



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0134125
(43) 공개일자 2019년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0059353
(22) 출원일자 2018년05월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
(주)알로스
경기도 화성시 향남읍 동오1길 145 ((주)알로스)
(72) 발명자
박상미
경기도 안양시 만안구 만안로 91(안양동)
신철민
경기도 수원시 영통구 신원로 250번길 10-1, 밀레
402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

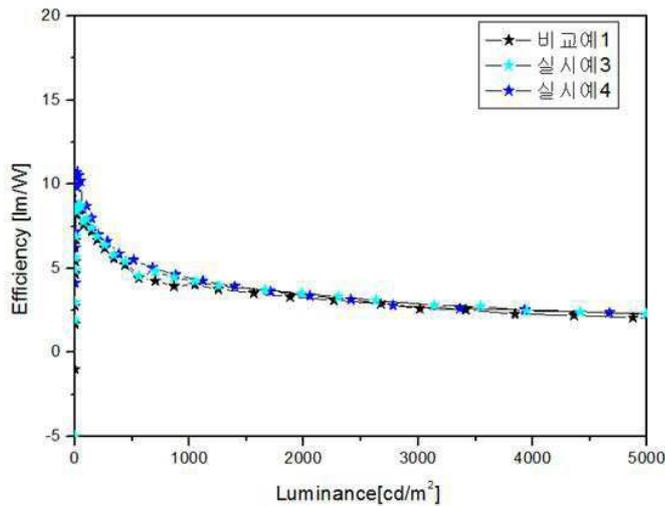
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물을 인광 발광층 내의 호스트 재료로 채용하는 경우 구동전압, 휘도 및 장수명 등의 발광특성이 우수한 유기 발광 소자를 구현할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1033 (2013.01)

C09K 2211/1037 (2013.01)

C09K 2211/104 (2013.01)

(72) 발명자

전준호

경기도 안산시 단원구 초지1로 78, 1016동1201호(초지동, 행복한마을아파트)

함주석

서울특별시 구로구 경인로 35길 64-34(개봉동)

김중호

경기도 화성시 상신하길로 176번가길 10

남현국

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

조규오

경기도 용인시 기흥구 보정로 30, 120동 1101호(보정동, 행원마을동아슬레시아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067715

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발사업

연구과제명 고효율 적층구조 OLED를 위한 연속 인쇄공정용 가교형 유기소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)알파캠

연구기간 2016.09.01 ~ 2021.08.31

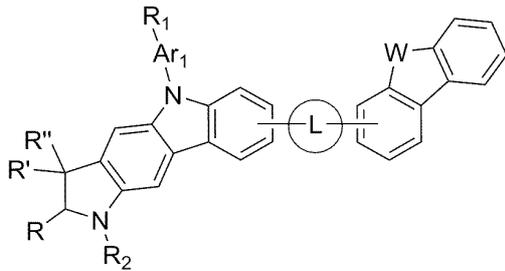
명세서

청구범위

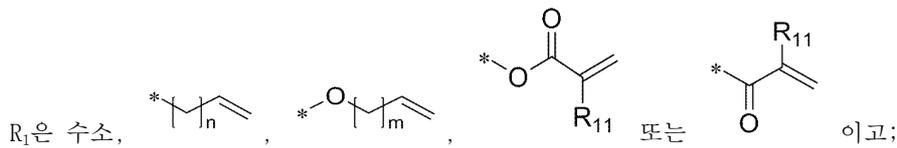
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



R₁₁은 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

n은 0 내지 5의 정수이고, m은 1 내지 5의 정수이고;

Ar₁은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

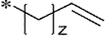
R₂은 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이고;

고리 L은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

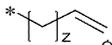
W는 NR₃, O, S, Se, CR₄R₅ 또는 CR₆R₇CR₈R₉이고;

R₃ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-

C30)헤테로아릴 또는  이고; z는 1 내지 5의 정수이고;

상기 R₂ 내지 R₉의 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

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

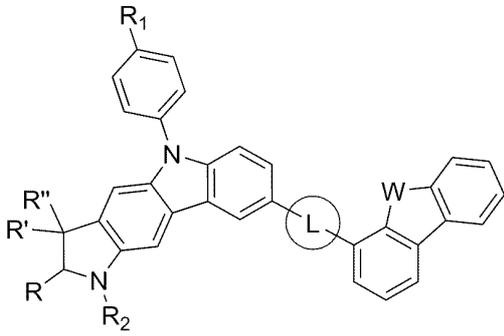
단, R₁이 수소인 경우 W는 NR₃, CR₄R₅ 또는 CR₆R₇CR₈R₉이고, R₃ 내지 R₉는  이다.

청구항 2

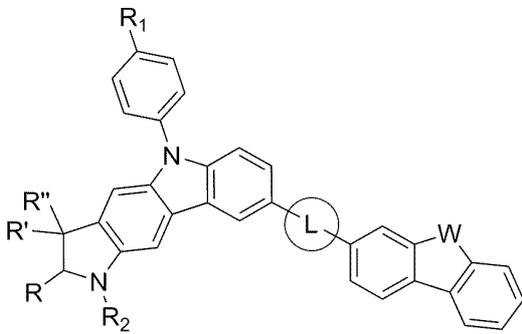
제 1항에 있어서,

상기 유기발광화합물은 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 유기발광화합물.

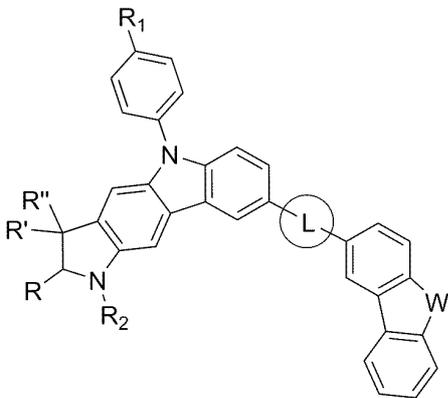
[화학식 2]



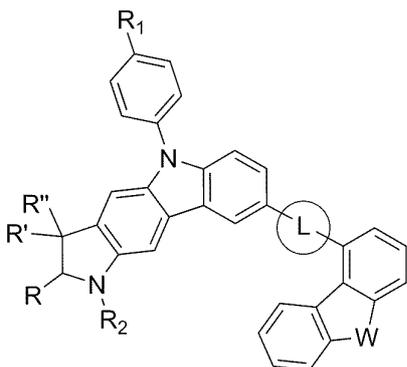
[화학식 3]



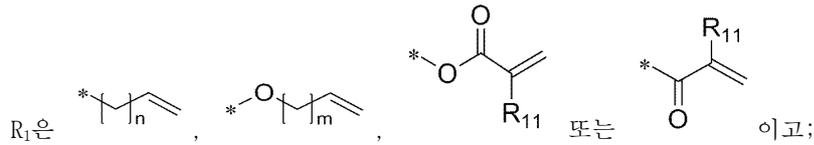
[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 5에서,



R_{11} 은 수소 또는 (C1-C20)알킬이고;

n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 5의 정수이고;

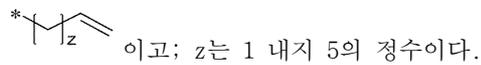
R_2 은 수소, 중수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

R , R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이고;

고리 L 은 (C6-C20)아릴렌이고;

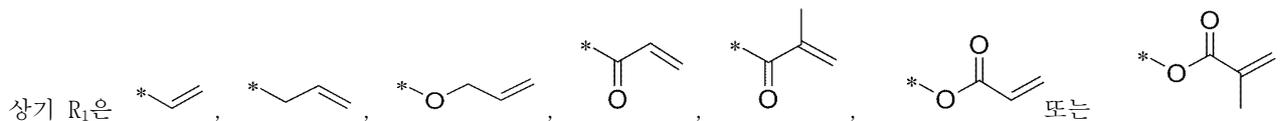
W 는 NR_3 , O , S , Se 또는 CR_4R_5 이고;

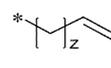
R_3 내지 R_5 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는



청구항 3

제 2항에 있어서,



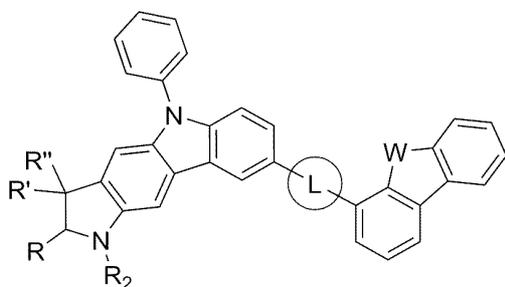
(C12)아릴 또는  이고; z 는 1 내지 5의 정수인 유기발광화합물.

청구항 4

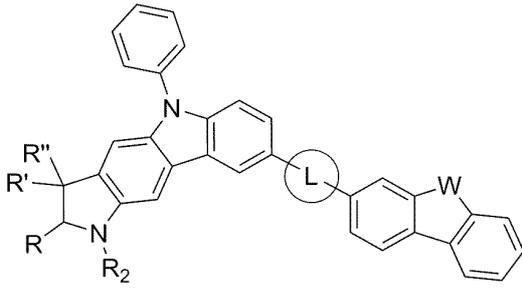
제 1항에 있어서,

상기 유기발광화합물은 하기 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 유기발광화합물.

