

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0038374 (43) 공개일자 2012년04월23일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)		(71) 출원인 룸엔드하스전자재료코리아유한회사 충남 천안시 백석동 736
(21) 출원번호 10-2011-0102831	(22) 출원일자 2011년10월10일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 김남균 경기도 용인시 수지구 상현동 867번지 금호베스트빌 510동 1601호 윤석근 경기도 수원시 영통구 영통로241번길 12-34, 205호 (신동) (뒷면에 계속)
(30) 우선권주장 1020100099589 2010년10월13일 대한민국(KR)		(74) 대리인 장훈

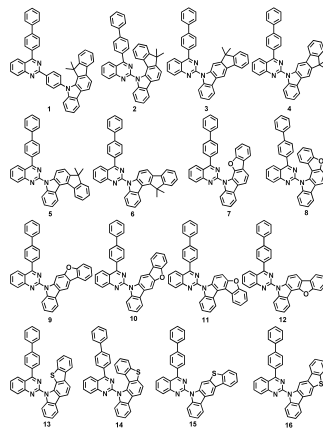
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김진희

경기도 용인시 기흥구 영덕동 흥덕마을 호반베르디움 502동 1402호

이효정

경기도 화성시 석우동 예당마을 우미린데일풍경채 아파트 117-1301

이미자

경기도 화성시 병점동 안화동마을주공7단지 703-1402

안희춘

경기도 수원시 영통구 영통로174번길 62, 신흥빌라 105호 (망포동)

문두현

경기도 화성시 병점중앙로 204, 104동 101호 (진안동, 월드메르디앙)

양정은

경기도 수원시 팔달구 화서2동 주공아파트 403동 1203호

김희숙

경기도 수원시 영통구 신원로 150-1, 101호 (신동)

황수진

서울특별시 성북구 길음1동 삼성래미안1차아파트 106-801

조영준

경기도 성남시 분당구 동판교로 275, 2단지 더이지더원 204-701 (삼평동, 봇들마을)

이경주

서울특별시 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 현대홈타운)

권혁주

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 105-2003

김봉옥

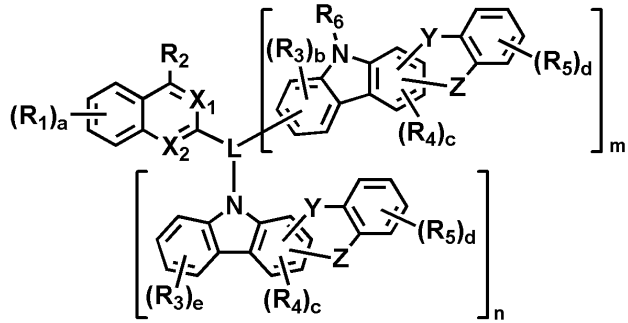
서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트아파트 208-401

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C2-C30)헤테로아릴렌이며;

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 CR' 또는 N이고, 동시에 CR'는 아니고;

Y 및 Z 중 반드시 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는 -C(R₇)(R₈)-, -N(R₉)-, -O-, -S- 또는 -Si(R₁₀)(R₁₁)-이고;

R', R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, N-카바졸릴, -NR₁₂R₁₃, -SiR₁₄R₁₅R₁₆, -SR₁₇, -OR₁₈, 나이트로 또는 하이드록시이며;

R₇ 내지 R₁₁ 및 R₁₂ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이며, R₇과 R₈은 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리를 형성할 수 있고;

상기 L 및 L₁의 아릴렌, 헤테로아릴렌, 상기 R', R₁ 내지 R₆의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 및 R₇ 내지 R₁₁, R₁₂ 내지 R₁₈의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, N-카바졸릴, 카르복실, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

a, d 및 e는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

b는 1 내지 3의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

c는 1 내지 2의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

m 및 n은 각각 0 또는 1의 정수이고, m+n은 1이고,

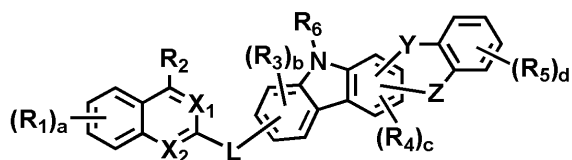
상기 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

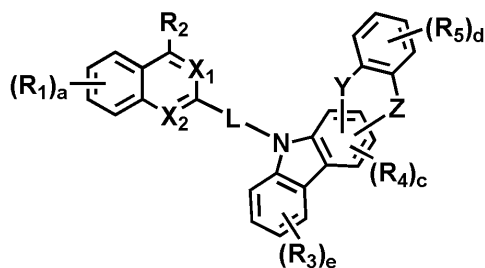
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 유기 전자재료용 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



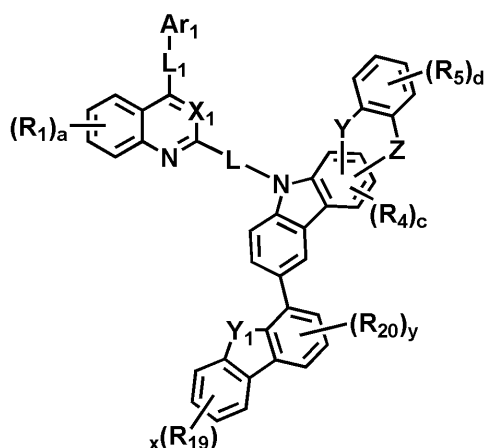
[상기 식에서, R₁ 내지 R₆, X₁, X₂, L, Y, Z, a, b, c, d 및 e는 상기 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 유기 전자재료용 화합물.

[화학식 4]

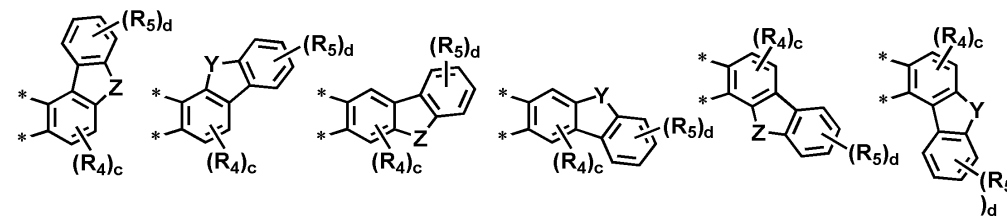
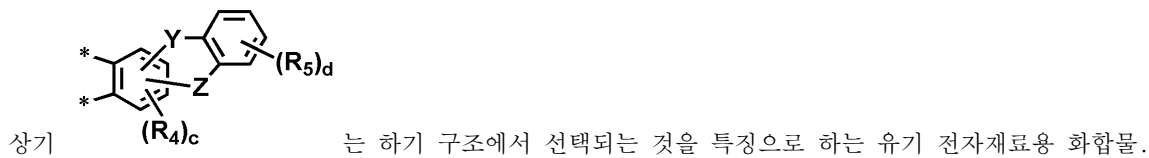


[상기 식에서, R₁, R₄, R₅, L, X₁, Y, Z, a, c 및 d는 상기 청구항 제1항에서의 정의와 동일하고; R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₂R₁₃, -SiR₁₄R₁₅R₁₆, -SR₁₇, -OR₁₈, 나이트로 또는 하이드록시이며; R₁₂ 내지 R₁₈,은 상기 청구항 제1항에서의 정의와 동일하며; L₁는 단일결합, (C2-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; Ar₁는 수소,

중수소, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 또는 (C1-C30)알킬이고; Y_1 는 -O-, -S-, $-CR_{21}R_{22}-$ 또는 $-NR_{23}-$ 이고; R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이며; x 및 y 는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이고; 상기 L_1 의 아릴렌, 헤테로아릴렌, R_{19} 및 R_{20} 의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 및 Ar_1 의 헤테로아릴, 아릴 또는 알킬, R_{21} 내지 R_{22} 의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, N-카바졸릴, 카르복실, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,



[상기 Y, Z, R_4 , R_5 , c 및 d는 청구항 제 1항에서의 정의와 동일하다.]

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 L은 단일결합 또는 (C6-C30)아릴렌이며; X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 CH 또는 N이고, 동시에 CH는 아니고; Y 및 Z 중 반드시 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는 $-C(R_7)(R_8)-$, $-N(R_9)-$, -O- 또는 -S-이고; R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 N-카바졸릴이고; R_7 내지 R_9 은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이며, R_7 과 R_8 은 (C3-C7)알킬렌으로 연결되어 스피로고리를 형성할 수 있고; 상기 L의 아릴렌, R_1 내지 R_6 의 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 R_7 내지 R_9 의 알킬 또는 아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 및 N-카바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 6

제 3항에 있어서,

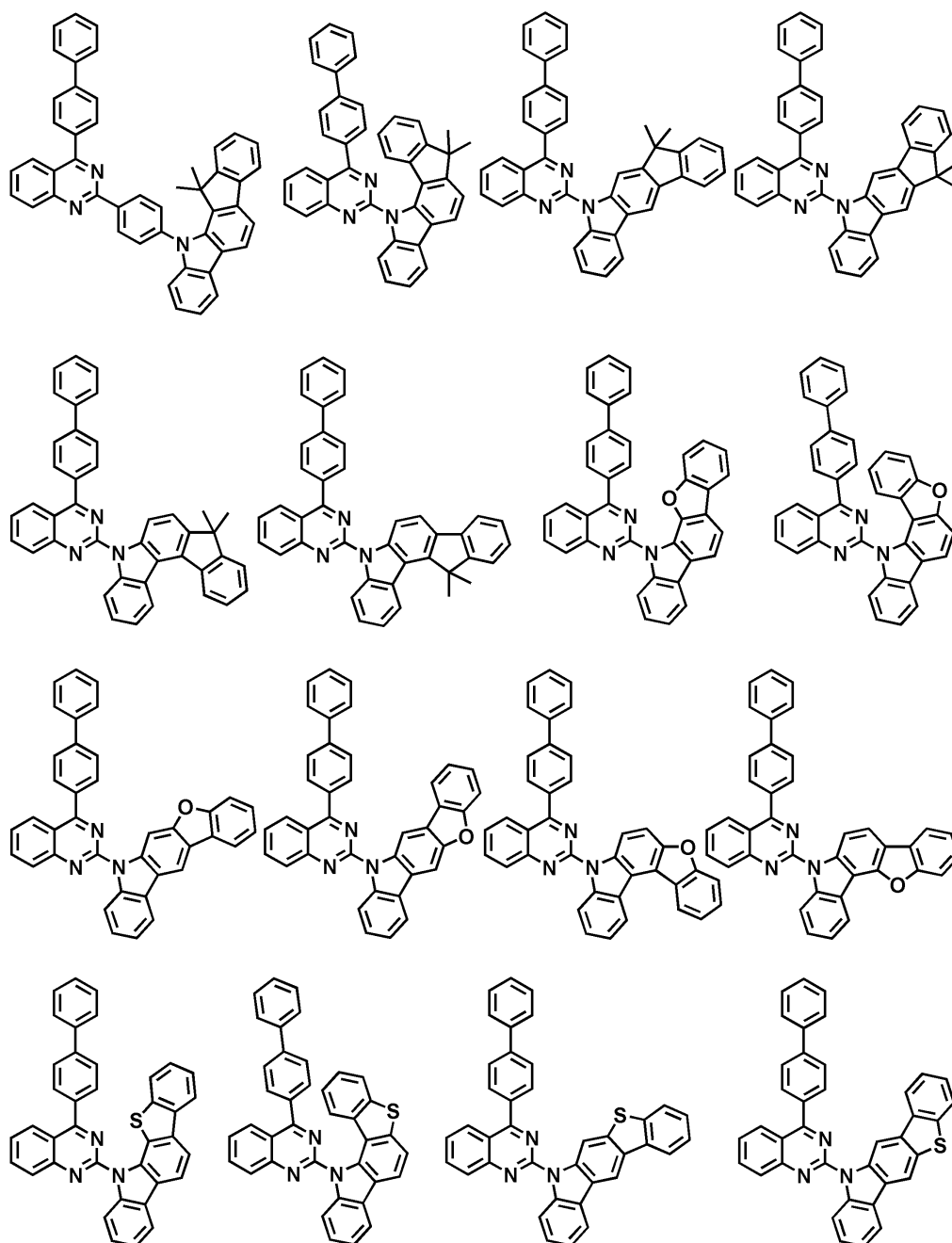
L_1 는 단일결합, (C3-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; Ar_1 는 수소, 중수소, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 또는 (C1-C30)알킬이고; Y_1 는 -O-, -S-, $-CR_{21}R_{22}-$ 또는 $-NR_{23}-$ 이고; R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고; R_{19} 및 R_{20} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이고; L은 단일결합 또는 (C6-

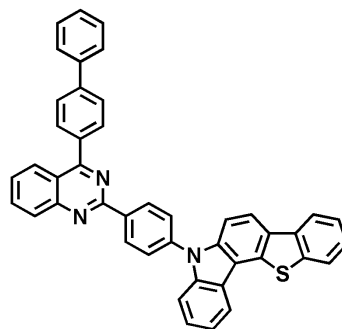
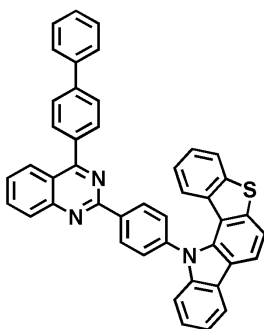
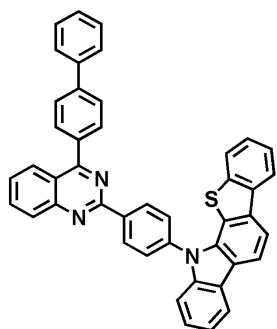
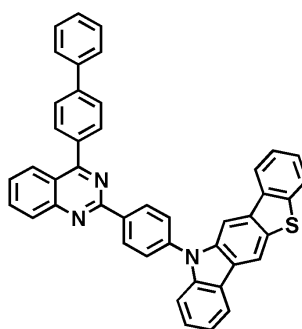
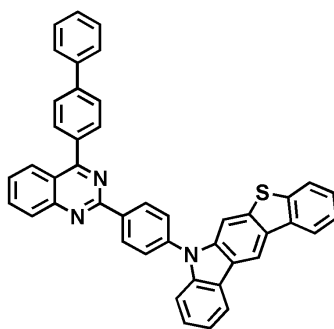
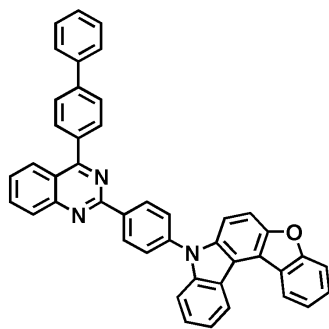
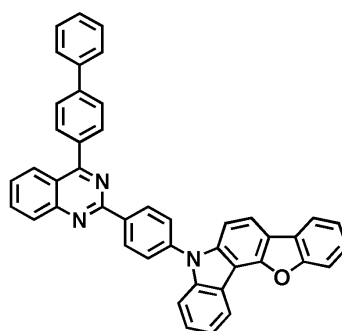
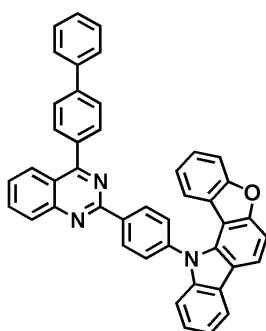
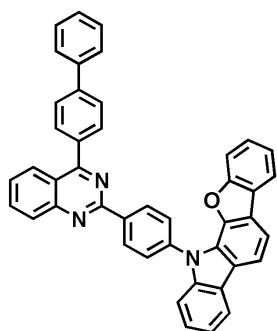
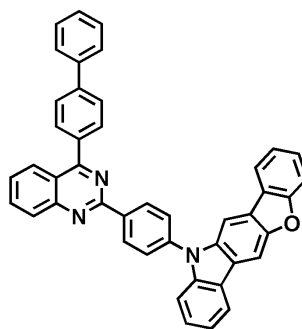
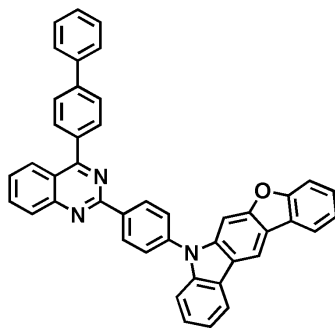
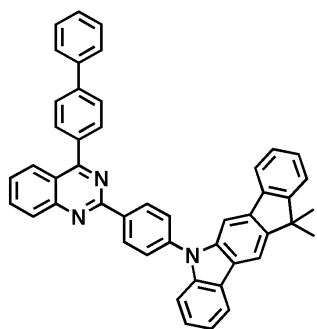
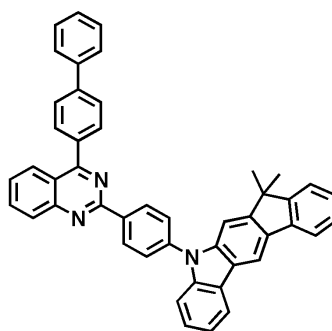
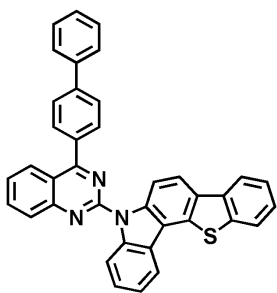
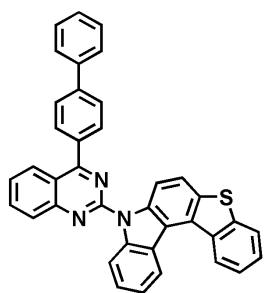
C30)아릴렌이며; X_2 는 CH 또는 N이고; Y 및 Z 중 반드시 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는 $-C(R_7)(R_8)-$, $-N(R_9)-$, $-O-$ 또는 $-S-$ 이고; R_1 , R_4 및 R_5 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 또는 N-카바졸릴이고; R_7 내지 R_9 은 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬 또는 (C6-C30)아릴이며, R_7 과 R_8 은 (C3-C7)알킬렌으로 연결되어 스피로고리를 형성할 수 있고; 상기 L의 아릴렌, L_1 의 헤테로아릴렌 또는 아릴렌, R_1 , R_4 , R_5 , Ar_1 , R_{19} , R_{20} , 및 R_{21} 내지 R_{23} 의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 R_7 내지 R_9 의 알킬 또는 아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴 및 N-카바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

