



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0038060
 (43) 공개일자 2012년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0099585
 (22) 출원일자 2010년10월13일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
 롬엔드하스전자재료코리아유한회사
 충남 천안시 백석동 736
 (72) 발명자
 나홍엽
 서울특별시 영등포구 당산동4가 금호어울림아파트
 103-401
 윤석근
 경기도 부천시 오정구 소사로835번길 12, A동 40
 2호 (원종동, 은하빌라)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장훈

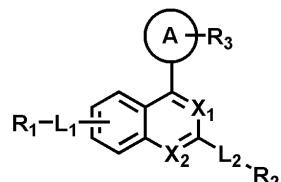
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, L_1 , L_2 , A 고리, X_1 , X_2 및 R_1 내지 R_3 는 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

이수용

경기도 남양주시 늘을3로 65-26, 중흥S-CLASS아파트 1302동 702호 (호평동)

김영길

경기도 안양시 동안구 관평로138번길 12, 초원성원 아파트 104동 303호 (평촌동)

이효정

서울특별시 금천구 금하로 750, 우방아파트 104동 102호 (시흥동)

안희준

서울특별시 노원구 노원로 564, 주공아파트 1002동 407호 (상계동)

이수현

경기도 수원시 장안구 경수대로976번길 22, 한일타운 104동 501호 (조원동)

황수진

서울특별시 성북구 길음로9길 40, 삼성래미안1차아파트 106동 801호 (길음동)

김희숙

서울특별시 마포구 고산16길 46, B01 (대흥동)

문두현

경기도 광명시 철산4동 625번지 도덕파크타운 202동 1006호

이경주

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 506동 202호 (전민동, 엑스포아파트)

김봉옥

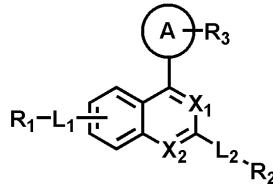
서울특별시 강남구 삼성로111길 8, - 208동 401호 (삼성동, 삼성동 힐스테이트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 화학결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헥테로아릴렌이며;

X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 CR₄ 또는 N이고, 동시에 CR₄는 아니고;

A고리는 단일환 또는 다환의 (C6-C30)방향족 고리이고;

R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 또는 하이드록시이며;

상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌, 헥테로아릴렌, A고리의 방향족고리 및 상기 R_1 내지 R_4 의 알킬, 시클로알킬, 헥테로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헥테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

상기 헥테로아릴렌, 헥테로시클로알킬 및 헥테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헥테로원자를 포함하고;

단, R_2-L_2- * 가 수소인 경우는 제외한다.]

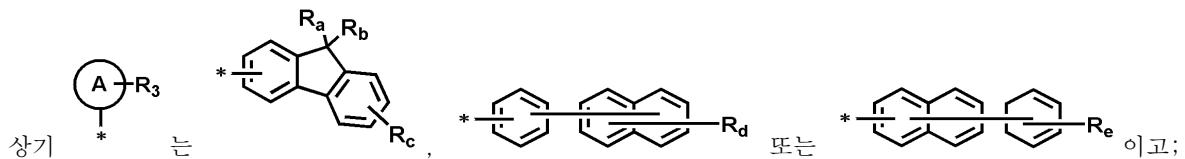
청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 화학결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헥테로아릴렌이며; X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 CR₄ 또는 N이고, 동시에 CR₄는 아니고; A고리는 단일환 또는 다환의 (C6-C30)방향족 고리이고; R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이며; 상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌, 헥테로아릴렌, A고리의 방향족고리 및 상기 R_1 내지 R_4 의 아릴 및 헥테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 3

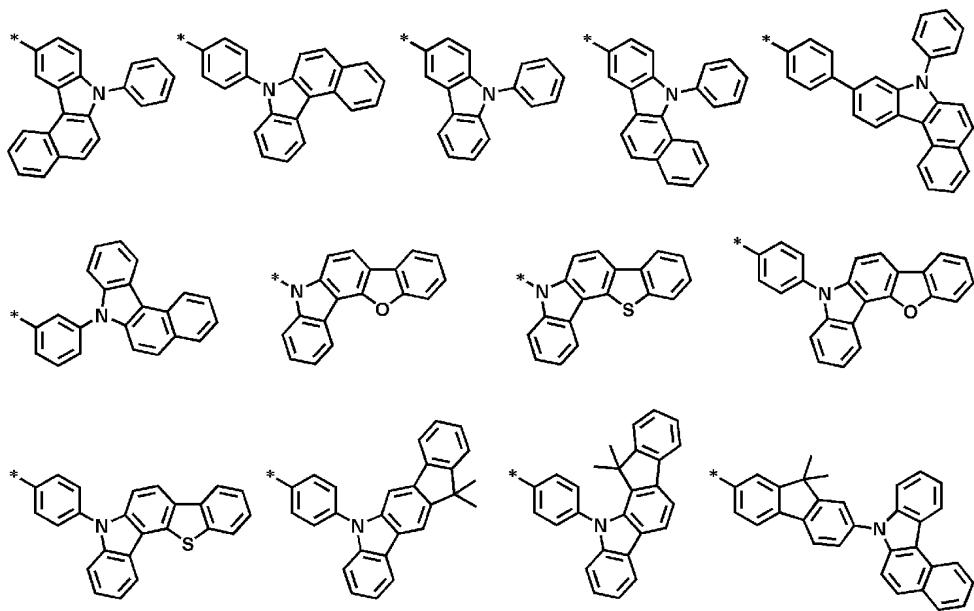
제 2항에 있어서,



R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 (C1-C7)알킬 또는 (C6-C12)아릴이고;

R_c 내지 R_e 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬이고;

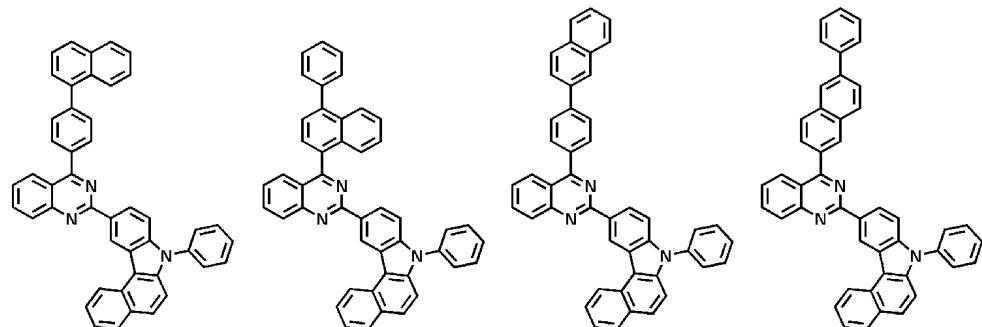
R_1-L_1- * 및 R_2-L_2- *는 서로 독립적으로 수소 또는 하기 구조에서 선택되며, 단 R_2-L_2- *이 수소인 경우는 제외되는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

