 R₂₂, 각각의 R₂₃ 또는 각각의 R₂₄는 동일하거나 상이할 수 있다.

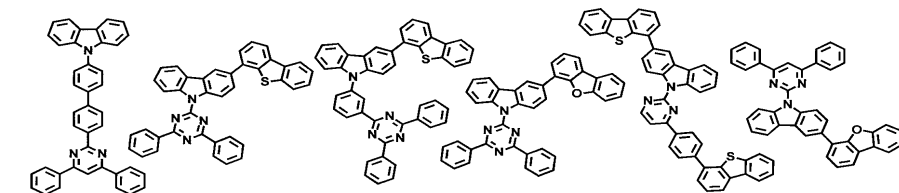
[0094] 구체적으로 상기 제2 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



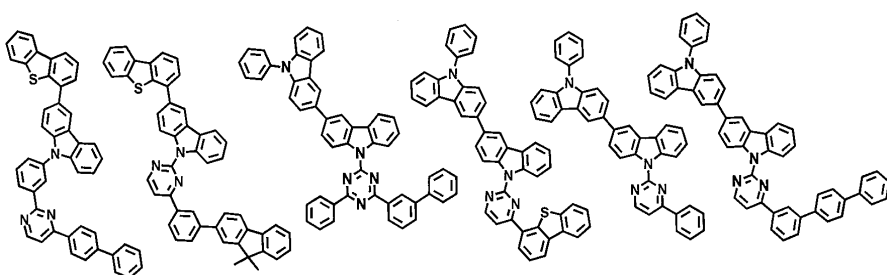
[0095]



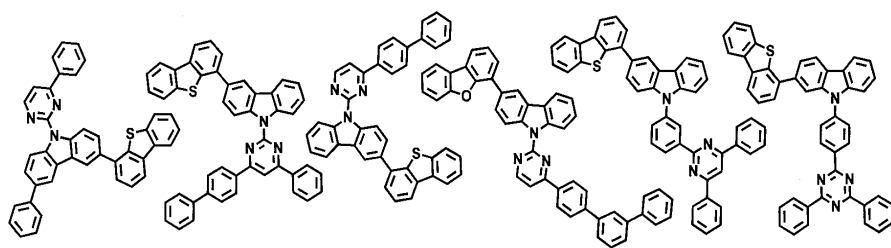
[0096]



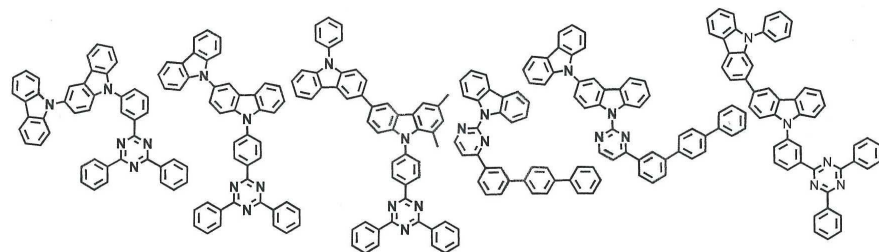
[0097]



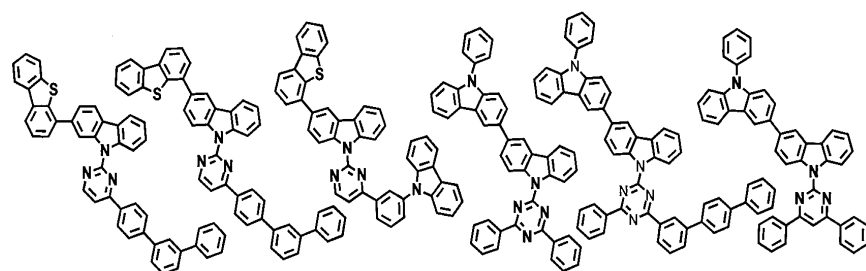
[0098]



