



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0118059
(43) 공개일자 2013년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0040950
(22) 출원일자 2012년04월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
롬엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(72) 발명자
강희룡
서울특별시 관악구 인현동 180-232번지 세신주택
301호
양정은
경기도 수원시 팔달구 화서2동 주공아파트 403동
1203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 6 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 인광 호스트 재료, 정공 수송 재료 및 혼합 호스트 재료로 사용되는 경우 전자 전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로써 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

이태진

서울특별시 동대문구 답십리2동 동아아파트 109동
903호

박소미

경기도 오산시 부산동 운암주공 3단지 304동 1702
호

이경주

서울특별시 마포구 도화동 현대홈타운 210-1001

권혁주

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 105-2003

김봉옥

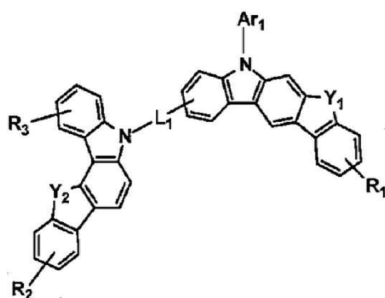
서울특별시 강남구 삼성동 50번지 힐스테이트
208-401호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아민이고;

Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 -O-, -S-, $-CR_4R_5-$, $-NR_6-$ 또는 $-SiR_7R_8-$ 이되, Y_1 및 Y_2 는 서로 상이하며;

R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴, $-NR_9R_{10}$, $-SR_{11}$, $-OR_{12}$ 또는 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있으며, 상기 형성된 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R_4 내지 R_{15} 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고;

Ar_1 은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5-7원의 헤테로시클로알킬, 또는 방향족 환이 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬이고;

상기 헤테로아릴렌, 헤테로아릴 및 헤테로시클로알킬은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

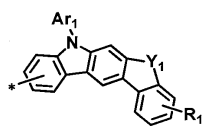
청구항 2

제1항에 있어서,

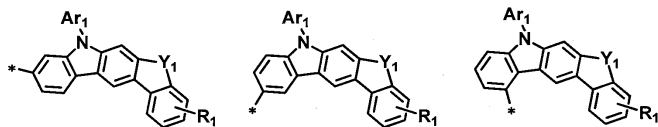
상기 L_1 의 치환 3-30원 헤테로아릴렌, 치환 (C6-C30)아릴렌, 치환 (C6-C30)아릴아민, 및 상기 R_1 내지 R_{15} 의 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C6-C30)아릴, 치환 3-30원 헤테로아릴의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 3-30원 헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 3-30원 헤테로아릴, 3-30원 헤테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5-7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노 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, 카르복시, 니트로 및 히드록실기로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 전계 발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,



상기 는 하기 구조로부터 선택되는 것인 유기 전계 발광 화합물:

