



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0077871
(43) 공개일자 2011년07월07일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0134543

(22) 출원일자 2009년12월30일

심사청구일자 2009년12월30일

(71) 출원인

주식회사 두산

서울 중구 을지로6가 18-12

(72) 발명자

권수진

경기도 용인시 기흥구 상갈동 금화마을 주공아파트 309동 705호

김태형

경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아파트 501동 703호

김경수

대전시 유성구 하기동 송림마을 305-1905

(74) 대리인

김기효, 조우제

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

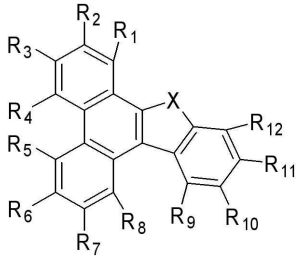
본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 본 발명의 상기 화합물을 유기 전계 발광 소자에 적용, 바람직하게는 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료, 형광층 혹은 인광층의 호스트 재료, 전자 수송 및 주입 재료로 적용하여 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

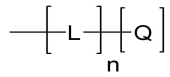
하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

X는 CR₁₃R₁₄, NR₁₅, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiR₁₆R₁₇로 이루어진 군에서 선택되고,



R₁ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로

n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 동시에 0인 경우는 제외되고;

하나 이상의 L은 각각 독립적으로 CA¹A², NA³, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiA⁴A⁵로 이루어진 군에서 선택되며, A¹

내지 A⁵는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C40 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴이고, A¹과 A², A⁴와 A⁵는 서로 결합하여 환상 고리를 형성할 수 있으며;

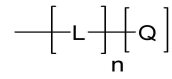
하나 이상의 Q는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴) C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C60 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 헤테로환이며;

R₁ 내지 R₁₂는 인접하는 기와 서로 결합하여 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있으며;

R₁₃과 R₁₄, R₁₆과 R₁₇은 서로 결합하여 환상 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,



상기 R₁ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 n이 0이고 m이 1 내지 10의 정수인 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 R₁ 내지 R₁₇의 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴아민, 디아릴아민, 아릴옥시, 아릴, 헤테로아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 축합 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 및 축합 폴리사이클릭 방향족 헤테로환의 치환기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 아민, C1-C20 알킬, C1-C20 알킬아민, C1-C20 알킬실릴, C6-C30 아릴, (C6-C30 아릴) C1-C20 알킬, C1-C20 알콕시, C6-C30 아릴옥시, C6-C30 아릴티오, 핵원자수 5 내지 20의 헤테로아릴, 핵원자수 5 내지 20의 축합 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 및 핵원자수 5 내지 20의 축합 폴리사이클릭 방향족 헤테로환으로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 전계발광 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 유기층은 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 화합물은 인광 호스트 물질 또는 형광 호스트 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 화합물은 인광 게스트 물질 또는 형광 게스트 물질인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 유기 전계 발광 소자에 적용, 바람직하게는 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료, 형광층 혹은 인광층의 호스트 재료, 전자 수송 및 주입 재료로 적용하여 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)는 저 전압구동, 자기발광, 경량 박형, 광 시야각 그리고 빠른 응답속도 등의 여러가지 장점을 가지고 있어 LCD를 대체할 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로서 최근 가장 연구가 활발히 이루어지고 있다.

- [0003] 미국 특허 제 4,356,429 호에서, 탕(Tang)은 유기 발광 매체는 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 놓인 2개의 유기층을 포함하는 이층 구조의 유기 EL 소자를 개시하였다. 즉, 상기 유기 EL 소자는, 양극에 인접한 정공 수송층(hole transporting layer)이 정공 수송물질을 함유하여 유기 EL 소자 내에서 정공(hole)만을 주로 발광층에 전달하고, 음극에 인접한 전자 수송층이 전자 수송물질을 함유하여 유기 EL 소자내에서 전자만을 주로 전달하도록 선택된 이층구조로서, 높은 발광 효율을 달성하여 상당부분 유기 EL 소자의 기술을 개선시켰다. 따라서 발광 효율적인 면에서 정공 주입층 (hole injection layer), 정공 수송층, 정공 차단층(hole blocking layer) 등을 포함하는 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 기대하기는 어려운 실정이다.
- [0004] 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의해 적층형 소자에 의한 저전압 구동 유기 EL 소자가 보고된 이래(C. W. Tang 및 S. A. Vanslyke의 문헌 "Applied Physics Letters, 51권, 913 페이지, 1987년" 등), 유기 재료를 구성 재료로 하는 유기 EL 소자에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0005] 탕 등은 트리스(8-하이드록시퀴놀리놀알루미늄)을 발광층에, 트리페닐디아민 유도체를 정공 수송층에 이용하고 있다.
- [0006] 적층 구조의 이점으로서, 발광층에 대한 정공의 주입 효율을 높이는 점, 음극으로부터 주입된 전자를 블로킹하여 재결합에 의해 생성되는 여기자의 생성 효율을 높이는 점, 및 발광층내에서 생성한 여기자를 가두는 점을 들 수 있다. 이러한 예의 유기 EL 소자의 구조로서는, 정공 수송(주입)층, 전자 수송 발광층의 2층형, 정공 수송(주입)층, 발광층, 전자 수송(주입)층의 3층형 등이 잘 알려져 있다. 이러한 적층형 구조 소자에서는 주입된 정공과 전자의 재결합 효율을 높이기 위해, 소자 구조나 형성 방법에 대한 고안이 이루어지고 있다.
- [0007] 또한, 발광 재료로서 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착체 등의 킬레이트 착체, 쿠마린 유도체, 테트라페닐뷰타 다이엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역의 발광을 얻을 수 있다고 보고되었으며, 이에 따라 컬러 표시 소자의 실현이 기대되고 있다.
- [0008] 유기 EL 소자의 실용화에 있어서는, 장시간의 구동 안정성 및 차량 탑재 등에 있어서의 고온 환경하에서의 구동 안정성이나 보존 안정성 등이 요구되고 있다. 특히, 이들 환경하에서 구성 재료가 결정화되어 소자의 발광 균일성이 손상되는 것이 크게 문제시 되고 있다. 장시간의 구동에 있어서는, 소자 자체의 발열에 의한 온도 상승이나 외적 환경 변화에 의한 열에 의해, 소자의 구성 재료는 큰 열변동을 받게 되고, 그 결과, 유기 화합물이 쉽게 결정화되는 것으로 알려져 있다. 결정화는 소자의 단락이나 결함을 발생시키고, 발광면의 균일성을 손상시킬 뿐 아니라, 발광 정지에 이르는 경우도 있다. 이 때문에, 이러한 결정화를 억제하는 기술에 대한 연구도 함께 이루어지고 있다.
- [0009] 발광 재료로서 페닐안트라센 유도체를 이용한 소자가 일본 특허 공개 제 1996-012600호 공보에 개시되어 있다. 이러한 안트라센 유도체는 청색 발광 재료로 사용되지만, 소자 수명을 늘리도록 박막의 안정성이 요구되고 있었다. 그러나 종래의 모노안트라센 유도체는 결정화되어 박막이 파괴되는 경우가 많아 개선이 요구되었다. 또한, 일본특허 공개 제 2002-154993호 공보에는, 안트라센 고리와 플루오렌 고리가 직접 결합한 화합물을 이용한 발광 소자가 개시되어 있지만, 고온하에서 개선된 발광 균일성을 제공하지는 못한다.
- [0010] 안트라센의 9, 10 위치에 스피로플루오렌을 치환한 발광 재료가 개시되어 있다(일본 특허 공개 제 2002-121547호 공보). 그러나, 이러한 발광 재료는 결정화에 대해서는 개선이 되어 있지만, 분자량이 큰 스피로플루오렌 골격을 두 군데 가지고 있기 때문에, 증착 온도가 400℃로 매우 높다. 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 불균질 부분이 존재하여, 전기장이 이 부분에 집중하여 소자의 열화 및 파괴를 가져오는 것으로 보고되고 있다.
- [0011] 유기층은 통상적으로 비결정질 상태로 사용되며, 유기 EL 소자는 전류 주입형 소자이기 때문에, 사용되는 재료가 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖는다면, 사용 중 발생하는 열이 유기 EL 소자의 열화를 초래하여 소자의 수명을 단축시키게 된다. 이에, 높은 유리전이온도를 갖는 재료가 바람직하다.
- [0012] 따라서 유기 EL 소자의 발광효율을 향상시키고, 높은 열적 안정성과 높은 유리전이온도를 갖는 우수한 재료에 대한 개발이 절실히 요구된다.

