



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월04일

(11) 등록번호 10-1904173

(24) 등록일자 2018년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 221/18 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) C07D 401/10 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) C07D 405/04 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
C07D 221/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7010079

(22) 출원일자(국제) 2014년11월03일

심사청구일자 2016년04월18일

(85) 번역문제출일자 2016년04월18일

(65) 공개번호 10-2016-0075519

(43) 공개일자 2016년06월29일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2014/090192

(87) 국제공개번호 WO 2015/067155

국제공개일자 2015년05월14일

(30) 우선권주장

201310556630.2 2013년11월11일 중국(CN)

201410581916.0 2014년10월27일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120020818 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

베이징 어글레이어 테크놀로지 디벨롭먼트 컴퍼니
리미티드

중국 100085, 베이징, 하이디엔 디스트릭트,
샹디, 인포메이션 로드 넘버 26, 룸 820

광둥 어글레이어 압토일렉트라닉 머티어리얼즈 컴
퍼니 리미티드

중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량,
우샤 신후이 로드 넘버 8

(72) 발명자

로우 캄-홍

중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량,
우샤 신후이 로드 넘버 8

다이 레이

중국 100085, 베이징, 하이디엔 디스트릭트,
샹디, 인포메이션 로드 넘버 26, 룸 820

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이정현

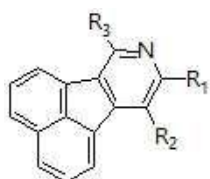
전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 유기 전계발광 재료와 유기 전계발광 소자

(57) 요약

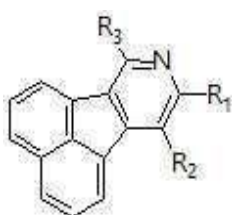
유기 전계발광 재료 및 상기 유기 전계발광 재료를 포함한 유기 전계발광 소자에 관한 것으로서, 아래의 화학식 (I)



(I)

의 상기 구조를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07D 401/04 (2013.01)
C07D 401/10 (2013.01)
C07D 401/14 (2013.01)
C07D 405/04 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

천 진신

중국 528300 광둥, 포산 순더 디스트릭트, 다량,
우샤 신후이 로드 넘버 8

차이 리페이

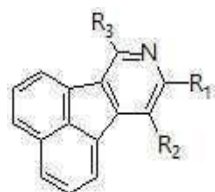
중국 100085, 베이징, 하이디엔 디스트릭트, 샹디,
인포메이션 로드 넘버 26, 룸 820

명세서

청구범위

청구항 1

유기 전계발광 재료에 있어서, 화학식 (I)의 화학구조식을 가지고 있는데,



(I)

상기 R_1 - R_3 는 독립적으로 C6-C40의 하나 이상 치환기 R을 함유하거나 미치환 방향족, C6-C40의 아릴(aryl), C3-C40의 하나 이상 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 이상의 헤테로원자 방향족, 트리페닐실릴(triphenylsilyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 트리아로마틸 실릴(triaromatic silyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 디아릴 포스피닐(diaryl phosphinyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 아로마틱 카보닐(aromatic carbonyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 디아릴아미노(diaryl amino)로 표시되고, 상기 헤테로원자는 B, O, S, N, Se이고, 상기 치환기 R이 할로, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1-C4 알킬, C1-C4 알콕실인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R_2 , R_3 가 독립적으로 C6-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 페닐(phenyl), C10-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 아로마틱 축합고리, C6-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 또는 두 개의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴, C6-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 디아릴아미노에서 선택하고, 상기 치환기 R이 할로, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1-C4알킬, C1-C4알콕시이고, 상기 헤테로원자는 O, S, N인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 R_2 , R_3 는 독립적으로 하나의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 페닐기, 하나의 치환기 R을 함유하거나 미치환 나프틸(naphthyl), 하나의 치환기 R을 함유하거나 미치환 카르바졸릴(carbazolyl), 하나의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 아로마틱에서 선택하고, 상기 치환기 R이 할로, 아미노, C1-C4알킬인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 R_2 , R_3 가 동시에 페닐, 나프틸, 메틸페닐, 퓨릴(furyl), 피롤릴(pyrrolyl) 또는 피라지닐(pyrazinyl)인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 R_1 은 C6-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 이상의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴, C10-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 아로마틱 축합고리, C6-C30의 하나

이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 페닐기, 디페닐아미노(diphenyl amino), 페닐나프틸아미노(phenylnaphthylamino), 트리페닐실릴(triphenylsilyl), 디페닐포스피닐(diphenylphosphinyl), 티옥소메틸(thioxomethyl) 또는 페닐술폰닐(phenylsulfanyl)에서 선택하고, 상기 치환기 R은 할로, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1-C4알킬, C1-C4알콕실이고, 상기 헤테로원자가 O, S, N인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 R₁은 C10-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 카르바졸릴, C10-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 플루오렌일(fluorenyl), 나프틸, 페닐, C6-C10의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 이상의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴에서 선택하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 하나 이상의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴은 피리미디닐(pyrimidinyl), 피리디닐, 티아졸릴(thiazolyl), 트리아졸릴(triazolyl) 또는 트리아제닐(triazenyl)이고, 상기 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 9,9-디메틸 플루오렌일(9,9-dimethyl fluorenyl), 9,9-디페틸 플루오렌일(9,9-diphenyl fluorenyl), 9,9-디메틸페닐 플루오렌일(9,9-dimethylphenyl fluorenyl) 또는 스피로플루오렌일(spirofluorenyl)인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 8

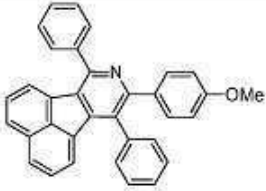
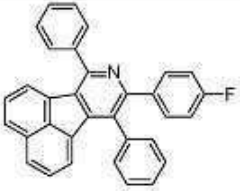
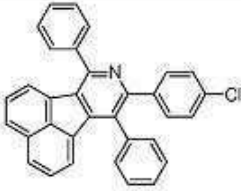
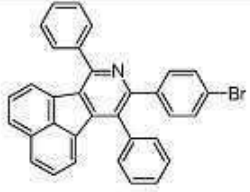
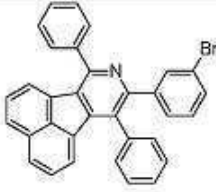
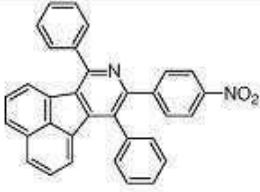
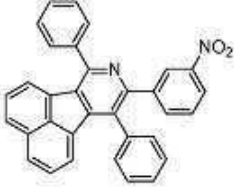
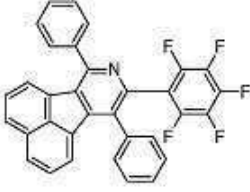
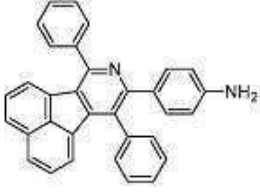
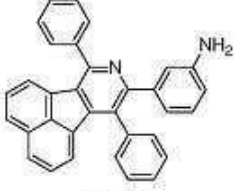
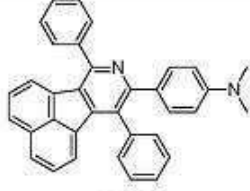
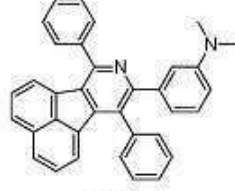
제 7항에 있어서,

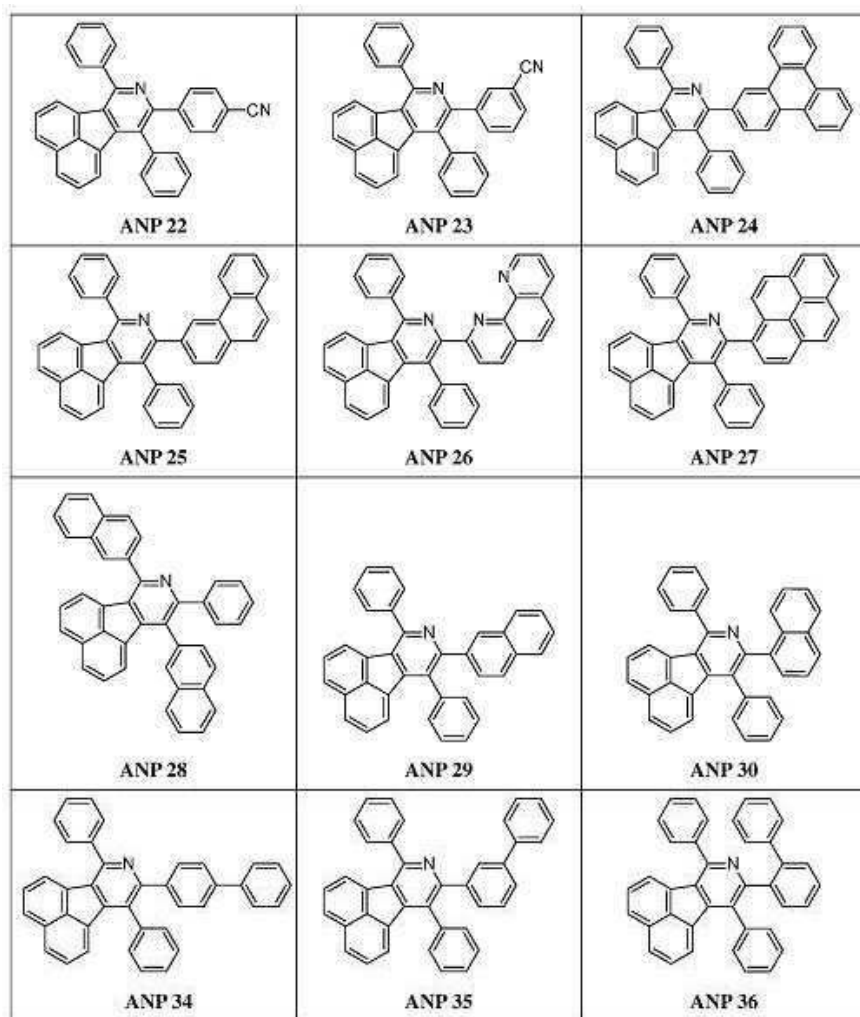
상기 R₂, R₃는 동시에 페닐기이고, 상기 R₁은 하나의 치환기 R에 의하여 치환된 페닐기, 비페닐(biphenyl), 나프틸, 카르바졸릴이거나 상기 R₁은 9, 9-디메틸 플루오렌일, 9,9-디페틸 플루오렌일, 9,9-디메틸페닐 플루오렌일 또는 스피로플루오렌일이고, 상기 치환기 R이 할로, C1-C4알킬인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

