



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0064878
 (43) 공개일자 2015년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 401/04* (2006.01)

C07D 403/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0149733

(22) 출원일자 2013년12월04일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

룸엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

이경주

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

김치식

경기 화성시 동탄반석로 71, 441동 1201호 (반송동, 솔빛마을쌍용예가아파트)

(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 것으로, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 발광층에 사용될 수 있고, 발광 효율이 우수하여, 구동 수명이 길고 전류 효율 및 전력 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(72) 발명자

이선우

경기 오산시 오산로 49-5, 104동 108호 (갈곶동, 오산케이씨씨스위첸)

이수현

경기 수원시 장안구 경수대로976번길 22, 141동 501호 (조원동, 한일타운아파트)

양정은

경기 수원시 팔달구 덕영대로697번길 48, 403동 1203호 (화서동, 화서주공아파트)

김영광

경기 화성시 삼성전자로 16, 707 (석우동, 리치안 오피스텔)

이효정

경기 화성시 동탄반석로 277, 117동 1301호 풍경채 아파트 (석우동, 예당마을우미린제일풍경채)

조영준

경기 성남시 분당구 관교로 393, 더이디터원 204동 701호 (삼평동, 봇들마을이디터원아파트)

박경진

경기 성남시 중원구 원터로 31, A 202 (하대원동, 동현빌라)

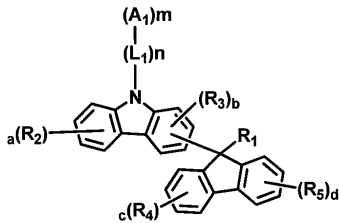
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

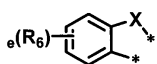
A₁은 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이고;

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴렌기이며;

R₁은 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)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;

R₂는 수소, 중수소, 할로겐, 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, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기, 또는 화학식 2이거나;

[화학식 2]



R₂는 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성하고;

R₃은 수소, 중수소, 할로겐, 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, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;

X는 O, S, CR₁₁R₁₂, NR₁₃ 또는 SiR₁₃R₁₄이고;

R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 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, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환측 또는 방향측 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환측

또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

a, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a, c, d 또는 e가 2 이상인 경우 각각의 R₂, R₄, R₅ 또는 R₆은 동일하거나 상이할 수 있으며;

b는 1 내지 3의 정수이고, b가 2 이상인 경우 각각의 R₃은 동일하거나 상이할 수 있고;

n은 0 또는 1의 정수이며;

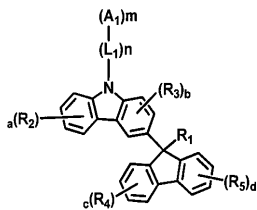
m은 1 또는 2의 정수이고;

상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

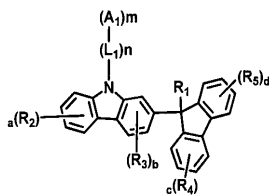
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

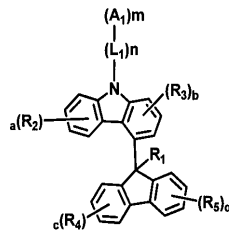
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 3 내지 5에서,

A₁, L₁, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, a, b, c, d, m 및 n은 청구항 1에서의 정의와 동일하다.

청구항 3

제1항에 있어서, A₁은 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피라진, 퀴놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린 또는 나프틸리딘 구조를 갖고; L₁은 단일결합 또는 (C6-C20)아릴렌기이고; R₁은 (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴기 또는 (5-20원)헤테로아릴기이고; R₂는 수소, 중수소, (C6-C20)아릴기, (5-20원)헤테로아릴기, (C6-C20)아릴아미노기 또는 화학식 2이거나, 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성하고; R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 수소 또는 (C1-C20)알킬기이고; R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴기 또는 (5-20원)헤테로아릴기인, 유기 전계 발광 화합물.

