

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0124957 (43) 공개일자 2017년11월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>C07C 13/66</i> (2006.01) <i>C07C 211/54</i> (2006.01) <i>H01L 51/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/50</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C09K 11/06</i> (2013.01) <i>C07C 13/66</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2017-0024353 (22) 출원일자 2017년02월23일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 1020160054769 2016년05월03일 대한민국(KR)		(71) 출원인 롬엔드하스전자재료코리아유한회사 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동) (72) 발명자 오홍세 경기도 화성시 삼성1로5길 20 김영광 경기도 화성시 삼성1로5길 20 (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용하면, 발광 특성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 211/54 (2013.01)

H01L 51/0054 (2013.01)

H01L 51/006 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

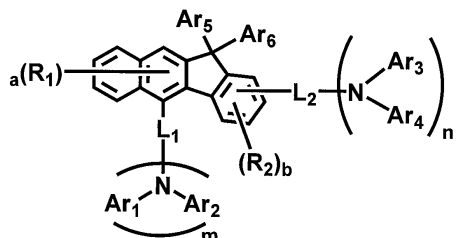
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar₁ 내지 Ar₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 스피로[플루오렌-(C3-C30)시클로알칸]일거나; Ar₁과 Ar₂, Ar₃과 Ar₄ 그리고 Ar₅와 Ar₆는 서로 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고;

L₂는 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며, 단, n이 0인 경우, L₂는 존재하지 않고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₁R₁₂, -SiR₁₃R₁₄R₁₅, -SR₁₆, -OR₁₇, 시아노, 니트로, 또는 하이드록시이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R₁₁ 내지 R₁₇는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

m은 1 내지 2의 정수이며, m이 2인 경우 각각의 NAr₁Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있고;

n은 0 내지 2의 정수이며, n이 2인 경우 각각의 NAr₃Ar₄는 동일하거나 상이할 수 있고;

a는 1 내지 5의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁은 동일하거나 상이할 수 있고;

b는 1 내지 4의 정수이며, b가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₂는 동일하거나 상이할 수 있고;

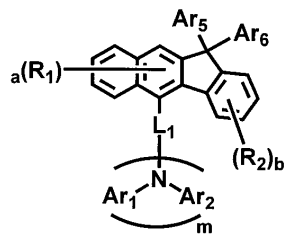
상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;

상기 헤테로시클로알킬은 O, S 및 N에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

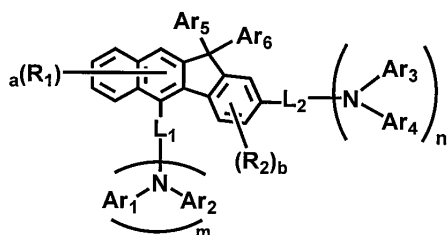
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 및 3 중 어느 하나로 표시되는, 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

Ar₁ 내지 Ar₆, L₁, L₂, R₁, R₂, a, b, m 및 n은 청구항 1에서 정의된 것과 같다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar₁ 내지 Ar₆, L₁, L₂, R₁, R₂, 및 R₁₁ 내지 R₁₇에서 치환 알킬(렌), 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 치환 헤테로시클로알킬, 치환 아르알킬, 및 치환 스피로[플루오렌-(C3-C30)시클로알칸]일의 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 이상인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 스피로[플루오렌-(C5-C8)시클로알칸]일이고;

Ar₅ 및 Ar₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 (5-15원) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며;

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴렌이고;

L₂는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이며, 단, n이 0인 경우, L₂는 존재하지 않고;

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 비치환된 스피로[플루오렌-시클로헥산]일, 또는 비치환된 스피로[플루오렌-시클로헥산]일이고;

Ar₅ 및 Ar₆은 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 (5-15원) 단일환의 치환족 고리를 형성할 수 있으며;

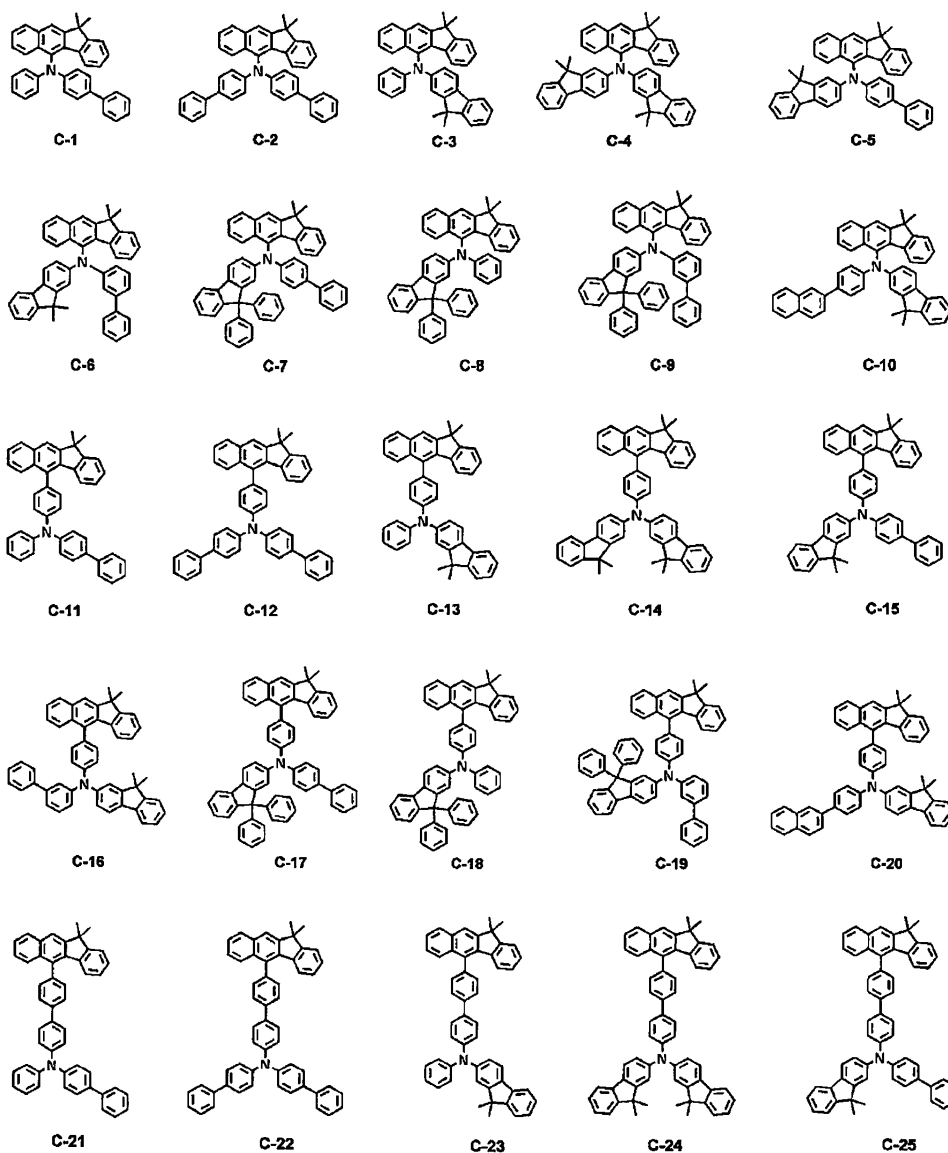
L₁은 단일결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴렌이고;

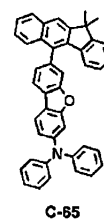
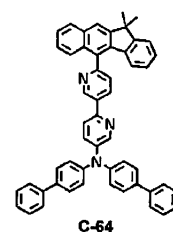
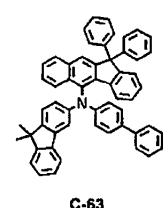
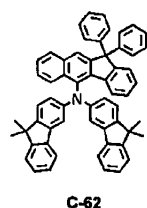
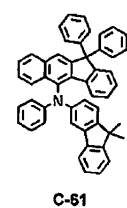
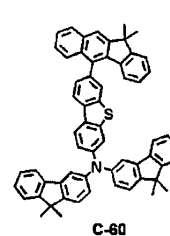
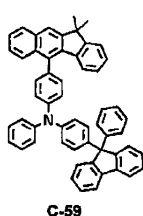
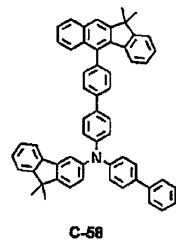
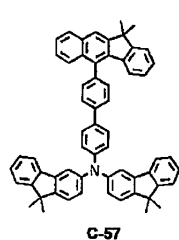
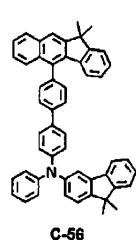
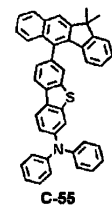
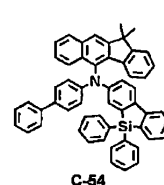
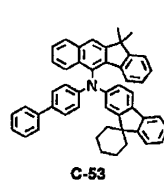
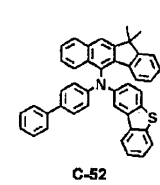
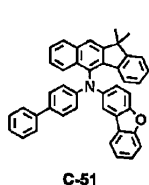
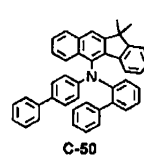
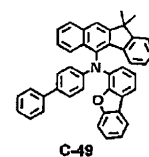
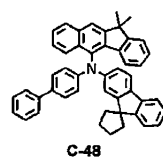
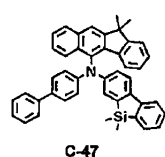
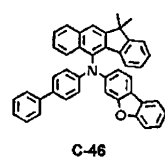
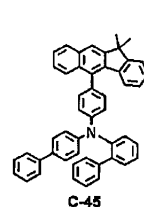
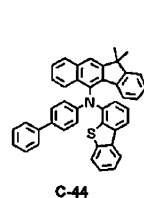
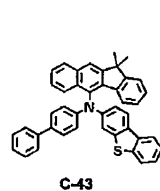
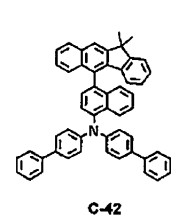
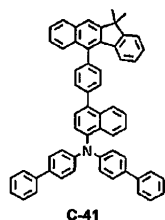
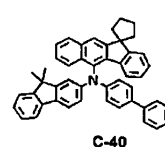
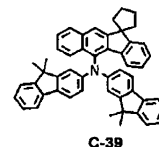
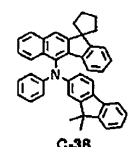
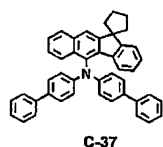
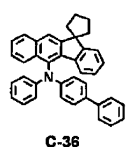
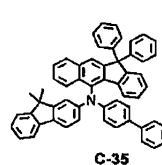
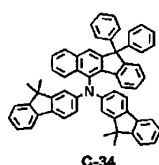
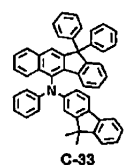
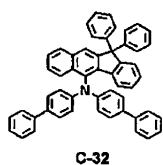
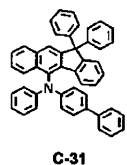
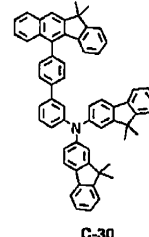
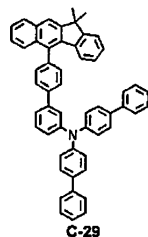
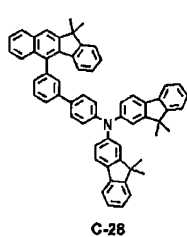
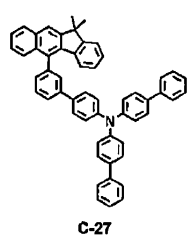
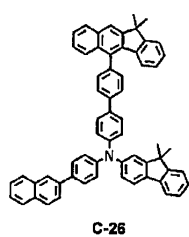
L₂는 단일결합, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이며, 단, n이 0인 경우, L₂는 존재하지 않고;

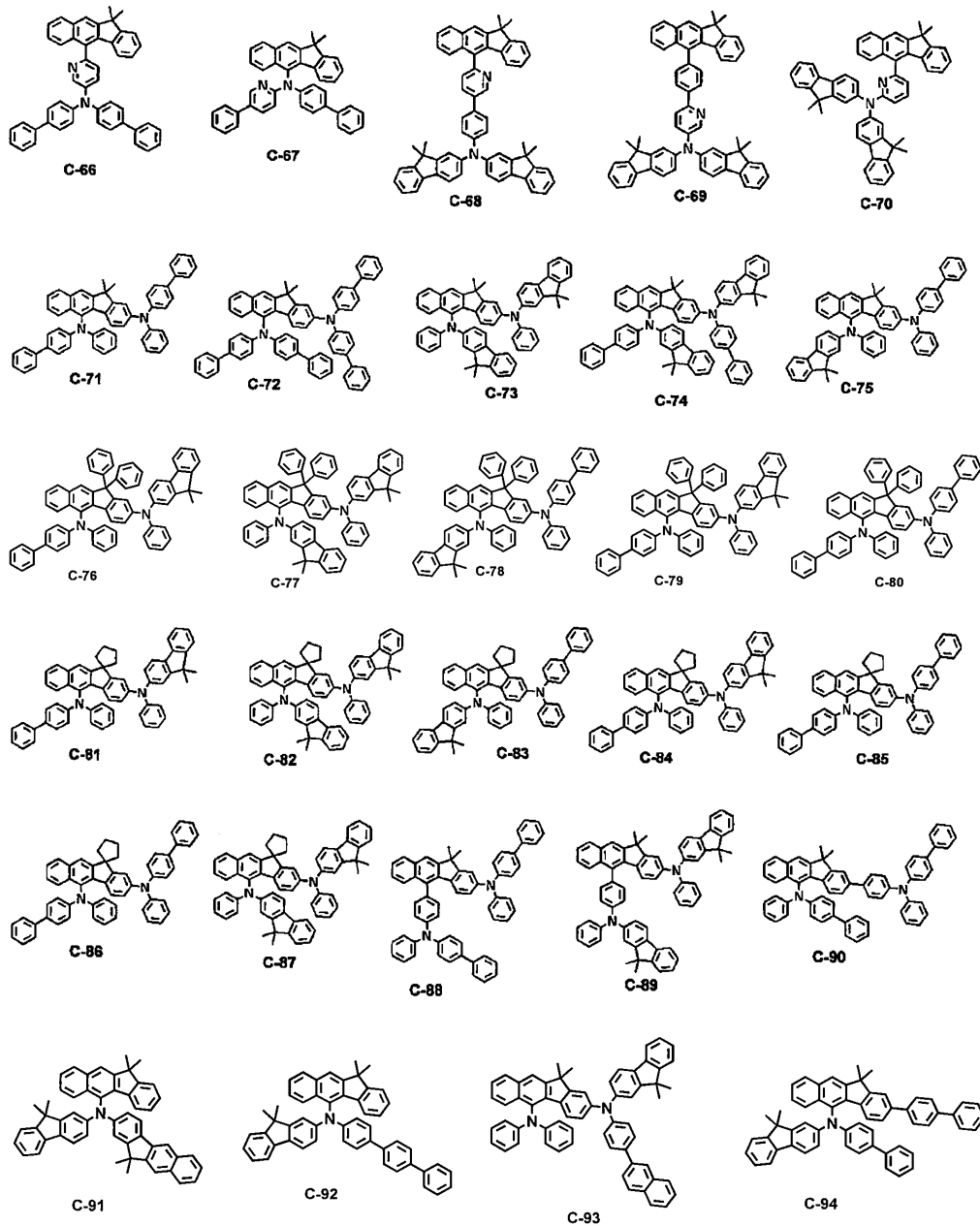
R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 6

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







청구항 7

제1항에 기재된 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 정공전달재료.