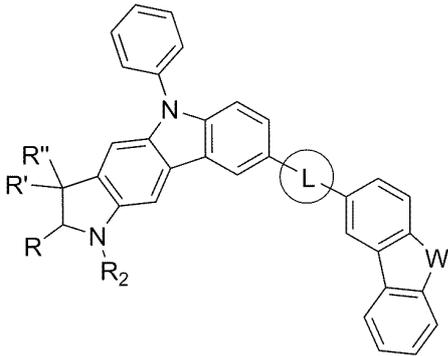
[화학식 6]



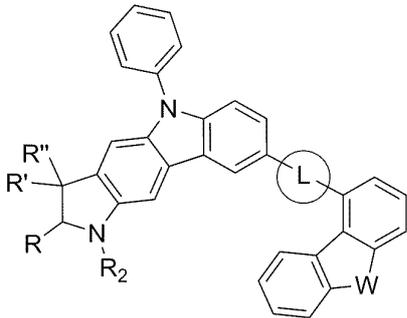
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



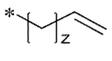
상기 화학식 6 내지 9에서,

R_2 은 수소, 중수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이고;

고리 L은 (C6-C20)아릴렌이고;

W는 NR_3 또는 CR_4R_5 이고;

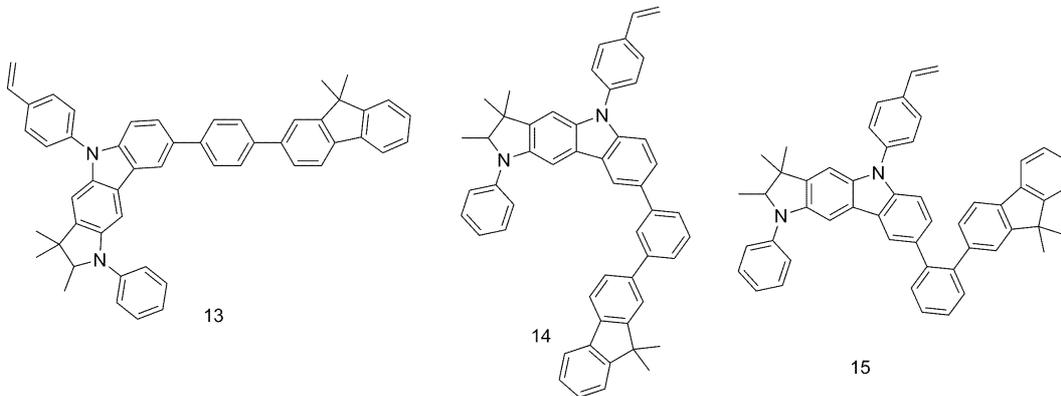
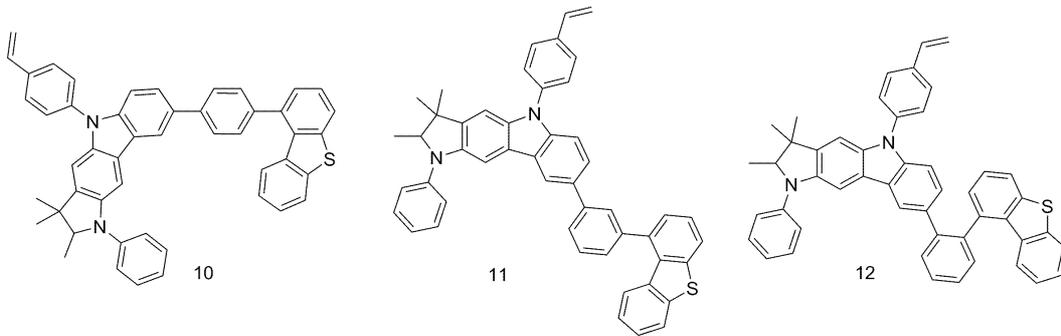
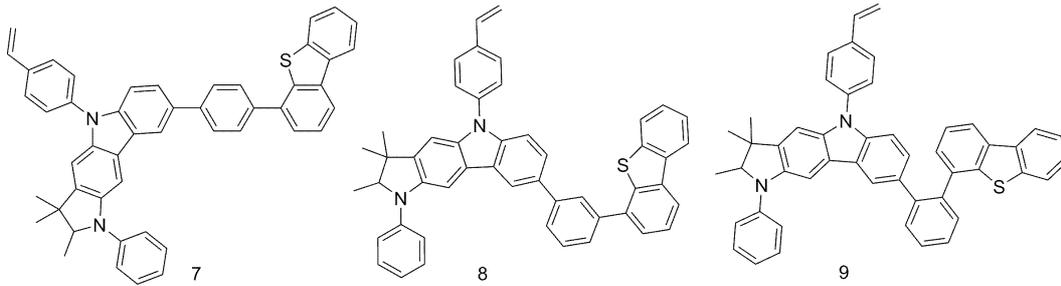
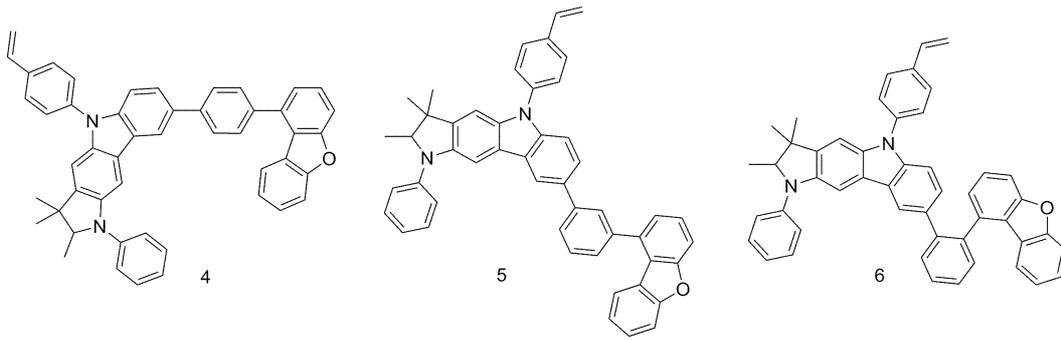
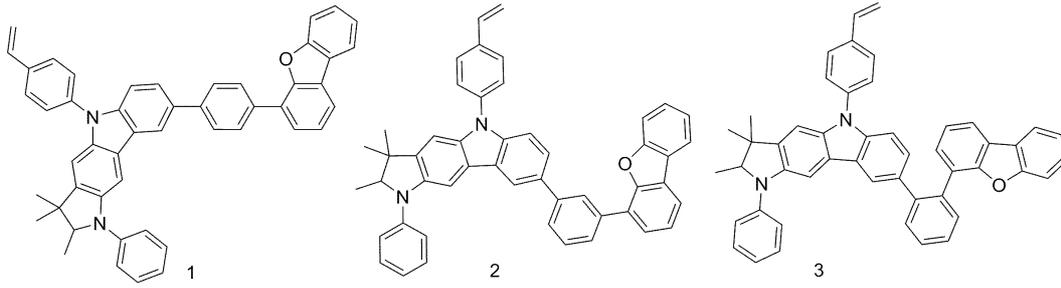
R_3 내지 R_5 는 각각 독립적으로  이고;

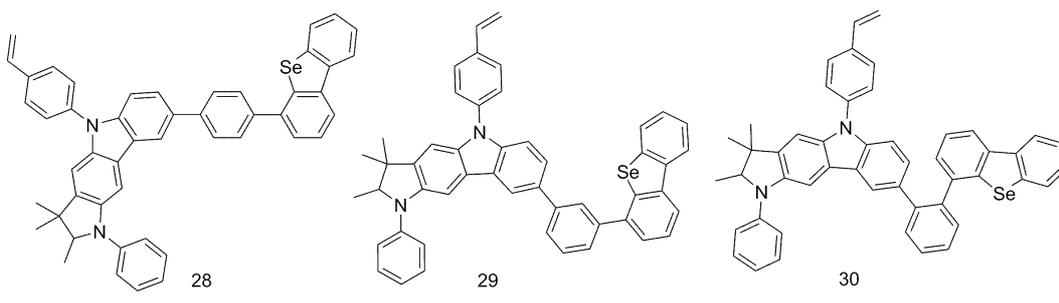
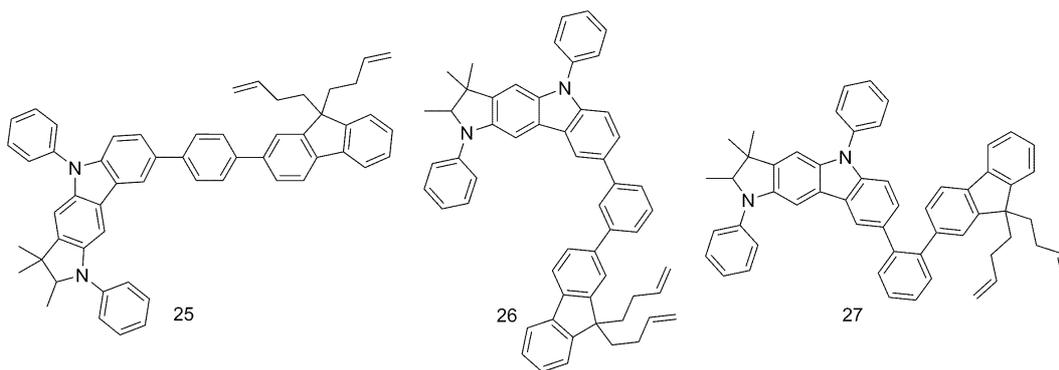
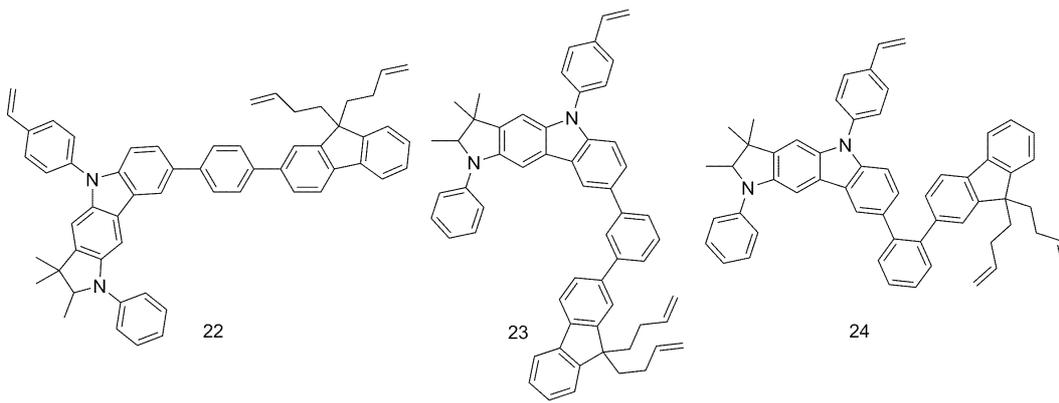
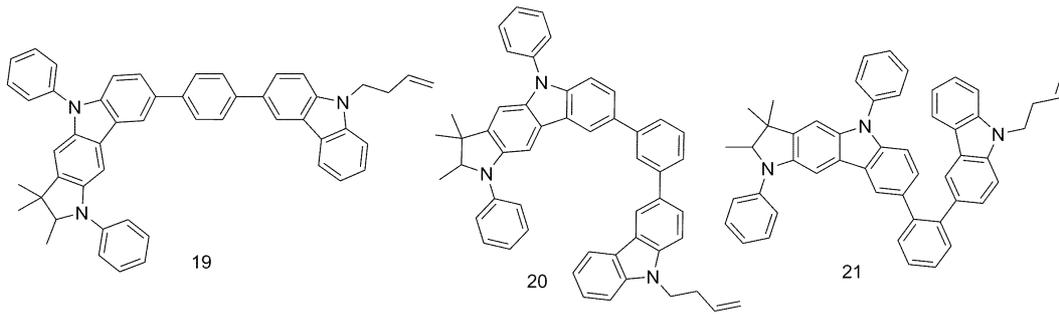
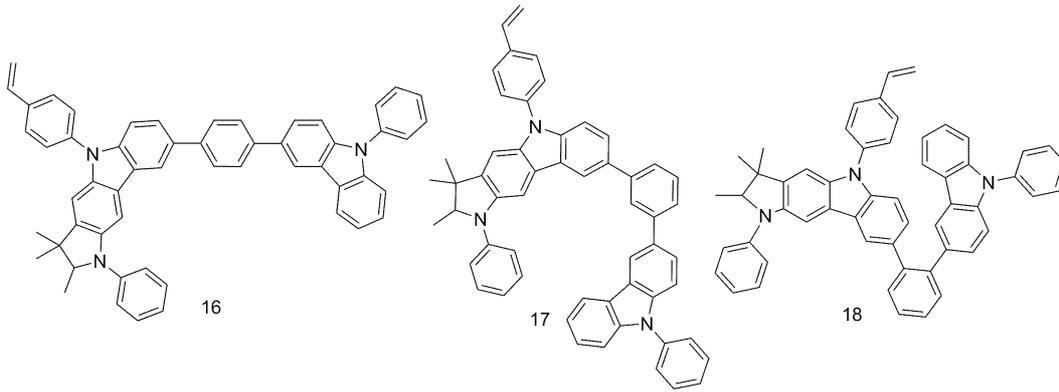
z는 1 내지 5의 정수이다.