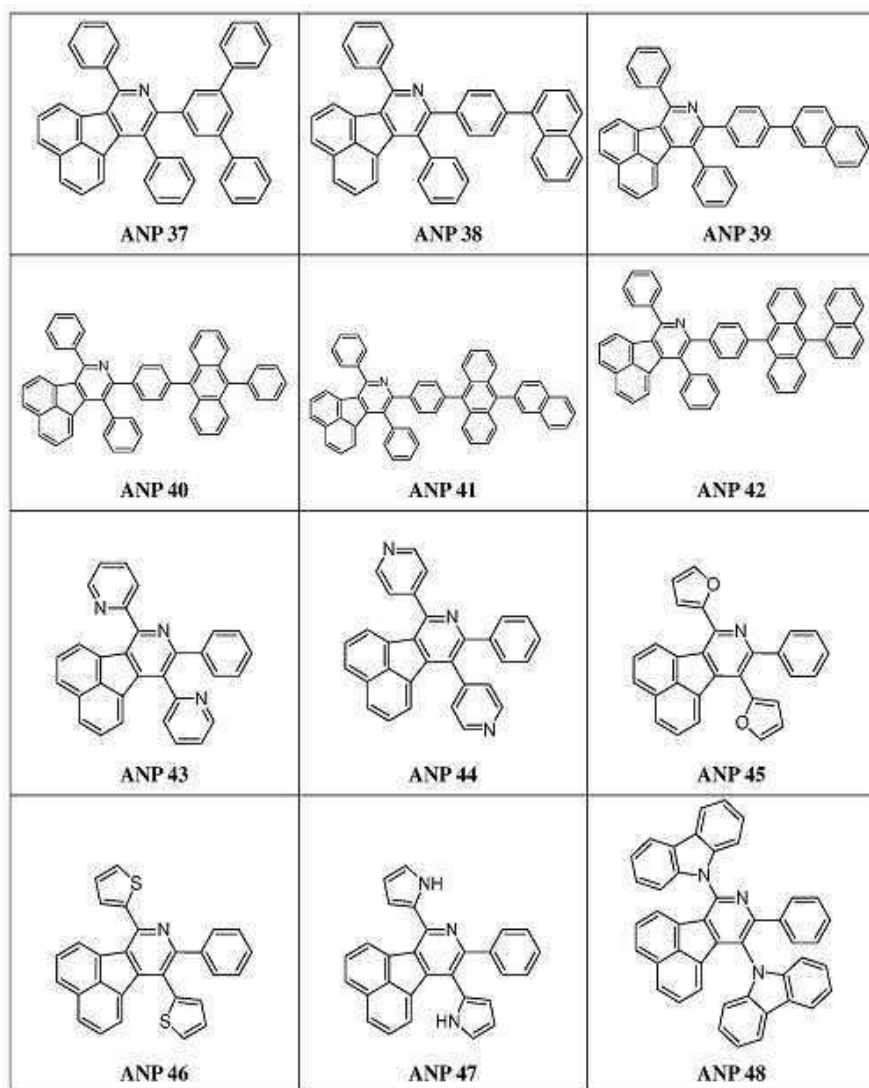
청구항 9

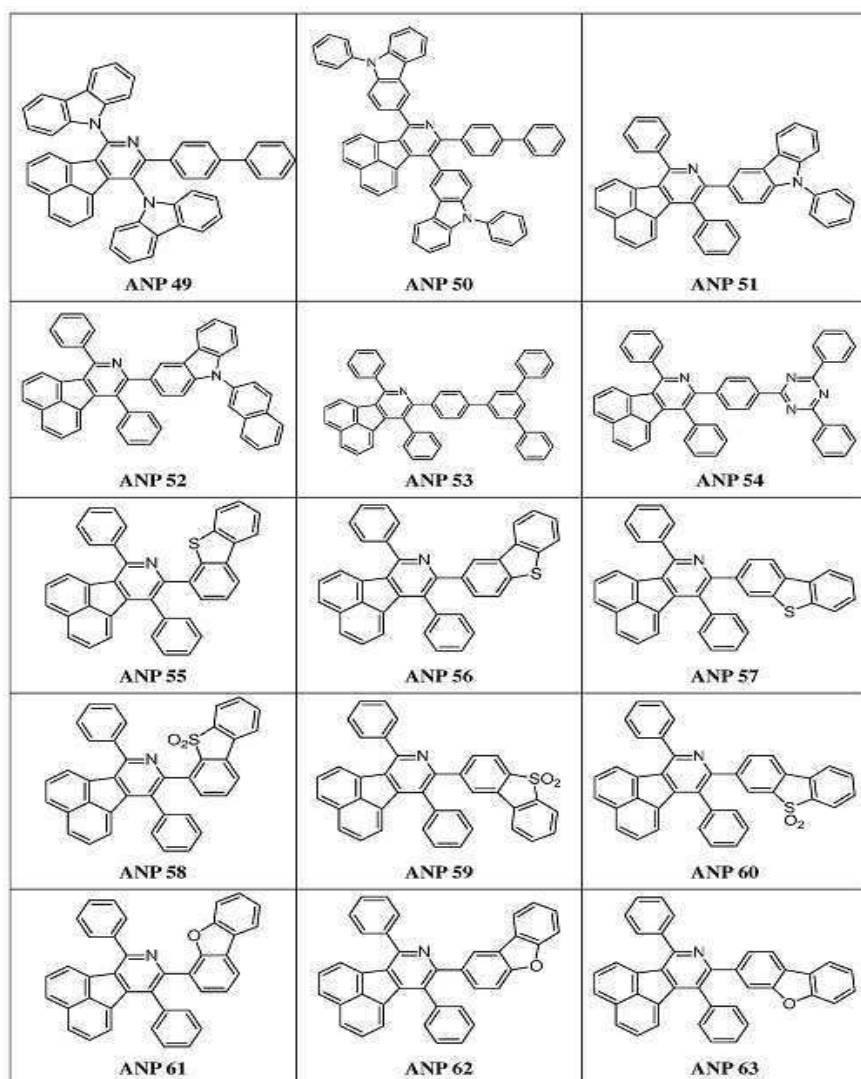
제 1항에 있어서,

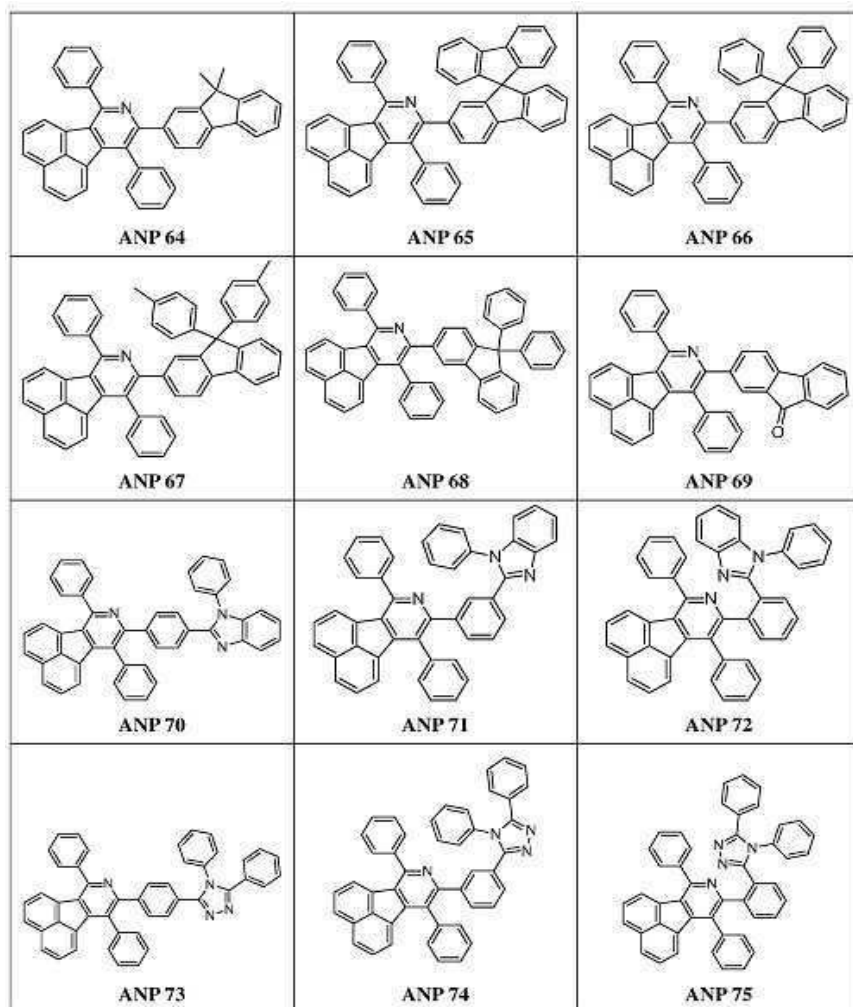
상기 유기 전계발광 재료가 아래와 같은

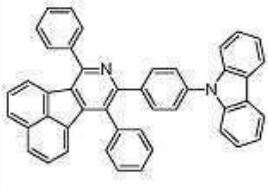
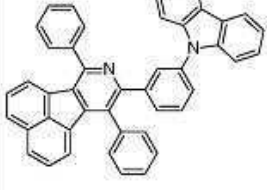
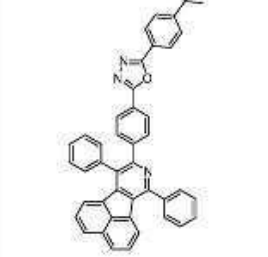
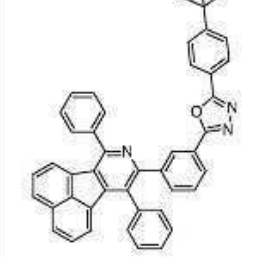
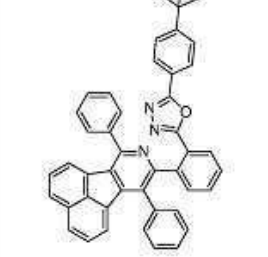
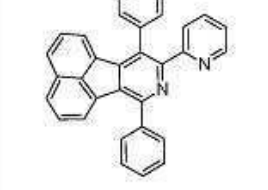
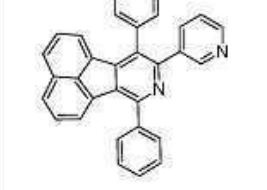
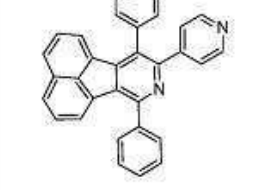
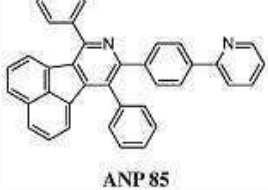
	 ANP 8	 ANP 9
 ANP 10	 ANP 11	 ANP 12
 ANP 13	 ANP 14	 ANP 15
 ANP 16	 ANP 17	 ANP 18
 ANP 19	 ANP 20	 ANP 21

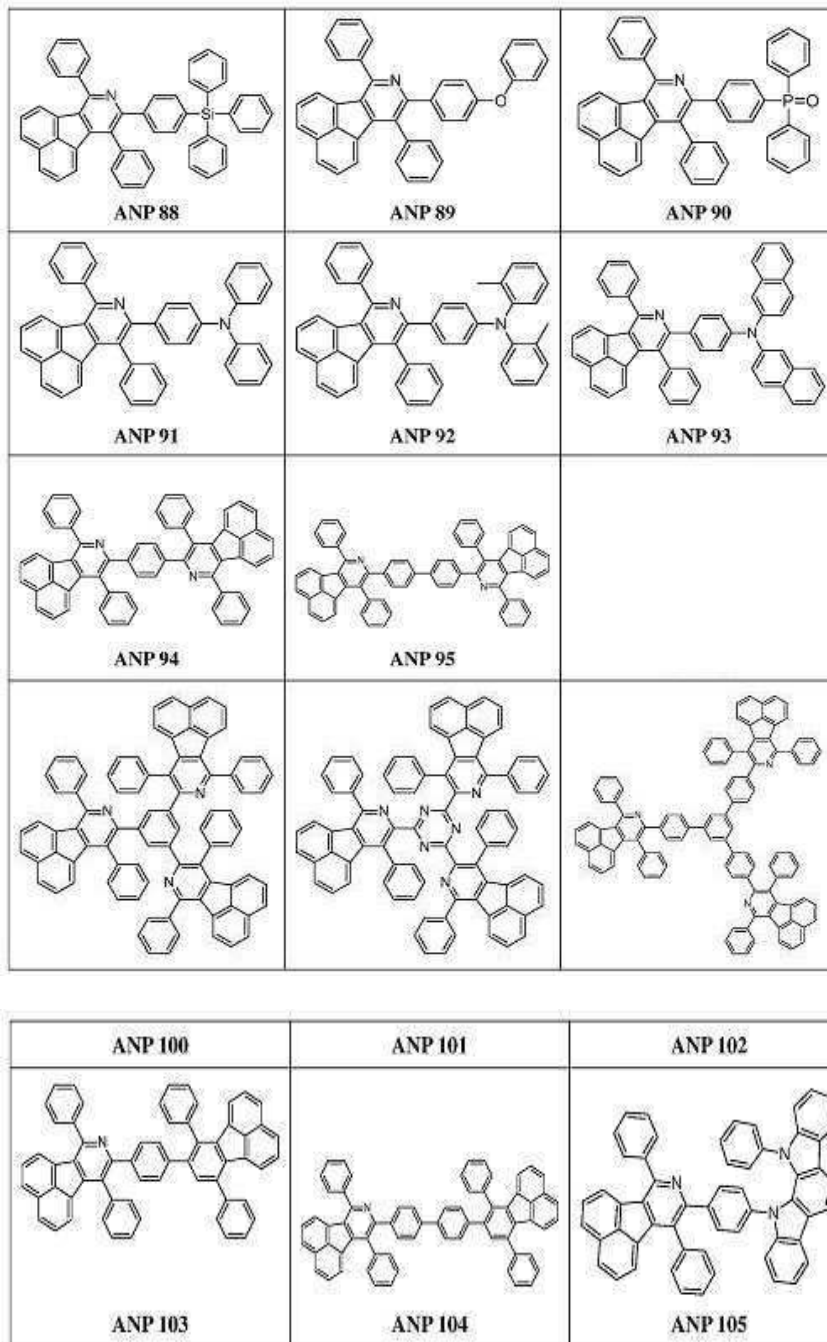








 ANP 76	 ANP 77	 ANP 78
 ANP 79	 ANP 80	 ANP 81
 ANP 82	 ANP 83	 ANP 84
 ANP 85	 ANP 86	 ANP 87

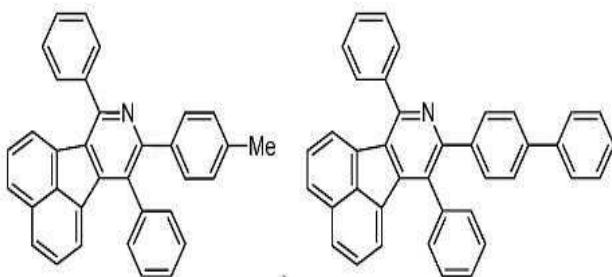


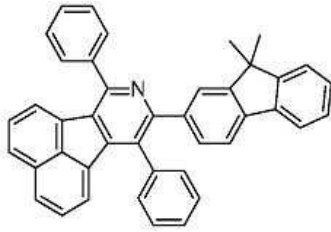
화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 유기 전계발광 재료가 아래와 같은