청구항 8

제1항에 기재된 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 화합물을 발광층 및 정공전달층 중 1 이상의 층에 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제1항에 기재된 유기 전계 발광 화합물을 포함하는, 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 표시 소자 중, 전계 발광 소자(electroluminescent 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] 유기 전계 발광 소자는 이의 효율성 및 안정성을 높이기 위해 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 전자 전달층 및 전자 주입층 등을 포함하는 다층 구조로 이루어진다. 이때, 정공 전달층 등에 포함되는 화합물의 선정이 발광층으로의 정공 전달 효율, 발광 효율 및 수명 시간과 같은 소자 특성을 향상시킬 수 있는 수단으로 인식되고 있다.

[0004] 이와 관련해, 유기 전계 발광 소자에서 정공 주입 및 전달 재료로서 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA) 등이 사용되어 왔으나, 이러한 물질을 사용한 경우 유기 전계 발광 소자는 양자 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 전계 발광 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극(애노드)과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 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.

[0005] 따라서, 유기 전계 발광 소자의 성능 향상을 위한 정공 전달층의 개발이 여전히 요구되고 있다.

[0006] 한국 공개특허공보 제10-2015-0066202호는 아릴아미노 등으로 치환된 벤조[b]플루오렌을 개시하나, 상기 문헌은 벤조[b]플루오렌의 5번 위치에서 아릴아미노 등으로 치환된 화합물을 구체적으로 개시하고 있지 않다.

[0007] 국제공개공보 WO 2015/061198 A도 아릴아미노 등으로 치환된 벤조[b]플루오렌을 개시하나, 상기 문헌은 이러한 화합물을 정공전달층에 사용한 예가 기재되어 있지 않고, 마찬가지로 벤조[b]플루오렌의 5번 위치에서 아릴아미노 등으로 치환된 화합물을 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2015-0066202호 (2015. 6. 16 공개)

(특허문헌 0002) 국제공개공보 WO 2015/061198 A (2015. 4. 30 공개)

발명의 내용

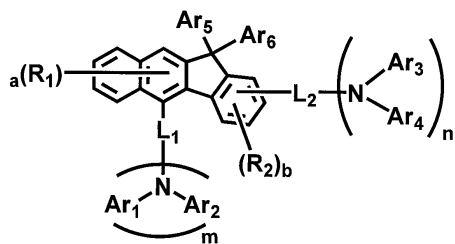
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 우수한 수명특성을 나타내고/나타내거나 삼중항 에너지(triplet energy)의 증가에 의해 발광 효율이 개선되고/개선되거나 증착 온도(deposition temperature)의 감소에 의해 열적 안정성이 우수한 발광 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 벤조[b]플루오렌 구조를 갖는 유기 전계 발광 화합물에서 치환기가 5번 위치에 결합됨에 따라, 삼중항 에너지가 증가하여 발광효율이 증가하고/증가하거나 증착온도가 감소함으로 인해 열적 안정성이 우수해짐을 밝혀내었다. 보다 구체적으로, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] Ar_1 내지 Ar_6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 스피로[플루오렌-(C3-C30)시클로알칸]일거나; Ar_1 과 Ar_2 , Ar_3 과 Ar_4 그리고 Ar_5 와 Ar_6 는 서로 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있으며;

[0015] L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고;

[0016] L_2 는 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며, 단, n 이 0인 경우, L_2 는 존재하지 않고;

[0017] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, $-NR_{11}R_{12}$, $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, $-SR_{16}$, $-OR_{17}$, 시아노, 니트로, 또는 하이드록시이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0018] R_{11} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

[0019] m 은 1 내지 2의 정수이며, m 이 2인 경우 각각의 NAr_1Ar_2 는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0020] n 은 0 내지 2의 정수이며, n 이 2인 경우 각각의 NAr_3Ar_4 는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0021] a 는 1 내지 5의 정수이며, a 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 은 동일하거나 상이할 수 있고;

[0022] b 는 1 내지 4의 정수이며, b 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0023] 상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;

[0024] 상기 헤테로시클로알킬은 O, S 및 N에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

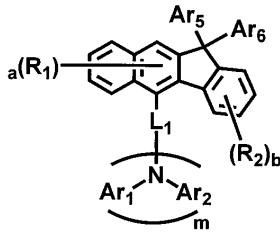
[0025] 본 발명의 화합물은 발광효율 및/또는 열적 안정성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 또한, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및/또는 열적 안정성이 우수하므로 상대적으로 소자의 장수명화가 달성될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.
- [0027] 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.
- [0028] 본원에서 "유기 전계 발광 화합물"은 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 화합물을 의미하며, 필요에 따라 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 포함될 수 있다.
- [0029] 본원에서 "유기 전계 발광 재료"는 유기 전계 발광 소자에 사용될 수 있는 재료를 의미하고, 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 필요에 따라 유기 전계 발광 소자를 구성하는 임의의 층에 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 전계 발광 재료는 정공주입 재료, 정공전달 재료, 정공보조 재료, 발광보조 재료, 전자차단 재료, 발광 재료, 전자버퍼 재료, 정공차단 재료, 전자전달 재료, 또는 전자주입 재료일 수 있다.
- [0030] 본원의 유기 전계 발광 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자를 구성하는 1 이상의 층에 포함될 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니지만 발광층 및/또는 정공전달층에 포함될 수 있으며, 발광층에 포함되는 경우 인광 호스트 재료로 포함될 수 있고, 정공전달층에 포함되는 경우 정공전달 재료로 포함될 수 있다.
- [0031] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0032] 본 발명에 기재되어 있는 "(C1-C30)알킬(렌)"은쇄를 구성하는 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 10개인 것이 바람직하고, 1 내지 6개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸 등이 있다. 본원에서 "(C2-C30)알케닐"은쇄를 구성하는 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"은쇄를 구성하는 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 환 골격 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 7개이고, B, N, O, S, 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 환 골격 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, 비나프틸, 페닐나프틸, 나프틸페닐, 플루오레닐, 페닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 페난트레닐, 페닐페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 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, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 5 내지 20개인 것이 바람직하고, 5 내지 15개인 것이 더 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, 피리딘, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조나프토티오펜일, 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.

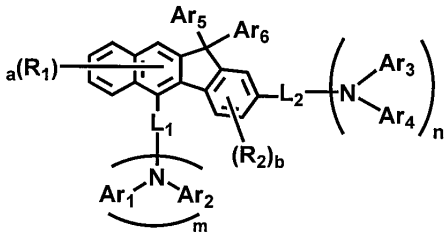
[0033] 본원 발명에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] [화학식 3]



[0037]

[0038] 상기 화학식 2 및 3에서, Ar₁ 내지 Ar₆, L₁, L₂, R₁, R₂, a, b, m 및 n은 화학식 1에서 정의된 것과 같다.

[0039] 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 1의 상기 Ar₁ 내지 Ar₆, L₁, L₂, R₁, R₂, 및 R₁₁ 내지 R₁₇에서 치환 알킬(렌), 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 치환 헤테로시클로알킬, 치환 아르알킬, 및 치환 스피로[플루오렌-(C3-C30)시클로알칸]일의 치환체는 각각 독립적으로 중 수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록시, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알킬닐, (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 이상인 것을 의미하고, 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C20)아릴인 것이 바람직하다.

[0040] 상기 화학식 1에서, Ar₁ 내지 Ar₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 스피로[플루오렌-(C3-C30)시클로알칸]일이거나; Ar₁과 Ar₂, Ar₃과 Ar₄ 그리고 Ar₅와 Ar₆는 서로 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있다.

[0041] 상기 Ar₁ 내지 Ar₄는 바람직하게는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 스피로[플루오렌-(C5-C8)시클로알칸]일이고, 더욱 바람직하게는, 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 비치환된 스피로[플루오렌-시클로펜탄]일, 또는 비치환된 스피로[플루오렌-시클로헥산]일이다. 구체적으로, 페닐, 비페닐, 터페닐, 메틸로 치환된 플루오레닐, 페닐로 치환된 플루오레닐, 메틸로 치환된 벤조플루오레닐, 나프틸페닐, 플루오렌으로 치환된 페닐, 페닐로 치환된 피리딘일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 메틸로 치환된 디벤조실릴, 페닐로 치환된 디벤조실릴, 스피로[플루오렌-시클로펜탄]일, 스피로[플루오렌-시클로헥산]일 동일 수 있다.

[0042] 상기 Ar₅ 및 Ar₆는 바람직하게는, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된

(C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 (5-15원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 (5-15원) 단일환의 지환족 고리를 형성할 수 있다. 구체적으로, 메틸, 페닐 등일 수 있고, 서로 연결되어 스피로시클로펜탄을 형성할 수 있다.

[0043] 상기 L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고, 바람직하게는, 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴렌이며, 더욱 바람직하게는, 단일결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴렌이다. 구체적으로, 단일결합, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 나프틸페닐렌, 피리딘페닐렌, 피리딘일렌, 페닐피리딘일렌, 비피리딘일렌, 디벤조푸란일렌, 디벤조티오펜일렌 등일 수 있다.

[0044] 상기 L_2 는 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며, 단, n 이 0인 경우, L_2 는 존재하지 않고, 바람직하게는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이며, 더욱 바람직하게는 단일결합, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이다. 구체적으로, 단일결합, 페닐렌 등일 수 있다.

[0045] 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, $-NR_{11}R_{12}$, $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, $-SR_{16}$, $-OR_{17}$, 시아노, 니트로, 또는 하이드록시이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고, 바람직하게는, 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이며, 더욱 바람직하게는, 각각 독립적으로 수소 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이다. 구체적으로, 수소, 디페닐 등일 수 있다.

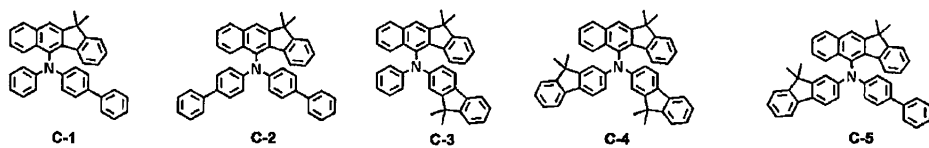
[0046] 상기 R_{11} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있다.

[0047] 본원 발명의 일양태에 따르면, 상기 화학식 1에서, Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 또는 치환 또는 비치환된 스피로[플루오렌-(C5-C8)시클로알칸]일이고; Ar_5 및 Ar_6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 (5-15원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며; L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴렌이고; L_2 는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이며, 단, n 이 0인 경우, L_2 는 존재하지 않고; R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이다.

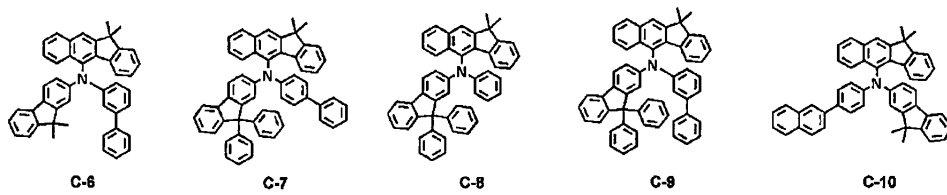
[0048] 본원 발명의 다른 일양태에 따르면, 상기 화학식 1에서, Ar_1 내지 Ar_4 는 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 또는 (C6-C20)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C25)아릴, (C1-C6)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 비치환된 스피로[플루오렌-시클로펜탄]일, 또는 비치환된 스피로[플루오렌-시클로헥산]일이고; Ar_5 및 Ar_6 은 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C6)알킬, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴이거나; 서로 연결되어 (5-15원) 단일환의 지환족 고리를 형성할 수 있으며; L_1 은 단일결합, 비치환된 (C6-C20)아릴렌, 또는 비치환된 (5-15원)헤테로아릴렌이고; L_2 는 단일결합, 또는 비치환된 (C6-C12)아릴렌이며, 단, n 이 0인 경우, L_2 는 존재하지 않고; R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이다.

