



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0074352
(43) 공개일자 2020년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C07D 401/04 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0071 (2013.01)
C07D 401/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0162223
(22) 출원일자 2018년12월14일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
(72) 발명자
김슬옹
경기도 화성시 동탄대로시범길 276 (청계동 , 시범우남퍼스트빌아파트) 914동 1704호
김경식
경기도 수원시 영통구 덕영대로1499번길 76 과인하우스 505호
(74) 대리인
특허법인 고려

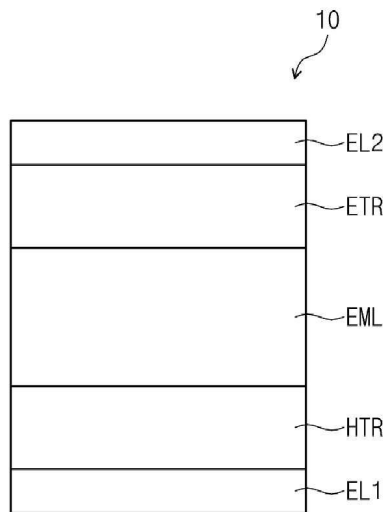
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 소자용 스피로 화합물

(57) 요약

일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 제1 전극, 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역, 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역 및 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극을 포함하고, 발광층은 아릴 아민기 및 인데노인돌 유도체를 포함하는 스피로 화합물을 포함하여 높은 발광 효율을 나타낼 수 있고, 녹색광을 방출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 401/14 (2013.01)

C07D 403/04 (2013.01)

C07D 405/14 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5024 (2013.01)

(72) 발명자

김성욱

경기도 화성시 동탄반석로 264 104동 1002호 (석우동, 예당마을대우푸르지오아파트)

배성수

서울특별시 성동구 고산자로 164 (행당동, 행당한신아파트) 110동 1304호

허재원

부산광역시 북구 화명신도시로 156 112동 1502호 (화명동, 롯데낙천대아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역;

상기 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층;

상기 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역; 및

상기 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극; 을 포함하고,

상기 발광층은 아릴 아민기 및 인데노인돌 유도체를 포함하는 스피로 화합물을 포함하고, 녹색광을 방출하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 스피로 화합물은 상기 인데노인돌 유도체와 5각 또는 6각 고리가 스피로 결합을 형성하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인데노인돌 유도체와 상기 아릴 아민기는 링커를 통해 결합하거나, 또는 직접 결합하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 발광층은 열활성 지연 형광 발광층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 스피로 화합물은 일중항(singlet) 에너지 준위 및 삼중항(triplet) 에너지 준위 차이의 절대 값이 0.2eV 이하인 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하고,

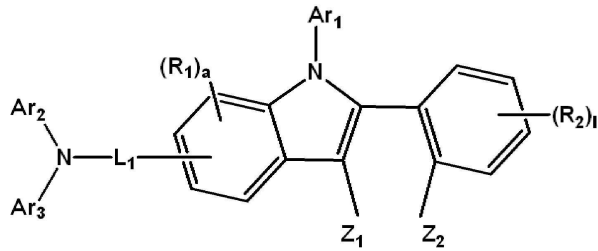
상기 도펀트가 상기 스피로 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 스피로 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

Ar_1 은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이고,

Ar_2 및 Ar_3 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

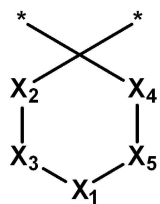
L_1 은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아틸렌기이고,

a 는 0 이상 3 이하의 정수이고,

1 은 0 이상 4 이하의 정수이고,

Z_1 , 과 Z_2 는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X_1 은 직접 결합, O, S, CR_5R_6 , SiR_7R_8 , BR_9 , 또는 NR_{10} , 이고,

X_2 내지 X_5 는 각각 독립적으로, $CR_{11}R_{12}$ 이고,

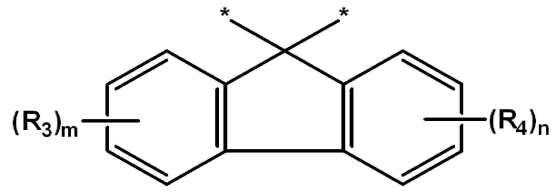
R_5 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성한다.