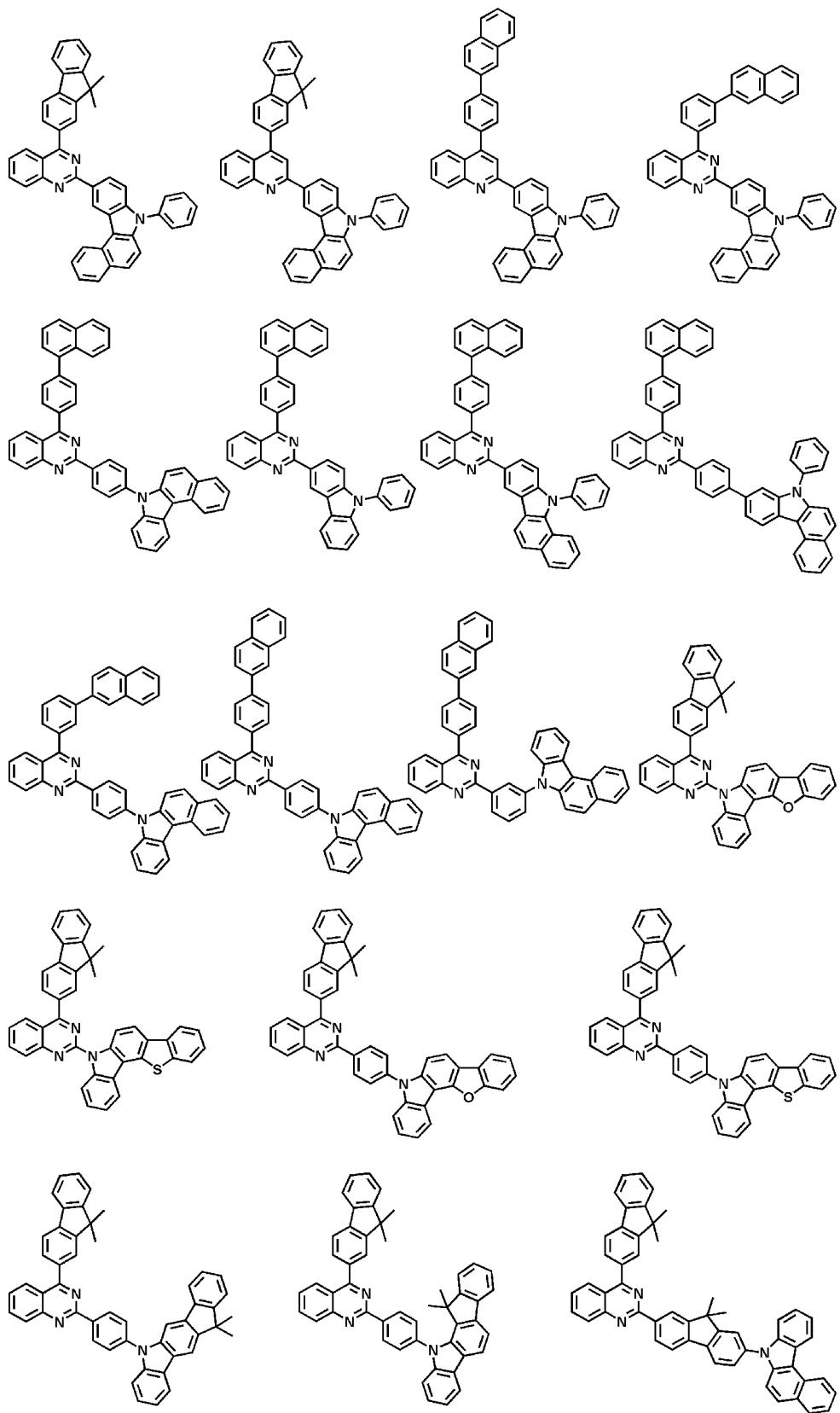


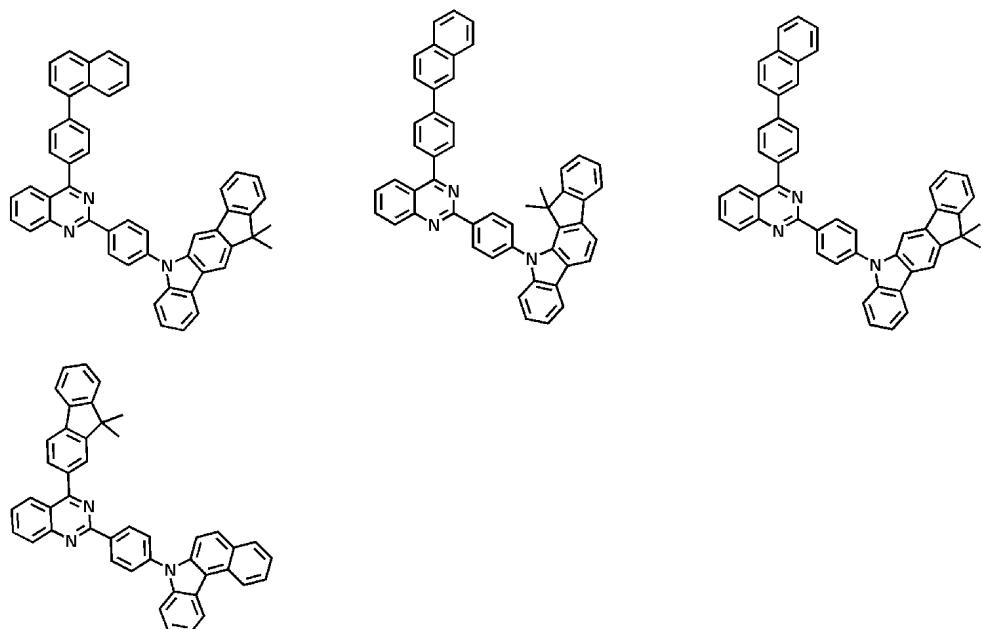
청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 화합물로부터 선택되는 유기 전자재료용 화합물.





**청구항 5**

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

청구항 6

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 전자재료용 화합물 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 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 8

제 6항에 있어서,

상기 유기물층에 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 6항에 있어서,

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

청구항 10

제 6항에 있어서,

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

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전자재료용 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 이루어 여기자를 생성한다. 여기자의 비활성화의 발광(인광 또는 형광)을 이용함으로써 빛이 방출된다. 유기 EL 소자는 약 10V의 전압과 약 100~10,000cd/m²의 높은 휘도로 편광을 방출하며, 단순히 형광물질을 선택함으로써 파란색에서 빨간색까지의 스펙트럼으로 빛을 방출한다는 특징이 있다. 플라스틱 같은 훨 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.

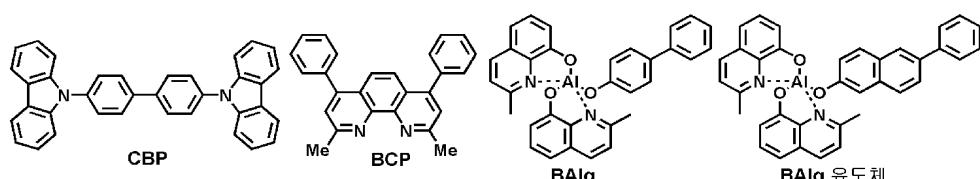
[0004] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 형광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 중착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야 한다.

[0005] 유기 발광 재료는 크게 고분자 재료와 저분자 재료로 나눌 수 있는데, 저분자 계열의 재료는 분자 구조 면에서 금속 착화합물과 금속을 포함하지 않는 순수 유기 발광 재료가 있다. 이러한 발광 재료로는 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 착제 등의 킬레이트 착제, 쿠마린 유도체, 테트라페닐부타디엔 유도체, 비스스타이릴아릴렌 유도체, 옥사다이아졸 유도체 등의 발광 재료가 알려져 있고, 이들로부터는 청색에서 적색까지의 가시 영역 발광을 얻을 수 있다고 보고되었다.

[0006] 풀칼라 OLED 디스플레이의 구현을 위해서는 RGB 3가지의 발광재료를 사용하게 되는데 유기 EL 전체의 특성을 향상시키는데 고효율 장수명의 RGB 발광재료의 개발이 중요한 과제라고 할 수 있다. 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 발광 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 측면에서 호스트 재료의 개발이 해결해야 할 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 이때 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야 하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동은 하지 않아야 한다.

[0007] 유기 EL 소자를 도핑기술을 사용하여 제조하는 경우 여기상태에서 호스트분자로부터 도판트로의 에너지전달은 100%가 되지 못하고, 도판트뿐만 아니라 호스트물질도 빛을 방출하게 된다. 특히 적색발광소자인 경우에는 호스트물질이 도판트보다 가시성이 큰 파장범위에서 빛을 방출하기 때문에 색순도가 호스트물질의 흐린 광방출에 의해 악화된다. 또 실제로 적용하는 경우 발광수명 및 지속성이 개선될 필요가 있다.

[0008] 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.



[0009]

[0010] 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 = $(\pi/\text{전압}) \times \text{전류효율}$ 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(1m/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

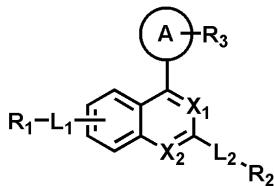
해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 괄격의 유기 전자재료용 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 전자재료용 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 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.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서,

[0016]

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 화학결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헥테로아릴렌이며;

[0017]

X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 CR₄ 또는 N이고, 동시에 CR₄는 아니고;

[0018]

A고리는 단일환 또는 다환의 (C6-C30)방향족 고리이고;

[0019]

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 또는 하이드록시이며;

[0020]

상기 L₁ 및 L₂의 아릴렌, 헥테로아릴렌, A고리의 방향족고리 및 상기 R₁ 내지 R₄의 알킬, 시클로알킬, 헥테로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 헥테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, 할로겐, 시아노, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C6-C30)아릴, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴옥시, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴티오, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 나이트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

[0021]

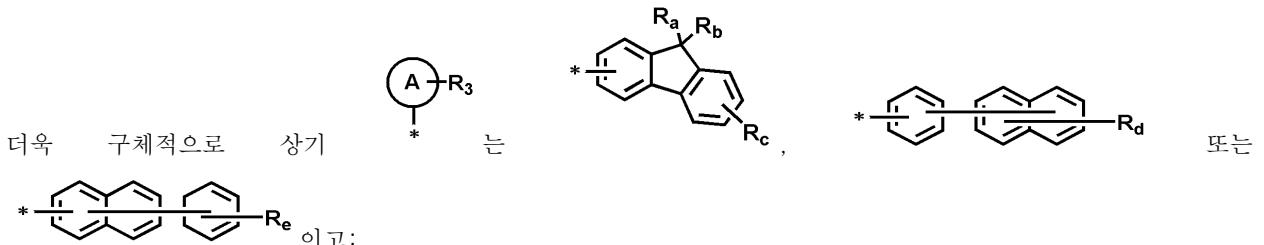
상기 헥테로아릴렌, 헥테로시클로알킬 및 헥테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헥테로원자를 포함하고;

[0022] 단, R_2-L_2- * 가 수소인 경우는 제외한다.]

[0023] 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, 페닐렌일, 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 「헥테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헥테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헥테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헥테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헥테로아릴은 하나 이상의 헥테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헥테로아릴기는 고리내 헥테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 퍼롤릴, 이미다졸릴, 퍼라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 퍼리딜, 퍼라진일, 퍼리미딘일, 퍼리다진일 등의 단환 헥테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헥테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 퍼리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0024] 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)헥테로아릴'기는 (C3-C20)헥테로아릴 또는 (C3-C12)헥테로아릴을 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.

