



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0008784
(43) 공개일자 2011년01월27일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0066300

(22) 출원일자 2009년07월21일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

다우어드밴스드디스플레이머티리얼 유한회사

충청남도 천안시 서북구 백석동 735-2

(72) 발명자

김치식

서울특별시 성동구 성수1가 14-60 3층

음성진

서울특별시 구로구 구로3동 1274번지 신성미소지
움 104-805

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 권오식

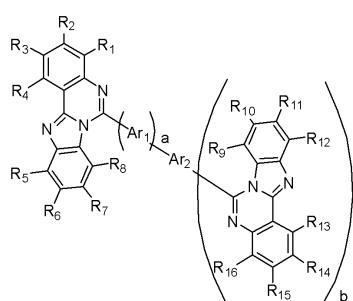
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



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

(72) 발명자

조영준

서울특별시 성북구 돈암동 15-1 삼성아파트
101-1111

권혁주

서울특별시 동대문구 장안동 삼성래미안2차
224-2001

김봉우

서울특별시 강남구 삼성동 4번지 한솔아파트
101-1108

김성민

서울특별시 양천구 목1동 목동트라팰리스 EB-1003

윤승수

서울특별시 강남구 수서동 삼익아파트 405-1409

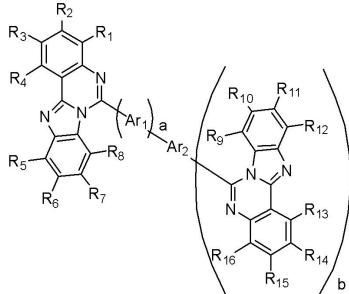
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나 치환 또는 비치환된 (C6-C40)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C2-C40)헤테로아릴렌이고;

R₁ 내지 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, NR₂₁R₂₂, BR₂₃R₂₄, PR₂₅R₂₆, P(=O)R₂₇R₂₈, R^aR^bR^cSi-, R^dY-, R^eC(=O)-, R^fC(=O)O-, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는

비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알키닐, 또는 이거나 인접 한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리, 단일환 또는 다환의 헤테로 방향족 고리를 형성할 수 있으며; W는 -(CR₅₁R₅₂)_m, -(R₅₁)C=C(R₅₂)-, -N(R₅₃)-, -S-, -O-, -Si(R₅₄)(R₅₅)-, -P(R₅₆)-, -P(=O)(R₅₇)-, -C(=O)- 또는 -B(R₅₈)-이고, R₅₁ 내지 R₅₈ 및 R₆₁ 내지 R₆₃은 상기 R₁ 내지 R₁₆에서의 정의와 동일하고; 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며; 상기 R₂₁ 내지 R₂₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 R^a, R^b, R^c, R^d는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며, 상기 Y는 S 또는 O이고, 상기 R^e, R^f는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴옥시이며; a, b은 0 또는 2의 정수이고, m은 1 또는 2의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

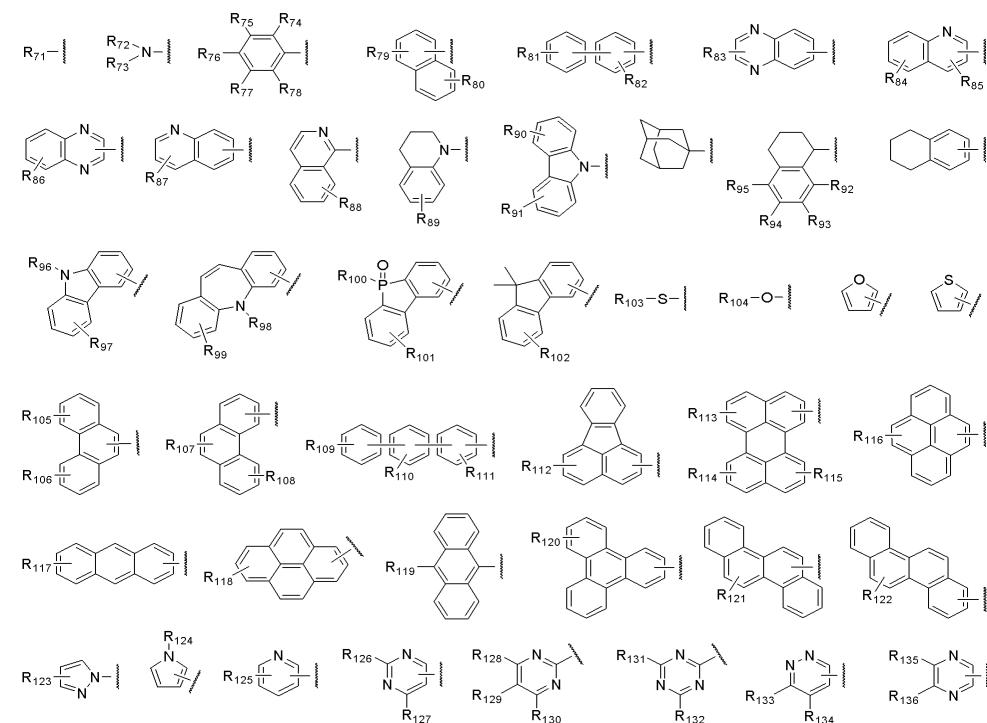
상기 R₁ 내지 R₁₆, R₂₁ 내지 R₂₈, R₅₁ 내지 R₅₈, R₆₁ 내지 R₆₃의 “치환 또는 비치환”에 있어서, 치환은 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알

킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₃₁R₃₂, BR₃₃R₃₄, PR₃₅R₃₆, P(=O)R₃₇R₃₈, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환되거나, 서로 인접한 치환체가 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상기 R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 R₁ 내지 R₁₆은 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

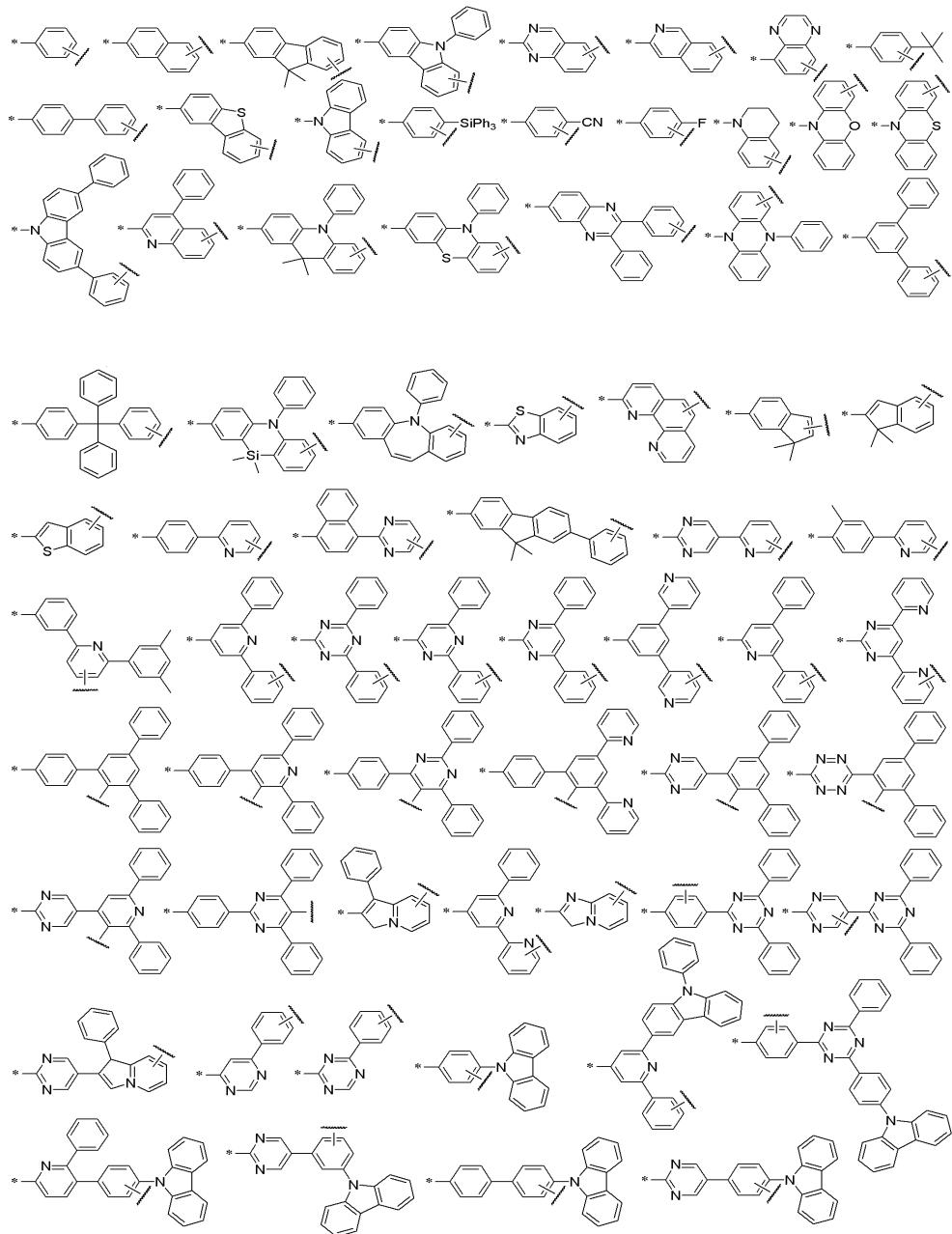


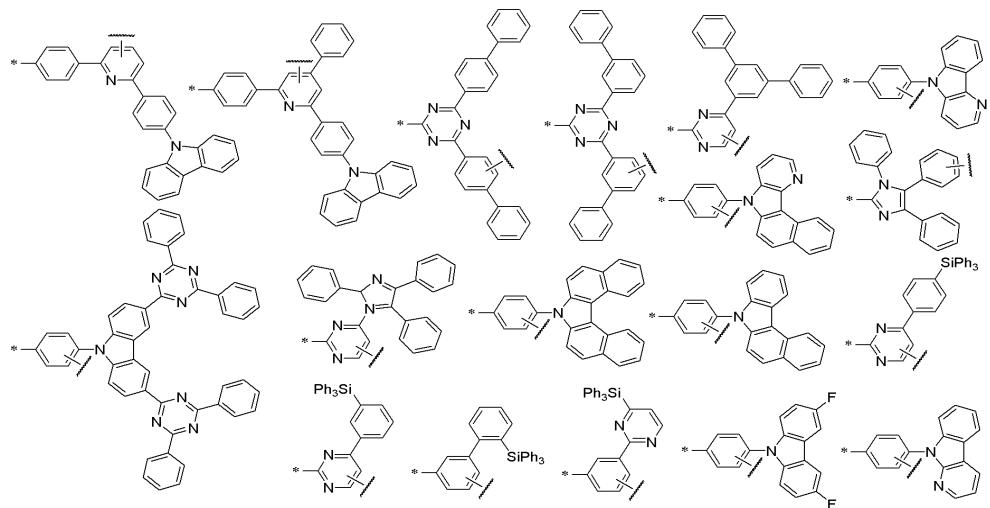
[R₇₁ 내지 R₁₃₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬이나이상 융합된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 아미노, (C1-C30)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, NR₄₁R₄₂, BR₄₃R₄₄, PR₄₅R₄₆, P(=O)R₄₇R₄₈, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 R₄₁ 내지 R₄₈은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 $-\left(\text{Ar}_1\right)_a\text{Ar}_2-$ 는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

