



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0084093
(43) 공개일자 2013년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 491/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0004841

(22) 출원일자 2012년01월16일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

롭엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

안희춘

경기도 수원시 영통구 망포동 355-1 신흥빌라 10
5호

김영길

경기도 수원시 장안구 율전동 제일오피스텔 304호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 인광호스트재료, 정공수송재료 및 혼합호스트재료로 사용되어 전자전달 효율이 높아 소자 제작 시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

강희룡

서울특별시 관악구 인현동 180-232번지 세신주택
301호

양정은

경기도 수원시 팔달구 화서2동 주공아파트 403동
1203호

신효님

경기도 성남시 분당구 삼평동 봇들마을2단지 더이
지더원 204-701

이태진

서울특별시 동대문구 담십리2동 동아아파트 109동
903호

이경주

서울특별시 마포구 도화동 도화현대홈타운아파트
210-1001

권혁주

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 105-2003

김봉옥

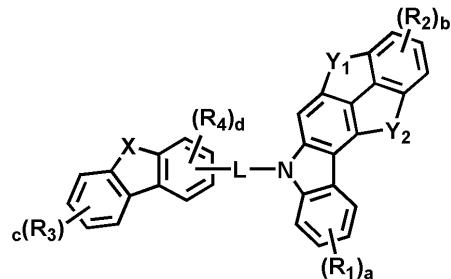
서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트아파트
208-401

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]



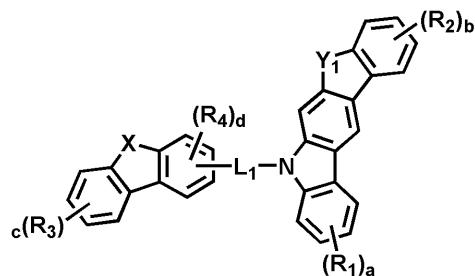
[상기 화학식 1에서, L은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; X는 -O-, -S-, -N(R₅)-, -C(R₆)(R₇)- 또는 -Si(R₈)(R₉)-이며; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -C(R₁₀)(R₁₁)-, -Si(R₁₂)(R₁₃)- 또는 -N(R₁₄)-이며, 단, Y₁와 Y₂가 동시에 존재하는 경우는 없고; R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헥테로아릴, -NR₁₅R₁₆ 또는 -SiR₁₇R₁₈R₁₉이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; R₅ 내지 R₁₄ 및 R₁₅ 내지 R₁₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헥테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 동일하거나 상이할 수 있고; d은 1 내지 3의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₄는 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

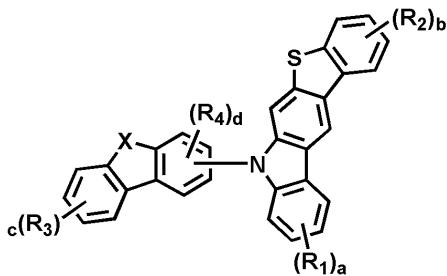
제 1항에 있어서,

하기 화학식 2 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 유기 발광 화합물.

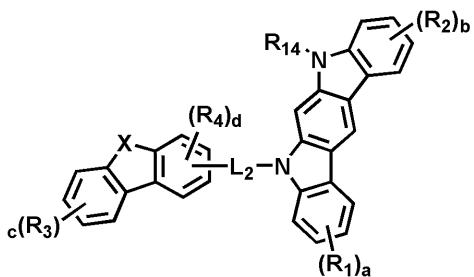
[화학식 2]



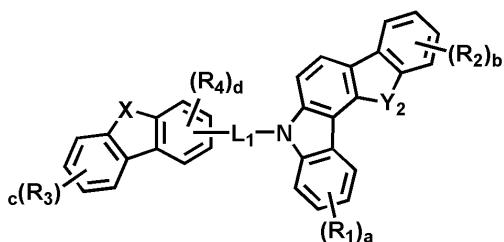
[화학식 3]



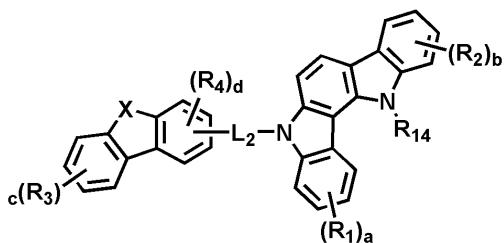
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[상기 화학식 2 내지 6에서, Y_1 은 $-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ 또는 $-Si(R_{12})(R_{13})-\phi$ 이고; L_1 은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; L_2 은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; Y_2 는 $-O-$, $-S-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ 또는 $-Si(R_{12})(R_{13})-\phi$ 이고; X , R_1 내지 R_4 , a , b , c 및 d 는 청구항 제1항의 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 L_1 , R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_{14} 및 R_{15} 내지 R_{19} 에 더 치환되는 치환기는 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헵테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헵테로아릴, (C2-C30)헵테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헵테로시클로알킬, 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, 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 히드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것인 유기 발광 화합물.

청구항 4

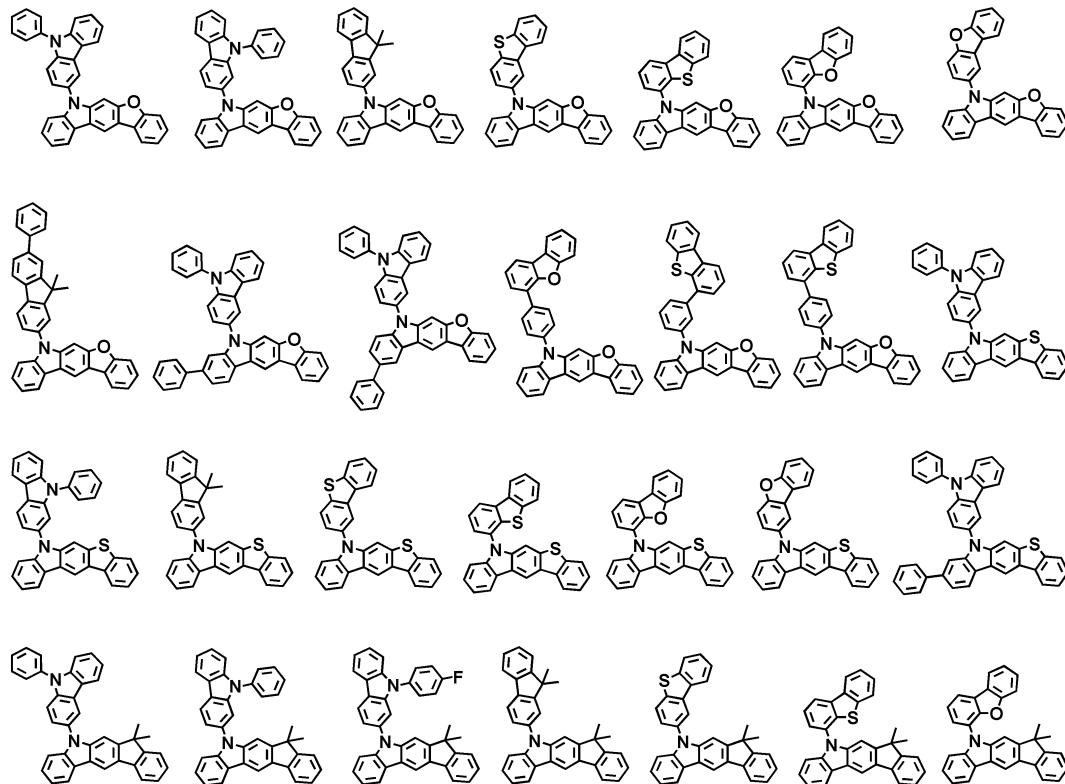
제 2항에 있어서,

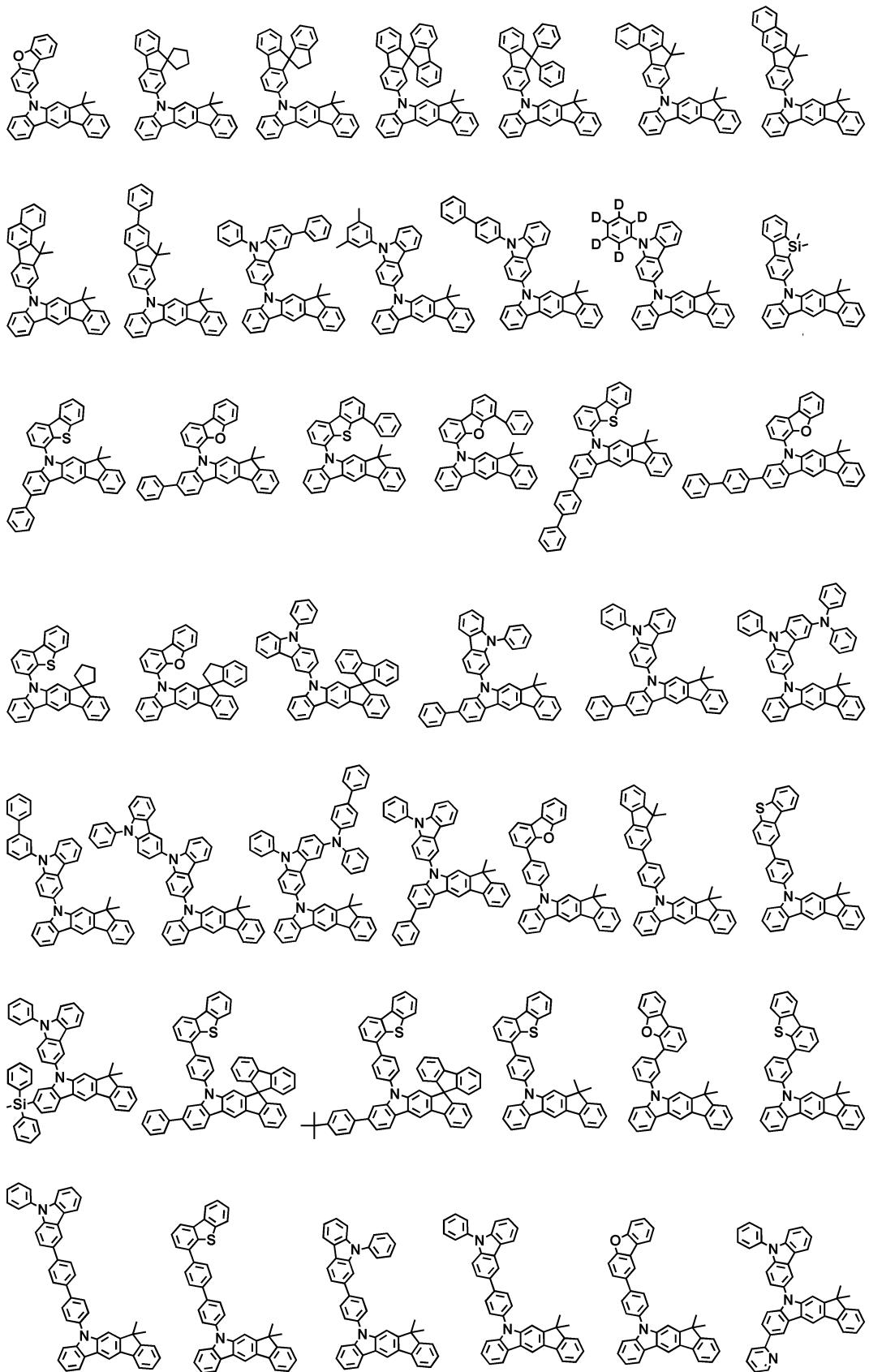
상기 L_1 은 단일결합 또는 (C6-C30)아릴렌이고; L_2 은 (C6-C30)아릴렌이고; X 는 $-O-$, $-S-$, $-N(R_5)-$, $-C(R_6)(R_7)-$ 또는 $-Si(R_8)(R_9)-$ 이며; R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헥테로아릴, $-NR_{15}R_{16}$ 또는 $-SiR_{17}R_{18}R_{19}$ 이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헥테로원자로 치환될 수 있고; R_5 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헥테로아릴이거나, 상기 R_6 과 R_7 및 R_{10} 과 R_{11} 은 각각 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; R_{15} 내지 R_{19} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 또는 (C2-C30)헥테로아릴이고; 상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌, R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_{14} 및 R_{15} 내지 R_{19} 의 알킬, 아릴, 헥테로아릴은 각각 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헥테로아릴, (C2-C30)헥테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있는 것인 유기 발광 화합물.

