



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0124886

(43) 공개일자 2015년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)

C07D 209/82 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0047543

(22) 출원일자 2015년04월03일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020140051726 2014년04월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인

룸엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

김치식

경기도 화성시 동탄반석로 71 숲빛마을쌍용예가아파트 441동 1201호

양정은

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

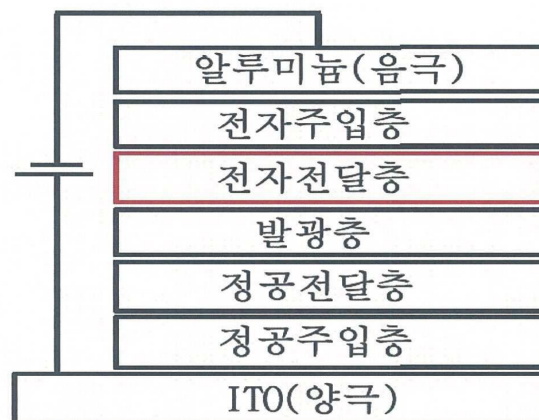
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 전자전달재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 전자전달재료 및 상기 재료를 전자전달층에 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전자전달재료용 화합물은 종래의 재료에 비해 빠른 전자 이동도 특성을 보여 상기 화합물을 포함하는 발광 소자는 낮은 구동전압 특성과 함께 높은 효율을 보였으며, 수명 특성 또한 우수한 것으로 확인되었다. 또한, 상기 전자전달용 화합물은 색좌표도 우수하여 청색 발광을 나타내는데 효과적이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1018 (2013.01)

(72) 발명자

조영준

경기도 성남시 분당구 판교로 393 봇들마을이지더
원아파트 204동 701호

최경훈

경기도 화성시 동탄중앙로 189 시범다운마을월드메
르디앙반도유보라아파트 337동 801호

조상희

경기도 수원시 영통구 권선로 908번길 72 래미안영
통마크원 102동 401호

심재훈

서울특별시 영등포구 국제금융로 79 한양아파트 H
동 407호

나홍엽

서울특별시 영등포구 국회대로37길 22 금호어울림
아파트 103동 401호

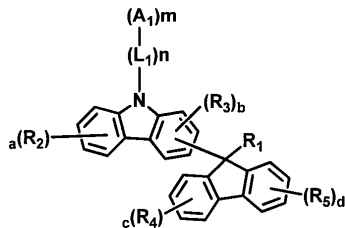
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자전달재료.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

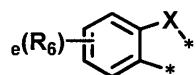
A₁은 치환 또는 비치환된 질소-함유 (5-30원)헤테로아릴기이고;

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴렌기이며;

R₁은 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;

R₂는 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기, 또는 화학식 2이거나;

[화학식 2]



R₂는 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성하고;

R₃은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;

X는 O, S, NR₁₁ 또는 SiR₁₂R₁₃이고;

R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상

기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R_{11} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환 (C3-C30) 단일 환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

a, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a, c, d 또는 e가 2 이상인 경우 각각의 R_2 , R_4 , R_5 또는 R_6 은 동일하거나 상이할 수 있으며;

b는 1 내지 3의 정수이고, b가 2 이상인 경우 각각의 R_3 은 동일하거나 상이할 수 있고;

n은 0 또는 1의 정수이며;

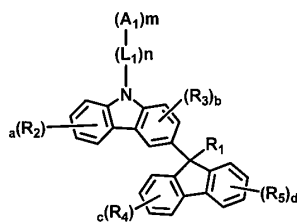
m은 1 또는 2의 정수이고;

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

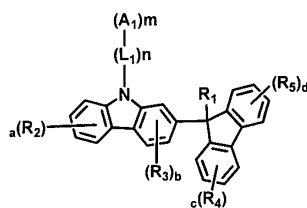
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3, 4 또는 5로 표시되는, 전자전달재료.

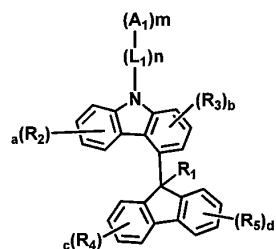
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 3 내지 5에서,

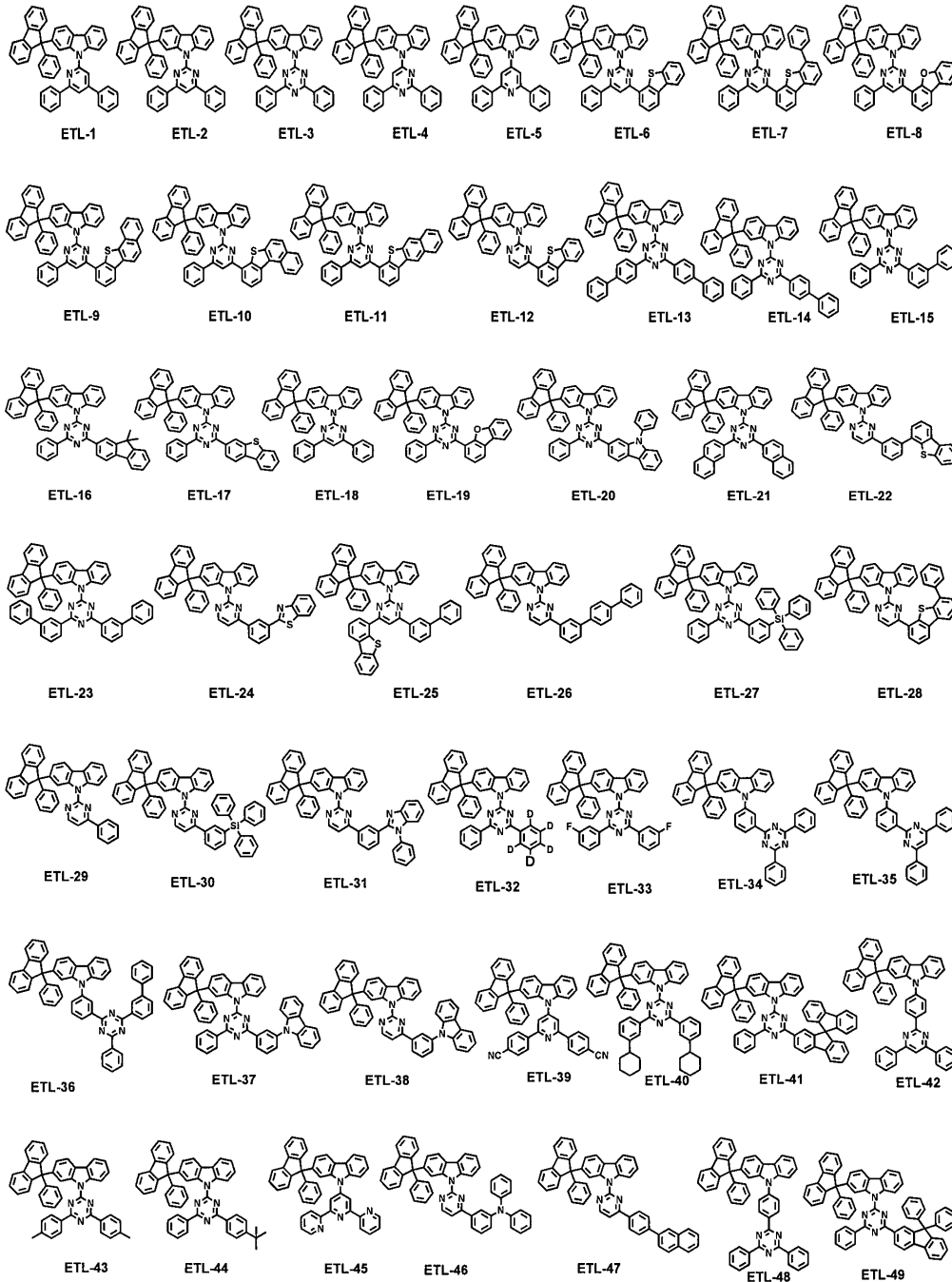
A_1 , L_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , a, b, c, d, m 및 n은 청구항 1에서의 정의와 동일하다.