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 유기발광화합물.





청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기발광화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기발광화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기발광화합물은 발광층의 호스트로 포함되는 것인, 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점을 가진다.

[0003] 일반적인 유기 발광 소자는 기관, 양극, 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공 주입층, 정공을 이송하는 정공 수송층, 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층, 전자를 음극으로부터 받아들이어 발광층으로 전달하는 전자 수송층, 및 음극으로 구성되어 있다. 경우에 따라서는 별도의 발광층 없이 전자 수송층이나 정공 수송층에 소량의 형광 또는 인광성 염료를 도핑하여 발광층을 구성할 수도 있으며, 고분자를 사용할 경우에는 일반적으로 정공 수송층과 발광층, 및 전자 수송층의 역할을 하나의 고분자가 동시에 수행할 수 있다. 두 전극 사이의 유기물 박막층들은 진공증착법 또는 스핀코팅, 잉크젯프린팅, 롤코팅 등의 방법으로 형성되며, 음극으로부터 전자의 효율적인 주입을 위해 별도의 전자 주입층을 삽입하는 경우도 있다.

[0004] 유기 발광 소자에서 발광효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 발광 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 인광 발광 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있고, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용해 고성능의 OLED을 개발한 바 있다.

[0005] 그러나, 기존 인광 발광 재료를 사용한 유기전계발광소자는 형광 발광 재료를 사용한 소자에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BA1q, CBP 등의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 소자에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없고, 또한, 소자의 수명 측면에서도 만족할 만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정적이고, 고성능의 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여 발광 호스트 재료에 대한 연구를 거듭한 결과, 발광 효율, 안정성 및 소자 수명을 크게 향상시킬 수 있는 신규한 인광 호스트 화합물인 유기발광화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2016-0017055 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 신규한 인광 호스트 화합물인 유기발광화합물을 제공하는데 목적이 있다.

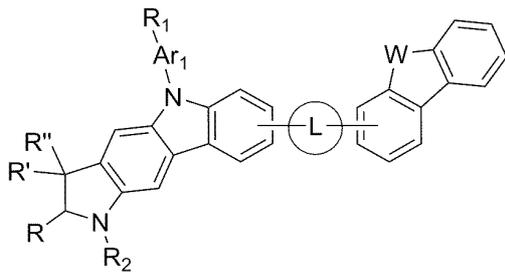
[0009] 또한, 본 발명은 상기 유기발광화합물을 인광 호스트 재료로 이용하여 발광특성이 뛰어난 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜줌으로서, 전류효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제의 해결 수단

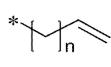
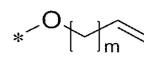
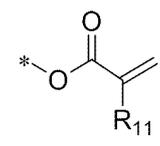
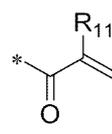
[0010] 본 발명은 신규한 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 1,2,3,5-테트라하이드로피롤로[3,2-b]카바졸(1,2,3,5-tetrahydro-pyrrolo[3,2-b]carbazole) 모이어티와 트리사이클릭(tricyclic) 모이어티가 고리형 연결기를 통해 결합되며, 반드시 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 가교기가 치환된, 증착 또는 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기발광화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0011] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013] 상기 화학식 1에서,
 [0014]

[0015] R₁은 수소, , ,  또는  이고;

[0016] R₁₁은 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

[0017] n은 0 내지 5의 정수이고, m은 1 내지 5의 정수이고;

[0018] Ar₁은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

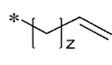
[0019] R₂은 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0020] R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이고;

[0021] 고리 L은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

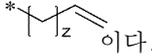
[0022] W는 NR₃, O, S, Se, CR₄R₅ 또는 CR₆R₇CR₈R₉이고;

[0023] R₃ 내지 R₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-

C30)헤테로아릴 또는  이고; z는 1 내지 5의 정수이고;

[0024] 상기 R₂ 내지 R₉의 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0025] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;

[0026] 단, R₁이 수소인 경우 W는 NR₃, CR₄R₅ 또는 CR₆R₇CR₈R₉이고, R₃ 내지 R₉는 이다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기발광화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 유기발광화합물은 1,2,3,5-테트라하이드로피롤로[3,2-b]카바졸(1,2,3,5-tetrahydropyrrolo[3,2-b]carbazole) 모이어티와 트리사이클릭(tricyclic) 모이어티가 고리형 연결기를 통해 결합되며, 반드시 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 가교기가 치환된, 증착 또는 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기발광화합물로, 호스트 재료로 유기 발광 소자의 발광층에 포함되는 경우 기존의 재료보다 전류 효율 및 발광효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 나타낸다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 유기발광화합물은 다양한 유기용매에 대한 향상된 용해도 및 내열성으로 전극과의 계면 특성이 우수하기 때문에 유기 발광 소자 제작시 용액공정이 가능하다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 유기발광화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시켜 구동전압을 강화시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 유기 발광 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 실시예 3 내지 4 및 비교예 1에서 제작된 유기 발광 소자의 전류효율(cd/A) 대 휘도(cd/m²)를 나타낸 그래프이다.

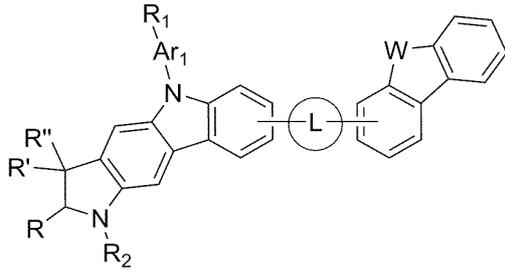
도 2는 실시예 3 내지 4 및 비교예 1에서 제작된 유기 발광 소자의 발광효율(lm/W) 대 휘도(cd/m²)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명에 따른 신규한 인광 호스트 화합물인 유기발광화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

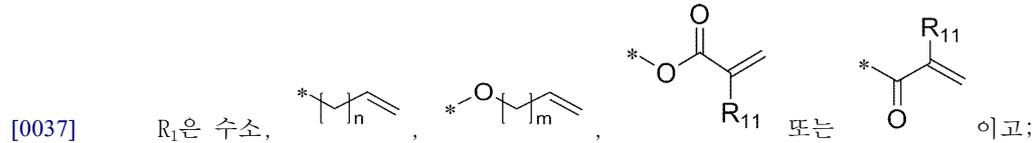
[0033] 본 발명에 따른 신규한 인광 호스트 화합물은 1,2,3,5-테트라하이드로피롤로[3,2-b]카바졸(1,2,3,5-tetrahydropyrrolo[3,2-b]carbazole) 모이어티와 트리사이클릭(tricyclic) 모이어티가 고리형 연결기를 통해 결합되며, 반드시 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 가교기가 치환된, 증착 또는 용액공정이 가능한 신규 구조의 유기발광화합물로, 하기 화학식 1로 표시된다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1에서,



[0038] R_{11} 은 수소 또는 (C1-C30)알킬이고;

[0039] n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 5의 정수이고;

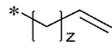
[0040] Ar_1 은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0041] R_2 은 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0042] R , R' 및 R'' 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이고;

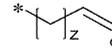
[0043] 고리 L은 (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0044] W는 NR_3 , O, S, Se, CR_4R_5 또는 $CR_6R_7CR_8R_9$ 이고;

[0045] R_3 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴 또는  이고; z 는 1 내지 5의 정수이고;

[0046] 상기 R_2 내지 R_9 의 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)헤테로시클로알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있고;

[0047] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;

[0048] 단, R_1 이 수소인 경우 W는 NR_3 , CR_4R_5 또는 $CR_6R_7CR_8R_9$ 이고, R_3 내지 R_9 는  이다.

[0049] 용어 “알킬” 및 그 외 “알킬” 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 알킬 및 그 외 알킬 부분을 포함하는 치환체는 탄소수 1 내지 7개의 단쇄인 치환체가 우선되나 8개 이상의 장쇄의 치환체 또한 본 발명의 일 양태임은 물론이다.

[0050] 용어 “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 접합(fused) 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로서 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0051] 용어 “헤테로아릴”은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4 개의

헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단 환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 접합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 구체적인 예로서 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 트리아진일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴; 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴 등의 다환식 헤테로아릴; 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0052] 용어 “시클로알킬”은 3 내지 9개의 탄소 원자의 완전히 포화 및 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리를 의미하며, 아릴 또는 헤테로아릴이 접합되어 있는 경우도 포함한다.

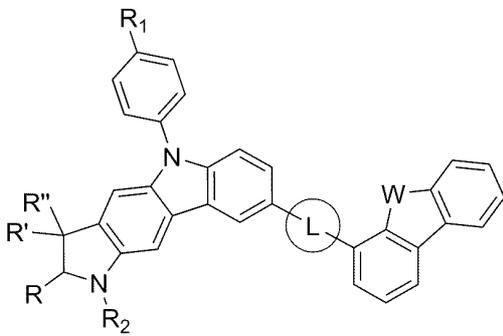
[0053] 용어 “아릴렌”은 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 2개의 유기 라디칼을 의미하고, “헤테로아릴렌”은 방향족고리 및 방향족 고리 골격 원자로서 N, O, S 및 Se로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹인 헤테로방향족고리의 2가 라디칼을 의미한다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 유기발광화합물은 1,2,3,5-테트라하이드로피롤로[3,2-b]카바졸(1,2,3,5-tetrahydro-pyrrolo[3,2-b]carbazole) 모이어티와 트리사이클릭(tricyclic) 모이어티가 고리형 연결기를 통해 결합되며, 반드시 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 가교기가 치환된 구조로, 화학적으로 안정하며, 높은 전자밀도를 가져 발광효율이 높다. 또한, 본 발명에 따른 유기발광화합물은 할로젠화 용매 및 환경친화적인 무할로젠 용매와 같은 유기용매에 쉽게 용해될 수 있으므로 대면적의 발광 면적을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 향상된 내열 특성과 더불어 전극과의 계면 특성이 매우 우수하다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물에 있어서, 고리 L은 (C6-C20)아릴렌일 수 있으며, 보다 바람직하게는 (C6-C12)아릴렌일 수 있고, 보다 더 바람직하게는 페닐렌 또는 바이페닐렌일 수 있다.

