



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0061371
 (43) 공개일자 2013년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 495/04* (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0127640
 (22) 출원일자 2011년12월01일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
 톨멘드하스전자재료코리아유한회사
 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
 (72) 발명자
 김치식
 경기도 화성시 반송동 솔빛마을쌍용예가아파트
 441-1201
 이수용
 충청남도 천안시 서북구 백석동 브라운아파트
 102-1404
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자 에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

양수진

경기도 화성시 능동 숲속마을광명메이루즈아파트
811-1101

김승애

경기도 안양시 동안구 부림동 한가람삼성아파트
208동 205호

박경진

경기도 성남시 중원구 하대원동 동현빌라 A202
124-13

권혁주

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 105-2003

이경주

서울특별시 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 현대홈타운)

김봉옥

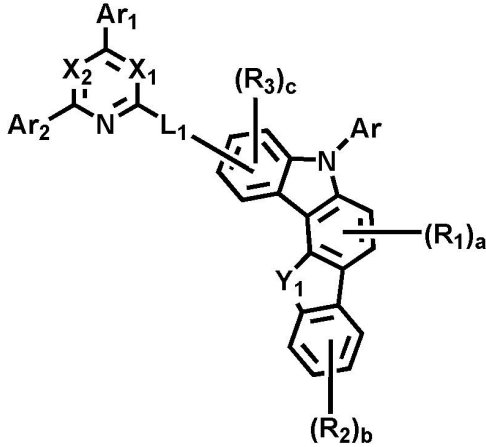
서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트아파트
208-401

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 -CR' 또는 N이며; Y₁은 -O-, -S-, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -Si(R₁₃)(R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이며; Ar은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이고; Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂, R₃, R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 아민, (C6-C30)아릴아민, (C1-C30)알킬실릴, (C6-C30)아릴실릴, 시아노, 니트로 또는 하이드록시이고; a는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, b가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; c는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, c가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 L₁, Ar, Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂, R₁₁ 내지 R₁₅에 더 치환되는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로젠이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)헤테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C6-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 유기 발광 화합물.

청구항 3

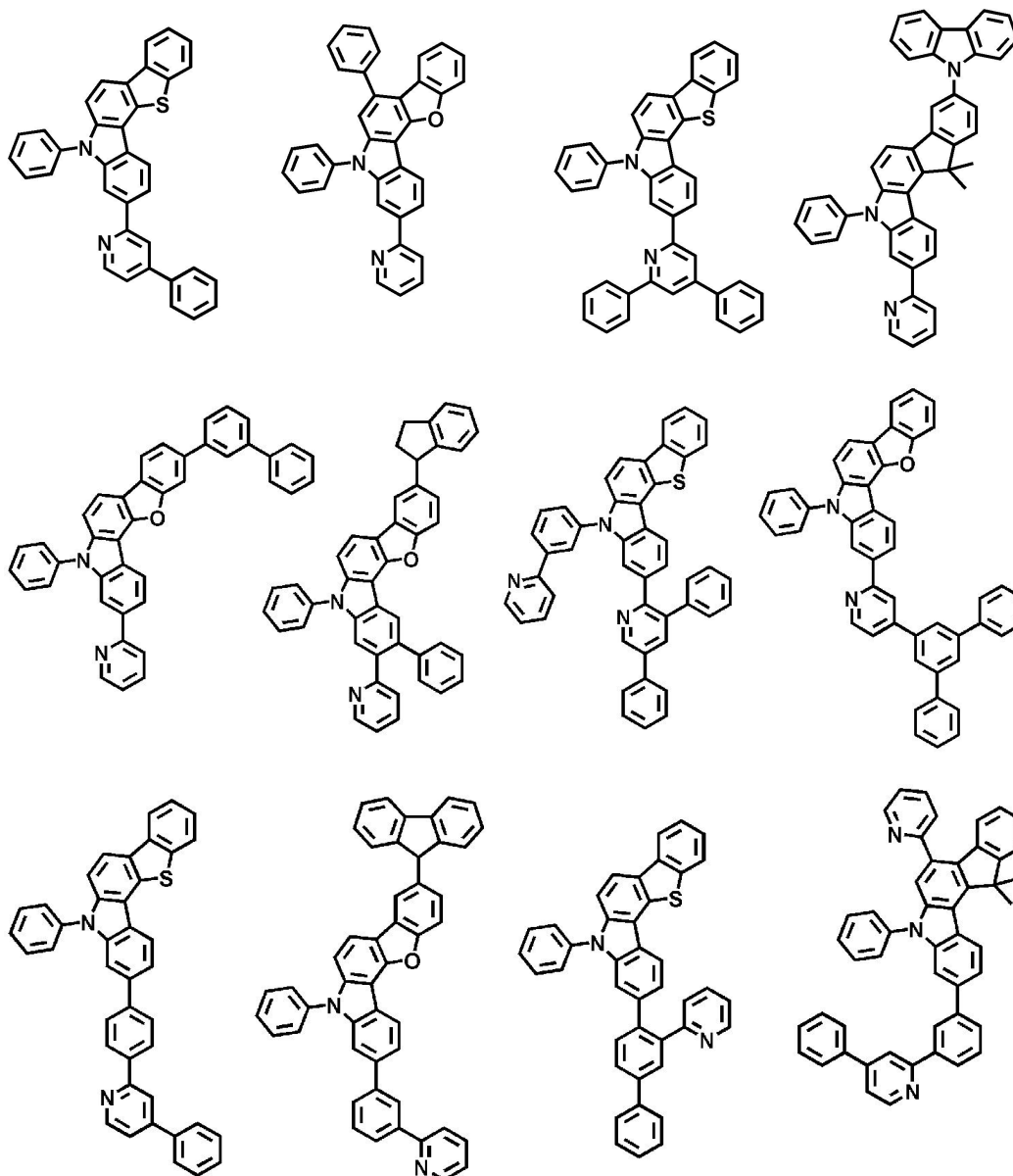
제 1항에 있어서,

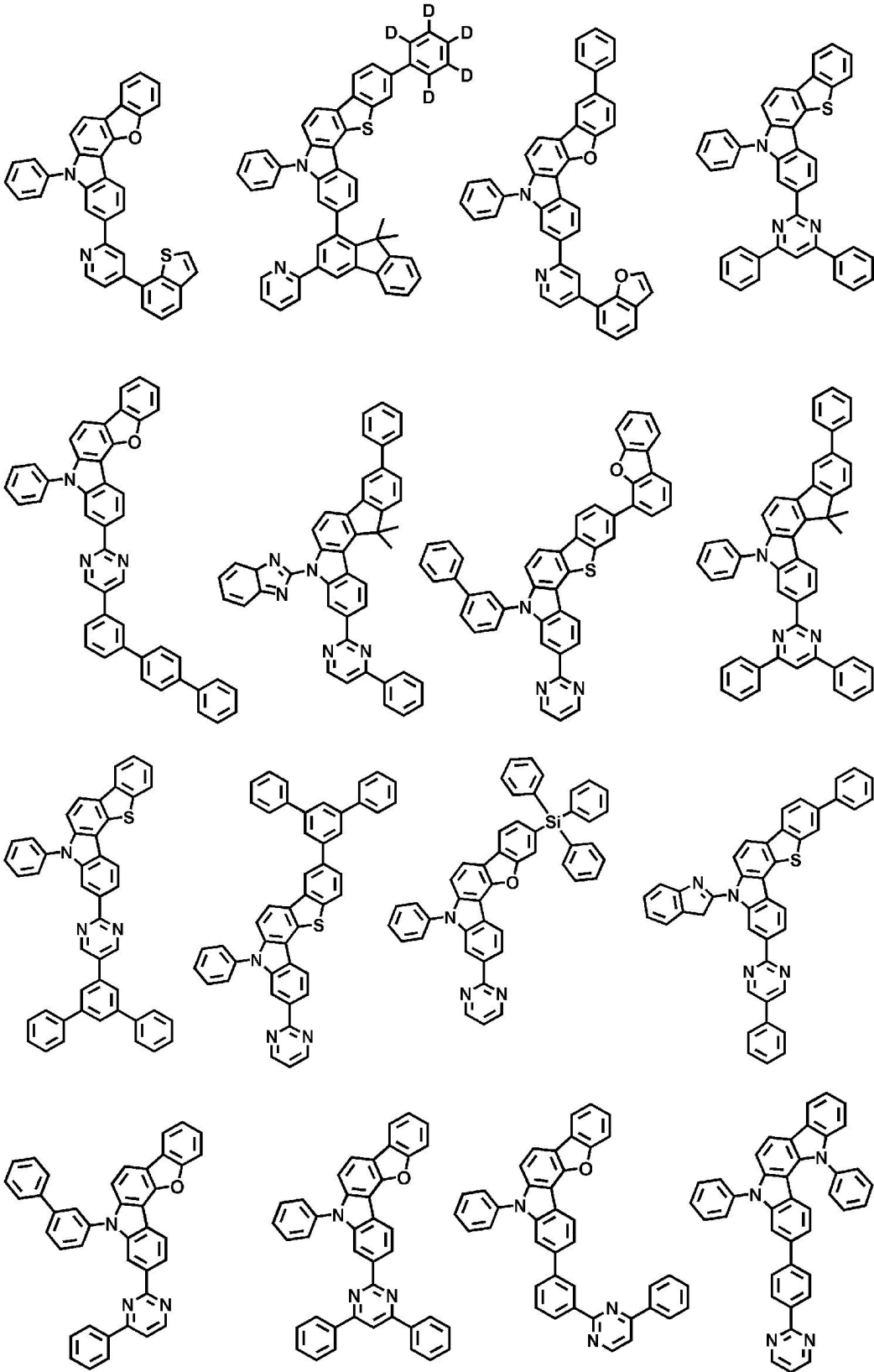
L₁은 단일결합, (C5-C30)헤테로아릴렌, (C6-C30)아릴렌이고; X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 -CR' 또는 N이며; Y₁은

