



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0132721
(43) 공개일자 2011년12월09일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0052204

(22) 출원일자 2010년06월03일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

다우어드밴스드디스플레이머티리얼 유한회사

충청남도 천안시 서북구 백석동 735-2

(72) 발명자

김혜미

서울특별시 서대문구 홍제2동 한양아파트 102-103

나홍엽

서울특별시 영등포구 당산동4가 금호어울림아파트
103-401

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동 수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

조영준

서울시 성북구 돈암동 15-1 삼성아파트 101-1111

권혁주

서울특별시 광진구 구의3동 현대2차 아파트
206-701

김봉옥

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 아파트
208-401

김성민

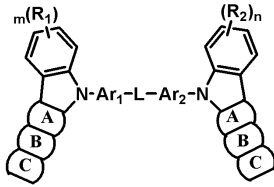
서울시 양천구 목1동 목동트라펠리스 EB-1003

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 1에서,

A고리 및 C고리는 각각 독립적으로 화학식 2의 고리로 선택되고;

B고리는 화학식 3의 고리로 선택되며;

X₁ 내지 X₂는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R₁₁R₁₂)-, -Si(R₁₃R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이며;

단 Y₁ 및 Y₂가 동시에 화학결합인 경우는 제외하고;

R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 하이드록시, -NR₂₁R₂₂, -BR₂₃R₂₄, -PR₂₅R₂₆, -P(=O)R₂₇R₂₈, -SiR₂₉R₃₀R₃₁, -ZR₃₂이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

R₂₁ 내지 R₃₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

Z는 S 또는 O이며;

L은 단일결합, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴렌이고;

Ar₁ 및 Ar₂은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이며;

m, n 및 p는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고 m, n 및 p가 각각 독립적으로 2의 정수인 경우 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

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

청구항 2

제 1항에 있어서,

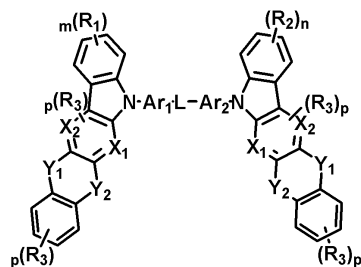
상기 Ar₁, Ar₂, R₁ 내지 R₃, R₁₁ 내지 R₁₅ 및 R₂₁ 내지 R₃₂에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R^aR^bR^cSi-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR^dR^e, BR^fR^g, PR^hRⁱ, P(=O)R^jR^k, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R^lS-, R^lO-, R^mC(=O)-, R^mC(=O)O-, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R^a 내지 R^l는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고; R^m는 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아릴옥시인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 3

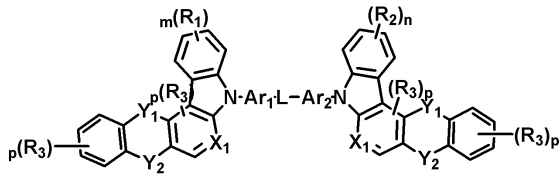
제 1항에 있어서,

하기 화학식 4내지 화학식 6으로 표시되는 유기 발광 화합물.

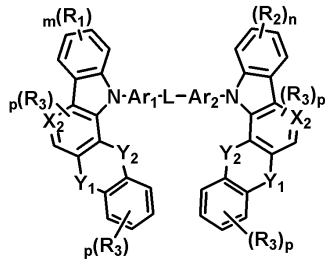
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