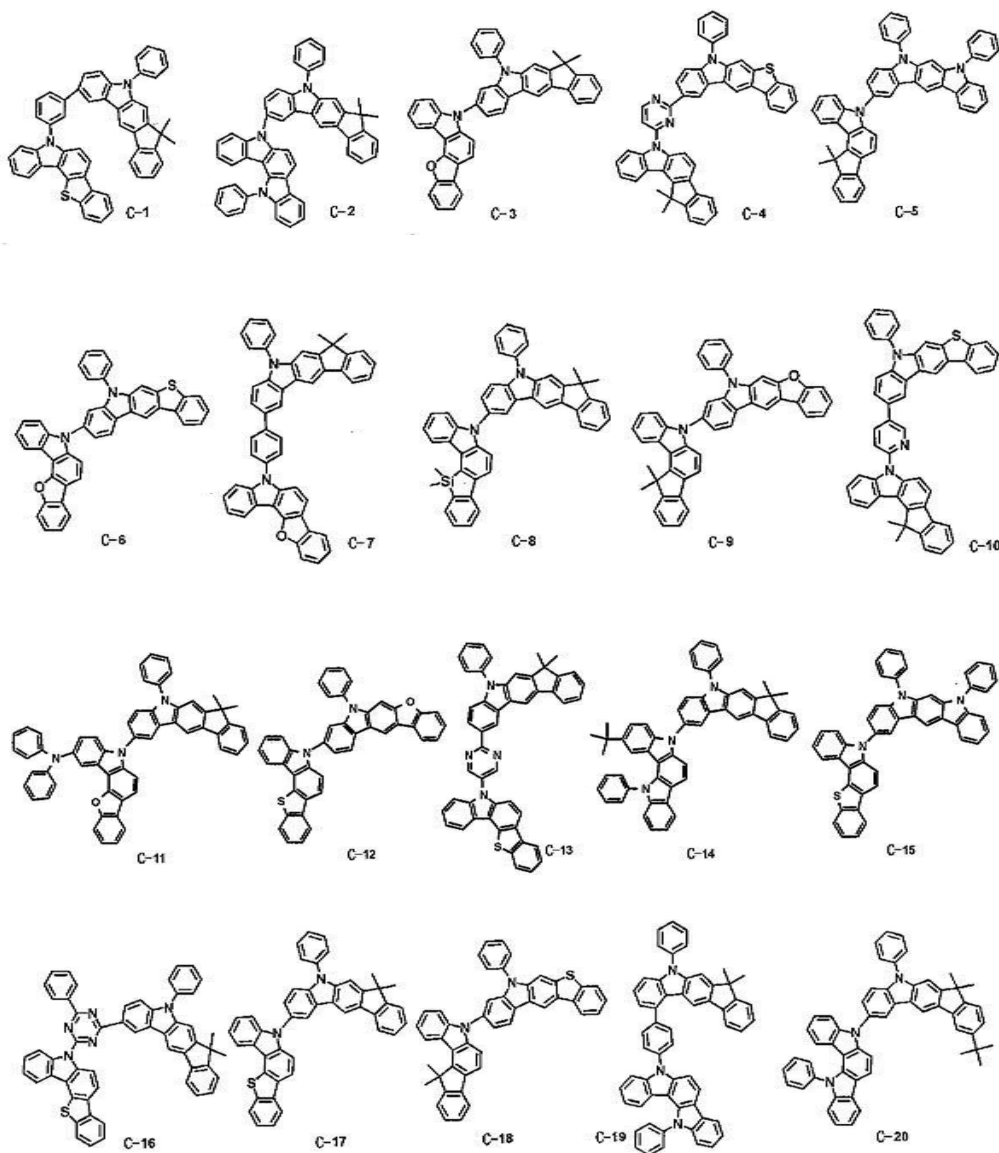


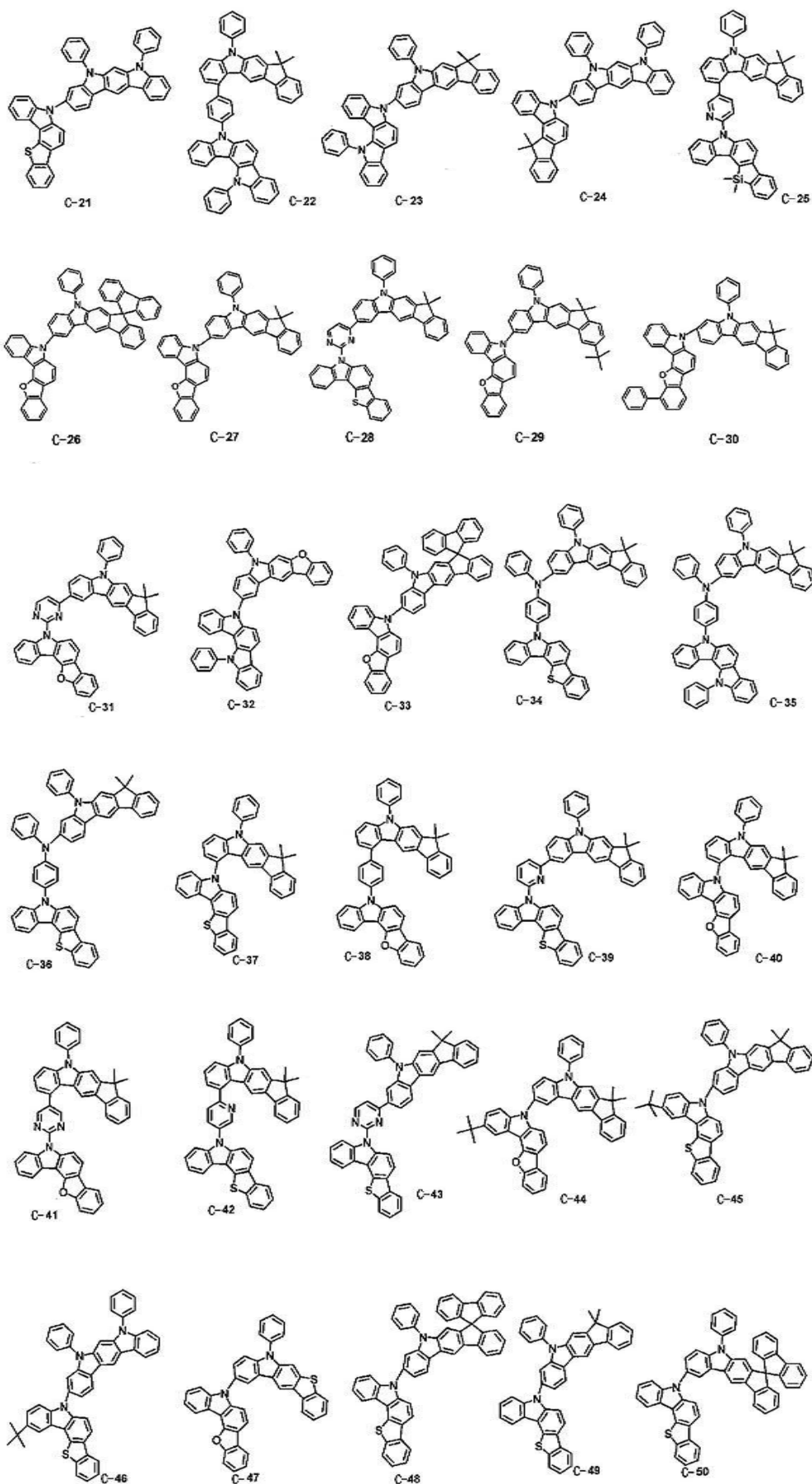
상기 Y₁, R₁ 및 Ar₁은 제1항에서의 정의와 동일하다.

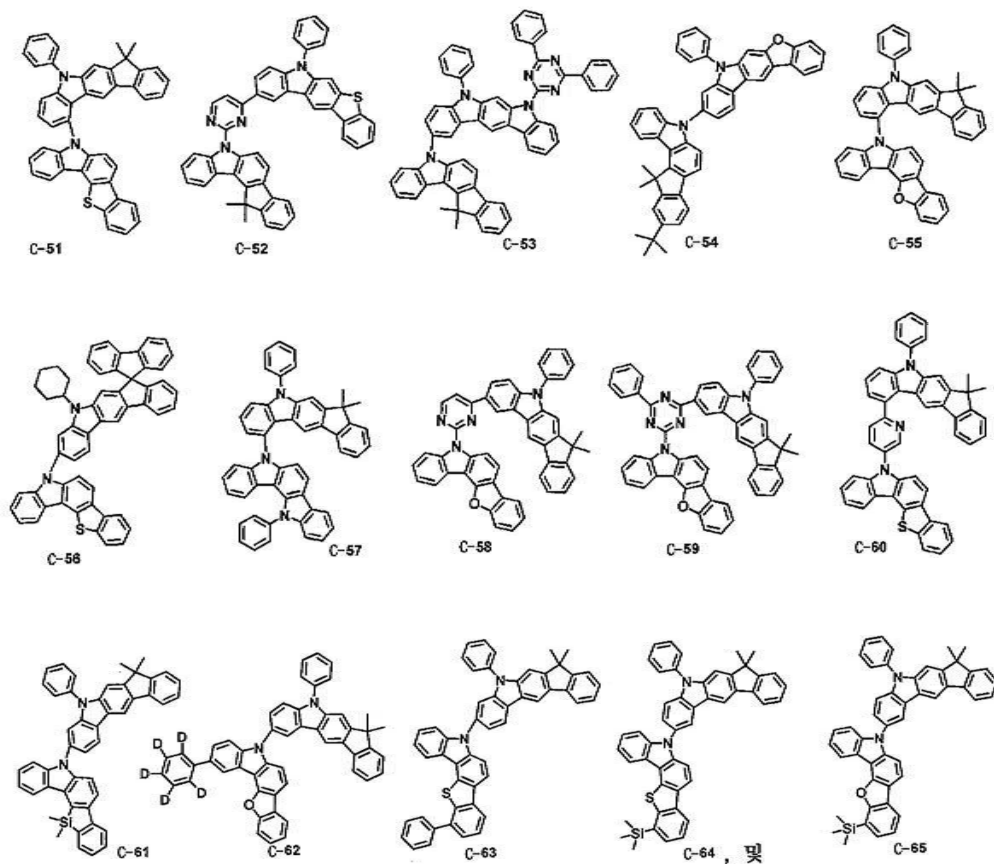
청구항 4

제1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 유기 전계 발광 화합물.







