



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0022391
(43) 공개일자 2013년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0093318
(22) 출원일자 2012년08월24일
심사청구일자 2012년08월24일
(30) 우선권주장
13/492,036 2012년06월08일 미국(US)
61/527,683 2011년08월26일 미국(US)

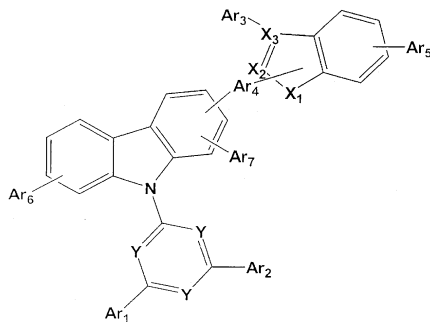
(71) 출원인
이-레이 옵토일렉트로닉스 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
대만, 타이페이, 중-샤 이. 로드., 섹션 3, 249-1, 9층
(72) 발명자
발라가네산, 바누마띠
대만 충-리 320, 밍-치완 로드, 세크. 3, 라인 334, 56-1
푸, 이-후안
대만 충-리 320, 밍-치완 로드, 세크. 3, 라인 334, 56-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 소자용 화합물 및 이를 사용하는 유기 발광 소자

(57) 요약

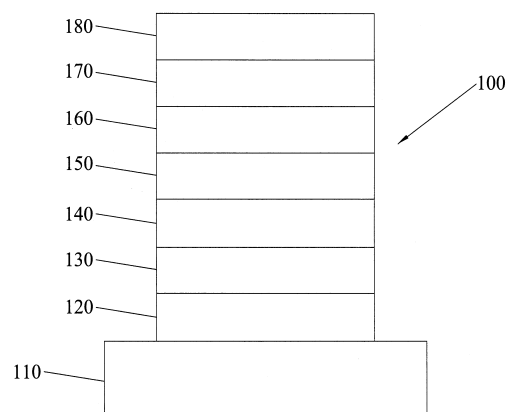
본 발명은 유기 발광 소자용의 화학식 (I)의 화합물을 제공한다:



(I)

상기 화학식에서, X₁, X₂, X₃, Y, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, 및 Ar₇은 명세서에서 규정된 바와 같다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

치양, 쿤-펑

대만 충-리 320, 밍-치완 로드, 세크. 3, 라인
334, 56-1

린, 팡-쉬

대만 충-리 320, 밍-치완 로드, 세크. 3, 라인
334, 56-1

예, 정-평

대만 충-리 320, 밍-치완 로드, 세크. 3, 라인
334, 56-1

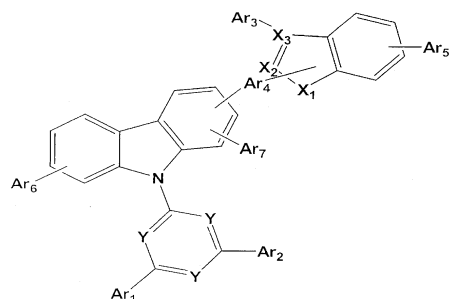
추, 창-잉

대만 충-리 320, 밍-치완 로드, 세크. 3, 라인
334, 56-1

특허청구의 범위

청구항 1

유기 발광 소자용의 화학식 (I)의 화합물:



(I)

상기 화학식에서,

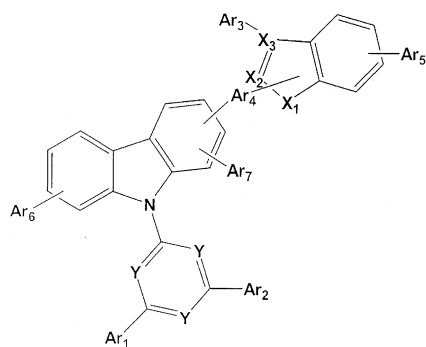
X_1 , X_2 , X_3 및 Y 는 개별적으로 N, O, B, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개의 헤테로원자가 고리 구조를 형성하고; X_1 , X_2 , X_3 , Y 는 동일하거나 상이할 수 있고;

Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환된 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타내고;

Ar_5 , Ar_6 및 Ar_7 은 각각 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환된 C_{6-24} 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리의 일부를 형성 할 수 있다.

청구항 2

하기 화학식 (I)의 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자용 차단층:



(I)

상기 화학식에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 Y 는 개별적으로 N, O, B, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개의 헤테로원자가 고리 구조를 형성하고; X_1 , X_2 , X_3 , Y 는 동일하거나 상이할 수 있고;

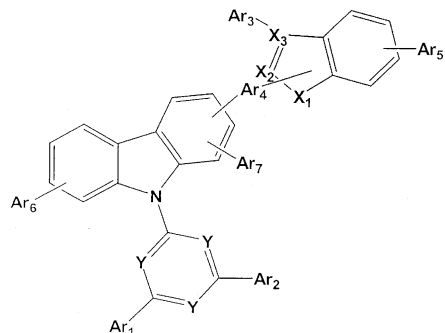
Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환된 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타

내고;

Ar₅, Ar₆ 및 Ar₇은 각각 C₁₋₁₆ 알킬, 치환된 C₆₋₁₈ 아릴, 또는 비치환된 C₆₋₁₄ 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C₃₋₁₅ 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C₁₋₁₆ 알킬, 치환된 C₆₋₁₈ 아릴 또는 비치환된 C₆₋₂₄ 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리의 일부를 형성 할 수 있다.

청구항 3

하기 화학식 (I)의 화합물을 갖는 전자 운반층 및 전기적 주입 도판트를 포함하는 유기 발광 소자:



(I)

상기 화학식에서,

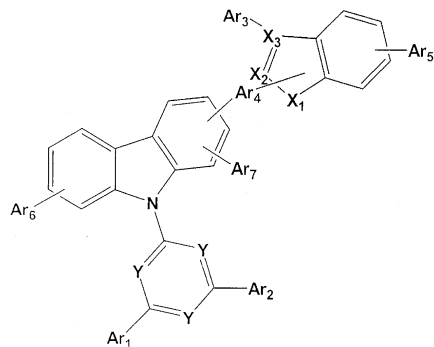
X₁, X₂, X₃ 및 Y는 개별적으로 N, O, B, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개의 헤테로원자가 고리 구조를 형성하고; X₁, X₂, X₃, Y는 동일하거나 상이할 수 있고;

Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 치환된 C₁₋₁₆ 알킬, 치환된 C₆₋₁₈ 아릴, 비치환된 C₆₋₁₄ 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C₃₋₁₅ 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타내고;

Ar₅, Ar₆ 및 Ar₇은 각각 C₁₋₁₆ 알킬, 치환된 C₆₋₁₈ 아릴 또는 비치환된 C₆₋₁₄ 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C₃₋₁₅ 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C₁₋₁₆ 알킬, 치환된 C₆₋₁₈ 아릴 또는 비치환된 C₆₋₂₄ 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리의 일부를 형성 할 수 있다.

청구항 4

정공 차단층 및 전자 차단층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 정공 차단층 및 상기 전자 차단층 중 하나가 하기 화학식 (I)로부터 선택되는 화학식의 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자:



(I)

상기 화학식에서,

X₁, X₂, X₃ 및 Y는 개별적으로 N, O, B, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개의

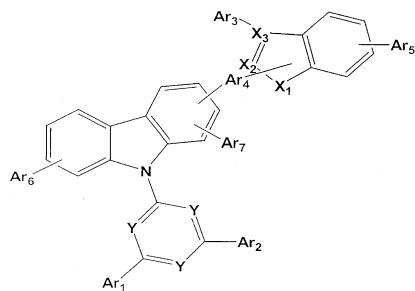
헤테로원자가 고리 구조를 형성하고; X_1 , X_2 , X_3 , Y 는 동일하거나 상이할 수 있고;

Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환된 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타내고;

Ar_5 , Ar_6 및 Ar_7 은 각각 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환된 C_{6-24} 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리의 일부를 형성 할 수 있다.

청구항 5

기관 상에 정공 주입층을 형성시키는 단계; 정공 주입층 상에 정공 운반층을 형성시키는 단계; 및 전기적 주입 도판트 및 화학식 (I)의 화합물을 갖는 발광층 상에 전자 운반층을 형성시키는 단계를 포함하여 유기 발광 소자를 형성시키는 방법:



(I)

상기 화학식에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 Y 는 개별적으로 N, O, B, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개의 헤테로원자가 고리 구조를 형성하고; X_1 , X_2 , X_3 , Y 는 동일하거나 상이할 수 있고;

Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환된 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타내고;

Ar_5 , Ar_6 및 Ar_7 은 각각 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴 또는 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O, 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환된 C_{6-24} 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리의 일부를 형성 할 수 있다.

청구항 6

제5항에 있어서, 전기적 주입 도판트가 Liq, CsF, Cs_2CO_3 , MoO_3 , W_2O_3 중 하나인, 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 전기적 주입 도판트가 전자 운반층의 총중량을 기준으로 25 중량% 내지 75 중량% 범위인, 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 전자 운반/주입 및 발광층용의 신규 재료, 및 상기 재료를 사용하는 유기 발광 소자, 및 더욱 특히

[0001]

감소된 구동전압으로 높은 야광 효율, 더 긴 수명을 나타내는 발광 소자를 제공하는 유기 발광 (EL) 소자용 재료에 관한 것이다.

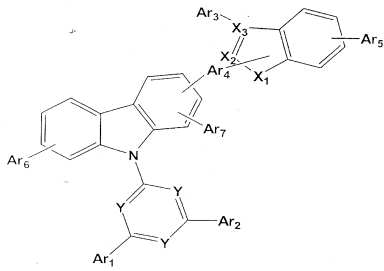
배경 기술

- [0002] 유기 발광 소자 (OLED) 분야에 부합하는 신규 유기 재료를 개발하는 것에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 소자들은 이들이 긴 수명, 높은 효율, 낮은 구동전압 및 넓은 색 범위와 함께 선명한 발광을 나타내는 고밀도 화소 디스플레이의 비용적으로 유리한 제조를 제공하기 때문에 상업적으로 바람직하다.
- [0003] 대표적인 OLED는 애노드와 캐소드 사이에 끼워진 적어도 하나의 유기 발광층을 포함한다. 전류가 인가된 경우, 은 유기 층(들) 내로 정공들을 주입시키고, 은 전자들을 유기 층(들) 내로 주입시킨다. 주입된 정공들 및 전자들은 각각 반대로 하전된 전극 쪽을 이행한다. 전자 및 정공이 동일한 분자 상에 편재되면, 여기 에너지 상태를 갖는 편재된 전자-정공 쌍인 "여기자"가 생성된다. 광은 여기자가 광전자 방출 메커니즘을 통해 완화되는 경우에 방출된다. 이러한 소자들의 전하 운반 능력 및 또한 야광 효율을 개선시키기 위해, 전자 운반층 및/또는 정공 운반층과 같은 발광층, 또는 전자 차단 및/또는 정공 차단층(들) 둘레의 부가 층들이 혼입되었다. 주 물질을 또다른 물질 (게스트)로 도핑하면 소자 성능을 향상시키고 색도를 조절하는 것으로 문헌에서 잘 입증되었다. 수가지 OLED 재료들 및 소자 배열은 전체 내용이 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 4769292호, 제 5844363호 및 제 5707745호에 기술되어 있다.
- [0004] 다층 박막 구조를 유기 EL 디스플레이를 제조하기 위한 이유는 전극들과 유기 층들 사이의 계면들의 안정화를 포함한다. 또한, 유기 재료들에서, 전자들 및 정공들의 이동성은 현저히 상이하며, 따라서, 적절한 정공 운반 및 전자 운반 층들이 사용되는 경우에, 정공들 및 전자들은 발광층으로 효율적으로 운반될 수 있다. 또한, 정공들 및 전자들의 밀도가 발광층에서 균형을 이루는 경우, 야광 효율이 증가될 수 있다. 상기 기술된 유기 층들의 적절한 조합은 소자 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다. 그러나, 실시상 디스플레이 분야에 사용하기 위한 요건을 모두 충족시키는 유기 재료를 발견하는 것은 매우 어려웠다.
- [0005] 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄 (Alq_3)은 널리 사용되는 전자 운반 재료 중 하나이지만, 이는 강한 그린 방출을 갖고, 이를 이용하는 소자들은 더 높은 구동전압을 나타낸다. 따라서, 높은 효율, 감소된 구동전압 및 작동 안정성과 같은 모든 측면에서 통상적인 재료들과 비교하여 탁월한 성질을 갖는 전자 운반 분자를 발견하는 것이 중요하다.
- [0006] 이미다졸기, 옥사졸기 및 티아졸기가 문헌 Chem. Mater. 2004, No.16, p. 4556에 기술된 바와 같이 전자 주입 및 운반 층들에 대한 재료로서 자주 보고되어 왔다.
- [0007] 미국 특허 제 5645948호 및 제 5766779호에는 블루 방출을 갖는 전자 운반을 위한 대표적 재료인 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠 (TPBI)이 기술되어 있다. TPBI는 벤젠의 1,3,5-치환 자리들에서 3개의 N-페닐 벤즈이미다졸기를 가지며, 전자 운반 및 방출 재료 둘 모두로서 작용한다. 그러나, TPBI는 더 낮은 작동 안정성을 갖는다.
- [0008] 미국 특허 제 6878469호에는 2-페닐 벤즈이미다졸릴기가 안트라센 프레임워크의 C-2, C-6 위치들에 결합되어 있는 화합물이 기술되어 있다. 미국 공개 특허 제 20080125593호 및 한국 공개 특허 제 20100007143호에는 낮은 구동전압 및 높은 효율을 나타내는, 분자 골격 내에 이미다조피리딘 또는 벤즈이미다졸릴기를 포함하는 전자 운반 재료들이 기술되어 있다. 그러나, 이들 재료들은 또한 작동 안정성이 결여된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 발명의 요약
- [0010] 본 발명자들은 화학식 (I)로 표시되는 유기 발광 소자용의 특정 구조의 화합물을 사용함으로써 상기 언급된 문제점들을 해결하기 위한 광범위한 연구를 수행하였다:



(1)

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

[0015]

[0016]

[0017]

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

[0045]

상기 화학식에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 Y 는 개별적으로 N, O, B 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개의 헤테로원자가 고리 구조를 형성하고; X_1 , X_2 , X_3 , Y 는 동일하거나 상이할 수 있고;

Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환된 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타내고;

Ar_5 , Ar_6 및 Ar_7 는 각각 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴 또는 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴 또는 비치환된 C_{6-24} 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리(delocalized ring)의 일부를 형성할 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면에서, 화학식 (I)로 표시되는 특정 화합물을 생성시키는 방법이 제공된다.

화학식 (I)로 표시되는 본 발명에 따르는 화합물은 유기 발광 소자들에 대해 진공 증착 방법 또는 스핀 코팅 방법에 의해 비정질 박막으로 제조될 수 있다.

본 발명의 추가의 측면은 단일 재료로서 또는 n-형 도판트 재료와 조합하여 전자 운반층 또는 전자 주입층에서 화학식 (I)로 표시되는 상기 언급된 화합물을 사용하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 측면은 발광층 또는 정공 차단층 또는 전자 차단층으로서 기술된 층들 중 하나에서 화학식 (I)로 표시되는 상기 언급된 화합물을 사용하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명의 또 다른 측면은 형광성 또는 인광성 이미터(emitter)와 조합하여 사용되는 발광층에서 화학식 (I)로 표시되는 상기 언급된 화합물을 사용하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

*더욱더, 화학식 (I)로 표시되는 본 발명의 화합물은 형광성 또는 인광성 유기 발광 소자들을 제조하는 데에 사용된다.

상기 기술된 유기층들 중 임의의 것에 사용되는 화학식 (I)로 표시되는 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 발광 소자들은 높은 효율 및 낮은 구동전압과 함께 더 긴 수명 및 더 우수한 열안정성을 나타낸다.

또한, 상기 기술된 유기층들 중 임의의 것에 사용되는 화학식 (I)로 표시되는 본 발명의 유기 화합물을 사용함으로써, 백색광을 방출시킬 수 있는 유기 발광 소자를 제공하는 것이 가능해질 수 있다.

과제의 해결 수단

바람직한 구현예의 상세한 설명

본 발명의 상세한 설명은 하기의 구체예들에 의해 예시된다. 당업자는 본 발명의 명세서에 포함된 설명에 근거하여 본 발명의 다른 장점 및 효과를 생각할 수 있다.