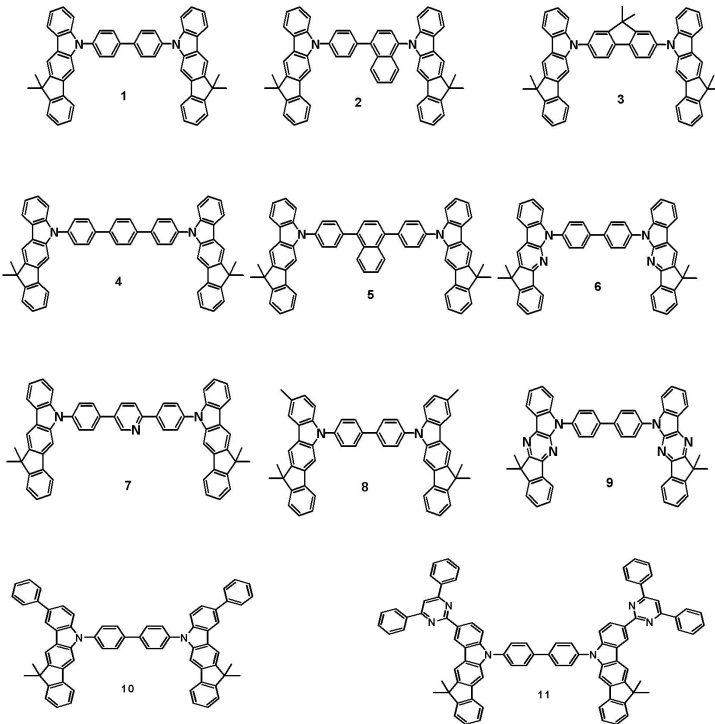
[상기 화학식 4내지 화학식 6에서,

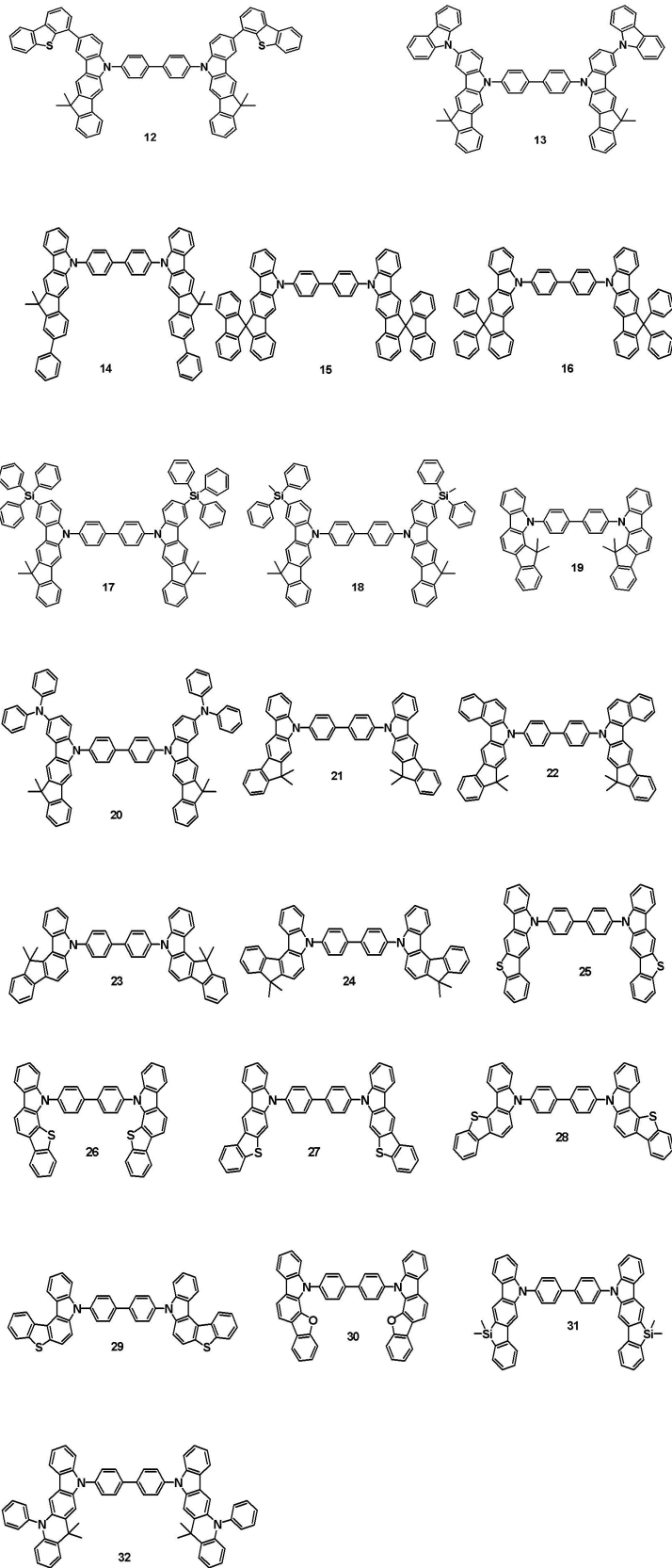
X₁, X₂, Y₁, Y₂, R₁ 내지 R₃, L, Ar₁, Ar₂, m, n 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.





청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

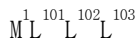
제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물이 정공수송층 및 정공주입층에 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

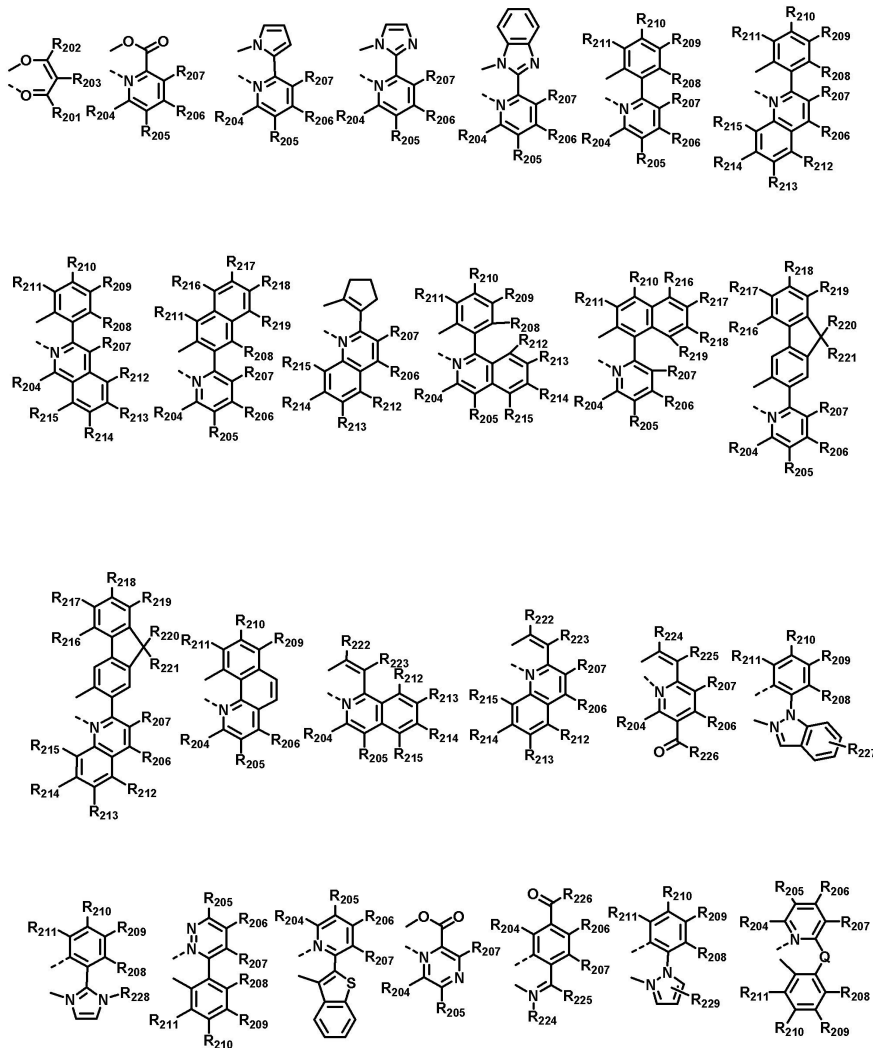
제 5항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물 층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 하기 화학식 7로 표시되는 호스트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 7]