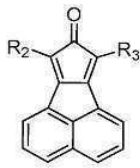


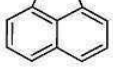


화합물인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료.

청구항 11

아래 반응에 따라 제조하는데,



(1)  를 제조하고,

(2) 다시 R₁-CN은 질소 보호 하에서 250 내지 300도에서 40 내지 50시간 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 제 1항에 따른 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 단계 (2) 중의 반응은 원료를 질소 보호 하에서 혼합하는 것으로서, 직접 가열 반응시키는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 단계 (2) 중의 반응은 디페닐 에테르(diphenyl ether)를 첨가하여, 40 내지 50시간 가열 환류시키는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 단계 (2) 후 재결정 정제 단계를 더 포함하고, 상기 재결정은 디클로로메탄(dichloromethane)-아세톤(acetone) 혼합 용매를 사용하여 재결정 정제를 진행하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 15

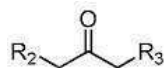
제 14항에 있어서,

상기 재결정 전에 실리카겔 칼럼 정제 단계를 더 포함하고, 석유 에테르(petroleum ether)를 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 16

제 11항에 있어서,

상기 단계 (1)의 제조방법은 질소 gas와 강염기성 조건 하에서 아세나프테퀴논(acenaphthenequinone)과



를 70 내지 100도에서 환류하여 제조하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 강염기성 조건은 용액에 수산화칼륨 또는 수산화나트륨을 첨가하는 것이고, 상기 환류시의 환류 용액 중 용매가 에탄올인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 재료의 제조방법.

청구항 18

상기 제 1항의 상기 유기 전계발광 재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 제 1항의 상기 유기 전계발광 재료를 전자수송재료로 삼고, 및/또는, 발광층에서의 호스트 재료로 삼는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 20

제 19항에 있어서,

게스트 재료는 유기 이리듐(iridium) 화합물 또는 유기 플래티넘(platinum) 화합물에서 선택하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 유기 전계발광 소자 디스플레이 기술 분야에 속하는 신형 유기 전계발광 재료에 관한 것으로서, 진공 증착으로 박막을 제조한 후 전자 전송물질 또는 인광 호스트 물질로 삼아 유기 발광 다이오드(OLED)에 활용하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 전계발광 소자는 새로운 디스플레이 기술로서, 자체발광, 광시야각, 낮은 에너지 소모, 고효율, 얇고 풍부한 색감, 빠른 반응속도, 광범위한 사용 온도, 저전압 구동, 유연한 커브드 및 투명 디스플레이 패널 제작 가능 및 친환경적이라는 등의 독특한 강점을 가지고 있다. 따라서 유기 전계발광 소자 기술은 평면 모니터와 차세대 조명에 응용할 수 있을 뿐만 아니라, LCD의 백라이트 광원으로도 사용할 수 있다. 1987년 코닥(Kodak)의 탕(Tang) 등이 진공 박막 증착 기술을 이용해 8-히드록시퀴놀리놀 알루미늄(Alq_3)을 발광층으로, 트리페닐아민(triphenylamine) 유도체를 정공수송층으로 삼아 제작한 샌드위치형 이중층 소자는 10V의 구동 전압 하에서 밝기가 $1000cd/m^2$ (Tang C. W., Vanslyke S. A. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913-916)에 달한다. 이러한 우수한 성능은 과학기술계와 산업계에서 크게 주목 받았으며, 유기 전계발광 연구와 응용 열풍을 일으켰다. 이후 1989년 호스트 게스트 물질의 발명이 유기 전계발광 소자의 발광효율과 수명을 크게 개선시켰다. 1998년, 포레스트(Forrest) 등은 전계 인광 현상을 발견하면서 유기 전계발광 양자 효율이 25%보다 낮다는 이론적 한계를 뛰어넘고 100%(Baldo M. A., Forrest S. R. Et al, Nature, 1998, 395, 151-154)까지 끌어올렸으며, 유기 전계발광 연구의 새 시대를 열면서 연구 분야를 확장시켰다.

[0003]

전형적인 하나의 3층 유기 전계발광 소자에는 정공수송층, 발광층 및 전자수송층이 포함된다. 여기에서 소자의 전자수송층은 통상적으로 Alq_3 를 사용하는데, 이것은 막 형성력과 열 안정성이 우수하기는 하나, 녹색광이 아주 강하고 전하이동도가 낮아 산업용으로 활용하기에 어려움이 있다. 이후 1,3,5-트리스(N-페닐벤조이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene, TPBI), 바소큐프로인(Bathocuproine, BCP), 바소페난트롤린(Bathophenanthroline, Bphen)과 같은 일부 성능이 우수한 전자수송재료 등도 유기 전계발광 소자에 광범위하게 응용되었다. 또한, 종래의 유기 발광층 재료는 형광 발광 재료와 인광 발광 재료의 두 가지로 나뉘는데 주로 호스트 게스트 혼합 기술을 채택하였다. 4,4'-비스(9-카르바졸릴)-비페닐(4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl, CBP)는 효율성과 삼중항 상태 에너지 레벨이 높은 인광 호스트 재료를 가지고 있으며, CBP를 호스트 재료로 사용할 경우, 삼중항 상태 에너지가 순조롭게 인광 발광 재료로 전이될 수 있기 때문에 고효율의 적색광과 녹색광 재료를 생산할 수 있다. 그러나 이러한 대표성을 지닌 호스트 재료는 종종 열 안정성과 제조한 소자의 짧은 수명으로 인해 그 응용이 제한 받는다.

[0004] 비록 20여 년이 지나면서 유기 전계발광 소자와 함께 유기 재료에도 장족의 진보와 발전이 있었으나, 시장 수요에 부합하면서 효율이 높고 수명이 긴, 그리고 성능과 안정성을 모두 갖춘 재료는 상당히 적다.

[0005] 아세나프토[1,2-c]피리딘(Acenaphtho[1,2-c]pyridine, ANP)은 16 π 전자를 가지고 있는 하나의 반방향성 다륜성 방향족탄화수소이며, 나프탈렌과 피리딘 이 두 개의 분리된 공액계 유닛이 하나의 5원자 고리로 연결 구성되어 비간접성 다륜성 방향족탄화수소라 불린다. 문헌에는 ANP의 합성 사례가 그다지 소개되지 않고 있으며, ANP 및 그 유도체도 전계발광 재료로 응용된 사례가 소개되지 않았다. 본 발명에서는 ANP를 기반으로 일련의 새로운 화합물을 발명하고 이것을 유기 전계발광 소재에 응용하고자 한다.

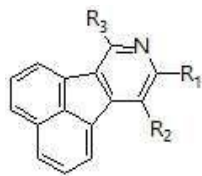
발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 고효율의 새로운 화합물을 유기 전자수송 또는 인광 호스트 재료로 삼아 합성 및 소자에 응용함으로써 성능이 우수한 유기 전계발광 소자 및 제조방법을 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에서 언급하는 유기 전자 재료는 화학식 (I)의 화학구조식을 가지고 있는데,



[0008]

[0009]

(I)

[0010] 상기 R₁-R₃는 독립적으로 수소, 듀테륨(deuterium), 할로젠(halogen), 히드록시기(hydroxyl), 시아노기(cyano), 니트로기(nitro), 아미노기(amino), C1-C20 알킬(alkyl), C1-C20 알콕시(alkoxy), C6-C40의 하나 이상 치환기 R을 함유하거나 미치환 방향족, C6-C40의 아릴(aryl), C3-C40의 하나 이상 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 이상의 헤테로원자 방향족, 트리알킬 실리콘(trialkyl silicon), 트리페닐실릴(triphenylsilyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 트리아로마틸 실릴(triaromatic silyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 디아릴 포스피닐(diaryl phosphinyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 아로마틱 카보닐(aromatic carbonyl), 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 디아릴아미노(diaryl amino)로 표시되고, 상기 헤테로원자는 B, O, S, N, Se이고, 상기 치환기 R은 할로젠이고, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1-C4 알킬, C1-C4 알콕시이고;

[0011] 바람직하게는, 상기 R₂, R₃은 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C8 알킬, C6-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 페닐(phenyl), C10-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 아로마틱 축합고리, C6-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 또는 두 개의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴, C6-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 디아릴아미노에서 선택하고, 상기 치환기 R은 할로젠, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1-C4알킬, C1-C4알콕시이고, 상기 헤테로원자는 O, S, N이다.

[0012] 바람직하게, 상기 R₂, R₃는 독립적으로 수소, 할로젠, C1-C4알킬, 하나의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 페닐기, 하나의 치환기 R을 함유하거나 미치환 나프틸(naphthyl), 하나의 치환기 R을 함유하거나 미치환 카르바졸(carbazol), 하나의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 아로마틱에서 선택하고, 상기 치환기 R은 할로젠, 아미노, C1-C4알킬이다.

[0013] 상기 R₂, R₃는 동시에 수소, C1-C4알킬, 페닐, 나프틸, 메틸페닐, 티오펜 푸로세미드(thiophene furosemide), 퓨란(furan), 피롤(pyrrole) 또는 피라진(pyrazine)이다.

[0014] 바람직하게, 상기 R₁은 수소, 할로젠, C1-C8알킬, C6-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 이상의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴, C10-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 아로마틱 축합고리, C6-C30의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 페닐기, 디페닐아미노(diphenyl amino), 페닐나프틸아민(phenylnaphthylamine), 트리페닐실릴(triphenylsilyl), 디페닐포스핀 옥사

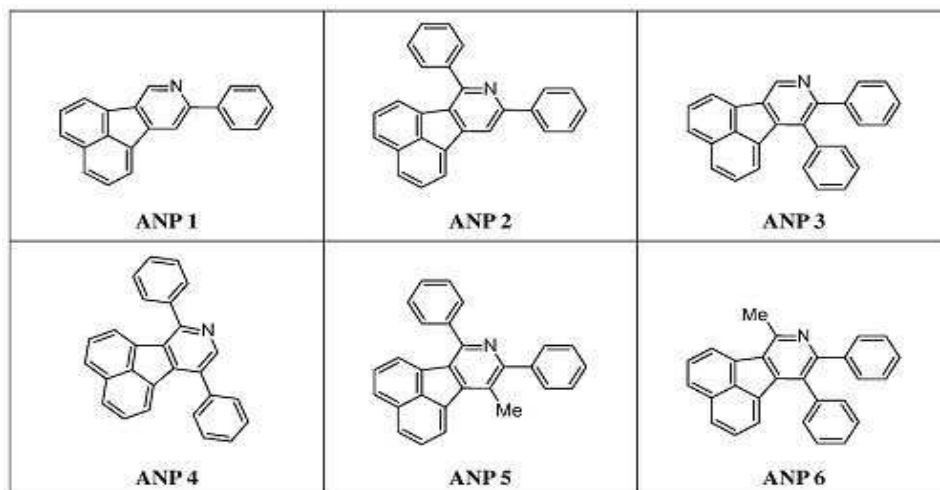
이드(diphenylphosphine oxide), 티옥소메틸(thioxomethyl) 또는 페닐술파닐(phenylsulfanyl)에서 선택하고, 상기 치환기 R은 할로젠, 시아노기, 니트로기, 아미노기, C1-C4알킬, C1-C4알콕시이고, 상기 헤테로원자는 O, S, N이다.

