



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월03일

(11) 등록번호 10-2062022

(24) 등록일자 2019년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 487/22 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)

C07D 487/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0065277

(22) 출원일자 2015년05월11일

심사청구일자 2019년06월14일

(65) 공개번호 10-2016-0132582

(43) 공개일자 2016년11월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP2012140365 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롬엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

문두현

경기도 화성시 병점3로 117 906동 1304호

강희룡

서울특별시 관악구 인현12나길 31 (봉천동, 삼성
그린맨)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 송이화

(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 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 구동 전압이 낮고 전류 효율 및 전력 효율이 우수하면서도, 구동 수명이 현저히 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조하는 데 효과적이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

C09K 2211/1025 (2013.01)

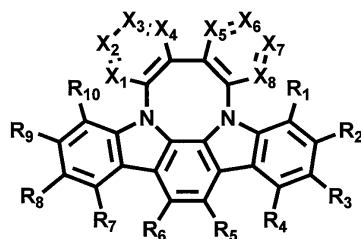
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X_1 내지 X_8 은 N 또는 CR_{11} 이고,

R_1 내지 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, $-NR_{12}R_{13}$ 또는 $-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ 이거나, 인접한 치환체와 함께 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R_{12} 내지 R_{16} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 (C6-C30)아릴, 치환 (3-30원)헤테로아릴, 및 치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리의 치환체가 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-30 원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는, 유기 전계 발광 화합물.