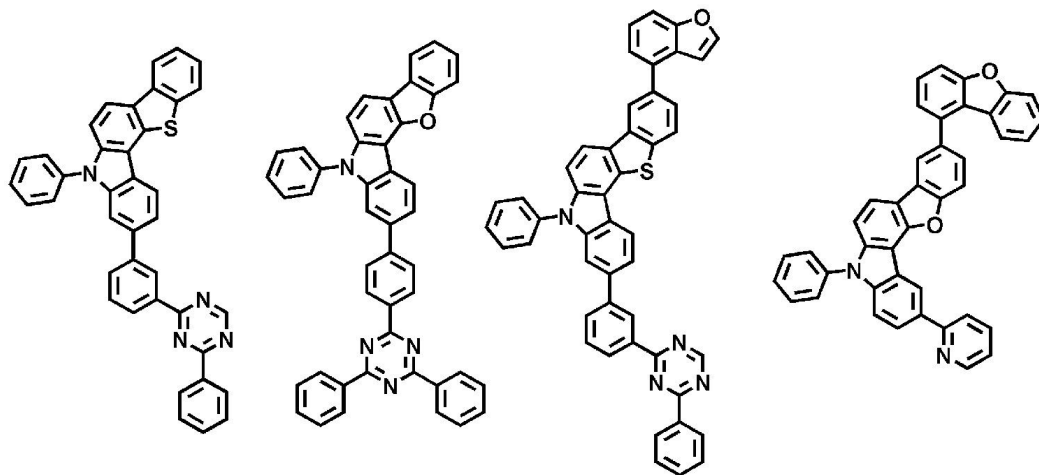
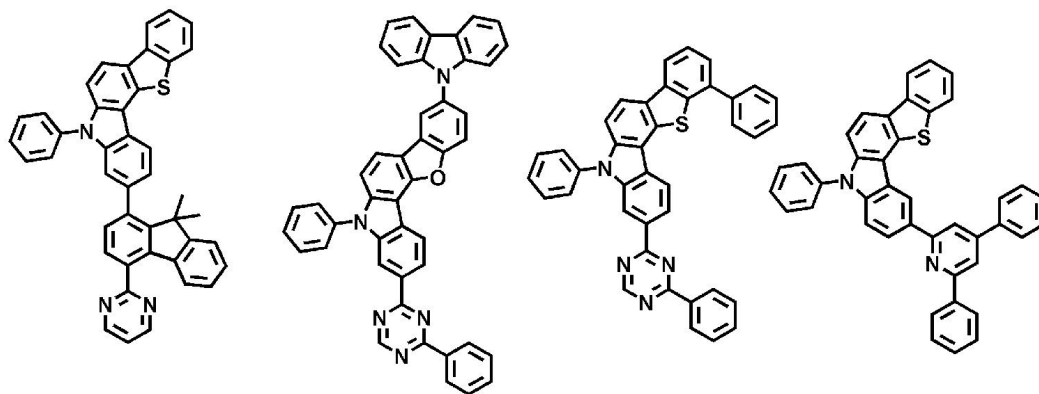
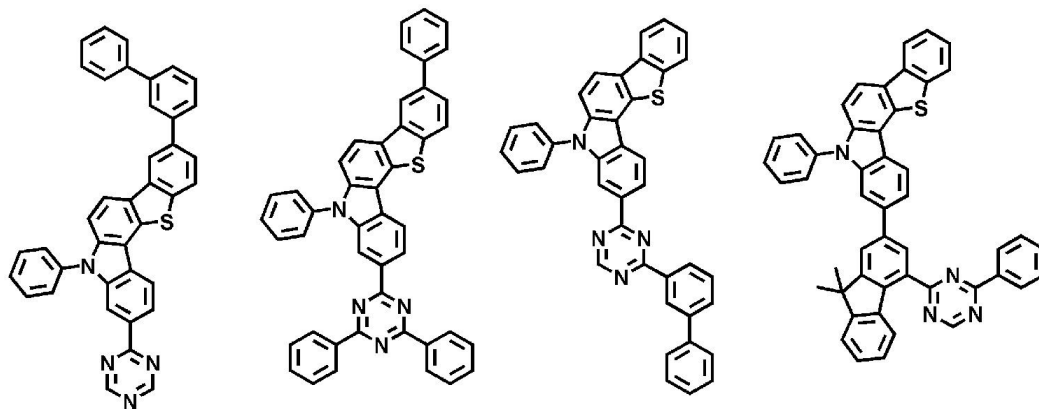
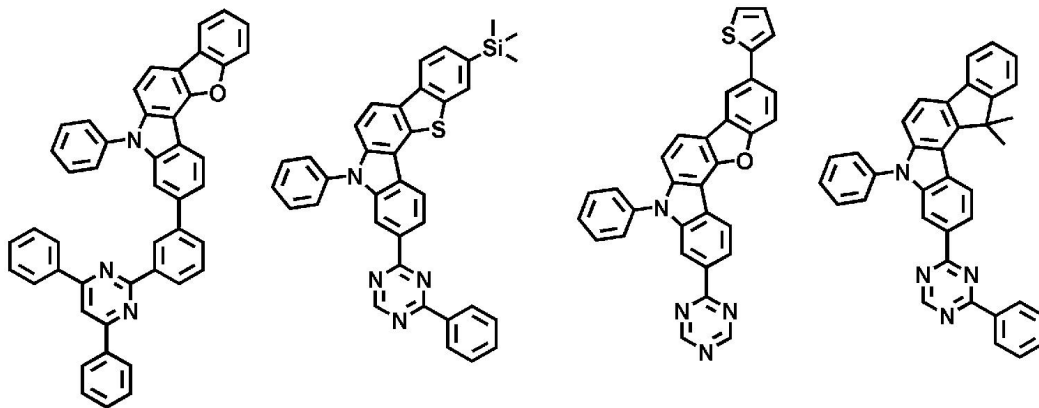
-O-, -S-, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -Si(R₁₃)(R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이며; Ar은 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고; Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂, R₃, R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬실릴 또는 (C6-C30)아릴실릴이고; a는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, b가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; c는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, c가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 L₁의 헤테로아릴렌 및 아릴렌, Ar, Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂, R₁₁ 내지 R₁₅의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있는 것인 유기 발광 화합물.

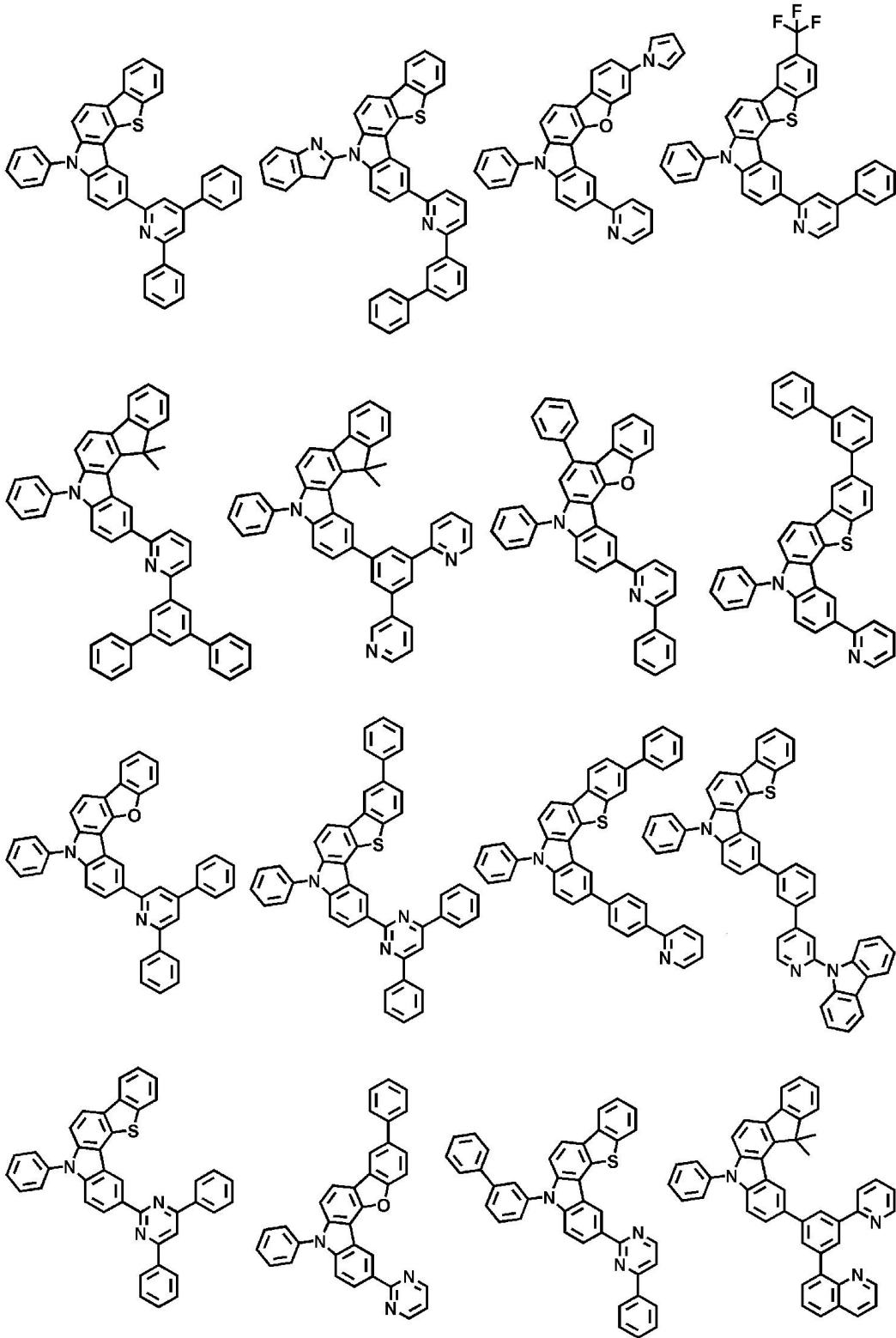
청구항 4

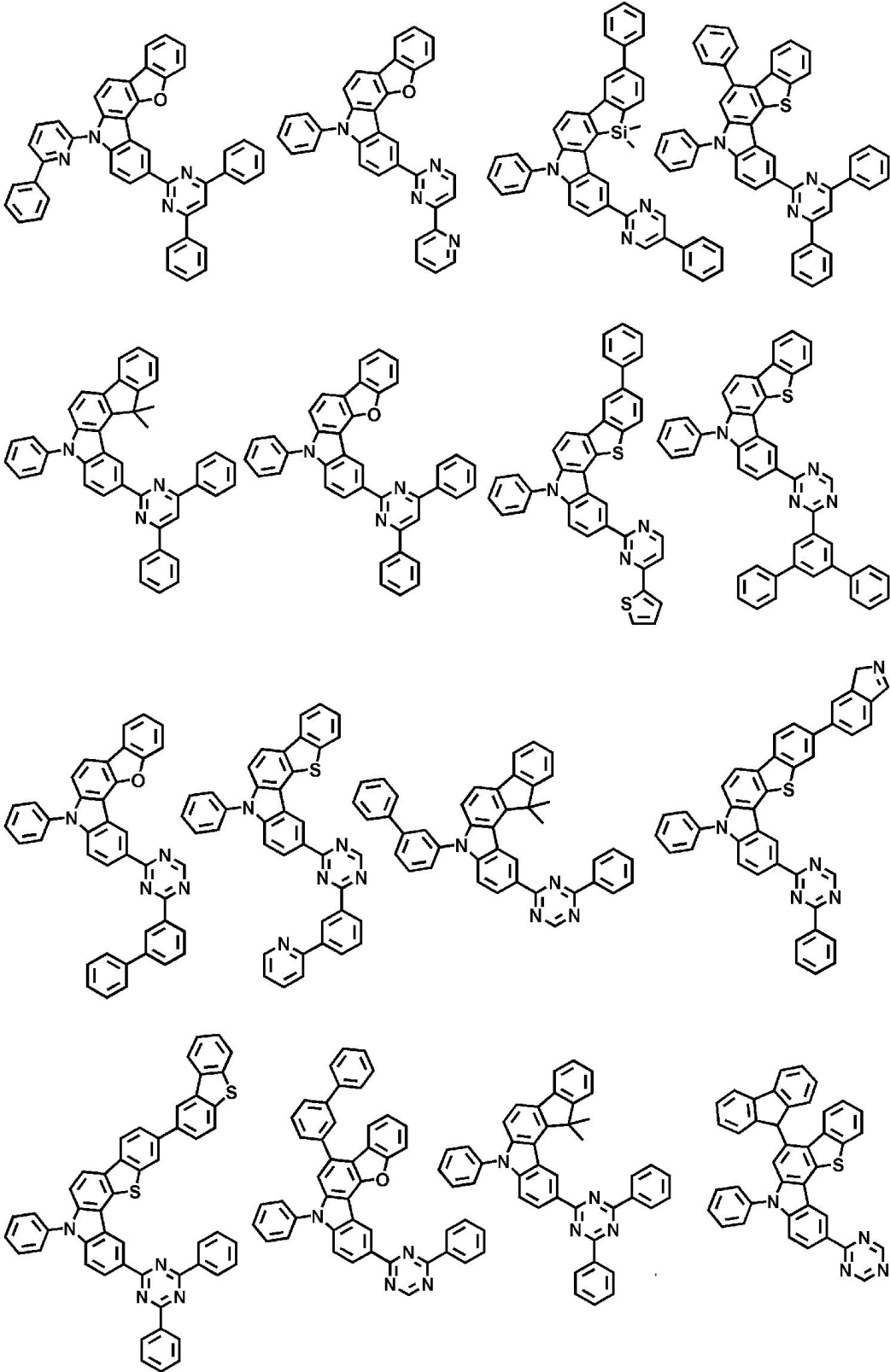
제 1항에 있어서, 하기 화합물로부터 선택되는 것인 유기 발광 화합물.