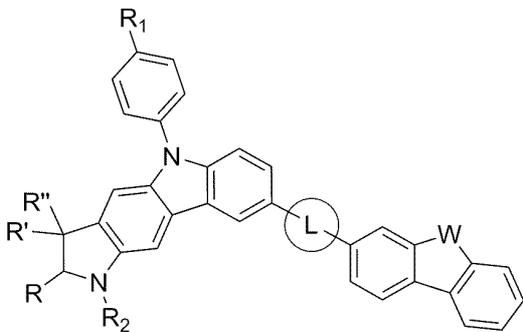
[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물은 용이한 전자이동이 가능하여 구동전압을 강화시켜 우수한 전류 효율 및 발광효율을 얻기 위한 측면에서 구체적으로 하기 화학식 2, 화학식 3, 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 것일 수 있다.

[0057] [화학식 2]



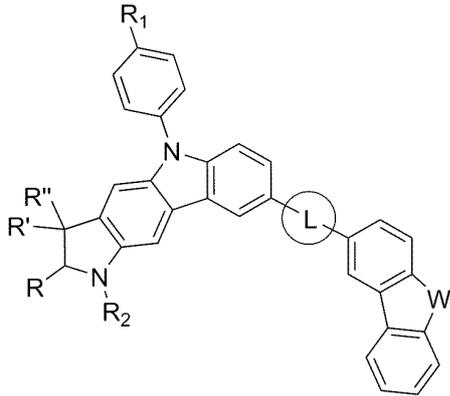
[0058]

[0059] [화학식 3]



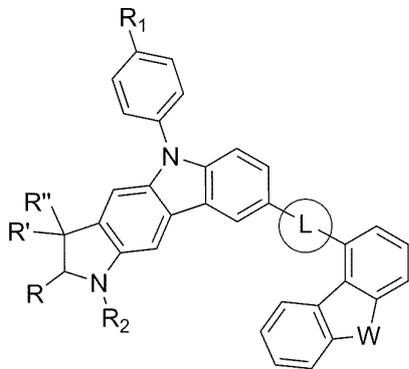
[0060]

[0061] [화학식 4]



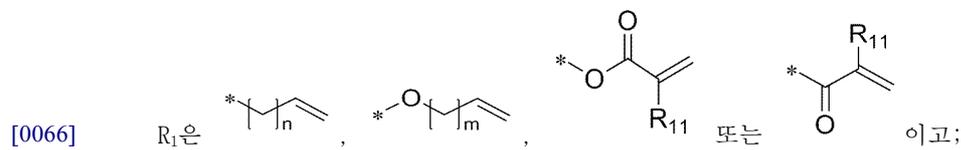
[0062]

[0063] [화학식 5]



[0064]

[0065] 상기 화학식 2 내지 5에서,



[0067] R_{11} 은 수소 또는 (C1-C20)알킬이고;

[0068] n 은 0 내지 5의 정수이고, m 은 1 내지 5의 정수이고;

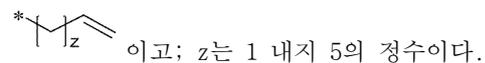
[0069] R_2 은 수소, 중수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

[0070] R , R' 및 R'' 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이고;

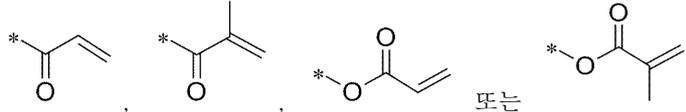
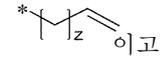
[0071] 고리 L은 (C6-C20)아릴렌이고;

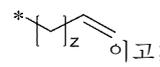
[0072] W는 NR_3 , O, S, Se 또는 CR_4R_5 이고;

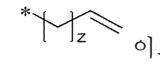
[0073] R_3 내지 R_5 는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는



[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물은 전자 이동도 향상 및 전류 효율, 발광 효율 및 향상된 구동 수명과 같은 소자의 효율 향상 측면에서 보다 바람직하게, 상기 R_1 은

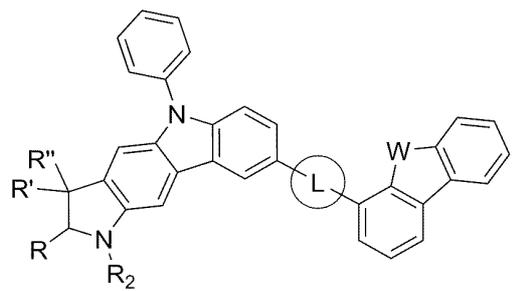

 이고; R₂은 (C1-C10)알킬 또는 (C6-C12)아릴이고; R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬이고; 고리 L은 (C6-C12)아릴렌이고; W는 NR₃, O, S, Se 또는 CR₄R₅이고; R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬, (C6-C12)아릴 또는  이고; z는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물에 있어서, R₁은  이고; R₂은 (C1-C7)알킬 또는 (C6-C12)아릴이고; R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이고; 고리 L은 (C6-C12)아릴렌이고; W는 NR₃, O, S, Se 또는 CR₄R₅이고; R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, (C6-C12)아릴 또는  이고; z는 1 내지 3의 정수일 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물에 있어서, R₁은  이고; R₂은 (C6-C12)아릴이고; R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이고; 고리 L은 (C6-C12)아릴렌이고; W는 NR₃, O, S, Se 또는 CR₄R₅이고; R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬, (C6-C12)아릴 또는  이고; z는 1 내지 3의 정수일 수 있다.

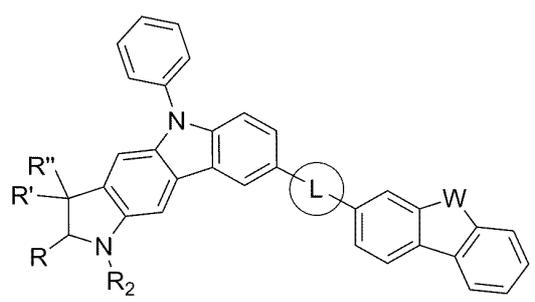
[0077] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물은 용이한 전하이동이 가능하여 구동전압을 강화시켜 우수한 전류효율 및 발광효율을 얻기 위한 측면에서 구체적으로 하기 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 것일 수 있다.

[0078] [화학식 6]



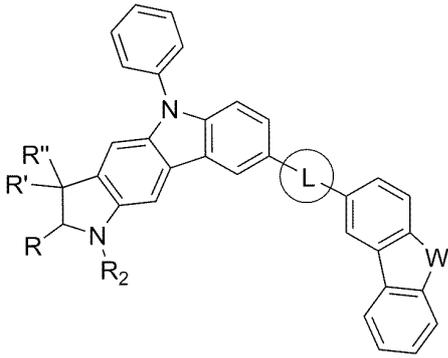
[0079]

[0080] [화학식 7]



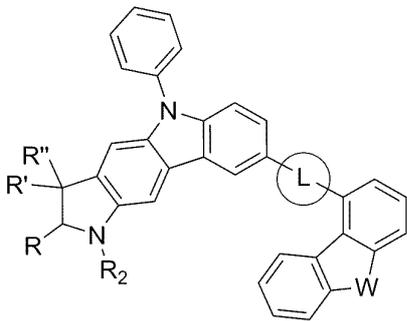
[0081]

[0082] [화학식 8]



[0083]

[0084] [화학식 9]



[0085]

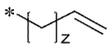
[0086] 상기 화학식 6 내지 9에서,

[0087] R₂은 수소, 중수소, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이고;

[0088] R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬이고;

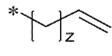
[0089] 고리 L은 (C6-C20)아릴렌이고;

[0090] W는 NR₃ 또는 CR₄R₅이고;

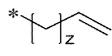
[0091] R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로  이고;

[0092] z는 1 내지 5의 정수이다.

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 6 내지 9의 유기발광화합물은 전자 이동도 향상 및 전류 효율, 발광 효율 및 향상된 구동 수명과 같은 소자의 효율 향상 측면에서 보다 바람직하게, 상기 R₂은 (C1-C10)알킬 또는 (C6-C12)아릴이고; R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C10)알킬이고; 고리 L은 (C6-C12)아릴렌이고; W는 NR₃ 또는

CR₄R₅이고; R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로  이고; z는 1 내지 5의 정수일 수 있다.

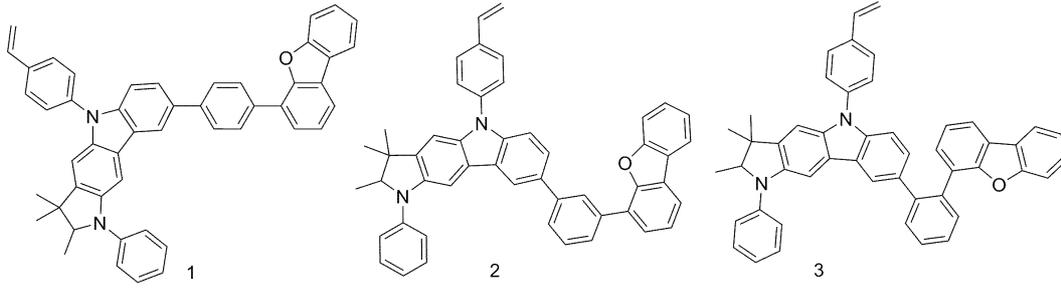
[0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 6 내지 9의 유기발광화합물에 있어서, R₂은 (C1-C7)알킬 또는 (C6-C12)아릴 이고; R, R' 및 R''는 각각 독립적으로 (C1-C7)알킬이고; 고리 L은 (C6-C12)아릴렌이고; W는 NR₃ 또는

CR₄R₅이고; R₃ 내지 R₅는 각각 독립적으로  이고; z는 1 내지 3의 정수일 수 있다.