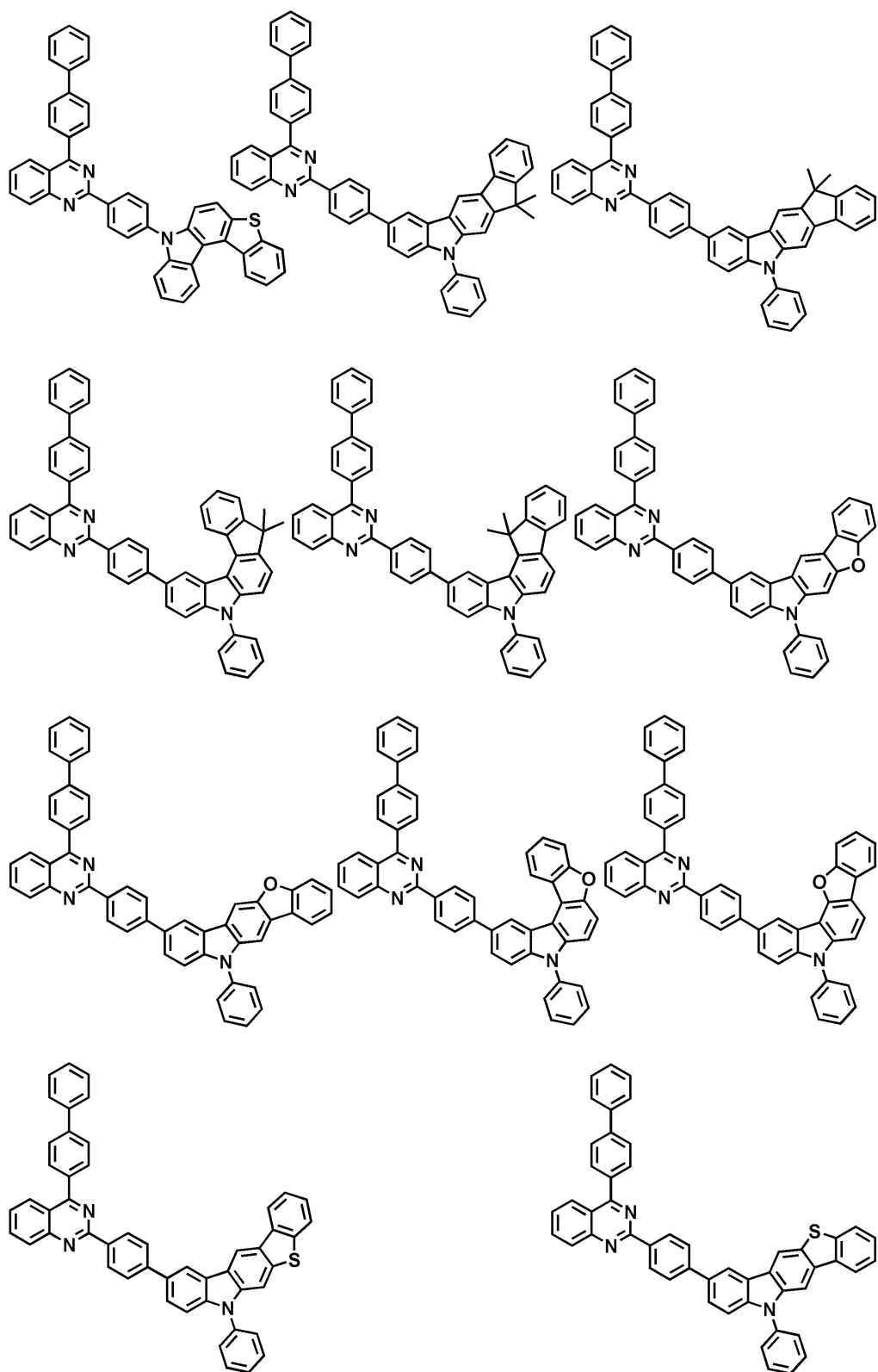
청구항 7

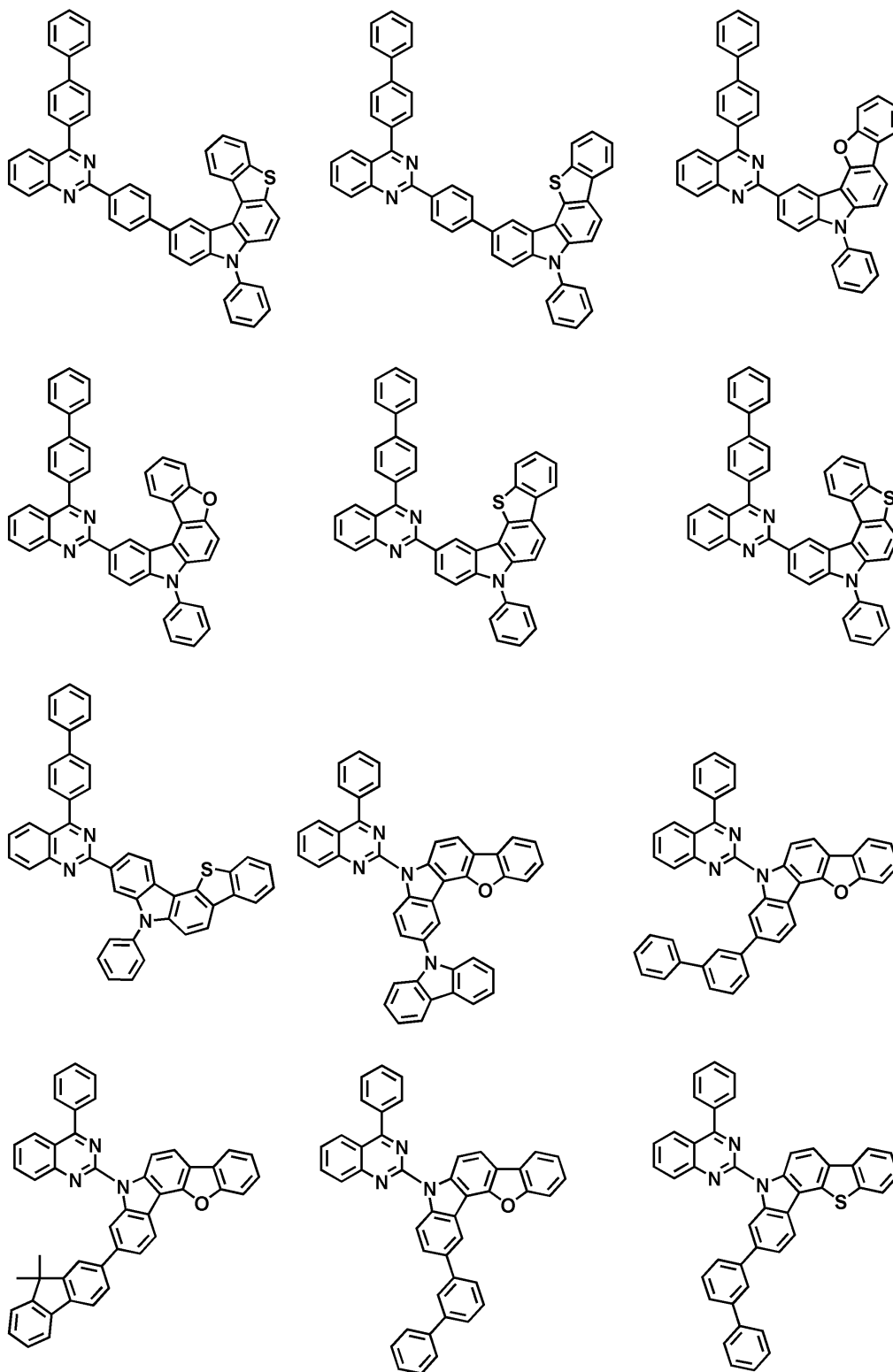
제 1항에 있어서,

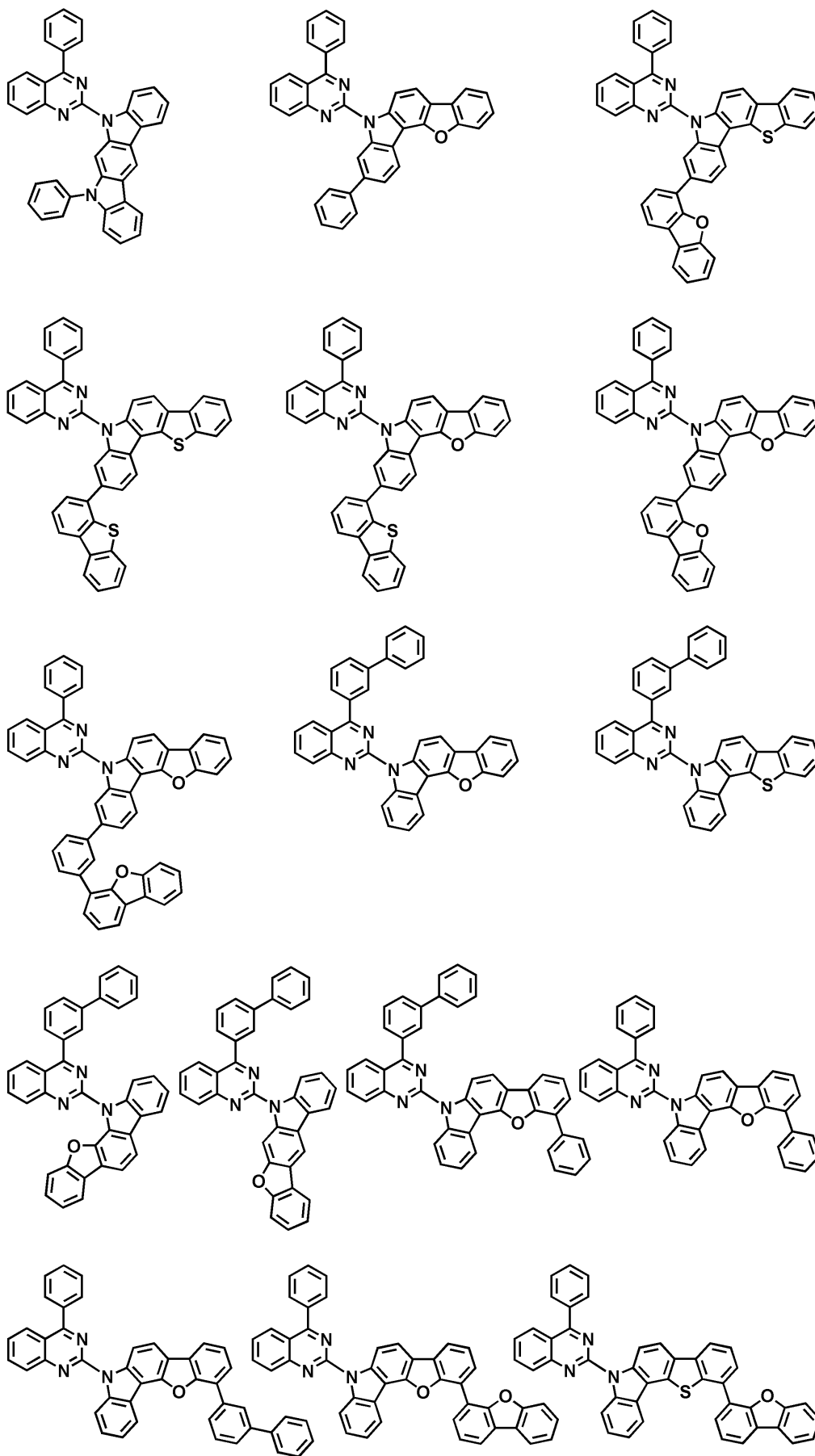
하기 화합물로부터 선택되는 유기 전자재료용 화합물.

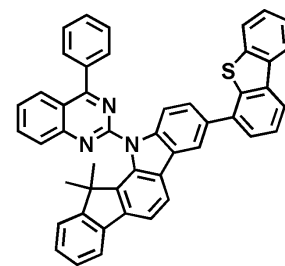
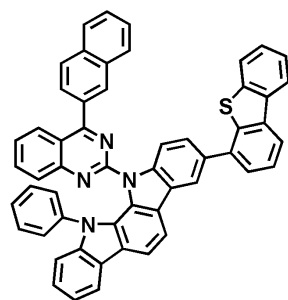
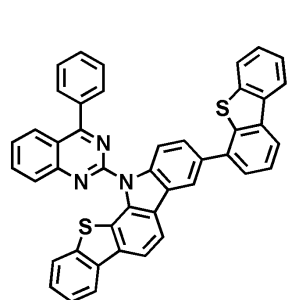
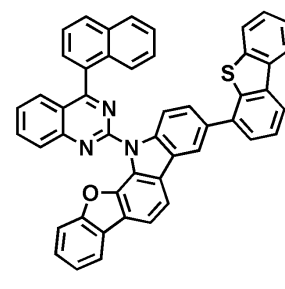
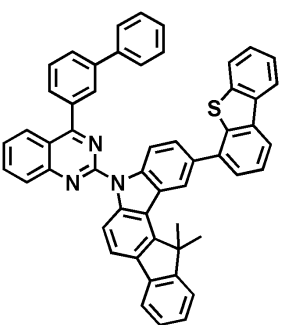
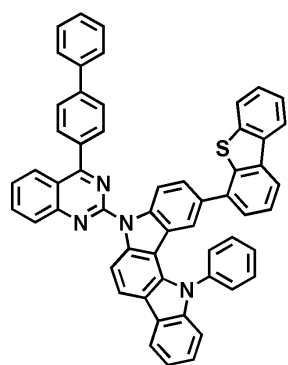
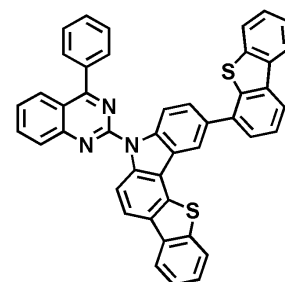
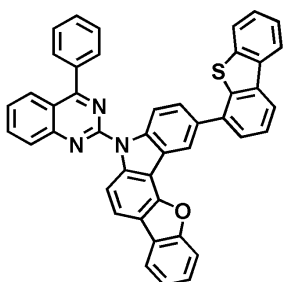
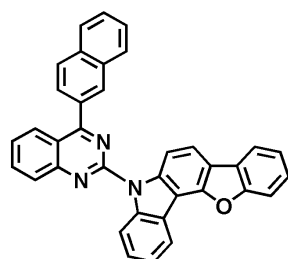
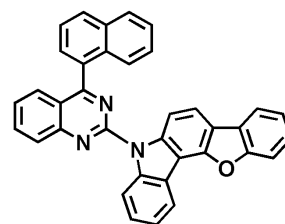
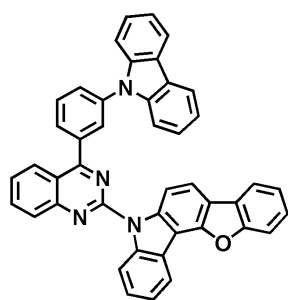
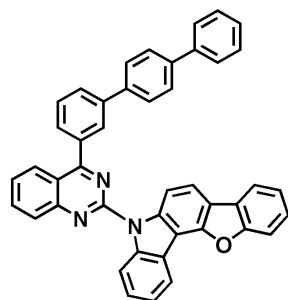
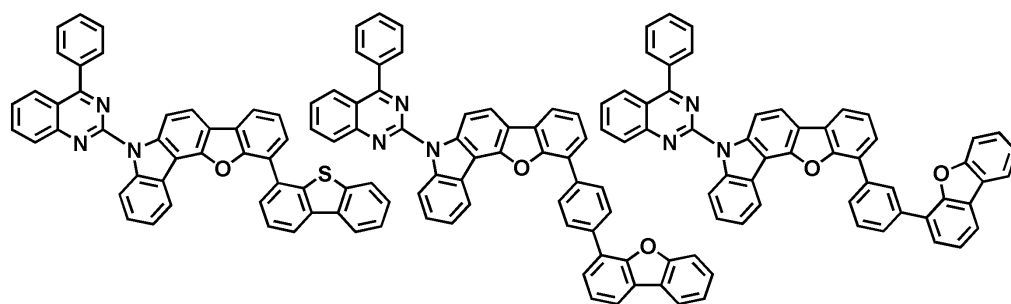