[0025] 상기 L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 화학결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헥테로아릴렌이며; X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 CR_4 또는 N이고, 동시에 CR_4 는 아니고; A고리는 단일환 또는 다환의 (C6-C30)방향족 고리이고; R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이며; 상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌, 헥테로아릴렌, A고리의 방향족고리 및 상기 R_1 내지 R_4 의 아릴 및 헥테로아릴은 서로 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

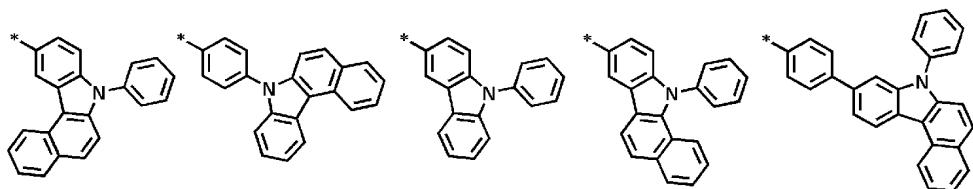


[0027] R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 (C1-C7)알킬 또는 (C6-C12)아릴이고;

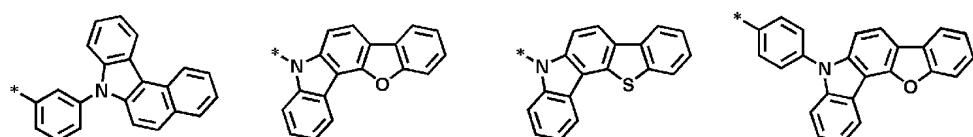
[0028] R_c 내지 R_e 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴 및 (C6-C30)아

르(C1-C30)알킬이고;

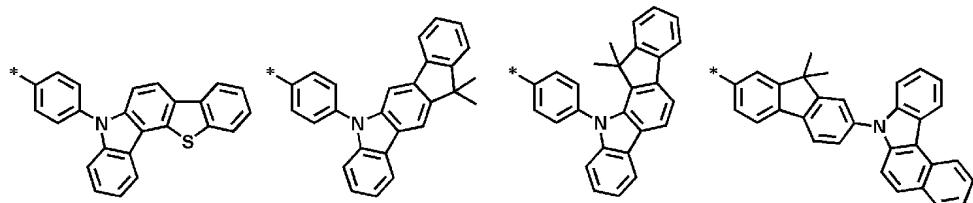
[0029] $\mathbf{R}_1-\mathbf{L}_1-$ * 및 $\mathbf{R}_2-\mathbf{L}_2-$ *는 서로 독립적으로 수소 또는 하기 구조에서 선택되며, 단 $\mathbf{R}_2-\mathbf{L}_2-$ *의 수소인 경우는 제외된다.



[0030]

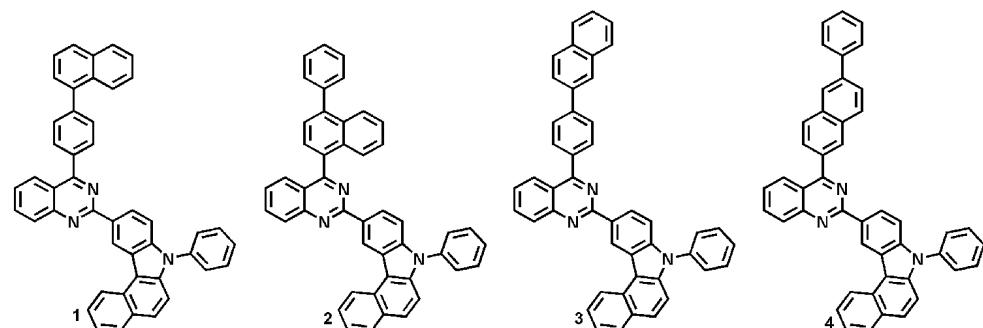


[0031]

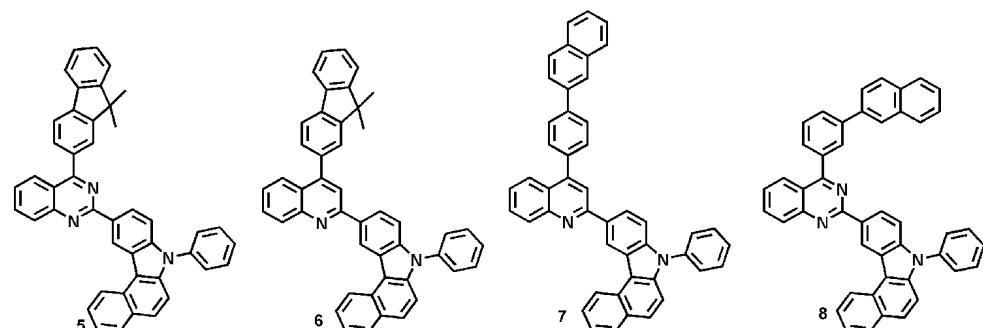


[0032]

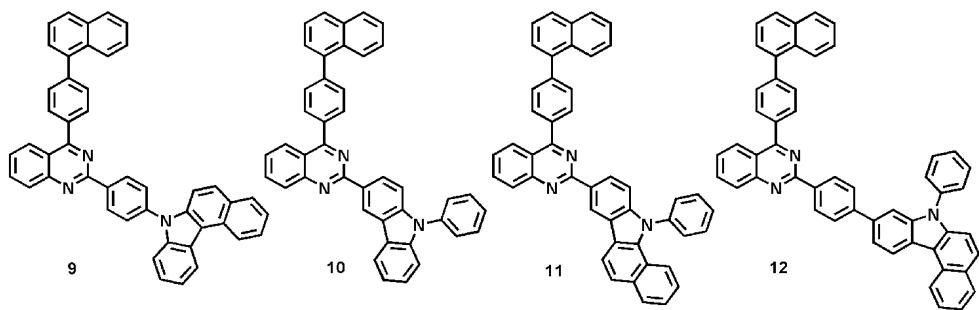
[0033] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



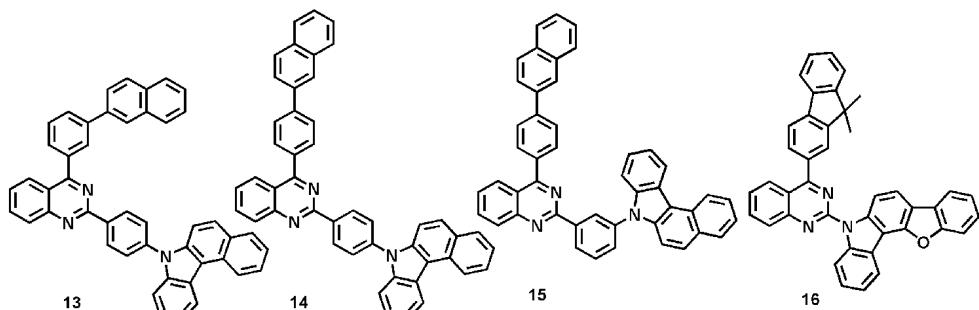
[0034]



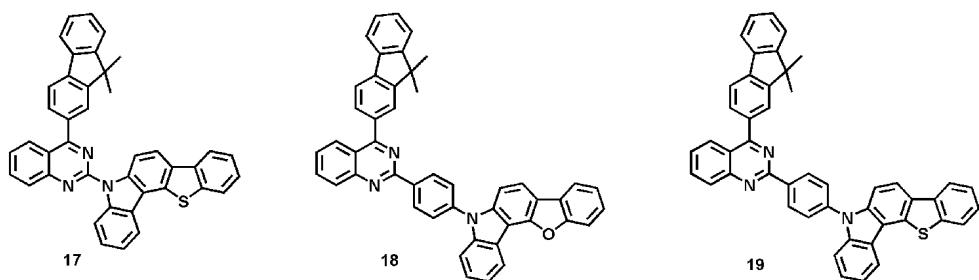
[0035]



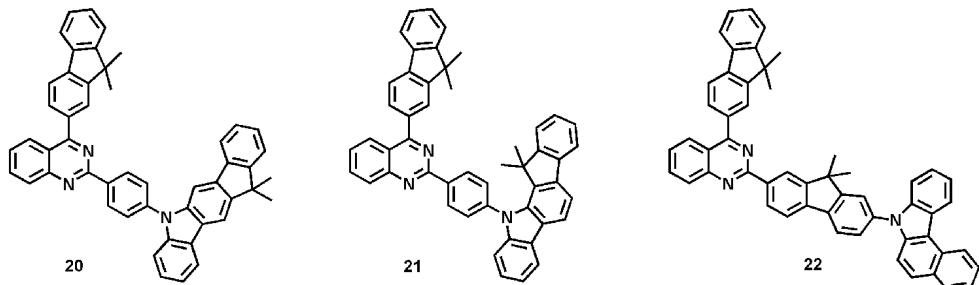
[0036]



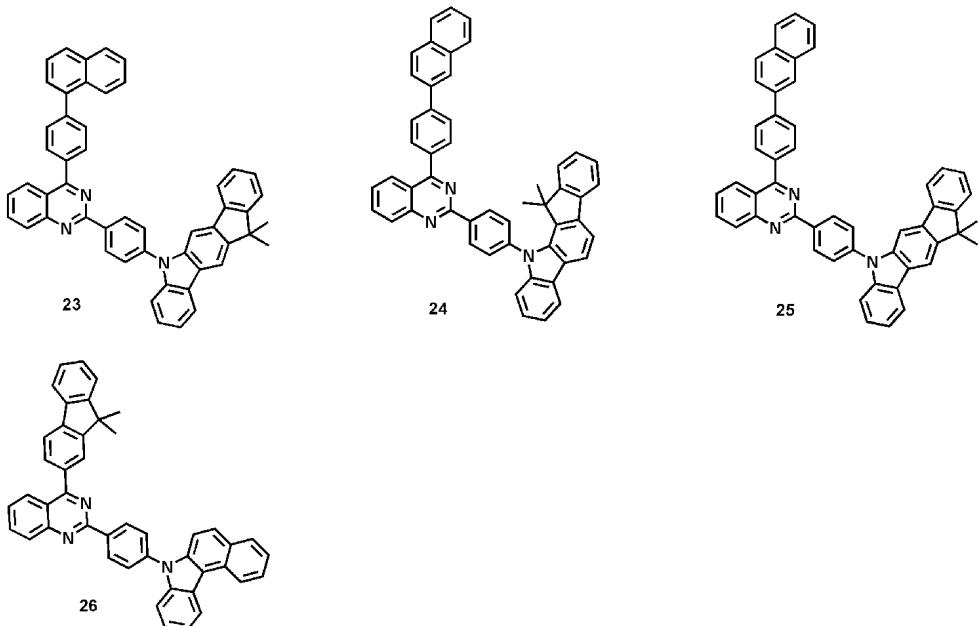
[0037]