본 발명에 따르는 유기 발광 소자에 대한 화합물은 화학식 (I)에 의해 표현된다. 화학식 (I)로 표시되는 화합물의 바람직한 예들은 표 1에 나타나 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

[0027] 화학식 (I)에서, X_1 , X_2 , X_3 , 및 Y 는 개별적으로 N, O, B 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 나타내며, 적어도 2개 헤테로원자는 고리 구조를 형성하고; X_1 , X_2 , X_3 , Y 는 동일하거나 상이할 수 있고;

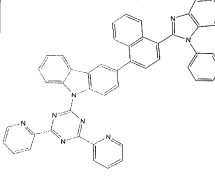
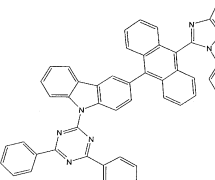
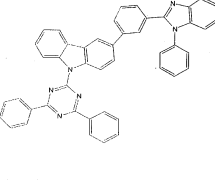
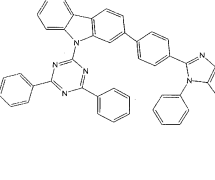
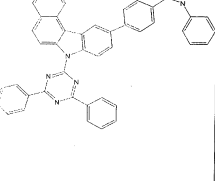
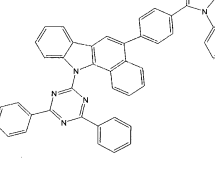
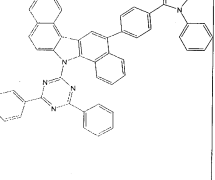
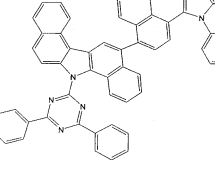
[0028] Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 은 각각 독립적으로 치환된 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기를 나타내고;

[0029] Ar_5 , Ar_6 및 Ar_7 은 각각 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴 또는 비치환된 C_{6-14} 방향족 탄화수소기; 또는 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유하는 C_{3-15} 헤테로고리 방향족 탄화수소기; 또는 C_{1-16} 알킬, 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환된 C_{6-24} 축합 다환식 방향족 기를 나타내고, 비국소 고리의 일부를 형성 할 수 있다.

표 1

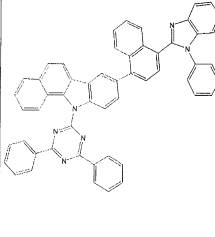
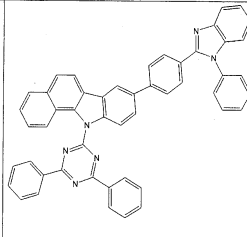
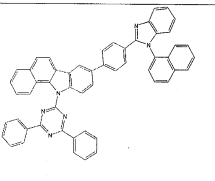
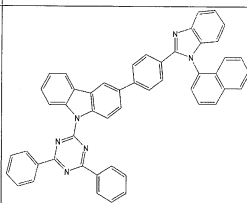
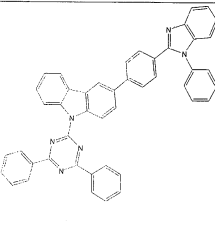
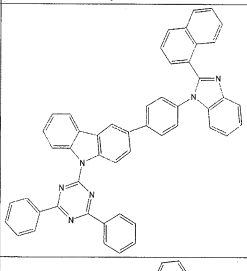
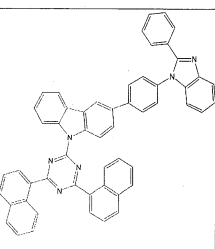
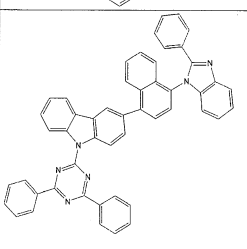
화합물 1-1		화합물 1-2	
화합물 1-3		화합물 1-4	

[0030]

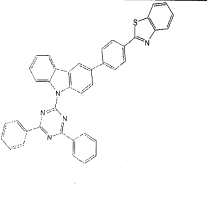
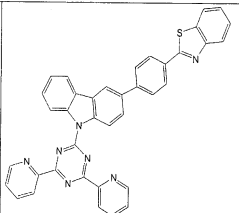
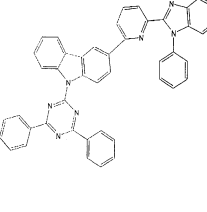
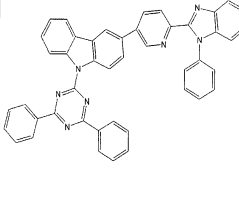
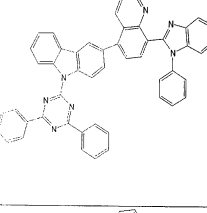
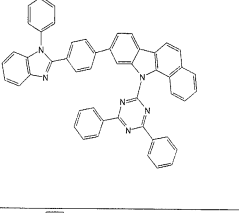
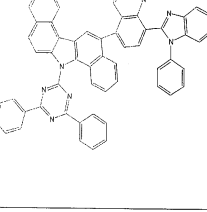
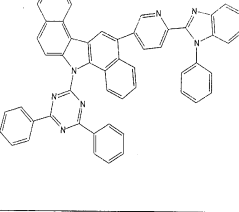
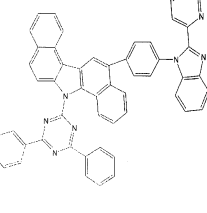
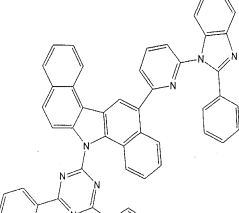
화합물 1-5 	화합물 1-6 
화합물 1-7 	화합물 1-8 
화합물 1-9 	화합물 1-10 
화합물 1-11 	화합물 1-12 

*

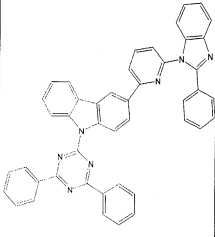
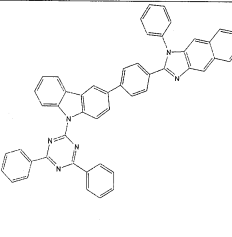
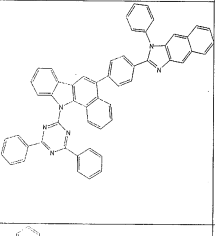
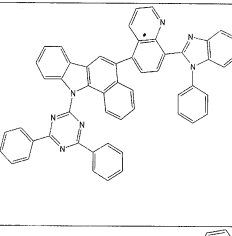
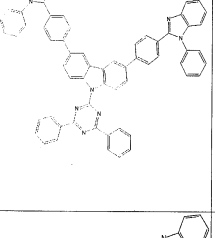
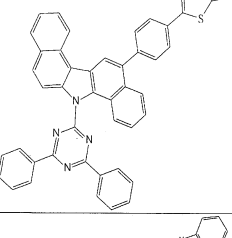
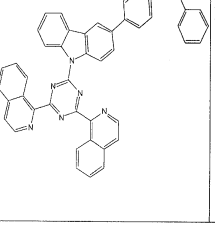
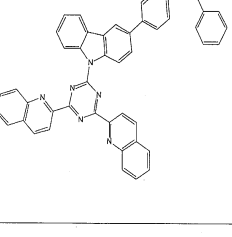
[0031]

화합물 1-13 	화합물 1-14 
화합물 1-15 	화합물 1-16 
화합물 1-17 	화합물 1-18 
화합물 1-19 	화합물 1-20 

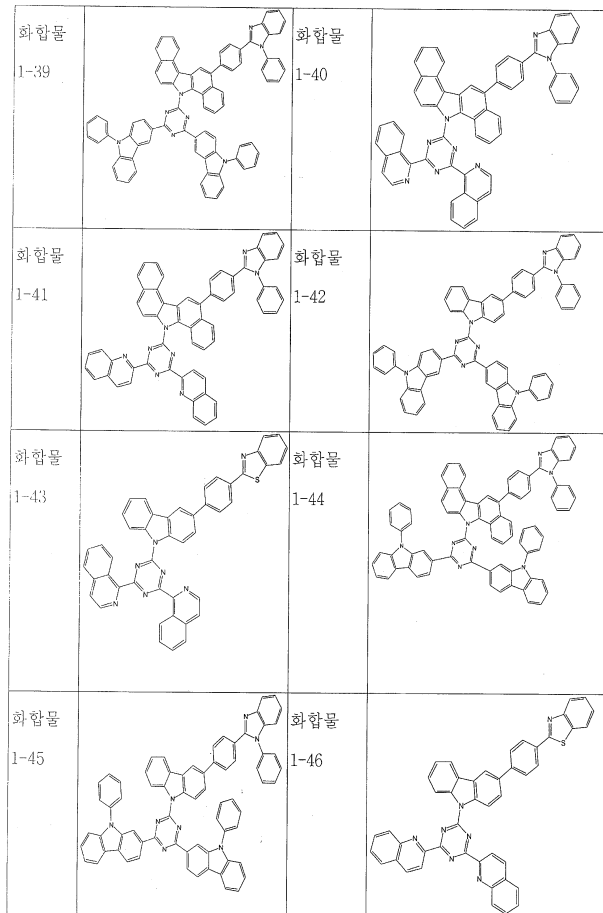
[0032]

화합물 1-21 	화합물 1-22 
화합물 1-23 	화합물 1-24 
화합물 1-25 	화합물 1-26 
화합물 1-27 	화합물 1-28 
화합물 1-29 	화합물 1-30 

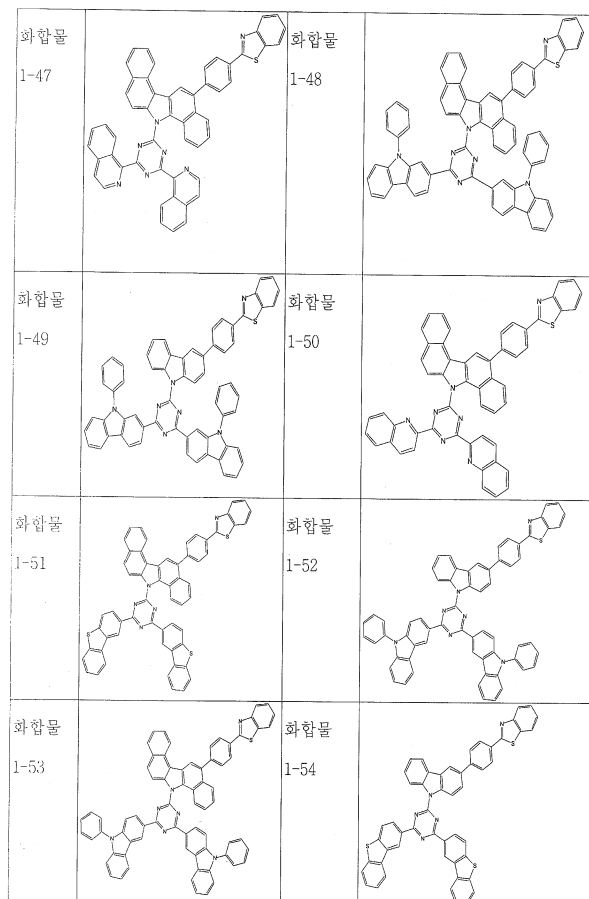
[0033]

화합물 1-31 	화합물 1-32 
화합물 1-33 	화합물 1-34 
화합물 1-35 	화합물 1-36 
화합물 1-37 	화합물 1-38 

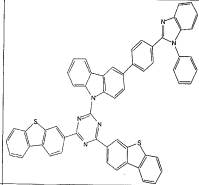
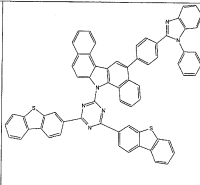
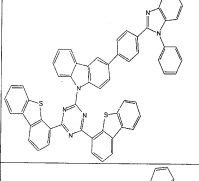
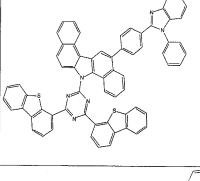
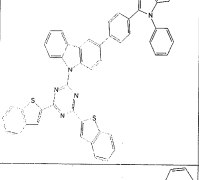
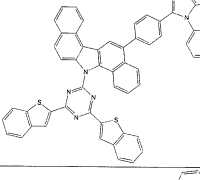
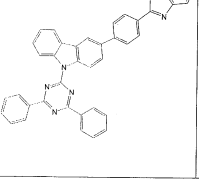
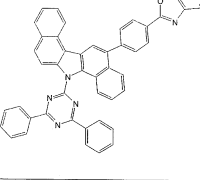
[0034]



[0035]



[0036]

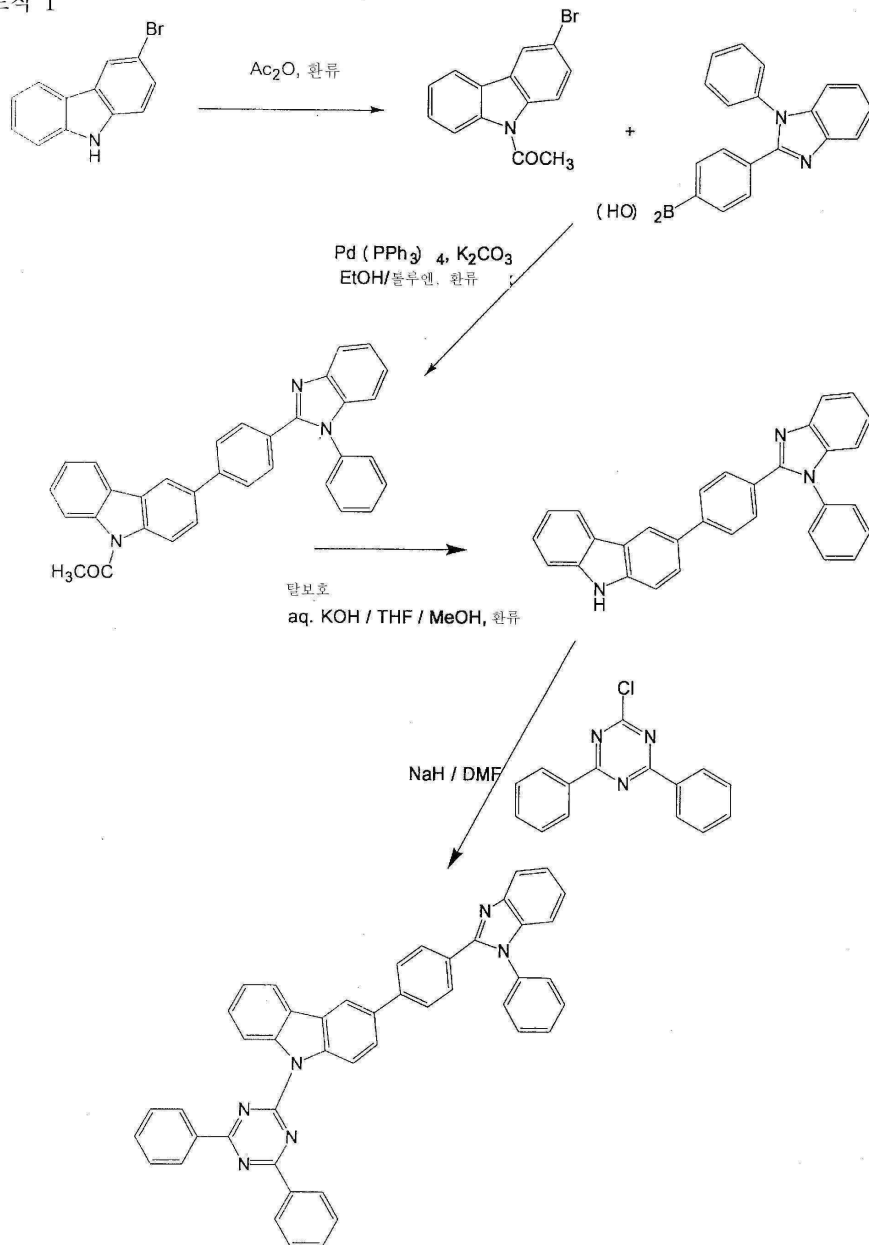
화합물 1-55 	화합물 1-56 
화합물 1-57 	화합물 1-58 
화합물 1-59 	화합물 1-60 
화합물 1-61 	화합물 1-62 

[0037]

[0038]

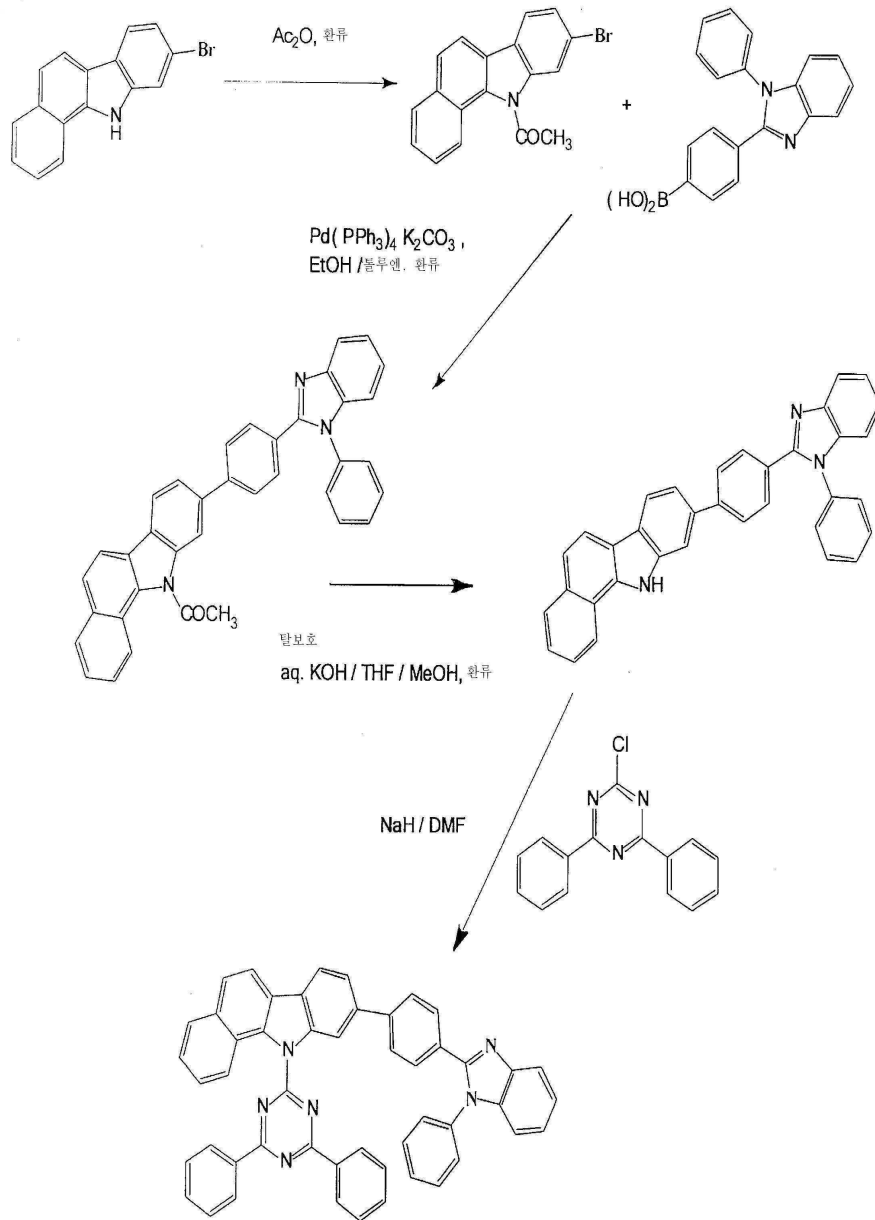
화학식 (I)로 표시되는 대표적인 화합물 1-1 내지 1-62는 합성 도식 1-8에 나타난 반응의 순서를 통해 제조될 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.