청구항 8

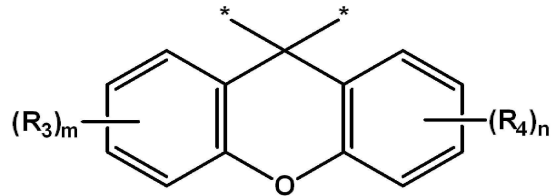
제7항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7 중 어느 하나로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

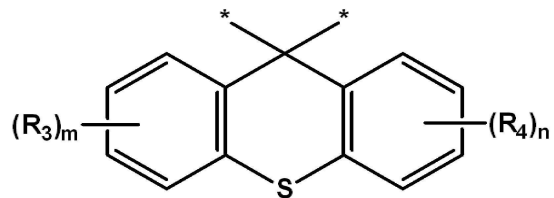
[화학식 2-1]



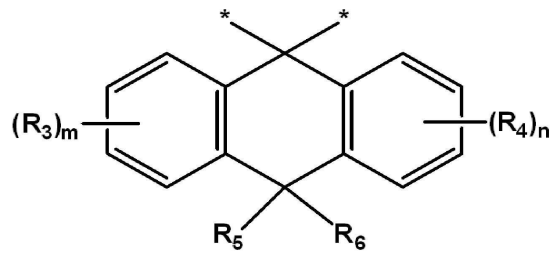
[화학식 2-2]



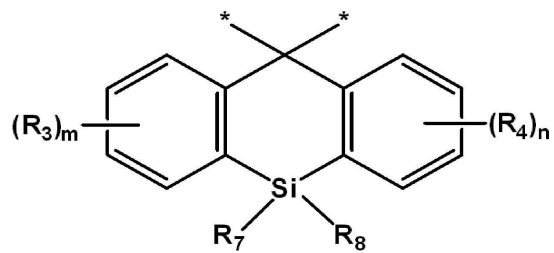
[화학식 2-3]



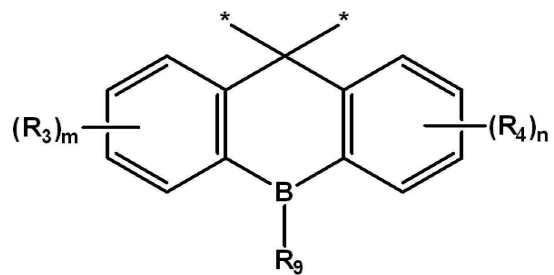
[화학식 2-4]



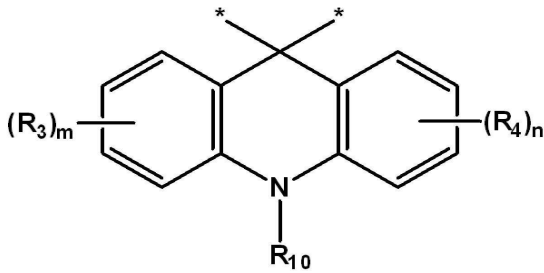
[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7에서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이고,

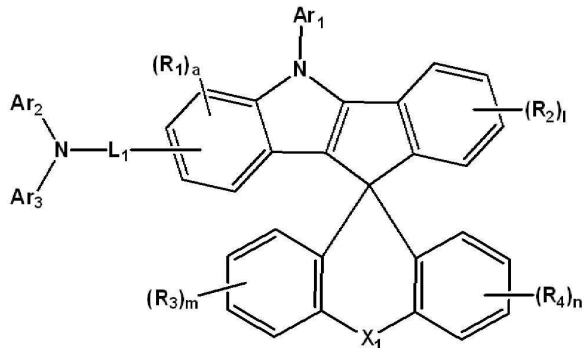
R₅ 내지 R₁₀은 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이고,

R₁, R₂, R₅ 내지 R₁₀, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, X₁, a, 및 l 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미딜기, 또는 치

환 또는 비치환된 트리아지닐기인 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제7항에 있어서,

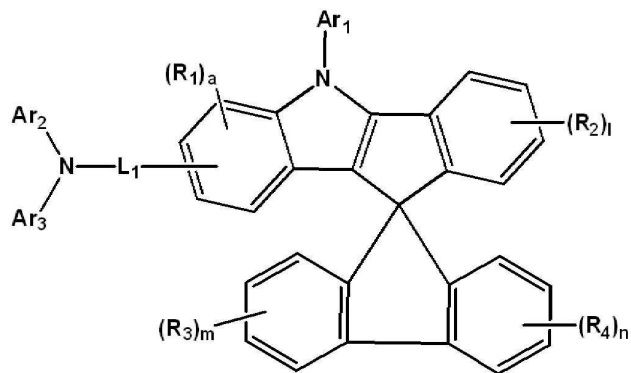
상기 L₁는 직접 결합인 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