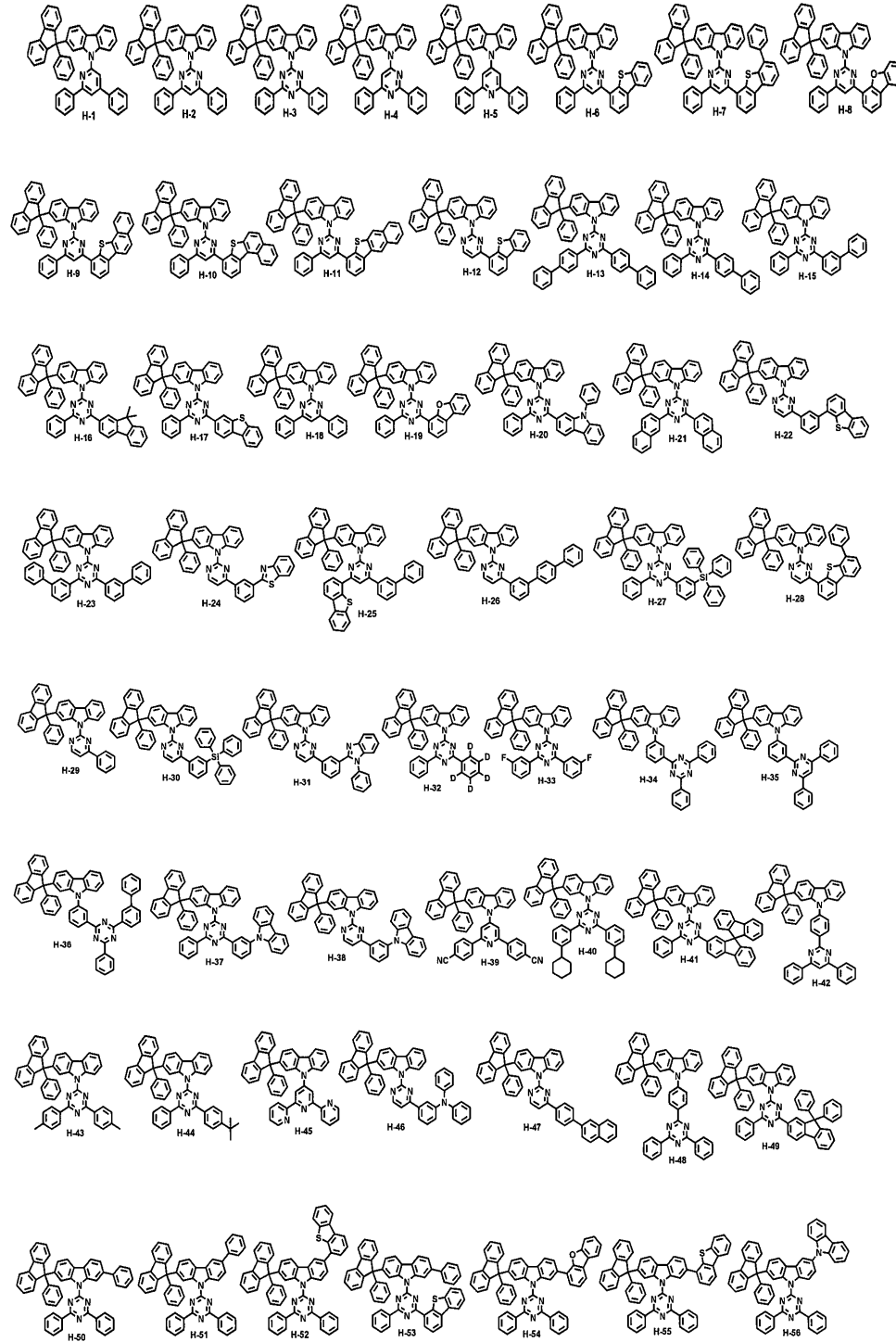
청구항 4

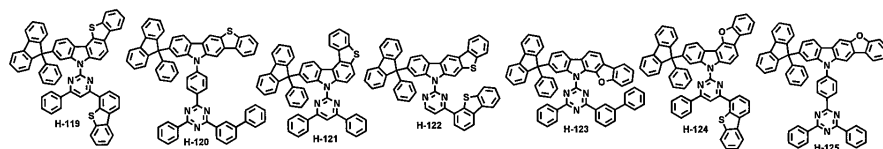
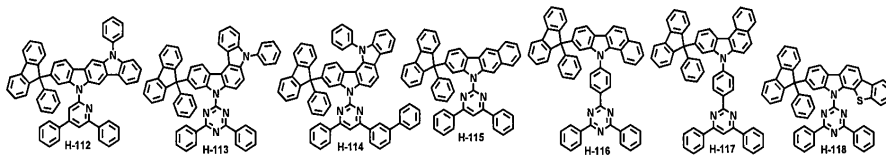
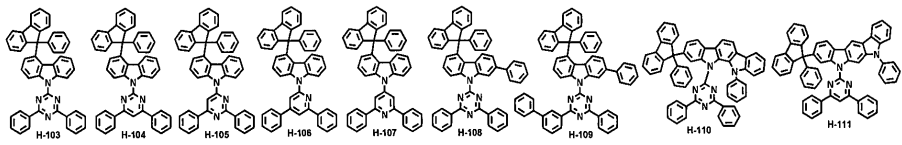
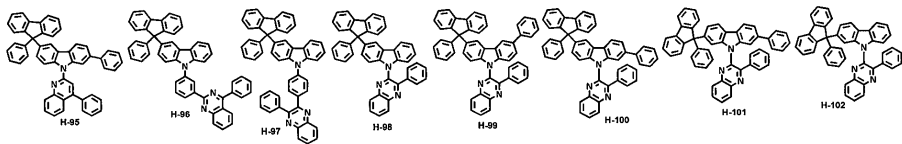
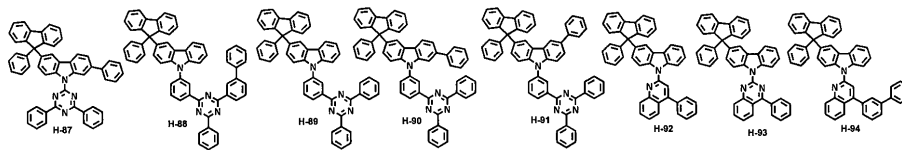
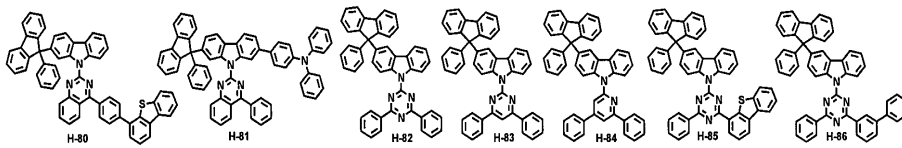
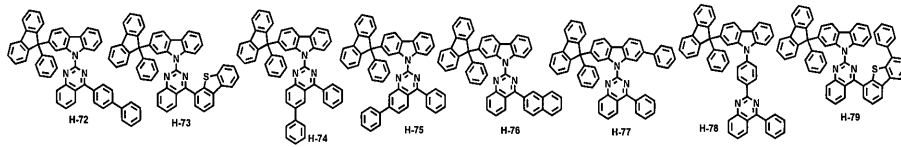
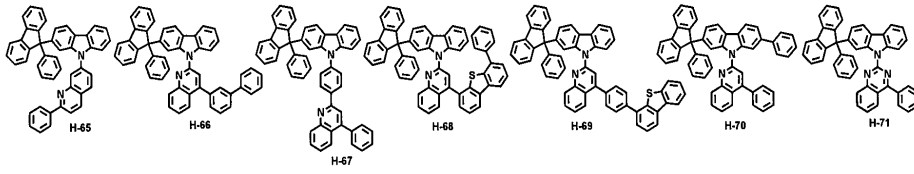
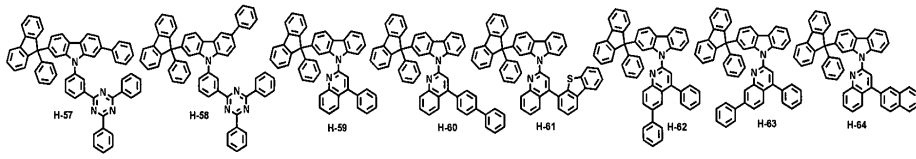
제1항에 있어서, 화학식 1의 A₁, L₁, R₁ 내지 R₆ 및 R₁₁ 내지 R₁₄에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C1-C30)알콕시, 치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 (C6-C30)아릴(렌), 치환 (5-30원)헤테로아릴(렌) 및 치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, (C1-C30)알콕시, (C1-C30)알킬티오, (C3-C30)시클로알킬, (C3-C30)시클로알케닐, (3-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴로 치환 또는 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,

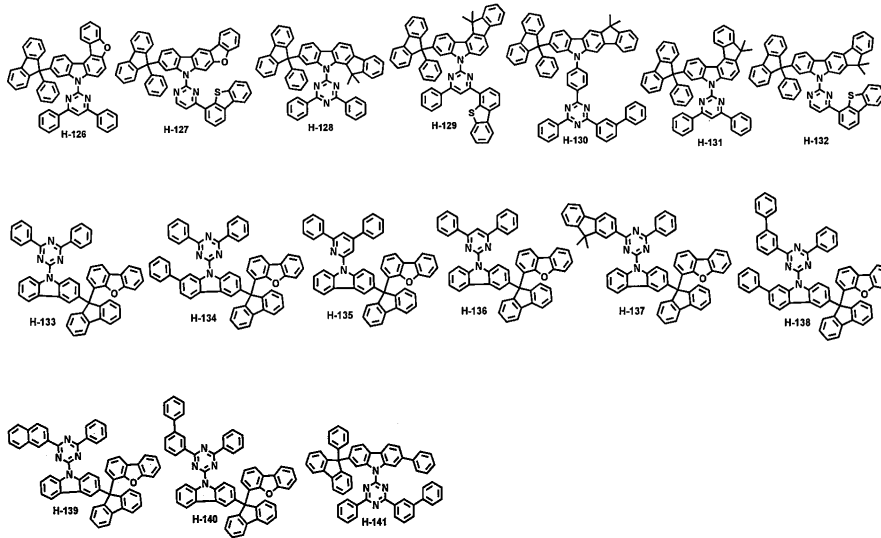
(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 것인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 5

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







청구항 6

제1항에 따른 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL 소자)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 다이아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[참조: Appl. Phys. Lett. 51, 913, 987].

[0003] 유기 EL 소자는 통상 애노드 및 캐소드와 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가지며, 애노드와 캐소드에서 각각 주입된 정공과 전자의 재결합에 의해 여기 상태를 형성한 후, 여기 상태가 기저 상태로 되돌아갈 때 발광이 일어난다. 유기 EL 소자의 유기물층은 정공주입층, 정공전달층, 전자장벽층, 발광층, 정공장벽층, 전자전달층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있으며, 유기물층에 사용되는 재료는 정공주입 재료, 정공전달 재료, 전자장벽 재료, 발광 재료, 정공장벽 재료, 전자전달 재료, 전자주입 재료 등으로 나뉜다.

[0004] 유기 EL 소자의 발광 재료는 소자의 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인으로서, 발광 재료는 양자 효율이 높고 전자와 정공의 이동도가 커야 하고, 형성된 발광 재료층은 균일하고 안정해야 한다. 발광 재료는 색순도, 발광 효율 및 안정성을 향상시키기 위해 호스트와 도판트를 혼합하여 사용할 수 있다. 이와 같은 도판트/호스트 재료 체계를 사용할 때, 호스트 재료는 발광 소자의 효율과 성능에 큰 영향을 미치므로, 그 선택이 중요하다. 종래 기술에서, 인광용 호스트 재료로는 4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐(CBP)이 가장 널리 알려져 있었다. 최근에는, 일본의 파이오니아 등이 정공차단층의 재료로 사용되던 바토큐프로인(Bathocuproine, BCP) 및 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)(Balq) 등을 호스트 재료로 이용해 고성능의 유기 EL 소자를 개발한 바 있다.

[0005] 그러나, 기존의 이러한 인광용 호스트 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 다음과 같은 단점이 있다: (1) 유리 전이 온도가 낮고 열적 안정성이 낮아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변한다. (2) 유기 EL 소자에서 전력 효율 = [(π /전압) × 전류 효율]의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례한다. 인광용 호스트 재료를 사용한 유기 EL 소자는 형광 호스트 재료를 사용한 유기 EL 소자에 비해 전류 효율(cd/A)은 높으나, 구동 전압 역시 상당히 높기 때문에 전력 효율(lm/w) 면에서 큰 이점이 없다. (3) 유기 EL 소자에 사용할 경우, 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하며, 발광 효율도 여전히 개선이 요구된다.

[0006] 본 발명에서는 재료의 열 안정성을 증가시켜 고온 증착 공정과 고온 증착 후 열에 의한 결정화를 최소화할 수 있었다.

[0007] 일반적으로 열 안정성을 증가시키기 위해서는 Tg(유리 전이 온도)를 올려야 한다. Tg를 올리기 위해서는 여러 가지 치환기를 붙여야 한다. 그렇지만 치환기를 많이 붙이면 증착 온도가 너무 높아지게 되고, 증착 과정에서 재료가 분해되고 손상되게 된다. 따라서 치환기를 적절하게 도입하여 적절한 Tg를 확보하고, 큰 분자량에 비해서 낮은 증착 온도를 유지해야 한다. 따라서 본 발명은 플루오렌의 9번 위치에 카바졸을 도입하는 것을 해결책으로 제시하였다. 본 발명의 재료들은 분자량이 큰 편이지만 비슷한 분자량을 갖는 카바졸 유도체보다 증착 온도가 낮은 것이 특징이다. 그리고 본 발명의 재료들은 높은 Tg를 갖고 있다. 이런 특징은 카바졸을 플루오렌의 9번 위치에 치환시킴으로써 플루오렌의 입체장애(steric hindrance)가 크게 작용했기 때문이다. 입체장애가 클수록 분자간의 상호작용(interaction)이 줄어들고 증착 온도는 낮아지게 된다.