[0049] 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

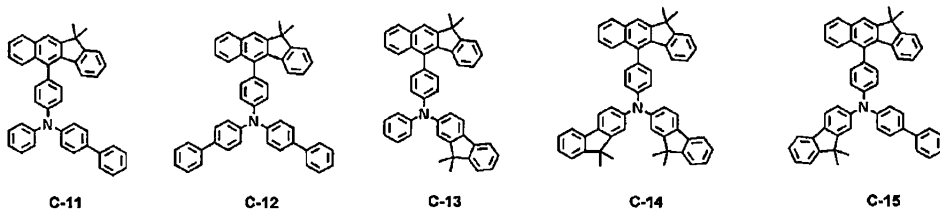
[0050]



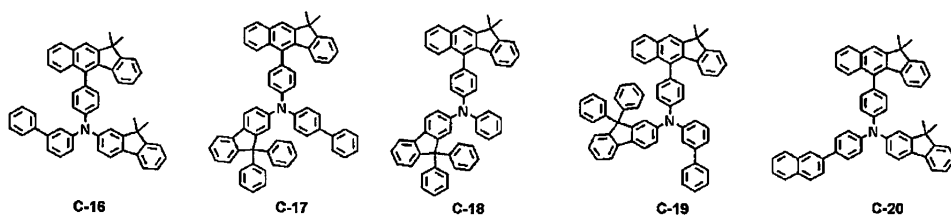
[0051]



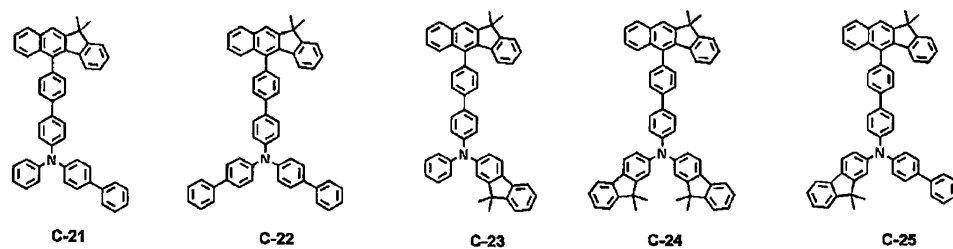
[0052]



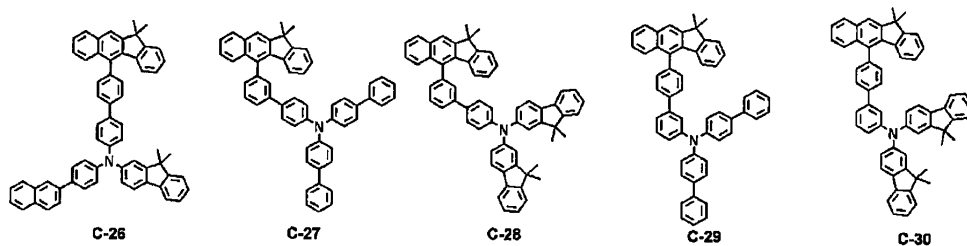
[0053]



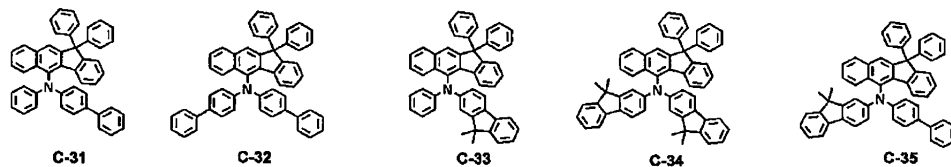
[0054]



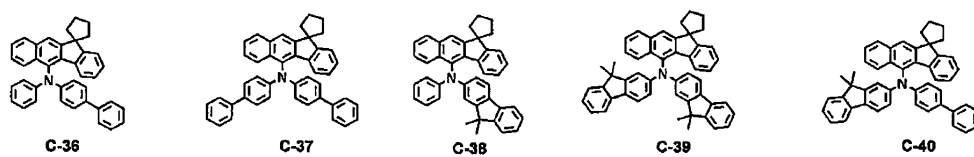
[0055]

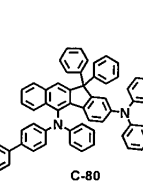
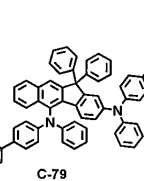
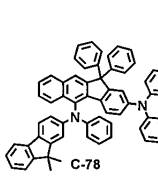
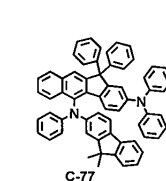
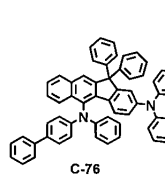
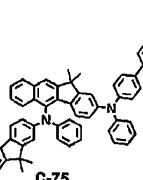
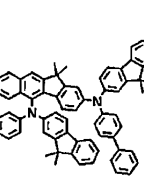
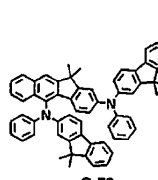
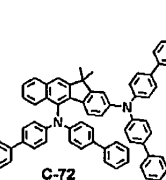
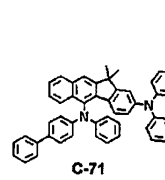
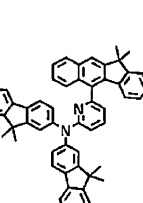
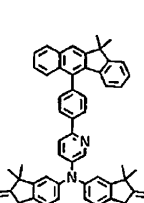
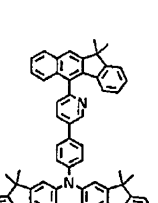
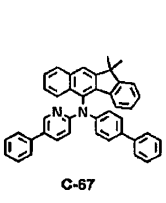
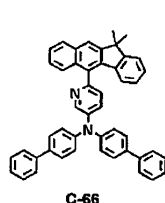
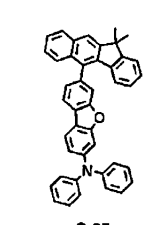
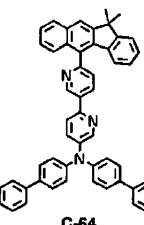
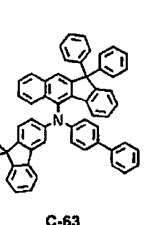
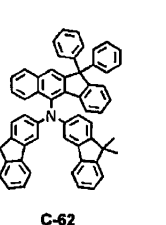
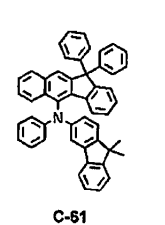
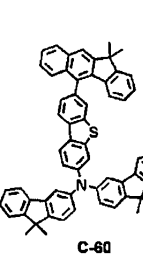
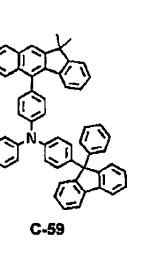
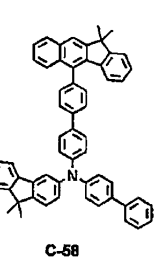
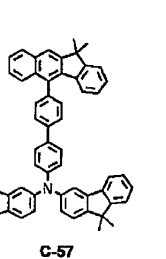
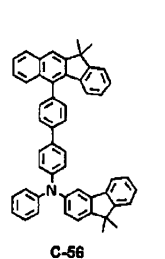
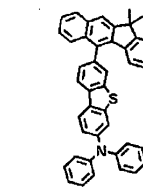
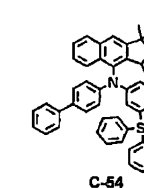
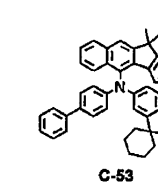
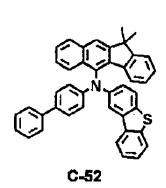
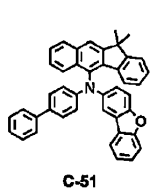
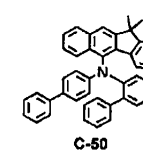
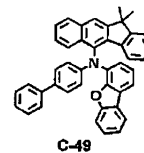
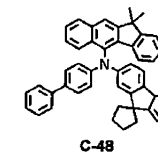
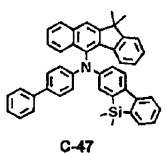
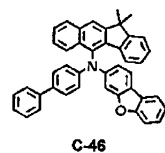
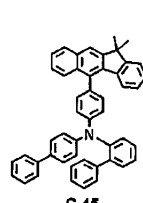
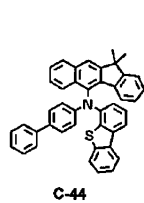
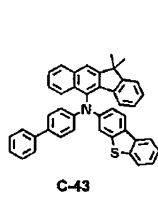
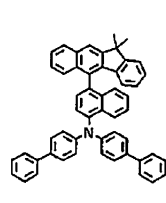
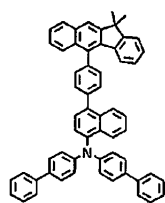


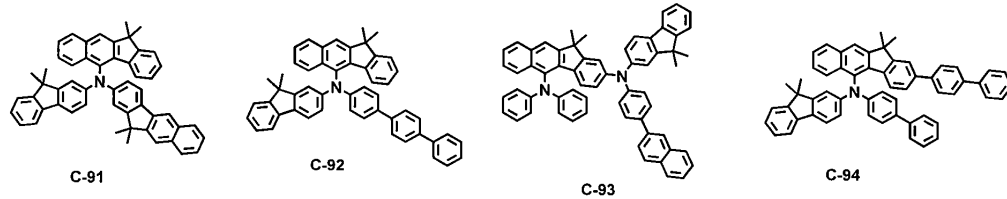
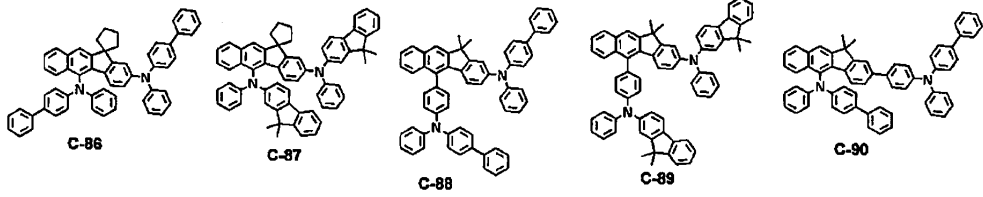
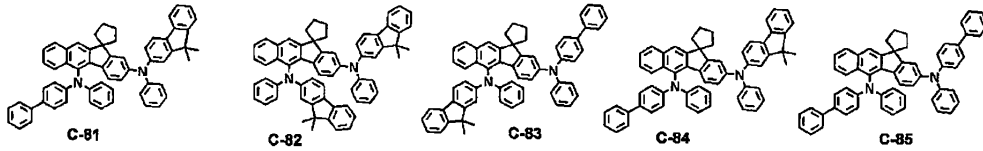
[0056]



[0057]

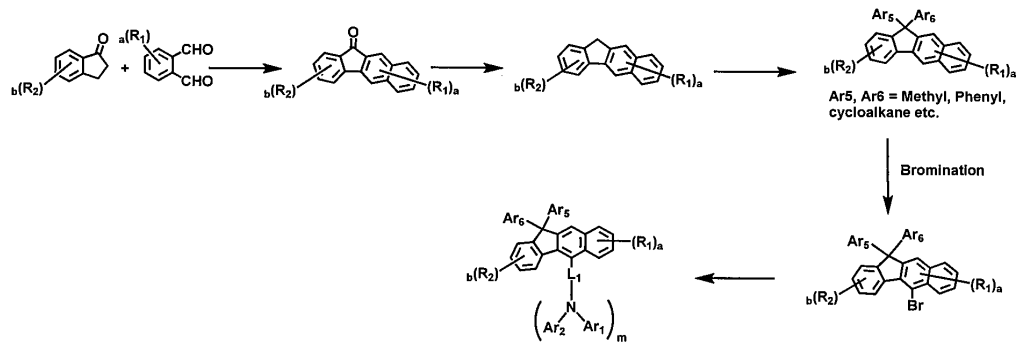




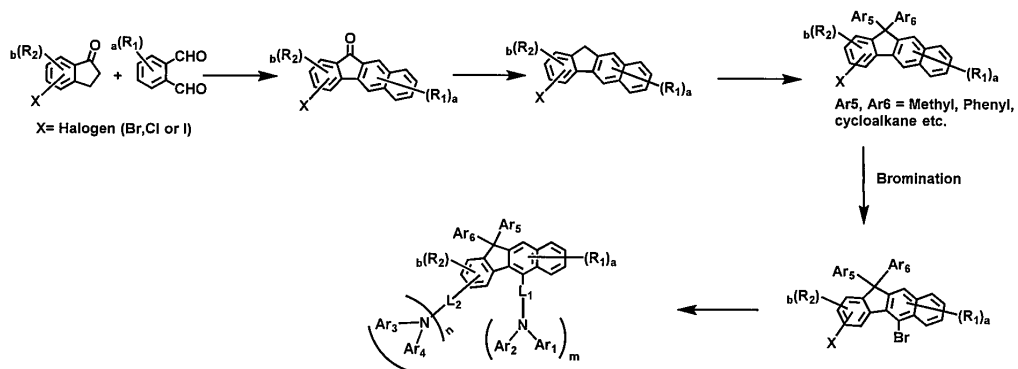


본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

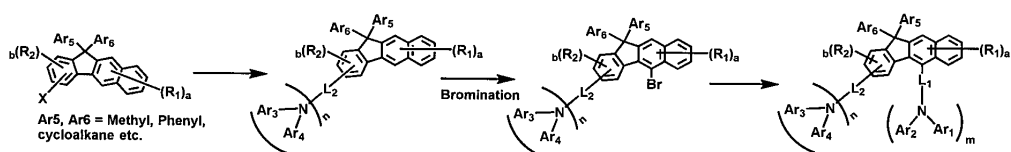
[반응식 1]



[반응식 2]



[반응식 3]

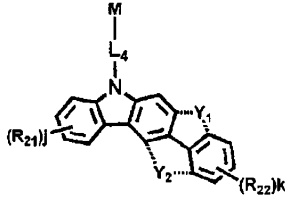


상기 반응식 1 내지 3에서 Ar₁ 내지 Ar₆, L₁, L₂, R₁, R₂, a, b, m 및 n은 화학식 1에서의 정의와 동일하고, X는

할로젠이다.