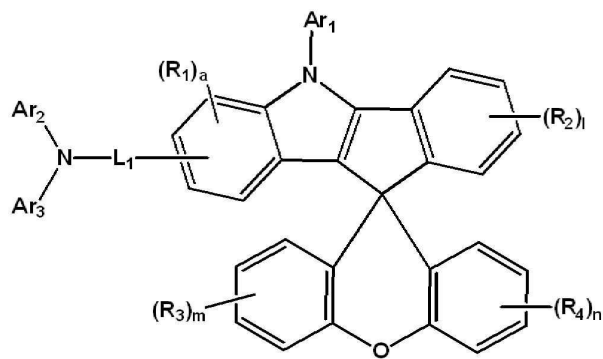
제9항에 있어서,

상기 화학식 3은 하기 화학식 3-1 내지 화학식 3-5 중 어느 하나로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

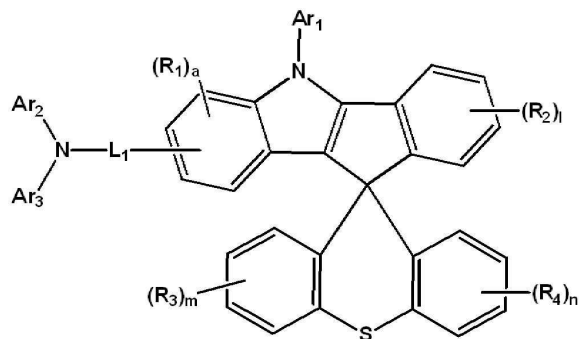
[화학식 3-1]



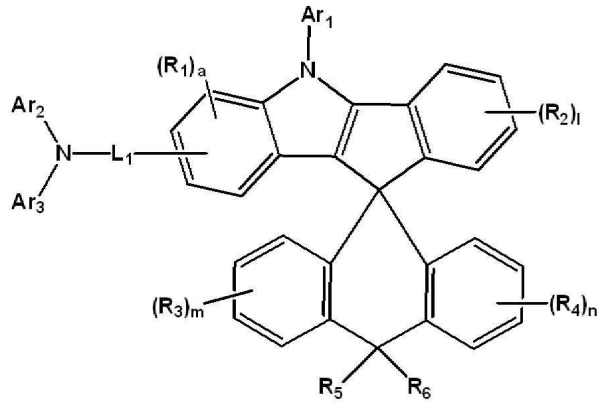
[화학식 3-2]



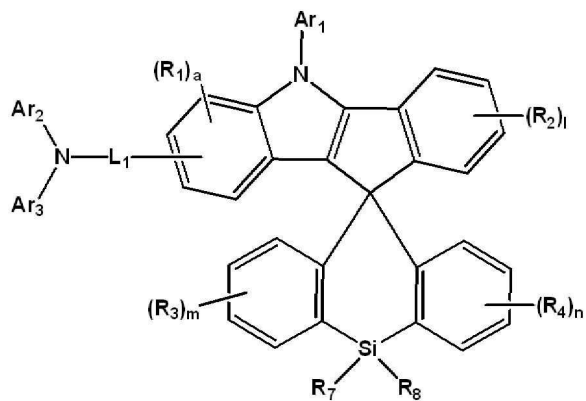
[화학식 3-3]



[화학식 3-4]



[화학식 3-5]



상기 화학식 3-1 내지 3-5에서,

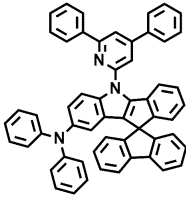
R₁ 내지 R₈, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, a, 및 1 내지 n은 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 13

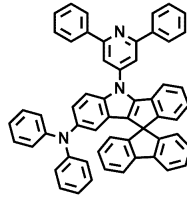
제7항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 어느 하나인 유기 전계 발광 소자:

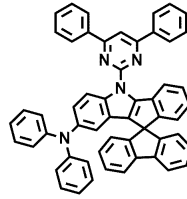
[화합물군 1]