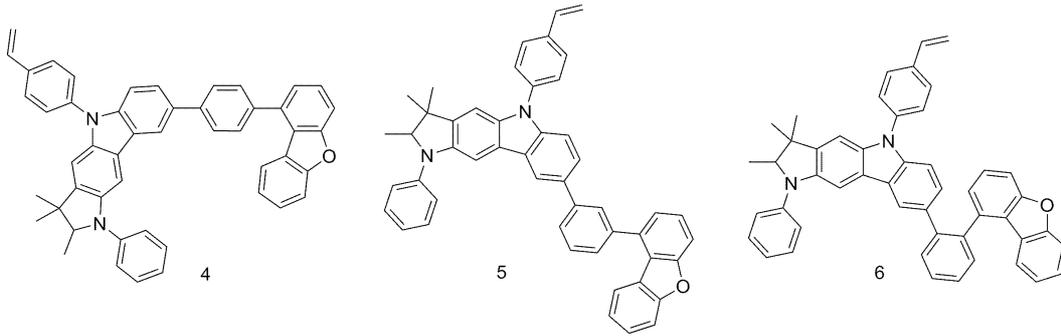
[0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물은 그 구조적 특이성으로 인하여 유기 발광 소자의 유기물층에 사용 될 수 있고, 보다 구체적으로 상기 유기물층 내의 발광층에 호스트 화합물로 사용될 수 있다.

[0096] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광화합물은 보다 구체적으로, 하기 구조의 화합물들로 예시될 수 있으나 이

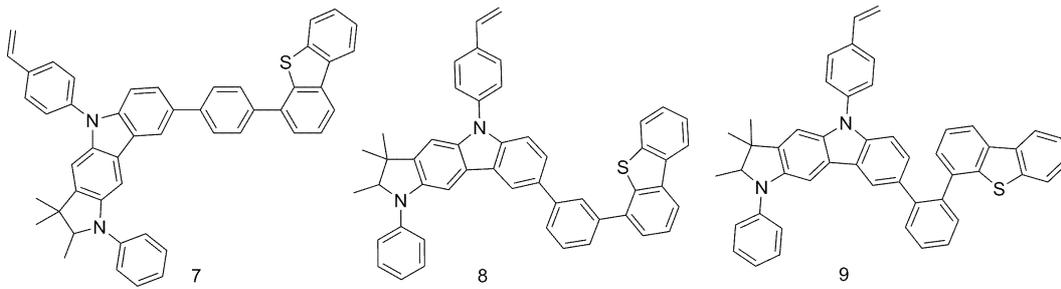
에 한정되지 않음은 물론이다.



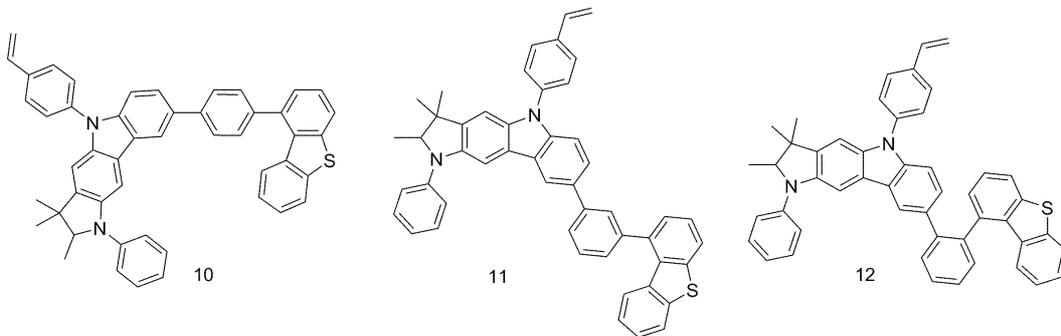
[0097]



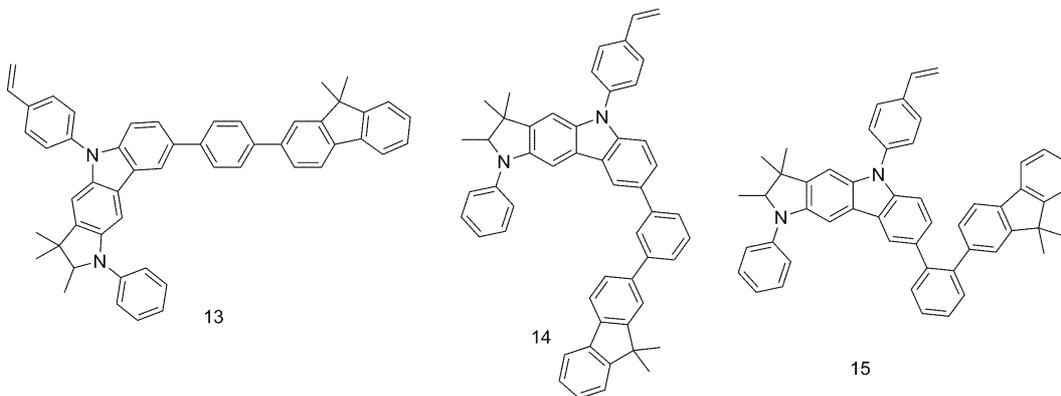
[0098]



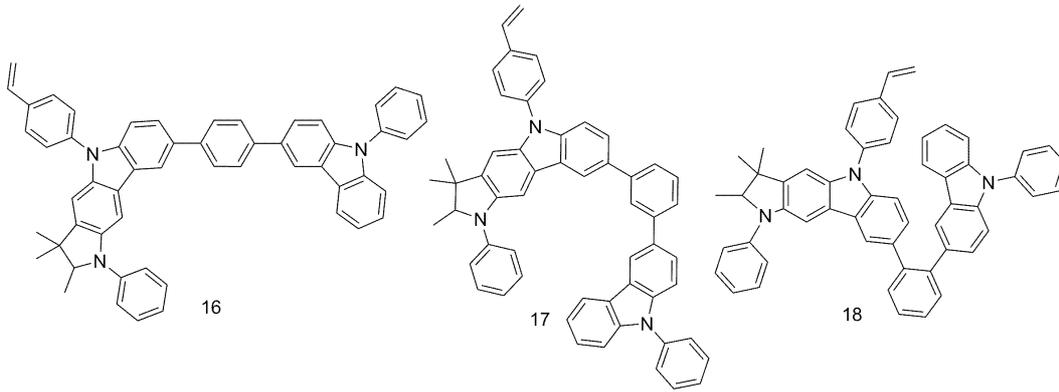
[0099]



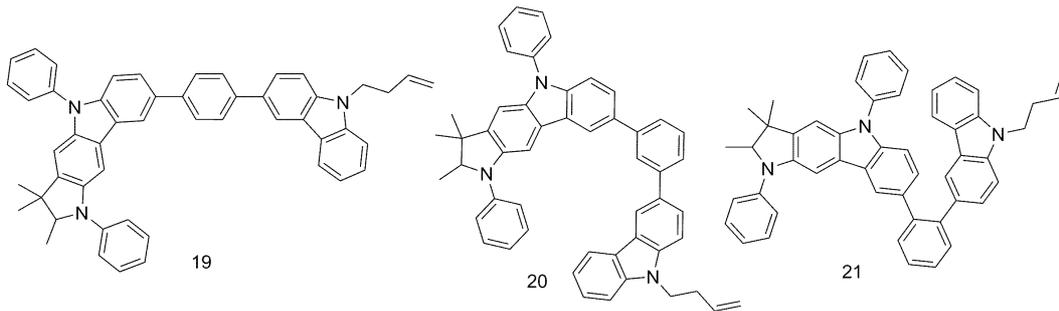
[0100]



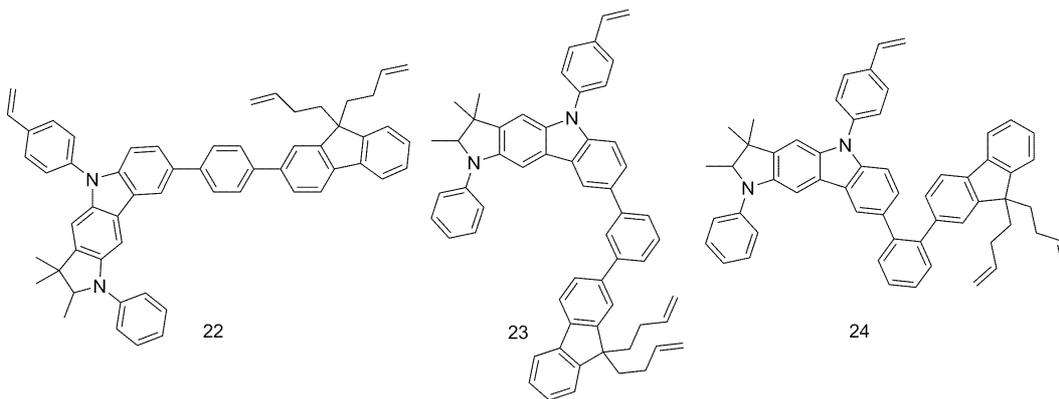
[0101]



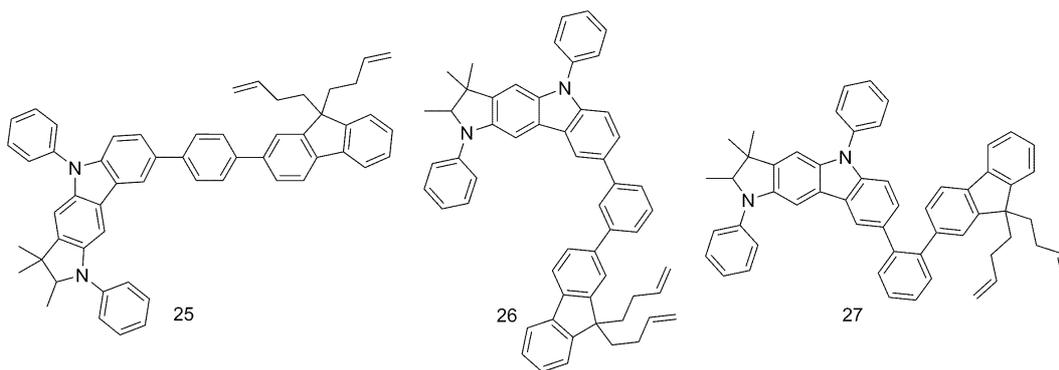
[0102]



