

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0077513 (43) 공개일자 2015년07월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) C07D 491/04 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2013-0165210 (22) 출원일자 2013년12월27일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 룸엔드하스전자재료코리아유한회사 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동) (72) 발명자 강희룡 서울 관악구 인현길 151-8, 301호 (봉천동, 세신 주택) 이미자 경기 화성시 병점3로 158, 703동 1402호 (병점동, 안화동마을주공7단지) (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(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 것으로, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 발광층에 사용될 수 있고, 발광 효율이 우수하여, 구동 수명이 길고 전류 효율 및 전력 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(72) 발명자

강현주

경기 광명시 사성로34번길 63-16, (광명동)

김남균

경기 용인시 수지구 심곡로 16, 510동 1601호 (상현동, 금호베스트빌5차아파트)

김치식

경기 화성시 동탄반석로 71, 441동 1201호 (반송동, 솔빛마을쌍용예가아파트)

김빛나리

경기도 안양시 동안구 동안로 101 102-2401

조영준

경기 성남시 분당구 판교로 393, 더이지더원 204동 701호 (삼평동, 봇들마을이지더원아파트)

이경주

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

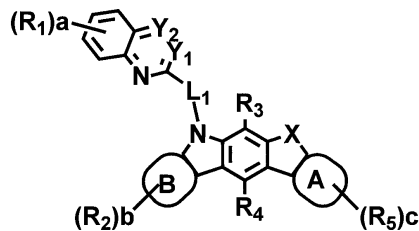
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L_1 은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;

환 A 또는 B는 벤젠 또는 나프탈렌이고;

단, A 및 B가 동시에 벤젠인 경우는 제외이고;

X는 NR_6 , $-CR_7R_8$, O 또는 S이고;

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 $-CR_9-$ 또는 $-N-$ 이고, Y_1 이 $-N-$ 일 때, Y_2 는 $-CR_9-$ 이고, Y_1 이 $-CR_9-$ 일 때, Y_2 는 $-N-$ 이고;

R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아민, $-NR_{10}R_{11}$ 또는 $-SiR_{12}R_{13}R_{14}$ 이고;

R_1 , R_2 및 R_5 는 인접한 치환체와 함께 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, $-NR_{10}R_{11}$, $-SiR_{12}R_{13}R_{14}$, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고;

R_{10} 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이고;

R_{12} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 함께 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

상기 치환족 또는 방향족 고리의 탄소원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

상기 헤테로아릴(렌) 및 헤테로시클로알킬은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;

a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우, 각각의 R_1 , R_2 및 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있고;

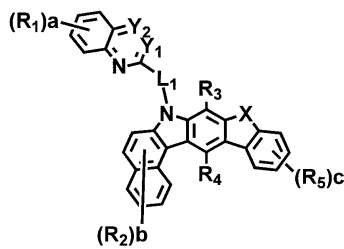
A 또는 B가 벤젠인 경우 b 또는 c는 1 내지 4의 정수이며,

A 또는 B가 나프탈렌인 경우 b 또는 c는 1 내지 6의 정수이며, b 또는 c가 2 이상의 정수인 경우, 각각의 R_2 또는 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 2]



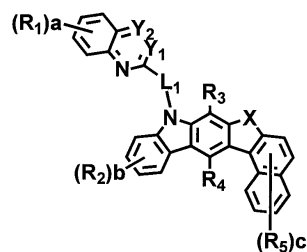
상기 화학식 2에서,

L_1 , X, Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 , a, b 및 c의 정의는 청구항 1에서의 정의와 동일하다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 3]



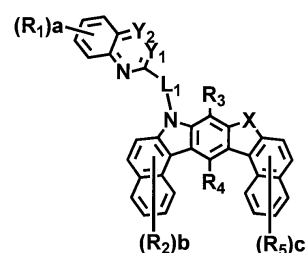
상기 화학식 3에서,

L_1 , X, Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 , a, b 및 c의 정의는 청구항 1에서의 정의와 동일하다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

L_1 , X , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 , a , b 및 c 의 정의는 청구항 1에서의 정의와 동일하다.

청구항 5

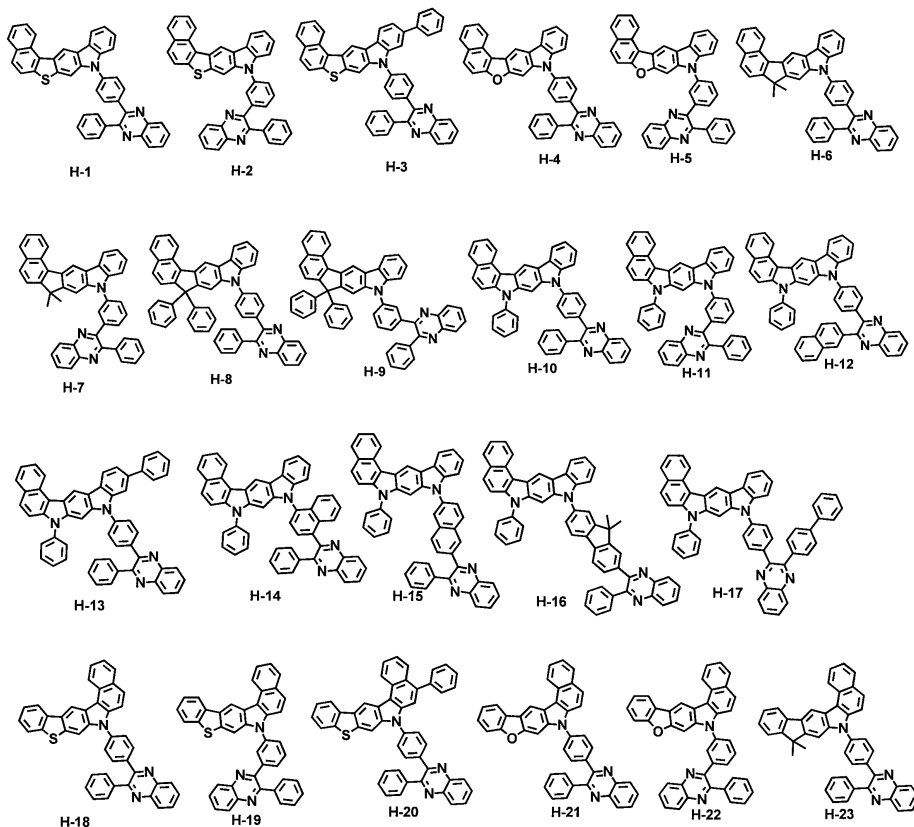
제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, L_1 이 비치환되거나 (C1-C6)알킬로 치환된 (C6-C20)아릴렌이고; R_1 내지 R_5 가 각각 독립적으로 수소이거나 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴이고; R_6 내지 R_9 가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴인, 유기 전계 발광 화합물.