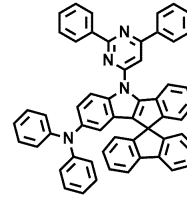
1



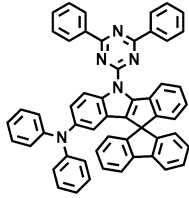
2



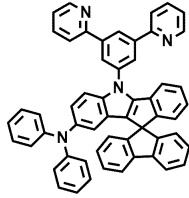
3



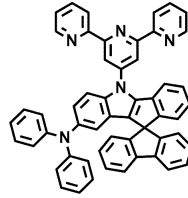
4



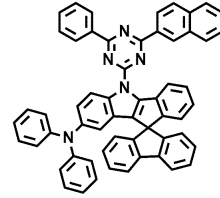
5



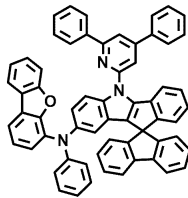
6



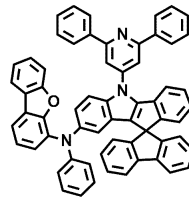
7



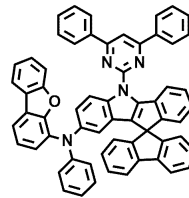
8



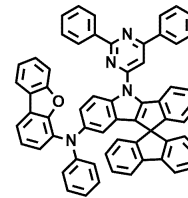
9



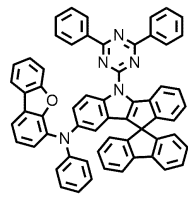
10



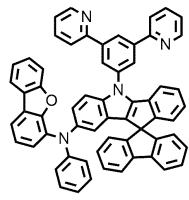
11



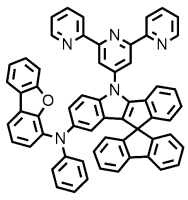
12



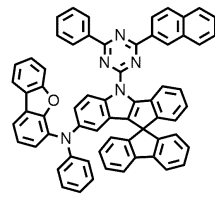
13



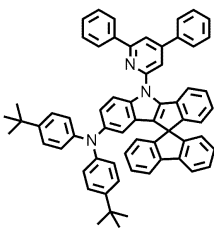
14



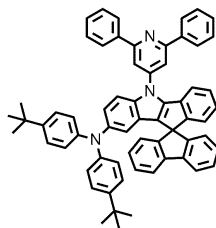
15



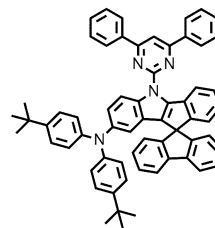
16



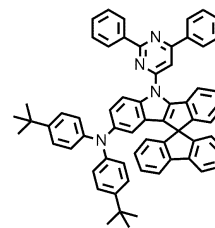
17



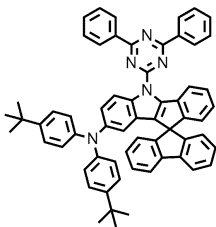
18



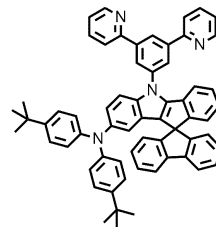
19



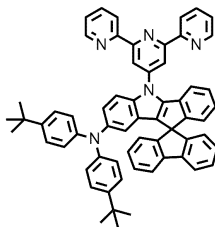
20



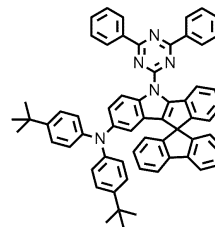
21



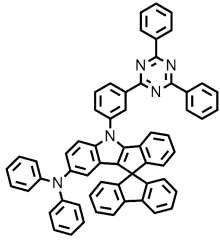
22



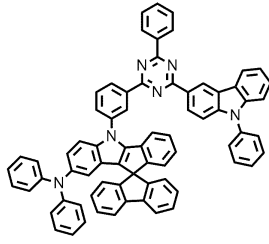
23



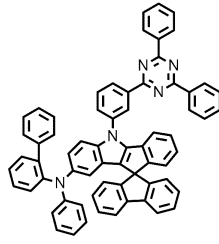
24



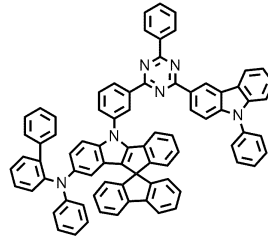
25



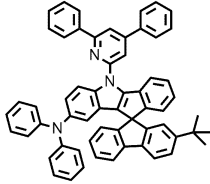
26



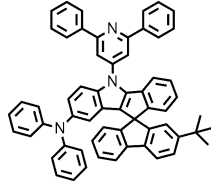
27



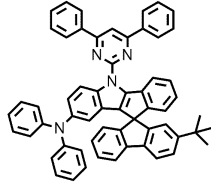
28



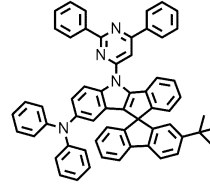
