

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0141933
(43) 공개일자 2014년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 491/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0063303
(22) 출원일자 2013년06월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
룸엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(72) 발명자
양수진
경기 화성시 동탄숲속로 95, 811동 1101호 (능동,
숲속마을광명메이루즈아파트)
안희춘
경기 수원시 영통구 영통로174번길 62, 105호 (망
포동, 신평빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 8 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, 전류효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(72) 발명자

이태진

서울 동대문구 한천로11길 10, 109동 903호 (답십리동, 동아아파트)

김치식

경기 화성시 동탄반석로 71, 441동 1201호 (반송동, 솔빛마을쌍용예가아파트)

조영준

경기 성남시 분당구 판교로 393, 더이지더원 204동 701호 (삼평동, 봇들마을이지더원아파트)

이경주

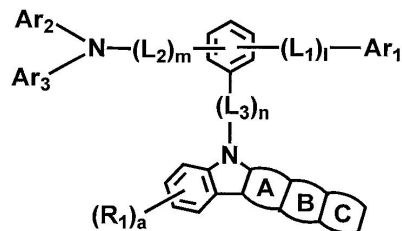
서울 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 도화현대홈타운아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 고리는 이고;

B 고리는 이며;

C 고리는 이고;

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 CR₄ 또는 N이고;

Y는 -O-, -S-, -C(R₅)(R₆)-, -Si(R₇)(R₈)- 또는 -N(R₉)-이며;

L₁ 내지 L₃은 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고;

Ar₁ 내지 Ar₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴이며;

R₁ 내지 R₄은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₀R₁₁, -SiR₁₂R₁₃R₁₄, -SR₁₅, -OR₁₆, 시아노, 니트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

R₅ 내지 R₁₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 L₁ 내지 L₃은 동일하거나 상이할 수 있으며;

a 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁ 및 R₃은 동일하거나 상이할 수

있으며;

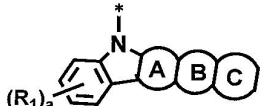
b는 1 또는 2이며, 2인 경우 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고;

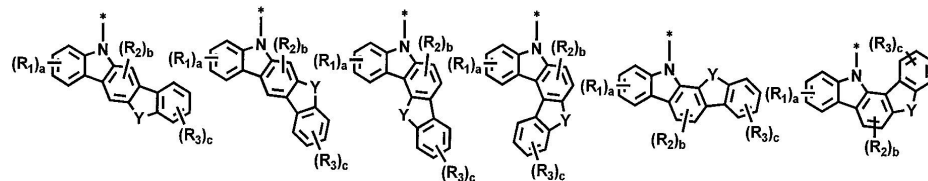
상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 L_1 내지 L_3 , Ar_1 내지 Ar_3 , 및 R_1 내지 R_{16} 에서 치환 알킬(렌), 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 치환 헤테로시클로알킬 및 치환 아르알킬의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, (3-7원) 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알킬닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, (C1-C30)알킬로 치환 또는 비치환된 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서  은 하기 구조로부터 선택되는 것인, 유기 전계 발광 화합물.



상기 Y, R_1 내지 R_3 , 및 a 내지 c는 제1항에서의 정의와 동일하다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 CR_4 이고; Y는 -O-, -S-, -C(R_5)(R_6)-, -Si(R_7)(R_8)- 또는 -N(R_9)-이며; L_1 내지 L_3 은 각각 독립적으로 단일결합 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌이고; Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-20원) 헤테로아릴이며; R_1 내지 R_4 은 각각 독립적으로 수소이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-20원) 단일환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; R_5 내지 R_{16} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬 또는 비치환된 (C6-C20)아릴이며; 1, m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고; a 및 c는 각각 독립적으로 4이며, 각각의 R_1 및 R_3 은 동일하고; b는 2이며, 각각의 R_2 는 동일한 것인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 CR_4 이고; Y는 -O-, -S-, -C(R_5)(R_6)-, -Si(R_7)(R_8)- 또는 -N(R_9)-이며; L_1 내지 L_3 은 각각 독립적으로 단일결합 또는 비치환된 (C6-C15)아릴렌이고; Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 독립적으로 디(C6-C15)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 (C6-C15)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴이며; R_1 내지 R_4 은 각각 독립적으로 수소이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-15원) 단일환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; R_5 내지 R_{16} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이며; 1, m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고; a 및 c는 각각 독립적으로 4이며, 각각의 R_1 및

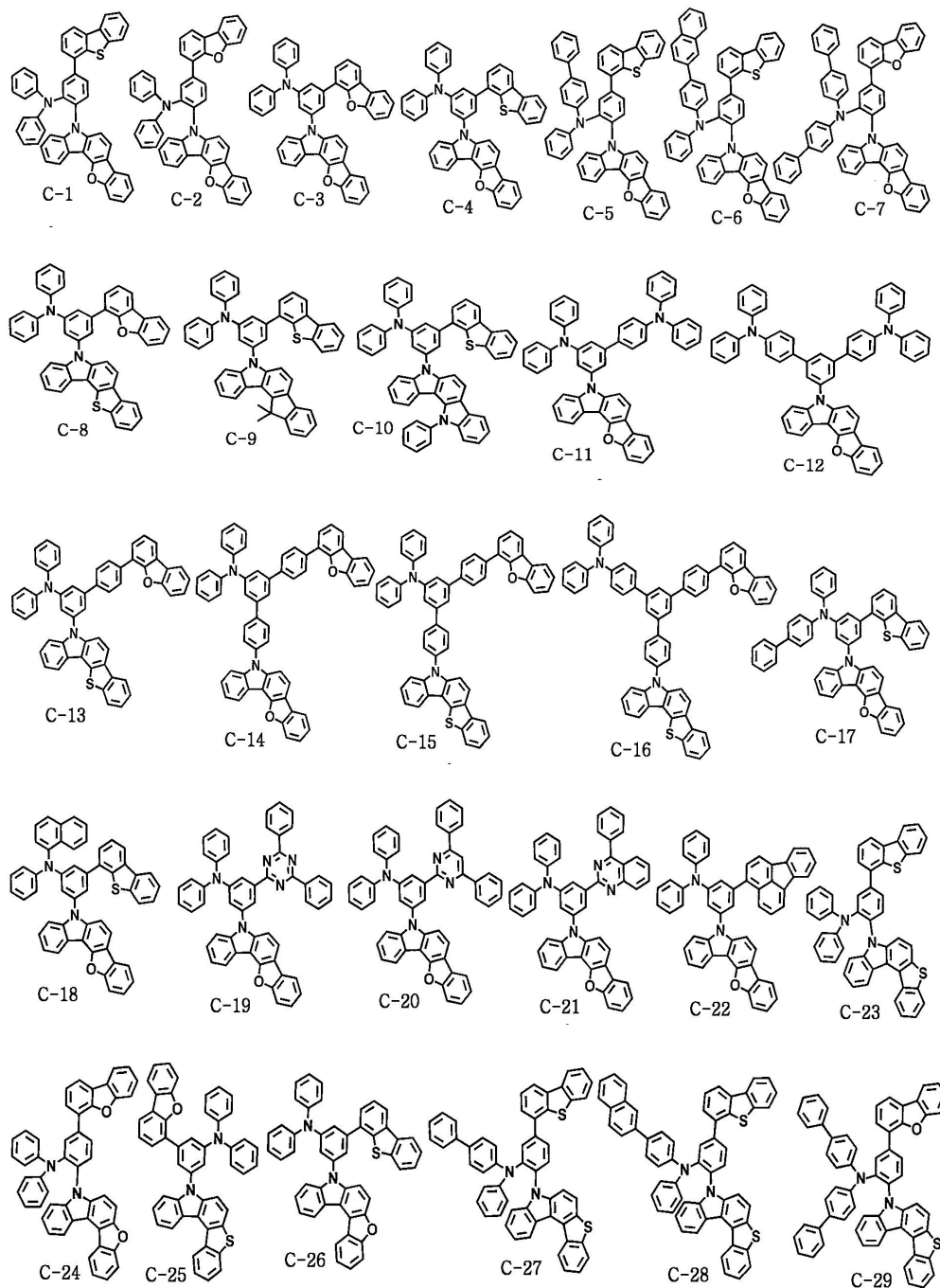
R₃은 동일하고; b는 2이며, 각각의 R₂는 동일한 것인, 유기 전계 발광 화합물.

