

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0080649 (43) 공개일자 2014년07월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)		(71) 출원인 롬엔드하스전자재료코리아유한회사 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(21) 출원번호	10-2012-0145052	(72) 발명자
(22) 출원일자	2012년12월13일	김진희
심사청구일자	없음	경기 용인시 기흥구 흥덕1로79번길 37, 502동 1402호 (영덕동, 흥덕마을5단지호반베르디움)
		이효정
		경기 화성시 동탄반석로 277, 117동 1301호 풍경 채아파트 (석우동, 예당마을우미린제일풍경채)
		(뒷면에 계속)
		(74) 대리인
		장훈

전체 청구항 수 : 총 6 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 특성 뛰어나다. 또한, 본 발명에 따른 화합물을 청색 발광용 도판트 재료로서 사용한 유기 전계 발광 소자는 발광 특성 및 전류 효율이 우수하다.

(72) 발명자

김영길

경기도 수원시 장안구 율전동 제일 오피스텔 304호

이경주

서울 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호 (도화동, 도화현대홈타운아파트)

나홍엽

서울특별시 영등포구 당산동4가 금호어울림아파트
103-401

권혁주

서울 강남구 학동로68길 29, 105동 2003호 (삼성동, 삼성동힐스테이트1단지아파트)

김봉옥

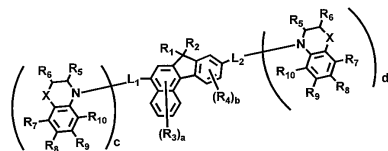
서울 강남구 삼성로111길 8, 208동 401호 (삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴렌기이고;

X는 단일결합 또는 $CR_{11}R_{12}$ 이고;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이고;

R_5 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기이고;

R_5 및 R_6 은 서로 결합하여 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 고리를 형성할 수 있고;

R_7 내지 R_{10} 은 서로 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, a 또는 b가 2 이상인 경우 각각의 R_3 및 각각의 R_4 는 동일하거나 상이할 수 있고;

c 및 d는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

단 c 또는 d는 동시에 0은 아니다.

청구항 2

제1항에 있어서,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C15)아릴렌기이고;

X는 단일결합 또는 $CR_{11}R_{12}$ 이고;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-15)아릴기, 또는 치환 또는

는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C15) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기이고;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C15)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기이고;

R_5 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C15)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C10)알콕시기이고;

R_5 및 R_6 은 서로 결합하여 (C5-C15) 단일환 또는 다환의 지환족 고리를 형성할 수 있고;

a 및 b는 각각 독립적으로 1의 정수이고;

c 및 d는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수인 것을 특징으로 하는, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 비치환 (C6-C15)아릴렌기이고;

X는 단일결합 또는 $CR_{11}R_{12}$ 이고;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 비치환 (C1-C10)알킬기 또는 비치환 (C6-10)아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C15) 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소이고;

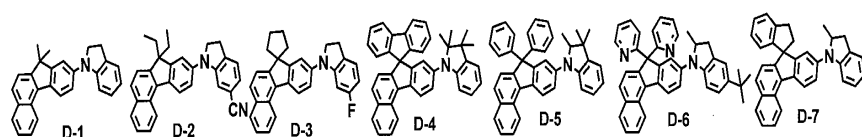
R_5 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 비치환 (C1-C10)알킬기, 시아노 또는 (C1-C10)알킬실릴로 치환된 (C6-C15)아릴기, 또는 비치환 (C1-C10)알콕시기인 것을 특징으로 하는, 유기 전계 발광 화합물.