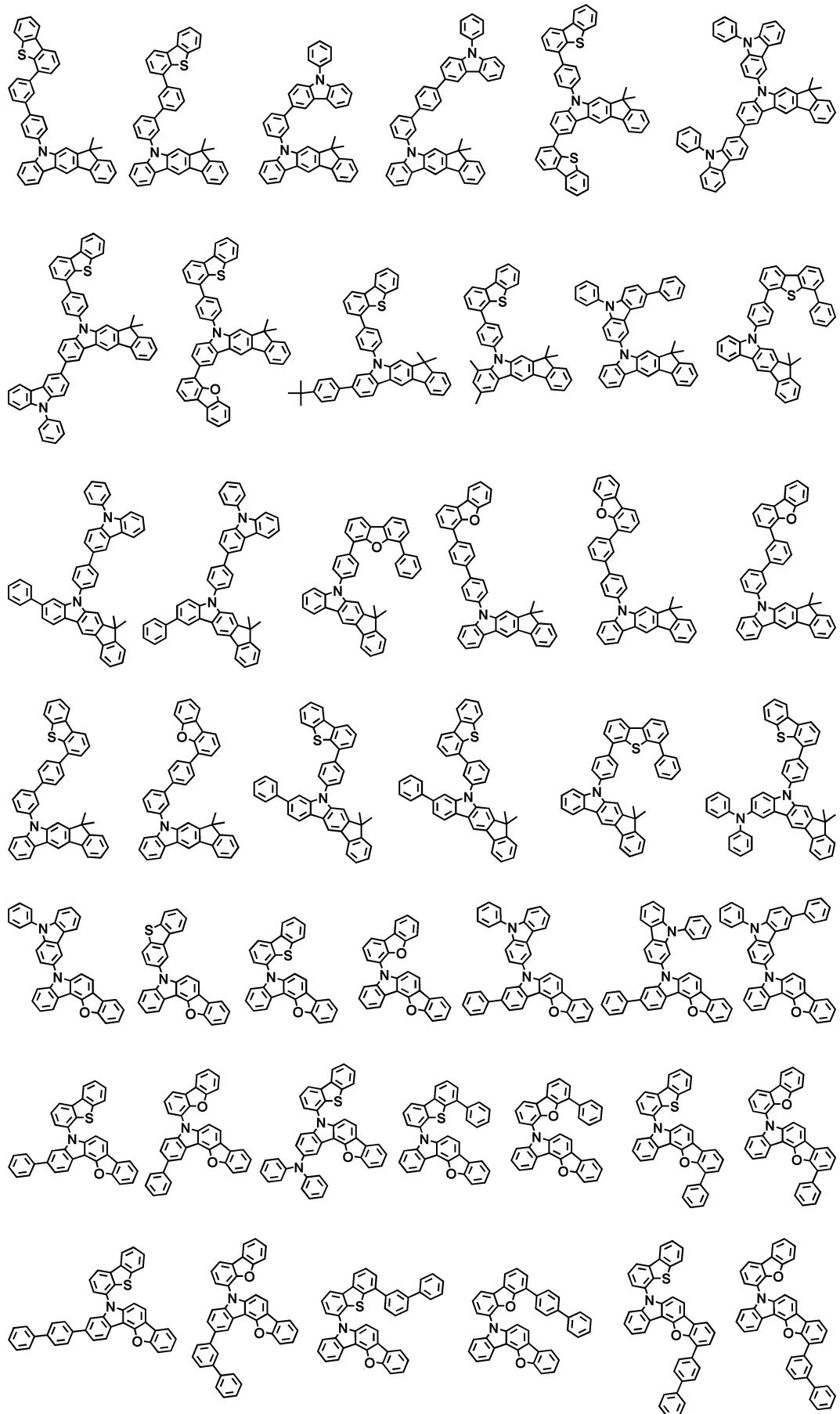
청구항 5

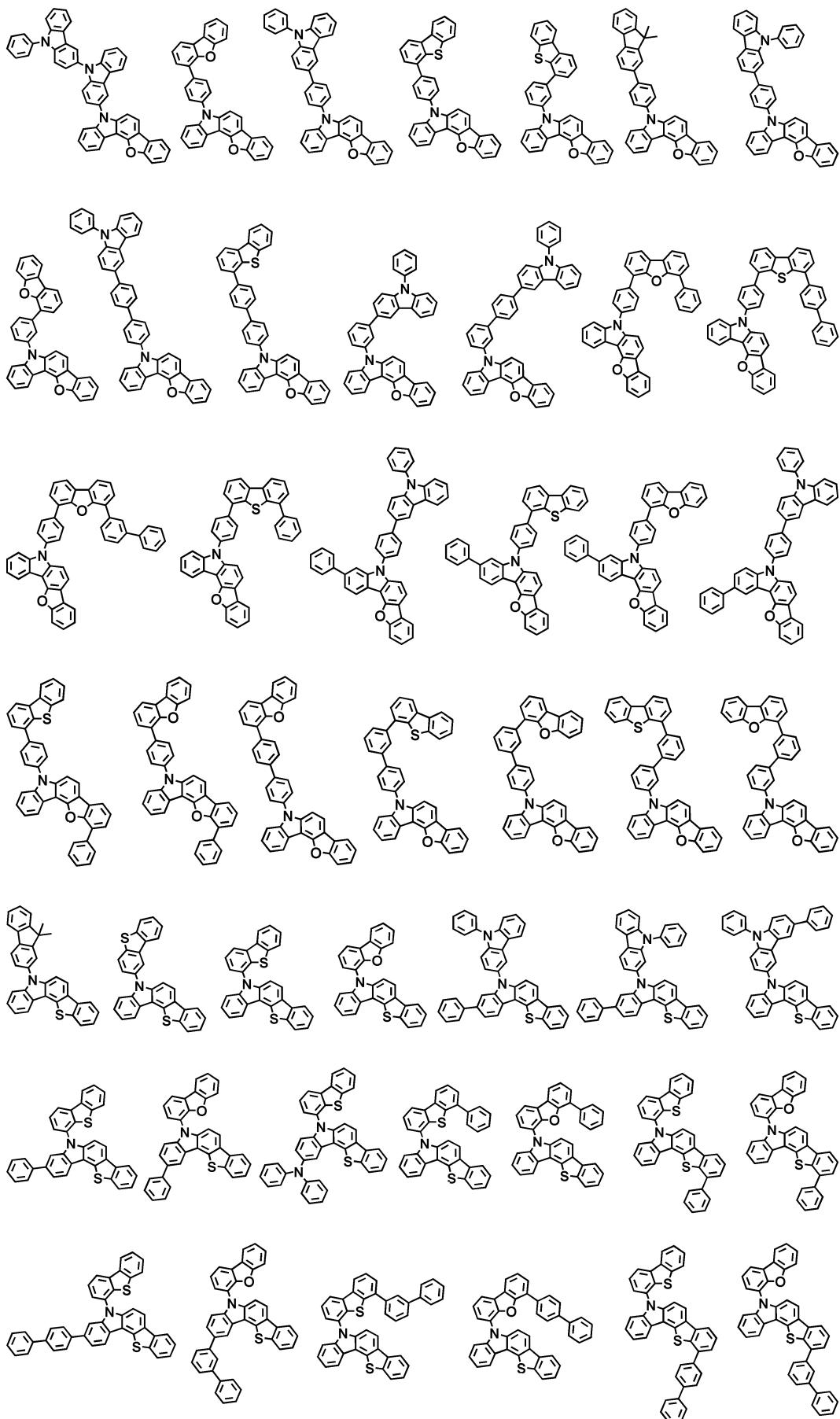
제 1항에 있어서,

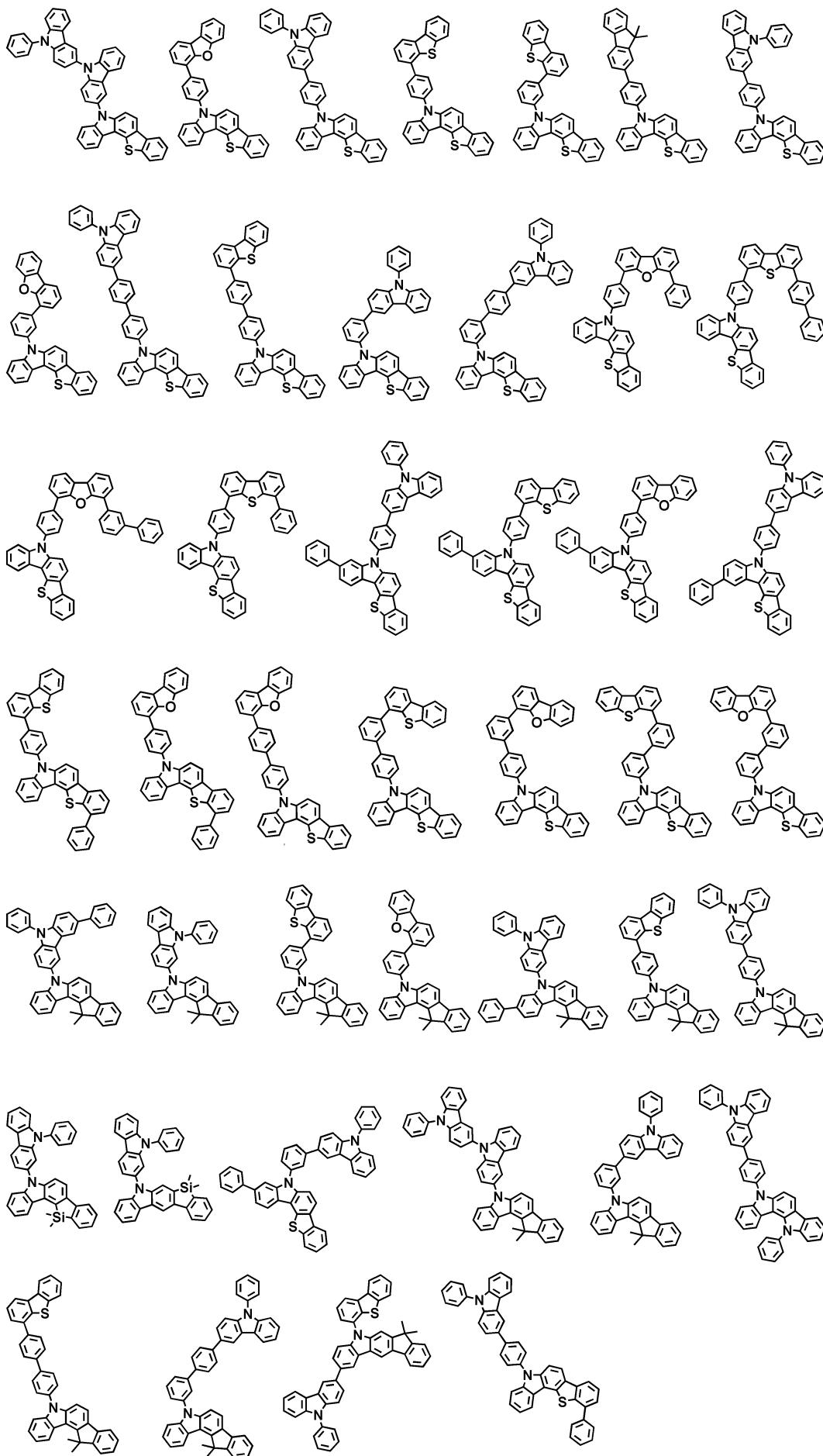
하기 화합물로부터 선택되는 유기 발광 화합물.











청구항 6

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층이 청구항 제1항 내지 제5항에서 선택되는 어느 한 항의 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 유기 발광 화합물이 발광층의 호스트 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 발광층은 인광 도판트 재료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 인광 도판트 재료는 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), Cu(구리) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 치체인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 유기물층이 정공수송층을 포함하여, 상기 유기 발광 화합물이 정공수송 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제1호스트 재료 및 제2호스트 재료를 포함하며, 상기 제1호스트 재료는 제1항 내지 제5항에서 선택되는 어느 한 항의 유기 발광 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 제 2호스트 재료는 하기 화학식 7 및 화학식 8의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자용 조성물.

[화학식 7]

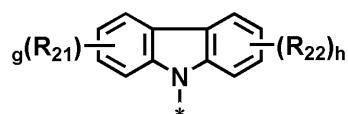
$(Cz-L_3)_e-M$

[화학식 8]

$(Cz)_f-L_3-M$

[상기 화학식 7 및 8에서,

Cz는 하기 구조이며,



R₂₁ 및 R₂₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된

(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴 또는 $R_{23}R_{24}R_{25}Si-$ 이며, R_{23} 내지 R_{25} 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; 각각의 R_{21} 또는 R_{22} 은 동일하거나 상이할 수 있으며; L_3 은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌이고; M 은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴이며; e 내지 h 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

청구항 13

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 제11항의 유기전계발광소자용 조성물 및 인광 도판트 재료를 포함하는 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 것으로, 더욱 상세하게는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 유기 전계 발광 소자의 발광층 또는 정공수송층에 포함될 수 있다.

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 디아민과 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 별로는 (acac) $Ir(btp)_2$ (bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C-3')iridium(acetylacetone)), $Ir(ppy)_3$ (tris(2-phenylpyridine)iridium) 및 Firpic (Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium) 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.