[0015] 더 나아가 바람직하게는, 상기 R₁은 수소, 할로젠, C1-C4알킬, C10-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 카르바졸, C10-C20의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 플루오렌일(fluorenyl), 나프틸, 페닐, C6-C10의 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 하나 이상의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴에서 선택하고, 상기 치환기 R은 할로젠, 아미노기, C1-C4알킬이다.

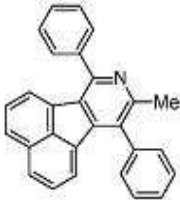
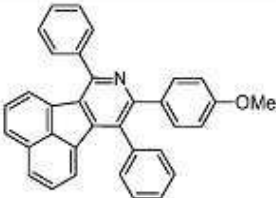
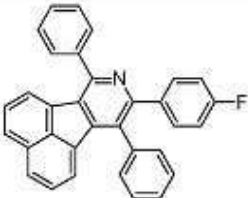
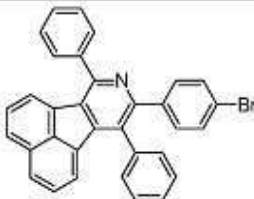
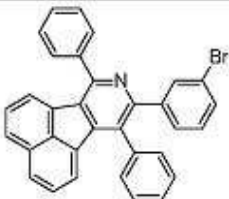
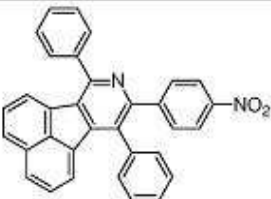
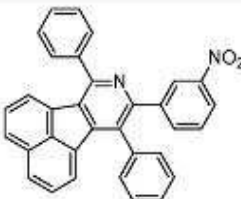
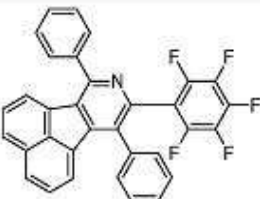
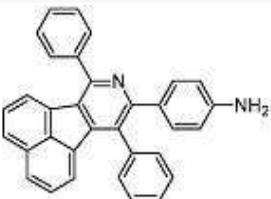
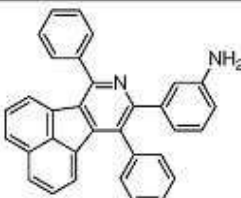
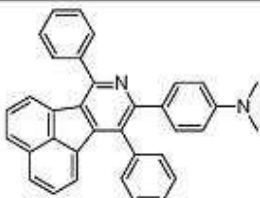
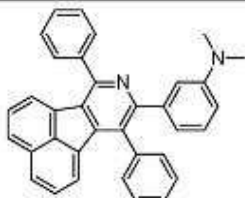
[0016] 상기 하나 이상의 헤테로원자를 함유한 5원소 또는 6원소 헤테로아릴은 피리미딘(pyrimidine), 피리딘, 티아졸일(thiazolyl), 트리아졸(triazole) 또는 트리아제닐(triazenyl)이고, 상기 하나 이상의 치환기 R을 함유하거나 미치환의 9,9-디메틸 플루오렌일(9,9-dimethyl fluorenyl), 9,9-디페닐 플루오렌일(9,9-diphenyl fluorenyl), 9,9-디메틸페닐 플루오렌일(9,9-dimethylphenyl fluorenyl) 또는 스파이로플루오렌일(spirofluorenyl)이다.

[0017] 상기 R₂, R₃는 동시에 벤젠이고, 상기 R₁은 하나의 치환기 R에 의하여 치환된 페닐기, 비페닐(biphenyl), 나프틸, 카르바졸이거나 상기 R₁은 9, 9-디메틸 플루오렌일, 9,9-디페닐 플루오렌일, 9,9-디메틸페닐 플루오렌일 또는 스파이로플루오렌일이고, 상기 치환기 R은 할로젠, 아미노기, C1-C4알킬이다.

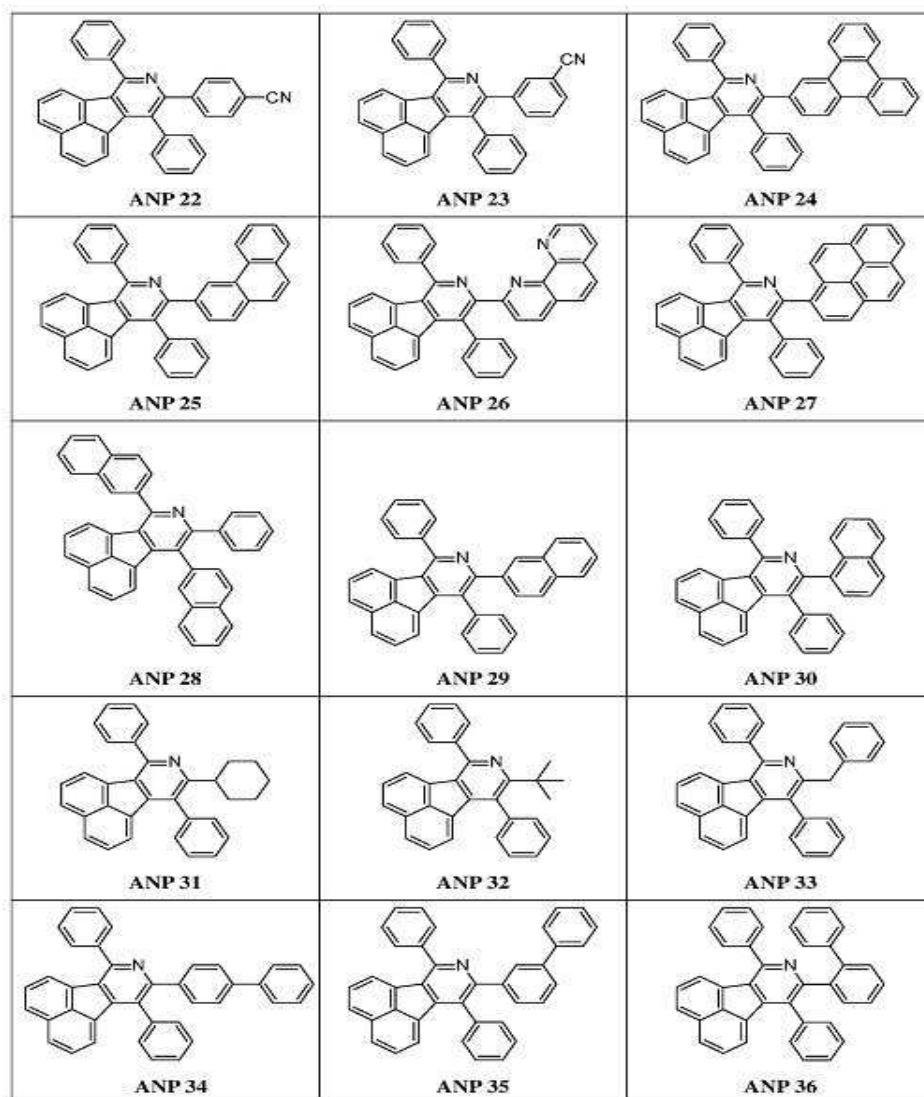
[0018] 아래 나열한 바람직한 화합물을 이용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 아래 화합물은 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하지 않는다.



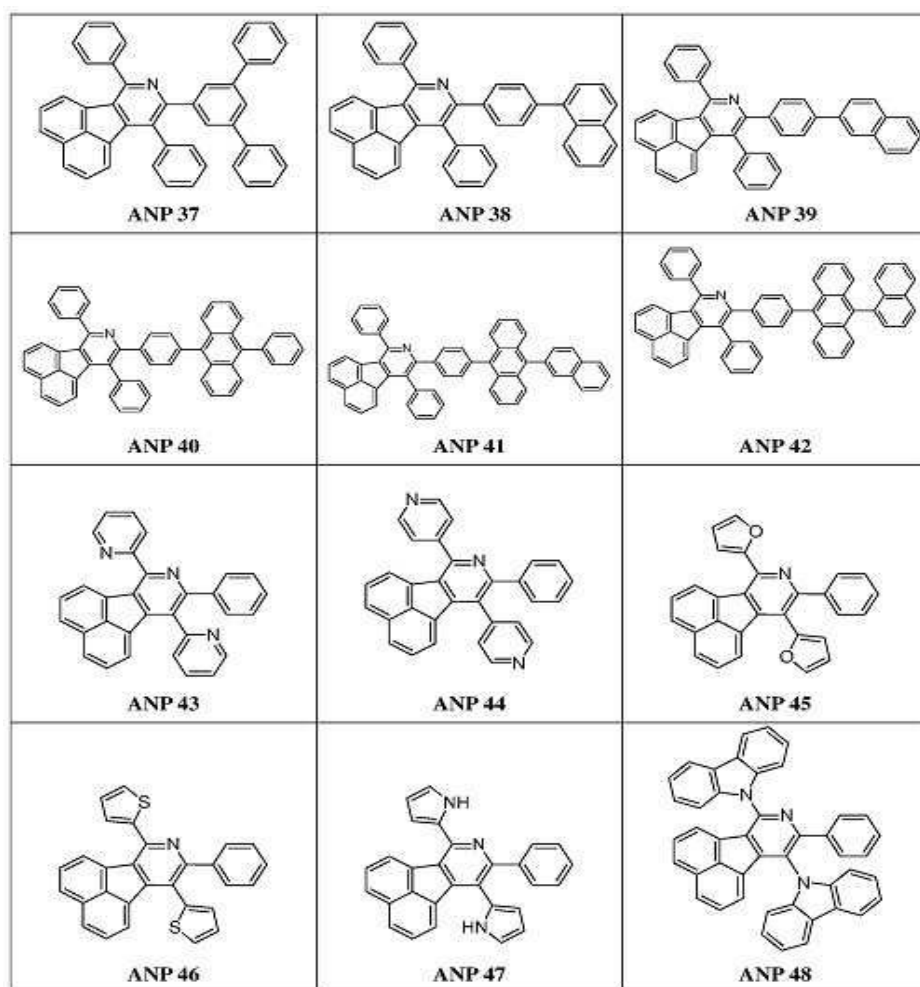
[0019]