발명의 내용

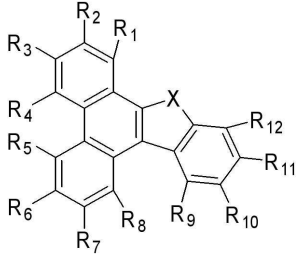
해결 하고자하는 과제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료, 형광층 혹은 인광층의 호스트 재료, 전자 수송 및 주입 재료로 적용 가능한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하여 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

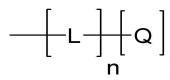
과제 해결수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0015] 상기 식에서,
 [0016] X는 CR₁₃R₁₄, NR₁₅, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiR₁₆R₁₇로 이루어진 군에서 선택되고,
 [0017]



[0018] R₁ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로
 [0019] n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 동시에 0인 경우는 제외되고;

[0020] 하나 이상의 L은 각각 독립적으로 CA¹A², NA³, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiA⁴A⁵로 이루어진 군에서 선택되며, A¹ 내지 A⁵는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C40 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴이고, A¹과 A², A⁴와 A⁵는 서로 결합하여 환상 고리를 형성할 수 있으며;

[0021] 하나 이상의 Q는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴) C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C60 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 헤테로환이며;

[0022] R₁ 내지 R₁₂는 인접하는 기와 서로 결합하여 축합(fused) 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0023] R₁₃과 R₁₄, R₁₆과 R₁₇은 서로 결합하여 환상 고리를 형성할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 상술된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다.

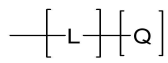
효과

[0025] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 형광 및 인광 특성을 모두 가질 수 있으며 열적 안정성이 우수하여 청색, 녹색, 적색의 형광 또는 인광 호스트 재료로 채택될 경우 저 전력, 고 효율, 고 휘도 및 향상된 내구성과 수명을 확보할 수 있다. 또한, 분자 내의 전자 특성 치환기와 정공 특성 치환기를 모두 포함함으로써, 양극과 음극 사이에 1층 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및/또는 전자 수송층 재료로도 응용될 수 있다. 따라서 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 EL 소자는 발광성능 및 수명 면에서 크게 향상될 수 있어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 하나 이상의 페난트렌 유도체 모이어티(moiety)를 가진 화합물로서, 인광 호스트 물질, 형광 호스트 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 주입 물질 및/또는 전자 수송 물질로서 유기 EL 소자에 사용될 수 있다.

[0027] 본 발명의 화학식 1의 화합물에서, X는 CR₁₃R₁₄, NR₁₅, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiR₁₆R₁₇로 이루어진 군에서 선택된다.



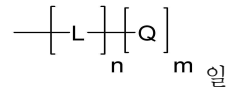
[0028] R₁ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로

n m 이며, n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 동시에 0인 경우는 제외되고; 하나 이상의 L은 각각 독립적으로 CA¹A², NA³, O, S, S(=O), S(=O)₂ 및 SiA⁴A⁵로 이루어진 군에서 선택되며, A¹ 내지 A⁵는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알킬닐, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C40 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴이고, A¹과 A², A⁴와 A⁵는 서로 결합하여 환상 고리를 형성할 수 있으며; 하나 이상의 Q는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알킬닐, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴) C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C60 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C30 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C6-C60 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 헤테로환이다.