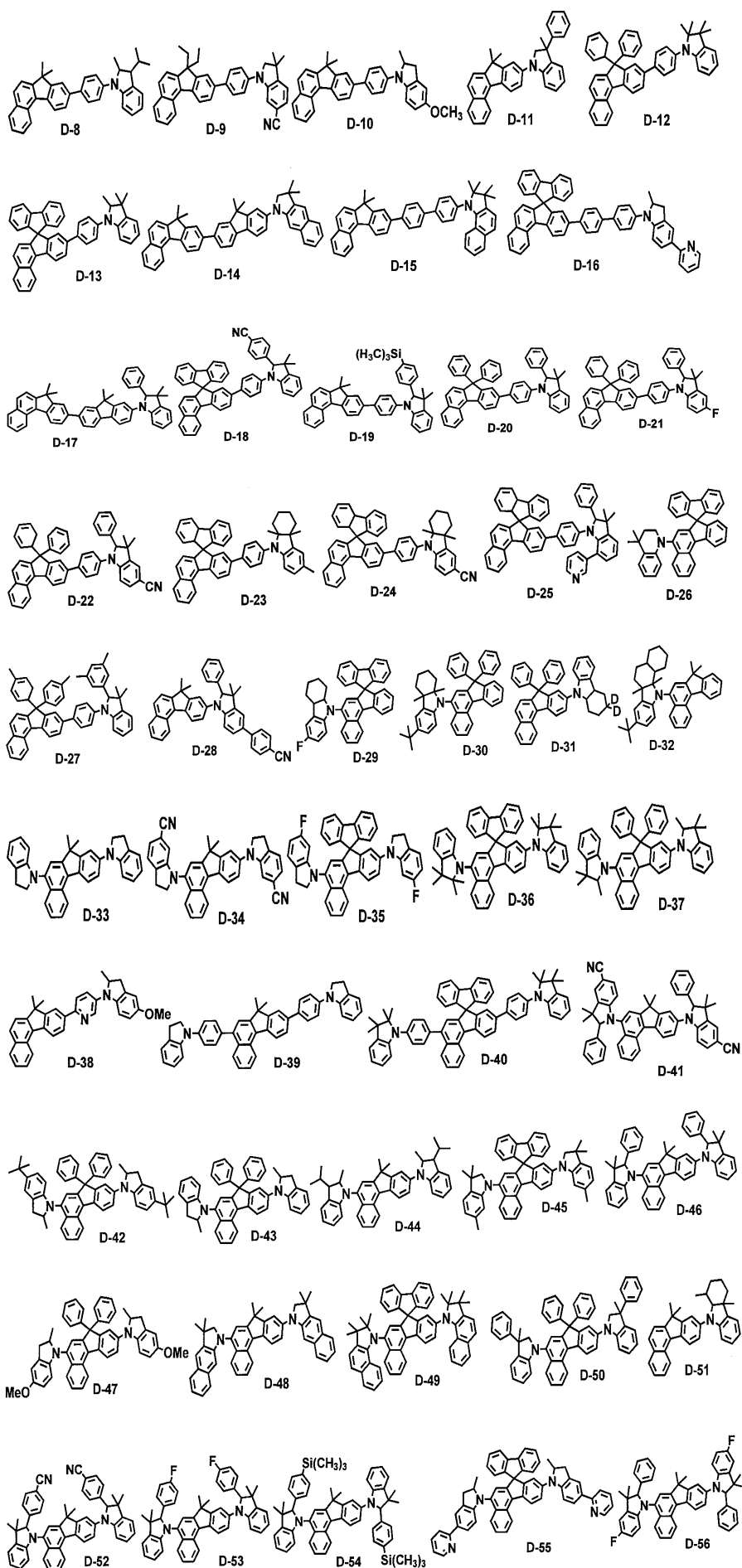
청구항 4

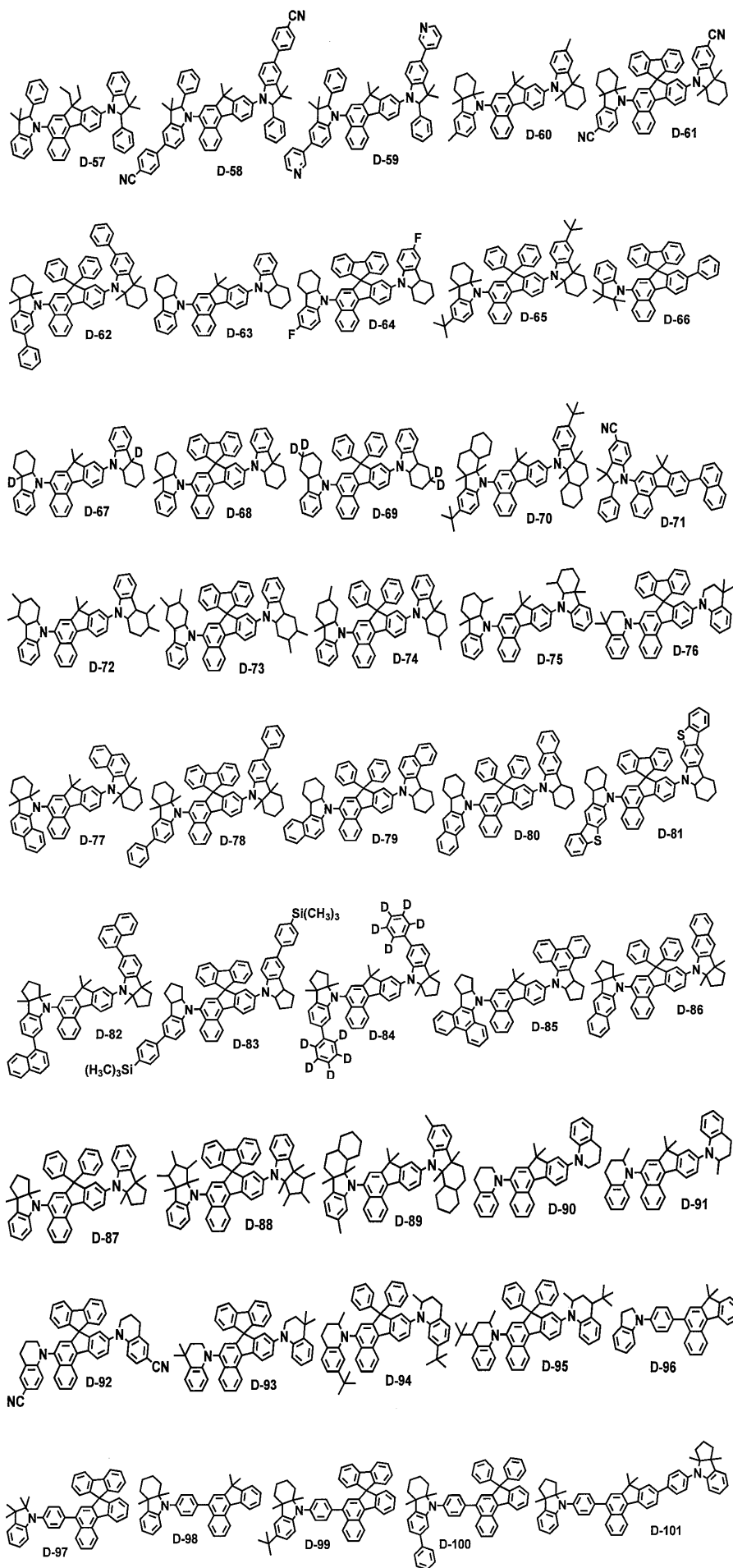
제1항에 있어서, 상기 L_1 , L_2 및 R_1 내지 R_{12} 에서 치환 알킬, 치환 알콕시, 치환 시클로알킬, 치환 알킬실릴, 치환 아릴실릴, 치환 아르알킬실릴, 치환 아릴(렌) 및 치환 헤테로아릴(렌)의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 유기 전계 발광 화합물.