[0004] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)가 가장 널리 알려져 있고, BCP(Bathocuproine) 및 BA1q(aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinate)(4-phenylphenolate)) 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 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 = $[(\pi/\text{전압}) \times \text{전류효율}]$ 의 관계에 있으므로 전력효율은 전압에 반비례하고, 따라서 OLED의 소비 전력을 낮으려면 전력 효율을 높여야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 사용되던 BA1q 또는 CBP와 같은 종래재료의 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(1m/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에 사용할 경우 수명 측면에서도 결코 만족스럽지 못하였다.

[0006] 한편, 정공 주입 및 수송 재료로는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl; NPB), N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'biphenyl)-4,4'-diamine; TPD), MTDATA(4, 4', 4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine) 등이 있다. 이러한 물질을 정공 주입 및 수송층에 포함시킨 소자는 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(Thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우

크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.

- [0007] 한편 미국공개특허 US2011/0279020 A1에는 카바졸과 카바졸이 탄소-탄소 단일 결합으로 결합된 유기 전기 발광 소자용 화합물을 언급하고 있다. 그러나 상기 문헌에는 융합된 카바졸 골격의 질소 위치에 카바졸, 플루오렌, 디벤조퓨란, 디벤조티오펜, 디벤조실룰 등이 직접 연결된 화합물 및 카바졸, 플루오렌, 디벤조퓨란, 디벤조티오펜, 디벤조실룰 등이 치환된 아릴이 직접 연결된 화합물을 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 미국공개특허 US2011/0279020 A1 (2011.11.17)

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

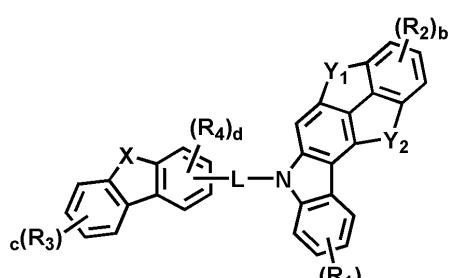
해결하려는 과제

- [0010] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 발광 화합물을 발광층 또는 정공수송층에 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 인광호스트재료, 정공수송재료 및 혼합호스트재료로 사용되어 전자전달 효율이 높아 소자 제작 시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

- [0012] [화학식 1]



- [0013]

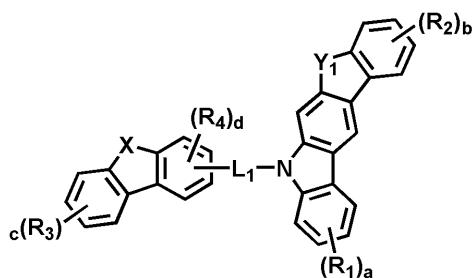
- [0014] [상기 화학식 1에서, L은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; X는 -O-, -S-, -N(R₅)-, -C(R₆)(R₇)- 또는 -Si(R₈)(R₉)-이며; Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -C(R₁₀)(R₁₁)-, -Si(R₁₂)(R₁₃)- 또는 -N(R₁₄)-이며, 단, Y₁와 Y₂가 동시에 존재하는 경우는 없고; R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헥테로아릴, -NR₁₅R₁₆ 또는 -SiR₁₇R₁₈R₁₉이나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; R₅ 내지 R₁₄ 및 R₁₅ 내지

R₁₉는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 동일하거나 상이할 수 있고; d은 1 내지 3의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₄는 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0015] 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. '(C2-C30)헤테로아릴'기는 바람직하게는 (C2-C20)헤테로아릴이다. '(C3-C30)시클로알킬'기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다.

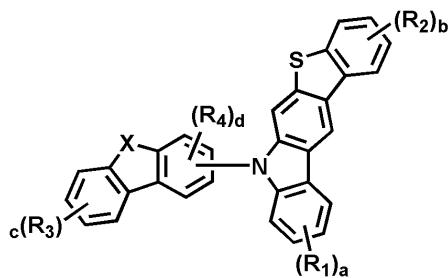
[0016] 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 6 중 어느 하나로 표시되는 유기 발광 화합물을 포함한다.

[0017] [화학식 2]



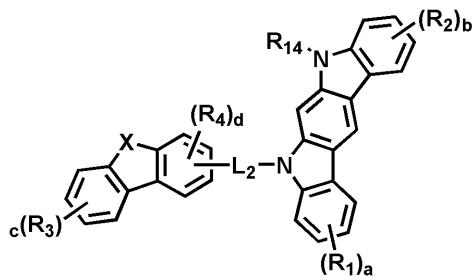
[0018]

[0019] [화학식 3]



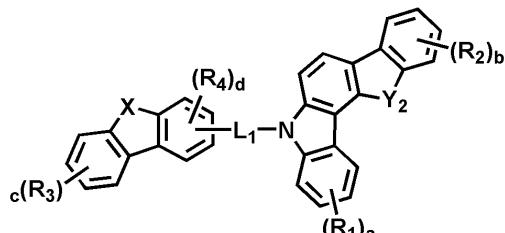
[0020]

[0021] [화학식 4]



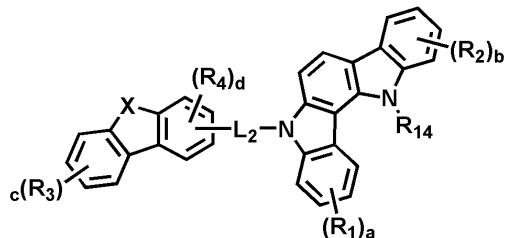
[0022]

[0023] [화학식 5]



[0024]

[0025] [화학식 6]



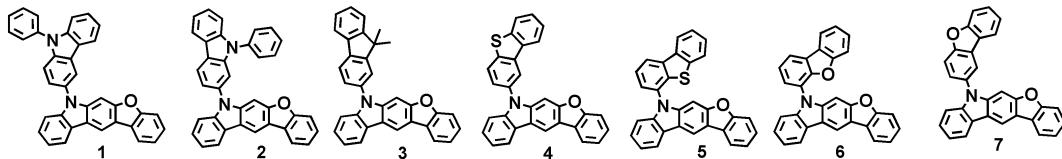
[0026]

[0027] [상기 화학식 2 내지 6에서, Y_1 은 $-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ 또는 $-Si(R_{12})(R_{13})-o$ 이고; L_1 은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; L_2 은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; Y_2 는 $-O-$, $-S-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ 또는 $-Si(R_{12})(R_{13})-$ 이고; X , R_1 내지 R_4 , a , b , c 및 d 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

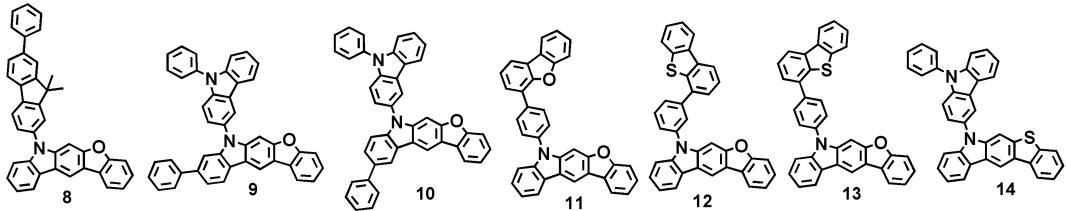
[0028] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 L_1 , R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_{14} 및 R_{15} 내지 R_{19} 에 더 치환되는 치환기는 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C2-C30)헤테로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 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 히드록실로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미한다.

[0029] 구체적으로, 상기 화학식 2 내지 6에서, L_1 은 단일결합 또는 (C6-C30)아릴렌이고; L_2 은 (C6-C30)아릴렌이고; X 는 $-O-$, $-S-$, $-N(R_5)-$, $-C(R_6)(R_7)-$ 또는 $-Si(R_8)(R_9)-$ 이며; R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, $-NR_{15}R_{16}$ 또는 $-SiR_{17}R_{18}R_{19}$ 이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; R_5 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 상기 R_6 과 R_7 및 R_{10} 과 R_{11} 은 각각 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고; R_{15} 내지 R_{19} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 또는 (C2-C30)헤테로아릴이고; 상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌, R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_{14} 및 R_{15} 내지 R_{19} 의 알킬, 아릴, 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤�ete로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤�ete로아릴, (C2-C30)헤�ete로아릴이 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

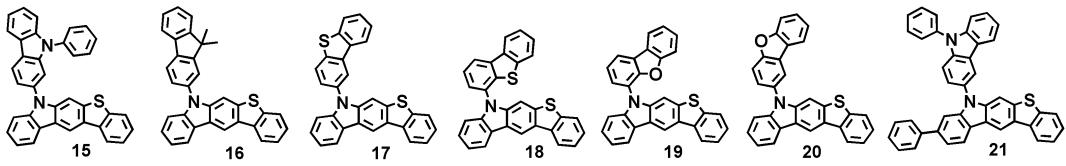
[0030] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.



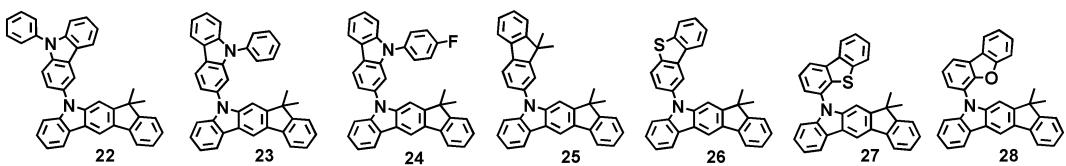
[0031]



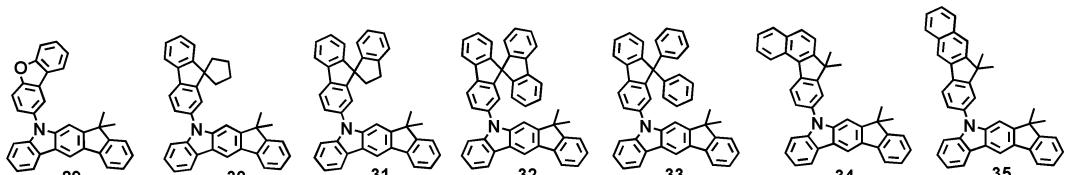
[0032]



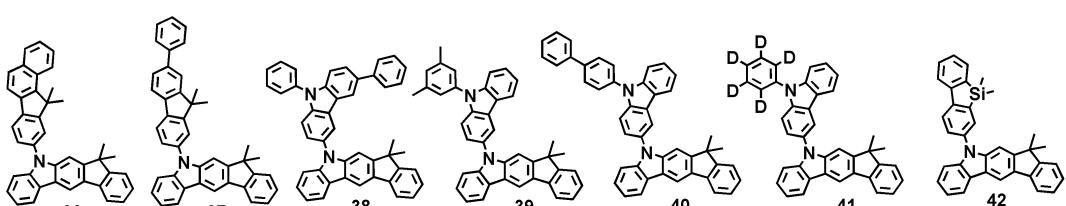
[0033]



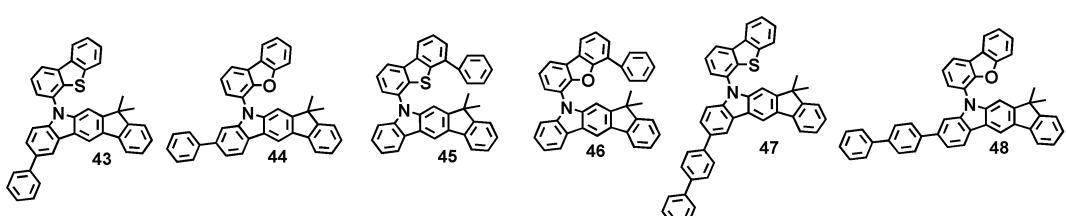
[0034]



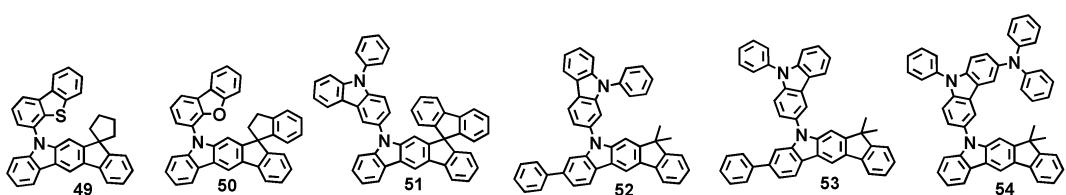
[0035]



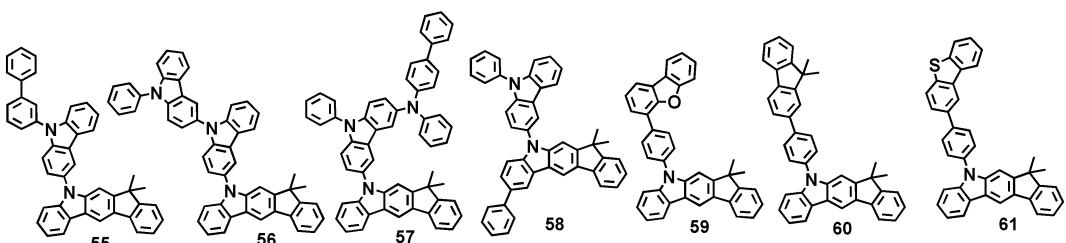
[0036]