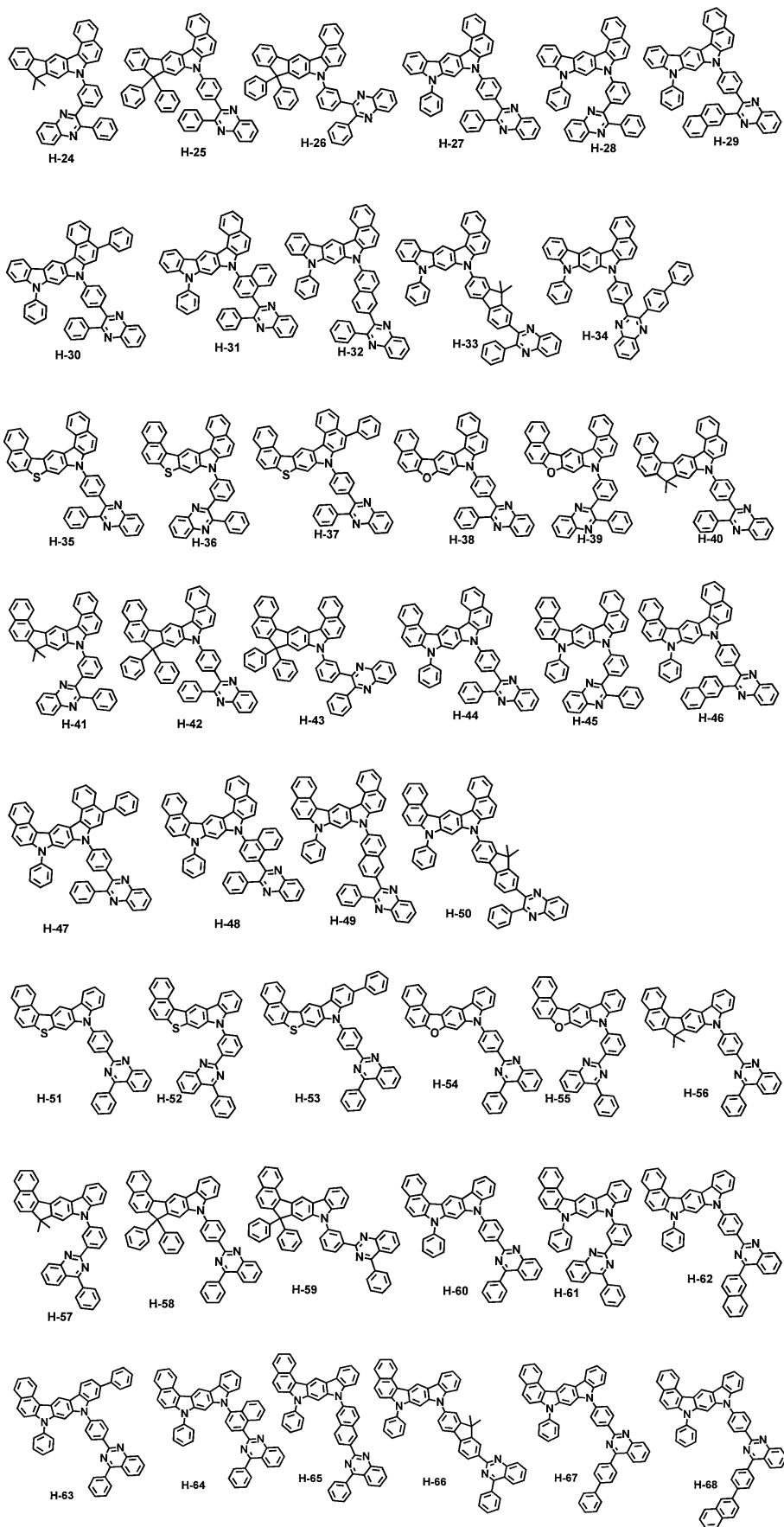
청구항 6

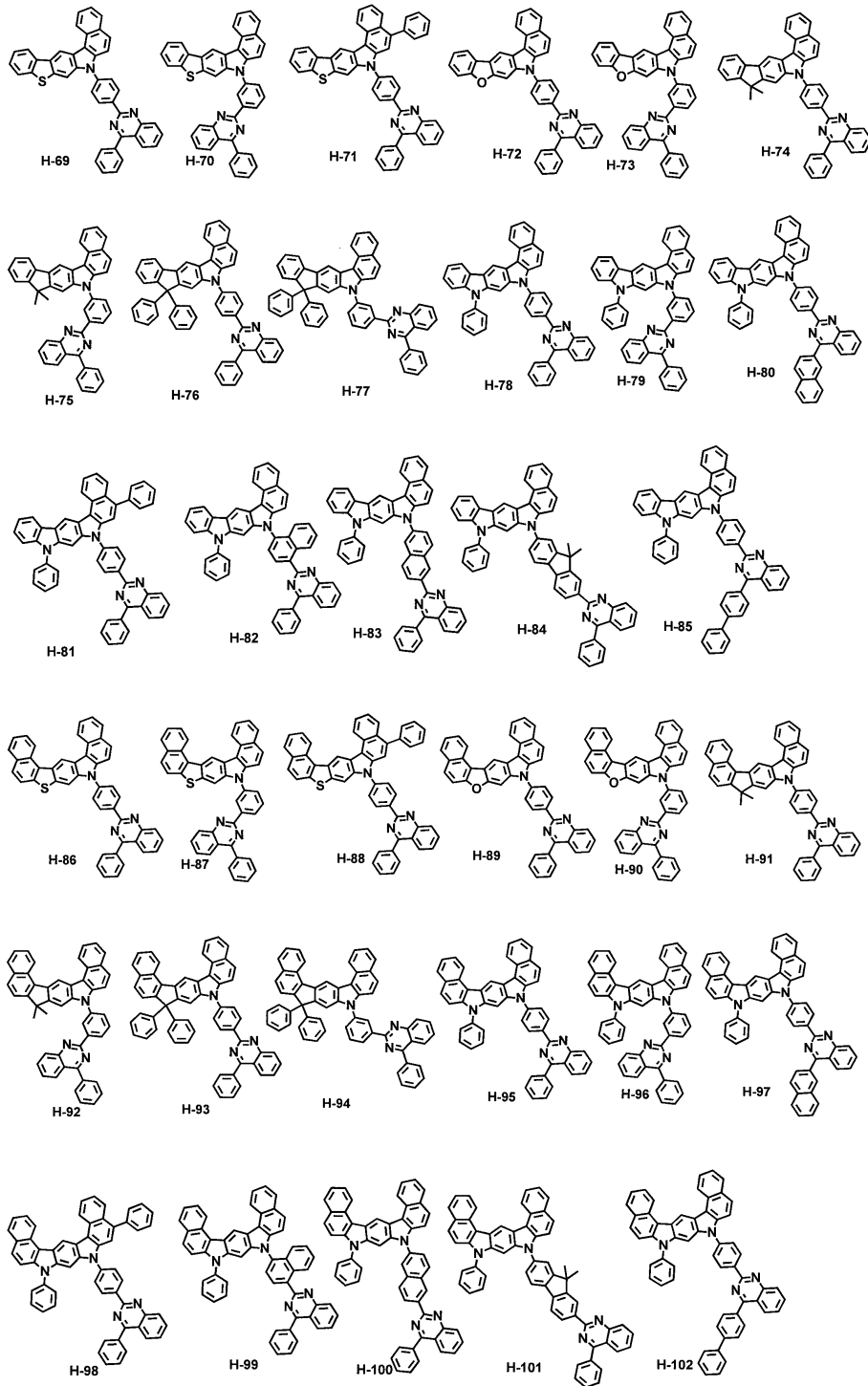
제1항에 있어서, 상기 L_1 , X , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 (C6-C30)아릴(렌), 치환 (3-30원)헤테로아릴(렌), 치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환측 또는 방향족 고리의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알킬닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴로 치환 또는 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 하나 이상인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 7

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







청구항 8

제1항에 따른 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

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

배경 기술

- [0002] 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 다이아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].
- [0003] 유기 EL 소자는 통상 애노드 및 캐소드와 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가지며, 애노드와 캐소드에서 주입된 정공과 전자의 재결합에 의해 발광이 일어난다. 유기 EL 소자의 유기물층은 정공주입층, 정공전달층, 발광층, 전자전달층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있으며, 유기물층에 사용되는 재료는 정공주입 재료, 정공전달 재료, 발광 재료, 전자전달 재료, 전자주입 재료 등으로 나뉜다.
- [0004] 유기 EL 소자의 발광 재료는 소자의 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인으로서, 발광 재료는 양자 효율이 높고 전자와 정공의 이동도가 커야 하고, 형성된 발광 재료층은 균일하고 안정해야 한다. 이러한 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색 또는 적색 발광 재료로 나뉘고, 추가로 노란색 또는 주황색 발광 재료도 있다. 또한, 발광 재료는 여기 상태에 따라 형광 발광 재료(일중항 여기상태) 및 인광 발광 재료(삼중항 여기상태)로 분류된다. 초기의 유기 EL 소자는 형광 발광 재료를 주로 사용하였으나, 인을 주성분으로 하는 인광 발광 재료가 형광 재료에 비해 전기를 빛으로 바꾸는 효율(발광 효율)이 4배 이상 높고 소비전력 절감이 가능해 상대적으로 수명이 길어지는 효과가 있다는 점에서 인광 발광 재료의 개발 연구가 널리 수행되고 있다.
- [0005] 현재까지 이리듐(III) 착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각각의 적색, 녹색 및 청색 발광별료(acac)Ir(btp)₂(비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디네이트-N,C-3'))이리듐(아세틸아세토네이트)), Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘)이리듐) 및 Firpic(비스(4,6-다이플루오로페닐피리디네이트-N,C2)피콜 리네이트이리듐) 등의 재료가 알려져 있다.
- [0006] 발광 재료는 색순도, 발광효율 및 안정성을 향상시키기 위해 호스트와 도판트를 혼합하여 사용할 수 있다. 이와 같은 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'-다이카바졸-바이페닐(CBP)이 가장 널리 알려져 있었다. 최근에는, 일본의 파이오니어 등이 정공차단층의 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.
- [0007] 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 전력 효율 = $[(\pi/\text{전압}) \times \text{전류 효율}]$ 의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례한다. 인광용 호스트 재료를 사용한 유기 EL 소자는 형광 호스트 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) 유기 EL 소자에 사용할 경우, 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하며, 발광 효율도 여전히 개선이 요구된다.
- [0008] 한편, 유기 EL 소자에서 정공 주입 및 전달 재료로서 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(NPB), N,N'-다이페닐-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 유기 물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.
- [0009] 따라서, 유기 EL 소자의 우수한 특성을 구현하기 위해서는 소자내 유기물층을 구성하는 재료들, 특히 발광 재료를 구성하는 호스트 또는 도판트를 적절히 선택해야 한다. 한편, 대한민국 특허공보 제10-1082144호는 특정 구조의 융합된 헤테로사이클을 포함하는 유기 전계 발광 화합물을 호스트로서 개시하고 있는데, 상기 문헌에 개시된 화합물들을 포함한 유기 EL 소자들은 전력 효율, 발광 효율, 수명 등의 측면에서 여전히 만족스럽지 않다. 이에, 본원 발명자들은 발광 소자에 상기 특허공보에 기재된 화합물보다 우수한 성능을 제공할 수 있는 유기 전계 발광 화합물을 찾고자 연구한 결과, 본 발명의 화합물이 발광 효율이 높고 우수한 소자 성능을 제공할 수 있

