

|                                                                                            |                                    |                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2018-0094349<br>(43) 공개일자 2018년08월23일                                                          |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)<br>H01L 51/50 (2006.01) |                                    | (71) 출원인<br>룸엔드하스전자재료코리아유한회사<br>충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)                                                 |
| (52) CPC특허분류<br>C09K 11/06 (2013.01)<br>H01L 51/0067 (2013.01)                             |                                    | (72) 발명자<br>오홍세<br>경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20<br>김영광<br>경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20<br>문두현<br>경기도 화성시 석우동 삼성1로 5길 20 |
| (21) 출원번호 10-2017-0020538<br>(22) 출원일자 2017년02월15일<br>심사청구일자 없음                            |                                    | (74) 대리인<br>장훈                                                                                              |

전체 청구항 수 : 총 9 항

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

### (57) 요약

본원은 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본원에 따른 유기 전계 발광 화합물은 증착 공정에 사용될 수 있을 정도의 높은 유리전이온도를 갖는다. 이와 함께, 본원에 따른 유기 전계 발광 화합물을 포함함으로써 낮은 구동전압, 높은 발광효율 및/또는 개선된 수명 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

*H01L 51/50* (2013.01)

*C09K 2211/1059* (2013.01)

---

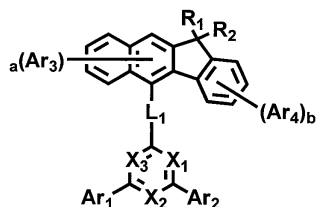
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$X_1$  내지  $X_3$ 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고,  $X_1$  내지  $X_3$  중 하나 이상은 N이며;

$Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

$Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 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)시클로알킬이며;

$L_1$ 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고;

$R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나; 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

$a$ 는 1 내지 5의 정수이며,  $b$ 는 1 내지 4의 정수이고,  $a$  및  $b$ 가 2 이상인 경우 각각의  $Ar_3$  및 각각의  $Ar_4$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

상기 헤테로아릴(렌) 및 헤테로시클로알킬은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ ,  $L_1$ ,  $R_1$  및  $R_2$ 에서 치환된 (C1-C30)알킬, 치환된 (C6-C30)아릴(렌), 치환된 (5-30원)헤테로아릴(렌), 치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환된 (C3-C30)시클로알킬, 및 치환된 (C3-C30)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 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 치환 또는 비치환된 (5-30 원)헤테로아릴; (5-30원)헤테로아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴; 트리(C1-C30)알킬실릴; 트리(C6-C30)아릴실릴; 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴; (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴; 아미노; 모노- 또는 디- (C1-C30)알킬아미노; (C1-C30)알킬로 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디- (C6-C30)아릴아미노; (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노; (C1-C30)알킬카보닐; (C1-C30)알콕시카보닐; (C6-C30)아릴카보닐; 디(C6-C30)아릴보로닐; 디(C1-C30)알킬보로닐; (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐; (C6-C30)아르(C1-C30)알킬; 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 유기 전계 발광 화합물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

$Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며;

$Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이고;

$L_1$ 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며;

$R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 (C5-C10)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성하는, 유기 전계 발광 화합물.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

$X_1$  및  $X_2$ 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

$Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며;

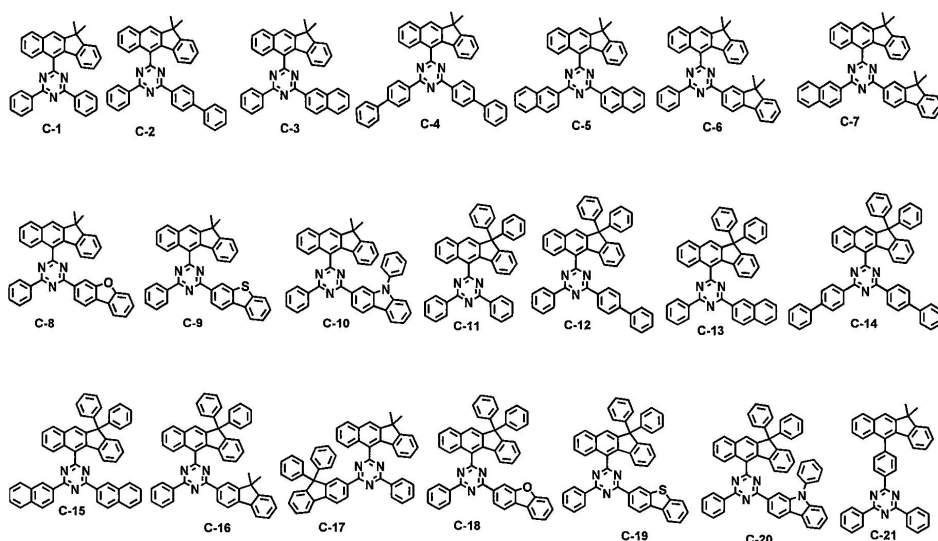
$Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이고;

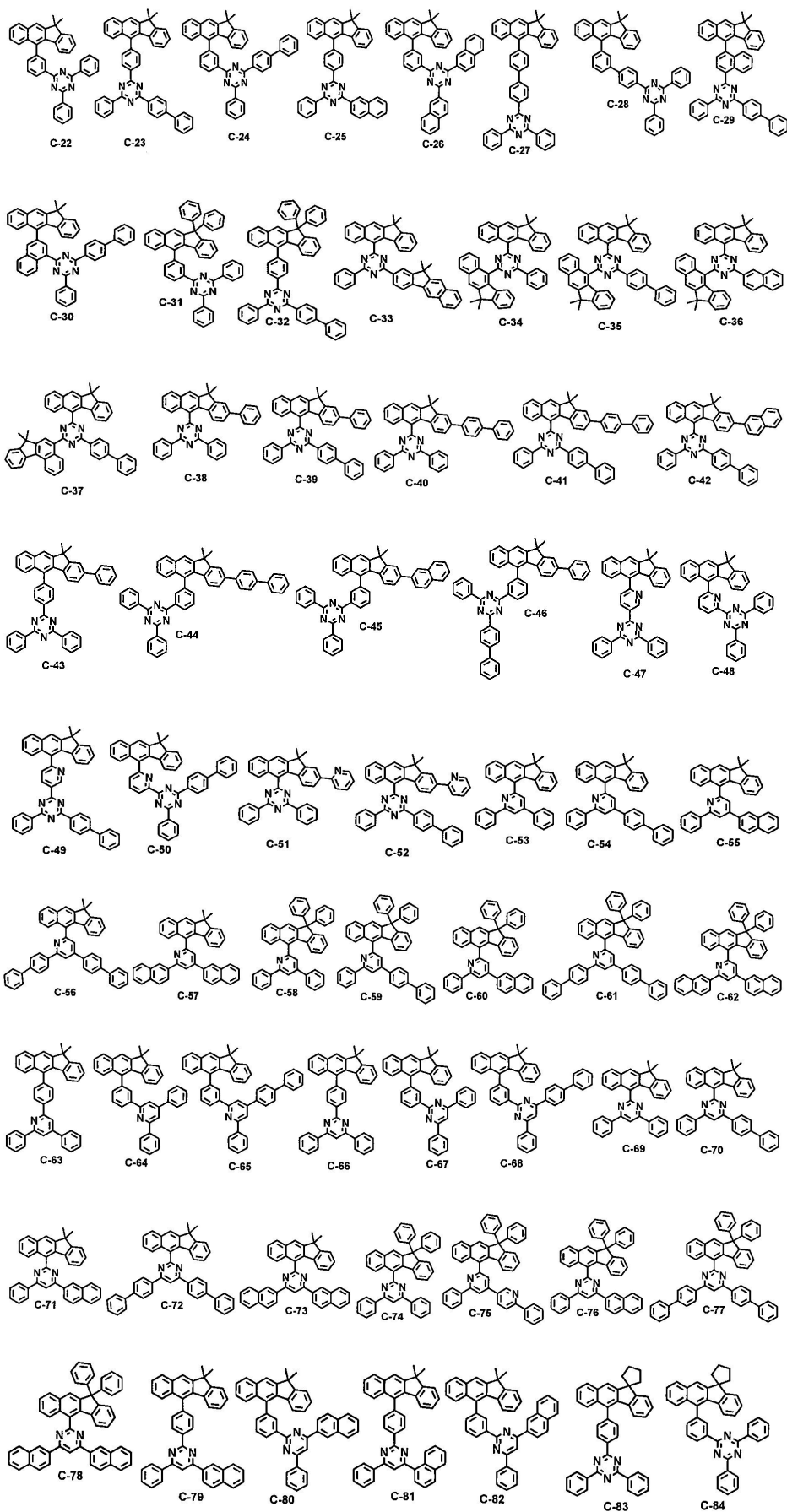
$L_1$ 은 단일결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며;

$R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 비치환된 시클로펜탄 고리를 형성하는, 유기 전계 발광 화합물.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물들로부터 선택되는 하나 이상인, 유기 전계 발광 화합물.