29



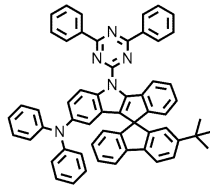
30



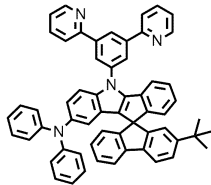
31



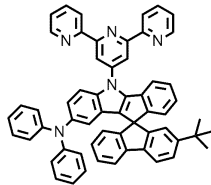
32



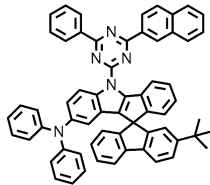
33



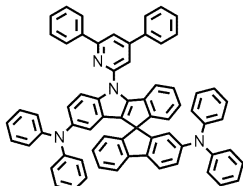
34



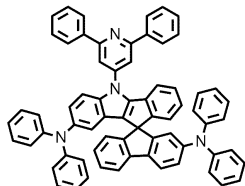
35



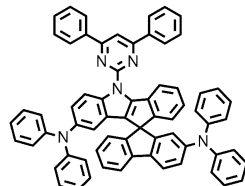
36



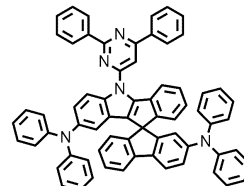
37



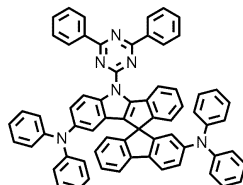
38



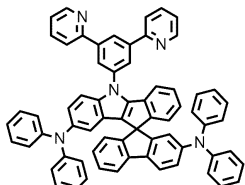
39



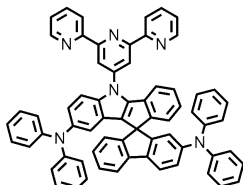
40



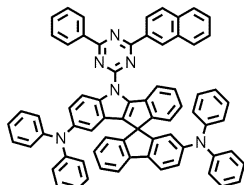
41



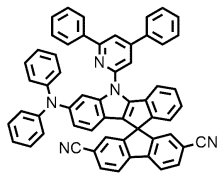
42



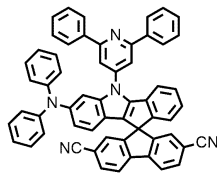
43



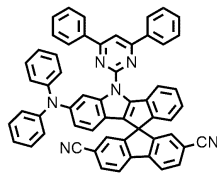
44



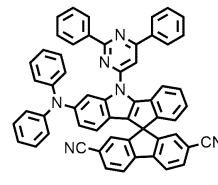
45



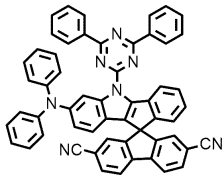
46



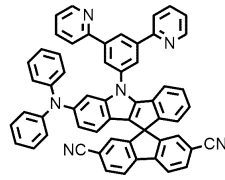
47



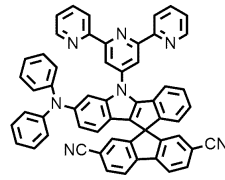
48



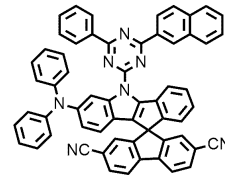
49



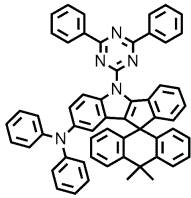
50



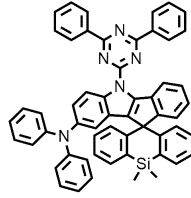
51



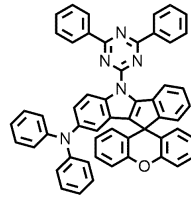
52



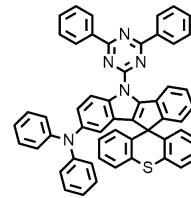
53



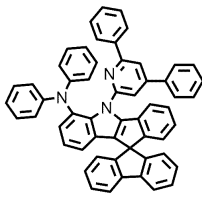
54



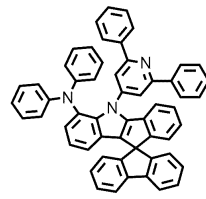
55



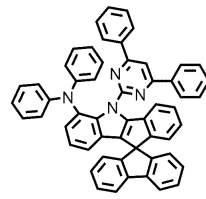
56



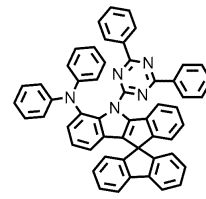
57



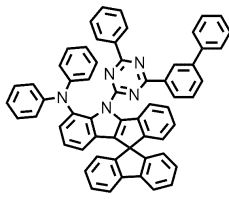