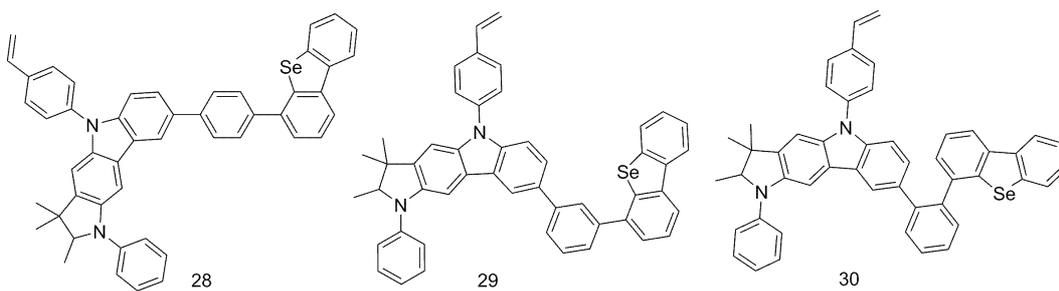
[0103]



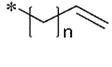
[0104]



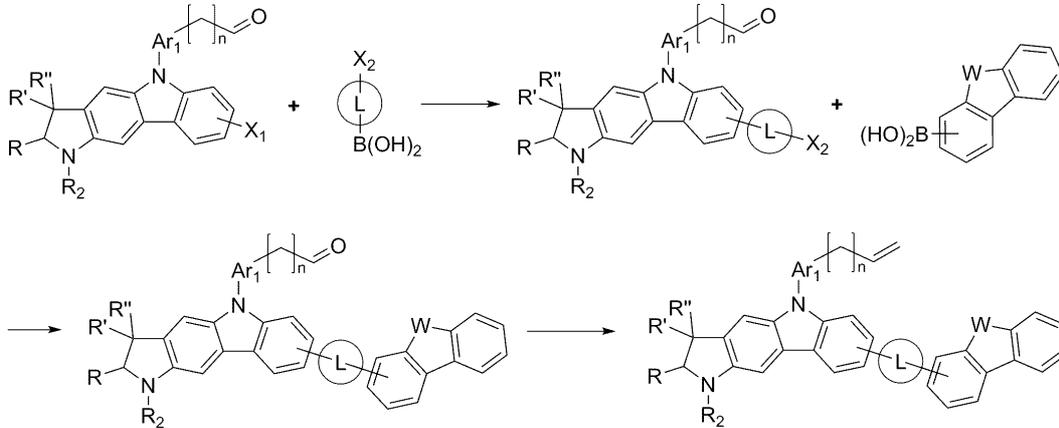
[0105]



[0106]

[0107] 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 유기발광화합물 중 R₁이  인 경우 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 공지의 유기반응을 통하여 제조될 수 있음은 물론이다. 또한, R₁이 다른 치환체인 경우에도 공지의 유기반응을 통하여 제조될 수 있다.

[0108] [반응식 1]



[0109]

[0110] 상기 반응식 1에서, Ar₁, R₂, R, R', R'', 고리 L, W 및 n은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하며; X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠이다.

[0111] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 유기발광화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 상기 유기 발광 소자의 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 등이 적층된 구조일 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.

[0113] 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기발광화합물을 포함하는 발광층을 포함할 수 있으며, 상기 화학식 1의 유기발광화합물은 발광층 내 인광 호스트 재료로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 유기발광화합물이 발광층 내 호스트 물질로서 포함되는 경우에, 상기 발광층은 1종 이상의 도판트를 포함할 수 있다.

[0114] 상기 제1전극은 양극층일 수 있으며, 정공 주입층에 정공을 주입하는 전극이다. 따라서, 상기 양극층을 형성하기 위한 재료로 특성이 양극층에 부여되는 것이라면 한정되지 않는다. 상기 양극층을 형성하기 위한 재료의 구체적인 일례로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금, 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물, ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 양극층은 전술한 재료들 중 한 가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있으며, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.

[0115] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기물층은 정공주입층(HIL), 정공저지층(HBL), 정공수송층(HTL), 발광층, 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등을 포함할 수 있으며, 필요에 따라 생략될 수 있다.

[0116] 상기 정공주입층(HIL)은 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있으며, 사용될 수 있는 정공주입층의 재료로는 CuPc (copper phthalocyanine), NPD (N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), m-MTDATA (4,4',4''-tris(3-Methylphenylphenylamino)triphenylamine), 1-TNATA (4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine), 2-TNATA (4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine), p-DPA-TDAB (1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino] benzene) 등과 같은 방향족 아민류, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 PEDOT:PSS를 정공주입층으로 사용하였으며, 정공주입층은 10 내지 60 nm의 두께로 제1전극의 상부

에 코팅될 수 있다.

[0117] 또한 상기 정공수송층(HTL)은 정공주입층을 통하여 들어온 정공을 안정적으로 발광층으로 공급할 수 있도록 정공주입층의 상부에 증착된다. 사용될 수 있는 정공수송층의 재료로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 NPB (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine), NPD (N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidine), TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine), TTB (N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), TTP (N1,N4-diphenyl-N1,N4-dim-tolylbenzene-1,4-diamine), ETPD (N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine), VNPB (N4,N4'-di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine), ONPB (N4,N4'-bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine), OTPD (N4,N4'-bis(4-(6-((3-ethyloxetan-3-yl)methoxy)hexyl)phenyl)-N4,N4'-diphenylbiphenyl-4,4'-diamine) 등의 저분자 정공 전달 물질과; PVK (poly-N-vinylcarbazole), 폴리아닐린, (페닐메닐)폴리실란 등의 고분자 정공 전달 물질이 사용될 수 있다. 바람직하게는 NPB, NPD 또는 VNPB를 사용할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 VNPB를 정공수송층으로 사용하였으며, 정공수송층은 10 내지 60 nm의 두께로 발광층의 상부에 적층될 수 있다.

[0118] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 발광층은 인광을 나타내는 발광층일 수 있으며, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물을 포함함으로써, 고휘도 및 장수명 특성을 가지는 유기 발광 소자를 구현할 수 있다. 본 발명의 유기 발광 소자의 발광층에 있어, 상기 발광층의 막두께는 한정이 있는 것은 아니나 막의 균질성이나 발광시에 불필요한 고전압을 인가하는 것을 방지하고, 구동 전류에 대한 발광색의 안정성 향상의 관점으로부터, 2 nm 내지 5 μm의 범위에 조정하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 nm의 범위에 조정되어 특히 바람직하게는 10 내지 40 nm의 범위인 것이 좋다.

[0119] 또한 상기 발광층은 인광 도판트를 함께 사용하여 보다 높은 효율로 고휘도의 색을 얻을 수 있다. 이때, 사용되는 도판트는 제한되지 않으며, 알려진 도판트를 필요에 맞게 선택하여 사용할 수 있다. 인광 도판트로서는 삼중항 여기자로부터 발광할 수 있는 화합물로, 삼중항 여기자로부터 발광하는 한 특별히 한정되지 않으며, Ir, Ru, Pd, Pt, Os 및 Re 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 금속 착체인 것이 바람직하고, 특히 포르피린 금속 착체 또는 오르토 금속화 금속 착체가 바람직하다. 포르피린 금속 착체로서는 포르피린 백금 착체가 바람직하다. 인광 도판트의 오르토 금속화 금속 착체를 형성하는 배위자로서는 다양한 것이 있지만, 바람직한 배위자로서는 2-페닐피리딘 유도체, 7,8-벤조퀴놀린 유도체, 2-(2-티에닐)피리딘 유도체, 2-(1-나프틸)피리딘 유도체, 2-페닐퀴놀린 유도체 등을 들 수 있다. 이들 유도체는 필요에 따라서 치환기를 가질 수도 있다. 보조 배위자로서 아세틸아세토네이트, 피크르산 등의 상기 배위자 이외의 배위자를 더 가질 수도 있다. 구체적 예로는, 비스티에닐피리딘 아세틸아세토네이트 이리듐(bisthienylpyridine acetylacetonate Iridium), 비스(벤조티에닐피리딘)아세틸아세토네이트 이리듐{bis(benzothienylpyridine)acetylacetonate Iridium}, 비스(2-페닐벤조티아졸)아세틸아세토네이트 이리듐{Bis(2-phenylbenzothiazole)acetylacetonate Iridium}, 비스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐 아세틸아세토네이트{bis(1-phenylisoquinoline) Iridium acetylacetonate}, 트리스(1-페닐이소퀴놀린)이리듐{tris(1-phenylisoquinoline)Iridium}, 트리스(페닐피리딘)이리듐{tris(phenylpyridine)Iridium}, 트리스(2-비페닐피리딘)이리듐{tris(2-phenylpyridine)Iridium}, 트리스(3-비페닐피리딘)이리듐{tris(3-biphenylpyridine)Iridium}, 트리스(4-비페닐피리딘)이리듐{tris(4-biphenylpyridine)Iridium}, 트리스[2-(p-톨릴)피리딘]이리듐(III){tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III)} 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 발광층에 포함되는 도판트의 양은 제한되지 않으나 호스트 물질 100 중량부 대비 2 내지 20 중량부 범위 내로 포함되는 것이 좋으며, 상기 발광층 총 중량에 대해 총 도판트의 함량은 0.5 내지 35 중량% 범위 내인 것이 좋다.

[0120] 이때, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 될 수 있다. 공지의 정공 저지 재료도 사용할 수 있는데, 이의 예로는, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 하기와 같은 BCP 등을 정공저지층 재료로 사용할 수 있다.

[0121] 상기 전자수송층(ETL)은 주로 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 재료로 구성되는데, 이를 위해서는 높은 전자 이동도가 요구되며 원활한 전자 수송을 통하여 발광층으로 전자를 안정적으로 공급한다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 전자수송층의 재료로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 TSPO1 (diphenyl-4-triphenylsilylphenylphosphine oxide), TPBI (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene);

Alq₃ (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum); BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline); PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl)-1,3,4-oxadiazole), TAZ (3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl)-1,2,4-triazole), OXD-7 (1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene)과 같은 아졸 화합물; phenylquinoxaline; TmPyPB (3,3'-[5'-[3-(3-Pyridinyl)phenyl] [1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl] bispyridine) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는 TSP01, TPBi 또는 Alq₃를 사용할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 TPBi를 전자수송층으로 사용하였으며, 전자수송층은 5 내지 150 nm의 두께로 발광층의 상부에 적층될 수 있다.