[0008] 따라서, 유기 EL 소자의 우수한 특성을 구현하기 위해서는 소자내 유기물층을 구성하는 재료들, 특히 발광 재료를 구성하는 호스트 또는 도판트를 적절히 선택해야 한다. 한편, 대한민국 특허공보 제10-0957288호, 제10-0948700호 및 제10-0955993호는 발광층 호스트 재료로서 각각 카바졸 그룹에 질소 함유 헤테로사이클 그룹이 결합된 화합물, 아릴카바졸 그룹 또는 카바졸릴알킬렌 그룹에 질소 함유 헤테로사이클 그룹이 결합된 화합물, 및 특정 구조의 인돌로카바졸 유도체를 기재하고 있는데, 상기 특허공보에 개시된 화합물들을 포함한 유기 EL 소자들은 전력 효율, 발광 효율, 수명 등의 측면에서 여전히 만족스럽지 않다. 이에, 본원 발명자들은 발광 소자에 상기 특허공보에 기재된 화합물보다 우수한 성능을 제공할 수 있는 유기 전계 발광 화합물을 찾고자 연구한 결과, 카바졸을 플루오렌 9번 위치에 치환시켜서 높은 Tg와 낮은 증착온도를 갖는 재료를 개발함으로써 발광 효율이 높고 우수한 소자 성능을 제공할 수 있음을 밝혀냈다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공보 제10-0957288호(2010.5.12)
- (특허문헌 0002) 대한민국 특허공보 제10-0948700호(2010.3.22)
- (특허문헌 0003) 대한민국 특허공보 제10-0955993호(2010.5.4)

발명의 내용

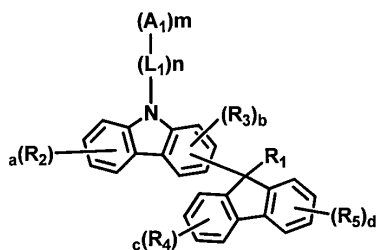
해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 첫째로 발광 효율이 높은 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이며, 둘째로 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 구동 수명이 길고, 전력 효율 및 전류 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본원 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

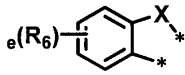
[0012] [화학식 1]



[0013]

- [0014] 상기 화학식 1에서,
- [0015] A₁은 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이고;
- [0016] L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴렌기이며;
- [0017] R₁은 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)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;
- [0018] R₂는 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, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기, 또는 화학식 2이거나;

[0019] [화학식 2]



- [0020]
- [0021] R₂는 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성하고;
- [0022] R₃은 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, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이고;
- [0023] X는 O, S, CR₁₁R₁₂, NR₁₃ 또는 SiR₁₃R₁₄이고;

[0024] R₄, R₅ 및 R₆은 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, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬실릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0025] R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴기이거나, 서로 인접한 치환체와 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0026] a, c, d 및 e는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a, c, d 또는 e가 2이상인 경우 각각의 R₂, R₄, R₅ 또는 R₆은 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0027] b는 1 내지 3의 정수이고, b가 2 이상인 경우 각각의 R₃은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0028] n은 0 또는 1의 정수이며;

[0029] m은 1 또는 2의 정수이고;

[0030] 상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 발광 효율이 종래 재료에 비해 좋아, 이러한 화합물을 발광용 호스트 재료로서 포함하는 유기 전계 발광 소자는 구동 수명이 길고 전류 효율이 매우 양호하여 소비 전력을 개선시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0033] 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.

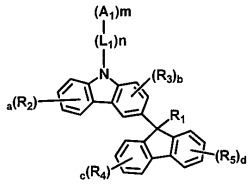
[0034] 본원에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬(렌)"은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬(렌)을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 20개인 것이 바람직하고, 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알케닐"은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알키닐"은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알키닐의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 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 "(3-7원)헤테로시클로알킬"은 환 골격 원자수가 3 내지 7개, 바람직하게는 5 내지 7개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라하이드로피란 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 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(3-30원)헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 3 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴기 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, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일환계 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 융합환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0035] 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. 본 발명의 화학식 1의 A₁, L₁, R₁ 내지 R₆ 및 R₁₁ 내지 R₁₄에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C1-C30)알콕시, 치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 (C6-C30)아릴(렌), 치환 (5-30원)헤테로아릴(렌) 및 치환 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로겐, 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 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (3-30원)헤테로아릴로 치환 또는 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)알콕시카보닐, (C6-

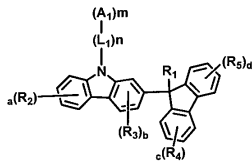
C30)아릴카보닐, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 것이다.

[0036] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3 내지 5로 표시될 수 있다.

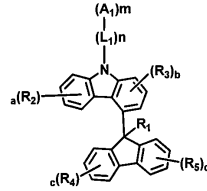
[0037] [화학식 3]



[0037] [화학식 4]



[0037] [화학식 5]

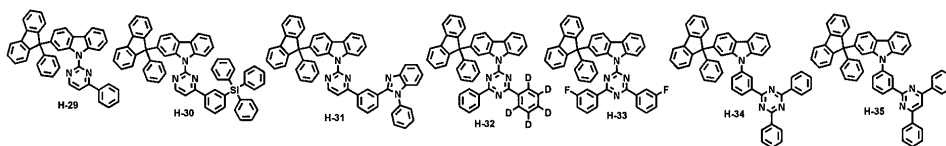
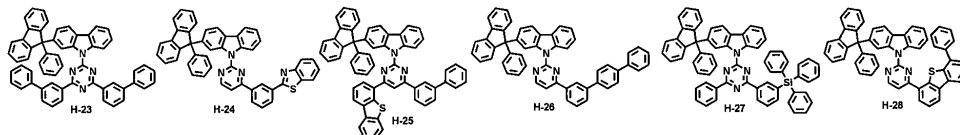
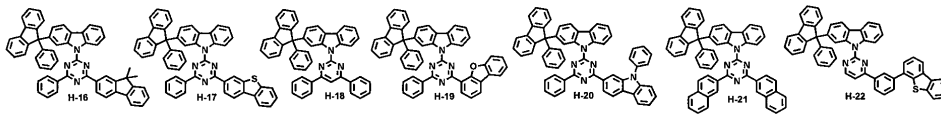
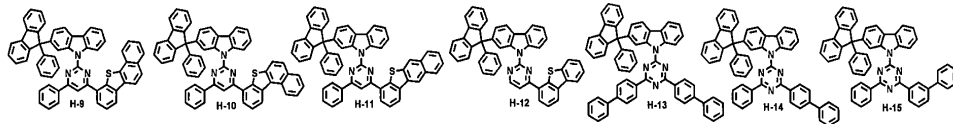
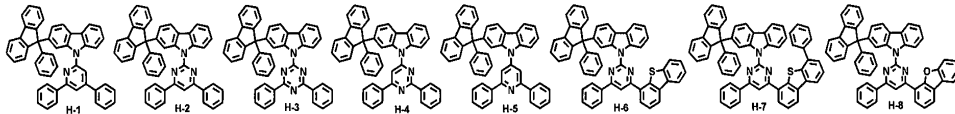


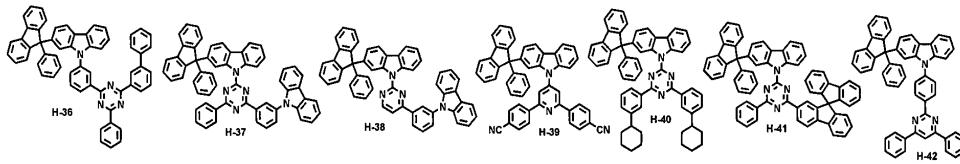
[0038] 상기 화학식 3 내지 5에서,

[0039] A₁, L₁, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, a, b, c, d, m 및 n은 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

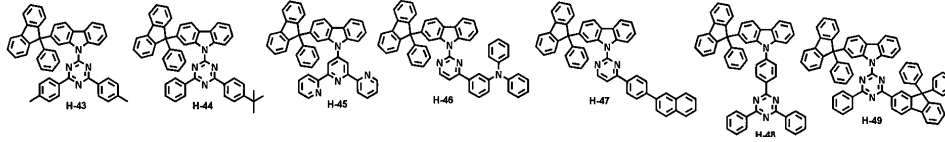
[0040] 상기 화학식 1에서, 바람직하게는, A₁은 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 피라진, 퀴놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린 또는 나프틸리딘 구조를 갖고; L₁은 단일결합 또는 (C6-C20)아릴렌기이고; R₁은 (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴기 또는 (5-20원)헤테로아릴기이고; R₂는 수소, 중수소, (C6-C20)아릴기, (5-20원)헤테로아릴기, (C6-C20)아릴아미노기 또는 화학식 2이거나, 카바졸 골격에 융합되어 벤조카바졸을 형성하고; R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소 또는 (C1-C20)알킬기이고; R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 (C1-C20)알킬기, (C6-C20)아릴기 또는 (5-20원)헤테로아릴기이다.