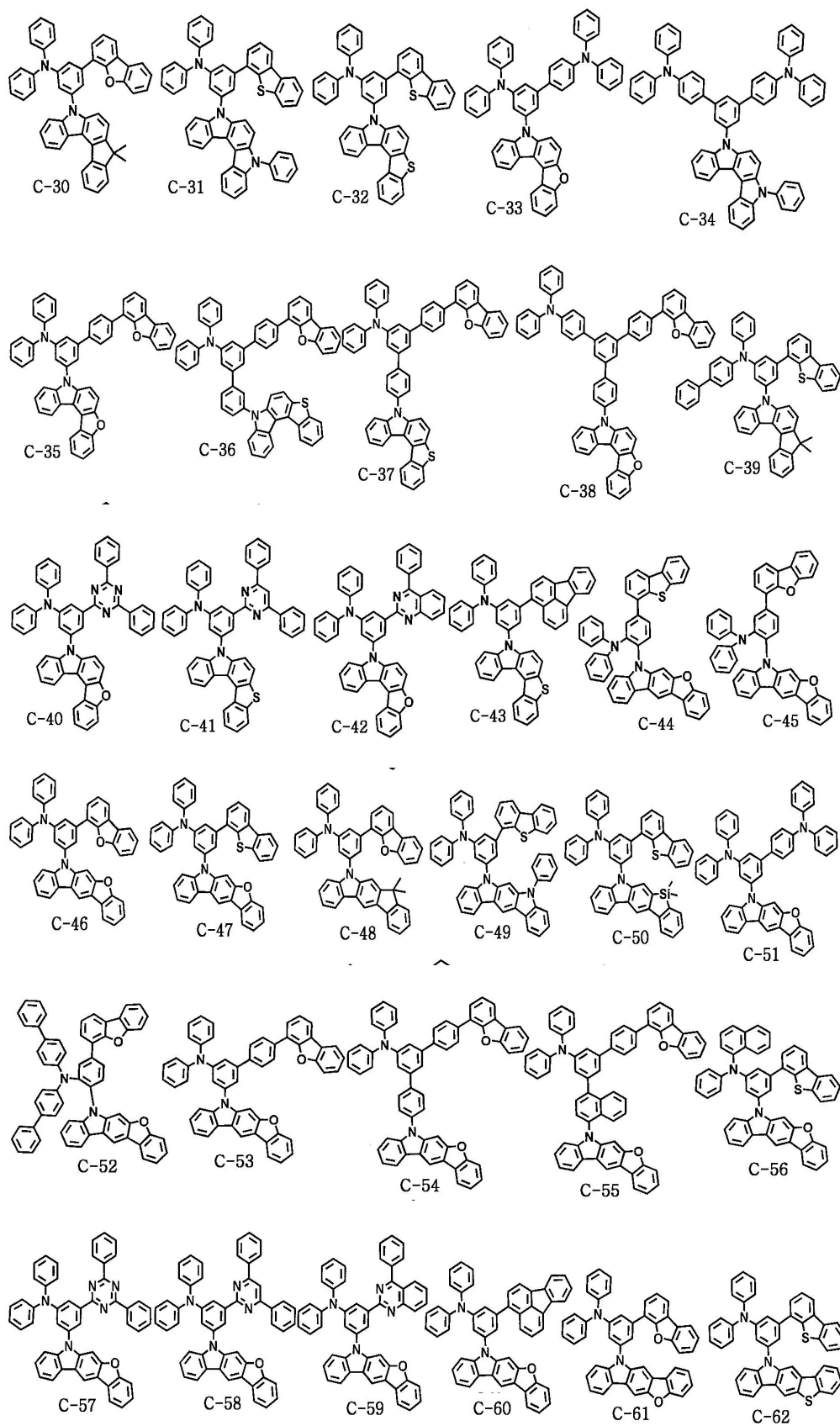
청구항 6

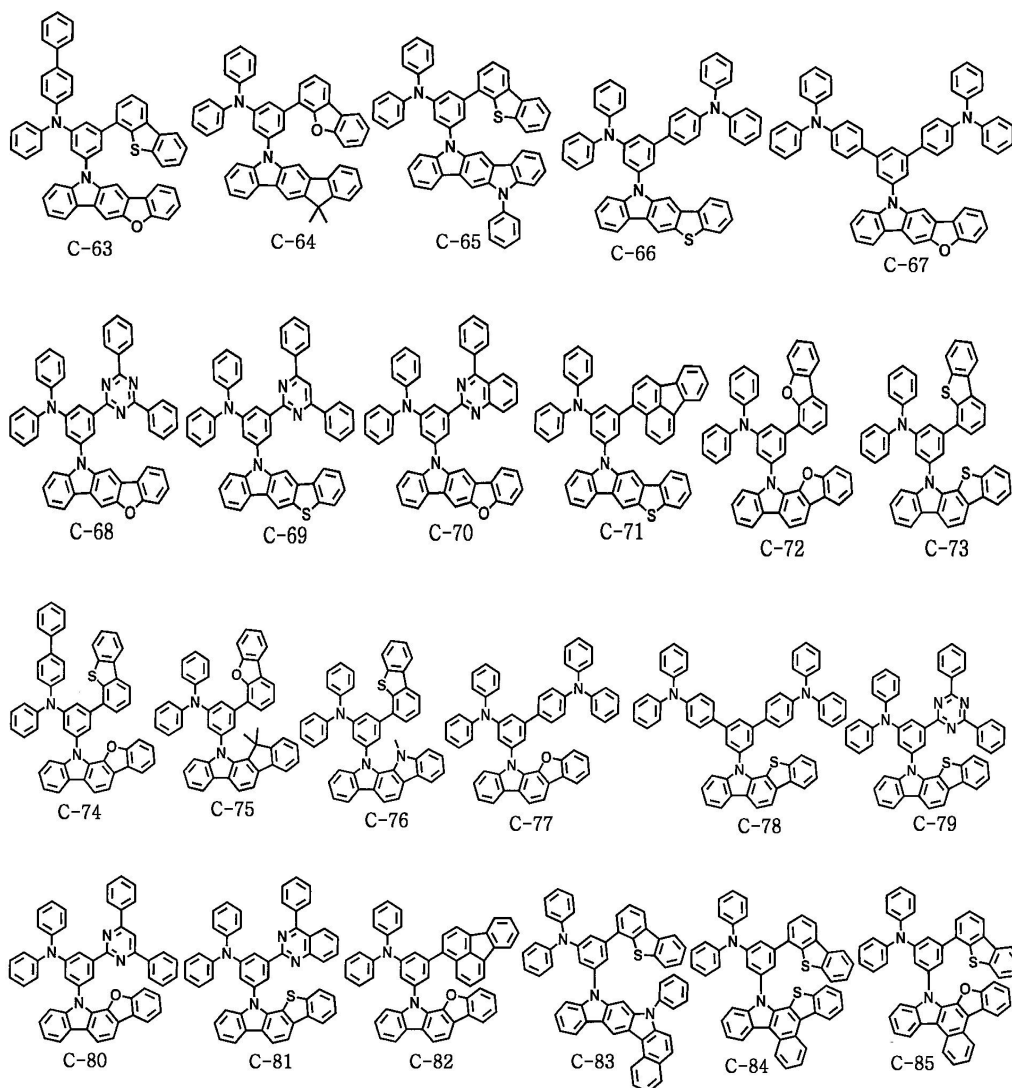
제1항에 있어서, 상기 헤테로아릴이 피롤릴, 이미다졸릴, 트리아진릴, 테트라진릴, 피리딜, 피라진릴, 피리미딘릴, 피리다진릴, 디벤조푸란릴, 디벤조티오펜릴, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진릴, 또는 페난트리딘일인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 유기 전계 발광 화합물.







청구항 8

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

명세서

기술분야

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

배경기술

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].

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)가 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 공정시 열화되며, 소자의 수명이 저하된다. (2) 유기 전계 발광 소자에서 전력효율 = $[(\pi/\text{전압}) \times \text{전류효율}]$ 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] 한편, 유기 전계 발광 소자는 이의 효율성 및 안정성을 높이기 위해 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 전자 전달층 및 전자 주입층 등을 포함하는 다층 구조로 이루어진다. 이때, 정공 전달층 등에 포함되는 화합물의 선정이 발광층으로의 정공 전달 효율, 발광 효율 및 수명 시간과 같은 소자 특성을 향상시킬 수 있는 수단으로 인식되고 있다.
- [0007] 이와 관련해, 유기 전계 발광 소자에서 정공 주입 및 전달 재료로서 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA) 등이 사용되어 왔으나, 이러한 물질을 사용한 경우 유기 전계 발광 소자는 양자 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 전계 발광 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.
- [0008] 따라서, 유기 전계 발광 소자의 내구성 향상을 위한 정공 전달층의 개발이 여전히 요구되고 있다.
- [0009] 국제공개공보 WO 2013-011891 A1호는 벤젠환 및 오원환과 융합된 카바졸 골격의 질소 원자에 헤테로아릴기가 직접, 또는 아릴 또는 헤테로아릴기 등의 링커를 통해 결합된 화합물을 유기 전계 발광 소자용 화합물로 개시하고 있다.
- [0010] 그러나, 상기 문헌은 디아릴아민 및 아릴 등이 결합된 벤젠고리가, 벤젠환 및 오원환과 융합된 카바졸 골격의 질소 원자에 직접, 또는 아릴 또는 헤테로아릴기 등의 링커를 통해 결합된 구조를 갖는 화합물 및 이를 정공전달층으로 사용한 유기 전계 발광 소자에 대하여는 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

- [0011] [특허문헌]
- [0012] (특허문헌 1)국제공개공보 WO 2013-011891 A1 (2013.01.24 공개)

발명의 내용

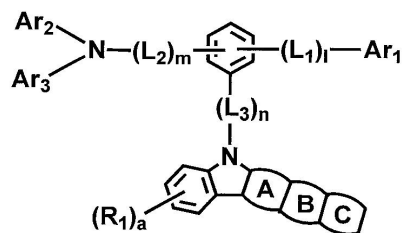
해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 목적은 전류효율이 우수한 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하였다.
- [0015] 하기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 화합물은 벤젠 모핵에 3개의 서로 다른 치환기를 가진 비대칭 구조로서, 대칭 구조에 비해 결정성이 낮아 무정형의 박막을 형성하는데 유리하며[Chem.Rev.2007, 107, page 960, 4.1.2], 헤테로아릴그룹의 도입으로 인해 호스트 물질 및 정공전달층 물질 모두로 이용할 수 있으며, 질소 함유 펜타사이클릭 융합잔기로 인해 높은 유리 전이 온도를 갖는다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서,

[0019] A 고리는 이고;

[0020] B 고리는 이며;

[0021] C 고리는 이고;

[0022] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 CR₄ 또는 N이고;

[0023] Y는 -O-, -S-, -C(R₅)(R₆)-, -Si(R₇)(R₈)- 또는 -N(R₉)-이며;

[0024] L₁ 내지 L₃은 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고;

[0025] Ar₁ 내지 Ar₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴이며;

[0026] R₁ 내지 R₄은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₀R₁₁, -SiR₁₂R₁₃R₁₄, -SR₁₅, -OR₁₆, 시아노, 니트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

[0027] R₅ 내지 R₁₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

[0028] l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 L₁ 내지 L₃은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0029] a 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁ 및 R₃은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0030] b는 1 또는 2이며, 2인 경우 각각의 R₂는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0031] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 전류효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

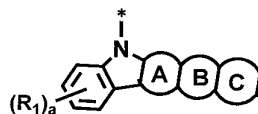
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.