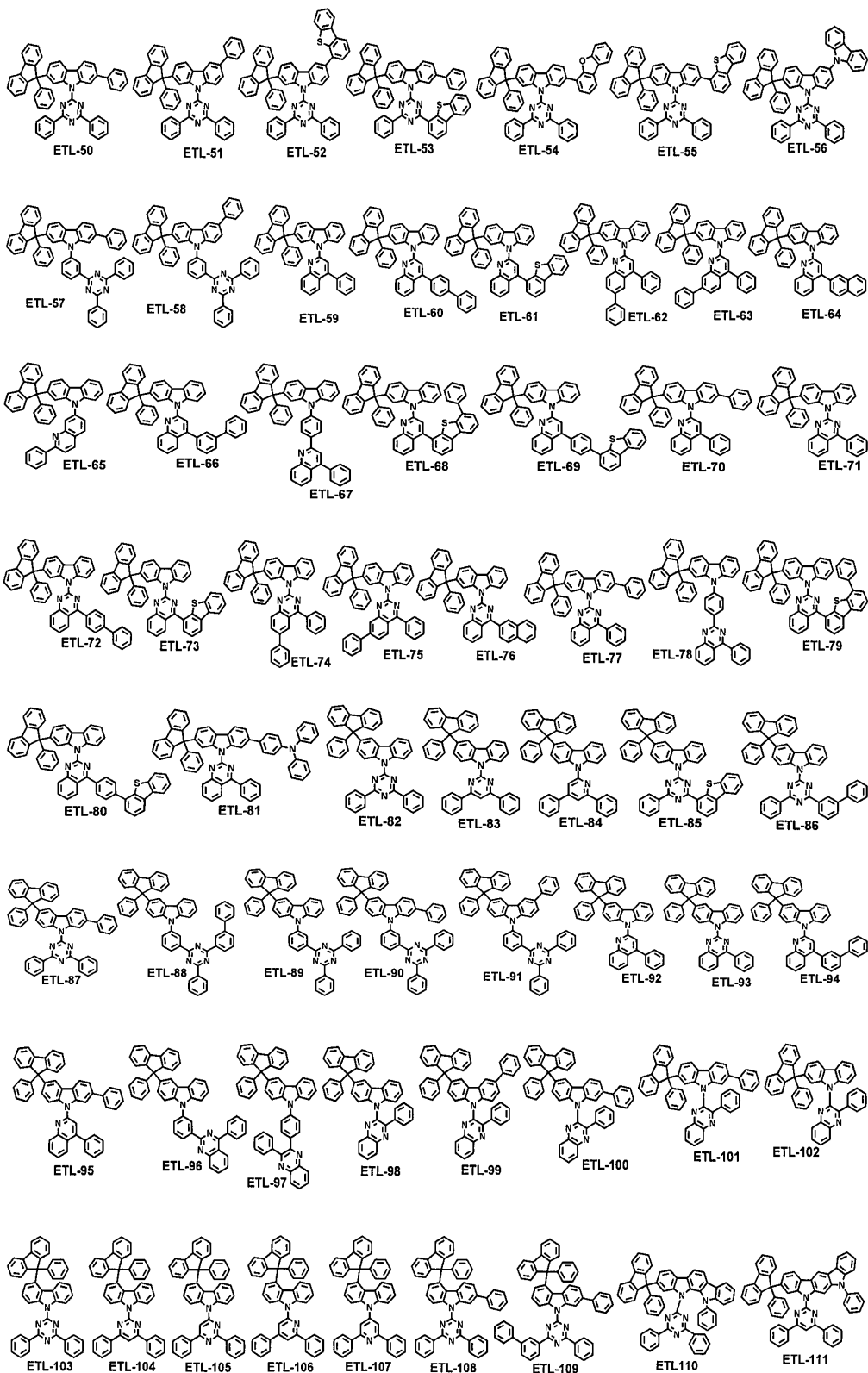
청구항 3

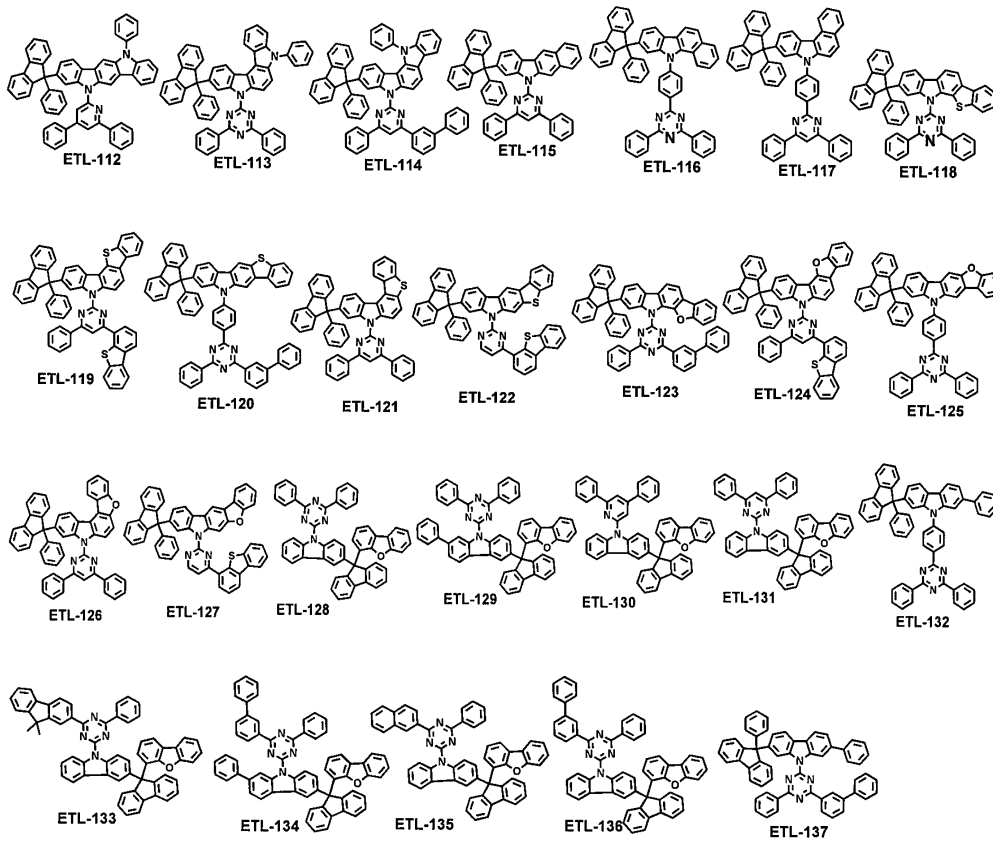
제1항에 있어서, A₁은 치환 또는 비치환된 피리딘, 치환 또는 비치환된 피리미딘, 치환 또는 비치환된 트리아진, 치환 또는 비치환된 피라진, 치환 또는 비치환된 퀴놀린, 치환 또는 비치환된 퀴나졸린, 치환 또는 비치환된 퀴녹살린, 치환 또는 비치환된 나프틸리딘, 또는 치환 또는 비치환된 페난트롤린인 것인, 전자전달재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 것인, 전자전달재료.