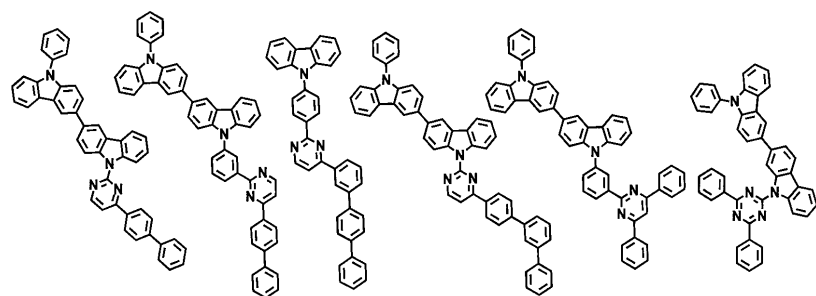
[0099]



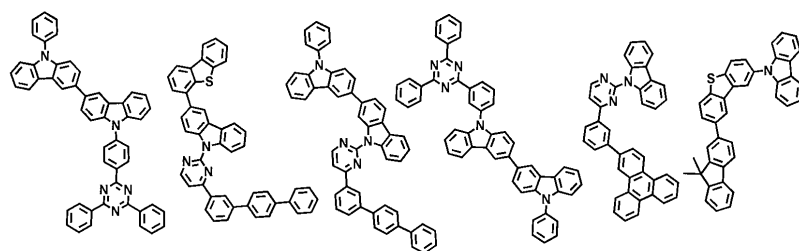
[0100]



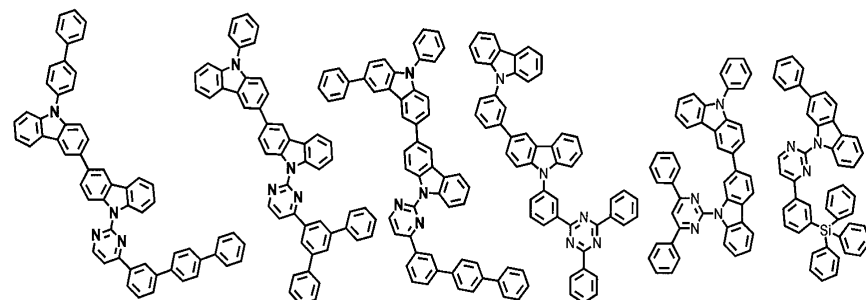
[0101]



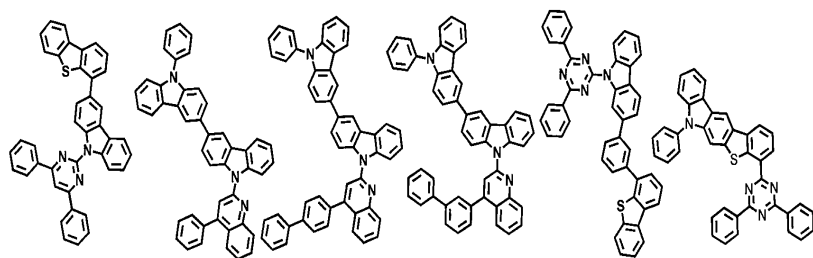
[0102]



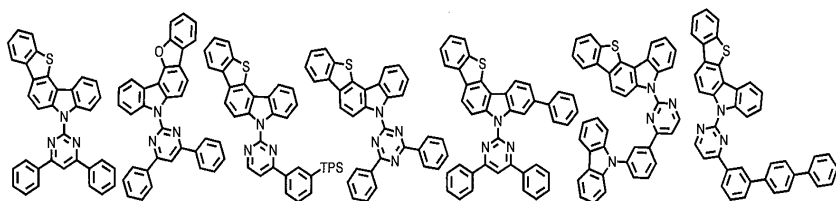
[0103]