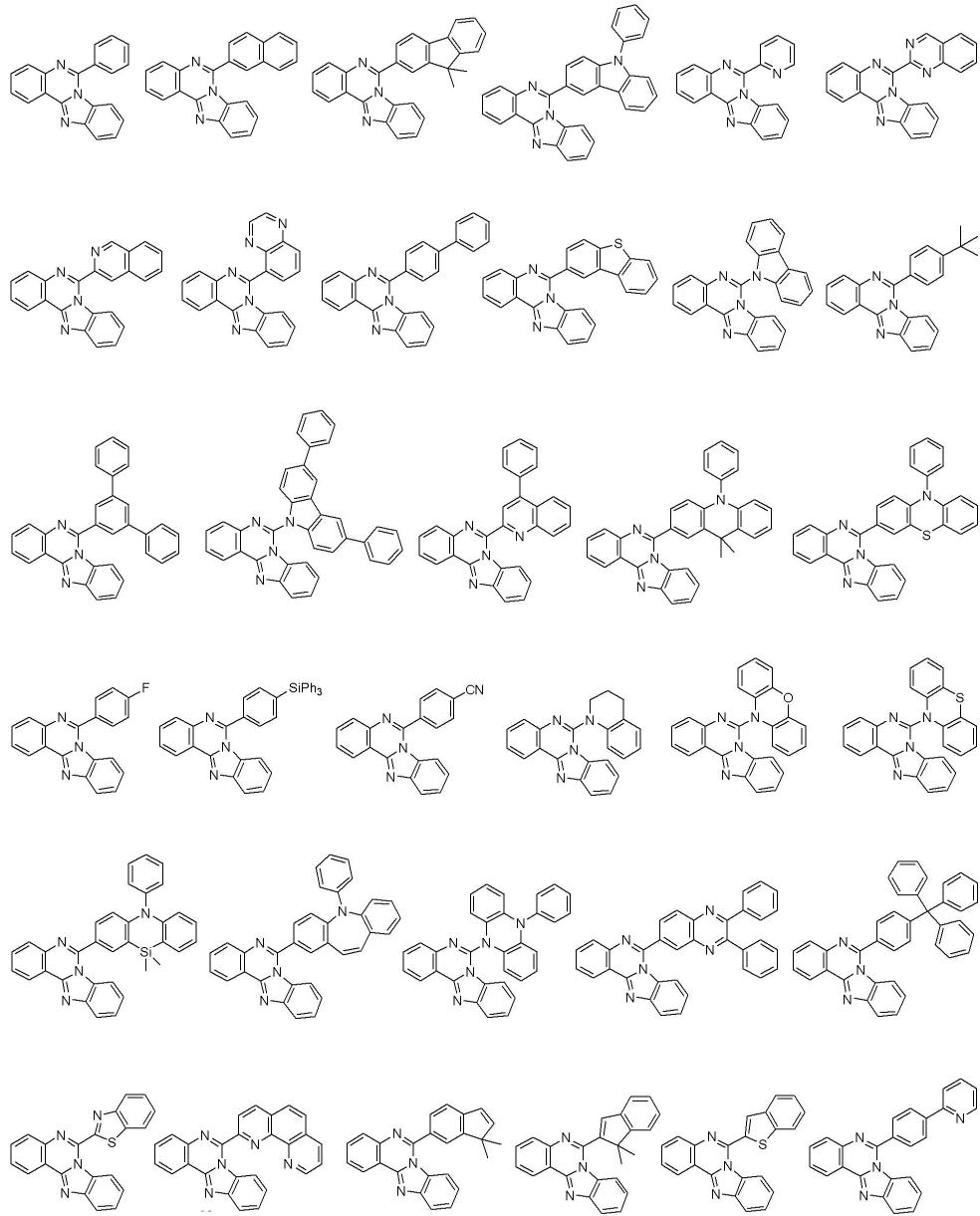


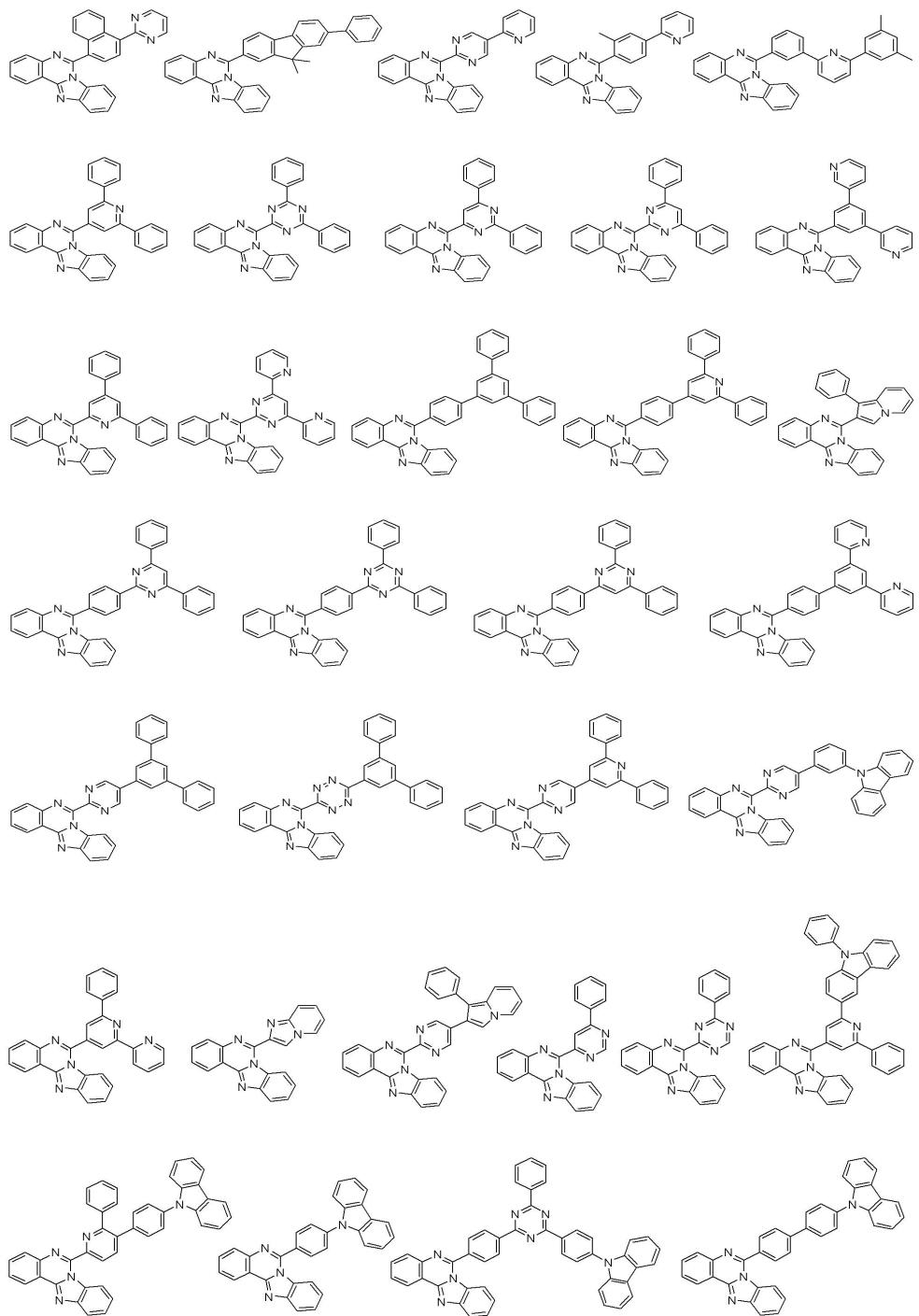


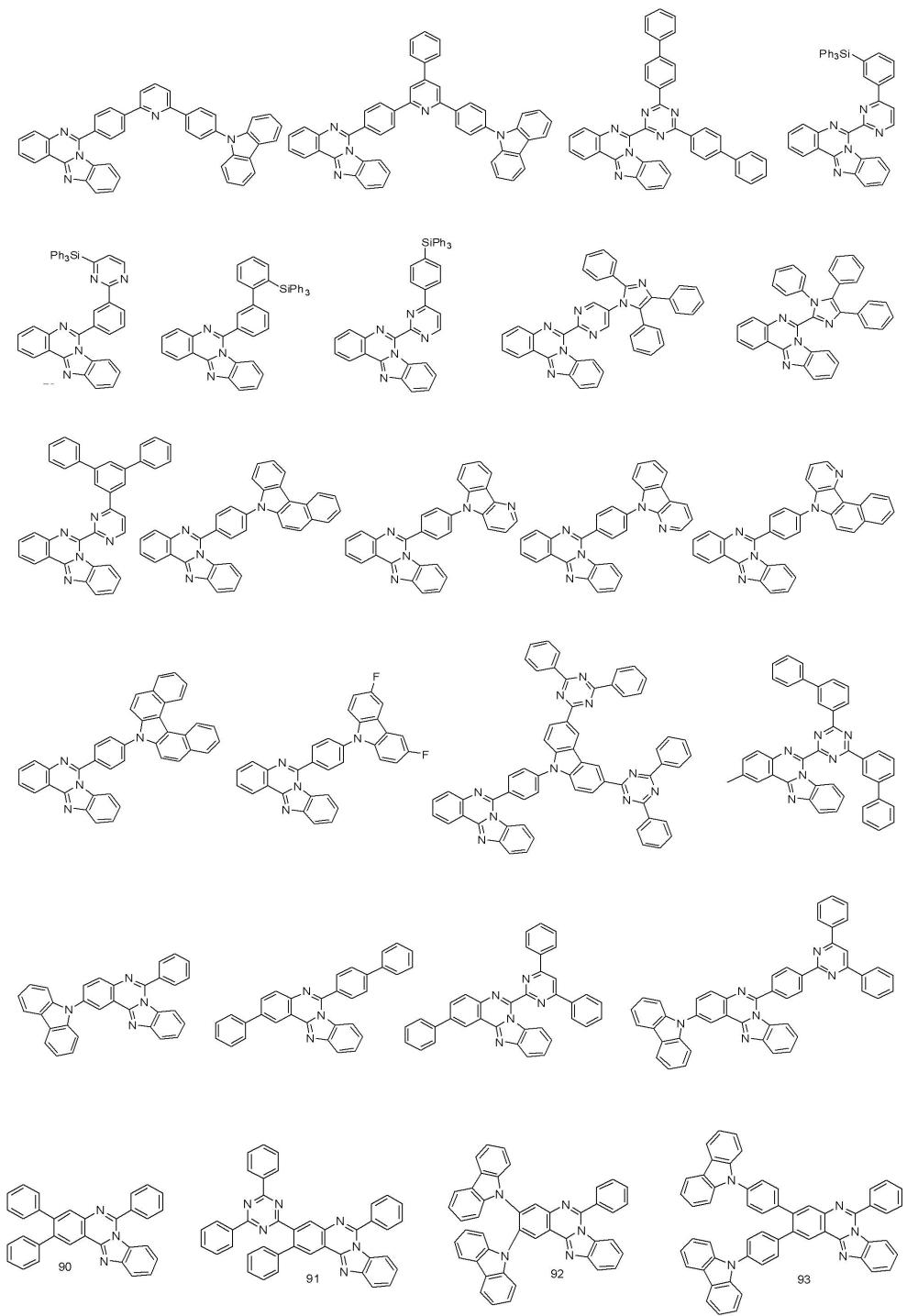
청구항 5

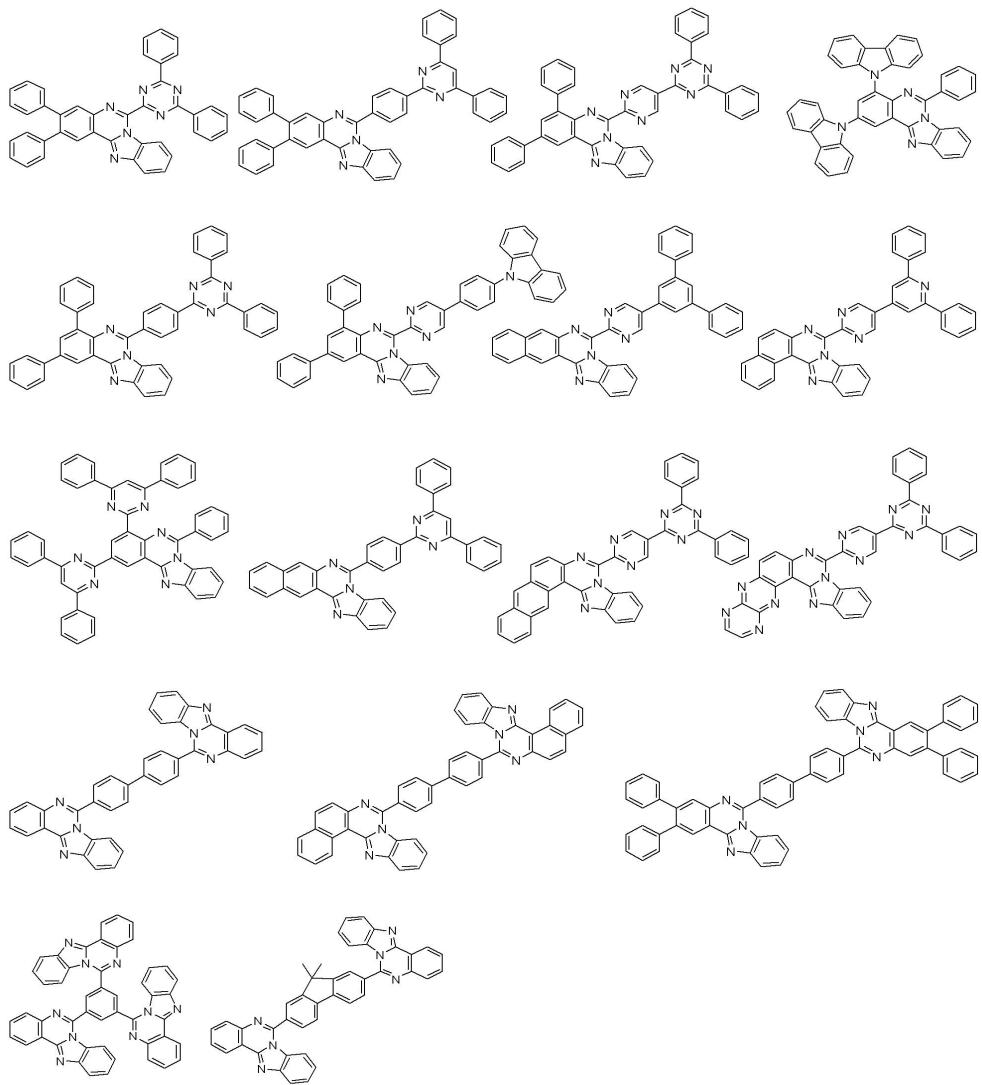
제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.









청구항 6

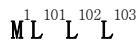
제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

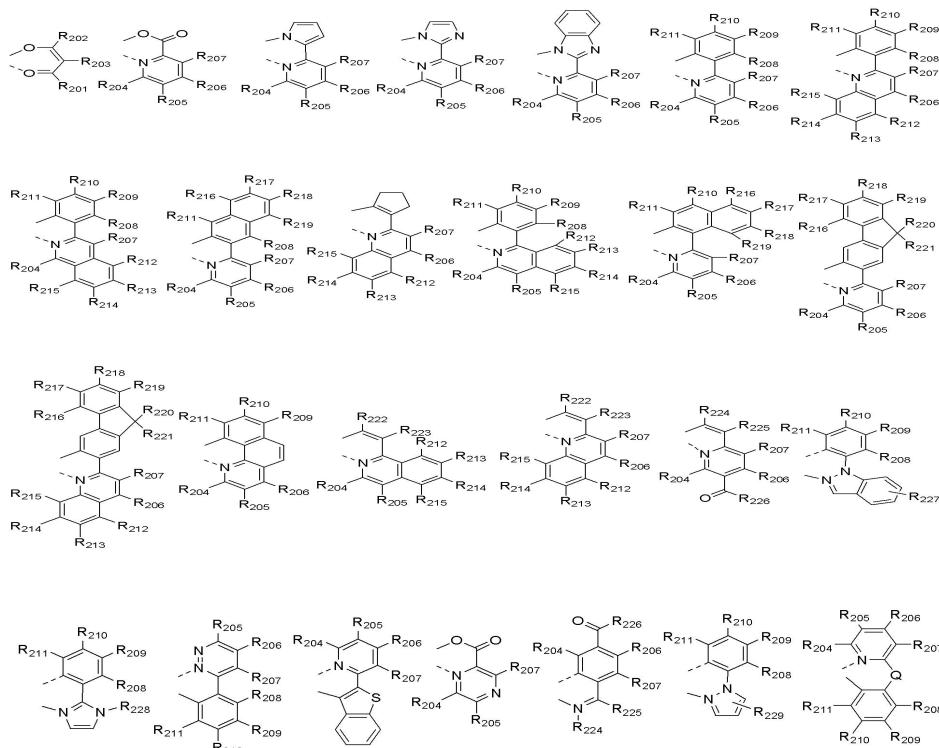
상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물 층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판 트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

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} 은 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되며;



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

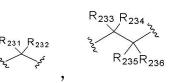
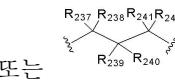
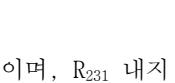
R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된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

R₂₂₀ 내지 R₂₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이거나, R₂₂₄ 와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 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)헵테로아릴 또는 할로겐이고;

R₂₂₇ 내지 R₂₂₉는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

Q는  ,  또는  이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 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.]

제 7항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물 또는 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

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

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기 화합물층 하나 이상을 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 유기 전계 발광 소자.

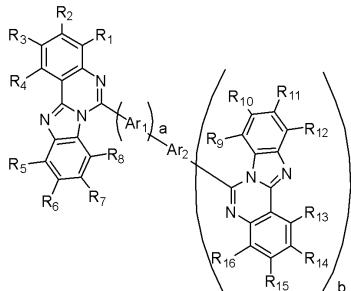
명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



[0003]

배경기술

[0004] 유기EL소자는 보통 anode/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/cathode로 구성되는데 발광층(EML)을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 유기 전기 발광 소자를 각각 구현할 수가 있다.

[0005]

발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있으며, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다.

[0006]

한편, 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있으며, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED가 공지되어 있다.



[0007]

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) \times 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.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009]

본 발명 목적은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 호스트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 광학의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 상기 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

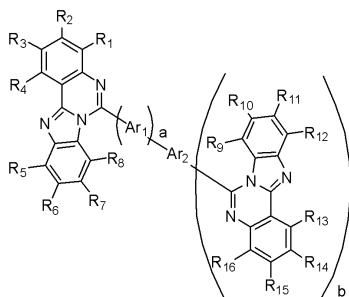
과제 해결수단

[0010]

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 색순도 및 수명특성이 뛰어나 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0011]

[화학식 1]



[0012]

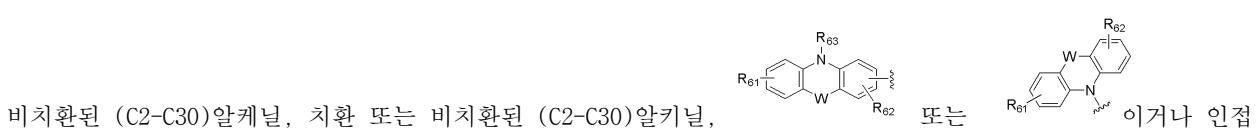
[상기 화학식 1에서,

[0014]