음을 밝혀냈다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공보 제10-1082144호

발명의 내용

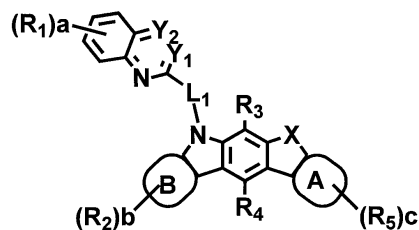
해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은, 첫째로 발광 효율이 높은 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이며, 둘째로 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 구동 수명이 길고, 전력 효율 및 전류 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 대한민국 특허공보 제10-1082144호의 화합물은 HOMO 사이트(site)와 LUMO 사이트가 링커(linker) 없이 바로 연결된 형태의 화합물들이며 벤조인돌로카바졸(BenzoindoloCz)의 형태가 아닌 인돌로카바졸(indoloCz)의 형태로 그 특성이 적색 호스트에 관하여 확실한 차이를 보인다. 보통 인돌로카바졸에 트리아진, 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린 등이 결합된 구조는 인광 녹색 호스트로 활용하고, 벤조인돌로카바졸에 퀴나졸린, 퀴녹살린 등이 결합된 구조는 인광 적색 호스트에서만 그 특성이 뛰어나다. 그래서 본 발명에서 주장하는 재료의 적색 발광 소자 특성이 타사에서 제시한 링커 페닐이 없는 인돌로카바졸 유도체와는 차이가 나며, 구조적으로도 벤조인돌로카바졸과 퀴녹살린, 퀴나졸린 조합에 링커를 연결함으로써 구조적 차이가 나고, 특히, 효율 특성을 극대화한 장점이 있다. 상기 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본원 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] L_1 은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;

[0017] 환 A 또는 B는 벤젠 또는 나프탈렌이고;

[0018] 단, A 및 B가 동시에 벤젠인 경우는 제외이고;

[0019] X는 NR_6 , $-CR_7R_8$, O 또는 S이고;

[0020] Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 $-CR_9-$ 또는 $-N-$ 이고, Y_1 이 $-N-$ 일 때, Y_2 는 $-CR_9-$ 이고, Y_1 이 $-CR_9-$ 일 때, Y_2 는 $-N-$ 이고;

[0021] R_1 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아민, $-NR_{10}R_{11}$ 또는 $-SiR_{12}R_{13}R_{14}$ 이고;

- [0022] R_1 , R_2 및 R_5 는 인접한 치환체와 함께 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [0023] R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, $-NR_{10}R_{11}$, $-SiR_{12}R_{13}R_{14}$, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고;
- [0024] R_{10} 및 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이고;
- [0025] R_{12} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 함께 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;
- [0026] 상기 치환족 또는 방향족 고리의 탄소원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;
- [0027] 상기 헤테로아릴(렌) 및 헤테로시클로알킬은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;
- [0028] a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우, 각각의 R_1 , R_2 및 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0029] A 또는 B가 벤젠인 경우 b 또는 c는 1 내지 4의 정수이며,
- [0030] A 또는 B가 나프탈렌인 경우 b 또는 c는 1 내지 6의 정수이며, b 또는 c가 2 이상의 정수인 경우, 각각의 R_2 또는 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명 특성이 뛰어나, 이러한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 구동 수명이 길고 전류 효율 및 전력 효율이 매우 양호하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0033] 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.
- [0034] 본원에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬(렌)"은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬(렌)을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 20개인 것이 바람직하고, 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알케닐"은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알키닐"은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알키닐의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 "(C3-C30)시클로알킬"은 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 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 "(3-7원)헤테로시클로알킬"은 환 골격 원자수가 3 내지 7개, 바람직하게는 5 내지 7개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라히드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로피란

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 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(3-30원)헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 3 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴기 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, 퀴놀살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0035]

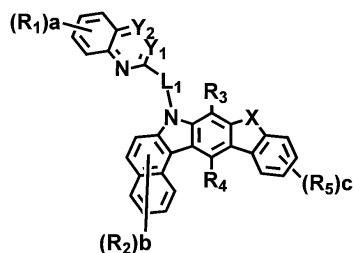
또한, 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 본 발명의 화학식들의 L_1 , X , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 (C6-C30)아릴(렌), 치환 (3-30원)헤테로아릴(렌), 치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 치환 (C3-C30)단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리의 치환체는 각각 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 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴로 치환 또는 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 하나 이상의 것이다.

[0036]

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0037]

[화학식 2]



[0038]

[0039]

상기 화학식 2에서,

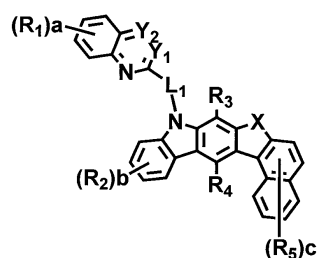
[0040]

L_1 , X , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 , a , b 및 c 의 정의는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0041]

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0042] [화학식 3]



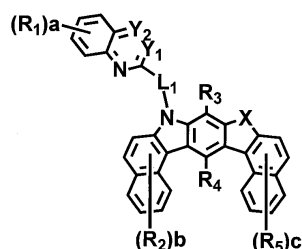
[0043]

[0044] 상기 화학식 3에서,

[0045] L_1 , X, Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 , a, b 및 c의 정의는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0046] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0047] [화학식 4]



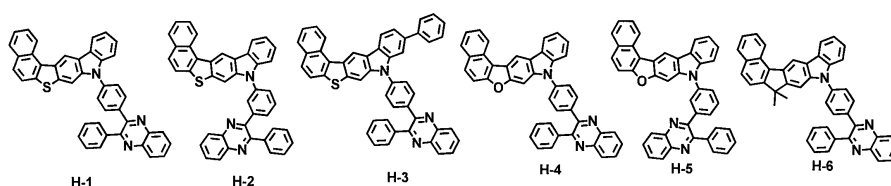
[0048]

[0049] 상기 화학식 4에서,

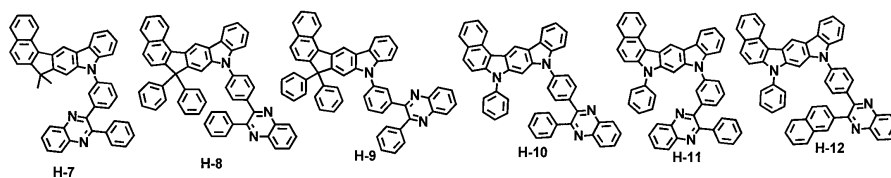
[0050] L_1 , X, Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_5 , a, b 및 c의 정의는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0051] 상기 화학식 1내지 4에서, 바람직하게는, L_1 은 비치환되거나 (C1-C6)알킬로 치환된 (C6-C20)아릴렌이고; R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소이거나 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴이고; R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴이다.

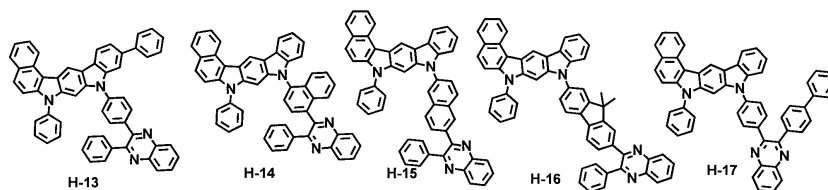
[0052] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로부터 선택된다.