청구항 5

제1항에 기재된 화학식 1의 화합물을 포함하는 전자전달재료와 환원성 도판트를 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 환원성 도판트가 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것인, 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전자전달재료 및 상기 전자전달재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

전계 발광 소자(electroluminescence 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 다이아민과 알루미늄 착물을 이용하는 유기 전계 발광 소자를 처음으로 개발하였다[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

유기 전계 발광 소자(organic electroluminescence device: OLED)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 발광 유기 화합물이 여기 상태로 되며, 발광 유기 화합물의 여기 상태가 기저 상태로 돌아가면서 에너지를 빛으로 방출하여 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 유리 전이온도와 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]

한편, 유기 전계 발광 소자에서 전자전달재료는 음극으로부터 전자를 발광층으로 원활히 수송하고 발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제하여 발광층 내의 정공과 전자의 재결합 기회를 증가시키는 역할을 하는 것으로, 전자친화성이 우수한 재료가 사용된다. 종래에는 Alq_3 와 같은 발광 기능을 가진 유기 금속 착체의 전자 이동 능력이 우수하여 전자전달재료로서 사용되었다. 그러나, Alq_3 는 다른 층으로의 이동이 문제가 되었고 청색 발광 소자에 사용되는 경우 색순도가 저하되는 문제점이 있었다. 따라서, 상기한 문제점이 없으면서도 전자친화도가 높아 유기 전계 발광 소자에 사용되는 경우 빠른 전자 이동 특성을 보여 발광 소자가 높은 발광 효율을 나타낼 수 있는 새로운 전자전달재료가 요구되었다.

[0006]

대한민국 특허공보 제10-0957288호 및 제10-0948700호는 각각 카바졸릴기에 질소-함유 헤테로사이클기가 결합된 화합물 및 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기에 질소-함유 헤테로사이클기가 결합된 화합물을 기재하고 있다. 그러나, 상기 화합물들은 발광층에 포함되는 재료이며, 상기 특허공보들은 전자전달재료로서 종래 사용되었던 금속 착체 화합물, 또는 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸 또는 티아디아졸 유도체 등을 기재하고 있을 뿐이다.

[0007]

본 발명자들은 종래 발광층에 사용되었던, 카바졸-플루오렌 골격을 갖고 카바졸의 질소 원자에 질소-함유 헤테로사이클이 결합되어 있는 구조의 화합물을 전자전달재료로서 전자전달층에 사용하는 경우, 상기 전자전달층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 고효율이 얻어지고 수명이 증가됨을 확인하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008]

(특허문헌 0001) 대한민국 특허공보 제10-0957288호(공고일: 2010년 5월 12일)

(특허문헌 0002) 대한민국 특허공보 제10-0948700호(공고일: 2010년 3월 22일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

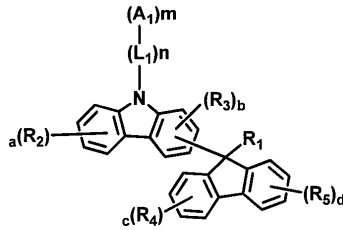
본 발명의 목적은 유기 전계 발광 소자에 고효율과 장수명을 부여하는 수단을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010]

상기의 과제를 연구한 결과, 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자전달재료가 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

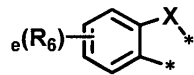
A₁은 치환 또는 비치환의 질소-함유 (5-30원)헤테로아릴기이고;

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴렌기이며;

R₁은 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;

R₂는 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기, 또는 화학식 2이거나;

화학식 2



R₂는 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성하고;

R₃은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;

X는 O, S, NR₁₁ 또는 SiR₁₂R₁₃이고;

R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치

환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 치환 또는 비치환 (C3-C30) 단일 환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0023] a, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a, c, d 또는 e가 2 이상인 경우 각각의 R_2 , R_4 , R_5 또는 R_6 은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0024] b는 1 내지 3의 정수이고, b가 2 이상인 경우 각각의 R_3 은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0025] n은 0 또는 1의 정수이며;

[0026] m은 1 또는 2의 정수이고;

[0027] 상기 헤테로아릴 및 헤테로아릴렌은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면 고효율 및 장수명을 유기 전계 발광 소자에 부여하는 전자전달재료가 제공되며, 이를 이용한 발광 소자, 표시 장치 또는 조명 장치의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 전자전달층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 구성의 예를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 소자 제조예 1 및 비교예 1에 따라 각각 제조된 유기 전계 발광 소자의 휘도(cd/m^2)에 따른 전류 효율(cd/A)을 그래프로 도시한 것이다.

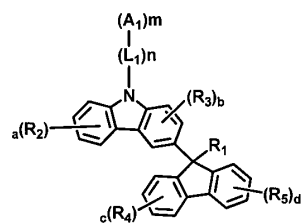
도 3은 본 발명에 따른 전자전달 층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 에너지 다이어그램을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안된다.

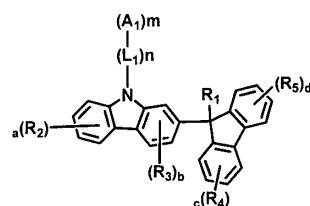
[0031] 상기 화학식 1의 화합물은 구체적으로 하기 화학식 3, 4 또는 5로 표시된다.

화학식 3



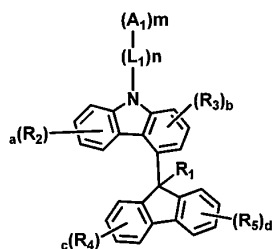
[0032]

화학식 4



[0033]

화학식 5



상기 화학식 3 내지 5에서,

A_1 , L_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , a , b , c , d , m 및 n 은 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

상기 화학식 1에서, A_1 은 바람직하게는 치환 또는 비치환된 피리딘, 치환 또는 비치환된 피리미딘, 치환 또는 비치환된 트리아진, 치환 또는 비치환된 피라진, 치환 또는 비치환된 퀴놀린, 치환 또는 비치환된 퀴나졸린, 치환 또는 비치환된 퀴녹살린, 치환 또는 비치환된 나프틸리딘, 또는 치환 또는 비치환된 페난트롤린이다.

상기 화학식 1에서, L_1 은 바람직하게는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C12)아릴렌기이다.

상기 화학식 1에서, R_1 은 바람직하게는 치환 또는 비치환 (C6-C12)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기이다.

상기 화학식 1에서, R_2 는 바람직하게는 수소, 디(C6-C12)아릴아민으로 치환 또는 비치환 (C6-C12)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기, 또는 화학식 2(여기서, X 는 O, S 또는 NR_{11} 이고, R_{11} 은 치환 또는 비치환 (C6-C12)아릴기이다)이거나, 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성한다.