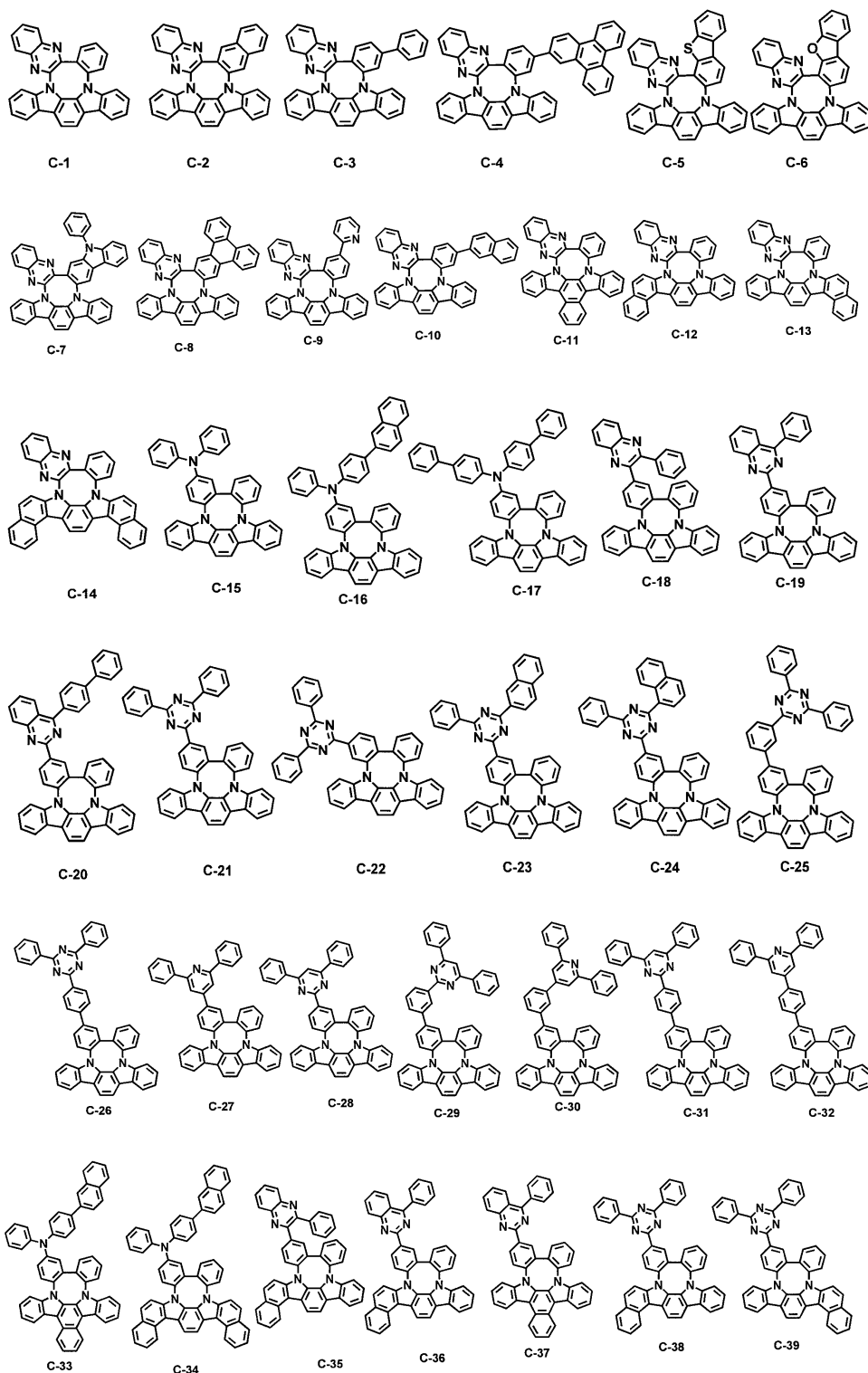
청구항 3

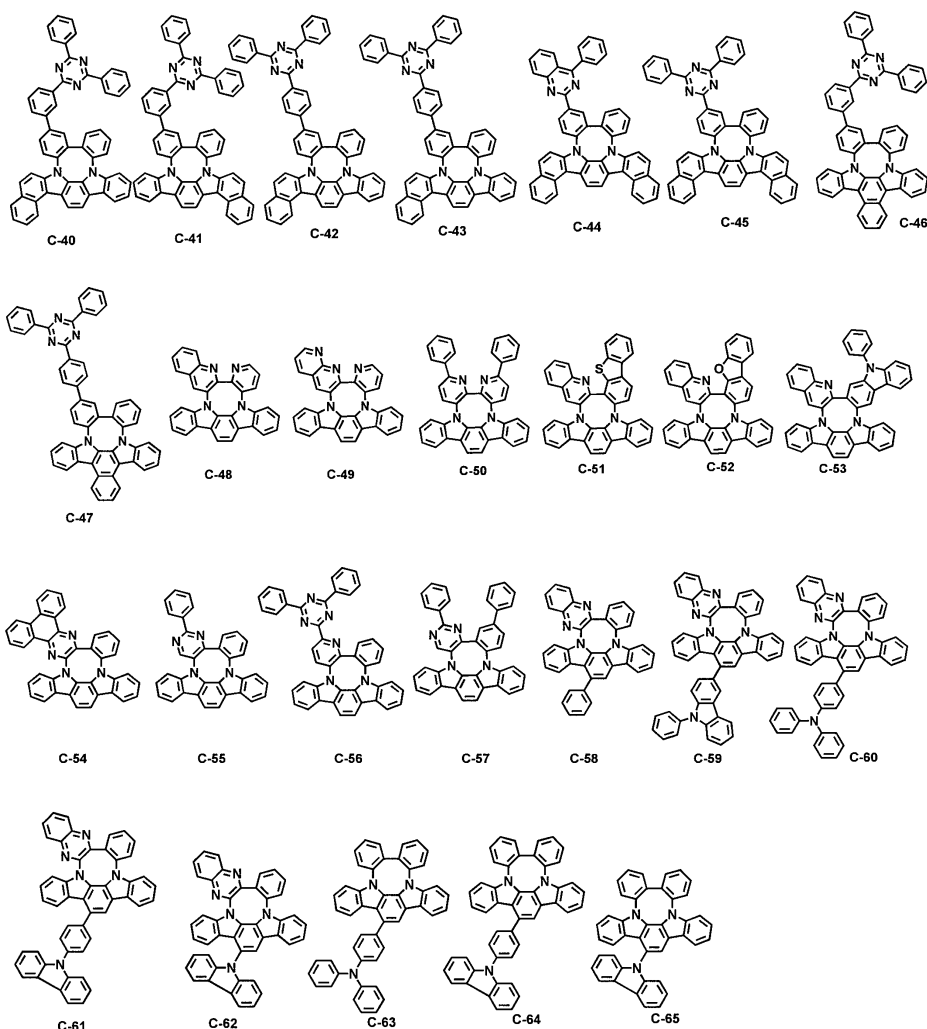
제1항에 있어서, R_1 내지 R_{11} 이 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-20원)헤테로아릴, 또는 $-NR_{12}R_{13}$ 이거나, 인접한 치환체와 함께 치환 또는 비치환된 (C3-C20) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원

자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; R_{12} 내지 R_{16} 이 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-20원)헤테로아릴인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 4

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





청구항 5

제1항의 유기 전계 발광 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] 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL 소자)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescence device)는 유기 발광재료에 전기를 가해 전기 에너지를 빛으로 바꾸는 소자로서, 통상 양극(애노드) 및 음극과 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 유기 전계 발광 소자의 유기물층은 정공주입층, 정공전달층, 전자차단층, 발광층(호스트 및 도판트 재료 포함), 전자버퍼층, 정공차단층, 전자전달층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있으며, 유기물층에 사용되는 재료는 기능에 따라 정공주입재료, 정공전달재료, 전자차단재료, 발광재료, 전자버퍼재료, 정공차단재료, 전자전달재료, 전자주입재료 등으로 나뉜다. 이러한 유기 전계 발광 소자에서는 전압 인가에 의해 양극에서 정공이, 음극에서 전자가 발광층에 주입되고, 정공과 전자의 재결합에 의해 에너지가 높은 엑시톤이 형성된다. 이 에너지에 의해 유기 발광 화합물이 여기 상태로 되며, 유기 발광 화합물의 여기 상태가 기저 상태로 돌아가면서 에너지를 빛으로 방출

하여 발광하게 된다.

[0004] 유기 전계 발광 소자의 발광재료는 소자의 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인으로서, 발광재료는 양자 효율이 높고 전자와 정공의 이동도가 커야 하고, 형성된 발광재료층은 균일하고 안정해야 한다. 이러한 발광재료는 발광색에 따라 청색, 녹색 또는 적색 발광재료로 나뉘고, 추가로 황색 또는 주황색 발광재료도 있다. 또한, 발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있다. 최근에 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있는데, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이를 위하여 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야 하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형 박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간 이동은 하지 않아야 한다.

[0005] 대한민국 특허공보 제10-1082144호는 발광층의 호스트 재료로서 축환 구조를 갖는 n+1가의 탄소수 6 내지 20의 방향족 복소환기가 결합된 인돌로카바졸 유도체를 기재하고 있다. 그러나, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 구동시 안정성의 개선에 효과적인 새로운 유기 전계 발광 화합물에 대한 필요성이 계속 대두되었다.

[0006] 이에, 본원 발명자들은 유기 전계 발광 소자에 종래의 유기 전계 발광 화합물에 비해 우수한 성능을 제공할 수 있는 새로운 화합물을 찾고자 연구한 결과, 본원 발명의 화합물이 발광 효율 및 전력 효율이 높고 우수한 소자 성능을 제공할 수 있음을 밝혀냈다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공보 제10-1082144호(공고일: 2011년 11월 9일)

발명의 내용

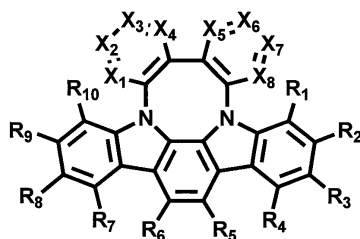
해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 구동 전압이 낮고 발광 효율 및 전력 효율이 우수하며 구동 수명이 현저히 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조하는데 효과적인 유기 전계 발광 화합물을 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] X_1 내지 X_8 은 N 또는 CR_{11} 이고,

[0014] R_1 내지 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로

아릴, $-NR_{12}R_{13}$ 또는 $-SiR_{14}R_{15}R_{16}$ 이거나, 인접한 치환체와 함께 치환 또는 비치환된 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0015] R_{12} 내지 R_{16} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 발광층의 호스트로 사용했을 때 종래의 유기 전계 발광 화합물과 대비하여 효율과 수명 면에서 상당히 개선되는 장점을 보인다. 특히, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 높은 발광 및 전력 효율을 유지하며 상당히 개선된 구동 수명을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

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

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

[0019] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, R_1 내지 R_{11} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-20원)헤테로아릴, 또는 $-NR_{12}R_{13}$ 이거나, 인접한 치환체와 함께 치환 또는 비치환된 (C3-C20) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; R_{12} 내지 R_{16} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C20)시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-20원)헤테로아릴이다.