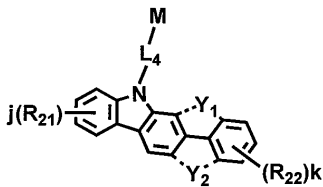
- [0077] 또한, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [0078] 상기 재료는 발광층의 호스트 재료, 구체적으로 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 호스트 재료일 수 있다. 상기 재료는 정공전달재료, 구체적으로 적색 발광 유기 전계 발광 소자의 정공전달재료일 수 있고, 정공전달층이 2개 층 이상일 경우 발광층에 인접한 정공전달층에 포함되는 정공전달재료일 수 있다.
- [0079] 상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 제1 전극과 제2 전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공주입층, 정공전달층, 정공보조층, 발광보조층, 전자전달층, 전자버퍼층, 전자주입층, 계면층(interlayer), 정공차단층 및 전자차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 상기 발광층, 정공주입층, 정공전달층, 정공보조층, 발광보조층, 전자전달층, 전자버퍼층, 전자주입층, 계면층(interlayer), 정공차단층 및 전자차단층 중 어느 하나 이상의 층에 포함될 수 있다. 경우에 따라 바람직하게는, 발광층 및 정공전달층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 발광층 또는 정공전달층이 2개 층 이상인 경우 그 중 적어도 하나의 층에 사용될 수 있다. 정공전달층에 사용될 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 정공전달 재료로서 포함될 수 있다. 정공전달층이 2개 층 이상일 경우 본원 화합물은 발광층에 인접한 정공전달층에 포함될 수 있다. 발광층에 사용될 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 호스트 재료로서 포함될 수 있다.
- [0083] 본원 발명의 일양태에 따르면, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 상기 정공전달 재료로 사용되어 우수한 수명 특성을 나타내고/나타내거나 삼중항 에너지(triplet energy)의 증가에 의해 발광 효율이 개선되고/개선되거나 증착 온도(deposition temperature)의 감소에 의해 열적 안정성이 우수한 발광 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 호스트 재료로서 포함하는 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 이외의 하나 이상의 다른 화합물을 호스트 재료로서 더 포함할 수 있으며, 하나 이상의 도판트를 더 포함할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물이 발광층의 호스트 재료(제1 호스트 재료)로서 포함되는 경우, 그 이외의 다른 화합물을 제2 호스트 재료로 포함할 수 있다. 이 때, 제1 호스트 재료와 제2 호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.
- [0086] 상기 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 이외의 다른 화합물의 호스트 재료는 공지된 호스트라면 어느 것이든 사용 가능하다. 본 발명 화합물이 정공전달재료로 사용될 경우 발광층의 호스트 재료로 포함될 수 있는 화합물, 그리고 본 발명 화합물이 호스트 재료로 사용될 경우 제2 호스트 재료로 포함될 수 있는 화합물은 하기 화학식 11 내지 화학식 16으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 발광 효율 면에서 바람직할 수 있다.
- [0087] [화학식 11]
- [0088] $H-(Cz-L_4)_n-M$
- [0089] [화학식 12]
- [0090] $H-(Cz)_i-L_4-M$

[0091] [화학식 13]



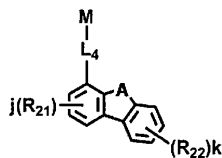
[0092]

[0093] [화학식 14]



[0094]

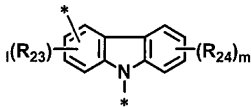
[0095] [화학식 15]



[0096]

[0097] 상기 화학식 11 내지 15에서,

[0098] Cz는 하기 구조이며,

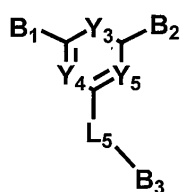


[0099]

[0100] A는 -O- 또는 -S-이고;

[0101] R₂₁ 내지 R₂₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 또는 -SiR₂₅R₂₆R₂₇이며, R₂₅ 내지 R₂₇는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; L₄은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고; M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며; Y₁ 및 Y₂는 -O-, -S-, -N(R₃₁)-, -C(R₃₂)(R₃₃)- 이고, Y₁과 Y₂가 동시에 존재하지는 않으며; R₃₁ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, R₃₂ 및 R₃₃은 동일하거나 상이할 수 있으며; 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.

[0102] [화학식 16]



[0103]

[0104] 상기 화학식 16에서,

[0105] Y_3 내지 Y_5 는 각각 독립적으로 CR_{34} 또는 N이고, 바람직하게는 적어도 1개가 N이며;

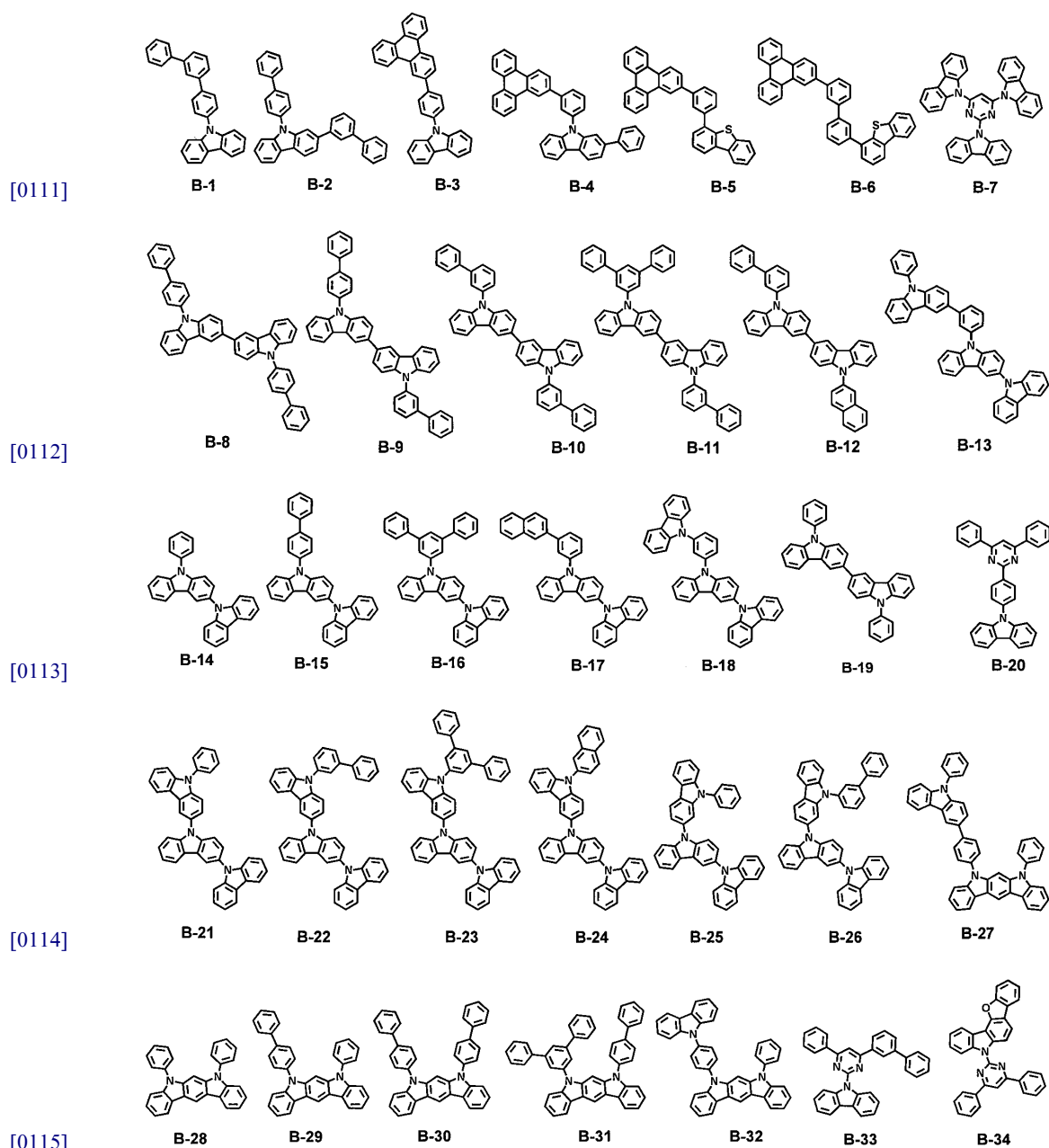
[0106] R_{34} 은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

[0107] B_1 및 B_2 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

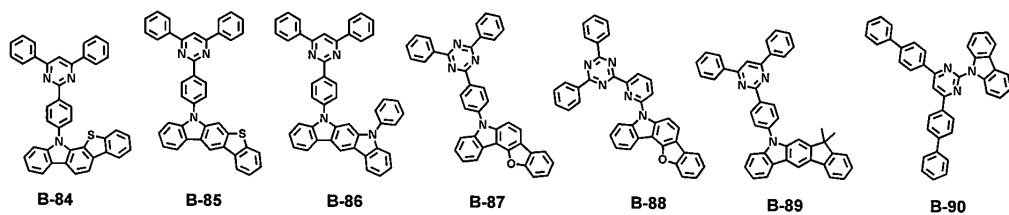
[0108] B_3 은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

[0109] L_5 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이다.

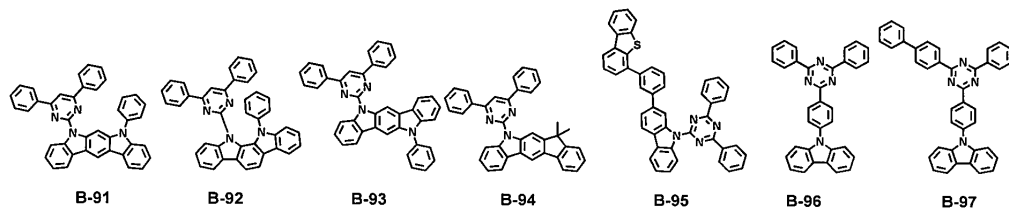
[0110] 구체적으로 상기 제2 호스트 재료의 예는 다음과 같으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



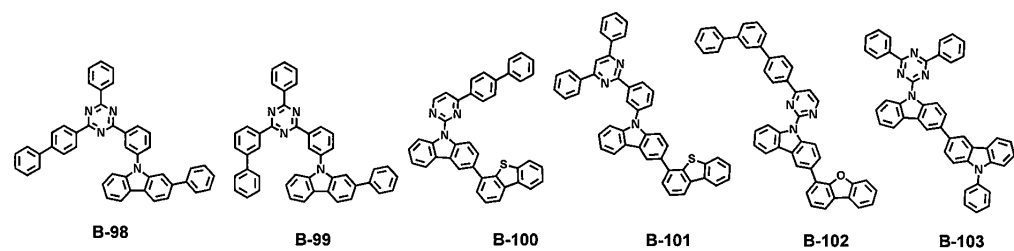




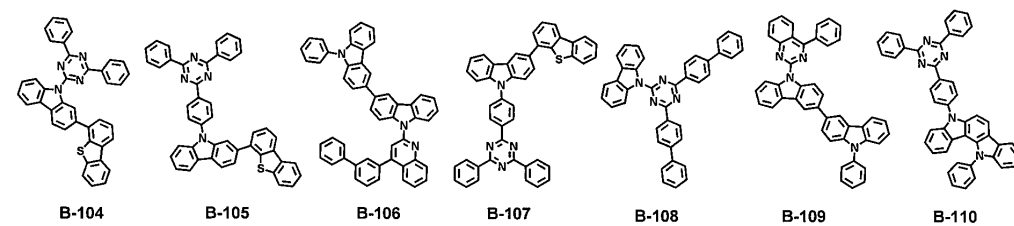
[0123]



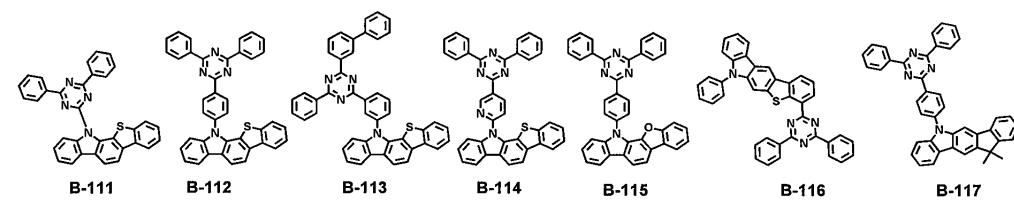
[0124]



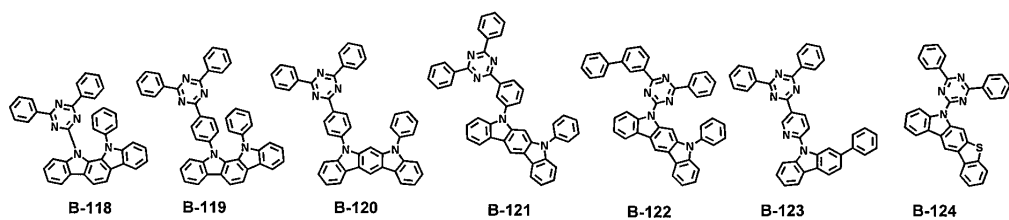
[0125]



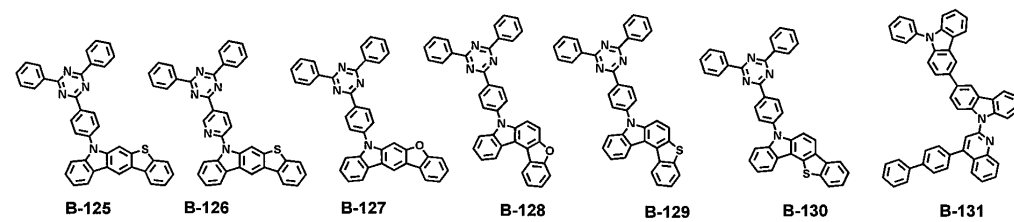
[0126]



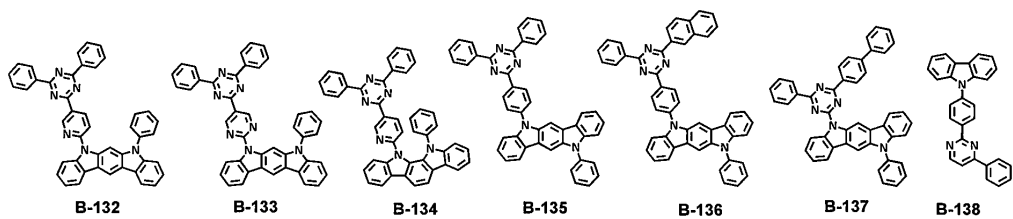
[0127]



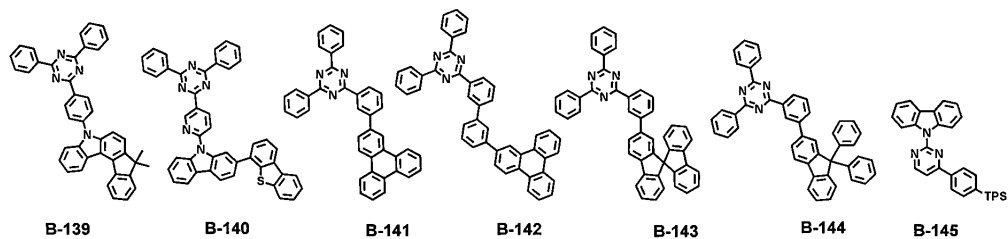
[0128]



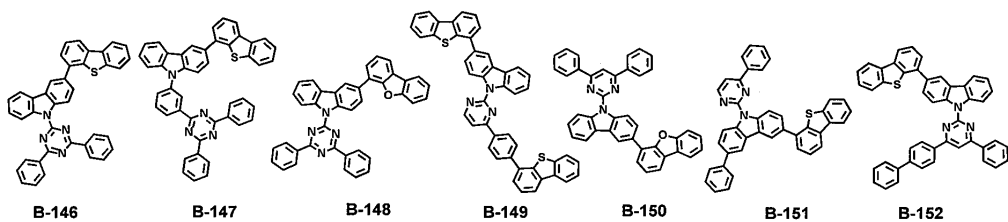
[0129]