본원에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬(렌)"은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬(렌)을 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-메틸헵트-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 7개, 바람직하게는 5 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 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, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페틸레닐, 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 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴기 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아

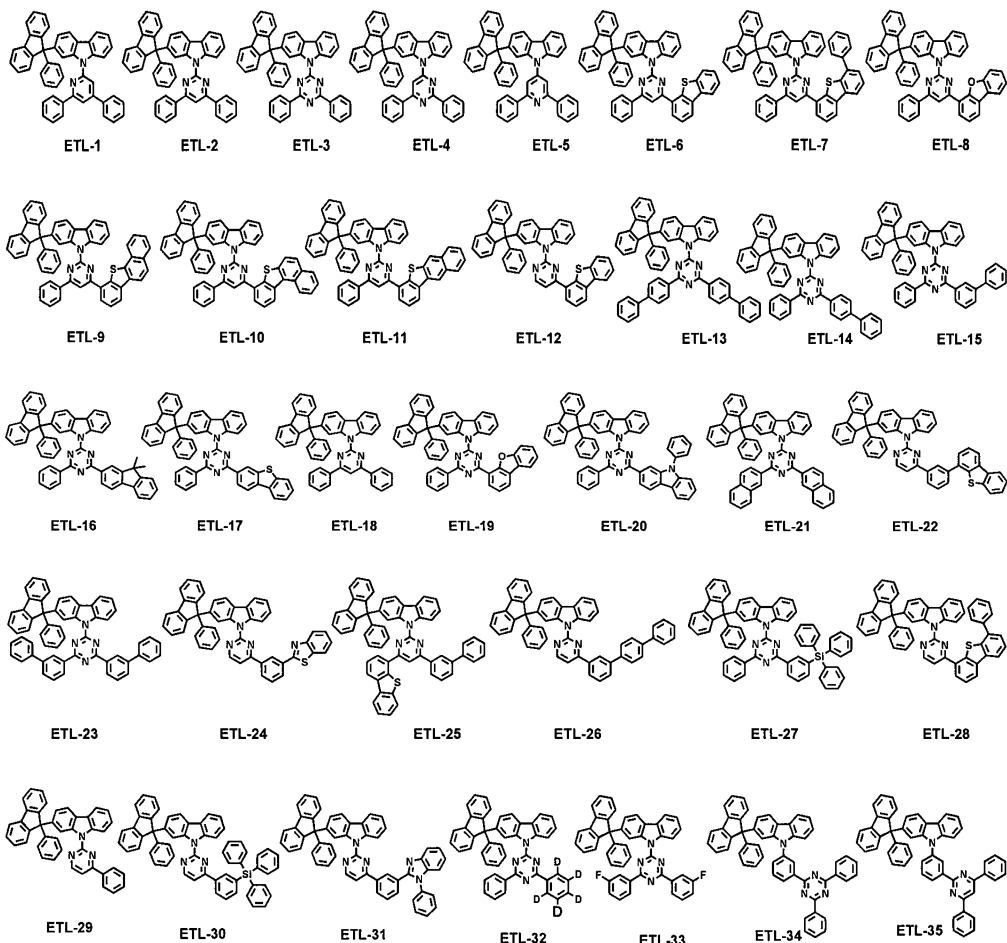
디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0042]

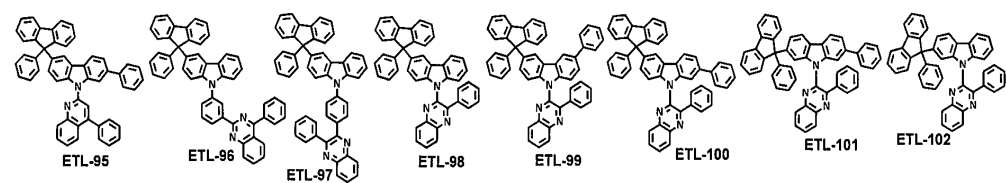
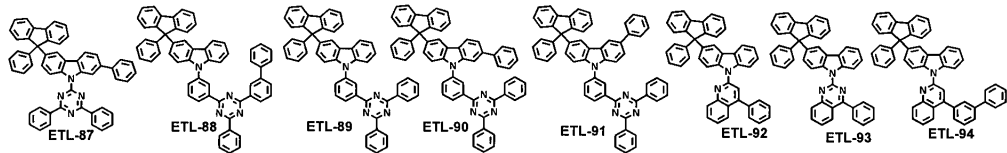
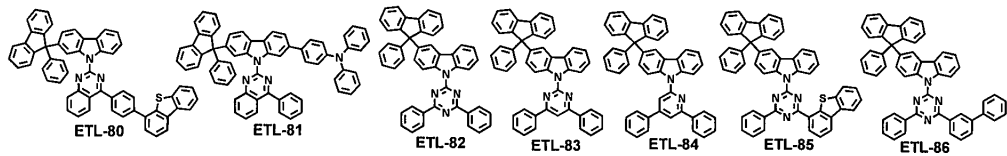
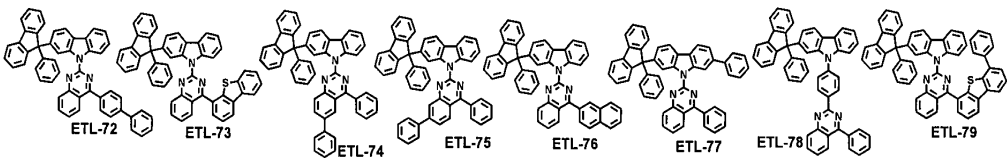
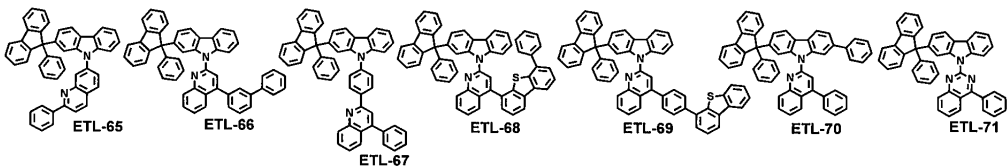
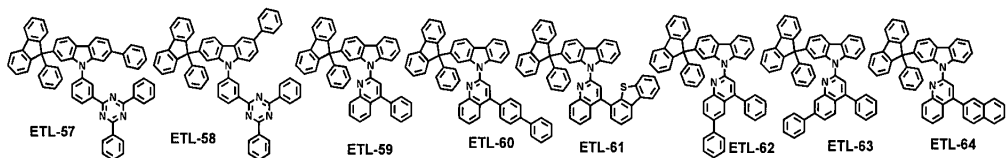
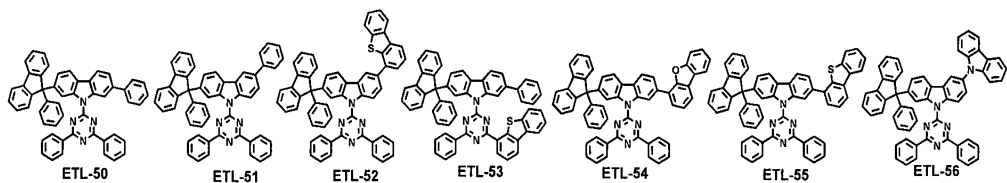
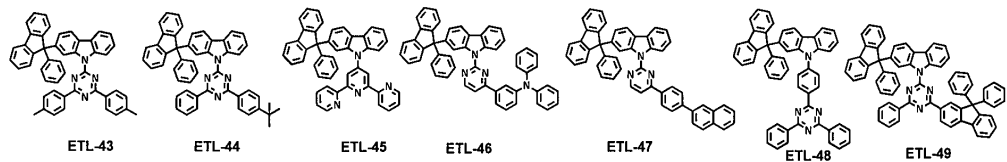
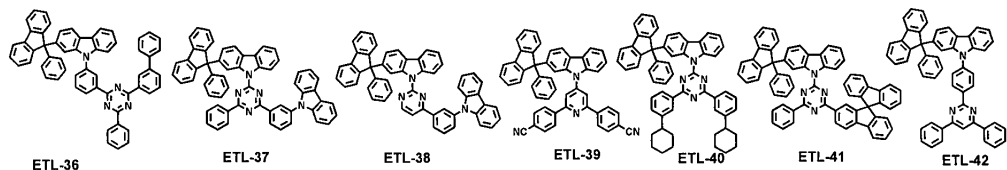
또한, 본원에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 본 발명의 상기 화학식들에서 치환 알킬(렌), 치환 알케닐, 치환 알키닐, 치환 알콕시, 치환 시클로알킬, 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 알킬실릴, 치환 아릴실릴, 치환 알킬아미노, 치환 아릴아미노, 또는 치환 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리의 치환체는 각각 독립적으로, 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (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 치환되거나 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것을 의미한다.