[0020] 본원에서 "(C1-C30)알킬"은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 20개인 것이 바람직하고, 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알케닐"은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알키닐"은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알키닐의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 "(C1-C30)알콕시"는 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알콕시를 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 20개인 것이 바람직하고, 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알콕시의 예로서, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 1-에틸프로폭시 등이 있다. 본원에서 "(C3-C30)시클로알킬"은 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 여기에서 탄소수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 7개인 것이 더 바람직하다. 상기 시클로알킬의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(3-7원)헤테로시클로알킬"은 환 골격 원자수가 3 내지 7개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로피란 등이 있다. 본원에서 "(C6-C30)아릴(렌)"은 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일 환계 또는 융합 환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(3-30원)헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 3 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및

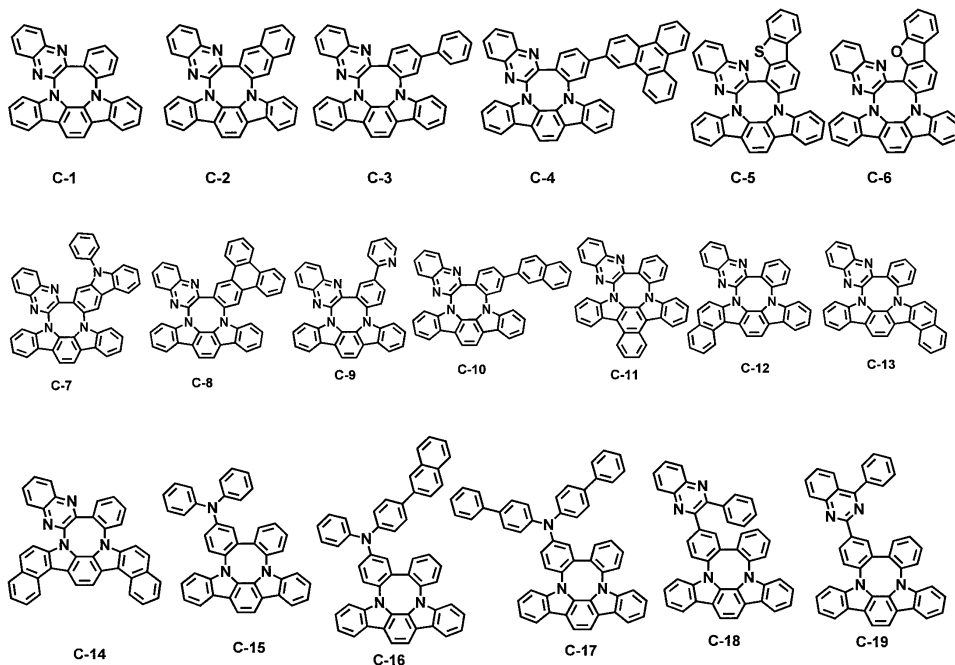
P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합 환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴기 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0021]

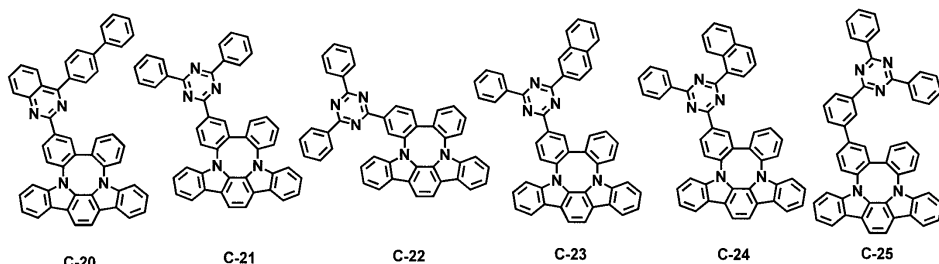
또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식 1에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 (C3-C30)시클로알케닐, 치환 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 (C6-C30)아릴, 치환 (3-30원)헤테로아릴, 및 치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환측 또는 방향족 고리의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알킬닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

[0022]

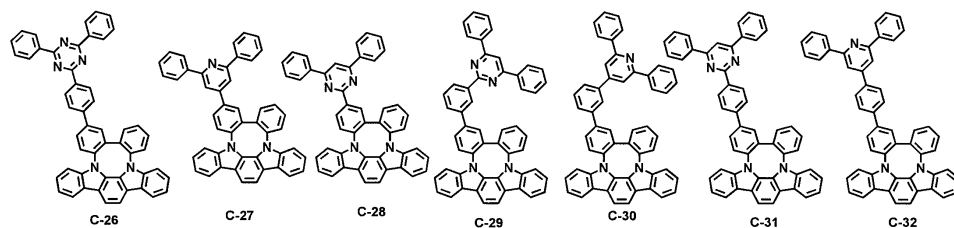
상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



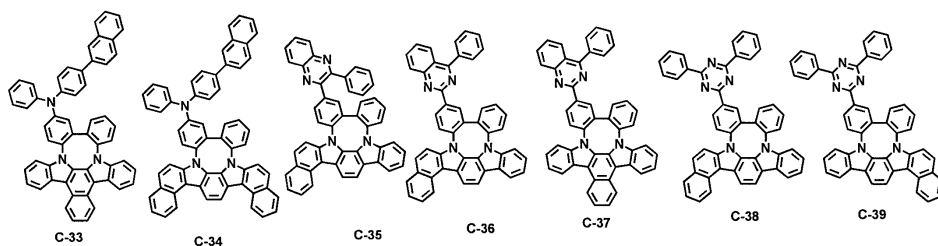
[0024]



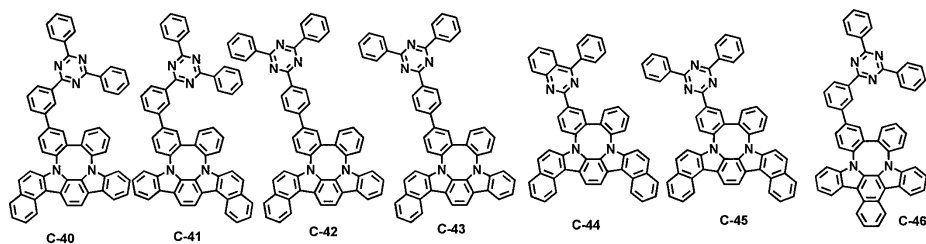
[0026]



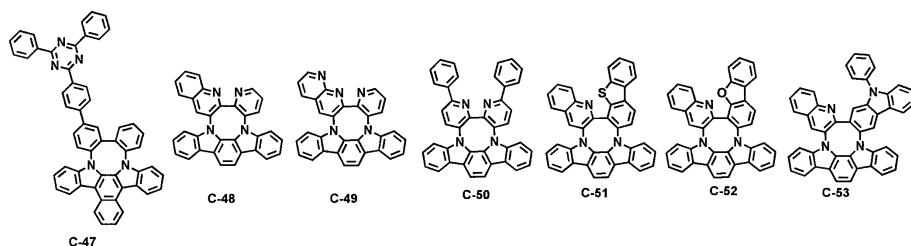
[0027]