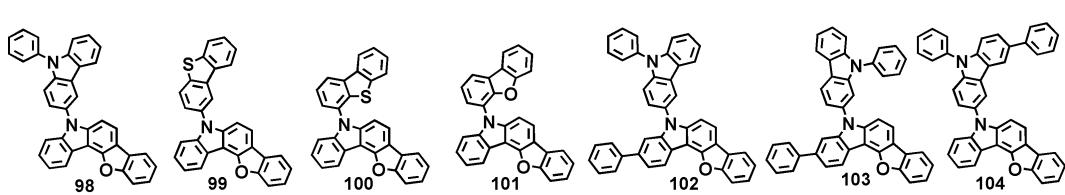
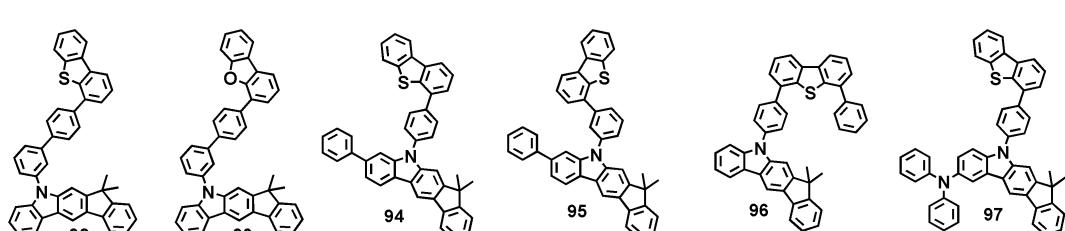
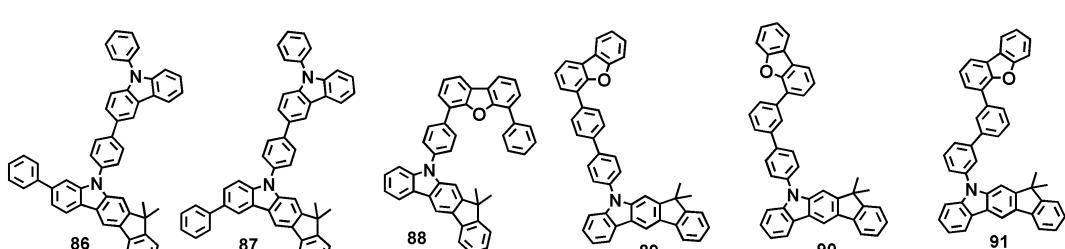
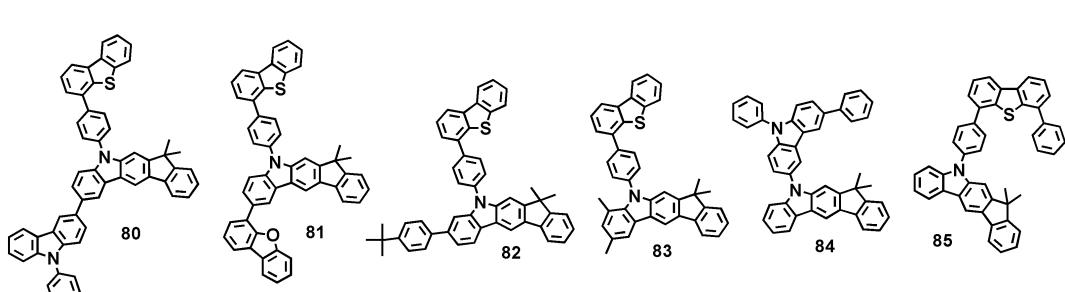
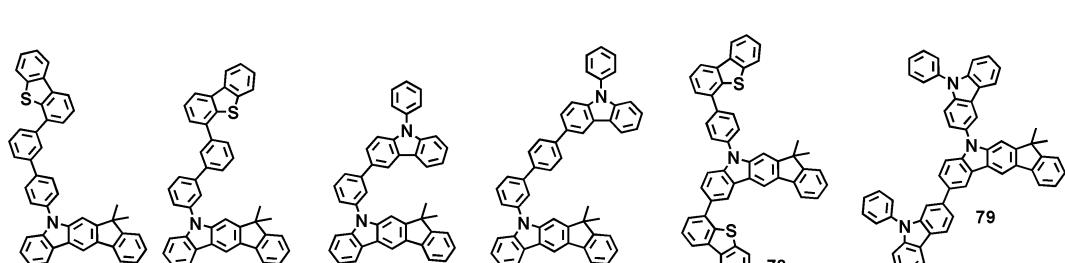
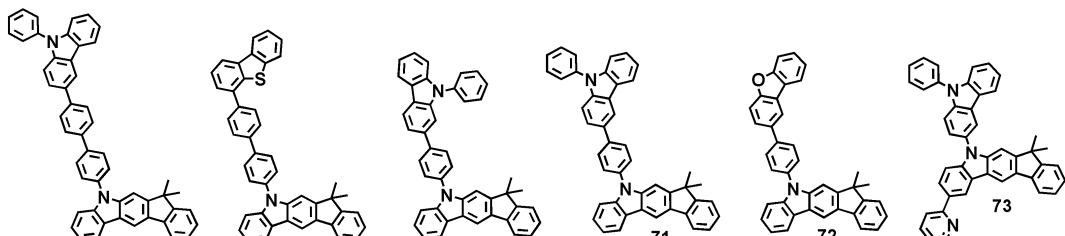
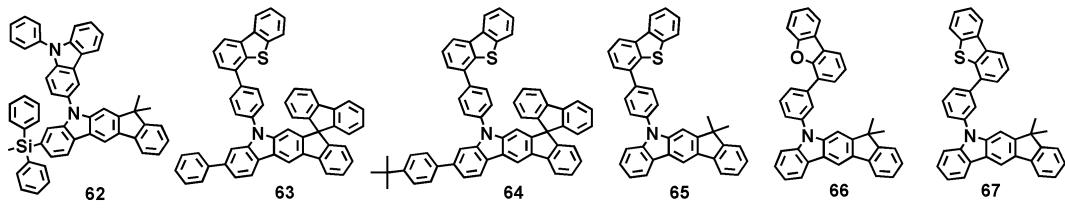
[0037]

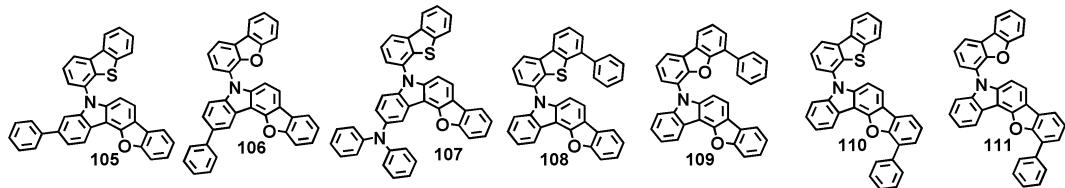


[0038]

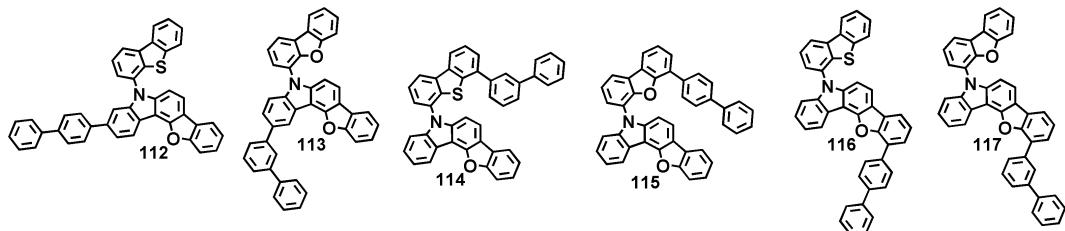


[0039]

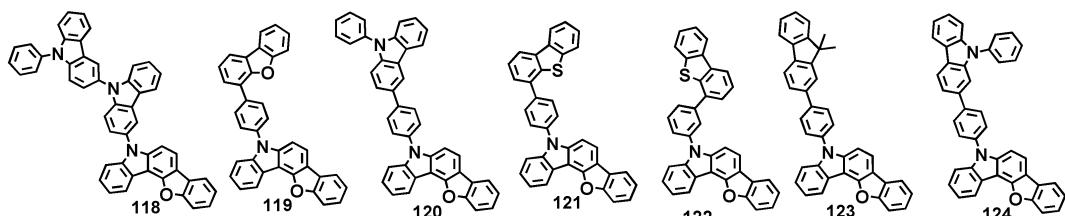




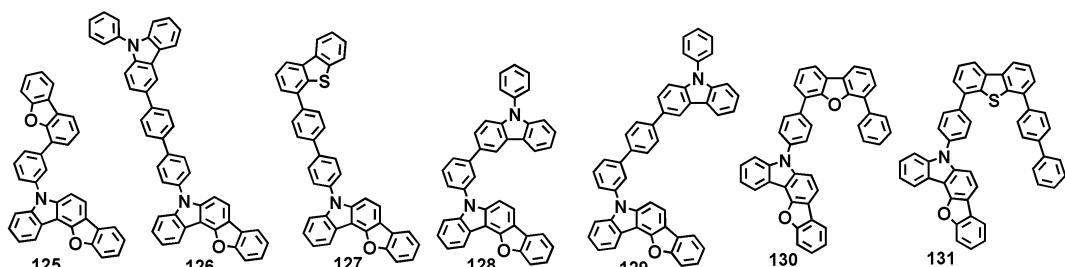
[0047]



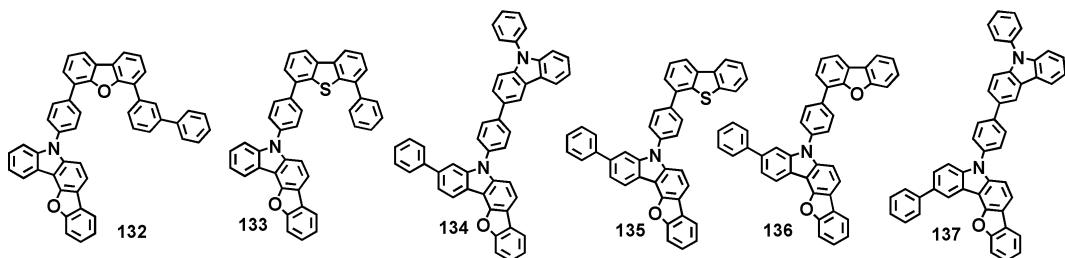
[0048]



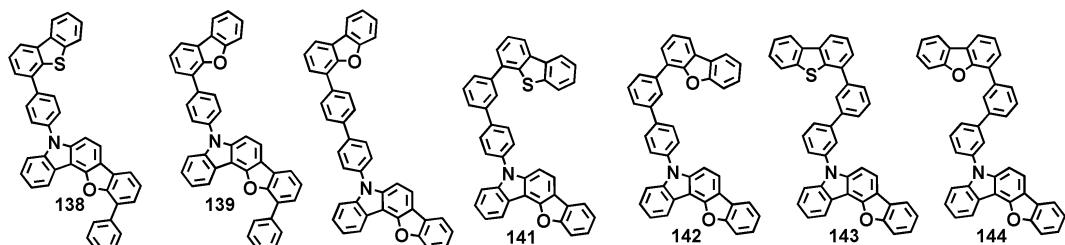
[0049]



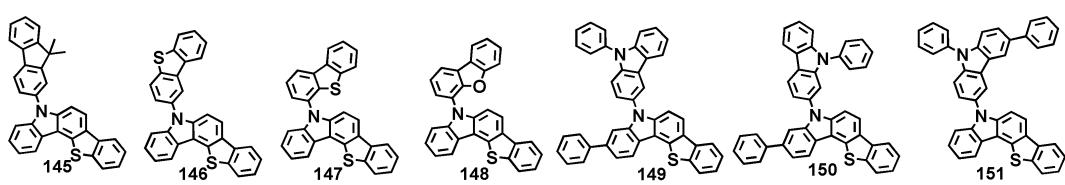
[0050]



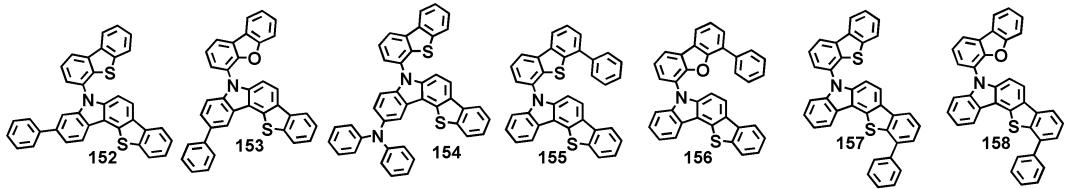
[0051]