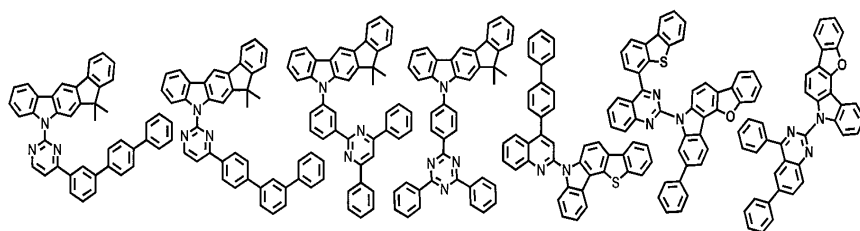
[0104]



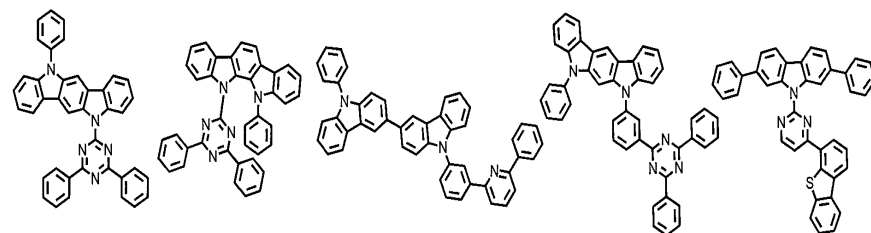
[0105]



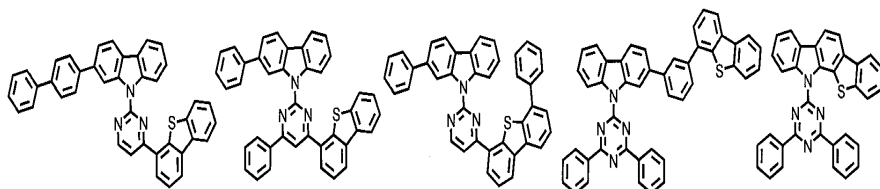
[0106]



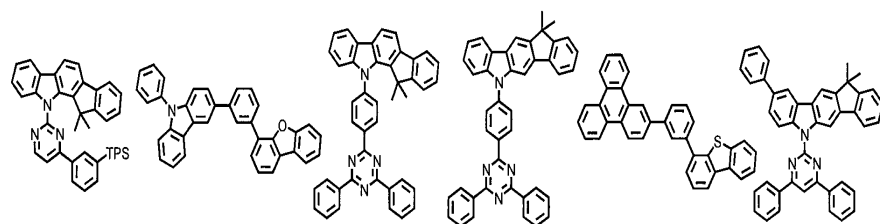
[0107]



[0108]



[0109]



[0110]

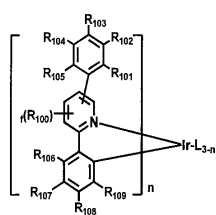
[0111] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로 하기 화학식 7 내지 9로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0112]

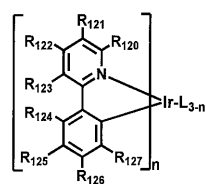
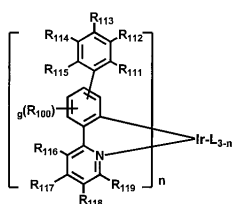
[화학식 7]

[화학식 8]

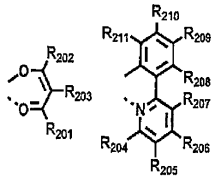
[화학식 9]



[0113]



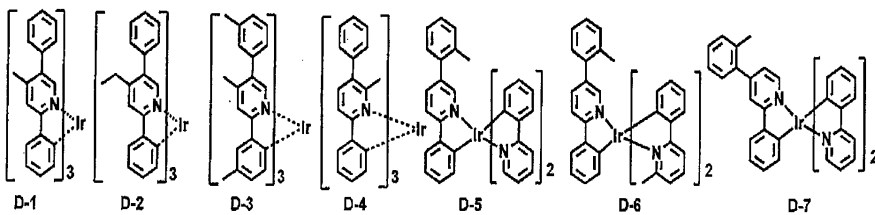
[0114] 상기 화학식 7 내지 9에서, L은 하기 구조에서 선택되고;



