 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2008-0010653 (43) 공개일자 2008년01월31일
(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) (21) 출원번호 10-2006-0070947 (22) 출원일자 2006년07월27일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 동우 화인캠 주식회사 전북 익산시 신흥동 740-30호 (72) 발명자 김형주 경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인캠 평택연구소 김기용 경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인캠 평택연구소 김세훈 경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인캠 평택연구소 (74) 대리인 진천웅, 정종욱, 조현동

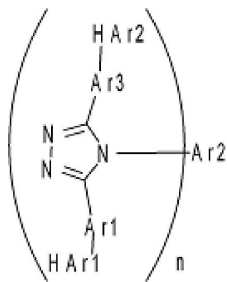
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 유기 화합물, 이를 포함하는 유기전기 발광소자용 재료, 및유기전기 발광소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



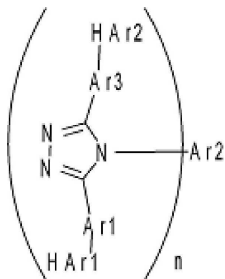
상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자에서 전자 주입 및 수송 그리고 발광재료 호스트 또는 발광 물질 역할을 할 수 있으며, 본 발명의 유기 발광 소자는 효율, 구동전압, 안정성 면에서 우수한 특성을 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]



(상기 식에서 n 은 1 또는 2이고,

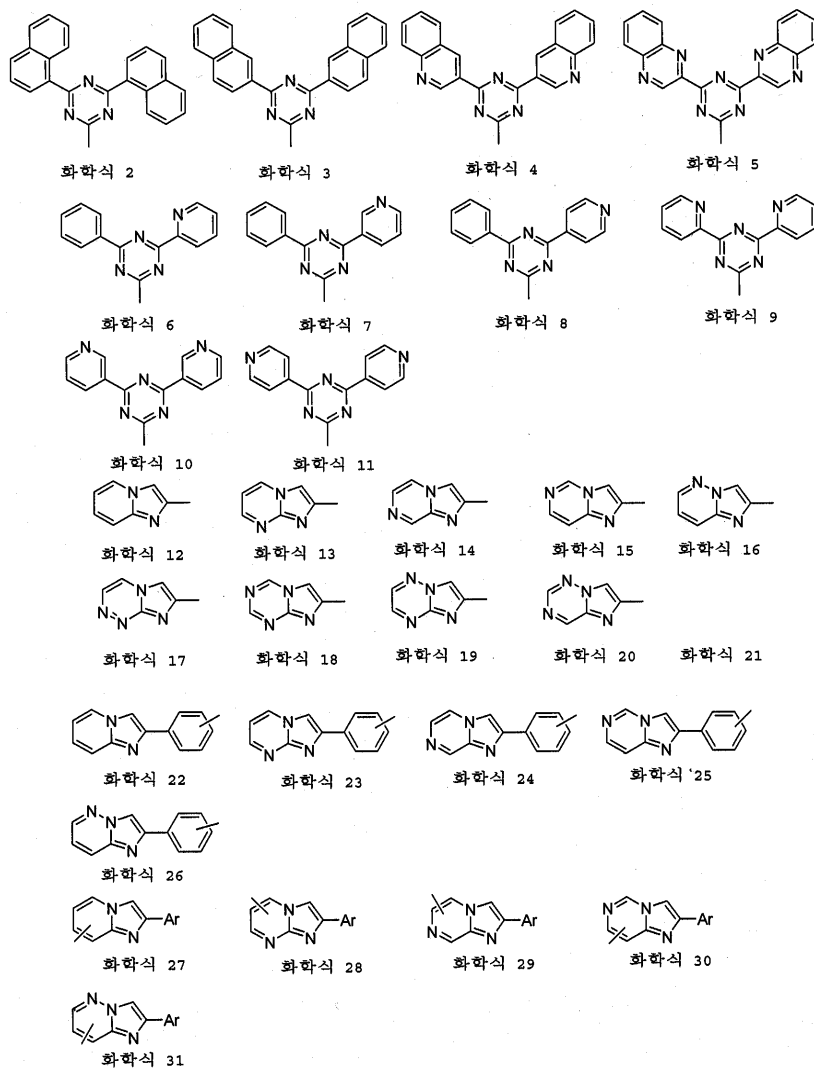
HAr1은 하기의 화학식 2 내지 58로 이루어진 군으로부터 선택되고,

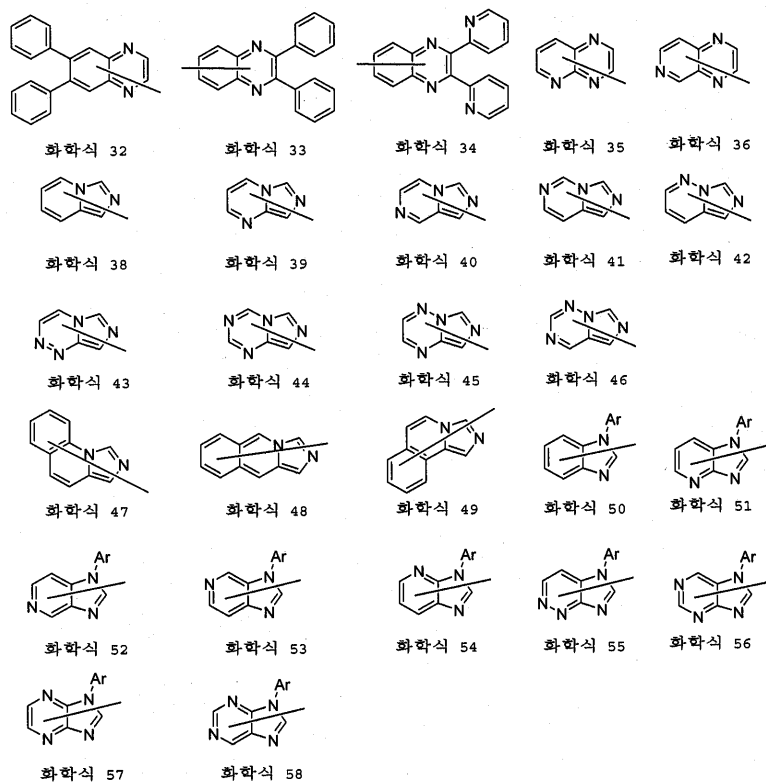
HAr2는 수소 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 2 내지 40의 질소-함유 헤테로아릴기 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴기이고,

Ar1 또는 Ar3은 서로 같거나 다르고, 단일결합이거나, 또는, 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이며,

Ar2는 1가 또는 2가이며, 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 또는 헤테로아릴렌기이다.

또한, 하기의 화학식 2 내지 58은 수소 위치에 치환기를 가질 수 있으며 치환기로서는 서로 독립적으로 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.)



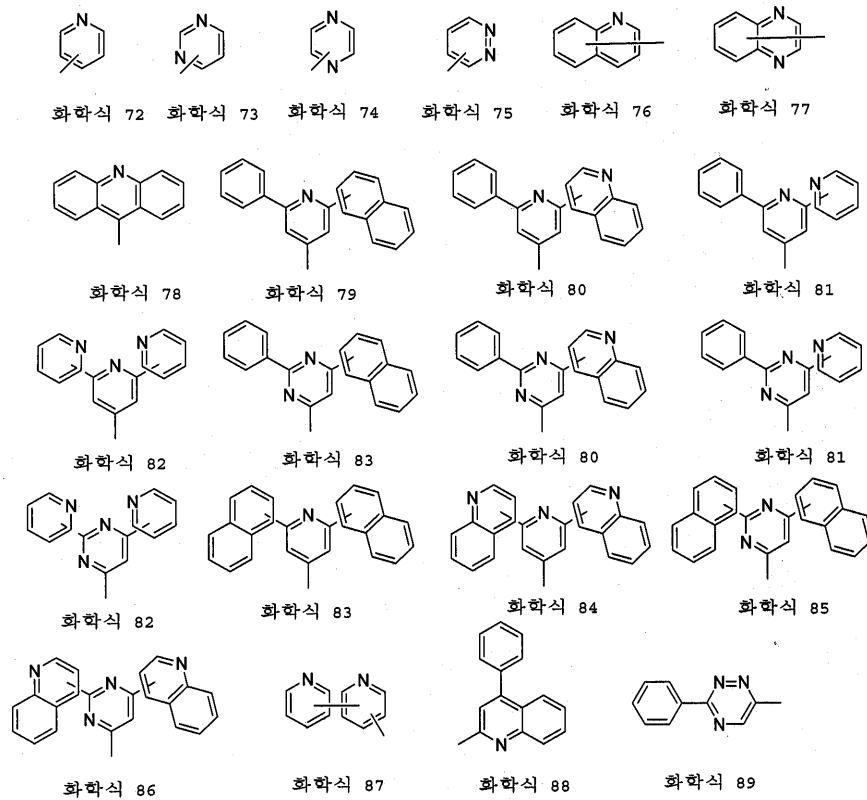


(상기 화학식 27-31 및 화학식 50-58에서의 Ar은 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이다)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 HAr2는 상기 HAr1과 수소 및 하기의 화학식 72 내지 화학식 89로 이루어진 군으로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 화합물.