여기서 M^1 은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



[상기 화학식 7에서,

R₂₀₁ 내지 R₂₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

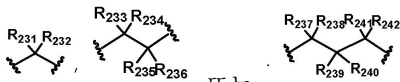
R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로겐이고;

R₂₂₀ 내지 R₂₂₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

R₂₂₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헤테로아릴 또는 할로겐이고;

R₂₂₇ 내지 R₂₂₉은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;



Q는 [R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 7항에 있어서,

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

청구항 11

제 7항에 있어서,

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

명세서

기술분야

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

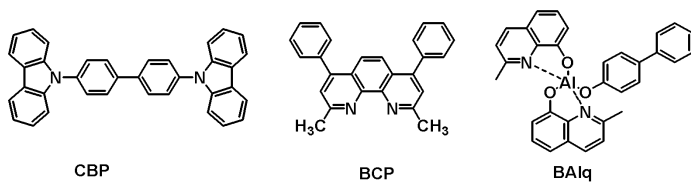
배경 기술

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

[0003] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다.

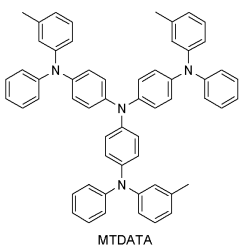
[0004] 유기 EL 소자에서 유기재료는 크게 발광재료와 전하수송재료로 나눌수 있다. 발광재료는 발광색 및 발광효율에 직접적으로 관계가 있는데, 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.

[0005] 한편, 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있다.



[0006] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = (π/전압) × 전류효율 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BA1q 나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에서의 수명 측면에서도 결코 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정되고, 더욱 성능이 뛰어난 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0008] 또한 정공 주입 및 수송 재료로는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl; NPB), N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine;TPD), MTDATA(4, 4', 4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine) 등이 있다. 이러한 물질을 정공 주입 및 수송층에 포함시킨 소자는 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(Thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.



[0009]

[0010] 유기 EL소자의 내구성을 높이기 위해서는 박막 안정성이 양호한 화합물과 비결정성이 높은 화합물일수록 박막 안정성이 높다고 보고되어 있다. 이때 비결정성의 지표로서 유리전이점(Tg)이 사용된다.

[0011] 기존의 MTDATA의 유리전이온도는 76℃로서 비결정성이 높다고는 할 수 없다. 이러한 재료들은 유기 EL 소자의 내구성면에서, 또한 정공주입, 수송의 특성에 기인하는 발광효율에서도 만족스러운 특성을 얻지 못하였다.

발명의 내용

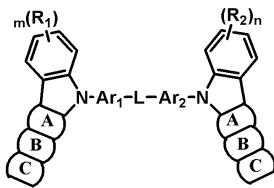
해결하려는 과제

[0012] 따라서 본 발명의 목적은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 발광 효율이 뛰어나고 수명이 획기적으로 개선된 유기 발광 소자를 실현하기 위한 새로운 발광 화합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 호스트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물 및 이를 발광재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다. 또한 기존의 정공주입 또는 정공전달 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋은 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 유기 전계 발광 소자의 정공주입층 또는 정공전달층에 포함되어 소자의 구동전압을 낮추면서 발광효율을 개선시킬 수 있다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] [상기 화학식 1에서,

[0021] A고리 및 C고리는 각각 독립적으로 화학식 2의 고리로 선택되고;

[0022] B고리는 화학식 3의 고리로 선택되며;

[0023] X1 내지 X2는 각각 독립적으로 CH 또는 N이고;

[0024] Y1 및 Y2는 각각 독립적으로 화학결합, -O-, -S-, -C(R11R12)-, -Si(R13R14)- 또는 -N(R15)-이며;

[0025] 단 Y1 및 Y2가 동시에 화학결합인 경우는 제외하고;

[0026] R11 내지 R15는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬,

치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0027] R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시아노, 나이트로, 하이드록시, $-NR_{21}R_{22}$, $-BR_{23}R_{24}$, $-PR_{25}R_{26}$, $-P(=O)R_{27}R_{28}$, $-SiR_{29}R_{30}R_{31}$, $-ZR_{32}$ 이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

[0028] R_{21} 내지 R_{32} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

[0029] Z는 S 또는 O이며;

[0030] L은 단일결합, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴렌이고;

[0031] Ar_1 및 Ar_2 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이며;

[0032] m, n 및 p는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고 m, n 및 p가 각각 독립적으로 2의 정수인 경우 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며;

[0033] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0034] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바

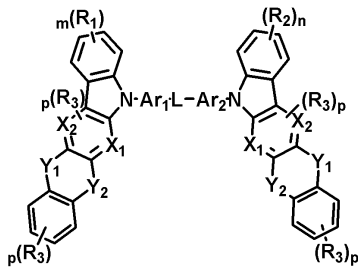
졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0035] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C30)알킬기”는 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, “(C6-C30)아릴기”는 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다. “(C3-C30)헤테로아릴기”는 (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C12)헤테로아릴을 포함하고, “(C3-C30)시클로알킬기”는 (C3-C20)시클로알킬 또는 (C3-C7)시클로알킬을 포함한다. “(C2-C30)알케닐 또는 알키닐”기는 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐, (C2-C10)알케닐 또는 알키닐을 포함한다.