[0122] 또한 상기 전자수송층은 LIF 또는 Liq(lithium quinolate) 등을 이용하여 1 내지 50 nm 두께로 증착될 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

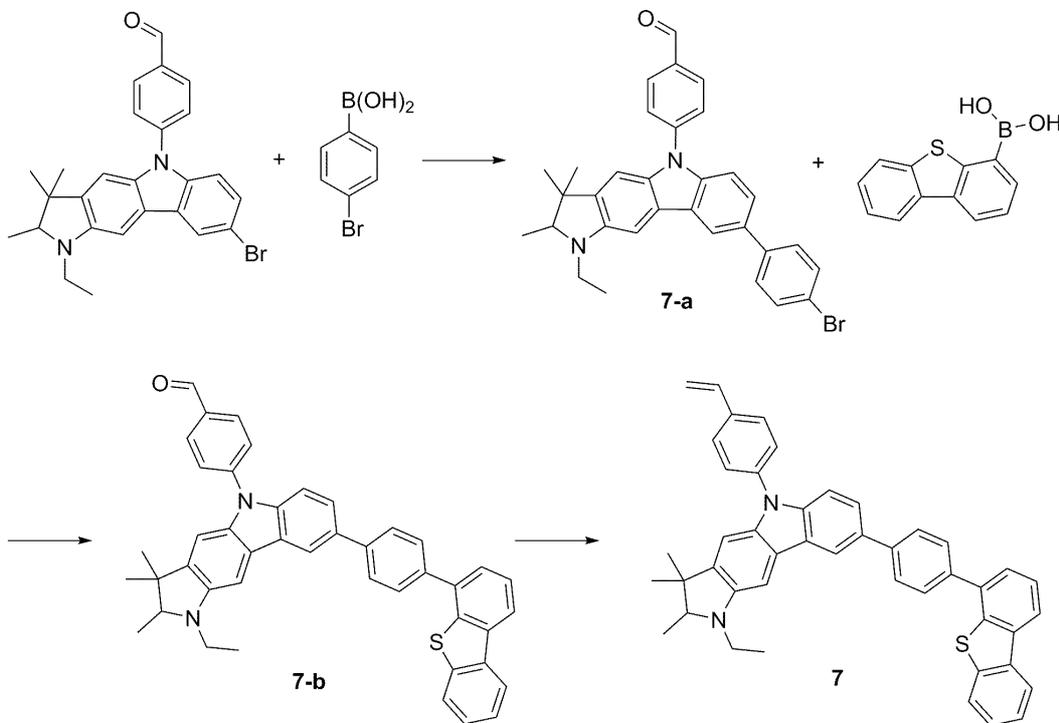
[0123] 또한 상기 제2전극은 음극층일 수 있으며, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금, LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등 일함수가 낮은 금속을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 좋다.

[0124] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 보여 전자 밀도 분포의 개선 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발휘할 수 있다. 또한, 기존의 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.

[0125] 상술한 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 표시장치에 적용될 수 있으며, 상기 표시장치는 백라이트 유닛을 사용하는 표시장치 등일 수 있으며, 상기 유기 발광 소자는 백라이트 유닛의 광원 및 단독 광원 등으로 사용될 수 있으며, 상기 표시장치는 유기전기발광 디스플레이(OLED) 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0126] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기발광화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0127] [실시예 1] 화합물 7의 제조



[0128]

[0129] 화합물 7-a의 제조

[0130] 3000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 4-(8-브로모-1-에틸-2,3,3-트리메틸-2,3-디하이드로피롤로[3,2-b]카바졸-5(1H)-일)벤조알데히드 (50 g, 108.4 mmol), 4-브로모페닐보론산 (19.6 g, 97.5 mmol)을 투입하고 톨루엔(800 mL)과 에탄올(200 mL)을 가하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (1.25 g, 1.1 mmol)을 첨가하고, 1M

탄산칼륨 수용액 (500 mL)를 넣고 12 시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고, 물과 에틸 아세테이트로 추출하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 활성탄 처리하고, 셀라이트 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축한 후 실리카겔 컬럼 (헥산/에틸아세테이트 = 100/1 v/v)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 7-a을 얻었다(12.8 g, 수율 : 22 %).

[0131] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 9.93 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.11 (d, 2H), 7.93 (d, 1H), 7.88 (d, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.62 (m, 4H), 7.55 (d, 1H), 7.32 (s, 1H), 3.56 (m, 1H), 3.36 (m, 2H), 1.27(m, 12H).

[0132] 화합물 7-b의 제조

[0133] 3000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 7-a (12.8 g, 23.8 mmol), 디벤조사이오펜-4-일 보로닉 산(6 g, 26.2 mmol) 및 테트라하이드로퓨란 (250 mL)을 가하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.3 g, 0.2 mmol)을 첨가하고, 1M 탄산칼륨 수용액 (120 mL)를 넣고 12 시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고, 물과 에틸 아세테이트로 추출하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 활성탄 처리하고, 셀라이트 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축한 후 실리카겔 컬럼 (헥산/에틸아세테이트 = 10/1 v/v)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 7-b을 얻었다(11.6 g, 수율 : 76 %).

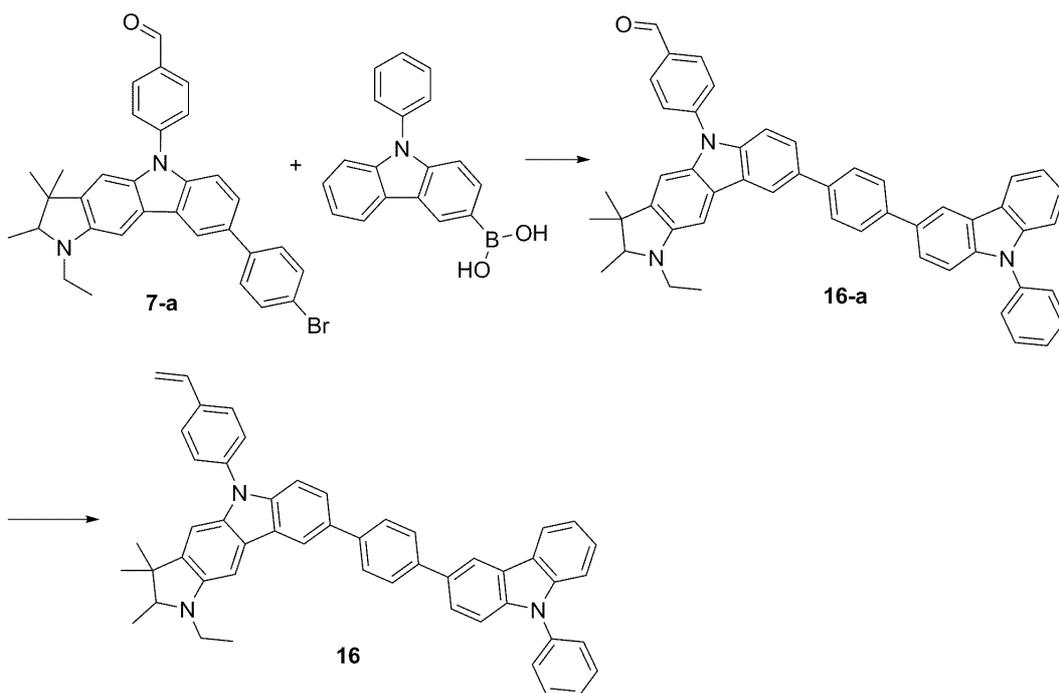
[0134] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 9.93 (s, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.15 (m, 3H), 7.97 (m, 4H), 7.81 (d, 1H), 7.71 (m, 3H), 7.64 (m, 3H), 7.51 (m, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.26 (m, 2H), 3.65 (m, 1H), 3.44 (m, 2H), 1.29(m, 6H), 1.21(m, 6H).

[0135] 화합물 7의 제조

[0136] 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 7-b (11 g, 17.2 mmol)과 테트라하이드로퓨란 (220 mL)를 가한 다음, 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 (12.3 g, 34 mmol)과 메톡사이드 나트륨 (2.8 g, 51.5 mmol)을 각각 첨가하고, 가열 환류하였다. 24 시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조한 감압 농축하였다. 농축 후 실리카겔 컬럼 (헥산/에틸아세테이트= 3/1 v/v)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 7을 얻었다(5.8 g, 수율 : 53 %).

[0137] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 8.44 (d, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.92 (d, 2H), 7.81 (m, 2H), 7.74 (d, 1H), 7.71 (m, 3H), 7.61 (m, 3H), 7.51 (m, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.26 (m, 2H), 6.74 (t, 1H), 5.63 (d, 2H), 3.59 (m, 1H), 3.36 (m, 2H), 1.30(m, 6H), 1.21(m, 6H); MALDI-TOF MS: m/z 638.86, cal. 638.22.

[0138] [실시예 2] 화합물 16 의 제조

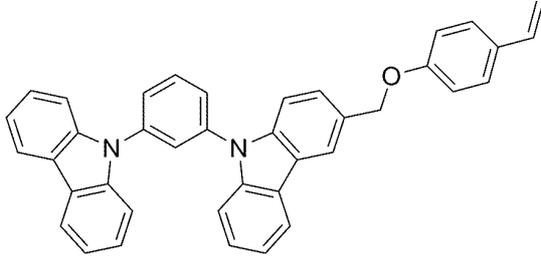


[0139]