Ar₁ 및 Ar₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나 치환 또는 비치환된 (C₆-C₄₀)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C₂-C₄₀)헥테로아릴렌이고;

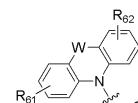
[0015]

R₁ 내지 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C₁-C₃₀)알킬, 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아릴, 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아릴, 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)헥테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C₃-C₃₀)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C₃-C₃₀)시클로알킬, 시아노, NR₂₁R₂₂, BR₂₃R₂₄, PR₂₅R₂₆, P(=O)R₂₇R₂₈, R^aR^bR^cSi-, R^dY-, R^eC(=O)-, R^fC(=O)O-, 치환 또는 비치환된 (C₆-C₃₀)아르(C₁-C₃₀)알킬, 치환 또는 비치환된 (C₂-C₃₀)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C₂-C₃₀)알키닐, 또는



비치환된 (C₂-C₃₀)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C₂-C₃₀)알키닐,

또는



이거나 인접

한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리, 단일환 또는 다환의 헤테로 방향족 고리를 형성할 수 있으며; W는 $-(CR_{51}R_{52})_m-$, $-(R_{51})C=C(R_{52})-$, $-N(R_{53})-$, $-S-$, $-O-$, $-Si(R_{54})(R_{55})-$, $-P(R_{56})-$, $-P(=O)(R_{57})-$, $-C(=O)-$ 또는 $-B(R_{58})-$ 이고, R_{51} 내지 R_{58} 및 R_{61} 내지 R_{63} 은 상기 R_1 내지 R_{16} 에서의 정의와 동일하고; 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며; 상기 R_{21} 내지 R_{28} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고, 상기 R^a , R^b , R^c , R^d 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며, 상기 Y는 S 또는 O이고, 상기 R^e , R^f 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴옥시이며; a, b은 0 또는 2의 정수이고, m은 1 또는 2의 정수이다.]

[0016]

본 발명에 기재된 “알킬”, “알콕시” 및 그 외 “알킬” 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7원, 바람직하게는 5 또는 6원을 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 상기 아릴의 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 또는 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤�테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤�테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤�테로아릴기는 고리 내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 상기 헤�테로아릴의 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 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, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤�테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0017]

또한, 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C30)알킬”기는 (C1-C20)알킬 또는 (C1-C10)알킬을 포함하고, “(C6-C30)아릴”기는 (C6-C20)아릴 또는 (C6-C12)아릴을 포함한다. “(C3-C30)헤테로아릴”기는 (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C12)헤테로아릴을 포함하고, “(C3-C30)시클로알킬”기는 (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.

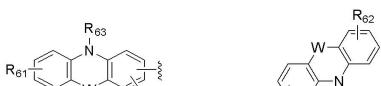
[0018]

또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”에 있어서, 치환은 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 (C3-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₃₁R₃₂, BR₃₃R₃₄, PR₃₅R₃₆, P(=O)R₃₇R₃₈, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환되거나, 서로 인접한 치환체가 연결되어 고리를 형성할 수 있고, 상

기 R₃₁ 내지 R₃₈은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴인 것을 의미한다.