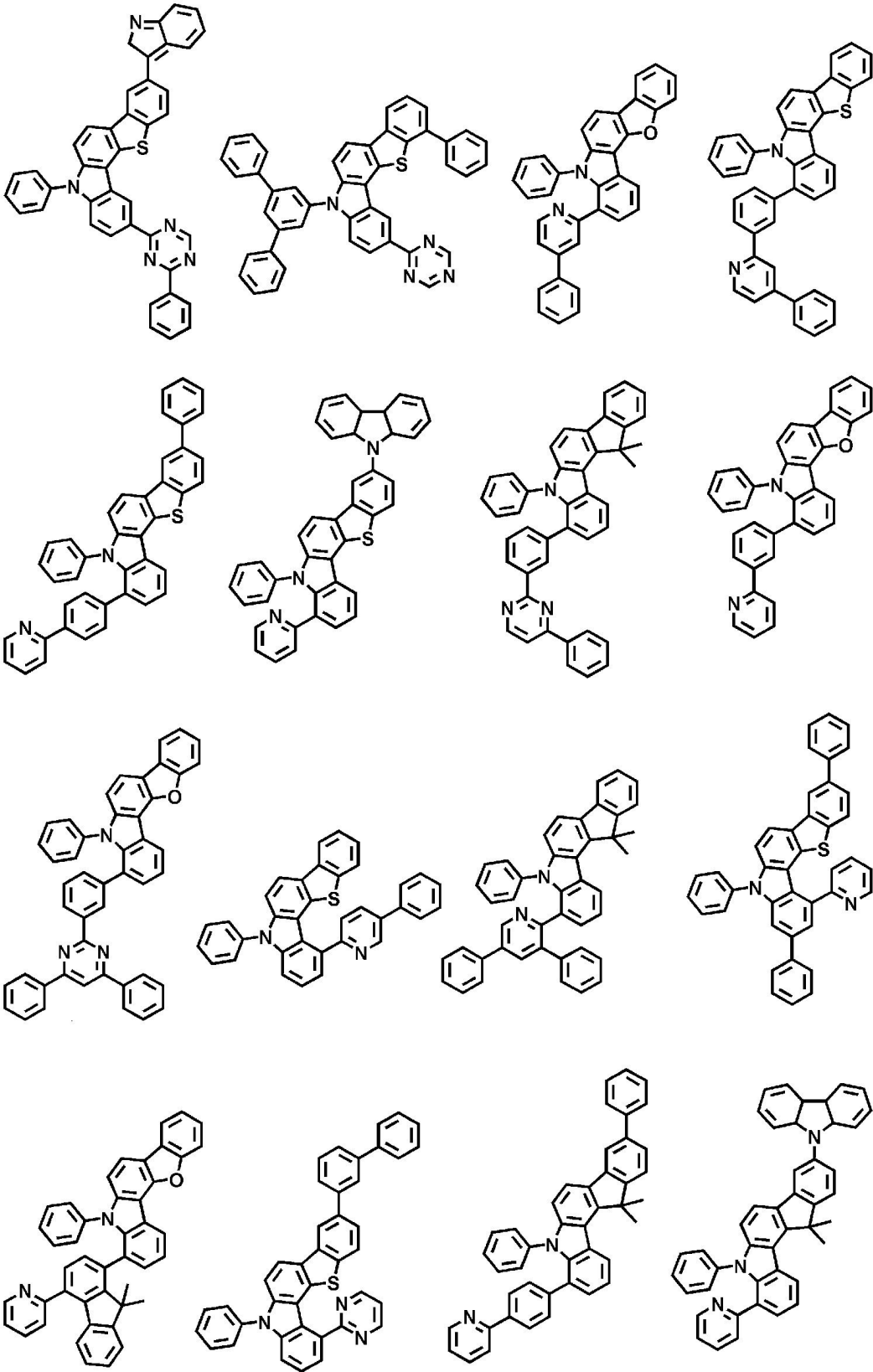


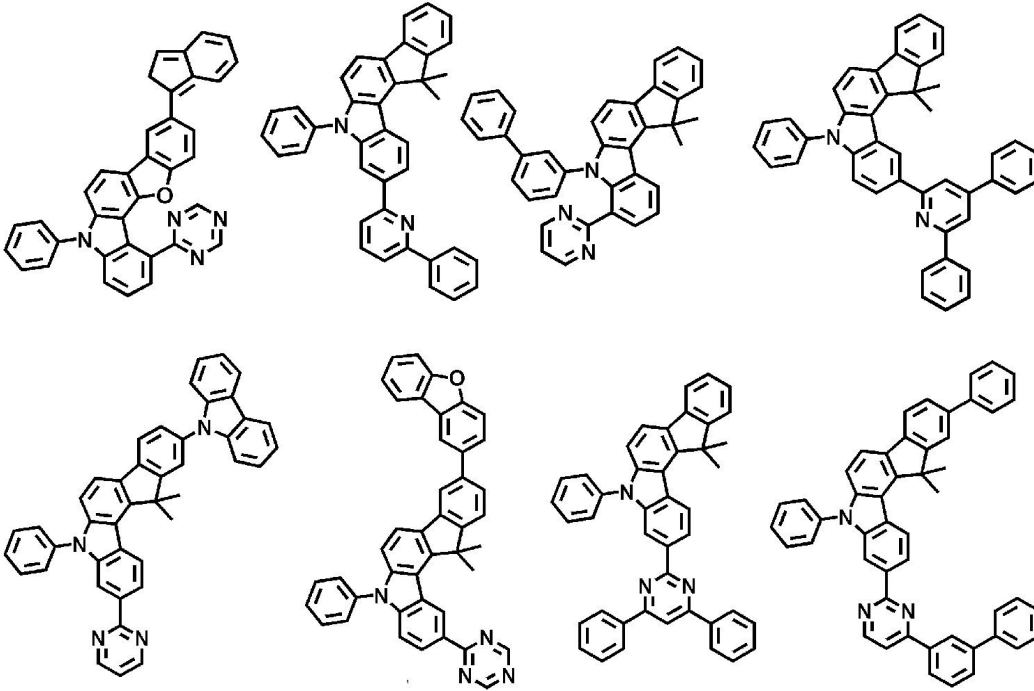












청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자가 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기물층이 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물(A); 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타게열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속을 포함하는 착체화합물(B); 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

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

기술분야

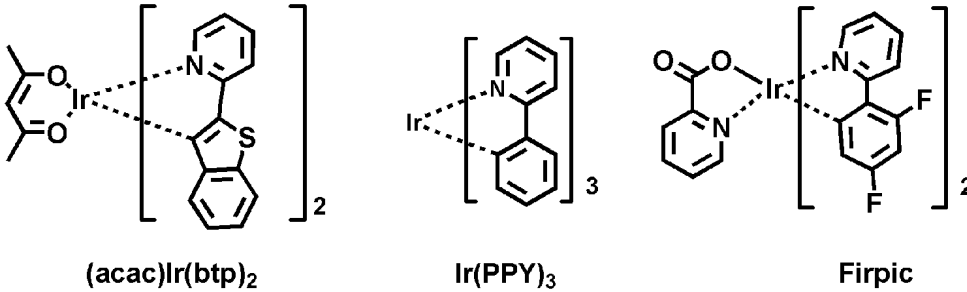
[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

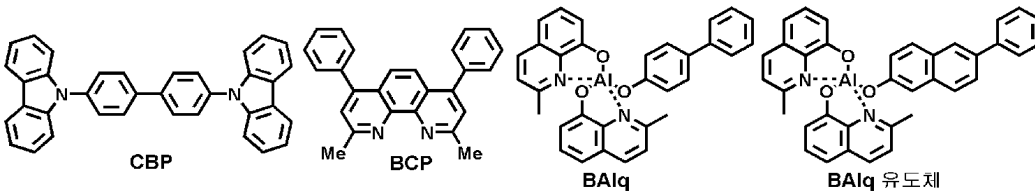
[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥

(Eastman Kodak)사는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 다이민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.



[0004] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있고, BCP 및 BAlq 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BAlq 유도체를 호스트로 이용해 고성능의 OLED를 개발한 바 있다.



[0005] 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 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = [(π/전압) × 전류효율]의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례하고, 따라서 OLED의 소비 전력을 낮으려면 전력 효율을 높여야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 사용되던 BAlq 또는 CBP와 같은 종래재료의 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에 사용할 경우 수명 측면에서도 결코 만족스럽지 못하였다.

[0006] 한편 국제특허공보 제 WO 2011/099374호에는 5개의 다환구조 골격에 질소를 포함한 3환 헤테로 아릴기인 카바졸, 아자카바졸, 페노씨아진 등이 치환된 유기 전기 발광 소재용 화합물을 언급하고 있다. 상기 문헌에는 5 환 구조인 융합된 카바졸 골격에 피리딘, 피리미딘, 트리아진과 같은 질소를 포함하는 1환 헤테로 아릴기를 모두 겸비한 화합물을 개시하고 있지 않다. 또한 구동전압이 높은 경우만 기재되어 실용로서는 불충분하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국제특허공보 제 WO 2011/099374호(공개일 2011.08.18)

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

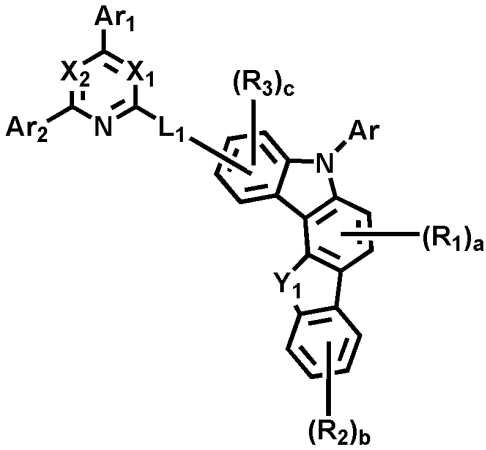
해결하려는 과제

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

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서,

[0016] L₁은 서로 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 CR' 또는 N이며; Y₁은 -O-, -S-, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -Si(R₁₃)(R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이며; Ar은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이고; Ar₁, Ar₂, R', R₁ 내지 R₃ 및 R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 아민, (C6-C30)아릴아민, (C1-C30)알킬실릴, (C6-C30)아릴실릴, 시아노, 니트로 또는 하이드록시이고; a는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, b가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; c는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, c가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0017] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 '(C1-C30)알킬'기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, '(C6-C30)아릴'기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이다. '(C3-C30)헤테로아릴'기는 바람직하게는 (C3-C20)헤테로아릴이다. '(C3-C30)시클로알킬'기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다. '(C2-C30)알케닐 또는 알키닐'기는 바람직하게는 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐이고, 더 바람직하게는 (C2-C10)알케닐 또는 알키닐이다.

[0018] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 L₁, Ar, Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂ 및 R₁₁ 내지 R₁₅에 더 치환되는 치환기는 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로젠이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)알킬이 치환된 (C5-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C5-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 트리(C1-

C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, N-카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미한다.