[0038]

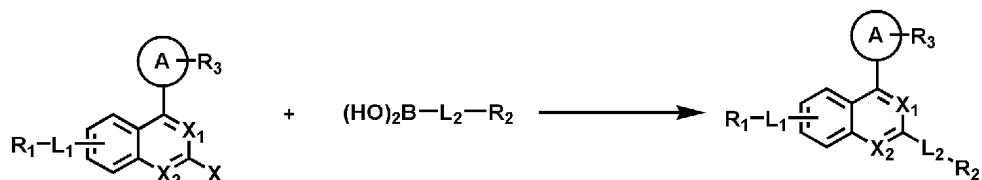


[0039]



[0041] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있으나, 이에 한정되지는 않고 공지되어 있는 유기합성방법을 이용하여 제조될 수도 있다.

[0042] [반응식 1]

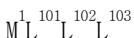


[0044] [상기 반응식 1에서 상기 화학식 1에서, X₁, X₂, L₁, L₂, A고리 및 R₁ 내지 R₃는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고, X는 할로겐이다.]

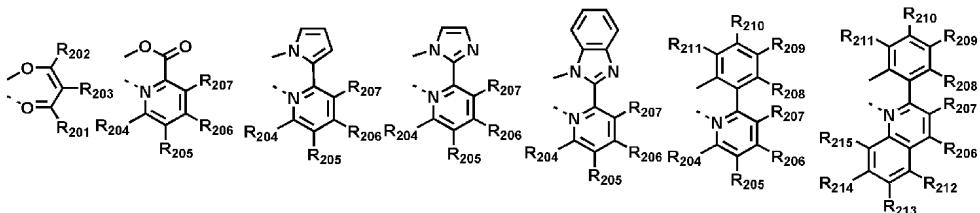
[0045] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물은 호스트 물질로 사용되어진다.

[0046] 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

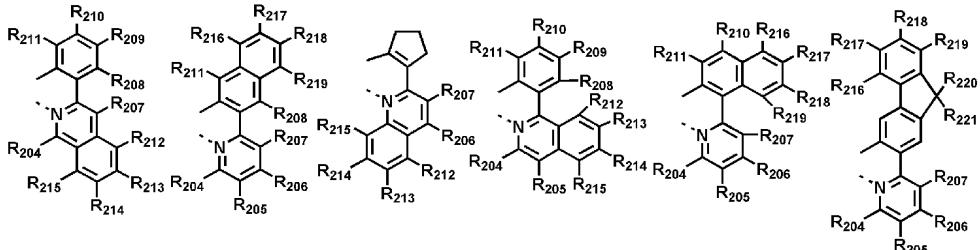
[0047] [화학식 2]



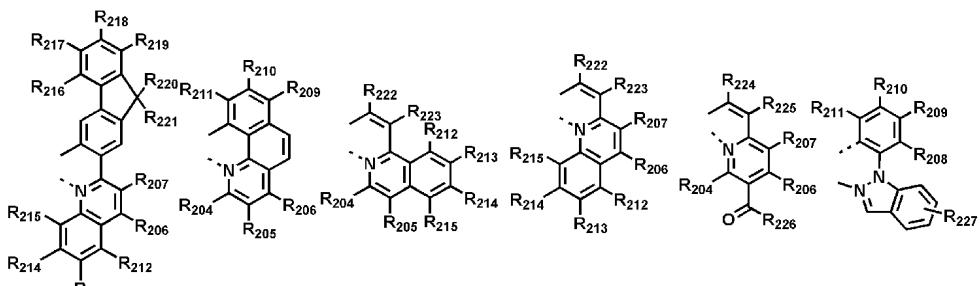
[0049] 여기서 M¹은 7족, 8족, 9족, 10족, 11족, 13족, 14족, 15족 및 16족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 리간드 L¹⁰¹, L¹⁰² 및 L¹⁰³는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



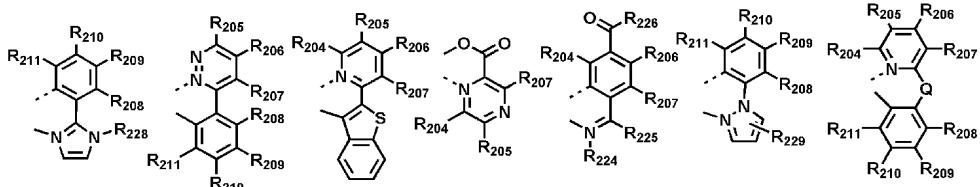
[0050]



[0051]



[0052]



[0053]

[상기 화학식 2에서,

[0055]

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

[0056]

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;

[0057]

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

[0058]

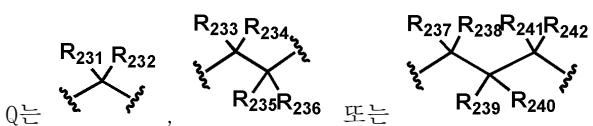
R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0059]

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

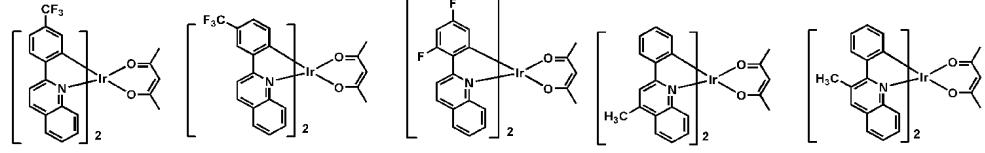
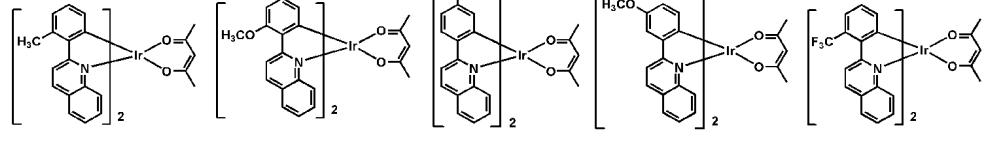
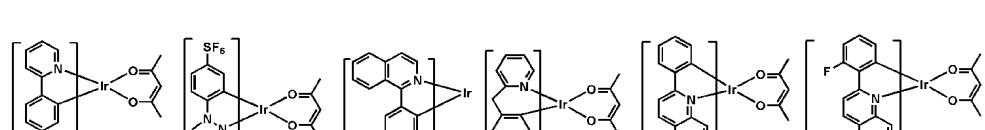
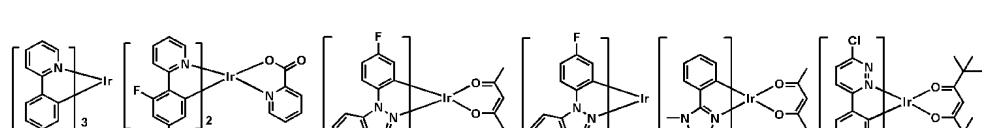
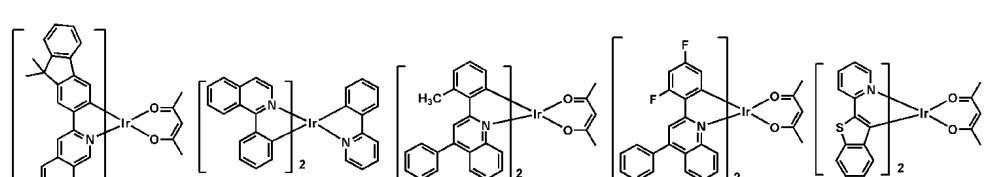
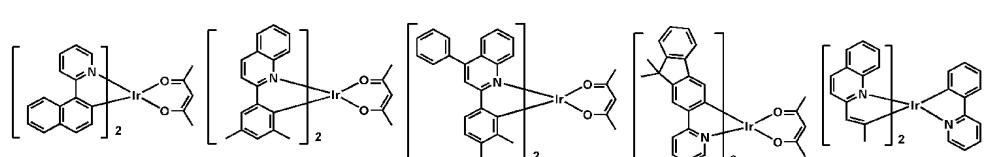
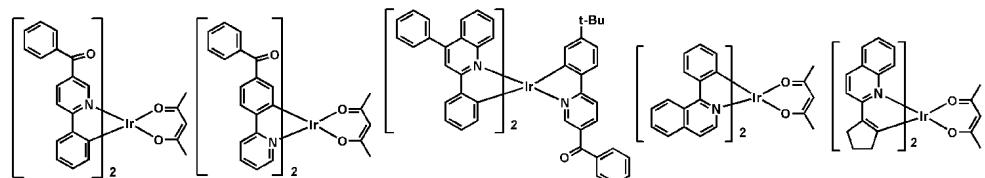
[0060]

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



[0061] 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 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

[0062] 상기 화학식 2의 인광도판트 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.