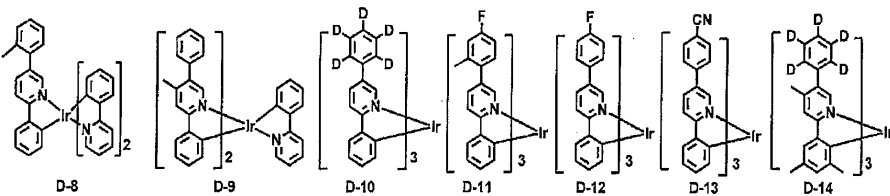
[0115]

[0116] R_{100} 은 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬이며; R_{101} 내지 R_{109} 및 R_{111} 내지 R_{123} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬; 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬; 시아노, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시이고; R_{120} 내지 R_{123} 은 인접 치환기가 서로 연결되어 융합고리를 형성하는데, 예를 들어 퀴놀린 형성이 가능하며; R_{124} 내지 R_{127} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)아릴이며; R_{124} 내지 R_{127} 이 아릴기인 경우 인접기가 서로 연결되어 융합고리를 형성하는데, 예를 들어 플루오렌 형성이 가능하며; R_{201} 내지 R_{211} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬이며; f 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, f 또는 g가 각각 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_{100} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; n은 1 내지 3의 정수이다.

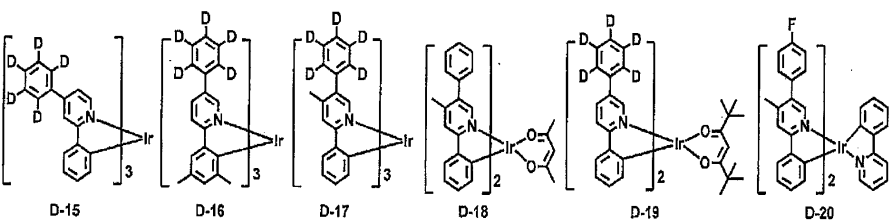
[0117] 상기 도판트 재료의 구체적인 예로는 다음과 같다.



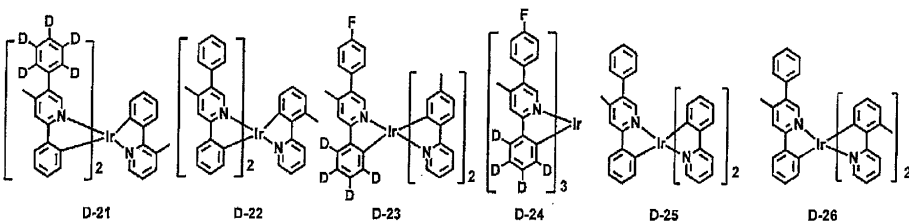
[0118]