[0019] 또한 본 발명의 유기 발광화합물은,

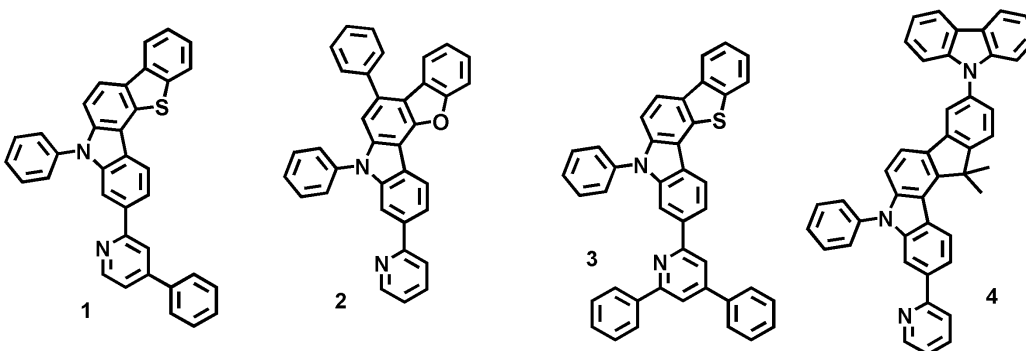
[0020] 상기 L₁은 서로 독립적으로 단일결합, (C5-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 CR' 또는 N이며; Y₁은 -O-, -S-, -C(R₁₁)(R₁₂)-, -Si(R₁₃)(R₁₄)- 또는 -N(R₁₅)-이며; Ar은 서로 독립적으로 수소, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고; Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂, R₃, R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬실릴 또는 (C6-C30)아릴실릴이고; a는 각각 독립적으로 1 내지 2의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; b는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, b가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; c는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, c가 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 L₁의 헤테로아릴렌 및 아릴렌, Ar, Ar₁, Ar₂, R', R₁ 내지 R₃, R₁₁ 내지 R₁₅의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬 및 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0021] 구체적으로 상기 L₁은 단일결합, 페닐렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 플루오란텐일렌, 티오펜일렌, 피롤릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피리미딜렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 인돌렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 다이벤조퓨란닐렌 또는 다이벤조싸이오페닐렌이고;

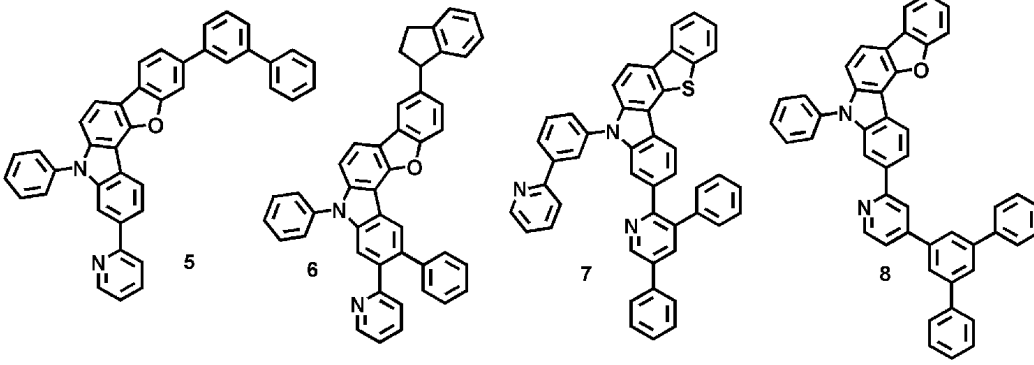
[0022] 상기 Ar, Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂ 및 R₁₁ 내지 R₁₅은 수소, 플루오릴, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 퍼플루오르에틸, 트리플루오르에틸, 퍼플루오르프로필, 퍼플루오르부틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 페닐, 비페닐, 플루오레닐, 플루오란텐일, 터페닐일, 피렌일, 페릴렌, 피리딜, 피리미딜릴, 피롤릴, 퓨란일, 티오펜일, 이미다졸릴, 벤조이미다졸릴, 퀴놀릴, 트리아진일, 벤조퓨란일, 다이벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 다이벤조티오펜일, 피라졸릴, 인돌릴, 인텐릴, 카바졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조옥사졸릴, 퀴녹살리닐, N-카바졸릴, 피롤릴, 트리페닐실릴 또는 트리메틸실릴이고;

[0023] 상기 L₁, Ar, Ar₁, Ar₂, R', R₁, R₂ 및 R₁₁ 내지 R₁₅의 치환기는 각각 중수소, 클로로, 플루오르, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 퍼플루오르에틸, 트리플루오르에틸, 퍼플루오르프로필, 퍼플루오르부틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 페닐, 비페닐, 터페닐일, 플루오레닐, 플루오란텐일, 트리페닐렌일, 티오펜일, 벤조티오펜일, 벤조퓨란일, 피리딜, 인텐릴, 이미다졸릴, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸디메틸실릴, 디메틸페닐실릴 및 트리페닐실릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

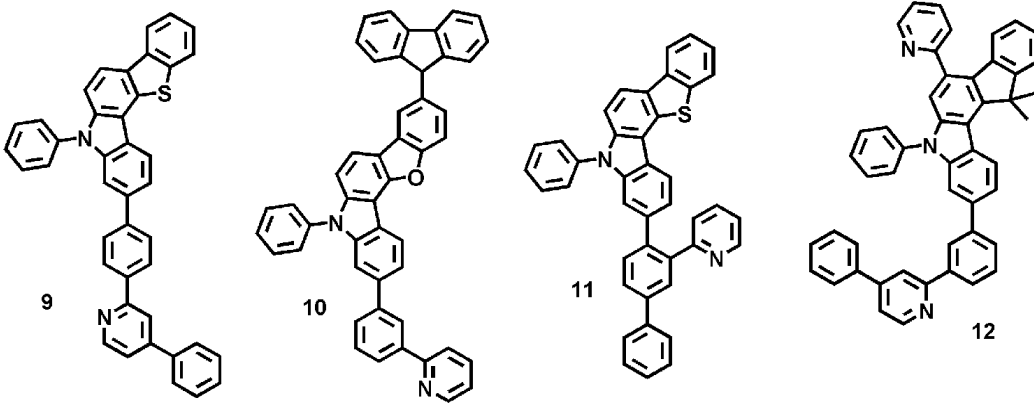
[0024] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.



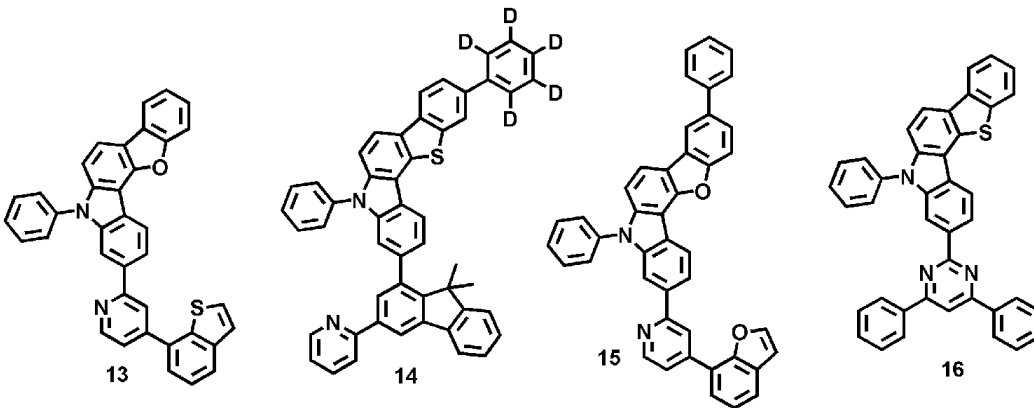
[0025]



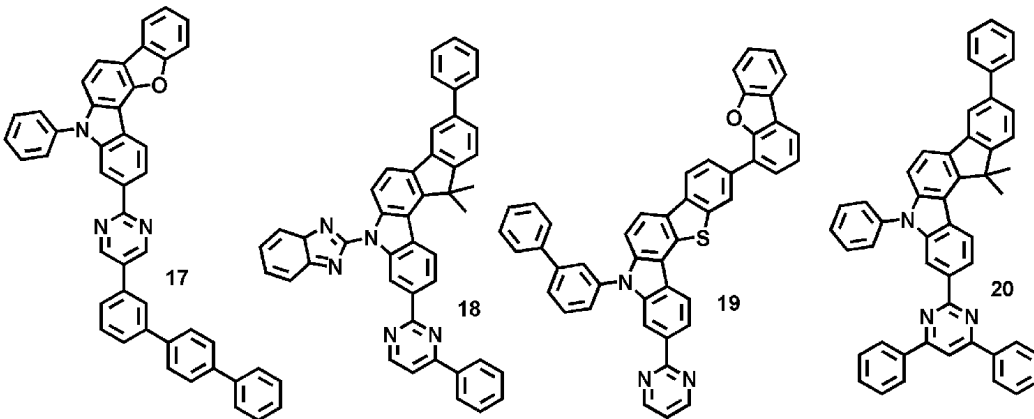
[0026]



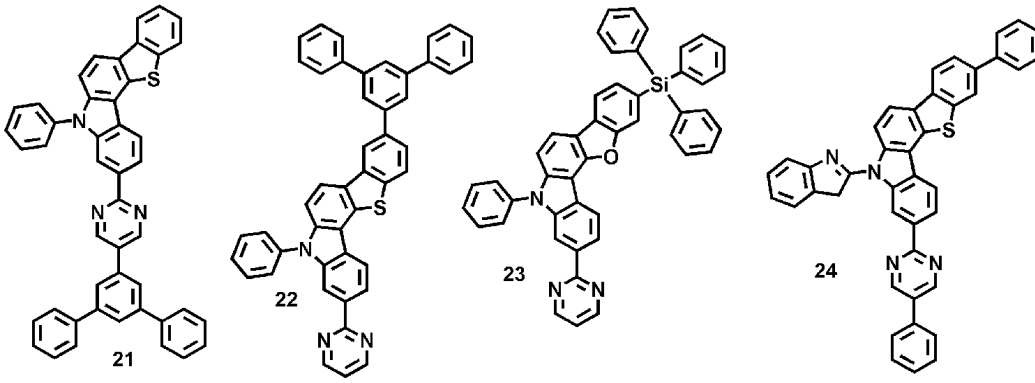
[0027]



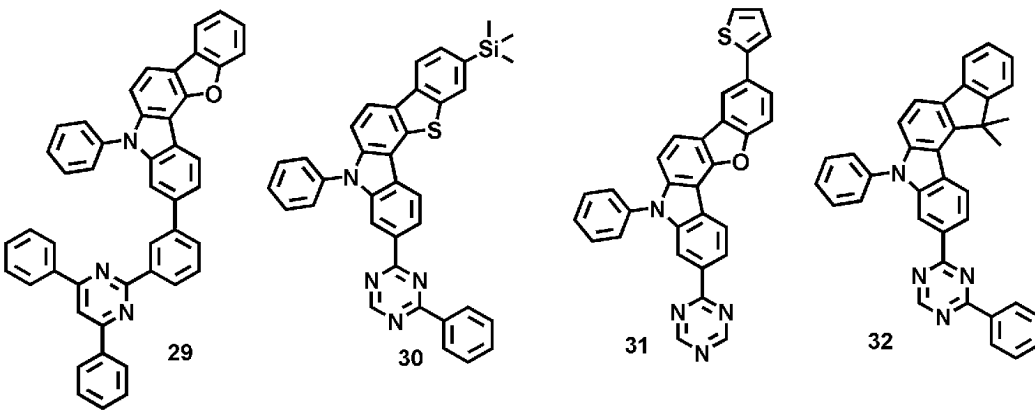
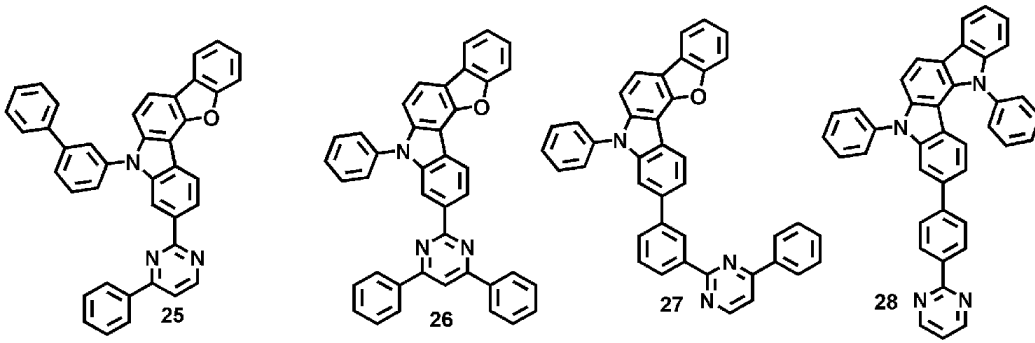
[0028]