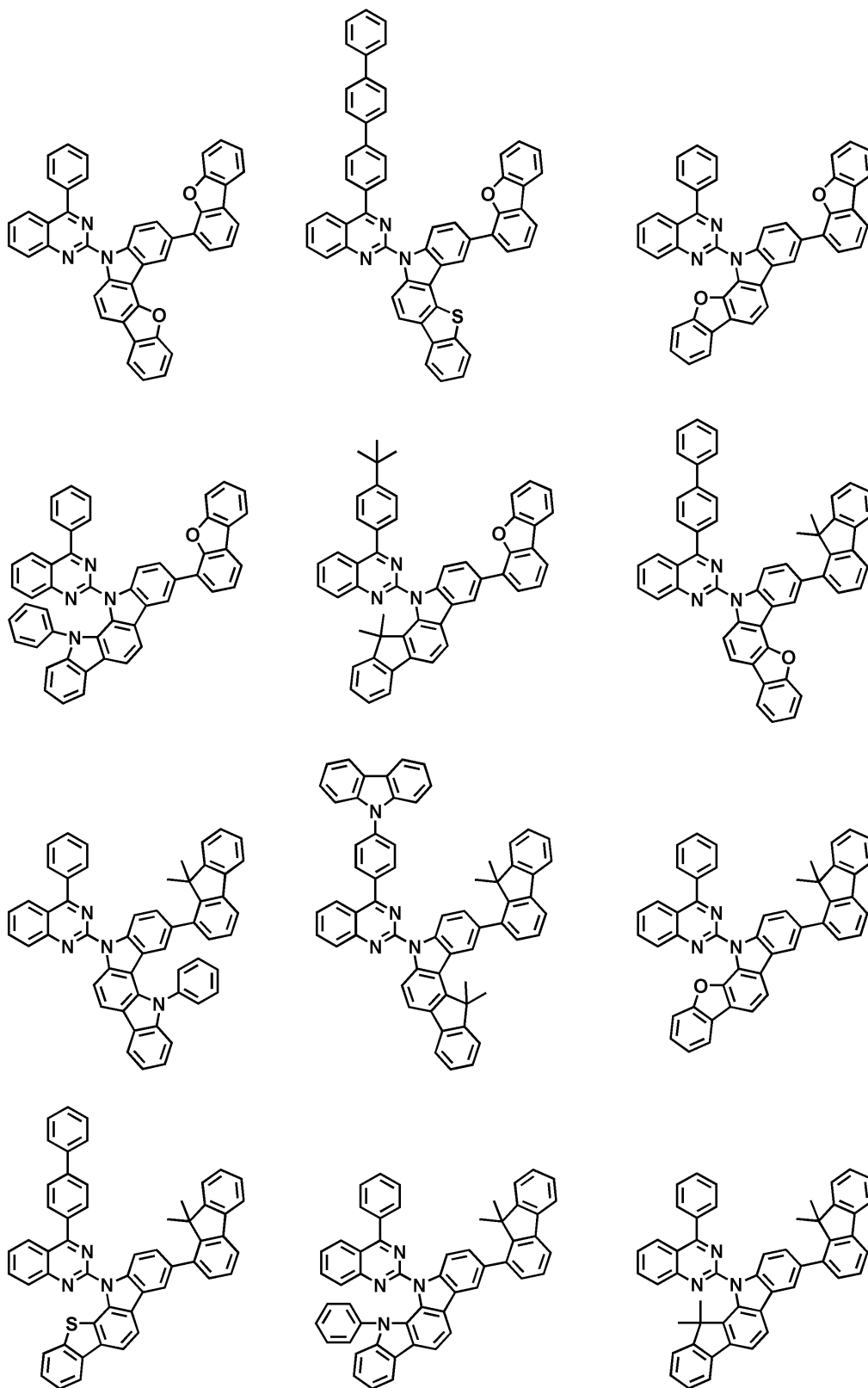


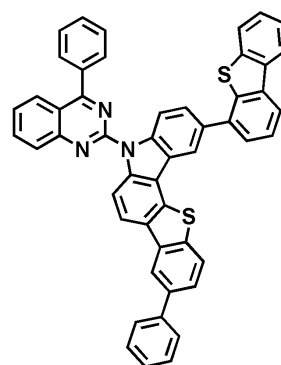
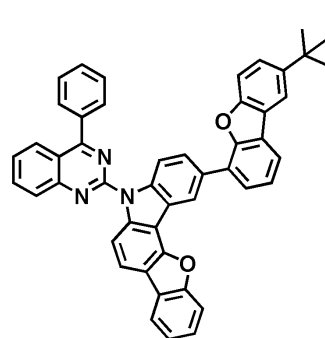
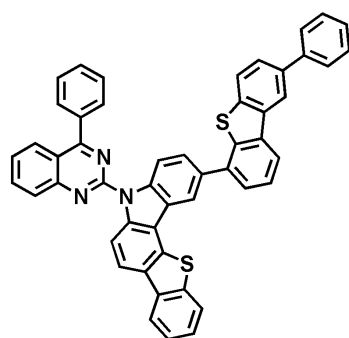
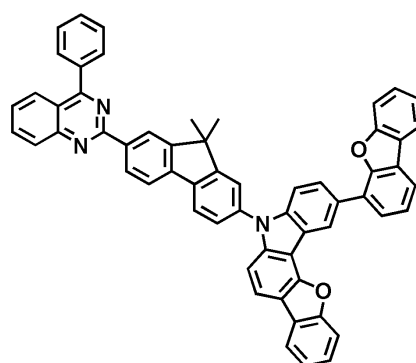
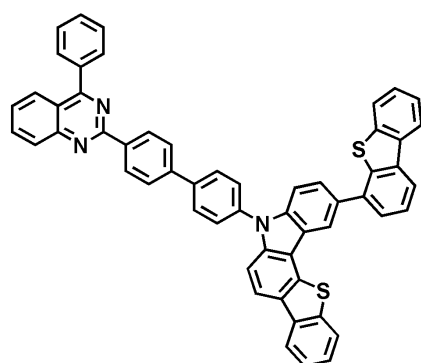
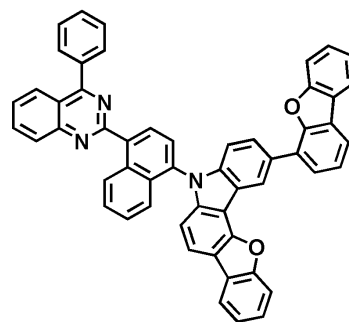
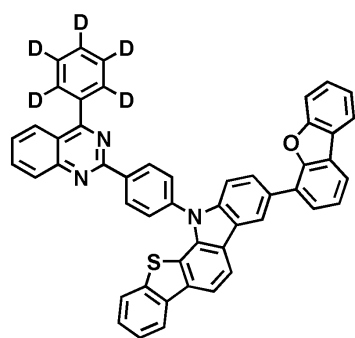
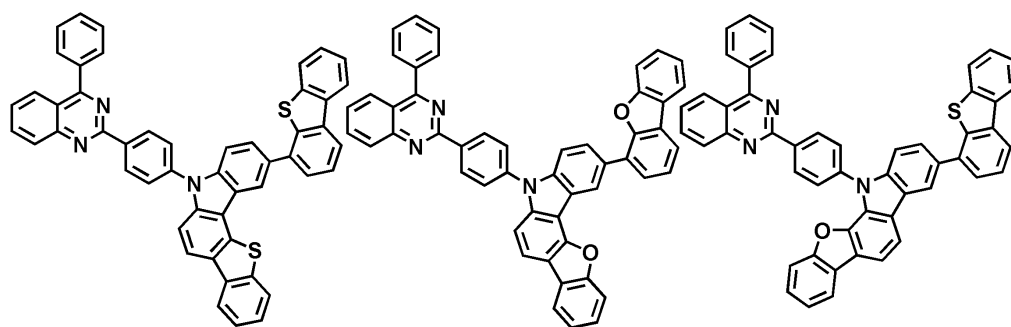


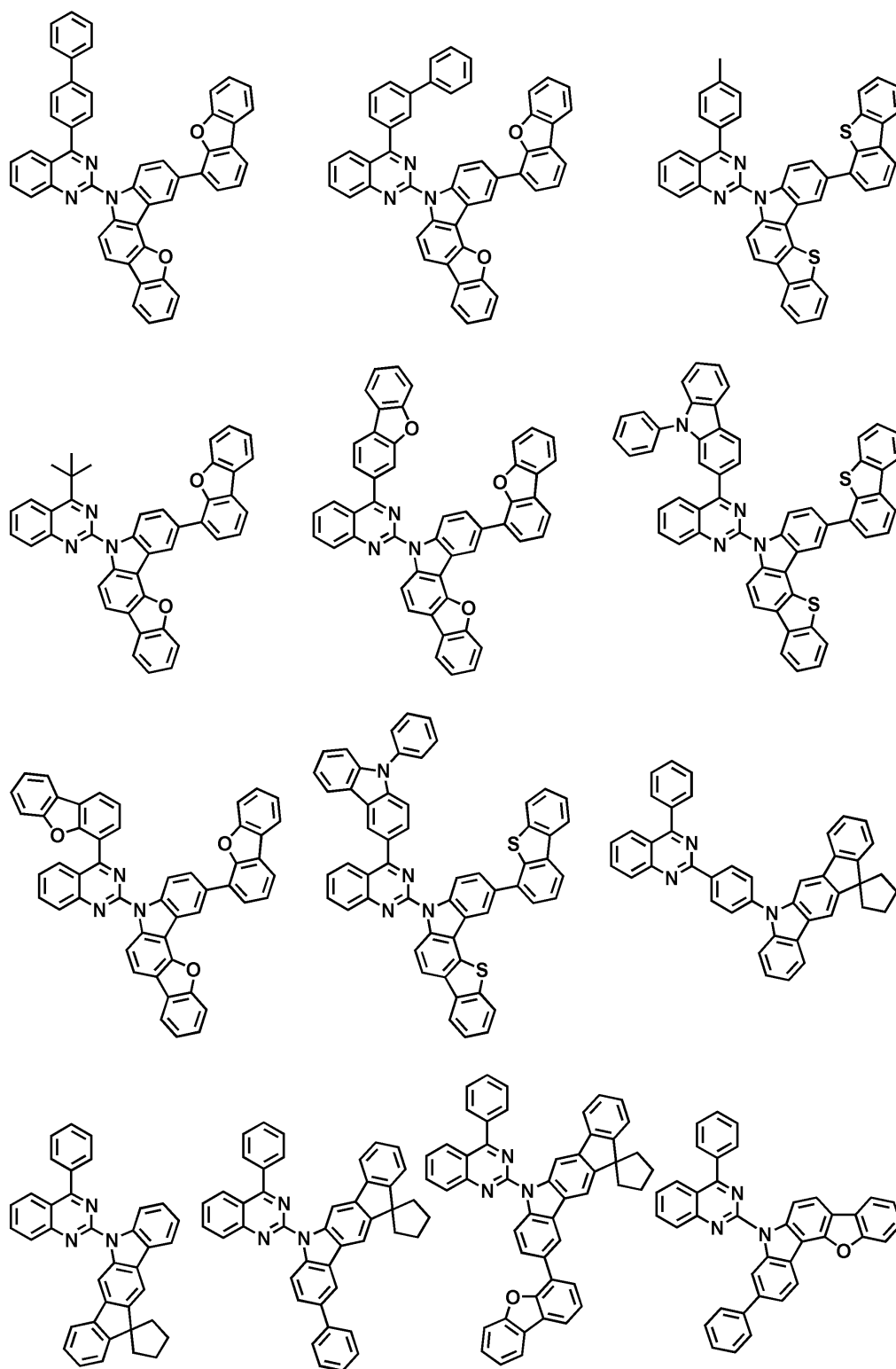












청구항 8

제 1항 내지 제 7항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 전자재료용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물 층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 전자재료용 화합물 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을

포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물(A); 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속을 포함하는 착체화합물(B); 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 유기물층에 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이루어 여기자를 생성한다. 여기자의 비활성시의 발광(인광 또는 형광)을 이용함으로써 빛이 방출된다. 유기 EL 소자는 약 10V의 전압과 약 $100 \sim 10,000 \text{cd/m}^2$ 의 높은 휘도로 편광을 방출하며, 단순히 형광물질만을 선택함으로써 파란색에서 빨간색까지의 스펙트럼으로 빛을 방출한다는 특징이 있다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

[0004] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야 한다.

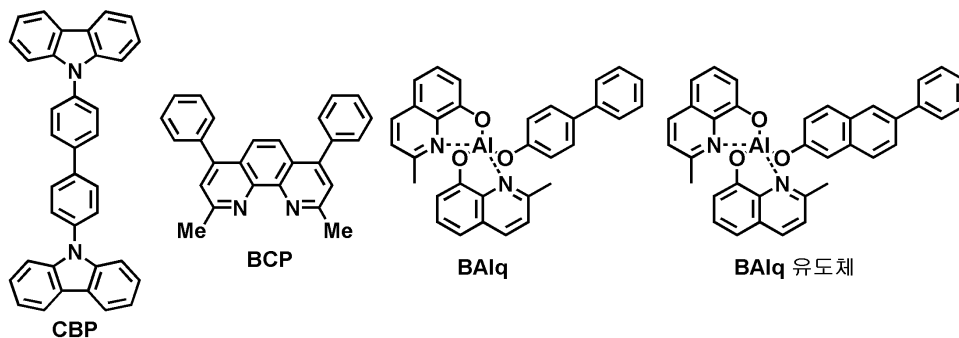
[0005] 유기 발광 재료는 크게 고분자 재료와 저분자 재료로 나눌 수 있는데, 저분자 계열의 재료는 분자 구조 면에서 금속 착화합물과 금속을 포함하지 않는 순수 유기 발광 재료가 있다. 이러한 발광 재료로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사디아아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고되었다.

[0006] 풀칼라 OLED 디스플레이의 구현을 위해서는 RGB 3가지의 발광재료를 사용하게 되는데 유기 EL 전체의 특성을 향상시키는데 고효율 장수명의 RGB 발광재료의 개발이 중요한 과제라고 할 수 있다. 발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한

과제로 대두되고 있으며, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 측면에서 호스트 재료의 개발이 해결해야 할 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 이때 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동은 하지 않아야 한다.

[0007] 유기 EL 소자를 도핑기술을 사용하여 제조하는 경우 여기상태에서 호스트분자로부터 도판트로의 에너지전달은 100%가 되지 못하고, 도판트뿐만 아니라 호스트물질도 빛을 방출하게 된다. 특히 적색발광소자인 경우에는 호스트물질이 도판트보다 가시성이 큰 파장범위에서 빛을 방출하기 때문에 색순도가 호스트물질의 흐린 광방출에 의해 악화된다. 또 실제로 적용하는 경우 발광수명 및 지속성이 개선될 필요가 있다.

[0008] 한편, 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BAlq 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BAlq 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED가 공지되어 있다.