[0029] 바람직하게는, A¹ 내지 A⁵는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알킬닐, 치환 또는 비치환된 C3-C20 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴) C1-C20 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C30 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 30의 헤테로아릴이고, A¹과 A², A⁴와 A⁵는 서로 결합하여 핵원자수 5 내지 8의 환상 고리를 형성할 수 있으며; 하나 이상의 Q는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C20 알킬닐, 치환 또는 비치환된 C3-C20 사이클로알킬, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬, (치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴) C1-C20 알킬, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알콕시, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C30 디아릴아민, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 30의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C1-C20 알킬실릴, 치환 또는 비치환된 C6-C30 아릴실릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 20의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 20의 축합(fused) 폴리사이클릭 방향족 헤테로환이다.

[0030] R₁ 내지 R₁₂는 인접하는 기와 서로 결합하여, 예를 들어 핵원자수 5 내지 50의 축합(fused) 지방족 고리, 축합

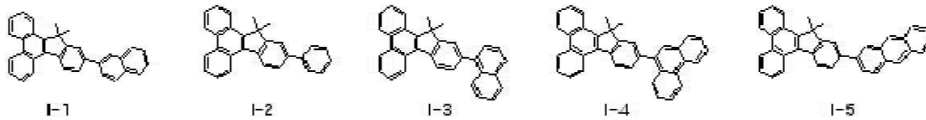
방향족 고리, 축합 헤테로지방향족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성할 수 있으며, R₁₃과 R₁₄, R₁₆과 R₁₇은 서로 결합하여 환상 고리, 예를 들어 핵원자수 5 내지 8의 환상 고리를 형성할 수 있다.



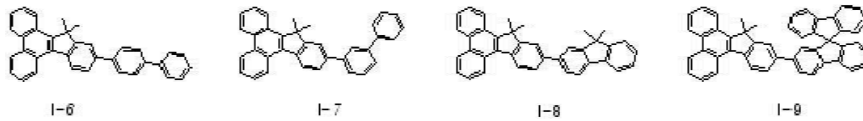
[0031] R₁ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 n이 0이고 m이 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수인 수 있다.

[0032] 상기 R₁ 내지 R₁₇의 알킬, 알케닐, 알키닐, 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 아릴알킬, 알콕시, 아릴아민, 디아릴아민, 아릴옥시, 아릴, 헤테로아릴, 알킬실릴, 아릴실릴, 축합 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 및 축합 폴리사이클릭 방향족 헤테로환은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 니트릴, 니트로, 아민, C1-C20 알킬, C1-C20 알킬아민, C1-C20 알킬실릴, C6-C30아릴, (C6-C30 아릴) C1-C20알킬, C1-C20 알콕시, C6-C30 아릴옥시, C6-C30 아릴티오, 핵원자수 5 내지 20의 헤테로아릴, 핵원자수 5 내지 20의 축합 폴리사이클릭 방향족 탄화수소, 및 핵원자수 5 내지 20의 축합 폴리사이클릭 방향족 헤테로환으로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 이들 치환체는 C6-C30 아릴, 핵원자수 5 내지 20의 헤테로아릴 등으로 추가적으로 치환될 수 있다.

[0033] 하기 화학식들은 본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.

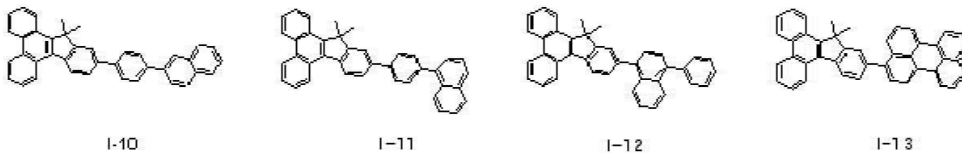


[0034]

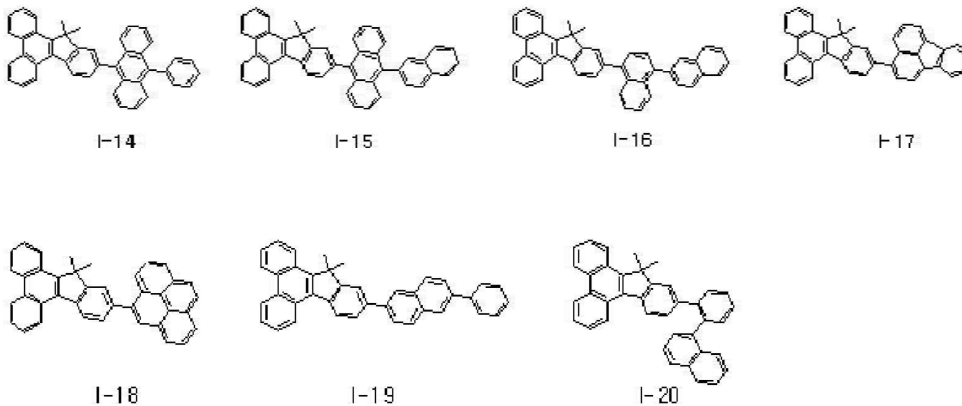


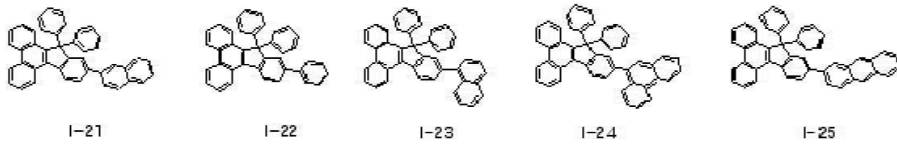
[0035]

[0036]