58



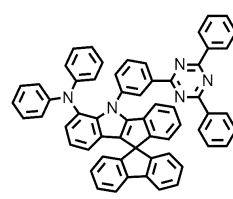
59



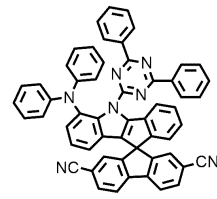
60



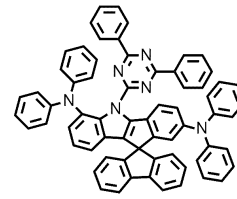
61



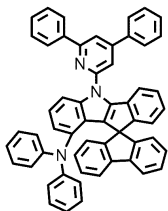
62



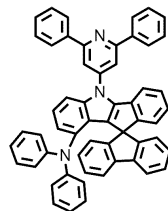
63



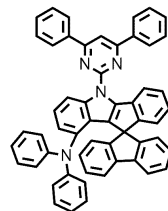
64



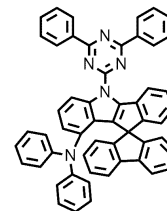
65



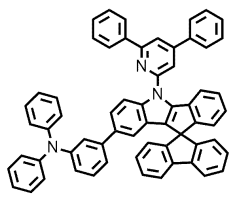
66



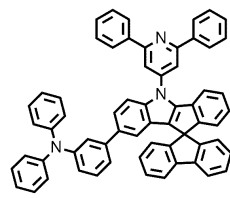
68



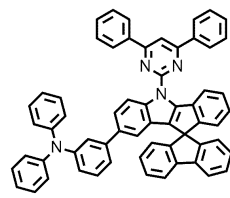
68



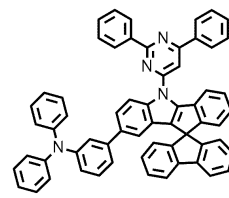
69



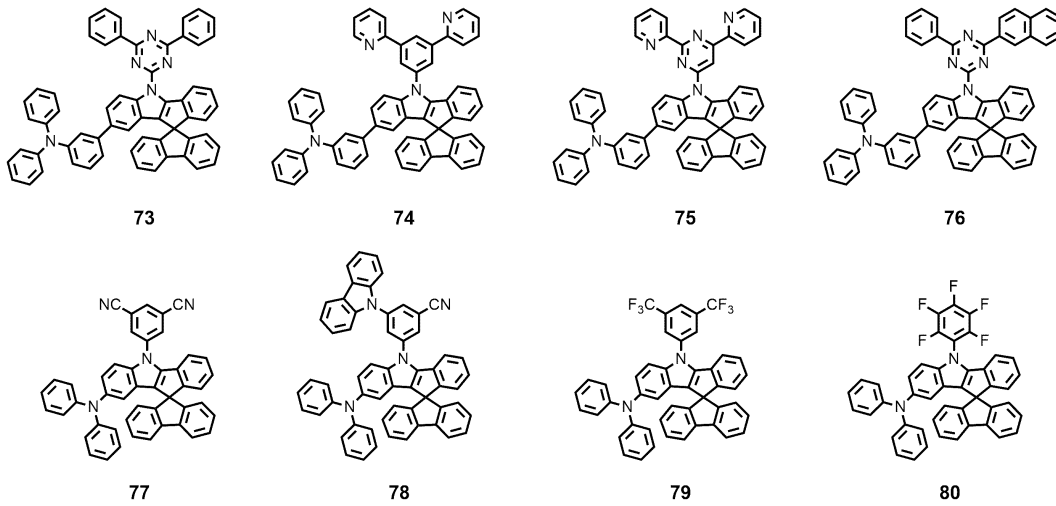
70



71



72



청구항 14

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역;

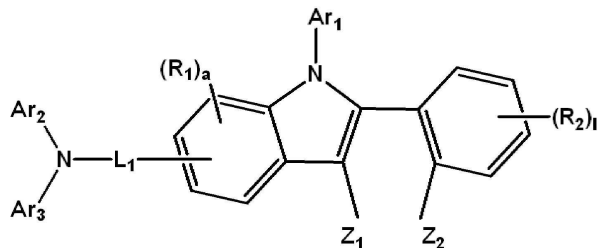
상기 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층;

상기 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역; 및

상기 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극; 을 포함하고,

상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이고,

Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

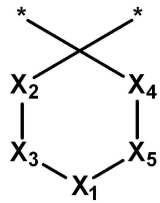
L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고,

a는 0 이상 3 이하의 정수이고,

1은 0 이상 4 이하의 정수이고,

Z₁, 과 Z₂는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X₁은 직접 결합, O, S, CR₅R₆, SiR₇R₈, BR₉, 또는 NR₁₀, 이고,

X₂ 내지 X₅는 각각 독립적으로, CR₁₁R₁₂이고,

R₅ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성한다.