[0041] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로부터 선택된다.

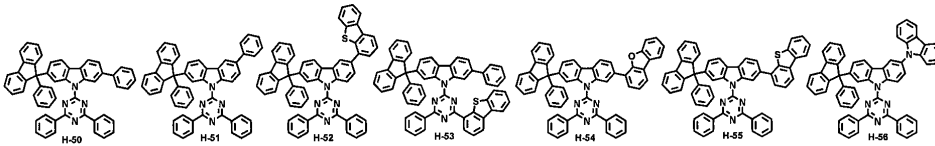




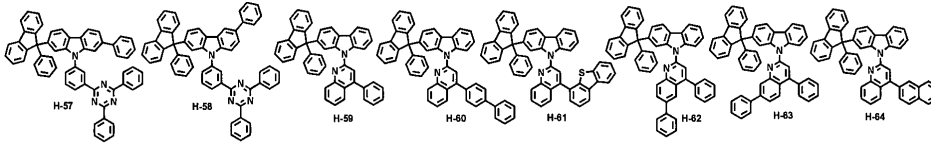
[0048]



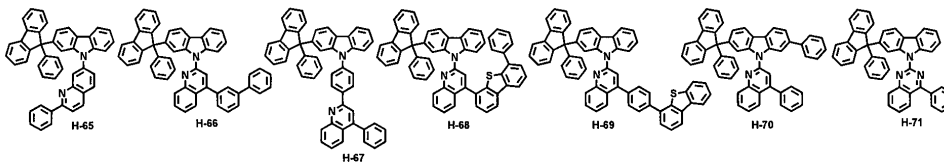
[0049]



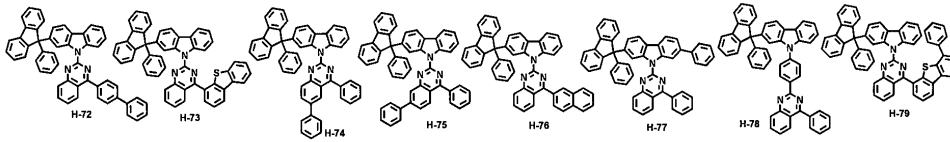
[0050]



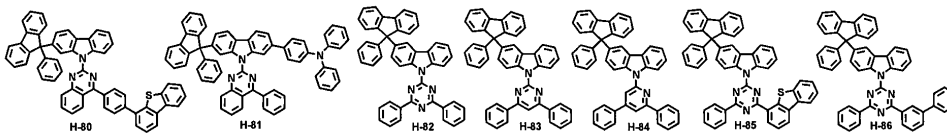
[0051]



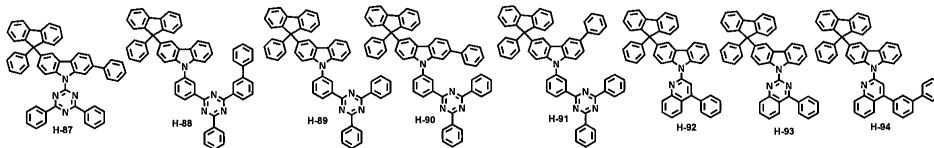
[0052]



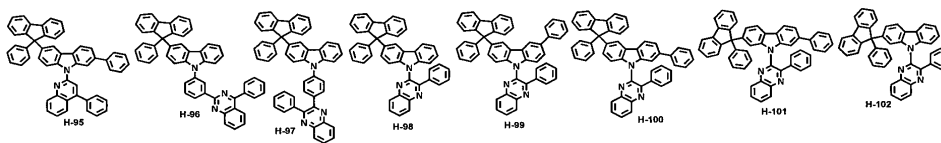
[0053]



[0054]

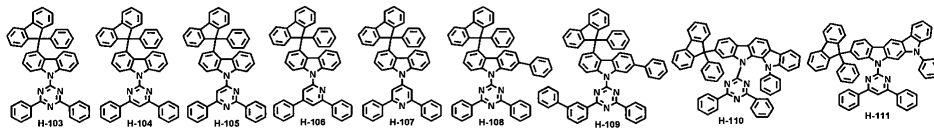


[0055]

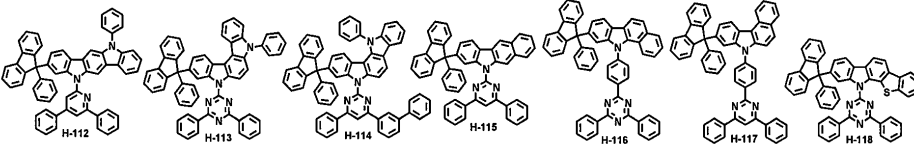


[0056]

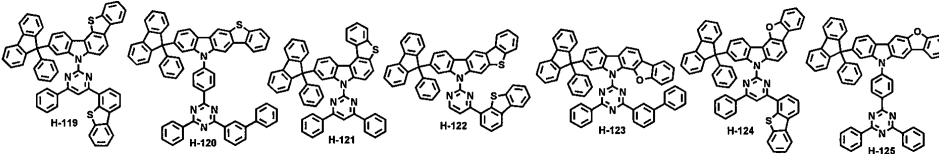
[0057]



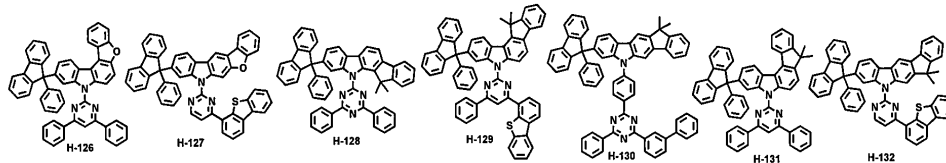
[0058]



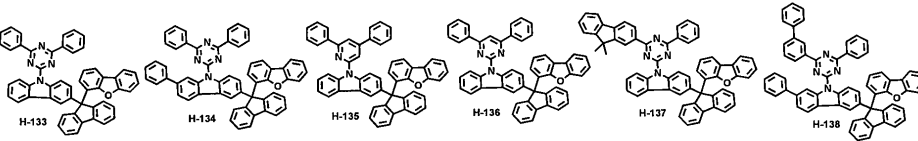
[0059]



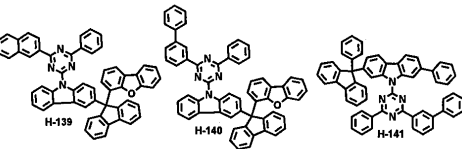
[0060]



[0061]

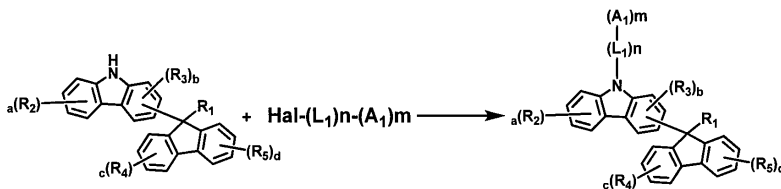


[0062]



[0063] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식 1에 따라 제조할 수 있다.

[0064] [반응식 1]



[0065]

[0066] 상기 반응식 1에서, A_1 , L_1 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , a , b , c , d , m 및 n 은 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal는 할로겐이다.

[0067] 본 발명은 추가의 양태로 상기 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 물질들을 추가로 포함할 수 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.

[0068] 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공주입층, 정공전달층, 전자장벽층, 전자전달층, 전자주입층, 계면층(inter layer) 및 정공차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 상기 발광층에 호스트 재료로서 포함될 수 있다. 바람직하게는 상기 발광층은 하나 이상의 도판트를 추가로 포함할 수 있으며, 필요한 경우, 본 발명의 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물 이외의 다른 화합물을 제2 호스트 재료로 추가로 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 재료를 제공한다. 상기 재료는 제1 호스트 재료 및 제2 호스트 재료를 포함하며, 상기 제1 호스트 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함한다. 이때 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

[0071] 상기 제2 호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용가능하며, 바람직하게는 하기 화학식 6 내지 10으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 발광 효율면에서 특히 바람직하다.