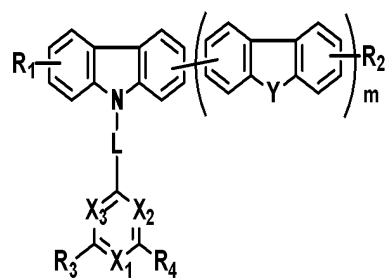
청구항 5

제1항에 따른 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

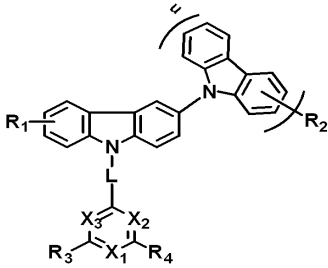
청구항 6

제1 호스트 재료 및 제2 호스트 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 조성물로서, 상기 제1 호스트 재료는 제1항의 유기 전계 발광 화합물이고, 상기 제2 호스트 재료는 하기 화학식 4 및 화학식 5의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4 및 5에서,

L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;

X₁, X₂ 및 X₃는 서로 독립적으로 C 또는 N이되, X₁, X₂ 및 X₃ 중 하나 이상은 N이고;

R₁ 내지 R₄은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴이며;

Y는 NR₅, O 또는 S이며, 여기서 R₅는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고;

m은 0 또는 1이고, n은 1이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자(이하, 'OLED'라고 함)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 표시 소자 중, 전계 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, 전계 발광의 메커니즘상 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 별로 (acac)Ir(btp)₂(비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디나토-N,C-3'))이리듐(아세틸아세토네이트)), Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘)이리듐) 및 Firpic (비스(4,6-다이플루오로페닐피리디나토-N,C2)피코리나토이리듐)등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.

[0004] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP(4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐)가 가장 널리 알려져 있고, BCP(바토큐프로인; Bathocuproine) 및 BAlq(알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(4-페닐페놀레이트)) 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) x 전류효율]의 관계에 있으므로 전력효율은 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 결코 만족스럽지 못하였다.

[0006] 한편, 정공 주입 및 수송 재료로는 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 있다. 이러한 물질을 정공 주입 및 수송층에 포함시킨 소자는 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(Thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공주입층에 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] 한편 미국공개특허 US2011/0279020 A1에는 카바졸과 카바졸이 탄소-탄소 단일 결합으로 결합된 OLED용 화합물을 언급하고 있으나, 발광 효율 및 소자 수명이 개선된 신규한 OLED용 화합물에 대한 필요성은 여전히 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국공개특허 US2011/0279020 A1 (2011.11.17)

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

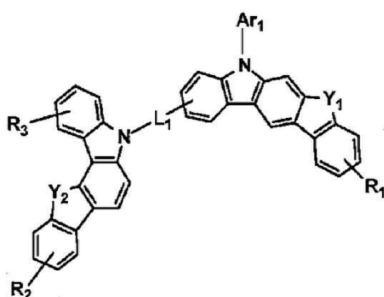
해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 우수한 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이며, 둘째로, 상기 유기 전계 발광 화합물을 사용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 하기 화학식 1의 화합물들이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아민이고, 바람직하게는 단일결합, 페닐, 질소를 함유하는 5-7원 헤테로아릴렌 또는 다이페닐아민이며;

[0016] Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 -O-, -S-, $-CR_4R_5-$, $-NR_6-$ 또는 $-SiR_7R_8-$ 이고, 바람직하게는 -O-, -S-, $-C(CH_3)_2-$

$-(C_6H_5)-$, $-Si(CH_3)_2-$, 플루오렌 또는 $-N-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진)-$ 이며, Y_1 및 Y_2 는 서로 상이하고;

[0017] R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴, $-NR_9R_{10}$, $-SR_{11}$, $-OR_{12}$ 또는 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있으며, 상기 형성된 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고, 바람직하게는 R_1 내지 R_3 은 수소, $-C(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$ 또는 페닐이며;

[0018] R_4 내지 R_{15} 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 바람직하게는 (C1-C6)알킬, 페닐 또는 3-6원 헤테로아릴이며;

[0019] Ar_1 은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5-7원의 헤테로시클로알킬, 또는 방향족 환이 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬이고, 바람직하게는 페닐 또는 (C3-C6)시클로알킬이며,

[0020] 상기 헤테로아릴렌, 헤테로아릴 및 헤테로시클로알킬은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

[0021] 상기 L_1 의 치환 3-30원 헤테로아릴렌, 치환 (C6-C30)아릴렌, 치환 (C6-C30)아릴아민, 및 상기 R_1 내지 R_{15} 의 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C6-C30)아릴, 치환 3-30원 헤테로아릴의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 3-30원 헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 3-30원 헤테로아릴, 3-30원 헤테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5-7원의 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, (C2-C30)알키닐, 시아노 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, 카르복시, 니트로 및 히드록실기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 또한, 본원에 기재되어 있는 ‘(C1-C30)알킬’ 기는, 바람직하게는 (C1-C20), 더 바람직하게는 (C1-C6)인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다.

[0023] 본원에 기재되어 있는 ‘(C2-C30)알케닐’ 기는, 바람직하게는 (C2-C20), 더 바람직하게는 (C2-C10)인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 예를 들어 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다.

[0024] 본원에 기재되어 있는 ‘(C2-C30)알키닐’ 기는, 바람직하게는 (C2-C20), 더 바람직하게는 (C2-C10)인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 예를 들어 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다.

[0025] ‘(C6-C30)아릴’ 기는, 바람직하게는 (C6-C20)인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 예를 들면, 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 플루오란테닐 등이 있다.

[0026] ‘3-30원 헤테로아릴’ 기는, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 환 골격 원자로 포함하고 나머지 환 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미한다. 5-30원이 바람직하고, 5-20원이 더욱 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일환계이거나 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 예를 들어, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리달, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합환계 헤테로

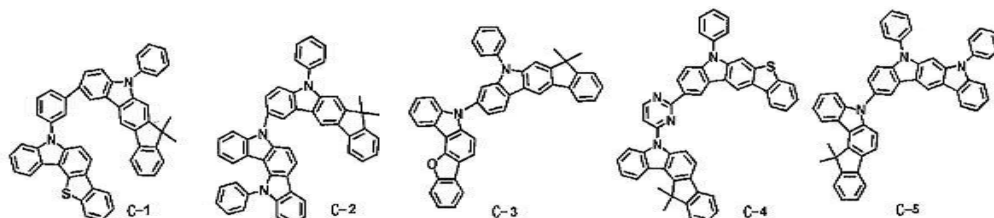
아릴 등이 있다.

[0027] ‘(C3-C30)시클로알킬’ 기는, 바람직하게는 (C3-C20), 더 바람직하게는 (C3-C7)인 시클로알킬이고, 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 등이 있다.