[0036] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 ‘치환’은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 Ar₁, Ar₂, R₁ 내지 R₃, R₁₁ 내지 R₁₅ 및 R₂₁ 내지 R₃₂에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R^aR^bR^cSi-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR^dR^e, BR^fR^g, PR^hRⁱ, P(=O)R^jR^k, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R^lS-, R^lO-, R^mC(=O)-, R^mC(=O)O-, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R^a 내지 R^l는 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고; R^m는 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아릴옥시인 것을 의미한다

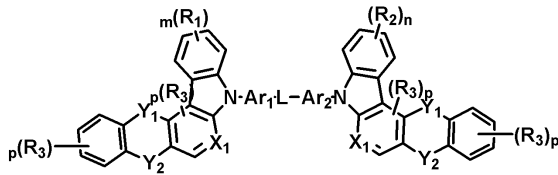
[0037] 또한 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 4내지 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0038] [화학식 4]



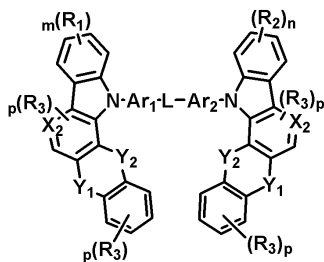
[0039]

[0040] [화학식 5]



[0041]

[0042] [화학식 6]

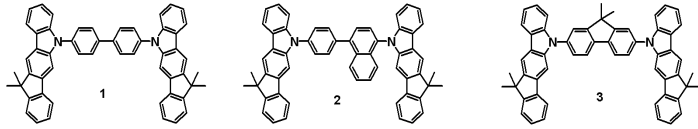


[0043]

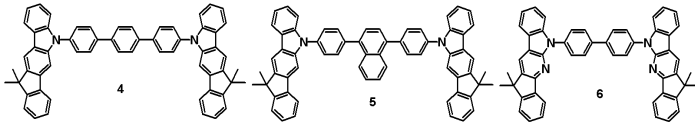
[0044] [상기 화학식 4내지 화학식 6에서,

[0045] X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_3 , L, Ar_1 , Ar_2 , m, n 및 p는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

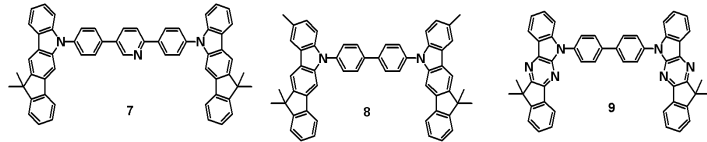
[0046] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



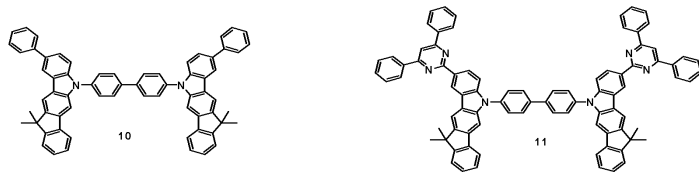
[0047]



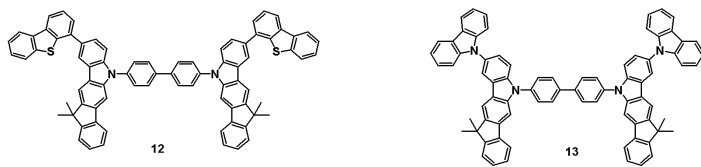
[0048]



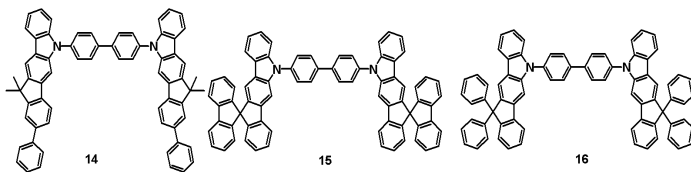
[0049]



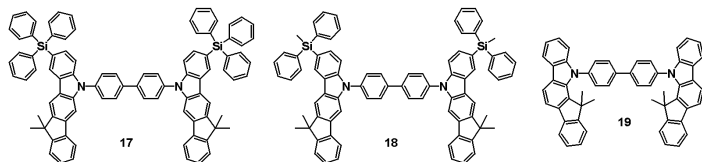
[0050]



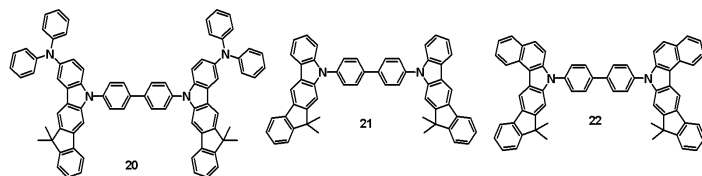
[0051]



[0052]

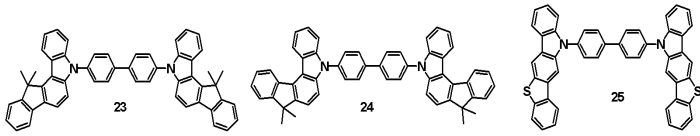


[0053]

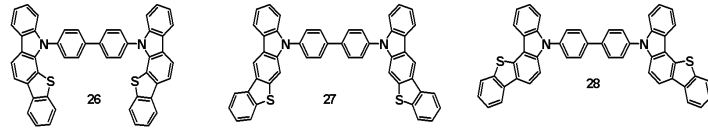


[0054]