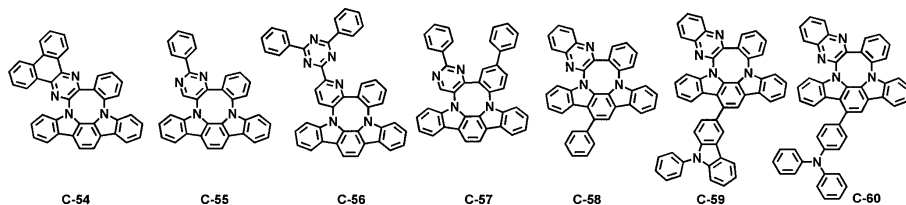
[0028]



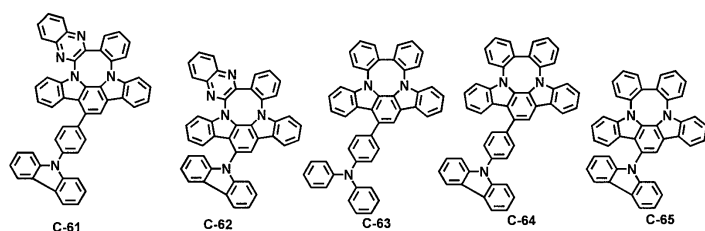
[0029]



[0030]

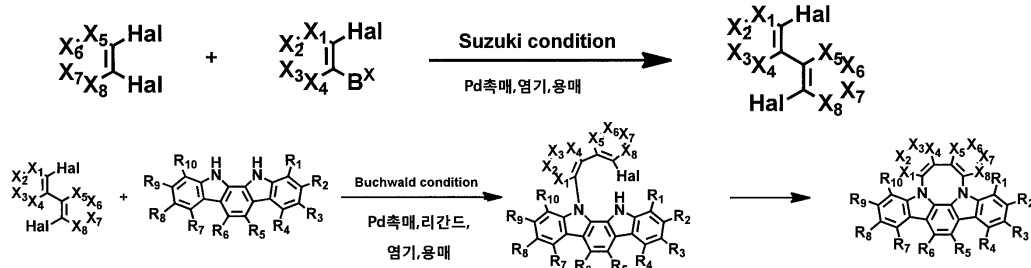


[0031]



[0032]

[0033] 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.



[0034]

[0035] 또한, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0036] 상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다.

[0037] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다.

[0038] 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공주입층, 정공전달층, 전자전달층, 전자버퍼층, 전자주입층, 계면층(interlayer), 정공차단층 및 전자차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 상기 발광층에 호스트 재료로서 포함될 수 있다. 바람직하게는 상기 발광층은 하나 이상의 도판트를 포함할 수 있으며, 필요한 경우, 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물 이외의 다른 화합물을 제2 호스트 재료로 추가로 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 재료를 제공한다. 상기 재료는 제1 호스트 재료 및 제2 호스트 재료를 포함하며, 상기 제1 호스트 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함한다. 이때 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

[0041] 상기 제2 호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용가능하며, 바람직하게는 하기 화학식 2 내지 6으로 표시되는 인광 호스트로부터 선택하여 사용할 수 있다.

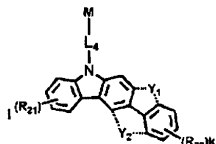
[0042] [화학식 2]

[0043] $H-(Cz-L_4)_i-M$

[0044] [화학식 3]

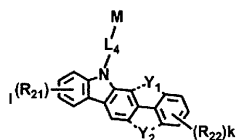
[0045] $H-(Cz)_j-L_4-M$

[0046] [화학식 4]



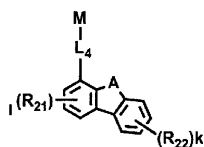
[0047]

[0048] [화학식 5]



[0049]

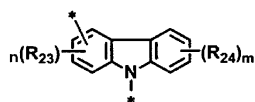
[0050] [화학식 6]



[0051]

[0052] 상기 화학식 2 내지 6에서,

[0053] Cz는 하기 구조이며,

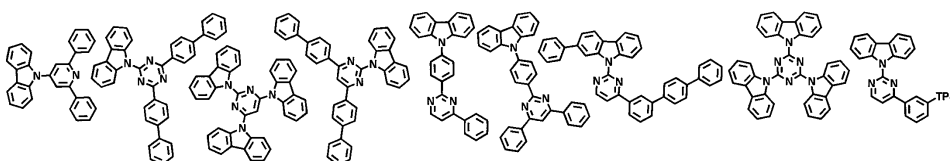


[0054]

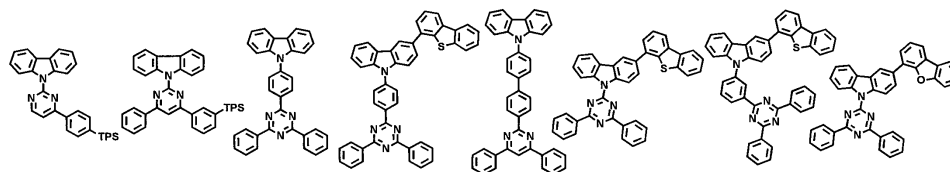
[0055] A는 -O- 또는 -S-이고;

[0056] R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 또는 -SiR₂₅R₂₆R₂₇이며, R₂₅ 내지 R₂₇은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; L₄는 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며; M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₄₁)- 또는 -C(R₄₂)(R₄₃)-이며, Y₁과 Y₂가 동시에 존재하지는 않고; R₄₁ 내지 R₄₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, R₄₂ 및 R₄₃은 동일하거나 상이할 수 있고; i 및 j는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고; k, l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며; i, j, k, l, m 또는 n이 2 이상의 정수인 경우 각각의 (Cz-L₄), 각각의 (Cz), 각각의 R₂₁, 각각의 R₂₂, 각각의 R₂₃ 또는 각각의 R₂₄는 동일하거나 상이할 수 있다.