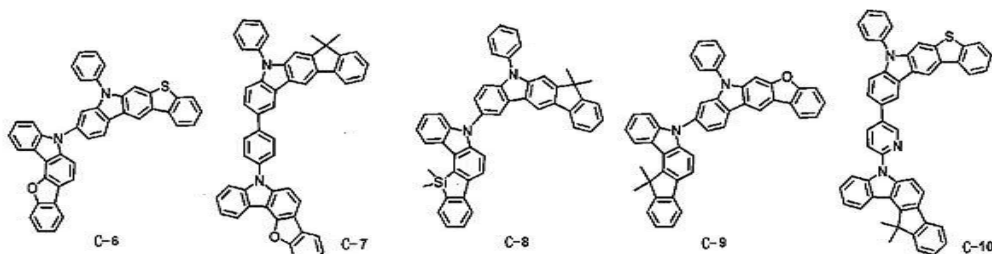
[0028] 본원에서 ‘5-7원 헤테로시클로알킬’ 은 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 예를 들어, 옥시란, 아지리딘, 옥세탄, 아제티딘, 테트라히드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로피란 등이 있다.

[0029] 본원에서 ‘할로젠’ 은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

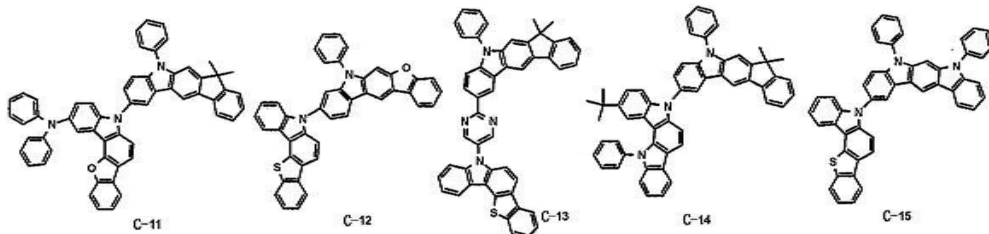
[0030] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.



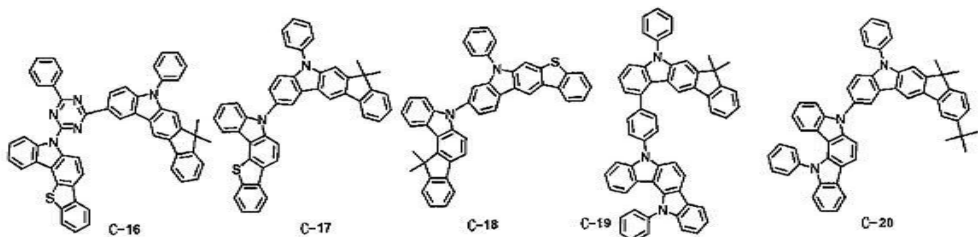
[0031]



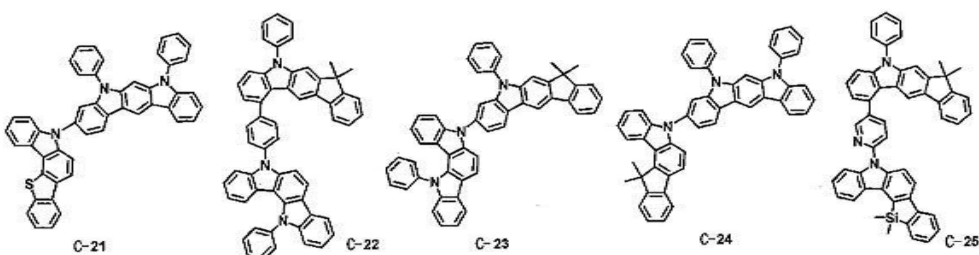
[0032]



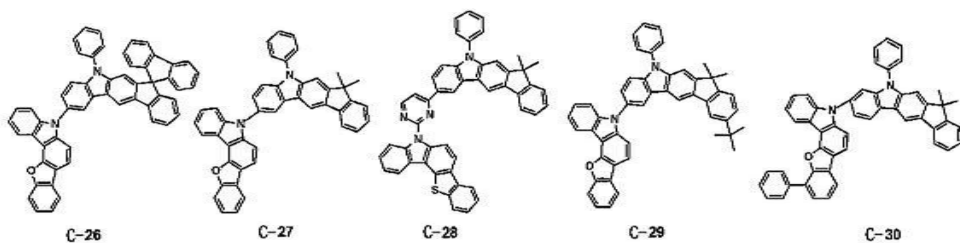
[0033]



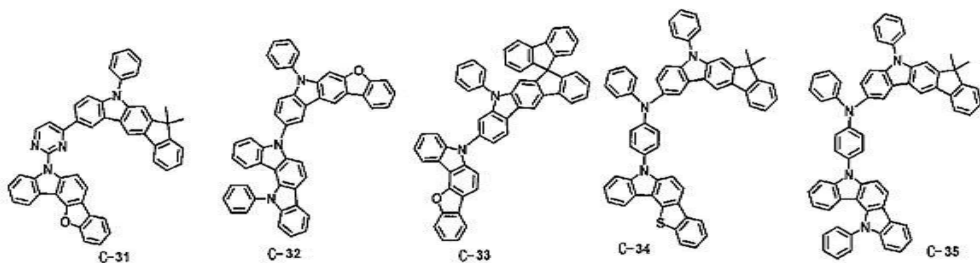
[0034]



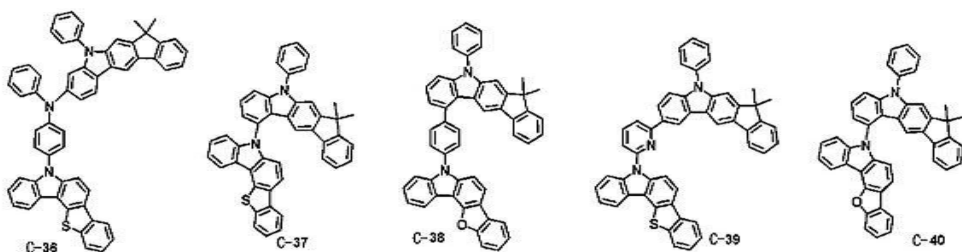
[0035]



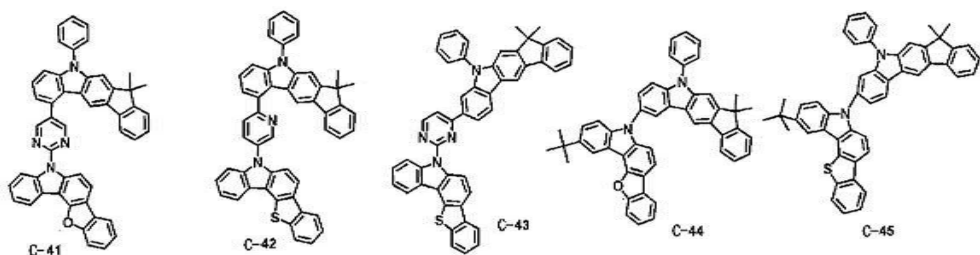
[0036]