청구항 6

제1항에 기재된 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 재료.

#### 청구항 7

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

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 화합물을 전자 버퍼층 및 전자 전달층 중 1 이상의 층에 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 9

제1항에 기재된 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 디스플레이 장치.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본원은 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 전계 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 다이아민과 알루미늄 착물을 이용하는 유기 전계 발광 소자를 처음으로 개발하였다[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent device: OLED)는 유기 발광 재료에 전기를 가해 전기 에너지를 빛으로 바꾸는 소자로서, 통상 양극(애노드) 및 음극(캐소드)과 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 정공주입 재료, 정공전달 재료, 전자차단 재료, 발광 재료, 전자버퍼 재료, 정공차단 재료, 전자전달 재료, 전자주입 재료 등으로 나뉜다. 이러한 유기 전계 발광 소자에서는 전압 인가에 의해 애노드에서 정공이, 캐소드에서 전자가 발광층에 주입되고, 정공과 전자의 재결합에 의해 에너지가 높은 엑시톤이 형성된다. 이 에너지에 의해 유기 발광 화합물이 여기 상태로 되며, 유기 발광 화합물의 여기 상태가 기저 상태로 돌아가면서 에너지를 빛으로 방출하여 발광하게 된다.

[0004] 유기 전계 발광 소자에서 상기 각 층에 사용되는 재료로서 적합한 물질을 사용함으로써 유기 전계 발광 소자의 성능을 향상시키고자 하는 연구가 계속중이다.

[0005] 전자 전달 재료는 캐소드로부터 전자를 발광층으로 원활히 전달하고 발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제하여 발광층 내의 정공과 전자의 재결합 기회를 증가시키는 역할을 하는 것으로, 전자 친화성이 우수한 재료가 사용된다. 종래에는 Alq3와 같은 발광 기능을 가진 유기 금속 착체가 전자 이동 능력이 우수하여 전자 전달 재료로서 사용되었다. 그러나, Alq3은 다른 층으로 이동한다는 것이 문제가 되었고 청색 발광 소자에 사용되는 경우 색순도가 저하되는 문제점이 있었다. 따라서, 상기한 문제점이 없으면서도 전자 친화도가 높아 유기 전계 발광 소자에 사용되는 경우 빠른 전자 이동특성을 보여 발광 소자가 높은 발광 효율을 나타낼 수 있는 새로운 전자 전달 재료가 요구되고 있다.

[0006] 또한, 전자 버퍼층은 패널 제작 공정에서 고온에 노출시 소자 내의 전류 특성이 변하여 발광 휘도의 변형 문제가 발생할 수 있는 문제를 개선할 수 있는 층으로써 전자 버퍼층이 없는 소자 대비 유사한 전류 특성과 함께 고온 노출에 따른 안정성 확보를 위해서는 전자 버퍼층에 포함되는 화합물의 특성이 중요하다.

[0007] 한편, 유기 전계 발광 소자 구동 중에 내부에서 고온이 발생할 수 있으므로 유기 전계 발광 소자의 유리 전이 온도(Tg)가 낮을 경우 재료의 결정화 및 응집 현상이 발생하여 유기 전계 발광 소자의 수명이 급격하게 저하될 수 있다. 이에, 고온에서 열에 견딜 수 있는 유기 전계 발광 화합물이 요구된다.

[0008] 대한민국 특허공개공보 KR 2013-0108183 A, 대한민국 등록특허공보 KR 1542714 B1 및 KR 1537499 B1은 벤조플루오렌과 아릴로 치환된 트리아진이 링커를 경유하여 또는 직접 결합된 화합물을 유기 전계 발광 소자의 전자 전달층용 또는 전자버퍼층용 화합물로 개시하고 있다. 그러나, 상기 문헌들은 벤조[b]플루오렌의 5번 탄소 위치에서 아릴로 치환된 트리아진이 링커를 경유하여 또는 직접 결합된 화합물을 구체적으로 개시하지 못한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개공보 KR 2013-0108183 A (2013. 10. 02 공개)  
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 KR 1542714 B1 (2015. 08. 12 공고)  
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 KR 1537499 B1 (2015. 07. 16 공고)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

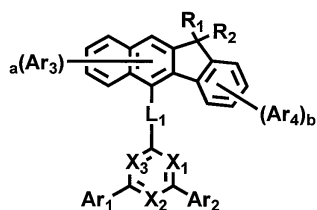
[0010] 본원의 목적은, 양호한 구동전압 및/또는 발광효율 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조하는데 효과적인 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이다. 이와 동시에 또는 선택적으로, 고온 열화에 대한 저항성이 있어 유기 전계 발광 소자의 장수명화에 기여하는 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 유기 전계 발광 화합물의 고온 열화를 억제하기 위해 Tg 값(보통 130℃ 이상)을 높이는 방법으로, 치환기를 도입하여 분자량을 증가시키거나 고리를 만드는 방법이 일반적으로 시도되고 있다. 그러나, 본 발명자들은 이러한 방법이 증착 온도를 증가시켜 한계가 있음을 인지하였다. 이에 예의 연구한 결과, HOMO (highest occupied molecular orbital)와 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)를 나타내는 치환기의 연결 위치 및 이에 따른 입체장애 효과를 조절하면 분자량이 같더라도 Tg 값이 높은 유기 전계 발광 화합물을 제조할 수 있음을 밝혀내어 본 발명에 도달하였다.

[0012] 보다 구체적으로, 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본원을 완성하였다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고, X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub> 중 하나 이상은 N이며;

[0017] Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 이고;

[0018] Ar<sub>3</sub> 및 Ar<sub>4</sub>는 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)시클로알킬이며;

[0019] L<sub>1</sub>은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고;

[0020]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나; 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0021]  $a$ 는 1 내지 5의 정수이며,  $b$ 는 1 내지 4의 정수이고,  $a$  및  $b$ 가 2 이상인 경우 각각의  $Ar_3$  및 각각의  $Ar_4$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0022] 상기 헤테로아릴(렌) 및 헤테로시클로알킬은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

### 발명의 효과

[0023] 본원의 유기 전계 발광 화합물을 사용함으로써 낮은 구동전압 및/또는 높은 발광효율 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다. 이와 동시에 또는 선택적으로, 고온 열화에 대한 저항성이 있어 유기 전계 발광 소자의 장수명화에 기여하는 유기 전계 발광 화합물을 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서 본원을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본원의 범위를 제한하도록 해석되어서는 안 된다.

[0025] 본원에서 "유기 전계 발광 화합물"은 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 화합물을 의미하며, 필요에 따라 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 포함될 수 있다.

[0026] 본원에서 "유기 전계 발광 재료"는 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 재료를 의미하고, 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 필요에 따라 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 전계 발광 재료는 정공 주입 재료, 정공 전달 재료, 정공 보조 재료, 발광 보조 재료, 전자 차단 재료, 발광 재료, 전자 버퍼 재료, 정공 차단 재료, 전자 전달 재료, 전자 주입 재료일 수 있다.

[0027] 본원의 유기 전계 발광 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자를 구성하는 1 이상의 층에 포함될 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니지만 전자 버퍼층 및/또는 전자 전달층에 포함될 수 있으며, 전자 버퍼층에 포함되는 경우 전자 버퍼 재료로 포함될 수 있고, 전자 전달층에 포함되는 경우 전자 전달 재료로 포함될 수 있다.

[0028] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0029] 상기 화학식 1에서,  $X_1$  내지  $X_3$ 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고,  $X_1$  내지  $X_3$  중 하나 이상은 N이며, 바람직하게는 이들 중 둘 이상은 N이고, 더욱 바람직하게는 이들 모두 N이다.

[0030] 상기  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이다. 구체적으로, 본원 발명의 일양태에 따르면,  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 페닐, 나프틸, 비페닐, 디메틸플루오레닐, 디페닐플루오레닐, 디메틸벤조플루오레닐, 페닐피리딜, 디벤조푸라닐, 디벤조티오펜일 또는 페닐카바졸릴일 수 있다.

[0031] 상기  $Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 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)시클로알킬이고, 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이다. 구체적으로, 본원 발명의 일양태에 따르면,  $Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 페닐, 나프틸, 비페닐 또는 피리딜일 수 있다.

[0032] 상기  $L_1$ 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고, 바람직하게는 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이



며, 더욱 바람직하게는 단일결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이다. 본원 발명의 일양태에 따르면,  $L_1$ 은 단일결합, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌 또는 피리딜렌일 수 있다.

[0033] 상기  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나; 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 (C3-C30)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있다. 바람직하게는,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 (C5-C10)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 비치환된 시클로펜탄 고리를 형성할 수 있다. 구체적으로, 본원 발명의 일양태에 따르면,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 메틸 또는 페닐이거나, 서로 연결되어 스피로시클로펜탄의 구조를 형성할 수 있다.