 ANP 7	 ANP 8	 ANP 9
 ANP 10	 ANP 11	 ANP 12
 ANP 13	 ANP 14	 ANP 15
 ANP 16	 ANP 17	 ANP 18
 ANP 19	 ANP 20	 ANP 21

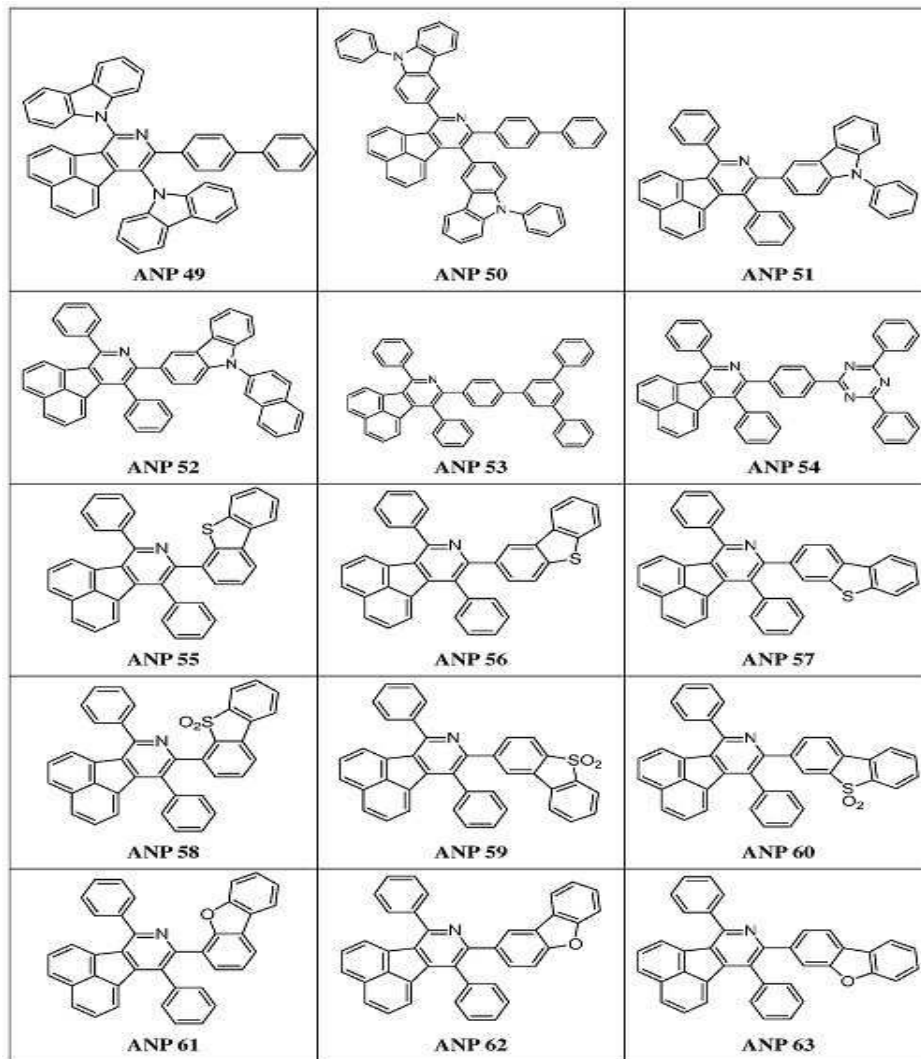
[0020]



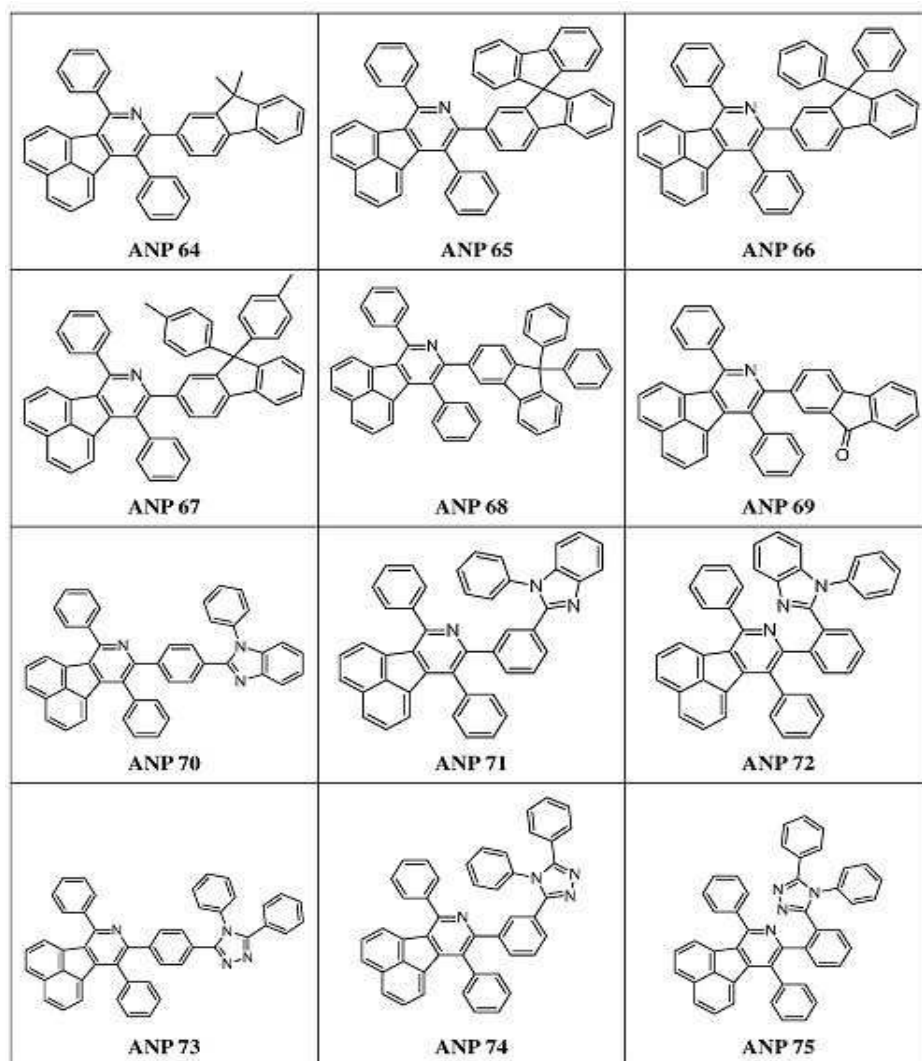
[0021]



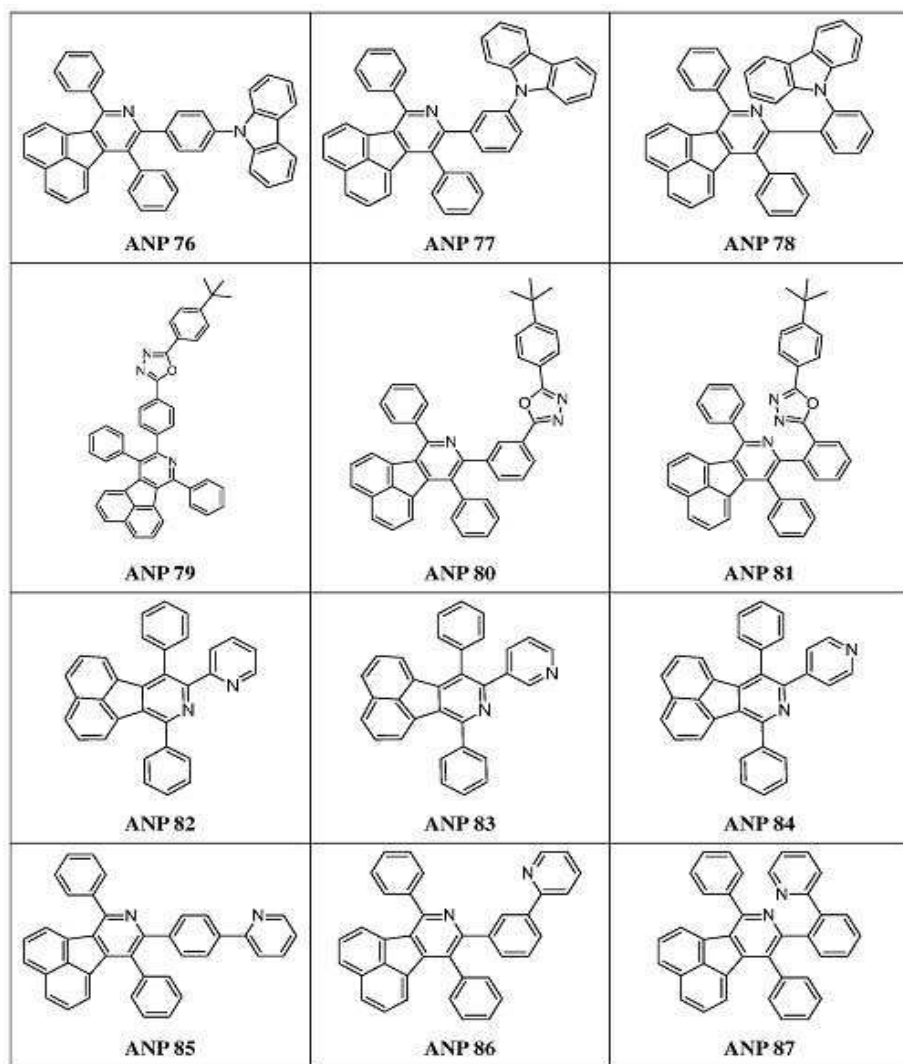
[0022]



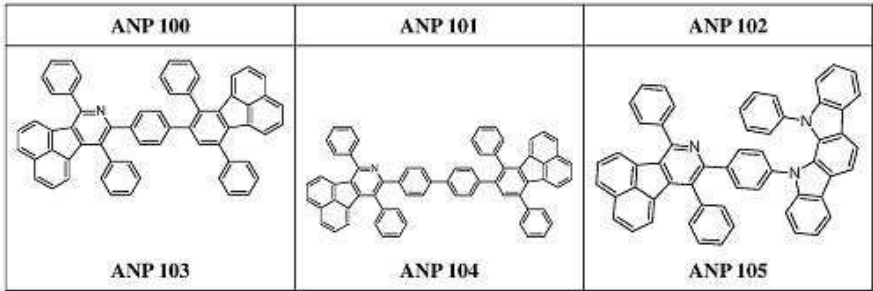
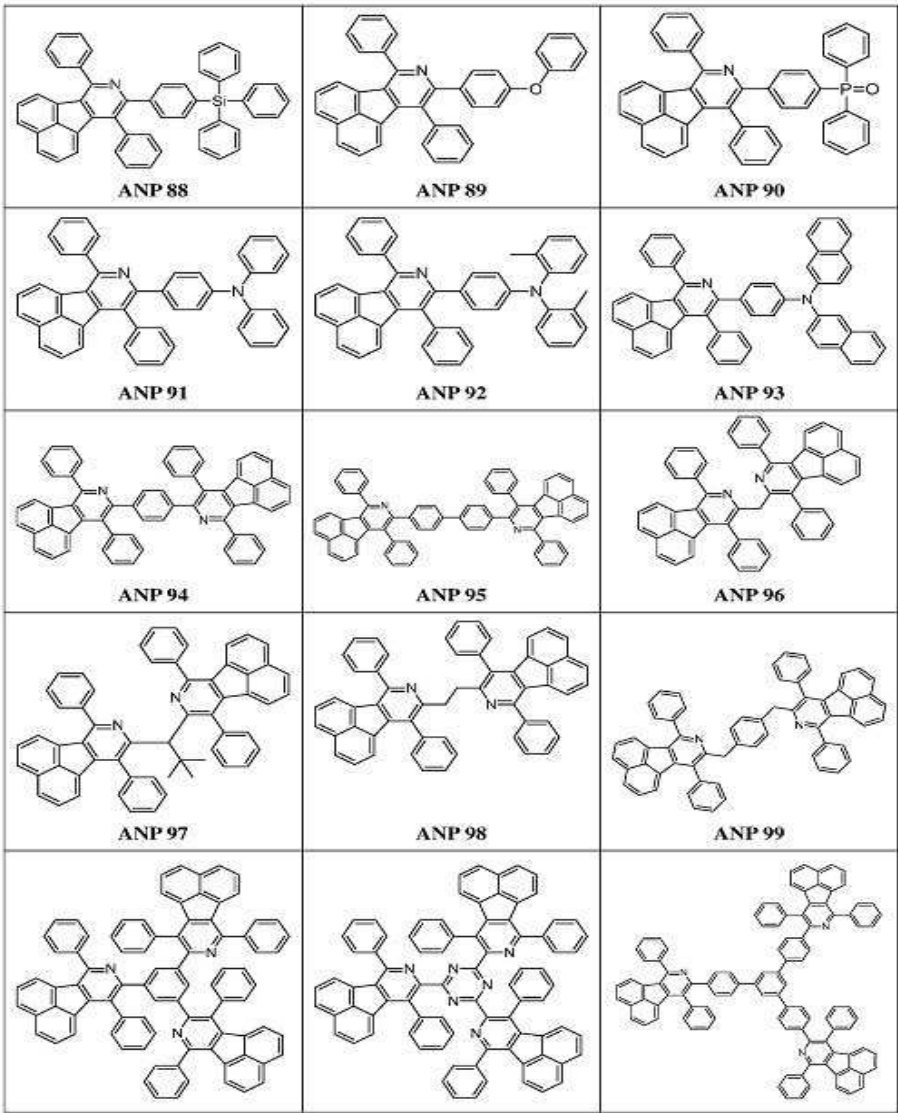
[0023]



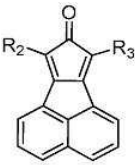
[0024]



[0025]



상기 유기 전계발광 재료의 제조방법은 아래 반응에 따라 제조하는데 있어서,

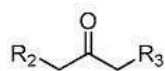


- (1) 를 제조하고,
- (2) 다시 R₁-CN은 질소 보호 하에서 250 내지 300도에서 40 내지 50시간 반응시켜 제조한다.
- 상기 단계 (2) 중의 반응은 원료를 질소 보호 하에서 혼합하는 것으로서, 직접 가열 반응시킨다.
- 상기 단계 (2) 중의 반응은 디페닐 에테르(diphenyl ether)를 첨가하여, 40 내지 50시간 가열 환류시킨다.