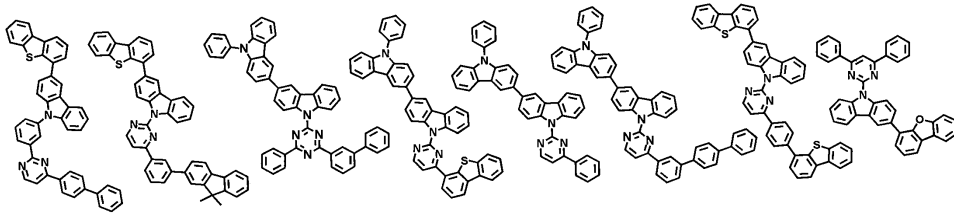
[0057] 구체적으로 상기 제2 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



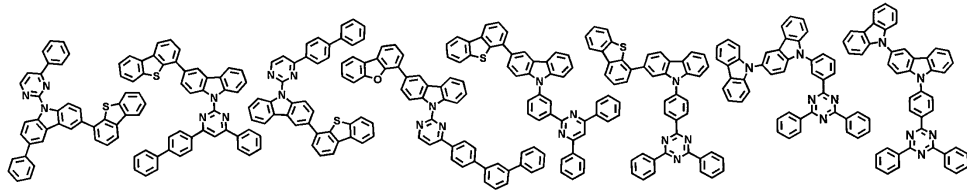
[0058]



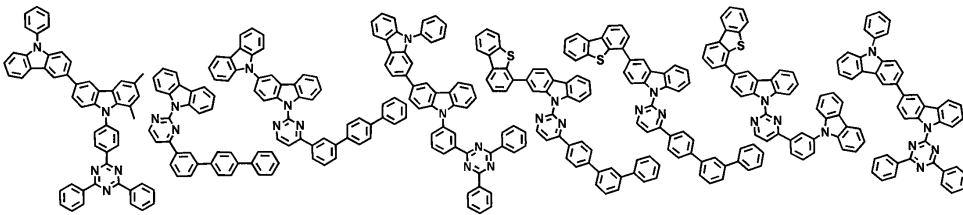
[0059]



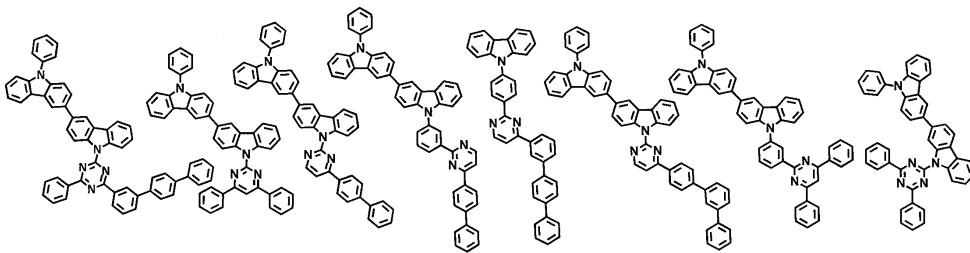
[0060]



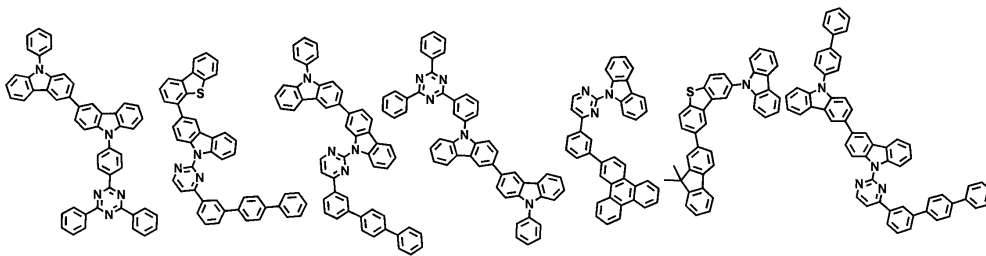
[0061]



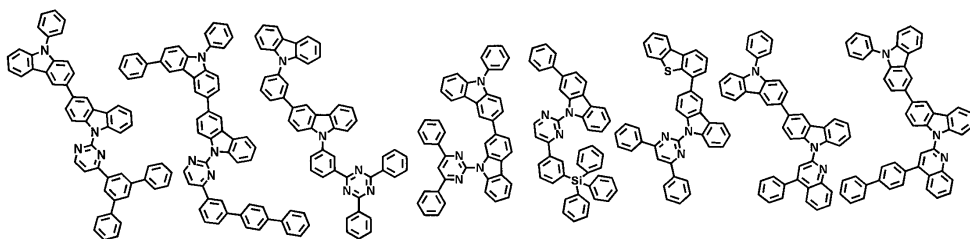
[0062]



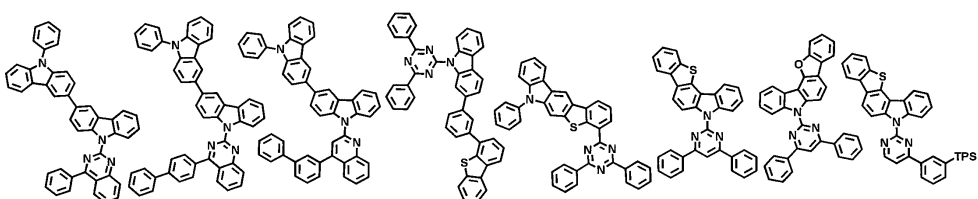
[0063]



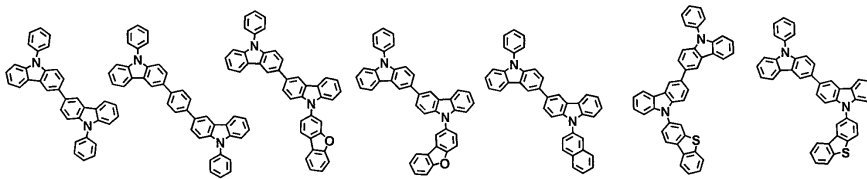
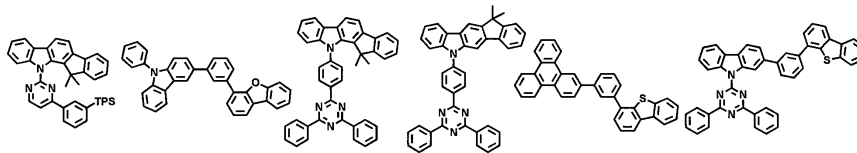
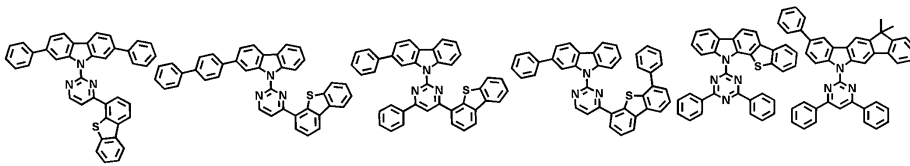
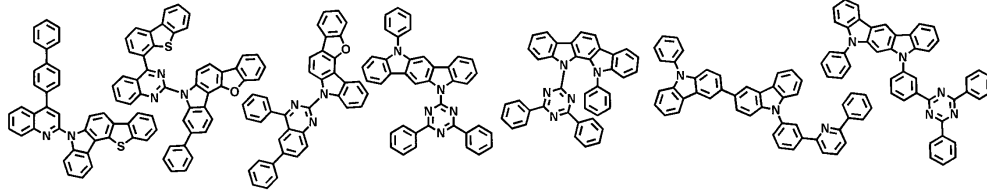
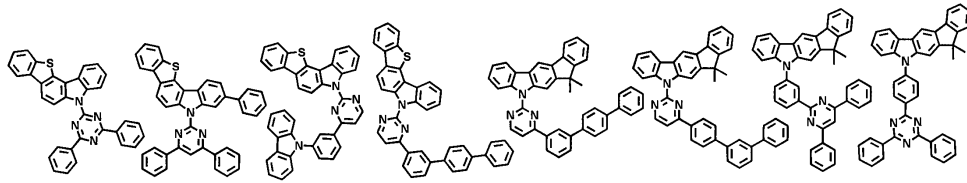
[0064]