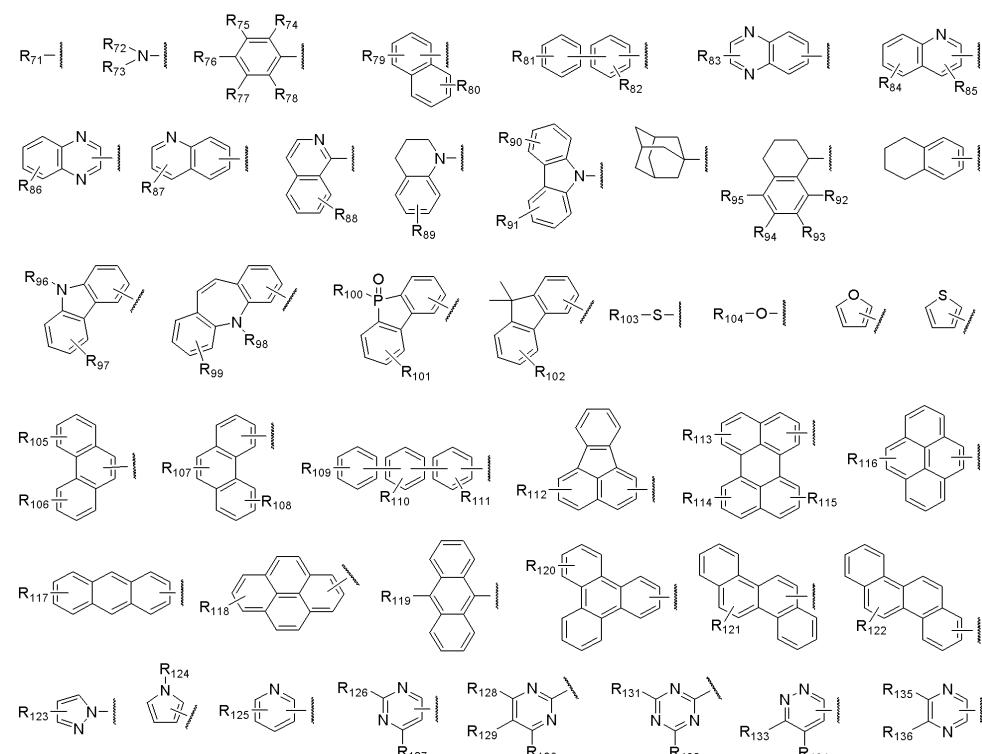
[0019]

상기 R₁ 내지 R₁₆, R₂₁ 내지 R₂₈, R₅₁ 내지 R₅₈, R₆₁ 내지 R₆₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 에틸헥실, 헵틸, 옥틸 등의 알킬, 페닐, 나프틸, 플루오레닐, 바이페닐, 페난트릴, 터페닐, 퍼레닐, 퍼릴레닐, 스피로바이플루오레닐, 플루오란테닐, 크리세닐, 트리페닐레닐 등의 아릴, 1,2-디하이드로아세나프틸 등의 시클로알킬이 하나 이상 융합된 아릴, 디벤조티오페닐, 디벤조퓨릴, 카바졸릴, 퍼리딜, 퓨릴, 티에닐, 퀴놀릴, 트리아지닐, 퍼리미디닐, 퍼리다지닐, 퀴녹살리닐, 페난트롤리닐 등의 헥테로아릴, 벤조파리디노, 벤조페리디노, 디벤조모폴리노, 디벤조아제페노 등의 하나 이상의 방향족고리가 융합된 헥테로시클로알킬, 페닐, 나프틸, 플루오레닐, 바이페닐, 페난트릴, 터페닐, 퍼레닐, 퍼릴레닐, 스피로바이플루오레닐, 플루오란테닐, 크리세닐, 트리페닐레닐 등의 아릴 또는 디벤조티오페닐, 디벤조퓨릴, 카바졸릴, 퍼리딜, 퓨릴, 티에닐, 퀴놀릴, 트리아지닐, 퍼리미디닐, 퍼리다지닐, 퀴녹살리닐, 페난트롤리닐 등의 헥테로아릴이 치환된 아미노, 비페닐옥시 등의 아릴옥시, 비페닐티오 등의 아릴티오, 비페닐메틸, 트리페닐메틸 등의 아

르알킬, 또는 로부터 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 화학식 1에 서와 같이 더 치환될 수 있다.

[0020]

보다 구체적으로 상기 R₁ 내지 R₁₆은 하기 구조로 예시되어지나, 이에 한정되는 것은 아니다.



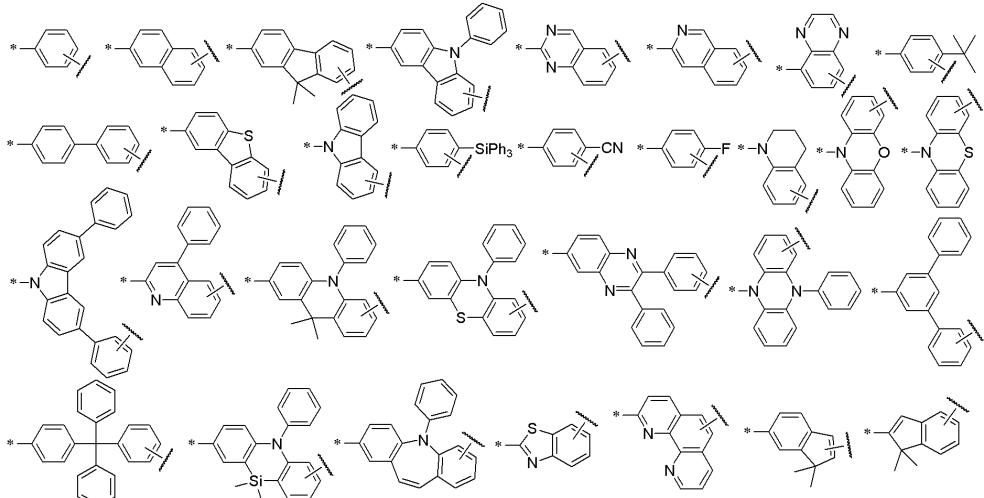
[0021]

[0022]

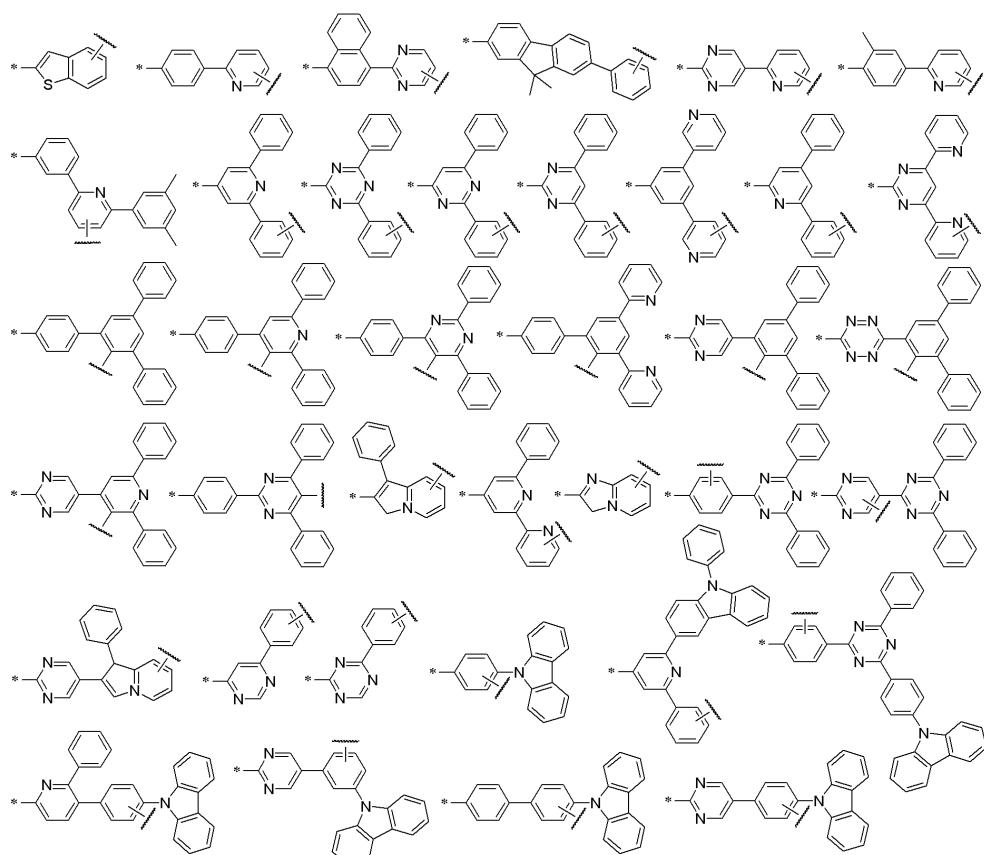
[R₇₁ 내지 R₁₃₆은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 아미노, (C1-C30)알킬아미노, (C6-C30)아릴아미노, NR₄₁R₄₂, BR₄₃R₄₄, PR₄₅R₄₆, P(=O)R₄₇R₄₈, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알

케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 R_{41} 내지 R_{48} 은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이다.]

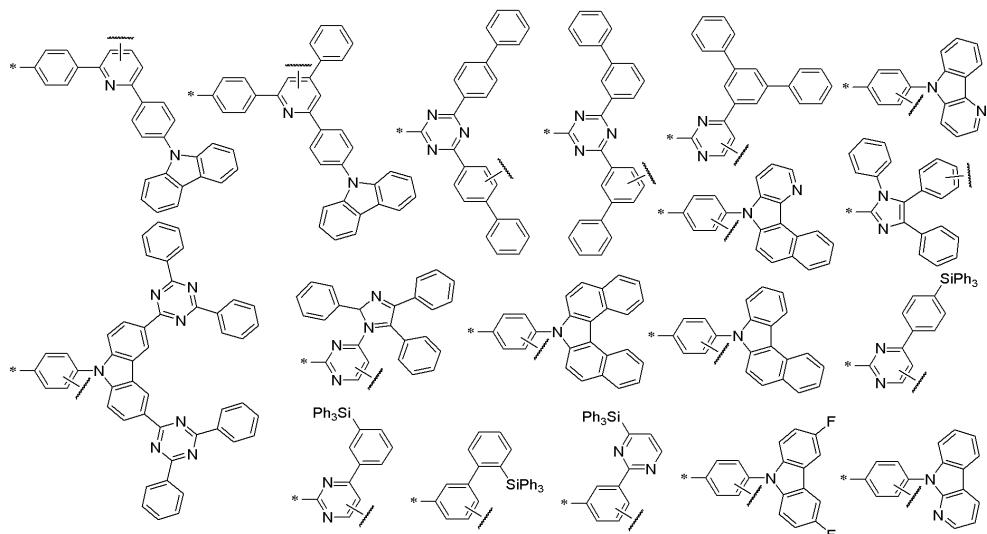
[0023] 상기 $-\left(\text{Ar}_1\right)_a\text{Ar}_2-$ 는 하기 구조로 예시되어지나, 이에 한정되는 것은 아니며, a는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.