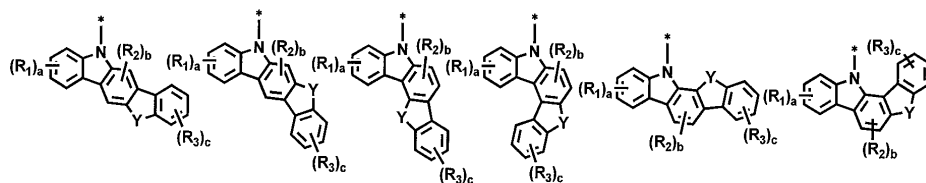
[0034] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0035] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0036] 본 발명에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬(렌)"은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬(렌)을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 10개인 것이 바람직하고, 1 내지 6개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-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 "(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, 테트라하이드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라하이드로피란 등이 있다. 본원에서 "(C6-C30)아릴(렌)"은 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 플루오레닐, 페닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 페난트레닐, 페닐페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(5-30원) 헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 5 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 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, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.



[0037] 본원 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서 $(R_1)_a$ 은 하기 구조로부터 선택될 수 있다.



[0038]

[0039]

상기 Y, R₁ 내지 R₃, 및 a 내지 c는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0040]

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 1의 상기 L₁ 내지 L₃, Ar₁ 내지 Ar₃, R₁ 내지 R₁₆에서 치환 알킬(렌), 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 치환 헤테로시클로알킬 및 치환 아르알킬의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, (3-7원) 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, (C1-C30)알킬로 치환 또는 비치환된 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미하고, 각각 독립적으로 (C6-C30)아릴 및 디(C6-C30)아릴아미노로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0041]

상기 화학식 1에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 CR₄ 또는 N이고; 바람직하게는 CR₄이다.

[0042]

상기 Y는 -O-, -S-, -C(R₅)(R₆)-, -Si(R₇)(R₈)- 또는 -N(R₉)-이다.

[0043]

상기 L₁ 내지 L₃은 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고; 바람직하게는 단일결합 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌이며; 더욱 바람직하게는 단일결합 또는 비치환된 (C6-C15)아릴렌이다.

[0044]

상기 Ar₁ 내지 Ar₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원) 헤테로아릴이고; 바람직하게는 치환 또는 비치환 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-20원) 헤테로아릴이며; 더욱 바람직하게는 디(C6-C15)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 (C6-C15)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴이다.

[0045]

상기 R₁ 내지 R₄은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₀R₁₁, -SiR₁₂R₁₃R₁₄, -SR₁₅, -OR₁₆, 시아노, 니트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며; 바람직하게는 수소이거나 인접한 치환체와 연결되어 (3-20원) 단일환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; 더욱 바람직하게는 수소이거나 인접한 치환체와 연결되어 (3-15원) 단일환의 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0046]

상기 R₅ 내지 R₁₆는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며; 바람직하게는 비치환된 (C1-C10)알킬 또는 비치환된 (C6-C20)아릴이고; 더욱 바람직하게는 비치환된 (C1-C6)알킬 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이다.

[0047]

상기 l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 L₁ 내지 L₃은 동일하거나 상이할 수 있으며; 바람직하게는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

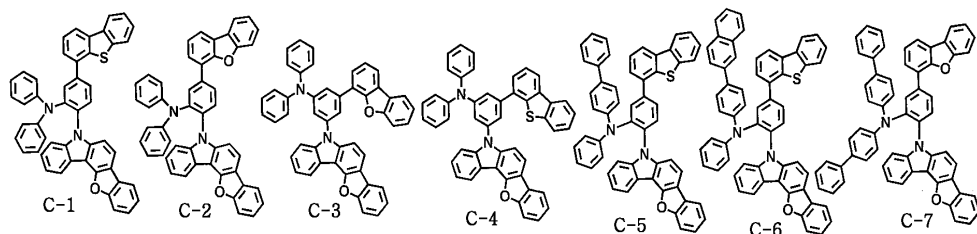
[0048] 상기 a 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 및 R_3 은 동일하거나 상이할 수 있으며; 바람직하게는 4이고, 각각의 R_1 및 R_3 은 동일하다.

[0049] 상기 b는 1 또는 2이며, 2인 경우 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고; 바람직하게는 2이며, 각각의 R_2 는 동일하다.

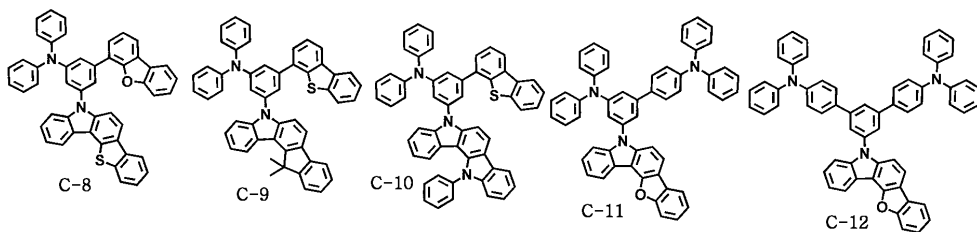
[0050] 본원 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 CR_4 이고; Y는 -O-, -S-, $-C(R_5)(R_6)-$, $-Si(R_7)(R_8)-$ 또는 $-N(R_9)-$ 이며; L_1 내지 L_3 은 각각 독립적으로 단일결합 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌이고; Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-20원)헤테로아릴이며; R_1 내지 R_4 은 각각 독립적으로 수소이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-20원) 단일환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; R_5 내지 R_{16} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬 또는 비치환된 (C6-C20)아릴이며; l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고; a 및 c는 각각 독립적으로 4이며, 각각의 R_1 및 R_3 은 동일하고; b는 2이며, 각각의 R_2 는 동일하다.

[0051] 본원 발명의 다른 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 CR_4 이고; Y는 -O-, -S-, $-C(R_5)(R_6)-$, $-Si(R_7)(R_8)-$ 또는 $-N(R_9)-$ 이며; L_1 내지 L_3 은 각각 독립적으로 단일결합 또는 비치환된 (C6-C15)아릴렌이고; Ar_1 내지 Ar_3 은 각각 독립적으로 디(C6-C15)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 (C6-C15)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴이며; R_1 내지 R_4 은 각각 독립적으로 수소이거나 인접한 치환체와 연결되어 (3-15원) 단일환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; R_5 내지 R_{16} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이며; l, m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이고; a 및 c는 각각 독립적으로 4이며, 각각의 R_1 및 R_3 은 동일하고; b는 2이며, 각각의 R_2 는 동일하다.

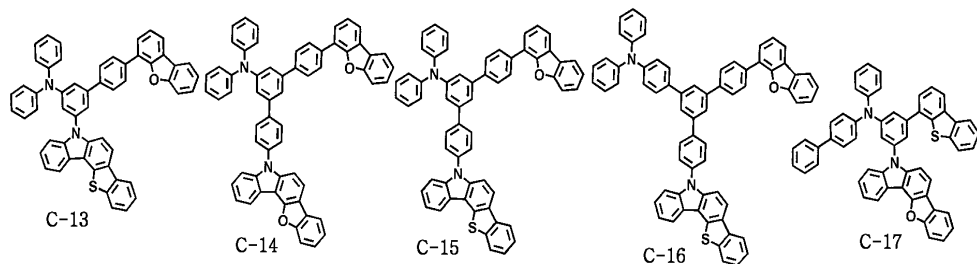
[0052] 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



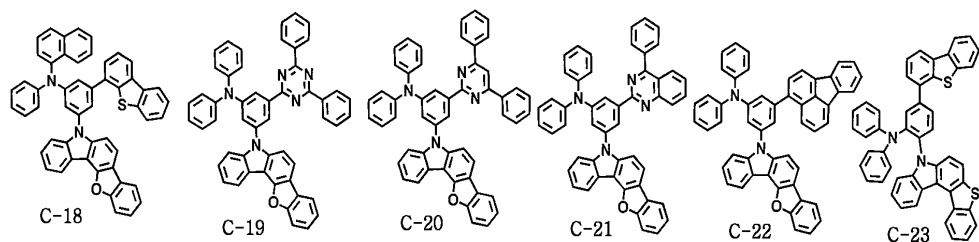
[0053]



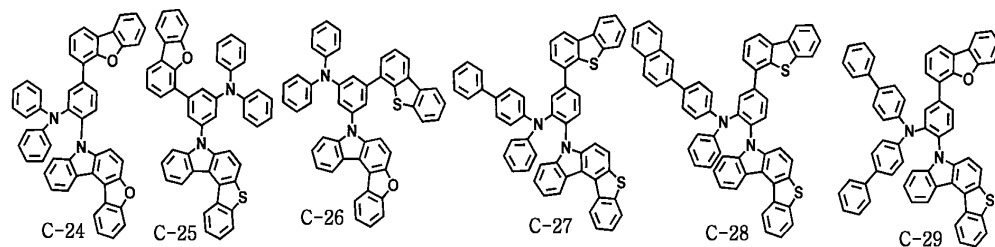
[0054]