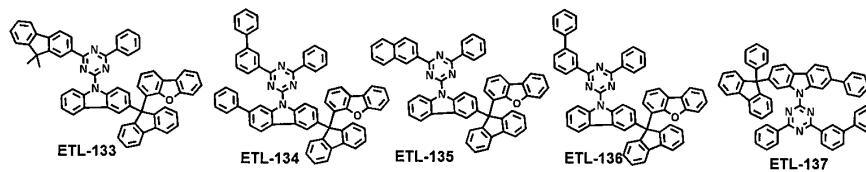
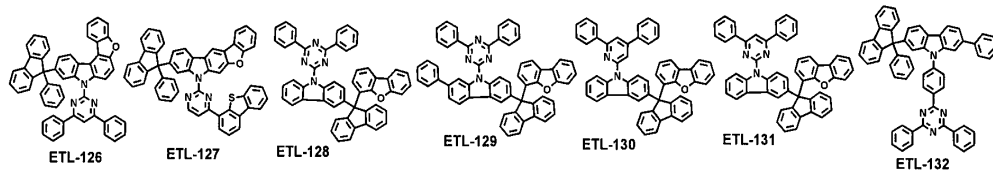
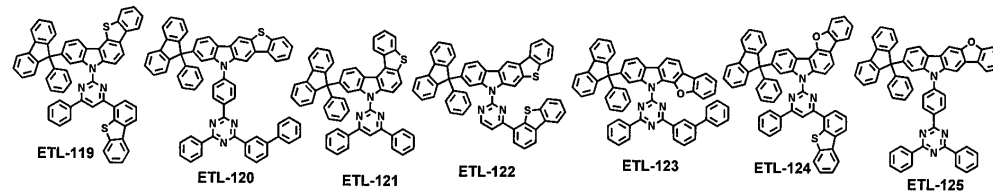
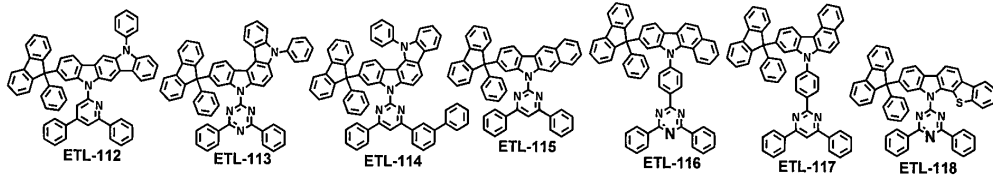
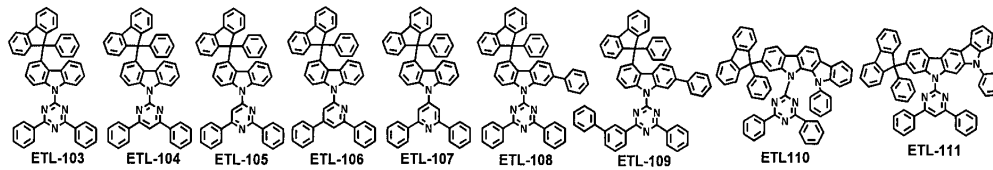
[0043]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되나, 이에 제한되는 것은 아니다.



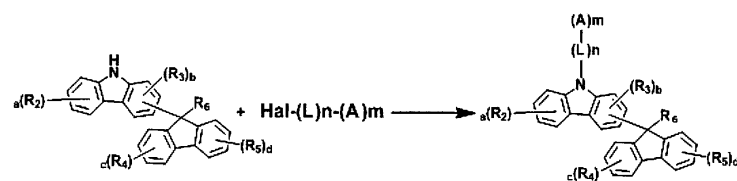
[0048]



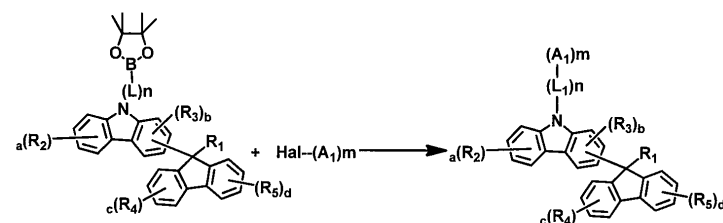


본 발명에 따르는 전계전달재료에 사용되는 화학식 1의 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면, 하기 반응식 1 내지 3에 따라 제조할 수 있다.

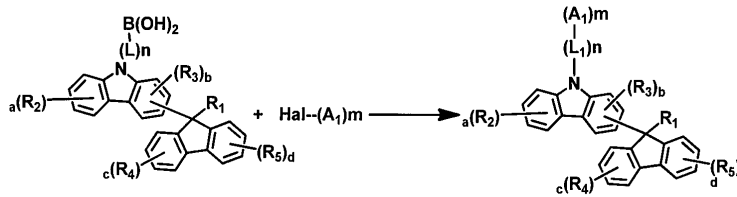
[반응식 1]



[반응식 2]



[0068] [반응식 3]



[0069]

[0070]

상기 반응식 1 내지 3에서, A 및 L은 각각 화학식 1에서의 A₁ 및 L₁에 대한 정의와 동일하고, A₁, L₁, R₁ 내지 R₆, a, b, c, d, m 및 n은 화학식 1에서의 정의와 동일하며, Hal는 할로젠이다.

[0071]

본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함하는 전자전달재료 및 이 전자전달재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 전자전달재료는 화학식 1의 화합물 단독으로 이루어지거나, 또는 전자전달재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함하는 전자전달층용 혼합물 또는 조성물일 수도 있다.

[0072]

또한, 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트와 도판트를 함유하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 상기 발광층의 호스트 화합물에 대한 도판트 화합물의 도핑농도가 20중량% 미만인 것이 바람직하다.

[0073]

또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 전자전달재료와 환원성 도판트를 포함하는, 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0074]

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층에 전자전달재료를 포함할 수 있고, 발광층의 도판트로서 환원성 도판트를 사용할 수 있다. 상기 환원성 도판트는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토류 금속의 산화물, 알칼리 토류 금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기 착체, 알칼리 토류 금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것이다.

[0075]

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함할 수도 있다.

[0076]

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층은 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란타넘 계열 금속 및 d-전이원소의 유기 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 또는 이러한 금속을 포함하는 하나 이상의 착체화합물을 추가로 포함할 수도 있다.