[0024]



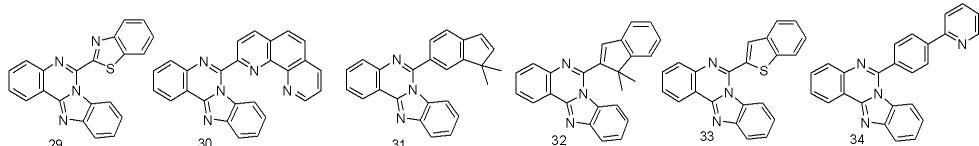
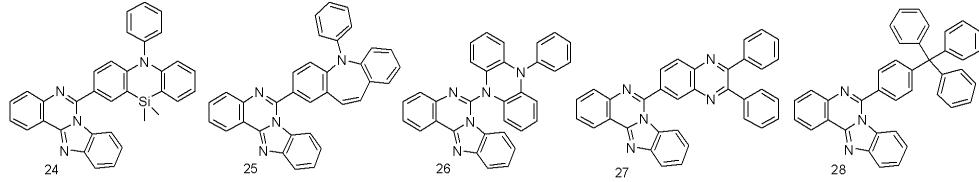
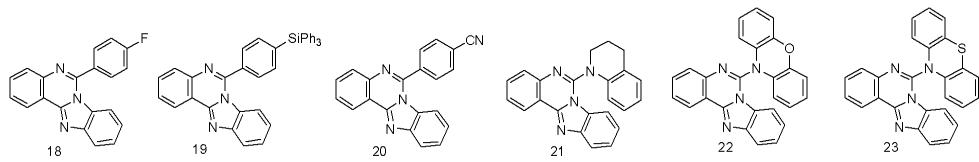
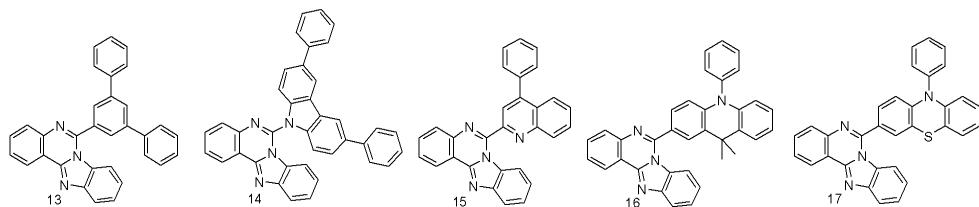
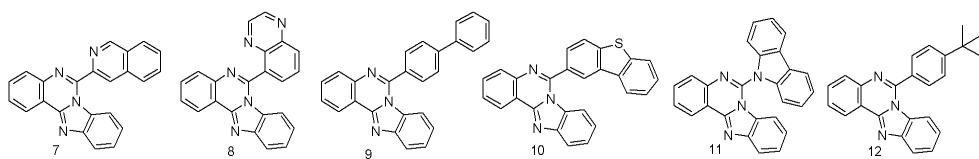
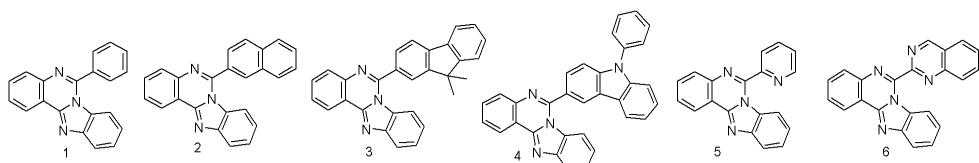
[0025]



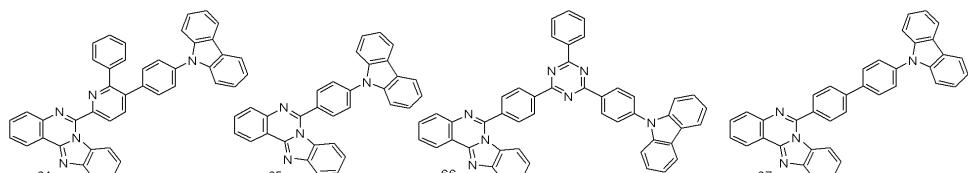
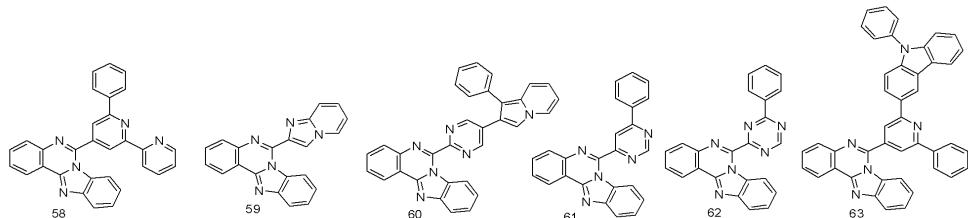
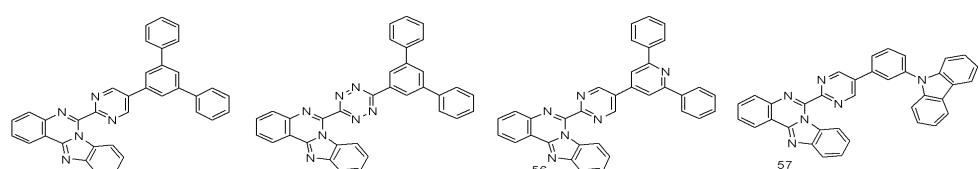
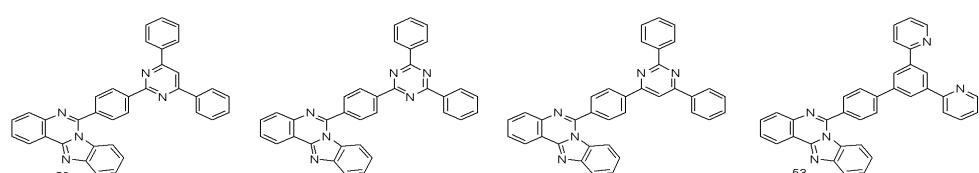
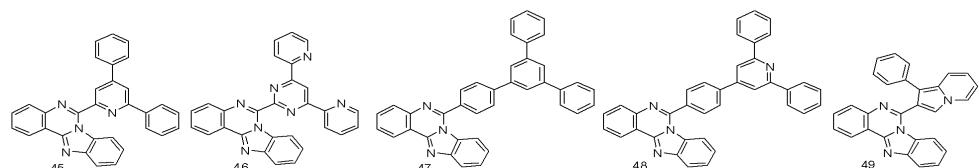
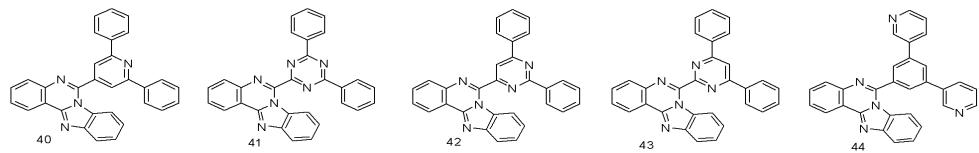
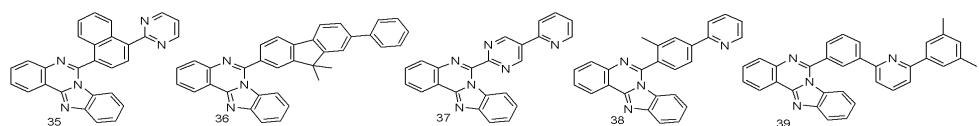
[0026]

[0027]

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

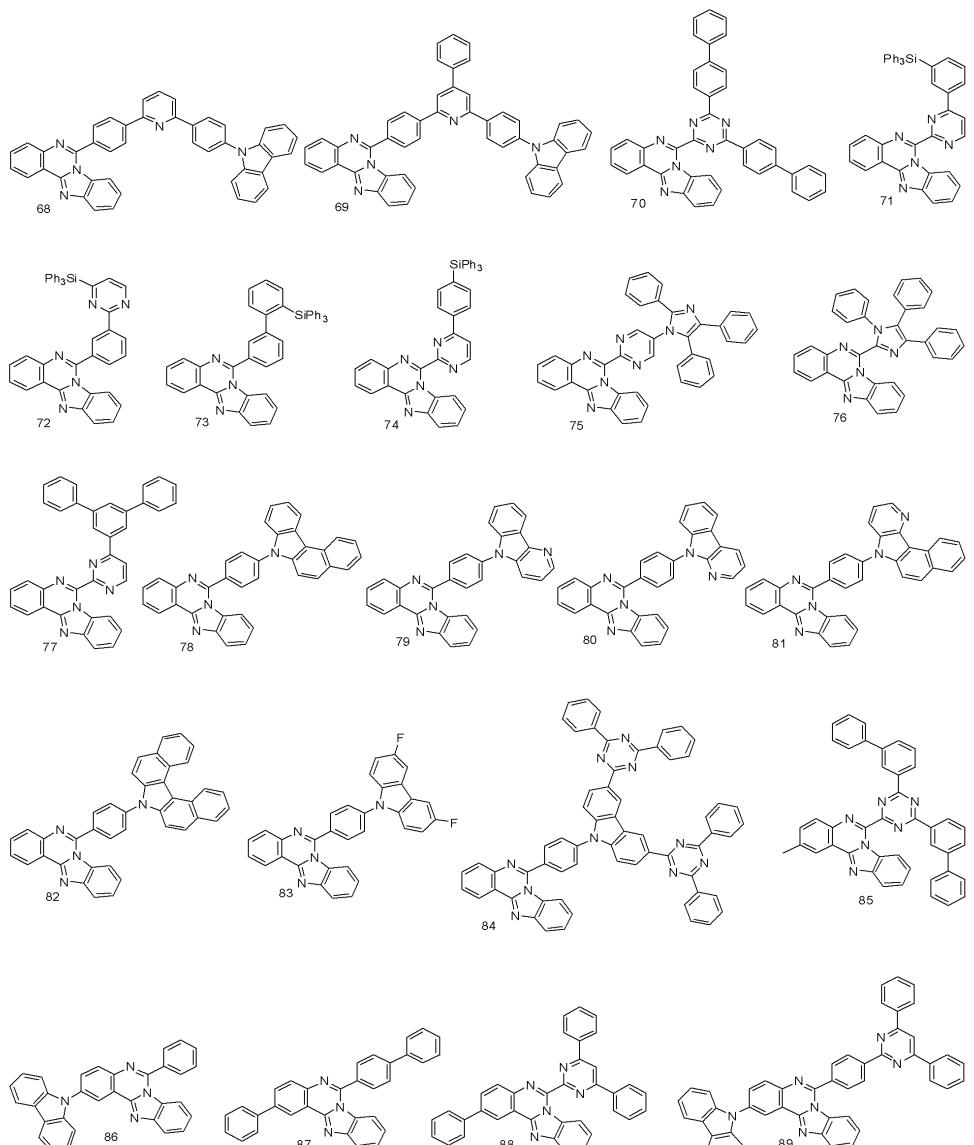


[0028]

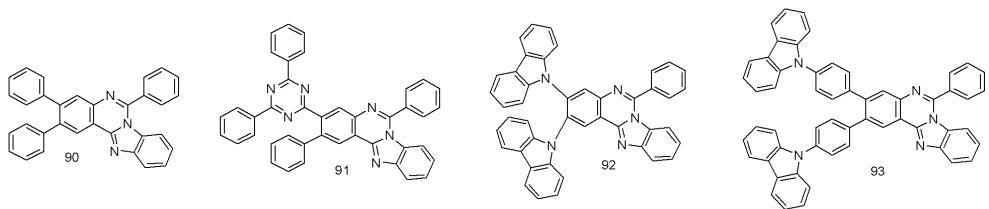


[0029]