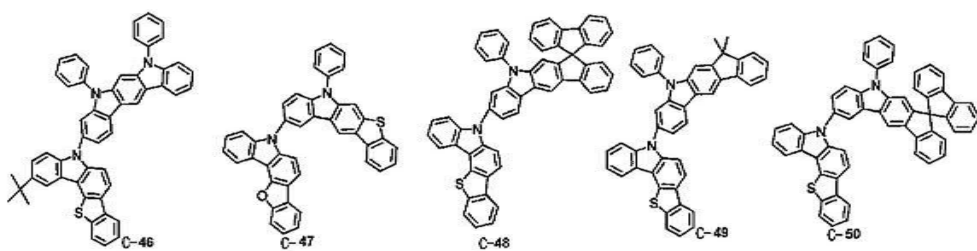
[0037]



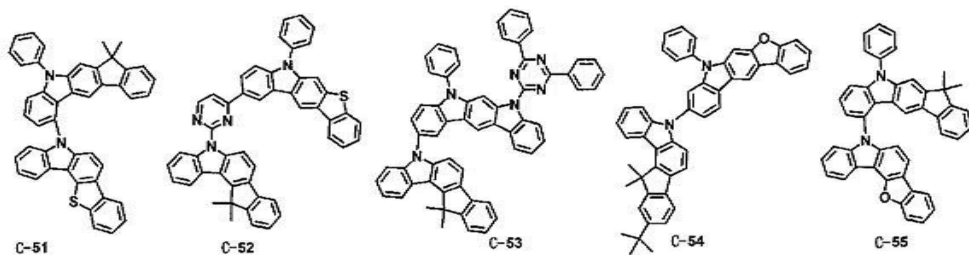
[0038]



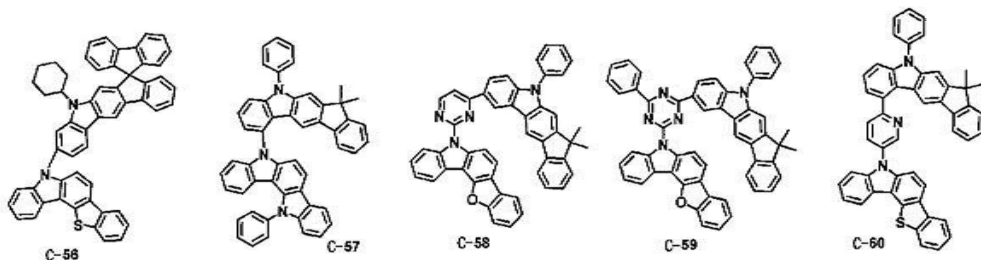
[0039]



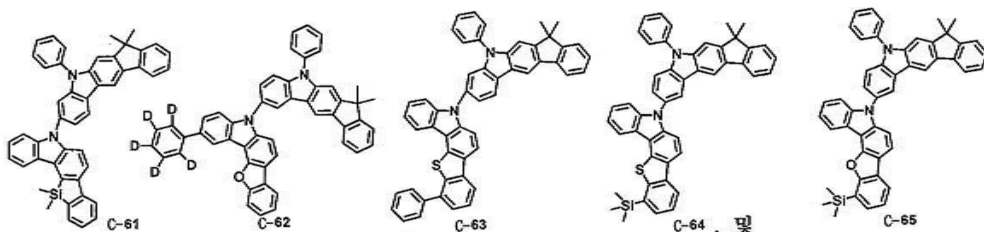
[0040]



[0041]



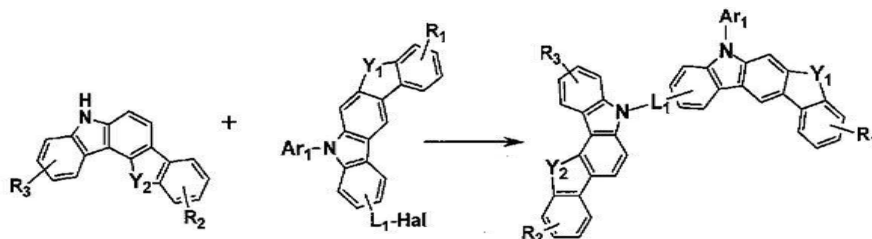
[0042]



[0043]

[0044] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조될 수 있으며, 그 예로 하기 반응식 1을 도시하였다.

[0045] [반응식 1]



[0046]

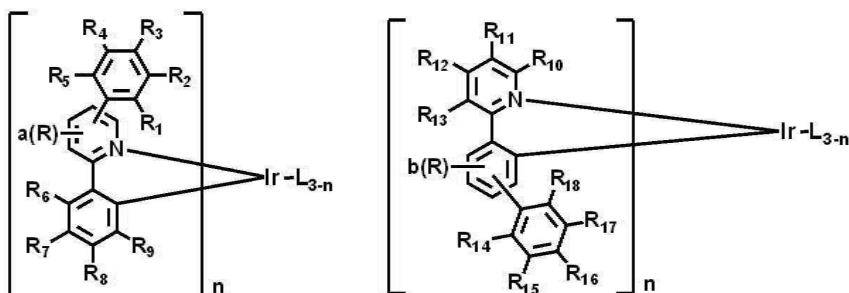
[0047] 상기 반응식 1에서, L₁, Y₁, Y₂, R₁, R₂, R₃ 및 Ar₁은 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0048] 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 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 하나 이상 포함한다. 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 발광층 및 정공수송층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 이 발광층에서 상기 화학식 1의 화합물을 호스트 물질로 사용할 수 있으며 상기 화학식 1의 화합물에 다른 호스트 물질을 추가하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 정공수송층을 포함하며, 상기 화학식 1의 화합물을 정공수송재료로서 포함할 수 있다.

[0049] 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물이 호스트 재료로 사용될 때 하나 이상의 인광 도판트 재료를 더 포함한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 착체를 사용한다. 이 중 특히 하기 화학식 2 및 화학식 3 중에서 선택된 인광 도판트가 발광 효율 및 색순도 면에서 바람직하다.