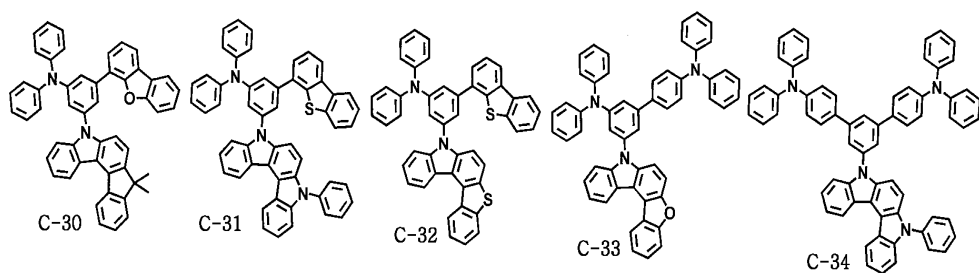
[0055]



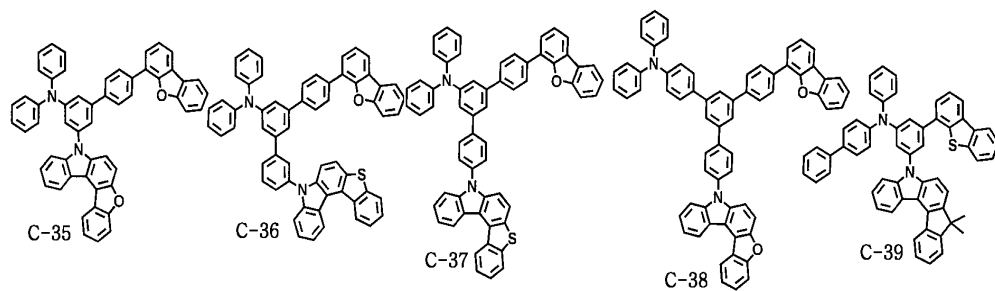
[0056]



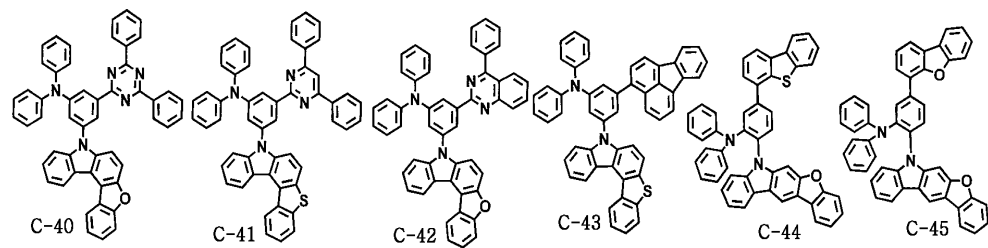
[0057]



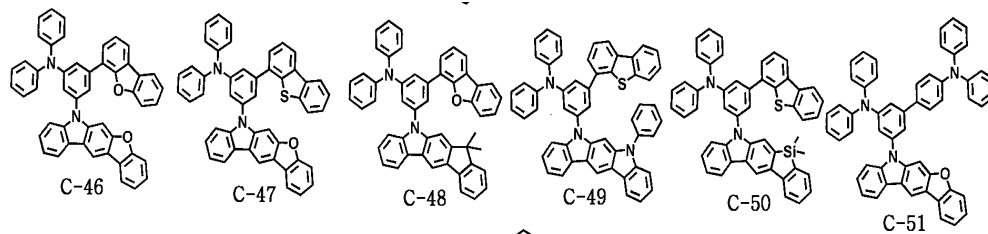
[0058]



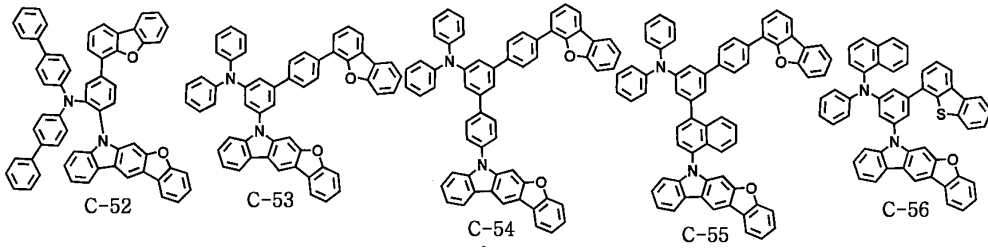
[0059]



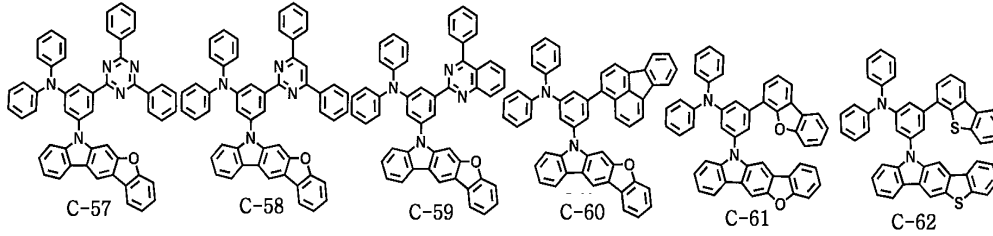
[0060]



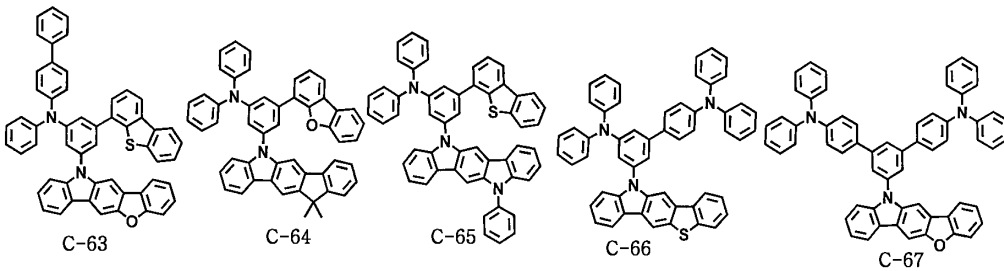
[0061]



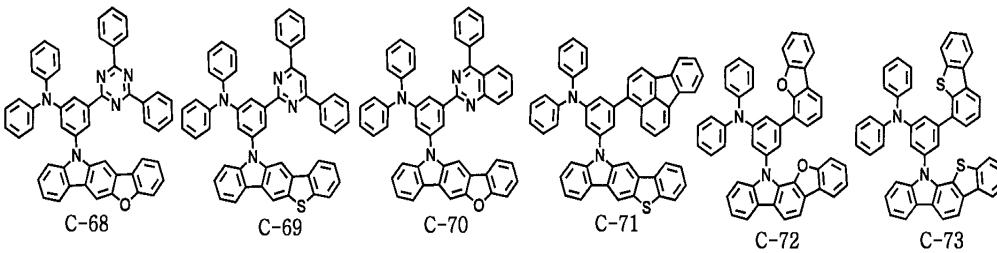
[0062]



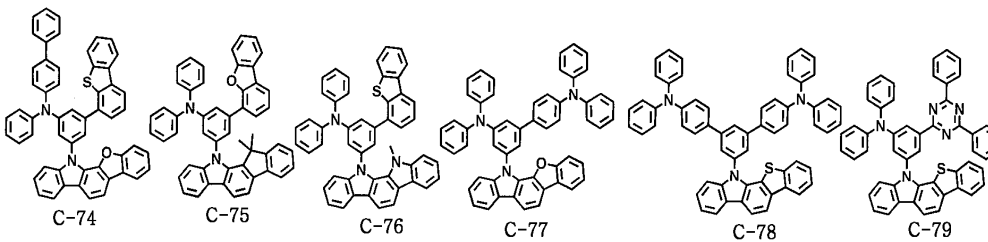
[0063]



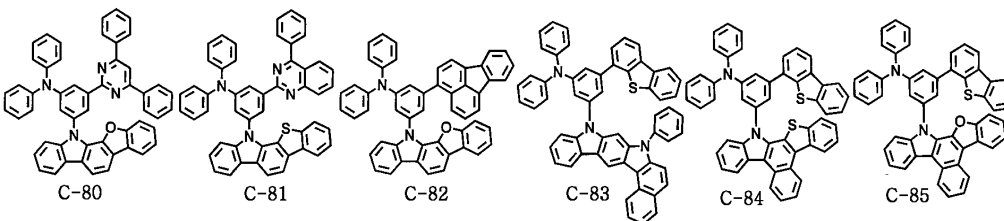
[0064]



[0065]



[0066]

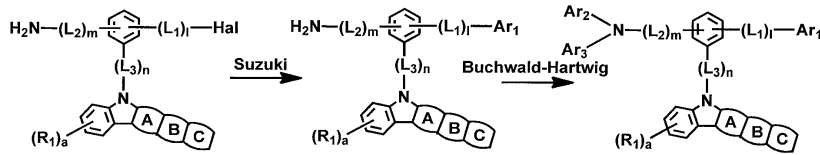


[0067]

[0068]

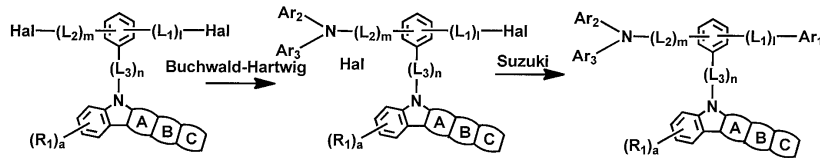
본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

[0069] [반응식 1]



[0070]

[0071] [반응식 2]



[0072]

[0073] 상기 반응식 1 및 2에서 A 고리 내지 C 고리, L₁ 내지 L₃, R₁, Ar₁ 내지 Ar₃, a, l, m 및 n은 화학식 1에서의 정의와 동일하며, Hal은 할로겐이다.