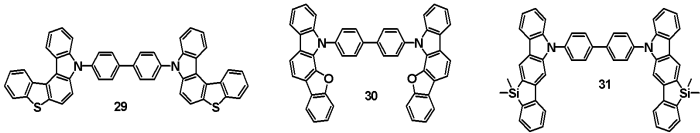
[0055]



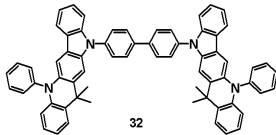
[0056]



[0057]



[0058]



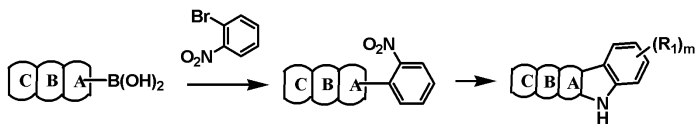
[0059]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있으며, 하기의 제조방법이 본 발명에 따른 화학식 1의 유기 발광 화합물을 제조하는 방법을 한정하는 것은 아니며, 하기의 제조방법의 변형은 당업자에게 자명할 것이다.

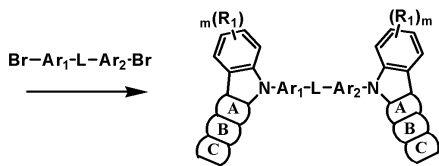
[0060]

[반응식 1]

[0061]



[0062]



[0063]

[상기 반응식 1에서 A고리 내지 C고리, R₁, Ar₁, Ar₂, L, m 및 n은 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서의 정의와 동일하다]

[0064]

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

[0065]

상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기발광화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0066]

[화학식 7]



[0068] 여기서 M^1 은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



[0073] [상기 화학식 7에서,

[0074] R_{201} 내지 R_{203} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0075] R_{204} 내지 R_{219} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF_5 , 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

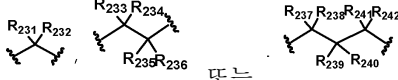
[0076] R_{220} 내지 R_{223} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

[0077] R_{224} 및 R_{225} 는 서서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R_{224} 와 R_{225} 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-

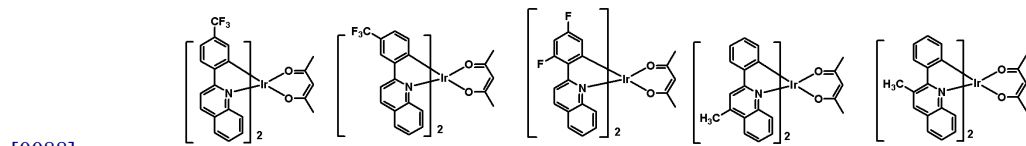
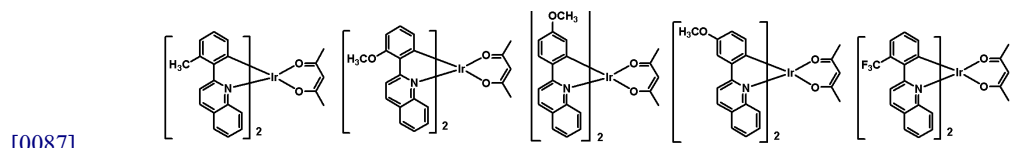
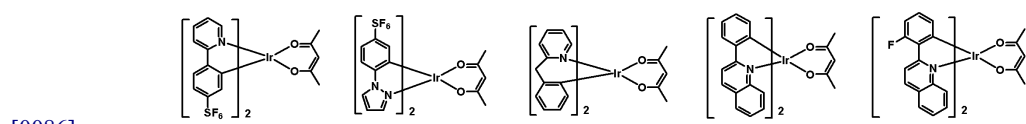
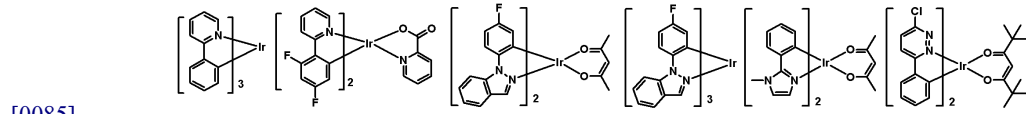
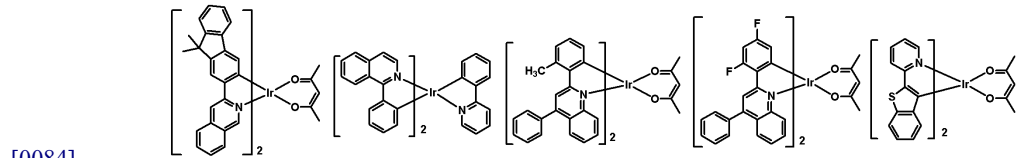
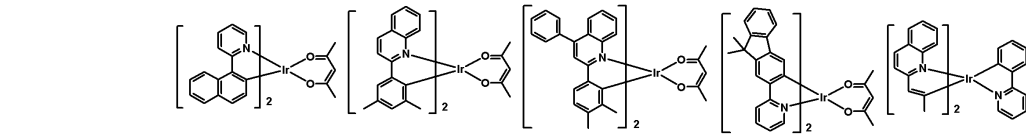
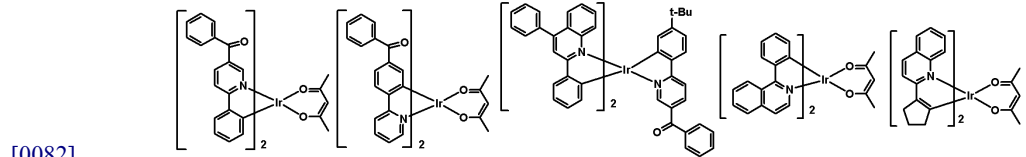
C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0078] R₂₂₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헤테로아릴 또는 할로겐이고;

[0079] R₂₂₇ 내지 R₂₂₉은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

[0080] Q는  이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 비치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

[0081] 상기 화학식 7의 도판트 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.