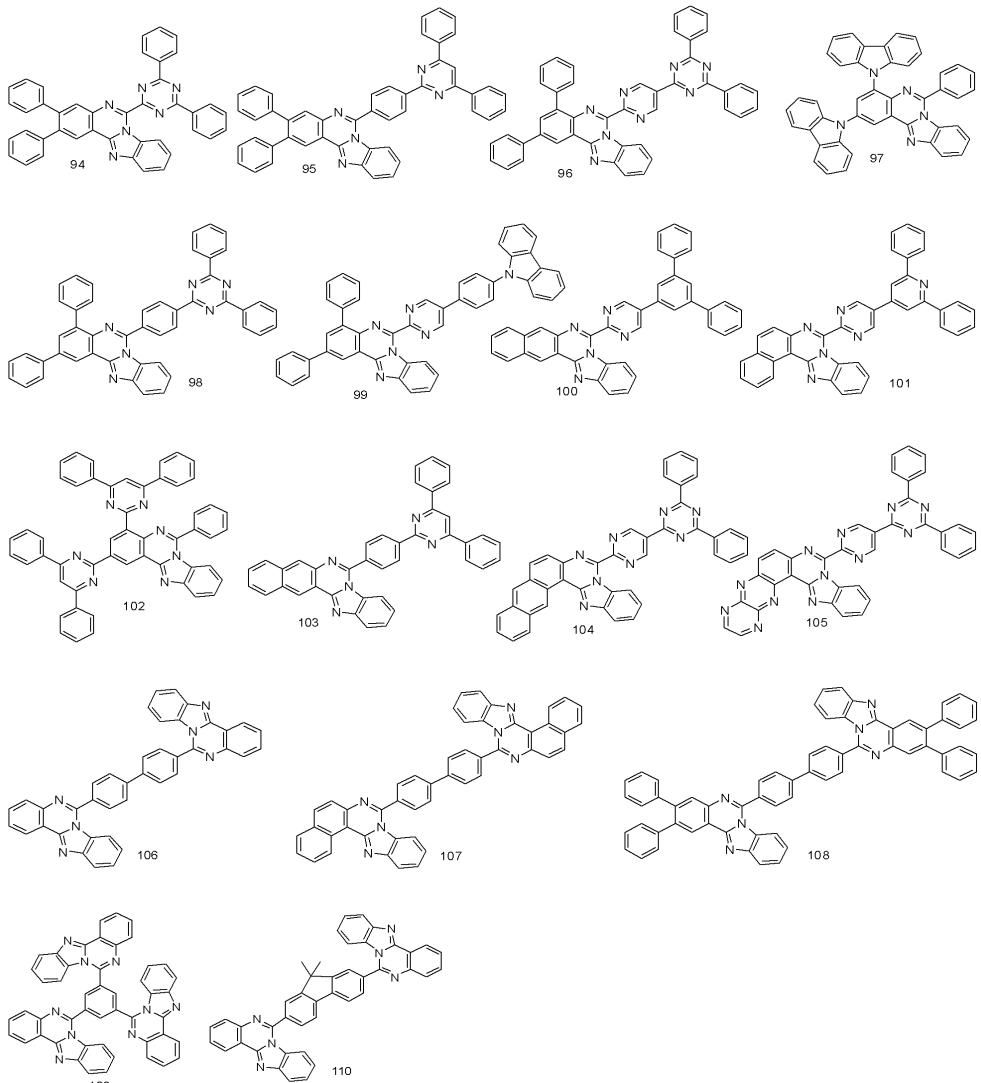
[0030]



[0031]



[0032]

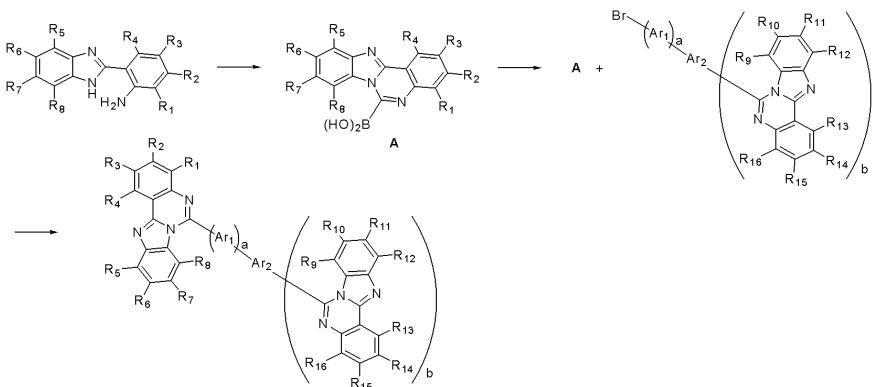


[0033]

본 명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있다.

[0034]

[반응식 1]



[0035]

[상기 반응식 1에서 R₁ 내지 R₁₆, Ar₁, Ar₂, a 및 b는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0036]

본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 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 유기 발광 화합물은 발광층의 호스트 물질로 사용되어진다.

[0039] 또한, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 하나 이상의 유기 발광 화합물 이외에 하나 이상의 도판트를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 유기 발광 소자에 적용되는 도판트는 특별히 제한되지는 않는다.

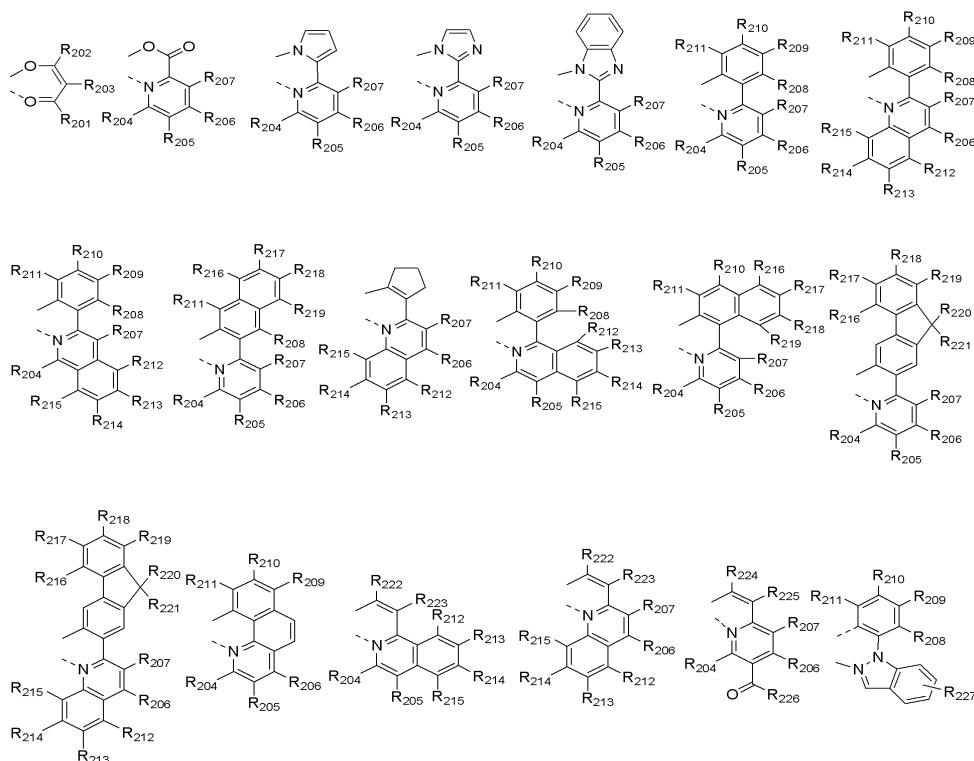
[0040] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 하기 화학식 2로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0041] [화학식 2]

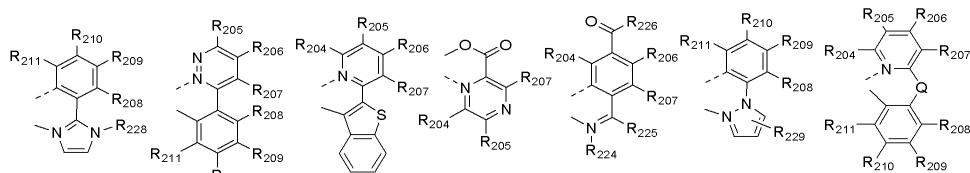
[0042] $M^1 L^{101} L^{102} L^{103}$

[0043] [상기 화학식 2에서,

[0044] 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} 은 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되며;



[0045]



[0046]

[0047] R_{201} 내지 R_{203} 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

[0048] R_{204} 내지 R_{219} 는 서로 독립적으로 수소, 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

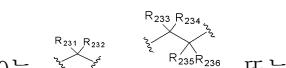
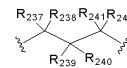
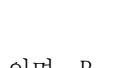
(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로겐이고,

[0049] R₂₂₀ 내지 R₂₂₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

[0050] R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 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 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0051] R₂₂₆은 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴 또는 할로겐이고;

[0052] R₂₂₇ 내지 R₂₂₉는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

[0053] Q는  ,  또는 이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 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.]

[0054] 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 본 발명의 구성에서의 호스트-도판트를 혼합하여 사용하는 경우, 본 발명의 발광 호스트에 의한 발광 효율의 현저한 개선을 확인할 수 있었다. 이는 0.5 내지 10중량%의 도핑 농도로 구성할 수 있는데, 기존의 다른 호스트 재료에 비하여 정공, 전자에 대한 전도성이 매우 뛰어나며, 물질 안정성을 매우 우수하여 발광효율뿐만 아니라, 수명도 현저히 개선시키는 특성을 보여 주고 있다.

[0055] 상기 M¹은 Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au 및 Ag로부터 선택되며, 상기 화학식 2의 도판트 화합물은 한국특허출원번호 제10-2008-0112855호에 기재된 화합물로 예시된 것도 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 한국특허출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시된 것도 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

[0057] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층과 전하생성층을 동시에 포함할 수 있다.

[0058] 또한, 상기 유기물층에 화학식 1의 유기발광 화합물 이외에 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 유기 화합물층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있으며, 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시된 것도 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

[0059] 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 칭함) 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.

[0060] 상기 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x(1≤X≤2), AlO_x(1≤X≤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.

[0061] 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.

[0062] 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

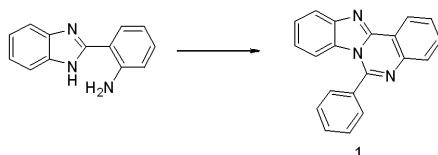
효과

[0063] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0064] 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.

[제조예 1]화합물 1의 제조

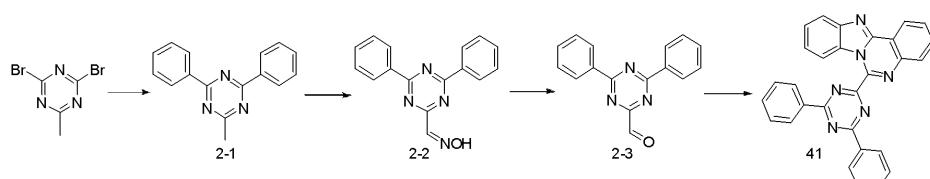


[0066]

[0067] 2-(2-아미노페닐)벤즈이미다졸 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)을 나이트로벤젠 50 mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건조시켜 화합물 1 4.2 g(14.22 mmol, 71.10 %)을 얻었다.

[0068]

[제조예 2]화합물 41의 제조



[0069]

화합물 2-1의 제조

[0071] 2,4-다이브로모-6-메틸-1,3,5-트리아진(2,4-dibromo-6-methyl-1,3,5-triazine) 20 g을 THF 200 mL에 녹이고, 0 °C에서 페닐마그네슘 브로마이드(phenylmagnesium bromide) 79.08 mL(237.25 mmol, 3.0M in ethyl ether)를 천천히 넣었다. 5시간 후 중류수를 천천히 첨가하고, EA로 추출한 후 중류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 중류하였다. EA, 메탄올로 재결정하여 화합물 2-1 16 g(64.70 mmol, 81.90 %)을 얻었다.

[0072]

화합물 2-2의 제조

[0073] 화합물 2-1을 Jurnal of organic chemistry vol 29, page 678-681, 1963을 참고하여 화합물 2-2 12.6 g(45.60 mmol, 70.5 %)을 얻었다.