[0065]



[0066]

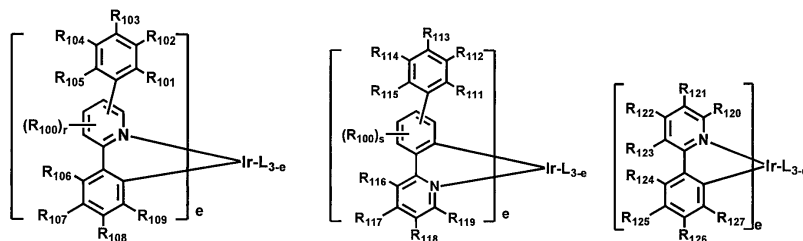


[여기서, TPS는 트리페닐실릴이다]

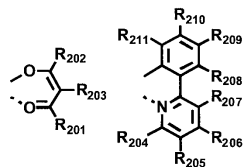
본 발명에 사용되는 도판트로는 하나 이상의 인광 도판트가 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 착체 화합물이 바람직하고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 착체 화합물이 더욱 바람직하며, 오르토 메탈화 이리듐 착체 화합물이 더더욱 바람직하다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로 하기 화학식 101 내지 103으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[화학식 101] [화학식 102] [화학식 103]



[0077] 상기 화학식 101 내지 103에서, L은 하기 구조에서 선택되고;



[0078]

[0079] R_{100} 은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며;

[0080]

R_{101} 내지 R_{109} 및 R_{111} 내지 R_{123} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이고; R_{106} 내지 R_{109} 는 인접 치환기와 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어, 알킬로 치환 또는 비치환된 플루오렌, 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며; R_{120} 내지 R_{123} 은 인접 치환기와 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어, 알킬 또는 아릴로 치환 또는 비치환된 퀴놀린 형성이 가능하며;

[0081]

R_{124} 내지 R_{127} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며; R_{124} 내지 R_{127} 은 인접 치환기와 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어, 알킬로 치환 또는 비치환된 플루오렌, 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며;

[0082]

R_{201} 내지 R_{211} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고, R_{208} 내지 R_{211} 은 인접 치환기와 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어, 알킬로 치환 또는 비치환된 플루오렌, 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며;

[0083]

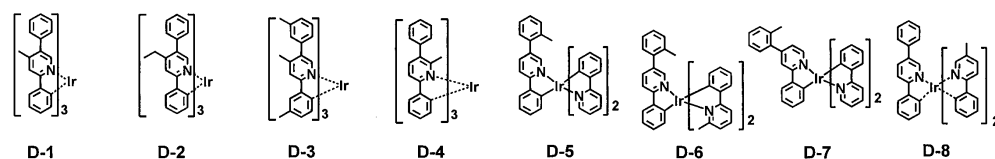
r 및 s 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, r 및 s 가 각각 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_{100} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0084]

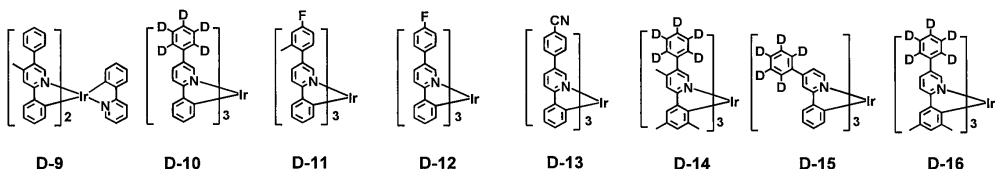
e 는 1 내지 3의 정수이다.

[0085]

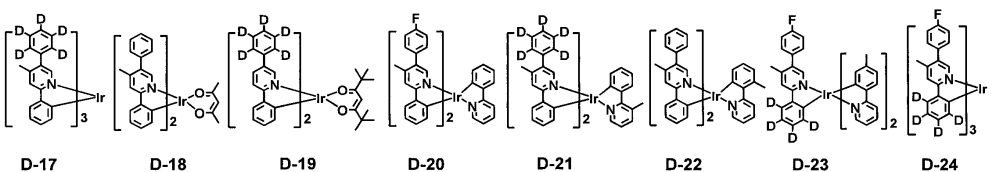
상기 인광 도판트의 구체적인 예로는 다음과 같다.



[0086]



[0087]



[0088]

D-33 D-34 D-35 D-36 D-37 D-38 D-39 D-40

D-41 **D-42** **D-43** **D-44** **D-45** **D-46** **D-47** **D-48**

Chemical structures of complexes D-49 through D-56 are shown. Each structure features an iridium (Ir) center coordinated by three ligands, with a positive charge indicated by a '+' sign. The ligands are phenanthroline (phen) and bipyridine (bpy) derivatives.