[0077]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 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 알루미늄의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 상기 표면층에 의해 유기 전계 발광 소자의 구동 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는 SiO_x(1≤X≤2), AlO_x(1≤X≤1.5), SiON 또는 SiAlON 등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는 LiF, MgF₂, CaF₂, 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs₂O, Li₂O, MgO, SrO, BaO, CaO 등이 있다.

[0078]

양극과 발광층 사이에 정공주입층, 정공전달층 또는 전자차단층 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 정공주입층은 양극에서 정공전달층 또는 전자차단층으로의 정공주입 장벽(또는 정공주입 전압)을 낮출 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공전달층 또는 전자차단층도 복수의 층이 사용될 수 있다.

[0079]

발광층과 음극 사이에 전자버퍼층, 정공차단층, 전자전달층 또는 전자주입층 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 전자버퍼층은 전자주입을 조절하고 발광층과 전자주입층 사이의 계면 특성을 향상시킬 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공차단층 또는 전자전달층도 복수의

층이 사용될 수 있고, 각 층에 복수의 화합물이 사용될 수 있다.

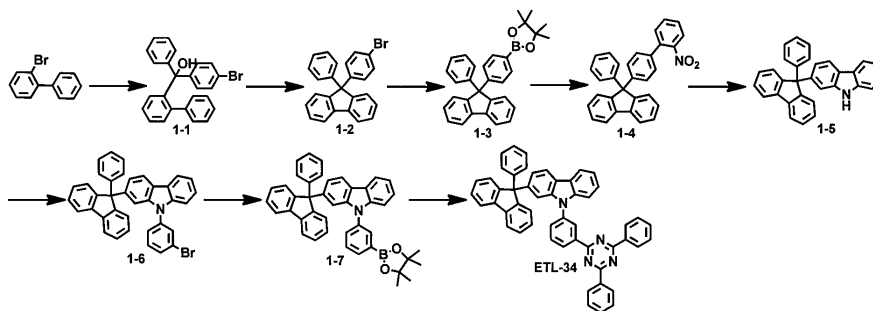
[0080] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에 전자전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역, 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진, 백색 발광을 하는 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

[0081] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막 법이나, 스핀코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0082] 습식 성막법의 경우, 각층을 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.

[0083] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 화합물, 이의 제조방법 및 이를 전자전달재료로 함유하는 소자의 발광 특성을 설명한다.

[0084] [실시예 1] 화합물 ETL-34의 제조



[0085]

[0086] 화합물 1-2의 제조

[0087] 3L 둥근 바닥 플라스크(RBF)에 2-브로모바이페닐(50g, 214mmol)을 넣고 테트라하이드로푸란(THF) 1L를 넣고 -78°C로 냉각시켰다. 2.5M n-부틸 리튬(103mL, 257mmol)을 넣고 2시간 후 (4-브로모페닐)(페닐)메탄온(56g, 214mmol)을 넣었다. 17시간 후, 혼합물을 메틸렌 클로라이드(MC)와 H₂O로 추출하고 MC층을 MgSO₄로 건조시켰다. MC층을 농축하여 화합물 1-1을 얻었다.

[0088] 3L 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-1, 염산(100mL) 및 아세트산(1L)을 넣고 환류교반하였다. 14시간 후 생성된 고체를 여과하고 여과된 고체를 클로로포름(CHCl₃)에 녹여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-2(35g, 42%)를 얻었다.

[0089] 화합물 1-3의 제조

[0090] 1L 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-2(35g, 89mmol), 비스(피나콜라토)디보란(27g, 106mmol), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 디클로라이드(Pd(PPh₃)₂Cl₂)(3.1g, 4.45mmol), 칼륨 아세테이트(KOAc)(22g, 222mmol) 및 1,4-디옥산(445mL)을 넣고 환류교반하였다. 3시간 후, 혼합물을 디클로로메탄(DCM)과 H₂O로 추출하고 DCM층을 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl₃에 녹여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-3(22g, 56%)을 얻었다.

[0091] 화합물 1-4의 제조

[0092] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-3(22g, 50mmol), 2-브로모니트로벤젠(12g, 60mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄)(1.7g, 1.5mmol), K₂CO₃(13.7g, 99.4mmol), 톨루엔(100mL), 에탄올(EtOH)(25mL) 및 H₂O(25L)를 넣고 환류교반하였다. 5시간 후, 혼합물을 DCM과 H₂O로 추출하고 DCM층을 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl₃에 녹여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-4(15g, 70%)를 얻었다.

[0093] 화합물 1-5의 제조

[0094] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-4(15g, 35mmol), 트리에틸포스파이트(P(OEt)₃)(100mL) 및 1,2-디클로로벤젠(1,2-DCB)(50mL)을 넣고 환류교반하였다. 13시간 후 용매를 증류하고 CHCl₃에 녹여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-5(8.42g, 59%)를 얻었다.

[0095] 화합물 1-6의 제조

[0096] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-5(8.4g, 21mmol), 1-브로모-3-요오도벤젠(8.7g, 31mmol), CuI(2g, 10.3mmol), 에틸렌디아민(1.4mL, 21mmol), K₃PO₄(13g, 62mmol) 및 톨루엔(103mL)을 넣고 23시간 동안 환류교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 DCM과 H₂O로 추출한 후 DCM층을 MgSO₄로 건조시켰다. DCM층을 감압 농축 후 얻어진 용액을 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-6(9.5g, 94%)을 얻었다.

[0097] 화합물 1-7의 제조

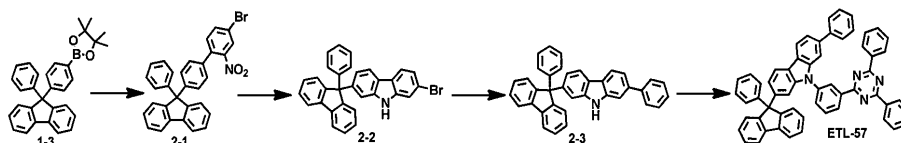
[0098] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-6(9.5g, 19.5mmol), 비스(피나콜라토)디보란(6.4g, 25mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂(684mg, 0.97mmol), KOAc(4.8g, 49mmol) 및 1,4-디옥산(196mL)을 넣고 환류교반하였다. 6시간 후, 혼합물을 DCM과 H₂O로 추출하고 DCM층을 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl₃에 녹여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-7(8g, 69%)을 얻었다.

[0099] 화합물 ETL-34의 제조

[0100] 250mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-7(8g, 13mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(4.2g, 15.7mmol), Pd(PPh₃)₄(454mg, 0.39mmol), K₂CO₃(3.6g, 26mmol), 톨루엔(30mL), EtOH(7mL) 및 H₂O(7mL)를 넣고 환류교반하였다. 3시간 후, 혼합물을 DCM과 H₂O로 추출하고 DCM층을 MgSO₄로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl₃에 녹여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 ETL-34(3.95g, 42%)를 얻었다.

[0101] 물성 데이터: mp 288°C, UV 290nm(톨루엔 중), PL 430nm(톨루엔 중), MS/EIMS 714.28

[0102] [실시예 2] 화합물 ETL-57의 제조



[0103]

[0104] 화합물 2-1의 제조

[0105] 2L 둥근 바닥 플라스크에 화합물 1-3, 35g(78mmol), 2,5-디브로모니트로벤젠 26.2g(93mmol), Pd(PPh₃)₄ 3.6g(3.1mmol), Na₂CO₃ 20.6g(195mmol), 톨루엔 400mL, 에탄올 50mL 및 물 100mL를 녹인 뒤, 130°C 하에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물은 에틸 아세테이트(EA)/H₂O로 후처리하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조 생성물은 메틸렌 클로라이드(MC):헥산(Hx)으로 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 2-1, 30g(75%)의 고체를 얻었다.