도식 1



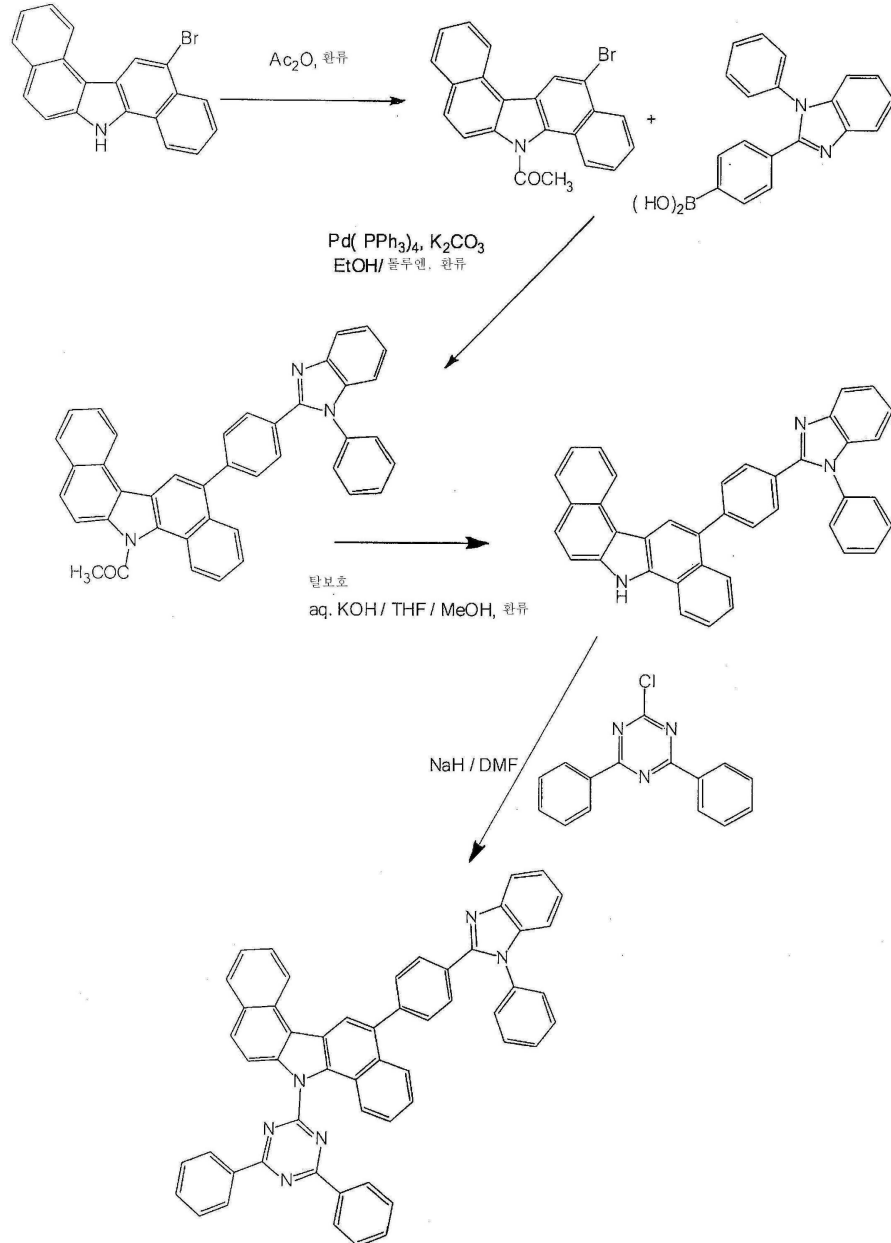
[0039]

도식 2



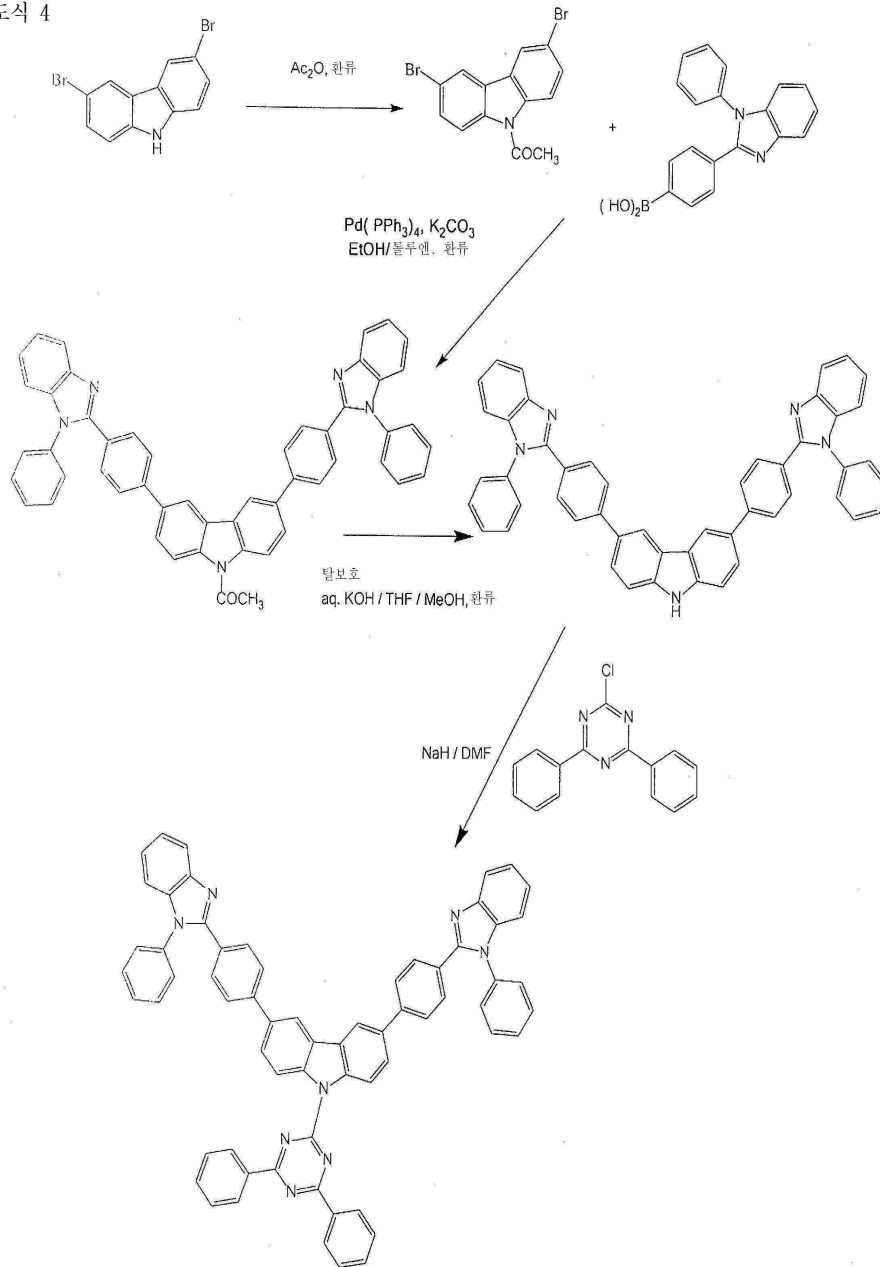
[0040]

도식 3



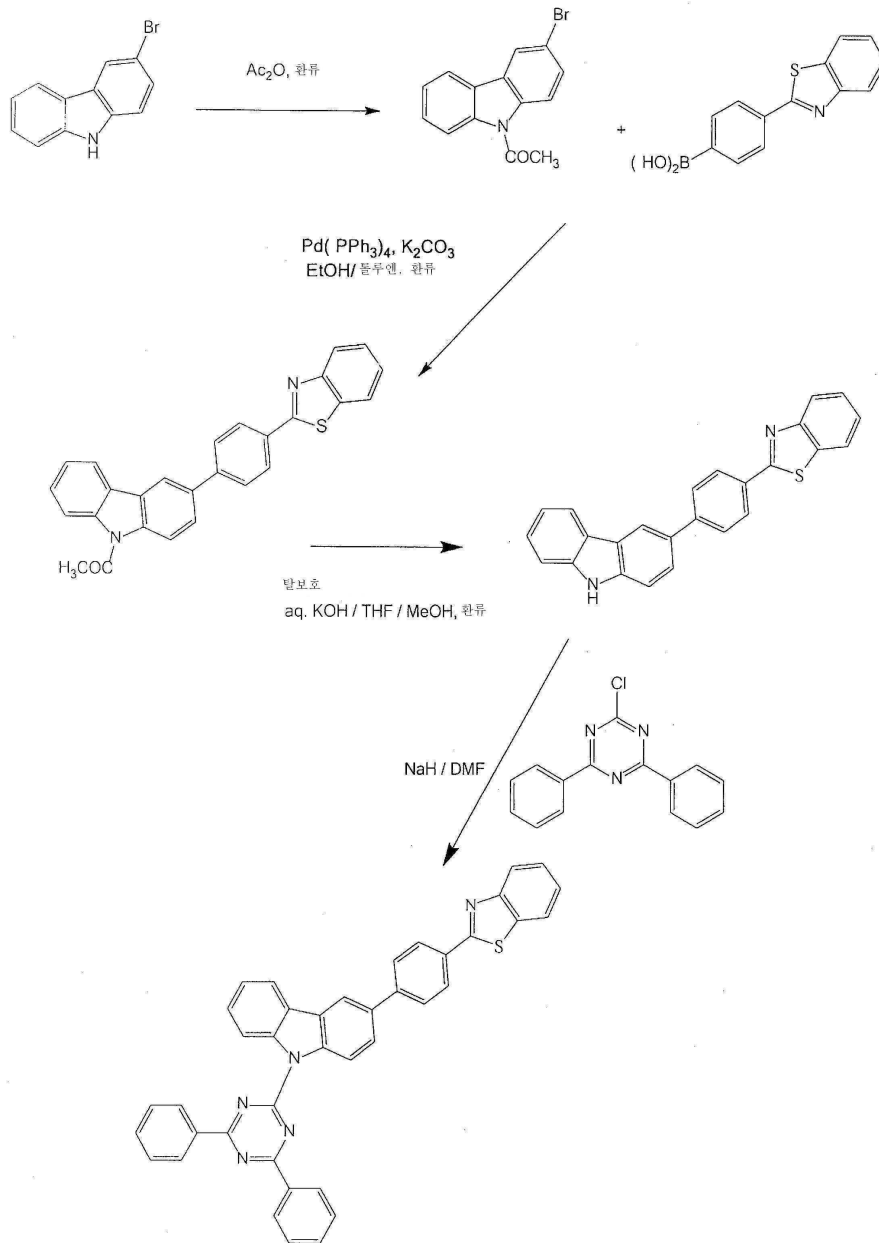
[0041]

도식 4



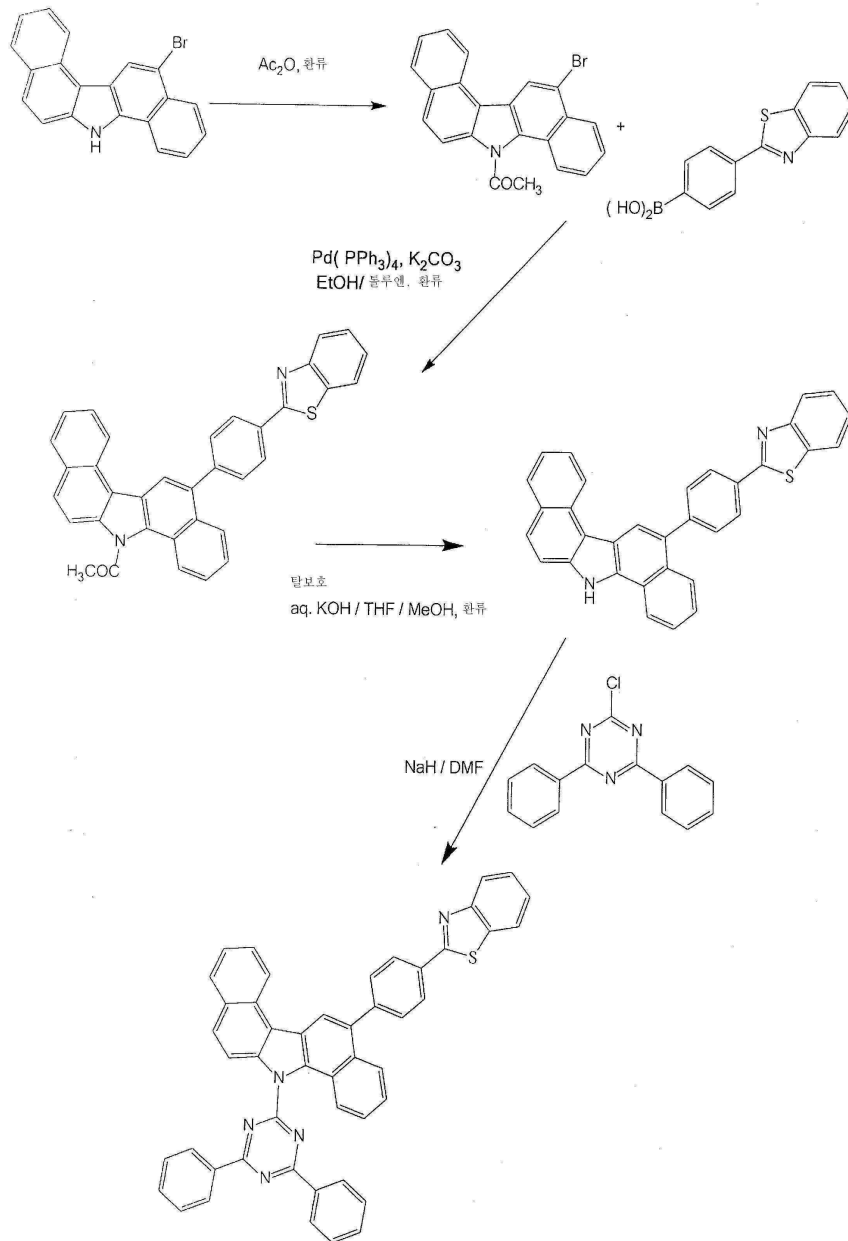
[0042]