[0050] [화학식 2]

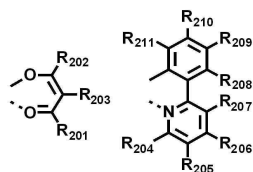
[화학식 3]



[0051]

[0052] 상기 화학식 2 및 3에서,

[0053] L은 하기 구조에서 선택되고;



[0054]

[0055] R은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이며;

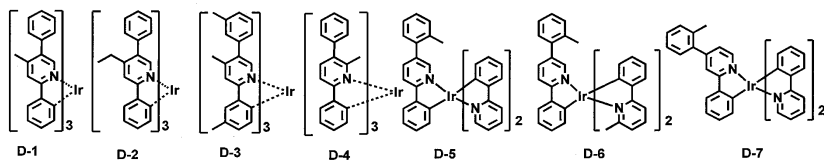
[0056] R₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시이고;

[0057] R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬이며;

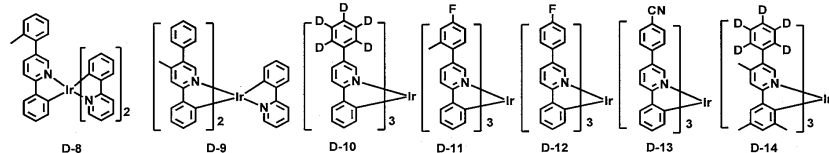
[0058] a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, a 또는 b가 각각 2 이상의 정수인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0059] n은 0 내지 3의 정수이다.

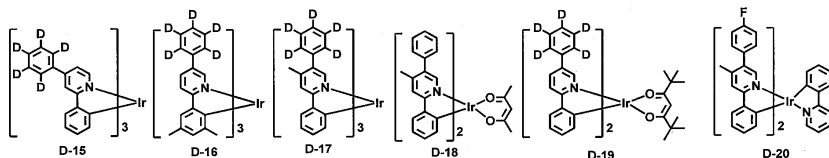
[0060] 구체적으로 상기 화학식 2 또는 3의 도판트 화합물로서 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



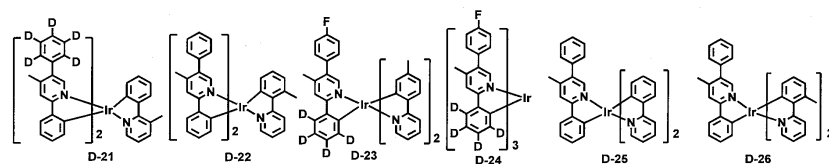
[0061]



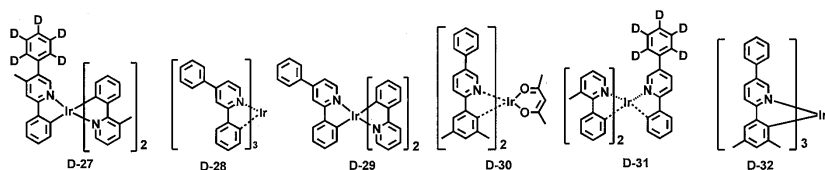
[0062]



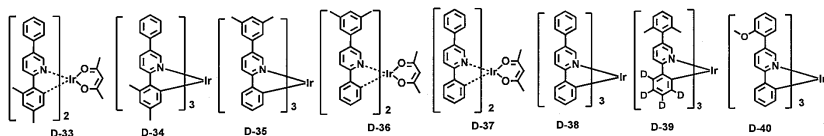
[0063]



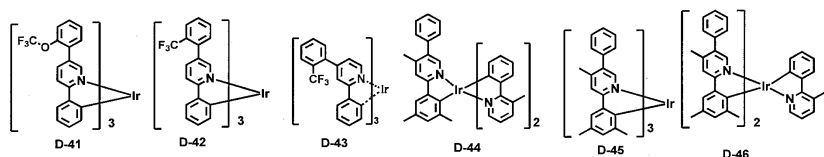
[0064]



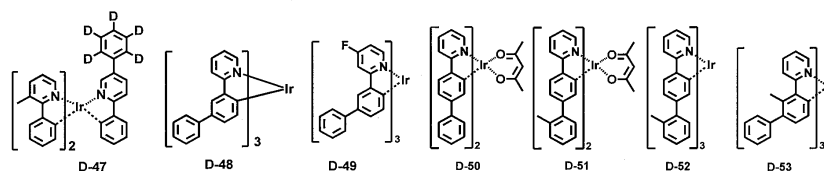
[0065]



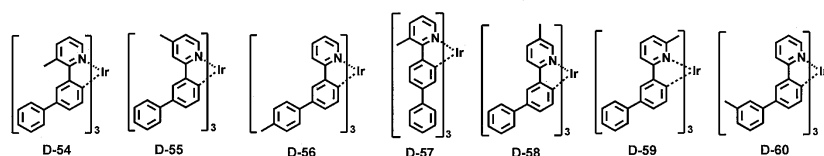
[0066]



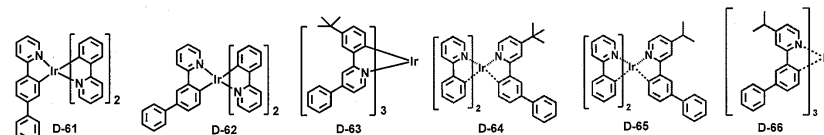
[0067]



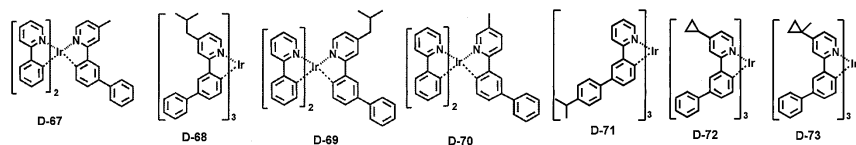
[0068]



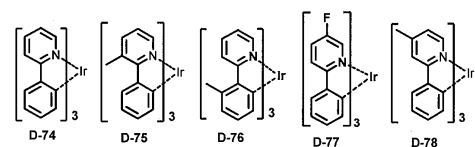
[0069]



[0070]



[0071]

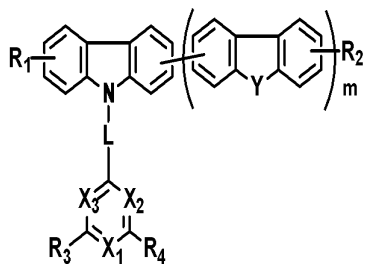


[0072]

[0073] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 조성물을 제공하는데, 상기 조성물은 제1 호스트 재료 및 제2 호스트 재료를 포함하며, 상기 제1 호스트 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 사용한다. 이때 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1: 99 내지 99:1 범위 내인 것이 바람직하다.