[0089] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0090] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 더 포함할 수 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0091] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 발광 화합물 이외에 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0092] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON, SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로겐화 금속으로서는 예컨대 LiF, MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO, SrO, BaO, CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0093] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

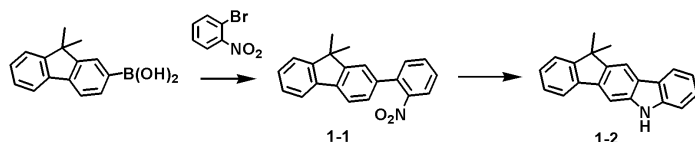
발명의 효과

[0094] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

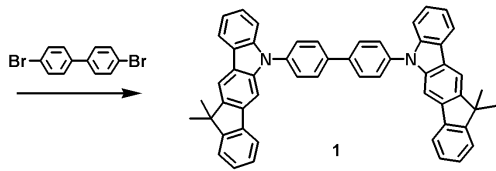
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0095] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0096] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0097]



[0098]

[0099]

(1) 화합물 1-1의 제조

[0100]

1-브로모-2-나이트로벤젠 16g(74.25mmol), 9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일보론산 23g(96.60mmol), Pd(PPh₃)₄ 4.2g(3.63mmol), 2M K₂CO₃ 수용액 111mL, EtOH 100mL 및 톨루엔 200mL를 혼합한 후 120°C로 가열시키면서 3시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 22g(95%)를 얻었다.

[0101]

(2) 화합물 1-2의 제조

[0102]

화합물 1-1 24g(76.10mmol), 트리에틸포스파이트 200mL 및 1,2-디클로로벤젠 200mL를 혼합한 후 180°C로 가열하여 12시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류(distillation) 장치를 이용해서 미반응 트리에틸포스파이트와 1,2-디클로로벤젠을 제거한 후, 증류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시켰다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2 7g(33%)를 얻었다.

[0103]

(3) 화합물 1의 제조

[0104]

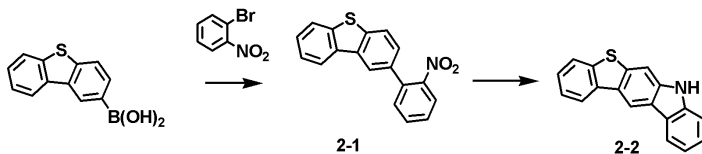
화합물 1-2 18g(64mmol), 4,4'-디브로모바이페닐 10g(32mmol), 구리 분말 5g(80mmol), 18-크라운-6 3.39g(12mmol), K₂CO₃ 26.57g(192mmol)을 1,2-디클로로벤젠 200mL에 녹인후 180°C에서 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 완결되면 1,2-디클로로벤젠을 증류하여 제거하고, 에틸아세테이트/H₂O로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시켰다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1 17g(74%)를 얻었다.

[0105]

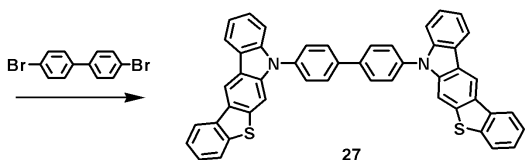
¹H NMR(CDCl₃, 200 MHz) δ = 1.72(12H, s), 7.24-7.25(4H, m), 7.33(2H, m), 7.44(2H, m), 7.54(2H, s), 7.61(2H, m), 7.68(4H, m), 7.79(4H, m), 7.94(2H, m), 8.09(2H, m), 8.12(2H, s), 8.55(2H, m); MS/FAB (found 716.91), (calculated 716.32)

[0106]

[제조예 2] 화합물 27의 제조



[0107]



[0108]

[0109]

(1) 화합물 2-1의 제조

[0110]

디벤조[b,d]사이오펜-4-일보론산 40.64g(178.2mmol)을 화합물 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 2-1 11g(89%)을 얻었다.

[0111]

(2) 화합물 2-2의 제조

[0112]

화합물 2-1 31g(123.3mmol)을 화합물 1-2의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 2-2 8g(82%)를

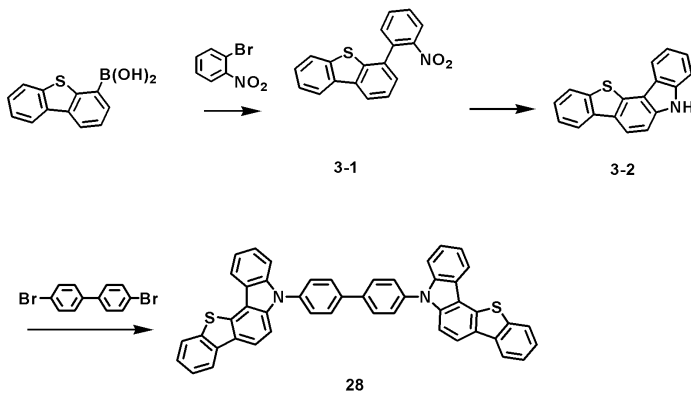
얻었다.

[0113] (3) 화합물 27의 제조

[0114] 화합물 2-2 17.5g(64mmol), 4,4'-디브로모바이페닐 10g(32mmol)을 화합물 1의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 27 14g(63%)를 얻었다.