[0106] 화합물 2-2의 제조

[0107] 1L 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2-1, 30g(57.8 mmol), 트리에틸포스파이트 200mL 및 1,2-DCB 200mL를 넣고, 150°C 하에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 증류하여 고체를 얻었다. 조 생성물은 MC:Hx로 컬럼 크로

마토그래피로 분리하여 화합물 2-2, 19g(68%)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0108] 화합물 2-3의 제조

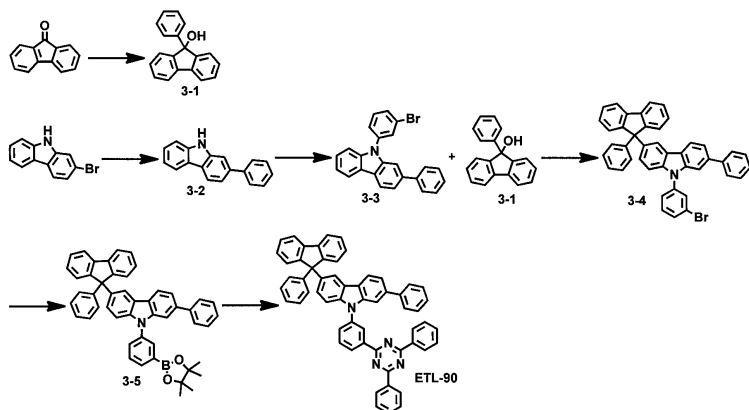
[0109] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2-2, 22.7g(47mmol), 페닐 보론산 5.7g(47mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.8g(1.5mmol), K_2CO_3 13.5g(97 mmol), 톨루엔 200mL, 에탄올 50mL 및 물 50mL를 넣고, 120℃ 하에서, 2.5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/ H_2O 로 후처리하고, MgSO_4 로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조 생성물은 MC:Hx로 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 2-3, 16g(84%)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0110] 화합물 ETL-57의 제조

[0111] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 2-3, 10g(20.6mmol), 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 9.6g(24.8mmol), 팔라듐(II) 아세테이트($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 232mg(1.0mmol), 2-디사이클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시 바이페닐(s-phos) 850mg(2.0mmol), 나트륨 3급 부톡사이드(NaOtBu) 5g(51.6mmol) 및 o-크실렌 200mL를 넣고, 180℃ 하에서, 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/ H_2O 로 후처리하고, MgSO_4 로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조 생성물은 MC:Hx로 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 ETL-57, 7.3g(45%)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0112] 물성 데이터: mp 312℃, UV 344nm(톨루엔 중), PL 427nm(톨루엔 중), MS/EIMS 791

[0113] [실시예 3] 화합물 ETL-90의 제조



[0114]

[0115] 화합물 3-1의 제조

[0116] 플라스크에 9-플루오렌온(20g, 111mmol)을 넣고 THF 554mL로 녹인 후 0℃에서 페닐마그네슘 브로마이드(36.9mL)를 천천히 넣고 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 3-1, 20g(70%)을 얻었다.

[0117] 화합물 3-2의 제조

[0118] 플라스크에 2-브로모-9H-카바졸(20g, 81.2mmol), 페닐보론산 11.9g(97.5mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 4.7g(4.06mmol), 2M K_2CO_3 121mL, 톨루엔 250mL 및 에탄올 121mL를 넣고 5시간 동안 환류교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 3-2, 17g(86%)을 얻었다.

[0119] 화합물 3-3의 제조

[0120] 플라스크에 화합물 3-2(17g, 70.0 mmol), 1-요오도-3-브로모벤젠 17.7mL(140mmol), CuI 6.6g(35mmol), K_3PO_4 44.5g(210mmol), 에틸렌디아민(EDA) 4.7mL(70.0mmol) 및 톨루엔 350mL를 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한

뒤 건조시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 3-3, 27g(97%)을 얻었다.

[0121] 화합물 3-4의 제조

[0122] 플라스크에 화합물 3-3(27g, 67.7mmol) 및 화합물 3-1(17.5g, 67.7mmol)을 넣고 DCM 522mL로 녹였다. 메탄설폰산(MSA) 중 P_2O_5 (0.04mL, 1.35mmol)를 넣어준 후 10분간 교반하였다. 반응이 끝나면 $NaHCO_3(aq)$ 를 넣어준 후 DCM으로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 화합물 3-4, 40g(95%)을 얻었다.

[0123] 화합물 3-5의 제조

[0124] 플라스크에 화합물 3-4(15g, 23.4mmol), 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(6.6g, 25.74mmol), 팔라듐(II) 클로라이드($PdCl_2(PPh_3)_4$)(659mg, 0.94mmol) 및 KOAc(10g, 102.9mmol)를 넣고 1,4-디옥산 156mL에 녹였다. 120℃에서 4시간 동안 환류시킨 후 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 3-5, 10.6g(66%)을 얻었다.

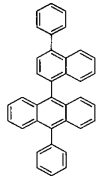
[0125] 화합물 ETL-90의 제조

[0126] 플라스크에 화합물 3-5(10.6g, 15.4mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(3.8g, 14mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (820mg, 0.77mmol), 2M K_2CO_3 60mL, EtOH 60mL 및 톨루엔 180mL를 넣고 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 EA 및 MeOH로 재결정하여 화합물 ETL-90, 4g(32.7%)을 얻었다.

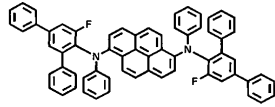
[0127] 물성 데이터: mp 256°C, UV 324nm(톨루엔 중), PL 439nm(톨루엔 중), MS/EIMS 790.95

[0128] **[소자 제조예 1] 본 발명에 따른 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자 제작**

[0129] 본 발명의 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(지오마텍사 제조)로부터 얻어진 투명 전극 ITO 박막(15Ω/□)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 증착장치 내의 셀에 $N^4, N^{4'}$ -디페닐- $N^4, N^{4'}$ -비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기관 위에 60nm 두께의 정공주입층 1을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌-헥사카보니트릴을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 1위에 5nm 두께의 정공주입층 2를 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 2 위에 20nm 두께의 정공전달층 1을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N-디([1,1'-비페닐]-4-일)-4'-(9H-카바졸-9-일)-[1,1'-비페닐]-4-아민을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공전달층 1 위에 5nm 두께의 정공전달층 2를 증착하였다. 정공주입층과 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 BH-1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 BD-1을 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 2중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공 전달층위에 20nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로서 한쪽 셀에 ETL-132를 넣고 증발시켜 35nm 두께의 전자전달층을 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 4nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 80nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.



[BH-1]



[BD-1]

[0130]

[0131]

[소자 제조예 2] 본 발명에 따른 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자 제조

[0132]

전자전달층으로서 화합물 ETL-57을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

[0133]

[소자 제조예 3] 본 발명에 따른 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자 제조

[0134]

전자전달층으로서 화합물 ETL-50을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

[0135]

[소자 제조예 4] 본 발명에 따른 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자 제조

[0136]

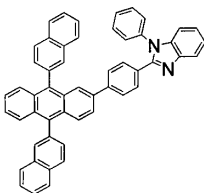
전자전달층으로서 화합물 ETL-137을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

[0137]

[비교예 1] 종래의 유기 전자전달재료용 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자 소자 제조

[0138]

전자전달층으로서 하기의 비교화합물을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.



