

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0136452 (43) 공개일자 2015년12월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07D 209/82</i> (2006.01) <i>C07D 307/91</i> (2006.01) <i>C07D 487/04</i> (2006.01) <i>C07D 491/147</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C09K 11/06</i> (2013.01) <i>C07D 209/82</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0072071 (22) 출원일자 2015년05월22일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 1020140063792 2014년05월27일 대한민국(KR)		(71) 출원인 룸엔드하스전자재료코리아유한회사 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동) (72) 발명자 강현주 경기도 광명시 하안로 198, 205동1001호 강희룡 서울특별시 관악구 인현12나길 31 (봉천동, 삼성 그린맨) (뒷면에 계속) (74) 대리인 장훈
전체 청구항 수 : 총 7 항		
(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자		

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용하면, 낮은 구동 전압 및 우수한 전류 효율과 전력 효율을 가지면서도 구동수명이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07D 307/91 (2013.01)
C07D 487/04 (2013.01)
C07D 491/147 (2013.01)
H01L 51/50 (2013.01)
C09K 2211/1018 (2013.01)
C09K 2211/1033 (2013.01)
C09K 2211/1044 (2013.01)

(72) 발명자

김영길

경기도 화성시 동탄숲속로 95-1 숲속마을광명메이
루즈아파트 812동 113호

김치식

경기도 화성시 동탄 반석로 71 쌍용예가 아파트
441-1201

이선우

경기도 오산시 오산로 49-5, 104-108

양정은

경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 48, 403동
1203호(화서동, 화서주공아파트)

안희춘

경기도 수원시 영통구 영통로174번길 62

박경진

경기도 성남시 중원구 원터로 31

이태진

경기도 성남시 중원구 성남대로1148번길 10-1

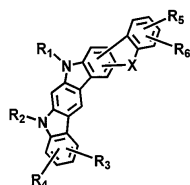
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 -O- 또는 -S- 이고;

R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노이거나; 인접한 치환체와 연결되어 단일환 또는 다환의 (3-30원) 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 이 때 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Si, 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

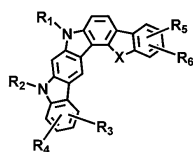
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₆에서, 치환 알킬, 치환 아릴, 치환 헤테로아릴, 치환 시클로알킬, 치환 알콕시, 치환 트리알킬실릴, 치환 디알킬아릴실릴, 치환 알킬디아릴실릴, 치환 트리아릴실릴, 치환 모노- 또는 디-알킬아미노, 치환 모노- 또는 디-아릴아미노, 치환 알킬아릴아미노, 및 치환 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리의 치환체는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴이나 디(C6-C30)아릴아미노로 치환되거나 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴이나 디(C6-C30)아릴아미노로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 유기 전계 발광 화합물.

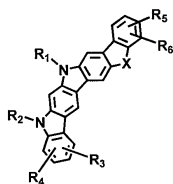
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 화합물인, 유기 전계 발광 화합물.

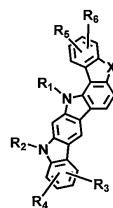
[화학식 2]



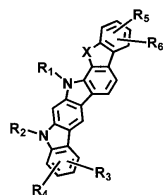
[화학식 3]



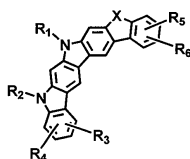
[화학식 4]



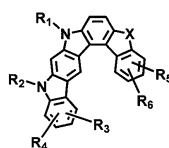
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 2 내지 7에서,

X, 및 R₁ 내지 R₆는 제1항에서 정의된 바와 동일하다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂이 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환의 (5-30원)헤테로아릴인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 R₁가 수소, 또는 하기 화학식 8로 표시되는 기이고; 상기 R₂가 수소, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 기인, 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 8 및 9에서,

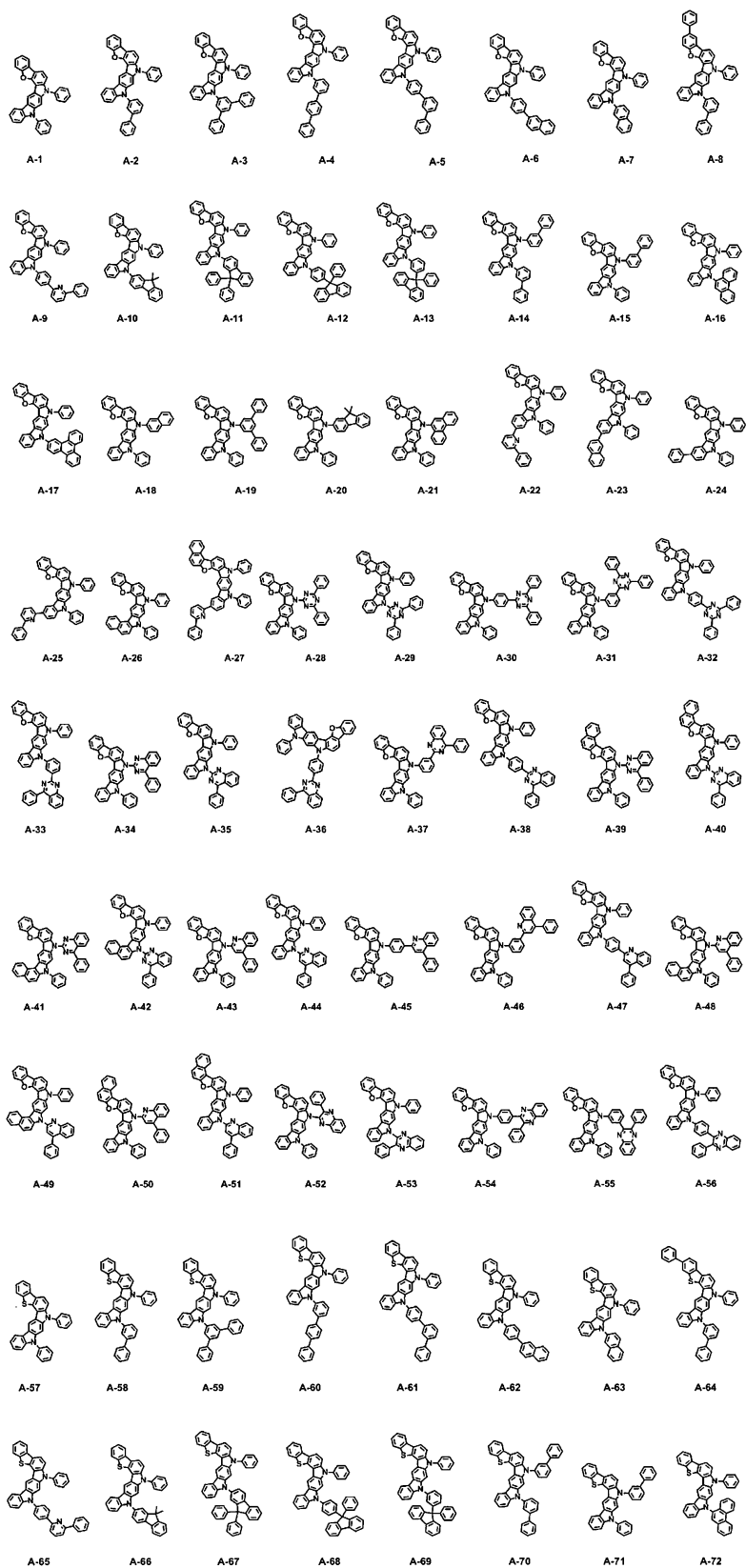
L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원)헤테로아릴렌이고;

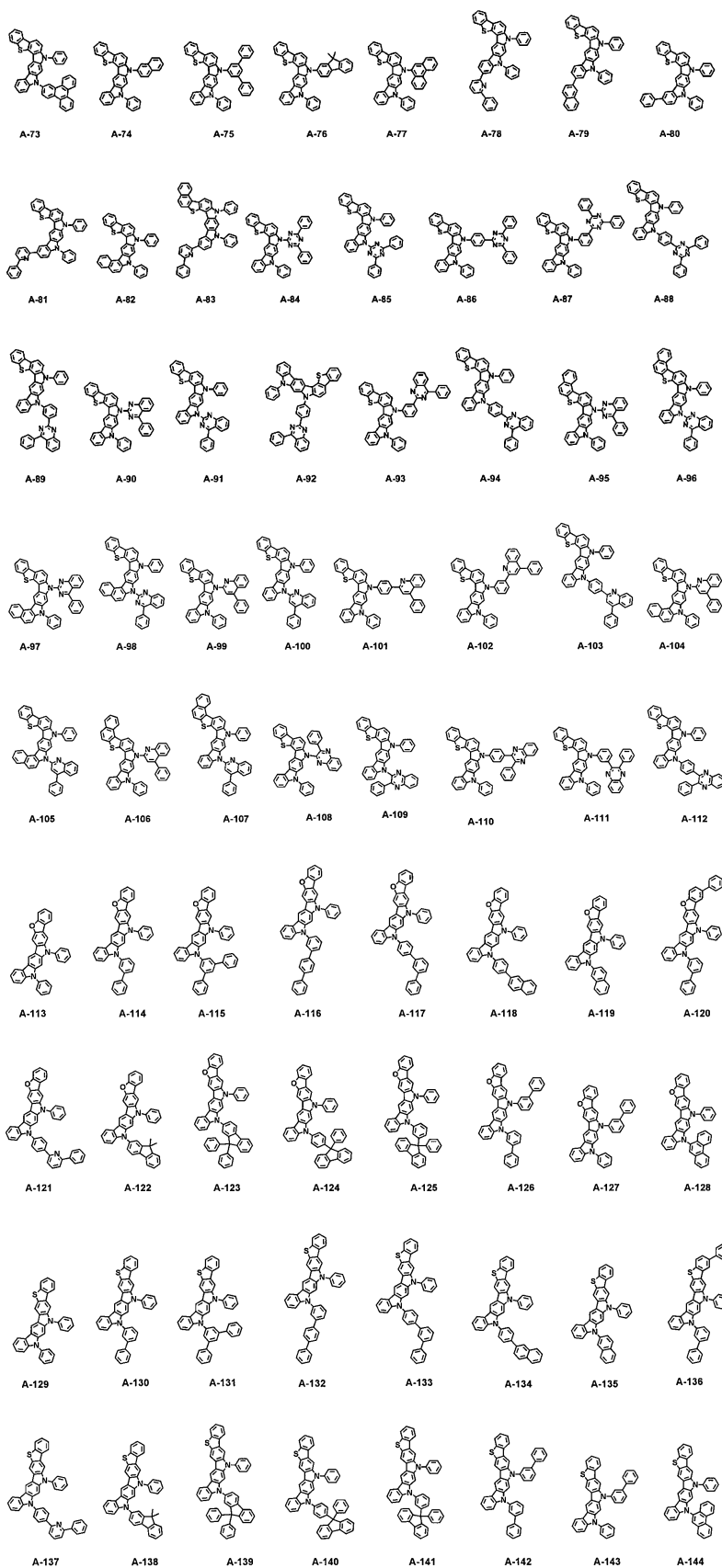
Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원)헤테로아릴이고;