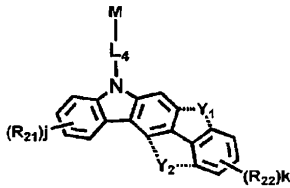
[0072] [화학식 6]

[0073] $H-(Cz-L_4)_n-M$

[0074] [화학식 7]

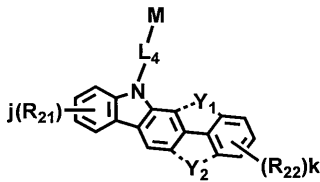
[0075] $H-(Cz)_i-L_4-M$

[0076] [화학식 8]



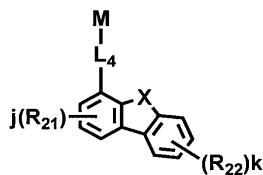
[0077]

[0078] [화학식 9]



[0079]

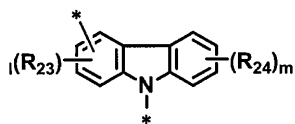
[0080] [화학식 10]



[0081]

[0082] 상기 화학식 6 내지 10에서,

[0083] Cz는 하기 구조이며,

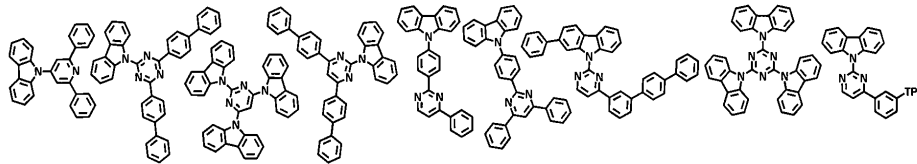


[0084]

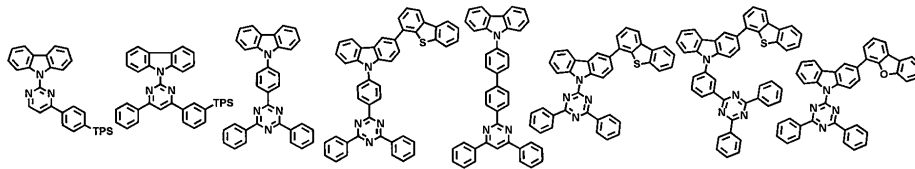
[0085] X는 O 또는 S이고;

[0086] R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (5-30 원)헤테로아릴 또는 R₂₅R₂₆R₂₇Si-이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (5-30원) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 이 때 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; R₂₅ 내지 R₂₇은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴이고; L₄는 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아틸렌, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아틸렌이며; M은 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아틸렌이고; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₃₁)- 또는 -C(R₃₂)(R₃₃)-이며, Y₁과 Y₂가 동시에 존재하지는 않고; R₃₁ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아틸렌이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (5-30원) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 이 때 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; R₃₂ 및 R₃₃은 동일하거나 상이할 수 있고; h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고; j, k, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며; h, i, j, k, l 또는 m이 2 이상의 정수인 경우 각각의 (Cz-L₄), 각각의 (Cz), 각각의 R₂₁, 각각의 R₂₂, 각각의 R₂₃ 또는 각각의 R₂₄는 동일하거나 상이할 수 있다.

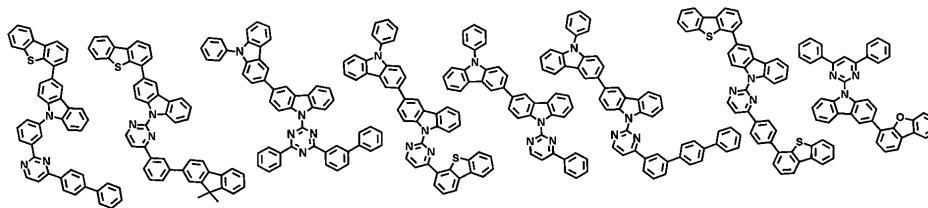
[0087] 구체적으로 상기 제2 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



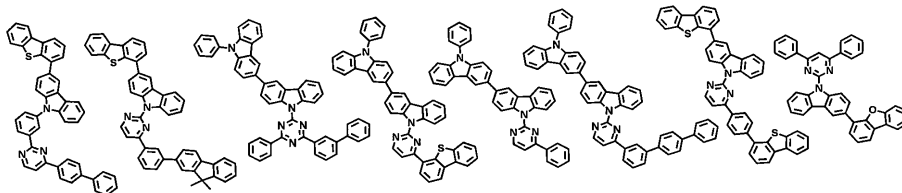
[0088]



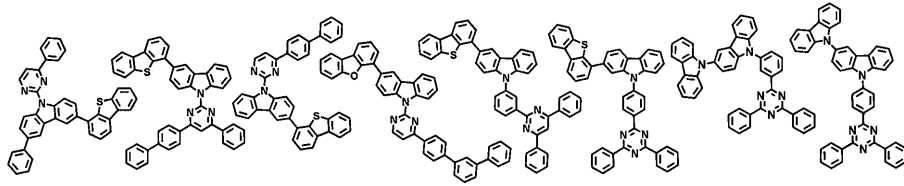
[0089]



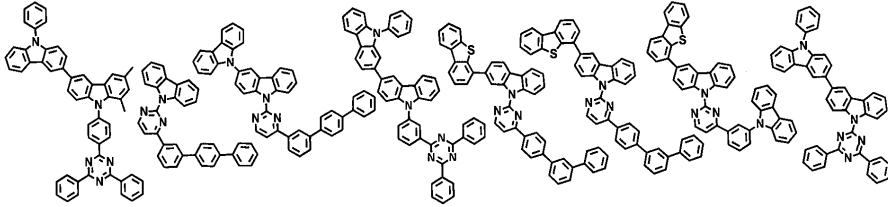
[0090]



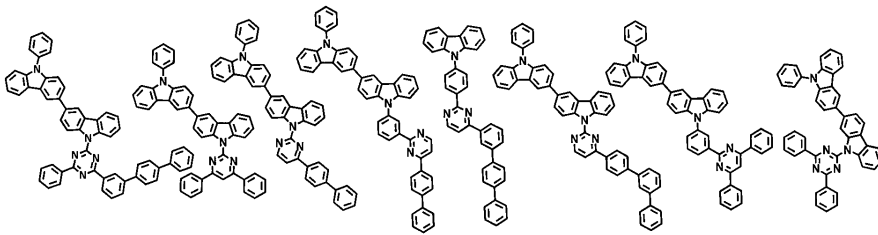
[0091]



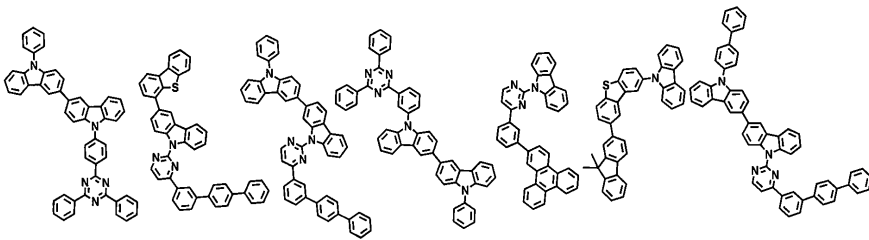
[0092]



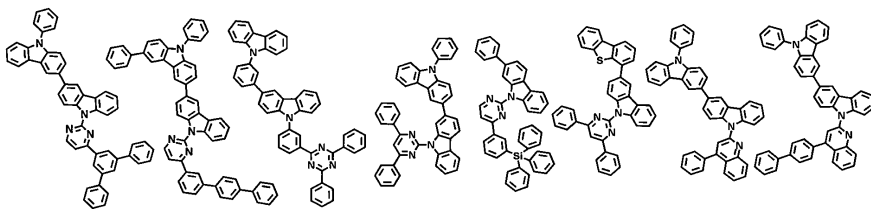
[0093]



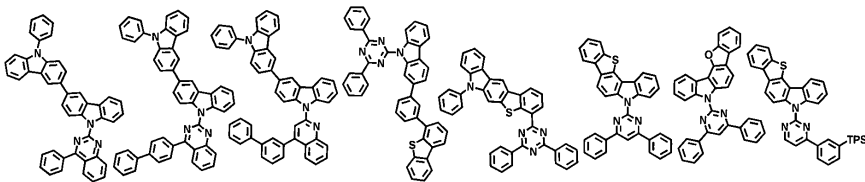
[0094]



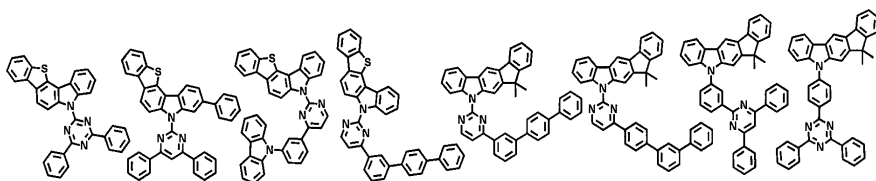
[0095]