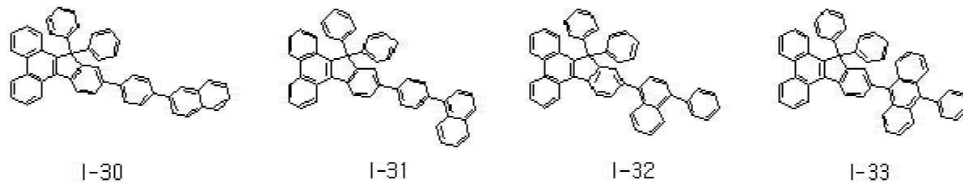
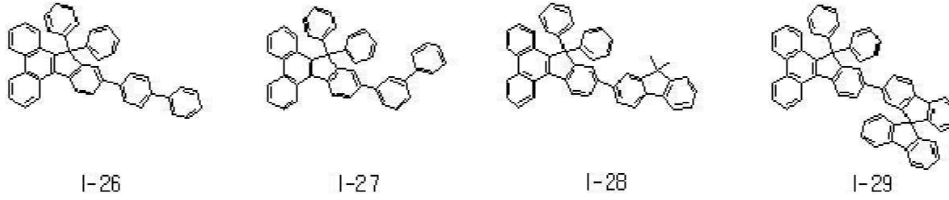


[0037]

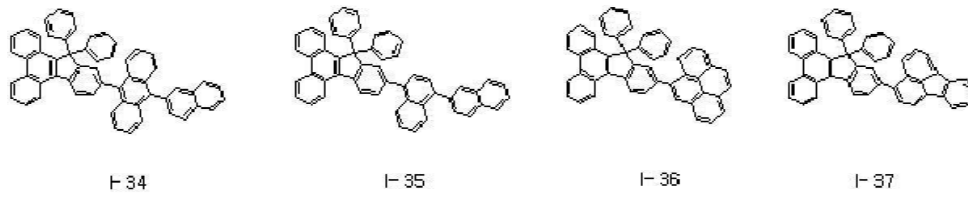




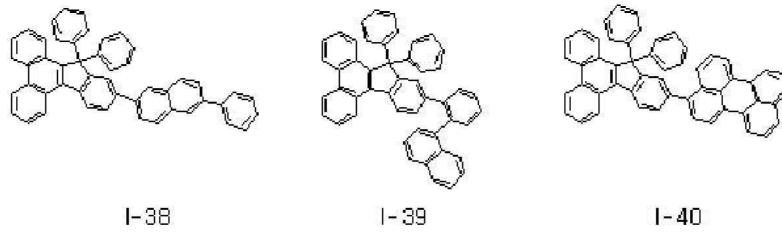
[0038]



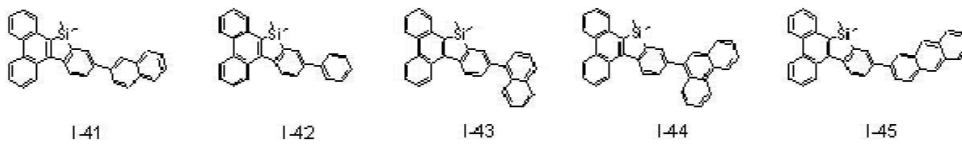
[0039]



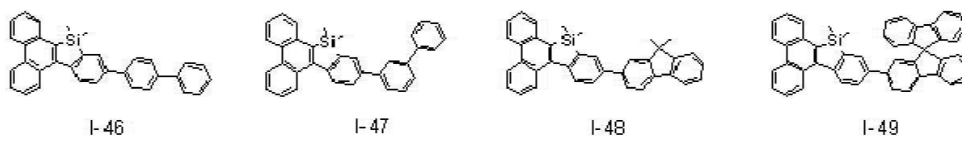
[0040]

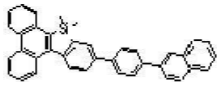


[0041]

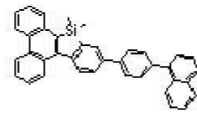


[0042]

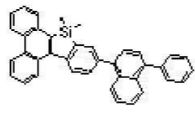




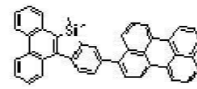
I-50



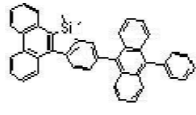
I-51



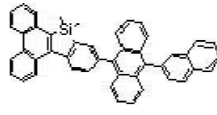
I-52



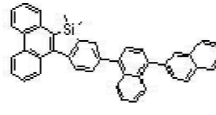
I-53



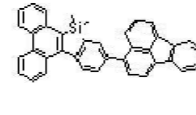
I-54



I-55

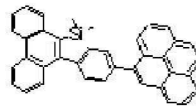


I-56

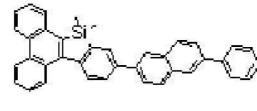


I-57

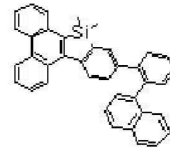
[0043]



I-58

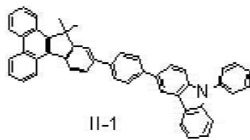


I-59

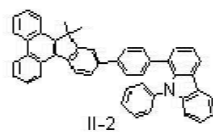


I-60

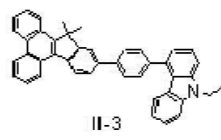
[0044]



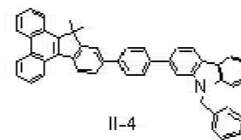
II-1



II-2

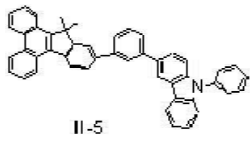


II-3

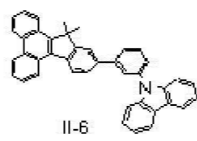


II-4

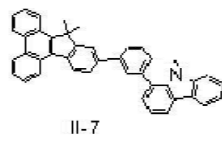
[0045]



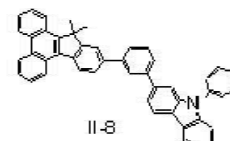
II-5



II-6

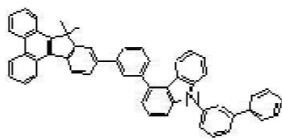


II-7

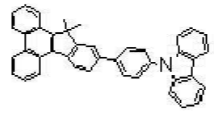


II-8

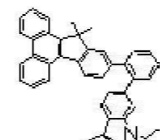
[0046]