[0074] 반응식 1 및 2의 스즈키 반응(Suzuki reaction)에서 아릴보론산과 아릴할로젠화물을 탄산칼륨 및 인산칼륨과 같은 염기 조건하에서 반응시켜 탄소-탄소 결합을 형성한다. 상기 반응은 톨루엔과 에탄올의 혼합용매 속에서 주로 수행하며, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐이나, 팔라듐 아세테이트와 s-포스(예: S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐))의 배합물과 같은 팔라듐 착체계를 촉매로 하여 환류하에서 진행한다.

[0075] 반응식 1 및 2의 부흐발트-하트비그 반응(Buchwald-Hartwig reaction)은 아릴아민과 아릴할로젠화물을 나트륨 t-부톡사이드와 같은 염기 조건하에서 반응시켜 탄소-질소 결합을 형성한다. 상기 반응은 톨루엔이나 자일렌과 같은 방향족 유기 용매 중에서 수행하며, 팔라듐 아세테이트와 s-포스(예: S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐))의 배합물과 같은 팔라듐 착체계를 촉매로 하여 환류하에서 진행한다.

[0076] 또한, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0077] 상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다.

[0078] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다.

[0079] 상기 제1전극과 제2전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공주입층, 정공전달층, 전자전달층, 전자주입층, 계면층(interlayer), 정공차단층 및 전자차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

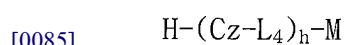
[0080] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 상기 발광층 및 정공전달층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 정공전달층에 사용될 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 정공전달 재료로서 포함될 수 있다. 발광층에 사용될 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 호스트 재료로서 포함될 수 있다.

[0081] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 이외의 하나 이상의 다른 화합물을 호스트 재료로서 더 포함할 수 있으며, 하나 이상의 도판트를 더 포함할 수 있다.

[0082] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물이 발광층의 호스트 재료(제1 호스트 재료)로서 포함되는 경우, 그 이외의 다른 화합물을 제2 호스트 재료로 포함할 수 있다. 이 때, 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

[0083] 상기 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 이외의 다른 화합물의 호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용 가능하나, 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 발광 효율 면에서 특히 바람직하다.

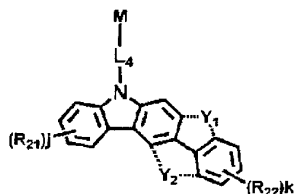
[0084] [화학식 2]



[0086] [화학식 3]

[0087] $H-(Cz)_i-L_4-M$

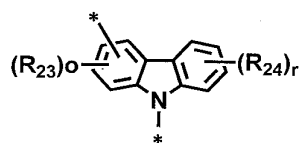
[0088] [화학식 4]



[0089]

[0090] 상기 화학식 2 내지 4에서,

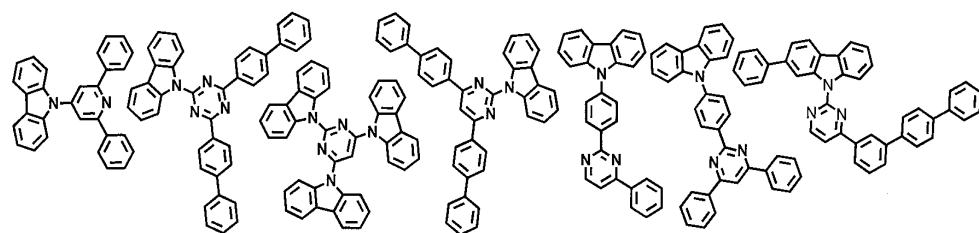
[0091] Cz는 하기 구조이며,



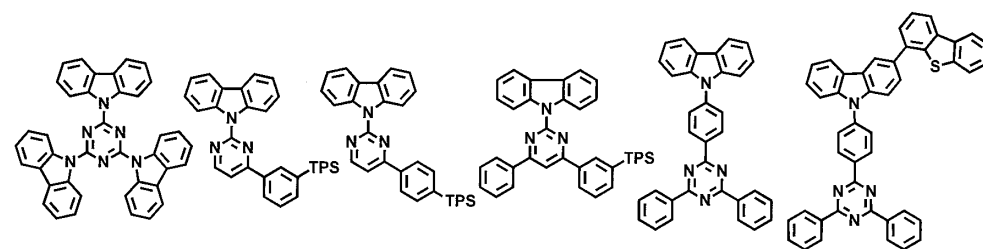
[0092]

[0093] 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 (3-30원)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 -O-, -S-, -N(R_{31})-, -C(R_{32})(R_{33})- 이고, Y_1 과 Y_2 가 동시에 존재하는 경우는 없으며; R_{31} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 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, o 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, h, i, j, k, o 또는 r이 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.

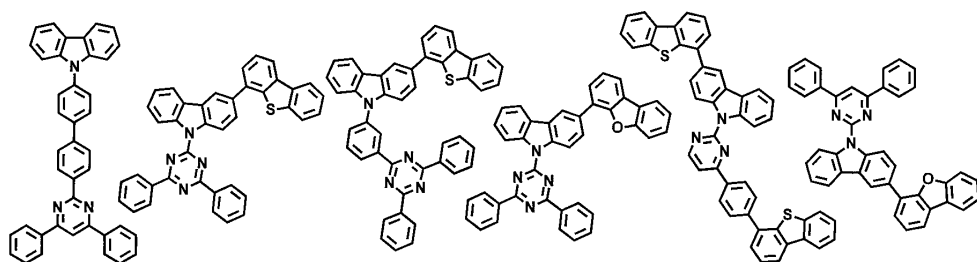
[0094] 구체적으로 상기 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



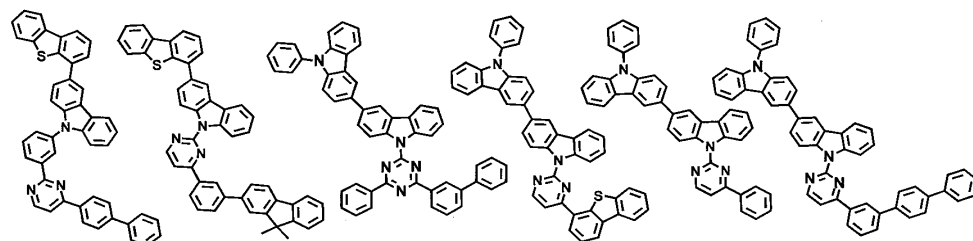
[0095]



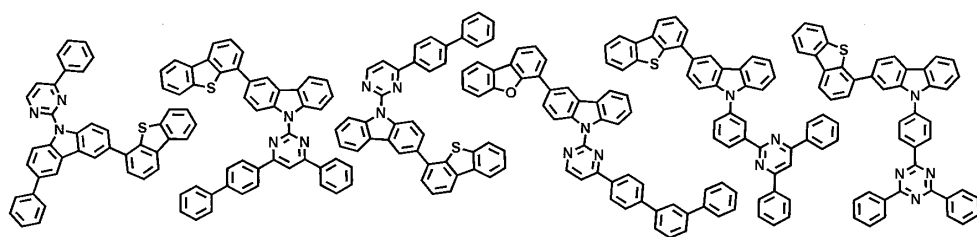
[0096]



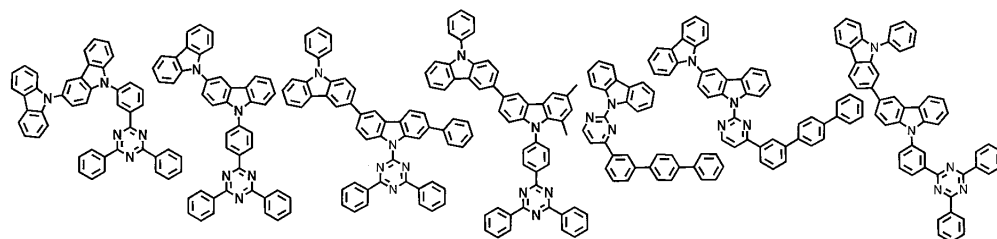
[0097]



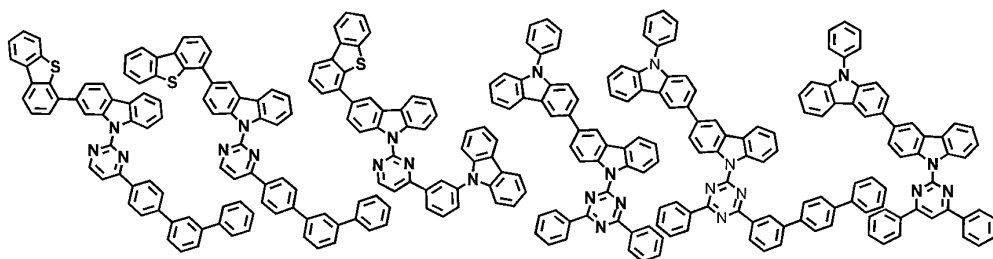
[0098]