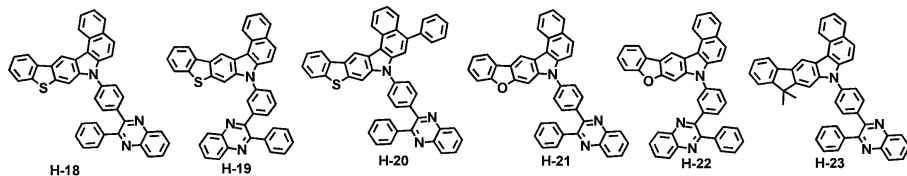
[0053]



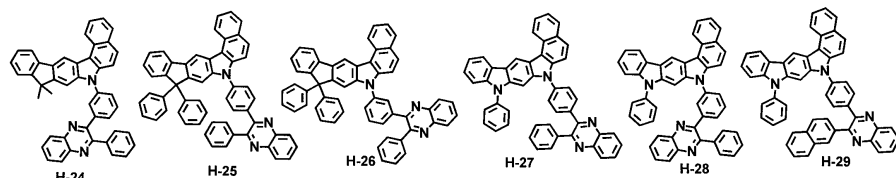
[0054]



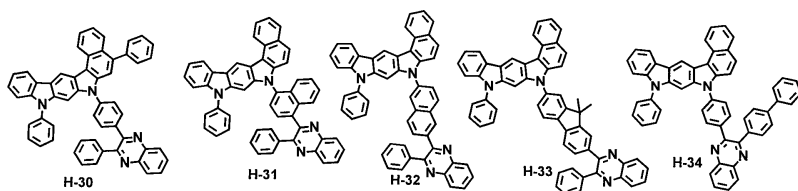
[0055]



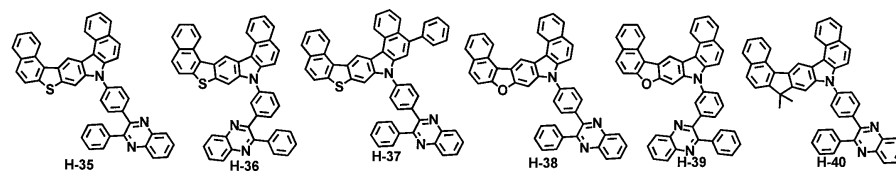
[0056]



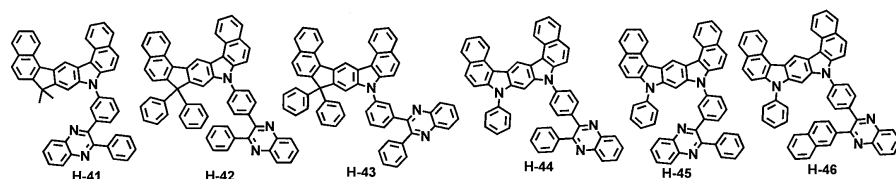
[0057]



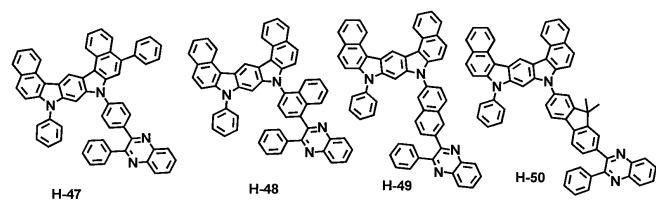
[0058]



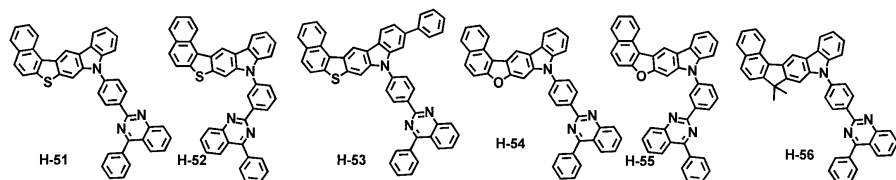
[0059]



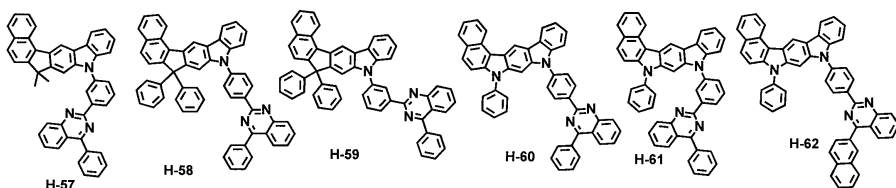
[0060]



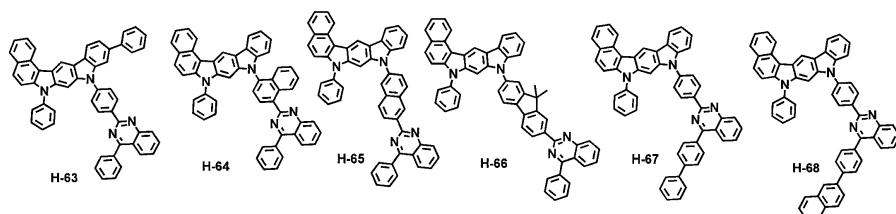
[0061]



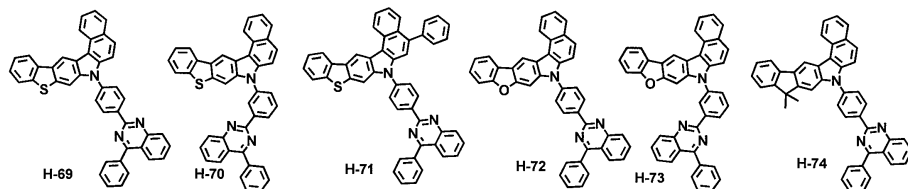
[0062]



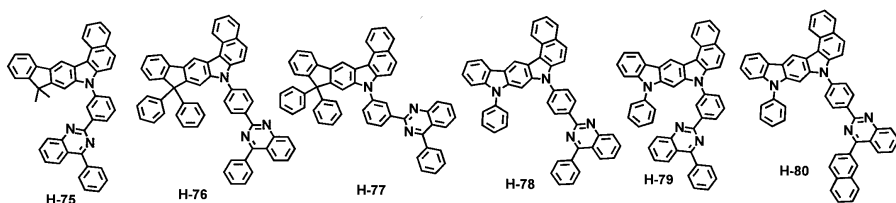
[0063]



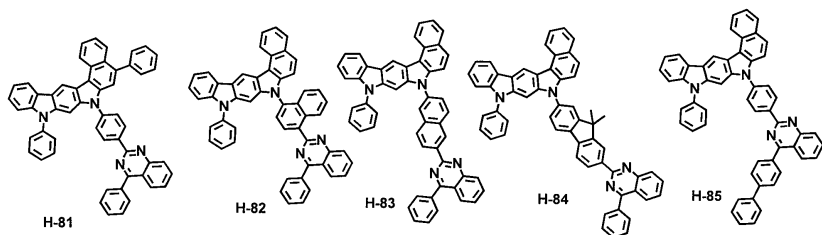
[0064]



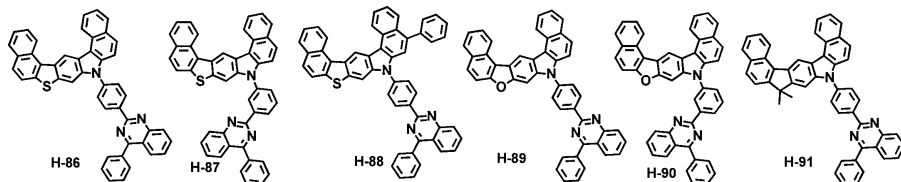
[0065]



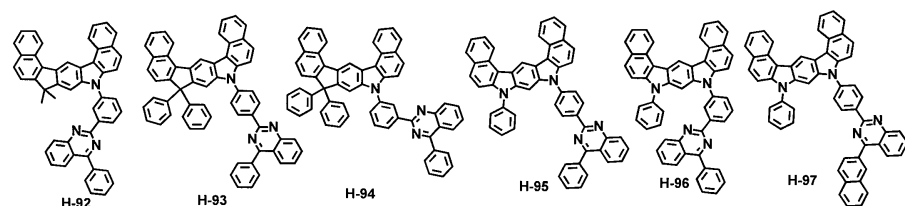
[0066]



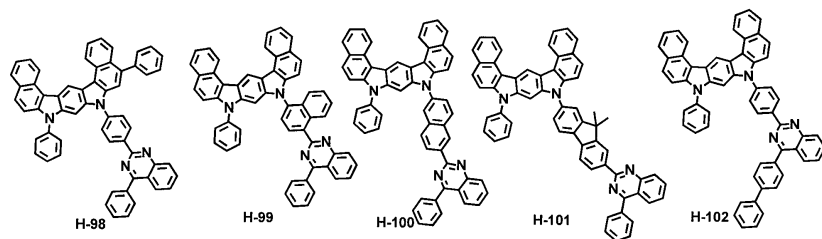
[0067]



[0068]



[0069]

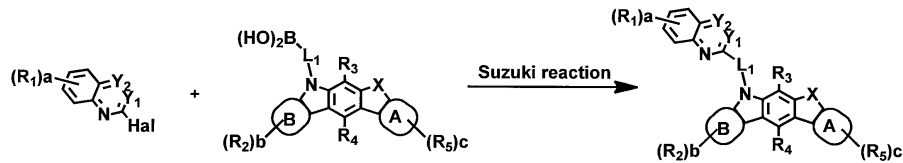


[0070]

[0071]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기

반응식에 따라 제조할 수 있다.



본 발명은 추가의 양태로 상기 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 물질들을 추가로 포함할 수 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.