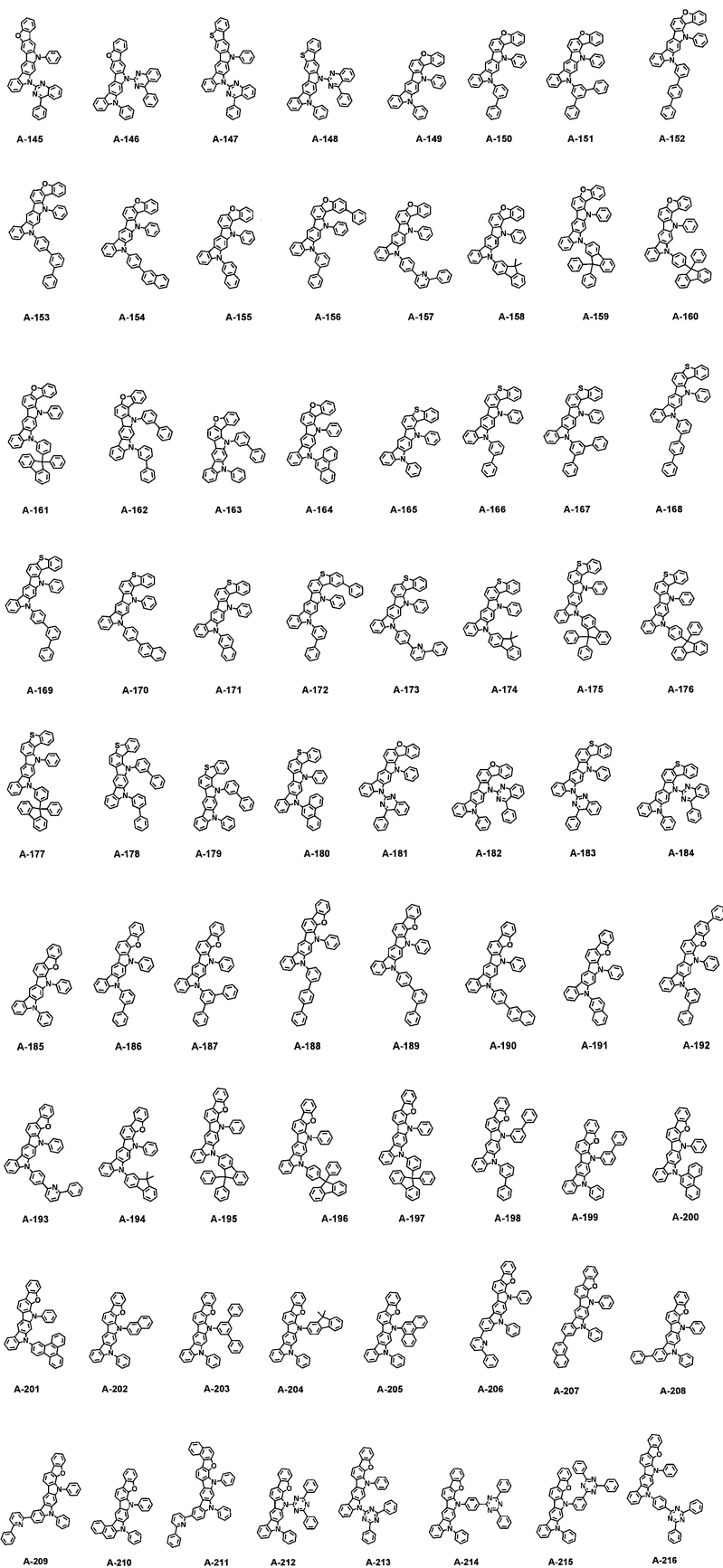
상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Si, 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

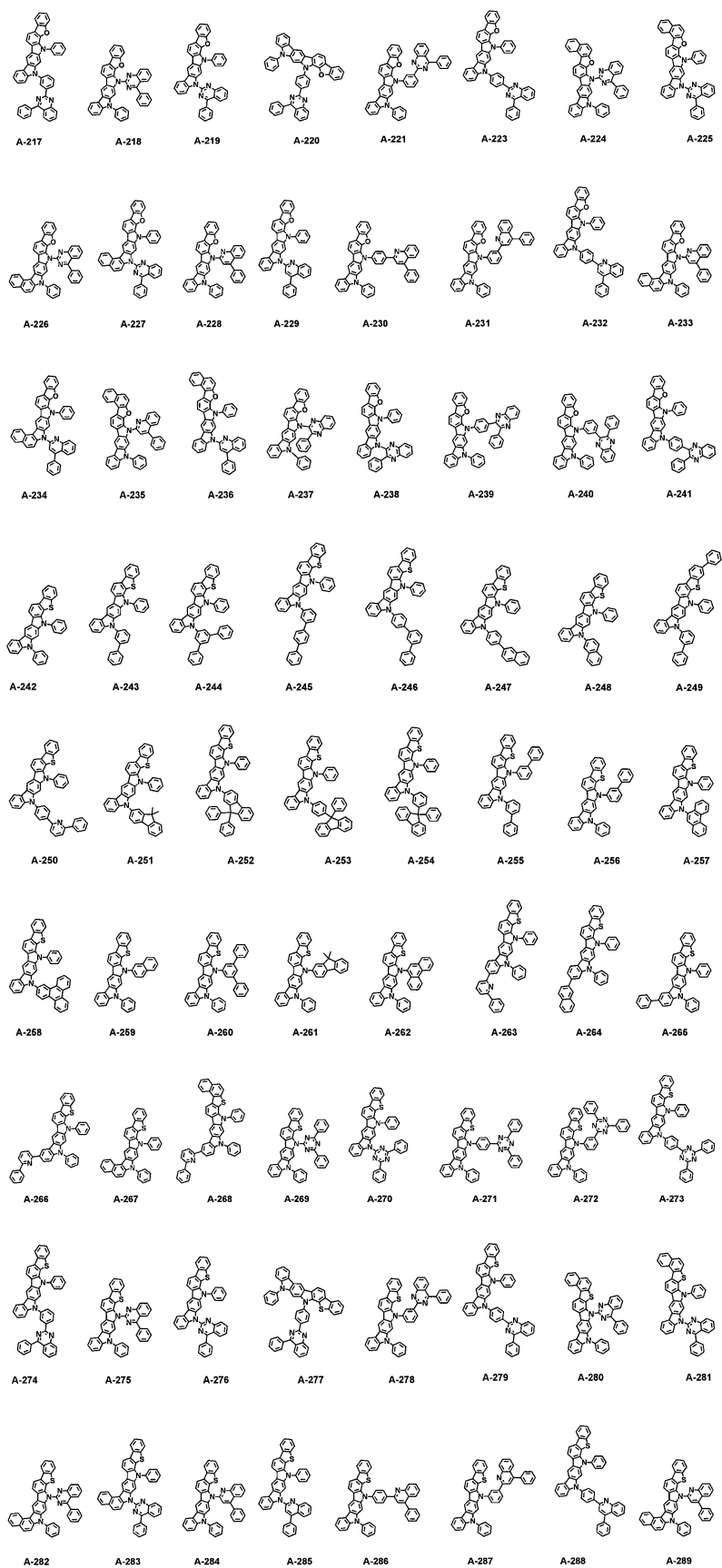
청구항 6

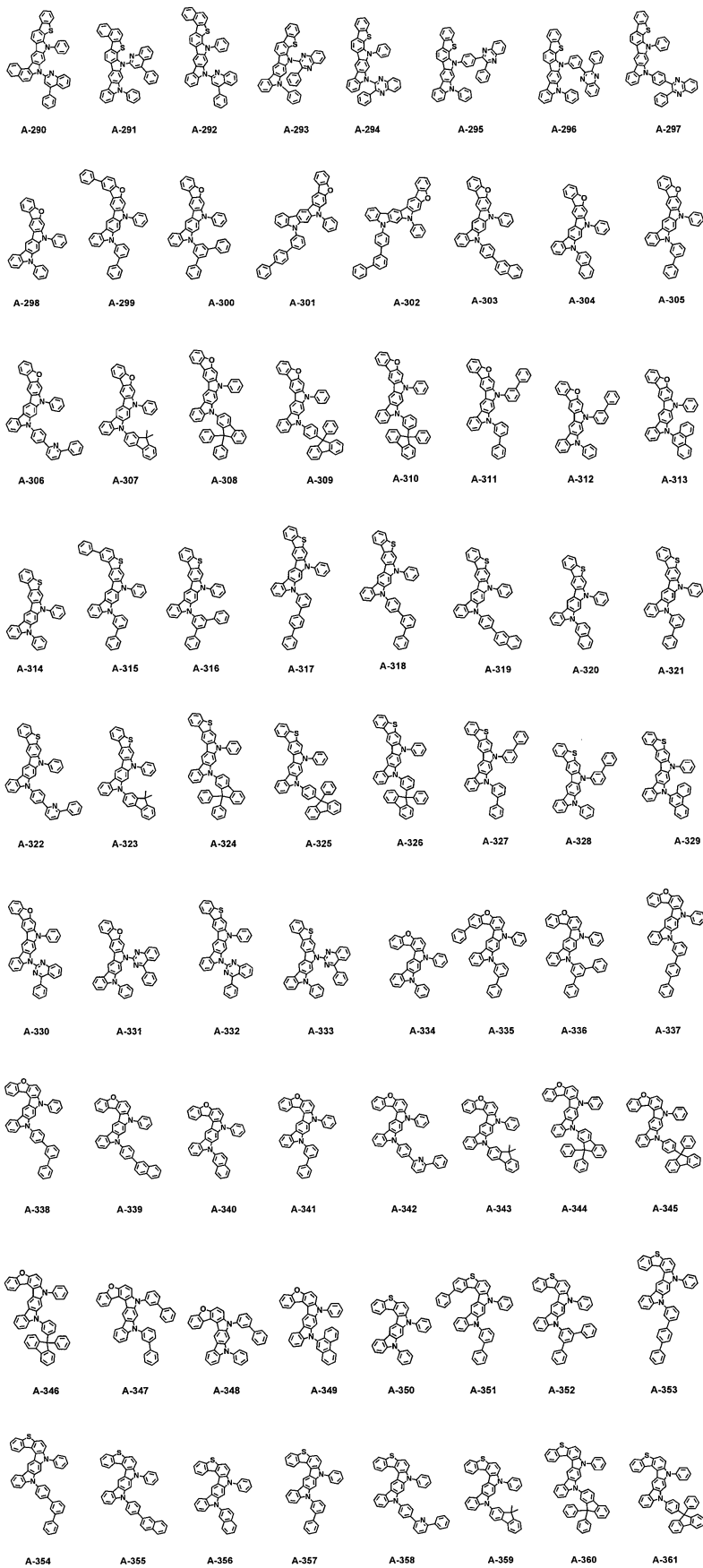
제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화합물로부터 선택되는 유기 전계 발광 화합물.

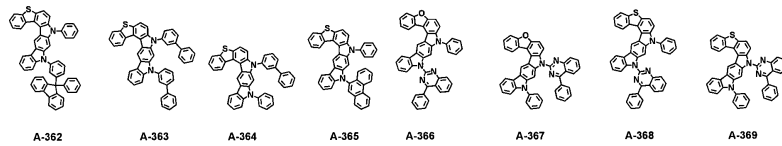












청구항 7

제1항에 기재된 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescent 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] 유기 전계 발광 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전계 발광의 메커니즘상 형광 발광 재료에 비해 인광 발광 재료가 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있다는 점에서 인광 발광 재료의 개발 연구가 널리 수행되고 있다. 현재까지 이리듐(III) 착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디네이토-N,C-3')이리듐(아세틸아세토네이트) [(acac)Ir(btp)₂], 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 [Ir(ppy)₃] 및 비스(4,6-디플루오로페닐피리디네이토-N,C2)피콜리네이토이리듐 (Firpic) 등의 재료가 알려져 있다.

[0004] 종래 기술에서, 인광용 호스트 재료로는 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP)이 가장 널리 알려져 있었다. 최근에는, 일본의 파이오니어 등이 정공 차단층의 재료로 사용되던 바토큐프로인(Bathocuproine, BCP) 및 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)(Balq) 등을 호스트 재료로 이용해 고성능의 유기 전계 발광 소자를 개발한 바 있다.

[0005] 그러나 기존의 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 전계 발광 소자에서 전력 효율 = [(π /전압) × 전류 효율]의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례하는데, 인광용 호스트 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자는 형광 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자에 비해 전류 효율(cd/A)은 높으나, 구동 전압 역시 상당히 높기 때문에 전력 효율(lm/w) 면에서 큰 이점이 없다. (3) 또한, 유기 전계 발광 소자에 사용할 경우, 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하며, 발광 효율도 여전히 개선이 요구된다.