[0009]

[0010] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = $(\pi / \text{전압}) \times \text{전류효율}$ 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BAlq 나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에서 결코 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정되고, 더욱 성능이 뛰어난 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0011] 한편, 국제특허공보 제W0 2006/049013호에는 축합 이환기를 골격으로 하는 유기 전기 발광 소재용 화합물을 언급하고 있다. 그러나 상기 문헌에는, 질소 함유 축합 이환기 골격을 가지면서, 방향족 고리가 융합된 헤테로시클로알킬 또는 시클로알킬, 및 이 화합물과 융합된 카바졸 기를 모두 겸비한 구조를 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 국제특허공보 제W0 2006/049013호 (2006.05.11)

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

해결하려는 과제

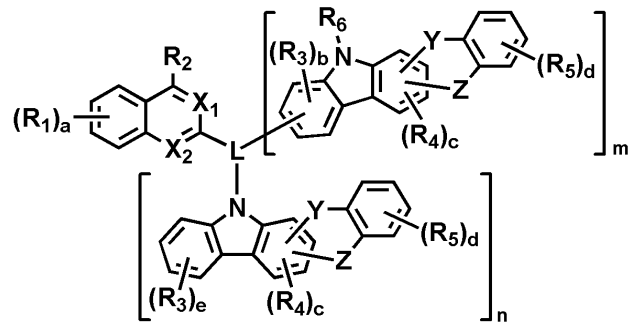
[0014] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명

이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 전자재료용 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 전자재료용 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

L은 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C2-C30)헤테로아릴렌이며;

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 CR' 또는 N이고, 동시에 CR'는 아니고;

Y 및 Z 중 반드시 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는 -C(R₇)(R₈)-, -N(R₉)-, -O-, -S- 또는 -Si(R₁₀)(R₁₁)-이고;

R', R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, N-카바졸릴, -NR₁₂R₁₃, -SiR₁₄R₁₅R₁₆, -SR₁₇, -OR₁₈, 나이트로 또는 하이드록시이며;

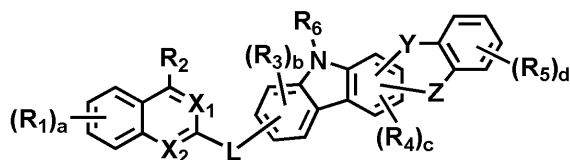
R₇ 내지 R₁₁ 및 R₁₂ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이며, R₇과 R₈은 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리를 형성할 수 있고;

상기 L 및 L₁의 아릴렌, 헤테로아릴렌, 상기 R', R₁ 내지 R₆의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 및 R₇ 내지 R₁₁, R₁₂ 내지 R₁₈의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, N-카바졸릴, 카르복실, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

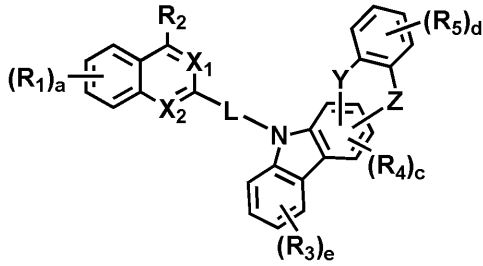
a, d 및 e는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

b는 1 내지 3의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

- [0027] c는 1 내지 2의 정수이고, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 서로 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0028] m 및 n은 각각 0 또는 1의 정수이고, m+n은 1이고,
- [0029] 상기 헤테로아릴렌, 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]
- [0030] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페틸렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다.
- [0031] 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 다환 헤테로아릴 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 퓨라진일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0032] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 「(C1-C30)알킬」 기는 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, 「(C6-C30)아릴」 기는 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다. 「(C2-C30)헤테로아릴」 기는 (C2-C20)헤테로아릴 또는 (C2-C12)헤테로아릴을 포함하고, 「(C3-C30)시클로알킬」 기는 (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C7)시클로알킬을 포함한다. 「(C2-C30)알케닐 또는 알키닐」 기는 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐, (C2-C10)알케닐 또는 알키닐을 포함한다.
- [0033] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 유기 전자재료용 화합물을 포함한다.
- [0034] [화학식 2]



[0036] [화학식 3]

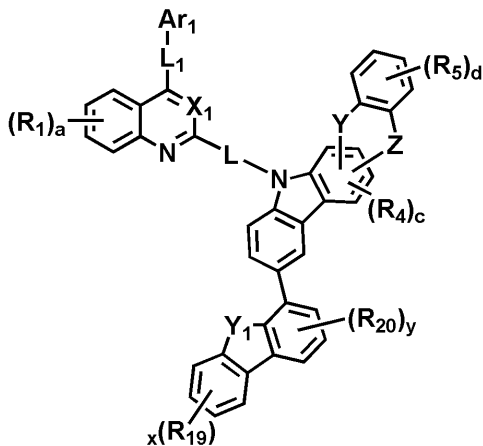


[0037]

[0038] [상기 식에서, R₁ 내지 R₆, X₁, X₂, L, Y, Z, a, b, c, d 및 e는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

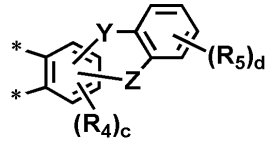
[0039] 또한, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 유기 전자재료용 화합물을 포함한다.

[0040] [화학식 4]

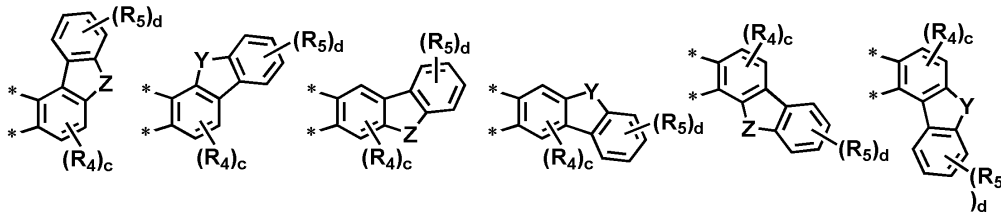


[0041]

[0042] [상기 식에서, R₁, R₄, R₅, L, X₁, Y, Z, a, c 및 d는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고; R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₂R₁₃, -SiR₁₄R₁₅R₁₆, -SR₁₇, -OR₁₈, 나이트로 또는 하이드록시이며; R₁₂ 내지 R₁₈은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하며; L₁는 단일결합, (C2-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; Ar₁는 수소, 중수소, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴 또는 (C1-C30)알킬이고; Y₁는 -O-, -S-, -CR₂₁R₂₂- 또는 -NR₂₃-이고; R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이며; x 및 y는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이고; 상기 L₁의 아릴렌, 헤테로아릴렌, R₁₉ 및 R₂₀의 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 아르알킬, 및 Ar₁의 헤테로아릴, 아릴 또는 알킬, R₂₁ 내지 R₂₂의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로젠, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, N-카바졸릴, 카르복실, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]



[0043] 구체적으로 상기 는 하기 구조에서 선택되나 이에 한정되지는 않는다.



[0044]

[0045] [상기 Y, Z, R₄, R₅, c 및 d는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

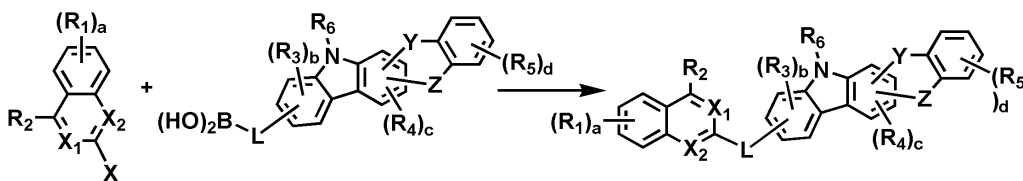
[0046] 구체적으로 상기 L은 단일결합 또는 (C₆-C₃₀)아릴렌이며; X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 CH 또는 N이고, 동시에 CH는 아니고; Y 및 Z 중 반드시 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는 -C(R₇)(R₈)-, -N(R₉)-, -O- 또는 -S-이고; R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C₁-C₃₀)알킬, 할로(C₁-C₃₀)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₃₀)헤테로아릴 또는 N-카바졸릴이고; R₇ 내지 R₉은 각각 독립적으로 (C₁-C₃₀)알킬 또는 (C₆-C₃₀)아릴이며, R₇과 R₈은 (C₃-C₇)알킬렌으로 연결되어 스피로고리를 형성할 수 있고; 상기 L의 아릴렌, R₁ 내지 R₆의 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 R₇ 내지 R₉의 알킬 또는 아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C₁-C₃₀)알킬, 할로(C₁-C₃₀)알킬, 할로젠, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₃₀)헤테로아릴 및 N-카바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 화학식 3에서, 상기 L₁는 단일결합, (C₃-C₃₀)헤테로아릴렌 또는 (C₆-C₃₀)아릴렌이고; Ar₁는 수소, 중수소, (C₂-C₃₀)헤테로아릴, (C₆-C₃₀)아릴 또는 (C₁-C₃₀)알킬이고; Y₁는 -O-, -S-, -CR₂₁R₂₂- 또는 -NR₂₃-이고; R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C₁-C₃₀)알킬, (C₆-C₃₀)아릴 또는 (C₃-C₃₀)헤테로아릴이고; R₁₉ 및 R₂₀은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C₁-C₃₀)알킬, (C₆-C₃₀)아릴 또는 (C₂-C₃₀)헤테로아릴이고; L은 단일결합 또는 (C₆-C₃₀)아릴렌이며; X₂는 CH 또는 N이고; Y 및 Z 중 반드시 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는 -C(R₇)(R₈)-, -N(R₉)-, -O- 또는 -S-이고; R₁, R₄ 및 R₅은 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C₁-C₃₀)알킬, 할로(C₁-C₃₀)알킬, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₃₀)헤테로아릴 또는 N-카바졸릴이고; R₇ 내지 R₉은 각각 독립적으로 (C₁-C₃₀)알킬 또는 (C₆-C₃₀)아릴이며, R₇과 R₈은 (C₃-C₇)알킬렌으로 연결되어 스피로고리를 형성할 수 있고; 상기 L의 아릴렌, L₁의 헤테로아릴렌 또는 아릴렌, R₁, R₄, R₅, Ar₁, R₁₉, R₂₀, 및 R₂₁ 내지 R₂₃의 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 및 R₇ 내지 R₉의 알킬 또는 아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C₁-C₃₀)알킬, 할로(C₁-C₃₀)알킬, 할로젠, (C₆-C₃₀)아릴, (C₂-C₃₀)헤테로아릴 및 N-카바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

[0048] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 보다 구체적으로 도 1 내지 도 10의 화합물로서 예시될 수 있으나, 도 1 내지 도 10의 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

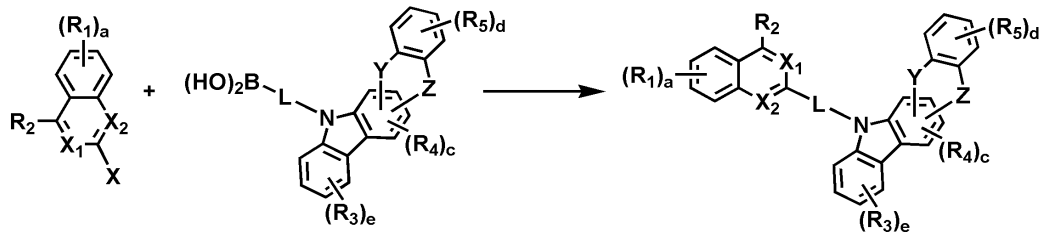
[0049] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 반응식 1 및 2에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있으나, 이에 한정되지는 않고 공지되어 있는 유기합성방법을 이용하여 제조될 수도 있다.

[0050] [반응식 1]



[0051]

[0052] [반응식 2]



[0053]

[0054] [상기 반응식 1 및 2에서 R₁ 내지 R₆, X₁, X₂, L, Y, Z, a, b, c, d 및 e는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고, X는 할로젠이다.]

[0055] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물은 호스트 물질로 사용되어진다.

[0056] 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트에 포함되는 금속으로서는 Ir, Pt 및 Cu에서 선택되는 것이 바람직하다. 상기 인광도판트 화합물은 구체적으로 도 11 및 도 12에 예시하였으나 이에 한정하는 것은 아니다.

[0057] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 공개특허 제10-2010-0064712호 또는 공개특허 제10-2010-0048447호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0058] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전자재료용 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 공개특허 제10-2010-0064712호 또는 공개특허 제10-2010-0048447호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0060] 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 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x(1≤x≤2), AlO_x(1≤x≤1.5), SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로젠화 금속으로서는 예컨대 LiF, MgF₂, CaF₂, 불화 회토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs₂O, Li₂O, MgO, SrO, BaO, CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0061] 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 방식으로, 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 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토

류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 도 있다.

발명의 효과

[0062] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 발광 효율이 좋고 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

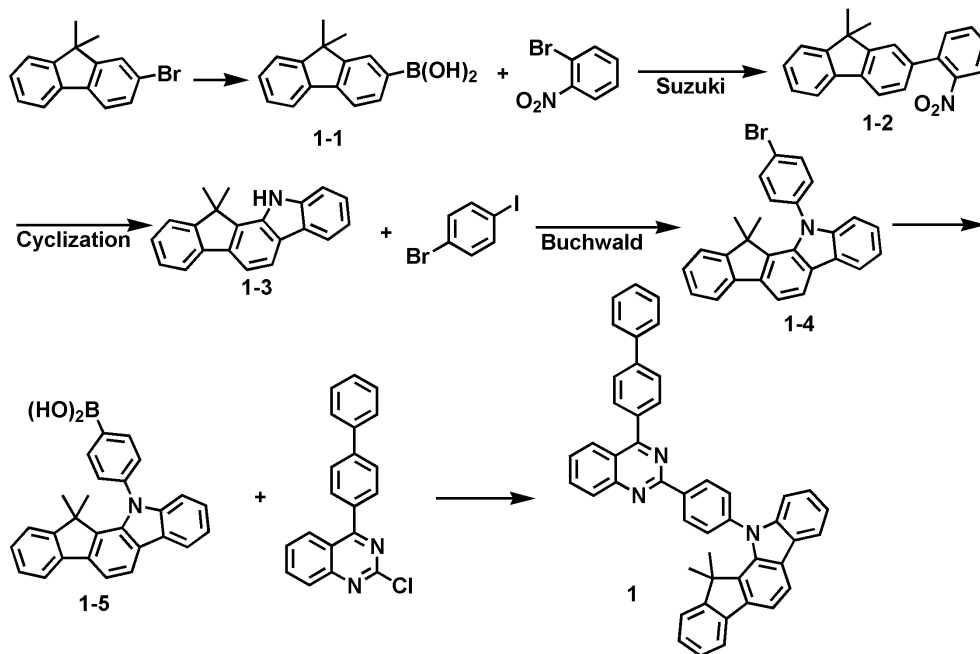
[0063] 도 1 내지 도 10은 본 발명의 구체 화합물이다.

도 11 및 도 12는 인광도판트 화합물의 예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0065] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0066]

화합물 1-1의 제조

[0068] -78℃, 질소 조건 하에서 9,9-다이메틸-2-브로모플루오렌 (30g, 109.8mmol)을 THF 500mL에 녹인 후 2.5 M n-BuLi(2.5 M in hexane, 20.7mL, 142.7mmol)을 첨가한 후 한 시간 동안 교반하였다. B(OMe)₃ (20.7mL, 186.7mmol)을 천천히 첨가하여 하룻동안 교반하였다. 1M HCl을 첨가하여 quenching 한 후 증류수와 EA로 추출하였다. 헥산과 MC로 재결정하여 화합물 1-1 (16.2g, 62.0%)을 얻었다.

화합물 1-2의 제조

[0070] 화합물 1-1 (20g, 84mmol), 1-브로모-2-나이트로벤젠 (14.1g, 70mmol), Pd(PPh₃)₄ (4g, 34.6mmol), Na₂CO₃ (22.3g, 210mmol)을 톨루엔 (400mL), EtOH (100mL) 및 증류수 (100mL)의 혼합용매에 녹인 후 120℃로 6시간 동안 교반하였다. EA와 증류수로 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 1-2 (21.7g, 98.3%)를 얻었다.

화합물 1-3의 제조

[0072] 화합물 1-2 (21.7g, 68.8mmol)을 P(OEt)₃ (200mL)와 1,2-다이클로로벤젠 (150mL)에 녹여 160℃로 20시간동안 교반하였다. 감압증류로 P(OEt)₃와 1,2-다이클로로벤젠을 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 1-3 (8g, 41%)을 얻

었다.

[0073] 화합물 1-4의 제조

[0074] 화합물 1-3 (10g, 35.3mmol), 1-브로모-4-아이오도벤젠(29.9g, 105.9mmol), Pd(OAc)₂ (2.4g, 10.6mmol), NaOt-Bu (16.9g, 176.5mmol)을 톨루엔 (180mL)에 녹이고 P(t-Bu)₃ (4.2mL, 17.6mmol)을 첨가한 후 90℃에서 3일동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 EA와 증류수로 추출하였다. 컬럼 분리하여 화합물 1-4 (9.4 g, 60.6 %)을 얻었다.

[0075] 화합물 1-5의 제조

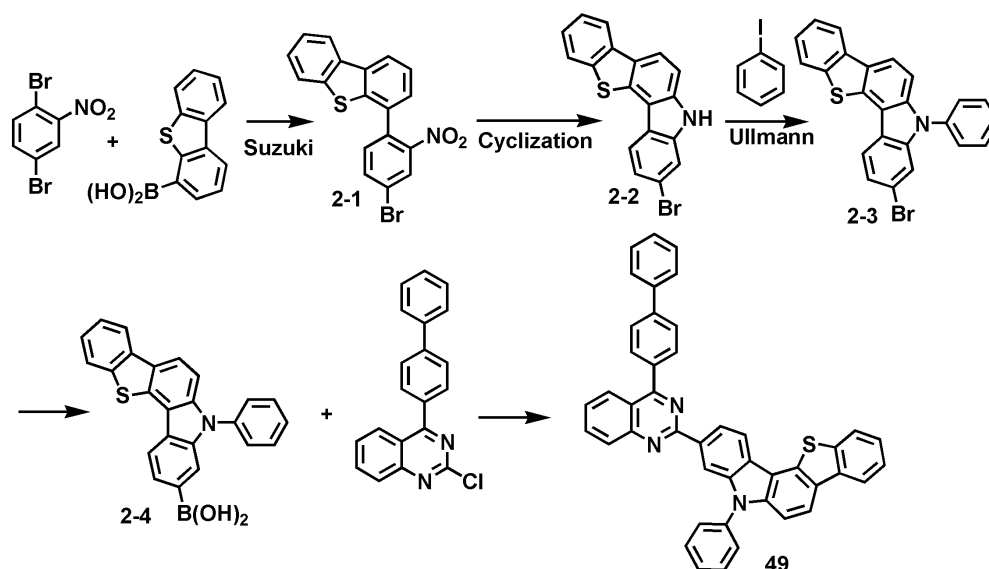
[0076] 화합물 1-4 (8.4g, 19.2mmol)을 THF (500mL)에 녹이고 -78℃, 질소 조건하에서 n-BuLi (2.5 M in hexane, 11.5ml, 28.7mmol)을 첨가하여 한시간 동안 교반 한 후 B(Oi-Pr)₃를 첨가하여 5시간 동안 교반하였다. 1N HCl을 첨가하여 quenching 한 후 EA와 증류수로 추출하였다. MC와 헥산으로 재결정하여 화합물 1-5 (5g, 57.8%)를 얻었다.