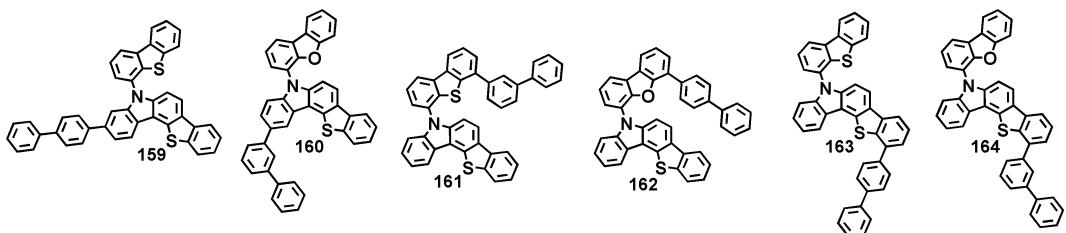
[0052]



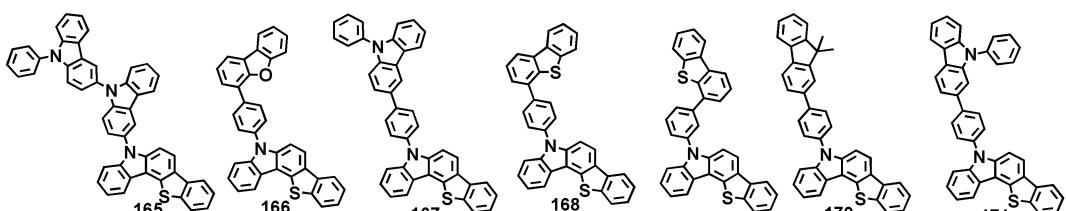
[0053]



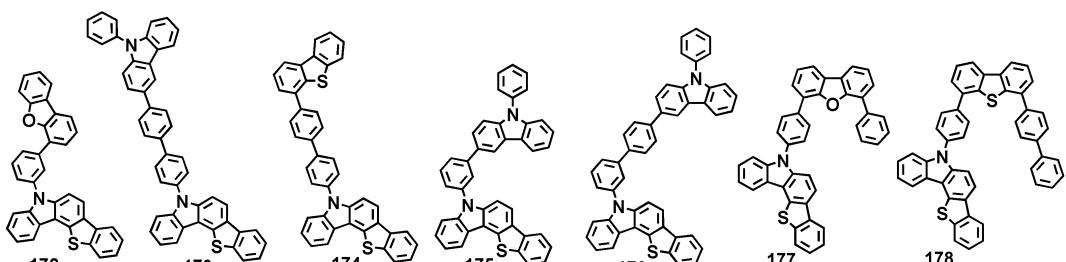
[0054]



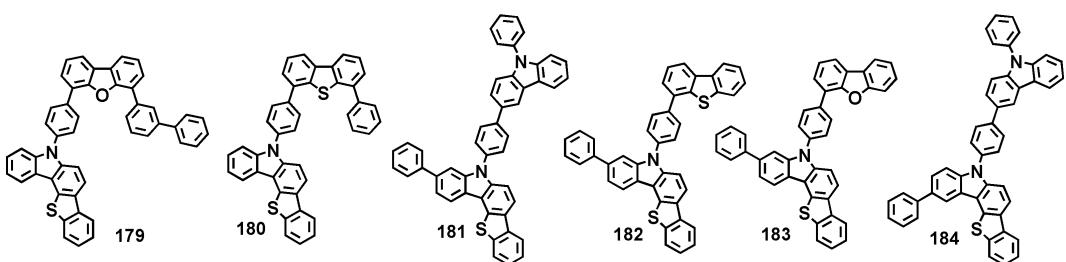
[0055]



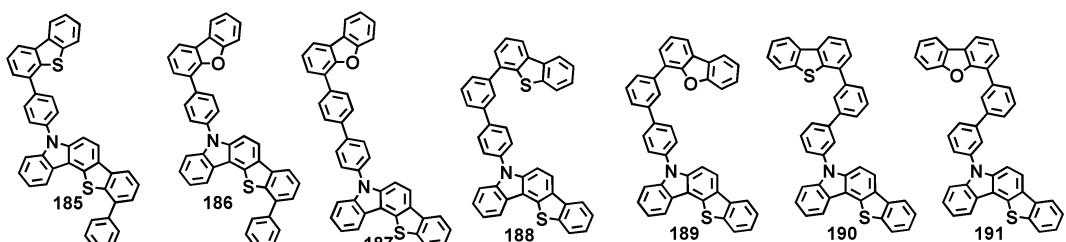
[0056]



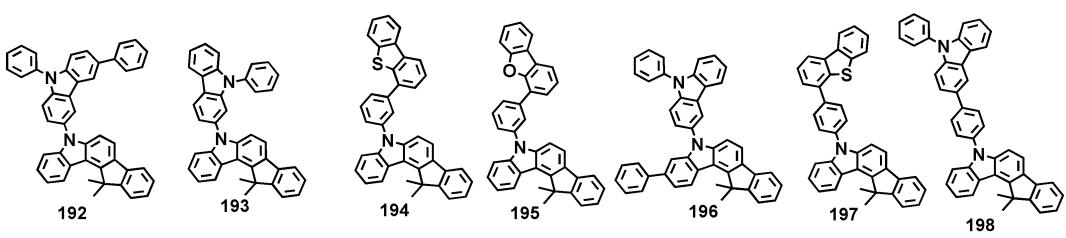
[0057]



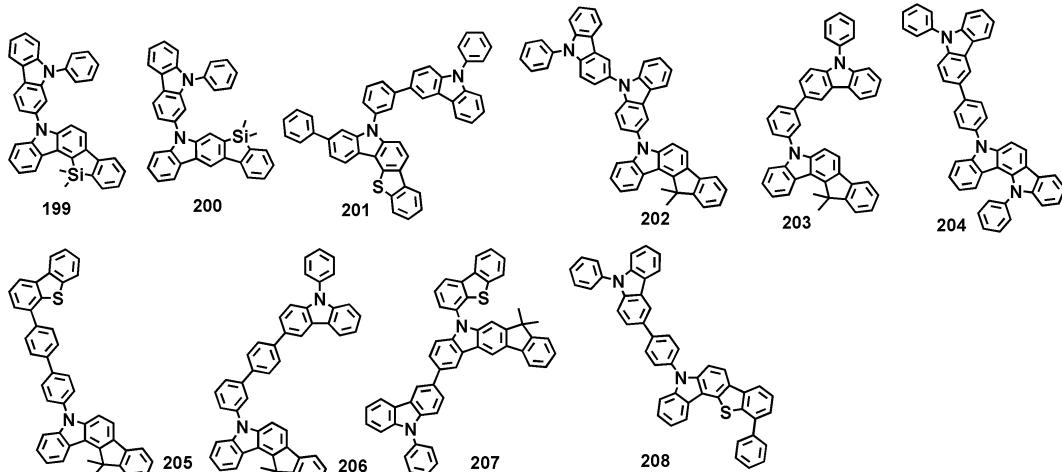
[0058]



[0059]



[0060]

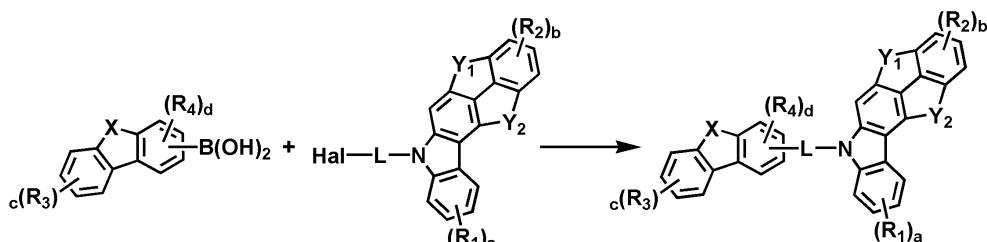


[0061]

[0062] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조될 수 있으며, 그 예를 하기 반응식 1과 2를 도시하였다.

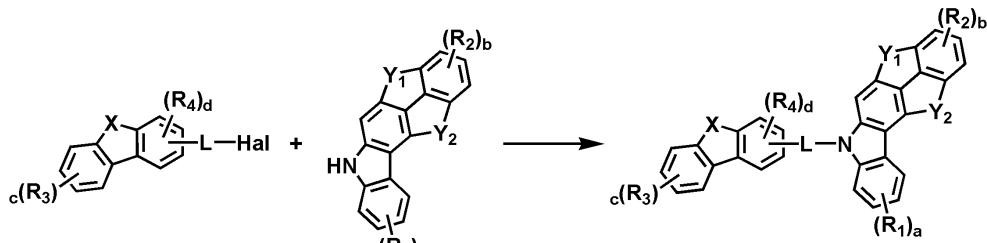
[0063]

[반응식 1]



[0064]

[반응식 2]



[0065]

[0067] [상기 반응식 1 및 2에서, L_1 , X , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_4 , R_5 내지 R_{14} , R_{15} 내지 R_{19} , a , b , c 및 d 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal 는 할로겐이다.]

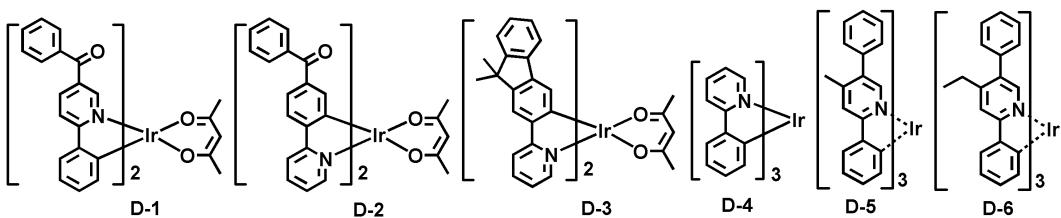
[0068]

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 유기 발광 화합물을 하나 이상 포함한다. 본 발명의 화학식 1의 유기 발광 화합물은 발광층 및 정공수송층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 이 발광층에서 상기 화학식 1의 화합물을 호스트 물질로 사용할 수 있으며 상기 화학식 1의 화합물에 다른 호스트 물질을 추가하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 정공수송층을 포함하며, 상기 화학식 1의 화합물을 정공수송재료로서 포함할 수 있다.

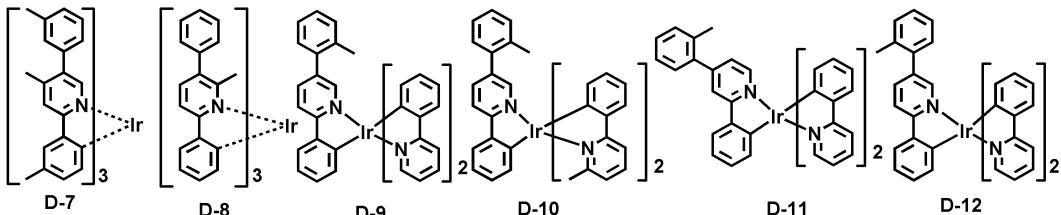
[0069]

상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물이 호스트 재료로 사용되어질 때 하나 이상의 인광 도판트 재료를 더 포함한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 좋게는 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 촉체를 사용한다.

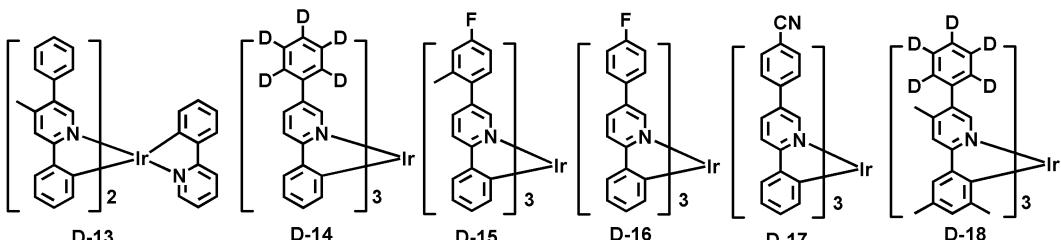
[0070] 구체적으로 상기 인광도판트 재료의 바람직한 예로는 다음과 같다.