[0070] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 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.

[0071] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물 이외에 1

족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0072] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전자재료용 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 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.

[0073] 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.

[0074] 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 도 있다.

발명의 효과

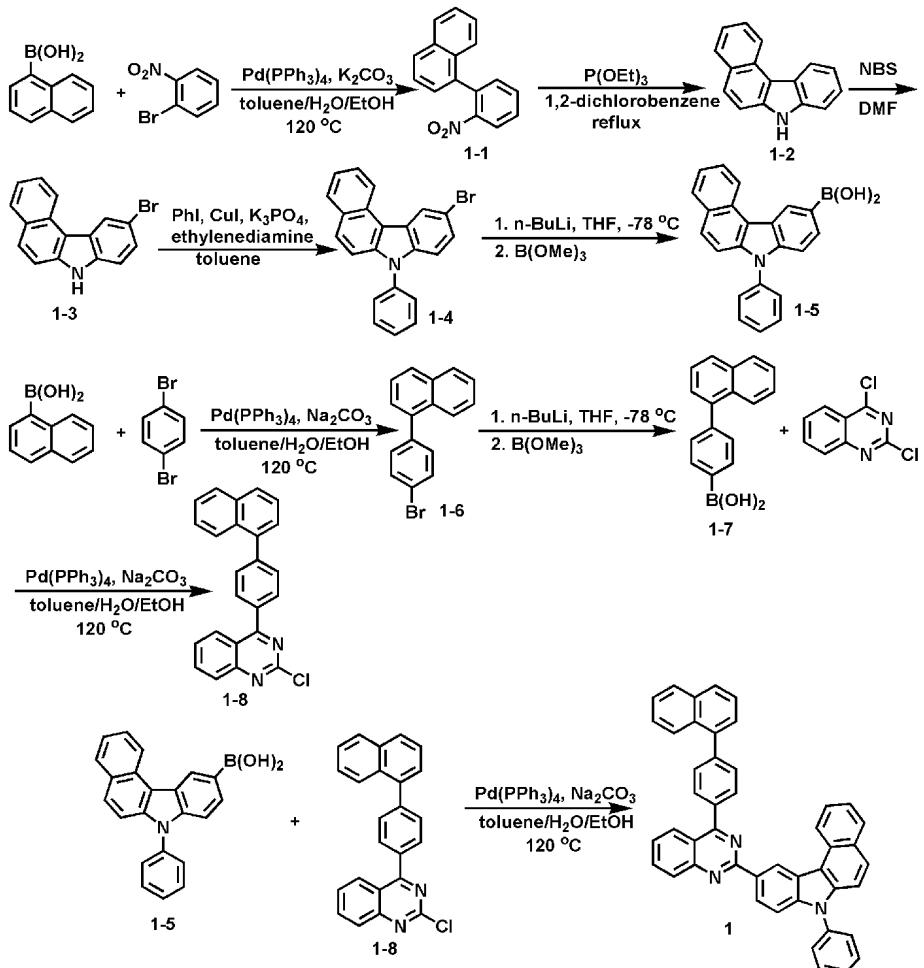
[0075] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 발광 효율이 좋고 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0077]

[제조예 1] 화합물 1의 제조



[0078]

[0079] 화합물 1-1의 제조

[0080]

1-브로모-2-나트로벤젠 10g(49.5mmol)과 1-나프탈렌 보론산 10.2g(59.3mmol)을 톨루엔 200mL, 에탄올 50mL, 물 50mL 혼합용액에 녹인 후 $Pd(PPh_3)_4$ 2.9g(2.5mmol)과 탄산칼륨 20.5g(148.3mmol)을 첨가하여 준다. 이 혼합물을 120°C에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 식힌 후 염화암모늄 수용액 40mL로 반응을 종결시킨다. 이 혼합물을 EA 500mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 100mL로 씻어준다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-1 (10 g, 81%)을 얻었다.

[0081] 화합물 1-2의 제조

[0082]

화합물 1-1 10g(40.1mmol)을 1,2-디클로로벤젠 100mL에 녹인 후 트리에톡시포스핀 100mL를 첨가하여 준다. 이 반응 혼합물을 150°C에서 20시간동안 교반하여 준다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각하고 용매인 1,2-디클로로벤젠과 트리에톡시포스핀은 감압 증류를 통해서 제거하여 준다. 남겨진 유기물은 EA 300mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 증류수 40mL로 씻어준다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 화합물 1-2 (7 g, 80%)을 얻었다.

[0083] 화합물 1-3의 제조

[0084]

화합물 1-2 7g(32.2mmol)을 DMF 150mL에 녹인 후 NBS 5.74g(32.2mmol)을 첨가하여 준다. 반응 혼합물을 12시간동안 상온에서 교반하여 준다. 반응 혼합물을 포화된 티오황산나트륨 수용액 30mL로 반응을 종결시키고, EA 200mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 증류수 20mL로 씻어준다. 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여 화합물 1-3 (9 g, 94%)을 얻었다.

[0085] 화합물 1-4의 제조

화합물 1-3 9g(30.4mmol)과 요오드벤젠 8.8mL(61mmol)을 톨루엔 150mL에 녹인 후 CuI 2.9g(15.2mmol)과 1,2-디아미노에탄 1mL(15.2mmol)과 탄산세슘 29.7g(91.2mmol)을 첨가하여 준다. 이 반응 혼합물을 20시간동안 환류한다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 10% 염산 수용액으로 반응을 종결시킨 후 EA 300mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 40mL로 씻어준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여 화합물 1-4 (8.5 g, 75%)을 얻었다.

[0087] 화합물 1-5의 제조

화합물 1-4 10g(26.9mmol)을 THF 120mL에 녹인 후 이 용액을 온도를 -78°C로 낮추어 준다. n-BuLi(2.5M in hexane) 13mL를 -78°C에서 첨가하여 준다. 이 혼합물을 -78°C에서 1시간 동안 교반한 후 트리메톡시보란 화합물 4.5mL를 첨가하여 준다. 전체 반응물을 2시간 동안 교반하여준 후 염화암모늄 수용액 30mL로 반응을 종결시킨 후 EA 300mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 50mL로 씻어준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 재결정방법으로 분리하여 화합물 1-5 (6.7 g, 74%) 을 얻었다.

[0089] 화합물 1-6의 제조

1,4-디브로모벤젠 110g(466mmol)과 1-나프탈렌 보론산 40g(233mmol)을 톤루엔 2L, 에탄올 500mL, 물 500mL 혼합용액에 녹인 후 Pd(PPh₃)₄ 13.4g(11.6mmol)과 탄산나트륨 74g(698mmol)을 첨가하여 준다. 이 혼합물을 120°C에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액 500mL로 반응을 종결시킨다. 이 혼합물을 에틸아세테이트 3L로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 1L로 씻어준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 필터 후 재결정에 의해서 분리하여 화합물 1-6 (50 g, 50%)을 얻었다.

[0091] 화합물 1-7의 제조

화합물 1-6 60g(0.21mol)을 THF 1L에 녹인 후 이 용액을 온도를 -78°C로 낮추어 준다. n-BuLi(2.5M in hexane) 102mL를 -78°C에서 첨가하여 준다. 이 혼합물을 -78°C에서 1시간 동안 교반한 후 B(OMe)₃ 35.1mL를 첨가하여 준다. 전체 반응물을 2시간 동안 교반하여준 후 염화암모늄 수용액 300mL로 반응을 종결시킨 후 EA 2L로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 500mL로 씻어준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 재결정방법으로 분리하여 화합물 1-7 (34 g, 65%)을 얻었다.