상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공주입층, 정공전달층, 전자전달층, 전자주입층, 계면층(interlayer) 및 정공차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

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

본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 재료를 제공한다. 상기 재료는 제1 호스트 재료 및 제2 호스트 재료를 포함하며, 상기 제1 호스트 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함한다. 이때 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

상기 제2 호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용가능하며, 바람직하게는 하기 화학식 5 내지 9로 표시되는 인광 호스트로부터 선택하여 사용할 수 있다.

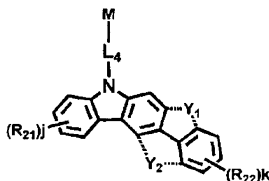
[화학식 5]

$H-(Cz-L_4)_n-M$

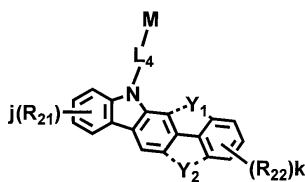
[화학식 6]

$H-(Cz)_i-L_4-M$

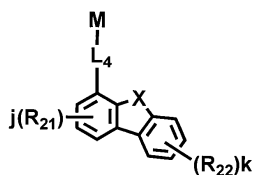
[화학식 7]



[화학식 8]



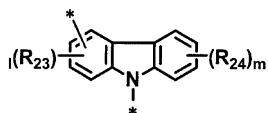
[0086] [화학식 9]



[0087]

[0088] 상기 화학식 5 내지 9에서,

[0089] Cz는 하기 구조이며,



[0090]

[0091] X는 -O- 또는 -S-이고;

[0092] R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 또는 R₂₅R₂₆R₂₇Si-이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 이 때 상기 형성된 치환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0093] R₂₅ 내지 R₂₇은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고;

[0094] L₄는 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며;

[0095] M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

[0096] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₃₁)- 또는 -C(R₃₂)(R₃₃)-이며, Y₁과 Y₂가 동시에 존재하지는 않고;

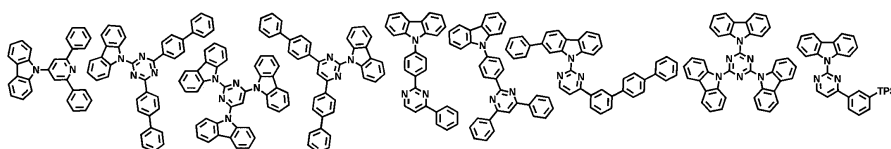
[0097] R₃₁ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 이 때 상기 형성된 치환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; R₃₂ 및 R₃₃은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0098] h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고;

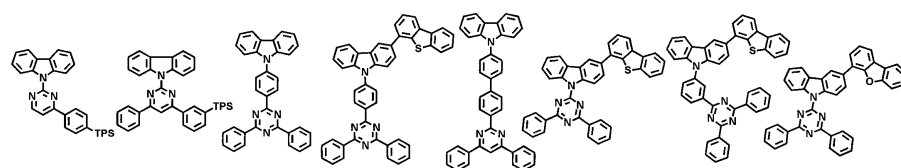
[0099] j, k, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며;

[0100] 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.

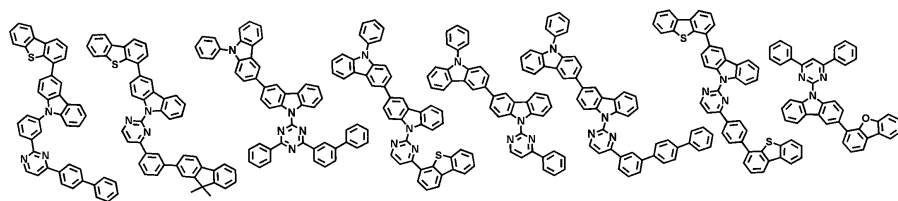
[0101] 구체적으로 상기 제2 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



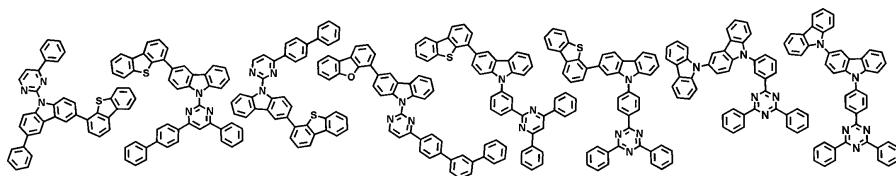
[0102]



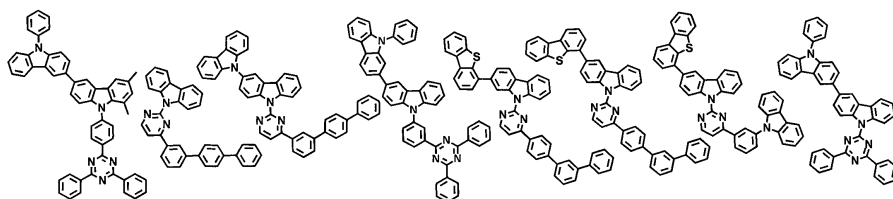
[0103]



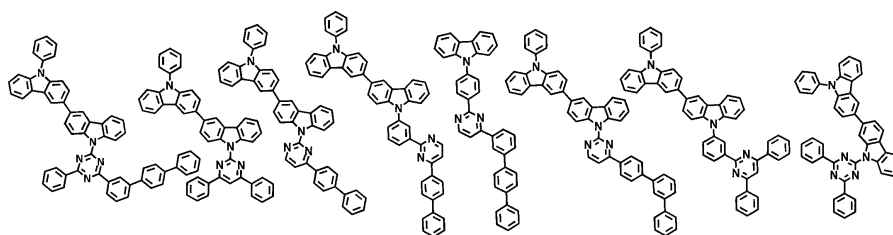
[0104]



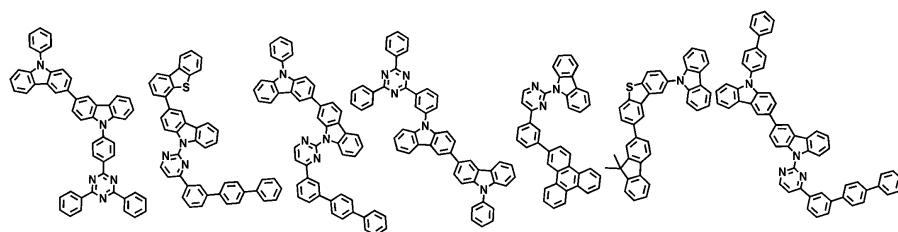
[0105]



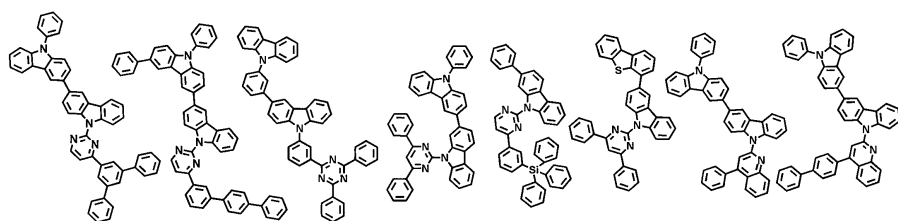
[0106]



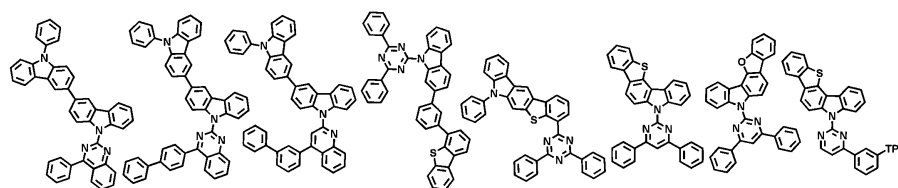
[0107]