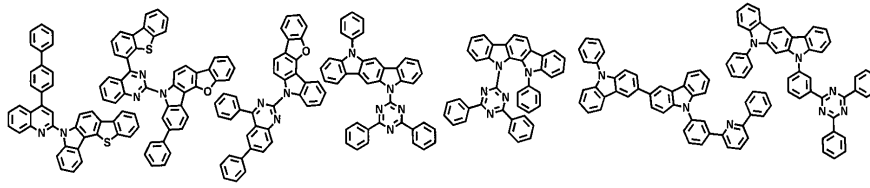
[0096]



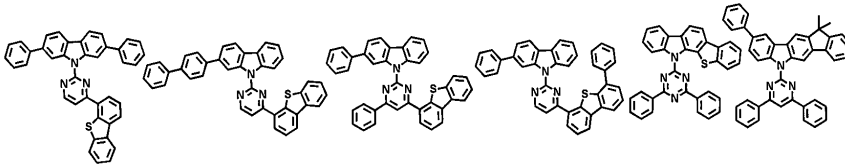
[0097]



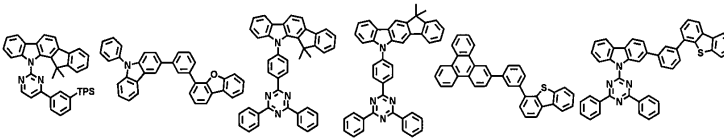
[0098]



[0099]



[0100]



[0101]

[0102]

(여기서, TPS는 트리페닐실릴이다)

[0103]

상기 도판트로는 하나 이상의 인광 도판트가 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 착체 화합물이 바람직하고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 착체 화합물이 더욱 바람직하며, 오르토 메탈화 이리듐 착체 화합물이 더더욱 바람직하다.

[0104]

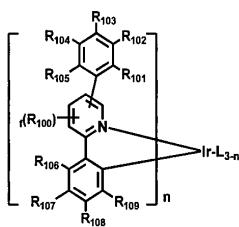
본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로 하기 화학식 11 내지 13으로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0105]

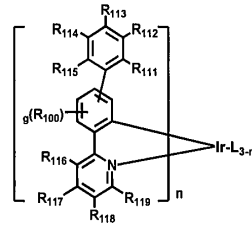
[화학식 11]

[화학식 12]

[화학식 13]

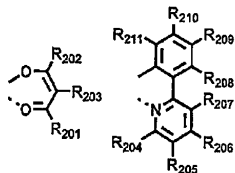


[0106]



[0107]

상기 화학식 11내지 13에서, L은 하기 구조에서 선택되고;



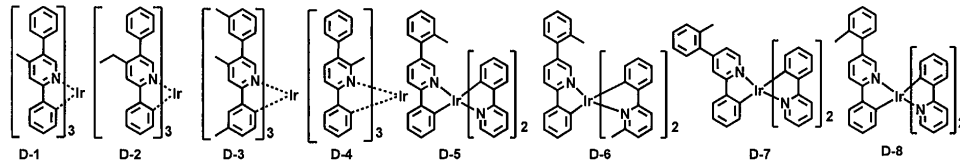
[0108]

[0109]

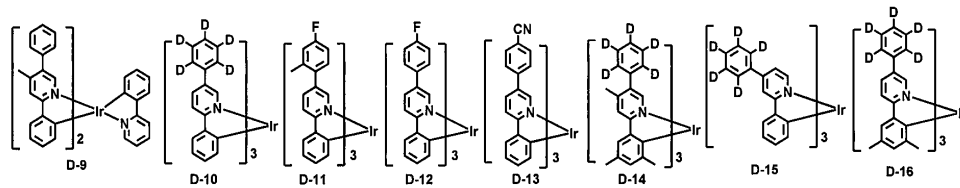
R₁₀₀은 수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬이며; R₁₀₁ 내지 R₁₀₉ 및 R₁₁₁ 내지 R₁₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬, 시아노, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시이고; R₁₂₀ 내지 R₁₂₃은 인접 치환기가 서로 연결되어 융합고리를 형성하는데, 예를 들어 퀴놀린 형성이 가능하며; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴이며; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇이 아릴기인 경우 인접기가 서로 연결되어 융합고리를 형성하는데, 예를 들어 플루오렌 형성이 가능하며;

R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬이며; f 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, f 또는 g가 각각 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁₀₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; n은 1 내지 3의 정수이다.

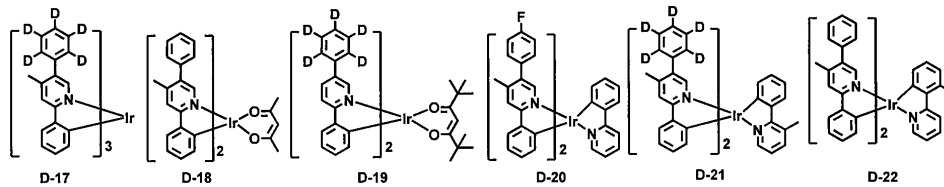
[0110] 상기 도판트 재료의 구체적인 예는 다음과 같다.



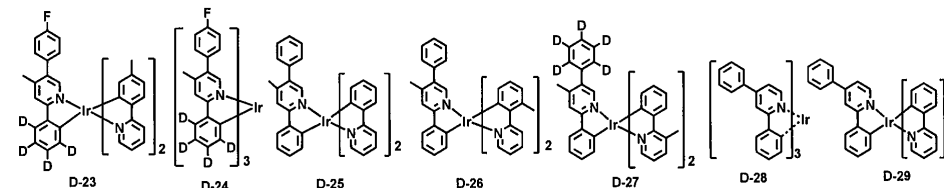
[0111]



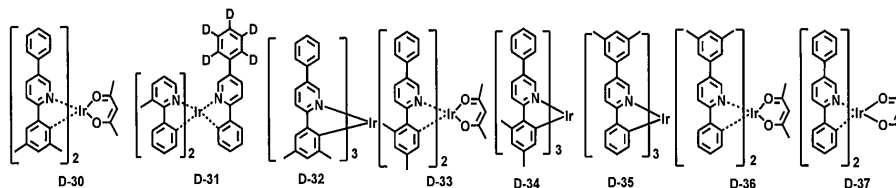
[0112]



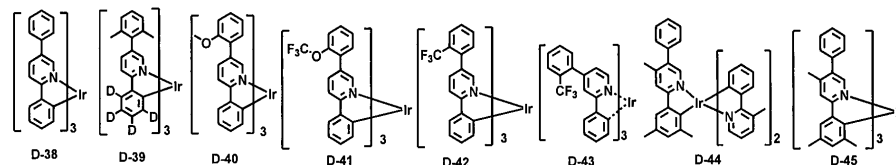
[0113]



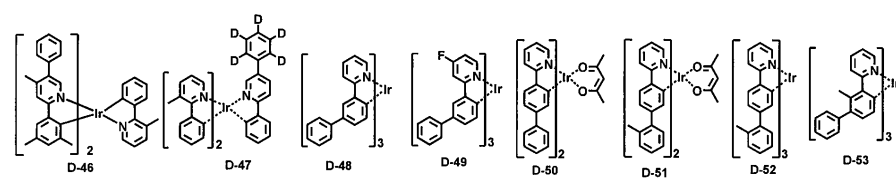
[0114]



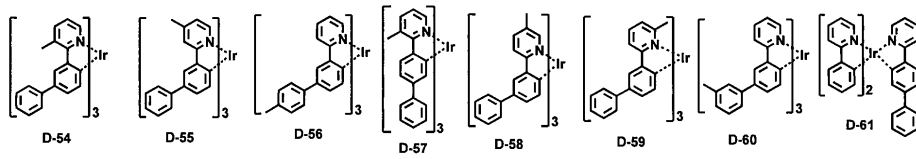
[0115]



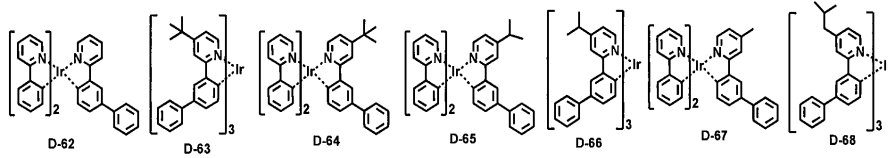
[0116]



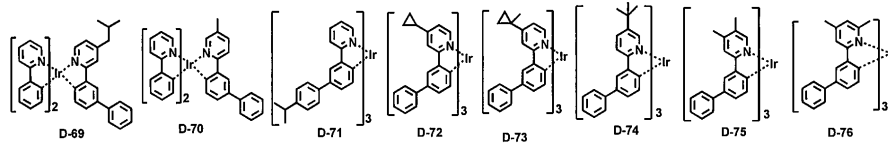
[0117]



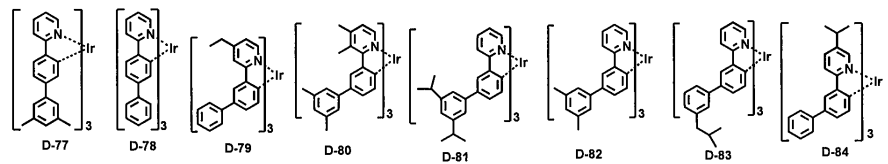
[0118]