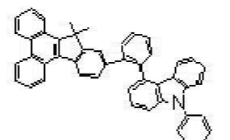
II-9



II-10

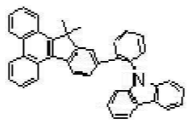


II-11

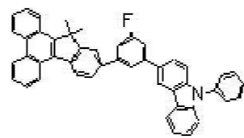


II-12

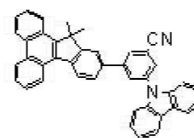
[0047]



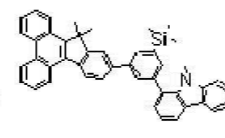
II-13



II-14

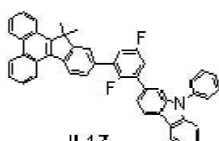


II-15

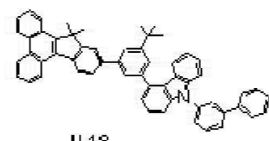


II-16

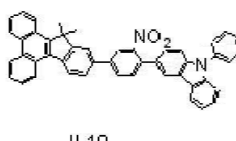
[0048]



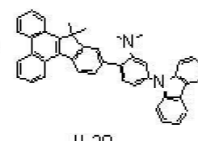
II-17



II-18



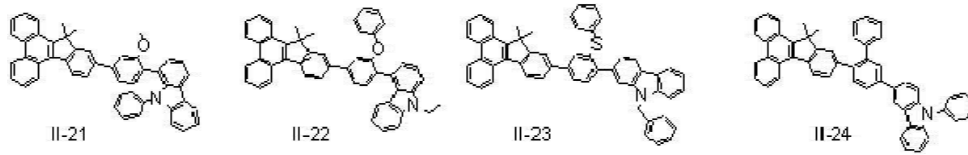
II-19



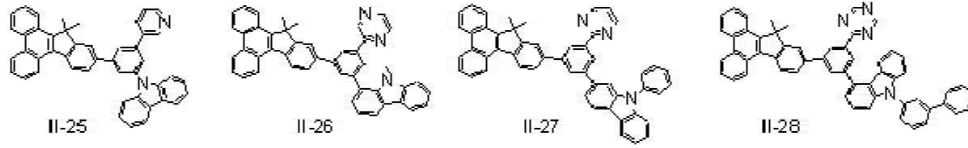
II-20

[0049]

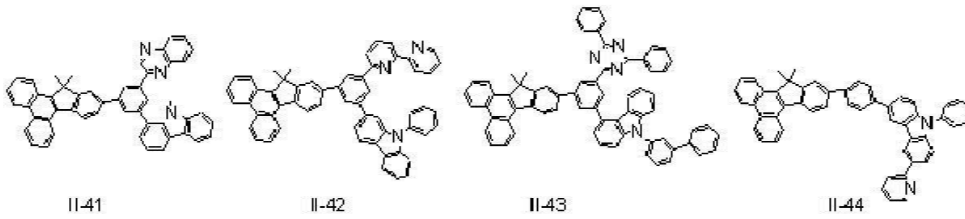
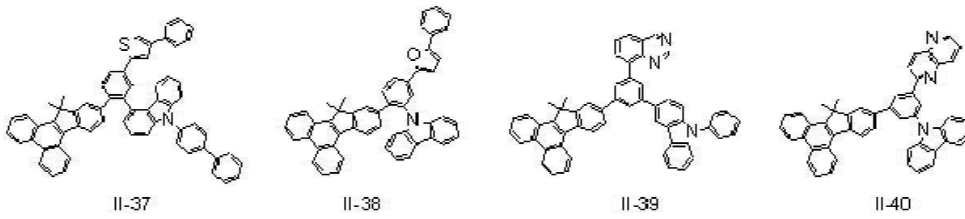
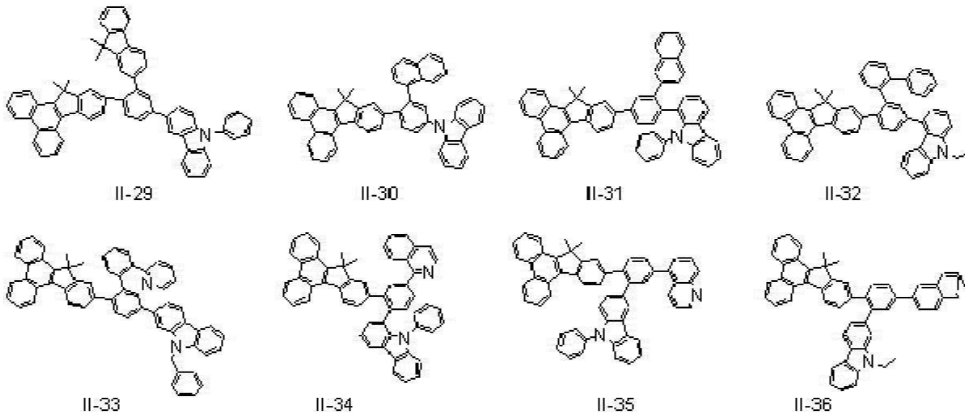
[0050]



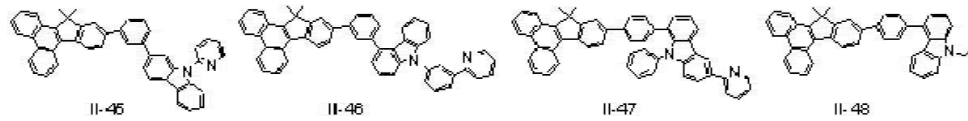
[0051]