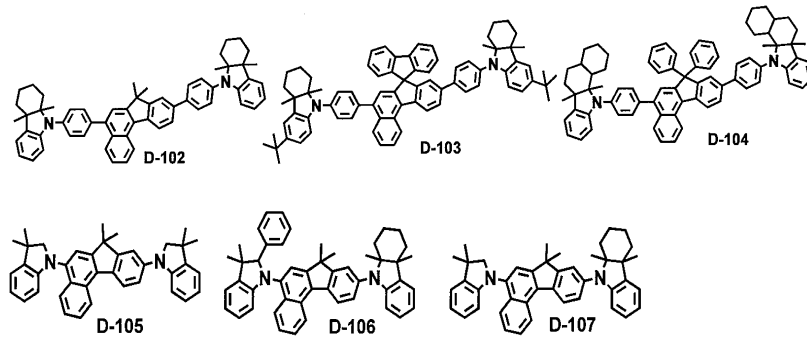
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계 발광 화합물.









청구항 6

제1항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

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

배경기술

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

[0003] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압(10V 이하)에서 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 EL 소자는 녹색, 청색 및 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대의 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다.

[0004] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체 상태에서 발광양자 수율이 커야 하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성할 수 있어야 하고, 또한 안정해야 한다. 유기 EL 소자는 보통 음극/정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/발광층(EML)/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL)/양극으로 구성되는데, 발광층을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색 및 적색의 유기 전기 발광 소자를 각각 구현할 수가 있다.

[0005] 발광 재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데, 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 호스트/도판트 구조는 호스트 내에 분포되어 있는 발광물질과 도판트의 상호작용을 최소화하고 에너지 전이를 통하여 발광 효율을 증가시키기 위한 것으로 정공과 전자가 호스트를 여기(excited)시킴으로써 호스트로부터 발광되는 에너지를 도판트가 흡수한 뒤 다시 발광하여 빛을 방출하게 되는 것이다. 이와 같은 호스트/도판트 재료 시스템을 사용할 때, 도판트 및 호스트 재료는 발광 소자의 효율과 성능에 큰 영향을 미치므로, 그 선택이 중요하다. 최근에 고효율 및 장수명의 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, 종래 청색 발광 재료로서, 이데미쓰-고산의 디페닐비닐-비페닐(DPVBi)을 사용한 청색 발광 재료 시스템 및 디스티릴(distyryl) 청색 발광 재료 시스템과, 코닥의 디나프틸안트라센(dinaphthylanthracene) 및 테트라(t-부틸)페릴렌(tetra(t-butyl)perylene)의 청색 발광 재료 시스템 등이 공지되어 있다.

[0007] 이 중, 상기 이데미쓰-고산의 디스티릴(distyryl) 청색 발광료 시스템은 파워 효율이 6lm/W이고, 소자 수명이 30,000시간 이상으로 좋기는 하나, 구동 시간에 따른 색순도의 저하로 인하여 풀컬러 디스플레이에 적용했을

때, 수명이 수천 시간에 불과하다.

[0008] 또한, 상기 종래의 청색 발광 재료들은 호스트-도판트 시스템을 사용해 발광층을 구성하지 않고 호스트 화합물 또는 도판트 화합물 단일로만 발광층을 구성하고 있어 색순도 및 효율측면에서 상용화가 어려운 것으로 판단되며, 장수명에 대한 신뢰성 있는 데이터도 미비한 상황이다.

[0009] 청색 발광은 발광 파장이 장파장 쪽으로 조금만 이동해도 발광 효율 측면에서는 유리해지나, 순청색을 만족시키지 못해 고품위 디스플레이에는 적용이 쉽지 않은 문제점을 갖고 있으며, 색순도, 효율 및 열안정성에 문제가 있어 연구 개발이 시급한 부분이라고 하겠다.

[0010] 한국 공개특허공보 제2012-0048125호 및 제2012-0047038호는 안트라센, 파이렌, 트리페닐렌, 플루오란텐 또는 스피로 코어에 질소-함유 헤테로사이클로알킬이 치환된 화합물을 기재하고 있으나, 상기 화합물들은 청색 발광이 아니다. 또한 한국 공개특허공보 제2012-0052499호는 벤조플루오렌 코어에 아민 화합물이 결합된 화합물을 도판트 물질로서 개시하고 있으나, 상기 문헌들에 개시된 화합물들을 도판트 물질로서 포함한 유기 EL 소자들은 전력 효율 및 발광 특성 등의 측면에서 여전히 만족스럽지 않다.

[0011] [선행기술문헌]

[0012] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제2012-0048125호(2012년 5월 15일 공개)

[0013] (특허문헌 2) 한국 공개특허공보 제2012-0047038호(2012년 5월 11일 공개)

[0014] (특허문헌 3) 한국 공개특허공보 제2012-0052499호(2012년 5월 24일 공개)

발명의 내용

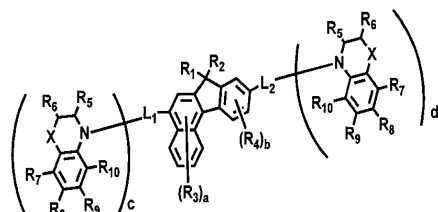
해결하려는 과제

[0015] 따라서 본 발명의 목적은 첫째, 기존의 재료보다 발광 특성, 특히 청색 발광 특성이 우수한 유기 전계 발광 화합물, 특히 도판트 물질을 제공하는 것이며, 둘째, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 전류 효율이 높은 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 벤조플루오렌 코어에 질소를 포함한 헤테로사이클로알킬 치환기가 하나 이상 결합된 유도체인, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

화학식 1



[0017]

[0018] 상기 화학식 1에서,

[0019] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환 (C₆-C₃₀)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴렌기이고;

[0020] X는 단일결합 또는 CR₁₁R₁₂이고;

[0021] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C₁-C₃₀)알킬기, 치환 또는 비치환 (C₆-C₃₀)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 (C₅-C₃₀) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

- [0022] R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [0023] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이고;
- [0024] R_5 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기이고;
- [0025] R_5 및 R_6 은 서로 결합하여 (C5-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 고리를 형성할 수 있고;
- [0026] R_7 내지 R_{10} 은 서로 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;
- [0027] a 및 b 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, a 또는 b 가 2 이상인 경우 각각의 R_3 및 각각의 R_4 는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0028] c 및 d 는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,
- [0029] 단 c 또는 d 는 동시에 0은 아니다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 특성이 뛰어나다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 전류 효율 및 발광 특성이 우수한 OLED 소자를 제공한다.