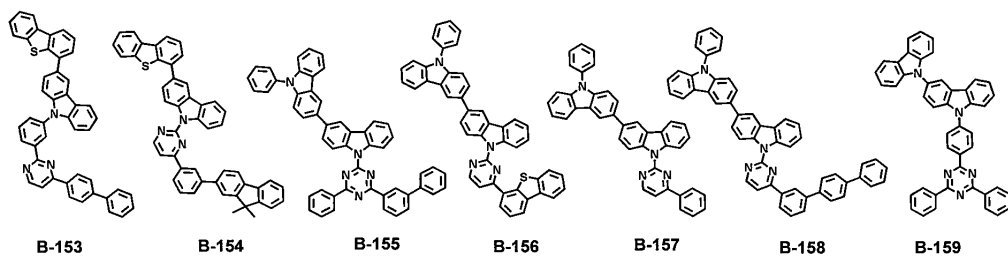
[0130]



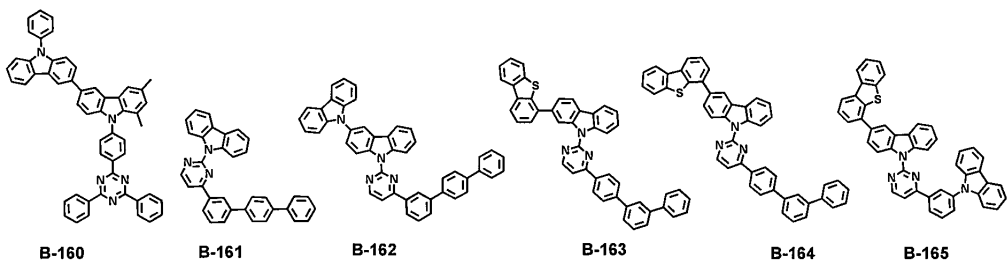
[0131]



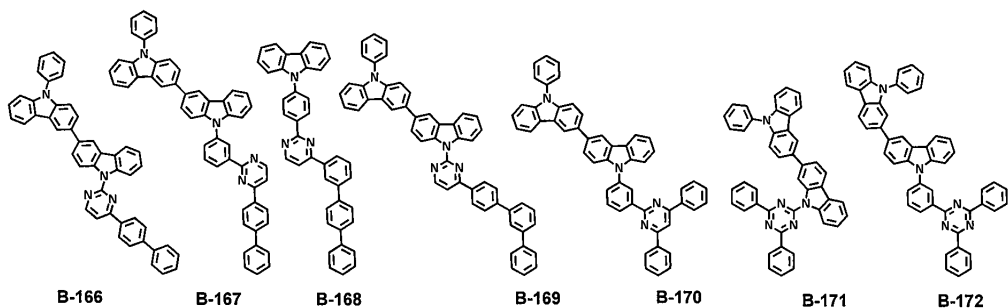
[0132]



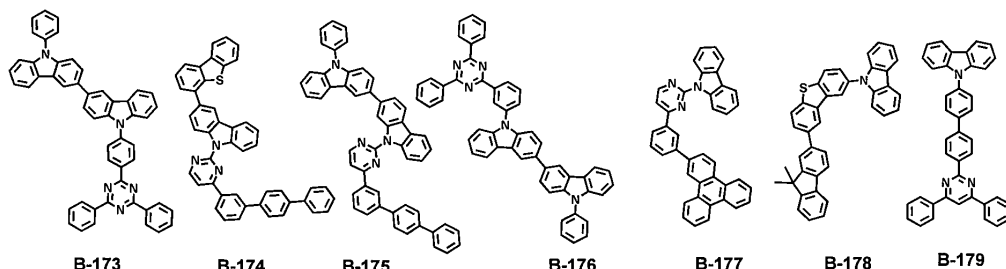
[0133]



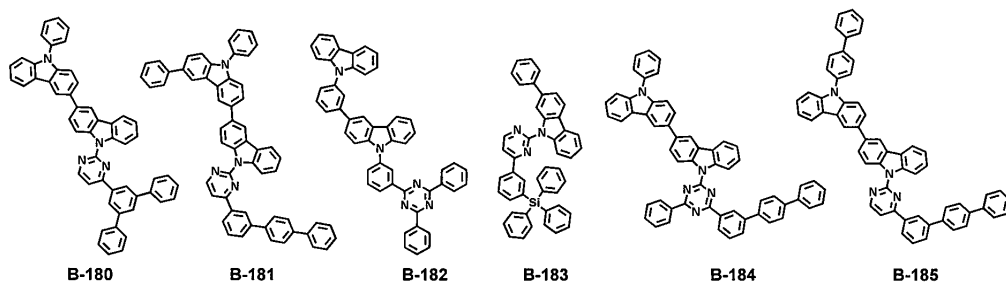
[0134]



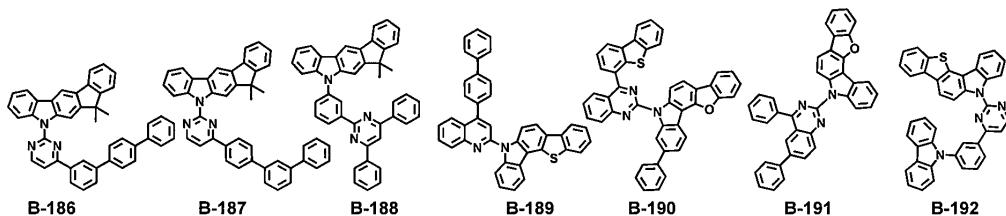
[0135]



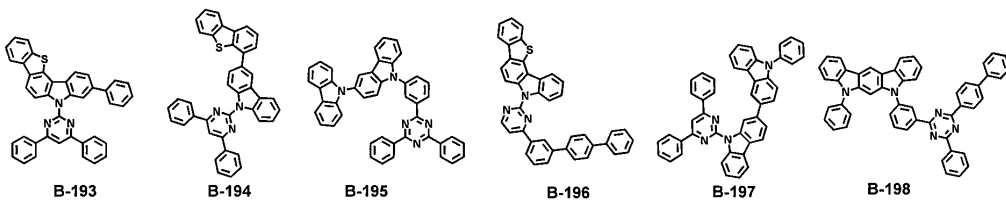
[0136]



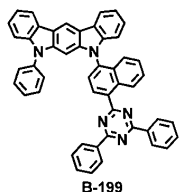
[0137]



[0138]



[0139]



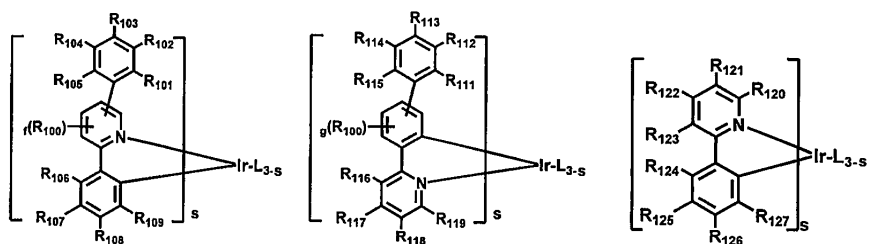
[0140]

[0141] [여기서, TPS는 트리페닐실릴(triphenylsilyl)기이다]

[0142] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로는 하나 이상의 인광 도판트가 바람직할 수 있다. 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 바람직할 수 있고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 착체 화합물이 더욱 바람직할 수 있으며, 오르토 메탈화 이리듐 착체 화합물이 더더욱 바람직할 수 있다.

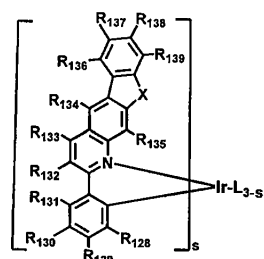
[0143] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 도판트로 하기 화학식 101 내지 104로 표시되는 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0144] [화학식 101] [화학식 102] [화학식 103]



[0145]

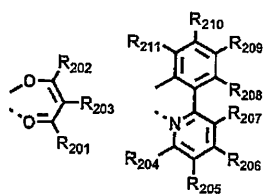
[0146] [화학식 104]



[0147]

[0148] 상기 화학식 101 내지 104에서,

[0149] L은 하기 구조에서 선택되고;



[0150]

[0151] R_{100} , R_{134} 및 R_{135} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며;

[0152] R_{101} 내지 R_{109} 및 R_{111} 내지 R_{123} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 시아노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시이고; R_{106} 내지 R_{109} 는 인접 치환기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 알킬로 치환 또는 비치환된 플루오렌, 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며; R_{120} 내지 R_{123} 는 인접 치환기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 알킬 또는 아릴로 치환 또는 비치환된 퀴놀린 형성이 가능하며;

[0153] R_{124} 내지 R_{133} 및 R_{136} 내지 R_{139} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; R_{124} 내지 R_{127} 은 인접 치환기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 알킬로 치환 또는 비치환된 플루오렌, 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜, 또는 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며;

[0154] X는 $CR_{11}R_{12}$, O 또는 S이고;

[0155] R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C10)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이며;

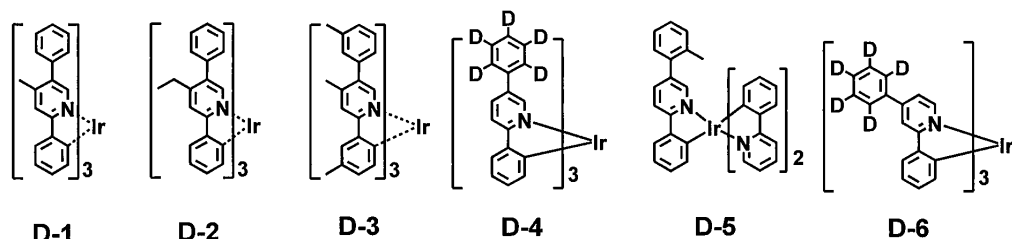
[0156] R_{201} 내지 R_{211} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고, R_{208} 내지 R_{211} 은 인접 치환기가 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 융합고리를 형성할 수 있는데, 예를 들어 알킬로 치환 또는 비치환된 플루오

렌, 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜 또는 알킬로 치환 또는 비치환된 디벤조푸란 형성이 가능하며;

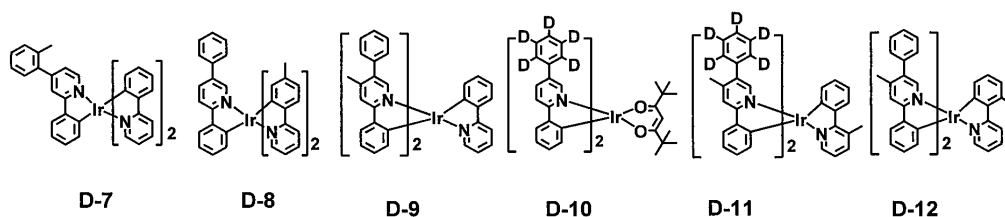
[0157] f 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며; f 또는 g가 각각 2이상의 정수인 경우 각각의 R₁₀₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0158] s는 1 내지 3의 정수이다.

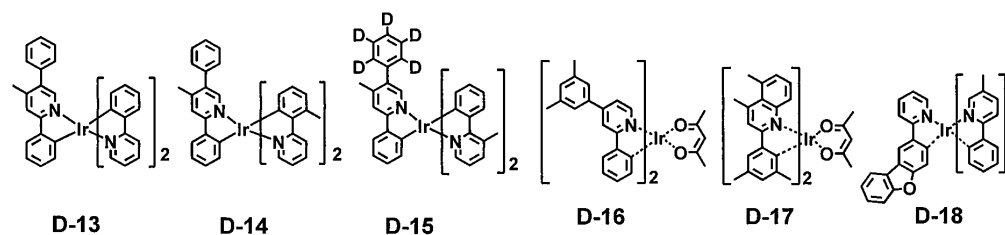
[0159] 상기 도판트 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다.



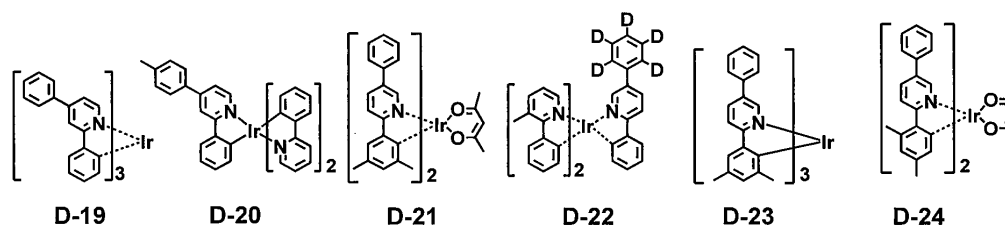
[0160]



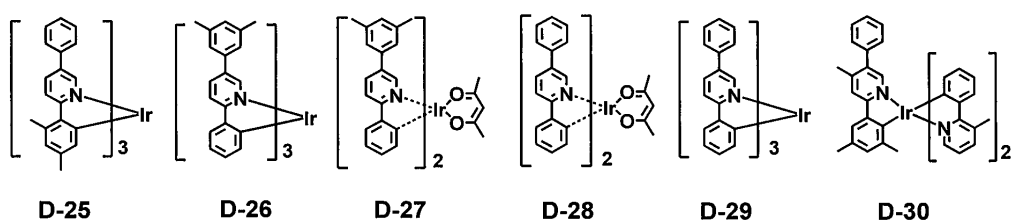
[0161]



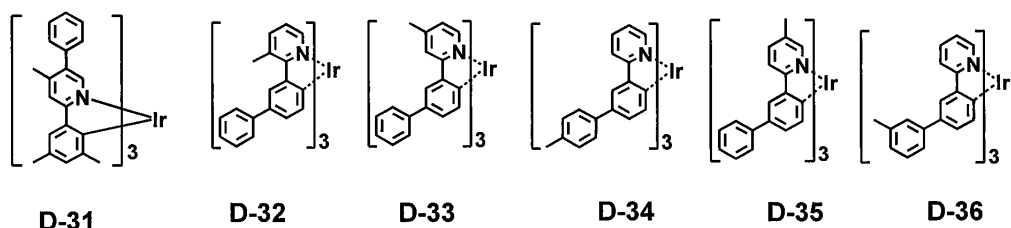
[0162]