[0115] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz}) \delta = 7.25(2\text{H}, \text{m}), 7.33(2\text{H}, \text{m}), 7.5\sim 7.52(4\text{H}, \text{m}), 7.68(4\text{H}, \text{m}), 7.78(2\text{H}, \text{s}), 7.79(4\text{H}, \text{m}), 7.86(2\text{H}, \text{s}), 7.94\sim 7.98(4\text{H}, \text{m}), 8.45(2\text{H}, \text{m}), 8.55(2\text{H}, \text{m})$; MS/FAB (found 696.90), (calculated 696.17)

[0116] [제조예 3] 화합물 28의 제조



[0117]

[0118]

[0119] (1) 화합물 3-1의 제조

[0120] 디벤조[b,d]사이오펜-4-일보론산 40.64g(178.2mmol)을 화합물 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 3-1 11g(89%)을 얻었다.

[0121] (2) 화합물 3-2의 제조

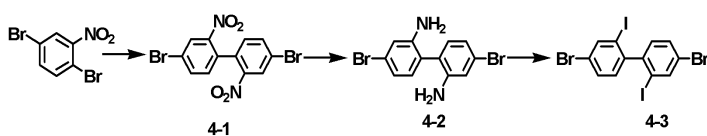
[0122] 화합물 3-1 31g(123.3mmol)을 화합물 1-2의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 3-2 8g(82%)를 얻었다.

[0123] (3) 화합물 28의 제조

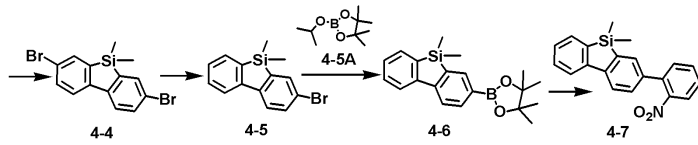
[0124] 화합물 3-2 8.7g(64mmol), 4,4'-디브로모바이페닐 10g(32mmol)을 화합물 1의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 28 14g(64%)를 얻었다.

[0125] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz}) \delta = 7.25(2\text{H}, \text{m}), 7.33(4\text{H}, \text{m}), 7.5\sim 7.52(4\text{H}, \text{m}), 7.68(4\text{H}, \text{m}), 7.79(4\text{H}, \text{m}), 7.94\sim 7.98(4\text{H}, \text{m}), 8.05(2\text{H}, \text{m}), 8.45(2\text{H}, \text{m}), 8.55(2\text{H}, \text{m})$; MS/FAB (found 696.90), (calculated 696.17)

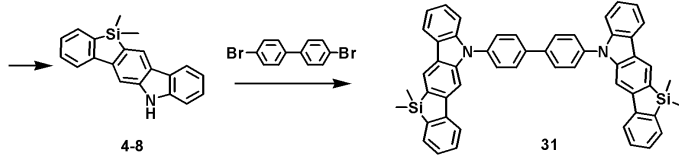
[0126] [제조예 4] 화합물 31의 제조



[0127]



[0128]



[0129]

[0130]

(1) 화합물 4-1의 제조

[0131]

1,4-디브로모-2-니트로벤젠 50.0g(179 mmol)을 디메틸포름아미드 200mL에 녹이고 구리 분말 27.0g(424mmol)을 가하여 125℃에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 침전물을 여과하여 제거한 후 건조하였다. 메탄올 500mL로 세척하여 화합물 4-1 27.1g(88%)를 얻었다.

[0132]

(2) 화합물 4-2의 제조

[0133]

화합물 4-1 15g(37.3mmol)를 에탄올 200mL에 녹이고 32%(w/w) HCl 수용액 120mL를 가하였다. 실온에서 주석 분말 17.6g(147mmol)를 10분동안 일부씩(portion-wise)배합하고 100℃에서 2시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각하고 그 반응 혼합물을 얼음물에 부었다. 20%(w/w) NaOH 수용액 150mL를 사용하여 염기상태로 만들었다. 디에틸 에테르로 추출하고 브린으로 세척한 후 건조한 후 에탄올로 재결정하여 화합물 4-2 9.2g(72%)을 얻었다.

[0134]

(3) 화합물 4-3의 제조

[0135]

0℃에서 화합물 4-2 8.5g(25mmol)이 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 17%(w/w) HCl 수용액 85mL를 가하고 NaNO₂ 수용액[NaNO₂ 4.3g(62mmol) + 물 15mL]을 첨가하였다. 30분 동안 교반하고 KI 수용액[KI 41.5g(250 mmol) + 물 15mL]을 가하였다. 1시간동안 실온에서 교반하고 60℃에서 3시간 동안 교반하였다. 포화된 KOH 용매로 중화시키고 에틸아세테이트로 추출하고 포화 Na₂SO₃로 씻어준 다음, 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4-3 4g(29%)를 얻었다.

[0136]

(4) 화합물 4-4의 제조

[0137]

화합물 4-3 4g(7.1mmol)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 가스를 채우고 테트라하이드로퓨란 30mL를 가하고 -78℃로 냉각하였다. n-부틸리튬(2.5M 헥산에서) 6.2mL(15.6mmol)을 천천히 가하고 1시간동안 교반하였다. 디클로로디메틸실란 2.0g(15.6mmol)을 가하고 12시간동안 교반하면서 천천히 실온으로 온도를 올린 후 에틸아세테이트로 추출하고 물로 세척하였다. 얻어진 유기층을 건조하고 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4-4 2g(76%)를 얻었다.