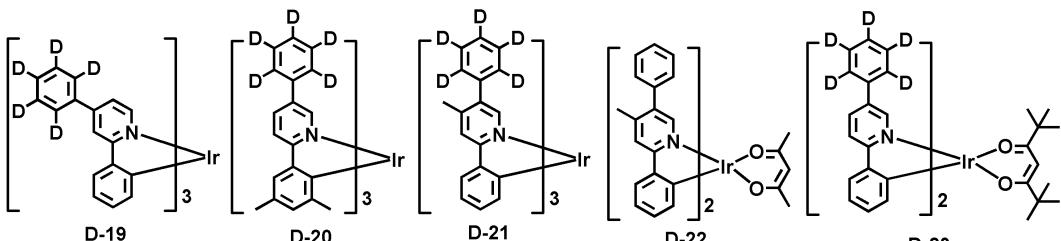
[0071]



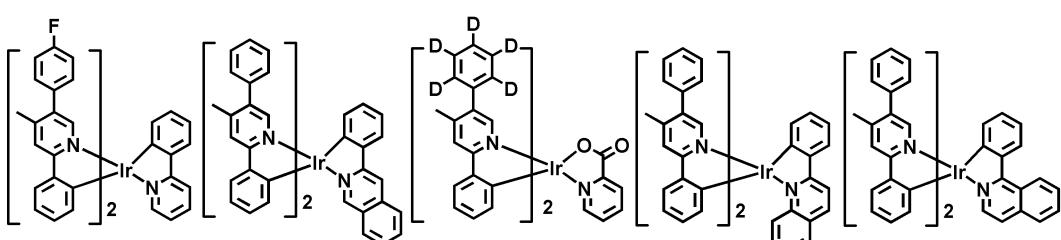
[0072]



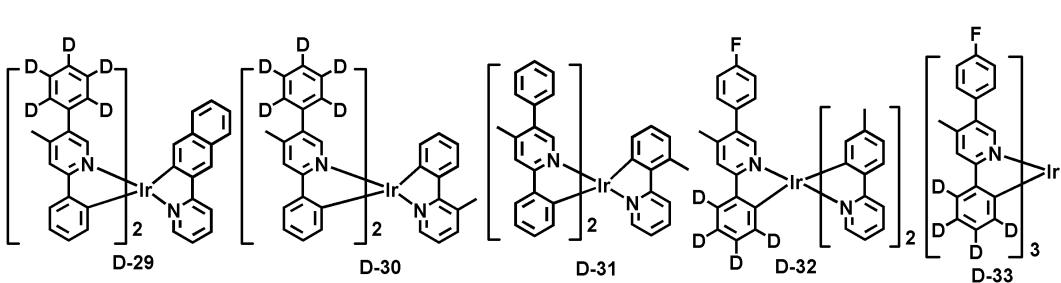
[0073]



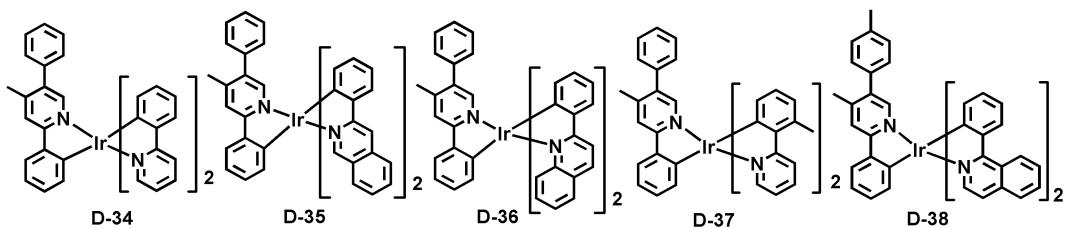
[0074]



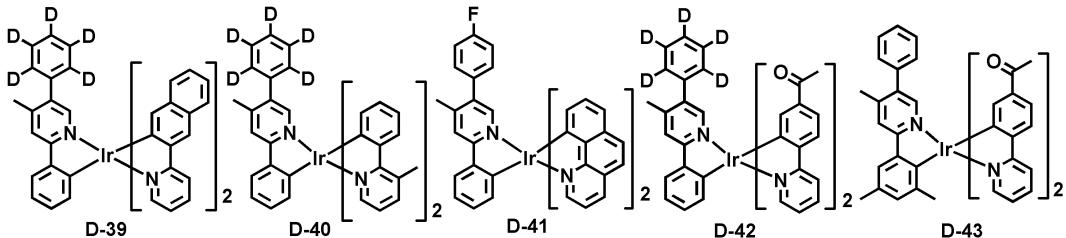
[0075]



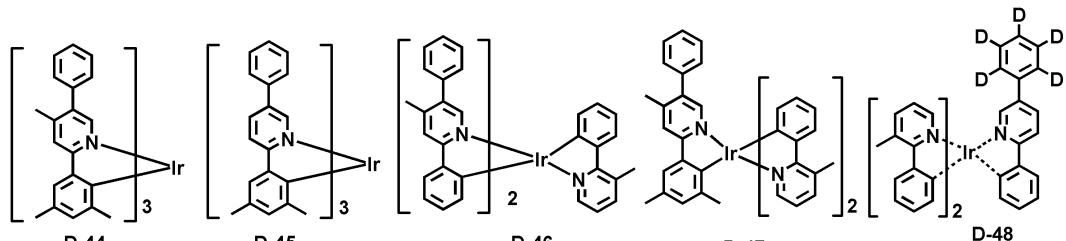
[0076]



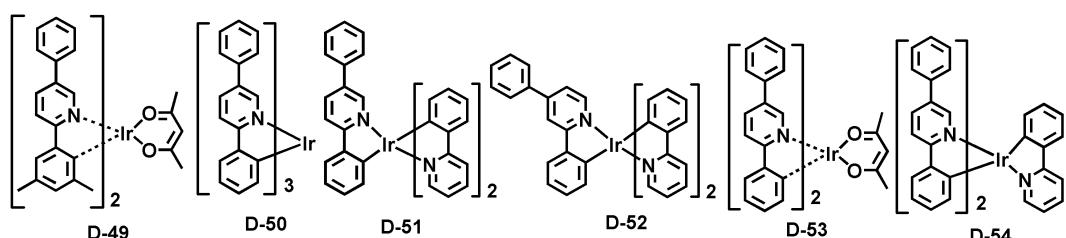
[0077]



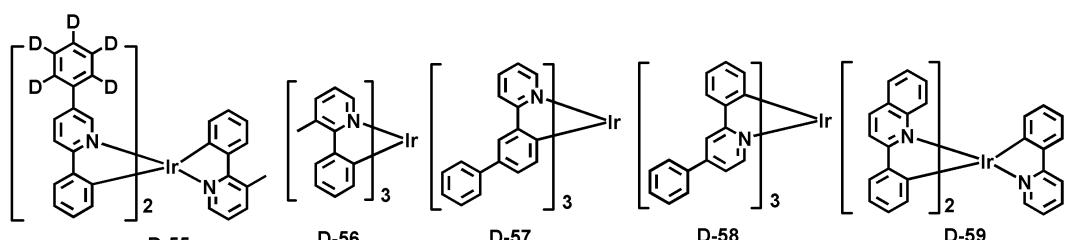
[0078]



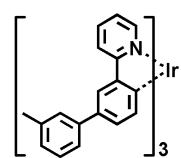
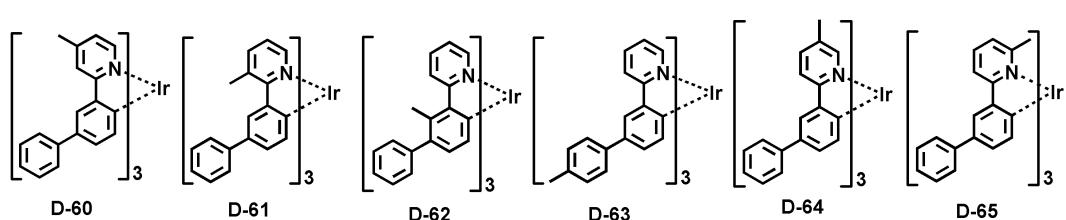
[0079]



[0080]



[0081]



[0082]

[0083] 또한, 본 발명은 유기전계발광소자용 조성물을 제공하며, 제1호스트 재료 및 제2호스트 재료를 포함하며, 상기 제1호스트 재료는 본 발명의 유기 발광 화합물을 사용한다. 이때 제 2호스트 재료의 중량비는 제1호스트 재료의

1 내지 99% 중량인 것이 바람직하다.

[0084] 또한, 제2호스트 재료는 공지된 인광 호스트라면 어느 것이든 사용가능하며, 좋게는 하기 화학식 7 및 화학식 8로 표시되는 인광 호스트로부터 선택하여 사용할 수 있다.

[0085] [화학식 7]

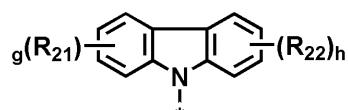
[0086] $(Cz-L_3)_e-M$

[0087] [화학식 8]

[0088] $(Cz)_f-L_3-M$

[0089] [상기 화학식 7 및 8에서,

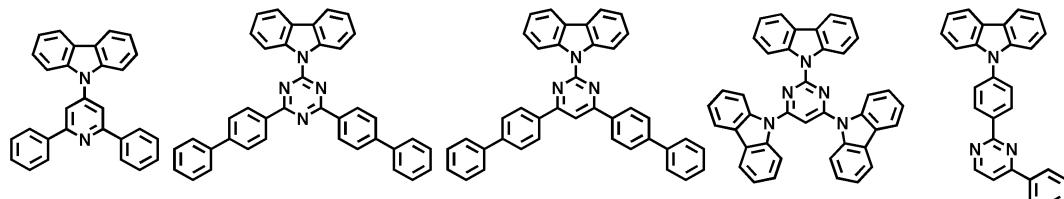
[0090] Cz는 하기 구조이며,



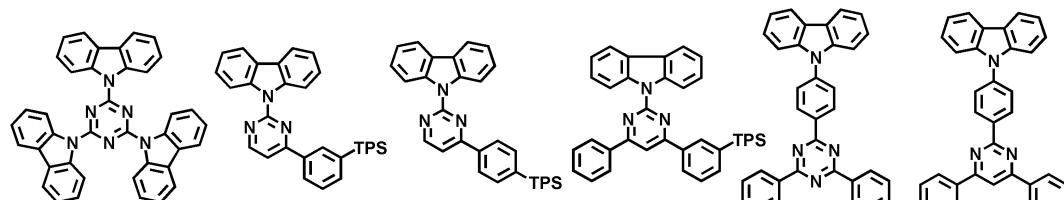
[0091]

[0092] R₂₁ 및 R₂₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴 또는 R₂₃R₂₄R₂₅Si-이며, R₂₃ 내지 R₂₅는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; 각각의 R₂₁ 또는 R₂₂은 동일하거나 상이할 수 있으며; L₃은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헥테로아릴렌이고; M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헥테로아릴이며; e 내지 h는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.]

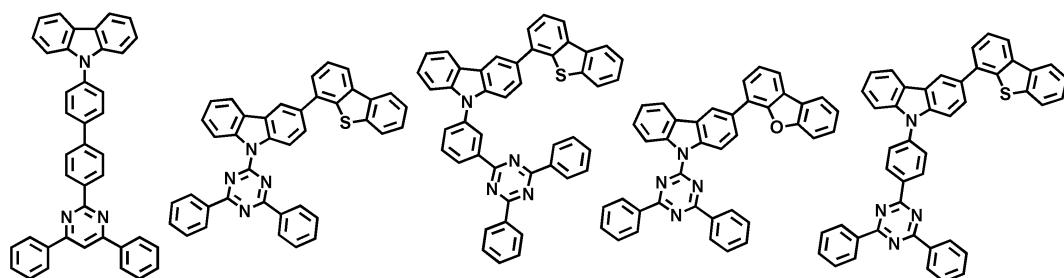
[0093] 구체적으로 상기 제2호스트 재료의 바람직한 예로는 다음과 같다.