[0033] 상기 단계 (2) 후 재결정 정제 단계를 더 포함하고, 상기 재결정은 디클로로메탄(dichloromethane)-아세톤(acetone) 혼합 용매를 사용하여 재결정 정제를 진행한다.

[0034] 상기 재결정 전에 실리카겔 칼럼 정제 단계를 더 포함하고, 석유 에테르(petroleum ether)를 사용한다.

[0035] 상기 단계 (1)의 제조방법은 질소 가스와 강염기성 조건 하에서 아세나프텐퀴논(acenaphthenequinone)과



를 70 내지 100도에서 환류하여 제조한다.

[0036] 상기 강염기성 조건은 용액에 수산화칼륨 또는 수산화나트륨을 첨가하는 것이고, 상기 환류 용액 중 용매는 에탄올이다.

[0037] 본 발명의 목표 화합물은 새로운 고효율의 유기 전자전송 또는 인광 호스트 재료로서 고성능의 유기 전계발광 소자에 사용되는 것이다. 본 발명의 유기 전계발광에는 기관, 상기 기관에 형성하는 양극층, 상기 양극층에 순서대로 증착하는 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 및 음극양극을 포함한다.

[0038] 상기 발광층은 형광 발광층 또는 적색 인광 발광층으로 나눌 수 있다.

[0039] 본 발명 중의 유기 전자 발광 소자의 하나의 실시방식에서는 본 발명의 화합물을 전자수송재료로 삼고;

[0040] 본 발명의 유기 전계발광 소자의 다른 하나의 실시방식에서는 상기 화합물을 인광 호스트 재료로 사용하고, 게스트 재료는 바람직하게는 유기 이리듐(iridium) 화합물과 유기 플래티늄(platinum) 화합물에서 선택하고;

[0041] 본 발명의 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 화합물을 인광 호스트 재료로 삼고, 상기 화합물을 전자수송층으로 삼는다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 유기 전계발광 소자는 아세나프토[1,2-c]피리딘 그룹을 함유하는 화합물을 전자수송재료로 삼기 때문에 전자수송과 주입 능력이 비교적 우수하고 아주 탁월한 열 안정성과 막 형성력을 가지며, 유기 전계발광 소자 효율을 향상시키는 동시에 소자의 사용수명도 늘려준다. 또한, 본 발명의 유기 전계발광 소자는 아세나프토[1,2-c]피리딘 그룹을 함유한 화합물을 인광의 호스트 재료로 사용하기 때문에 삼중항 상태 에너지 레벨이 비교적 높을 뿐만 아니라 전자수송 성능도 우수하고, 발광층 중 전자의 수량을 효과적으로 늘리고 소자의 효율성을 높여준다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 소자 구조도;

도 2는 화합물 ANP8의 ESI-MS도;

도 3은 화합물 ANP34의 MALDI-TOF-MS도;

도 4는 화합물 ANP64의 ESI-MS도;

도 5는 화합물 ANP34의 ^1H NMR도;

도 6 화합물 ANP64의 ^1H NMR도;

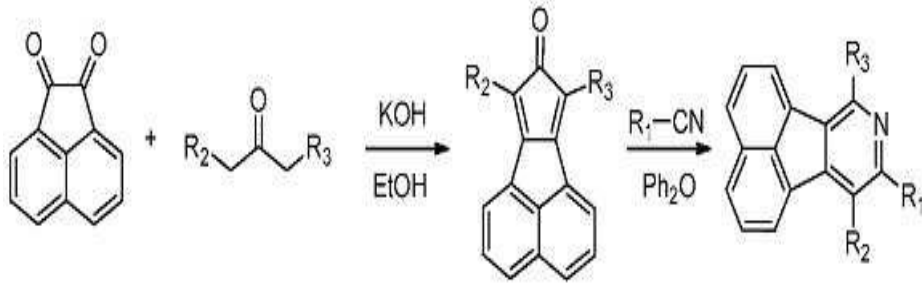
도 7은 화합물 ANP64의 ^{13}C NMR도;

도 8은 소자 3(원형), 4(삼각형), 및 5(사각형)의 V-J 곡선도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

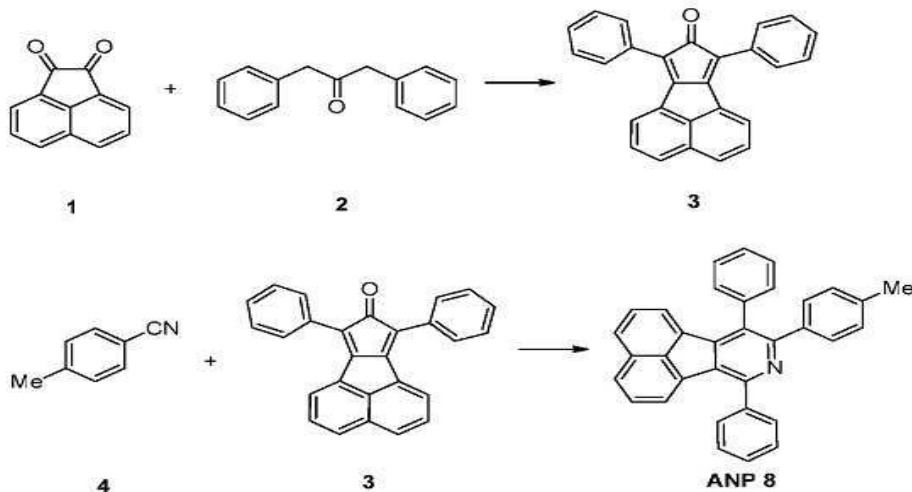
[0044] 아래에서는 함께 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다. 단, 아래 내용은 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하지 않는다.

[0045] 아래에서 사용한 원료는 모두 시판되는 것이다.



[0046]

[0047] 실시예 1: 화합물 ANP8 합성



[0048]

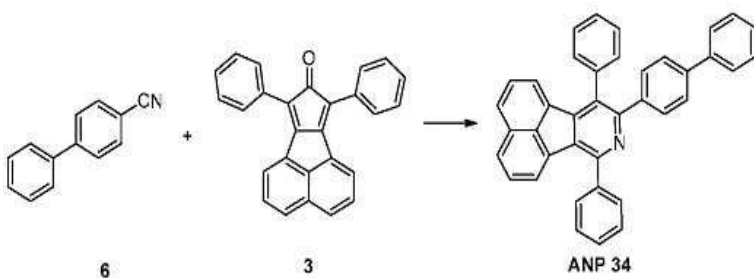
[0049] 중간체 3의 합성

[0050] 아세나프텐퀴논(84g, 0.46mol), 1,3-디페닐아세톤(diphenylacetone)(72.8g, 0.34mol), 600ml 에탄올, 56g 수산 화칼륨을 4구 플라스크에 넣고, 교반하기 시작하고, 질소가스를 통과시키고, 2시간 환류시킨다. 실온에서 냉각시킨 후 여과하고, 여과액은 에탄올을 이용하여 2회 세척하여 130g 흑색 고체를 얻고, 수율은 91%이다.

[0051] 화합물 ANP8의 합성

[0052] 중간체 3(3.56g, 10mmol)과 중간체 4(4.69g, 40mmol)를 질소 가스 하에서 혼합하고 48시간(외부 온도 280℃) 환류시킨다. 획득한 갈색 용액을 냉각시켜 갈색 고체를 얻고, 석유 에테르를 세척액으로 사용하여 실리카겔 칼럼을 거친 후 디클로로메탄-아세톤 중에서 결정을 만들어 ANP8 백색 결정을 얻는다. 2.3g 제품을 얻고 수율은 5%이다. ESI-MSm/s 계산값은 $C_{34}H_{23}N$:445.18이고 실측값 $[M]^+$: 446.18이다. 도 2에서 도시하는 바와 같다.

[0053] 실시예 2: 화합물 ANP34 합성

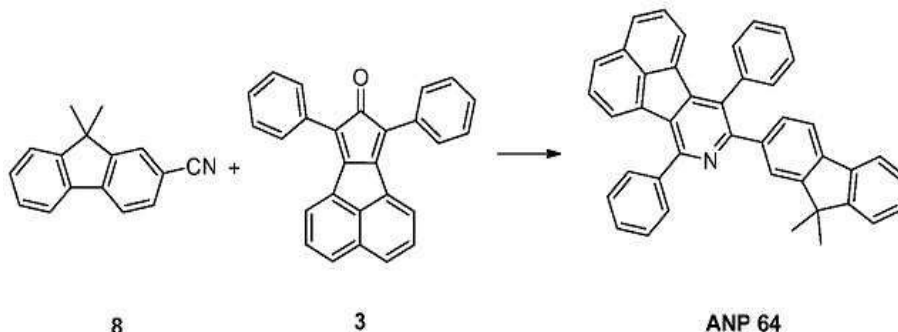


[0054]

[0055] 중간체 3(3.56g, 10mmol)과 중간체 6(7.17g, 40mmol), 60ml 디페닐 에테르를 질소 가스 하에서 혼합하고 48시간(외부 온도 280℃) 환류시킨다. 획득한 갈색 용액을 냉각시켜 갈색 고체를 얻고, 석유 에테르를 세척액으로 사용하여 실리카겔 칼럼을 거친 후 디클로로메탄-아세톤 중에서 결정을 만들어 ANP34 담황색 결정을 얻는다.

1.37g 제품을 얻고 수율은 27%이다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.98 - 7.95 (m, 2 H), 7.90 - 7.82 (m, 2 H), 7.65 - 7.31 (m, 20 H), 6.93 - 6.89 (d, 1 H). 도 5에서 도시하는 바와 같다. MALDI-TOF-MSm/s 계산값은 $\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{N}$: 507.20이고 실측값[M+H] $^+$: 508.50이다. 도 3에서 도시하는 바와 같다.

[0056] 실시예 3: 화합물 ANP64 합성



[0057]

[0058] 중간체 3(3.56g, 10mmol)과 중간체 8(4.50g, 5mmol, Organic & Biomolecular Chemistry, 10(24), 4704-4711; 2012 합성), 60ml 디페닐 에테르를 질소 가스 하에서 혼합하고 48시간(외부 온도 280°C) 환류시킨다. 획득한 갈색 용액을 냉각시켜 갈색 고체를 얻고, 디클로로메탄-아세톤 중에서 결정을 만들어 ANP64 백색 결정을 얻는다. 2.15g 제품을 얻고 수율은 50%이다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 7.98 - 7.94 (m, 2 H), 7.87 - 7.77 (m, 2 H), 7.67 - 7.22 (m, 18 H), 6.96 (d, 1 H, $J = 10$ Hz), 1.23(s, 6 H). 도 6에서 도시하는 바와 같다. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 27.8, 47.1, 119.6, 120.3, 122.6, 123.6, 124.9, 125.3, 127.0, 127.3, 127.4, 127.9, 128.0, 128.1, 128.8, 129.0, 129.5, 130.0, 130.5, 130.9, 133.2, 134.6. 도 7에서 도시하는 바와 같다. ESI-MSm/s 계산값은 $\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}$: 547.23이고 실측값[M+H] $^+$: 548.53이다. 도 4에서 도시하는 바와 같다.

[0059] 실시예 4

[0060] 본 발명의 유기 전계발광 재료를 응용하여 OLED를 제조하고, 소자 일련번호(1), 소자 구조는 도1에서 도시하는 바와 같다.