도식 5



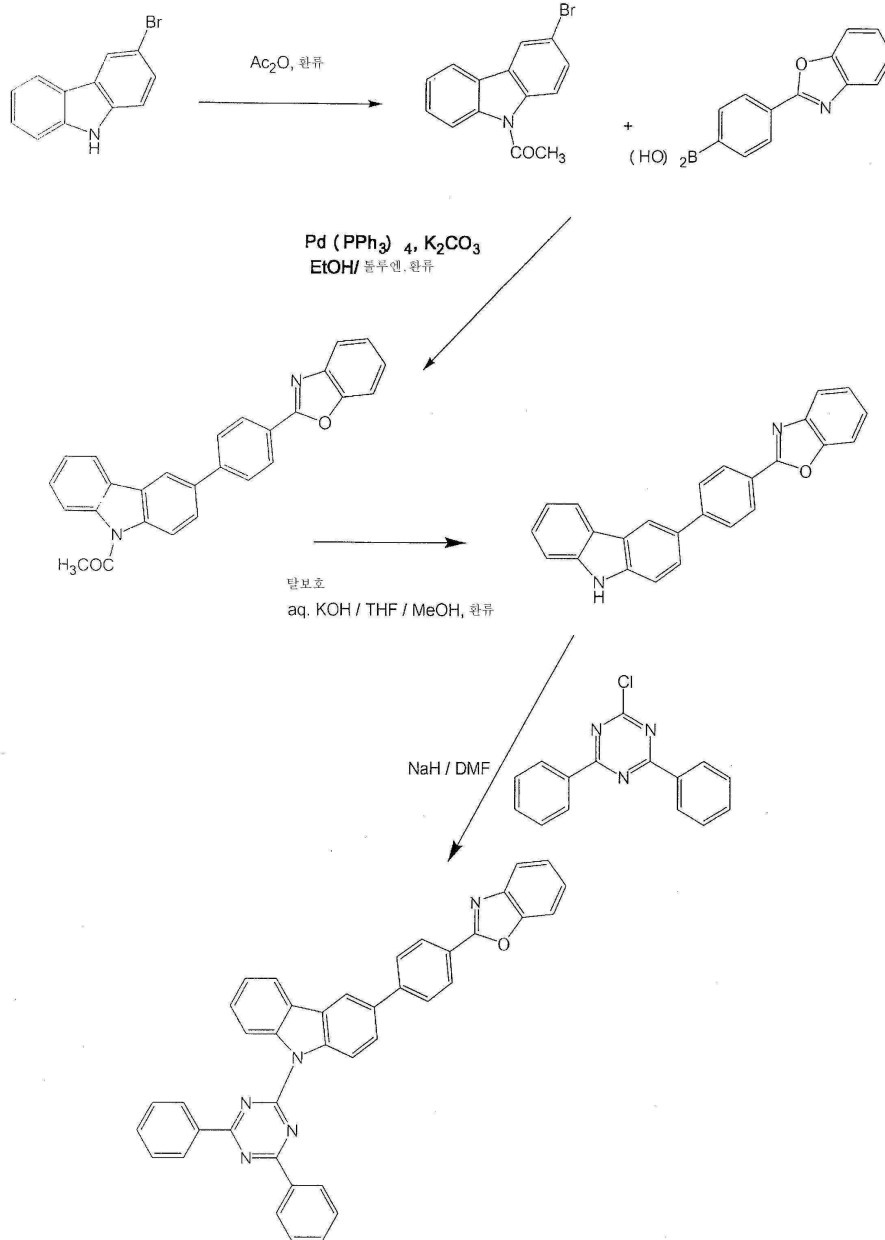
[0043]

도식 6



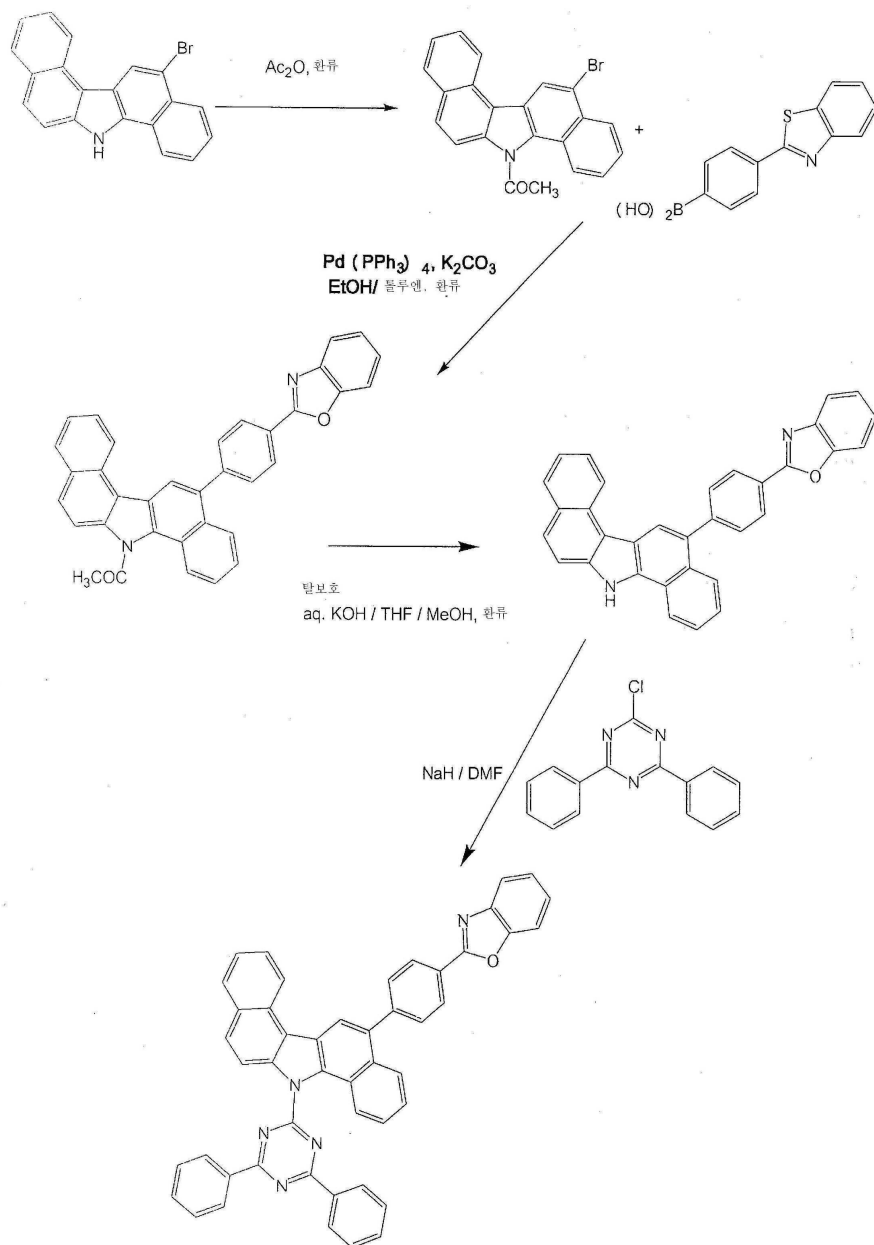
[0044]

도식 7



[0045]

도식 8



[0046]

[0047]

화학식 (I)로 표시되는 상술한 화합물의 제조에서 사용되는 2-클로로-4,6-디아릴트리아진의 구체 예들은 J. Org. Chem, 1969, No.34, p.4125; and Chem. Ztg, 1912, No. 36, p.738에 기술된 공지된 방법들에 의해 용이하게 제조될 수 있다.

[0048]

할로젠-치환 아릴 벤즈이미다졸, 벤조티아졸 및 벤조사졸 및 이들의 상응하는 봉산 또는 봉산염 에스테르의 구체 예들은 Ziyi et al in Advanced Functional Material 2008, No.18, p.584 및 특허 문헌 국제 출원 공개 공보 WO 2009126691호에 기술된 합성 절차들에 의해 제조될 수 있다.

[0049]

화학식 (I)로 표시되는 본 발명의 화합물의 합성에서 사용되는 상기 도식들에 나타난 카르바졸, 벤조카르바졸 및 나프토포카르바졸 중간체들의 다양한 치환된 유도체들은 다른 곳에서 인용된 문헌에 공지된 공정들에 의해 제조될 수 있다.

[0050]

상기 기술된 바와 같은 화학식 (I)로 표시되는 화합물은 본 발명의 구현예에 따르는 유기 발광 소자 (EL)의 유기 층에 포함될 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 발광 소자는 기관 상에서 서로 포개진 애노드와 캐소드 사이에 배치된 적어도 하나의 유기 층을 가지며, 여기에서 상기 유기 층은 상기 기술된 바와 같은 화학식 (I)로 표시되는 상기 언급된 화합물을 포함한다. 여기에서, 상기 유기 층은 발광층, 정공 차단층, 전자 운반층 또는 전자 주입층 또는 정공 운반층일 수 있다. 화학식 (I)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 층은 전자 운반/주입

층에 그리고 전기적 주입 도판트 (n/p 형)과 조합되게 포함될 수 있다.

- [0051] 전자 운반층에 사용하려는 도전성 (n/p 형) 도판트는 바람직하게는 유기 알칼리/알칼리성 금속 착물, 리튬, 세슘으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 함유하는 알칼리/알칼리성 그룹 금속의 산화물, 할로젠화물, 탄산염, 인산염, 또는 몰리브덴 및 텅스텐의 산화물이다. 이러한 유기 금속 착물은 전술한 특허 문헌 및 다른 곳에서 공지되어 있으며, 적합한 착물이 이들로부터 선택되고 본 발명에 사용될 수 있다.
- [0052] 전자 운반/전자 주입층 중의 상기 언급된 전기적 주입 도판트의 함량은 바람직하게는 25 중량% 내지 75 중량%이다.
- [0053] 추가로, 화학식 (I) 중 임의의 것에 의해 표현되는 화합물은 발광층과 전자 운반층 사이의 층에 포함될 수 있다. 발광층은 형광성 및 인광성 도판트 및 상응하는 형광성 및 인광성 호스트 이미터를 각각 포함할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 구현예들
- [0055] 본 발명의 유기 EL 소자의 구조는 도면을 참조하여 설명될 것이지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0056] 하나의 구현예를 예시하는 도 1은 유기 발광 소자 (100)를 도시한 개략도이다. 소자 (100)는 기판 (110), 애노드(120), 정공 주입층 (130), 정공 운반층 (140), 발광층 (150), 전자 운반층 (160), 전자 주입층 (170) 및 (180)을 포함할 수 있다. 소자 (100)는 기술된 층들을 순서대로 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0057] 하나의 구현예를 예시하는 도 2는 유기 발광 소자 (200)를 도시한 개략도이다. 소자 (200)는 기판 (210), 애노드(220), 정공 주입층 (230), 정공 운반층 (240), 여기자 차단층 (245), 발광층 (250), 전자 운반층 (260), 전자 주입층 (270) 및 (280)을 포함할 수 있다.
- [0058] 하나의 구현예를 도시한 도 3은 유기 발광 소자 (300)를 도시한 개략도이다. 소자 (300)는 기판 (310), 애노드 (320), 정공 주입층 (330), 정공 운반층 (340), 발광층 (350), 여기자 차단층 (355), 전자 운반층 (360), 전자 주입층 (370) 및 (380)을 포함할 수 있다.
- [0059] 도 1-3에 도시된 것의 반전인 구조를 갖는 소자를 제조하는 것이 가능하다. 반전 구조의 경우에, 층 또는 층들이 첨가거나 필요에 따라 생략될 수 있다.
- [0060] 정공 주입층, 정공 운반층, 전자 차단층, 정공 차단층, 발광층에 사용되는 재료들은 다른 곳에서 인용된 문헌에 보고된 것들로부터 선택될 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 전자-운반층을 생성시키는 전자-운반 재료는 발광층을 형성하는 재료와 상이하며, 정공-운반 성질들을 가져서, 전자-운반층에서의 정공 이동성을 촉진시키고, 발광층과 전자-운반층 사이의 이온화 전위의 차로 인한 축적을 방지할 수 있다.
- [0062] 또한, 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 5844363호에는 가요성 및 투명한 기판- 조합이 기술되어 있다. p-도핑된 정공 운반층의 일례는 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 출원 공고 제 20030230980호에 기술된 바와 같이 50:1의 몰비로 F₄-TCNQ로 도핑된 m-MTDATA이다. n-도핑된 전자 운반층의 일례는 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 출원 공고 제 20030230980호에 기술된 바와 같이 1:1의 몰비로 Li로 도핑된 BPhen이다. 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 5703436호 및 제 5707745호에는, 위에 놓인 투명한, 도전성 스퍼터-증착 ITO 층을 갖는 Mg:Ag와 같은 금속의 얇은 층을 갖는 화합물 들을 포함하는 들의 예들이 기술되어 있다. 차단층들의 이론 및 사용은 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 6097147 및 미국 특허 출원 공고 제 20030230980호에 기술되어 있다. 주입층들의 예들은 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 출원 공고 제 20040174116호에서 제공된다. 보호 층들의 설명은 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 출원 공고 제 20040174116호에서 발견할 수 있다.
- [0063] 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 5247190호에 기술된 바와 같은 중합체 재료 (PLED)로 구성된 OLED와 같은 상세하게 기술되지 않은 구조 및 재료가 또한 사용될 수 있다. 추가로, 단일 유기 층을 갖는 OLED가 사용될 수 있다. OLED는 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 5707745호에 기술된 바와 같이 쌓일 수 있다.
- [0064] 달리 명시되지 않는 한, 다양한 구현예들의 임의의 층들은 임의의 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 유기 층들에 대해, 바람직한 방법들은 열증착, 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 6013982호 및 제 6087196호에 기술된 것과 같은 잉크 제트, 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 6337102호에 기술된 것과 같은 유기 증기상 증착 (OVPD), 및 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 출원 제 10/233,470호에 기술된 것과 같은 유기

증기 제트 프린팅 (OVJP)에 의한 증착을 포함한다. 다른 적합한 증착 방법들은 스핀코팅 및 다른 용액 공정들을 포함한다. 용액 공정들은 바람직하게는 질소 또는 비활성 분위기 중에서 수행된다. 다른 층들의 경우, 바람직한 방법들은 열증착을 포함한다. 바람직한 형태화 방법들은 전체 내용이 참고로 인용된 미국 특허 제 6294398 호 및 제6468819호에 기술된 것과 같은 마스크, 냉간 용접을 통한 증착, 및 잉크 제트 및 OVJD와 같은 증착 방법들과 관련된 형태화(patterning)를 포함한다. 확실히, 다른 방법들이 사용될 수 있다. 증착시키려는 재료들은 이들을 특정 증착 방법과 적합할 수 있도록 변형될 수 있다.

[0065]

본 발명의 유기 EL 소자는 정렬로 배열된 구조를 갖는 소자인 단일 소자, 또는 애노드 및 캐소드가 X-Y 매트릭스 내에 배열되어 있는 소자에 적용될 수 있다. 본 발명의 유기 EL 소자는 형광성 또는 인광성 OLED 소자 구조들 둘 모두에 대해 n-형 도판트들과 조합하여, 전자 운반/ 주입층으로서 사용되는 경우에, 통상적인 소자들보다 수명 안정성의 현저한 개선을 발생시키며, 더욱더, 본 발명의 유기 전계발광 소자는 디스플레이 및 조명 분야들 모두에 대해 단색, 순색, 다색 패널에 적용되는 경우에 성능이 더 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0066]

도 1은 본 발명의 구현예에 따르는 유기 발광 소자의 일례를 도시한 횡단면도이다.

도 2는 본 발명의 또 다른 구현예에 따르는 유기 발광 소자의 또 다른 예를 도시한 횡단면도이다.

도 3은 본 발명에 따르는 또 다른 구현예에 따르는 유기 발광 소자의 또 다른 예를 도시한 횡단면도이다.

도 4는 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-17의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다;

도 5는 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-26의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다;

도 6은 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-11의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다;

도 7은 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-35의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다;

도 8은 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-21의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다;

도 9는 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-36의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼이다;

도 10은 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-17의 UV 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼이다;

도 11은 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-26의 UV 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼이다;

도 12는 본 발명에 따르는 화합물 번호 1-35의 UV 흡수 스펙트럼 및 광발광 스펙트럼이다;

도 13은 본 발명에 따르는 실시예들 1-3 및 비교 실시예 1의 유기 발광 소자들의 발광 스펙트럼이다;

도 14는 본 발명에 따르는 실시예들 1-3 및 비교 실시예 1의 유기 발광 소자들의 시간에 대한 발광의 플롯이다;

도 15는 본 발명에 따르는 실시예 4 및 비교 실시예 2의 유기 발광 소자들의 발광 스펙트럼이다;

도 16은 본 발명에 따르는 실시예 4 및 비교 실시예 2의 유기 발광 소자들의 시간에 대한 발광의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067]

실시예들

[0068]

본 발명은 실시예들을 참조하여 하기에 더 상세히 설명될 것이지만; 이들 실시예들로 제한되지 않을 것이고, 이러한 실시가 발명의 요지를 벗어나지 않는 한은 다양한 방식으로 실시하게 될 수 있다.

[0069]

9-아세틸-3-브로모카르바졸

[0070]

20 g의 3-브로모카르바졸을 극미량의 진한 황산과 함께 아세트산 무수물 (3 vol)과 환류시킴으로써 이의 아세틸 유도체로 전하시켰다. 수성 추가 실험으로 얻은 황백색 고체를 수득한 후, 이를 n-헥산으로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 정량적으로 23 g 9-아세틸-3-브로모카르바졸을 수득하였다. 그리고, 카르바졸, 벤조카르바졸 및 디벤조카르바졸카르바졸의 N-아세틸 유도체들을 동일 절차에 따라 제조하였다.