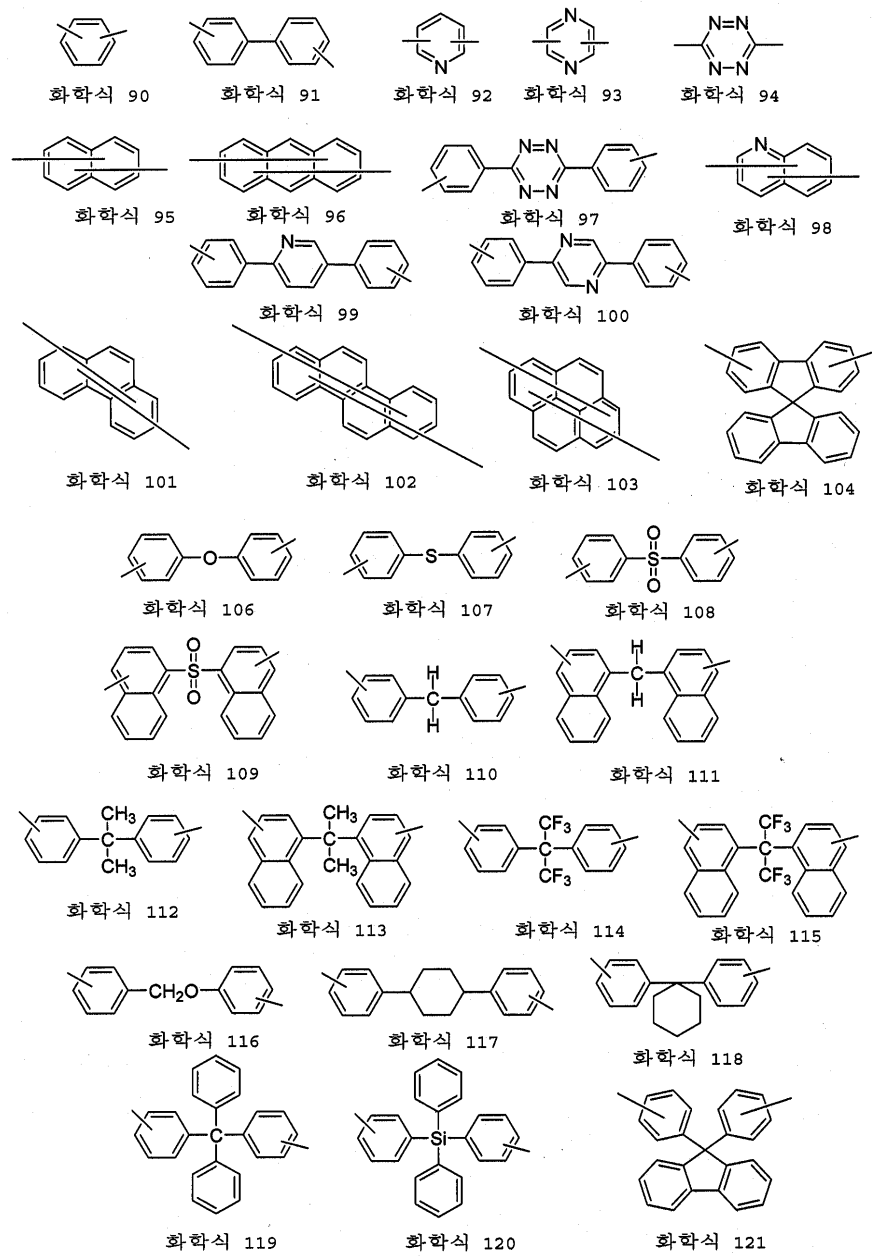
(하기의 화학식 72 내지 화학식 89는 수소 위치에 치환기를 가질 수 있으며 치환기로서는 서로 독립적으로 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.)

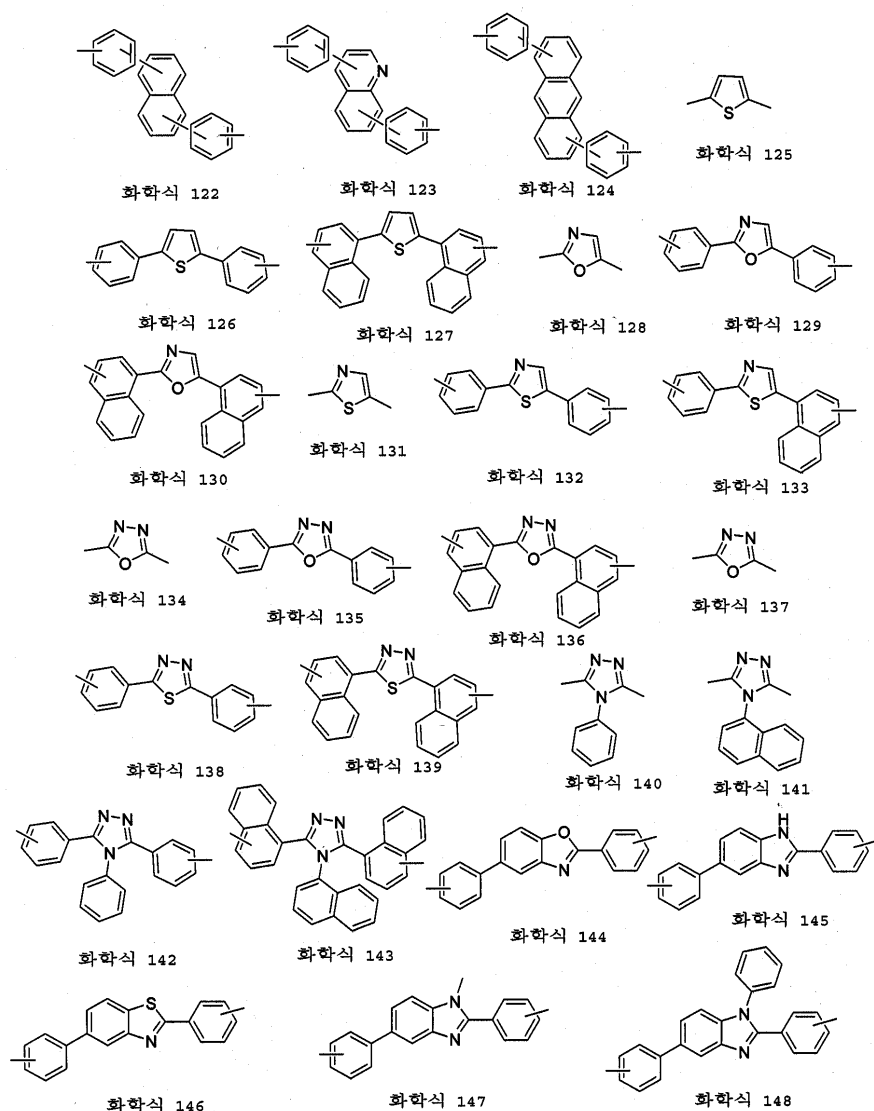


청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar1과 Ar3은 서로 독립적으로 하기의 화학식 90 내지 화학식 148 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

(화학식 90 내지 148은 수소 위치에 치환기를 가질 수 있으며 치환기로서는 서로 독립적으로 할로젠 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.)

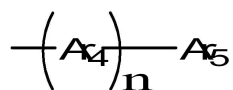




청구항 4

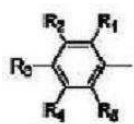
제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar2는 하기의 화학식 1-1로 표현되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 1-1]

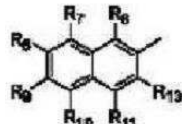


(상기 화학식 1-1에서 n= 1 내지 2이며, Ar4는 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이며, Ar5는 상기 HAr1, HAr2, 및 치환기를 가질 수 있는 화학식 59 내지 화학식 71 중에서 하나 선택된다.