[0139]

[0140]

이상과 같이 제작된 유기 전계 발광 소자의 휘도에 따른 전류 효율을 도 2에 그래프로 나타내었다. 또한, 상기 소자 제조예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 유기 전계 발광 소자의 1,000nit 휘도 기준의 구동전압, 발광효율 및 CIE 색좌표를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	전자 전달층	전압 (V)	효율 (cd/A)	색좌표 (x)	색좌표 (y)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
비교예 1	비교화합물	4.9	5.3	0.141	0.136	1.81	5.12
소자 제조예 1	ETL-132	4.0	7.9	0.138	0.105	1.92	5.41
소자 제조예 2	ETL-57	4.1	7.8	0.138	0.102	1.94	5.37
소자 제조예 3	ETL-50	4.2	7.8	0.138	0.102	1.84	5.51
소자 제조예 4	ETL-137	4.5	7.4	0.138	0.102	1.88	5.52

[0141]

[0142]

상기 데이터는 전자전달층 전자친화도(Ab)가 호스트 전자친화도(Ah, LUMO=1.6eV) 보다 큰 조건에서 측정된 것이며, 본원 발명에 따른 소자 제조예의 전자전달층의 전자친화도는 비교예 1에 비해 큰 값을 갖는다. 본래 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 및 HOMO(highest occupied molecular orbital) 에너지 값은 음수의 값을 가지나, 본원 발명에서 LUMO 에너지 값(A) 및 HOMO 에너지 값은 편의상 그 절대값으로 나타낸다. 또한, LUMO 에너지 값의 크기를 비교함에 있어서도 그 절대값을 기준으로 비교한다. 본원에서 LUMO 에너지 값 및 HOMO 에너지 값은 밀도 함수 이론(Density Functional Theory, DFT) 계산에 의한 값에 의한다.

[0143]

본 발명에 따르면, 도 3에 도시한 바와 같이, 전자 전달 과정에 있어 비교예 1과 비교했을 때 발광층과 전자전달층 사이에 장벽이 큰 소자 구조를 가지고 있음에도(LUMO 값 참조) 불구하고 빠른 전자 전류 특성에 따라 비교예 1에 비해 저전압 구동, 높은 효율을 가지는 유기 전계 발광 소자가 제공된다. 또한, 비교화합물에 비해 본 발명의 화합물들은 큰 HOMO 에너지 값을 가지고 있어 도 3과 같이 발광층 내에 생성된 엑시톤(exciton) 및 정공 캐리어를 효율적으로 속박시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 이에 따라, 비교화합물에 비해 본 발명의 화합물들이 순수 청색에 가까운 색좌표를 나타낸 것으로 볼 수 있다.

[0144]

비교화합물과 본 발명에 따른 전자 전류 특성 비교

[0145]

본 발명에 따른 소자 내에서의 전자전달층의 빠른 전자 전류 특성 증명을 위하여 Electron Only Device(EOD)를 제작하여 전압 특성을 비교하였다.

[0146]

소자 구조는 다음과 같이 구성하였다. 진공 증착 장비 내의 셀에 바륨, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜안트롤린(BCP)를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 위에 10nm 두께의 정공차단층(HBL)을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 BH-1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 BD-1을 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 2중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 20nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 해당화합물의 전자전달층을 33nm 두께로 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 4nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 80nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다. 표 2 에 전자전달층 재료에 따른 10mA/cm² 전압 및 50mA/cm² 전압을 나타내었다.

표 2

전자전 달층	전압(V) (10mA/cm ²)	전압(V) (50mA/cm ²)
비교화합물	4.4	5.0
ETL-132	3.2	4.3
ETL-57	3.4	4.1
ETL-50	3.5	4.8
ETL-137	3.7	4.9

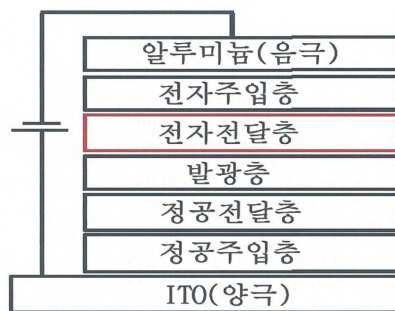
[0147]

[0148]

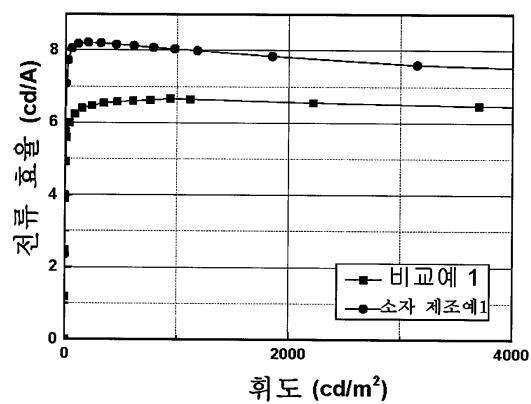
표 2에서 비교화합물에 비해 본 발명에 따른 화합물에서 10mA/cm² 전압 및 50mA/cm² 전압 모두 빠른 전자 전류 특성을 가짐을 확인할 수 있었다. 상기 EOD를 통하여 해당 화합물이 소자의 저전압 구동 및 높은 효율을 나타내는데 적합한 물질임을 확인하였다.

도면

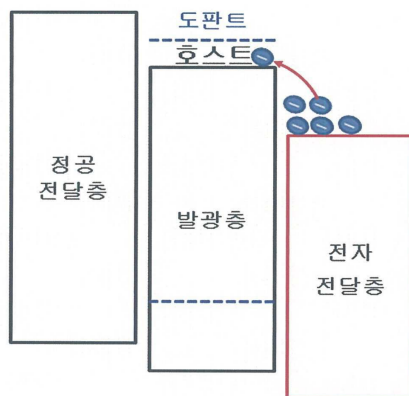
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	标题：电子转移材料和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020150124886A	公开(公告)日	2015-11-06
申请号	KR1020150047543	申请日	2015-04-03
[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	KIM CHI SIK 김치식 YANG JEONG EUN 양정은 CHO YOUNG JUN 조영준 CHOI KYUNG HOON 최경훈 CHO SANG HEE 조상희 SHIM JAE HOON 심재훈 NA HONG YEOP 나홍엽		
发明人	김치식 양정은 조영준 최경훈 조상희 심재훈 나홍엽		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L51/50		
CPC分类号	C07B59/002 C07D401/04 C07D401/14 C07D403/04 C07D403/10 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/14 C07D417/14 C07D487/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1014 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/5072 C09K11/025 C09K2211/1011 H01L51/5076		
代理人(译)	李昌勋		
优先权	1020140051726 2014-04-29 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

电子传输材料和有机电致发光器件技术领域本发明涉及电子传输材料和在电子传输层中包括该材料的有机电致发光器件。根据本发明，与现有材料相比，用于有机电子传输材料的化合物显示出快速的电子传输性，因此，包含该化合物的发光器件显示出低的驱动电压，高的效率以及出色的寿命。另外，用于电子传输的化合物具有优异的色坐标，从而有效地发射蓝光。