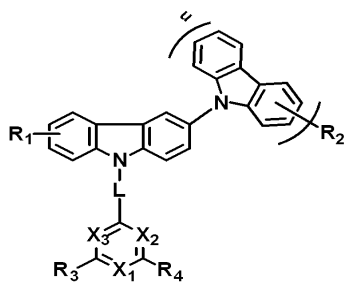
[0074] 상기 제2 호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용가능할 수 있으나, 하기 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 인광 호스트로부터 선택된 것이 발광 효율면에서 특히 바람직하다.

[0075] [화학식 4]



[0076]

[0077] [화학식 5]



[0078]

[0079] 상기 화학식 4 및 5에서,

[0080] L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;

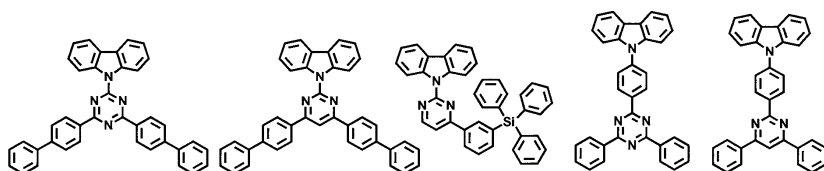
[0081] X₁, X₂ 및 X₃는 서로 독립적으로 C 또는 N이되, X₁, X₂ 및 X₃ 중 하나 이상은 N이고;

[0082] R₁ 내지 R₄은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴이며;

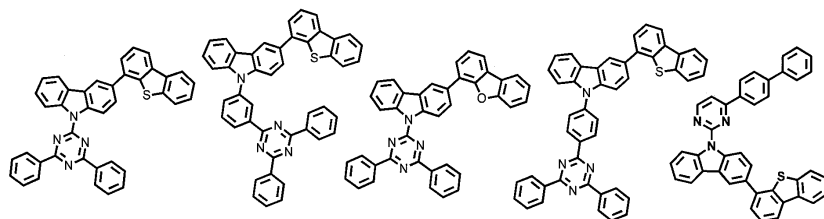
[0083] Y는 NR₅, O 또는 S이며, 여기서 R₅는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고;

[0084] m은 0 또는 1이고, n은 1이다.

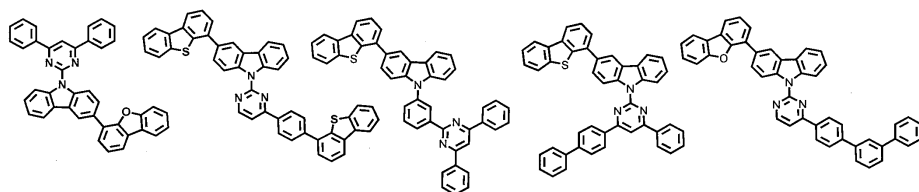
[0085] 구체적으로 상기 제2 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



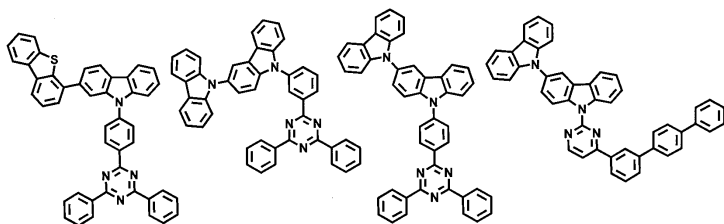
[0086]



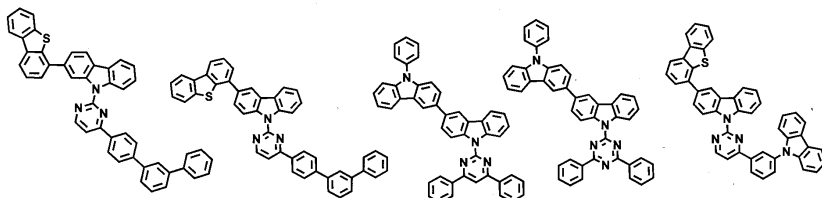
[0087]



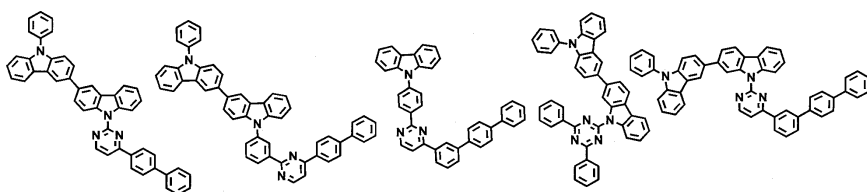
[0088]



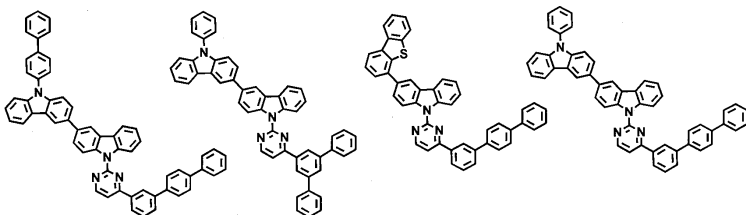
[0089]



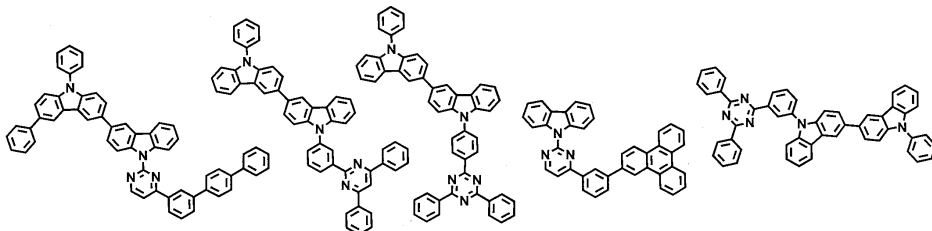
[0090]



[0091]



[0092]



[0093]

[0094] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층에 화학식 1의 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 나아가 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 더 포함할 수 있다.

[0096] 또한, 상기 유기물층은 상기 유기 전계 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기 발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

[0097] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 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, MgF₂, CaF₂ 또는 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs₂O, Li₂O, MgO, SrO, BaO 또는 CaO 등이 있다.

[0098] 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.