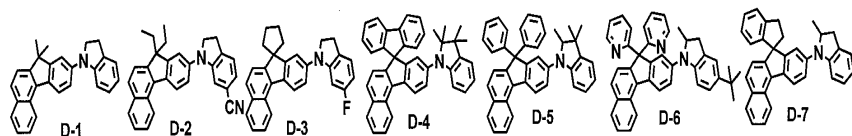
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.
- [0032] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0034] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는,
- [0035] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C15)아릴렌기이고;
- [0036] X 는 단일결합 또는 $CR_{11}R_{12}$ 이고;
- [0037] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-15)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C15) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [0038] R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기이고;
- [0039] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C15)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기이고;
- [0040] R_5 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C10)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C15)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-15원)헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C10)알콕시기이고;

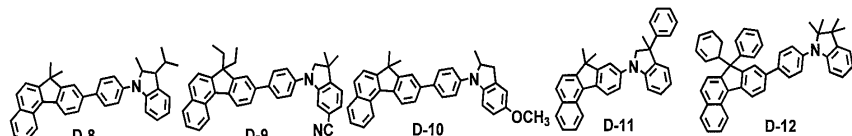
- [0041] R_5 및 R_6 은 서로 결합하여 (C5-C15) 단일환 또는 다환의 치환족 고리를 형성할 수 있고;
- [0042] a 및 b는 각각 독립적으로 1의 정수이고;
- [0043] c 및 d는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.
- [0044] 상기 화학식 1에서, 보다 바람직하게는,
- [0045] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합 또는 비치환 (C6-C15)아릴렌기이고;
- [0046] X는 단일결합 또는 $CR_{11}R_{12}$ 이고;
- [0047] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 비치환 (C1-C10)알킬기 또는 비치환 (C6-10)아릴기이거나, 서로 결합하여 (C5-C15) 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;
- [0048] R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소이고;
- [0049] R_5 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 비치환 (C1-C10)알킬기, 시아노 또는 (C1-C10)알킬실릴로 치환된 (C6-C15)아릴기, 또는 비치환 (C1-C10)알콕시기이다.
- [0050] 본 발명에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬"은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다. 본원에서 "(C3-C30)시클로알킬"은 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 여기에서 탄소수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 7개인 것이 더 바람직하다. 상기 시클로알킬의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(C6-C30)아릴(렌)"은 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 15개인 것이 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인테닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(5-30원)헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 5 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 5 내지 15개인 것이 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리달, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.
- [0051] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 "치환"은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식 1에서, 치환 알킬, 치환 알콕시, 치환 시클로알킬, 치환 알킬실릴, 치환 아릴실릴, 치환 아르알킬실릴, 치환 아릴(렌) 또는 치환 헤테로아릴(렌)의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 아미노, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C6-C30)아릴(5-30원)헤테로아릴아미노, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명에 따른 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.

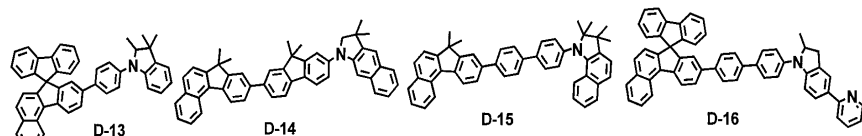
[0053]



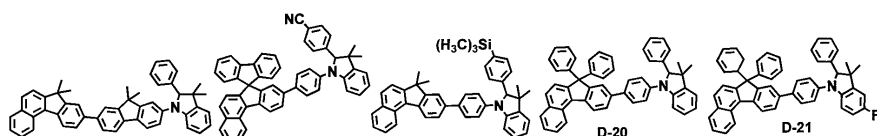
[0054]



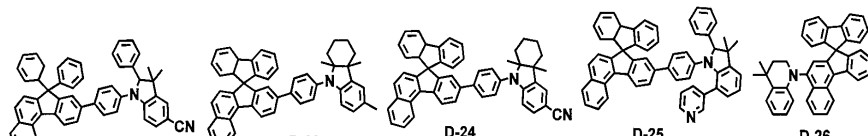
[0055]



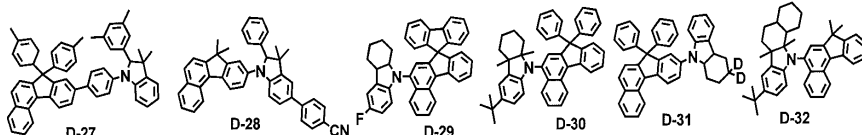
[0056]



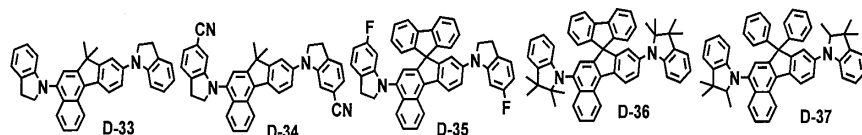
[0057]



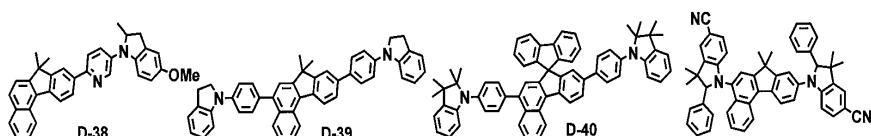
[0058]