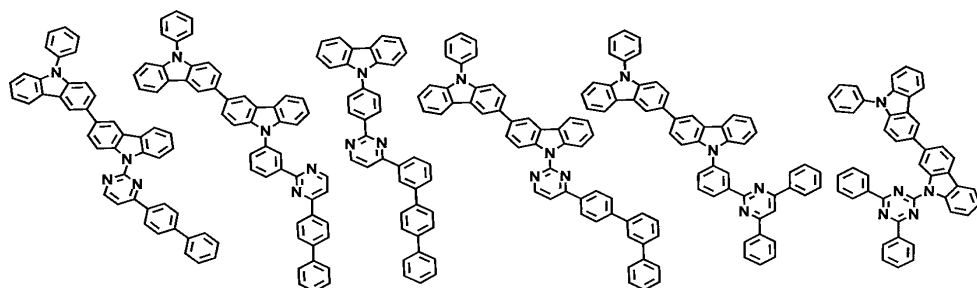
[0099]



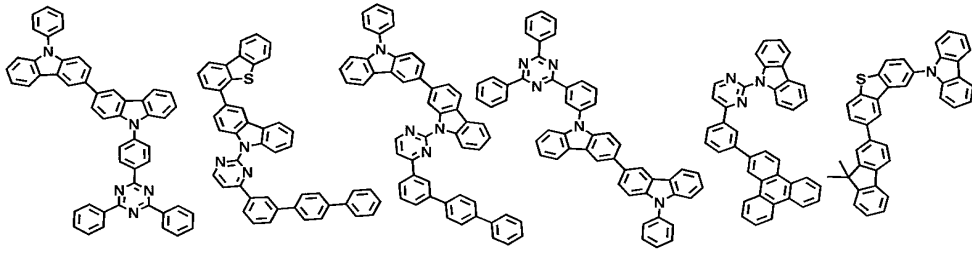
[0100]



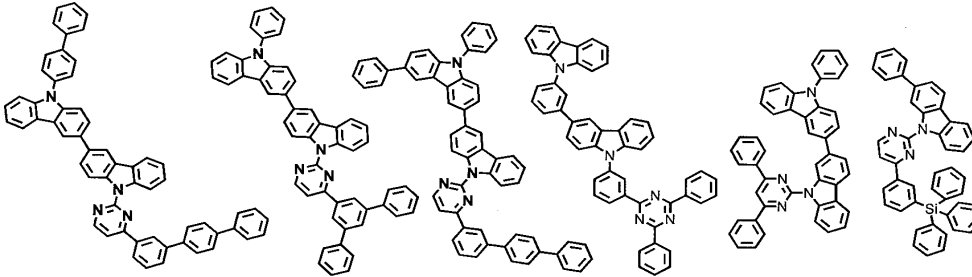
[0101]



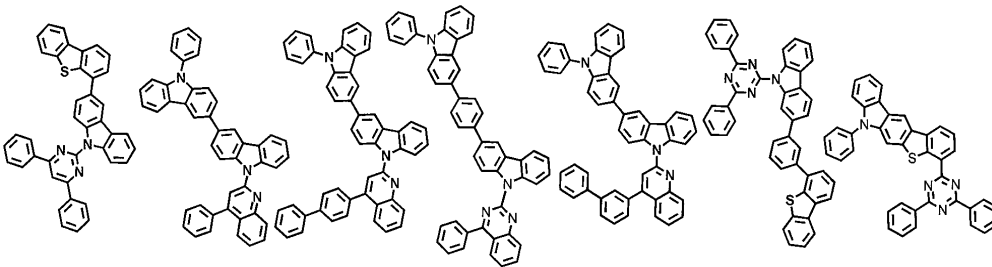
[0102]



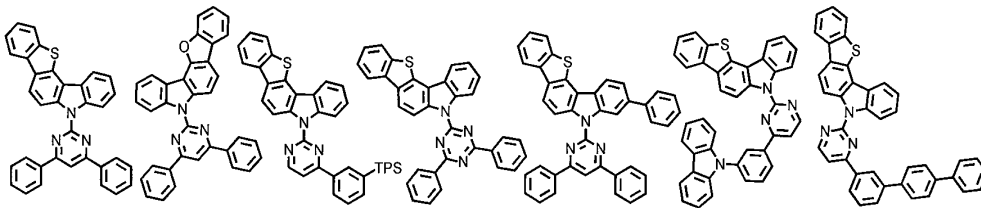
[0103]



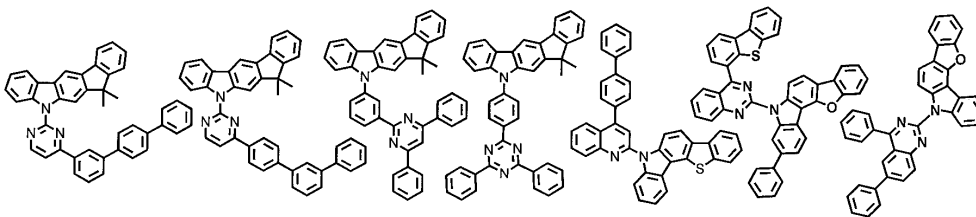
[0104]



[0105]



[0106]

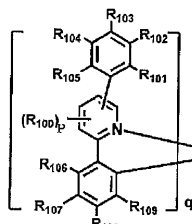


[0107]

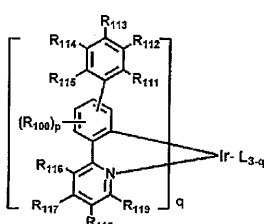
[0108] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로는 하나 이상의 인광 도판트가 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 착체 화합물이 바람직하고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 착체 화합물이 더욱 바람직하며, 오르토 메탈화 이리듐 착체 화합물이 더더욱 바람직하다.

[0109] 상기 인광 도판트는 하기 화학식 5 내지 화학식 7로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

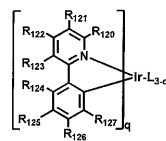
[화학식 5]



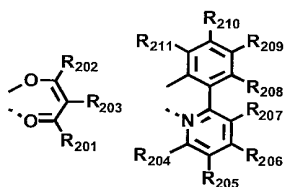
[화학식 6]



[화학식 7]

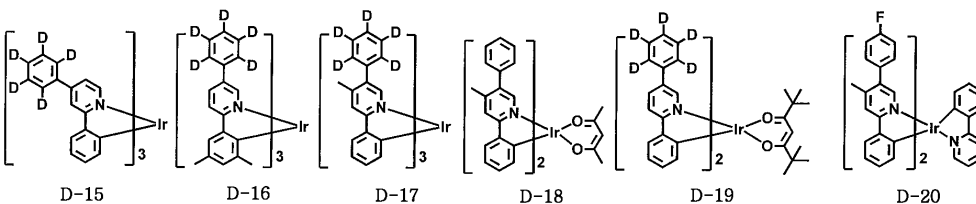
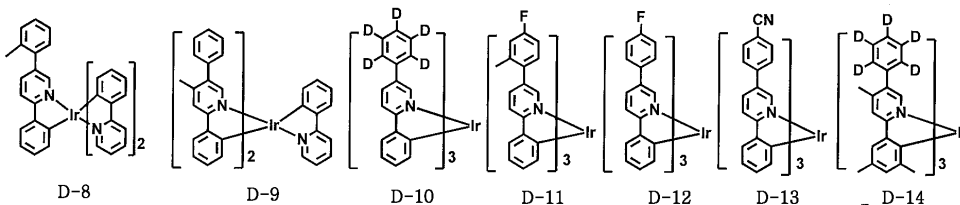
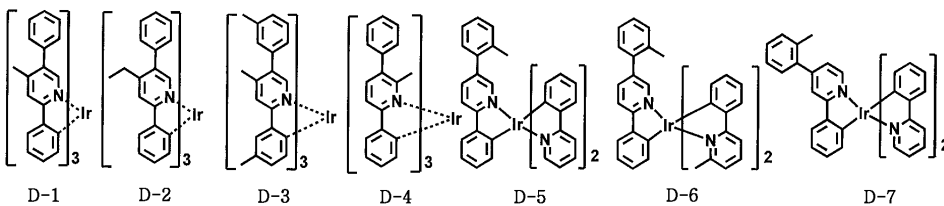


상기 화학식 5 내지 7에서, L은 하기 구조에서 선택되고;