[0061] 먼저, 투명 전도 ITO 유리(양극(20)이 있는 유리기관(10))를 세척제 용액과 탈이온수, 에탄올, 아세톤, 탈이온수 순서대로 세척한다. 다시 산소 플라즈마로 30초간 처리한 후 이어서 플라즈마 처리한 CF_x 를 이용하여 처리한다.

[0062] 그런 다음, ITO에 75nm 두께의 NPB를 정공주입층(30)으로 증착한다.

[0063] 그런 다음, TCTA를 증착하고 10nm 두께의 정공수송층(40)을 형성한다.

[0064] 그런 다음, 정공수송층에 20nm 두께의 ANP34+1% 화합물 1(구조는 아래 식과 같음)을 발광층(50)으로 증착한다.

[0065] 그런 다음, 발광층에 20nm 두께의 화합물 BPhen을 전자수송층(60)으로 증착한다.

[0066] 마지막으로 1nm LiF를 전자주입층(70)과 100nm Al 음극으로 증착한다.

[0067] 실시예 5

[0068] 소자 일련번호(2), 소자 구조는 실시예 4와 동일하나, 화합물 ANP64를 이용하여 각각 화합물 ANP34를 대체한다.

[0069] 실시예 6

[0070] 본 발명의 유기 전계발광 재료를 응용하여 OLED를 제조하고, 소자 일련번호(3), 소자 구조는 도1에서 도시하는 바와 같다.

[0071] 먼저, 투명 전도 ITO 유리(양극(20)이 있는 유리기관(10))를 세척제 용액과 탈이온수, 에탄올, 아세톤, 탈이온수 순서대로 세척한다. 다시 산소 플라즈마로 30초간 처리한 후 이어서 플라즈마 처리한 CF_x 를 이용하여 처리한다.

[0072] 그런 다음, ITO에 60nm 두께의 2-TNATA를 정공주입층(30)으로 증착한다.

[0073] 그런 다음, NPB를 증착하고 10nm 두께의 정공수송층(40)을 형성한다.

[0074] 그런 다음, 정공수송층에 30nm 두께의 MADN을 발광층(50)으로 증착한다.

[0075] 그런 다음, 발광층에 30nm 두께의 ANP34를 전자수송층(60)으로 증착한다.

[0076] 마지막으로 1nm LiF를 전자주입층(70)과 100nm Al 음극으로 증착한다.

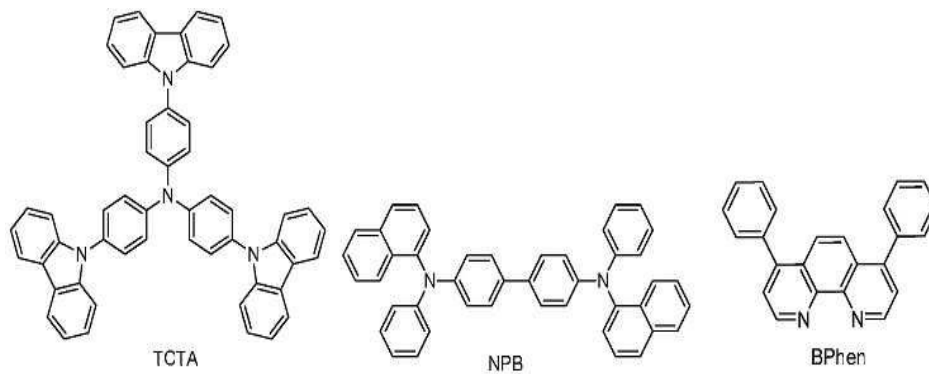
[0077] 실시예 7

[0078] 소자 일련번호(4), 소자 구조는 실시예 6과 동일하나, 화합물 ANP64를 이용하여 각각 화합물 ANP34를 대체한다.

[0079] 비교예 1

[0080] 소자 일련번호(5), 실시예 6의 방법에 따라 구성한 소자에 있어서, 화합물 ANP34의 전자수송층(60)은 Alq₃를 이용하여 대체한다.

[0081]



[0082]

[0083] 화합물 1

[0084] 20nA/cm² 전류밀도에서의 소자 파라미터 결과는 표 1과 같다.

[0085]

표 1

소자 일련번호	전압 V	밝기 cd/m ²	전류효율 cd/A	발광효율 lm/W	CIE _x	CIE _y
1	5.51	79.7	0.398	0.227	0.2285	0.3592
2	4.95	54.4	0.27	0.17	0.1915	0.32

3	7.04	380	1.90	0.847	0.184	0.232
4	6.92	265	1.32	0.599	0.168	0.249
5	7.61	341	1.71	0.706	0.170	0.241

[0086] 표 1에서 알 수 있듯이, 유기 전계발광 소자는 아세나프토[1,2-c]피리딘 그룹을 함유한 화합물을 전자수송(소자 1과 2) 또는 호스트 재료(소자 3과 4)로 삼기 때문에 마찬가지로 우수한 소자 성능을 가진다. 도 8의 V-J 곡선 도에서 알 수 있듯이 소자 3 및 4와 비교해 소자 5는 더욱 낮은 구동 전압($20\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도에서 소자 5 구동 전압은 7.61V임)을 가지므로, 아세나프토[1,2-c]피리딘 그룹을 함유한 화합물을 인광 유기 전계발광 소자의 호스트 재료 또는 전자수송재료로 사용할 수 있다는 것을 증명한다.

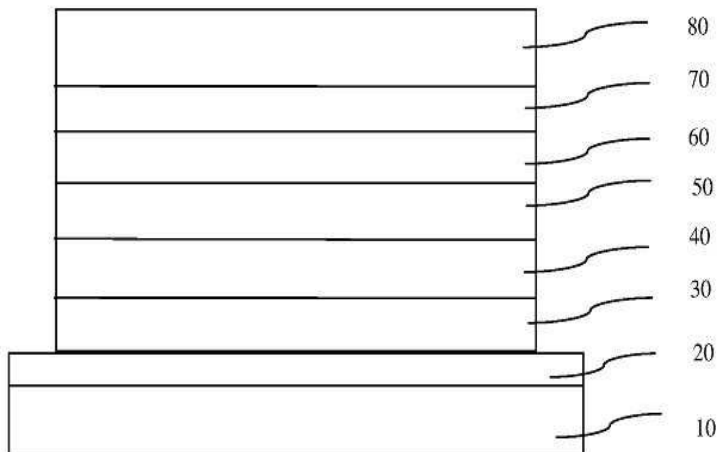
부호의 설명

[0087] 상기 도 1에 있어서,

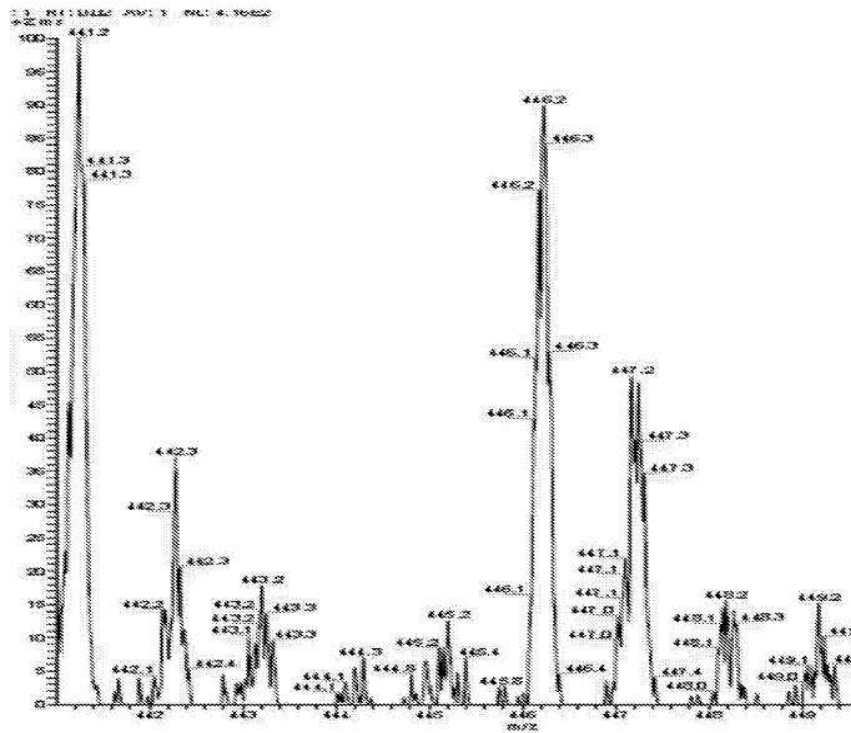
- 10: 유리기판
- 20: 양극
- 30: 정공주입층
- 40: 정공수송층
- 50: 발광층
- 60: 전자수송층
- 70: 전자주입층
- 80: 음극