- [0071] 9-브로모-11H-벤조[a]카르바졸
- [0072] 9-브로모-11H-벤조[a]카르바졸을 *J. Med. Chem.*, 1986, 29 (3), p 380에 기재된 공정에 따라 합성하였다.
- [0073] 12-브로모-7H-디벤조[a,g]카르바졸
- [0074] 10.3 g의 7H-디벤조[a,g]카르바졸을 0℃에서 디클로로메탄 (150 ml) 중에 용해시키면서 교반시켰다. 여기에 붕소 (디클로로메탄 중의 3.1 g)의 디클로로메탄 용액을 적가하였다. 실온에서 2 시간 동안 교반시킨 후에, 용액을 200 ml의 물 내에 붓고, 여과시키고 500 ml의 물로 세척하였다. 백색 잔류물을 에탄올 중에서 재결정화시키고, 무색 결정으로서 12-브로모-7H-디벤조[a,g]카르바졸 (10.8 g)을 수득하였다
- [0075] 3,6-디브로모카르바졸
- [0076] 3,6-디브로모카르바졸을 *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195, p 2353에 기재된 공정에 따라 합성하였다.
- [0077] 합성 실시예 1 (화합물 1-17의 합성)
- [0078] 5.8 g의 9-아세틸-3-브로모카르바졸과 14.0 g의 4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐붕산의 혼합물을 30 ml의 톨루엔 중에서 함께 교반시켰다. 여기에, 0.02 g의 테트라키스 (트리페닐포스핀) 팔라듐, 6.9 g의 탄산칼륨 및 10 ml의 수성 에탄올을 첨가하고, 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 물로 급냉시키고, 톨루엔 층을 제거하고 셀라이트 칼럼을 통해 통과시켰다.
- [0079] 유기 층들을 모은 후, 진공 하에 회전 증발기에서 증발시켜서 백색 고체로서 8.3 g의 9-아세틸-3-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐]-9H-카르바졸을 수득하였다.
- [0080] 고체 (8.3 g)를 환류 온도에서 THF (20 ml), 메탄올 (10 ml) 및 물 (6 ml)과 함께 1.0 g의 KOH를 사용하여 추가로 탈보호시켰다. 이어서 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 사용하여 추출시키고; 유기 층을 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 건조될 때까지 증발시켰다. 다음에 용출제로서 톨루엔:헥산 (1:2)를 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피하여, 8.0 g의 3-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐]-9H-카르바졸을 수득하였다.
- [0081] 상기 수득된 3-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸 (8.0 g)을 질소 하에 50 ml의 건조 N,N'-디메틸포름아미드 중에 용해시켰다. 0.9 g의 수소화나트륨을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 이어서 건조 N,N'-디메틸포름아미드 (20 ml) 중의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (6.0 g)의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응물을 3 시간 더 추가로 교반시켰다. 생성물을 반응 혼합물을 물 중에 부음으로써 침전시켰다. 이어서 수득된 고체를 메탄올로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 8.5 g의 9-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-3-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸, 화합물 1-17 (72%)을 수득하였다.
- [0082] 화합물 1-17은 296℃의 융점 및 141℃의 유리 전이 온도를 나타내었다. UV 흡수 및 광발광 스펙트럼을 도 10에 나타내었다.
- [0083] ¹H-NMR을 도 4에 나타내었다.
- [0084] ¹H NMR (CDCl₃, δ): 9.12 (dd, 2H); 8.70 (dd, 4H); 8.20 (d, 1H); 8.05 (d, 1H); 7.95 (d, 1H); 7.79 (d, 1H); 7.72 (m, 5H); 7.70 (m, 8H); 7.54 (m, 3H); 7.42 (m, 3H); 7.39 (m, 3H); 7.37 (m, 1H).
- [0085] 합성 실시예 2 (화합물 1-26의 합성)
- [0086] 상기 공정에 따라, 6.7 g의 9-브로모-11-아세틸-11H-벤조[a]카르바졸과 14.0 g의 4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐붕산의 Suzuki 커플링 반응물을 30 ml의 톨루엔 중에서 함께 교반시켰다. 여기에, 0.02 g의 테트라키스 (트리페닐포스핀) 팔라듐, 6.9 g의 탄산칼륨 및 10 ml의 수성 에탄올을 첨가하고, 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 물로 급냉시키고, 톨루엔 층을 제거하고 셀라이트 칼럼을 통해 통과시켰다. 유기 층들을 모은 후, 진공 하에 회전 증발기에서 증발시켜서 백색 고체로서 9.5 g의 11-아세틸-3-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐]-11H-벤조카르바졸을 수득하였다.
- [0087] 다음에 고체 (9.5 g)를 환류 온도에서 THF (20 ml), 메탄올 (10 ml) 및 물 (6 ml)과 함께 1.0 g의 KOH를 사용하여 추가로 탈보호시켰다. 이어서 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 사용하여 추출시키고; 유기 층을 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 건조될 때까지 증발시켰다. 다음에 용출제로서 톨루엔:헥산 (1:2)를 사

용하는 실리카겔 칼럼 크로마토그래피하여, 9.0 g의 3-[4-(1-페닐-1H-벤조 [d]이미다졸-2-일) 페닐]-11H-벤조 카르바졸을 수득하였다

[0088] 상기 수득된 3-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐]-11H-벤조 카르바졸 (9.0 g)을 질소 하에 50 ml의 건조 N,N'-디메틸포름아미드 중에 용해시켰다. 1.0 g의 수소화나트륨을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 건조 N,N'-디메틸포름아미드 (20 ml) 중의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (6.0 g)의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응물을 3 시간 더 추가로 교반시켰다. 생성물을 반응 혼합물을 물 중에 부음으로써 침전시켰다. 이어서 수득된 고체를 메탄올로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 11.0 g의 11-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-2-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-11H-벤조[a]카르바졸, 화합물 1-26 (84%)을 수득하였다.

[0089] 화합물 1-26은 310℃의 융점을 나타내었다. UV 흡수 및 광발광 스펙트럼을 도 11에 나타내었다.

[0090] ¹H-NMR을 도 5에 나타내었다

[0091] ¹H NMR (CDCl₃, δ): 9.20 (s, 1H); 8.65 (dd, 4H); 8.17 (m, 2H); 8.06 (t, 2H); 7.96 (d, 2H); 7.74 (m, 5H); 7.55 (m, 10H); 7.43 (m, 4H); 7.28 (m, 2H).

[0092] 합성 실시예 3 (화합물 1-11의 합성)

[0093] 상기 공정에 따라, 3.4 g의 7-아세틸-12-브로모-7H-디벤조 [a,g]카르바졸과 3.8 g의 4-(1-페닐-1H-벤조 [d]이미다졸-2-일) 페닐붕산의 Suzuki 커플링 반응물을 30 ml의 톨루엔 중에서 함께 교반시켰다. 여기에, 0.01 g의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 2.7 g의 탄산칼륨 및 10 ml의 수성 에탄올을 첨가하고, 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 물로 급냉시키고, 톨루엔 층을 제거하고 셀라이트 칼럼을 통해 통과시켰다. 유기 층들을 모은 후, 진공 하에 회전 증발기에서 증발시켜서 백색 고체로서 4.6 g의 7-아세틸-12-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸을 수득하였다.

[0094] 고체 (4.6 g)를 환류 온도에서 THF (20 ml), 메탄올 (10 ml) 및 물 (6 ml)과 함께 0.5 g의 KOH를 사용하여 추가로 탈보호시켰다. 이어서 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 사용하여 추출시키고; 유기 층을 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 건조될 때까지 증발시켰다. 이후에 용출제로서 톨루엔:헥산 (1:2)를 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피하여, 4.3 g의 12-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸을 수득하였다.

[0095] 상기 수득된 12-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸 (4.3 g)을 질소 하에 50 ml의 건조 N,N'-디메틸포름아미드 중에 용해시켰다. 0.5 g의 수소화나트륨을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 건조 N,N'-디메틸포름아미드 (20 ml) 중의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (3.0 g)의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응물을 3 시간 더 추가로 교반시켰다. 생성물을 반응 혼합물을 물 중에 부음으로써 침전시켰다. 이어서 수득된 고체를 메탄올로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 5.0 g의 7-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-12-[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸, 화합물 1-11 (81%)을 수득하였다.

[0096] 화합물 1-11은 356℃의 융점을 나타내었다.

[0097] ¹H-NMR을 도 6에 나타내었다.

[0098] ¹H NMR (CDCl₃, δ): 9.23 (s, 1H); 9.01 (d, 2H); 8.66 (d, 2H); 8.56 (d, 4H); 8.46 (d, 2H); 8.16 (m, 4H); 8.01 (d, 2H); 7.87 (t, 3H); 7.73 (m, 3H); 7.63 (m, 5H); 7.48 (t, 2H); 7.23 (m, 2H); 7.17 (m, 2H).

[0099] 합성 실시예 4 (화합물 1-35의 합성)

[0100] 상기 공정에 따라, 7.4 g의 9-아세틸-3,6-디브로모카르바졸과 14.0 g의 4-(1-페닐-1H-벤조 [d]이미다졸-2-일) 페닐붕산의 Suzuki 커플링 반응물을 30 ml의 톨루엔 중에서 함께 교반시켰다. 여기에, 0.03 g의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 7.0 g의 탄산칼륨 및 10 ml의 수성 에탄올을 첨가하고, 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 물로 급냉시키고, 톨루엔 층을 제거하고 셀라이트 칼럼을 통해 통과시켰다. 유기 층들을 모은 후, 진공 하에 회전 증발기에서 증발시켜서 백색 고체로서 10.5 g의 9-아세틸-3,6-비스[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일) 페닐]-9H-카르바졸을 수득하였다.

- [0101] 고체 (10.5 g)를 환류 온도에서 THF(40 ml), 메탄올 (20 ml) 및 물 (12 ml)과 함께 2.0 g 의 KOH를 사용하여 추가로 탈보호시켰다. 이어서 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 사용하여 추출시키고; 유기 층을 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 건조될 때까지 증발시켰다. 용출제로서 톨루엔:헥산 (1:2)를 사용하는 후속 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로, 9.0 g의 3,6-비스[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸을 수득하였다.
- [0102] 상기 수득된 3,6-비스[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸 (9.0 g)을 질소 하에 50 ml의 건조 N,N'-디메틸포름아미드 중에 용해시켰다. 1.0 g의 수소화나트륨을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 건조 N,N'-디메틸포름아미드 (20 ml) 중의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (6.0 g)의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응물을 3 시간 더 추가로 교반시켰다. 생성물을 반응 혼합물을 물 중에 부음으로써 침전시켰다. 이어서 수득된 고체를 메탄올로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 9.8 g의 9-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-3,6-비스[4-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸, 화합물 1-35 (82%)을 수득하였다.
- [0103] 화합물 1-35는 183℃의 유리 전이 온도를 나타내었다. UV 흡수 및 광발광 스펙트럼을 도 12에 나타내었다.
- [0104] ^1H -NMR을 도 7에 나타내었다.
- [0105] ^1H NMR (CDCl₃, δ): 9.16 (d, 1H); 8.82 (d, 1H); 8.74 (s, 1H); 8.73 (d, 2H); 8.69 (d, 2H); 7.94 (d, 2H); 7.81 (d, 1H); 7.73 (d, 4H); 7.71 (d, 1H); 7.70 (m, 6H); 7.65 (m, 6H); 7.52 (d, 3H); 7.34 (m, 3H); 7.19 (m, 9H).
- [0106] 합성 실시예 5 (화합물 1-21의 합성)
- [0107] 5.8 g의 9-아세틸-3-브로모카르바졸과 5.7 g의 (4-벤조[d]티아졸-2-일) 페닐붕산의 혼합물을 30 ml의 톨루엔 중에서 함께 교반시켰다. 여기에, 0.03 g의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 4.2 g의 탄산칼륨 및 10 ml의 수성 에탄올을 첨가하고, 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 물로 급냉시키고, 톨루엔 층을 제거하고 셀라이트 칼럼을 통해 통과시켰다. 유기 층들을 모은 후, 진공 하에 회전 증발기에서 증발시켜서 백색 고체로서 6.7 g의 9-아세틸-3-[(4-벤조[d]티아졸-2-일) 페닐]-9H-카르바졸을 수득하였다.
- [0108] 고체 (6.7 g)를 환류 온도에서 THF (20 ml), 메탄올 (10 ml) 및 물 (6 ml)과 함께 1.0 g 의 KOH를 사용하여 추가로 탈보호시켰다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 사용하여 추출시키고; 유기 층을 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 건조될 때까지 증발시켰다. 이후에 용출제로서 톨루엔:헥산 (1:2)를 사용하여 실리카겔 칼럼 크로마토그래피하여, 6.4 g의 3-[(4-벤조[d]티아졸-2-일) 페닐]-9H-카르바졸을 수득하였다.
- [0109] 3-[(4-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸 (6.4 g)을 질소 하에 60 ml의 건조 N,N'-디메틸포름아미드 중에 용해시켰다. 0.9 g의 수소화나트륨을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 건조 N,N'-디메틸포름아미드 (20 ml) 중의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (5.0 g)의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응물을 3 시간 더 추가로 교반시켰다. 생성물을 반응 혼합물을 물 중에 부음으로써 침전시켰다. 이어서 수득된 고체를 메탄올로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 7.7 g의 9-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-3-[(4-벤조[d]티아졸-2-일)페닐]-9H-카르바졸, 화합물 1-21 (75%)을 수득하였다.
- [0110] 화합물 1-21은 193℃의 유리 전이 온도를 나타내었다.
- [0111] ^1H -NMR을 도 8에 나타내었다.
- [0112] ^1H NMR (CDCl₃, δ): 9.34 (m, 2H); 8.85 (m, 3H); 8.60 (s, 1H); 8.30 (m, 4H); 8.03 (m, 5H); 7.94 (d, 2H); 7.68 (m, 4H); 7.43 (m, 4H).
- [0113] 합성 실시예 6 (화합물 1-36의 합성)
- [0114] 상기 공정에 따라, 3.8 g의 7-아세틸-12-브로모-7H-디벤조 [a,g]카르바졸과 2.7 g의 (4-벤조[d]티아졸-2-일) 페닐붕산의 Suzuki 커플링 반응물을 30 ml의 톨루엔 중에서 함께 교반시켰다. 여기에, 0.02 g의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 2.1 g의 탄산칼륨 및 10 ml의 수성 에탄올을 첨가하고, 질소 하에 6 시간 동안 환류시켰다. 반응물을 물로 급냉시키고, 톨루엔 층을 제거하고 셀라이트 칼럼을 통해 통과시켰다. 유기 층들을 모은 후, 진공 하에 회전 증발기에서 증발시켜서 백색 고체로서 4.1 g의 7-아세틸-12-[(4-벤조[d]티아졸-2-일) 페

닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸을 수득하였다.

[0115] 고체 (4.1 g)를 환류 온도에서 THF (20 ml), 메탄올 (10 ml) 및 물 (6 ml)과 함께 0.5 g의 KOH를 사용하여 추가로 탈보호시켰다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트를 사용하여 추출시키고; 유기 층을 무수 황산나트륨 상에서 건조시키고, 진공 하에 건조될 때까지 증발시켰다. 이후에 용출제로서 톨루엔:헥산 (1:2)를 사용하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피하여, 3.4 g의 12-[(4-벤조[d]티아졸-2-일) 페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸을 수득하였다.

[0116] 상기 수득된 12-[(4-벤조[d]티아졸-2-일)페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸 (3.4 g)을 질소 하에 50 ml의 건조 N,N'-디메틸포름아미드 중에 용해시켰다. 0.5 g의 수소화나트륨을 첨가하고, 실온에서 1 시간 동안 교반시켰다. 건조 N,N'-디메틸포름아미드 (20 ml) 중의 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (2.1 g)의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응물을 3 시간 더 추가로 교반시켰다. 생성물을 반응 혼합물을 물 중에 부음으로써 침전시켰다. 이와 같이 수득된 고체를 메탄올로 세척하고 진공 하에 건조시켜서 3.9 g의 7-(4,6-디페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-12-[(4-벤조[d]티아졸-2-일)페닐]-7H-디벤조[a,g]카르바졸, 화합물 1-36 (78%)을 수득하였다.

[0117] 화합물 1-36은 330°C의 융점을 나타내었다.

[0118] ¹H-NMR을 도 9에 나타내었다.

[0119] ¹H NMR (CDCl₃, δ): 9.21 (s, 1H); 8.99 (d, 1H); 8.78 (d, 1H); 8.66 (m, 5H); 8.52 (d, 1H); 8.08 (m, 6H); 7.64 (m, 11H); 7.39 (t, 2H).

[0120] 실시예 1 (유기 EL 소자의 제조)

[0121] 사용 전에, 기판을 용매를 사용하여 탈지시키고, 이것을 증발 시스템 내에 채우기 전에 UV 오존으로 청소하였다. 그 다음, 기판을 기판의 상부에서의 모든 다른 층들의 증착을 위해 진공 증착 챔버 내로 옮겼다. 하기의 층들을 약 10⁻⁶ Torr의 진공 하에 가열 보트로부터 증발에 의해 도 2에 도시된 바와 같이 하기의 순서로 증착시켰다.