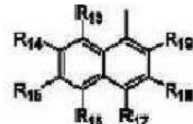
화학식 59 내지 화학식 71에 치환되는 R1 내지 R109는 서로 독립적이며 수소원자, 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.)



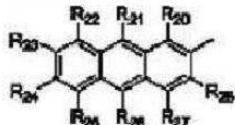
화학식 59



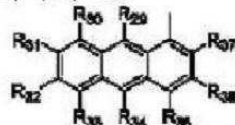
화학식 60



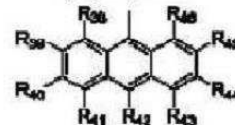
화학식 61



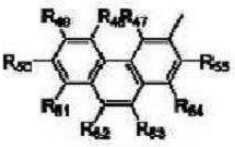
화학식 62



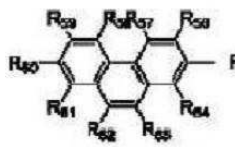
화학식 63



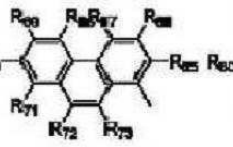
화학식 64



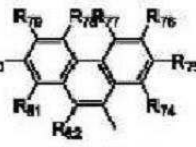
화학식 65



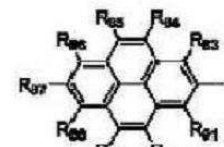
화학식 66



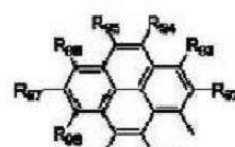
화학식 67



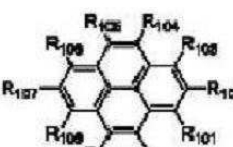
화학식 68



화학식 69



화학식 70



화학식 71

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하여 이루어진 유기전기 발광소자용 재료.

청구항 6

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함한 다수의 유기화합물층을 구비한 유기전기 발광소자에 있어서, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물이 상기 다수의 유기화합물층 전부 또는 일부에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기전기 발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기화합물층에는 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 하나가 포함되며, 상기 화합물이 상기 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 하나에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기전기 발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 하나의 층은 환원성 도펀트를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기 발광소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 환원성 도펀트는, 알칼리금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기착체, 알칼리 토금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 유기전기 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 신규 유기 화합물 및 그를 사용한 유기전기 발광소자에 관한 것이다.
- <2> 현재 가장 널리 사용되고 있는 액정 디스플레이(LCD)는 비발광형 표시소자로 소비전력이 적고 가볍긴 하지만, 소자 구동 시스템이 복잡하고 응답시간, 콘트라스트 등의 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다. 따라서 최근에 차세대 평판 디스플레이 (Flat panel display)로 주목 받고 있는 유기 발광소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기 발광소자는 자기발광형 소자로 액정디스플레이에 비해 휘도, 구동전압 및 응답속도 등의 특성이 우수하고 시야각 의존성이 없는 여러 장점을 가지고 있다.
- <3> 유기 EL 소자의 발광 매커니즘을 살펴보면 다음과 같다. 양극에서 정공 주입층(Hole Injection Layer: HIL)의 가전대(Valance Band 또는 Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)로 주입된 정공은 정공 수송층(Hole Transporting Layer: HTL)을 통하여 발광층(Emitting Layer)으로 진행하고, 동시에 음극에서 전자 주입층(Electron Injection Layer)을 통하여 발광층으로 전자가 이동하여 정공과 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성한다. 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어지면서 빛을 방출한다.
- <4> 상기와 같은 유기 EL 소자의 원리를 이용하여 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak) 사에서는 홀 수송층으로 TPD(N,N'-Diphenyl-N,N'-bis (methylphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)를 발광층으로 Alq₃(tris(8-hydroxy-quinoline) aluminium complex)을 사용한 유기전기 발광소자를 개발하였다. 이후에 유기물을 이용한 전기발광 소자에 대한 연구가 활발해지고 있다.
- <5> 한편, 유기 발광 소자의 유기물층을 형성하는데 사용하는 전자 주입 및 전자 수송층용 물질 또는 발광층용 물질로서 복소환을 가지는 화합물이 많이 연구되어 있다. 예를 들면, 피롤(pyrrole) 화합물, 이미다졸(imidazole) 화합물, 옥사졸(oxazole) 화합물, 또는 티아졸(thiazole) 화합물, 옥사디아조(oxadiazole) 화합물, 피라진(pyrazine) 화합물을 갖는 유기 단분자 물질들이 많이 보고되었다.
- <6> 상기와 같은 이미다졸기, 옥사졸기 또는 티아졸기의 금속 착체 화합물들이 청색 발광의 밴드갭을 가지며, 이 화합물들을 유기 발광 소자의 발광층으로 적용 시 높은 청색 발광을 나타내고, 또한 전자 수송층에 적용할 때에도 우수한 전자 수송 성질을 나타낸다고 알려져 있다. 그러나, 상기 금속 착체 유기 화합물들은 열적 안정성이 우수함에도 불구하고, 산소나 수분에 불안정하며 유기 단분자 화합물들보다 제조 및 정제가 어려운 문제가 있다.
- <7> 또한, 이미다졸기, 옥사졸기 또는 티아졸기 등의 작용기들이 한 분자내에 2 내지 8개 포함되어 있는 유기물을 유기 발광 소자의 전자 수송층에 적용한 예가 있다. 이미다졸기를 갖는 전자 수송층용 물질이 기재되어 있는데, 이것은 벤젠의 1, 3, 5-치환 위치에 세 개의 N-페닐벤즈이미다졸기를 함유하는 구조를 갖는다. 이들 화합물들은 기능적으로는 전자를 수송하는 역할 뿐만 아니라 발광층에서 넘어오는 정공을 차단하는 역할을 한다. 그러나, 상기 물질은 안정성이 낮아 실제 소자에 적용하기 어려운 문제가 있다.
- <8> 또한, 유기 발광 소자의 전자 주입 및 전자 수송층 물질 또는 발광층 물질로서 효과가 우수한, 이미다졸기, 옥사졸기 또는 티아졸기 등의 작용기를 갖는 유기 단분자 물질들이 알려져 있다.
- <9> 또한, 5-히드록시퀴놀살린을 여러가지 금속 착체 화합물로 제조하여 발광층 및 전자 주입층으로 사용한 예가 있다.
- <10> 또한, 트리아졸계 화합물(TAZ)도 알려져 있으나 이들 화합물은 대칭성이 크고 분자량이 작기 때문에, 결정화·응집되어, 박막 형상이 열화되기 쉽다. 이러한 박막 형상이 안정하지 않음으로 인해, 소자의 구동 수명이 짧아지고, 내열성도 저하되는 악영향을 초래한다.

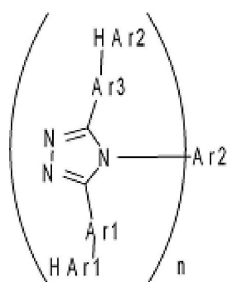
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 상기와 같은 다양한 복소환 화합물들은 전자 주입 및 수송 성질이 우수한 것으로 알려져 왔으나, 이들의 물리·화학적 변화, 광화학적·전기화학적 변화, 박리현상 및 용융·결정화·열분해 현상 등으로 인하여 아직까지 유기 발광 소자에 적용시 저전압에서 고휘도와 고수명을 동시에 만족시키기 어렵고 소자의 보존 내구성 및 신뢰성이 낮은 문제점 등이 있다. 이러한 문제 때문에 실제로 전술한 화합물들을 유기 발광 소자에 상용화하는데 많은 어려움이 있으며, 다양한 디스플레이에의 응용에도 제한이 있다.
- <12> 따라서, 상기의 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 화합물과 이를 이용한 유기전기 발광소자의 개발이 요구된다.