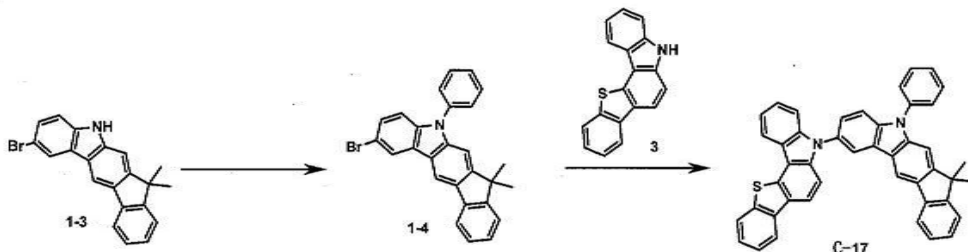
발명의 효과

[0099] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 인광 호스트 재료, 정공 수송 재료 및 혼합 호스트 재료로 사용되며, 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0100] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다. 다만, 하기 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하고, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0101] [제조예 1] 화합물 C-17의 제조



[0102]

[0103] 화합물 1-4의 제조

[0104] 250 ml 둥근바닥 플라스크(RBF)에 화합물 1-3 (2-브로모-7,7-디메틸-인덴노[2,1-b]카바졸) 12.5 g (34 mmol), CuI 3.2 g (17 mmol), K₃PO₄ 21 g (102 mmol), 에틸렌디아민 3.4 ml (51 mmol) 및 톨루엔 100 ml를 넣고, 120 °C 로 18시간 교반하였다. 반응 혼합물은 에틸아세테이트(EA)/H₂O 로 워크업(work-up) 하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조생성물을 메틸렌클로라이드(MC)로 실리카 여과 하여, 10 g (67 %)의 하얀색 고체 화합물 1-4를 얻었다.

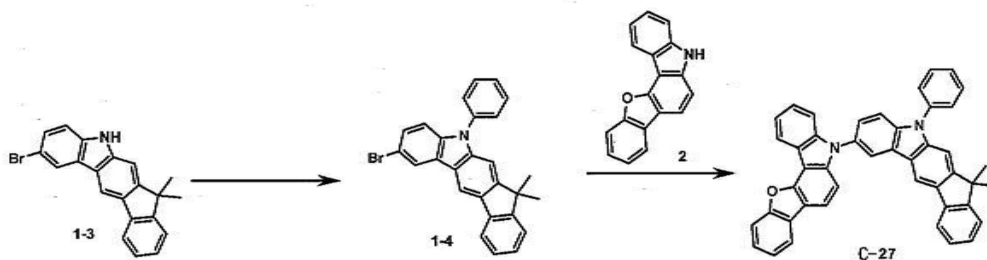
[0105] 화합물 C-17의 제조

[0106] 250 ml RBF에 화합물 1-4 (2-브로모-7,7-디메틸-5-페닐-인덴노[2,1-b]카바졸) 7.5 g (17 mmol), 화합물 3 (5H-벤조티오펜노 [3,2-c]카바졸) 4.3 g (15.5 mmol), CuI 1.5 g (7.9 mmol), 에틸렌디아민 2 ml (31 mmol), K₃PO₄ 10 g (47 mmol) 및 톨루엔 90 ml를 넣고, 120 °C 로 22시간 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/H₂O 로 워크업하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조생성물을 MC:헥산 (Hx) 으로 컬럼 크로마토그래피 한 뒤, 톨루엔

중에서 재결정하여 5.7 g (58 %)의 하얀색 고체 화합물 C-17을 얻었다.

[0107] MS/ESI 측정치 614.73; 계산치 614.70

[0108] [제조예 2] 화합물 C-27의 제조



[0109]

[0110] 250 ml RBF에 화합물 1-4(2-브로모-7,7-디메틸-5-페닐-인덴노[2,1-b]카바졸) 6.8 g (15.5 mmol), 화합물 2 (5H-벤조퓨로[3,2-c]카바졸) 4.7 g (18.6 mmol), Pd(OAc)₂ 174 mg (0.7 mmol), K₃PO₄ 9.8 g (46.5 mmol) 및 톨루엔 80 ml 를 넣고, 120℃ 로 5시간 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/H₂O 로 워크업하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조생성물을 MC:Hx 으로 컬럼 크로마토그래피한 뒤, 톨루엔 중에서 재결정하여 화합물 27.5 g (54 %)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0111] MS/ESI 측정치 630.80; 계산치 630.21

[0112] [실시에 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0113] 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 N¹,N^{1'}-([1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N⁴-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 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 C-17을 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 호스트로서9-(3-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-9'-페닐-9H,9'H-3,3'-바이카바졸을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 두 물질의 합이 15중량%가 되도록 도핑함으로서 상기 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 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]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 두 물질의 합이 50중량%가 되도록 도핑함으로서 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.

[0114] 그 결과, 10.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 4600 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0115] [실시에 2] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0116] 정공전달층으로서 화합물 C-27을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

- [0117] 그 결과, 15.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 7000 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0118] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0119] 정공전달층으로서 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐을 20nm 두께로 증착하고 발광층으로서 화합물 C-17과 9-(4,6-다이([1,1'-바이페닐]-4-일)-1,3,5-트리아진-2-일)-9H-카바졸 두 물질을 각 다른 셀에서 같은 속도로 증발시켜 50중량%로 도핑함으로서 호스트로 사용하고 도판트로서 D-75를 15중량%로 도핑함으로서 상기 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착한것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0120] 그 결과, 7.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 3000 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0121] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0122] 발광층으로서 화합물 C-27과 9-(4,6-다이([1,1'-바이페닐]-4-일)-1,3,5-트리아진-2-일)-9H-카바졸 두 물질을 각 다른 셀에서 같은 속도로 증발시켜 50중량%로 도핑함으로서 호스트로 사용한 것 외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0123] 그 결과, 9.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 4000 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0124] [비교예 1] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0125] 정공전달층으로서 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐을 20nm 두께로 증착하였고 발광재료로서 호스트로는 4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐, 도판트로는 화합물 Ir(ppy)₃를 사용하고, 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트를 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0126] 그 결과, 6.4 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2205 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0127] 본 발명에서 개발한 유기 전자 재료용 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 사용한 소자는 발광특성이 뛰어나다.

专利名称(译)	一种新型机电致发光化合物和使用该化合物的机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020130118059A	公开(公告)日	2013-10-29
申请号	KR1020120040950	申请日	2012-04-19
[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 YANG JEONG EUN 양정은 LEE TAE JIN 이태진 PARK SO MI 박소미 LEE KYUNG JOO 이경주 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	강희룡 양정은 이태진 박소미 이경주 권혁주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D401/14 C07D209/70 C07D209/86 H05B33/14 C07D405/14 C07D403/14 H01L51/5056 C07D409/14 C07D209/88 H01L51/5016 C07D495/04 C07D491/048 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0071 H01L51/5024		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明 根据有机 月效率 站在设备 新型机电致发光化合物和包含该新型机电致发光化合物的机电致发光器件技术领域本发明涉及一种新型机电致发光化合物和包括该新型机电致发光化合物的机电致发光器件，具有产生电子前高，以防止结晶过程中产生的设备，也不好形成层sikimeuro改善器件的电流特性降低驱动电压，并在同一时间提高了功率效率，作为材料使用时，该有机发光元件的优点。