[0006] 한국 특허 제955993호는 질소 함유 복소환으로 치환된 인돌로카바졸 유도체를 개시한다. 그러나, 벤조푸란 또는 벤조티오펜과 융합된 인돌로카바졸 유도체는 개시하지 못한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 특허 제955993호 (2009.08.10. 공개)

발명의 내용

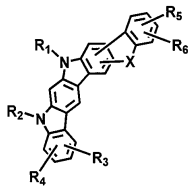
해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 첫째로 구동 수명이 길고, 구동 전압이 낮고, 전류 효율 및 전력 효율과 같은 발광 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이며, 둘째로 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0010] [화학식 1]



[0011] [0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] X는 -O- 또는 -S- 이고;

[0014] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환 모노- 또는 디- (C6-C30)아릴아미노, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노이거나; 인접한 치환체와 연결되어 단일환 또는 다환의 (3-30원) 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 이 때 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0015] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Si, 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 구동 전압이 낮고 전류 효율 및 전력 효율이 우수하면서도, 구동 수명이 현저히 탁월하게 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.

[0018] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0020] 본 발명에 기재되어 있는 "알킬"의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸 등이 있다. 본원에서 "시클로알킬"의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(3-7원) 헤테로시클로알킬"은 환 골격 원자수가 3 내지 7개이고, B, N, O, S, Si, 및 P 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 "아릴(렌)"은 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 하나의 원자를 통해 2개의 고리가 연결된 스피로 화합물도 포함한다. 상기 아릴의 예로서 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 플루오레닐, 페닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 페난

트레닐, 페닐페난트레닐, 안트라세닐, 인테닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오안테닐, 스피로비플루오레닐 등이 있다. 본원에서 "(3-30원) 헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 3 내지 30개이고, B, N, O, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 상기 헤테로아릴(렌)에서 상기 헤테로원자는 바람직하게는 O, S, 및 N에서 선택될 수 있고, 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이다. 또한, 상기 헤테로아릴(렌)은 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 디하이드로아크리디닐 등의 융합환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0021]

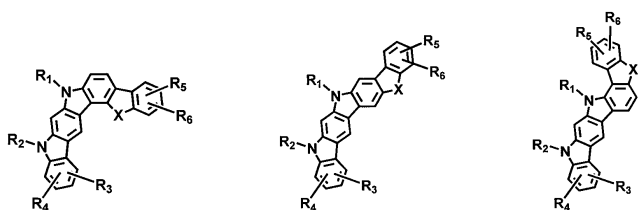
본원에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기 (즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 본원의 R₁ 내지 R₆, L₁, L₂, A₁, A₂, M, L₄, L, Y₁, Y₂, R₂₁ 내지 R₂₇, R₃₁ 내지 R₃₃, R₁₀₀ 내지 R₁₀₉, R₁₁₁ 내지 R₁₂₇, 및 R₂₀₁ 내지 R₂₁₁에서, 치환 알킬, 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 치환 알콕시, 치환 트리알킬실릴, 치환 디알킬아릴실릴, 치환 알킬디아릴실릴, 치환 트리아릴실릴, 치환 모노- 또는 디-알킬아미노, 치환 모노- 또는 디-아릴아미노, 치환 알킬아릴아미노, 및 치환 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리의 치환체는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴이나 디(C6-C30)아릴아미노로 치환되거나 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴이나 디(C6-C30)아릴아미노로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이다.

[0022]

구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있고; 더 구체적으로는, 하기 화학식 2 또는 7로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0023]

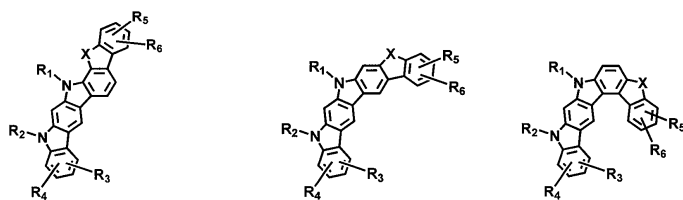
[화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



[0024]

[0025]

[화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]



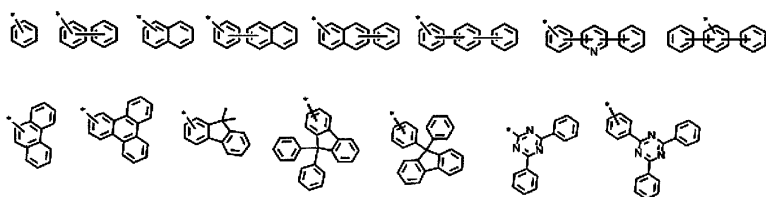
[0026]

[0027]

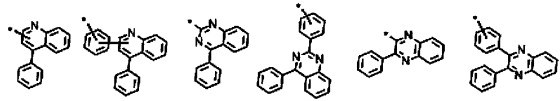
상기 화학식 2 내지 7에서,

- [0028] X, 및 R_1 내지 R_6 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.
- [0029] 본원에서, 구체적으로, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환의 (5-30원)헤테로아릴일 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 R_1 는 수소, 또는 하기 화학식 8로 표시되는 기일 수 있고; 상기 R_2 는 수소, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 기일 수 있다.
- [0030] [화학식 8]
- [0031] $*-L_1-Ar_1$
- [0032] [화학식 9]
- [0033] $*-L_2-Ar_2$
- [0034] 상기 화학식 8 및 9에서,
- [0035] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원)헤테로아릴렌이고;
- [0036] Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원)헤테로아릴이고;
- [0037] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;
- [0038] *은 연결 자리를 나타낸다.
- [0039] 구체적으로, 상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C20)아릴렌일 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌, 치환 또는 비치환된 비페닐렌, 치환 또는 비치환된 테페닐렌, 치환 또는 비치환된 나프틸렌, 치환 또는 비치환된 비나프틸렌, 치환 또는 비치환된 페난트레닐렌, 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐렌, 치환 또는 비치환된 플루오란테닐렌, 치환 또는 비치환된 피레닐렌, 치환 또는 비치환된 테트라세닐렌, 치환 또는 비치환된 페틸레닐렌, 치환 또는 비치환된 크라이세닐렌, 또는 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌일 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴; 또는 치환 또는 비치환된 질소 함유 (5-20원)헤테로아릴일 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐, 치환 또는 비치환된 비페닐, 치환 또는 비치환된 테페닐, 치환 또는 비치환된 나프틸, 치환 또는 비치환된 비나프틸, 치환 또는 비치환된 페난트레닐, 치환 또는 비치환된 안트라세닐, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐, 치환 또는 비치환된 플루오란테닐, 치환 또는 비치환된 피레닐, 치환 또는 비치환된 테트라세닐, 치환 또는 비치환된 페틸레닐, 또는 치환 또는 비치환된 크라이세닐, 치환 또는 비치환된 플루오레닐, 치환 또는 비치환된 벤조플루오레닐, 치환 또는 비치환된 디벤조플루오레닐, 치환 또는 비치환된 피리디, 치환 또는 비치환된 피라진일, 치환 또는 비치환된 피리미딘일, 치환 또는 비치환된 피리다진일, 치환 또는 비치환된 트리아진일, 치환 또는 비치환된 퀴놀릴, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀릴, 치환 또는 비치환된 신놀리닐, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐, 또는 치환 또는 비치환된 프탈라진일일 수 있다. 구체적으로는, 상기 Ar_1 및 Ar_2 에서 치환된 기의 치환체는 각각 독립적으로, (C1-C10)알킬, (C6-C20)아릴, 및 (5-20원)헤테로아릴로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다.
- [0041] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 8로 표시되는 기 및 상기 화학식 9로 표시되는 기는 각각 독립적으로, 하기에 선택될 수 있다.

[0042]

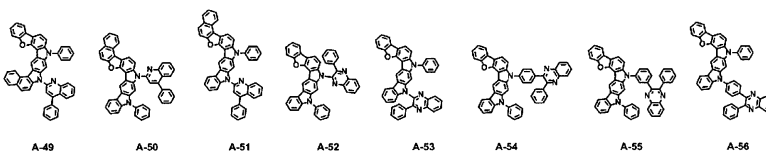
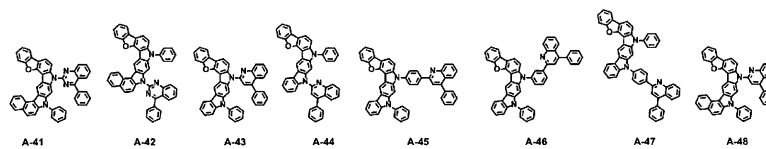
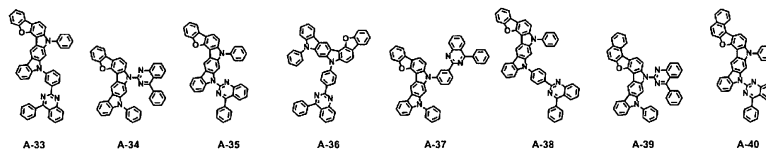
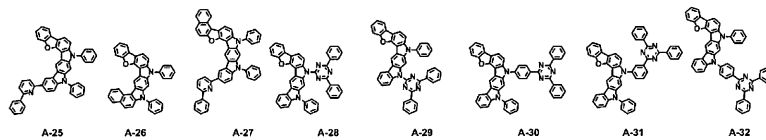
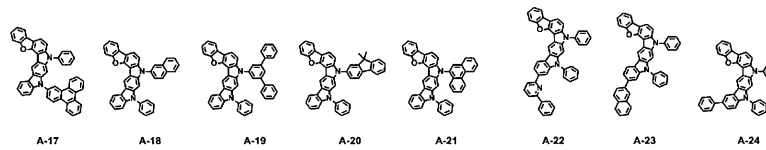
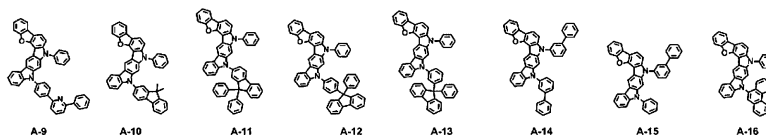
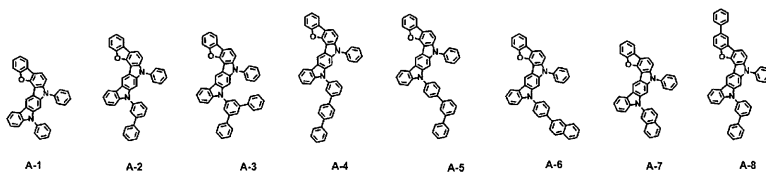


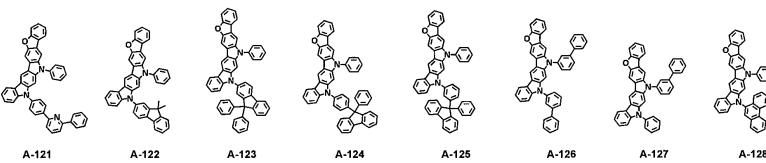
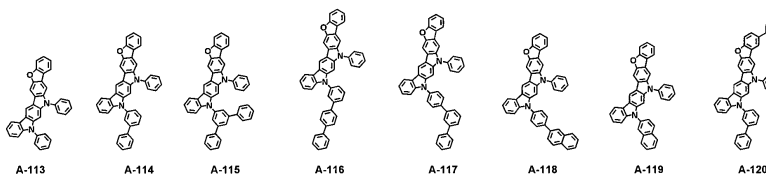
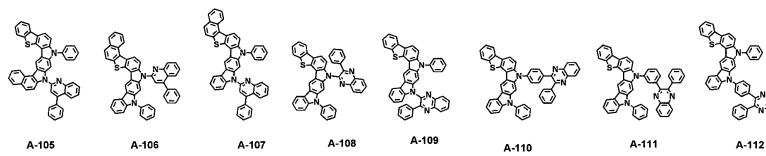
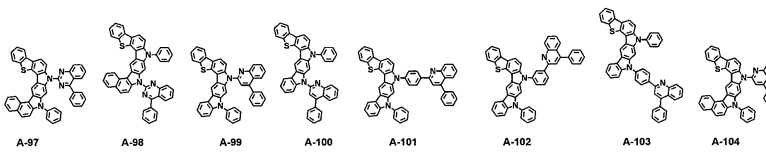
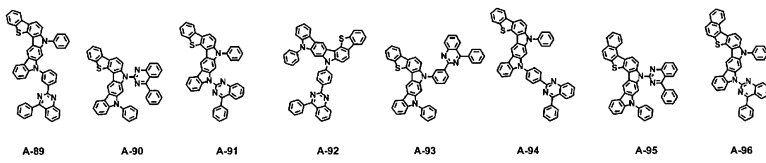
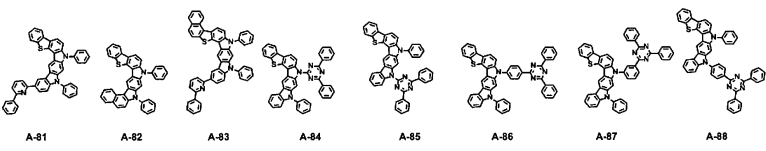
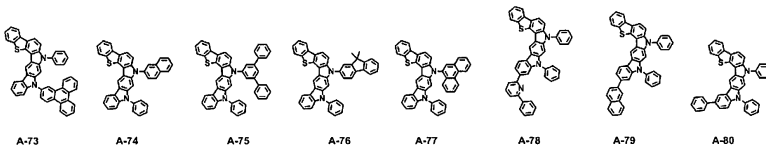
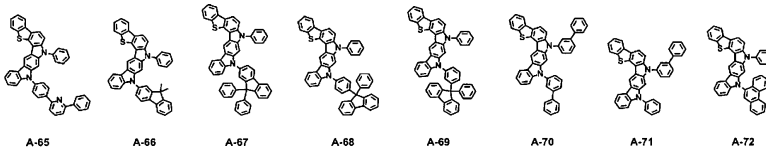
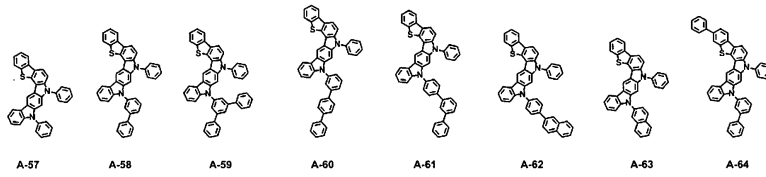
[0043]