[0077] 화합물 1의 제조

[0078] 화합물 1-5 (5g, 12.4mmol), 4-(비페닐-4-일)-2-클로로퀴나졸린 (2.62g, 8.3mmol), Pd(PPh₃)₄ (600mg, 0.52mmol), Na₂CO₃ (2.63g, 24.8mmol)을 톨루엔 (300mL), EtOH (100mL) 및 증류수 (100mL)의 혼합용매에 녹여 120℃에서 20시간동안 교반한다. 상온으로 식힌 후 EA로 추출한 후 컬럼분리하여 화합물 1 (3.2g, 60.4%)을 얻었다.

[0079] MS/EIMS: 639.79(found), 639.27(calculated)

[0080] [제조예 2] 화합물 49의 제조



[0081]

[0082] 화합물 1-2와 동일한 방법으로 화합물 2-1을 제조하고, 화합물 1-3과 동일한 방법으로 화합물 2-2을 제조하였다.

[0083] 화합물 2-3의 제조

[0084] 화합물 2-2 (7g, 25.60mmol), 요오드벤젠 (10.44g, 51.21mmol), CuI (2.5g, 12.80mmol), K₃PO₄ (16.30g, 76.82mmol) 및 톨루엔 (200mL)을 넣고 50℃로 가열한 후 에틸렌다이아민 (1.72mL, 25.60mmol)을 넣었다. 12시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 컬럼 분리하여 화합물 2-3 (8g, 22.89mmol, 89.41%)을 얻었다.

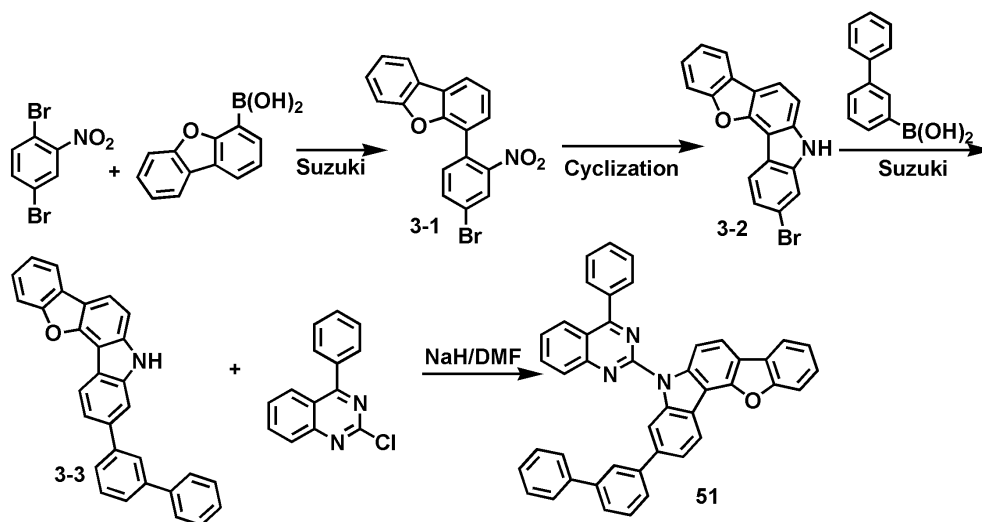
[0085] 화합물 1-4와 동일한 방법으로 화합물 2-4을 제조하였다.

[0086] 화합물 49의 제조

[0087] 4-(비페닐-4-일)-2-클로로퀴나졸린 (2.1g, 6.56mmol), 화합물 2-4 (3.1g, 7.88mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (379.5mg, 0.3285mmol), 2M K_2CO_3 (16mL) 및 톨루엔을 넣고 100℃에서 12시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 EA로 추출한 후 걸림 분리하여 화합물 49 (1.15g, 28%yield)을 얻었다.

[0088] MS/EIMS: 629.77(found), 629.19(calculated)

[0089] [제조예 3] 화합물 51의 제조



[0090]

[0091] 화합물 1-4와 동일한 방법으로 화합물 2-4을 제조하고, 화합물 1-4와 동일한 방법으로 화합물 2-4을 제조하고, 화합물 1-4와 동일한 방법으로 화합물 2-4을 제조하였다.

[0092] 화합물 51의 제조

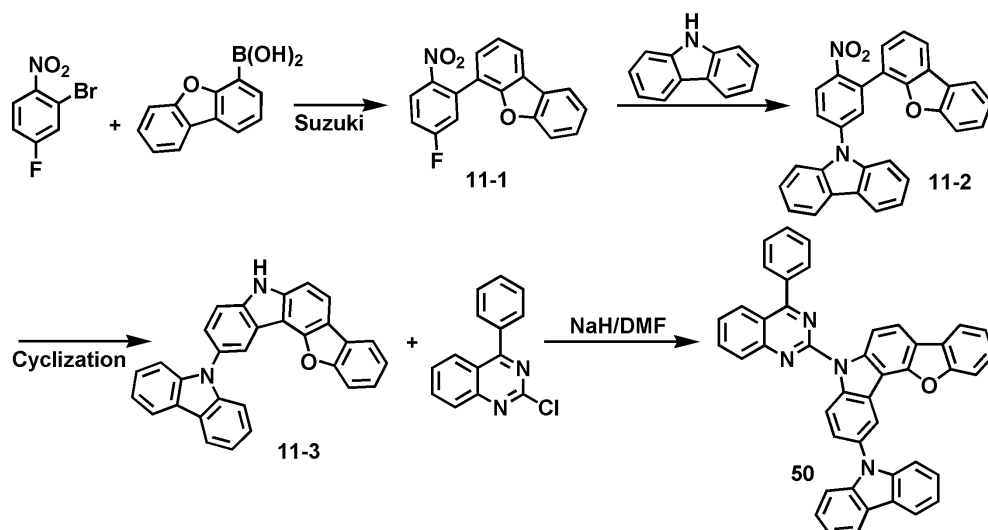
[0093] 화합물 3-3 (4.3g, 10.5mmol)과 DMF (100mL)를 혼합하고, NaH (0.5g, 12.6mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 천천히 가한 후 상온에서 40분간 교반시켰다. 교반이 완료되면, 2-클로로-4-페닐퀴나졸린 (2.5g, 10.5mmol)를 천천히 첨가하고 50℃에서 3시간동안 교반시켰다. 교반이 완료되면 상기 반응 혼합물에 MeOH와 증류수를 부어 고체를 생성시킨 후 생성된 고체를 걸림 분리하여 화합물 51 (4.3g, 66%)을 얻었다.

[0094] MS/EIMS: 613.70(found), 613.22(calculated)

[0095] [제조예 4 내지 10] 화합물 52, 화합물 53, 화합물 54, 화합물 56, 화합물 86, 화합물 108 및 화합물 109의 제조

[0096] 화합물 51와 동일한 방법으로 화합물 52(제조예 4), 화합물 53(제조예 5), 화합물 54(제조예 6), 화합물 56(제조예 7), 화합물 86(제조예 8), 화합물 108(제조예 9) 및 화합물 109(제조예 10)을 각각 제조하였다.

[0097] [제조예 11] 화합물 50의 제조



[0098]

[0099] 화합물 1-2와 동일한 방법으로 화합물 11-1을 제조하였다.

[0100] 화합물 11-2의 제조

[0101] 카바졸 (3.3g, 19.9mmol)과 DMF (100mL)를 혼합하고, NaH (0.95g, 24mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 천천히 가한 후 상온에서 20분간 교반시켰다. 교반이 완료되면, 화합물 11-1 (6.1g, 19.9mmol)를 천천히 첨가하고 상온에서 3시간동안 교반시켰다. 교반이 완료되면 상기 반응 혼합물에 증류수를 부어 생성되는 고체를 여과하여 화합물 11-2 (9g, 정량적인 수율)을 얻었다.

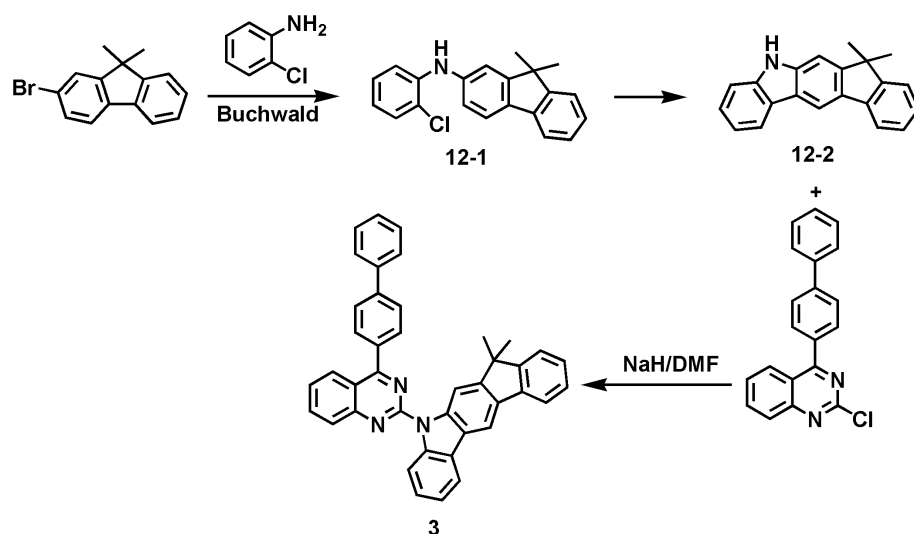
[0102] 화합물 1-3와 동일한 방법으로 화합물 11-3을 제조하였다.

[0103] 화합물 50의 제조

[0104] 화합물 11-3 (5.7g, 13.5mmol)과 DMF (100mL)를 혼합하고, NaH (0.65g, 16.2mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 천천히 가한 후 상온에서 40분간 교반시켰다. 교반이 완료되면, 2-클로로-4-페닐퀴나졸린 (3.25g, 13.5mmol)를 천천히 첨가하고 50°C에서 3시간동안 교반시켰다. 교반이 완료되면 상기 반응 혼합물에 MeOH와 증류수를 부어 고체를 생성시킨 후 생성된 고체는 컬럼 분리하여 화합물 50 (5.7g, 68%)을 얻었다.

[0105] MS/EIMS: 626.70(found), 626.21(calculated)

[0106] [제조예 12] 화합물 3의 제조



[0107]

[0108] 화합물 1-4와 동일한 방법으로 화합물 12-1을 제조하였다.

[0109] 화합물 12-2의 제조

[0110] 화합물 12-1 (70g, 218mmol), Pd(OAc)₂ (2.4g, 11mmol,) 트리사이클로헥실포스핀 테트라플루오로보레이트 (8g, 22mmol), Na₂CO₃ (70g, 654mmol) 및 DMA (1.2L)를 혼합하고, 190℃에서 3시간동안 교반하였다. 교반이 완료된 후 반응 혼합물을 상온으로 냉각하고 EA로 추출한 후 컬럼 분리하여 화합물 12-2 (22g, 36%)을 얻었다.

[0111] 화합물 3의 제조

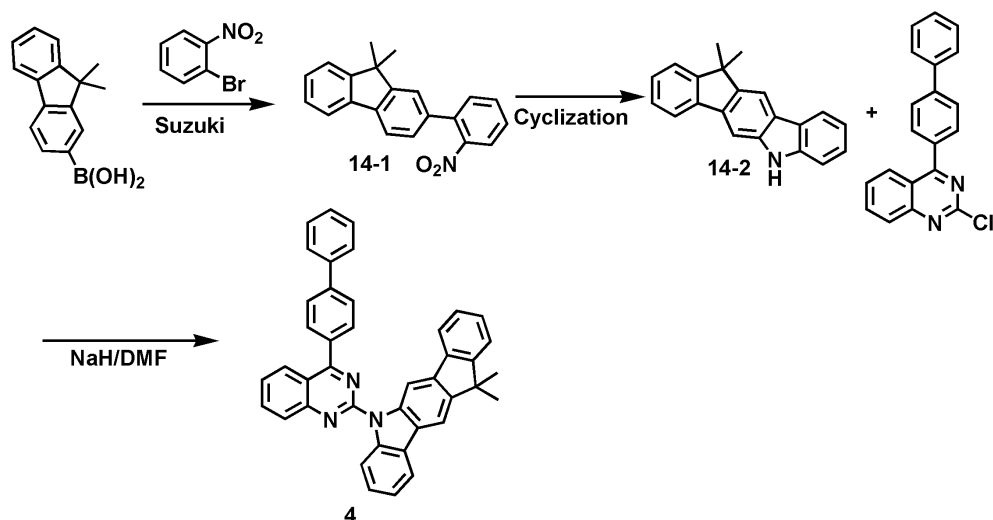
[0112] 화합물 12-2 (5g, 17.64mmol)과 DMF (100mL)를 혼합하고, NaH (1.1g, 26.46mmol, 60% dispersion in mineral oil)을 천천히 가한 후 상온에서 30분간 교반시켰다. 교반이 완료되면, 4-(비페닐-4-일)-2-클로로퀴나졸린 (5.6g, 17.64mmol)을 천천히 첨가하고 4시간동안 교반시켰다. 교반이 완료되면 상기 반응 혼합물에 증류수 (300mL)를 천천히 부어 30분간 교반하여 고체를 생성시킨 후 생성된 고체는 컬럼 분리하여 화합물 3 (6.9g, 70%)을 얻었다.

[0113] MS/EIMS: 563.69(found), 563.24(calculated)

[0114] [제조예 13] 화합물 64의 제조

[0115] 화합물 3와 동일한 방법으로 화합물 64을 제조하였다.

[0116] [제조예 14] 화합물 4의 제조



[0117]

[0118] 화합물 1-2와 동일한 방법으로 화합물 14-1을 제조하고, 화합물 1-3와 동일한 방법으로 화합물 14-2을 제조하였다.

[0119] 화합물 4의 제조

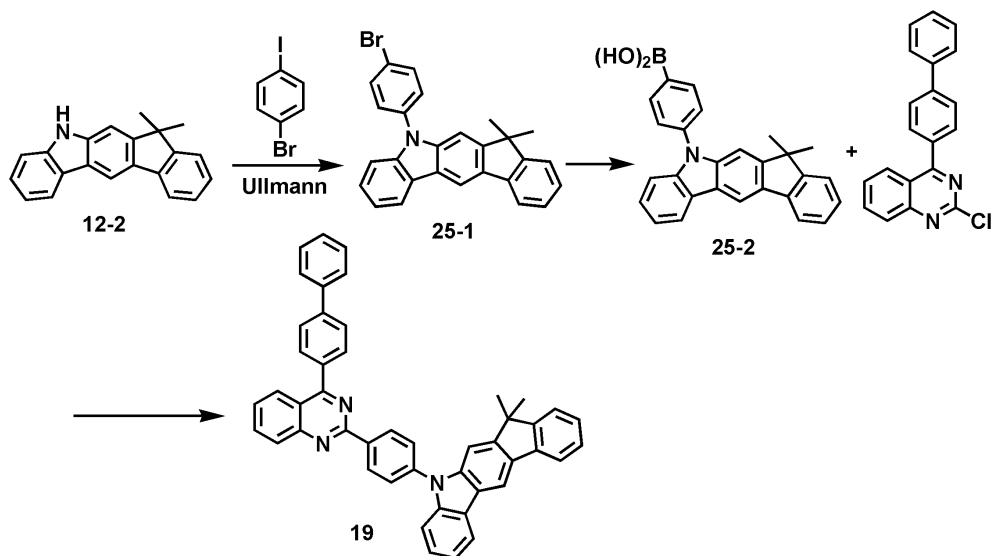
[0120] 화합물 14-2 (5.75g, 20.3mmol)를 DMF (50mL)에 녹인 후 NaH (1g, 27.6mmol)를 천천히 가한 후 40분간 교반하였다. 교반이 끝나면 4-(비페닐-4-일)-2-클로로퀴나졸린 (5.84g, 18.4mmol)을 첨가하고 실온에서 24시간동안 교반시켰다. 반응이 끝나면 상기 반응 혼합물에 증류수 (300mL)를 천천히 부어 30분간 교반하여 고체를 생성시킨 후 생성된 고체는 컬럼분리하여 화합물 4 (6.5g, 65%)를 얻었다.