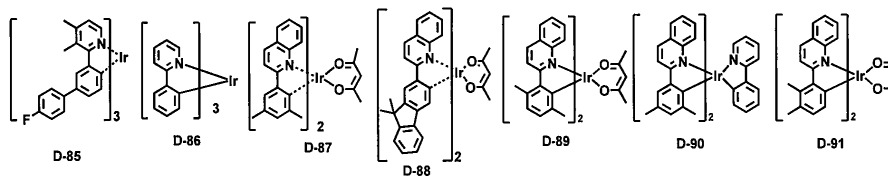
[0119]



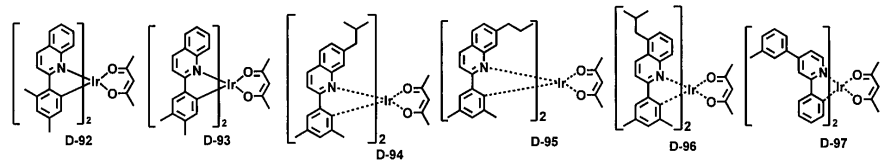
[0120]



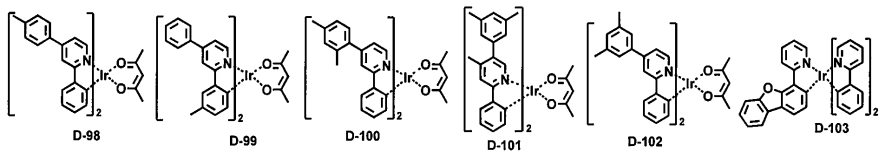
[0121]



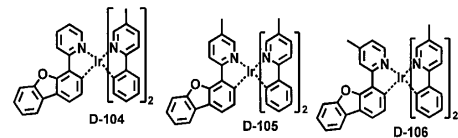
[0122]



[0123]



[0124]



[0125]

[0126]

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

[0127]

또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기 전이금속, 5주기 전이금속, 란타넘 계열 금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 또는 이러한 금속을 포함하는 하나 이상의 착체 화합물을 더 포함할 수도 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 이외에 당업계에 알려진 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 발광층을 하나 이상 더 포함함으로써 백색 발광을 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 노란색 또는 주황색 발광층을 더 포함할 수도 있다.

[0129] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측 표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 하나 이상의 층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 상기 표면층에 의해 유기 전계 발광 소자의 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, 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.

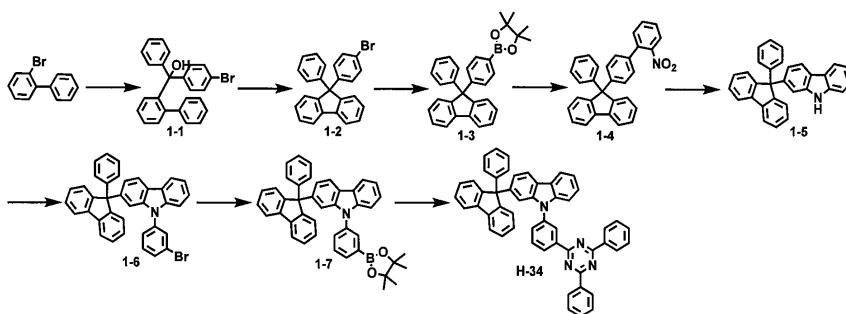
[0130] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역, 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 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 발광을 하는 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

[0131] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각 층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막 법이나, 스핀코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0132] 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 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.

[0133] 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.

[0134] [실시에 1] 화합물 H-34의 제조



[0135]

[0136] 화합물 1-2의 제조

[0137] 3L 둥근 플라스크에 2-브로모바이페닐(50g, 214mmol)을 넣고 테트라하이드로푸란(THF) 1L를 넣고 -78°C로 냉각시켰다. 2.5M n-부틸 리튬(103mL, 257mmol)을 넣고 2시간 후 (4-브로모페닐)(페닐)메탄온(56g, 214mmol)을 넣었다. 17시간 후 메틸렌 클로라이드(MC)와 H₂O로 추출하고 MC층을 MgSO₄로 건조시켰다. MC층을 농축하여 화합물 1-1을 얻었다.

[0138] 3L 둥근 플라스크에 화합물 1-1, 염산(100mL) 및 아세트산(1L)을 넣고 환류 교반하였다. 14시간 후 생성된 고체

를 여과하고 여과된 고체를 클로로포름(CHCl_3)에 녹여 컬럼하여 화합물 1-2(35g, 42%)를 얻었다.

[0139] 화합물 1-3의 제조

[0140] 1L 둥근 플라스크에 화합물 1-2(35g, 89mmol), 비스(피나콜라토)디보란(27g, 106mmol), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 디클로라이드($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)(3.1g, 4.45mmol), 칼륨 아세테이트(KOAc)(22g, 222mmol) 및 1,4-디옥산(445mL)을 넣고 환류 교반하였다. 3시간 후 디클로로메탄(DCM)과 H_2O 로 추출하고 DCM층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl_3 에 녹여 컬럼하여 화합물 1-3(22g, 56%)을 얻었다.

[0141] 화합물 1-4의 제조

[0142] 500mL 둥근 플라스크에 화합물 1-3(22g, 50mmol), 2-브로모니트로벤젠(12g, 60mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(1.7g, 1.5mmol), K_2CO_3 (13.7g, 99.4mmol), 톨루엔(100mL), 에탄올(EtOH)(25mL) 및 H_2O (25L)를 넣고 환류 교반하였다. 5시간 후 DCM과 H_2O 로 추출하고 DCM층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl_3 에 녹여 컬럼하여 화합물 1-4(15g, 70%)를 얻었다.

[0143] 화합물 1-5의 제조

[0144] 500mL 둥근 플라스크에 화합물 1-4(15g, 35mmol), 트리에틸포스파이트($\text{P}(\text{OEt})_3$)(100mL) 및 1,2-디클로로벤젠(1,2-DCB)(50mL)을 넣고 환류 교반하였다. 13시간 후 용매를 증류하고 CHCl_3 에 녹여 컬럼하여 화합물 1-5(8.42g, 59%)를 얻었다.

[0145] 화합물 1-6의 제조

[0146] 500mL 둥근 플라스크에 화합물 1-5(8.4g, 21mmol), 1-브로모-3-요오도벤젠(8.7g, 31mmol), CuI (2g, 10.3mmol), 에틸렌디아민(1.4mL, 21mmol), K_3PO_4 (13g, 62mmol) 및 톨루엔(103mL)을 넣고 23시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각시킨 후 DCM과 H_2O 로 추출한 후 DCM층을 MgSO_4 로 건조시켰다. DCM층을 감압 농축 후 얻어진 용액을 컬럼하여 화합물 1-6(9.5g, 94%)을 얻었다.

[0147] 화합물 1-7의 제조

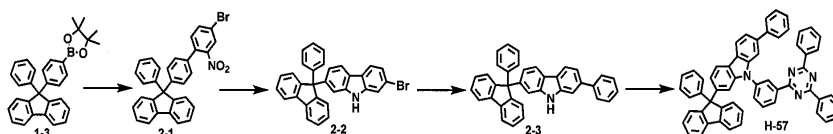
[0148] 500mL 둥근 플라스크에 화합물 1-6(9.5g, 19.5mmol), 비스(피나콜라토)디보란(6.4g, 25mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (684mg, 0.97mmol), KOAc(4.8g, 49mmol) 및 1,4-디옥산(196mL)을 넣고 환류 교반하였다. 6시간 후 DCM과 H_2O 로 추출하고 DCM층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl_3 에 녹여 컬럼하여 화합물 1-7(8g, 69%)을 얻었다.

[0149] 화합물 H-34의 제조

[0150] 250mL 둥근 플라스크에 화합물 1-7(8g, 13mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(4.2g, 15.7mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (454mg, 0.39mmol), K_2CO_3 (3.6g, 26mmol), 톨루엔(30mL), EtOH(7mL) 및 H_2O (7mL)를 넣고 환류 교반하였다. 3시간 후 DCM과 H_2O 로 추출하고 DCM층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 여과하였다. 얻어진 고체를 CHCl_3 에 녹여 컬럼하여 화합물 H-34(3.95g, 42%)를 얻었다.

[0151] 물성 데이터: mp 288°C, UV 290nm(톨루엔 중), PL 430nm(톨루엔 중), MS/EIMS 714.28

[0152] [실시에 2] 화합물 H-57의 제조



[0153]

[0154] 화합물 2-1의 제조

[0155] 2L 둥근 바닥 플라스크(RBF)에 화합물 1-3, 35g(78mmol), 2,5-디브로모니트로벤젠 26.2g(93mmol), Pd(PPh₃)₄ 3.6g(3.1mmol), Na₂CO₃ 20.6g(195 mmol), 톨루엔 400mL, 에탄올 50mL 및 물 100mL를 녹인 뒤, 130℃ 하에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물은 에틸 아세테이트(EA)/H₂O로 후처리하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조 생성물은 메틸렌 클로라이드(MC):헥산(Hx)으로 컬럼하여 화합물 2-1, 30g(75%)의 고체를 얻었다.