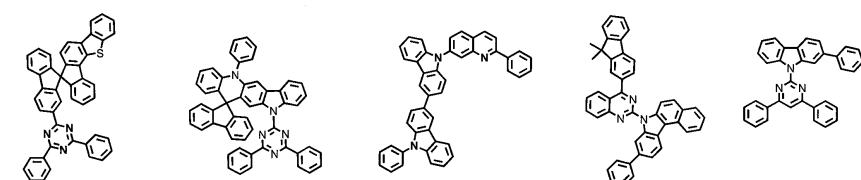
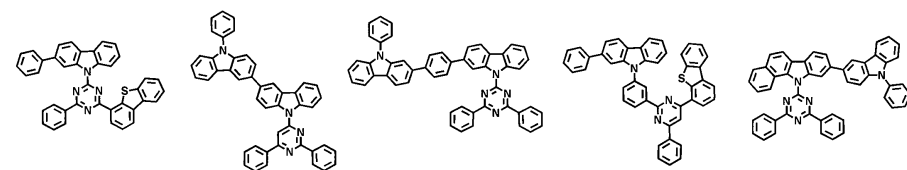
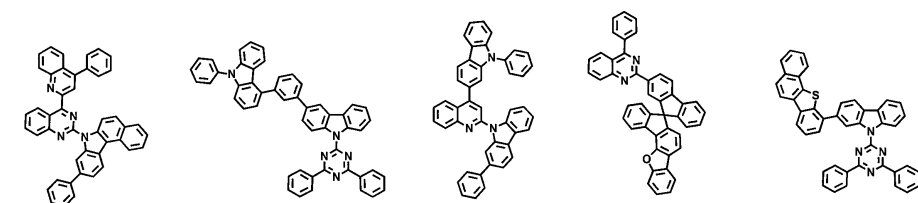
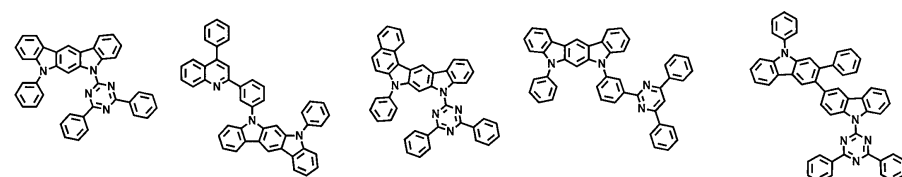
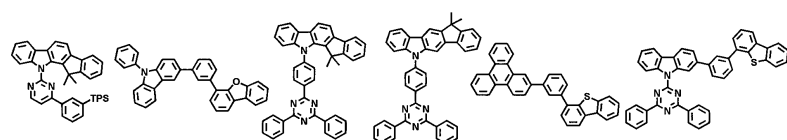
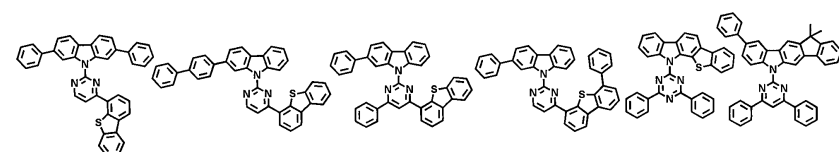
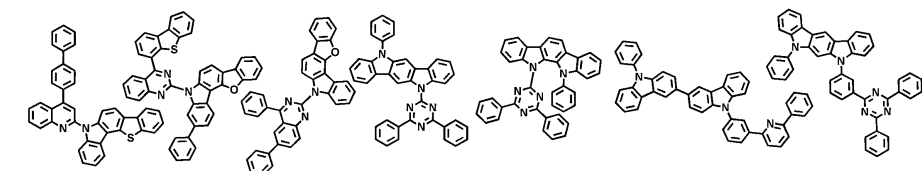
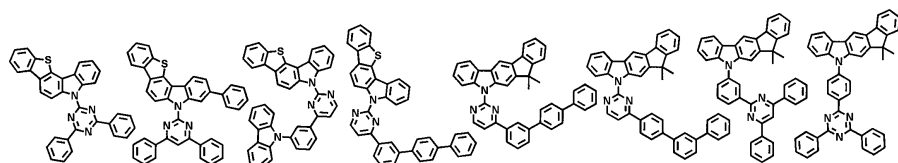
[0108]



[0109]



[0110]



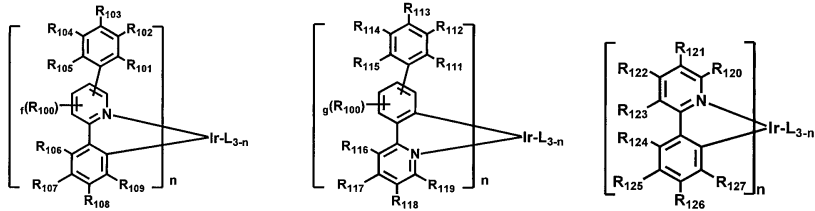
[여기서, TPS는 트리페닐실릴(triphenylsilyl)이다]

상기 도판트로는 하나 이상의 인광 도판트가 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 착체 화합물이 바람직하고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자

의 오르토 메탈화 착체 화합물이 더욱 바람직하며, 오르토 메탈화 이리듐 착체 화합물이 더더욱 바람직하다.

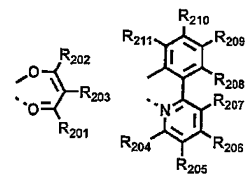
본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로 하기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[화학식 10] [화학식 11] [화학식 12]



상기 화학식 10 내지 12에서,

L은 하기 구조에서 선택되고;



R₁₀₀은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며;

R₁₀₁ 내지 R₁₀₉ 및 R₁₁₁ 내지 R₁₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시이고; R₁₂₀ 내지 R₁₂₃은 인접 치환기가 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 퀴놀린 형성이 가능하며;

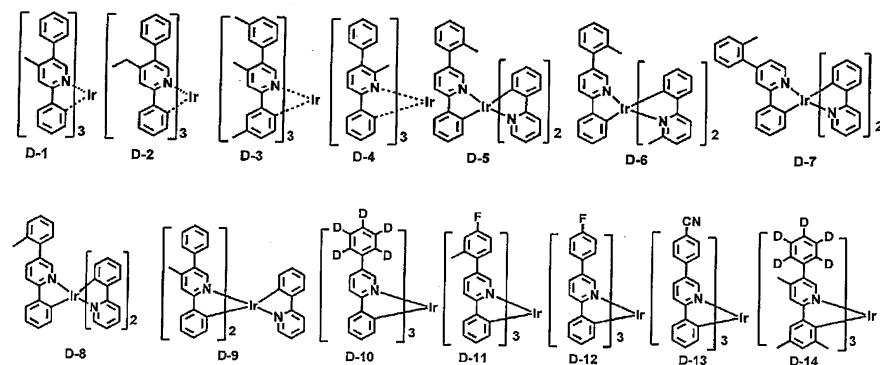
R₁₂₄ 내지 R₁₂₇은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇이 아릴기인 경우 인접기가 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 플루오렌 형성이 가능하며;

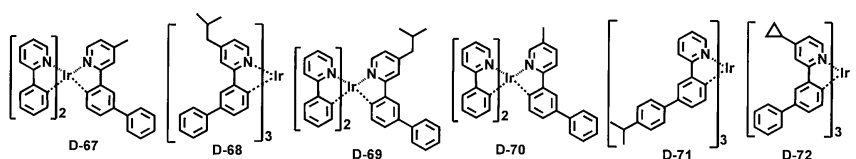
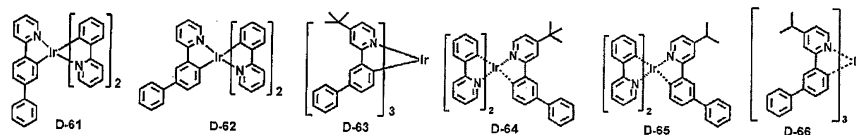
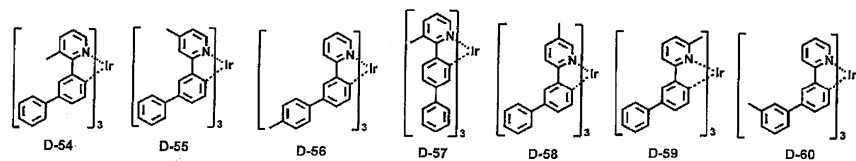
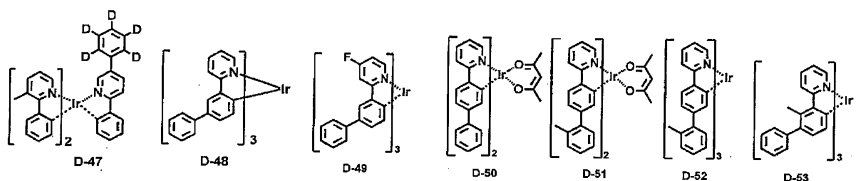
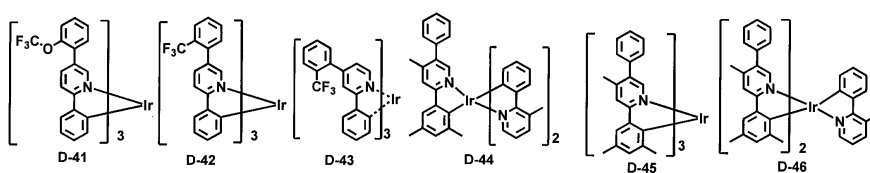
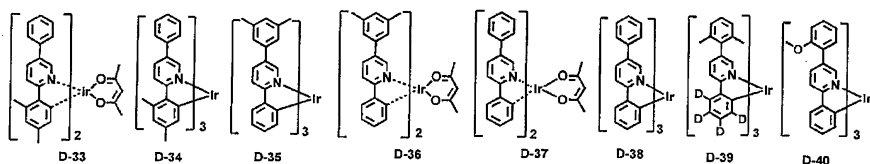
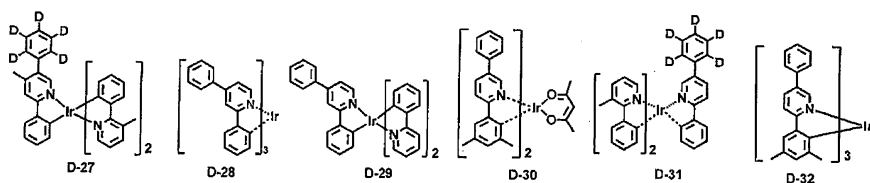
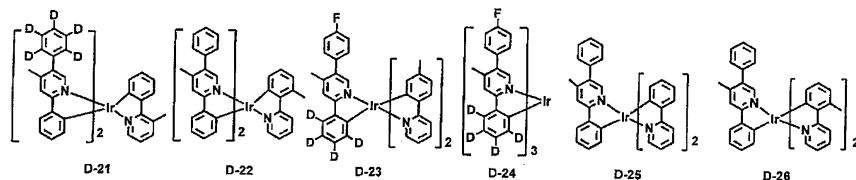
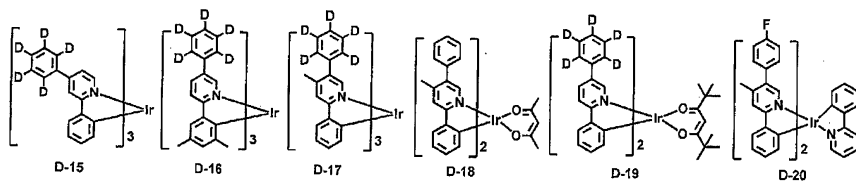
R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 (C6-C30)아릴이고;