[0121] MS/EIMS: 563.69(found), 563.24(calculated)

[0122] [제조예 15 내지 24] 화합물 12, 화합물 18, 화합물 62, 화합물 63, 화합물 65, 화합물 66, 화합물 74, 화합물 75, 화합물 76 및 화합물 77의 제조

[0123] 화합물 4와 동일한 방법으로 화합물 12(제조예 15), 화합물 18(제조예 16), 화합물 62(제조예 17), 화합물 63(제조예 18), 화합물 65(제조예 19), 화합물 66(제조예 20), 화합물 74(제조예 21), 화합물 75(제조예 22), 화합물 76(제조예 23) 및 화합물 77(제조예 24)을 각각 제조하였다.

[0124] [제조예 25] 화합물 19의 제조



[0125]

[0126] 화합물 2-3와 동일한 방법으로 화합물 25-1을 제조하고, 화합물 1-4와 동일한 방법으로 화합물 25-2을 제조하였다.

[0127] 화합물 19의 제조

[0128] 화합물 25-2 (6.8g, 16.86mmol), 4-(비페닐-4-일)-2-클로로퀴나졸린 (4g, 12.97mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.8g, 0.65mmol), Na_2CO_3 (4.2g, 38.91mmol), 톨루엔 (70mL), 에탄올 (20mL) 및 증류수 (20mL)을 혼합한 후 120°C에서 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 EA로 추출한 후 컬럼분리하여 화합물 19 (1.0g, 12%)을 얻었다.

[0129] MS/EIMS: 639.79(found), 639.27(calculated)

[0130] 본 발명에 따른 구체화합물들의 UV 값, PL 값 및 mp를 하기 표 1에 기재하였다.

[0131] [표 1]

화합물	UV (nm)	PL (nm)	mp (°C)	화합물	UV (nm)	PL (nm)	mp (°C)
1	368	433	212	56	290	511	292
3	356	521	255	62	344	497	222
4	354	480	253	63	292	509	173
12	340	498	275	64	307	390	190
18	322	492	288	65	342	487	227
19	358	445	218	66	346	497	246
31	402	431	246	74	344	497	242
49	336	441	352	75	282	519	251
50	290	509	308	76	360	483	247
51	308	487	231	77	338	503	255
52	312	497	274	86	310	495	275
53	310	493	242	108	310	504	256
54	308	487	247	109	308	486	253

[0132]

[0133] [실시에 1] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0134] 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 $\text{N}^1, \text{N}^{1'}\text{}-([1,1'\text{-바이페닐}]\text{-4,4'\text{-다이일)})\text{비스}(\text{N}^1\text{-(나프탈렌-1-일)})\text{-}$

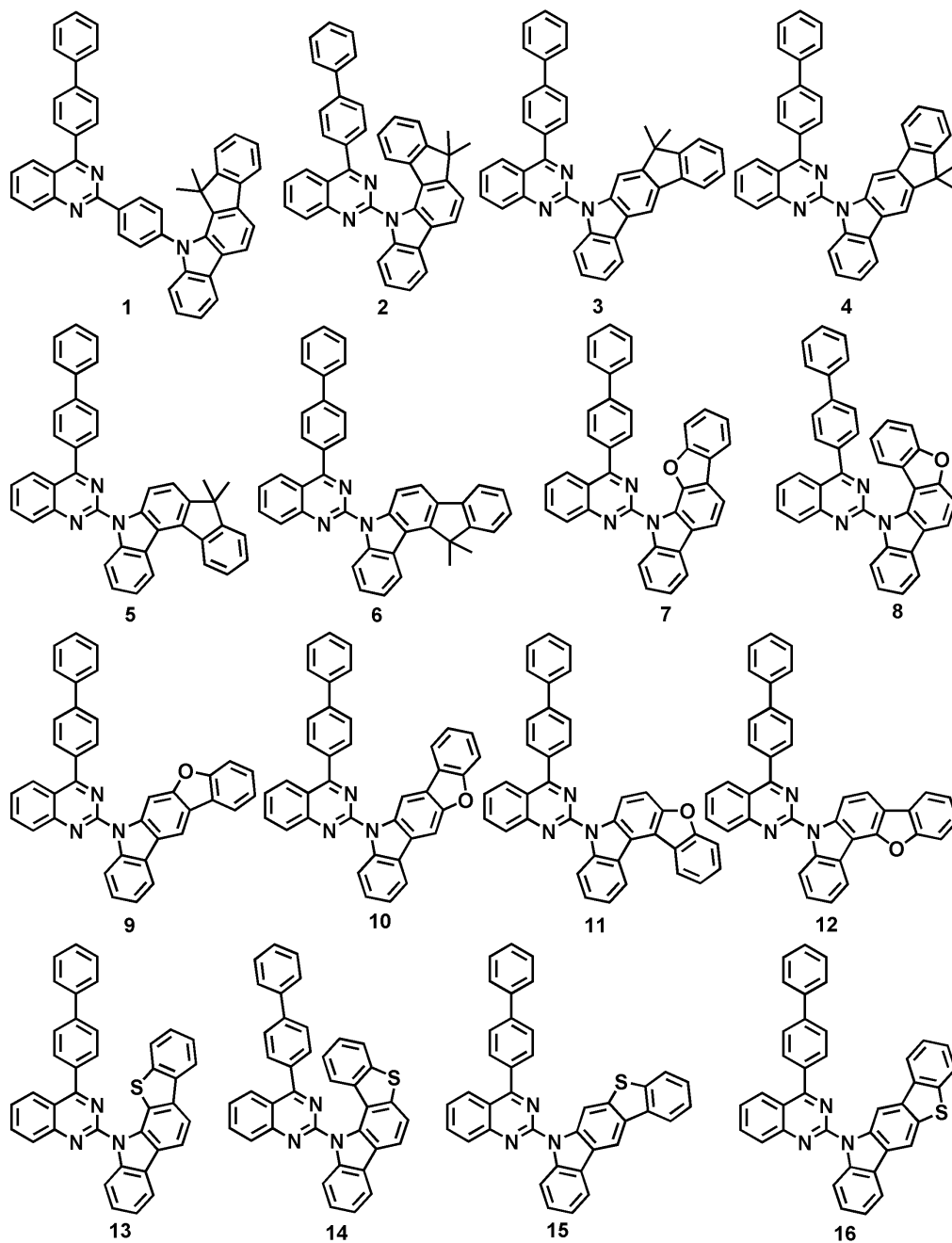
N^4, N^4 -다이페닐벤젠-1,4-다이아민) (N^1, N^1 -([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N^1 -(naphthalen-1-yl)- N^4, N^4 -diphenylbenzene-1,4-diamine) 을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N, N' -다이(4-바이페닐)- N, N' -다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐 (N, N' -di(4-biphenyl)- N, N' -di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 **3**를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 **D-11**을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4중량%으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-다이(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 (2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole)을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 50중량%으로 도핑 함으로서 0nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로서 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

- [0135] 그 결과, 17.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 780 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0136] [실시예2] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0137] 발광재료로서 호스트에는 화합물 **12**, 도판트에는 화합물 **D-7**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0138] 그 결과, 7.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1057 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0139] [실시예3] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0140] 발광재료로서 호스트에는 화합물 **31**, 도판트에는 화합물 **D-7**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0141] 그 결과, 8.3 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 930 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0142] [실시예4] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0143] 발광재료로서 호스트에는 화합물 **51**, 도판트에는 화합물 **D-11**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0144] 그 결과, 16.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1090 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0145] [실시예5] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0146] 발광재료로서 호스트에는 화합물 **63**, 도판트에는 화합물 **D-11**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0147] 그 결과, 14.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1380 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0148] [실시예6] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0149] 발광재료로서 호스트에는 화합물 **77**, 도판트에는 화합물 **D-7**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0150] 그 결과, 19.8 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 3200 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0151] [실시예7] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0152] 발광재료로서 호스트에는 화합물 **109**, 도판트에는 화합물 **D-7**을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

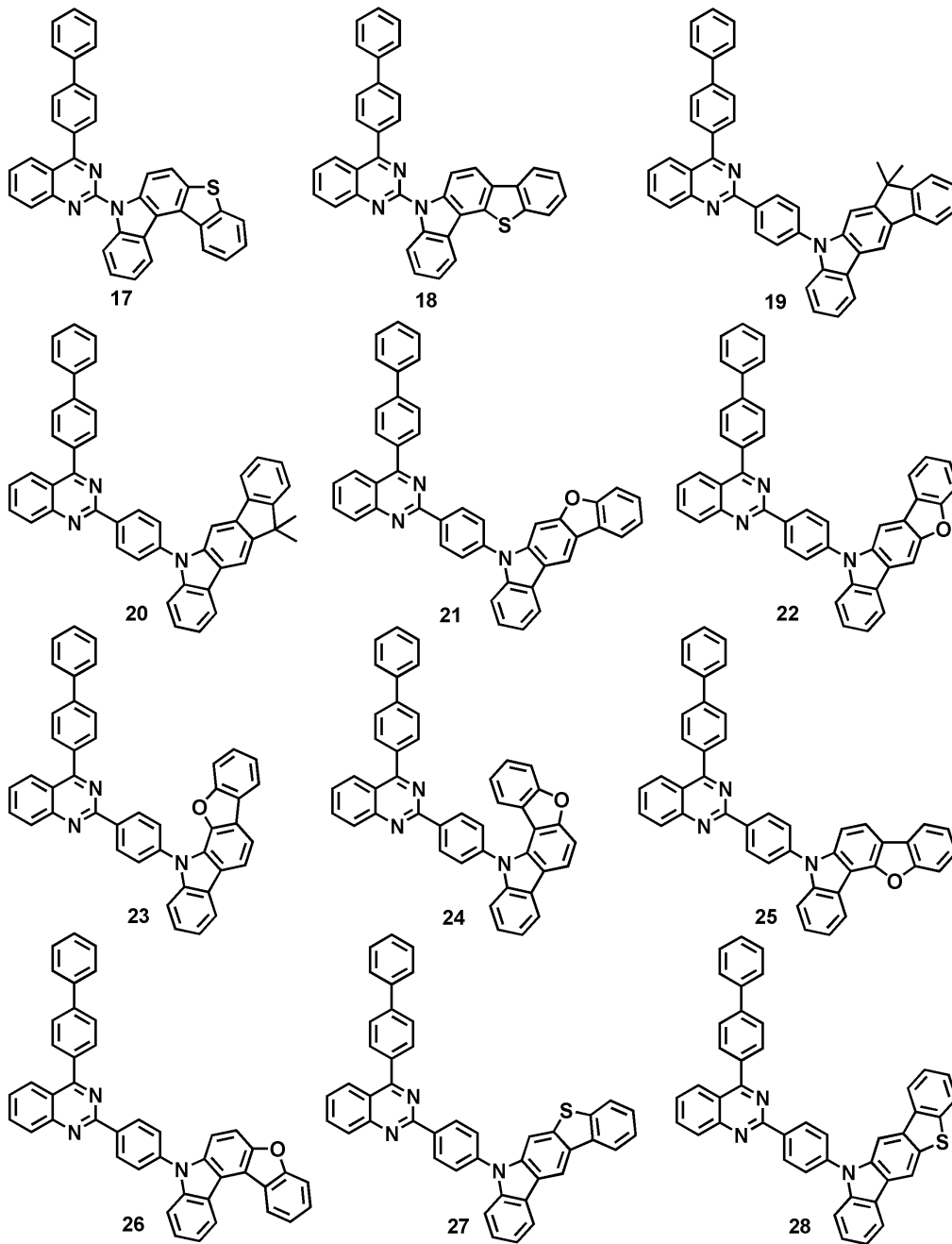
- [0153] 그 결과, 9.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1250 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0154] [비교예1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0155] 발광재료로서 호스트에는 4,4 '-N,N'-다이카바졸-바이페닐 (4,4 '-N,N'-dicarbazole-biphenyl), 도판트로는 화합물 **D-11**을 사용하여 발광층을 증착하고, 발광층과 전자 전달층 사이에 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)4-페닐페놀레이트 (aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolino)4-phenylphenolate)을 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0156] 그 결과, 20.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0157] 본 발명에서 개발한 유기 전자재료용 화합물들은 적색발광 재료로서 종래의 발광재료 대비 유사하거나 우수한 발광특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0158] 종래의 소자구조에서 정공차단층을 사용하지 않고도 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 호스트재료로 사용한 소자는 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강하시켜주고 전력효율상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있었다.