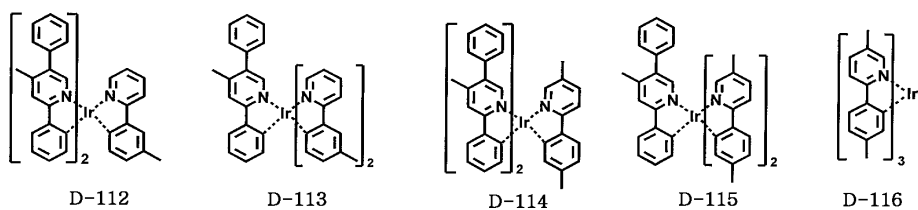
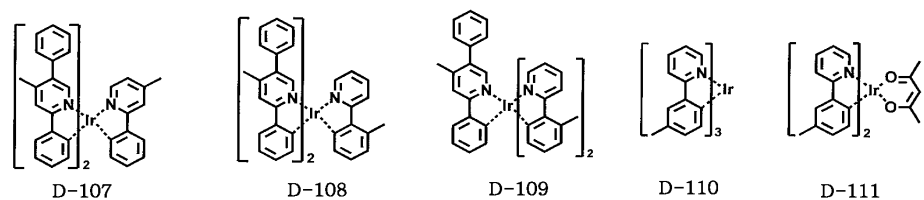
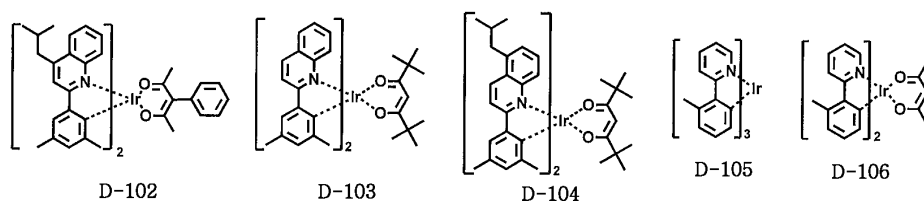
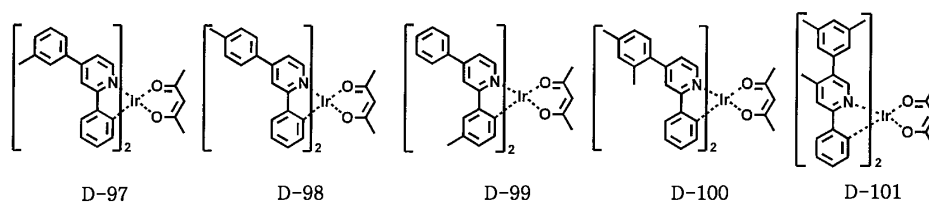
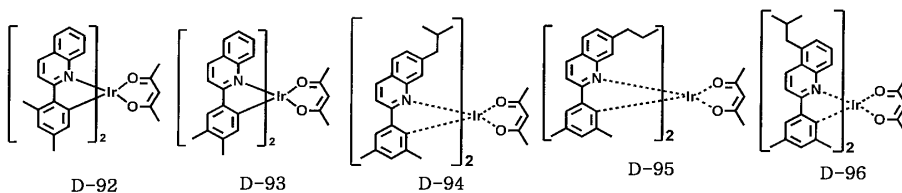
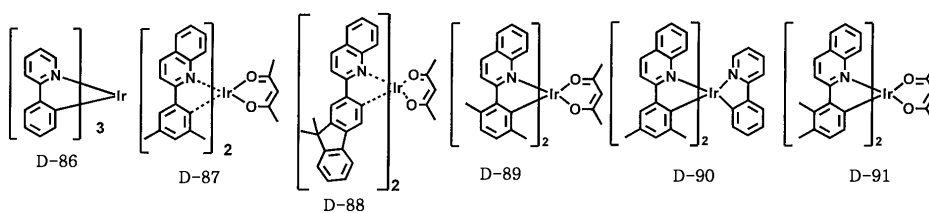
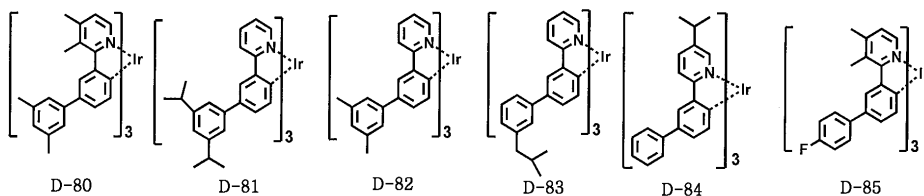
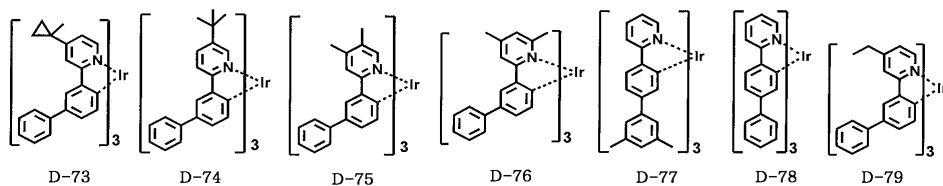


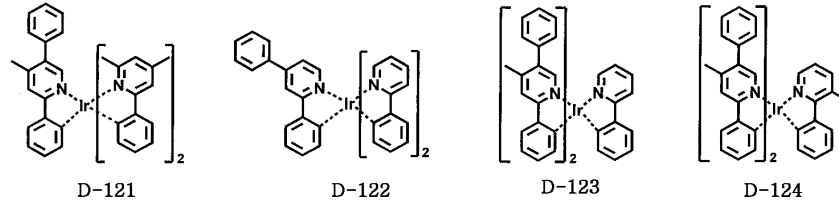
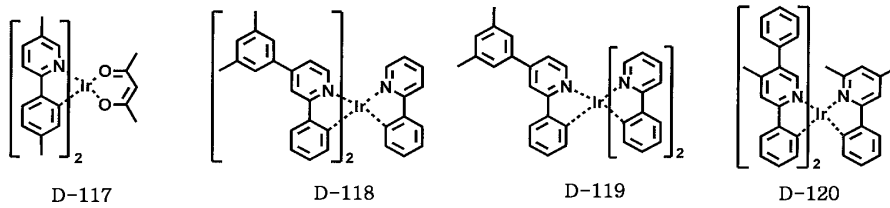
R₁₀₀은 수소, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이며; R₁₀₁ 내지 R₁₀₉ 및 R₁₁₁ 내지 R₁₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 시아노, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이고; R₁₂₀ 내지 R₁₂₃는 인접 치환기와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리(예: 퀴놀린)를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇가 아릴기인 경우 인접기와 연결되어 (3-30원)단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리(예: 플루오렌)를 형성할 수 있고; 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며; R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 또는 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이며; o 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, o 또는 p가 각각 2이상의 정수인 경우 각각의 R₁₀₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; q는 1 내지 3의 정수이다.

상기 인광 도판트 재료의 구체적인 예로는 다음과 같다.









본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 정공전달층 재료로서 본 발명의 화합물을 포함한다.

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 포함할 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 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, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 나아가 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 더 포함할 수 있다.

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 오렌지색 발광층을 더 포함할 수도 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 “표면층”이라고 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 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), Si_3N_4 또는 SiAlON 등이 있고, 할로젠화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 회토류 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, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 회토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

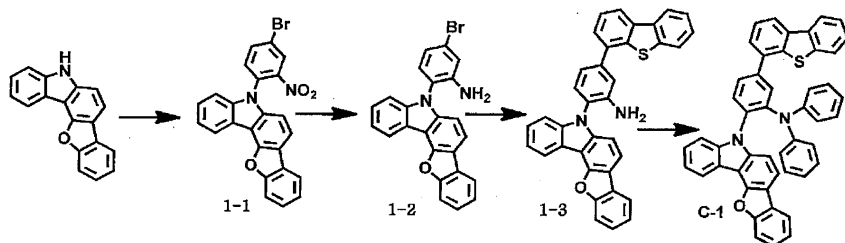
본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나 스핀 코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중의 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

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.

[0145] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0146] [실시예 1] 화합물 C-1의 제조



[0147]

[0148] 화합물 1-1의 합성

[0149] 반응용기에 5H-벤조푸로[3,2-c]카바졸 (30 g, 117 mmol), 4-브로모-1-플루오로-2-니트로벤젠 (26 g, 117 mmol), 세슘카보네이트 (46 g, 140 mmol), 및 디메틸설폭사이드 300 mL을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응용액을 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 세척하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압 증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 (45 g, 85 %)을 얻었다.

[0150] 화합물 1-2의 합성

[0151] 반응용기에 화합물 1-1 (30 g, 66 mmol), 수화염화주석(II) (44.4 g, 200 mmol), 및 에틸아세테이트 700 mL를 넣고 2시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응용액을 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러번 세척하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2 (25 g, 83 %)을 얻었다

[0152] 화합물1-3의 합성

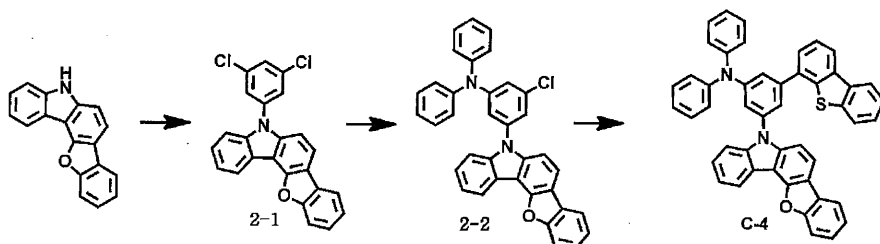
[0153] 반응용기에 화합물 1-2 (23 g, 54 mmol), 4-디벤조싸이오펜 보론산 (15 g, 65 mmol), 팔라듐(0) 테트라키스(트라이페닐포스핀) (2.5 g, 2.2 mmol), 탄산칼륨 (15 g, 108 mmol), 톨루엔 150 mL, 에탄올 50 mL, 및 증류수 50 mL을 첨가한 후 2시간 동안 환류하였다. 반응이 끝난 후 증류수로 세척하였다. 에틸아세테이트로 추출한 뒤 황산마그네슘으로 건조하였다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-3 (29.5 g (정량적수율))를 얻었다.

[0154] 화합물 C-1의 합성

[0155] 반응용기에 화합물 1-3 (15.5 g, 29.2 mmol), 아이오도벤젠 (10 mL, 88 mmol, d=1.823), 팔라듐(II) 아세테이트 (1 g, 4.4 mmol), 트리-t-부틸 포스핀 (4 mL, 50 %, 8.8 mmol), 나트륨 tert-부톡사이드 (8.5 g, 88 mmol), 및 o-자일렌 150 mL를 넣고 48 시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 고체는 여과하여 메틸렌 클로라이드(MC)로 세척하였다. 여액을 감압증류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-1 (6.4 g, 32 %)를 얻었다.