[0093] 화합물 1-8의 제조

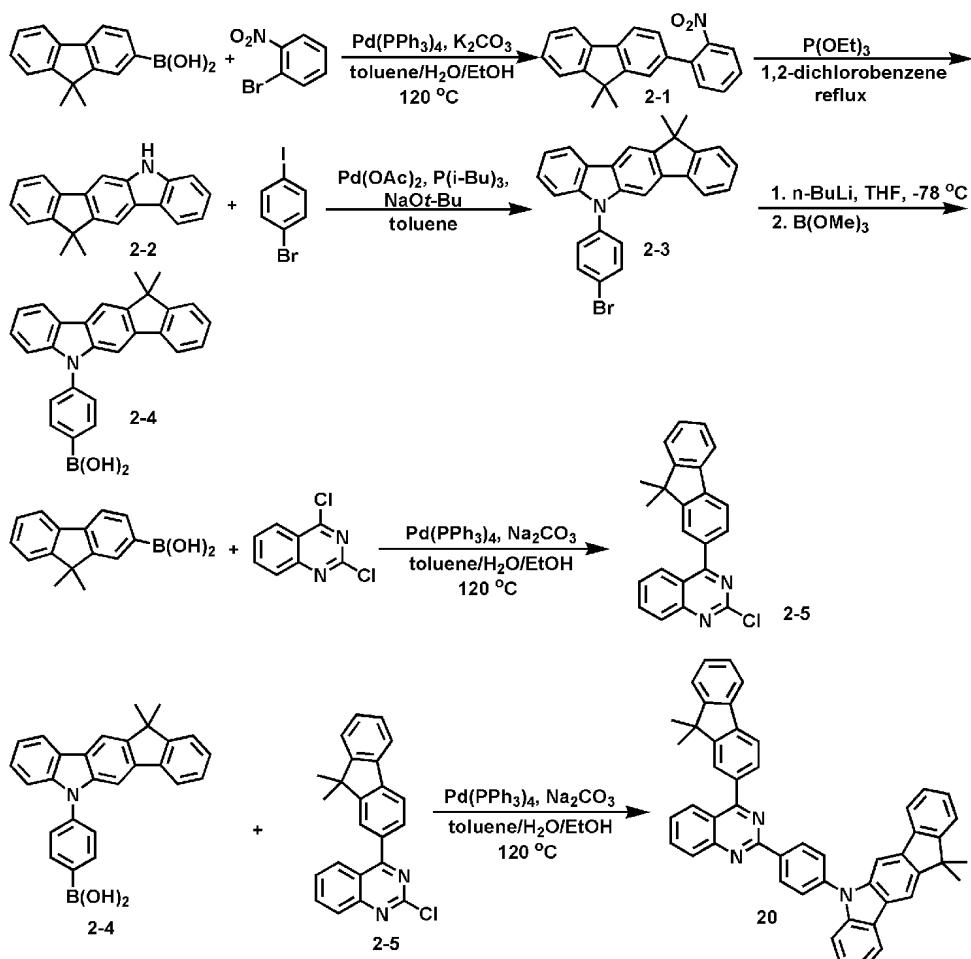
2,4-디클로로퀴나졸린 27.1g(136mmol)과 화합물 1-7 33.8g(136mmol)을 톤루엔 800mL, 에탄올 200mL, 물 200mL 혼합용액에 녹인 후 Pd(PPh₃)₄ 6.3g(5.45mmol)과 탄산나트륨 43.3g(409mmol)을 첨가하여 준다. 이 혼합물을 120°C에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 냉각시킨 후 염화암모늄 수용액 200mL로 반응을 종결 시킨다. 이 혼합물을 EA 1.5L로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 500mL로 씻어준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 필터 후 재결정에 의해서 분리하여 화합물 1-8 (21 g, 42%)을 얻었다.

[0095] 화합물 1의 제조

화합물 1-8 5g(13.6mmol)과 화합물 1-5 6.7g(19.9mmol)을 톤루엔 100mL, 에탄올 20mL, 물 20mL 혼합용액에 녹인 후 Pd(PPh₃)₄ 1.6g(1.4mmol)과 탄산칼륨 5.7g(41.2mmol)을 첨가하여 준다. 이 혼합물을 120°C에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 식힌 후 염화암모늄 수용액 50mL로 반응을 종결 시킨다. 이 혼합물을 EA 500mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 50mL로 씻어준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 필터 후 재결정에 의해서 분리하여 화합물 1 (8.2 g, 96%)을 얻었다.

[0097] MS/FAB: 623.74(found), 623.24calculated)

[0098] [제조예 2] 화합물 20의 제조



[0099]

[0100] 화합물 2-1의 제조

[0101] 1-나프탈렌 보론산 대신에 9,9-디메틸-9*H*-프루오렌-2-일 보론산 17.7g(74.3mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 2-1 (13 g, 83%)을 얻었다.

[0102] 화합물 2-2의 제조

[0103] 화합물 2-1 13g(41.2mmol)을 이용하여 제조예 1에서 화합물 1-2의 합성과 동일한 방법으로 화합물 2-2 (4.2 g, 36%)을 얻었다.

[0104] 화합물 2-3의 제조

[0105] 화합물 2-2 6.8g(24mmol)과 1-브로모-4-요오드벤젠 13.6g(48mmol)을 틀루엔 240mL에 녹인 후 $\text{Pd(OAc}}_2$ 270mg(1.2mmol), 50% P(i-Bu)_3 1.6mL(2.4mmol)과 NaOt-Bu 4.6g(48mmol)을 첨가하여 준다. 이 반응 혼합물을 2 일동안 환류한다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 포화된 염화암모늄 수용액 50mL로 반응을 종결 시킨 후 EA 300mL로 추출한 후, 얻어진 유기층을 중류수 40mL로 쟁여준다. 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여 화합물 2-3 (4.3 g, 41%)을 얻었다.

[0106] 화합물 2-4의 제조

[0107] 1-나프탈렌 보론산 대신에 화합물 2-3 4.3g(9.8mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-5의 합성과 동일한 방법으로 화합물 2-4 (2.5 g, 63%)을 얻었다.

[0108] 화합물 2-5의 제조

[0109] 1,4-디브로모벤젠 대신에 2,4-디클로로퀴나졸린33 g (139 mmol)을 사용하고, 1-나프탈렌 보론산 대신에 9,9-디

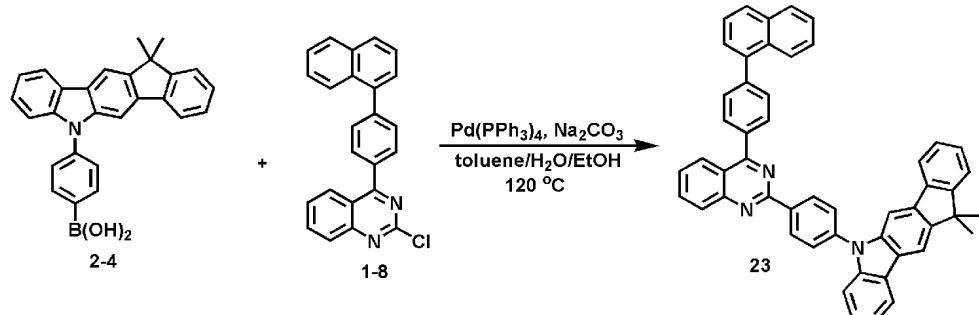
메틸-9*H*-프루오렌-2-일 보론산 25 g (126 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-6의 합성과 동일한 방법으로 화합물 2-5 (16.5 g, 37%)을 얻었다.

[0110] 화합물 20의 제조

화합물 1-8 대신에 화합물 2-5 1.5 g (4.2 mmol)을 사용하고, 화합물 1-5 대신에 화합물 2-4 2 g (5.0 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 20 (1.7 g, 60%)을 얻었다.

[0112] MS/FAB: 679.85(found), 679.30(calculated)

[제조예 3] 화합물 23의 제조



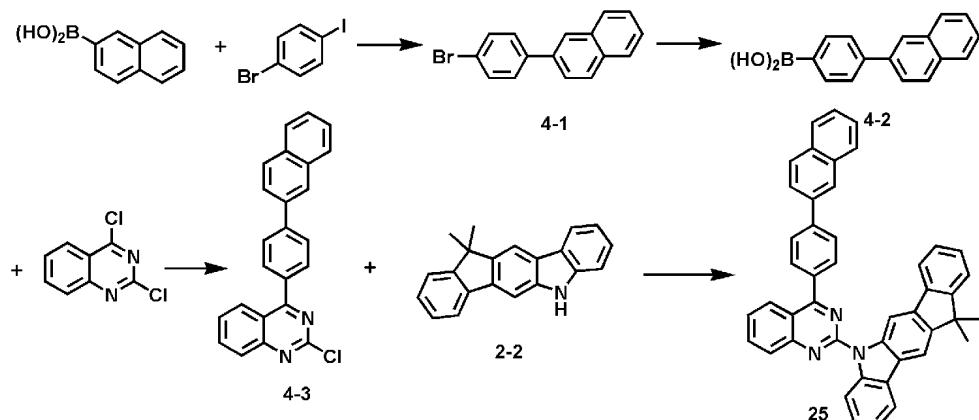
[0114]

[0115] 화합물 23의 제조

화합물 1-5 대신에 화합물 2-4 2 g (5.0 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 23 (1.8 g, 62%)을 얻었다.

[0117] MS/FAB: 689.84(found), 689.28(calculated)

[제조예 4] 화합물 25의 제조



[0119]

[0120] 화합물 4-1의 제조

1-나프탈렌 보론산 대신에 2-나프탈렌보론산 157g(554mmol)을 사용하고, 1,4-디브로모벤젠 대신에 1-브로모-4-아이오도벤젠 100g(581.7mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-6의 합성과 동일한 방법으로 화합물 4-1 (94g, 60 %)을 얻었다.

[0122] 화합물 4-2의 제조

화합물 1-6 대신에 화합물 4-1 94g(332mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-7의 합성과 동일한 방법으로 화합물 4-2 (57g, 67.0 %)을 얻었다.

[0124] 화합물 4-3의 제조

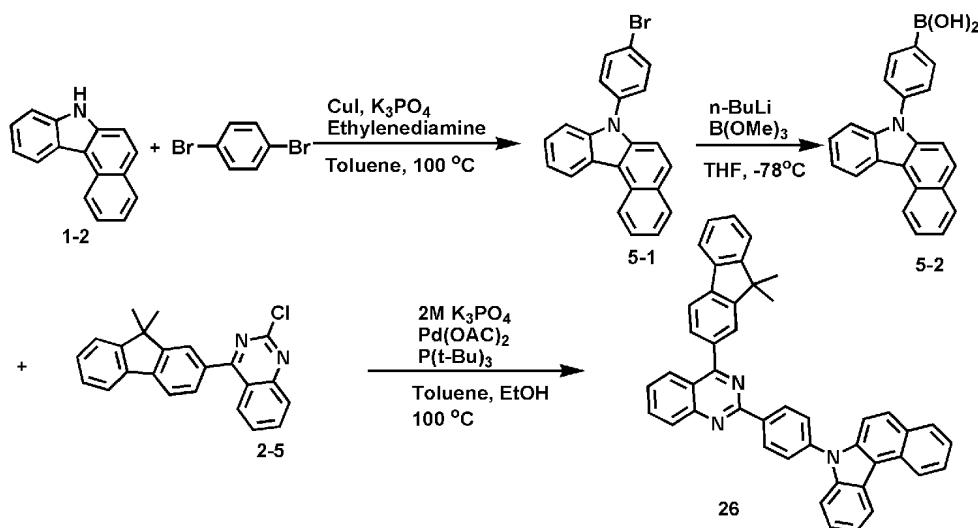
[0125] 화합물 1-7 대신에 화합물 4-2 57g(230mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-8의 합성과 동일한 방법으로 화합물 4-3 (51g, 99.9 %)을 얻었다.