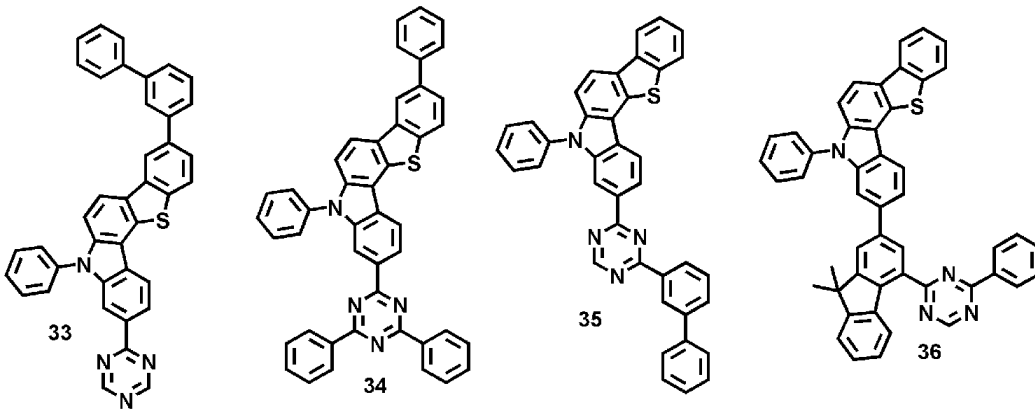
[0029]



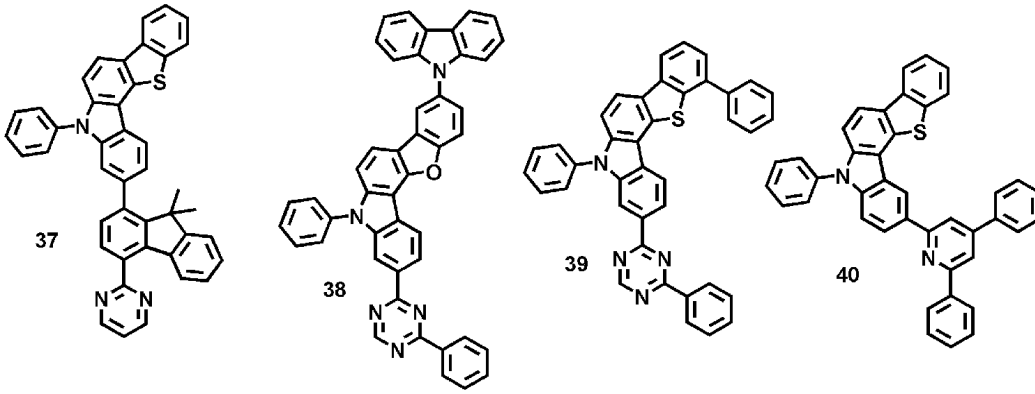
[0030]



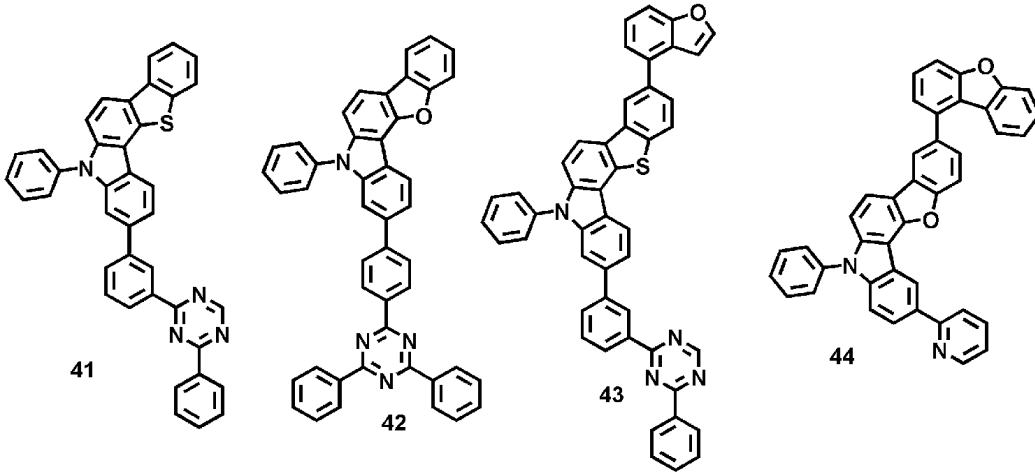
[0031]



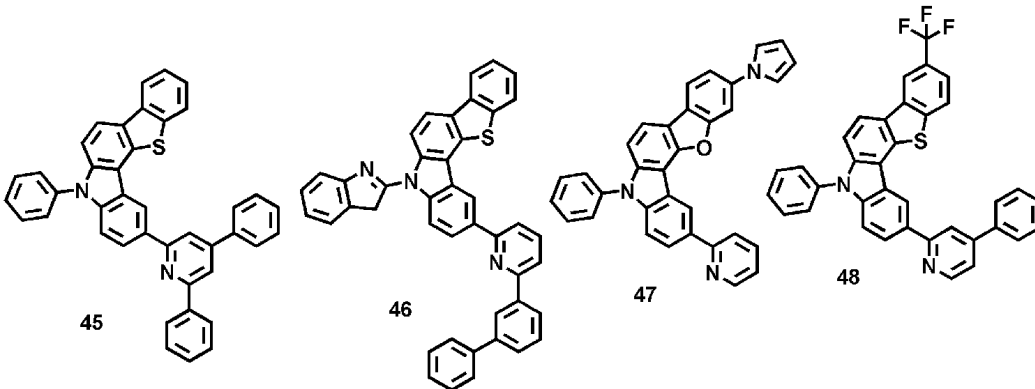
[0032]



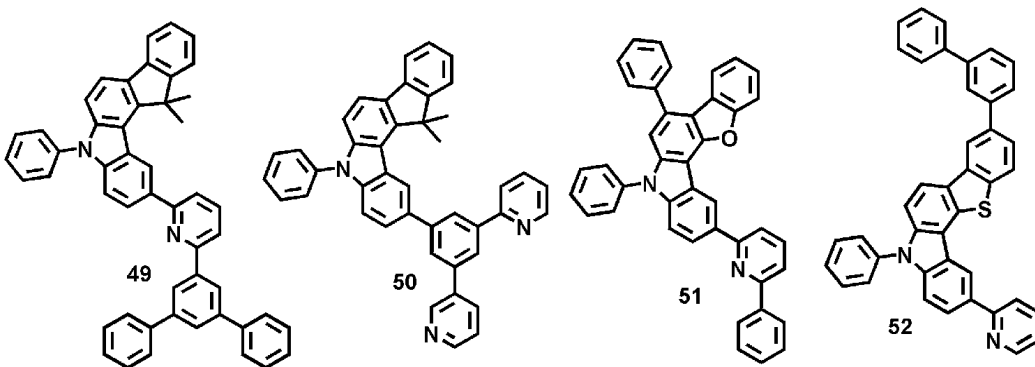
[0033]



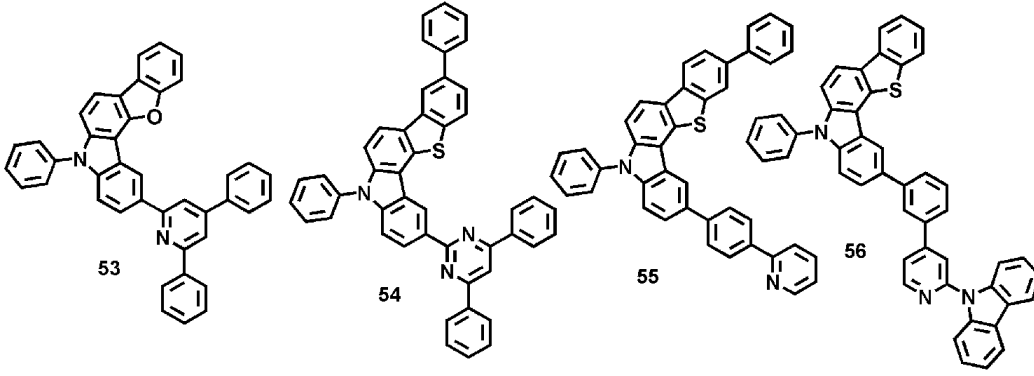
[0034]



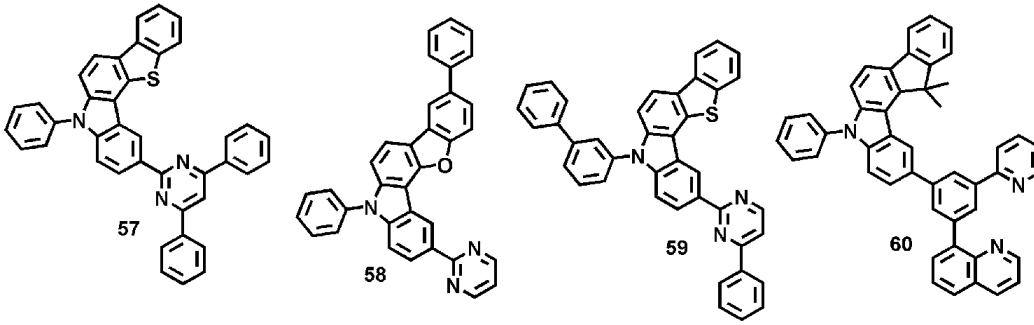
[0035]



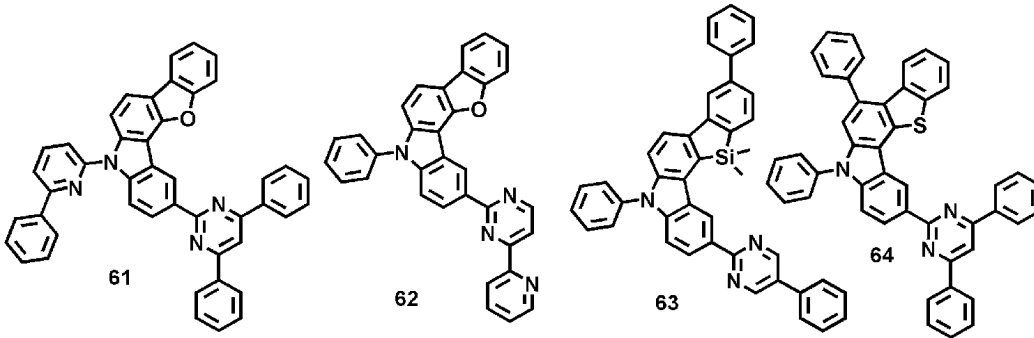
[0036]