[0034] 상기  $a$ 는 1 내지 5의 정수이고,  $b$ 는 1 내지 4의 정수이며,  $a$  및  $b$ 가 2 이상인 경우 각각의  $Ar_3$  및 각각의  $Ar_4$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.  $a$  및  $b$ 는 바람직하게는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 1이다.

[0035] 본원의 일양태에 따르면, 상기 화학식 1에서,  $X_1$  내지  $X_3$ 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고,  $X_1$  내지  $X_3$  중 둘 이상은 N이고;  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며;  $Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이고;  $L_1$ 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며;  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 (C5-C10)의 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성하고;  $a$  및  $b$ 는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이다.

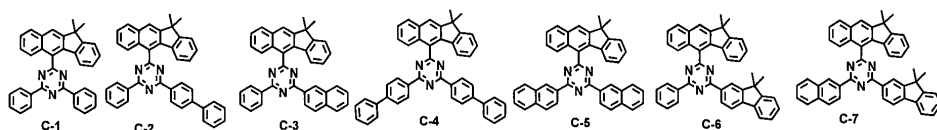
[0036] 본원의 다른 일양태에 따르면, 상기 화학식 1에서,  $X_1$  내지  $X_3$ 는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고,  $X_1$  내지  $X_3$  모두 N이고;  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이며;  $Ar_3$  및  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로 수소, 비치환된 (C6-C20)아릴, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴이고;  $L_1$ 은 단일결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-20원)헤테로아릴렌이며;  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 비치환된 시클로펜탄 고리를 형성하고;  $a$  및  $b$ 는 각각 독립적으로 1이다.

[0037] 본원에서 "(C1-C30)알킬"은쇄를 구성하는 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 여기에서 탄소수는 바람직하게는 1 내지 20개, 더 바람직하게는 1 내지 10개이다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸,  $n$ -프로필, 이소프로필,  $n$ -부틸, 이소부틸 및  $tert$ -부틸 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알케닐"은쇄를 구성하는 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수는 바람직하게는 2 내지 20개, 더 바람직하게는 2 내지 10개이다. 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"은쇄를 구성하는 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수는 바람직하게는 2 내지 20개, 더 바람직하게는 2 내지 10개이다. 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 환 골격 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 상기 탄소수는 바람직하게는 3 내지 20개, 더 바람직하게는 3 내지 7개이다. 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, Si 및 P로 이루어진 군, 바람직하게는 O, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라하이드로피란 등이 있다. 본원에서 "(C6-C30)아릴(렌)"은 환 골격 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 부분적으로 포화될 수도 있다. 상기 환 골격 탄소수는 바람직하게는 6 내지 25개, 더 바람직하게는 6 내지 18개이다. 상기 아릴은 스피로 구조를 가진 것을 포함한다. 상기 아릴의 예로서, 페닐,

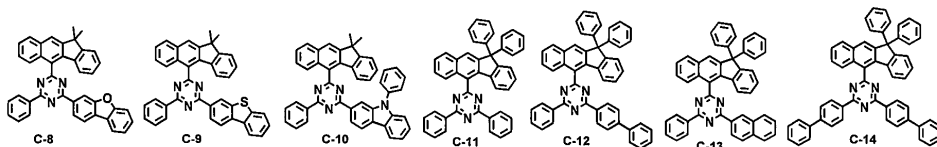
비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 페닐터페닐, 플루오레닐, 페닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 페난트레닐, 페닐페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페틸레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐, 스피로비플루오레닐 등이 있다. 본원에서 "(5-30원)헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 5 내지 30개이고, B, N, O, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 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 포함하며, 스피로 구조를 가진 것도 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, 벤조인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 벤조퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 벤조퀴녹살리닐, 나프티리디닐, 카바졸릴, 벤조카바졸릴, 디벤조카바졸릴, 페녹사진일, 페노티아진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 디하이드로아크리디닐 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0038] 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. 상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>, L<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에서 치환된 (C1-C30)알킬, 치환된 (C6-C30)아릴(렌), 치환된 (5-30원)헤테로아릴(렌), 치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환된 (C3-C30)시클로알킬, 및 치환된 (C3-C30)의 단일환 또는 다환의 치환족, 방향족 또는 이들의 조합의 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 치환 또는 비치환된 (5-30 원)헤테로아릴; (5-30원)헤테로아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴; 트리(C1-C30)알킬실릴; 트리(C6-C30)아릴실릴; 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴; (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴; 아미노; 모노- 또는 디- (C1-C30)알킬아미노; (C1-C30)알킬로 치환 또는 비치환된 모노- 또는 디- (C6-C30)아릴아미노; (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노; (C1-C30)알킬카보닐; (C1-C30)알콕시카보닐; (C6-C30)아릴카보닐; 디(C6-C30)아릴보로닐; 디(C1-C30)알킬보로닐; (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐; (C6-C30)아르(C1-C30)알킬; 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미하고, 바람직하게는 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴이다. 구체적으로, 상기 치환체는 각각 독립적으로 메틸 또는 페닐일 수 있다.

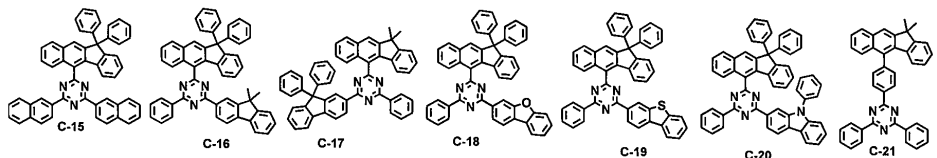
[0039] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



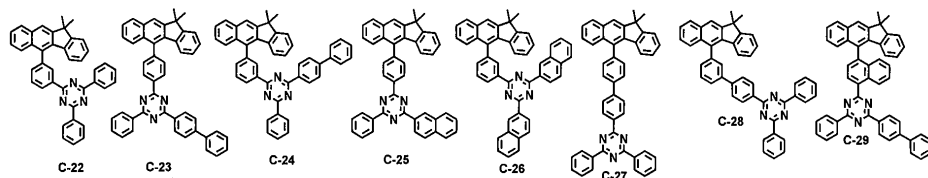
[0040]



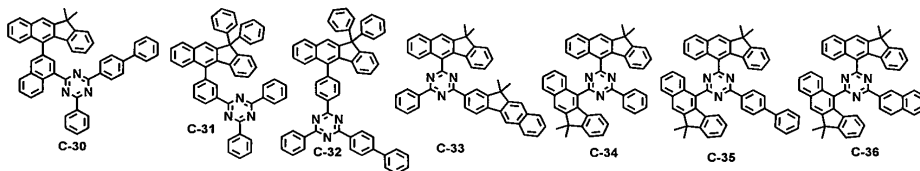
[0041]



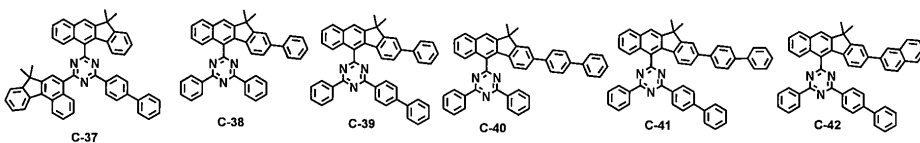
[0042]



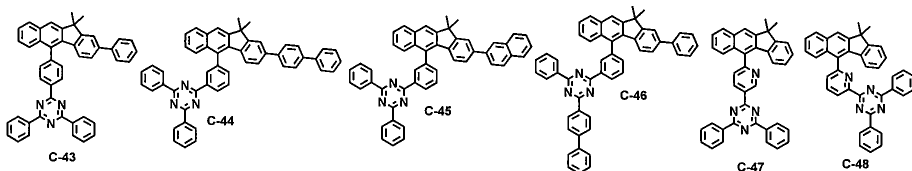
[0043]



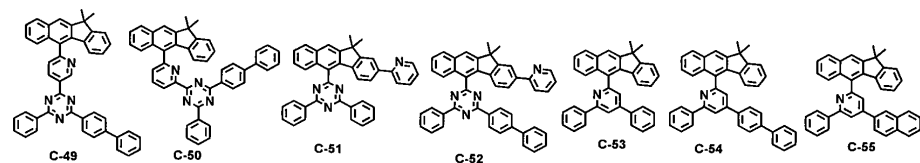
[0044]



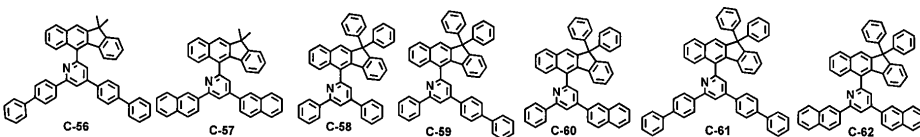
[0045]



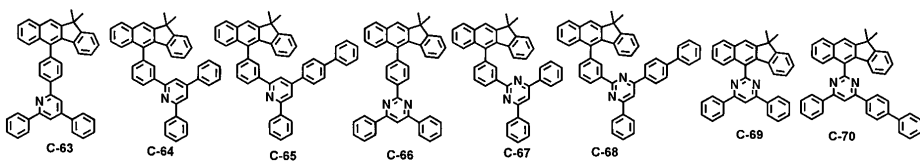
[0046]