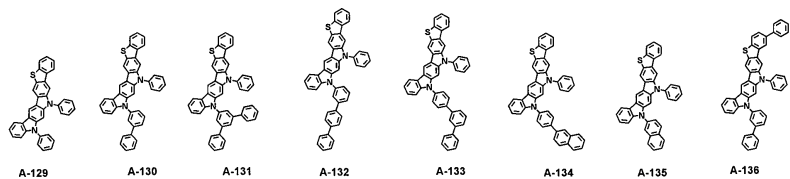
본원에서, 구체적으로, 상기 R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C18)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-18원)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 연결되어 단일환 또는 다환의 (5-18원)방향족 고리를 형성할 수 있고, 이 때 형성된 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 대체될 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C18)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-18원)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 연결되어 단일환 또는 다환의 (5-18원) 방향족 고리를 형성할 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

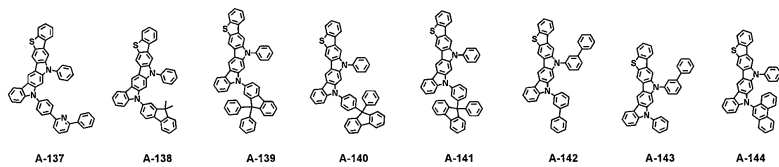




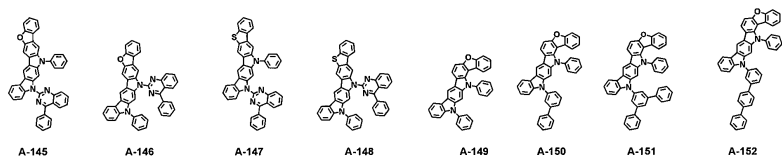
[0063]



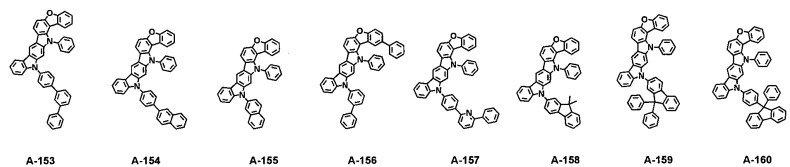
[0064]



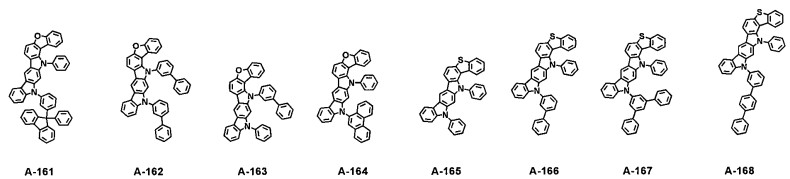
[0065]



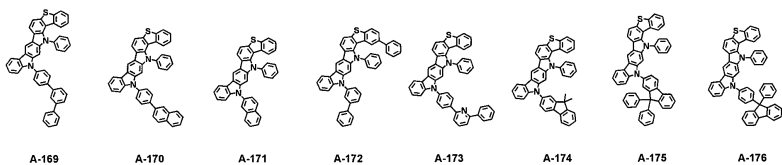
[0066]



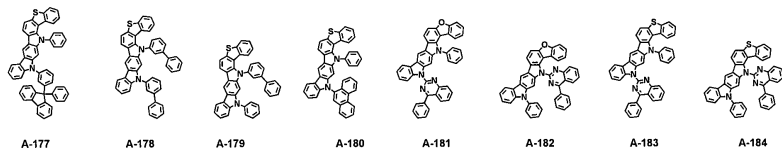
[0067]



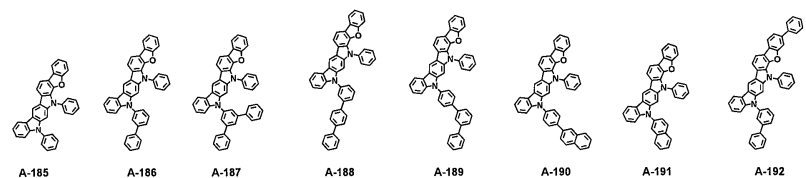
[0068]



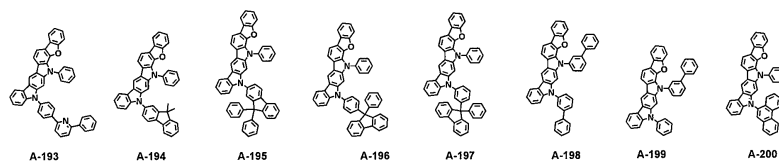
[0069]

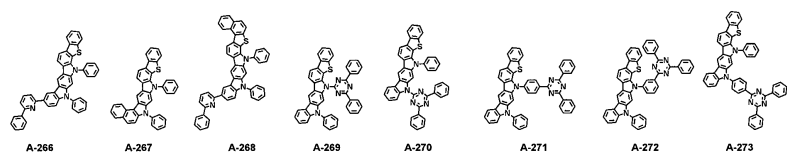
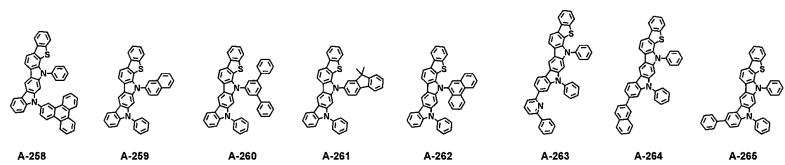
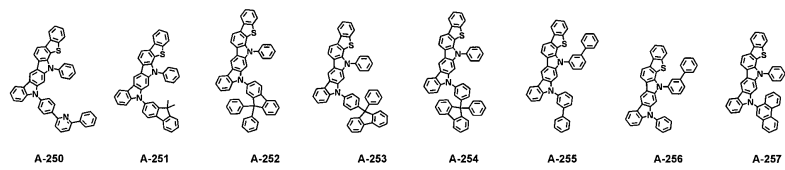
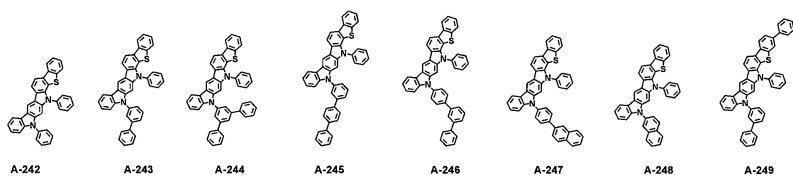
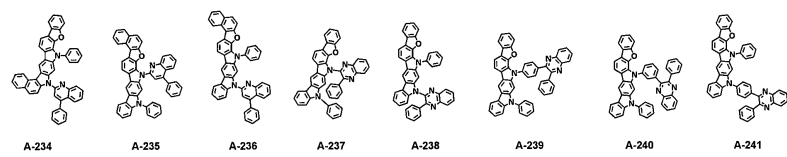
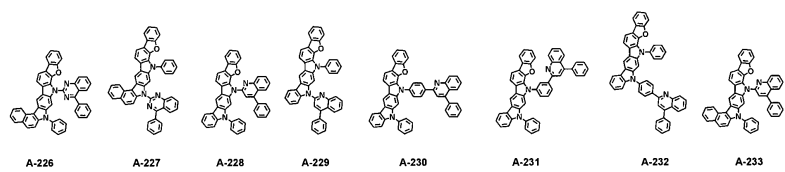
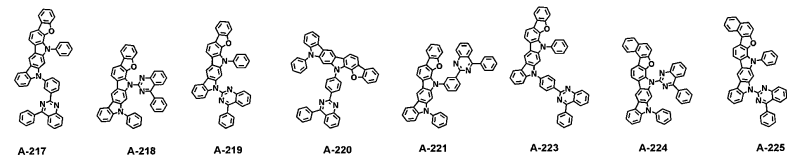
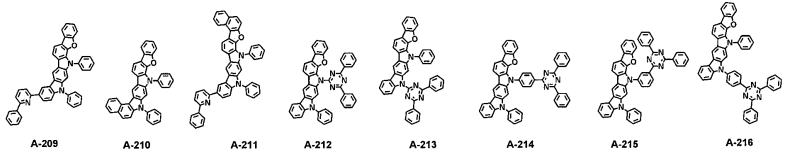
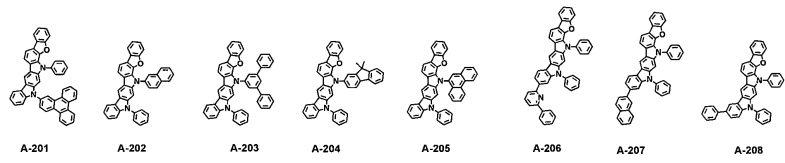


[0070]

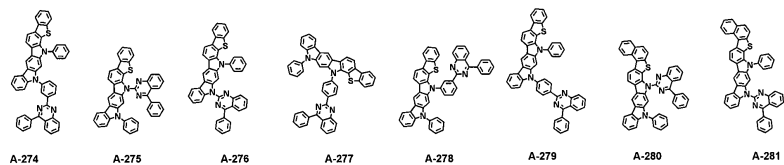


[0071]

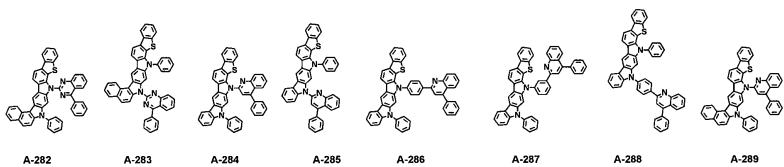




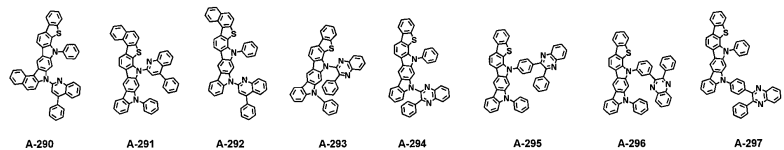
[0081]



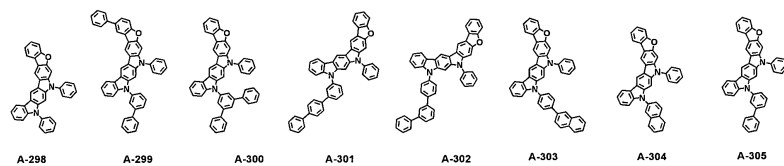
[0082]