화합물 25의 제조

[0127] NaH 706mg(17.6mmol)를 DMF 200mL에 녹이고 DMF 200mL에 녹인 화합물 2-2을 첨가하였다. 상온에서 한시간 동안 교반한 후 반응물을 DMF 170mL에 녹아있는 화합물 4-3 4.3g(11.8mmol)에 천천히 첨가하였다. 상온에서 하룻동안 교반하였다. MeOH 30mL와 중류수 30mL로 quenching 한 후 감압여과하고 중류수와 MeOH로 씻어주었다. 얻어진 고체를 MeOH/EA로 트리터레이션(trituration)하고 DMF로 트리터레이션(trituration)한 후 EA/THF로 트리터레이션(trituration)하였다. 클로로포름으로 녹여 실리카 필터한 후 MeOH/ EA로 트리터레이션(trituration)하여 화합물 25 (5.5g, 76.4 %)를 얻었다.

[0128] MS/FAB: 613.75(found), 613.25(calculated)

[제조예 5] 화합물 26의 제조



[0130]

화합물 5-1의 제조

[0132] 화합물 1-2 30g(0.138mol)과 1,4-다이브로모벤젠 98g(3eq)과 CuI 13.1g(0.5eq)과 K₃PO₄ 90g(3eq)과 에틸렌다이아민 9.3mL(1eq)과 톨루엔 700mL를 넣고 100°C에서 12시간 동안 환류 교반 한다. 반응 종결 후 EA로 추출 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 백색의 화합물 5-1 (39g, 56 %)를 얻었다.

화합물 5-2의 제조

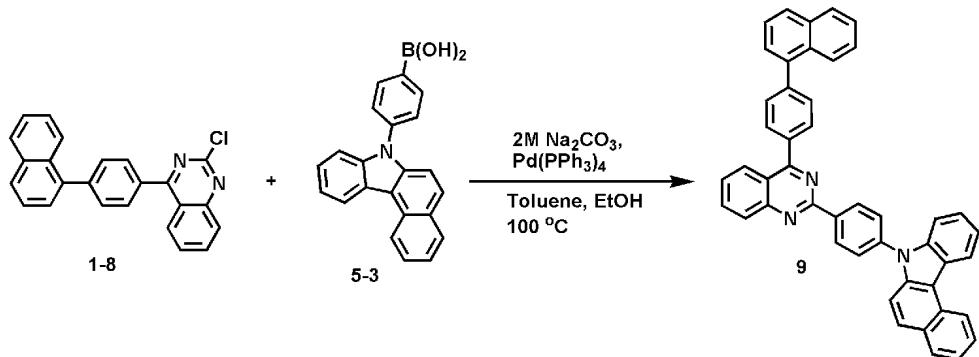
[0134] 화합물 5-1 39g과 n-BuLi 50.3mL(1.2eq)과 THF 500mL를 넣고 -78°C에서 30분간 교반한다. 교반이 완료된 후 B(OMe)₃ 36mL(1.5eq)을 넣고 12시간 교반 후 EA로 추출한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 백색의 화합물 5-2 (25g, 71%)를 얻었다.

화합물 26의 제조

[0136] 화합물 2-5 6.8g(0.019mol)과 화합물 5-2 9.64g(1.5eq)과 2M K₃PO₄ 12.4g(3eq)과 Pd(OAc)₂ 0.43g(0.1eq)과 P(t-Bu)₃ 3.8mL(0.3eq)과 톨루엔 120 mL와 EtOH 60mL를 넣고 12시간 교반 한다. 반응 후 EA로 추출 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 백색의 화합물 26 (5.8g, 50%)를 얻었다.

[0137] MS/FAB: 613.75(found), 613.25(calculated)

[0138] [제조예 6] 화합물 9의 제조



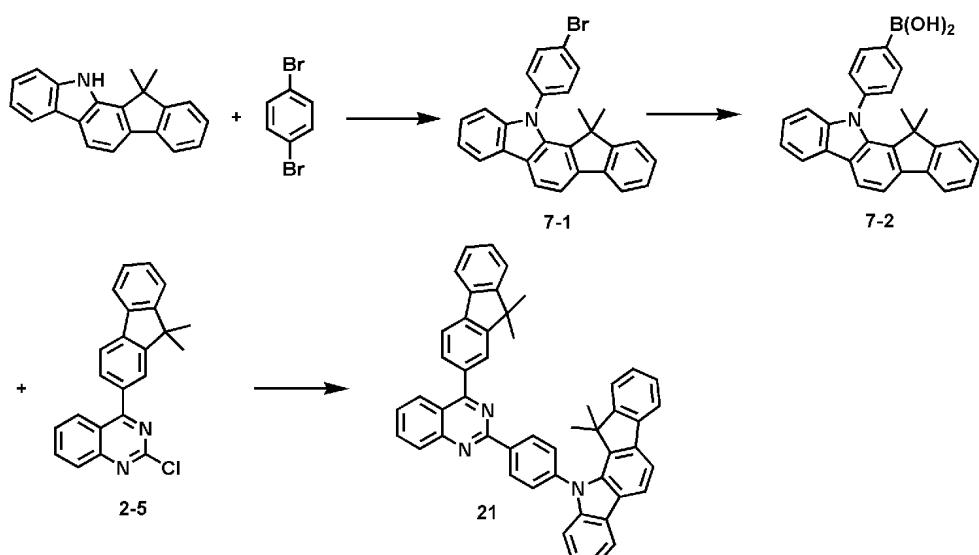
[0139]

[0140] 화합물 1-3 6g(0.016mol)과 화합물 5-3 8.3g(1.5eq)과 2M K₂CO₃ 6.8g(3eq)과 Pd(PPh₃)₄ 1.9g(0.1eq)과 톨루엔 100mL와 EtOH 50mL를 넣고 100°C에서 12시간 교반한다. 반응 후 EA로 추출 후 걸림 크로마토그래피를 이용하여 백색의 화합물 9 (7g, 70%)를 얻었다.

[0141]

MS/FAB: 623.74(found), 623.24(calculated)

[0142] [제조예 7] 화합물 21의 제조



[0143]

화합물 7-1의 제조

[0145] 화합물 1-2 대신에 11,12-다이하이드로-12,12-다이메틸인데노[2,1-a]카바졸 15.3g(53.99mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 5에서 화합물 5-2의 합성과 동일한 방법으로 화합물 7-1 (11g, 44%)을 얻었다.

[0146] 화합물 7-2의 제조

[0147] 화합물 5-1 대신에 화합물 7-1 11g(0.025mol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 5에서 화합물 5-3의 합성과 동일한 방법으로 화합물 7-2 (5.8g, 57%)을 얻었다.

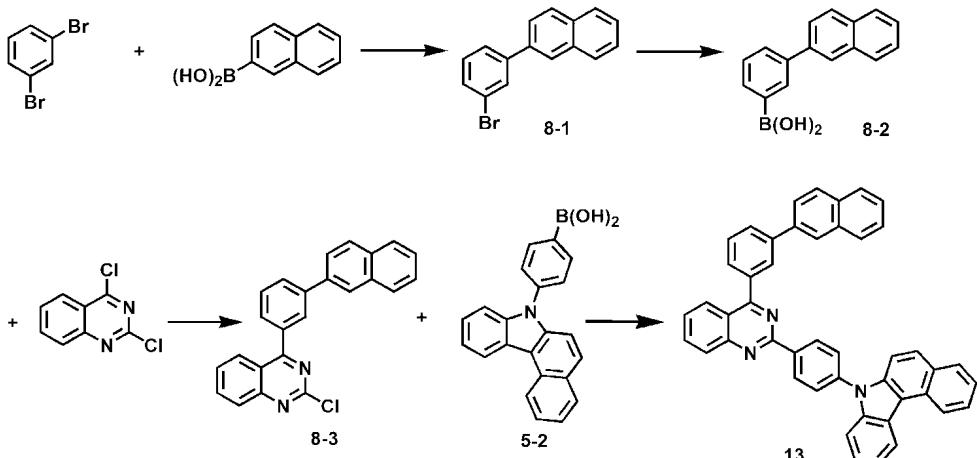
[0148] 화합물 21의 제조

[0149] 화합물 5-2 대신에 화합물 7-2 5.1g(12.77mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 5에서 화합물 26의 합성과 동일한 방법으로 화합물 21 (3.3g, 45%)을 얻었다.

[0150]

MS/FAB: 679.85(found), 679.30(calculated)

[0151] [제조예 8] 화합물 13의 제조



[0152]

[0153] 화합물 8-1의 제조

[0154] 1,4-디브로모벤젠 대신에 1,3-디브로모벤zen 25g(0.14mol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-6의 합성과 동일한 방법으로 화합물 8-1 (18.4g, 45%)을 얻었다.