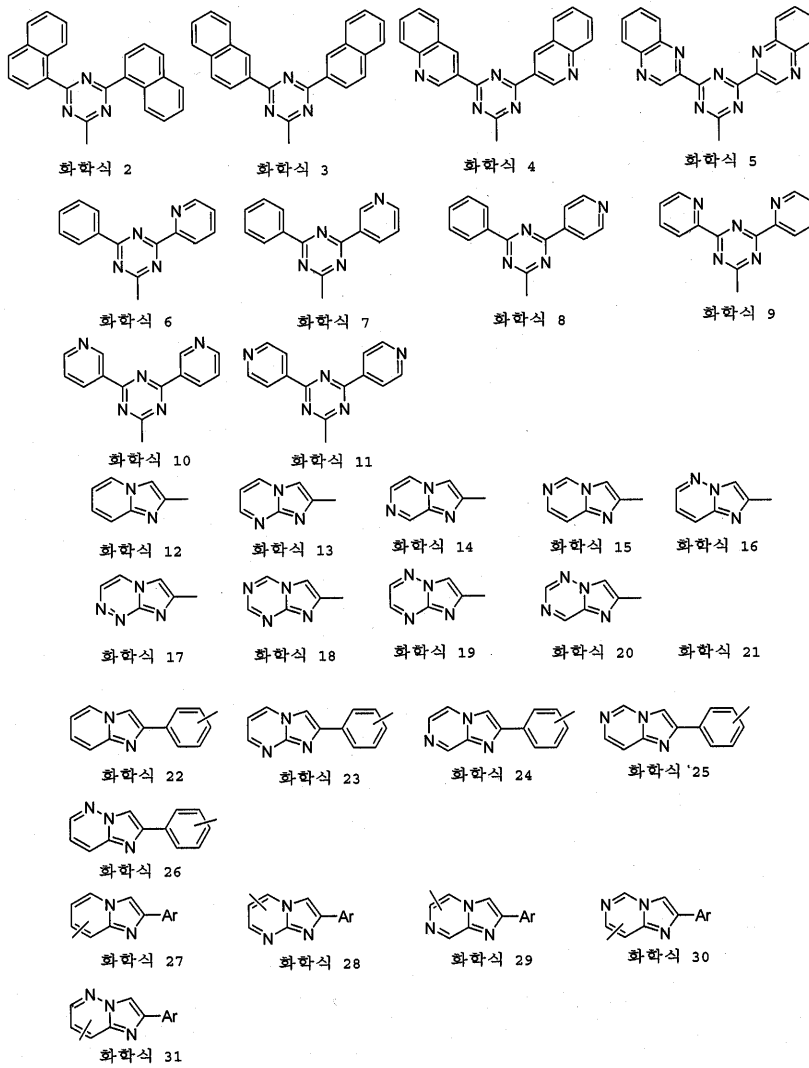
- <13> 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로,
- <14> 복소환기를 도입한 신규 화합물들을 합성하는 것을 목적으로 한다.
- <15> 또한, 본 발명은 상기 합성된 화합물들을 전자 주입층 및 전자 수송층과 발광층에 적용하여 높은 효율과 낮은 구동 전압 그리고 장시간의 구동 수명을 갖는 유기전기 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <16> 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 상세히 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

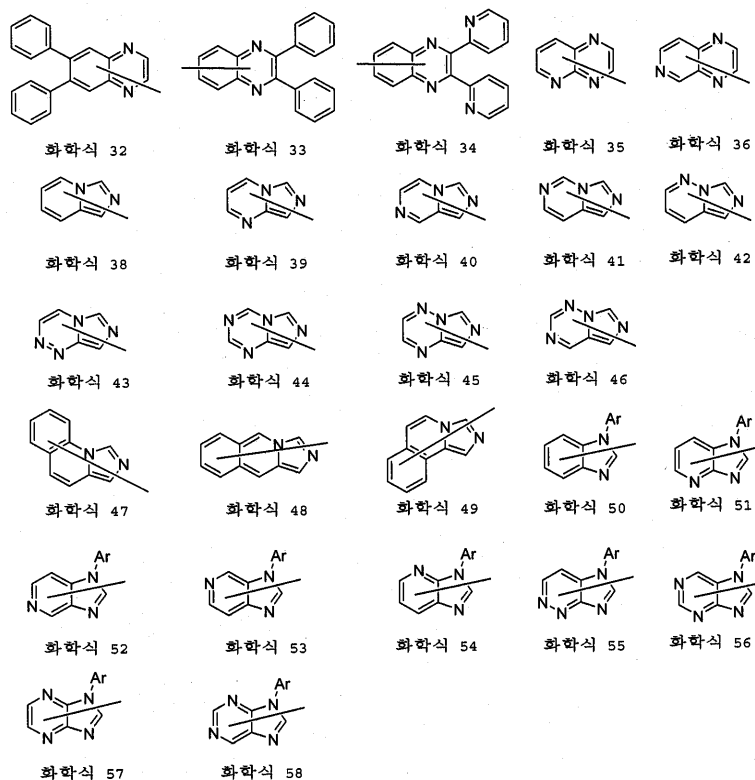
발명의 구성 및 작용

- <17> 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <18> 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 등을 제공한다.
- <19> [화학식 1]

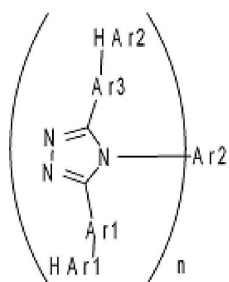


- <20>
- <21> (상기 식에서 n은 1 또는 2이고, HAr1은 하기의 화학식 2 내지 58로 이루어진 군으로부터 선택되고, HAr2는 수소 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 2 내지 40의 질소-함유 헤테로아릴기 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴기이고, Ar1 또는 Ar3은 서로 같거나 다르고, 단일결합이거나, 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이며, Ar2는 1가 또는 2가이며, 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 또는 헤테로아릴렌기이다.)



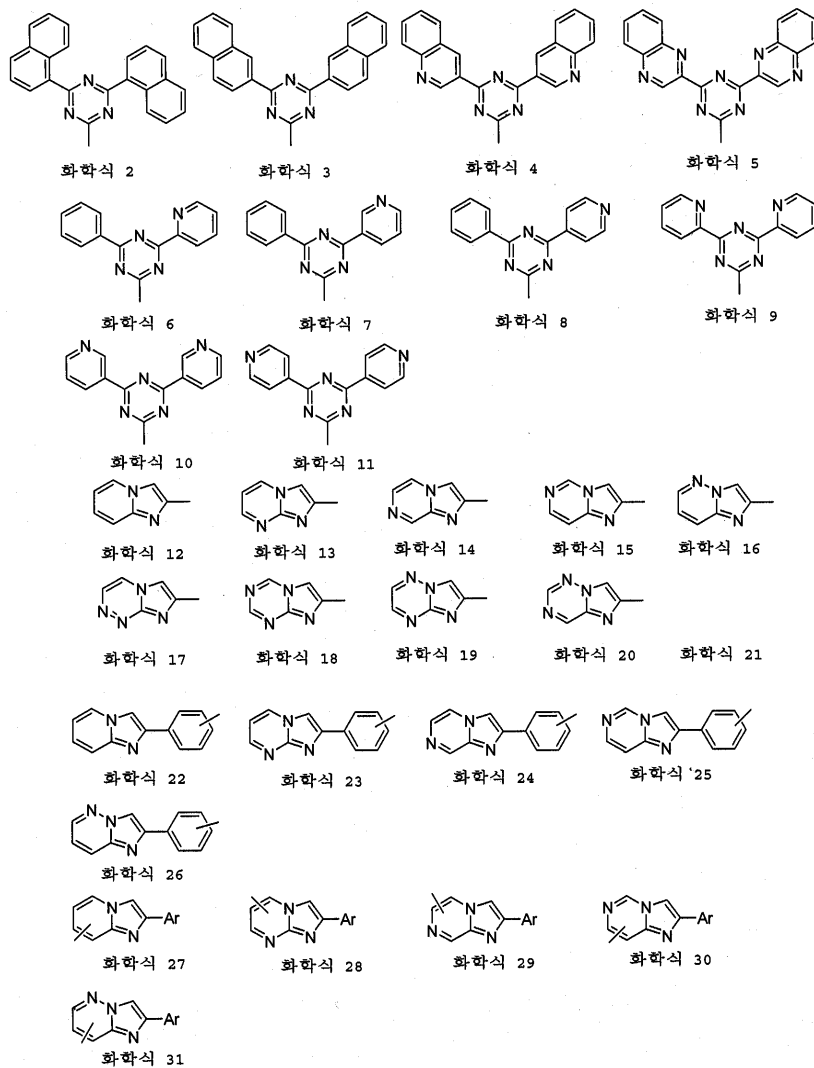


- <23> (상기 화학식 27-31 및 화학식 50-58에서의 Ar은 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이다)
- <24> 본 발명은 또한, 상기 화학식 1에 해당하는 화합물을 포함하여 이루어진 유기전기 발광소자용 재료를 제공한다.
- <25> 본 발명은 또한, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함한 다수의 유기화합물층을 구비한 유기전기 발광소자에 있어서, 상기 화학식 1에 해당하는 화합물이 상기 다수의 유기화합물층 전부 또는 일부에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기전기 발광소자를 제공한다.
- <26> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <27> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.
- <28> [화학식 1]