[0156] 화합물 2-2의 제조

[0157] 1L RBF에 화합물 2-1, 30g(57.8 mmol), 트리에틸포스파이트 200mL 및 1,2-DCB 200mL를 넣고, 150℃ 하에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 증류하여 고체를 얻었다. 조 생성물은 MC:Hx로 컬럼하여 화합물 2-2, 19g(68%)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0158] 화합물 2-3의 제조

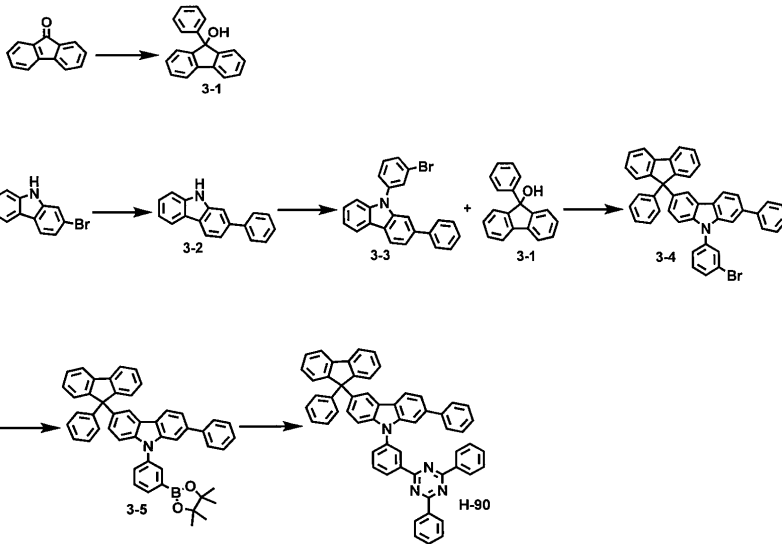
[0159] 500mL RBF에 화합물 2-2, 5.7g(47mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.8g(1.5mmol), K₂CO₃ 13.5g(97mmol), 톨루엔 200mL, 에탄올 50mL 및 물 50mL를 넣고, 120℃ 하에서 2.5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/H₂O로 후처리하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조 생성물은 MC:Hx로 컬럼하여 화합물 2-3, 16g(84%)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0160] 화합물 H-57의 제조

[0161] 500mL RBF에 화합물 2-3, 10g(20.6mmol), 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 9.6g(24.8mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(Pd(OAc)₂) 232mg(1.0mmol), 2-디사이클로헥실포스피노-2', 6'-디메톡시바이페닐(s-phos) 850mg(2.0mmol), 나트륨 3급 부톡사이드(NaOtBu) 5g(51.6mmol) 및 o-크실렌 200mL를 넣고, 180℃ 하에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 EA/H₂O로 후처리하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 조 생성물은 MC:Hx로 컬럼하여 화합물 H-57, 7.3g(45%)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0162] 물성 데이터: mp 312℃, UV 344nm(톨루엔 중), PL 427nm(톨루엔 중), MS/EIMS 791

[0163] [실시예 3] 화합물 H-90의 제조



[0166]

[0167] 화합물 3-1의 제조

[0168] 플라스크에 9-플루오렌온(20g, 111mmol)을 넣고 THF 554mL로 녹인 후 0℃에서 페닐마그네슘 브로마이드(36.9mL)를 천천히 넣고 24시간 동안 실온해서 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 3-1, 20g(70%)을 얻었다.

- [0169] 화합물 3-2의 제조
- [0170] 플라스크에 2-브로모-9H-카바졸(20g, 81.2mmol), 페닐보론산 11.9g(97.5mmol), Pd(PPh₃)₄ 4.7g(4.06mmol), 2M K₂CO₃ 121mL, 톨루엔 250mL 및 에탄올 121mL를 넣고 5시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 3-2, 17g(86%)을 얻었다.
- [0171] 화합물 3-3의 제조
- [0172] 플라스크에 화합물 3-2(17g, 70.0 mmol), 1-요오도-3-브로모벤젠 17.7mL(140mmol), CuI 6.6g(35mmol), K₃PO₄ 44.5g(210mmol), 에틸렌디아민(EDA) 4.7mL(70.0mmol) 및 톨루엔 350mL를 녹인 후 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 3-3, 27g(97%)을 얻었다.
- [0173] 화합물 3-4의 제조
- [0174] 플라스크에 화합물 3-3(27g, 67.7mmol) 및 화합물 3-1(17.5g, 67.7mmol)을 넣고 DCM 522mL로 녹였다. 메탄선폰산(MSA) 중 P₂O₅(0.04mL, 1.35mmol)를 넣어준 후 10분간 교반하였다. 반응이 끝나면 NaHCO₃(aq)를 넣어준 후 DCM으로 유기층을 추출하였다. 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 3-4, 40g(95%)을 얻었다.
- [0175] 화합물 3-5의 제조
- [0176] 플라스크에 화합물 3-4(15g, 23.4mmol), 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(6.6g, 25.74mmol), 팔라듐(II) 클로라이드(PdCl₂(PPh₃)₄)(659mg, 0.94mmol) 및 KOAc(10g, 102.9mmol)를 넣고 1,4-디옥산 156mL에 녹였다. 120℃에서 4시간 동안 환류시킨 후 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 3-5, 10.6g(66%)을 얻었다.
- [0177] 화합물 H-90의 제조
- [0178] 플라스크에 화합물 3-5(10.6g, 15.4mmol), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(3.8g, 14mmol), Pd(PPh₃)₄(820mg, 0.77mmol), 2M K₂CO₃ 60mL, EtOH 60mL 및 톨루엔 180mL를 넣고 120℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하고 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 EA 및 MeOH 로 재결정하여 화합물 H-90, 4g(32.7%)을 얻었다.
- [0179] 물성 데이터: mp 256℃, UV 324nm(톨루엔 중), PL 439nm(톨루엔 중), MS/EIMS 790.95
- [0180] [소자 실시예 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0181] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명 전극 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 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N¹-([1,1'-바이페닐]-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ 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'-디(4-바이페닐)-N,N'-디(4-바이페닐)-4,4'-디아미노바이페닐을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 H-34를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-1을 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트 함계량에 대하여 도판트를 15중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 각각 50중량%의 양으로 도핑함으로써 30nm의 전자전달층을 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자

를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다. 그 결과, 2.5V의 전압에서 $3.32\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1310\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 확인되었다.

[0182] [소자 실시예 2] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

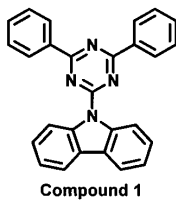
[0183] 발광 재료로서 호스트에 화합물 H-57을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 그 결과, 2.6V의 전압에서 $7.26\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $2840\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 확인되었다.

[0184] [소자 실시예 3] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0185] 발광 재료로서 호스트에는 화합물 H-90을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 그 결과, 2.7V의 전압에서 $9.40\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $3910\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 확인되었다.

[0186] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0187] 발광 재료로서 호스트에는 Compound 1을 이용하고, 도판트에는 화합물 D-86을 사용한 것 외에는 소자 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 그 결과, 4.3V의 전압에서 $5.20\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1020\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색 발광이 확인되었다.



[0188]

[0189] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료에 비해 우수한 특성을 보였다. 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광 특성이 뛰어난 뿐만 아니라 구동 전압을 강하시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있었다.

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	KR1020150064878A	公开(公告)日	2015-06-12
申请号	KR1020130149733	申请日	2013-12-04
[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	LEE KYUNG JOO 이경주 KIM CHI SIK 김치식 LEE SEON WOO 이선우 LEE SU HYUN 이수현 YANG JEONG EUN 양정은 KIM YOUNG KWANG 김영광 LEE HYO JUNG 이효정 CHO YOUNG JUN 조영준 PARK KYOUNG JIN 박경진		
发明人	이경주 김치식 이선우 이수현 양정은 김영광 이효정 조영준 박경진		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/04 C07D403/04 H01L51/50		
CPC分类号	C07D409/14 C07D495/04 C07D407/14 C07D417/14 C07D207/33 C07D405/14 C07D491/048 C07D403/04 C07D403/10 C07F7/10 C07D401/14 C07D403/14 H01L27/32 C07D487/04 C07D401/04 C07F7/0812 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5016		
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可用于发光层中，并具有优异的发光效率；包含本发明的有机电致发光化合物的有机电致发光器件具有长寿命，并且提高了电流效率和功率效率。