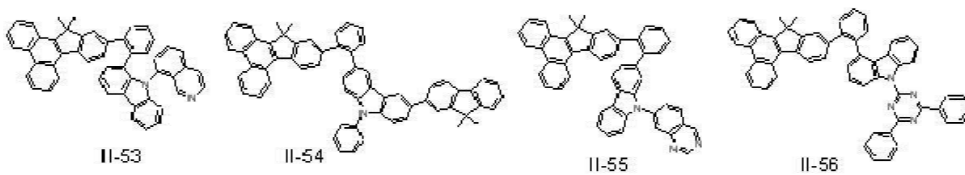
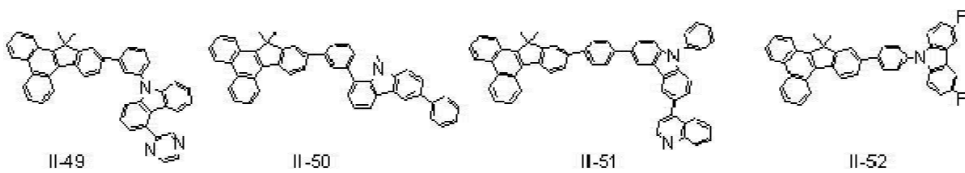
[0052]



[0053]



[0054]



- [0055] 본 발명에서 사용된 "비치환된 축합 폴리사이클릭 방향족 탄화수소"는 5- 내지 8-원(membered)의 방향족 고리들이 서로 축합되어 형성된, 핵원자수 5 내지 50, 바람직하게는 5 내지 20의 방향족 부위를 의미하며, 이의 비-제한적인 예로는 플루오렌, 페난트렌 등이 있다.
- [0056] "비치환된 축합 폴리사이클릭 방향족 헤테로환(heterocycle)"은 5- 내지 6-원(membered)의 방향족 고리들이 서로 축합되어 핵원자수 5 내지 50, 바람직하게는 5 내지 20의 방향족 부위를 형성하되, 축합에 의해 형성된 고리들 중 적어도 하나에서 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로원자로 치환된 방향족 부위를 의미한다. 이의 비-제한적인 예로는 카바졸 등이 있다.
- [0057] "비치환된 헤테로사이클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40, 바람직하게는 3 내지 30의 비-방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이의 비-제한적인 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있다.
- [0058] "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 60, 바람직하게는 5 내지 30의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있고, 나아가 아릴기와 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다. 본 발명에서 헤테로아릴과 방향족 헤테로환은 중첩적인 의미로 사용될 수도 있다.
- [0059] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다 (J.Org.Chem. 73:7369-7372 (2008) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [0060] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는, 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 상기 화학식 1의 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 발광층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 본 발명에서 발광층은 인광 도판트 재료 또는 형광 도판트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 정공수송 물질, 정공주입 물질 및/또는 전자수송물질로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다. 또한, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 인광 게스트(guest) 물질 또는 형광 게스트 물질일 수도 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 화학식 1의 화합물은 인광 호스트 또는 형광 호스트, 특히 바람직하게는 인광 호스트로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 화합물은 150℃ 이상의 높은 유리 전이 온도를 가지고 있어, 이러한 화합물을 유기 EL 소자의 유기층으로 사용할 경우 유기 EL 소자 내에서 결정화가 최소화되기 때문에 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 및 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 유기 EL 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기관, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 이때 상기 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기층 계면에 절연층 또는 접촉층이 삽입될 수도 있다.
- [0066] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 상기 유기층은 진공 증착이나 용액 도포에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [0067] 본 발명의 유기 EL 소자는, 유기층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표현된 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기층 및 전극을 형성할 수 있다.
- [0068] 예컨대, 기관으로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

[0069] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합물; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

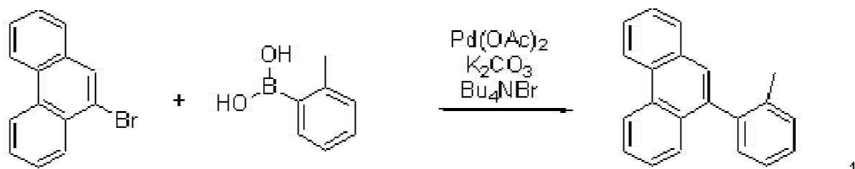
[0070] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0071] 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[0072] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0073] <합성예 1> 화합물 1-1의 합성

[0074] <단계 1> 화합물 1(9-o-tolylphenanthrene)의 합성



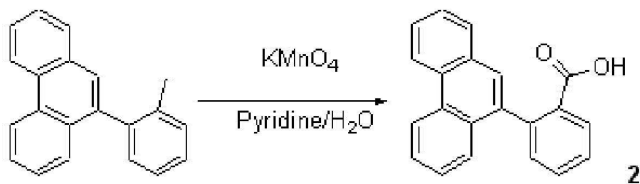
[0075]

[0076] 9-bromophenanthrene (20g, 76mmol), o-tolylboronic acid (10.2g, 76mmol), Palladium (II)acetate (0.34g, 0.152mmol), Potassium carbonate (52.4g, 380mmol) 및 Tetrabutylammonium bromide (48.4g, 150 mmol)를 플라스크에 넣고 진공 건조한 다음 질소를 충전하였다. 여기에 증류수를 넣고 70℃로 가열하여 두 시간 동안 강하게 교반하였다.

[0077] 반응이 종결된 후, 실온으로 냉각하여 증류수로 희석하고 Toluene으로 추출하였다. Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거한 다음 건조하였다. 얻어진 조 산물(crude product)을 컬럼 크로마토그래피(Hexane)로 정제하여 화합물 1(15.7g, 수율: 76%)을 수득하였다.

[0078] GC-Mass (이론치: 268.35g/mol, 측정치: 268g/mol)

[0079] <단계 2> 화합물 2의 합성



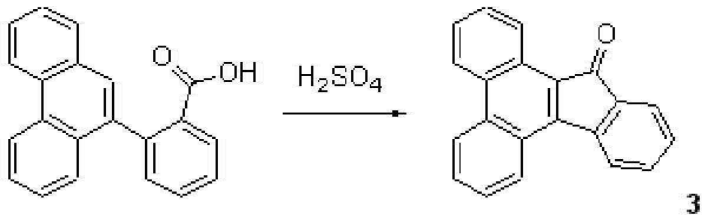
[0080]

[0081] 상기 <단계 1>에서 얻어진 화합물 1(15.6g, 58.1mmol)을 플라스크에 넣고 Pyridine(300ml)를 첨가하여 화합물 1을 용해시켰다. 이후, Potassium Permanganate (45g)를 35 ml 증류수에 녹인 용액을 첨가한 다음 2시간 동안 환류 교반하였다. 이때 30분마다 Potassium Permanganate (9g)을 45ml 증류수에 녹인 용액을 첨가하였다. 5시간 더 환류시킨 다음, 증류수 300ml를 첨가하고 12시간 동안 환류시켰다.