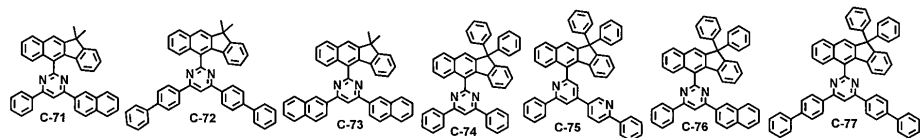
[0047]



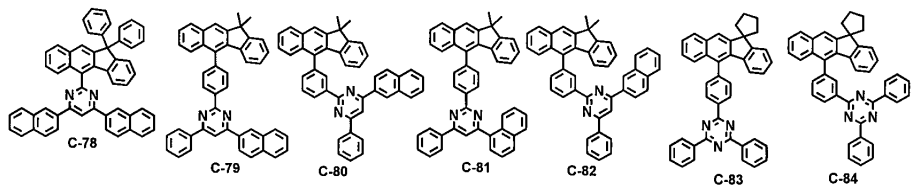
[0048]



[0049]



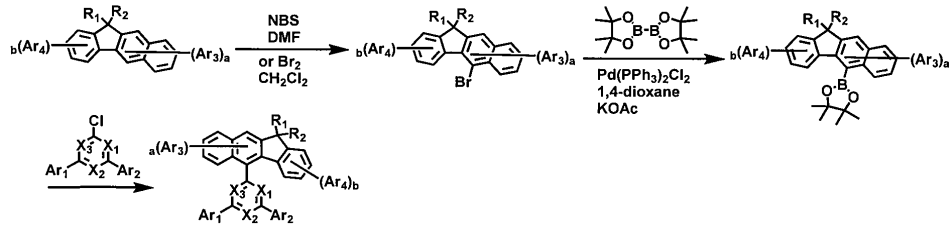
[0050]



[0051]

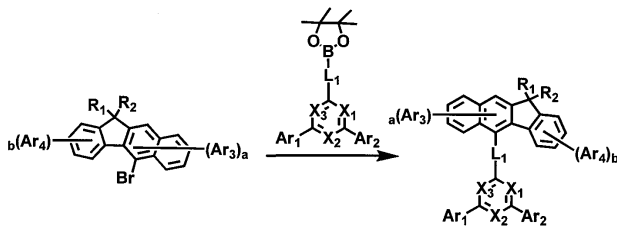
[0052] 본원에 따른 화학식 1의 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

[0053] [반응식 1]



[0054]

[0055] [반응식 2]



[0056]

[0057] 상기 반응식 1 및 2에서  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ ,  $L_1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $a$  및  $b$ 는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0058] 본원은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0059] 상기 재료는 본원의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다.

[0060] 본원에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖는다.

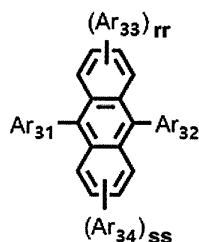
[0061] 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공 주입층, 정공 전달층, 정공 보조층, 발광 보조층, 전자 전달층, 전자 버퍼층, 전자 주입층, 계면층(interlayer), 정공 차단층 및 전자 차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

[0062] 본원의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 상기 발광층, 정공 주입층, 정공 전달층, 정공 보조층, 발광 보조층, 전자 전달층, 전자 버퍼층, 전자 주입층, 계면층(interlayer), 정공 차단층 및 전자 차단층 중 어느 하나 이상의 층에 포함될 수 있다. 경우에 따라 바람직하게는, 전자 버퍼층 및 전자 전달층 중 어느 하나의 층 이상에 포함될 수 있다. 전자 버퍼층에 사용될 경우, 본원의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 전자 버퍼 재료로서 포함될 수 있다. 전자 전달층에 사용될 경우, 본원의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 전자 전달 재료로서 포함될 수 있다.

[0063] 상기 발광층은 하나 이상의 호스트 및 하나 이상의 도판트를 포함할 수 있다. 필요한 경우, 상기 발광층은 코호스트(co-host) 재료, 즉, 두 개 이상의 복수의 호스트 재료를 포함할 수 있다.

[0064] 본 발명에 사용되는 호스트는 인광성 호스트 화합물 또는 형광성 호스트 화합물일 수 있고, 이들 호스트 화합물은 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 상기 호스트 화합물은 형광성 호스트 화합물일 수 있고, 예를 들어, 하기 화학식 11로 표시되는 안트라센 화합물일 수 있다.

[0065] [화학식 11]

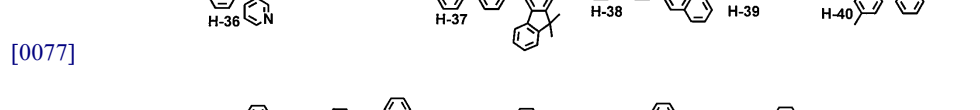
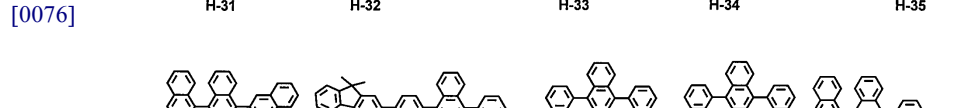
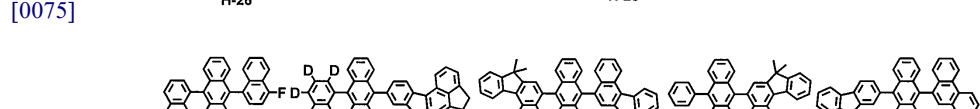
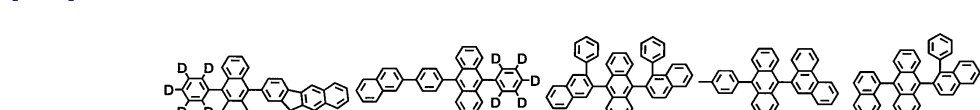
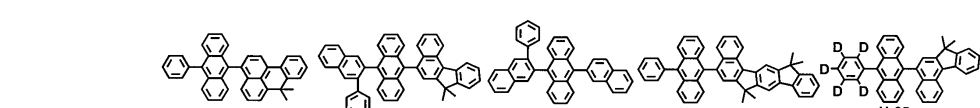
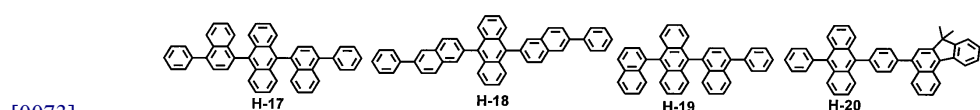
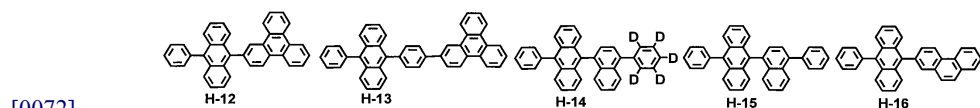
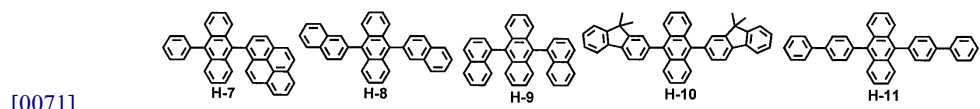
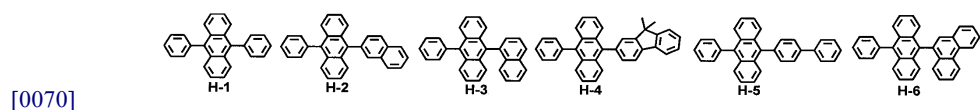