- [0140] 화합물 16-a의 제조
- [0141] 3000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 7-a (15 g, 27.9 mmol), 9-페닐-9H-카바졸-2-일보로닉 산 (8.8 g, 30.7 mmol) 및 테트라하이드로퓨란 (300 mL)을 가하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.3 g, 0.3 mmol)을 첨가하고, 1M 탄산칼륨 수용액 (150 mL)를 넣고 12 시간 가열 환류하였다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고, 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조한 후, 활성탄 처리하고, 셀라이트 여과하였다. 얻어진 여액을 감압 농축한 후 실리카겔 컬럼 (헥산/에틸아세테이트 = 10/1 v/v)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 16-a을 얻었다(17.2 g, 수율 : 88 %).
- [0142] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 9.93 (s, 1H), 8.18 (m, 4H), 8.12 (d, 1H), 7.94 (m, 4H), 7.74 (d, 3H), 7.63-7.52 (m, 9H), 7.31 (m, 3H), 7.19 (m, 1H), 3.63 (m, 1H), 3.36 (m, 2H), 1.30(m, 6H), 1.21(m, 6H).
- [0143] 화합물 16의 제조
- [0144] 1000 mL 3구-둥근바닥플라스크에 화합물 16-a (17 g, 24.3 mmol)과 테트라하이드로퓨란 (300 mL)를 가한 다음, 메틸트리페닐포스포늄 브로마이드 (17.4 g, 49 mmol)과 메톡사이드 나트륨 (3.9 g, 72.9 mmol)을 각각 첨가하고, 가열 환류하였다. 24 시간 반응 후, 반응물을 상온까지 냉각하였다. 물과 에틸 아세테이트로 추출하고 무수 황산마그네슘으로 건조한 감압 농축하였다. 농축 후 실리카겔 컬럼 (헥산/에틸아세테이트 = 3/1 v/v)으로 분리하여 흰색의 고체 화합물 16을 얻었다(7.3 g, 수율 : 43 %).
- [0145] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm) δ 8.19 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.12 (d, 1H), 8.01 (m, 3H), 7.95 (d, 1H), 7.73 (d, 3H), 7.63-7.44 (m, 9H), 7.32 (d, 2H), 7.22 (m, 3H), 7.19 (t, 1H), 6.71 (t, 1H), 5.63 (d, 2H), 3.58 (m, 1H), 3.36 (m, 2H), 1.31(m, 6H), 1.21(m, 6H); MALDI-TOF MS: m/z 697.91, cal. 697.16.
- [0146] [실시에 3] 본 발명에 따른 화합물 7을 이용한 유기 발광 소자의 제작
- [0147] 박막 두께가 150 nm인 ITO(인듐 주석 산화물) 투명 전극 라인을 갖는, 25 mm × 25 mm × 0.7 mm 크기의 유리기판을 세제가 용해된 증류수 속에서 20분 동안 초음파로 세정하고, 이소프로필알코올을 사용하여 10분 동안 1 회 세정하였다. 이소프로필알코올 세정이 끝나면 다시 증류수를 사용하여 기판을 10분씩 2회 초음파세척하고 건조시켰다. 이어, 진공 증착 장비 내에서 산소/질소 플라즈마를 2분간 처리하였다.
- [0148] 기판의 플라즈마 작업이 끝나면 용액공정용 디바이스 제작을 위해 기판을 스핀코터 장비에 진공흡착시킨 후 투명 전극 라인이 형성되어 있는 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 전도성고분자인 폴리티오펜 유도체인 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate))를 이소프로필알코올과 함께 희석하여 2000 rpm으로 1분간 스핀코팅한 후 130°C의 핫플레이트에서 30분간 건조하여 50 nm의 박막두께를 제작하여 정공주입층으로 사용하였다. 다음에, 상기 정공주입층 상에 가교기가 붙은 VNPB (N4,N4'-di(naphthalen-1-yl)-N4,N4'-bis(4-vinylphenyl)biphenyl-4,4'-diamine)를 톨루엔 또는 클로로벤젠에 희석하여 2000 rpm에서 30초 동안 스핀코팅하여 100°C의 핫플레이트에서 10분간 소프트베이킹 후에 200°C의 핫플레이트에서 30분간 하드베이킹 하여 20 nm의 정공수송층을 형성하였다. 다음에, 상기 정공수송층 위에 도판트로서 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ (tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III))를 호스트인 본 발명에 따른 유기발광화합물 7 (실시에 1)에 10중량%의 농도로 톨루엔 또는 클로로벤젠에 섞어준 후 2000rpm에서 30초 동안 스핀코팅하였으며, 100°C의 핫플레이트에서 10분간 소프트베이킹 후에 220°C의 핫플레이트에서 30분간 하드베이킹하여 두께 30 nm의 발광층을 형성하였다.
- [0149] 이어 상기 발광층 상에 TPBi (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)를 두께 25 nm의 전자수송층으로 성막 후 그 위에 Liq (lithium quinolate)을 증착시켜 두께 1 nm의 전자주입층을 형성하였다. 이 Liq 막 상에 금속 알루미늄을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 발광 소자를 제작하였다.
- [0150] 상기와 같이 제작된 유기 발광 소자에 0 ~ 15V의 전압을 인가하여 발광시험을 실시하였으며, 하기 표 1에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다. 또한, 도 1에서는 상기와 같이 제작된 유기 발광 소자의 전류 효율(cd/A) 대 휘도(cd/m²)를 도시하였으며, 도 2에서는 발광효율(LE; lm/W) 대 휘도(cd/m²)를 도시하였다.
- [0151] [실시에 4] 본 발명에 따른 화합물 16을 이용한 유기 발광 소자의 제작
- [0152] 상기 실시에 3에서 호스트 재료로서 화합물 7 대신에 화합물 16을 사용하는 것을 제외하고는 실시에 3과 동일한 공정 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1 및 도 1 내지 도 2에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.

[0153] [비교예 1] 화합물 VBPC를 이용한 유기 발광 소자의 제작

[0154] 상기 실시예 3에서 호스트 재료로서 화합물 7 대신에 하기 구조의 화합물 VBPC (9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-3-((4-vinylphenoxy)methyl)-9H-carbazole)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 공정 하에서 유기 발광 소자를 제작하였으며, 하기 표 1 및 도 1 내지 도 2에 전기 발광 특성 및 기초 물성 측정 결과를 나타내었다.



VBPC

[0155]

표 1

[0156]

유기 발광 소자	전압 (V)	전류효율 (cd/A)	발광효율 (lm/W)	색좌표 (x, y)
실시예 3	10.25	16.01	4.72	(0.253, 0.521)
실시예 4	11.42	17.51	5.01	(0.254, 0.530)
비교예 1	11.67	13.61	3.96	(0.256, 0.520)

[0157]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유기발광화합물을 발광용 호스트 물질로서 발광층에 포함하는 유기 발광 소자는 종래의 재료인 VBPC 대비하여, 우수한 소자 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 본 발명에 따른 유기발광화합물을 발광용 호스트 물질로서 발광층으로 사용한 유기 발광 소자는 우수한 휘도와 높은 효율로 뛰어난 발광특성을 가질 뿐만 아니라 구동전압을 강화시켜 소비 전력을 개선시킬 수 있음을 확인하였다(도 1 내지 도 2).

[0158]

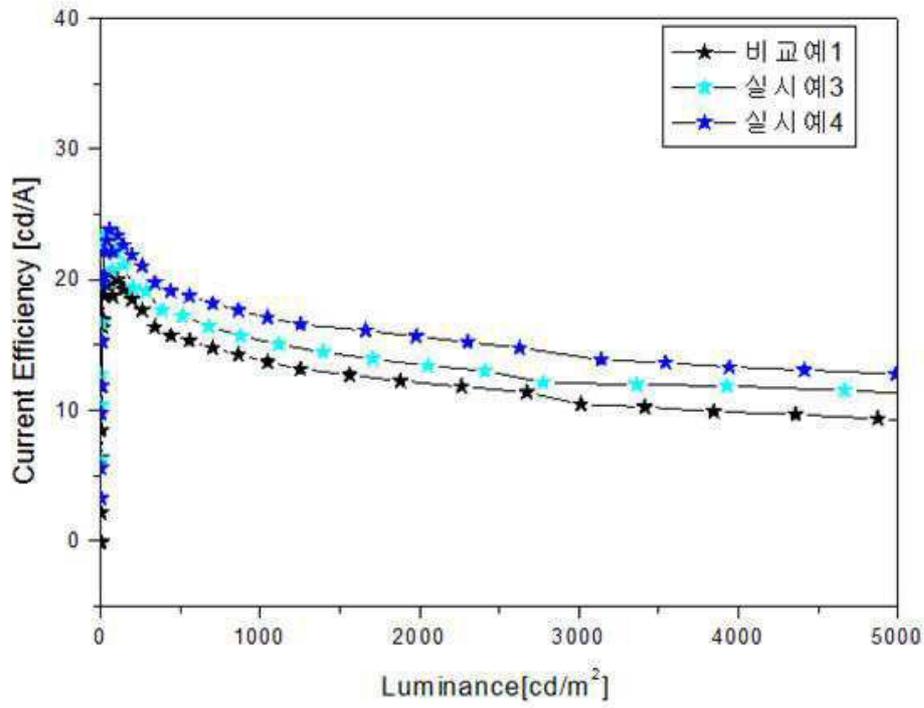
즉, 본 발명에 따른 특징적 구조를 가지는 유기발광화합물을 발광용 호스트 물질로 발광층에 사용할 경우 구동 전압이 더욱 낮아지고, 발광층 내 엑시톤을 효과적으로 가두어 전류효율 및 전력효율을 획기적으로 증가시키고, 고전류 밀도에서 롤오프 현상을 억제하여 보다 우수한 내구성의 구현이 가능하여 장수명 특성을 가질 수 있다.

[0159]

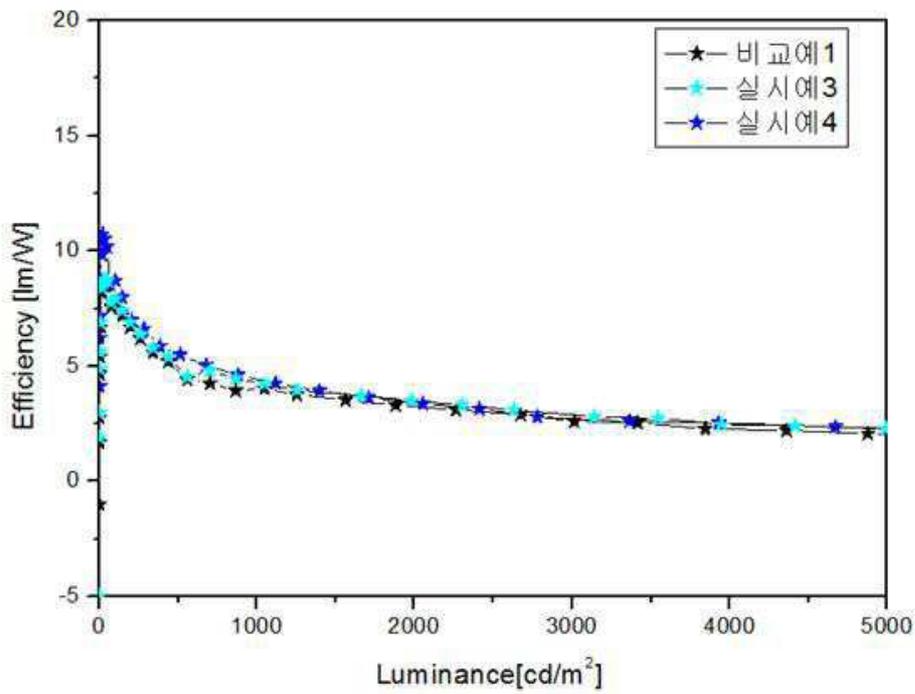
이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	新的有机电致发光化合物和包括该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190134125A	公开(公告)日	2019-12-04
申请号	KR1020180059353	申请日	2018-05-25
[标]发明人	박상미 신철민 전준호 함주석 김중호 남현국 조규오		
发明人	박상미 신철민 전준호 함주석 김중호 남현국 조규오		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由化学式1表示的新型有机发光化合物以及包括该化合物的有机发光器件。当在磷光层中使用根据本发明的化合物作为主体材料时，可以实现具有优异的发光性质如驱动电压，亮度和长使用寿命的有机发光器件。