[0122] a) 정공 주입층, 30 nm 두께, HAT-CN,

[0123] b) 정공 운반층, 110 nm 두께, N,N'-디-1-나프틸-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노비페닐 (NPB);

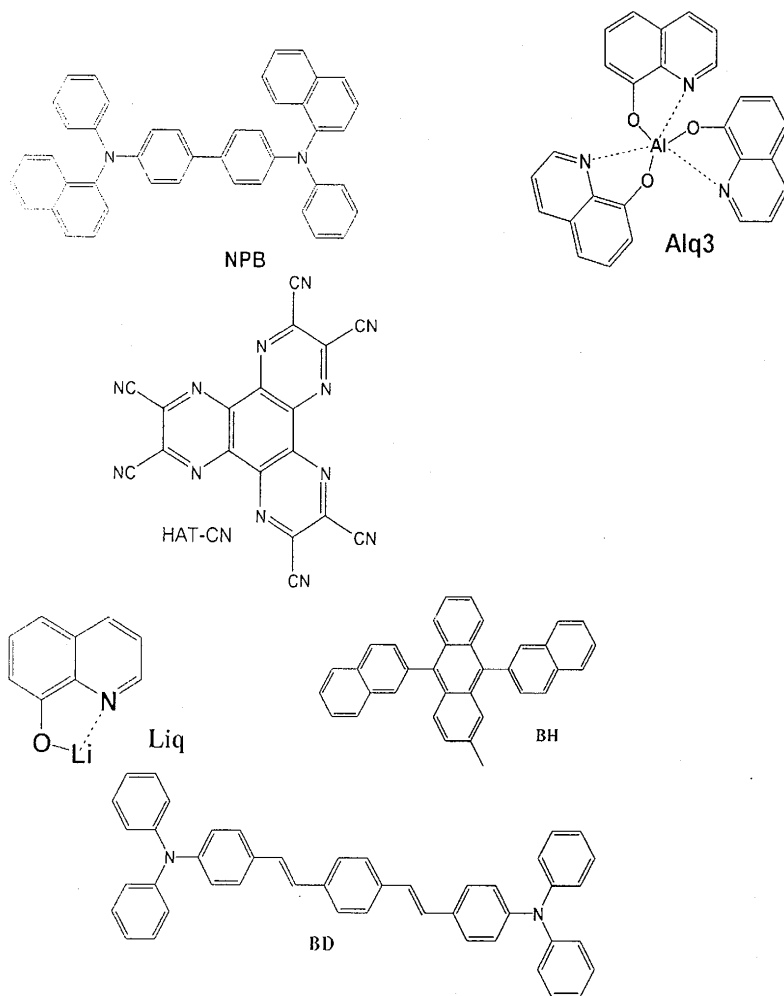
[0124] c) 발광층, 30 nm 두께, 3 부피% BD로 도핑시킨 BH를 포함함 (타이완의 E-ray optoelectronics Tech Co. Ltd,로부터의 BH 및 BD);

[0125] e) 전자 운반층, 15 nm 두께, Liq로 도핑시킨 화합물 1-17을 포함함;

[0126] f) 전자 주입층, 1 nm 두께, LiF; 및

[0127] g) 캐소드: 약 150 nm 두께, Al을 포함함.

[0128] 소자 구조는 ITO/HAT-CN (30 nm)/NPB (110 nm)/ BH-3% BD (30 nm)/화합물 1-17 (15 nm)/LiF (1 nm)/ Al (150 nm)로서 나타낼 수 있다.



[0129]

[0130]

이들 층들의 증착 후에, 소자를 캡슐화를 위해 증착 챔버로부터 건조 박스 내로 옮기고, 후속적으로 UV-경화성 에폭시, 및 수분 계터를 함유하는 유리 뚜껑을 사용하여 캡슐화시켰다. 유기 EL은 3mm²의 발광 면적을 갖는다. 이렇게 수득한 유기 EL 소자를 외부 전원에 연결시키고, 직류 전압의 인가 시에, 표 2에 나타낸 특징을 갖는 광의 방출을 확인하였다.

[0131]

모든 제조된 소자의 EL 특징을 실온에서 정전류원 (오하이오, 클리블랜드의 Keithley Instruments, Inc.,의 제품인 KEITHLEY 2400 Source Meter) 및 광도계 (캘리포니아, 체스위스의 Photo Research, Inc.,의 제품인 PHOTO RESEARCH SpectrumScan PR 650)를 사용하여 평가하였다.

[0132]

소자들의 작동 수명 (또는 안정성)을 소자들을 통해 정전류를 구동시킴으로써, 실온에서 그리고 발광층의 색에 의존하여 다양한 초기 발광으로 시험하였다.

[0133]

실시예 2 및 실시예 3은 실시예 1에서와 같은 고정에 따라 전자 운반층에서 화합물 1-26 및 1-36을 각각 사용하여 제조하였다.

[0134]

비교 실시예 1 (유기 EL 소자의 제조)

[0135]

유기 인광성 EL 소자를 전자 운반층에서 화합물 1-17 대신에 Alq₃를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 층 구조가 유사하게 제조하였다. 소자 구조는 ITO/ HAT-CN (30 nm)/NPB (110 nm)/ BH-3% BD (30 nm)/Alq₃ (15 nm)/LiF (1 nm)/ Al (150 nm)으로 나타낼 수 있다.

[0136]

실시예들에서 제조한 유기 EL 소자들의 2000 니트의 초기 발광에서 방출된 광의 침투 파장, 최대 발광 효율, 구동전압 및 동력 효율 및 수명 (T₉₀)을 표 2에 나타내었고, 이들 유기 EL 소자들의 EL 스펙트럼, 및 수명 특징의 비교를 도 13 및 도 14에 나타내었다.

표 2

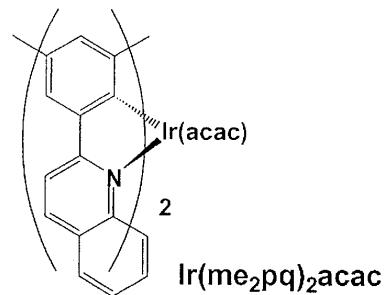
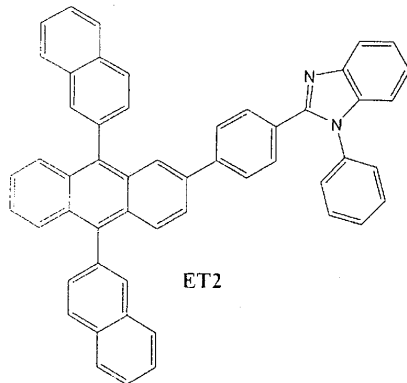
	발광층의 화합물	구동전압 (V)	첨두 파장 (nm)	발광 효율 (cd/A) @ 10mA/cm ²	동력 효율 (lm/W)	T ₉₀ (hr) @2000니트
실시예 1	화합물 1-17	5.34	468	10.61	6.25	41.9
실시예 2	화합물 1-26	6.26	468	7.06	3.54	89.1
실시예 3	화합물 1-36	5.79	468	9.84	5.34	39.2
비교 실시예 1	Alq ₃	5.52	468	9.74	5.54	33.3

실시예 4에 대한 유기 EL 소자를 소자 구조에 따른 차단층 (BL)으로서 화합물 1-17을 사용하여 제조하였다.

ITO/ HAT-CN (20 nm)/NPB (160 nm)/ 3% PRD - PH1+ PH2 (30 nm)/BL (10 nm)/50% ET2-50% Liq (30nm) / LiF (1 nm)/ Al (150 nm)

ET2가 전자 운반 재료이고, PRD가 인광성 적색 도판트인 경우 (이들의 구조는 하기에 나타냄), PH1 및 PH2가 타이완의 E-ray optoelectronics Tech Co. Ltd,로부터의 등록 인광성 주물질이다.

비교 실시예 2를 차단층 업이 상기 구조에 따라 제조하였다.



실시예들에서 제조한 유기 EL 소자들의 6000 니트의 초기 발광에서 방출된 광의 첨두 파장, 최대 발광 효율, 구동전압 및 동력 효율 및 수명 (T₉₀)을 표 3에 나타내었고, 이들 유기 EL 소자들의 EL 스펙트럼, 및 수명 특징의 비교를 도 15 및 도 16에 나타내었다.

표 3

	차단층에서의 화합물	구동전압 (V)	첨두 파장 (nm)	발광 효율 (cd/A) @ 1000 니트	동력 효율 (lm/W)	T ₉₀ (hr) @6000니트
실시예 4	화합물 1-17	3.10	612	33.19	31.40	316.9
비교 실시예 2	-	3.36	612	31.02	31.01	159.7

본 발명은 상기 기술된 구현예, 방법 및 실시예들에 의해 제한되지 않지만, 청구되는 바와 같이 모든 구현예들 및 방법들이 본 발명의 사상 및 범위 내에 있다.

산업상 이용가능성

상기에 상세히 설명된 바와 같이, 본 발명의 EL 소자의 재료가 사용되는 유기 EL 소자는 이의 낮은 구동전압 및 적절하게 긴 수명으로 인해 매우 실용적이다.

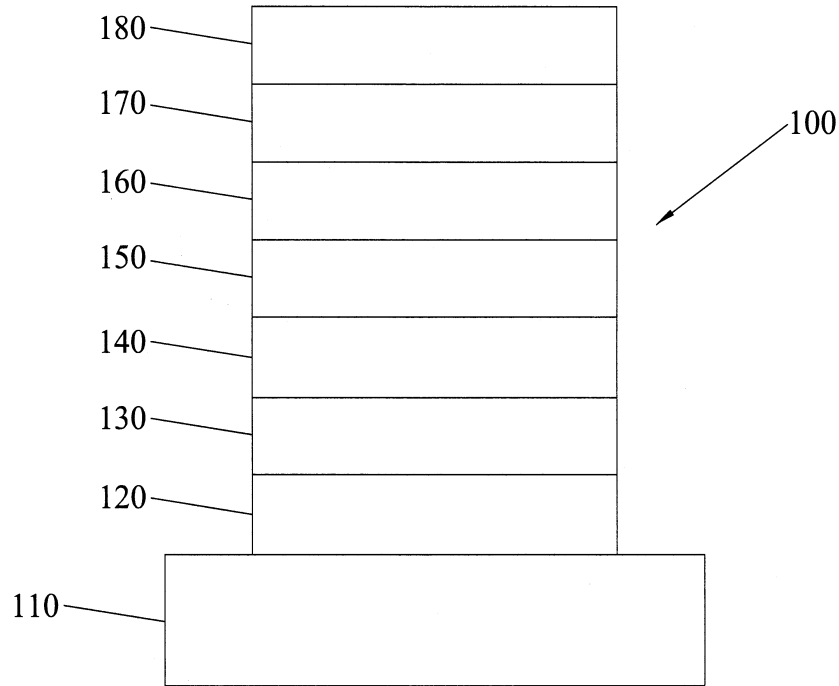
따라서, 본 발명의 유기 EL 소자는 평판 디스플레이, 모바일폰 디스플레이, 평면 발광 소자의 특징을 이용하는 광원, 간판에 응용될 수 있으며, 높은 기술적 가치를 갖는다.

[0149]

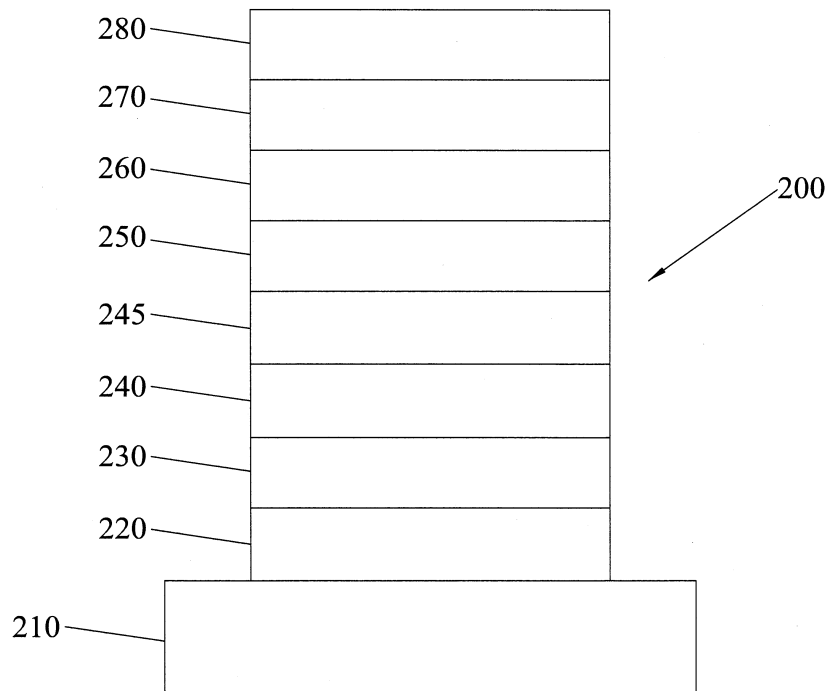
본 발명은 대표적인 바람직한 구현예들을 사용하여 설명되었다. 그러나, 본 발명의 범위가 기술된 구성들로 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 따라서, 특허청구범위는 모든 이러한 변형 및 유사한 구성을 포함하도록 가장 넓은 해석에 따라야 한다.