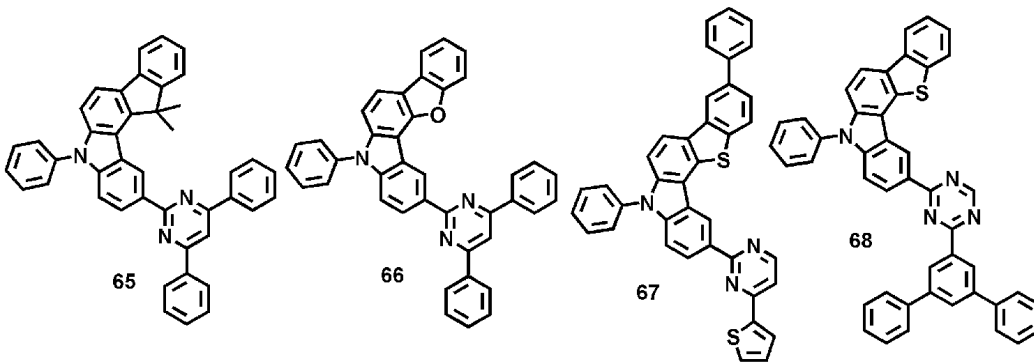
[0037]



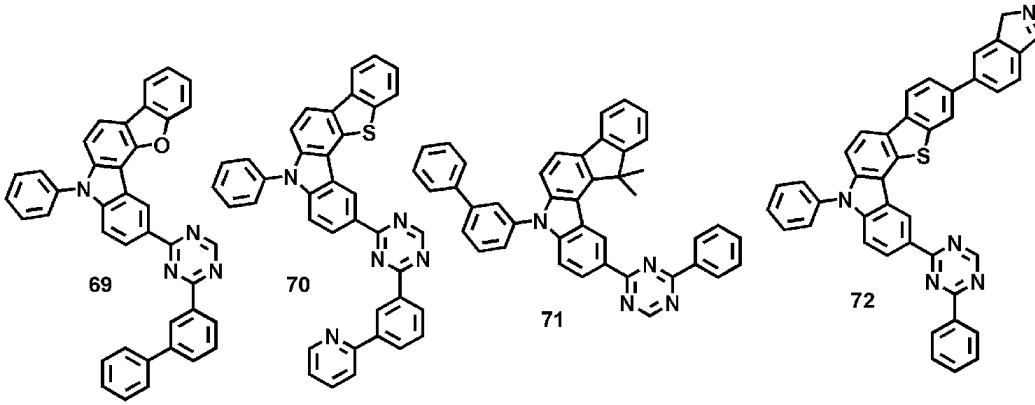
[0038]



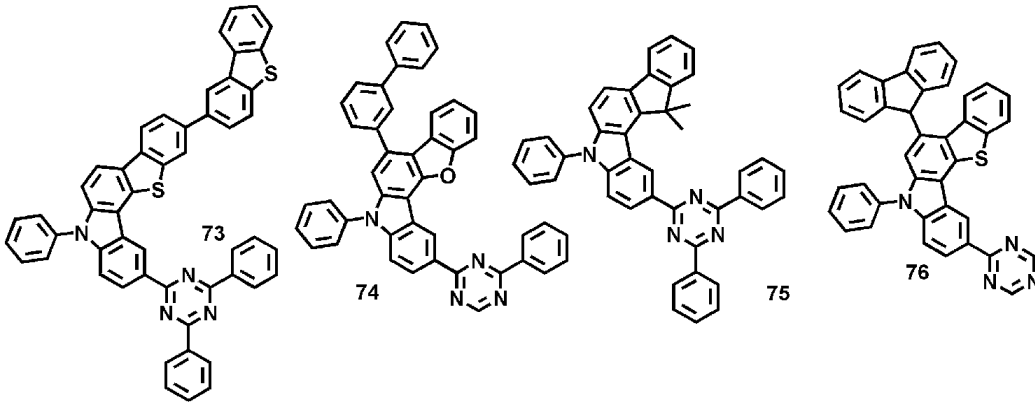
[0039]



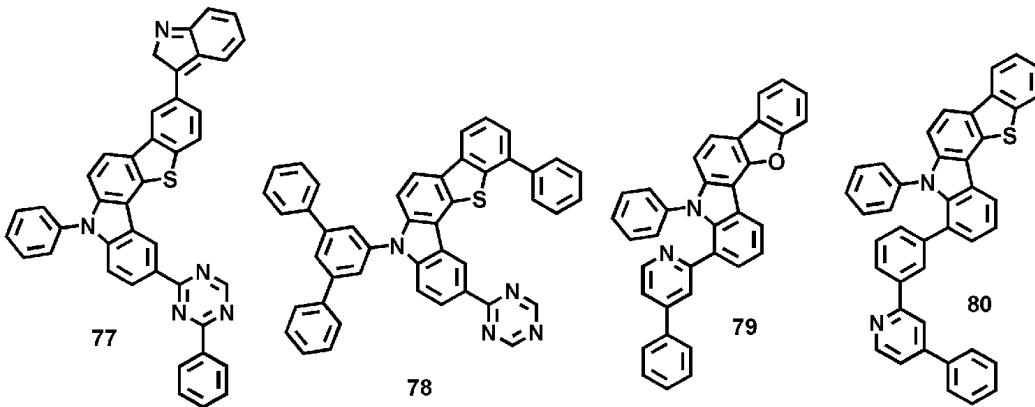
[0040]



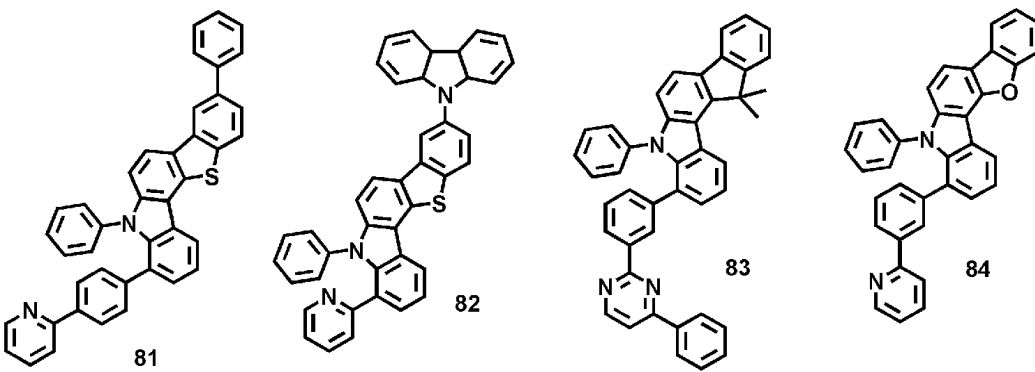
[0041]



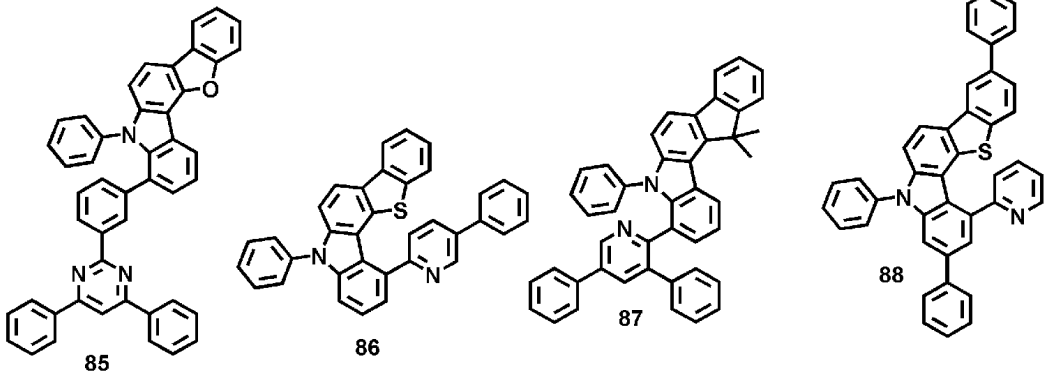
[0042]



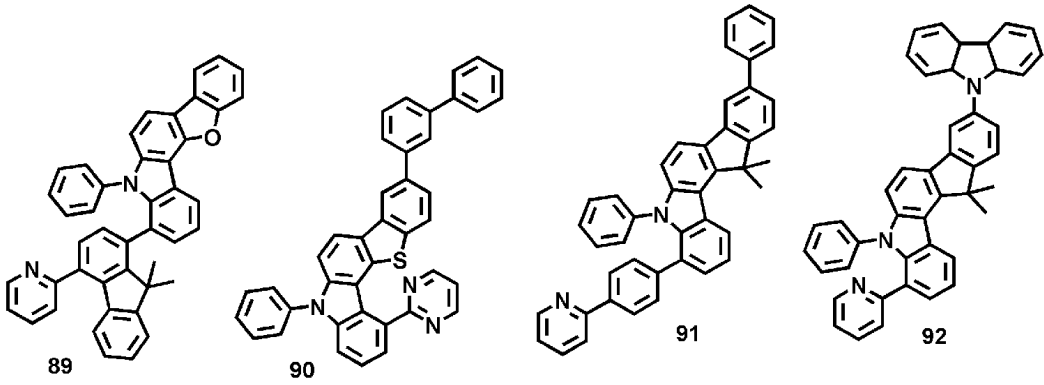
[0043]



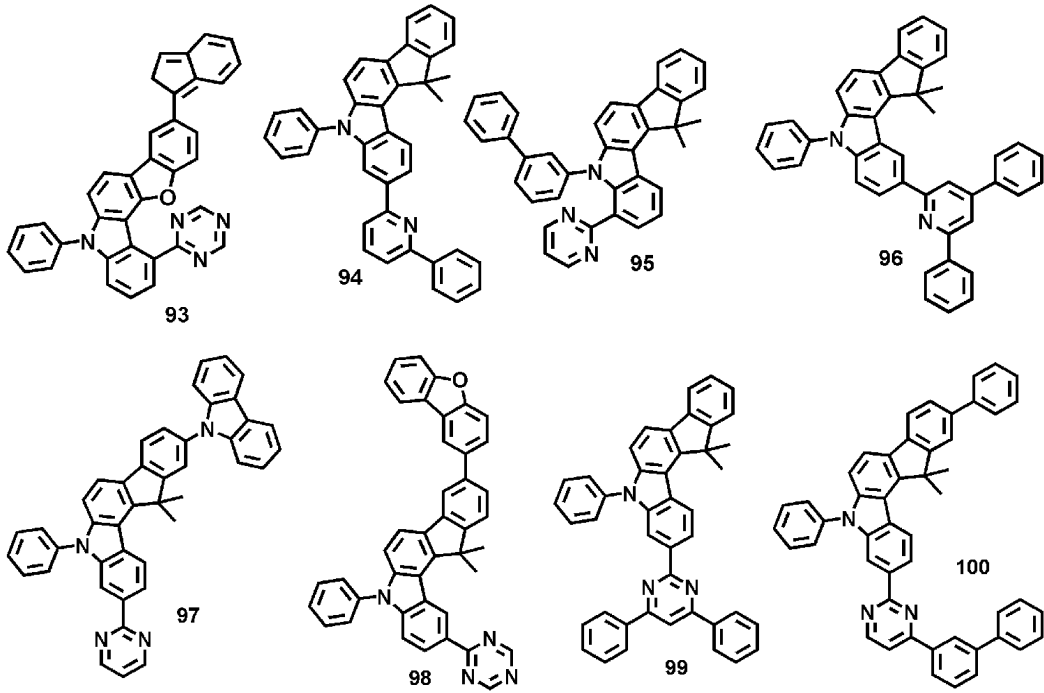
[0044]



[0045]