청구항 15

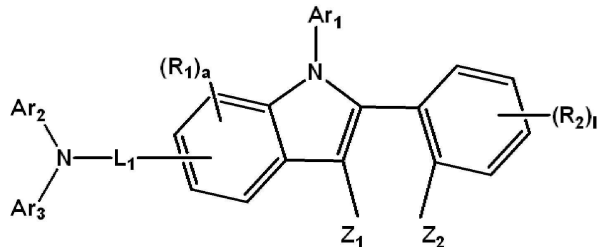
제14항에 있어서,

상기 발광층은 녹색광을 방출하는 열활성 지연 형광 발광층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 16

하기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이고,

Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된

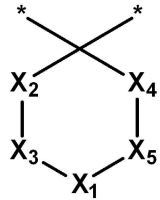
고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아틸렌기이고,

a는 0 이상 3 이하의 정수이고,

l은 0 이상 4 이하의 정수이고,

Z₁ 과 Z₂는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X₁은 직접 결합, O, S, CR₅R₆, SiR₇R₈, BR₉, 또는 NR₁₀, 이고,

X₂ 내지 X₅는 각각 독립적으로, CR₁₁R₁₂이고,

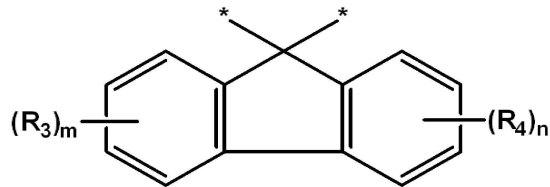
R₅ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아틸렌기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성한다.

청구항 17

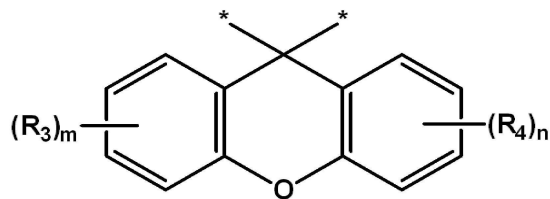
제 16항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7 중 어느 하나로 표시되는 스피로 화합물:

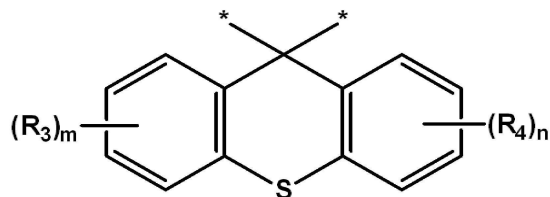
[화학식 2-1]



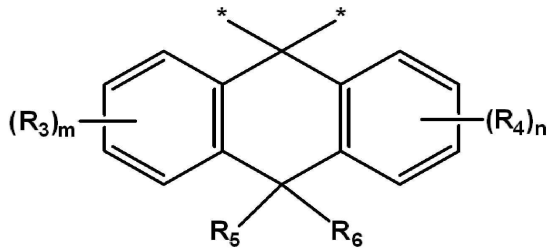
[화학식 2-2]



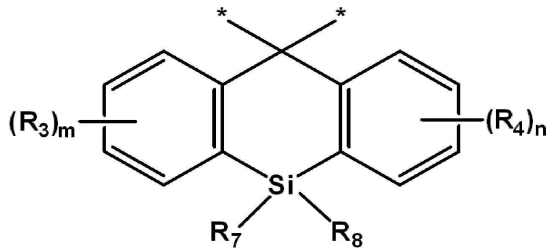
[화학식 2-3]



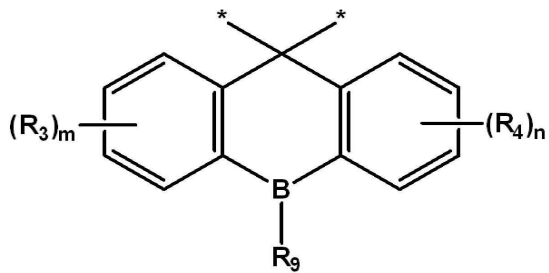
[화학식 2-4]



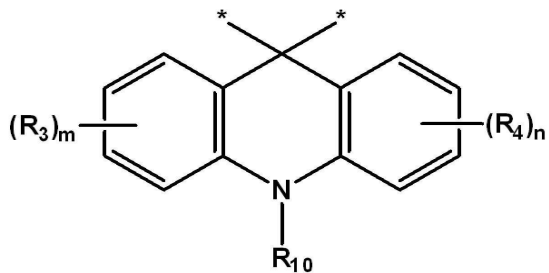
[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7에서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이고,