도면

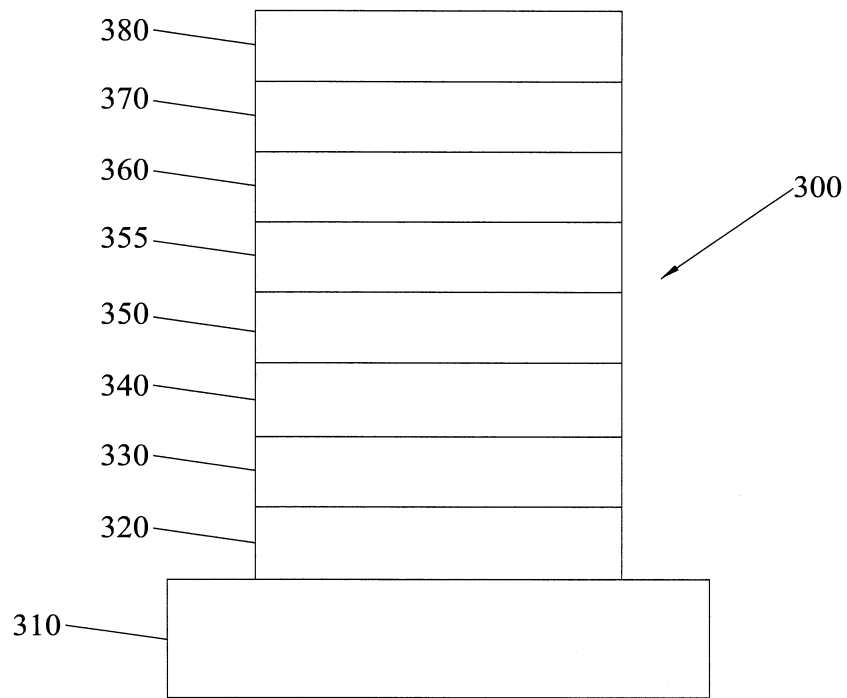
도면1



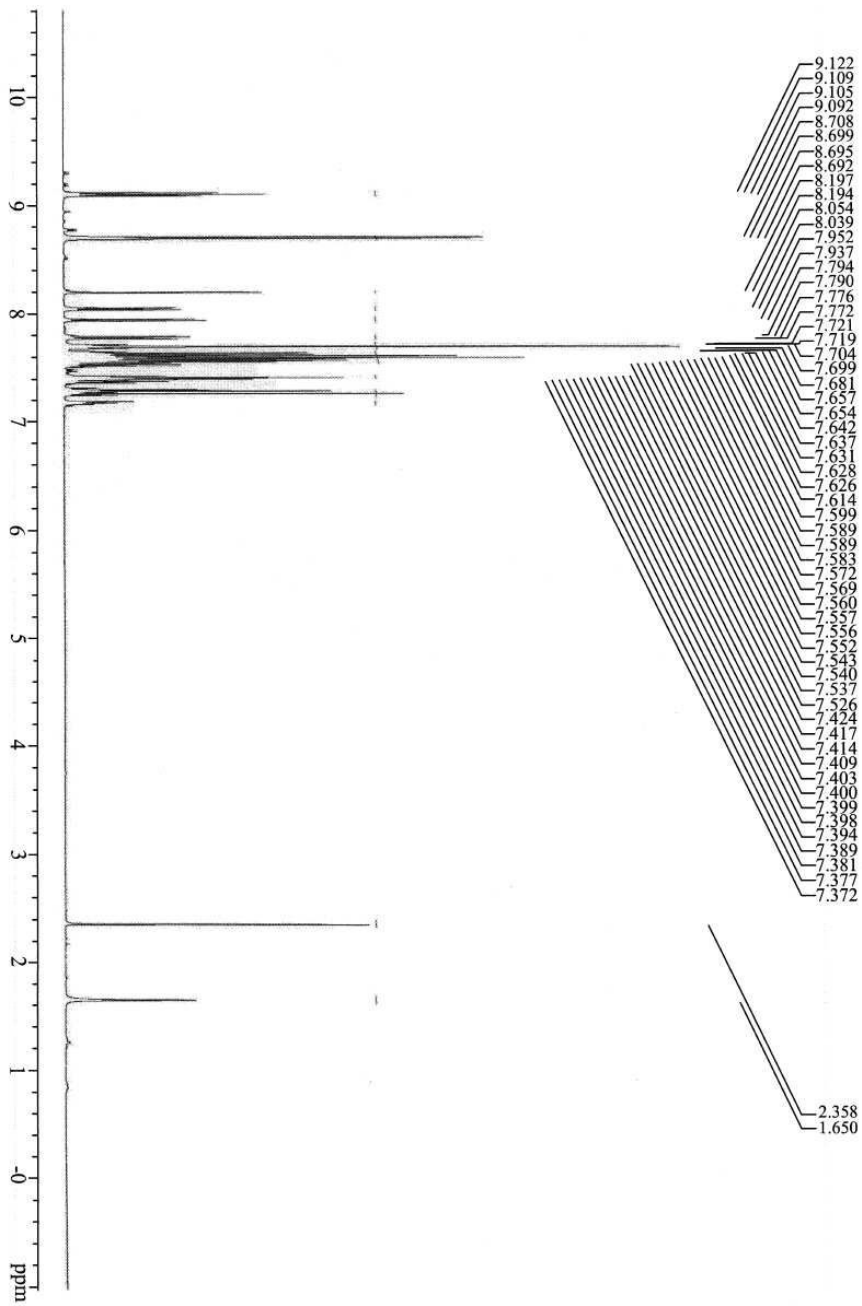
도면2



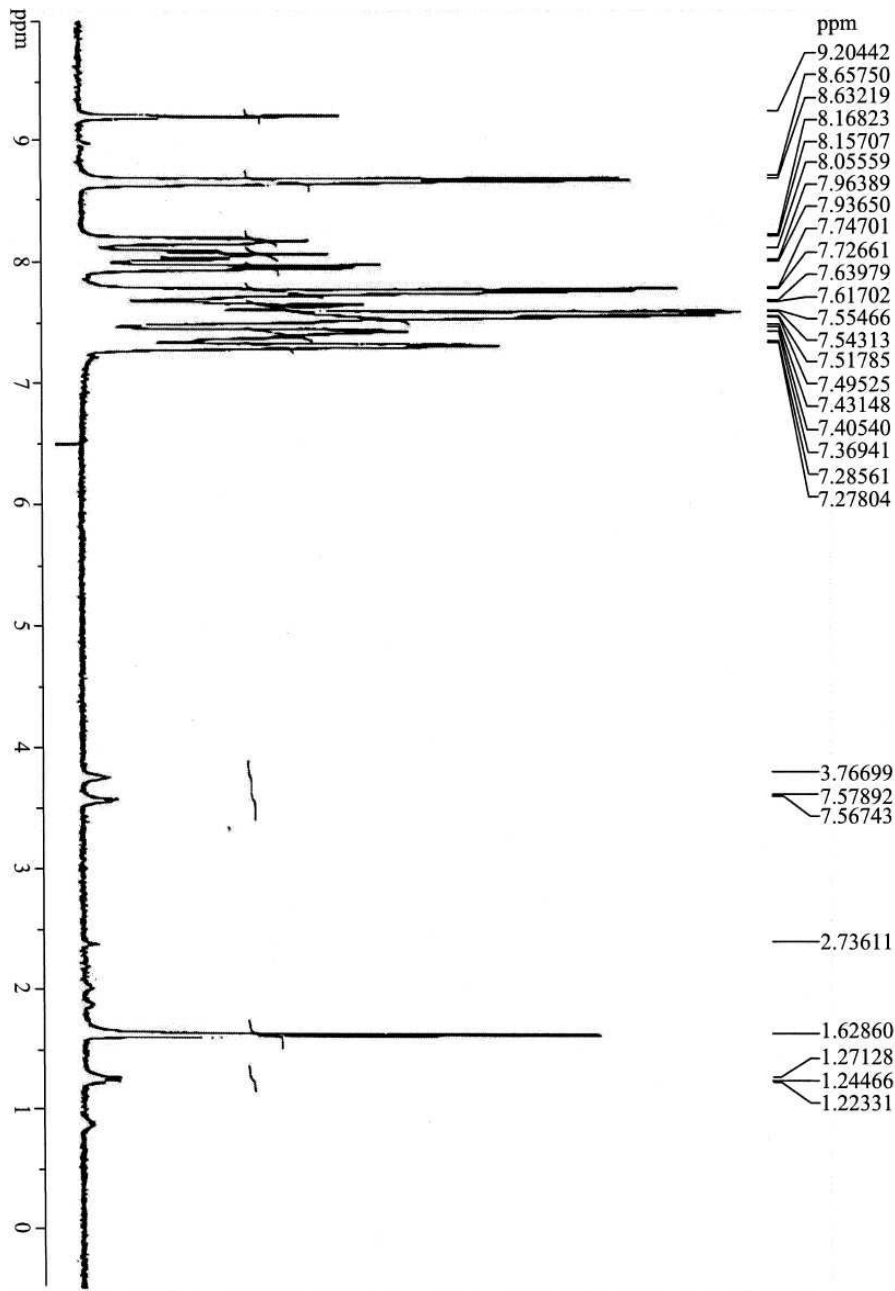
도면3



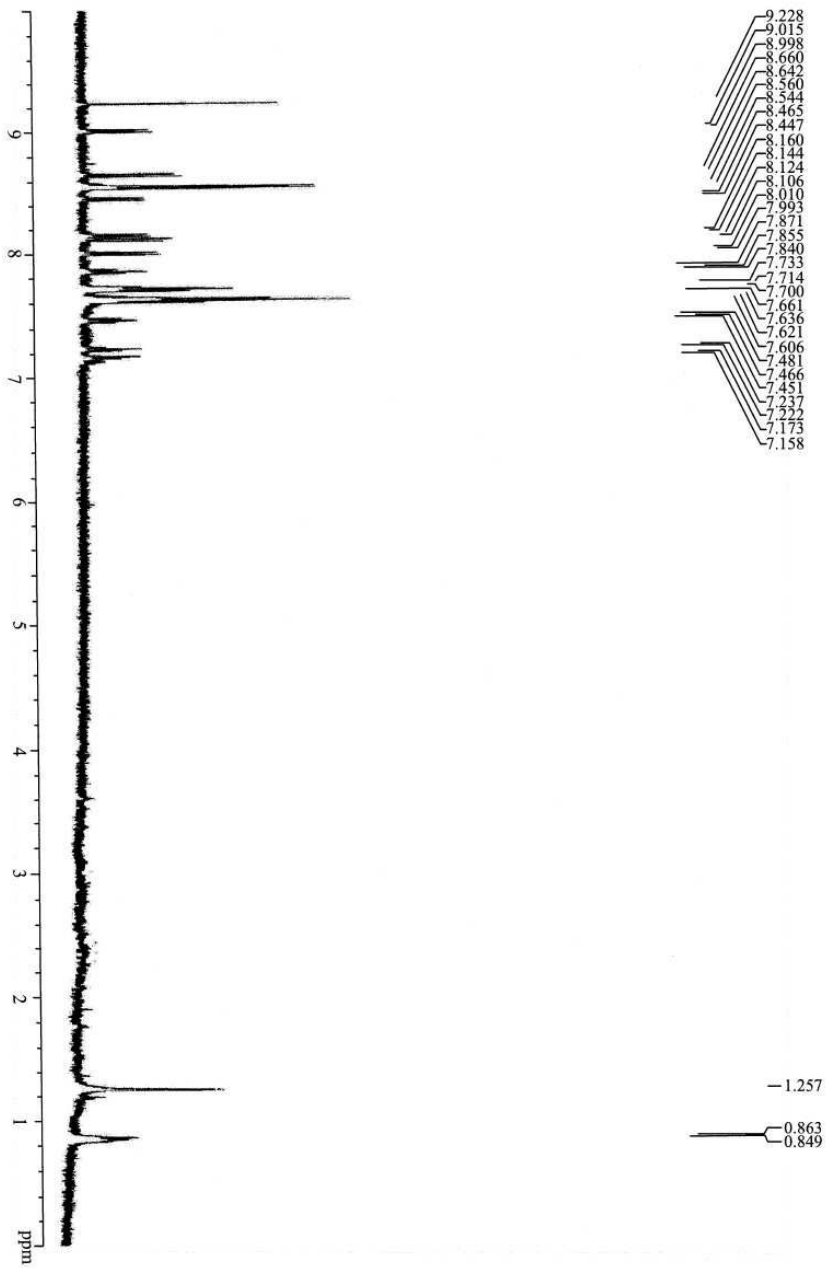
도면4



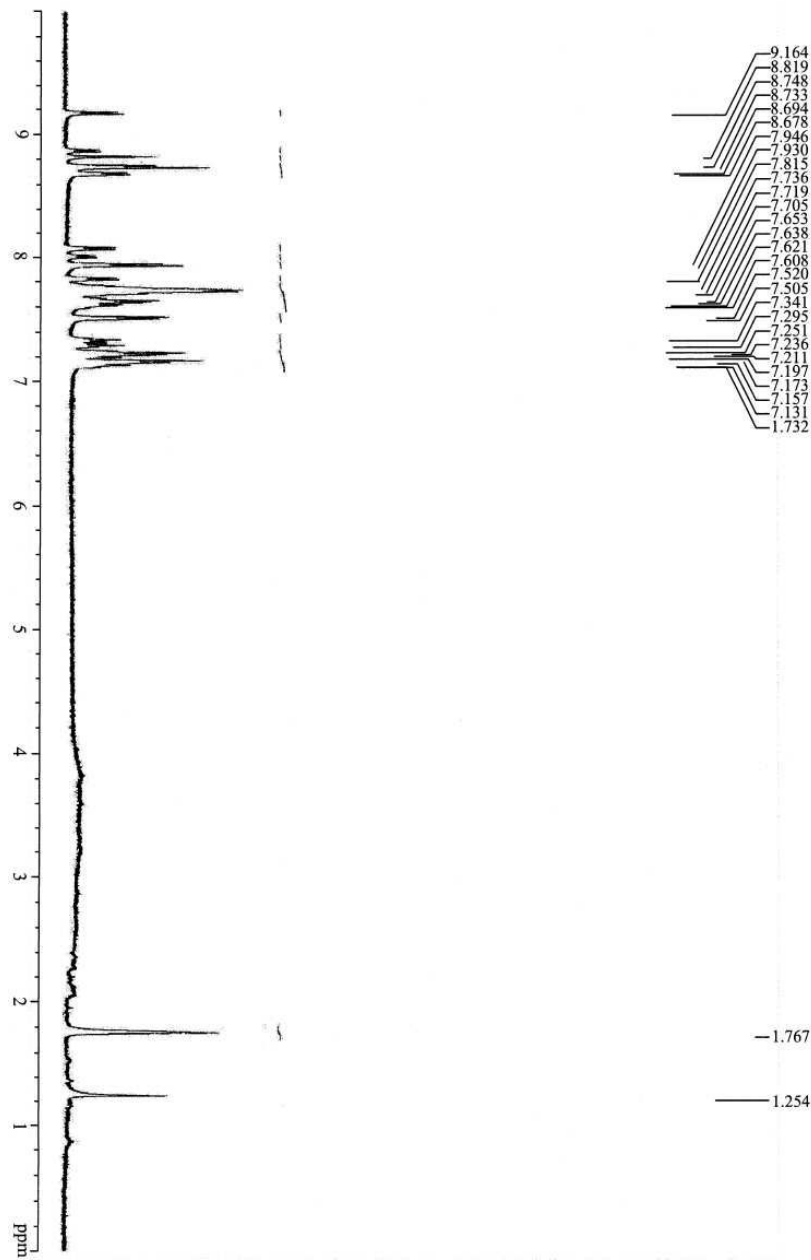
도면5



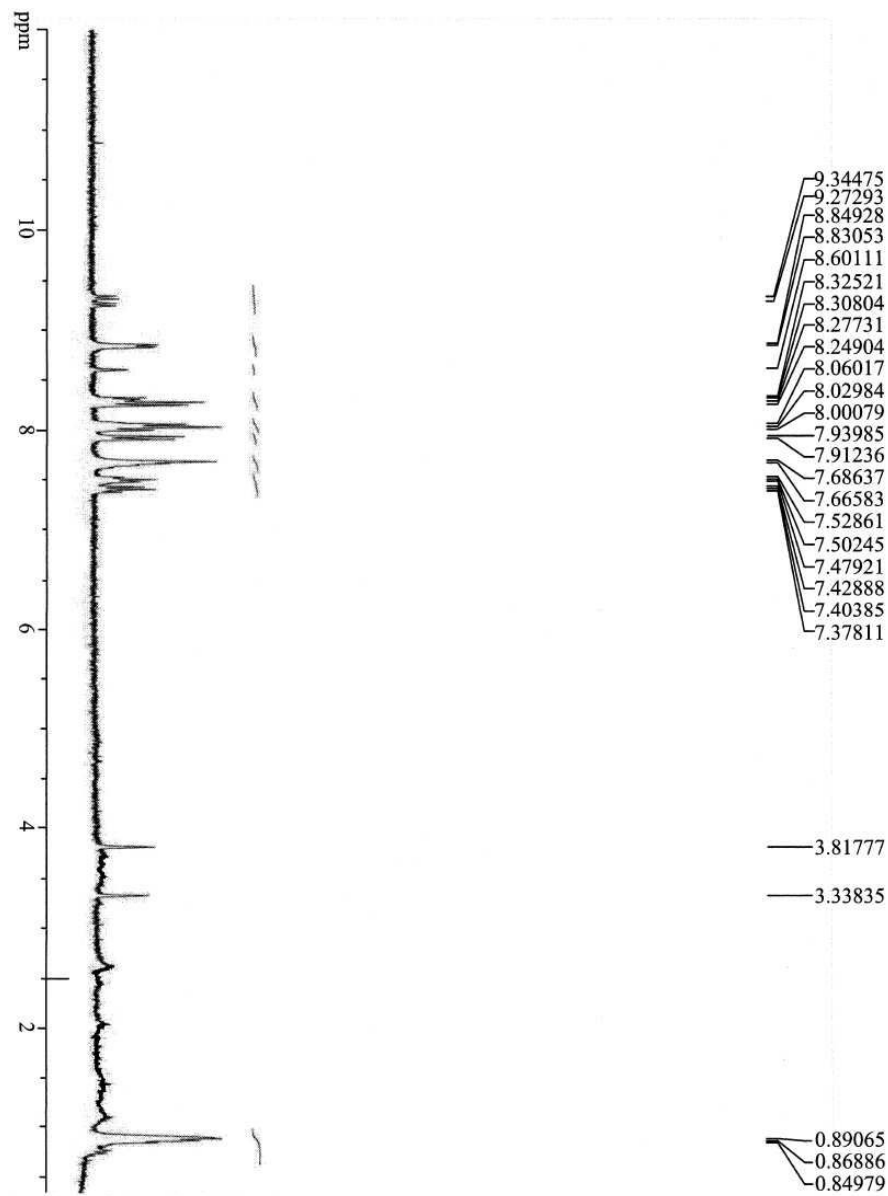
도면6



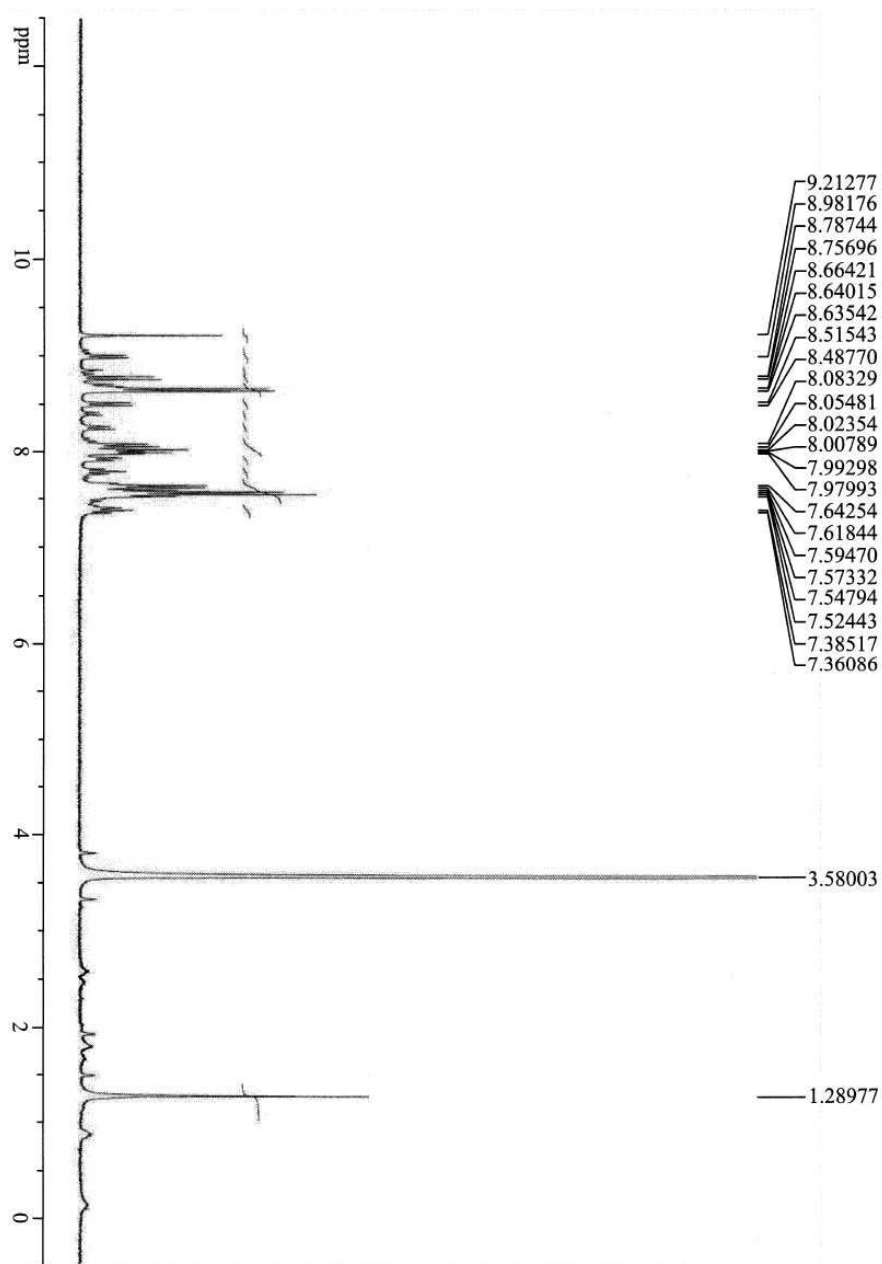
도면7



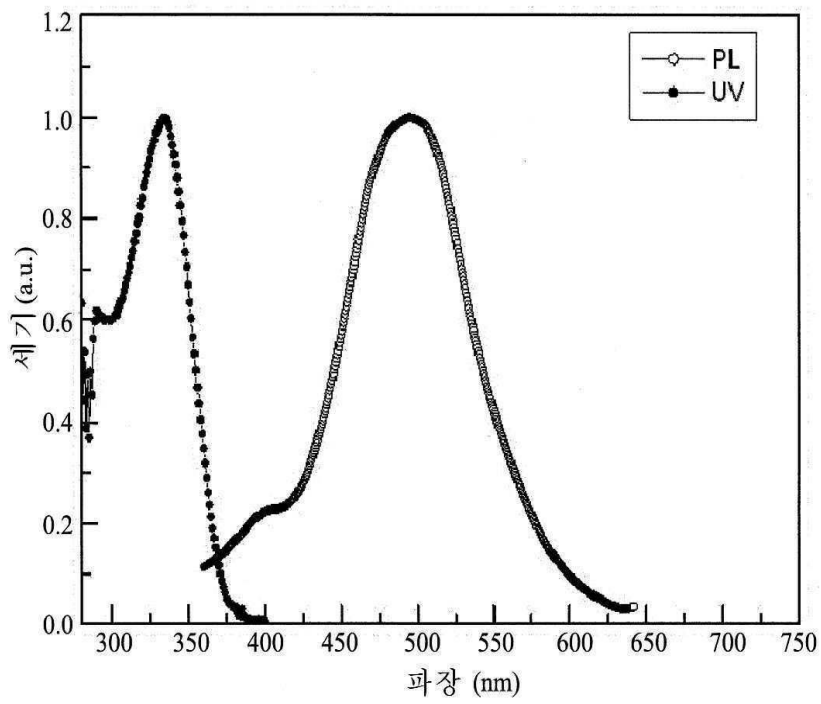
도면8



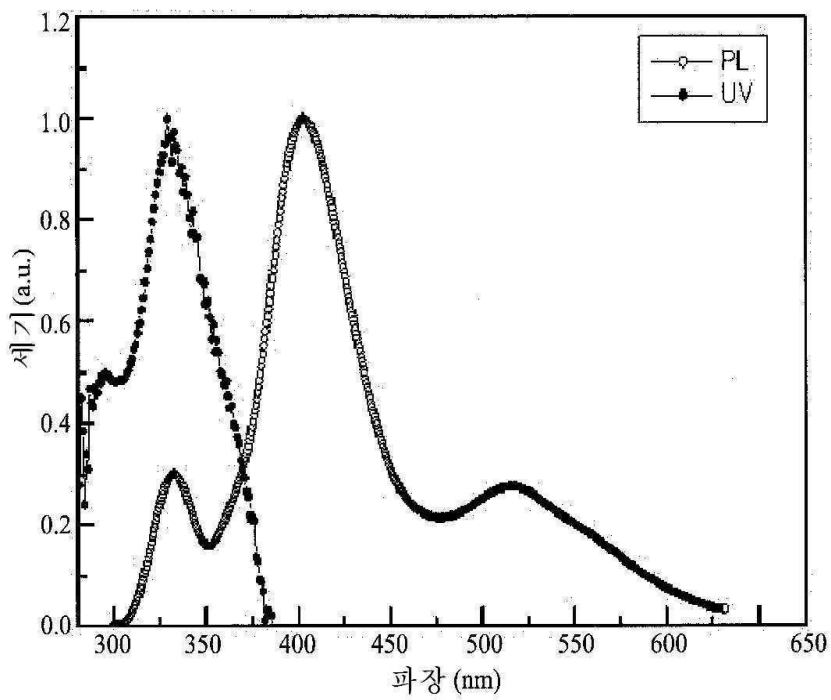
도면9



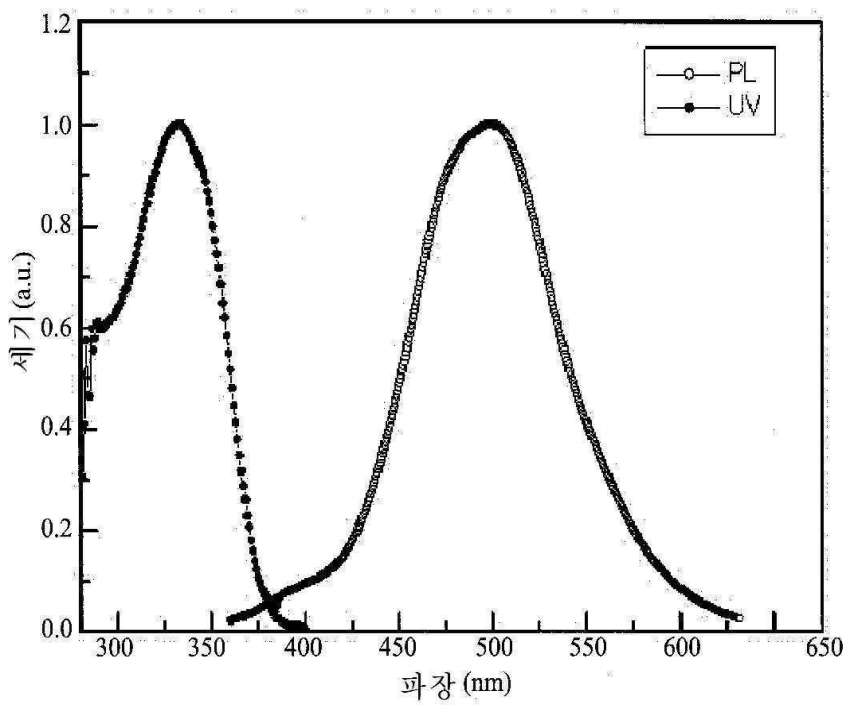
도면10



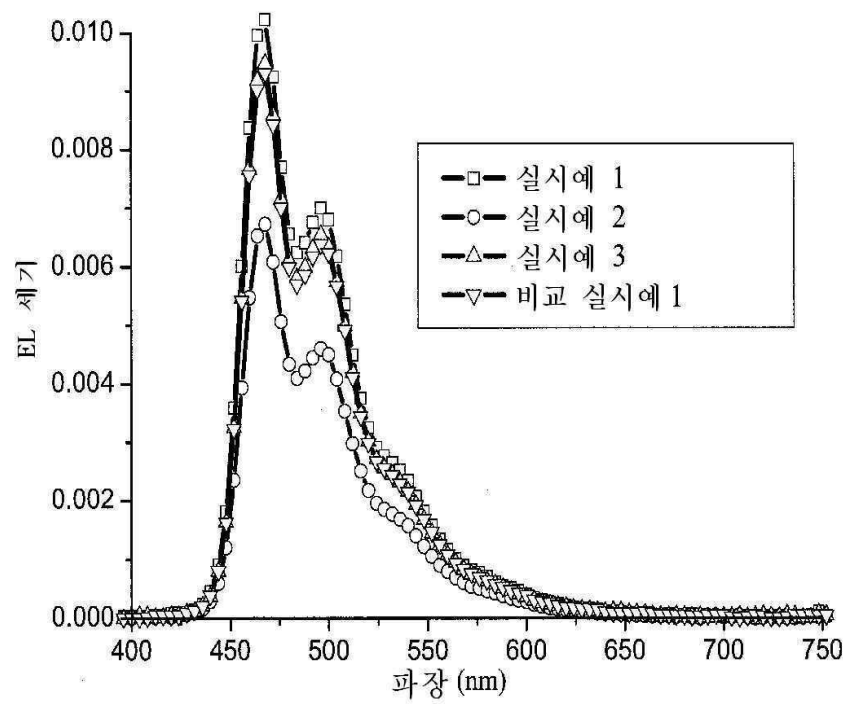
도면11



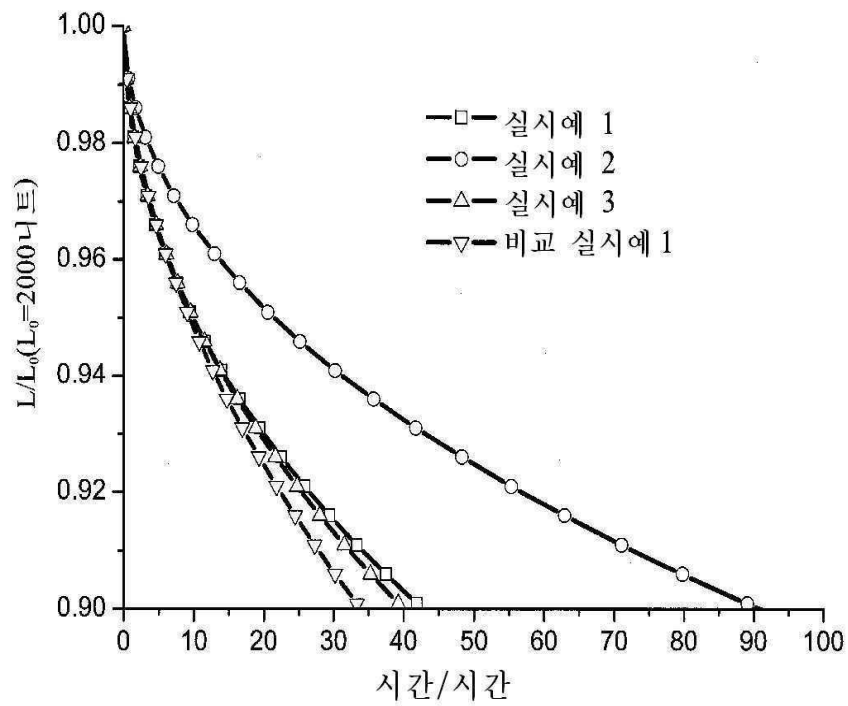
도면12



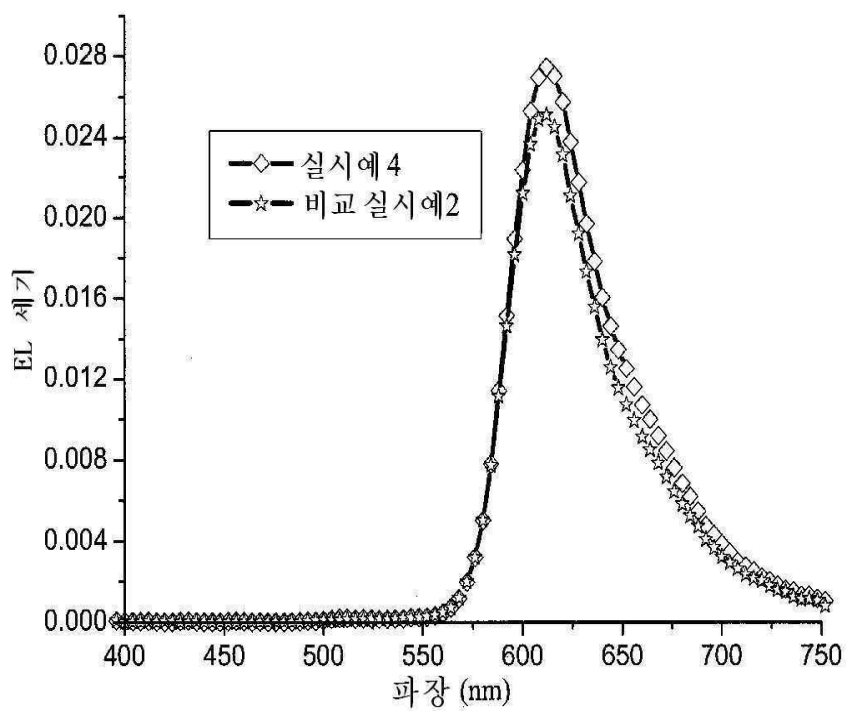
도면13



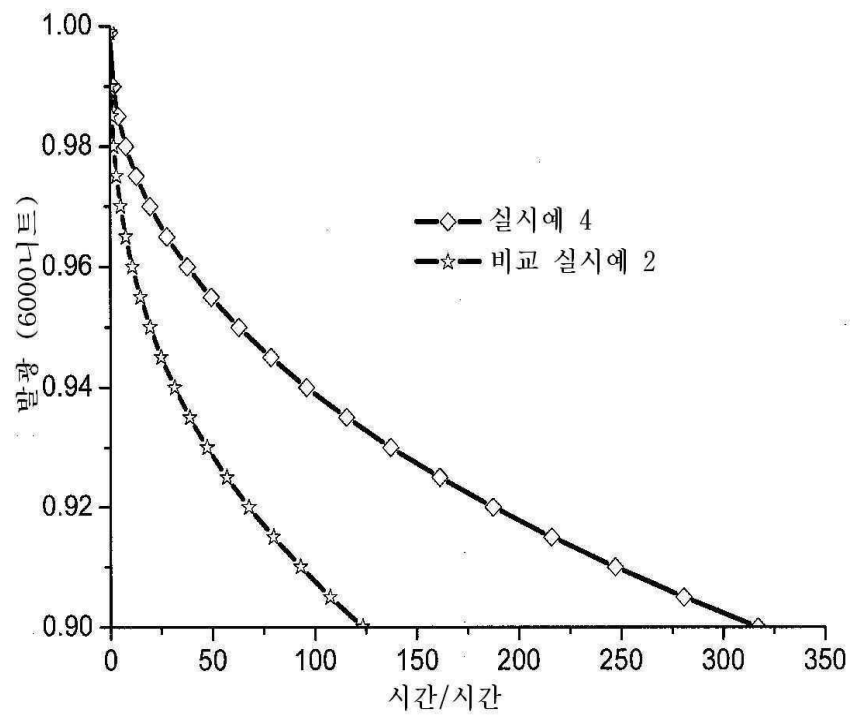
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	标题：用于有机发光器件的化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020130022391A	公开(公告)日	2013-03-06
申请号	KR1020120093318	申请日	2012-08-24