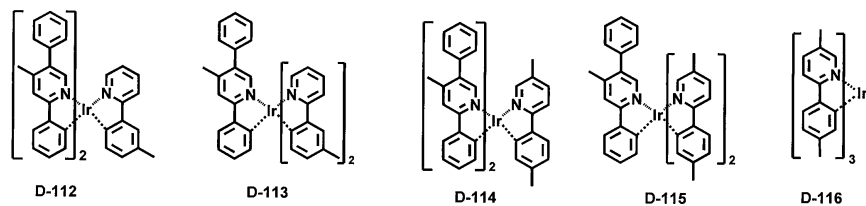
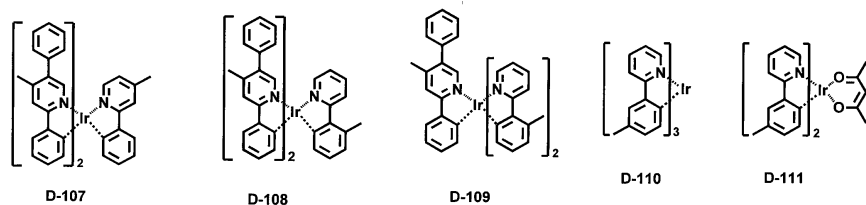
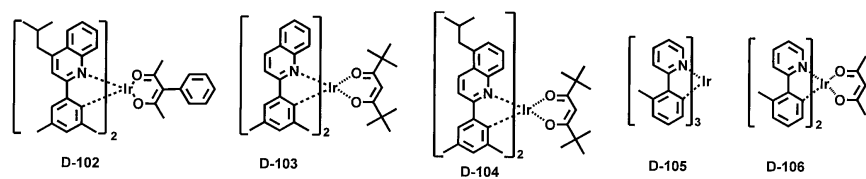
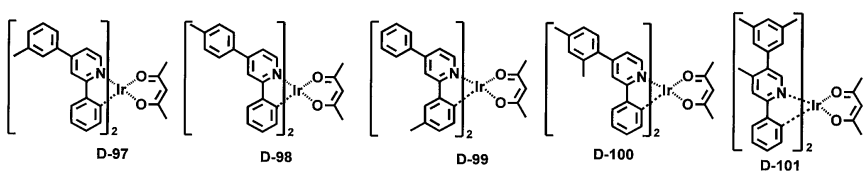
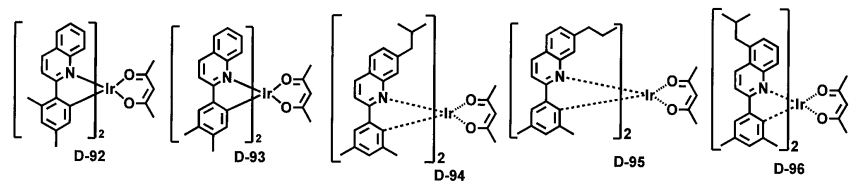
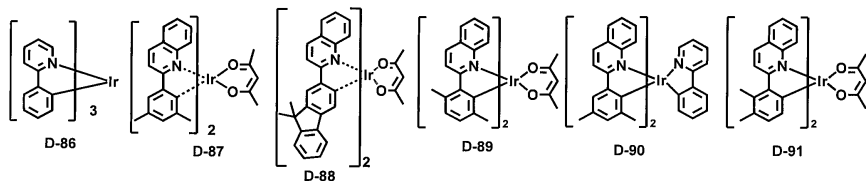
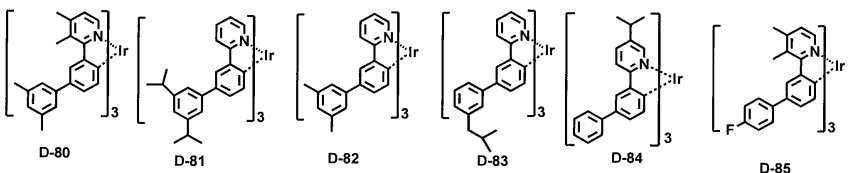
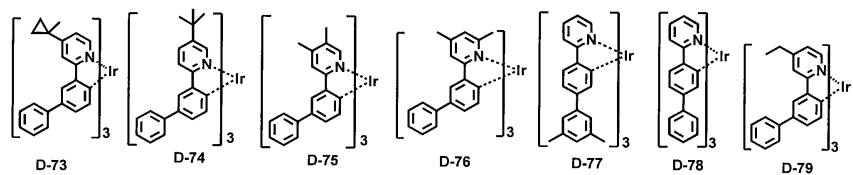
f 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며; f 또는 g가 각각 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁₀₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

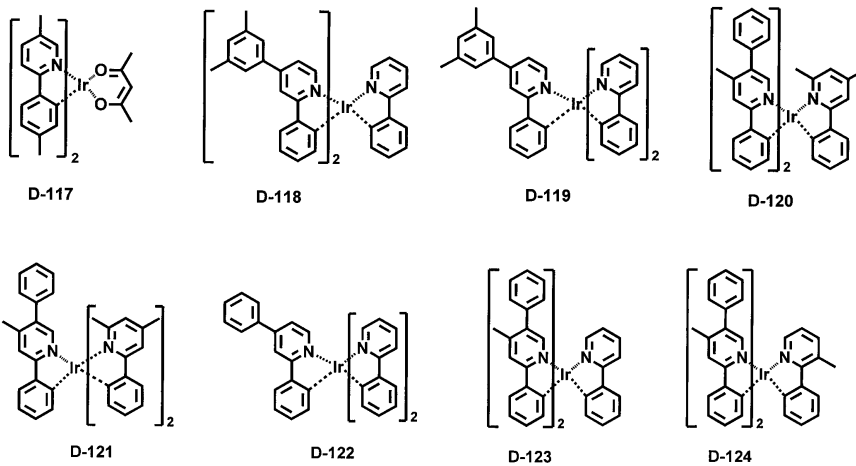
n은 1 내지 3의 정수이다.

상기 인광 도판트 재료의 구체적인 예로는 다음과 같다.









본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층에 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴 아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란타 계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 또는 이러한 금속을 포함하는 하나 이상의 착체 화합물을 더 포함할 수도 있다.

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

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 하나 이상의 층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 상기 표면층에 의해 유기 전계 발광 소자의 구동 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.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 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 엑셉터(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 발광을 하는 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

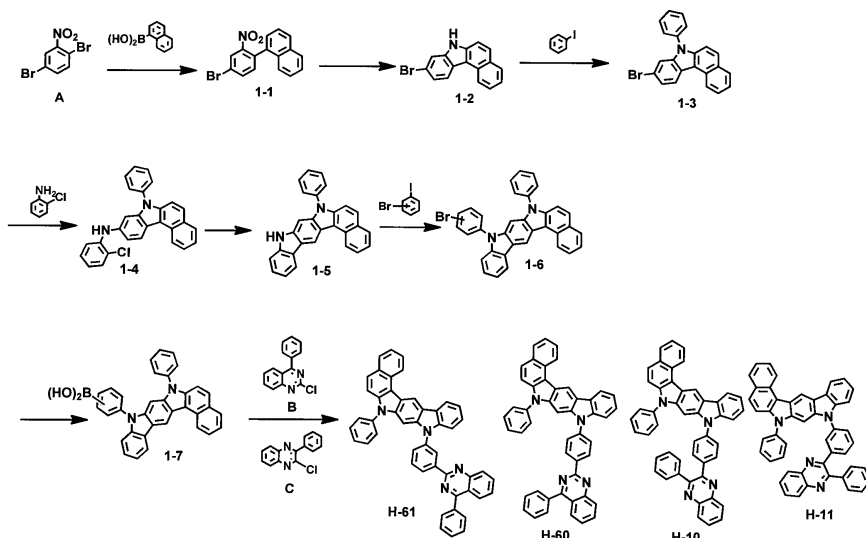
본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각 층의 형성은 진공증착, 스핀코팅, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나, 스핀코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 각 층을 형성하는 재료가 용해 또는 분산될 수 있고, 성막성에 문제가 없는 것이라면 어느 것이어도 된다.