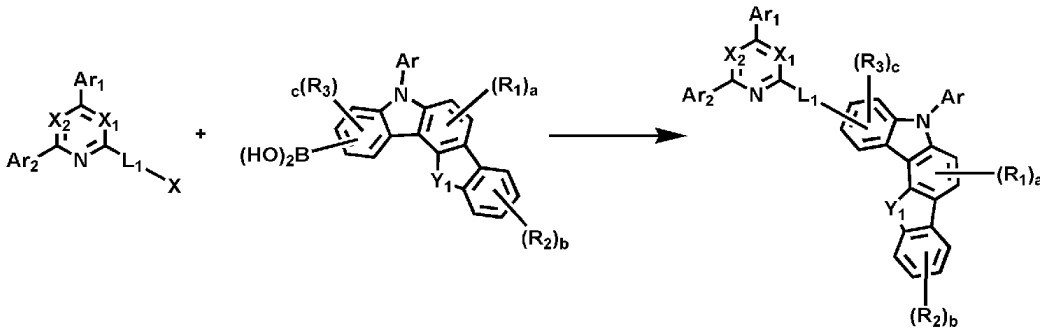


[0046]



[0047] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0048] [반응식 1]



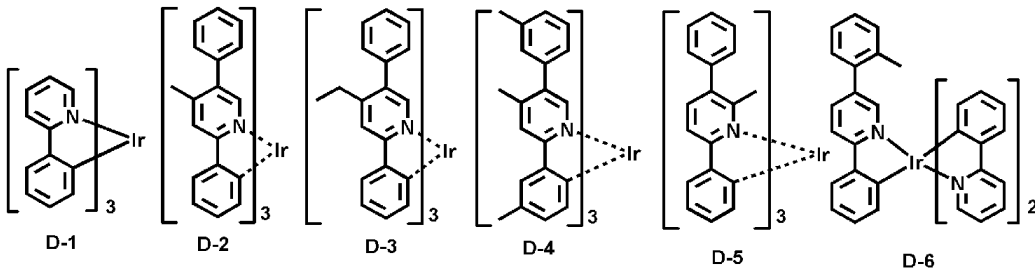
[0049]

[0050] [상기 반응식 1에서, Ar, Ar₁ 내지 Ar₂, R₁ 내지 R₃, Y, L₁, X₁ 내지 X₂, a, b 및 c는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, X는 할로젠이다.]

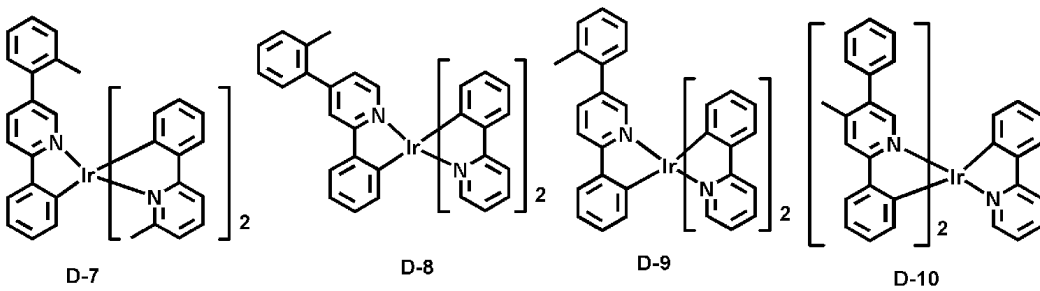
[0051] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 하나 이상 포함한다. 또한 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 이 발광층에서 상기 화학식 1의 화합물을 호스트 물질로 사용할 수 있다.

[0052] 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, 인광 도판트에 포함되는 금속으로서서는 Ir, Pt 및 Cu에서 선택되는 것이 바람직하다.

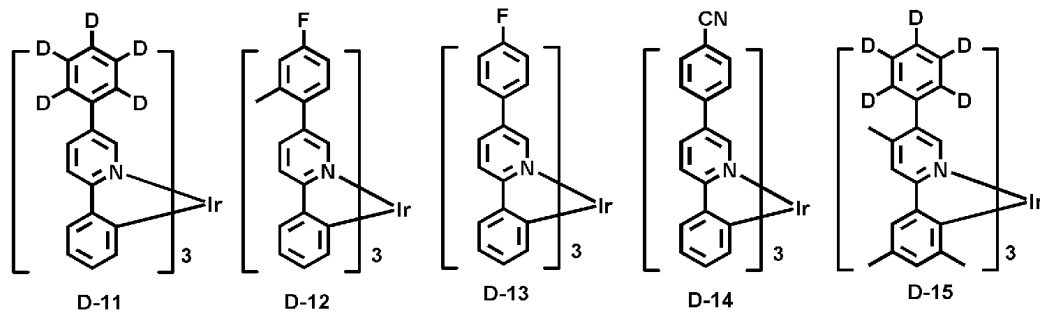
[0053] 구체적으로 상기 인광도판트 화합물로서 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



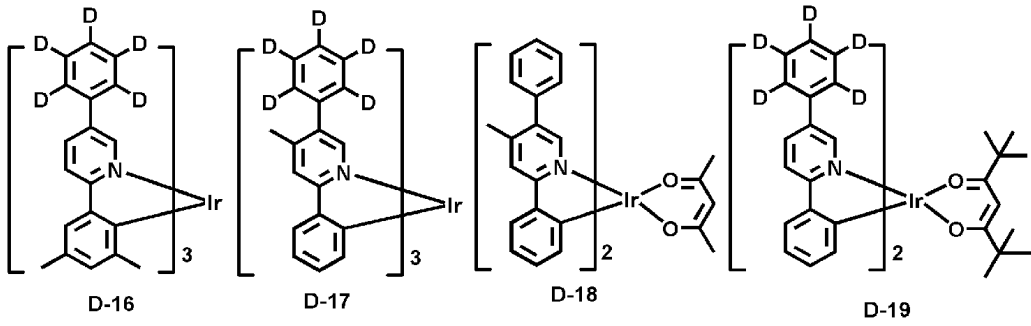
[0054]



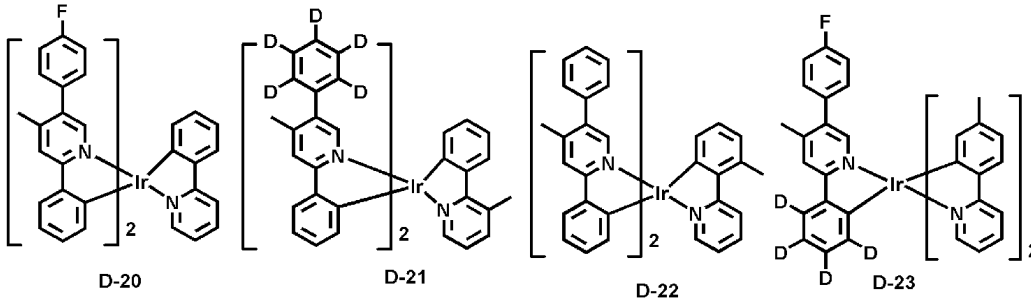
[0055]



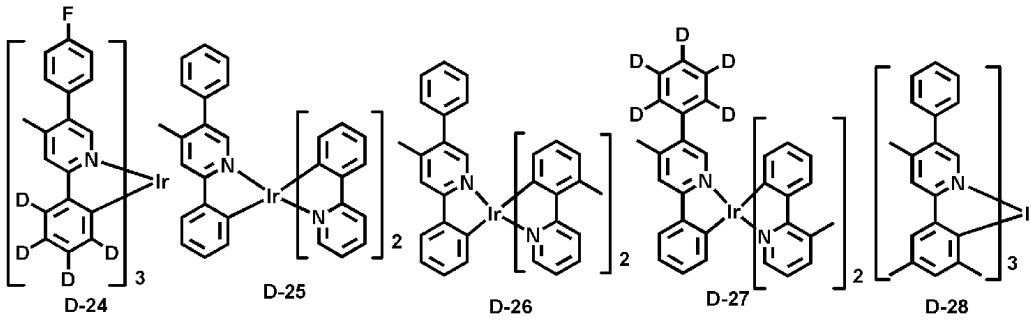
[0056]



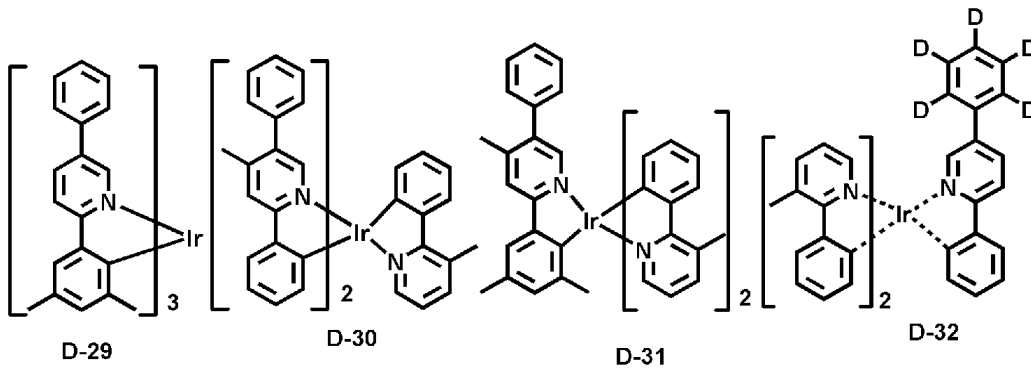
[0057]



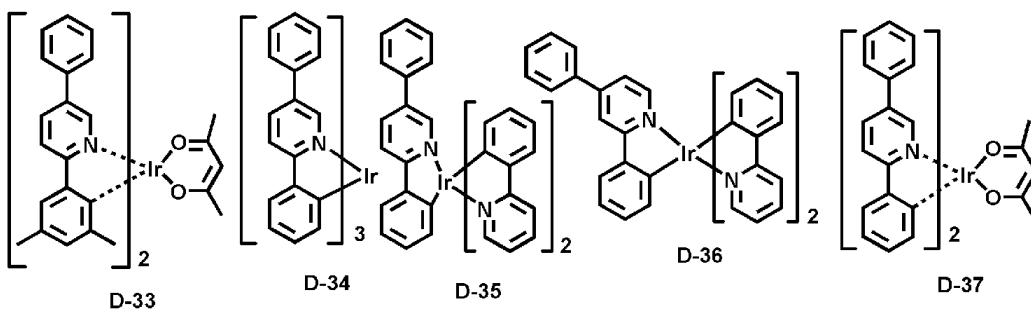
[0058]



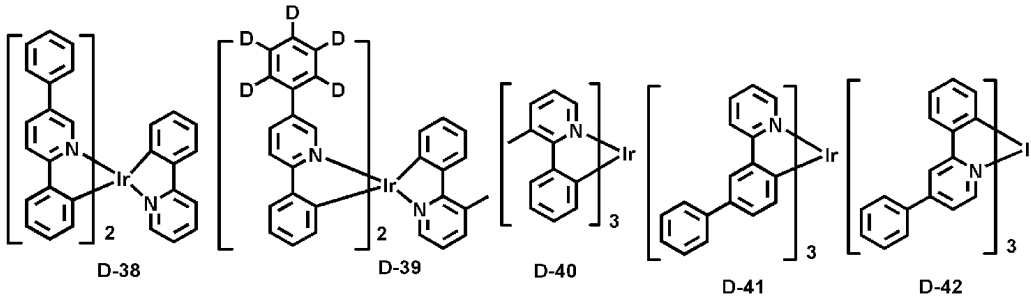
[0059]



[0060]



[0061]



[0062]

[0063] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴 아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타네열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 나아가 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 더 포함할 수 있다.

[0065] 또한, 상기 유기물층은 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.