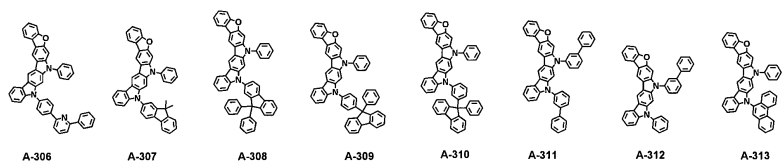
[0083]



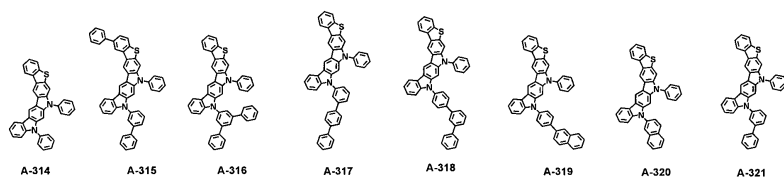
[0084]



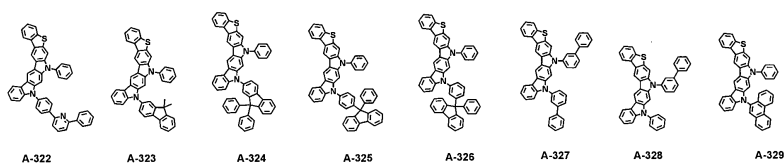
[0085]



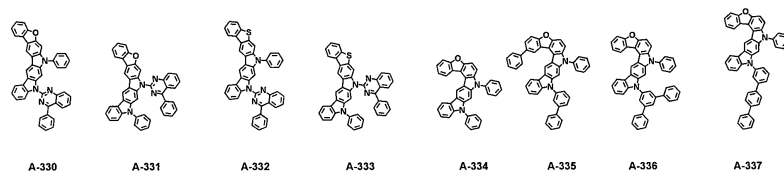
[0086]



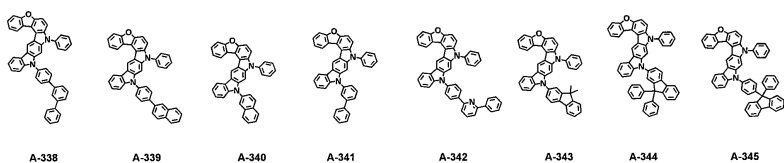
[0087]

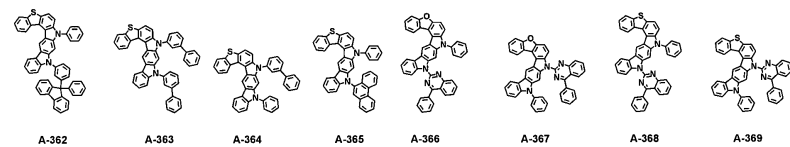
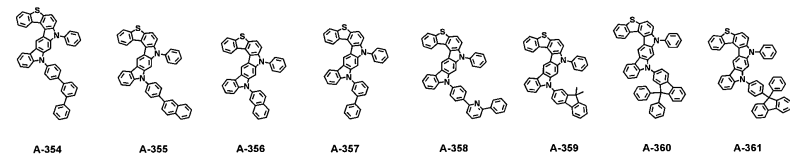
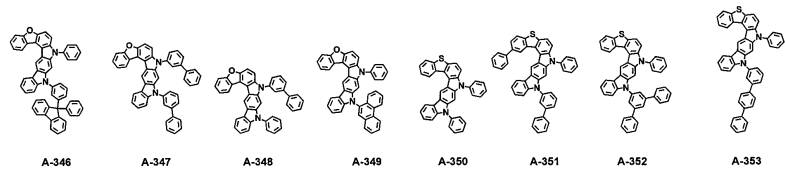


[0088]



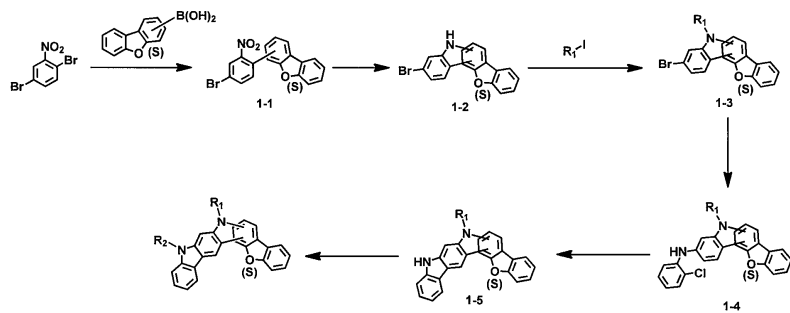
[0089]





본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

[반응식 1]



또한, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다.

상기 유기 전계 발광 재료는 바람직하게는 호스트 재료 또는 정공 전달 재료일 수 있다. 상기 호스트 재료는 형광 호스트 재료 또는 인광 호스트 재료일 수 있고, 구체적으로는 인광 호스트 재료일 수 있다. 또한, 상기 유기 전계 발광 재료가 호스트 재료로 사용될 경우, 화학식 1의 화합물에 추가하여, 후술하는 제2 호스트 재료를 더 포함할 수 있다.

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 화합물 하나 이상을 포함할 수 있다.

상기 제1전극과 제2전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 상기 발광층에 추가하여, 정공주입층, 정공전달층, 전자전달층, 전자주입층, 계면층(interlayer), 정공차단층, 전자차단층, 및 전자 버퍼층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

본 발명의 화합물은 상기 발광층 및 정공 전달층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 정공 전달층에 사용될 경우, 본 발명의 화합물은 정공 전달 재료로서 포함될 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물이 정공 전달층에 사용될 경우, 상기 발광층에는 호스트 재료로서 형광 호스트 재료 또는 인광 호스트 재료를 포함할 수 있고; 상기 호스트 재료는 공지의 것을 사용하여도 되고, 상기 정공 전달층에 사용된 것과 동일하거나 상이한 본 발명의 화합물을 사용하여도 된다. 발광층에 사용될 경우, 본 발명의 화합물은 호스트재료, 구체적으로는 인광 호스트 재료

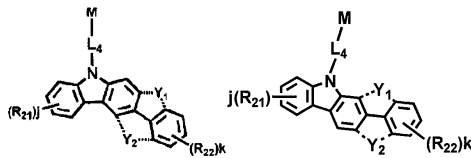
로서 포함될 수 있다. 바람직하게는 상기 발광층은 하나 이상의 도펀트를 추가로 더 포함할 수 있으며, 필요한 경우, 본 발명의 화학식 1의 화합물 이외의 다른 화합물을 제2 호스트재료로 추가로 포함할 수 있다. 상기 발광층의 호스트 화합물에 대한 도펀트 화합물의 도핑 농도는 20 중량% 미만인 것이 바람직하다. 상기 발광층 중에서 상기 제1 호스트 화합물과 상기 제2 호스트 화합물의 중량비는 1:99 내지 99:1의 범위, 구체적으로는 30:70 내지 70:30의 범위인 것이 구동 전압, 발광 효율 및 수명의 측면에서 바람직하다.

[0102] 상기 제2호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용가능하나, 하기 화학식 10 내지 화학식 14로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 발광 효율면에서 특히 바람직하다.

[0103] [화학식 10] [화학식 11]

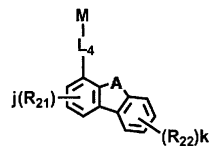
[0104] $H-(Cz-L_4)_h-M$ $H-(Cz)_i-L_4-M$

[0105] [화학식 12] [화학식 13]



[0106]

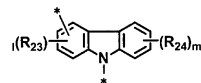
[0107] [화학식 14]



[0108]

[0109] 상기 화학식 10 내지 14에서,

[0110] Cz는 하기 구조이며,

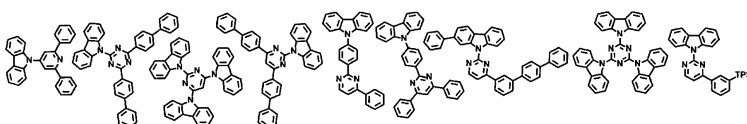


[0111]

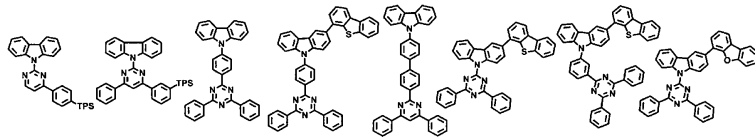
[0112] A는 -O- 또는 -S-이고,

[0113] R_{21} 내지 R_{24} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 또는 $R_{25}R_{26}R_{27}Si-$ 이며, R_{25} 내지 R_{27} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; L_4 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고; M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며; Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R_{31})-, 또는 -C(R_{32})(R_{33})-이고, Y_1 과 Y_2 가 동시에 존재하지는 않으며; R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, R_{32} 및 R_{33} 은 동일하거나 상이할 수 있으며; h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, j, k, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, h, i, j, k, l 또는 m이 2 이상의 정수인 경우 각각의 (Cz- L_4), 각각의 (Cz), 각각의 R_{21} , 각각의 R_{22} , 각각의 R_{23} 또는 각각의 R_{24} 는 동일하거나 상이할 수 있다.

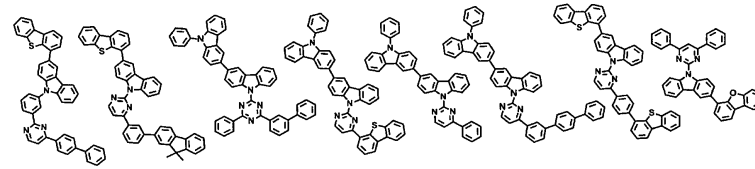
[0114] 구체적으로 상기 제2호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



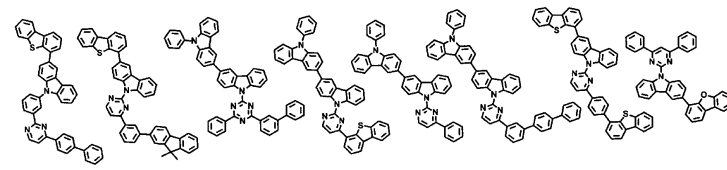
[0115]



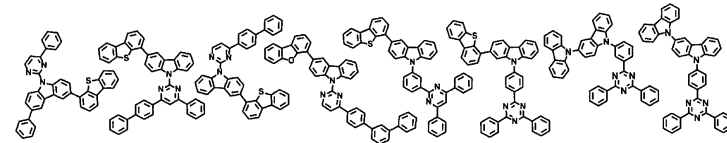
[0116]



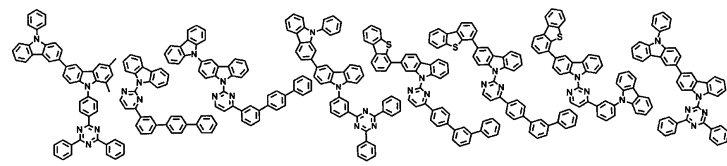
[0117]



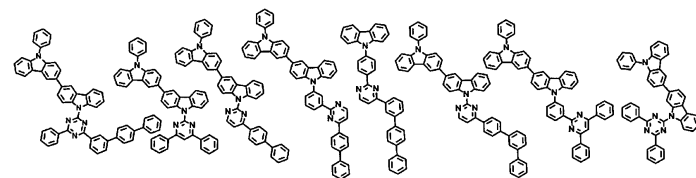
[0118]



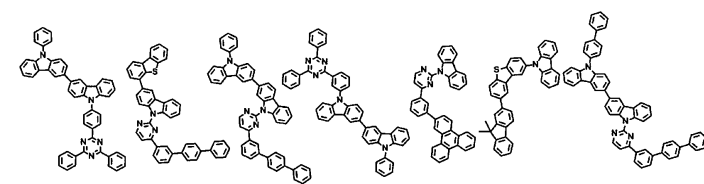
[0119]



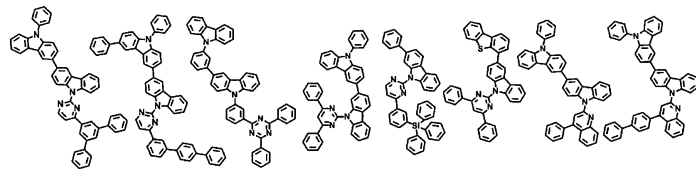
[0120]