[0155] 화합물 8-2의 제조

[0156] 화합물 1-6 대신에 화합물 8-1 18.4g(0.065mol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-7의 합성과 동일한 방법으로 화합물 8-2 (10g, 63%)을 얻었다.

[0157] 화합물 8-3의 제조

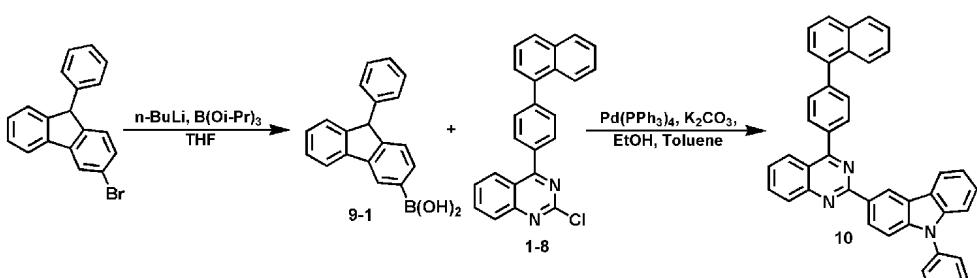
[0158] 화합물 1-7 대신에 화합물 8-2 8.8g(85.48mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1-8의 합성과 동일한 방법으로 화합물 8-3 (4.5g, 37%)을 얻었다.

[0159] 화합물 13의 제조

[0160] 화합물 1-8 대신에 화합물 8-3 4.5g(0.012mol)을 사용하고, 화합물 1-5 대신에 화합물 5-2 4.9g(0.014mol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 13 (4.3g, 56%)을 얻었다.

[0161] MS/FAB: 623.74(found), 623.24(calculated)

[0162] [제조예 9] 화합물 10의 제조



[0163]

[0164] 화합물 9-1의 제조

[0165] 3-브로모-9H-페닐-카바졸 50g(0.155mol)을 THF에 녹이고 -78°C에서 n-buLi 75mL(0.186mol, 2.5M in hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리이소프로필보레이트 53.5mL(0.233mol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 중류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 중류하고 MC와 hexane으로 재결정하여 화합물 9-1 (33g, 0.115mol, 74%)을 얻었다.

[0166] 화합물 10의 제조

[0167] 화합물 1-5 대신에 화합물 9-1 5.87g(20.44mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 1에서 화합물 1의 합성과

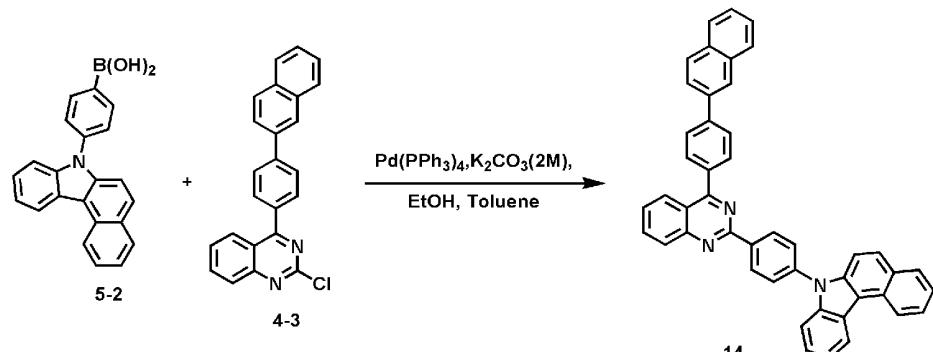
동일한 방법으로 화합물 **10** (5.7g, 9.94mmol, 73%)을 얻었다.

[0168]

MS/FAB: 573.68(found), 573.22(calculated)

[0169]

[제조예 10] 화합물 **14**의 제조



[0170]

[0171]

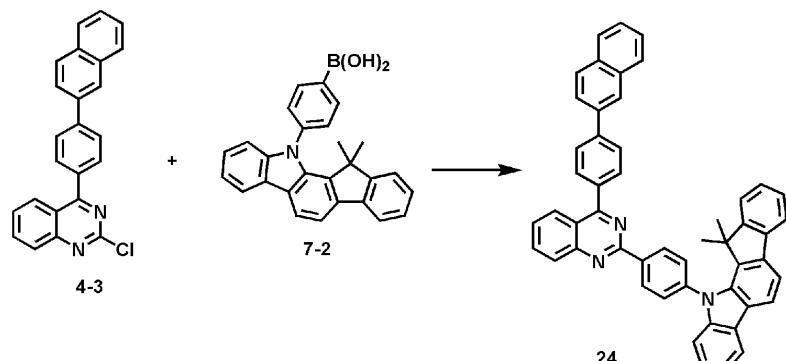
화합물 **4-3** 5g(13.63mmol), 화합물 **5-2** 6.9g(20.45mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.58g(1.36mmol), 2M K_2CO_3 5.65g(40.9mmol), 톨루엔 80mL, 에탄올 40mL을 섞고 120°C로 5시간 교반하였다. 상온으로 냉각하고 중류수를 넣었다. EA로 추출하고 감압 증류하여 EA와 MeOH로 재결정하였다. THF와 EA로 다시 재결정하여 화합물 **14** (2.7g, 4.43mmol, 32%)을 얻었다.

[0172]

MS/FAB: 623.74(found), 623.24(calculated)

[0173]

[제조예 11] 화합물 **24**의 제조



[0174]

[0175]

화합물 **4-3** 3.9g(10.7mmol)과 화합물 **7-2** 5.2g(12.9mmol), 탄산나트륨 3.4g(32.1mmol)을 톨루엔 50mL, 에탄올 20mL, 중류수 20mL의 혼합용액에 녹인 후, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.6g(0.6mmol)을 첨가한다. 이 혼합물을 120°C에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 식힌 후 EA 300mL로 추출하여, 얻어진 유기층을 중류수 50mL로 씻어준다. 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조하고, 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 **24** (2.3g, 31%)을 얻었다.

[0176]

MS/FAB: 689.84(found), 689.28(calculated)

[0177]

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

[0178]

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 클래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15 \Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 풀더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 구조의 $4,4',4''\text{-트리스}(N,N-(2-나프틸)-페닐아미노)트리페닐아민$ (2-TNATA)을 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여

2-TNATA를 증발시켜 ITO 기판 상에 60 nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 *N,N'*-비스(α-나프탈)-*N,N'*-디페닐-4,4'-디아민(NPB)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 정공 주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 상기 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명에 따른 화합물 1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 Ir(piq)₃ [tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III)]를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 내지 10%중량으로 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로써 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) (Alq)를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 lithium quinolate (Liq)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다.

[0179] 재료 별로 각 화합물은 10~6 torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 발광재료로 사용하였다.

[0180] 그 결과, 6.8V의 전압에서 14.3mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1050cd/m²의 적색발광이 확인되었다.

[0181] [실시예 2]

[0182] 발광층에서 호스트 재료로서 화합물 18을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0183] 그 결과, 6.5V의 전압에서 15.1mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1040cd/m²의 적색발광이 확인되었다.

[0184] [실시예 3]

[0185] 발광층에서 호스트 재료로서 화합물 9를 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0186] 그 결과, 6.5V의 전압에서 13.9mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1060cd/m²의 적색발광이 확인되었다.

[0187] [실시예 4]

[0188] 발광층에서 호스트 재료로서 화합물 20을 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0189] 그 결과, 6.9V의 전압에서 14.5mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1030cd/m²의 적색발광이 확인되었다.

[0190] [실시예 5]

[0191] 발광층에서 호스트 재료로서 화합물 25를 이용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0192] 그 결과, 7.0V의 전압에서 14.2mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1050cd/m²의 적색발광이 확인되었다.

[0193] [비교예 1]

[0194] 발광층에서 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl(CBP)를 이용하고, 정공 차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)(p-페닐페놀레이토)알루미늄(III) (Alq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0195] 그 결과, 7.5V의 전압에서 15.3mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000cd/m²의 적색발광이 확인되었다.

[0196] 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 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압도 낮아지는 효과가 있어서 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있었다.

专利名称(译)	发明背景1.发明领域本发明涉及用于有机电子材料和有机电致发光器件的新型化合物		
公开(公告)号	KR1020120038060A	公开(公告)日	2012-04-23
申请号	KR1020100099585	申请日	2010-10-13
[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	NA HONG YOEP 나홍엽 YOON SEOK KEUN 윤석근 LEE SOO YONG 이수용 KIM YOUNG GIL 김영길 LEE HYO JUNG 이효정 AHN HEE CHOON 안희춘 LEE SU HYUN 이수현 HWANG SOO JIN 황수진 KIM HEE SOOK 김희숙 MOON DOO HYEON 문두현 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	나홍엽 윤석근 이수용 김영길 이효정 안희춘 이수현 황수진 김희숙 문두현 이경주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D495/04 C07D403/04 H01L51/0072 C07D403/10 C07D491/048 H01L51/5012 H01L2251/30		
代理人(译)	李昌勋		

摘要(译)

有机电子材料用新型化合物和有机电致发光元件技术领域本发明涉及有机电子材料用新型化合物和含有该化合物的有机电致发光元件，更具体而言，本发明的有机电子材料用化合物由下述通式（1）表示。[化学式1]在式1中，L1，L2，A环，X1，X2和R1至R3各自如本发明的说明书中所定义。根据本发明的用于有机电子材料的化合物具有高电子转移效率，从而防止器件制造期间的结晶并且由于良好的层形成而改善器件的电流特性，从而降低器件的驱动电压并同时提高功率效率。可以制造。