이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합

물, 이의 제조방법 및 소자의 발광 특성을 설명한다.

[실시예 1] 화합물 H-61, H-60, H-10 및 H-11의 제조



1) 화합물 1-1의 합성

플라스크에 화합물 A, 100g(356.0mmol), 1-나프틸 보론산 51g(297mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0)[Pd(PPh₃)₄] 11g(9.00mmol), 2M K₂CO₃ 500mL, 톨루엔 1000mL 및 에탄올 500mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반 하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 1-1, 70g(수율: 72%)을 얻었다.

2) 화합물 1-2의 합성

플라스크에 화합물 1-1, 70g(213mmol), 트리페닐포스핀 140g(533mmol) 및 디클로로벤젠 1L를 녹인 후 150℃에서 6시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 증류시킨 후 메탄올(MeOH)로 분쇄하여 화합물 1-2, 40g(수율: 64%)을 얻었다.

3) 화합물 1-3의 합성

플라스크에 화합물 1-2(20g, 67.53mmol), 요오도벤젠 15mL(135.06mmol), CuI 12g(33.77mmol), Cs₂CO₃ 66g(202.59mmol), 에틸렌디아민(EDA) 2mL(33.77mmol) 및 톨루엔 400mL를 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 1-3, 15g(수율: 60%)을 얻었다.

4) 화합물 1-4의 합성

플라스크에 화합물 1-3(26g, 69.84mmol), 2-클로로아닐린(11g, 104.77mmol), 팔라듐(II) 아세테이트[Pd(OAc)₂] 0.6g(2.79mmol), 나트륨 3급-부톡사이드(NaOtBu) 16g(174.6mmol), 트리-3급-부틸포스핀[P(t-Bu)₃] 3mL(5.58mmol) 및 톨루엔 350mL를 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 1-4, 19.2g(수율: 66%)을 얻었다.

- [0176] 5) 화합물 1-5의 합성
- [0177] 플라스크에 화합물 1-4(26g, 69.84mmol), Pd(OAc)₂ 0.6g(2.79mmol), Cs₂CO₃ 45g(137.49mmol), 트리사이클로헥실 포스핀 테트라플루오로보레이트(PCy₃HBF₄) 1.7g(4.58mmol) 및 톨루엔 300mL를 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 1-5, 15g(수율: 88%)을 얻었다.
- [0178] 6) 화합물 1-6의 합성
- [0179] 플라스크에 화합물 1-5(14g, 36.60mmol), 1-브로모-3-요오도벤젠(15g, 54.91mmol), CuI 3.5g(18.30mmol), K₃PO₄ 23g(109.8mmol), EDA 3mL(36.60mmol) 및 톨루엔 183mL를 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 1-6, 12.4g(수율: 65%)을 얻었다.
- [0180] 7) 화합물 1-7의 합성
- [0181] 화합물 1-6, 12.4g(23.07mmol)을 테트라하이드로푸란(THF) 100mL에 녹이고 -78℃에서 n-부틸 리튬(n-BuLi) 14mL(34.61mmol, hexan 중 2.5M)를 천천히 넣었다. 한 시간 후 트리이소프로필보레이트 8mL(34.61mmol)를 넣었다. 12시간 동안 상온에서 교반한 후 증류수를 넣었다. 에틸 아세테이트(EA)로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조시키고 감압 증류하였다. EA와 hexan으로 재결정해서 화합물 1-7, 6g(52%)을 얻었다.
- [0182] 8) 화합물 H-61의 합성
- [0183] 화합물 1-2, 7.4g(14.73mmol), 화합물 B, 3g(12.27mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.4g(1.23mmol), 2M K₂CO₃ 30mL, 톨루엔 60mL 및 에탄올 30mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 H-61, 2.6g(32%)을 얻었다.
- [0184] 9) 화합물 H-60의 합성
- [0185] 화합물 1-7, 10g(17.11mmol), 화합물 B, 5.3g(22.24mmol), Pd(PPh₃)₄ 1g(0.86mmol), 2M K₂CO₃ 50mL, 톨루엔 100mL 및 에탄올 50mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 H-60, 4.1g(37%)을 얻었다.
- [0186] 10) 화합물 H-10의 합성
- [0187] 화합물 1-7, 10g(17.11mmol), 화합물 C, 3.5g(14.25mmol) Pd(PPh₃)₄ 0.8g(0.712 mmol), 2M K₂CO₃ 35mL, 톨루엔 70mL 및 에탄올 35mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 H-10, 7.5g(79%)을 얻었다. .
- [0188] 11) 화합물 H-11 의 합성
- [0189] 화합물 1-7, 13g(22.2mmol), 화합물 C, 4.5g(18.6mmol), Pd(PPh₃)₄ 1g(0.9mmol), 2M K₂CO₃ 28mL, 톨루엔 60mL 및 에탄올 28mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 상온으로 냉각시키고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조시켰다. 감압 증류하고 EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 H-11, 2.5g(21%)을 얻었다.
- [0190] 상기 실시예 1에서 제조된 화합물들에 대한 물성 데이터를 하기 표 1에 나타내었다.

[0191] [표 1]

	분자량(MW)	UV	PL(in Tol)	융점(MP), °C
H-61	662.78	353	501	272
H-60	662.78	418	466	217
H-10	662.78	402	477	295
H-11	662.78	344	513	263

[0192]

[0193] [소자 실시예 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0194]

본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명 전극 ITO 박막($15\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착 장비 내의 셀에 $N^1, N^{1'}-([1,1'-\text{바이페닐}]-4,4'-\text{디일})\text{비스}(N^1-(\text{나프탈렌-1-일})-N^4, N^4\text{-디페닐벤젠-1,4-디아민})$ 을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기관 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 $N, N'-\text{디}(4\text{-바이페닐})-N, N'-\text{디}(4\text{-바이페닐})-4,4'\text{-디아미노바이페닐}$ 을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 **H-61**을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 **D-87**을 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트의 합계량에 대해 4중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 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 퀴놀레이트를 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 각각 50중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 발광층 위에 30nm의 전자전달층을 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0195]

그 결과, 3.5V의 전압에서 $8.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $990\text{cd}/\text{m}^2$ 의 적색 발광이 확인되었으며, 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 130시간 이상이었다.

[0196]

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

[0197]

발광재료로서 호스트에는 화합물 **H-60**을, 도판트에는 화합물 **D-87**을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0198]

그 결과, 3.4V의 전압에서 $8.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 의 적색 발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 130시간 이상이었다.

[0199]

[소자 실시예 3] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

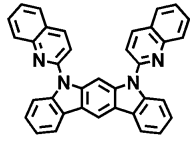
[0200]

발광재료로서 호스트에는 화합물 **H-10**을, 도판트에는 화합물 **D-88**을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0201]

그 결과, 3.6V의 전압에서 $12.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $920\text{cd}/\text{m}^2$ 의 적색 발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 110시간 이상이었다.

[0202] [비교예] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작



R-1

[0203]

[0204] 발광재료로서 호스트에는 화합물 R-1을, 도판트에는 화합물 D-87을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0205] 그 결과, 4.7V의 전압에서 $8.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 적색 발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 10시간 이상이었다.

[0206] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 효율이 우수하며 구동 수명이 길고, 전류효율 및 전력효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

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	KR1020150077513A	公开(公告)日	2015-07-08
申请号	KR1020130165210	申请日	2013-12-27
[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	KANG HEE RYONG 강희룡 LEE MI JA 이미자 KANG HYUN JU 강현주 KIM NAM KYUN 김남균 KIM CHI SIK 김치식 KIM BITNARI 김빛나리 CHO YOUNG JUN 조영준 LEE KYUNG JOO 이경주		
发明人	강희룡 이미자 강현주 김남균 김치식 김빛나리 조영준 이경주		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 C07D491/04 H01L51/50		
CPC分类号	C07D403/10 C07D487/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H05B33/14 H05B33/20		
代理人(译)	张本勋		
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可用于电致发光层以制造有机电致发光器件，其显示出优异的发光效率，长寿命和改善的电流和功率效率。根据本发明的有机电致发光化合物由化学式1.COPYRIGHT KIPO 2015表示