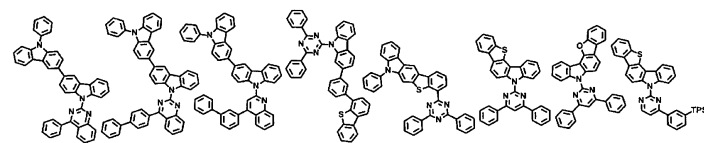
[0121]



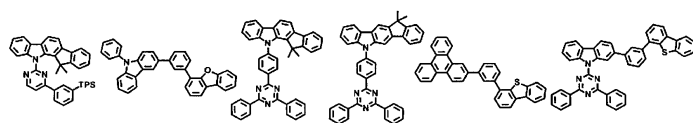
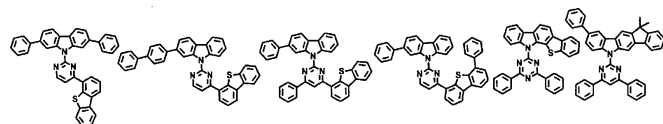
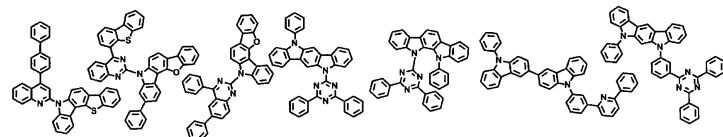
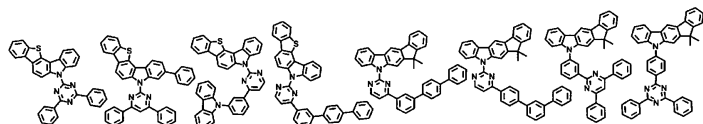
[0122]



[0123]



[0124]



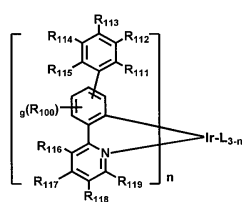
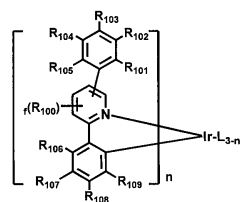
[여기서, TPS는 트리페닐실릴(triphenylsilyl)이다.]

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

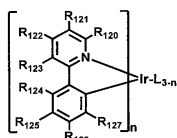
본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로 하기 화학식 15 내지 17로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[화학식 15]

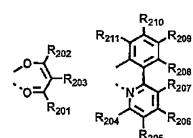
[화학식 16]



[화학식 17]



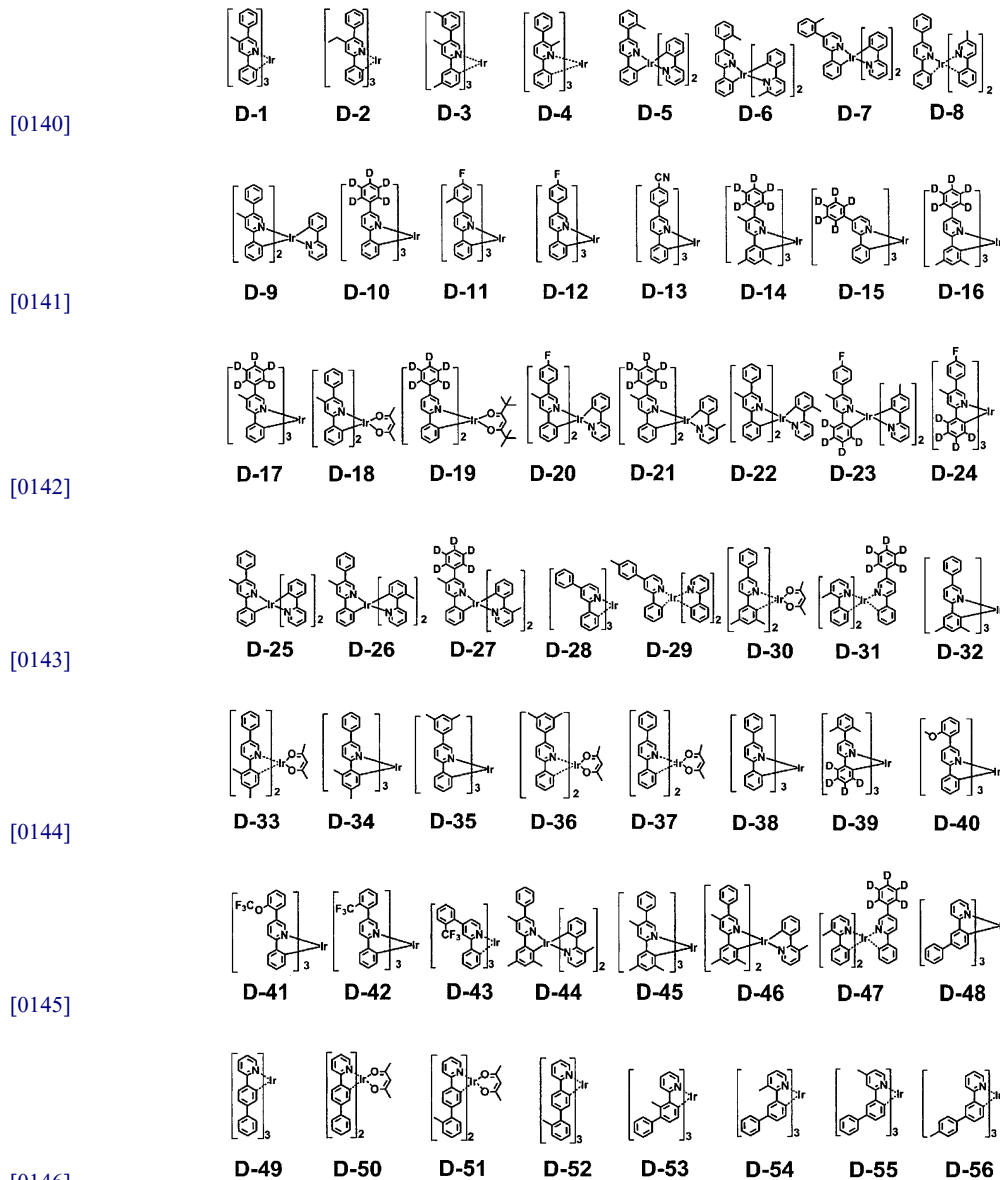
상기 화학식 15 내지 17에서, L은 하기 구조에서 선택되고;



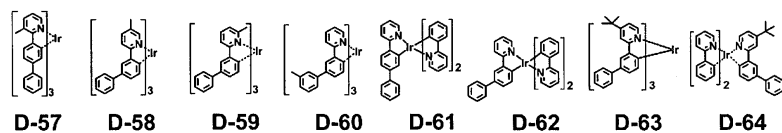
R₁₀₀은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며; R₁₀₁ 내지 R₁₀₉ 및 R₁₁₁ 내지 R₁₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시이고; R₁₀₆ 내지 R₁₀₉

는 인접 치환기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 치환 또는 비치환된 플루오렌, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며; R_{120} 내지 R_{123} 는 인접 치환기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 치환 또는 비치환된 퀴놀린을 형성할 수 있으며; R_{124} 내지 R_{127} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)아릴이며; R_{124} 내지 R_{127} 가 아릴기인 경우 인접기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 치환 또는 비치환된 플루오렌, 치환 또는 비치환된 디벤조푸란, 또는 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜을 형성할 수 있으며; R_{201} 내지 R_{211} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며, R_{208} 내지 R_{211} 은 인접기와 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 치환 또는 비치환된 플루오렌, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며; f 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, f 또는 g가 각각 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_{100} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; n은 1 내지 3의 정수이다.

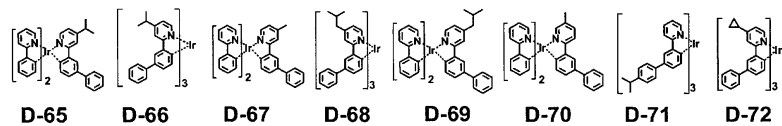
[0139] 상기 도판트 재료의 구체적인 예로는 다음과 같다.



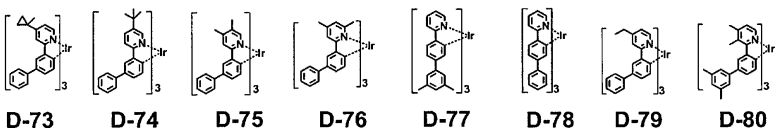
[0147]



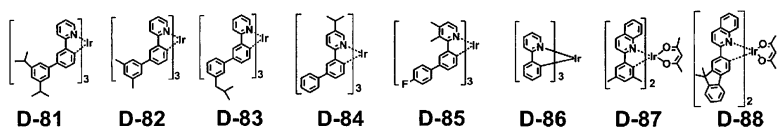
[0148]



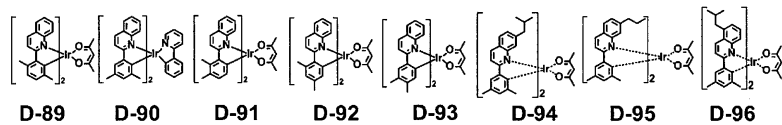
[0149]



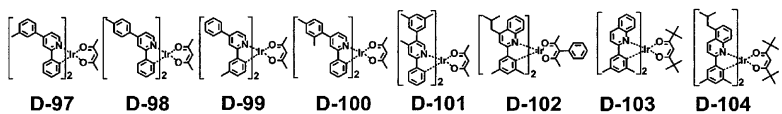
[0150]



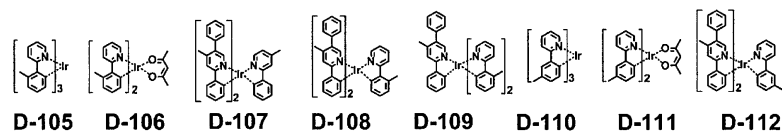
[0151]



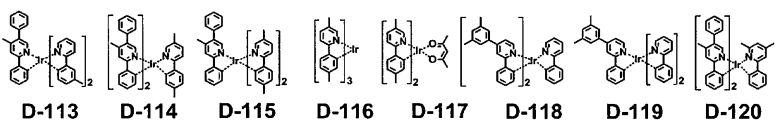
[0152]



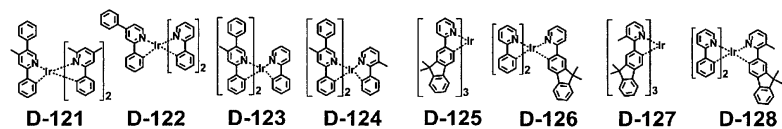
[0153]



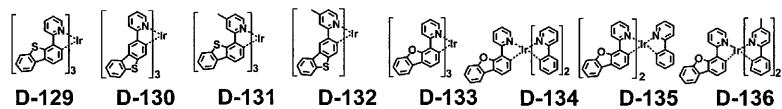
[0154]



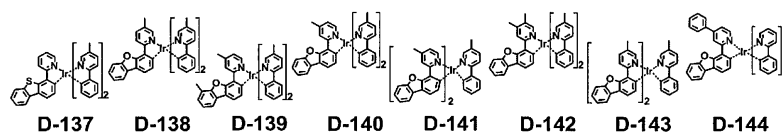
[0155]