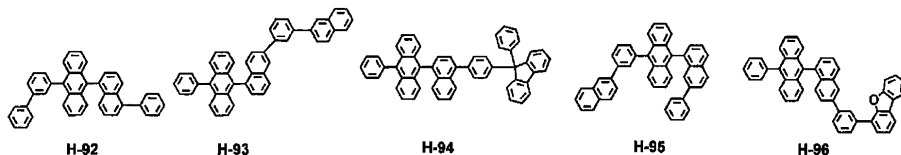
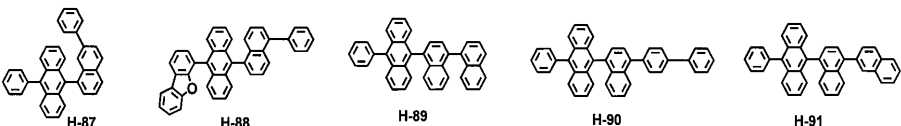
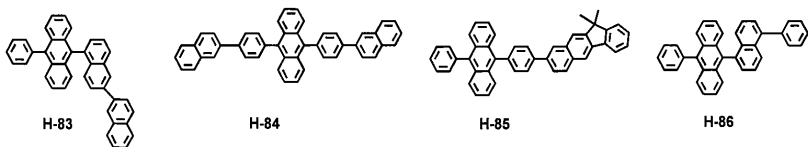
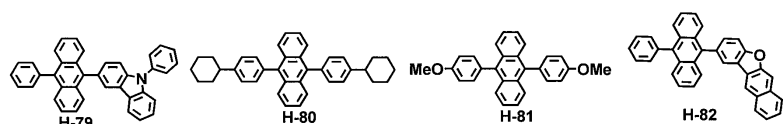
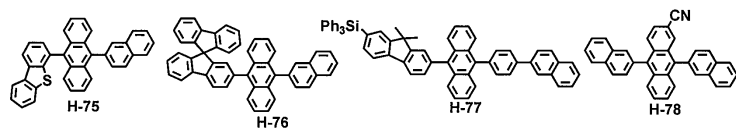
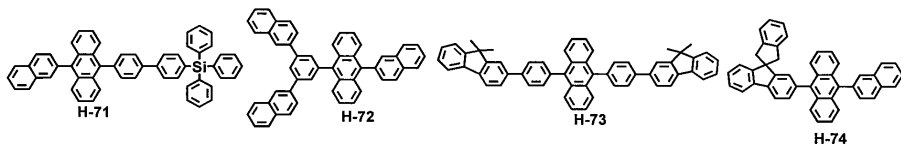
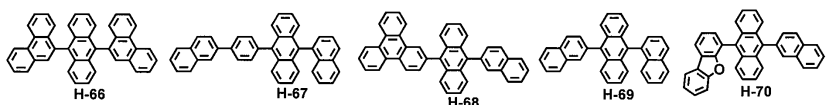
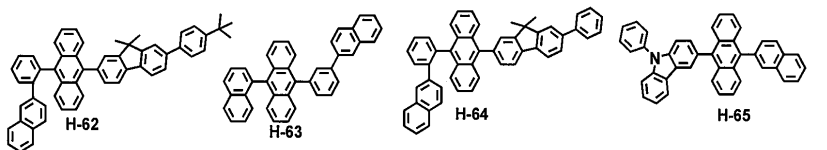
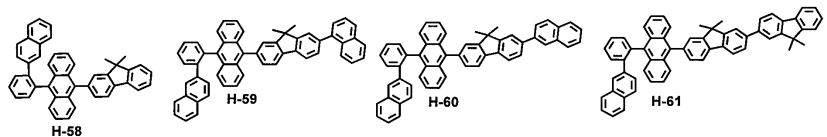
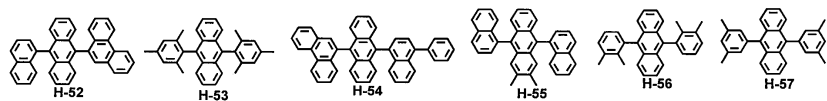
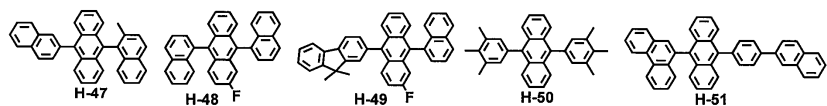
[0066]

[0067] 상기 화학식 11에서,

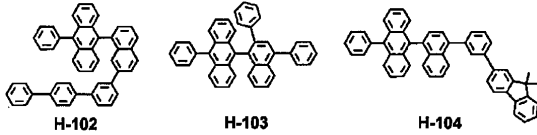
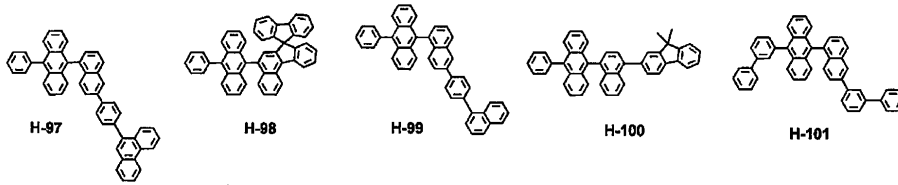
[0068]  $Ar_{31}$  및  $Ar_{32}$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원) 헤테로아릴이며;  $Ar_{33}$  및  $Ar_{34}$ 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 하이드록시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원) 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴, 또는  $-NR_{41}R_{42}$ 이고;  $R_{41}$  및  $R_{42}$ 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원) 헤테로아릴기이거나; 서로 결합하여 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며; rr 및 ss는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, rr 또는 ss가 2 이상의 정수일 경우, 각각의  $Ar_{33}$  또는  $Ar_{34}$ 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0069] 상기 화학식 11의 화합물은 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



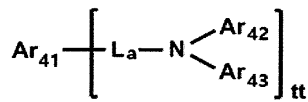






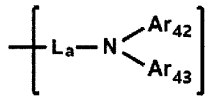
본 발명에 사용되는 도판트는 인광성 도판트 화합물 또는 형광성 도판트 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 도판트 화합물은 형광성 도판트 화합물일 수 있고, 예를 들어, 하기 화학식 21로 표시되는 축합 다환 아민 유도 체일 수 있다.

[화학식 21]



상기 화학식 21에서,

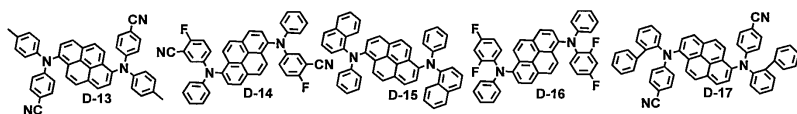
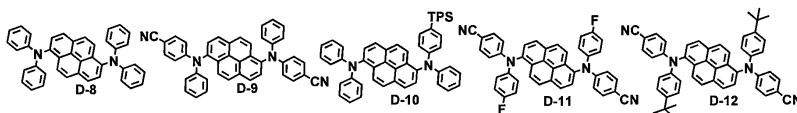
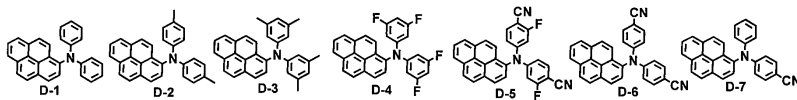
Ar<sub>41</sub>은 치환 또는 비치환된 (C6-C50)아릴 또는 스티릴이고; L<sub>a</sub>은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴렌이며; Ar<sub>42</sub> 및 Ar<sub>43</sub>은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴이거나; 인접한 치환체와 결합하여 (3-30원) 단일환 또는 다환의 치환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족, 방향족 또는 이들의 조합의 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; tt는 1 또는 2이며, tt가 2인 경우 각각의

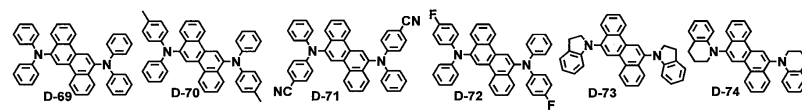
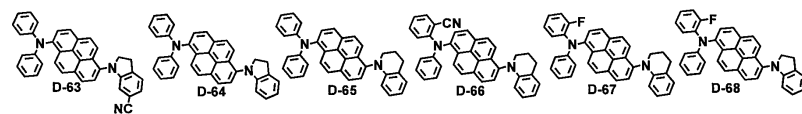
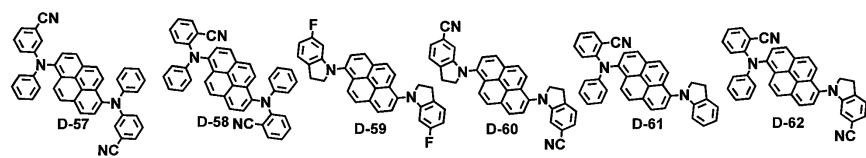
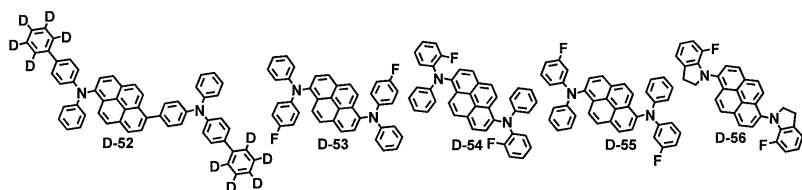
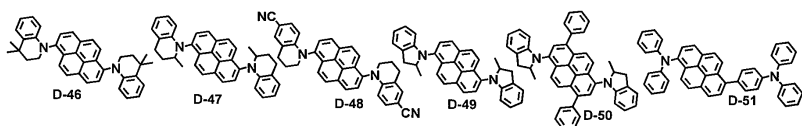
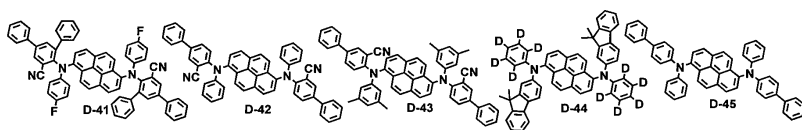
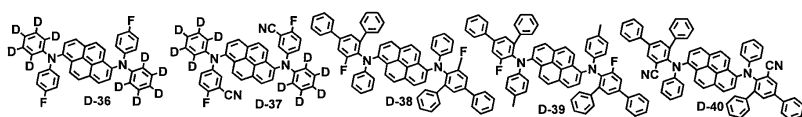
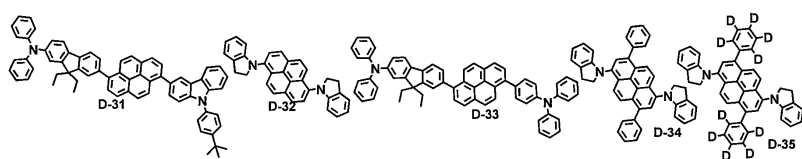
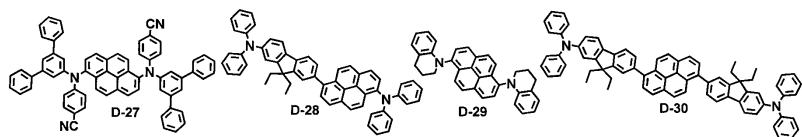
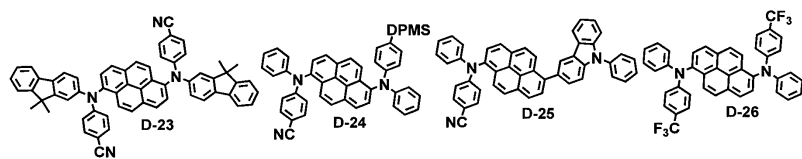
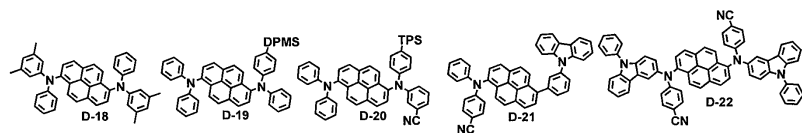