D-49: $[Ir(phen)_3]^+$

D-50: $[Ir(phen)_2(bpy)]^+$

D-51: $[Ir(phen)_2(bpy)]^+$

D-52: $[Ir(phen)_3]^+$

D-53: $[Ir(phen)_3]^+$

D-54: $[Ir(phen)_3]^+$

D-55: $[Ir(phen)_3]^+$

D-56: $[Ir(phen)_3]^+$

D-57 D-58 D-59 D-60 D-61 D-62 D-63 D-64

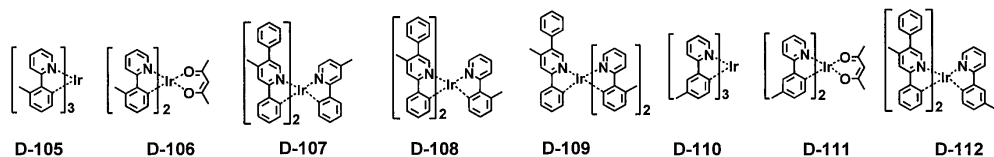
D-65 D-66 D-67 D-68 D-69 D-70 D-71 D-72

D-73 D-74 D-75 D-76 D-77 D-78 D-79 D-80

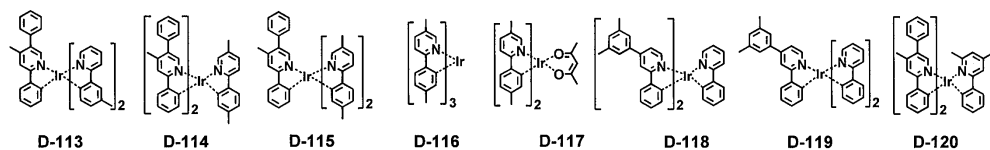
D-81 **D-82** **D-83** **D-84** **D-85** **D-86** **D-87** **D-88**

D-97 **D-98** **D-99** **D-100** **D-101** **D-102** **D-103** **D-104**

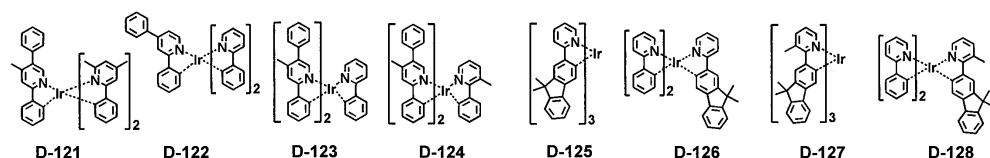
- 15 -



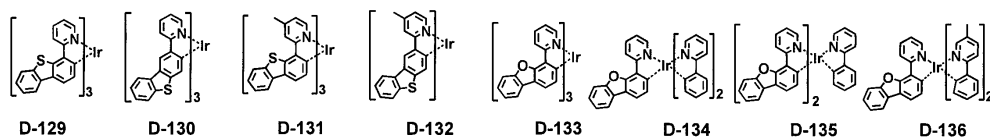
[0099]



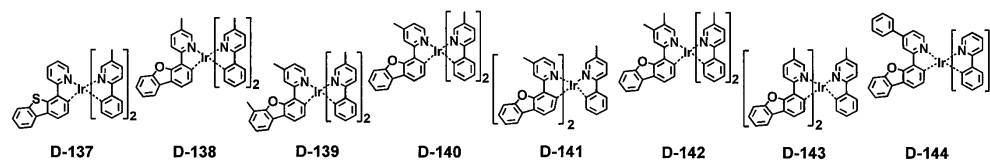
[0100]



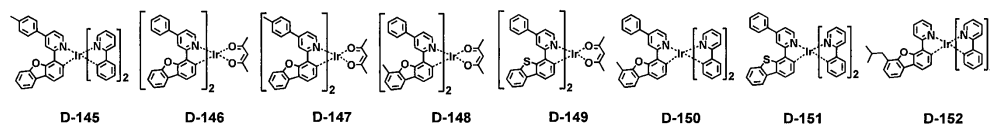
[0101]



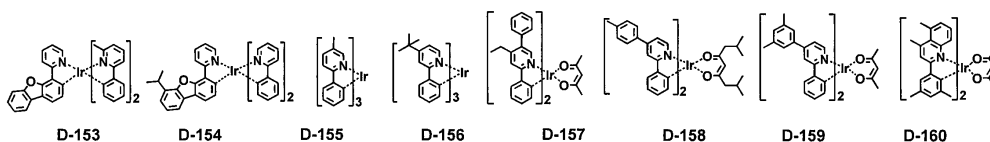
[0102]



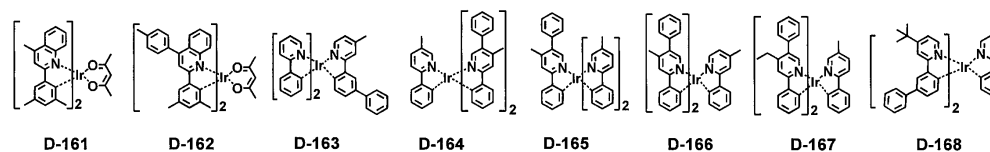
[0103]



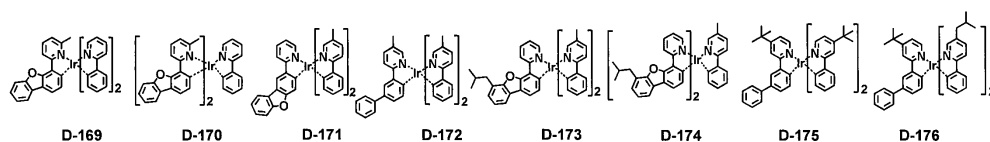
[0104]



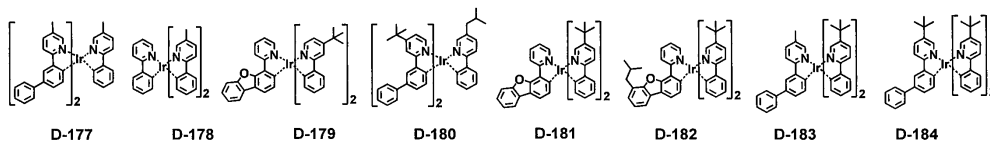
[0105]



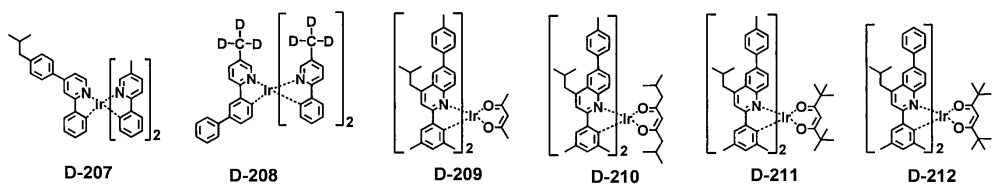
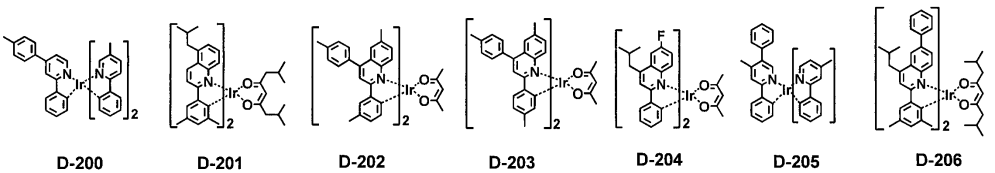
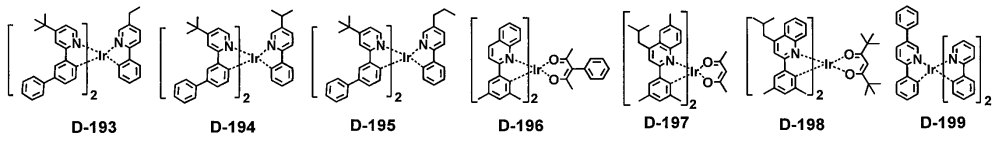
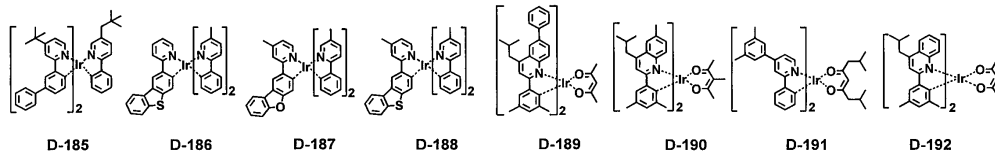
[0106]