[0156] 물성데이터: 녹는점 284°C, UV 352 nm (톨루엔 내에서), PL 407 nm (톨루엔 내에서), 분자량 683.54[M+1]

[0157] [실시예 2] 화합물 C-4의 제조



[0158]

[0159] 화합물 2-1의 합성

[0160] 반응용기에 5H-벤조푸로[3,2-c]카바졸 (30 g, 117 mmol), 1-브로모-3,5-디클로로벤젠 (40 g, 176 mmol), 아이오딘화구리(I) (11 g, 59 mmol), 에틸렌디아민 (15 mL, 234 mmol), 인산칼륨 (50 g, 234 mmol), 및 톨루엔 600 mL을 넣고 밤새 환류하였다. 반응용액을 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 세척하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-1 (28 g, 60 %)을 얻었다.

[0161] 화합물 2-2의 합성

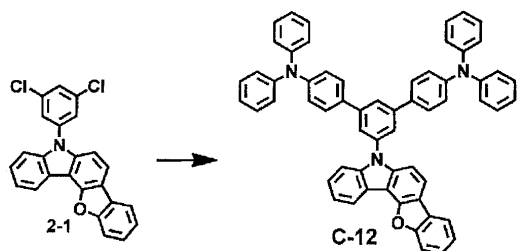
[0162] 반응용기에 화합물 2-1 (14.3 g, 35.5 mmol), 디페닐아민 (6 g, 35.5 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (0.16 g, 0.71 mmol), S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐) (0.58 g, 1.42 mmol), 나트륨 t-부톡사이드 (4 g, 43 mmol), 및 o-자일렌 350 mL를 넣고 밤새 교반하였다. 상온으로 식힌 반응용액을 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 세척하였다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-2 (12.5 g, 66 %)을 얻었다.

[0163] 화합물 C-4의 합성

[0164] 반응용기에 화합물 2-2 (12 g, 22.4 mmol), 4-디벤조싸이오펜 보론산 (7.2 g, 27 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (0.25 g, 0.9 mmol), S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐) (0.55 g, 1.3 mmol), 탄산칼륨 (12 g, 56 mmol), 톨루엔 75 mL, 1,4-디옥산 25 mL, 및 증류수 25 mL을 첨가한 후 밤새 환류하였다. 반응이 끝난 후 증류수로 세척하였다. 에틸아세테이트로 추출한 뒤 황산마그네슘으로 건조하였다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-4 (10 g, 67 %)을 얻었다.

[0165] 물성데이터: 녹는점 238℃, UV 342 nm (톨루엔 내에서), PL 400 nm (톨루엔 내에서), 분자량 683.54[M+1]

[0166] [실시예 3] 화합물 C-12의 제조



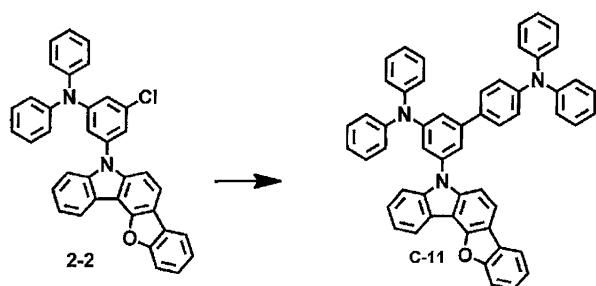
[0167]

[0168] 화합물 C-12의 합성

[0169] 반응용기에 화합물 2-1 (7.5 g, 18.5 mmol), 4-(디페닐아미노)페닐 보론산 (12.3 g, 42.5 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (0.35 g, 1.5 mmol), S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐) (0.9 g, 2.2 mmol), 인산칼륨 (12 g, 55.5 mmol), 톨루엔 100 mL, 1,4-디옥산 25 mL, 및 증류수 25 mL을 첨가한 후 밤새 환류하였다. 반응이 끝난 후 증류수로 세척하였다. 에틸아세테이트로 추출한 뒤 황산마그네슘으로 건조하였다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-12 (9.4 g, 62 %)을 얻었다.

[0170] 물성데이터: 녹는점 178℃, UV 354 nm (톨루엔 내에서), PL 396 nm (톨루엔 내에서), 분자량 821.59[M+1]

[0171] [실시예 4] 화합물 C-11의 제조



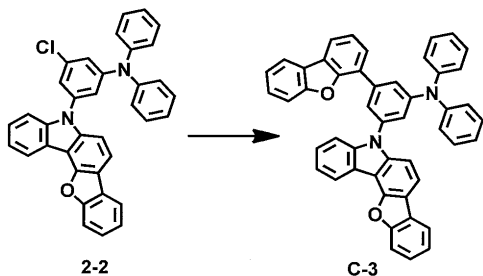
[0172]

[0173] 화합물 C-11의 합성

[0174] 반응용기에 화합물 2-2 (12 g, 22.4 mmol), 4-(디페닐아미노)페닐 보론산 (7.8 g, 26.9 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (0.20 g, 0.90 mmol), S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐) (0.55 g, 1.34 mmol), 인산 칼륨 (12 g, 55.5 mmol), 톨루엔 120 mL, 1,4-디옥산 30 mL, 및 증류수 30 mL을 첨가한 후 밤새 환류하였다. 반응이 끝난 후 증류수로 세척하였다. 에틸아세테이트로 추출한 뒤 황산마그네슘으로 건조하였다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-11 (11.8 g, 71 %)을 얻었다.

[0175] 물성데이터: 녹는점 160℃, UV 312 nm (톨루엔 내에서), PL 396 nm (톨루엔 내에서), 분자량 821.59[M+1]

[0176] [실시예 5] 화합물 C-3의 제조



[0177] 화합물 C-3의 합성

[0178] 반응용기에 화합물 2-2 (11.2 g, 20.9 mmol), 4-디벤조푸란 보론산 (6.2 g, 29.3 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트 (0.23 g, 1.0 mmol), S-포스(2-디사이클로포스포노-2',6'-디메톡시페닐) (0.60 g, 1.04 mmol), 탄산칼륨 (11.1 g, 52.3 mmol), 톨루엔 70 mL, 1,4-디옥산 25 mL 및 증류수 25 mL을 첨가한 후 밤새 환류하였다. 반응이 끝난 후 증류수로 세척하였다. 에틸아세테이트로 추출한 뒤 황산마그네슘으로 건조하였다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-3 (4.2 g, 30 %)을 얻었다.

[0180] 물성데이터: 녹는점 243℃, UV 362 nm (톨루엔 내에서), PL 415 nm (톨루엔 내에서), 분자량 667.76[M+1]

[0181] [소자 제조예1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0182] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N^{1'}-([1,1'-비페닐]-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐벤젠-1,4-디아민)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기관 위에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 본 발명의 화합물 C-1을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 9-(4-([1,1':3',1''-터페닐]-4-일)피리미딘-2-일)-9'-페닐-9H,9'H-3,3'-비카바졸을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 전체에 대하여 도판트를 15 중량%로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 각각 50 중량%씩 도핑함으로써 30 nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10⁻⁶ torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0183] 그 결과, 2.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1300 cd/m²의 녹색 발광이 확인되었다.

[0184] [소자 제조예 2] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

- [0185] 정공전달층으로서 화합물 **C-4**을 20 nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 제조예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0186] 그 결과, 11.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 5100 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0187] **[소자 제조예 3] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0188] 정공전달층으로서 화합물 **C-12**을 20 nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 제조예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0189] 그 결과, 3.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1500 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0190] **[소자 제조예 4] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0191] 정공전달층으로서 화합물 **C-11**을 20 nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 제조예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0192] 그 결과, 15.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 7600 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0193] **[소자 제조예 5] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0194] 정공전달층으로서 화합물 **C-3**을 20 nm 두께로 증착한 것 이외에는 소자 제조예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0195] 그 결과, 9.8 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 4700 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0196] **[비교예] 종래의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작**
- [0197] 정공전달층으로서 N,N'-디(4-비페닐)-N,N'-디(4-비페닐)-4,4'-디아미노비페닐을 20 nm 두께로 증착한 것 이외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0198] 그 결과, 27.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 10730 cd/m^2 의 녹색 발광이 확인되었다.
- [0199] 본 발명에서 개발한 유기 전계 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 사용한 소자는 발광특성, 특히 전류효율이 뛰어나다.

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	KR1020140141933A	公开(公告)日	2014-12-11
申请号	KR1020130063303	申请日	2013-06-03
[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	YANG SOO JIN 양수진 AHN HEE CHOON 안희춘 LEE TAE JIN 이태진 KIM CHI SIK 김치식 CHO YOUNG JUN 조영준 LEE KYUNG JOO 이경주		
发明人	양수진 안희춘 이태진 김치식 조영준 이경주		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/04 H01L51/50		
CPC分类号	C07D495/04 H01L51/0067 H01L51/0071 C09K11/06 H01L51/0061 H01L51/0085 C07D491/048 C07D487/04 H01L51/5056 C07D409/10 H01L51/5016 H01L51/0062 C07D491/04 H01L51/0059 H01L51/0065 H01L51/0068 H01L51/5012		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本公开涉及有机电致发光化合物和包含其的有机电致发光器件。通过使用本公开的有机电致发光化合物，可以提供显示出优异电流效率的有机电致发光器件。