[0082] 반응이 종결된 후, 생성된 침전물을 거르고 끓는 증류수로 침전물에 남아 있는 생성물을 세척하였다. 여액을 모아 용액이 산성이 될 때까지 염산을 조금씩 첨가하였다. 형성된 침전물을 걸러 110℃ 오븐에서 3일간 건조하여 화합물 2 (12.3g, 수율: 70%)를 수득하였다.

[0083] GC-Mass (이론치: 298.33g/mol, 측정치: 298g/mol)

[0084] <단계 3> 화합물 3의 합성



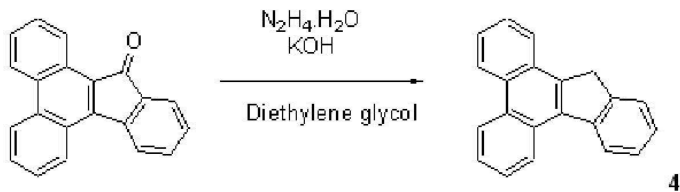
[0085]

[0086] 진한 황산 600 ml을 포함한 삼각 플라스크에 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 2(13.6g, 45.55mmol)를 서서히 첨가하고, 25℃에서 두 시간 동안 교반한 다음 얼음을 플라스크에 투입하였다.

[0087] 침전이 형성되면 여과하고 증류수로 세척하였다. 얻어진 고체를 potassium carbonate 용액에 넣고 교반한 다음 여과하였다. 마지막으로, 증류수로 세척하고 110℃ 오븐에서 건조하여 화합물 3(8.5g, 수율: 67%)을 수득하였다.

[0088] GC-Mass (이론치: 280.32g/mol, 측정치: 280g/mol)

[0089] <단계 4> 화합물 4의 합성



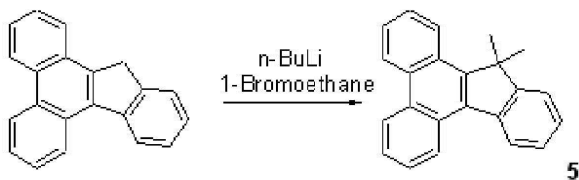
[0090]

[0091] 플라스크에 Potassium hydroxide (34.7g, 61.9mmol)와 Diethylene glycol 300 ml을 넣고 교반하였다. 여기에, 상기 <단계 3>에서 합성한 화합물 3(6.9g, 24.79mmol)과 Hydrazine monohydrate (25.4g, 0.5mol)를 넣고 185℃로 가열하면서 24시간 동안 교반하였다.

[0092] 반응이 종결된 후, 반응 용액을, 염산을 넣어 산성화시킨 얼음에 붓고 교반하였다. 형성된 침전물을 여과하여 건조하고 Acetic acid으로 재결정하여 화합물 4 (4.2g, 수율: 63%)를 수득하였다.

[0093] GC-Mass (이론치: 266.34g/mol, 측정치: 266g/mol)

[0094] <단계 5> 화합물 5의 합성



[0095]

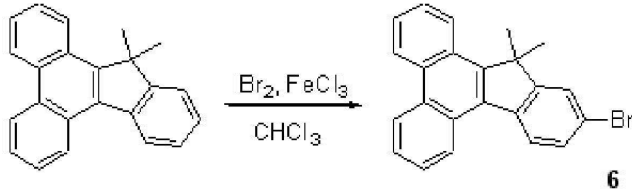
[0096] 상기 <단계 4>에서 합성한 화합물 4(5g, 18.7mmol)을 Tetrahydrofuran 95 ml에 용해시킨 다음 질소 분위기에 -78℃로 냉각하였다. n-BuLi(1.6M in hexane) 23.3 ml(37.5mmol)을 가하고 동일 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 이후, 1-Bromoethane (2g, 18.7mmol)을 넣은 후 6 시간 동안 상온에서 교반하였다.

[0097] 반응이 종결된 후, 반응 용액에 얼음물을 가하고 Ethylacetate로 추출한 다음 Magnesium sulphate로 건조하였다. 얻어진 고체를 여과, 세척하고 여액을 감압 농축하였다. 조 산물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane/Ethylacetate (9:1))로 정제하고, 감압 농축한 다음 건조하여 고체의 순수한 화합물 5(3g, 수율:

54%)을 수득하였다.

[0098] GC-Mass (이론치: 294.39 g/mol, 측정치: 294.2g/mol)

[0099] <단계 6> 화합물 6의 합성



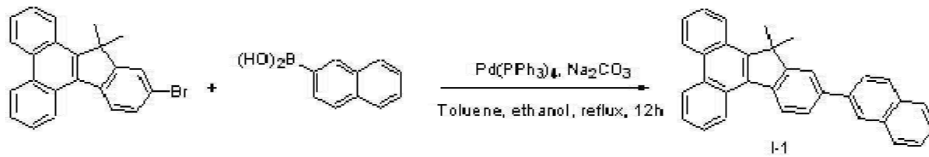
[0100]

[0101] 질소 분위기 하에 상기 <단계 5>에서 합성한 화합물 5(5g, 16.9mmol)와 FeCl₃ (0.5g, 3.4mmol)을 Chloroform 85 ml에 용해시킨 다음 0℃로 내리고 Bromine (1.3g, 16.9mmol)을 서서히 적가하였다. 반응 용액의 온도를 상온으로 올린 다음 60℃로 가열하여 12시간 동안 교반하였다.