[0074]

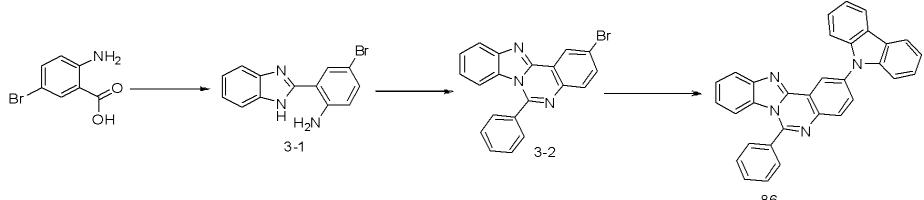
화합물 2-3의 제조

[0075] 화합물 2-2을 Jounal of organic chemistry vol 29, page 678-681, 1963을 참고하여 화합물 2-3 6.7 g(25.60 mmol, 56.3 %)을 얻었다.

화합물 41의 제조

[0077] 화합물 2-3 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)를 나이트로벤젠 50 mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건조시켜 화합물 41 4.8 g(10.66 mmol, 53.3 %)을 얻었다.

[0078] [제조예 3]화합물 86의 제조



[0079]

화합물 3-1의 제조

[0081] 2-아미노-5-브로모벤조산(2-amino-5-bromobenzoic acid) 20 g(92.57 mmol), 1,2-다이아미노벤젠(1,2-diaminobenzene) 10 g(92.57 mmol), 폴리인산(polyphosphoric acid) 100 mL를 혼합하고, 250 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 100 °C로 냉각하고 증류수를 천천히 첨가한 후, 생성된 고체를 감압 여과하였다. NaOH 수용액과 생성된 고체를 교반하고 중성이 되면 감압 여과하였다. 메탄올로 재결정하여 화합물 3-1 11 g(38.17 mmol, 41.24 %)을 얻었다.

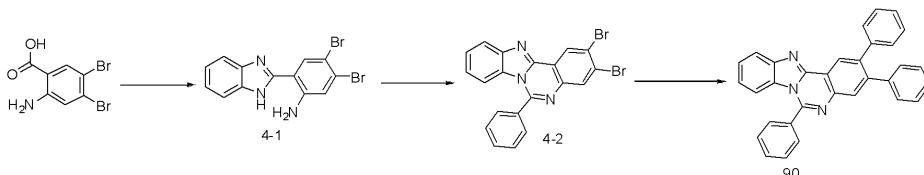
화합물 3-2의 제조

[0083] 화합물 3-1 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)을 나이트로벤젠 50 mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건조시켜 화합물 3-2 4.3 g(11.49 mmol, 57.0 %)을 얻었다.

화합물 86의 제조

[0085] 화합물 3-2 4 g(10.68 mmol), 카바졸(carbazole) 1.78 g(10.68 mmol), Pd(Oac)₂ 0.11 g(0.53 mmol), P(t-bu)₃ 0.13 mL(1.06 mmol, 50 % in toluene), NaOt-bu 3.08 g(32.06 mmol), 톨루엔 100 mL를 넣고 환류 교반하였다. 4시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 컬럼 분리하여 화합물 86 2.6 g(5.64 mmol, 52.86 %)을 얻었다.

[0086] [제조예 4]화합물 90의 제조



[0087]

화합물 4-1의 제조

[0089] 2-아미노-4,5-다이브로모벤조산(2-amino-4,5-dibromobenzoic acid) 20 g(92.57 mmol), 1,2-다이아미노벤젠(1,2-diaminobenzene) 10 g(92.57 mmol), 폴리인산(polyphosphoric acid) 100 mL를 혼합하고, 250 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 100 °C로 냉각하고 증류수를 천천히 첨가한 후, 생성된 고체를 감압 여과하였다. NaOH 수용액과 고체를 교반하고 중성이 되면 감압 여과하였다. 메탄올로 재결정하여 화합물 4-1 17.2 g(46.86 mmol, 50.62 %)을 얻었다.

화합물 4-2의 제조

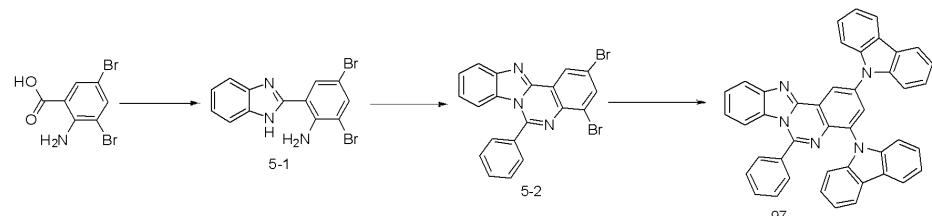
[0091] 화합물 4-1 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)를 나이트로벤젠 50 mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건

조시켜 화합물 **4-2** 4.7 g(10.37 mmol, 51.65 %)을 얻었다.

[0092] 화합물 90의 제조

화합물 **4-2** 4 g(8.82 mmol), 페닐보론산(phenylboronic acid) 3.22 g(26.48 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.5 g(0.44 mmol), 2M K_2CO_3 15 mL, 톨루엔 100 mL, 에탄올 50 mL를 넣고 환류 교반 하였다. 10시간 후 상온으로 냉각하고 중류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 컬럼 분리하여 화합물 **90** 2.3 g(5.13 mmol, 58.26 %)을 얻었다.

[0094] [제조예 5]화합물 **97**의 제조



[0095]

[0096] 화합물 5-1의 제조

2-아미노-3,5-다이브로모벤조산(2-amino-3,5-dibromobenzoic acid) 20 g(92.57 mmol), 1,2-다이아미노벤젠(1,2-diaminobenzene) 10 g(92.57 mmol), 폴리인산(polyphosphoric acid) 100 mL를 혼합하고 250 °C에서 5시간 동안 교반하였다. 100 °C로 냉각하고 중류수를 천천히 첨가한 후 생성된 고체를 감압 여과하였다. NaOH 수용액과 고체를 교반하고 중성이 되면 감압 여과하였다. 메탄올로 재결정하여 화합물 **5-1** 13.5 g(36.78 mmol, 39.72 %)을 얻었다.

[0098]

화합물 5-2의 제조

화합물 **5-1** 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)를 나이트로벤젠 50 mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건조시켜 화합물 **5-2** 4.5 g(9.93 mmol, 49.45 %)을 얻었다.

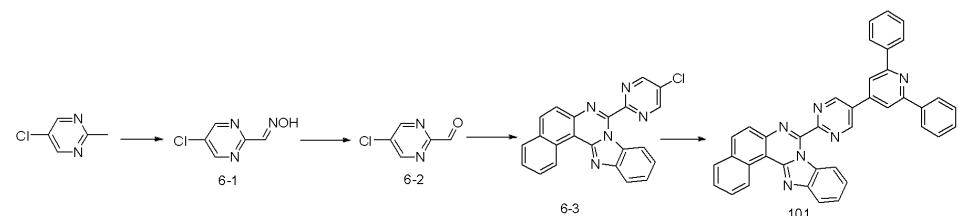
[0100]

화합물 97의 제조

화합물 **5-2** 4 g(10.68 mmol), 카바졸(carbazole) 1.78 g(10.68 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.11 g(0.53 mmol), $\text{P}(\text{t}-\text{bu})_3$ 0.13 mL(1.06 mmol, 50 % in toluene), $\text{NaOt}-\text{bu}$ 3.08 g(32.06 mmol), 톨루엔 100 mL를 혼합하고 환류 교반하였다. 4시간 후 상온으로 냉각하고 중류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 컬럼 분리하여 화합물 **97** 3.2 g(5.11 mmol, 47.9 %)을 얻었다.

[0102]

[제조예 6]화합물 **101**의 제조



[0103]

[0104] 화합물 6-1의 제조

5-클로로-2-메틸피리미딘(5-chloro-2-methylpyrimidine) 20 g(155.57 mmol)을 Jounal of organic chemistry vol 29, page 678-681, 1963을 참고하여 화합물 **6-2** 17.8 g(112.97 mmol, 72.6 %)을 얻었다.

[0106]

화합물 6-2의 제조

화합물 **6-1**을 Jounal of organic chemistry vol 29, page 678-681, 1963을 참고하여 화합물 **6-2** 8.9 g(62.44 mmol, 55.28 %)을 얻었다.

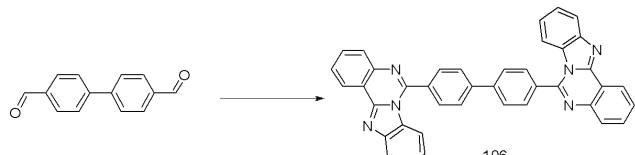
[0108] 화합물 6-3의 제조

화합물 6-2 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)를 나이트로벤젠 50 mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건조시켜 화합물 6-3 3.7 g(9.69 mmol, 48.68 %)을 얻었다.

[0110] 화합물 101의 제조

화합물 6-3 5 g(13.09 mmol), 2,6-다이페닐파리딘-4-보론산(2,6-diphenylpyridine-4-boronic acid) 3.6 g(13.09 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.7 g(0.65 mmol), 2M K_2CO_3 20 mL, 톨루엔 100 mL, 에탄올 40 mL를 혼합하고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 중류수를 넣어 주었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류 후 걸름 분리하여 화합물 101 3.5 g(6.06 mmol, 46.36 %)을 얻었다.

[제조예 7] 화합물 106의 제조



[0113]

2-(2-아미노페닐)벤즈이미다졸 4.18 g(20.0 mmol)과 벤즈알데하이드 2.3 g(22.0 mmol)를 나이트로벤젠 50mL에 녹인 후, 20시간 동안 가열 교반하였다. 반응온도를 실온으로 내린 후 형성된 노란색 고체를 여과하고, 에틸에테르로 씻은 후 건조시켜 화합물 106 4.2 g(14.22 mmol, 71.10 %)을 얻었다.

상기 제조예 1 내지 7의 방법을 이용하여 유기 발광 화합물 1 내지 화합물 110을 제조하였으며, 표 1에 제조된 유기 발광 화합물들의 ^1H NMR 및 MS/FAB를 나타내었다.