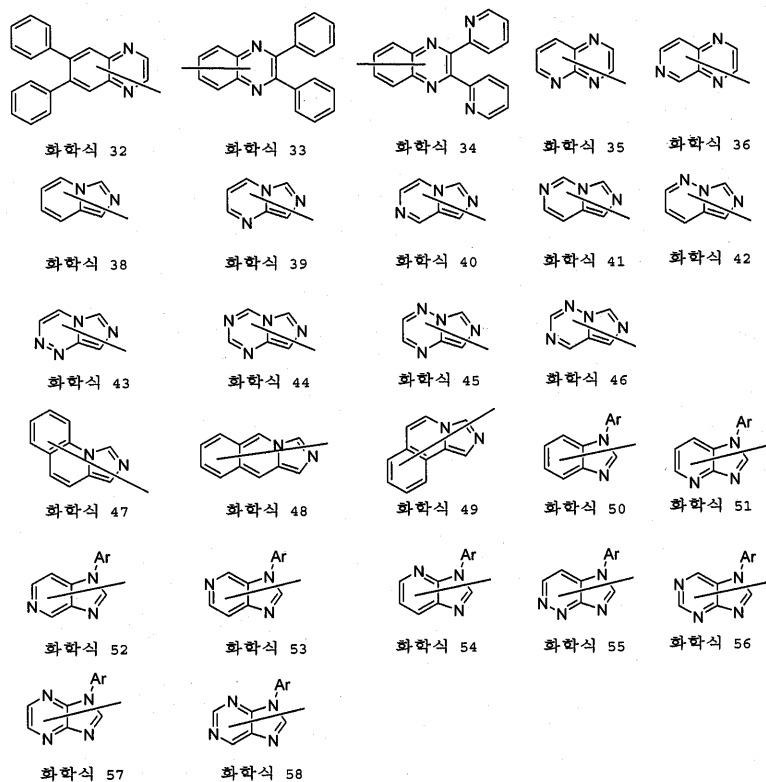


- <29>
- <30> 상기 식에서 n은 1 또는 2이고, HAr1은 하기의 화학식 2 내지 58로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 하기의 화학식 2 내지 58은 수소 위치에 치환기를 가질 수 있으며 치환기로서는 서로 독립적으로 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <31> HAr2는 수소 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 2 내지 40의 질소-함유 헤테로아릴기 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴기이다.

- <32> Ar1 또는 Ar3은 서로 같거나 다르고, 단일결합이거나, 또는, 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이다.
- <33> Ar2는 1가 또는 2가이며, 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 아릴렌기, 또는 치환기가 있거나 없는 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기 또는 헤테로아릴렌기이다.
- <34> 하기 화학식 2 내지 화학식 58에 있어서 HAr1과 Ar1의 결합 위치를 나타내는 실선이, 각각 다원환을 구성하는 모든 환을 거쳐 그려져 있으나, 이는 HAr1과 Ar1의 결합 위치가 HAr1의 다원환 중 어느 위치라도 좋은 것을 의미한다.



<35>



<36>

<37>

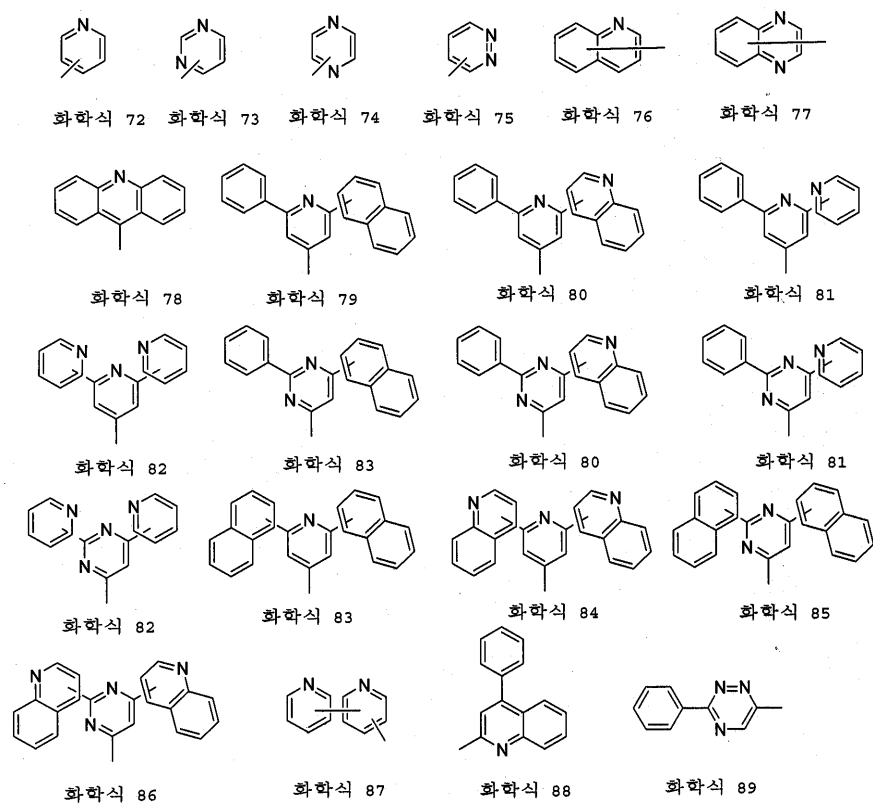
(상기 화학식 27-31 및 화학식 50-58에서의 Ar은 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이다)

<38>

또한, 바람직하기로는 상기 화학식 1에서 HAr2는 상기 HAr1과 수소 및 하기의 화학식 72 내지 화학식 89로 이루어진 군으로부터 선택되어질 수 있다.

<39>

하기의 화학식 72 내지 화학식 89는 수소 위치에 치환기를 가질 수 있으며 치환기로서는 서로 독립적으로 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.



<40>

<41>

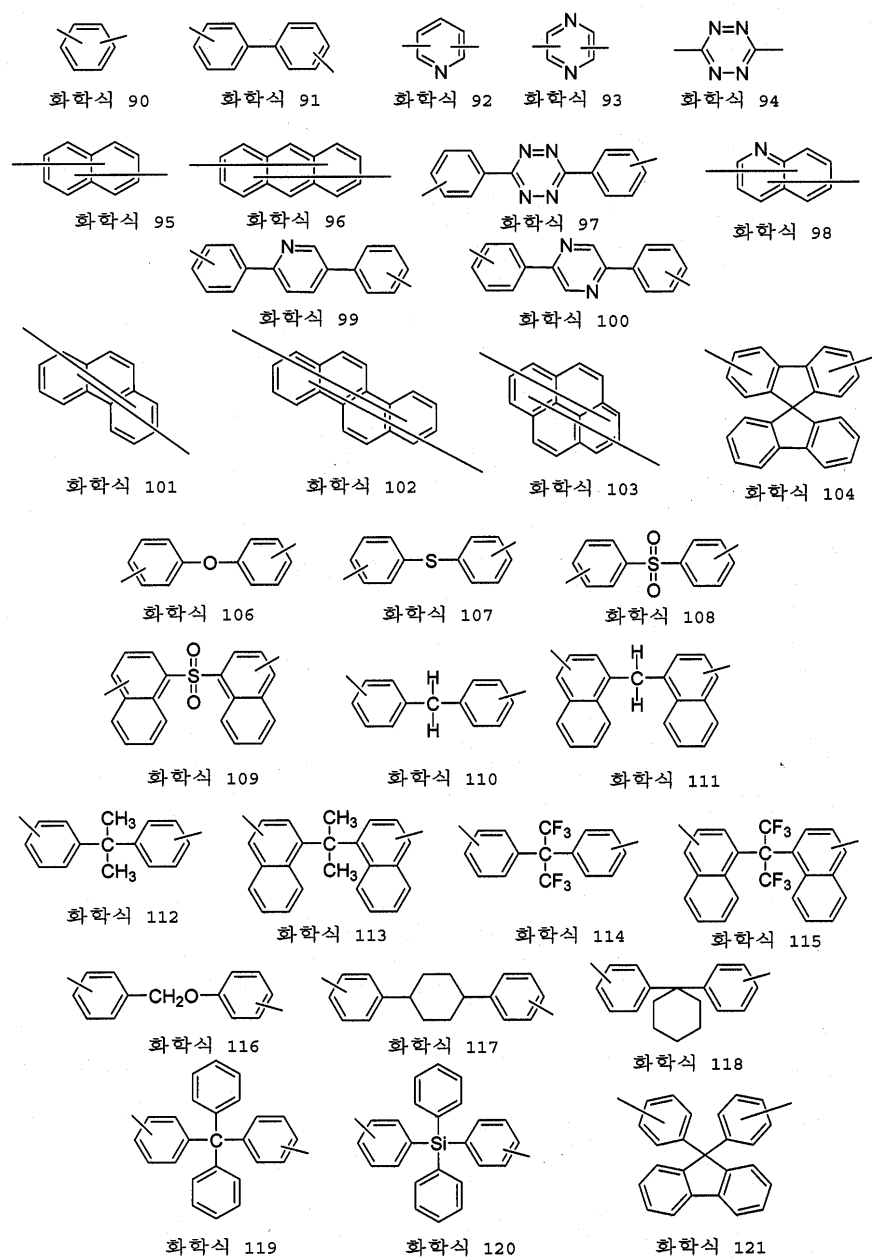
또한, 상기 화학식 1의 Ar1과 Ar3은 서로 독립적으로 하기의 화학식 90 내지 화학식 148 중에서 선택될 수 있다.