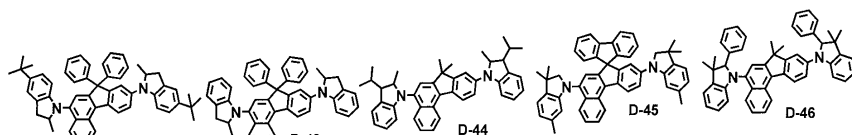
[0059]



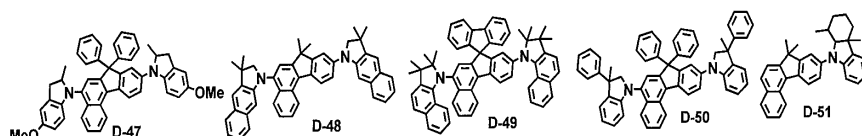
[0060]

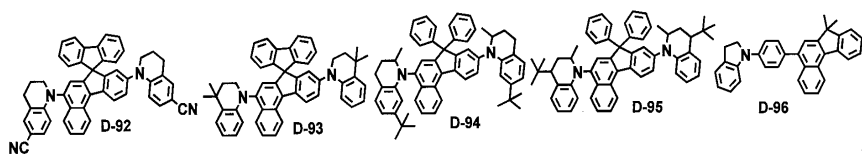
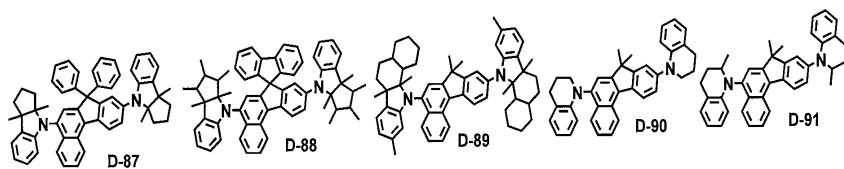
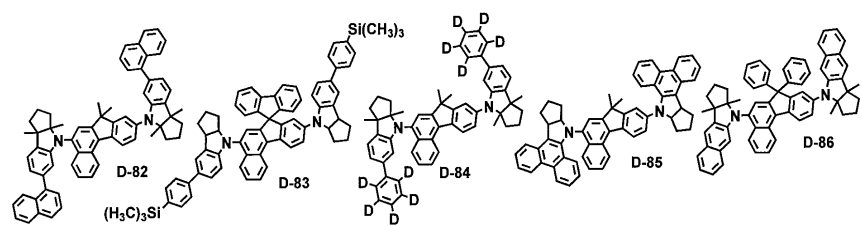
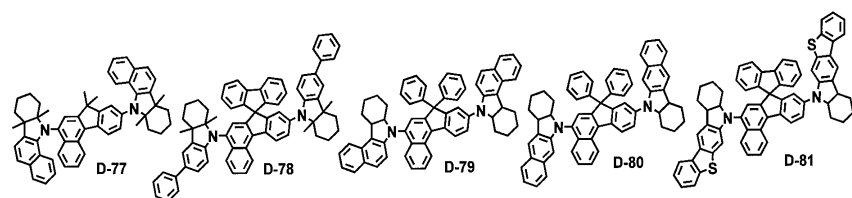
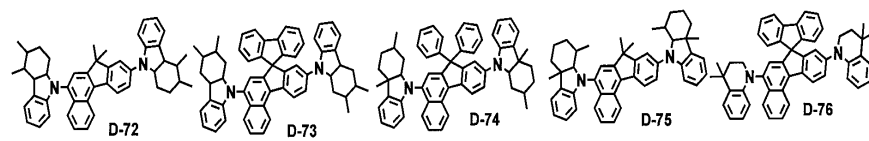
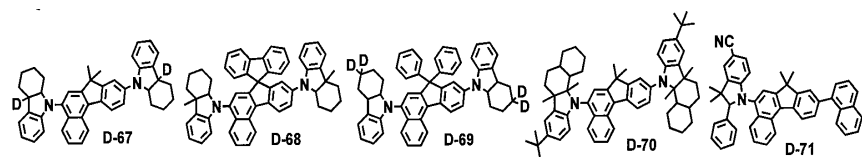
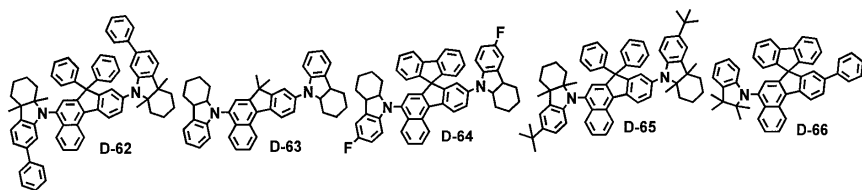
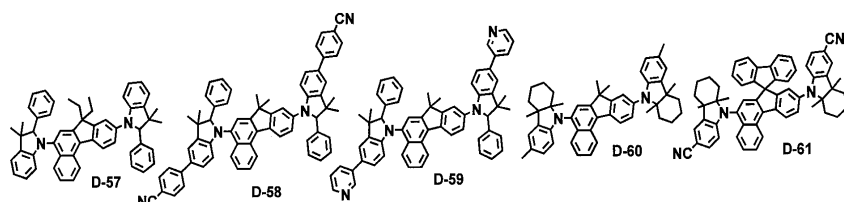
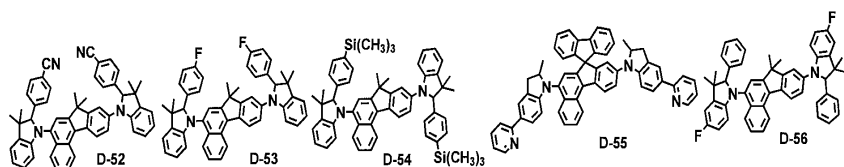