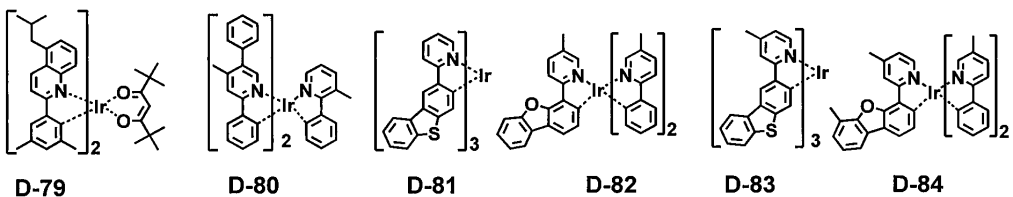
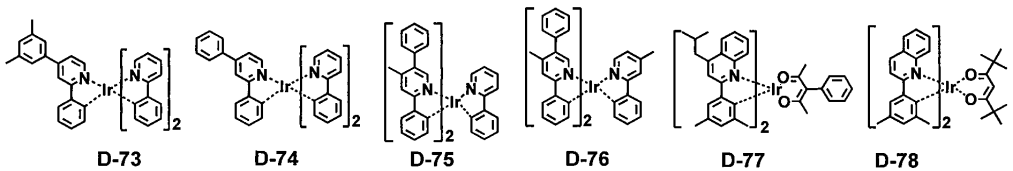
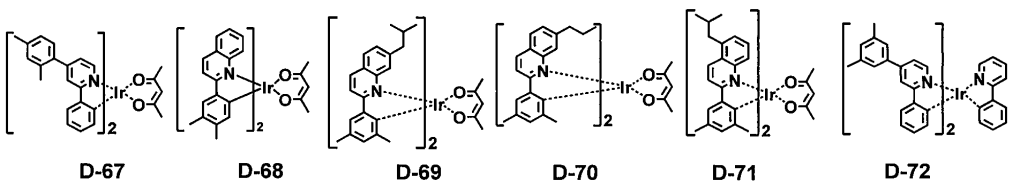
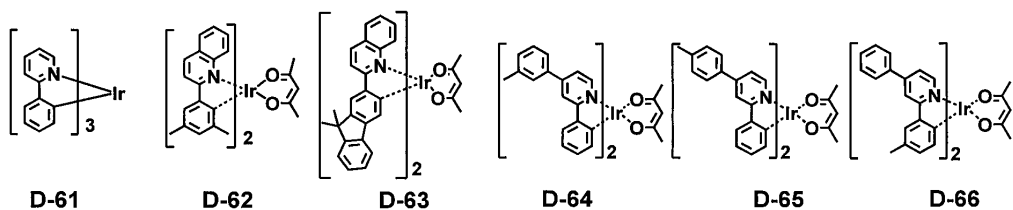
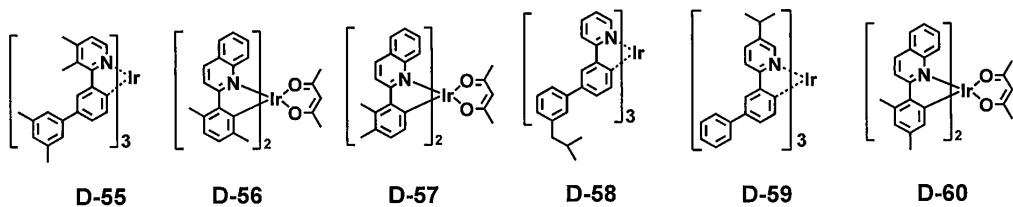
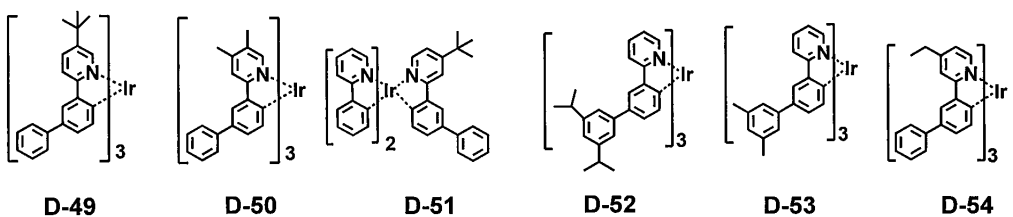
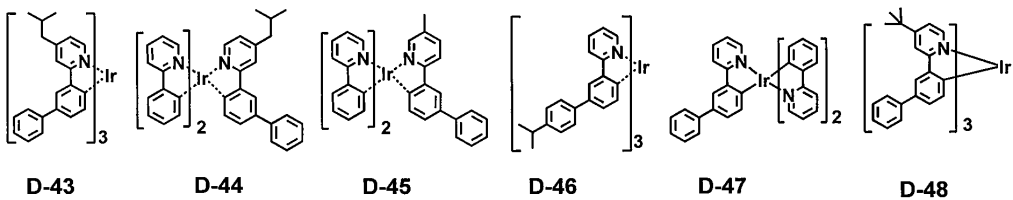
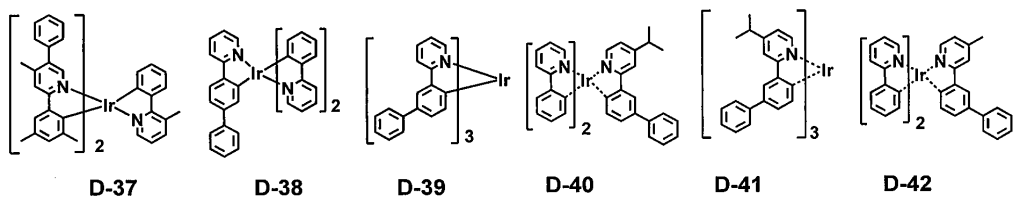
[0163]

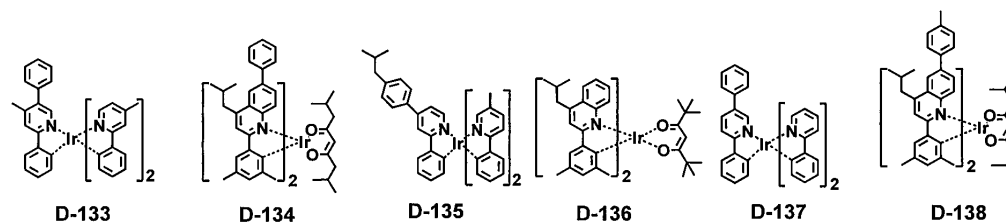
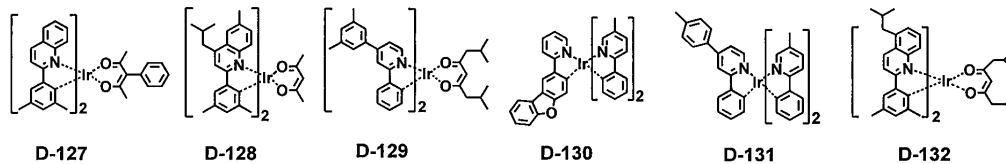
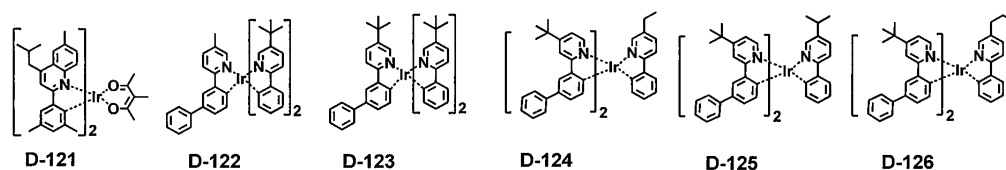
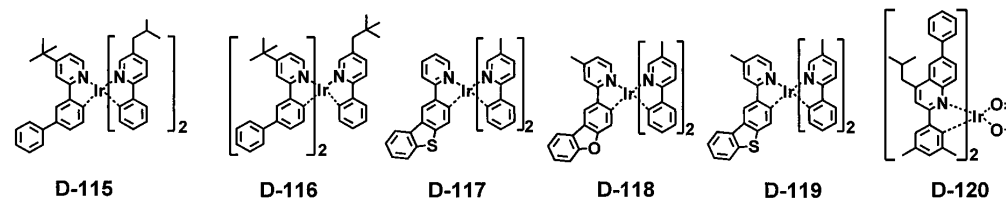
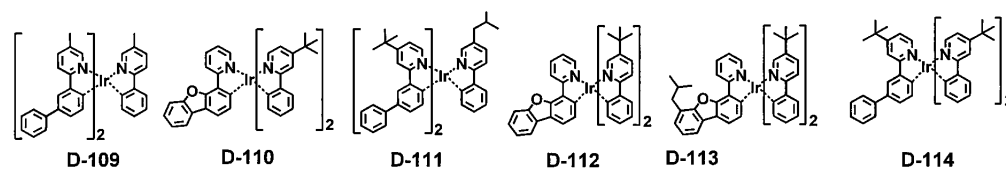
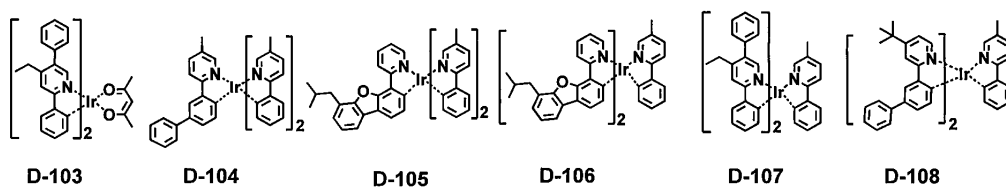
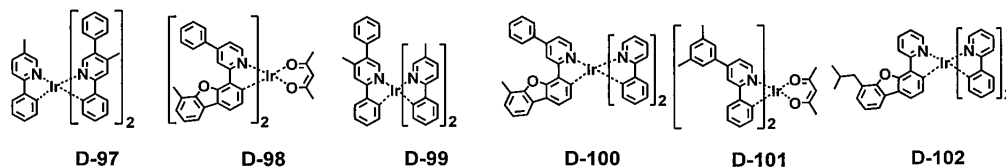
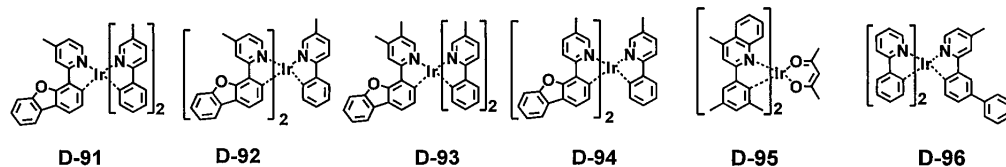
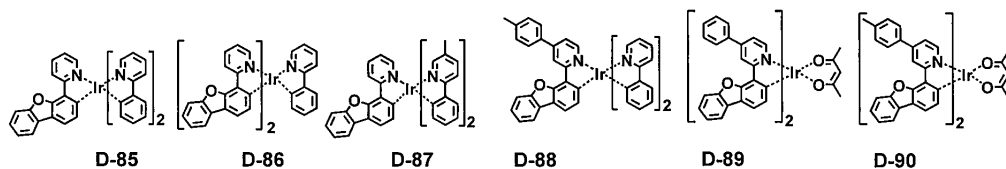


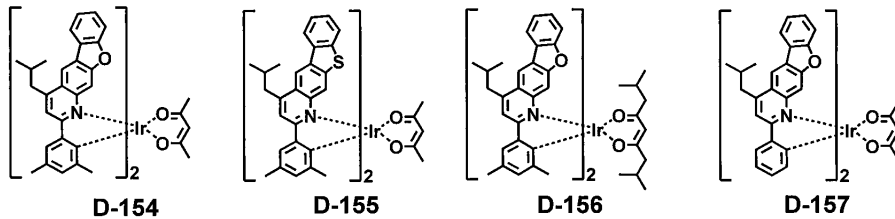
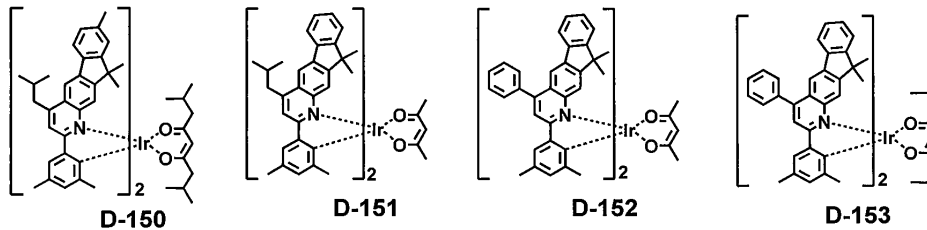
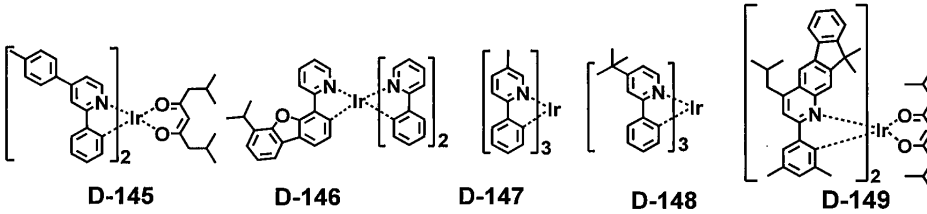
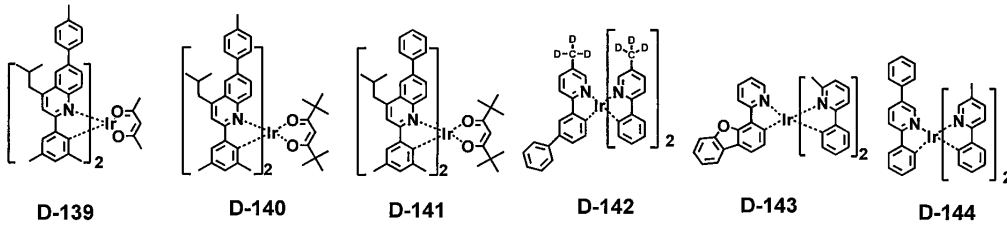
[0164]



[0165]







본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 조성물, 바람직하게는 적색 발광 유기 전계 발광 소자 제조용 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 바람직하게는 유기 전계 발광 소자의 발광층 제조용 조성물 또는 정공전달층 제조용 조성물이고 본 발명의 화합물을 포함한다. 정공전달층이 2개 층 이상인 경우 발광층에 인접한 정공전달층 제조용 조성물에 본 발명의 화합물이 포함될 수 있다.