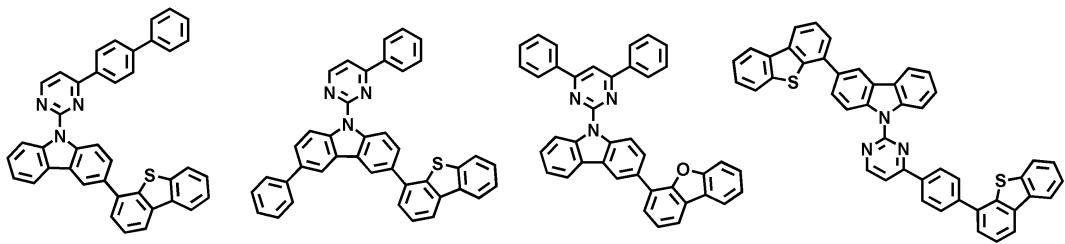
[0094]



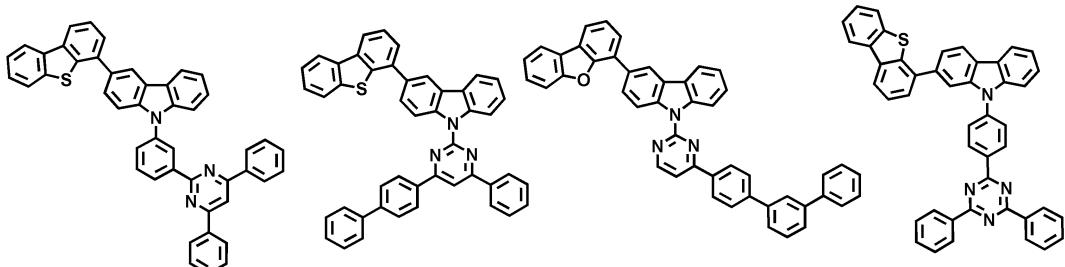
[0095]



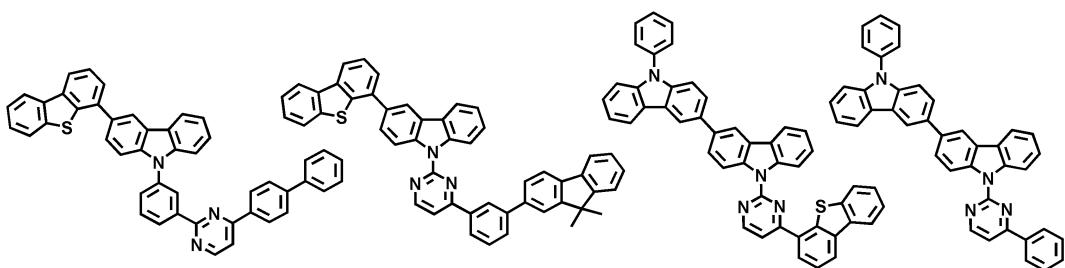
[0096]



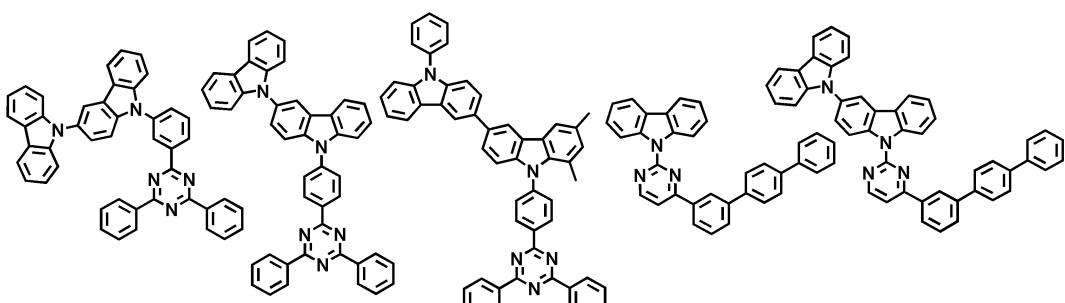
[0097]



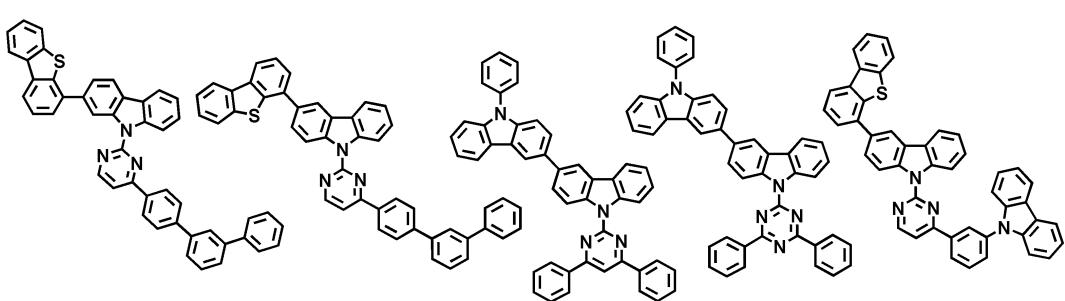
[0098]



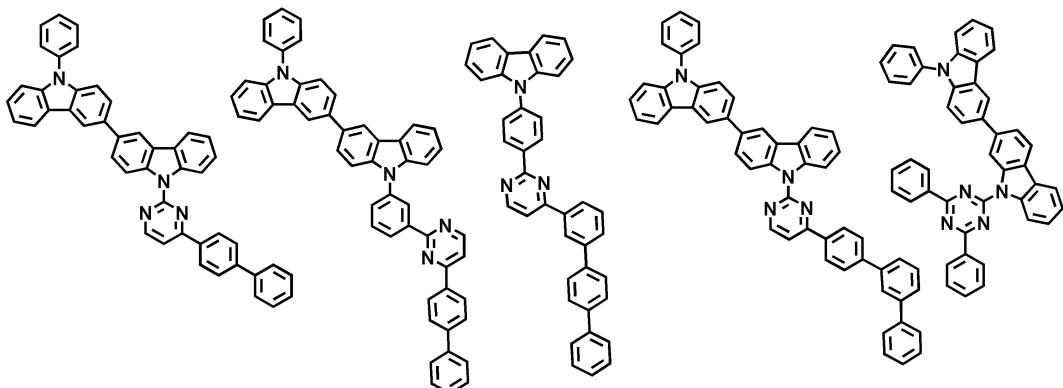
[0099]



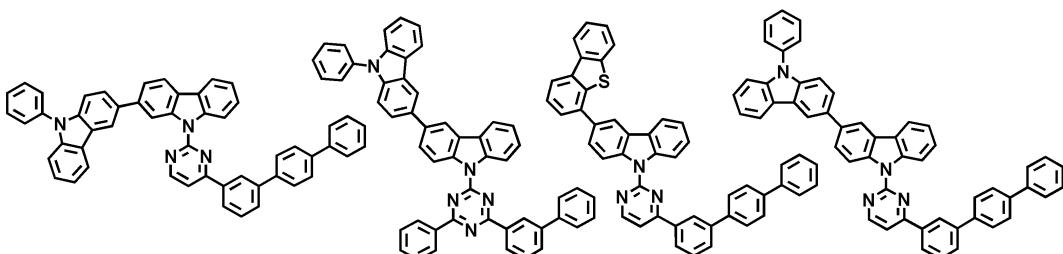
[0100]



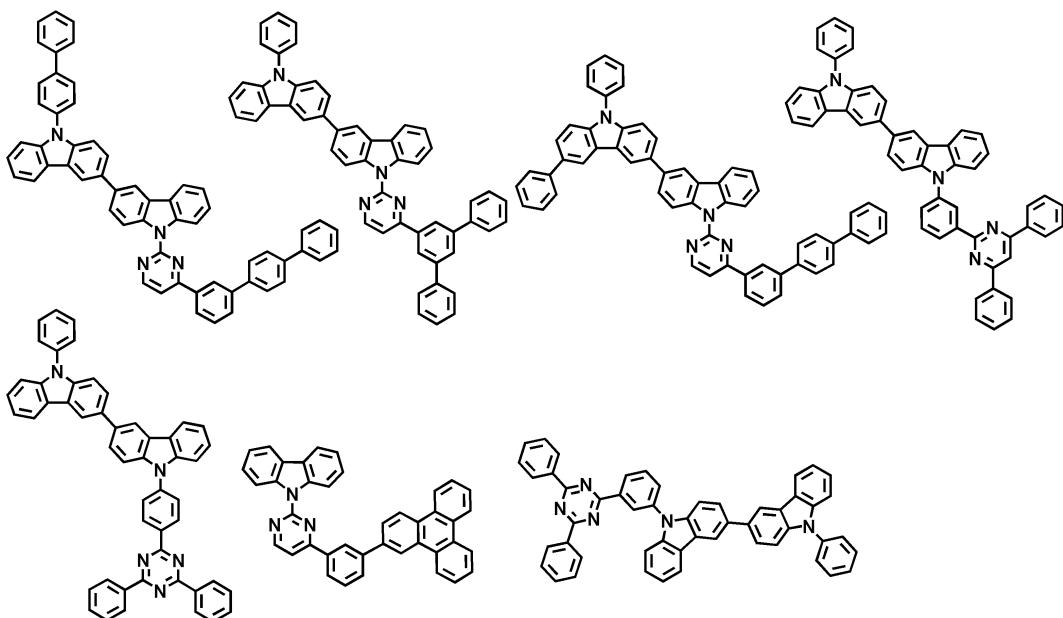
[0101]



[0102]



[0103]



[0104]

[0105] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 본 발명의 유기전계발광소자용 조성물 및 인광 도판트 재료를 포함하며, 상기 유기전계발광소자용 조성물은 호스트 재료로 사용된다.

[0106] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층에 화학식 1의 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0107] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 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.

[0108] 또한, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

[0109] 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 금

속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이전에 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.

[0110] 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 토류금속, 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.

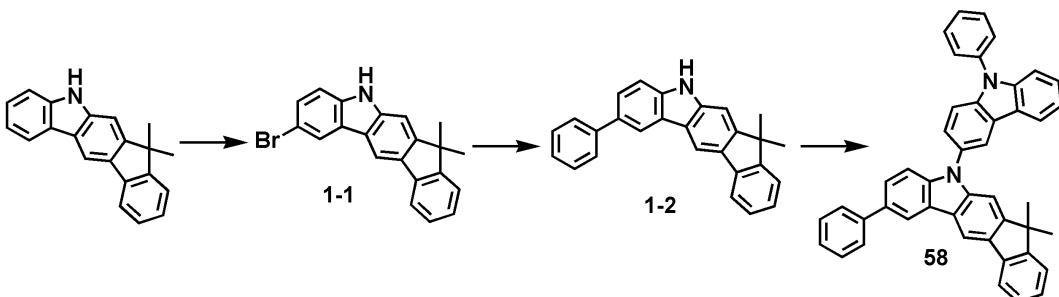
발명의 효과

[0111] 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 발광 화합물은 인광호스트재료, 정공수송재료 및 혼합호스트재료로 사용되어지며, 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

[0112] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0113] [제조예 1] 화합물 58의 제조



[0114]

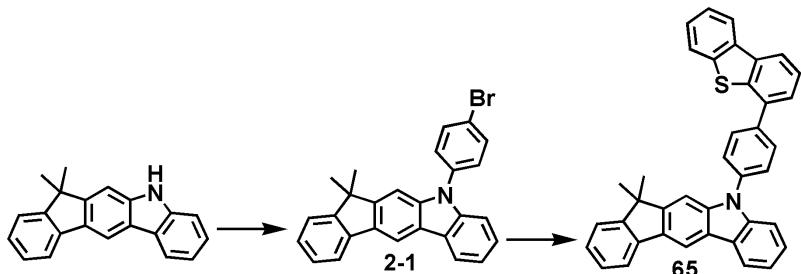
[0115] 화합물 1-1의 제조: 1,3-디하이드로-3,3-디메틸인데노[2,1-b]카바졸(1,3-dihydro-3,3-dimethylindeno[2,1-b]carbazole) 10g(0.035mol)에 DMF 500mL를 넣고 0°C에서 10분간 교반한다. NBS 6.0g(0.03mol)를 DMF 350mL에 넣고 녹인 후 상기 DMF 용액에 천천히 첨가하고, 0°C에서 6시간 동안 교반한다. 반응이 종결되면, 중류수로 중화하고, 에틸아세테이트(EA)로 추출한다. 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 10g(78%)를 얻었다.

[0116] 화합물 1-2의 제조: 화합물 1-1 9.0g(0.024mol), 폐닐보론산 3.6g(0.029mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.4g(0.0012mmol), K_2CO_3 (2M) 37mL, EtOH 37mL과 틀루엔 75mL를 혼합한 후 120°C로 가열하고 4시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼으로 정제하여 화합물 1-2 5.9g(66%)를 얻었다.

[0117] 화합물 58의 제조: 화합물 1-2 5.9g(0.016mol), 3-브로모-9-페닐-9H-카바졸 6.3g(0.019mol), CuI 1.5g(0.008mol), K_3PO_4 10.4g(0.049mol), 에틸렌디아민(EDA) 1.1mL(0.016mol)과 틀루엔 150mL를 혼합한 후 120°C로 가열시키고 12시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO_4 로 건

조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼로 정제하여 화합물 58 4.0g(40%)를 얻었다.

[0118] [제조예 2] 화합물 65의 제조℃

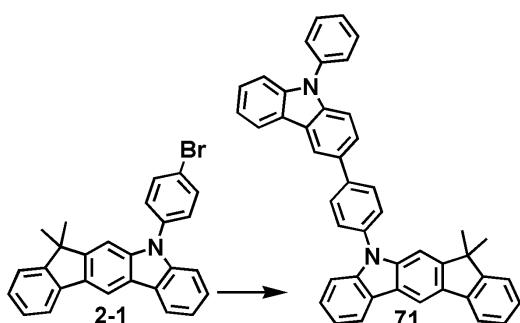


[0119]

[0120] 화합물 2-1의 제조: 1,3-디하이드로-3,3-디메틸인데노[2,1-b]카바졸(1,3-dihydro-3,3-dimethylindeno[2,1-b]carbazole) 5g(17.6mmol), 4-브로모아이오도벤젠 12.5g(44mmol), CuI 1.7g(8.8mmol), K₃PO₄ 11g(53mmol), EDA 2.4ml(35mmol)과 틀루엔 90ml를 혼합하고, 120℃에서 18시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 셧어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 조생성물을 MC로 실리카 필터하여 흰색 고체의 화합물 2-1 6.8g(88%)를 얻었다.