[0107]



[0108]



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

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

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

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 하나 이상의 층(이하, 이들을 “표면층”이라고 지칭함)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 상기 표면층에 의해 소자의 구동 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는 SiO_X ($1 \leq X \leq 2$), AlO_X ($1 \leq X \leq 1.5$), SiON , SiAlON 등이 있고, 할로젠화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등이 있다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 수송 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 수송 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 수송 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 수송하기 용이해진다. 또한, 정공 수송 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 수송하기 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 발광의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

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.

[0119] 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.

[0120] [실시예 1] 화합물 C-1의 합성

[0121]

[0122] 1) 화합물 1-1의 합성

[0123] 반응 용기에 화합물 A(20g, 100.00mmol), 2-클로로페닐 보론산(15.7g, 100.00mmol), 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(3.5g, 3.00mmol), 탄산나트륨(26.5g, 250.00mmol), 톨루엔 500mL 및 에탄올 125mL를 넣고, 증류수 125mL를 첨가한 후 120℃로 4시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 생성물을 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1(20g, 수율: 73%)을 얻었다.

[0124] 2) 화합물 1-2의 합성

[0125] 반응 용기에 화합물 1-1(6.5g, 23.41mmol), 11,12-다이하이드로인돌로[2,3-a]카바졸(3g, 11.71mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)(3.2g, 3.51mmol), 2-다이사이클로헥실포스피노-2', 6'-다이메톡시 바이페닐(s-Phos)(2.9g, 7.02mmol), 소듐 tert-부톡사이드(NaOt-Bu)(3.4g, 35.14mmol) 및 o-자일렌 60mL를 첨가한 후, 4시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝나면 생성물을 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2(3.6g, 수율: 62%)를 얻었다.

[0126] 3) 화합물 C-1의 합성

[0127] 반응 용기에 화합물 1-2(3.6g, 7.27mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(1.4g, 1.45mmol), 2-다이사이클로헥실포스피노-2', 6'-다이메톡시 바이페닐(1.2g, 2.90mmol), 소듐 tert-부톡사이드(2.1g, 21.81mmol) 및 o-자일렌 48mL를 첨가한 후, 2시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝나면 생성물을 증류수로 씻어주고 에틸 아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-1(1.2g, 수율: 36%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ 8.26-8.28(m, 3H), 8.15-8.19(m, 2H), 7.90-7.91(m, 1H), 7.85-7.88(m, 3H), 7.70-7.72(d, 1H), 7.56-7.58(m, 3H), 7.46-7.49(m, 2H), 7.38-7.43(m, 2H), 7.02-7.03(t, 1H)

	MW	UV	PL	M.P
C-1	458.51	432nm	521nm	355℃

[0128]

[0129] [소자 실시예 1-1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 호스트로 이용한 OLED 소자 제작

[0130] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(지오마텍사 제조)로부터 얻어진 투명 전극 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 ITO기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 $\text{N}^4, \text{N}^{4'}$ -다이페닐- $\text{N}^4, \text{N}^{4'}$ -비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기관 위에 80nm 두께의 제1 정공주

입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 다이피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴녹살린-2,3,6,7,10,11-헥사카보니트릴을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공주입층 위에 5nm 두께의 제2 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N-([1,1'-바이페닐]-4-일)-9,9-다이메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공주입층 위에 10nm 두께의 제1 정공전달층을 증착하였다. 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N-(4-(9,9-다이페닐-9H,9'H-[2,9'-바이플루오렌]-9'-일)페닐)-9,9-다이메틸-N-페닐-9H-플루오렌-2-아민을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공전달층 위에 60nm 두께의 제2 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층과 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 셀에 호스트로서 화합물 **C-1**을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트 **D-96** 물질을 넣은 후, 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 3중량%의 양으로 도핑함으로써 제2 정공전달층 위에 40nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 또 다른 셀 두 군데에 2,4-비스(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-6-(나프탈렌-2-일)-1,3,5-트리아진과 리튬 퀴놀레이트를 동시에 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 제작하였다.

[0131] 그 결과, 3.4V의 전압에서 29.2cd/A의 발광 효율을 보이고, 1000cd/m^2 의 적색 발광이 확인되었다. 특히 전력 효율은 27.3lm/W 를 보였다. 5000nit의 휘도에서 전류를 일정하게 가했을 때 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 15시간 이상이었다.

[0132] [소자 비교예 1] 종래의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0133] 발광재료로서 호스트로 화합물 **CBP**를 사용한 것 외에는 소자 실시예 1-1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0134] 그 결과, 10.0V의 전압에서 14.3cd/A의 발광 효율을 보이고, 1000cd/m^2 의 적색 발광이 확인되었다. 전력 효율은 4.5lm/W 를 보였다. 5000nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 1시간 미만이었다.

专利名称(译)	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	KR102062022B1	公开(公告)日	2020-01-03
申请号	KR1020150065277	申请日	2015-05-11
[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	문두현 강희룡		
发明人	문두현 강희룡		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/22 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D487/22 H01L51/50 C09K2211/1018 C09K2211/1025 C07D471/22 C07D487/16 C07D491/22 C07D495/22 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 H01L2251/5384		
代理人(译)	张本勋		
审查员(译)	周二集群		
其他公开文献	KR1020160132582A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光化合物和包括该有机电致发光器件的有机电致发光器件技术领域本发明涉及有机电致发光化合物和包括该有机电致发光化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光化合物可有效地生产具有低驱动电压，优异的发光和功率效率以及显著提高的驱动寿命的有机电致发光器件。