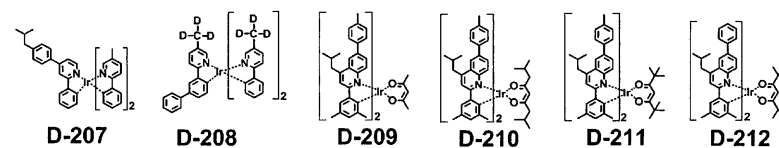
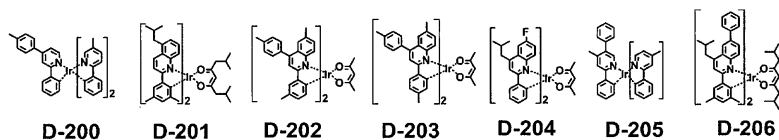
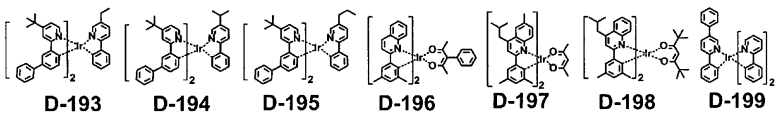
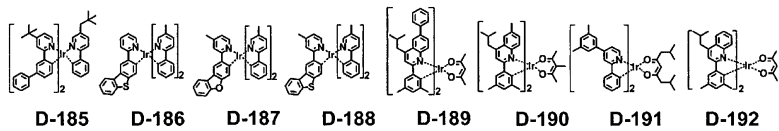
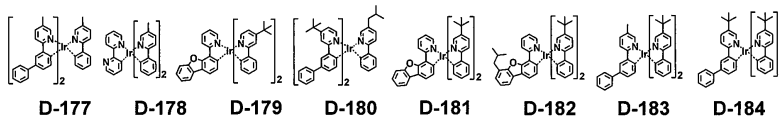
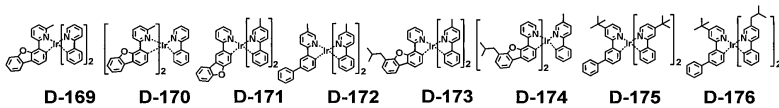
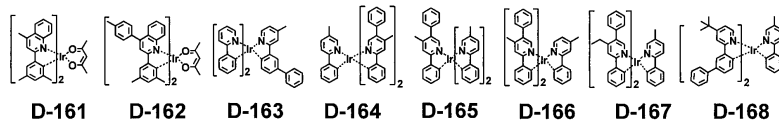
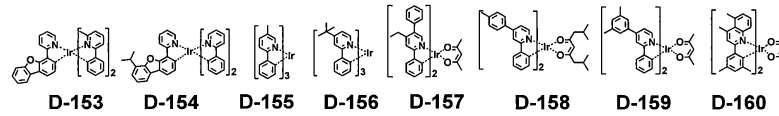
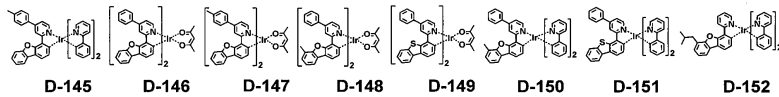


[0156]



[0157]





본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 혼합물 또는 조성물을 제공한다. 상기 혼합물 또는 조성물은 본 발명의 화합물을 포함한다. 상기 혼합물 또는 조성물은 유기 전계 발광 소자의 발광층 또는 정공 전달층 제조용 혼합물 또는 조성물일 수 있다. 상기 유기 전계 발광 소자의 발광층 제조용 혼합물 또는 조성물은 인광 또는 형광 발광층 제조용 혼합물 또는 조성물일 수 있고, 구체적으로는 적색 인광 발광층 제조용 혼합물 또는 조성물일 수 있다. 본 발명의 화합물이 유기 전계 발광 소자의 정공 전달층 제조용 혼합물 또는 조성물에 포함될 경우, 본 발명의 화합물은 정공 전달 재료로서 포함될 수 있다. 본 발명의 화합물이 유기 전계 발광 소자의 발광층 제조용 혼합물 또는 조성물에 포함될 경우, 본 발명의 화합물은 호스트 재료로서 포함될 수 있다. 본 발명의 화합물이 호스트 재료로 포함될 경우 상기 혼합물 또는 조성물은 제2 호스트 재료를 추가로 포함할 수 있으며, 이때 제1호스트 재료와 제2호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이

상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 혼합물 또는 조성물을 포함할 수 있다.

[0169] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층이 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴 아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0170] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄 계열 금속 및 d-전이 원소의 유기 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체 화합물을 더 포함할 수도 있고, 나아가 상기 유기물층은 추가로 포함되는 하나 이상의 발광층 및 전하생성층을 더 포함할 수 있다.

[0171] 또한, 본 발명의 상기 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 화합물 이외에 당업계에 알려진 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 발광층 하나 이상을 더 포함함으로써 백색 발광을 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 황색 또는 옐로우색 발광층을 더 포함할 수도 있다.

[0172] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 1층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는 $\text{SiO}_x(1 \leq x \leq 2)$, $\text{AlO}_x(1 \leq x \leq 1.5)$, 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.

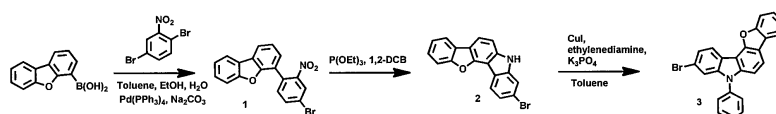
[0173] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 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 발광 소자를 제조할 수 있다.

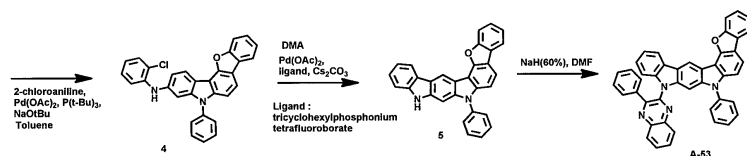
[0174] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막 법이나 스핀 코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중의 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0175] 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.

[0176] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[실시예 1] 화합물 A-53의 제조





1) 화합물 1의 제조

2L 둥근 바닥 플라스크에 디벤조푸란-4-보론산 (35 g, 165 mmol), 2,5-디브로모니트로벤젠 (55.6 g, 198 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (7.6 g, 6.6 mmol), Na_2CO_3 (43.7 g, 413 mmol), 톨루엔 (800 mL), 에탄올 (100 mL), 물 (200 mL)을 넣고, 120°C 로 3.5 시간 교반하였다. 반응 혼합물은 에틸아세테이트(EA) / H_2O 로 워크업(work-up)하고, MgSO_4 로 수분을 제거한후, 감압증류하였다. 조 생성물(Crude product)은 메틸렌 클로라이드(MC):헥산(Hexane)으로 칼럼 크로마토그래피하여, 화합물 1 (41 g, 67 %)의 노란색 액체를 얻었다.

2) 화합물 2의 제조

2L 둥근 바닥 플라스크에 4-(4-브로모-2-니트로페닐)디벤조[b,d]푸란(41 g, 111 mmol), 트리에틸포스파이트(370 mL), 1,2-디클로로벤젠(1,2-DCB) (370 mL)을 넣고, 150°C 하에서, 4시간 교반하였다. 반응 혼합물은 감압증류한 뒤, 고체를 얻었다. 조 생성물을 MC:Hexane으로 칼럼 크로마토그래피하여, 화합물 2 (27.3 g, 73 %)의 하얀색 고체를 얻었다.

3) 화합물 3의 제조

1L 둥근 바닥 플라스크에 3-브로모-5H-벤조푸로[3,2-c]카바졸(27.3 g, 81 mmol), 요오도벤젠(22.7 mL, 203 mmol), CuI (23.2 g), 에틸렌디아민(16.4 mL), K_3PO_4 (34.5 g), 톨루엔(400 mL)을 넣고, 120°C 하에서 2.5시간 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/ H_2O 로 워크업하고, MgSO_4 로 수분을 제거한후, 감압증류하였다. 조 생성물을 MC:Hexane으로 칼럼 크로마토그래피하여, 화합물 3 (20.6 g, 61 %)의 하얀색 고체를 얻었다.

4) 화합물 4의 제조

1L 둥근 바닥 플라스크에 3-브로모-5-페닐-5H-벤조푸로[3,2-c]카바졸(20.6 g, 50 mmol), 2-클로로아닐린 (8 mL, 75 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) (449 mg, 2 mmol), 트리-tert-부틸포스핀($\text{P}(\text{t-Bu})_3$) (2 mL, 4 mmol), 소듐 t-부톡사이드(NaOtBu) (12 g, 125 mmol)을 톨루엔 (250 mL)에 녹인 뒤, 130°C 하에서, 2.5시간 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/ H_2O 로 워크업하고, MgSO_4 로 수분을 제거한후, 감압증류하였다. 조 생성물을 MC:Hexane으로 칼럼 크로마토그래피 하여, 화합물4 (18 g, 78 %)의 하얀색 고체를 얻었다.

5) 화합물 5의 제조

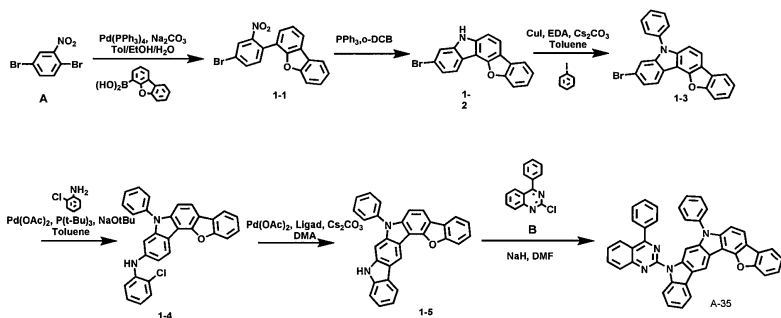
1L 둥근 바닥 플라스크에 N-(2-클로로페닐)-5-페닐-5H-벤조푸로[3,2-c]카바졸-3-아민 (18 g, 39 mmol), 팔라듐(II)아세테이트 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) (440 mg, 1.96 mmol), 리간드 (1.4 g, 3.9 mmol), Cs_2CO_3 (38 g, 117 mmol), 디메틸 아세트아마이드(DMA) (200 mL)을 넣고, 190°C 하에서, 하룻밤 교반하였다. 반응 혼합물은 물에 역적가하여 고체를 얻었다. 조 생성물을 MC:Hexane 으로 칼럼 크로마토그래피하여, 화합물5 (7 g, 42 %)의 하얀색 고체를 얻었다.

6) 화합물 A-53의 제조

500 mL 둥근 바닥 플라스크에 7-페닐-7,9-디하이드로벤조푸로[2,3-g]인돌로[2,3-b]카바졸(6 g, 14.2 mmol), 2-클로로-3-페닐퀴놀살린 (3.1 g, 12.9 mmol), NaH (분산 오일(dispersion oil) 중 60%) (771 mg, 19.3 mmol), 디메틸포름아미드(DMF) (70 mL)을 넣고, 50°C 하에서, 5시간 교반하였다. 반응 혼합물은 물에 역적가하여 고체를 얻었다. 조 생성물을 MC:Hexane 으로 칼럼 크로마토그래피하여, 화합물 A-53 (1.8 g, 22 %)의 노란색 고체를 얻었다.

	분자량 (MW)	UV	PL	융점(M.P)
A-53	627	344 nm	519 nm	298 $^\circ\text{C}$

[실시예 2] 화합물 A-35의 제조



1) 화합물 1-1의 합성

플라스크에 화합물 A(80g, 284.7 mmol), 디벤조[b,d]푸란-4-일보론산(51g, 342 mmol), Pd(PPh₃)₄(9.8g, 8.54 mmol), 2M Na₂CO₃(5000mL), 톨루엔(1000mL), 정제수 (500mL), 에탄올(500mL)를 넣고 5시간 환류 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 황산마그네슘을 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-1 (70g, 수율 67%)을 얻었다.

2) 화합물 1-2의 합성

플라스크에 화합물 1-1 (70g, 190 mmol), 트리페닐포스핀(125g, 475 mmol)을 디클로로벤젠(1L)에 녹인 후 150℃에서 6시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝나면 증류한 후 메탄올(MeOH)로 트리투레이션(trituration)하여 화합물 1-2(41g, 수율 64%)을 얻었다.

3) 화합물 1-3의 합성

플라스크에 화합물 1-2 (41g, 120.77 mmol), 요오도벤젠 (27mL, 241.54 mmol), CuI (12g, 60.38 mmol), Cs₂CO₃(118g, 362 mmol), 에틸렌디아민(EDA) (4mL, 60.38 mmol)을 톨루엔 (600mL)으로 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 황산마그네슘을 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-3 (34g, 수율 67%)을 얻었다.