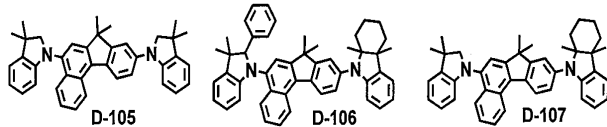
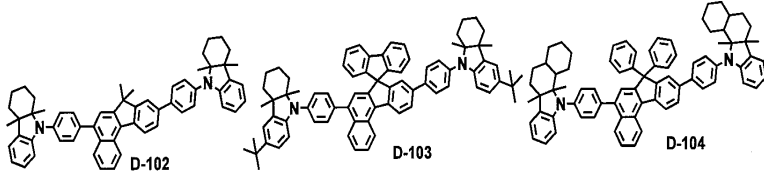
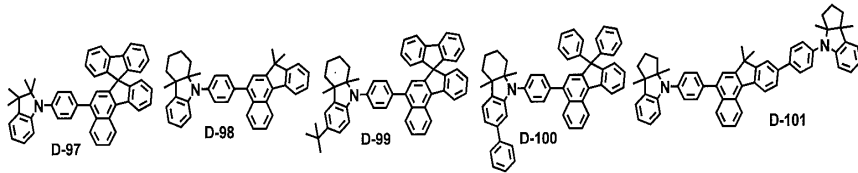
[0061]



[0062]

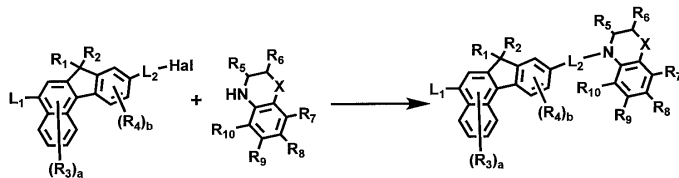




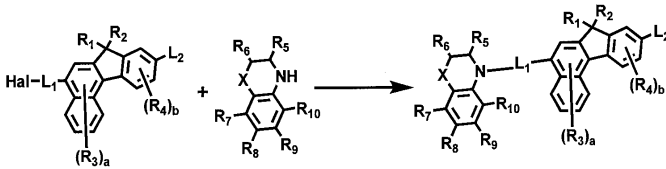


본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면, 하기 반응식 1 내지 3에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

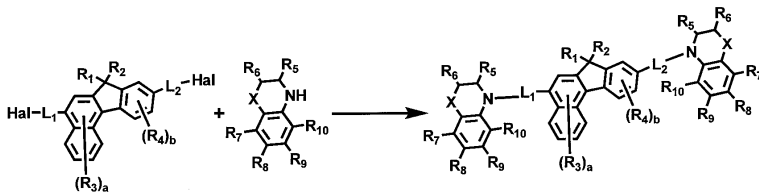
[반응식 1]



[반응식 2]



[반응식 3]



상기 반응식 1 내지 3에서, L_1 , L_2 , R_1 내지 R_{10} , X , a 및 b 는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal은 할로젠이다.

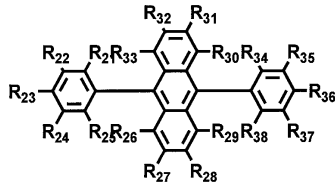
본 발명의 추가의 양태로, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 하나 이상 포함한다.

상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 계면층(interlayer) 및 정공 차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

[0085] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 도판트 물질로서 상기 발광층에 포함될 수 있다. 또한 상기 발광층은 하나 이상의 호스트 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0086] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 호스트 재료로 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

화학식 2

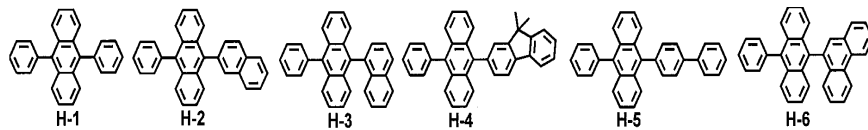


[0087]

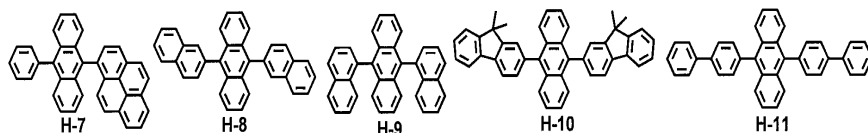
상기 화학식 2에서,

R₂₁ 내지 R₃₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴실릴기, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기이거나, 인접 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있다.

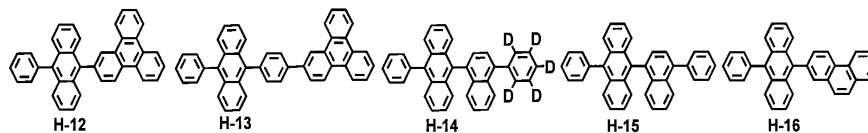
[0090] 상기 화학식 2의 구체적인 화합물은 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.



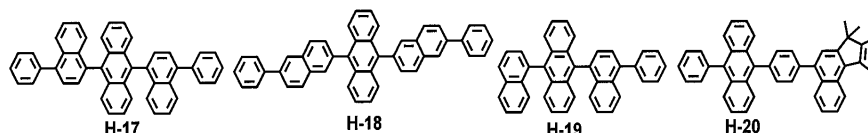
[0091]



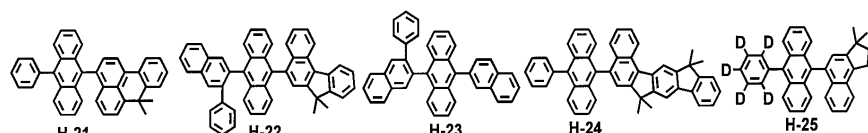
[0092]



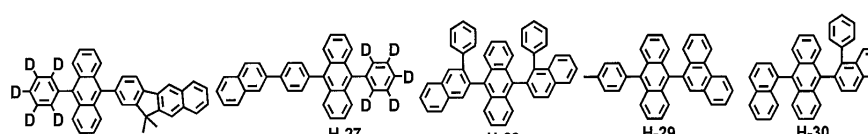
[0093]