[0138]

(5) 화합물 4-5의 제조

[0139]

화합물 4-4 2g(5.43mmol)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 가스를 채우고 테트라하이드로퓨란 25mL를 가하고 -78℃로 냉각하였다. n-부틸리튬(2.5M 헥산에서) 2.2mL(5.43mmol)을 천천히 가하고 1시간동안 교반하였다. 1M HCl 20mL를 가하고 2시간동안 교반하였다. 교반이 완료된 후 에틸아세테이트로 추출하고 물로 세척하였다. 얻어진 유기층을 건조하고 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4-5 1.5g(96%)을 얻었다.

[0140]

(6) 화합물 4-6의 제조

[0141]

화합물 4-5 15g(51.9mmol)이 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 가스를 채우고 테트라하이드로퓨란 300mL를 가하고 -78℃로 냉각하였다. n-부틸리튬(2.5M 헥산에서) 20.8mL(51.9mmol)을 천천히 가하고 1시간동안 교반하였다. 화합물 4-5A 335mg(62.3mmol)을 가하고 12시간동안 교반하면서 천천히 실온으로 온도를 올린 후 에틸아세테이트로 추출하고 물로 세척하였다. 얻어진 유기층을 건조하고 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4-6 12g(69%)을 얻었다.

[0142]

(7) 화합물 4-7의 제조

- [0143] 화합물 4-6 12g(35.7mmol)화합물 1-1의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 4-7 9.5g(80%)를 얻었다.
- [0144] (8) 화합물 4-8의 제조
- [0145] 화합물 4-7 9.5g(28.7mmol)을 화합물 1-2의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 4-8 7.2g(84%)를 얻었다.
- [0146] (9) 화합물 31의 제조
- [0147] 화합물 4-8 18g(60.11mmol), 4,4'-디브로모바이페닐 10g(31mmol)을 화합물 1의 제조방법과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 31 15g(65%)를 얻었다.
- [0148] ^1H NMR(CDC $_3$, 200 MHz) δ = 0.66(12H, s), 7.25(2H, m), 7.33(4H, m), 7.52(2H, m), 7.61(2H, m), 7.68(4H, m), 7.72(2H, s), 7.79(4H, m), 7.89(4H, s), 7.89~7.94(2H, m), 8.55(2H, m) ; MS/FAB (found 749.07), (calculated 748.27)
- [0149] [실시에 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0150] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/\square)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기관 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 2-TNATA [4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine]을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기관 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 NPB [N,N'-bis(α -naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물 14을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 (piq) $_2$ Ir(acac) [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetonate]를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10%중량으로 도판트함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로써 Alq [tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트 (lithium quinolate, Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED소자를 제작하였다.
- [0151] 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.
- [0152] 그 결과, 7.2 V의 전압에서 14.2 mA/cm 2 의 전류가 흘렀으며, 1110 cd/m 2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0153] [실시에 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0154] 발광층에서 호스트 재료로서 본발명의 화합물 18을 이용하고, 발광 도판트로서 (piq) $_2$ Ir(acac) [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetonate]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0155] 그 결과, 7.3 V의 전압에서 13.4 mA/cm 2 의 전류가 흘렀으며, 1075 cd/m 2 의 적색발광이 확인되었다.
- [0156] [실시에 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0157] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 1을 이용하고, 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy) $_3$ [tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0158] 그 결과, 7.1 V의 전압에서 3.8 mA/cm 2 의 전류가 흘렀으며, 1130 cd/m 2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0159] [실시에 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0160] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 25를 이용하고, 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy) $_3$

[tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

- [0161] 그 결과, 7.3 V의 전압에서 3.6 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1080 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0162] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0163] 정공전달층에서 NPB [N,N'-bis(α-naphthyl)-N,N'-diphenyl-4,4'-diamine]대신 화합물 20을 넣고, 발광층에서 호스트 재료로서 CBP[4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl]를 이용하고, 발광 도판트로서 유기 이리듐 착물 Ir(ppy)₃[tris(2-phenylpyridine)-iridium]을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작 하였다.
- [0164] 그 결과, 7.3 V의 전압에서 3.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1090 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0165] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0166] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 CBP [4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl], 도판트로서 (piq)₂Ir(acac) [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetonate]을 이용하 고, 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(p-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BALq)를 사용한 것을 제외 하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0167] 그 결과, 7.5 V의 전압에서 15.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 적색발광이 확인되었다.
- [0168] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0169] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 CBP [4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl], 도판트로서 Ir(ppy)₃ [tris(2-phenylpyridine)iridium]을 이용하고, 정공차단층으로 비스(2-메틸 -8-퀴놀리네이트)(p-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (BALq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으 로 OLED소자를 제작하였다.
- [0170] 그 결과, 7.5 V의 전압에서 3.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0171] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용하였을 때 인광계 차이가 커서 적 색 및 녹색소자에서 모두 작동할 수 있다. 이러한 특성으로 백색소자 제작에도 사용 될 수 있을 것으로 기대된 다. 또한 본 발명에 따른 유기발광화합물을 정공수송 또는 정공주입재료로 사용하였을 때 성능 측면에서 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

专利名称(译)	新型有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110132721A	公开(公告)日	2011-12-09
申请号	KR1020100052204	申请日	2010-06-03
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	KIM HYE MI 김혜미 NA HONG YOEP 나홍엽 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민		
发明人	김혜미 나홍엽 조영준 권혁주 김봉옥 김성민		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5088		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及新型有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机发光化合物具有以下优点：与预先存在的材料相比，具有改善的功耗以及发光效率的OLED器件是良好的并且材料的寿命性能优异并且装置的驱动耐久性非常优秀的是可以制造出引起功率效率的上升。