는 동일하거나 상이할 수 있다.

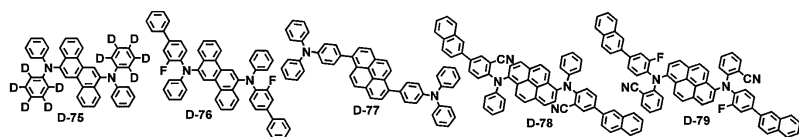
Ar<sub>41</sub>에서 바람직한 아릴기로는 치환 또는 비치환의 페닐, 치환 또는 비치환의 플루오레닐기, 치환 또는 비치환의 안트릴기, 치환 또는 비치환의 피레닐기, 치환 또는 비치환의 크리세닐기, 치환 또는 비치환의 벤조플루오레닐기, 및 스피로[플루오렌-벤조플루오렌] 등이 있다.

상기 화학식 21의 화합물은 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

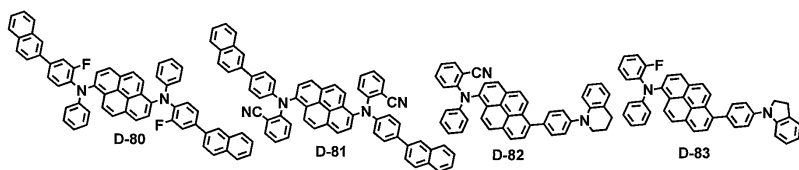




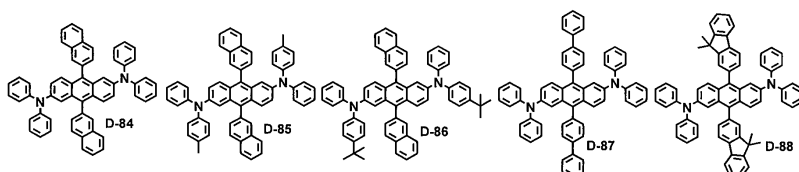




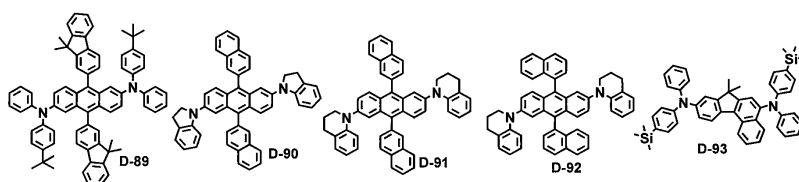
[0113]



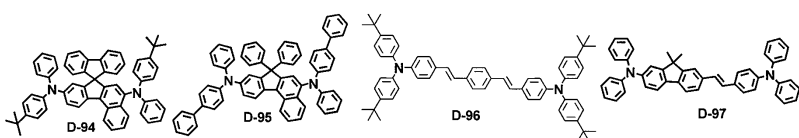
[0114]



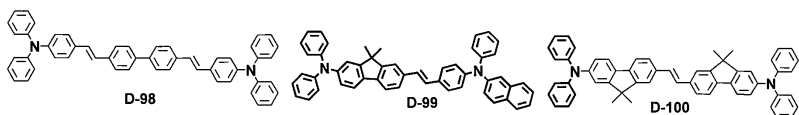
[0115]



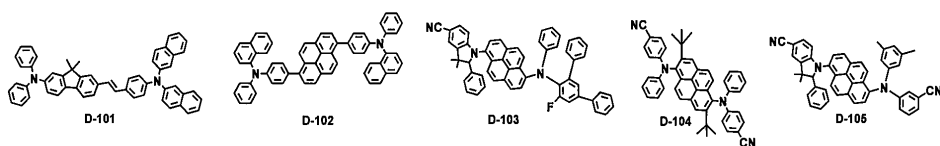
[0116]



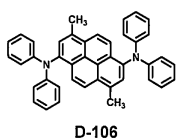
[0117]



[0118]



[0119]



[0120]

[0121] 본원 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 및 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 추가로 포함할 수도 있다.

[0122] 또한, 본원의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층은 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란타넘계 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 또는 이러한 금속을 포함하는 하나 이상의 착체화합물을 추가로 포함할 수도 있다.

[0123] 또한, 본원의 상기 유기 전계 발광 소자는 본원의 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.

[0124] 본원의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenid e)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 하나 이상의 층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭

함)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 애노드 표면에 규소 및 알루미늄의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 캐소드 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  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ ),  $\text{AlO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ ),  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiAlON}$  등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  등이 있다.

[0125] 애노드와 발광층 사이에 정공 주입층, 정공 전달층 또는 전자 차단층, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 정공 주입층은 애노드에서 정공 전달층 또는 전자 차단층으로의 정공 주입 장벽(또는 정공 주입 전압)을 낮출 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공 전달층 또는 전자 차단층도 복수의 층이 사용될 수 있다.

[0126] 발광층과 캐소드 사이에 전자 버퍼층, 정공 차단층, 전자 전달층 또는 전자 주입층, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 전자 버퍼층은 전자 주입을 조절하고 발광층과 전자 주입층 사이의 계면 특성을 향상시킬 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공 차단층 또는 전자 전달층도 복수의 층이 사용될 수 있고, 각 층에 복수의 화합물이 사용될 수 있다.

[0127] 발광 보조층은 애노드와 발광층 사이에 위치하거나, 캐소드와 발광층 사이에 위치하는 층으로서, 상기 애노드와 발광층 사이에 위치할 경우, 정공의 주입 및/또는 전달을 원활하게 하거나 전자의 오버플로우를 차단하는 용도로 사용되거나, 상기 캐소드와 발광층 사이에 위치할 경우, 전자의 주입 및/또는 전달을 원활하게 하거나 정공의 오버플로우를 차단하는 용도로 사용될 수 있다. 또한, 상기 정공 보조층은 정공 전달층(또는 정공 주입층)과 발광층 사이에 위치하고, 정공의 전달 속도(또는 주입 속도)를 원활하게 하거나 블록킹하는 효과를 나타낼 수 있으며, 이에 따라 전하 밸런스(charge balance)를 조절할 수 있는 층이다. 또한, 상기 전자 차단층은 정공 전달층(또는 정공 주입층)과 발광층 사이에 위치하고, 발광층으로부터의 전자의 오버플로우를 차단하여 엑시톤을 발광층 내에 가두어 발광 누수를 방지하는 층이다. 상기 정공 전달층을 2층 이상 포함할 경우, 추가로 포함되는 층을 상기 정공 보조층 또는 상기 전자 차단층의 용도로 사용할 수 있다. 상기 정공 보조층과 전자 차단층은 유기 전계 발광 소자의 효율 및/또는 수명의 개선효과를 갖는다.

[0128] 또한, 본원의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 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, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 발광을 하는 유기 전계 발광소자를 제조할 수 있다.