[0066] 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 칼코제나이드의 바람직한 예로는 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), $SiON$ 또는 $SiAlON$ 등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등이 있다.

[0067] 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 방식에 의해 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 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

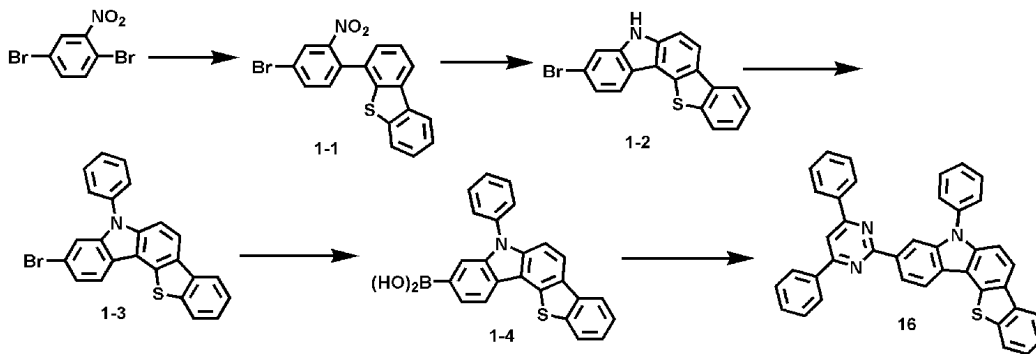
발명의 효과

[0068] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 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.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0070] [제조예 1] 화합물 16의 제조



[0071]

[0072] 화합물 1-1, 1-2, 1-3, 1-4의 제조

[0073] 플라스크에 2,5-dibromonitrobenzene (30g, 106.8mmol), dibenzothiophen-4-ylboronic acid (20.3g, 88.9mmol), Pd(PPh₃)₄ (5.1g, 4.45mmol), Na₂CO₃(27.9g, 267mmol)를 넣고 Toluene 600mL와 EtOH 100ml 를 넣어 녹인 후 90℃에서 3시간동안 교반한다. 반응 후 증류수를 천천히 넣어 반응을 종결시킨 후 Ethyl Acetate 로 유기층을 추출하고 황산 마그네슘을 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 칼럼분리하여 화합물 1-1 24g (62mmol, 59%)을 얻었다. 플라스크에 화합물 1-1 (40g, 39.3mmol)을 넣고 Triethylphosphite 150ml 를 첨가하고 150℃에서 24시간 교반한다. 반응이 종료되면 용매를 감압증류하고 칼럼분리하여 화합물 1-2 15g (42.58 mmol, 40.94%)을 얻었다. 화합물 1-2 15g(42.58mmol), iodobenzene 9.5ml(85.16mmol), CuI 6.4ml(34.06mmol), ethylenediamine 4.3ml(63.87mmol), K₃PO₄ 27.1g(127.75mmol), toluene 를 섞고 환류 교반 하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 감압 여과하여 CuI와 K₃PO₄를 제거하였다. 여액을 증류수로 씻어주고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 여분의 수분을 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 1-3 13g(30.34mmol, 71.25%)을 얻었다. 화합물 1-3 13g(30.34mmol)을 THF 250ml에 녹이고 -78℃에서 n-buLi 14.56ml(36.41mmol, 2.5M in hexane)을 넣었다. 한 시간 후 triisopropylborate 10.5ml(45.52mmol)을 넣었다. 12시간 교반후 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 여분의 수분을 건조하고 감압 증류하였다. EA 와 hexane으로 재결정하여 화합물 1-4 9g(22.88mmol, 75.42%)을 얻었다.

[0074] 화합물 16의 제조

[0075] 화합물 1-4 7.8g(22.49mmol), 4,6-diphenyl-2-chloropyrimidine 5g(18.74mmol), X-phos(2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropyl biphenyl) 0.8g(1.68mmol), 2M Na₂CO₃ 28ml, toluene 200ml, THF 200ml를 섞고 100℃에서 12시간 교반하였다. 메탄올 넣고 생성된 고체를 감압여과하였다. EA와 MC로 재결정 하여 화합물 21 2.1g(3.62mmol, 19.33%)을 얻었다.

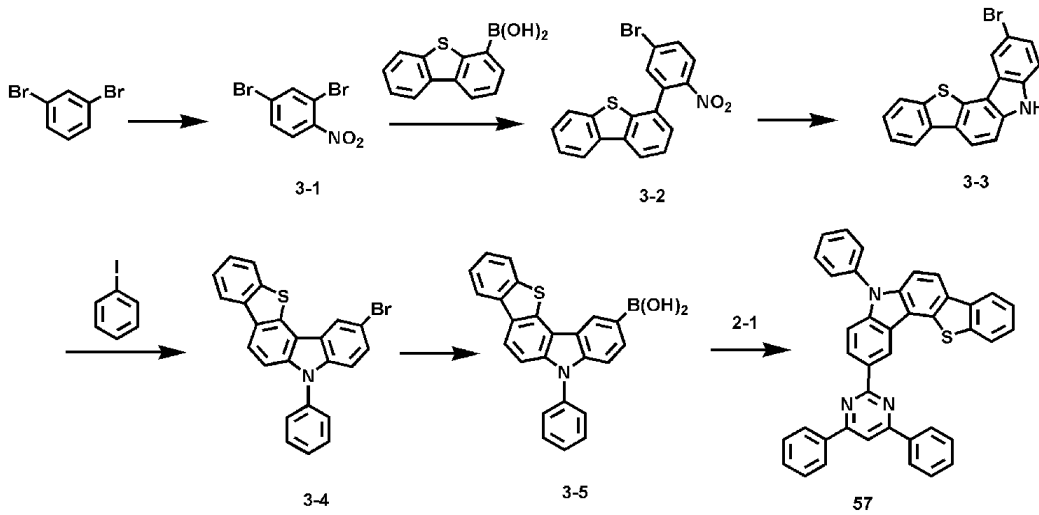
[0076] MS/EIMS found 579.7, calculated 579.18

[0077] [제조예 2] 화합물 26의 제조

[0078] 화합물 26는 화합물 1-2 대신 3-bromo-5H-benzofuro[3,2-c]carbazole를 사용한 것을 제외하고는 위와 동일한 방법으로 합성하여, 9g (57%)을 얻었다.

[0079] MS/EIMS found 563.6, calculated 563.2

[0080] [제조예 3] 화합물 57 합성



[0081]

[0082] 화합물 3-1, 3-2의 제조

[0083] 100mL 둥근 바닥 플라스크에 HNO₃(1.5mol)와 H₂SO₄(1.7M)을 넣고 0oC로 낮추었다. 1,3-dibromobenzene (50g, 0.18mol)을 서서히 첨가한 후 1시간동안 교반한다. 반응이 종결되면 0℃ 얼음물에 반응혼합물을 서서히 넣는다. 여과 후 칼럼분리하여 노란색 고체인 화합물 3-1 75g(63%)을 얻었다. 3000mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 3-1 (50g, 0.18mol), dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid (34g, 0.15mol), Pd(PPh₃)₄ (6.9g, 0.006mol), K₂CO₃ (47g, 0.4mol), Toluene(1800ml), EtOH (150ml), 증류수 (220ml)을 넣은 후 60℃ 12시간동안 교반하였다. 반응 종결 후 Ethyl Acetate를 사용하여 추출 하고 유기 층을 MgSO₄로 건조하고, 여과 후 감압증류 하고 칼럼분리하여 화합물 3-2 30g(53%)을 얻었다.

[0084] 화합물 3-3, 3-4, 3-5의 제조

[0085] 각 각 화합물 1-2, 1-3, 1-4 와 동일한 방법으로 합성하여 노란색 고체인 화합물 3-3 22g(80%), 흰색 고체인 3-4 2g(8%), 3-5 1.3g(83%)을 얻었다.

[0086] 화합물 57의 제조

[0087] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 5 (1.68g, 6.30mmol), 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (3.22g, 8.18mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.66g, 0.9mmol), Ca₂CO₃ (8.2g, 25mmol), Toluene (70ml), EtOH (35ml), 증류수 (9ml)을 넣은 후 100℃에서 12시간동안 교반하였다. 반응 종결 후 Ethyl Acetate를 사용하여 추출하고 유기층을 MgSO₄ 로 건조하여 여과한 후 감압증류하고 칼럼분리하여 화합물 69 2g(54%)을 얻었다.

[0088] MS/EIMS found 579.7, calculated 579.18

[0089] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0090] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N^{1'}-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N¹-(naphthalen-1-yl)-N⁴,N^{4'}-diphenylbenzene-1,4-diamine)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10E-6 torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기관 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-di(4-biphenyl)-N,N'-di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 16를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-25을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 15%중량으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole을 넣고, 또다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각

각 넣은 후, 두 물질을 같은속도로 증발시켜 50%중량으로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 Lithium quinolate를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10E-6 torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다. 그 결과, 3.6 V의 전압에서 2.52 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1030 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0091] [실시예2] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0092] 발광재료로서 호스트에는 화합물 26, 도판트에는 화합물 D-2을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 3.5 V의 전압에서 2.54 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1010 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0093] [실시예3] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0094] 발광재료로서 호스트에는 화합물 57, 도판트에는 화합물 D-2을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 3.4 V의 전압에서 2.82 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1090 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0095] [비교예1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

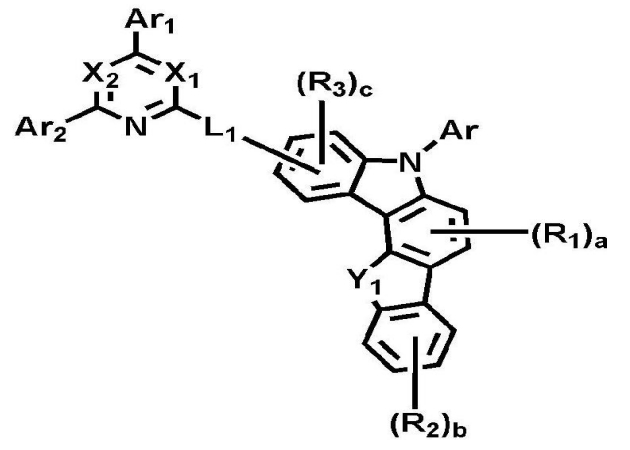
[0096] 발광재료로서 호스트에는 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, 도판트로는 화합물 D-5을 사용하고, 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate을 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 4.9 V의 전압에서 2.86 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0097] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 본 발명에서 유기 발광 화합물을 녹색 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광 특성이 뛰어나다. 특히 구동전압이 낮아지는 효과가 있어 소비전력을 향상시킬 수 있었고, 발광 효율과 수명특성이 좋은 소자를 제작할 수 있었다.

专利名称(译)	本发明涉及一种新型有机发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。		
公开(公告)号	KR1020130061371A	公开(公告)日	2013-06-11
申请号	KR1020110127640	申请日	2011-12-01
[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 LEE SOO YONG 이수용 YANG SOO JIN 양수진 KIM SEUNG AE 김승애 PARK KYOUNG JIN 박경진 KWON HYUCK JOO 권혁주 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	김치식 이수용 양수진 김승애 박경진 권혁주 이경주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 C07D491/048 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/0067 H01L51/0077 H01L51/0085 C07D401/14 C07D405/14 C07D401/10 C07D403/04 C07D403/10 Y02B20/181 H01L2251/30 C07B59/002 C07D403/14 C07D491/048 C07D495/04 C07F7/0814 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211 /1044 C09K2211/1051 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/5016		
代理人(译)	张本勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件，根据本发明的有机电致发光化合物具有优异的发光效率和材料寿命，但是，也可以制造具有改进的功耗和改善的功耗的OLED器件。



[상기 화학식 1에서,