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 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 본 발명의 유기 전계 발광 소자용 조성물을 포함할 수 있다.

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

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

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.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 하나 이상의 층(이하, 이들을 "표면층"이라고 지칭함)을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 애노드 표면에 규소 및 알루미늄의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광 매체층 측의 음극(캐소드) 표면에 할로젠화 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,

할로젠화 금속의 바람직한 예로는 LiF, MgF₂, CaF₂, 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs₂O, Li₂O, MgO, SrO, BaO, CaO 등이 있다.

[0193] 애노드와 발광층 사이에 정공주입층, 정공전달층 또는 전자차단층 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 정공주입층은 애노드에서 정공전달층 또는 전자차단층으로의 정공주입 장벽(또는 정공주입 전압)을 낮출 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공전달층 또는 전자차단층도 복수의 층이 사용될 수 있다.

[0194] 발광층과 캐소드 사이에 전자버퍼층, 정공차단층, 전자전달층 또는 전자주입층 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 전자버퍼층은 전자주입을 조절하고 발광층과 전자주입층 사이의 계면 특성을 향상시킬 목적으로 복수의 층이 사용될 수 있으며, 각 층은 2개의 화합물이 동시에 사용될 수 있다. 정공차단층 또는 전자전달층도 복수의 층이 사용될 수 있고, 각 층에 복수의 화합물이 사용될 수 있다.

[0195] 발광보조층은 애노드와 발광층 사이에 위치하거나, 캐소드와 발광층 사이에 위치하는 층으로서, 상기 애노드와 발광층 사이에 위치할 경우, 정공의 주입 및/또는 전달을 원활하게 하거나 전자의 오버플로우를 차단하는 용도로 사용되거나, 상기 캐소드와 발광층 사이에 위치할 경우, 전자의 주입 및/또는 전달을 원활하게 하거나 정공의 오버플로우를 차단하는 용도로 사용될 수 있다. 또한, 상기 정공보조층은 정공전달층(또는 정공주입층)과 발광층 사이에 위치하고, 정공의 전달 속도(또는 주입 속도)를 원활하게 하거나 블록킹하는 효과를 나타낼 수 있으며, 이에 따라 전하 밸런스(charge balance)를 조절할 수 있는 층이다. 또한, 상기 전자차단층은 정공전달층(또는 정공주입층)과 발광층 사이에 위치하고, 발광층으로부터의 전자의 오버플로우를 차단하여 엑시톤을 발광층 내에 가두어 발광 누수를 방지하는 층이다. 상기 정공전달층을 2층 이상 포함할 경우, 추가로 포함되는 층을 상기 정공보조층 또는 상기 전자차단층의 용도로 사용할 수 있다. 상기 정공보조층과 전자차단층은 유기 전계 발광 소자의 효율 및/또는 수명의 개선효과를 갖는다.

[0196] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽 표면에 전자전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역, 또는 정공전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진, 백색 발광을 하는 유기 전계 발광소자를 제조할 수 있다.

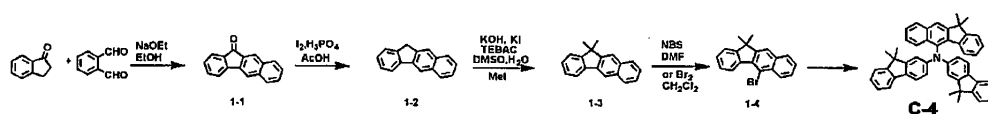
[0197] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나, 스핀 코팅, 침지 코팅(dip coating), 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0198] 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.

[0199] 또한, 본원의 유기 전계 발광 소자를 이용하여 디스플레이 장치, 예를 들면, 스마트폰, 태블릿, 노트북, PC, TV 또는 차량용의 디스플레이 장치, 또는 조명 장치, 예를 들면, 옥외 또는 옥내용 조명 장치를 제조하는 것이 가능하다.

[0200] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물의 제조방법 및 이의 물성, 그리고 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자의 발광특성을 설명한다.

[0201] [실시예 1] 화합물 C-4의 제조



[0202]

[0203] 화합물 1-1의 제조

[0204] 반응용기에 인단온 (100 g, 757 mmol), 프탈알데하이드 (111.6 g, 832 mmol), 20% 소듐에톡사이드 에틸알콜 용

액 (10.3 g, 151 mmol) 및 에틸알콜 1300 mL을 넣고, 2시간 동안 환류한 후 온도를 내려 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액을 0℃로 냉각하여 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜과 헥산으로 씻어주어 화합물 1-1 (95 g, 55%)를 얻었다.

[0205] 화합물 1-2의 제조

반응용기에 요오드 (33.3 g, 144 mmol), 하이포아인산 (44 g, 660 mmol, 50% 수용액) 및 아세트산 2000 mL을 넣고 80℃에서 30분간 교반하였다. 여기에 화합물 1-1 (95 g, 413 mmol)를 천천히 적가한 후, 밤새 환류 교반하였다. 반응 용액을 상온으로 냉각하고 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜과 헥산으로 씻어주어 화합물 1-2 (73 g, 82%)을 얻었다.

[0207] 화합물 1-3의 제조

반응용기에 화합물 1-2 (30 g, 139 mmol), 수산화칼륨 (39 g, 694 mmol), 요오드화칼륨 (2.3 g, 14 mmol), 벤질트리에틸암모늄 클로라이드 (1.58 g, 7 mmol), 증류수 70 mL 및 디메틸설폭사이드 700 mL를 넣고 상온에서 30분간 교반하였다. 여기에 요오드화메틸 (49 g, 347 mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액은 에틸아세테이트로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-3 (34 g, 68%)를 얻었다.

[0209] 화합물 1-4의 제조

반응용기에 화합물 1-3 (3 g, 12 mmol)을 염화메틸렌 50 mL에 녹인 후 0℃에서 브로민 (1.3 g, 16 mmol)을 염화메틸렌 10 mL에 녹여 상기 혼합 용액에 넣어준 후 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 용액은 염화메틸렌으로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 1-4 (1.8 g, 45%)를 얻었다.

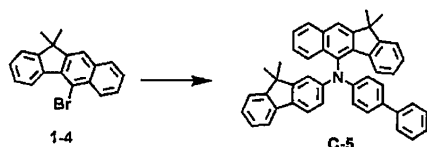
[0211] 또한, 화합물 1-4는 하기와 같이 얻을 수도 있다.

[0212] 반응용기에 화합물 1-3 (1.3 g, 5 mmol), 다이메틸포름아미드 10 mL 및 N-브로모숙신이미드 (1.23 g, 7 mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액은 에틸아세테이트로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 1-4 (620 mg, 36%)를 얻었다.

[0213] 화합물 C-4의 제조

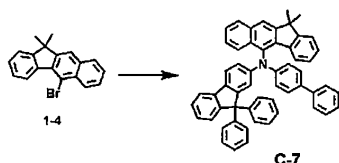
[0214] 반응용기에 화합물 1-4 (10 g, 31 mmol), 비스-9,9-다이메틸-9H-프루오렌-2-일아민 (13.7 g, 31 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.46 g, 2 mmol), 트리-t-부틸포스핀 (2.2 mL, 6 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 t-부톡사이드 (5.9 g, 62 mmol) 및 톨루엔 223 mL를 넣고 4시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-4 (10.5 g, 52%)을 얻었다. 화합물 C-4의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0215] **[실시예 2] 화합물 C-5의 제조**



[0216] 반응용기에 화합물 1-4 (40 g, 124 mmol), N-1,1'-비페닐-4-일-9,9-다이메틸-9H-프루오렌-2-아민 (44.7 g, 124 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (3.4 g, 4 mmol), 트리-t-부틸포스핀 (3 mL, 7 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 t-부톡사이드 (17.8 g, 186 mmol) 및 톨루엔 600 mL를 넣고 3시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-5 (37.8 g, 51%)을 얻었다. 화합물 C-5의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

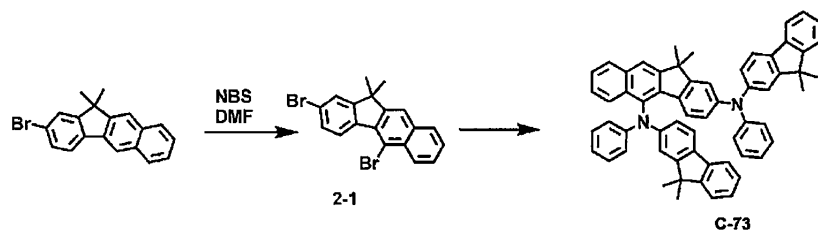
[0218] [실시예 3] 화합물 C-7의 제조



[0219]

[0220] 반응용기에 화합물 1-4 (10 g, 31 mmol), *N*-1,1'-비페닐-4-일-9,9-다이페닐-9H-플루오렌-2-아민 (16.5 g, 34 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.4 g, 2 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (1.2 mL, 3 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 *t*-부톡사이드 (5.9 g, 62 mmol) 및 톨루엔 600 mL를 넣고 3시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-7 (11 g, 49%)을 얻었다. 화합물 C-7의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0221] [실시예 4] 화합물 C-73의 제조



[0222]

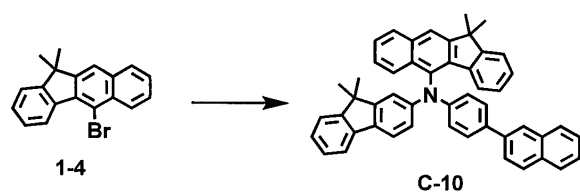
[0223] 화합물 2-1의 제조

[0224] 반응용기에 2-브로모-11,11-다이메틸-11H-벤조[b]플루오렌 (10 g, 31 mmol), 다이메틸포름아미드 10 mL 및 *N*-브로모숙신이미드 (7.2 g, 40 mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액은 에틸아세테이트로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 2-1 (10.5 mg, 84%)를 얻었다.

[0225] 화합물 C-73의 제조

[0226] 반응용기에 화합물 2-1 (10 g, 25 mmol), *N*-1,1'-비페닐-4-일-9,9-다이페닐-9H-플루오렌-2-아민 (15.6 g, 55 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (2.3 g, 2.5 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (2 mL, 5 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 *t*-부톡사이드 (9.6 g, 99 mmol) 및 톨루엔 240 mL를 넣고 3시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-73 (9.6 g, 47%)을 얻었다. 화합물 C-73의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

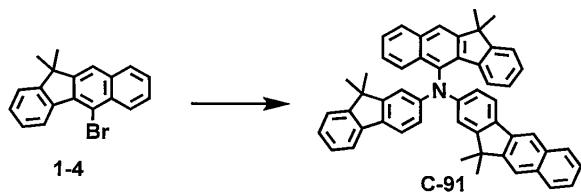
[0227] [실시예 5] 화합물 C-10의 제조



[0228]

[0229] 반응용기에 화합물 1-4 (7.4 g, 23 mmol), 9,9-디메틸-*N*-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (9.4 g, 23 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.05 g, 1.15 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (1.2 mL, 2.3 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 *t*-부톡사이드 (4.4 g, 46 mmol) 및 톨루엔 200 mL를 넣고 3시간 동안 80°C에서 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-10 (3.7 g, 25%)을 얻었다. 화합물 C-10의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

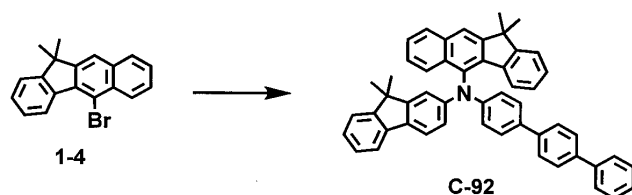
[0230] [실시예 6] 화합물 C-91의 제조



[0231]

[0232] 반응용기에 화합물 1-4 (10 g, 31 mmol), N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-11,11'-디메틸-11H-벤조[b]플루오렌-2-아민 (14.0 g, 31 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.42 g, 1.60 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (1.6 mL, 3.1 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 *t*-부톡사이드 (5.9 g, 62 mmol) 및 톨루엔 155 mL를 넣고 16시간 동안 80℃에서 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-91 (9.1 g, 42%)을 얻었다. 화합물 C-91의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

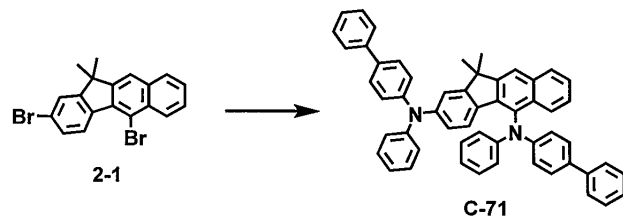
[0233] [실시예 7] 화합물 C-92의 제조



[0234]

[0235] 반응용기에 화합물 1-4 (8 g, 25 mmol), N-([1,1':4',1''-터페닐]-4-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 (11.9 g, 27 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.13 g, 1.35 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (1.0 mL, 2.7 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 *t*-부톡사이드 (4.8 g, 50 mmol) 및 톨루엔 125 mL를 넣고 3시간 동안 80℃에서 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-91 (5.7 g, 34%)을 얻었다. 화합물 C-92의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

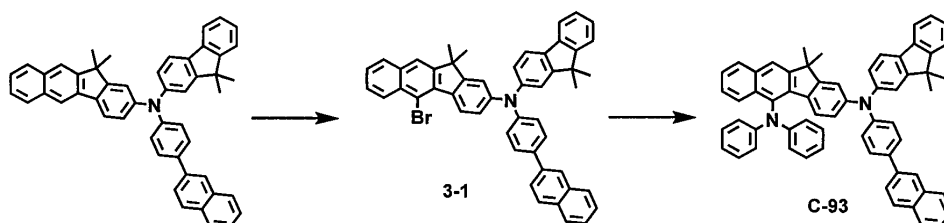
[0236] [실시예 8] 화합물 C-71의 제조



[0237]

[0238] 반응용기에 화합물 2-1 (10 g, 25 mmol), N-페닐-[1,1'-비페닐]-4-아민 (13.4 g, 55 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (2.3 g, 2.5 mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (2 mL, 5 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 *t*-부톡사이드 (9.6 g, 99 mmol) 및 톨루엔 260 mL를 넣고 3시간 동안 80℃에서 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-71 (5.2 g, 18%)을 얻었다. 화합물 C-71의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0239] [실시예 9] 화합물 C-93의 제조



[0240]

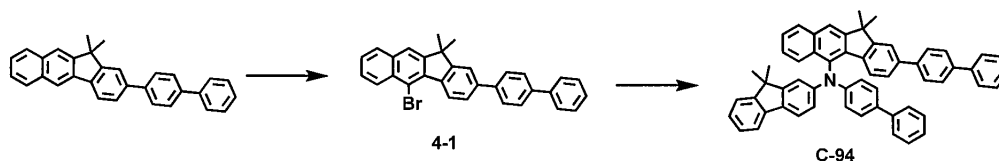
[0241] 화합물 3-1의 제조

[0242] 반응용기에 N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-11,11-디메틸-N-(4-(나프탈렌-2-일)페닐)-11H-벤조[b]플루오렌-2-아민 (15 g, 23 mmol), 디메틸포름아미드 120 mL 및 N-브로모숙신이미드 (5.3 g, 30 mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액은 에틸아세테이트로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-1 (15 g, 89%)을 얻었다.