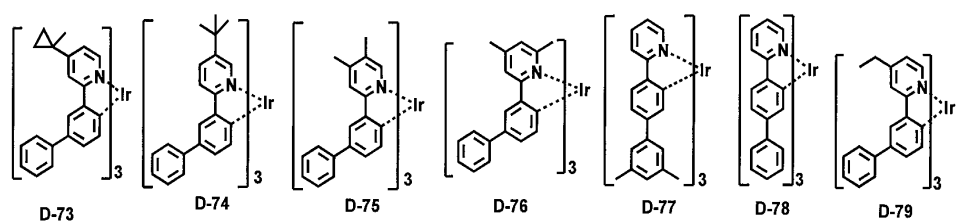
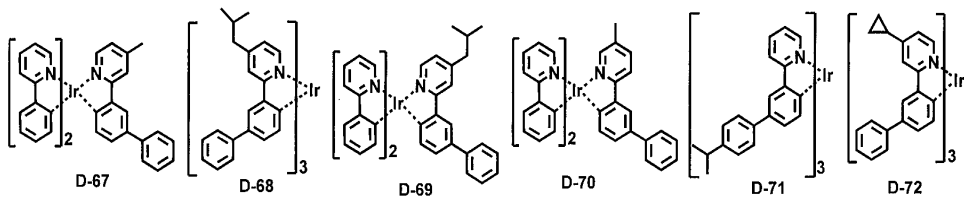
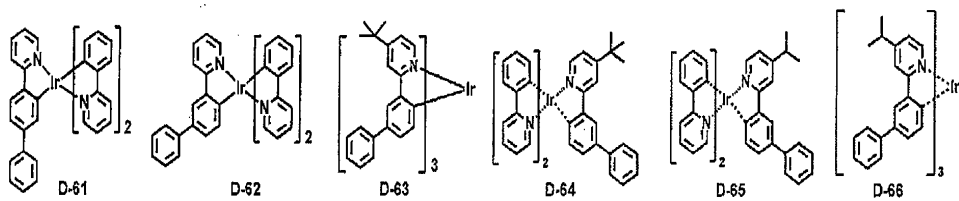
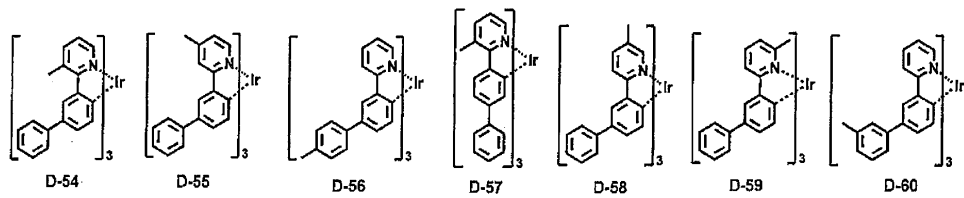
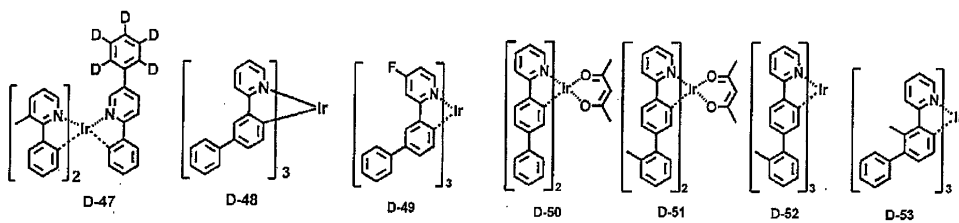
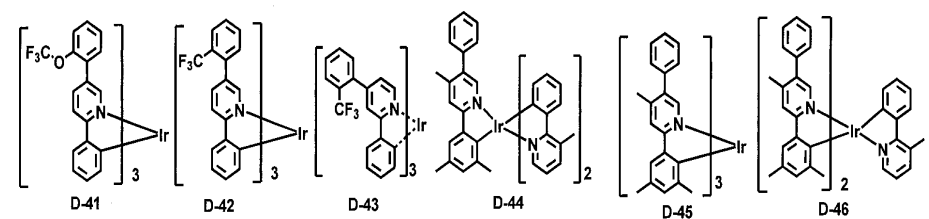
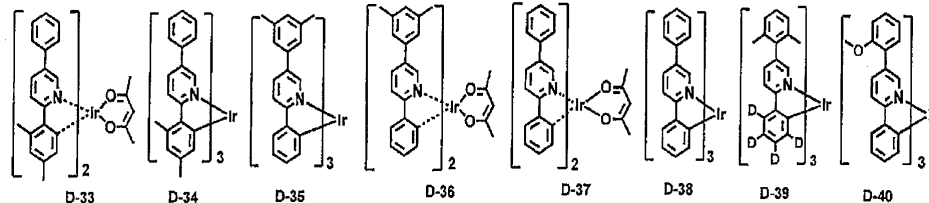
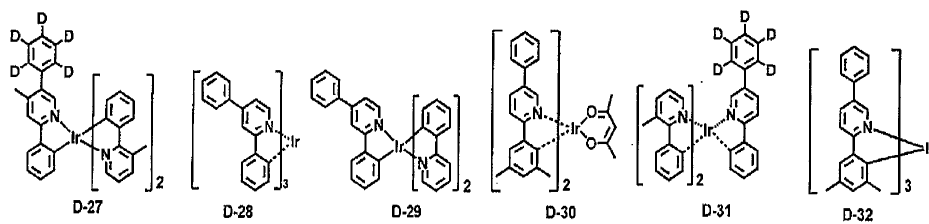
[0119]