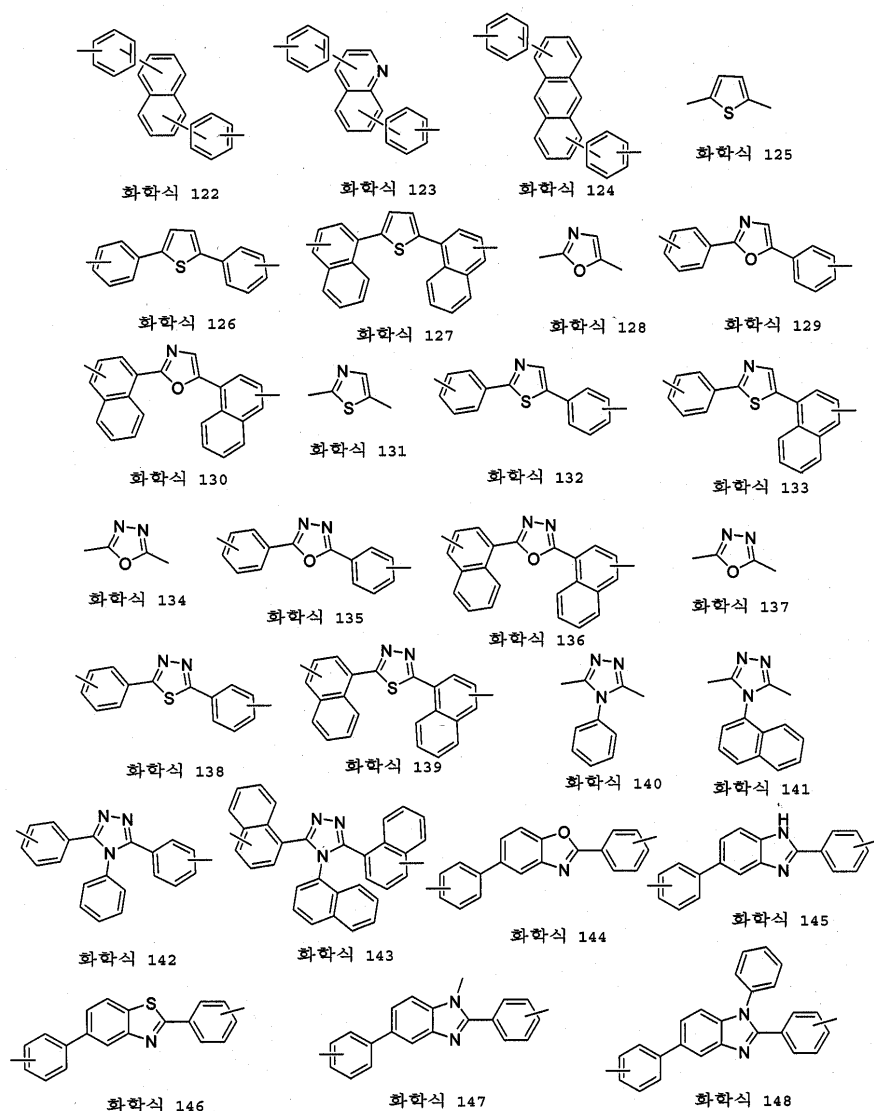
<42>

화학식 90 내지 148은 수소 위치에 치환기를 가질 수 있으며 치환기로서는 서로 독립적으로 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<43>

하기 화학식 90 내지 화학식 148에 있어서 HAr1과 Ar1 또는 HAr2와 Ar3과의 결합 위치를 나타내는 실선이, 각각 다원환을 구성하는 모든 환을 거쳐 그려져 있으나, 이는 결합 위치가 HAr1의 다원환 중 어느 위치라도 좋은 것을 의미한다.



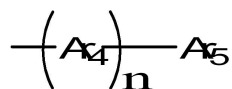


<45>

<46> 또한, 상기 화학식 1에서 $n=1$ 일 경우, Ar_2 는 1가이며, 서로 독립적으로 HAr_1 , HAr_2 , 그리고 치환기를 가질 수 있는 화학식 59 내지 화학식 71 중 선택된다.

<47> 특히, 상기 화학식 1의 Ar_2 는 하기의 화학식 1-1로 표현될 수 있다.

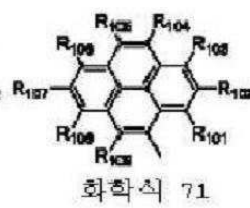
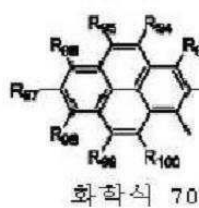
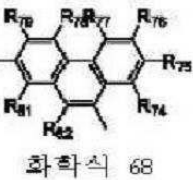
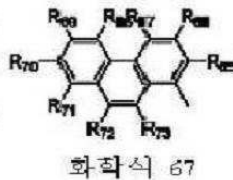
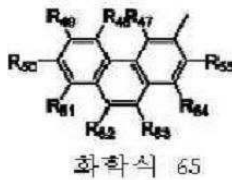
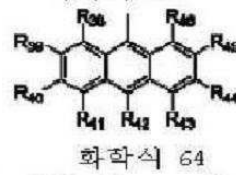
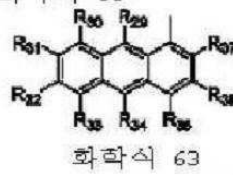
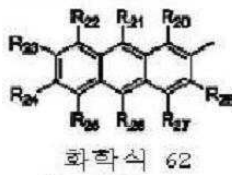
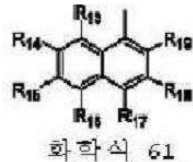
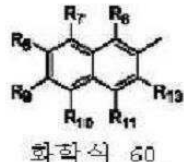
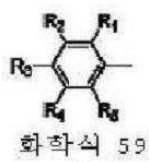
<48> [화학식 1-1]



<49>

<50> 상기 화학식 1-1에서 $n=1$ 내지 2이며, Ar_4 는 치환기가 있거나 없는 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기, 치환기가 있거나 없는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴렌기 또는 치환기가 있거나 없는 플루오렌일렌기이며, Ar_5 는 상기 HAr_1 , HAr_2 , 및 치환기를 가질 수 있는 화학식 59 내지 화학식 71 중에서 하나 선택된다.

<51> 화학식 59 내지 화학식 71에 치환되는 R_1 내지 R_{109} 는 서로 독립적이며 수소원자, 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20을 갖는 질소를 함유하는 헤테로아릴기, 시아노기 및 트리플루오로메틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.