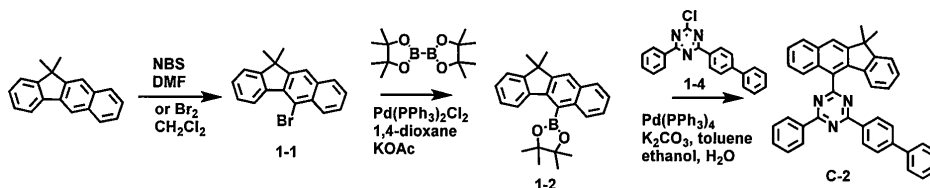
[0129] 본원의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나 스핀 코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중의 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다. 본원의 제1 호스트 화합물과 제2 호스트 화합물을 성막할 때, 공증착 또는 혼합증착으로 공정한다.

[0130] 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.

[0131] 또한, 본원의 유기 전계 발광 소자를 이용하여 디스플레이 장치, 예를 들면, 스마트폰, 태블릿, 노트북, PC, TV 또는 차량용의 디스플레이 장치, 또는 조명 장치, 예를 들면, 옥외 또는 옥내용 조명 장치를 제조하는 것이 가능하다.

[0132] 이하에서, 본원의 상세한 이해를 위하여 본원의 대표 화합물을 들어 본원에 따른 화합물의 제조방법 및 이의 물성을 나타내었다. 그러나, 본 발명은 하기의 예들에 한정되는 것은 아니다.

[0133] [실시예 1] 화합물 C-2의 제조



[0134]

[0135] 화합물 1-1의 제조

[0136] 반응용기에 11,11-디메틸-11H-벤조[b]플루오렌 (3 g, 12 mmol)을 염화메틸렌 50 mL에 녹인 후, 0℃에서 브로민 (1.3 g, 16 mmol)을 염화메틸렌 10 mL에 녹여 반응 혼합물에 넣어준 후, 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 용액은 염화메틸렌으로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 1-1 (1.8 g, 45%)를 얻었다.

[0137] 화합물 1-1은 하기와 같은 방법에 의하여도 제조가 가능하다.

[0138] 반응용기에 11,11-디메틸-11H-벤조[b]플루오렌 (1.3 g, 5 mmol), 디메틸포름아미드(DMF) 10 mL 및 N-브로모숙신이미드(NBS) (1.23 g, 7 mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액은 에틸아세테이트(EA)로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 1-1 (620 mg, 36%)를 얻었다.

[0139] 화합물 1-2의 제조

[0140] 반응용기에 화합물 1-1 (20 g, 62 mmol), 비스(피나콜라토)디보론 (24 g, 93 mmol), 디클로로(트리페닐포스핀)팔라듐 (2.2 g, 3.1 mmol), 포타슘아세테이트 (15 g, 155 mmol) 및 1,4-디옥산 310 mL를 넣고, 120℃에서 20시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면, 실온으로 식힌 후 셀라이트 필터를 통해 고체를 제거하였다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2 (14 g, 61%)를 얻었다.

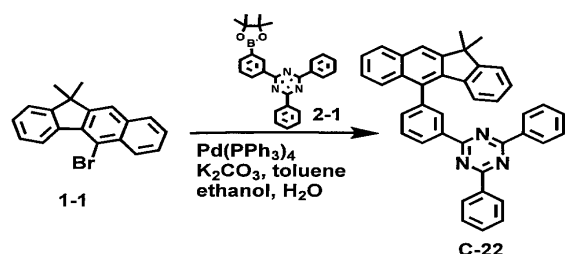
[0141] 화합물 C-2의 제조

[0142] 반응용기에 화합물 1-2 (11 g, 30 mmol), 화합물 1-4 (10 g, 30 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (1.7 g, 1.5 mmol), 탄산칼륨 (10 g, 74 mmol), 톨루엔 80 mL 및 에탄올 40 mL를 넣고, 여기에 증류수 40 mL를 첨가한 후, 120℃에서 7시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면, 회전 증발기로 톨루엔과 에탄올을 제거한 후 염화메틸렌과 증류수로 유기층을 추출한 뒤 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-2 (6.9 g, 42%)를 얻었다.

| 수율 (%) | UV (nm) | PL (nm) | M.P. (℃) | MS/EIMS (M+H) |       |
|--------|---------|---------|----------|---------------|-------|
|        |         |         |          | 측정값           | 계산값   |
| 42     | 368     | 463     | 191      | 552.1         | 552.2 |

[0143]

[0144] [실시예 2] 화합물 C-22의 제조



[0145]

[0146] 반응용기에 화합물 1-1 (12 g, 37 mmol), 화합물 2-1 (16 g, 37 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (2.1 g, 1.9 mmol), 탄산칼륨 (10 g, 74 mmol), 톨루엔 150 mL 및 에탄올 74 mL를 넣고, 여기에 증류수 74 mL를 첨가한 후, 80℃에서 18시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면, 회전 증발기로 테트라히드로푸란을 제거한 후 염화메틸렌과 증류수로 유기층을 추출한 뒤 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-22 (11 g, 54%)를 얻었다.

| 수율 (%) | UV (nm) | PL (nm) | M.P. (°C) | MS/EIMS (M+H) |       |
|--------|---------|---------|-----------|---------------|-------|
|        |         |         |           | 측정값           | 계산값   |
| 54     | 344     | 459     | 298       | 552.1         | 552.2 |

[0147]

[0148] [본원 발명에 따른 화합물과 종래 화합물의 유리 전이 온도(Tg) 비교]

[0149] 유기 전계 발광 화합물의 내열성을 알아보기 위하여 본 발명에 따른 화합물 및 종래 화합물들의 유리 전이 온도를 측정하여 보았다. 유리 전이 온도는 다음과 같은 방법에 의하여 측정되었다.

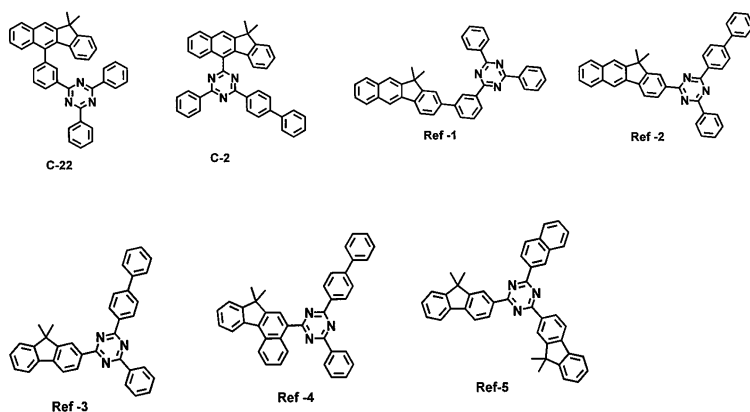
[0150] 시료를 10 K/min으로 가열하고 전이의 중간점을 유리 전이 온도(Tg)로 정의하였다. 유리 전이 온도는 시차주사 열량측정법(모델 Q2000, TA Instruments 사)으로 측정하였다.

[0151] 측정 결과는 하기 표 1과 같았다.

[0152] [표 1]

|       | HOMO (eV) | LUMO (eV) | Et(eV)<br>(삼중항 에너지) | MW     | Tg(°C) |
|-------|-----------|-----------|---------------------|--------|--------|
| C-22  | -5.52     | -1.84     | 2.52                | 551.69 | 133.33 |
| C-2   | -5.54     | -1.92     | 2.49                | 551.69 | 136.75 |
| Ref-1 | -5.47     | -1.84     | 2.46                | 551.69 | 111.13 |
| Ref-2 | -5.63     | -1.96     | 2.37                | 551.69 | 120.29 |
| Ref-3 | -5.84     | -1.89     | 2.64                | 501.63 | 91.86  |
| Ref-4 | -5.46     | -1.95     | 2.16                | 551.69 | 109.90 |
| Ref-5 | -5.81     | -1.89     | 2.59                | 591.76 | 120.45 |

[0153]



[0154]

[0155]

[0156] 본 발명에 따른 화합물들(화합물 C-2 및 C-22)은 종래 화합물들(Ref-1, 2 및 4)과 대비하여 분자량이 같으면서도 유리 전이 온도가 더 높음을 알 수 있다. 더욱이, 분자량이 더 큰 Ref-5에 비해서도 유리 전이 온도가 약 15 °C 더 높게 측정되었다. 즉, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 사용하는 경우, 유기 전계 발광 소자 구동 중의 고온에서도 결정화 및 응집 현상이 잘 일어나지 않아 소자의 수명 향상에 기여할 수 있다.