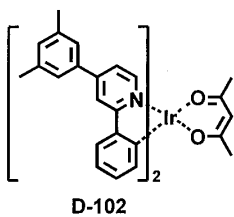
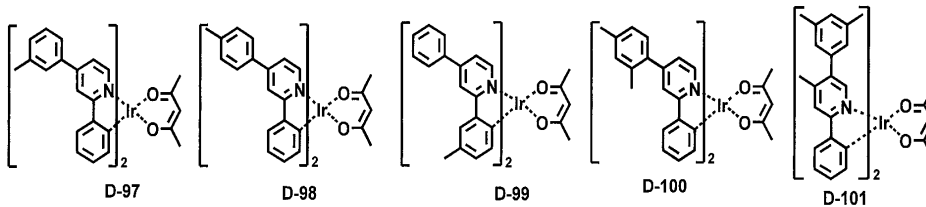
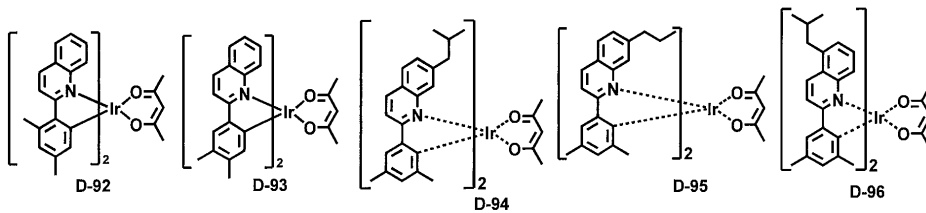
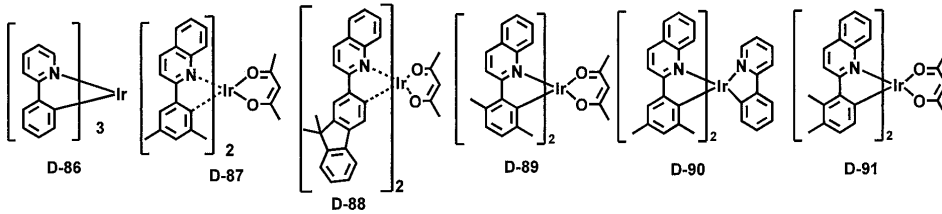
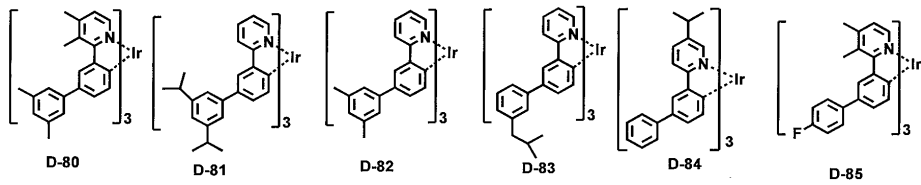


[0120]



[0121]





본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광소자 제조용 재료를 제공한다. 상기 재료는 호스트 재료로서 본 발명의 화합물을 포함한다. 본 발명의 화합물이 호스트 재료로 포함될 경우 상기 재료는 제2 호스트 재료를 추가로 포함할 수 있으며, 이때 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함한다.