4) 화합물 1-4의 합성

플라스크에 화합물 1-3 (34g, 82.42 mmol), 2-클로로아닐린 (13mL, 123.70 mmol), Pd(OAc)₂(0.7g, 3.29 mmol), NaOtBu (19g, 206 mmol), P(t-Bu)₃(3mL, 6.59 mmol)을 톨루엔 (500 mL)으로 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 황산마그네슘을 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-4 (16.3g, 수율 47%)을 얻었다.

5) 화합물 1-5의 합성

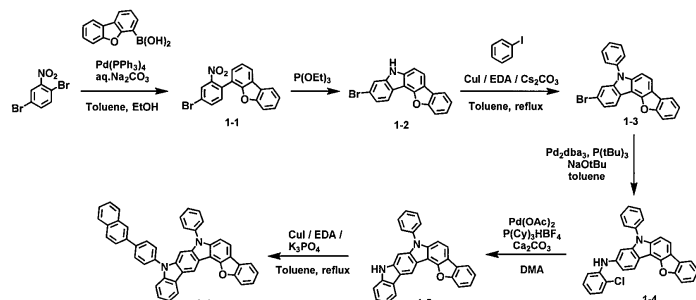
플라스크에 화합물 1-4 (15.3 g, 33.34 mmol), Pd(OAc)₂(0.3g, 1.677 mmol), Cs₂CO₃(32g, 100.02 mmol), 리간드 (트리시클로헥실포스핀 테트라플루오로보레이트) (PCy₃HBF₄) (1.2g, 3.34mmol)을 N,N-디메틸아세트아마이드 (170mL)으로 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시킨다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 황산마그네슘을 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 칼럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-5 (6g, 수율 43%)을 얻었다.

6) 화합물 A-35 의 합성

화합물 1-5 (6g, 14 mmol), 화합물 B(4g, 17 mmol)을 DMF (100mL)에 녹이고 NaH (0.8 g, 21 mmol, 미네랄 오일 중 60%)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 메탄올과 증류수를 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과하고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 A-35(4.5g, 수율 56%)을 얻었다.

	MW	UV	PL	M.P
A-35	626.70	356 nm	521 nm	274℃

[실시예 3] 화합물 A-6 제조



1) 화합물 1-1의 제조

반응용기에 2,5-디브로모니트로벤젠 (70 g, 249 mmol), 4-디벤조푸란 보론산 (53 g, 249 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (5.7 g, 4.98 mmol), 탄산나트륨 (53 g, 498 mmol), 톨루엔(750 mL), 에탄올(250 mL)을 넣고, 증류수(250 mL)를 첨가한 후 120℃에서 3시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 (60 g, 수율65 %)를 얻었다.

2) 화합물 1-3의 제조

반응용기에 화합물 1-1 (60g, 163mmol), 트리에틸포스파이트 (400mL), o-디클로로벤젠 (400 mL)을 넣고 밤새 환류하였다. 반응 용액을 감압 증류하고 용매를 제거하여 화합물 1-2를 얻고, 추가 정제없이 다음반응을 진행하였다. 화합물 1-2가 담겨진 반응용기에추가로 요오도벤젠 (36mL, 326mmol), 요오드화구리(I) (15.5g, 81.5mmol), 에틸렌디아민 (10mL, 163mmol), 탄산세슘 (80g, 245mmol), 톨루엔(800 mL)를 첨가한 후 140℃에서 6시간 환류하에 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 세척하고에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-3 (27 g, 수율 41 %)를 얻었다.

3) 화합물 1-4의 제조

반응용기에 화합물 1-3 (27.1g, 65.7 mmol), 2-클로로아닐린 (13.7mL, 131.4 mmol), 트리스(디벤질이덴아세톤)디팔라듐(0)(1.2 g, 1.31 mmol), 트리(t-부틸)포스핀 (1.5mL, 3.3 mmol 50 wt% 자일렌 용액), 소듐 t-부톡사이드(12.5g, 131.4 mmol), o-자일렌 (350mL)를 넣고 3 시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응용액은 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-4 (23.8g, 수율 79%)를 얻었다.

4) 화합물 1-5의 제조

반응용기에 화합물 1-4 (23.8g, 51.9 mmol), 팔라듐(II)아세테이트 (0.6g, 2.6 mmol), 트리스(사이클로헥실포스핀)테트라플루오로보레이트 (1.9 g, 5.19 mmol), 탄산세슘 (51g, 156 mmol), N,N-디메틸아세트아마이드 (250mL)를 넣고 1시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응용액은 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-5 (9.5g, 수율 43%)을 얻었다.

5) 화합물 A-6의 제조

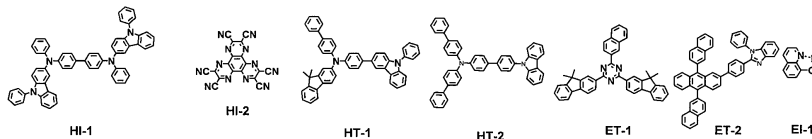
반응용기에 화합물 1-5 (9.5g, 22.5 mmol), 2-(4-브로모페닐)나프탈렌 (7.6g, 27mmol), 요오드화구리(I) (2.1g, 11.25mmol), 에틸렌디아민 (3mL, 45 mmol), 인산칼륨 (10g, 45mmol), 톨루엔(120 mL)를 첨가한 후 140℃에서6 시간 환류하에 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 세척하고에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 A-6 (11.4 g, 수율 81%)를 얻었다.

	MW	UV	PL	M.P
A-6	624	307 nm	394 nm	361℃

[0222] [소자 실시예 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자제작

[0223] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용하여 OLED 소자를 제조하였다. 우선, OLED용 글래스(지오마텍사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(10Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N⁴,N^{4'}-디페닐-N⁴,N^{4'}-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (HI-1)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 80nm 두께의 제1 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 디피라지노 [2,3-f:2',3'-h]퀴놀살린-2,3,6,7,10,11-헥사카보니트릴 (HI-2)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공주입층 위에 5nm 두께의 제2 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 셀에 N-([1,1'-비페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (HT-1)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공주입층 위에 10nm 두께의 제1 정공전달층을 증착하였다. 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N-디([1,1'-비페닐]-4-일)-4' 9H-카바졸-9-일)-[1,1'-비페닐]4-아민 (HT-2)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공전달층 위에 60nm 두께의 제2 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 셀에 호스트로서 화합물 A-35을 넣고, 또 다른 셀에는 D-96을 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 3중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 40nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 또 다른 셀 두 군데에 ET-2와 리튬 퀴놀레이트 (EI-1)를 1:1의 속도로 증발시켜 발광층 위에 30nm 두께의 전자전달층을 증착하였다. 이어서, 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 80nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다.

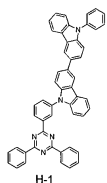
[0224] 그 결과, 3.8V의 전압에서 1000cd/m²의 적색 발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 97%로 떨어지는데 걸린 최소 시간이 35 시간이었다.



[0225] [소자 실시예 2] 본 발명에 따른 화합물을 이용한 OLED 소자제작

[0226] 발광재료로서 호스트에는 화합물 A-53을 사용하고, 전자전달층으로 ET-2를 ET-1으로 교체해서 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 그 결과, 3.8V의 전압에서 27.3cd/A의 효율이 나왔으며, 1000cd/m²의 적색 발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 97%로 떨어지는데 걸린 최소 시간이 42 시간이었다.

[0228] [소자 실시예 3] 본 발명에 따른 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

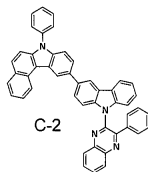


[0229] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(지오마텍 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(10Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N⁴,N^{4'}-디페닐-N⁴,N^{4'}-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (HI-1)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 80nm 두께의 제1정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 디피라지노 [2,3-f:2',3'-h]퀴놀살린-2,3,6,7,10,11-헥사카보니트릴 (HI-2)를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시

켜 제1 정공 주입층위에 3nm두께의제2 정공 주입층 를 증착하였다.이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (HT-1)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공 주입층위에 10nm두께의제1 정공 전달층을 증착하였다.이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 A-6을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 전달층위에 30nm 두께의 제2 정공 전달층을 증착하였다. 정공 주입층, 정공 전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 상기 화합물 H-1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 전체에 대하여 도판트를 15 중량%로 도핑함으로써 상기 제2 정공전달층위에 40nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 또다른 셀 두 군데에 2,4-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-6-(나프탈렌-2-일)-1,3,5-트리아진 (ET-1)과 리튬 퀴놀레이트 (EI-1)을 5:5의 속도로 증발시켜 발광층 위에 35nm 두께의 전자전달층을 증착하였다. 이어서, 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트 (EI-1)을 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 80nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다.

[0231] 그 결과, 1.8 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.

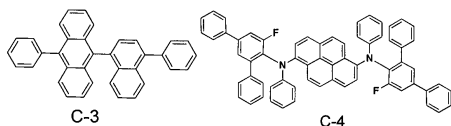
[0232] [소자 실시예 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작



[0233]

[0234] 제1 정공 주입층을 80nm에서 90nm으로 10 nm를 더 두껍게 증착하고 제2 정공전달층으로서 화합물 A-6을 60nm 두께로 증착하고 발광층으로서 진공 증착 장비내의 한쪽 셀에 C-2를, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-96을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 전체에 대하여 도판트를 3% 중량으로 도핑함으로써 상기 제2 정공전달층 위에 40nm 두께의 발광층을 증착한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 그 결과, 4.3 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1100 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.

[0235] [소자 실시예 5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작



[0236]

[0237] 제1 정공 주입층을 80nm에서 60nm으로 20nm를 더 얇게 증착하고 제1 정공전달층을 10nm에서 20nm으로 10nm 더 두껍게 증착하고 제2 정공전달층으로서 화합물A-6을 5nm 두께로 증착하고 발광층으로서 진공 증착 장비내의 한쪽 셀에 C-3를, 또 다른 셀에는 도판트로서 C-4을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 전체에 대하여 도판트를 2% 중량으로 도핑함으로써 상기 제2 정공전달층 위에 20nm 두께의 발광층을 증착한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작 하였다. 그 결과, 15.9 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

[0238] [비교예 1] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0239] 제2 정공전달층로서 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (HT-1)을 넣고 30nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 21.9 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 9000 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.

[0240] [비교예 2] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0241] 제2 정공전달층로서 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (HT-1)을 넣고 60nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 실시예 4과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 31.3 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 6000 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.

[0242] [비교예 3] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0243] 제2 정공전달층로서 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (HT-1)을 넣고 5nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 실시예 5과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 43.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2000 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

[0244] [비교예 4] 종래의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제조

[0245] 발광재료로서 호스트에는 4,4'-디(9H-카바졸-9-일)-1,1'-비페닐을 사용하고, 전자전달층으로 ET-2를 ET-1으로 교체해서 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 10.3 V의 전압에서 17.4 cd/A 의 효율이 나왔고, 1000 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휘도에서 발광이 97%로 떨어지는데 걸린 최소 시간이 0시간이었다.(급사하였다)

[0246] 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 뛰어나고 Hole 특성이 우수하며 수명 특성이 좋다.

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	KR1020150136452A	公开(公告)日	2015-12-07
申请号	KR1020150072071	申请日	2015-05-22
[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 HYUN JU 강현주 KANG HEE RYONG 강희룡 KIM YOUNG GIL 김영길 KIM CHI SIK 김치식 LEE SEON WOO 이선우 YANG JEONG EUN 양정은 AHN HEE CHOON 안희춘 PARK KYOUNG JIN 박경진 LEE TAE JIN 이태진		
发明人	강현주 강희룡 김영길 김치식 이선우 양정은 안희춘 박경진 이태진		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/147 C07D209/82 C07D307/91 C07D487/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D491/147 C07D209/82 C07D307/91 C07D487/04 H01L51/50 C09K2211/1018 C09K2211/1044 C09K2211/1033 H01L51/0071 C09K11/025 H01L51/0052 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5016		
代理人(译)	张本勋		
优先权	1020140063792 2014-05-27 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及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。当使用本发明的有机电致发光化合物时，产生具有改善的驱动寿命以及具有低驱动电压和优异的电流效率和功率效率的有机电致发光器件。COPYRIGHT KIPO 2016