도면

도면1

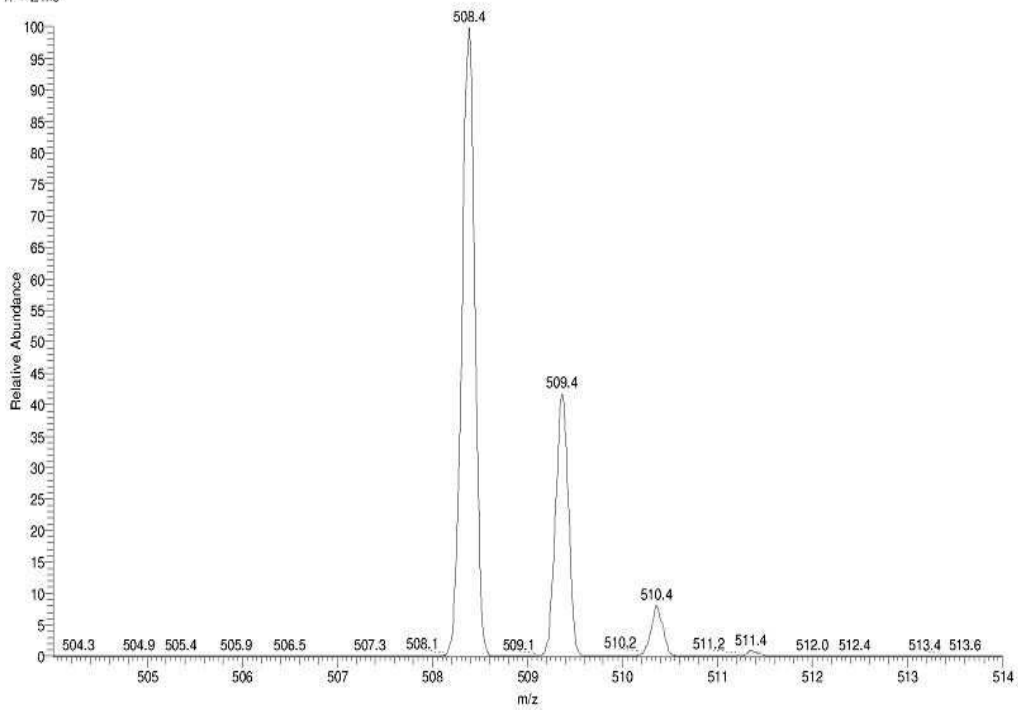


도면2

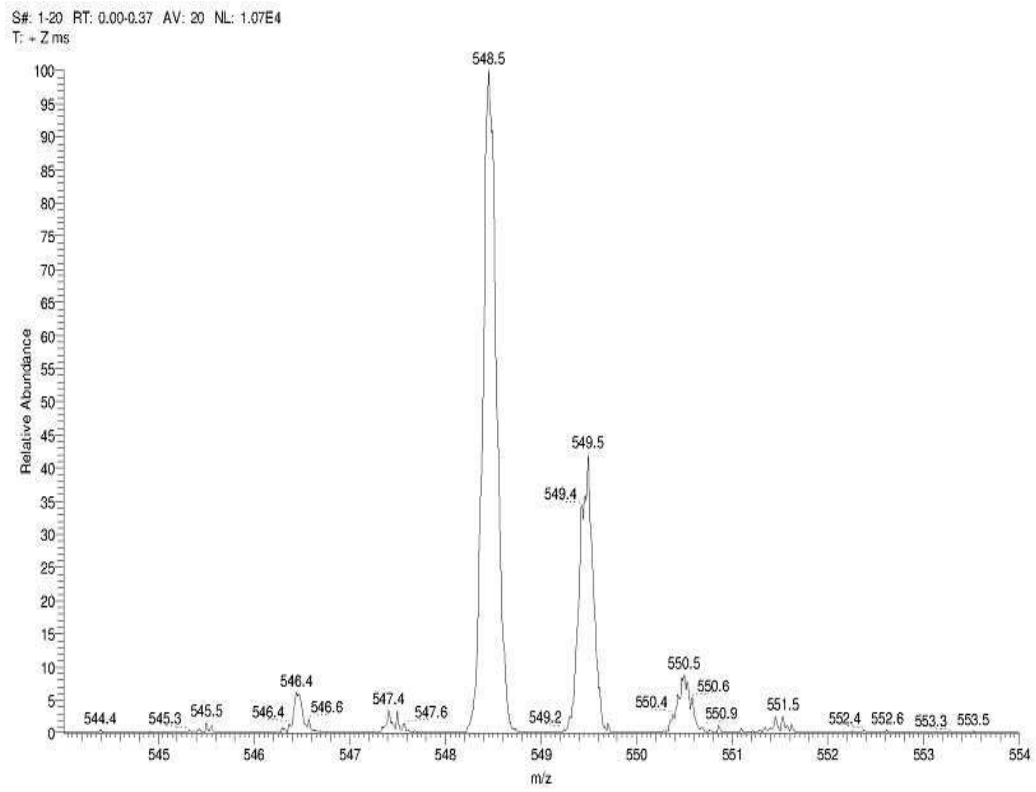


도면3

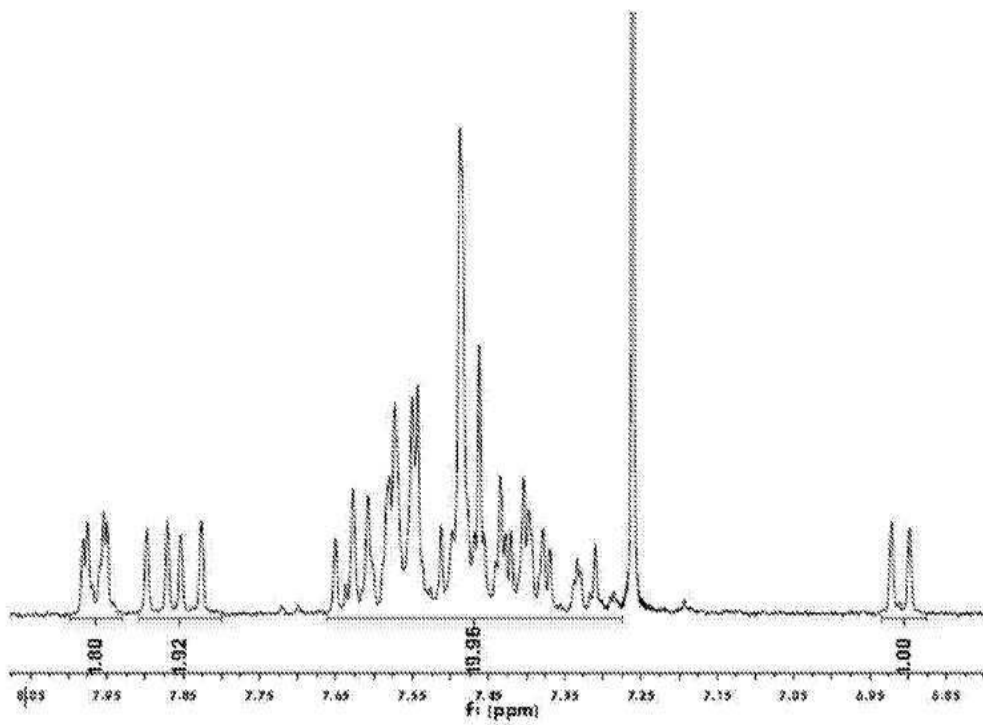
S#: 1-20 RT: 0.02-0.47 AV: 20 NL: 5.89E4
T: + Z ms



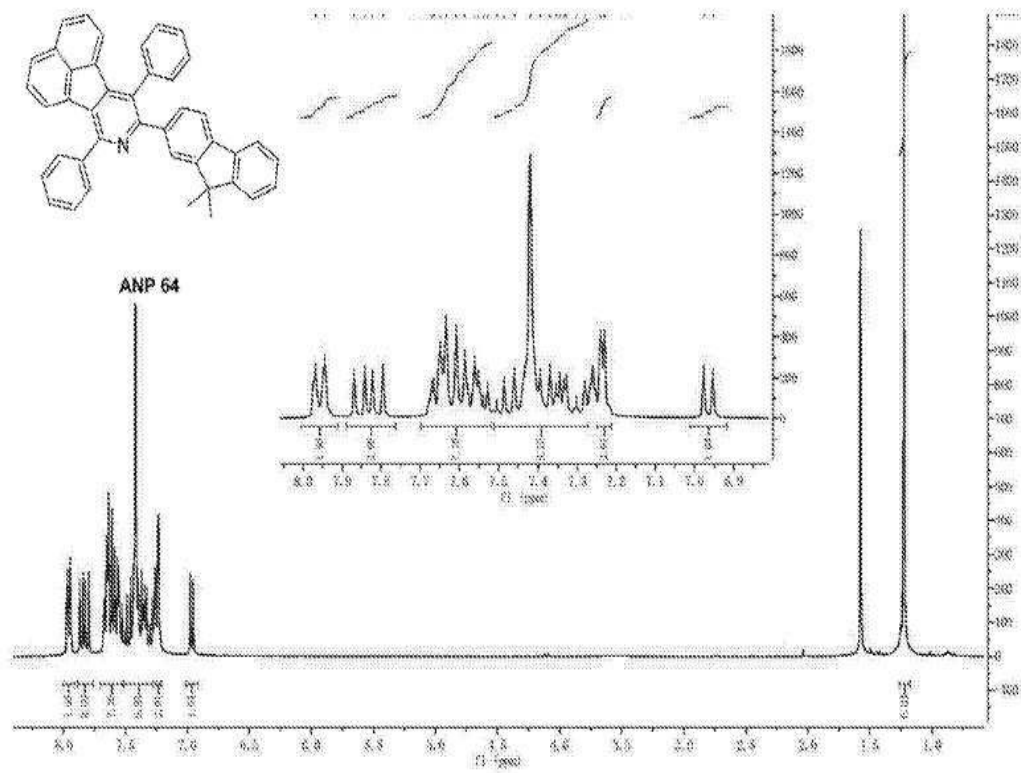
도면4



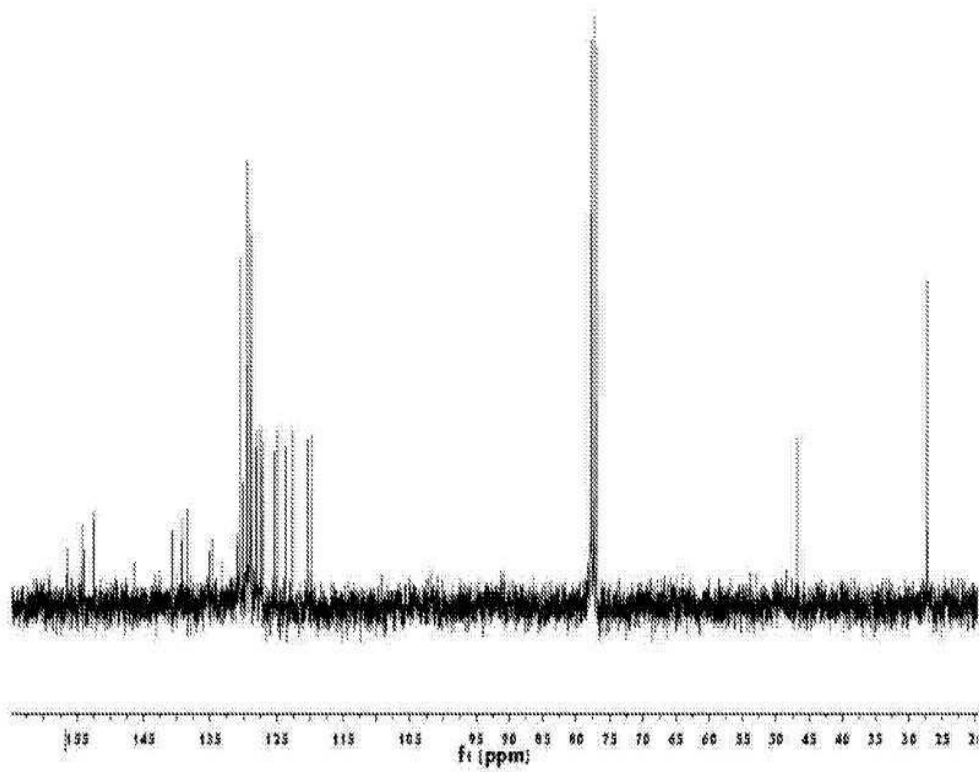
도면5



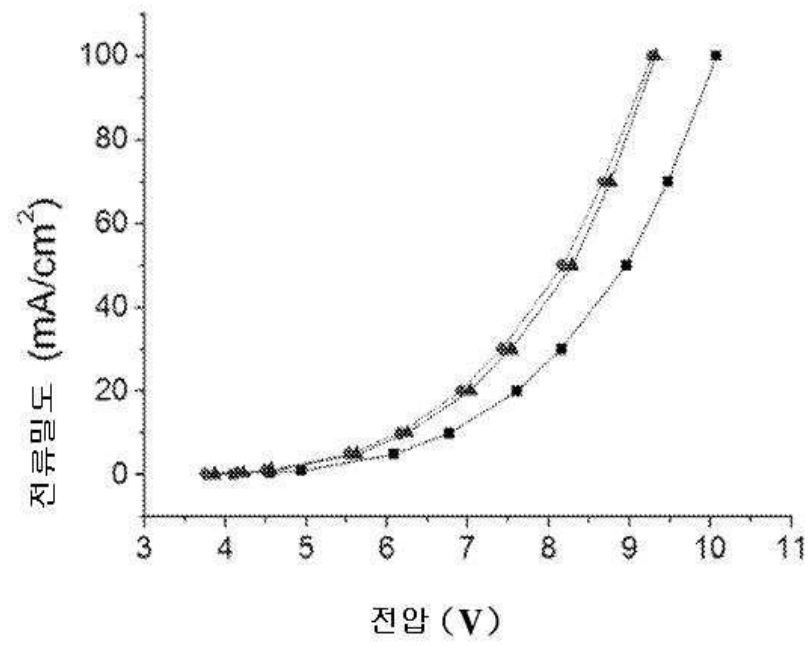
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	有机电致发光材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101904173B1	公开(公告)日	2018-10-04
申请号	KR1020167010079	申请日	2014-11-03
[标]申请(专利权)人(译)	北京阿格蕾雅科技发展有限公司 广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京eogeul层技术发展有限公司罗布治疗 广东eogeul层APTO伊莱克特拉，尼克穆雷层材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京eogeul层技术发展有限公司罗布治疗 广东eogeul层APTO伊莱克特拉，尼克穆雷层材料有限公司		
[标]发明人	LOW KAM HUNG 로우캄훙 DAI LEI 다이레이 CHEN JINXIN 천진신 CAI LIFEI 차이리페이		
发明人	로우캄 훙 다이레이 천진신 차이리페이		
IPC分类号	C09K11/06 C07D221/18 C07D401/04 C07D401/10 C07D401/14 C07D405/04 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D221/18 C07D401/04 C07D401/10 C07D401/14 C07D405/04 H01L51/0072 H01L51/5016 H01L51/5072 C09K2211/1029 C07D405/14 C07D409/04 C07D409/14 C09K11/02 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1074 H01L51/0052 H01L51/0085 H01L51/5028		
代理人(译)	李贞贤		
优先权	201310556630.2 2013-11-11 CN 201410581916.0 2014-10-27 CN		
其他公开文献	KR1020160075519A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

作为涉及有机电致发光材料和包括有机电致发光材料的有机电致发光器件的发明，包括下列化学式 (I) imgtagRe @ (I) 的结构。