<52>

<53>

상기 화학식 1에서 n= 2 일 경우,

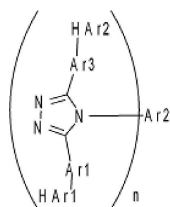
<54>

Ar2는 2가이며, Ar2는 Ar1 또는 Ar3과 동일하며 이중 선택되어 진다.

<55>

이하에서는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 유도체의 구체예를 하기의 표에 나타내지만, 본 발명은 이들의 예시 화합물로 한정되지 않는다.

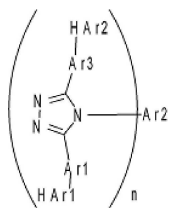
<56>



	HAr1	Ar1	Ar3	HAr2	Ar2
1-1		-		H	
1-2		-		H	
1-3		-		H	
1-4		-		H	
1-5		-		H	
1-6		-		H	
1-7		-		H	
1-8		-		H	
1-9		-		H	
1-10		-		H	
1-11		-		H	
1-12		-		H	
1-13		-		H	
1-14		-		H	
1-15		-		H	
1-16		-		H	
1-17		-		H	
1-18		-		H	

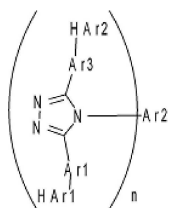
<57>

<58>



	HAr1	Ar1	Ar3	HAr2	Ar2
2-1		-		H	
2-2		-		H	
2-3		-		H	
2-4		-		H	
2-5		-		H	
2-6		-		H	
2-7		-		H	
2-8		-		H	
2-9		-		H	
2-10		-		H	
2-11		-		H	
2-12		-		H	
2-13		-		H	
2-14		-		H	
2-15		-		H	
2-16		-		H	

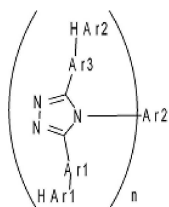
<59>



<60>

	HAr1	Ar1	Ar3	HAr2	Ar2
3-1		-		H	
3-2		-		H	
3-3		-		H	
3-4		-		H	
3-5		-		H	
3-6		-		H	
3-7		-		H	
3-8		-		H	
3-9		-		H	
3-10		-		H	
3-11		-		H	
3-12		-		H	
3-13		-		H	
3-14		-		H	
3-15		-		H	
3-16		-		H	
3-17		-		H	
3-18		-		H	

<61>



<62>

	HArl	Ar1	Ar3	HArl2	Ar2
4-1		-		H	
4-2		-		H	
4-3		-		H	
4-4		-		H	
4-5		-		H	
4-6		-		H	
4-7		-		H	
4-8		-		H	
4-9		-		H	
4-10		-		H	
4-11		-		H	
4-12		-		H	

<63>

<64>

이하에서는 본 발명에 따른 유기전기 발광소자용 재료 및 유기전기 발광소자를 설명한다.

<65>

본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기전기 발광소자용 재료를 제공한다. 상기 화학식 1의 화합물이 함유된 유기전기 발광소자용 재료라면 모두 본 발명에 포함된다. 유기전기 발광소자용 재료는 본 기술분야에서 잘 알려져 있으므로 자세한 설명을 생략하며(다만, 본 발명의 유기전기 발광소자에 대한 설명에서 일례를 든다), 이들을 화학식 1의 화합물과 혼합하여 이루어질 수 있으며 본 발명에 포함된다.

<66>

본 발명에 따른 유기전기 발광소자는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함한 다수의 유기화합물층을 구비한 유기전기 발광소자에 있어서, 전술한 화합물이 상기 다수의 유기화합물층 전부 또는 일부에 함유되는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 유기화합물층에는 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 하나가 포함되며, 상기 화합물이 상기 발광층, 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 하나에 함유되는 것을 특징으로 한다.

<67>

여기서, 상기 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 하나의 층은 환원성 도펀트를 함유하는 것이 바람직하며, 상기 환원성 도펀트는, 알칼리금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로젠화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로젠화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로젠화물, 알칼리 금속의 유기착체, 알칼리 토금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질인 것이 좋다.

<68>

보다 구체적인 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.

<69>

본 발명의 일실시예에 따른 유기전기 발광소자는 기판, 양극, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극을 구비할 수 있다. 상기 전자 수송층과 음극 사이에 전자 주입층을, 양극과 정공 수송층 사이에 정공 주입층을 더 포함할 수도 있다.

<70>

상기 유기화합물층이란 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 의미한다.

<71>

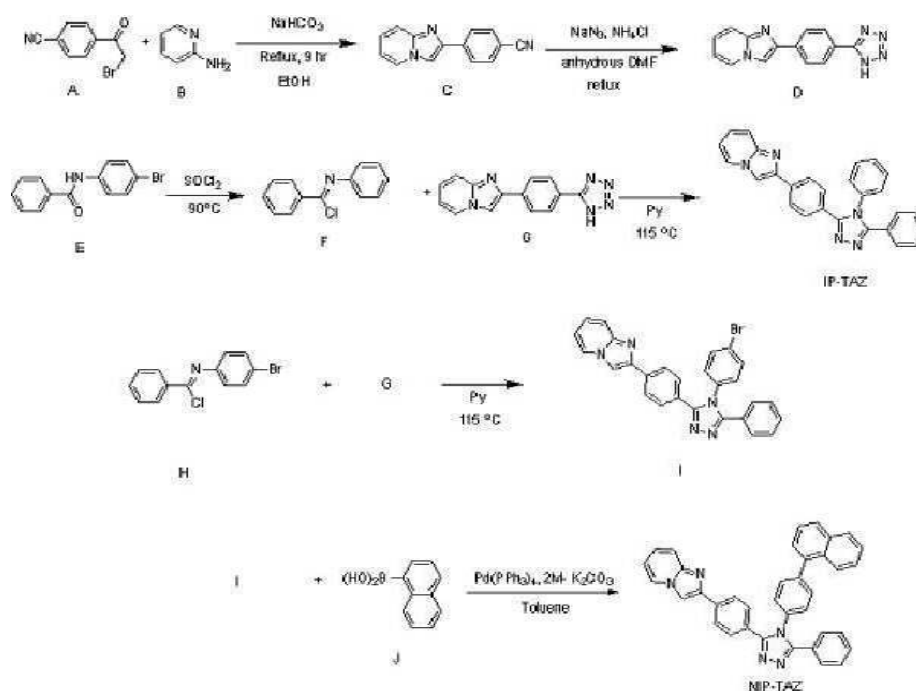
상기 양극 재료의 예로는 IT0, IZO, 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 알루미늄 옥사이드, 및 티타늄 니트라이드 등의 금속 옥사이드 또는 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오펜), 및 폴리페닐렌설파이드 등의 전도성 중합체가 있다. 상기 양극(2)은 전술한 재료들 중 한가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있다. 또한, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.

<72>

본 발명의 정공 주입층은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 PEDOT/PSS 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등의 물질을 5nm ~

40nm 두께로 형성한다.

- <73> 상기 정공 수송층은 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐(NPD)나 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD) 등의 물질을 사용할 수 있다.
- <74> 상기 발광층은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나, (4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)디페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실록시)알루미늄(III)(SA1q), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BA1q), 비스(살렌)진크(II), 1,3-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐-1,3,4-옥사디아조릴]벤젠(OXD8), 3-(비페닐-4-일)-5-(4-디메틸아미노)4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아졸(p-EtTAZ), 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(비-페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVB1), 트리스(파라-터-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(디메틸보릴)-2,2-비티오펜(BMB-2T) 및 퍼릴렌(perylen) 등이 가능하다.
- <75> 또한, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3), DCM1(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스티릴)-4H-피란), DCM2(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(줄로리딘-4-일-비닐)-4H-피란), DCJT(4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTb(4-(디시아노메틸렌)-2-터셔리부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTI(4-디시아노메틸렌)-2-아이소프로필-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란) 및 나일레드(Nile red), 루브렌(Rubrene) 등이 호스트 또는 도펀트로 사용 가능하다.
- <76> 도펀트는 생략 또는 선택적으로 추가될 수 있으며, 제한되지 않으나 상기의 호스트 재료로 나열된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <77> 상기 전자 수송층은 아릴 치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 펜안트롤린, 벤조사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7); 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-펜안트롤린(바소큐프로인 또는 BCP); 비스(2-(2-하이드록시페닐)-벤조사졸레이트)징크; 또는 비스(2-(2-하이드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연; 전자 수송 물질은 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥사디아졸(PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)가 바람직하다.
- <78> 상기 전자 주입층과 음극은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 LiF를 전자 주입층으로 사용하고 Al, Ca, Mg, Ag 등 일함수가 낮은 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 바람직하다.
- <79> 이하에서는 합성에 및 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <80> 합성예에서 합성한 화합물의 출발물질로부터의 반응식은 다음과 같다.
- <81> [반응식]



<82>

<83> [합성예 1] 화합물 C의 합성

<84> 1000mL 3구 플라스크에 화합물 A 75g(334.75mmol), 화합물 B 32g(340.77mmol), 탄산수소나트륨 43.31g(515.51mmol), 에탄올 400mL를 넣고 섭씨 75 도에서 3시간 환류시켰다. 반응물의 온도를 상온으로 내리고 1000mL 비커에 물을 넣고 교반하면서 붓고 생성된 고체를 여과했다. 1 대 1의 에탄올/물로 충분히 세척 후 여과물을 건조하여 55g(72%)을 얻었다.