[0243] 화합물 C-93의 제조

[0244] 반응용기에 화합물 3-1 (10 g, 14 mmol), 디페닐아민 (2.7 g, 16 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.63 g, 0.68 mmol), 트리-t-부틸포스핀 (0.5 mL, 1.4 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 t-부톡사이드 (2.6 g, 28 mmol) 및 톨루엔 260 mL를 넣고 3시간 동안 80℃에서 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-71 (3.1 g, 18%)을 얻었다. 화합물 C-93의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0245] **[실시예 10] 화합물 C-94의 제조**



[0246]

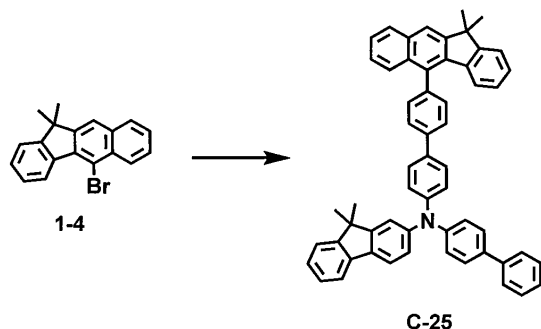
[0247] 화합물 4-1의 제조

[0248] 반응용기에 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-11,11-디메틸-11H-벤조[b]플루오렌 (26 g, 66 mmol), 디메틸포름아미드 330 mL, 염화메틸렌 200 mL 및 N-브로모숙신이미드 (15.2 g, 85 mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응 용액은 에틸아세테이트로 희석하고 증류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 4-1 (26 g, 83%)을 얻었다.

[0249] 화합물 C-94의 제조

[0250] 반응용기에 화합물 4-1 (13 g, 27 mmol), N-1,1'-비페닐-4-일-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민 (9.9 g, 27 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (1.25 g, 1.4 mmol), 트리-t-부틸포스핀 (1.1 mL, 2.7 mmol, 50% 톨루엔 용액), 소듐 t-부톡사이드 (5.3 g, 54 mmol) 및 톨루엔 136 mL를 넣고 3시간 동안 80℃에서 환류하였다. 상온으로 식힌 반응 용액은 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-94 (4.5 g, 22%)을 얻었다. 화합물 C-94의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0251] **[실시예 11] 화합물 C-25의 제조**



[0252]

[0253] 반응용기에 화합물 1-4 (4 g, 12 mmol), N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-[1,1'-비페닐]-4-일)-9H-플루오렌-2-아민 (7.9 g, 12 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.72 g, 0.6 mmol), 탄산칼륨 (3.4 g, 24 mmol), 톨루엔 30 mL 및 에틸알콜 15 mL를 넣고, 여기에 증류수 15 mL를 첨가한 후 80℃에서 18시간 동안 교반하였다. 반응이 끝나면 회전 증발기로 에틸알콜과 톨루엔을 제거한 후 염화메틸렌과 증류수로 추출한 뒤 유기층을 황산마그네슘으로 건조시켰다. 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-25 (3.1 g, 33%)을 얻었다. 화합물 C-25의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[0254] [표 1]

화합물	수율 (%)	UV (nm)	PL (nm)	M.P.(℃)	MS/EIMS (M+H)	
					측정값	계산값
C-4	52	422	481	222	644.2	644.3
C-5	51	384	473	250	604.2	604.3
C-7	49	418	447	251	728.2	728.3
C-73	47	418	445	286	811.3	811.4
C-10	25	410	473	165	654.2	654.3
C-91	42	418	479	173.5	694.2	694.4
C-92	34	394	449	258	680.2	680.3
C-71	18	420	443	167	731.2	731.3
C-93	28	415	461	295	821.2	821.4
C-94	22	378	489	184	756.2	756.4
C-25	33	392	459	179	756.2	756.4

[0255]

[0256] [소자 제조예 1] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자 제조

[0257]

본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자를 다음과 같이 제조하였다. 우선, OLED용 글래스(지오 마텍 제조) 상의 투명전극 ITO 박막(10Ω/□)을, 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착 장비 내의 셀에 N⁴,N^{4'}-디페닐-N⁴,N^{4'}-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (화합물 HI-1)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 90 nm 두께의 제1 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌-헥사카르보니트릴 (화합물 HI-2)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공주입층 위에 5 nm 두께의 제2 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민 (화합물 HT-1)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제2 정공주입층 위에 10 nm 두께의 제1 정공전달층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 화합물 C-4를 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 제1 정공전달층 위에 60 nm 두께의 제2 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층 및 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 하기 화합물 B-198을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-71을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 전체에 대하여 도판트를 2 중량%로 도핑함으로써 상기 제2 정공전달층 위에 40 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서, 또 다른 셀 두 군데에 2,4-비스(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-6-(나프탈렌-2-일)-1,3,5-트리아진 (화합물 ET-1)과 리튬 퀴놀레이트 (화합물 EI-1)을 1:1의 속도로 증발시켜 발광층 위에 35 nm 두께의 전자전달층을 증착하였다. 이어서, 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트 (화합물 EI-1)을 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 캐소드를 80 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제조하였다.

[0258] 소자 제조예 1의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nit 휘도 기준의 구동전압, 발광효율 및 CIE 색좌표의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0259] [소자 제조예 2 및 3] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자 제조

[0260] 제2 정공전달층으로서 하기 표 2에 나타난 화합물을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

[0261] 소자 제조예 2 및 3의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nit 휘도 기준의 구동전압, 발광효율 및 CIE 색좌표의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0262] [비교예 1 내지 3] 종래의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자 제조

[0263] 제2 정공전달층으로서 하기 표 2에 나타난 화합물을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

[0264] 비교예 1 내지 3의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nit 휘도 기준의 구동전압, 발광효율 및 CIE 색좌표의 결과를

하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

	제 2 정공 전달층	전압 (V)	효율 (cd/A)	색좌표 (x)	색좌표 (y)
소자 제조예 1	C-4	2.8	19.0	0.670	0.329
소자 제조예 2	C-5	2.7	24.7	0.671	0.329
소자 제조예 3	C-7	2.7	26.2	0.671	0.328
비교예 1	R-1	2.9	12.2	0.667	0.331
비교예 2	R-2	2.8	15.2	0.669	0.329
비교예 3	R-3	2.9	15.8	0.670	0.329

[소자 제조예 4 내지 11] 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자 제조

제2 정공전달층으로서 하기 표 3에 나타낸 화합물을 사용한 것과 호스트로서 화합물 B-199를 사용한 것 이외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

소자 제조예 4 내지 11의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nit 휘도 기준의 구동전압, 발광효율 및 CIE 색좌표의 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

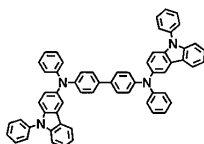
[비교예 4 및 5] 종래의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 OLED 소자 제조

제2 정공전달층으로서 하기 표 3에 나타낸 화합물을 사용한 것 이외에는 소자 제조예 4와 동일한 방법으로 OLED 소자를 제조하였다.

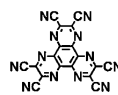
비교예 4 및 5의 유기 전계 발광 소자의 1,000 nit 휘도 기준의 구동전압, 발광효율 및 CIE 색좌표의 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

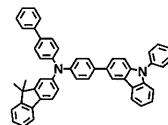
	제 2 정공 전달층	전압 (V)	효율 (cd/A)	색좌표 (x)	색좌표 (y)
소자 제조예 4	C-8	2.7	25.1	0.667	0.332
소자 제조예 5	C-91	2.8	20.4	0.666	0.332
소자 제조예 6	C-92	2.8	23.7	0.669	0.331
소자 제조예 7	C-73	2.8	19.7	0.666	0.333
소자 제조예 8	C-71	2.8	20.6	0.668	0.331
소자 제조예 9	C-93	3.2	18.6	0.666	0.333
소자 제조예 10	C-94	2.9	26.0	0.669	0.331
소자 제조예 11	C-25	2.9	24.4	0.669	0.331
비교예 4	R-1	3.0	14.3	0.663	0.334
비교예 5	R-3	3.0	16.3	0.667	0.332



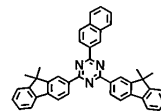
HI-1



HI-2



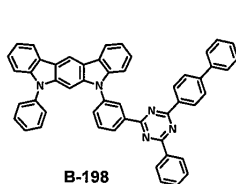
HT-1



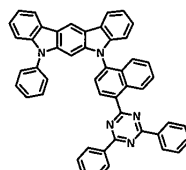
ET-1



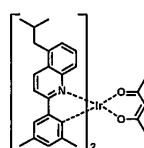
EI-1



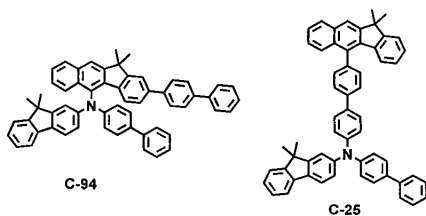
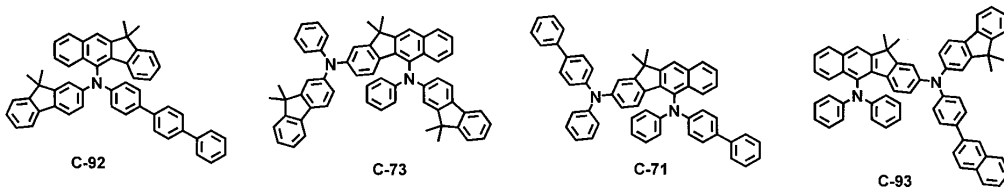
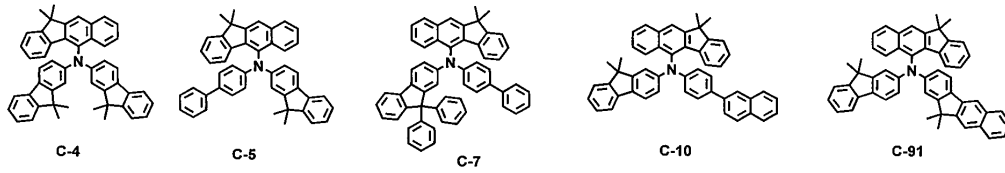
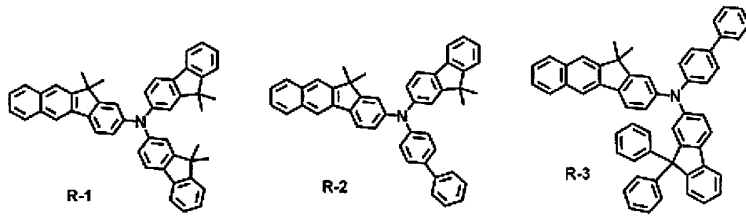
B-198



B-199



D-71



상기 표 2 및 3에 표시되어 있듯이, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 제2 정공전달층에 사용한 소자는 발광 효율이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 상기 제2 정공전달층은 정공보조층 또는 발광보조층의 역할을 할 수 있다.

이러한 결과로부터 벤조[b]플루오렌 구조에서 동일한 치환기가 결합되더라도 2번 위치에 결합되는지 5번 위치에 결합되는지에 따라 소자특성이 다르게 나타남을 확인할 수 있다.

또한, 구조이성질체 관계에 있는 화합물을 이용한 소자 제조에 1 내지 3과 비교예 1 내지 3을 각각 비교해보면, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 벤조[b]플루오렌 구조에서 치환기가 5번 위치에 결합됨에 따라 삼중항 에너지가 증가하여 소자의 발광효율이 증가하며, 화합물의 분자량이 같더라도 증착온도가 낮아져 소자의 열적 안정성이 우수함을 알 수 있다. 이는 하기 [표 4]에서 확인할 수 있다.

[0284] [표 4]

		HOMO	LUMO	밴드갭	삼중항 에너지	증착온도(℃)
소자 제조예 1	C-4	-1.393	-4.742	3.349	2.378	250
소자 제조예 2	C-5	-1.397	-4.831	3.434	2.400	250
소자 제조예 3	C-7	-1.365	-4.836	3.471	2.403	290
소자 제조예 4	C-8	-1.412	-4.826	3.415	2.398	280
소자 제조예 5	C-91	-1.421	-4.763	3.342	2.371	285
소자 제조예 6	C-92	-1.411	-4.828	3.417	2.397	290
소자 제조예 7	C-73	-1.362	-4.721	3.359	2.289	316
소자 제조예 8	C-71	-1.377	-4.803	3.426	2.310	315
소자 제조예 9	C-93	-1.385	-4.741	3.356	2.296	328
소자 제조예 10	C-94	-1.556	-4.836	3.279	2.324	225
소자 제조예 11	C-25	-1.175	-4.826	3.651	2.520	360
비교예 1	R-1	-1.232	-4.687	3.455	2.363	310
비교예 2	R-2	-1.242	-4.752	3.510	2.377	280
비교예 3	R-3	-1.245	-4.767	3.522	2.381	335

[0285]

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	KR1020170124957A	公开(公告)日	2017-11-13
申请号	KR1020170024353	申请日	2017-02-23
[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		
[标]发明人	OH HONG SE 오홍세 KIM YOUNG KWANG 김영광		
发明人	오홍세 김영광		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/66 C07C211/54 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C07C211/61 C07C2603/18 C07C2603/94 C07D307/91 C07D333/76 C09K11/06 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/0085 H01L51/5064 H01L2251/5384 H05B33/14 C07C2603/40 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/5016 H01L2251/552		
代理人(译)	张本勋		
优先权	1020160054769 2016-05-03 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光化合物和包含其的有机电致发光器件。如果使用本发明的有机电致发光化合物，则可以制造发光度优异的有机电致发光器件。