[0121] 화합물 65의 제조: 화합물 2-1 6.8 g (15.5 mmol), 디벤조[b,d]티오펜-4일보론산(dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid) 4.6 g (20 mmol), Pd(PPh₃)₄ 896mg(0.77mmol), K₂CO₃ 5.3g(38.8mmol), 틀루엔 80ml, EtOH 20ml과 중류수 20ml를 혼합하고, 120℃에서 4.5시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 셧어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한다. 얻어진 조생성물을 MC와 헥сан을 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제한 다음, 틀루렌으로 재결정하여 화합물 65 6.2g(71%)를 얻었다.

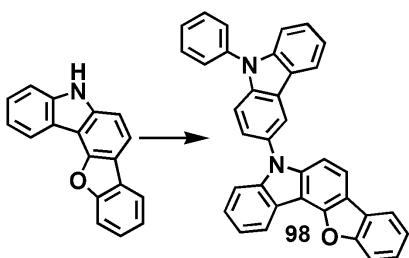
[0122] [제조예 3] 화합물 71의 제조



[0123]

[0124] 화합물 2-1 3.5g(0.007mol), 9-페닐-9H-카바졸-3-일보론산 2.7g(0.009mol), Pd(PPh₃)₄ 461mg(0.3mmol), K₂CO₃(2M) 12ml, EtOH 12ml과 틀루엔 24ml를 첨가한 후 120℃로 가열시키고 8시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 셧어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼으로 정제하여 화합물 71 2.0g(41%)를 얻었다.

[0125] [제조예 4] 화합물 98의 제조

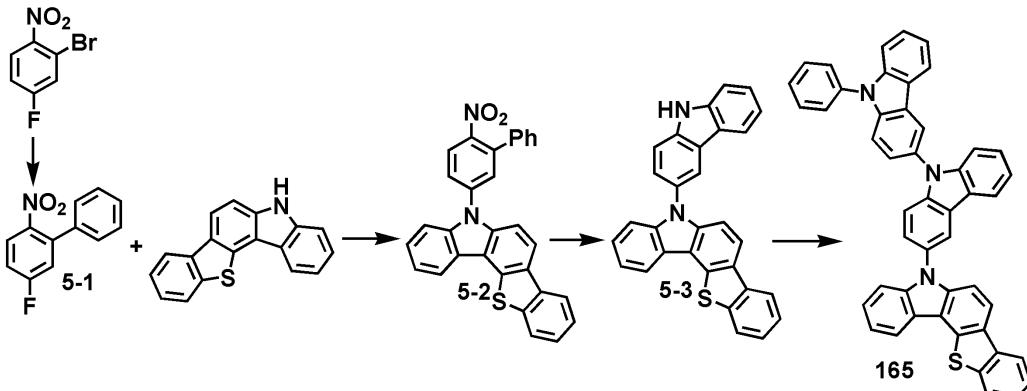


[0126]

[0127] 5H-벤조퓨로[3,2-c]카바졸(5H-benzofuro[3,2-c]carbazole) 6.0g (0.02mol), 3-브로모-9-페닐-9H-카바졸 9.7g(0.03mol), CuI 1.9g(0.01mol), K₃PO₄ 12.7g(0.06mol), EDA 1.3ml(0.02mol)과 틀루엔 150ml를 혼합한 후

120°C로 가열시키고 12시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼으로 정제하여 화합물 98 6g(51%)를 얻었다.

[0128] [제조예 5] 화합물 165의 제조



[0129]

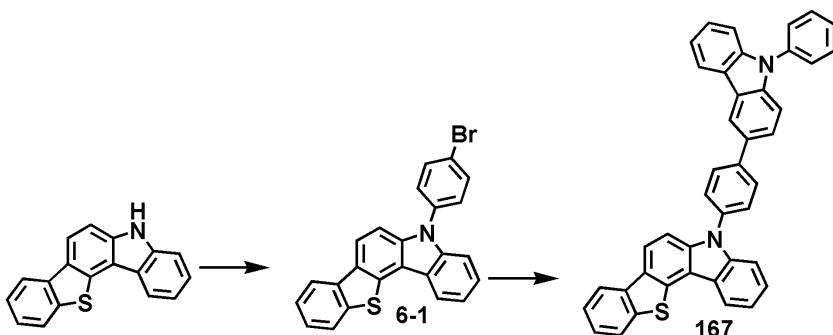
[0130] 화합물 5-1의 제조: 2-브로모-4-플루오로나이트로벤젠 15g(68mmol), 페닐보론산 9.1g(75mmol), Pd(PPh₃)₄ 3.5g(2.72mmol), Na₂CO₃ 18g(170mmol), 톨루엔 270ml, EtOH 90ml과 증류수 90ml을 혼합하고, 100°C에서 2시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 MC와 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-1 9.2g(62%)를 얻었다.

[0131] 화합물 5-2의 제조: 5H-[1]벤조티에노[3,2-c]카바졸(5H-[1]Benzothieno[3,2-c]Carbazole) 8.8g(40.5mmol)과 DMF 180ml을 혼합하고 교반시키면서 NaH 1.9g(60% dispersion in mineral oil, 49mmol)을 넣고 30분간 교반한다. 반응 혼합물에 화합물 5-1 11g(16.5mmol)을 20mL DMF에 녹인 용액을 천천히 적가한다. 적가가 끝난 다음 상온에서 4시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 MC와 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 고체의 화합물 5-2 19g(100%)를 얻었다.

[0132] 화합물 5-3의 제조: 화합물 5-2 19g(40.3mmol), P(OEt)₃ 80ml과 1,2-디클로로벤젠 120ml을 혼합하고, 140°C에서 3시간동안 교반하였다. 진공증류(Vacuum distillation)한 조 생성물을 MC와 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-3 12g(68%)를 얻었다.

[0133] 화합물 165의 제조: 화합물 5-3 10g(22.8mmol), 3-브로모-9-페닐카바졸 8g(25mmol), CuI 2g(11.4mmol), EDA 1.5ml(22.8mmol), K₃PO₄ 12g(57mmol)과 톨루엔 200ml을 혼합하고, 120°C에서 밤새도록 교반한다. 반응이 끝나면 증류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 MC와 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 165 11g(71%)를 얻었다.

[0134] [제조예 6] 화합물 167의 제조



[0135]

[0136] 화합물 6-1의 제조: 5H-[1]벤조티에노[3,2-c]카바졸(5H-[1]Benzothieno[3,2-c]Carbazole) 10g(36.6mmol), 아이오도-4-브로모벤젠 20g(73.2mmol), CuI 3.5g(18.3mmol), EDA 4.5ml(73.2mmol), K₃PO₄ 19.4g(91.5mmol)과 톨루엔

200ml을 넣고, 120°C에서 밤새도록 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 MC와 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 **6-1** 7.7g(49%)를 얻었다.

[0137] 화합물 167의 제조: 화합물 **6-1** 3.5g(9mmol), 9-페닐-9H-카바졸-3-일보론산 2.6g(8mmol), Pd(PPh₃)₄ 280mg(0.2mmol), Na₂CO₃ 2.56g(24mmol), 톨루엔 60ml, EtOH 12ml과 중류수 12ml을 넣고, 110°C에서 1.5시간동안 교반한다. 반응이 끝나면 중류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한다. 얻어진 조 생성물을 MC와 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제한 다음, 톨루렌으로 재결정하여 화합물 **167** 3.9g(75%)를 얻었다.

[0138] 상기 제조에 1 내지 6의 방법으로 하기 표 1에 본 발명의 유기 발광 화합물을 제조하였으며, 하기 표 1에 수율, MS/EIMS, UV, PL 및 녹는점(mp)를 기재하였다.

표 1

화합물	수율(%)	MS/EIMS		UV(nm)	PL(nm)	mp(°C)
		Found	Calculated			
58	54	600.89	600.75	312	380	190
65	71	541.33	541.70	308	389	230
68	55	676.65	676.84	356	387	288
71	62	600.23	600.75	310	388	286
76	73	600.25	600.75	324	389	182
77	52	676.46	676.84	308	387	128
98	66	497.91	498.57	310	382	140
120	71	575.31	574.67	312	382	199
165	68	679.55	679.83	308	383	241
167	75	590.45	590.73	302	387	175
204	65	648.22	649.78	310	386	267

[0140] [실시예1] 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0141] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 훌더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N¹-([1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N⁴-다이페닐벤젠-1,4-다이아민)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 본 발명의 유기 발광 화합물 **65**을 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 9-(3-(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)-9'-페닐-9H,9'H-3,3'-바이카바졸을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 트리스(4-메틸-2,5-디페닐페리딘)아리듐(D-5)을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 15중량%으로 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-다이(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은속도로 증발시켜 50중량%으로 도핑함으로서 30nm의 전자 전달층을 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.

[0142] 그 결과, 11.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 4675 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

- [0143] [실시예2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0144] 정공전달층으로서 화합물 68을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0145] 그 결과, 17.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 8000 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0146] [실시예3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0147] 정공전달층으로서 화합물 71을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0148] 그 결과, 4.79 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2200 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0149] [실시예4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0150] 정공전달층으로서 화합물 58을 사용하고 호스트로서 9-페닐-10-(4-페닐나프탈렌-1-일)안트라센과 (E)-9,9-다이메틸-7-(4-(나프탈렌-2-일(페닐)아미노)스티릴)-N,N-다이페닐-9H-플루오렌-2-아민을 사용 한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0151] 그 결과, 55.6 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 4000 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0152] [실시예5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0153] 정공전달층으로서 화합물 76을 외에는 실시예4와 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0154] 그 결과, 22.7 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1500 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0155] [실시예6] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0156] 정공전달층으로서 화합물 77을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0157] 그 결과, 4.3 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2030 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다
- [0158] [실시예7] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0159] 정공전달층으로서 화합물 98을 외에는 실시예4와 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0160] 그 결과, 37.9 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2500 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0161] [실시예8] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0162] 정공전달층으로서 화합물 120을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0163] 그 결과, 11.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 5050 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다
- [0164] [실시예9] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0165] 정공전달층으로서 화합물 165을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0166] 그 결과, 7.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 3030 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다
- [0167] [실시예10] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0168] 정공전달층으로서 화합물 167을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0169] 그 결과, 13.4 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 5995 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다
- [0170] [실시예11] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0171] 정공전달층으로서 화합물 204을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0172] 그 결과, 7.3 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 3030 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다
- [0173] [실시예12] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0174] 정공전달층으로서 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐을 20nm 두께로 증착

하고 발광층으로서 화합물 65와 9-(4,6-다이(바이페닐-4-일)-1,3,5-트리아진-2-일)-9H-카바졸 두 물질을 각 다른 셀에서 같은속도로 증발시켜 50중량%으로 도핑함으로서 호스트로 사용 하고 도판트로서 트리스(4-메틸-2,5-디페닐페리딘)이리듐(D-5) 15중량%으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작 하였다. 그 결과, 5.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2200 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다

[0175] [비교예1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0176] 정공전달층으로서 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐을 20nm 두께로 증착하였고 발광재료로서 호스트에는 4,4'-N,N'-다이카바졸-바이페닐, 도판트로는 트리스(2-페닐페리딘)이리듐(D-4)을 사용하고, 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)4-페닐페놀레이트을 10nm 두께로 증착한 것과 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0177] 그 결과, 3.20 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1110 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.

[0178] [비교예2] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0179] 정공전달층으로서 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐을 20nm 두께로 증착하였고 발광재료로서 호스트에는 9-페닐-10-(4-페닐나프탈렌-1-일)안트라센, 도판트로는 (E)-7-(4-(다이페닐아미노)스티릴)-9,9-다이메틸-N,N-다이페닐-9H-플루오レン-2-아민을 사용하고, 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착한것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0180] 그 결과, 91.8 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 5050 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

[0181] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 사용한 소자는 발광특성이 뛰어나다.

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	KR1020130084093A	公开(公告)日	2013-07-24
申请号	KR1020120004841	申请日	2012-01-16
[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	AHN HEE CHOON 안희춘 KIM YOUNG GIL 김영길 KANG HEE RYONG 강희룡 YANG JEONG EUN 양정은 SHIN HYO NIM 신효님 LEE TAE JIN 이태진 LEE KYUNG JOO 이경주 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	안희춘 김영길 강희룡 양정은 신효님 이태진 이경주 권혁주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 C07D491/04		
CPC分类号	H01L51/0072 C07B59/002 C07D209/82 C07D209/94 C07D405/04 C07D409/10 C07D495/04 C07F7/0812 C07F7/10 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0071 H01L51/0074 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L2251/5384 H05B33/14		
代理人(译)	张本勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供一种新型有机发光化合物用于磷光主体材料，空穴传输材料和混合主体材料和电子传输效率高，在元件制造中防止结晶，分层优良和电流该装置的特性得到改善。组成：有机层包含有机发光化合物。有机层包含发光层。并且有机发光化合物用作发光层的主体材料。发光层还包括磷光体掺杂剂材料.COPYRIGHT KIPO 2013