<85> [합성예 2] 화합물 D의 합성

<86> 500mL 3구 플라스크에 화합물 C 50g(228.06mmol), NaN3 29.65g(456.12mmol), 염화암모늄 24.40g(456.12mmol), 및 무수 DMF 300mL를 넣고 섭기 155도에서 3시간 환류시켰다. 반응물을 상온으로 내리고 1000mL 비이커에 2N-HCl 수용액을 넣고 교반시키면서 반응물을 부었다. 생성된 고체를 여과하면서 메탄올 500mL로 세척하고 이어서 메틸렌클로라이드 500mL로 세척한 다음 진공 건조 시켜 53.3g(89%)를 얻었다.

<87> ¹H-NMR (CDC13, ppm): 8.89(s, 1H), 8.86(d, 1H), 8.29 ~ 8.21(q, 4H), 7.93(d, 1H), 7.87(t, 1H), 7.46(t, 1H).

<88> [합성예 3] 화합물 IP-TAZ의 합성

<89> 100ml 3구 플라스크를 질소 분위기로 만든 후, 화합물 E, 티오닐클로라이드를 넣고 90도에서 환류시켰다. 3시간 후 반응을 종료한 후 티오닐클로라이드를 감압하에서 증류하여 완전히 제거 후 질소 분위기 하에서 피리딘을 넣고 완전히 용해시킨 다음 화합물 G를 넣고 115도에서 1시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응온도를 상온으로 내린 다음 1000mL 비이커에 메탄올 300mL를 넣고 교반하면서 반응물을 부었다. 생성된 고체를 여과시켰다. 여과물을 에틸아세테이트와 포화 소금물로 추출하여 유기층을 취한 후 용매를 감압 하에서 제거 시켰다. 이어서 고체를 메틸렌클로라이드와 노르말 헥산을 사용하여 재침전 하여 IP-TAZ를 정제하였다. 2.1g(74.2%)을 얻었다.

<90> ¹H-NMR (CDC13, ppm): 8.14(d, 1H), 7.90(d, 2H), 7.88(s, 1H), 7.65(d, 1H), 7.50 - 7.43(m, 7H), 7.34(d, 1H), 7.29(d, 2H), 7.19 - 7.17(m, 3H), 6.81(t, 1H).

<91> [합성예 4] 화합물 I의 합성

<92> 합성예 3에서 화합물 E를 N-(4-브로모-페닐)-벤즈아미드로 대체한 것 외에는 합성예 3과 동일한 방법으로 합성하였다.

<93> ¹H-NMR (CDC13, ppm): 8.14(d, 1H), 7.93(4, 1H), 7.90(d, 2H), 7.63(d, 1H), 7.57(d, 2H), 7.48 - 7.34(m, 8H), 7.22(t, 1H), 7.05(d, 2H), 6.80(t, 1H).

<94> [합성예 5] 화합물 1-15 (NIP-TAZ)의 합성

- <95> 100mL 3구 플라스크에 질소분위기 하에서 화합물 I 2.5g(5.09mmol), 화합물 J 1.75g(10.18mmol), 디메톡시에탄 75mL, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 0.588g(0.509mmol), 2N-탄산나트륨 수용액 31mL을 넣고 섭씨 95도에서 12시간 환류시켰다. 반응 종료 후 반응 온도를 상온으로 내린 후 증류수를 반응기에 넣어 침전을 생성시킨 후 여과했다. 여과물을 EA와 물을 사용하여 유기층을 취한 후 감압 하에서 용매를 제거한 다음 진공 오븐에서 건조하여 1.92g(70%)을 얻었다.
- <96> ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 8.14(d, 1H), 7.97 - 7.90(m, 4H), 7.80(d, 1H), 7.63 - 7.33(m, 17H), 7.19(t, 1H), 6.80(t, 1H).
- <97> [합성예 6] 화합물 1-16의 합성
- <98> 합성예 5에서 화합물 J를 2-나프틸보로닉에시드로 대체한 것 외에는 합성예 5와 동일한 방법으로 합성하였다.
- <99> [합성예 7] 화합물 1-5의 합성
- <100> 합성예 5에서 화합물 J를 페닐보로닉에시드로 대체한 것 외에는 합성예 5과 동일한 방법으로 합성하였다.
- <101> ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 8.12(d, 1H), 7.91(s, 1H), 7.88(d, 2H), 7.67 - 7.30(m, 15H), 7.23(d, 2H), 7.17(t, 1H), 6.79(t, 1H).
- <102> [합성예 8] 화합물 1-9의 합성
- <103> 합성예 5에서 화합물 J를 3-피리딜보로닉에시드로 대체한 것 외에는 합성예 5과 동일한 방법으로 합성하였다.
- <104> ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 8.88(d, 1H), 8.65(d, 1H), 8.13(d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.89(d, 3H), 7.67 - 7.28(m, 11H), 7.20(t, 1H), 6.80(t, 1H).
- <105> [합성예 9] 화합물 1-10의 합성
- <106> 합성예 5에서 화합물 J를 4-피리딜보로닉에시드로 대체한 것 외에는 합성예 5과 동일한 방법으로 합성하였다.
- <107> ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 8.72(d, 2H), 8.12(d, 1H), 7.91(s, 1H), 7.90 (d, 2H), 7.72(d, 2H), 7.69(d, 1H), 7.54 - 7.45(m, 6H), 7.42 - 7.26(m, 5H), 7.18(t, 1H), 6.79(t, 1H).
- <108> 실시예 1 : 1-16의 소자제작 및 평가
- <109> 25mmX75mmX1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판을 아이소프로필 알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 정공수송재료인 NPD를 막 두께 50nm로 저항 가열 증착에 의해 성막하였다. 그리고 그 위에 합성된 화학식 1-15의 화합물을 전자수송재료로 동일 증착 방법에 의해 50nm를 성막하였다. 그 위에 Li막을 성막 속도 1.5nm/sec:1nm/min로 막 두께 10nm의 막을 형성, 이 Li막상에 Al을 증착시켜 막 두께 130nm의 금속 음극을 형성하여 유기 전기 소자를 제작했다. 7.5V에서 100mA/cm²이 수득되었다.
- <110> 비교예 1
- <111> 실시예 1에 있어서 1-16의 화합물 대신에 Alq₃를 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 전기 소자를 제작했다. 10.6 V에서 100mA/cm²이 수득되었다.

발명의 효과

- <112> 본 발명에 따르면, 본 발명의 화학식 1의 화합물을 유기 EL 소자의 유기 화합물층중 1층 이상에, 특히 전자 수송층에 이용함으로써 전류밀도의 특성이 크게 향상되어 저전압에서도 고효율의 유기 EL 소자를 얻는 것이 가능하다.

专利名称(译)	有机化合物，含有它们的有机电致发光器件的材料，以及有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020080010653A	公开(公告)日	2008-01-31
申请号	KR1020060070947	申请日	2006-07-27
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
[标]发明人	KIM HYUNG JOO 김형주 KIM KEE YONG 김기용 KIM SE HUN 김세훈		
发明人	김형주 김기용 김세훈		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07D249/08 C09K11/06 C09K2211/1059 H01L51/0052		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供由下式 (1) 表示的化合物。[化学式1] 式1的化合物可以用作有机发光器件，发光材料主体或发光材料中的电子注入和传输材料。本发明的有机发光器件在效率，驱动电压和稳定性方面表现出优异的特性。