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

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

또한, 본 발명의 상기 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 화합물 이외에 당업계에 알려진 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 발광층 하나 이상을 더 포함함으로써 백색 발광을 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 황색 또는 오렌지색 발광층을 더 포함할 수도 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 1층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속

의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 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, 할로젠화 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.

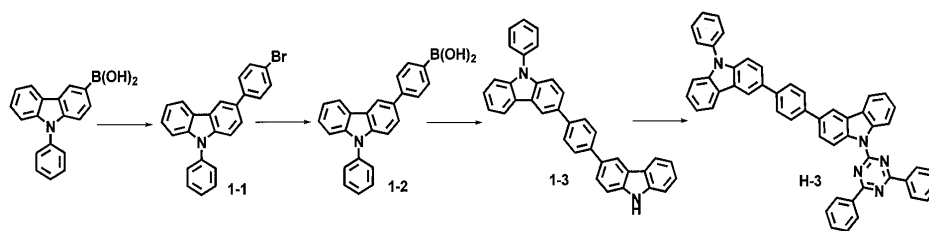
[0141] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 수송 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이하다. 또한, 정공 수송 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 수송하기 용이하다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 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 전하 생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

[0142] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나 스핀 코팅, 디핑, 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중의 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0143] 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 어느 것이어도 된다.

[0144] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광 특성을 설명한다.

[0145] [실시예 1] 화합물 H-3의 제조



[0146]

[0147] 화합물 1-1의 제조

[0148] 9-페닐-9H-카바졸-3-일 보론산(30g, 104mmol), 1-브로모-4-요오도벤젠 (22.7g, 80mmol), 테트라키스(트리페닐 포스핀)팔라듐(0)[Pd(PPh₃)₄](2.8g, 2.4mmol), Na₂CO₃(22g, 200mmol), 톨루엔(400ml), 에탄올(EtOH)(100ml) 및 H₂O(100ml)를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 디클로로메탄(DCM)과 H₂O로 추출하고 DCM층을 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 수득한 고체를 컬럼으로 분리하여 화합물 1-1(17.9g, 45%)을 수득하였다.

[0149] 화합물 1-2의 제조

[0150] 화합물 1-1(17.9g, 44.8mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 200ml에 녹인 다음 -78°C로 냉각시킨 후 2.5M n-부틸 리튬(23ml, 58.3mmol)을 천천히 넣고, 1시간 동안 교반하였다. 그런 다음 이소프로필 보레이트(15.5ml, 67.2mmol)를 넣은 후 온도를 천천히 올려 실온에서 17시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 에틸 아세테이트(EA)와 H₂O로 추출하고, EA층을 MgSO₄로 건조시킨 다음 EA층을 농축하여 화합물 1-2(5.02g, 31%)를 수득하였다.

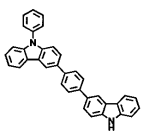
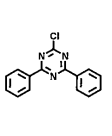
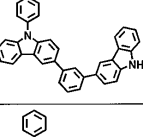
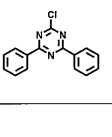
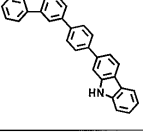
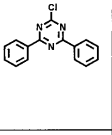
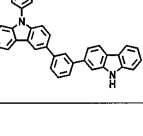
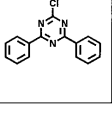
[0151] 화합물 1-3의 제조

[0152] 화합물 1-2(5g, 13.7mmol), 3-브로모 카바졸(3.72g, 15.1mmol), Pd(PPh₃)₄ (791mg, 0.7mmol), K₂CO₃(3.8g, 27.4mmol), 톨루엔(80ml), EtOH(30ml) 및 H₂O(30ml)를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 DCM과 H₂O로 추출하고 DCM층을 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 수득한 고체를 컬럼으로 분리하여 화합물 1-3(3.4g, 53%)를 수득하였다.