申请(专利权)人(译)	雷光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	雷光电科技有限公司		
[标]发明人	BALAGANESAN BANUMATHY 발라가네산바누마띠 FU YI HUAN 푸이후안 CHIANG KUN FENG 치앙쿤펑 LIN FANG SHIH 린팡쉬 YE ZHENG FENG 예정펑 CHU CHANG YING 추창잉		
发明人	발라가네산,바누마띠 푸,이 후안 치앙,쿤 펑 린,팡 쉬 예,정 펑 추,창 잉		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/185 C07D413/14 H05B33/14 C09K2211/1044 H01L51/0085 C07D487/16 H01L51/0072 C07D417/14 H01L51/56 C07D403/14 C07D409/14 H01L51/0071 C07D401/14 H01L51/5072 C09K11 /06 C09K2211/1029 C09K2211/1011 C07D235/08 H01B1/12 H01L51/0067 H01L51/0061 C07C309/36 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5024		
代理人(译)	MIN SON		
优先权	13/492036 2012-06-08 US 61/527683 2011-08-26 US		
其他公开文献	KR101467039B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供用于有机发光器件的化学式 (I) 的化合物：在图像存在 (专业参考) 化学式中，它与X 1，X 2，X 3，Y相同，Ar 1，Ar 2，Ar 3，Ar 4，Ar 5，Ar 6和Ar 7在本说明书中规定。