[0102] 반응이 종결된 후, 반응 용액을 실온으로 식히고 증류수로 희석한 다음 Dichloromethane으로 추출하였다. Magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거한 다음 건조하고, 얻어진 조 산물을 컬럼 크로마토그래피 (Hexane)로 정제하여 화합물 6(3.1g, 수율: 49%)을 수득하였다.

[0103] GC-Mass (이론치: 373.29g/mol, 측정치: 373.1g/mol)

[0104] <단계 7> 화합물 7의 합성



[0105]

[0106] 상기 <단계 6>에서 합성한 화합물 6(5g, 13.4mmol), Naphthalen-2-ylboronic acid(2.3g, 13.4mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.3g, 0.268 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에 Toluene 80ml와 Ethanol 40mL의 혼합 용매에 용해시켰다. 이후, Sodium Carbonate (2.1g, 20.1mmol)을 녹인 수용액 40ml를 첨가한 다음 12시간 동안 환류 교반하였다.

[0107] 반응이 종결된 후, Dichloromethane으로 추출하고 Magnesium sulphate로 건조한 다음 여과하였다. 여액을 감압 농축한 다음 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-Hexane: Dichloromethane = 7 : 3)로 정제하여 원하는 표제 화합물 I-1(4.3 g, 수율: 76%)을 수득하였다.

[0108] GC-Mass (이론치: 420.54g/mol, 측정치: 420.1g/mol)

[0109] ¹H-NMR (THF-d₈, 500MHz) d (ppm) 7.41(m, 1H), 7.58(m, 2H), 7.61(m,2H), 7.80(m, 3H), 7.84(m, 2H), 8.01(t, 3H), 8.12(t, 1H), 8.27(m, 2H), 8.85(m, 2H), 8.93(m, 2H), 1.67(s, 6H).

[0110] <합성예 2> 화합물 I-2의 합성

[0111] 상기 합성예 1의 <단계 7>에서 Naphthalen-2-ylboronic acid 대신에 Phenylboronic acid 을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 원하는 표제 화합물 I-2(4.0 g, 수율 72%)을 수득하였다.

[0112] GC-Mass (이론치: 420.54g/mol, 측정치: 420.1g/mol)

[0113] <합성예 3> 화합물 I-5의 합성

[0114] 상기 합성예 1의 <단계 7>에서 Naphthalen-2-ylboronic acid 대신에 Anthracen-2-ylboronic acid 을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 원하는 표제 화합물 I-5(5.1 g, 수율 77%)를 수득하였다.

[0115] GC-Mass (이론치: 370.48g/mol, 측정치: 370.72g/mol)

[0116] **<합성예 4> 화합물 I-9의 합성**

[0117] 상기 합성예 1의 <단계 7>에서 Naphthalen-2-ylboronic acid 대신에 4a',4b',8a',9a'-tetrahydro-9,9'-spirobi[fluorene]-7-ylboronic acid을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 원하는 표제 화합물 I-9(5.0 g, 수율 68%)를 수득하였다.

[0118] GC-Mass (이론치: 608.77g/mol, 측정치: 608.52g/mol)

[0119] **<합성예 5> 화합물 I-17의 합성**

[0120] 상기 합성예 1의 <단계 7>에서 Naphthalen-2-ylboronic acid 대신에 Fluoranthen-3-ylboronic acid 을 사용하는 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 원하는 표제 화합물 I-17(4.3g, 수율 61%)를 수득하였다.

[0121] GC-Mass (이론치: 494.62g/mol, 측정치: 494.3g/mol)

[0122] **<실시예 1 내지 5> 유기 EL 소자의 제조**

[0123] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[0124] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 ITO/ DS-205(800nm)/ NPB(150nm)/합성예 1-5에서 합성한 각각의 화합물 + 5% DS-405(300nm)/ Alq3(250nm)/LiF(10nm)/Al(2000nm) 순으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0125] **<비교예 1> 유기 EL 소자의 제조**

[0126] 발광층 형성시 합성예에서 제조된 화합물 대신 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene (ADN)을 발광호스트 물질로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

[0127] **<평가예 1>**

[0128] 실시예 1-5 및 비교예 1에서 제조된 각각의 유기 EL 소자에 대하여 구동전압, 전류효율, 색좌표, 및 휘도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

소자	Host	전압(V)	CIE(x,y)	효율(cd/A)	컬러
실시예 1	I-1	5.2	0.153, 0.172	6.4	청색
실시예 2	I-2	5.0	0.153, 0.175	6.2	청색
실시예 3	I-5	5.1	0.155, 0.180	6.4	청색
실시예 4	I-9	5.3	0.159, 0.183	6.6	청색
실시예 5	I-17	4.9	0.158, 0.179	6.5	청색
비교예	ADN	5.7	0.162, 0.185	5.6	청색

[0130] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 사용한 유기 EL 소자는 종래 ADN를 사용한 유기 EL 소자보다 발광효율 및 구동전압 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

专利名称(译)	有机发光化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110077871A	公开(公告)日	2011-07-07
申请号	KR1020090134543	申请日	2009-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
当前申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	KWON SU JIN 권수진 KIM TAE HYUNG 김태형 KIM KYOUNG SOO 김경수		
发明人	권수진 김태형 김경수		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	H05B33/10 C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1029 H01L51/5048 H01L51/0055 C09K2211/1096 H01L51/5088 C09K2211/1007 C09K11/06 C09K2211/1059 C09K2211/1014 H01L51/0094 C09K2211/1044 H01L51/5016		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机发光化合物，以提高有机电致发光器件的发光效率，并确保高热稳定性和高玻璃化转变温度，并确保低功率，高效率，高亮度，耐用性和寿命。组成：有机发光化合物由化学式1表示。在化学式1中，X选自CR13R14，NR15，O，S，S(=O)，S(=O)2和SiR16R17；R1-R17独立地为[L]n-[Q]m；n和m是0-10的整数。有机电致发光器件包括正电极，负电极和插入在正电极和负电极之间的单层或多层有机层。