[0153] 화합물 H-3의 제조

[0154] 화합물 1-3(3.4g, 7mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2.2g, 8.4mmol), 디메틸아미노피리딘(DMAP)(427mg, 3.5mmol), K_2CO_3 (2.4g, 17.5mmol) 및 디메틸포름아미드(DMF)(80ml)를 넣고 3시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 메탄올(MeOH)을 넣어 고체를 생성시키고 생성된 고체를 여과하였다. 수득한 고체를 컬럼으로 분리하여 목적 화합물 H-3(2.7g, 53%)을 수득하였다.

[0155] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물 및 이와 동일한 방법으로 제조할 수 있는 화합물에 대한 데이터를 하기 표 1에 나타내었다.

화합물 No.	중간체 1	중간체 2	수율 (%)	PL 스펙트럼 (nm)	UV 스펙트럼 (nm)	녹는점 (°C)	분자량
H-3			53	487 (톨루엔 중)	334 (톨루엔 중)	296	716
H-11			26	510 (디클로로메탄 중)	260 (디클로로메탄 중)	203	716
H-54			57	500 (디클로로메탄 중)	346 (디클로로메탄 중)	295	716
H-56			67	461 (톨루엔 중)	336 (톨루엔 중)	239	716

[0156]

[0157] [소자 실시예 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0158] 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 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 이어서, 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 $N^1, N^{1'}-([1,1'-\text{바이페닐}]-4,4'-\text{디일})\text{비스}(N^1-(\text{나프탈렌-1-일})-N^4, N^4\text{-다이페닐벤젠-1,4-다이아민})$ 을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N, N' -디(4-바이페닐)- N, N' -디(4-바이페닐)-4,4'-디아미노바이페닐을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공 주입층 위에 20nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 H-3을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 합계량에 대해 도판트를 15중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공 수송층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로서 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 각각 50중량%의 양으로 도핑함으로써 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0159] 그 결과, 2.6V에서 $2.28\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $930\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 확인되었다.

[0160] [소자 실시예 2] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

- [0161] 발광 재료로서 호스트로 화합물 H-3을, 도판트로 화합물 D-102을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0162] 그 결과, 2.7 V에서 5.76 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2420 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0163] [소자 실시예 3] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0164] 발광 재료로서 호스트로 화합물 H-56을, 도판트로 화합물 D-1을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0165] 그 결과, 2.7 V에서 3.34 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1110 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0166] [소자 실시예 4] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0167] 발광 재료로서 호스트로 화합물 H-11을, 도판트로 화합물 D-1을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0168] 그 결과, 2.6 V에서 2.56 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 770 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0169] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0170] 발광 재료로서 호스트로 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐을 이용하고, 도판트로 화합물 D-86을 사용하여 정공 수송층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)4-페놀페놀레이트를 10nm 두께로 증착한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0171] 그 결과, 5.8V의 전압에서 8.57 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 3000 cd/cm^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0172] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0173] 발광 재료로서 호스트로 4,4'-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-닐)비페닐을 이용하고, 도판트로 화합물 D-86을 사용하여 정공 수송층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0174] 그 결과, 5.9 V의 전압에서 11.66 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1320 cd/cm^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0175] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물들은 발광 효율이 종래 재료에 비해 우수하다. 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용한 유기 전계 발광 소자는 구동 전압이 낮음으로 인해 전력효율이 높고 소비전력을 개선시킬 수 있으며, 전류 효율 또한 높다.

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	KR101468402B1	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	KR1020120132445	申请日	2012-11-21
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	KIM CHI SIK 김치식 LEE SEON WOO 이선우 KIM YOUNG KWANG 김영광 LEE KYUNG JOO 이경주 PARK KYOUNG JIN 박경진 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	김치식 이선우 김영광 이경주 박경진 권혁주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D401/14 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/14 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5016 H01L2251/5384		
代理人(译)	李昌勋		
其他公开文献	KR1020140065197A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光化合物在发光效率方面优于传统材料。另外，使用根据本发明的有机电致发光化合物作为发光主体材料的有机电致发光器件由于低驱动电压而具有高功率效率，高功耗和高电流效率。