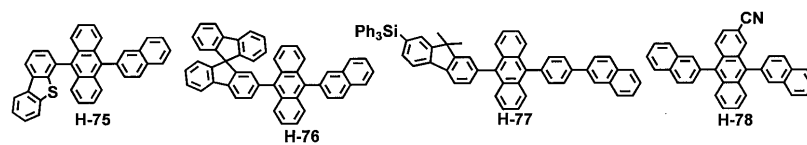
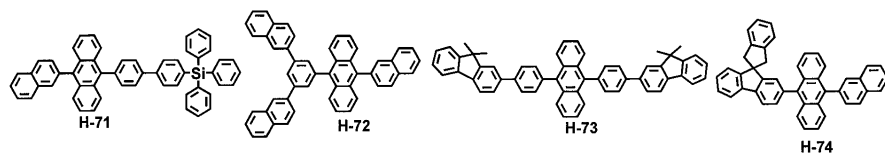
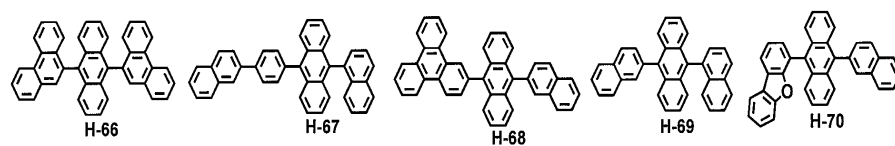
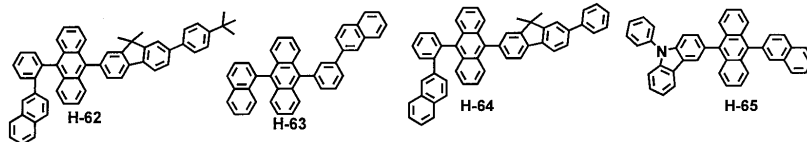
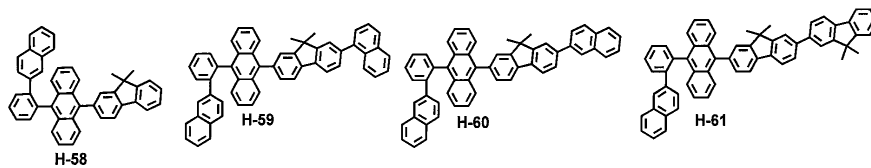
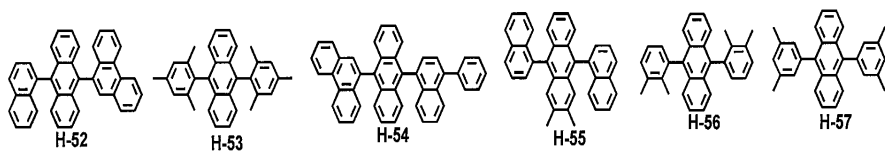
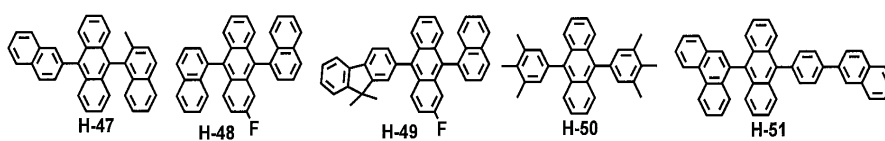
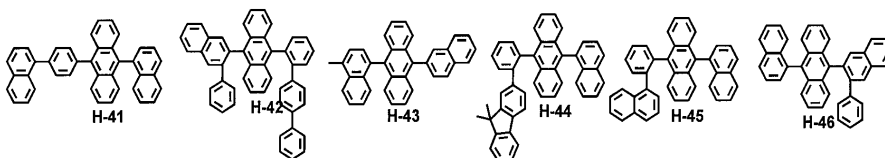
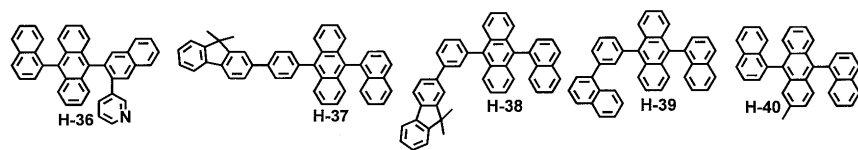
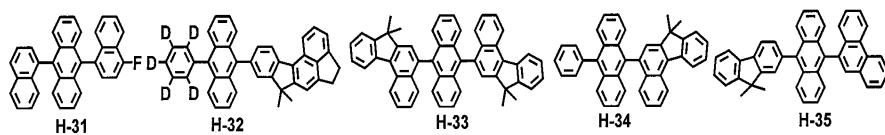
[0094]

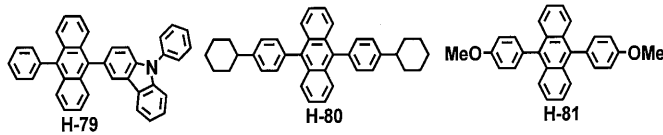


[0095]



[0096]





[0107]

[0108]

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 재료를 포함한다.

[0109]

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

[0110]

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

[0111]

또한, 본 발명의 상기 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 화합물 이외에 당업계에 알려진 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 발광층 하나 이상을 더 포함함으로써 백색 발광을 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 황색 또는 오렌지색 발광층을 더 포함할 수도 있다.

[0112]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 1층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 구동 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, 할로젠화 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.