[0157] [비교예 1] 종래의 화합물을 포함하는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조

[0158] 종래의 화합물을 포함하는 OLED 소자를 제조하였다. 우선, OLED 용 글래스(지오마텍사 제조) 기판 상의 투명 전극 ITO 박막(10Ω/□)을 아세톤 및 이소프로필알코올을 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착 장비 내의 셀에 화합물 HI-1을 넣고 챔버 내의 진공도가 10<sup>-7</sup> torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60 nm 두께의 제1 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HI-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 주입층 위에 5 nm 두께의 제2 정공

주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-1을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공 주입층 위에 20 nm 두께의 제1 정공 전달층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 전달층 위에 5 nm 두께의 제2 정공 전달층을 증착하였다. 정공 주입층과 정공 전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 H-15를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-38을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 2 중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 제2 정공 전달층 위에 20 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 전자 전달 재료로서 한쪽 셀에 화합물 Ref-4을 넣고 다른 한쪽 셀에 화합물 EI-1을 1:1의 중량비로 증발시켜 35 nm 두께의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 화합물 EI-1을 전자 전달층 위에 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 캐소드를 상기 전자 주입층 위에 80 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다. 재료 별로 각 화합물은  $10^{-6}$  torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0159] 이상과 같이 제조된 유기 전계 발광 소자의 1,000 nits 휘도 기준의 구동 전압, 발광 효율 및 색좌표의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0160] [소자 제조에 1 및 2] 본원 화합물을 포함하는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조

[0161] 소자 제조에 1 및 2에서는, 전자 전달 재료로서 하기 표 2에 나타낸 전자 전달 재료를 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다. 소자 제조에 1 및 2의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nits 휘도 기준의 구동 전압, 발광 효율 및 색좌표의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0162] [표 2]

|          | 전자 전달 재료 | 구동 전압 (V) | 발광 효율 (cd/A) | 색좌표 (x) | 색좌표 (y) |
|----------|----------|-----------|--------------|---------|---------|
| 비교예 1    | Ref-4    | 4.6       | 4.4          | 0.140   | 0.089   |
| 소자 제조에 1 | C-2      | 3.9       | 6.4          | 0.140   | 0.090   |
| 소자 제조에 2 | C-22     | 4.1       | 6.8          | 0.139   | 0.091   |

[0163]

[0164] 본원 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자가 종래의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 비하여 구동 전압이 낮고 발광 효율이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0165] [비교예 2] 종래의 화합물을 포함하는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조

[0166] 종래의 화합물을 포함하는 OLED 소자를 제조하였다. 우선, OLED 용 글래스(지오마텍사 제조) 기판 상의 투명 전극 ITO 박막( $10\Omega/\square$ )을 아세톤 및 이소프로필알코올을 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착 장비 내의 셀에 화합물 HI-1을 넣고 챔버 내의 진공도가  $10^{-7}$  torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60 nm 두께의 제1 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HI-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 주입층 위에 5 nm 두께의 제2 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-1을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공 주입층 위에 20 nm 두께의 제1 정공 전달층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 HT-2를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공 전달층 위에 5 nm 두께의 제2 정공 전달층을 증착하였다. 정공 주입층과 정공 전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 H-15를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-38을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트의 합계량에 대해 도판트를 2 중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 제2 정공 전달층 위에 20 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 버퍼 재료로서 화합물 Ref-2을 5 nm로 증착한 다음, 전자 전달 재료로서 한쪽 셀에 화합물 ET-1을 넣고 증발시켜 전자 버퍼층 위에 30 nm 두께의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 화합물 EI-1을 전자 전달층 위에 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 캐소드를 상기 전자 주입층 위에 80 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다. 재료 별로 각 화합물은  $10^{-6}$  torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0167] 이상과 같이 제조된 유기 전계 발광 소자의 1,000 nits 휘도 기준의 구동 전압, 발광 효율 및 색좌표의 결과를

하기 표 3에 나타내었다.

**[소자 제조예 3] 본원 화합물을 포함하는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조**

소자 제조예 3에서는, 전자 버퍼 재료로서 하기 표 3에 나타낸 전자 버퍼 재료를 사용한 것 외에는 비교예 2와 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다. 소자 제조예 3의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nits 휘도 기준의 구동 전압, 발광 효율 및 색좌표의 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

|          | 전자 버퍼<br>재료 | 구동 전압<br>(V) | 발광 효율<br>(cd/A) | 색좌표<br>(x) | 색좌표<br>(y) |
|----------|-------------|--------------|-----------------|------------|------------|
| 비교예 2    | Ref-2       | 4.5          | 4.9             | 0.140      | 0.088      |
| 소자 제조예 3 | C-2         | 4.0          | 6.3             | 0.140      | 0.088      |

본원 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자가 종래의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 비하여 구동 전압이 낮고 발광 효율이 우수함을 확인할 수 있었다.

**[비교예 3] 종래의 화합물을 포함하는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조**

비교예 3에서는, 발광층의 호스트를 화합물 H-34 로 사용한 것과 전자 전달 재료로서 하기 표 4에 나타낸 전자 전달 재료를 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다. 비교예 3의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nits 휘도 기준의 구동 전압, 발광 효율, 색좌표 및 2,000 nits 휘도 기준 발광이 100%에서 85%로 떨어지는 시간의 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

**[소자 제조예 4] 본원 화합물을 포함하는 청색 발광 유기 전계 발광 소자의 제조**

소자 제조예 4에서는, 전자 전달 재료로서 하기 표 4에 나타낸 전자 전달 재료를 사용한 것 외에는 비교예 3과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다. 소자 제조예 4의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nits 휘도 기준의 구동 전압, 색좌표 및 2,000 nits 휘도 기준 발광이 100%에서 85%로 떨어지는 시간의 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

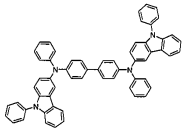
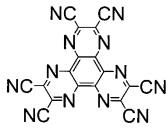
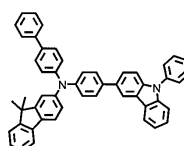
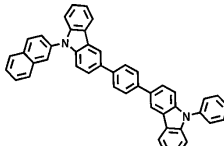
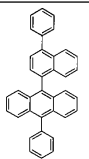
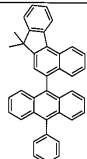
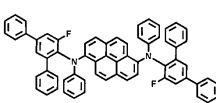
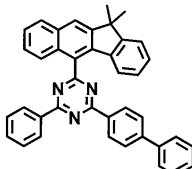
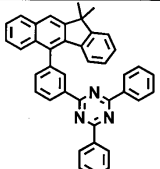
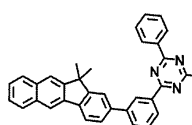
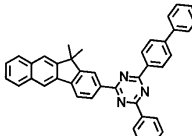
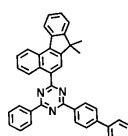
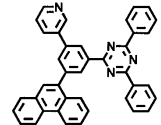
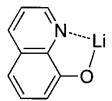
|          | 전자 전달<br>재료 | 구동 전압<br>(V) | 색좌표<br>(x) | 색좌표<br>(y) | 수명<br>T85(hr) |
|----------|-------------|--------------|------------|------------|---------------|
| 비교예 3    | Ref-1       | 3.8          | 0.139      | 0.092      | 44.0          |
| 소자 제조예 4 | C-2         | 3.7          | 0.139      | 0.092      | 54.0          |

본원 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자가 종래의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 비하여 구동 전압이 낮고 수명 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.



[0180]

[표 5] 소자 제조에 및 비교예에서 사용된 화합물

|                              |                                                                                              |                                                                                              |                                                                                              |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 정공 주입층/<br>정공 전달층            | <br>HI-1    | <br>HI-2    |                                                                                              |
|                              | <br>HT-1    | <br>HT-2    |                                                                                              |
| 발광층                          | <br>H-15    | <br>H-34    | <br>D-38    |
| 전자 버퍼층/<br>전자 전달층/<br>전자 주입층 | <br>C-2    | <br>C-22   |                                                                                              |
|                              | <br>Ref-1 | <br>Ref-2 | <br>Ref-4 |
|                              | <br>ET-1  | <br>EI-1  |                                                                                              |

[0181]



|                |                                                                                                                                                                                                              |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 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        | <a href="#">KR1020180094349A</a>                                                                                                                                                                             | 公开(公告)日 | 2018-08-23 |
| 申请号            | KR1020170020538                                                                                                                                                                                              | 申请日     | 2017-02-15 |
| [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                                                                                                                                                                                             |         |            |
| [标]发明人         | OH HONG SE<br>오홍세<br>KIM YOUNG KWANG<br>김영광<br>MOON DOO HYEON<br>문두현                                                                                                                                         |         |            |
| 发明人            | 오홍세<br>김영광<br>문두현                                                                                                                                                                                            |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50                                                                                                                                                                                |         |            |
| CPC分类号         | C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/50 C09K2211/1059 C07D209/86 C07D209/88 C07D213/16 C07D213/22 C07D239/26 C07D251/24 C07D401/10 C07D487/16 H01L51/0052 H01L51/5072 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/5056 |         |            |
| 代理人(译)         | 张本勋                                                                                                                                                                                                          |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                    |         |            |

#### 摘要(译)

本发明涉及有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光化合物具有与可用于气相沉积工艺一样高的玻璃化转变温度。此外，通过包含根据本发明的有机电致发光化合物，可以提供具有低驱动电压，高发光效率和/或改善的寿命特性的有机电致发光器件。