[0116] [표 1]

화합물	^1H NMR(CDCl_3 , 200 MHz)	MS/FAB	
		found	calculated
1	$\delta = 7.22(2\text{H}, \text{m}), 7.41(1\text{H}, \text{m}), 7.51(2\text{H}, \text{m}), 7.58\sim7.59(2\text{H}, \text{m}), 7.83\sim7.84(2\text{H}, \text{m}), 8.16(1\text{H}, \text{m}), 8.28(2\text{H}, \text{m}), 8.56(1\text{H}, \text{m})$	295.34	295.11
4	$\delta = 7.22\sim7.25(3\text{H}, \text{m}), 7.33(1\text{H}, \text{m}), 7.45\sim7.5(3\text{H}, \text{m}), 7.58\sim7.59(4\text{H}, \text{m}), 7.69(1\text{H}, \text{m}), 7.77(1\text{H}, \text{m}), 7.83\sim7.87(3\text{H}, \text{m}), 7.94(1\text{H}, \text{m}), 8.16(1\text{H}, \text{m}), 8.55\sim8.56(2\text{H}, \text{m})$	460.53	460.17
7	$\delta = 7.22(2\text{H}, \text{m}), 7.42(1\text{H}, \text{m}), 7.49(1\text{H}, \text{m}), 7.58\sim7.63(3\text{H}, \text{m}), 7.72(1\text{H}, \text{m}), 7.83\sim7.84(2\text{H}, \text{m}), 7.92(1\text{H}, \text{m}), 8.16(1\text{H}, \text{m}), 8.56(1\text{H}, \text{m}), 8.97(1\text{H}, \text{m})$	346.38	346.12
13	$\delta = 7.22(2\text{H}, \text{m}), 7.41(2\text{H}, \text{m}), 7.51\sim7.52(8\text{H}, \text{m}), 7.58\sim7.59(2\text{H}, \text{m}), 7.66(3\text{H}, \text{m}), 7.83\sim7.84(2\text{H}, \text{m}), 8.16(1\text{H}, \text{m}), 8.56(1\text{H}, \text{m})$	447.53	447.17
19	$\delta = 7.22(2\text{H}, \text{m}), 7.37(6\text{H}, \text{m}), 7.46\sim7.59(13\text{H}, \text{m}), 7.83\sim7.89(4\text{H}, \text{m}), 8.16(1\text{H}, \text{m}), 8.56(1\text{H}, \text{m})$	553.73	553.20
28	$\delta = 7.22(2\text{H}, \text{m}), 7.53\sim7.59(4\text{H}, \text{m}), 7.83\sim7.84(2\text{H}, \text{m}), 8.01(1\text{H}, \text{m})$	352.41	352.08

[0117]

	8.16~8.18(2H, m), 8.56(1H, m)		
32	$\delta = 1.69(6H, s), 6.94(1H, s), 7.22\sim7.3(6H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.16(1H, m), 8.56(1H, m)$	361.44	361.16
34	$\delta = 7(1H, m), 7.22\sim7.26(3H, m), 7.51(1H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.83\sim7.88(4H, m), 8.16(1H, m), 8.5(1H, m), 8.56(1H, m), 8.81(2H, m)$	372.42	372.14
40	$\delta = 7.22(2H, m), 7.47(2H, m), 7.54\sim7.59(6H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.05(2H, m), 8.16(1H, m), 8.3(4H, m), 8.56(1H, m)$	448.52	448.17
41	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41(2H, m), 7.51(4H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.16(1H, m), 8.28(4H, m), 8.56(1H, m)$	450.49	450.16
45	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41\sim7.59(10H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.11\sim8.16(2H, m), 8.3(2H, m), 8.56(2H, m)$	448.52	448.17
48	$\delta = 7.22\sim7.25(4H, m), 7.47(2H, m), 7.54\sim7.59(6H, m), 7.83\sim7.85(4H, m), 8.16\sim8.2(3H, m), 8.3(4H, m), 8.56(1H, m)$	524.61	524.20
54	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41(2H, m), 7.51\sim7.52(8H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.66(3H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.16(1H, m), 8.56(1H, m), 9.48(2H, m)$	525.60	525.20
60	$\delta = 6.41(1H, m), 6.68(1H, m), 7.1\sim7.11(2H, m), 7.22(2H, m), 7.41\sim7.44(2H, m), 7.51\sim7.52(4H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.16(1H, m), 8.56(1H, m), 9.48(2H, m)$	488.54	488.17
65	$\delta = 7.22\sim7.33(5H, m), 7.5(1H, m), 7.58\sim7.68(5H, m), 7.79\sim7.84(4H, m), 7.94(1H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.55\sim8.56(2H, m)$	460.53	460.17
67	$\delta = 7.22\sim7.33(7H, m), 7.5(1H, m), 7.58\sim7.68(5H, m), 7.79\sim7.85(6H, m), 7.94(1H, m), 8.12\sim8.16(2H, m), 8.55\sim8.56(2H, m)$	536.62	536.20
70	$\delta = 7.22\sim7.25(6H, m), 7.41(2H, m), 7.51\sim7.52(8H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.83\sim7.85(6H, m), 8.16(1H, m), 8.56(1H, m)$	602.69	602.22
72	$\delta = 7.22\sim7.24(3H, m), 7.37(6H, m), 7.46(6H, m), 7.55\sim7.59(6H, m), 7.7(1H, m), 7.83\sim7.84(2H, m), 8.16(1H, m), 8.24(2H, m), 8.56(1H, m), 8.67(1H, m)$	632.80	632.22
78	$\delta = 7.22\sim7.25(3H, m), 7.33(1H, m), 7.58\sim7.68(8H, m), 7.79\sim7.84(4H, m), 7.94(1H, m), 8.16(2H, m), 8.54\sim8.56(3H, m)$	510.59	510.18
84	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41(4H, m), 7.51(8H, m), 7.58\sim7.59(2H, m), 7.68\sim7.69(3H, m), 7.77\sim7.87(7H, m), 8(1H, m), 8.16\sim8.18(2H, m), 8.28(8H, m), 8.56(1H, m)$	923.03	922.33
86	$\delta = 7.22\sim7.33(5H, m), 7.41(1H, m), 7.5\sim7.51(3H, m), 7.59\sim7.63(2H, m), 7.94\sim7.98(2H, m), 8.06\sim8.16(3H, m), 8.28(2H, m), 8.55\sim8.56(2H, m)$	460.53	460.17
90	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41(3H, m), 7.51(6H, m), 7.59(1H, m), 7.79(4H, m), 8.12(1H, s), 8.28(2H, m), 8.29(1H, s), 8.56(1H, m)$	447.53	447.17
97	$\delta = 7.22\sim7.33(8H, m), 7.41(1H, m), 7.5\sim7.51(4H, m), 7.59\sim7.63(3H, m), 7.94(2H, m), 8.05\sim8.12(4H, m), 8.28(2H, m), 8.55\sim8.56(3H, m)$	625.72	625.23
100	$\delta = 7.22(2H, m), 7.41(2H, m), 7.51\sim7.52(8H, m), 7.59(1H, m), 7.66\sim7.67(5H, m), 7.84(1H, m), 8.01(1H, m), 8.16(2H, m), 8.56(1H, m), 9.48(2H, m)$	575.66	575.21
104	$\delta = 7.22(2H, m), 7.39\sim7.41(5H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.91(3H, m), 8.28\sim8.31(6H, m), 8.56(1H, m), 9.48(2H, m)$	628.68	628.21
105	$\delta = 7.22(2H, m), 7.28(1H, m), 7.41(2H, m), 7.51(4H, m), 7.59(1H, m), 7.67(1H, m), 8.28(4H, m), 8.56(1H, m), 8.63(2H, m), 9.48(2H, m)$	632.64	632.19
106	$\delta = 7.22\sim7.25(8H, m), 7.58\sim7.59(4H, m), 7.83\sim7.85(8H, m), 8.16(2H, m), 8.56(2H, m)$	588.66	588.21
107	$\delta = 7.22\sim7.25(8H, m), 7.59(2H, m), 7.67(4H, m), 7.83\sim7.85(6H, m), 8.16(4H, m), 8.54\sim8.56(4H, m)$	688.78	688.24

[0118]

108	$\delta = 7.22\sim7.25(8H, m), 7.41(4H, m), 7.51(8H, m), 7.59(2H, m), 7.79\sim7.85(12H, m), 8.12(2H, s), 8.29(2H, s), 8.56(2H, m)$	893.04	892.33
109	$\delta = 7.22(6H, m), 7.58\sim7.59(6H, m), 7.66(3H, m), 7.83\sim7.84(6H, m), 8.16(3H, m), 8.56(3H, m)$	729.79	729.24
110	$\delta = 1.72(6H, s), 7.22(4H, m), 7.58\sim7.63(6H, m), 7.77(2H, m), 7.83\sim7.84(4H, m), 7.93(2H, m), 8.16(2H, m), 8.56(2H, m)$	628.72	628.24

[0119]

[0120] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0121] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

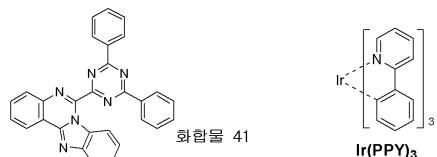
[0122] 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.

[0123] 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 풀더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr

에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다.

[0124] 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기구조 *N,N'*-bis(α -naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-4,4'-diamine (NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다.

[0125] 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물 41를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 하기 구조의 화합물 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10%중량으로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0126] [0127] 이어서 상기 발광층 위에 정공차단층으로 Bis(2-methyl-8-quinolinato)-(p-phenylphenolato)aluminum(III) (BA1q)을 5 nm의 두께로 증착시키고, 전자전달층으로써 하기 구조의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 하기 구조의 화합물 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

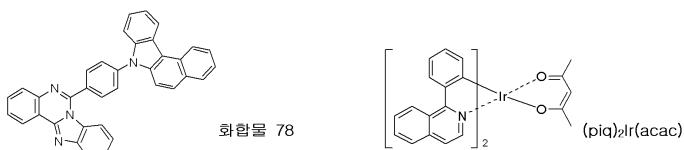
[0128] 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

[0129] [실시예 2]본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0130] 정공차단층을 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED를 제작하였다.

[0131] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0132] 발광층에서 호스트를 본 발명의 화합물 78, 도판트를 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.



[0133] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0134] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0135] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0136] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 CBP를 사용하고, 정공차단층으로 Bis(2-methyl-8-quinolinato)(p-phenylphenolato)aluminum(III) (BA1q)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0137] [비교예 3] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

상기 실시예 1내지 3과 비교예 1 내지 2에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에서 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0139]

[표 2]

No.	호스트	도판트	정공차단총	구동전압(V) @1,000 cd/m ²	전력효율(lm/W) @1,000 cd/m ²	발광색
실시 예 1	1 2 3 4 5	Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃	BAIq BAIq BAIq BAIq BAIq	6.8 6.6 6.6 6.9 6.9	16.9 17.5 17.6 16.7 16.7	녹색 녹색 녹색 녹색 녹색
	11 12 13 14 15	Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃ Ir(ppy) ₃	– – – – –	6.5 6.3 6.2 6.3 6.4	16.6 17.9 18.2 18.1 17.6	녹색 녹색 녹색 녹색 녹색
	16 17 18 19 20	(piq) ₂ Ir(acac) (piq) ₂ Ir(acac) (piq) ₂ Ir(acac) (piq) ₂ Ir(acac) (piq) ₂ Ir(acac)	– – – – –	6.2 6.0 6.1 5.8 5.9	5.0 5.3 5.1 5.5 5.3	적색 적색 적색 적색 적색
비교예1	CBP	Ir(ppy) ₃	BAIq	7.5	10.5	녹색
비교예2	CBP	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	7.5	2.6	적색

[0140]

[0141]

상기 표 2로부터 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 호스트 재료로 사용한 소자는 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강하시켜줌으로써 1.7 ~ 3.2 lm/W의 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있다.

专利名称(译)	新型有机电致发光化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020110008784A	公开(公告)日	2011-01-27
申请号	KR1020090066300	申请日	2009-07-21
[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 CHI SIK 김치식 EUM SUNG JIN 음성진 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥 KIM SUNG MIN 김성민 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	김치식 음성진 조영준 권혁주 김봉옥 김성민 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07D519/00 C07D487/22 H01L51/0072 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/0067 H01L51/0085 C09K2211/1059 C07D487/04 C09K2211/1044 Y02B20/181 C09K11/06 C09K2211/185		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机电致发光化合物，以确保优异的发光效率，元素的寿命和优秀的骨架与适当的色坐标。组成：有机电致发光化合物由化学式1表示。在化学式1中，Ar 1和Ar 2独立地是化学键或取代或未取代的 (C6-C40) 亚芳基，取代或未取代的 (C2-C40) 亚杂芳基；R1-R16独立地为氢，氘，卤素，取代或未取代的 (C1-C30) 烷基，取代或未取代的 (C6-C30) 芳基，和一个或多个取代或未取代的 (C6-C30) 芳基与取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基；W是 - (CR51R52)m -，- (R51)C = C (R52) -，- N (R53) -，- S -，- O -，- Si (R54) (R55) -，- P (R56) -，- P (=O) (R57) -，- C (=O) - 或-B (R58) -；m是1或2。