[0113]

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 수송 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 수송 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 수송 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이하다. 또한, 정공 수송 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 수송하기 용이하다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속 화합물, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 환원성 도판트층을 전하 생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

[0114]

본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각 층의 형성은 진공증착, 스핀터팅, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나, 스핀코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

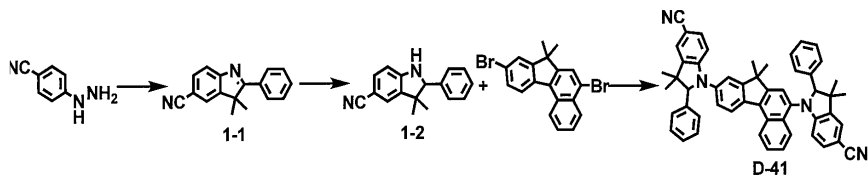
[0115]

습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 각 층을 형성하는 재료가 용해 또는 분산될 수 있고, 성막성에 문제가 없는 것이라면 어느 것이어도 된다.

[0116]

이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광 특성을 설명한다.

[0117] [실시예 1] 화합물 D-41의 제조



[0118]

[0119] 화합물 1-1의 제조

[0120] 플라스크에 4-하이드라지닐벤조니트릴(40g, 235.8mmol)과 2-메틸-1-페닐프로판-1-온(29g, 195.6mmol) 및 아세트산 600ml를 넣고 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝나면 상온으로 내린 후 정제없이 바로 다음 반응을 진행시켰다.

[0121] 화합물 1-2의 제조

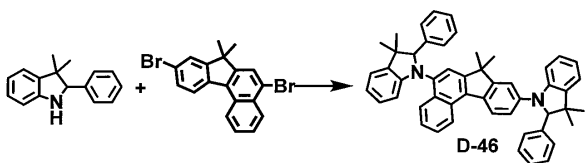
[0122] 화합물 1-1의 반응물에 나트륨 보로시아노하이드라이드(12.2g, 195.6mmol)를 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트(EA)로 유기층을 추출하고 NaOH(수성)로 중화시킨 후 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 1-2, 20g(41%)을 수득하였다.

[0123] 화합물 D-41의 제조

[0124] 플라스크에 5,9-디브로모-7,7-디메틸-7H-벤조[c]플루오렌(5.9g, 14.6mmol), 화합물 1-2(8g, 32.2mmol), 팔라듐 아세테이트(164g, 0.73mmol), 트리-*t*-부틸포스핀[P(*t*-Bu)₃](0.72ml, 1.46mmol), Cs₂CO₃(14.3g, 43.8mmol) 및 톨루엔 73ml를 넣고 120℃에서 24시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 D-41, 2.5g(23%)을 수득하였다.

[0125] mp 200°C, UV 390nm(메틸렌 클로라이드 중), PL 445nm(메틸렌 클로라이드 중), 질량 751.38 (mass spectrometry)

[0126] [실시예 2] 화합물 D-46의 제조



[0127]

[0128] 3,3-디메틸-2-페닐인돌린 8.3g(0.0373mmol), 5,9-디브로모-7,7-디메틸-7H-벤조[c]플루오렌 6.5g(0.0162mmol), 팔라듐(II) 아세테이트[Pd(OAc)₂] 180mg(0.0008mmol), P(*t*-Bu)₃ 50% 0.76ml(0.0016mmol), 나트륨 *t*-부톡사이드(NaOt-Bu) 4.7g(0.0486mmol) 및 톨루엔 150ml를 넣고 120℃로 3시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼으로 분리하여 화합물 D-46, 2.6g(25%)을 수득하였다.

[0129] mp 286°C, UV 392nm(메틸렌 클로라이드 중), PL 465nm(메틸렌 클로라이드 중), 질량 686.37 (mass spectrometry)

[0130] [소자 제조예 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0131] 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 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 4,4',4"-트리스(N,N-(2-나프틸)-페닐아미노)트리페닐아민을 넣

고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공 주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-비스(α -나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공 주입층 위에 20nm 두께의 정공 수송층을 증착하였다. 정공 주입층 및 정공 수송층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 **H-15**를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 **D-41**을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 합계량에 대해 도판트를 3%중량의 양으로 도핑함으로써 상기 정공 수송층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 한쪽 셀에 트리스(8-하이드록시퀴놀린)-알루미늄(III)을 넣고 30nm의 전자 수송층으로서 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0132] 그 결과, $33.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1030\text{cd}/\text{m}^2$ 의 청색 발광이 확인되었다.

[0133] [소자 제조에 2] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

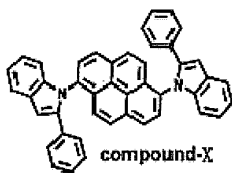
[0134] 발광 재료로서 호스트로 화합물 **H-20**을, 도판트로 화합물 **D-46**을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0135] 그 결과, $19.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1070\text{cd}/\text{m}^2$ 의 청색 발광이 확인되었다.

[0136] [비교예] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0137] 발광 재료로서 호스트로 화합물 **H-34**를, 도판트로 하기 화합물 **compound-X**를 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0138] 그 결과, $50.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $910\text{cd}/\text{m}^2$ 의 청색 발광이 확인되었다.



[0139]

[0140] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 특성이 종래의 재료에 비해 우수하다. 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 청색 발광용 도판트 재료로 사용한 유기 전계 발광 소자는 발광 특성 및 전류 효율이 뛰어나다.

专利名称(译)	标题：有机电致发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140080649A	公开(公告)日	2014-07-01
申请号	KR1020120145052	申请日	2012-12-13
[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	KIM JIN HEE 김진희 LEE HYO JUNG 이효정 KIM YOUNG GIL 김영길 LEE KYUNG JOO 이경주 NA HONG YOEP 나홍엽 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	김진희 이효정 김영길 이경주 나홍엽 권혁주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072		
代理人(译)	李昌勋		
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含有该化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机发光器件具有优异的发光性能。此外，使用根据本发明的化合物作为蓝色发光掺杂剂材料的有机发光器件具有优异的发光性能和电流效率。