도면

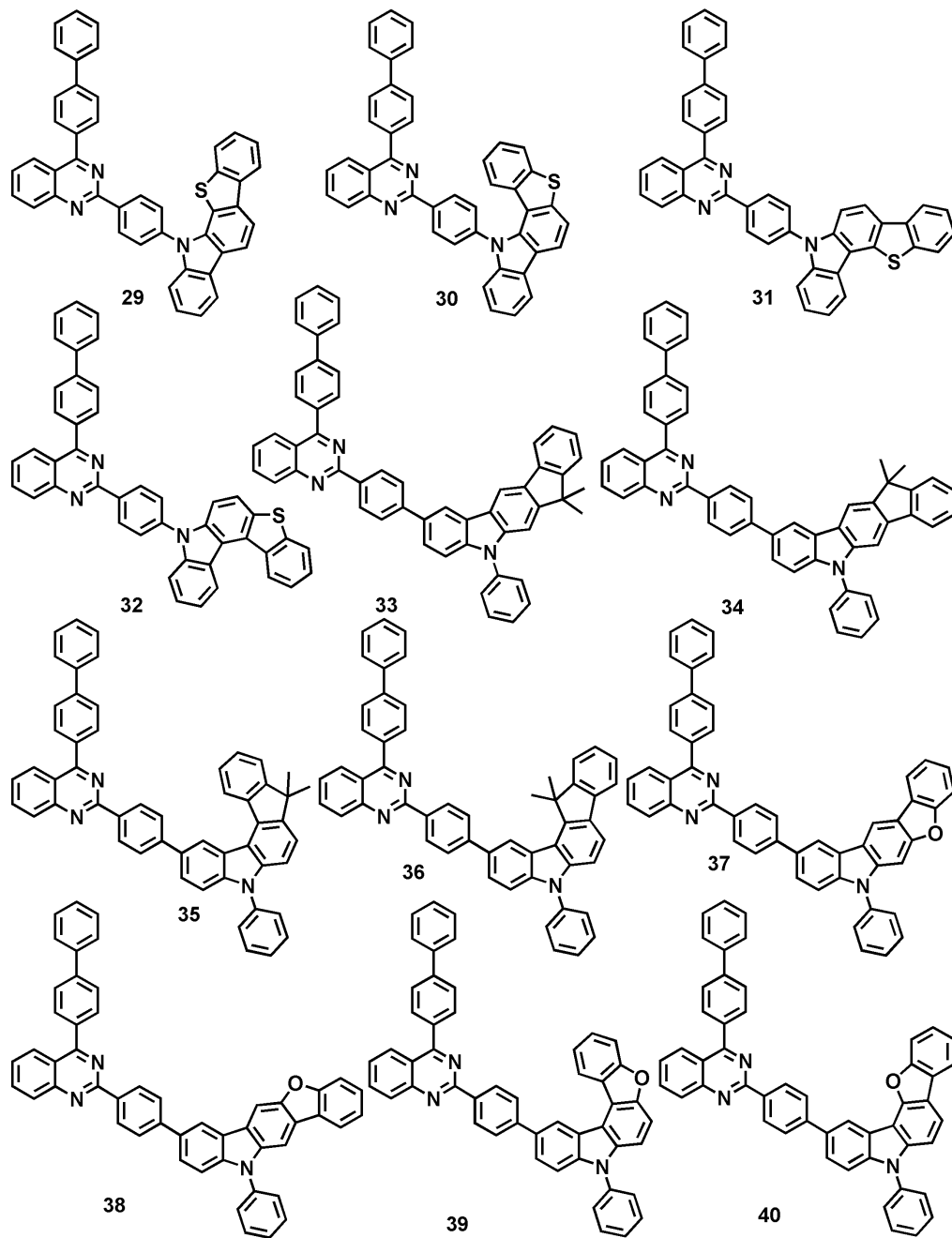
도면1



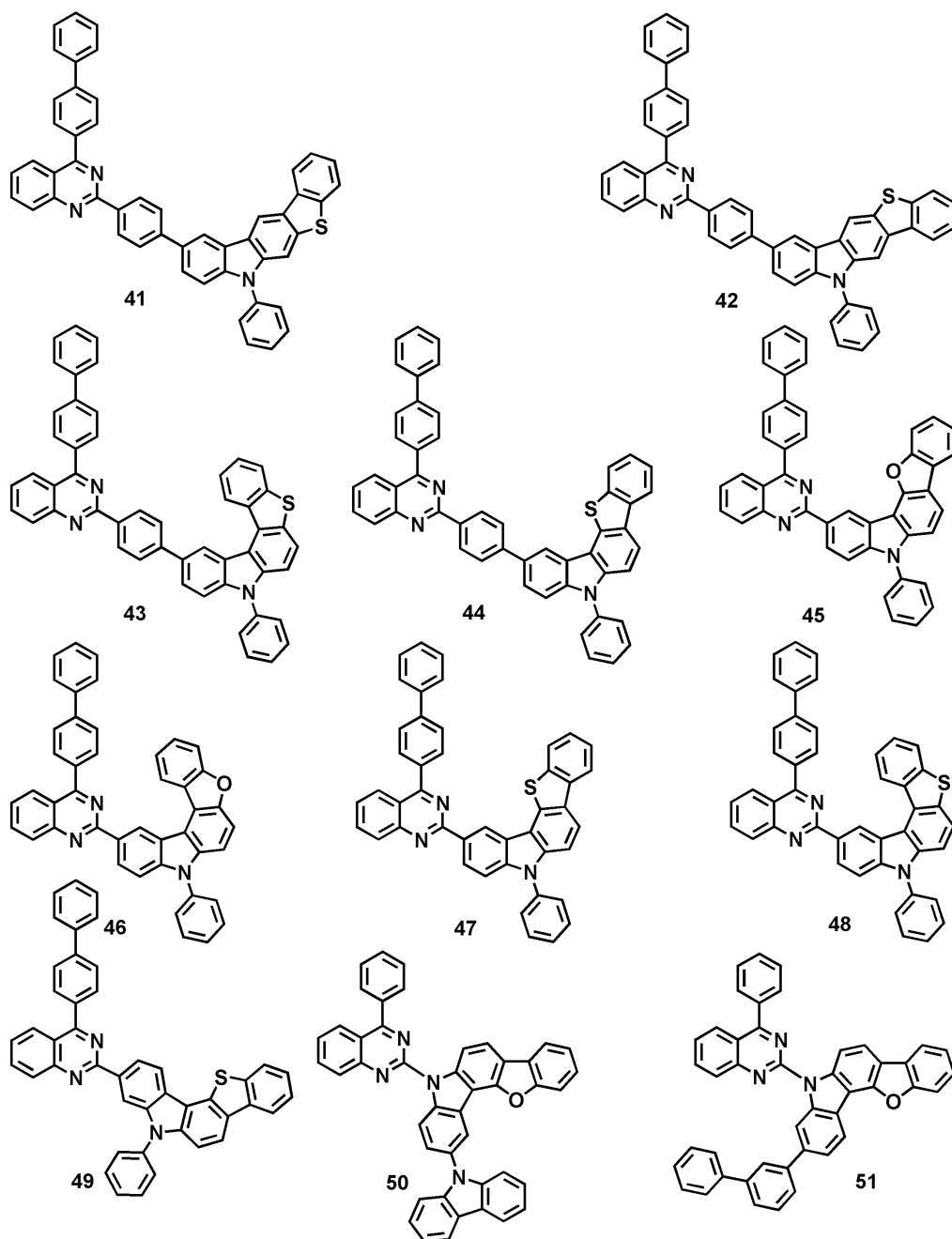
도면2



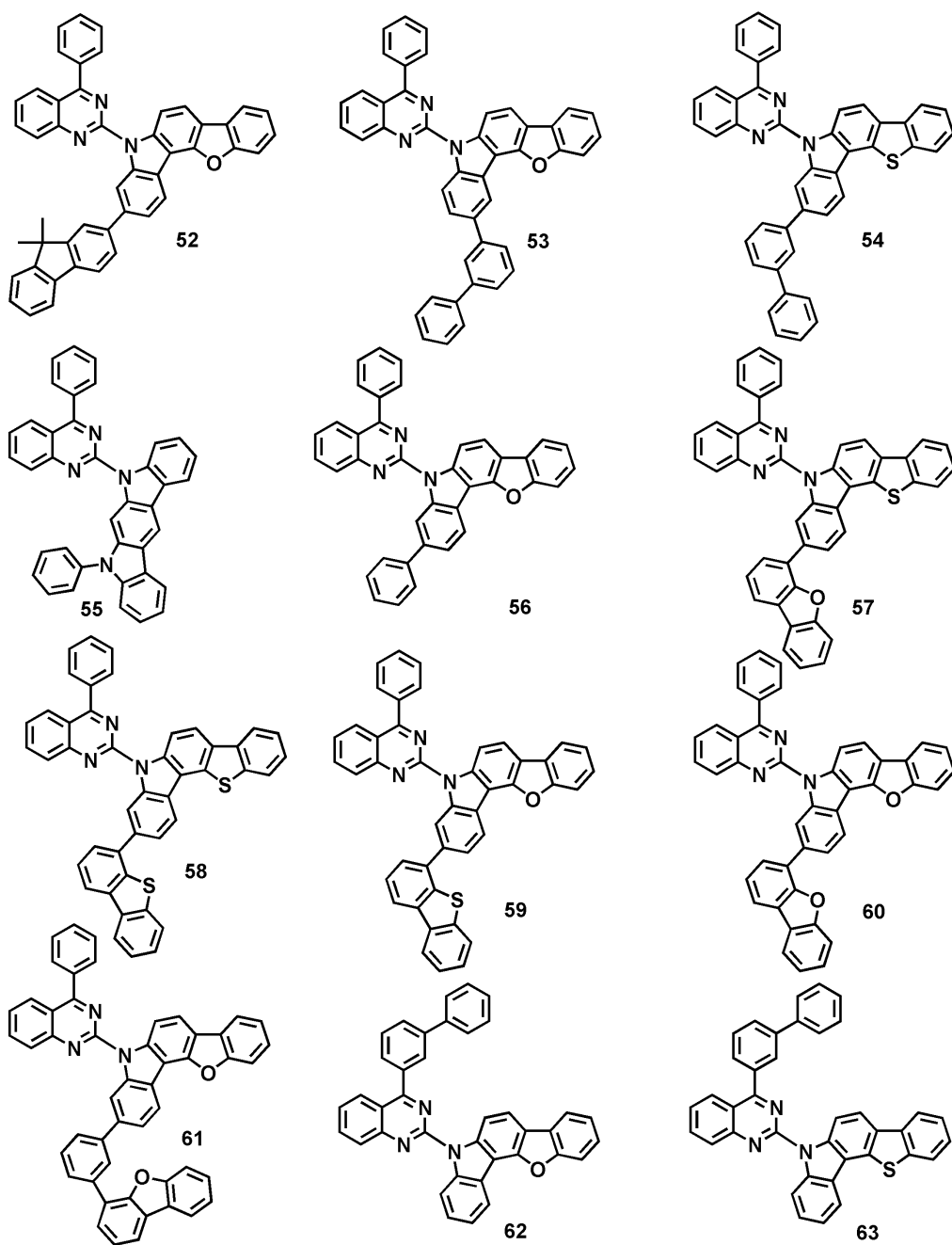
도면3



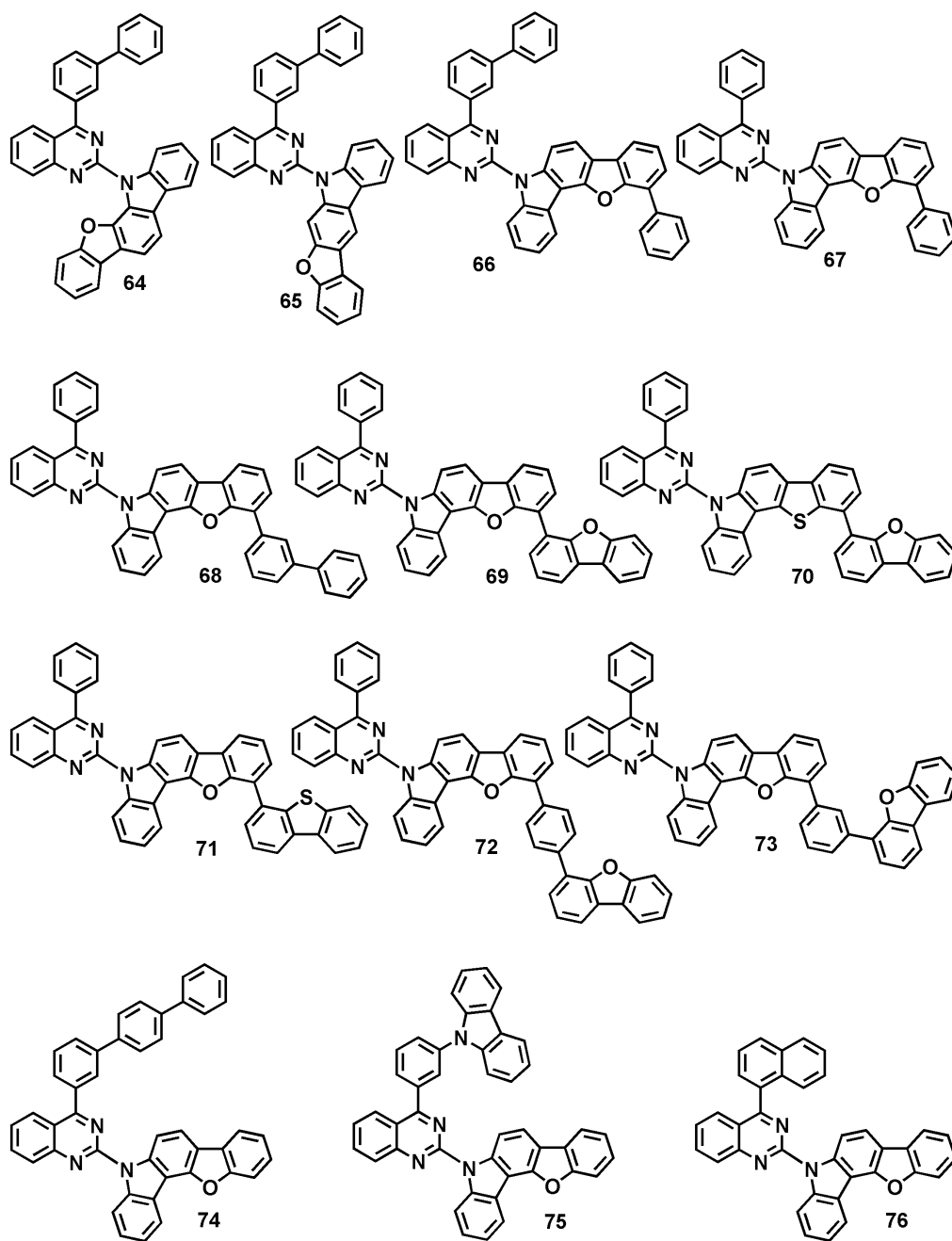
도면4



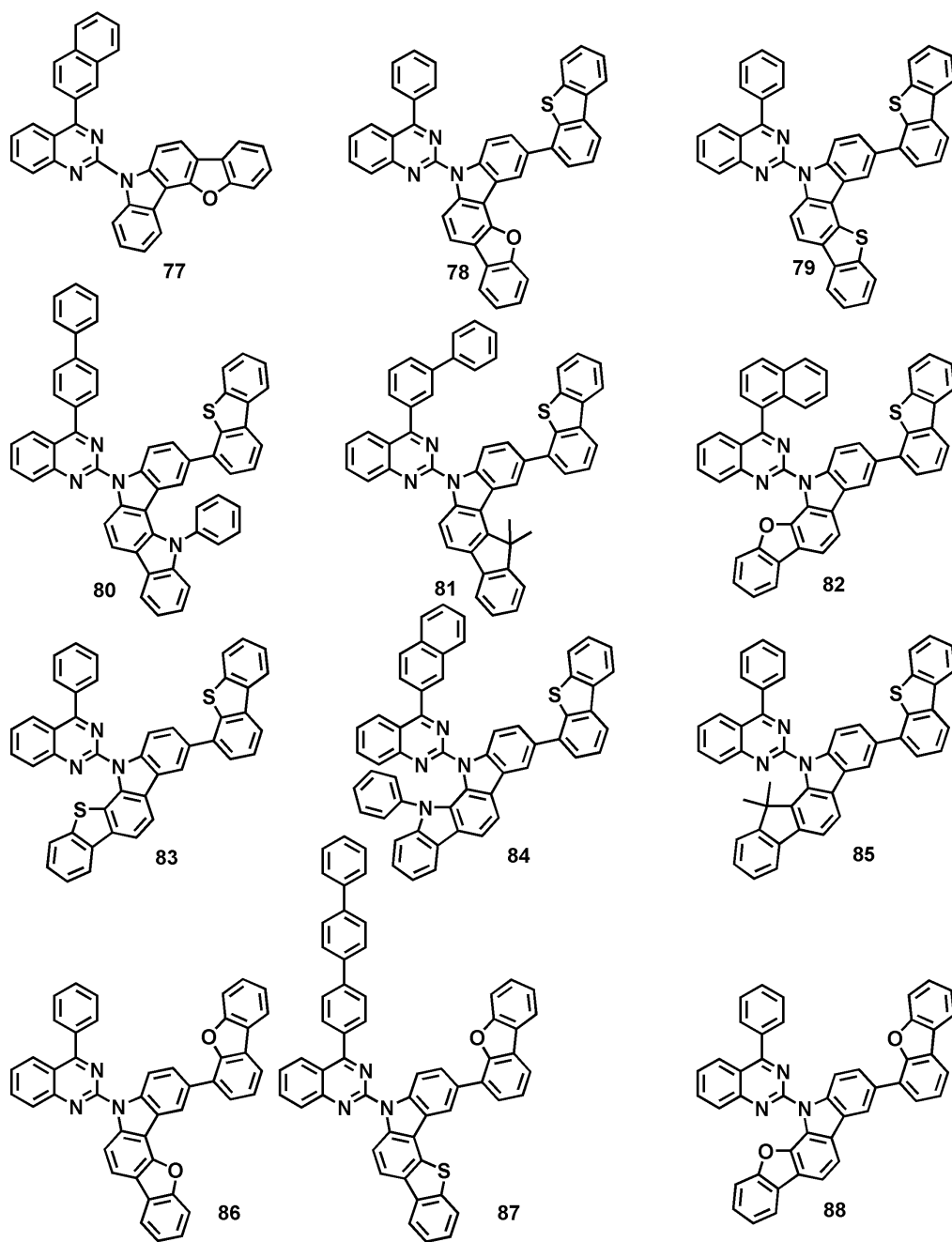
도면5



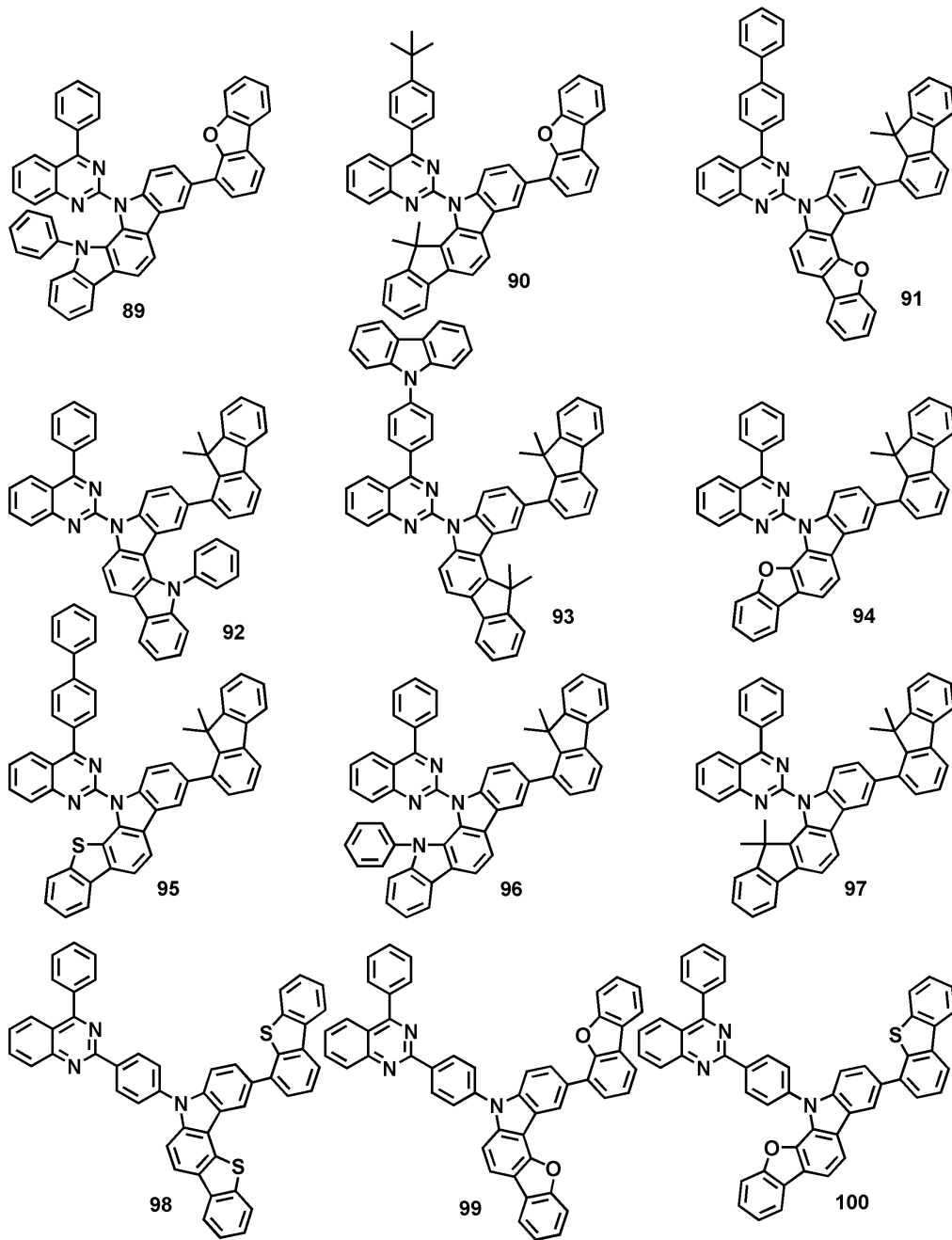
도면6



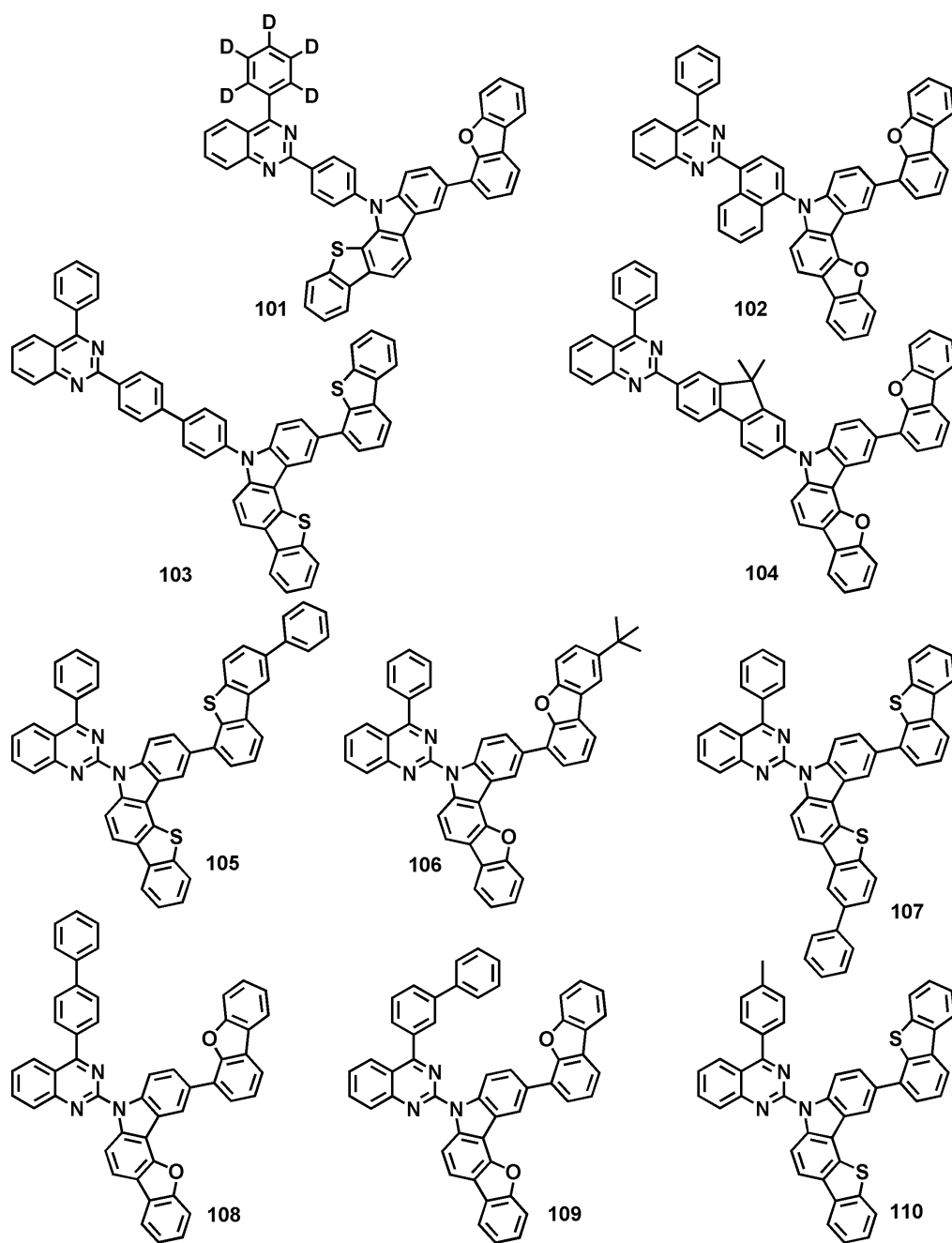
도면7



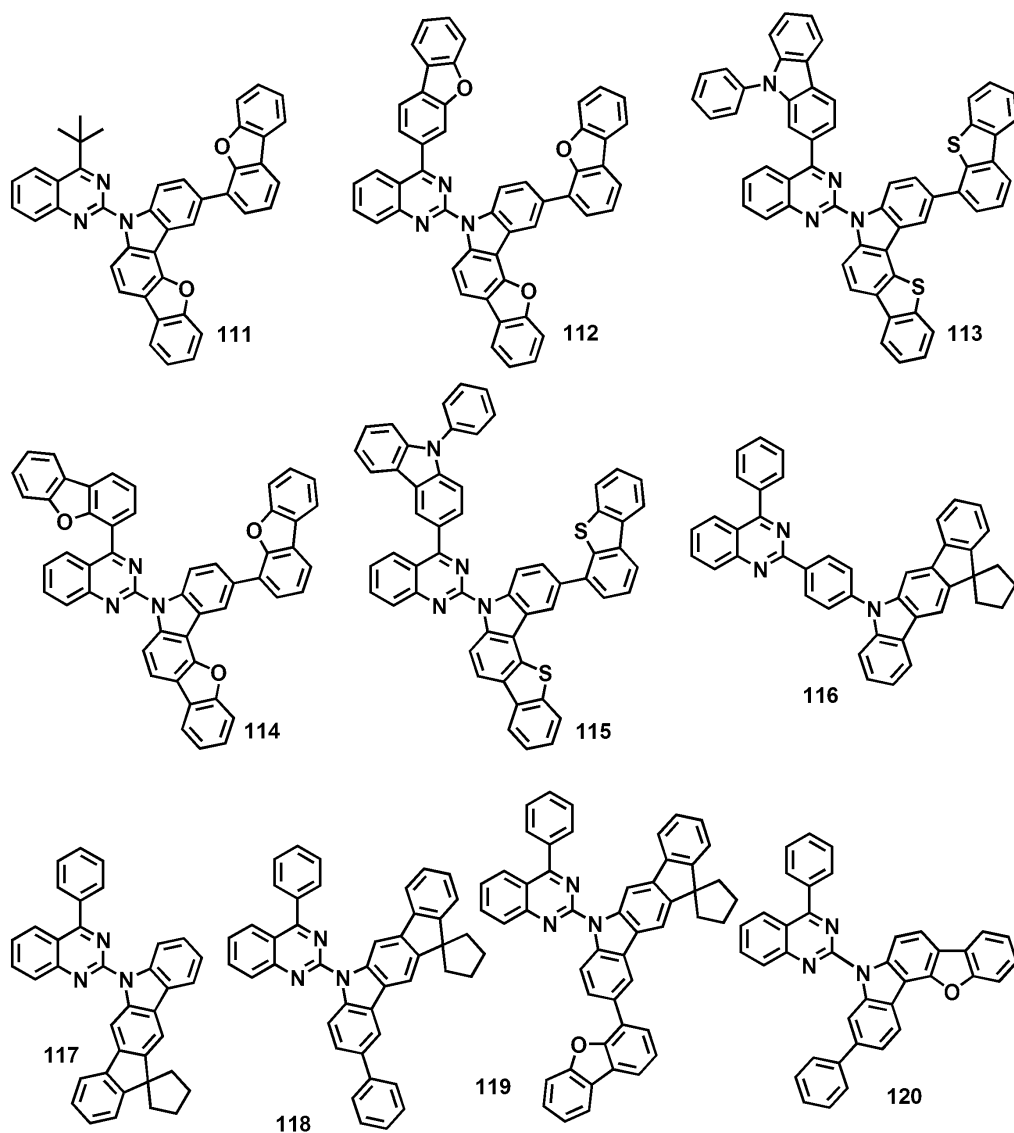
도면8



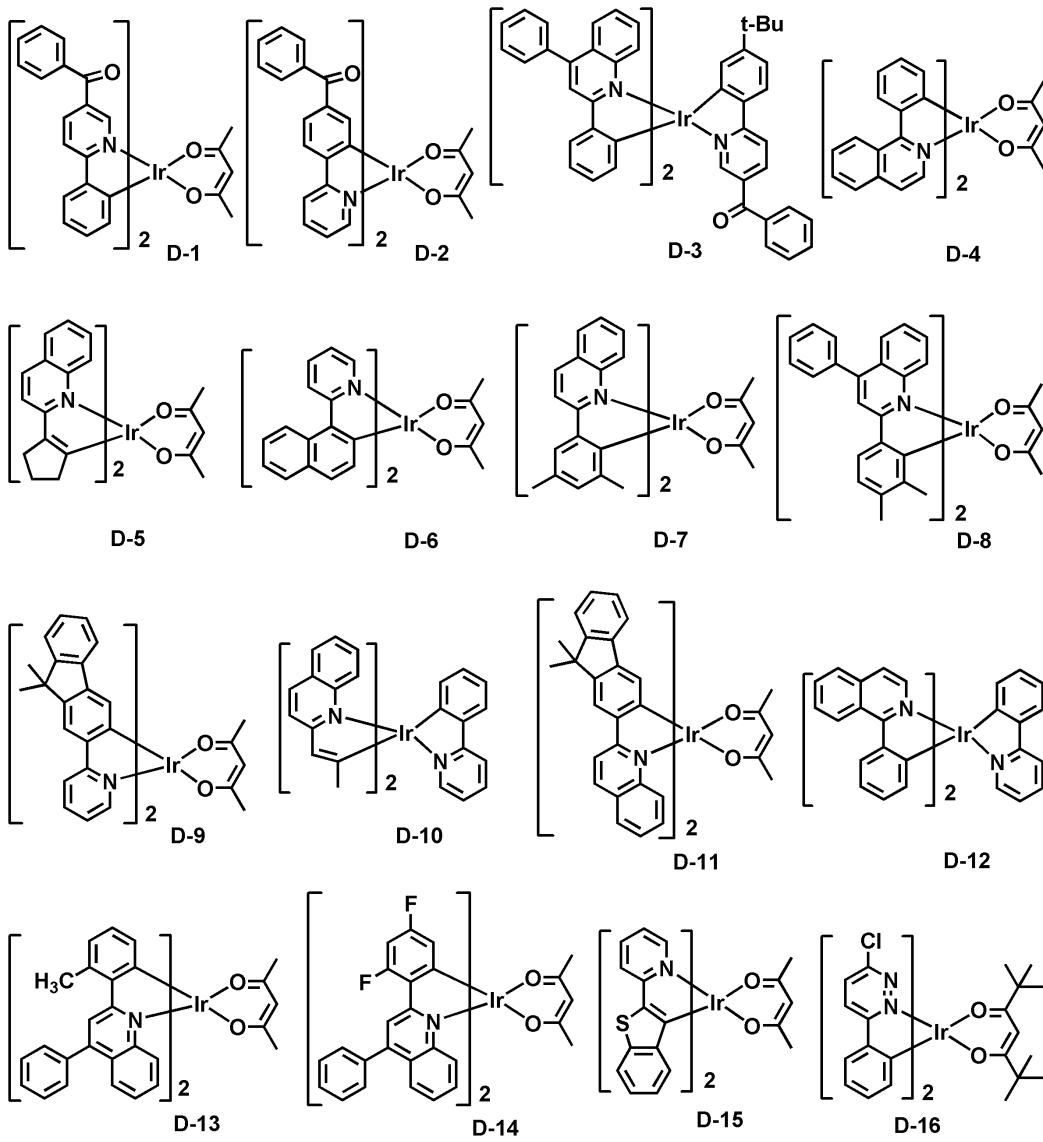
도면9



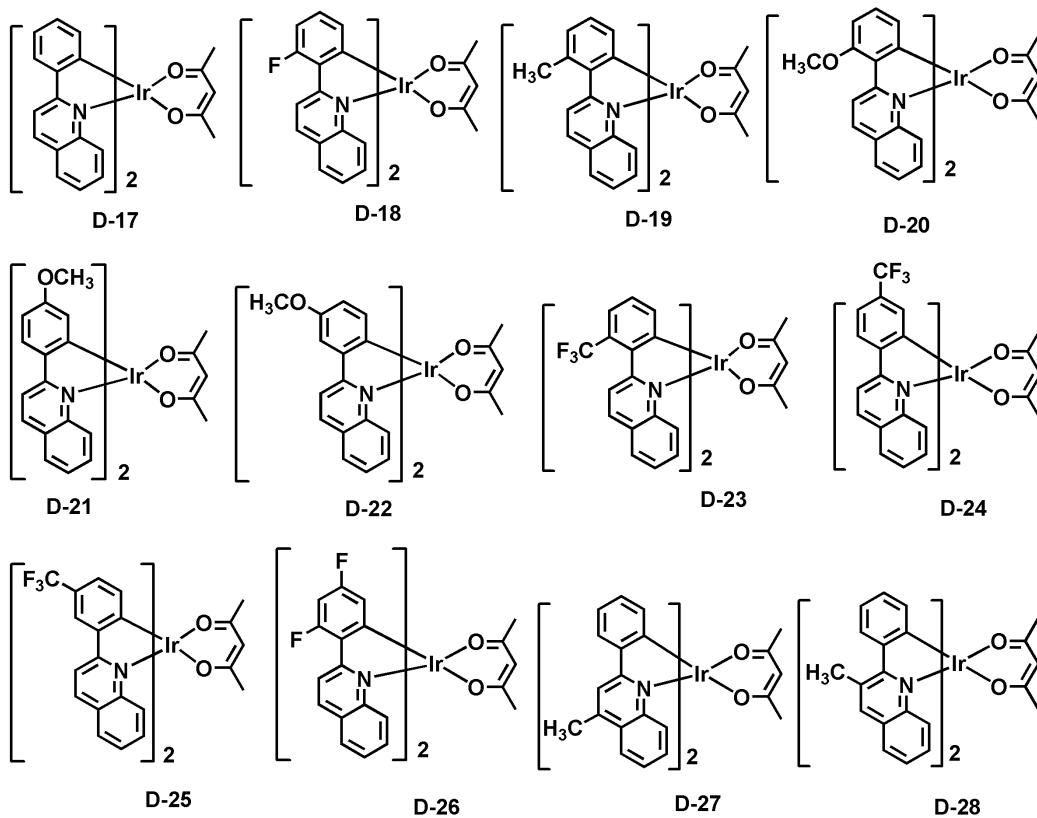
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	发明背景1.发明领域本发明涉及用于有机电子材料和有机电致发光器件的新型化合物		
公开(公告)号	KR1020120038374A	公开(公告)日	2012-04-23
申请号	KR1020110102831	申请日	2011-10-10
[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)	罗门哈斯电子材料KOREA LTD.		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料KOREA LTD.		
[标]发明人	KIM NAM KYUN YOON SEOK KEUN KIM JIN HEE LEE HYO JUNG LEE MI JA AHN HEE CHOON MOON DOO HYEON YANG JEONG EUN KIM HEE SOOK HWANG SOO JIN CHO YOUNG JUN LEE KYUNG JOO KWON HYUCK JOO KIM BONG OK		
发明人	KIM, NAM KYUN YOON, SEOK KEUN KIM, JIN HEE LEE, HYO JUNG LEE, MI JA AHN, HEE CHOON MOON, DOO HYEON YANG, JEONG EUN KIM, HEE SOOK HWANG, SOO JIN CHO, YOUNG JUN LEE, KYUNG JOO KWON, HYUCK JOO KIM, BONG OK		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0071 C09K11/06 H01L51/0072 H05B33/20 Y02B20/181 C09K2211/185 C07D403/04 C07D403/10 C07D491/048 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0077 H01L51/504 H01L2251/308		
代理人(译)	李昌勋		
优先权	1020100099589 2010-10-13 KR		
其他公开文献	KR101531904B1		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

本发明涉及用于有机电子材料的新型化合物和包含该化合物的有机电致发光器件，根据本发明的用于有机电子材料的化合物具有高的电子转移效率，从而改善了器件的电流特性，从而降低了器件的驱动电压并制造了具有改进的功率效率的OLED器件。