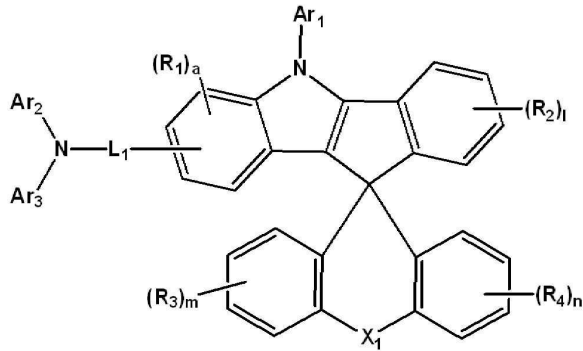
R₅ 내지 R₁₀은 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시되는 스피로 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이고,

R₁, R₂, R₅ 내지 R₁₀, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, X₁, a, 및 1 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 19

제16항에 있어서,

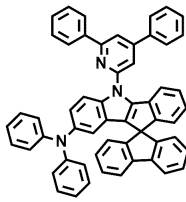
상기 Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미딜기, 또는 치환 또는 비치환된 트리아지닐기인 스피로 화합물.

청구항 20

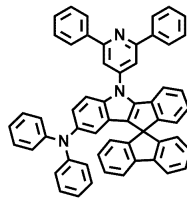
제16항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 어느 하나인 스피로 화합물:

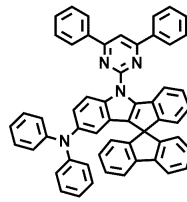
[화합물군 1]



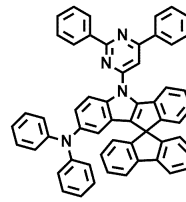
1



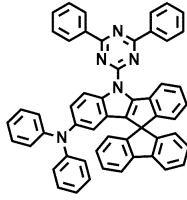
2



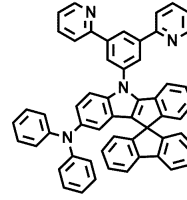
3



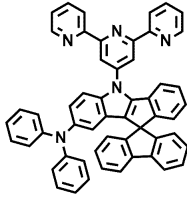
4



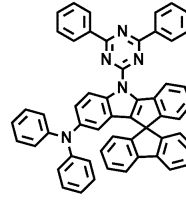
5



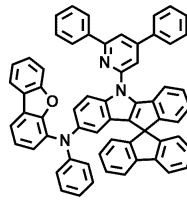
6



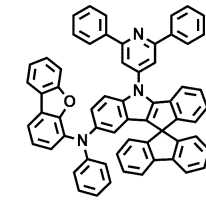
7



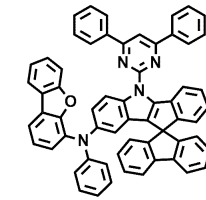
8



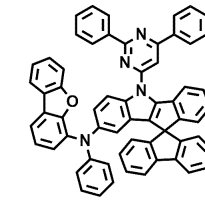
9



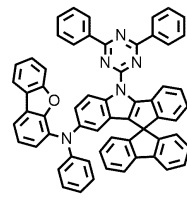
10



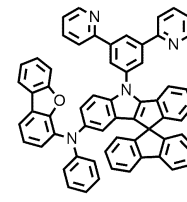
11



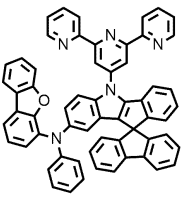
12



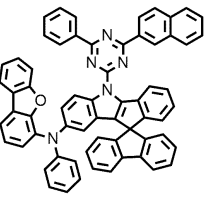
13



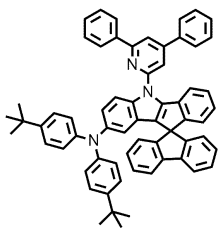
14



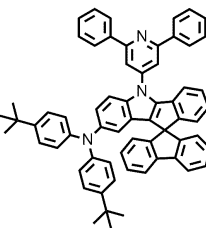
15



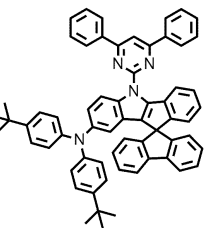
16



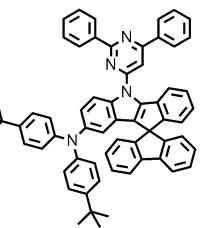
17



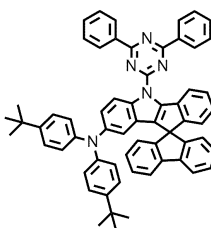
18



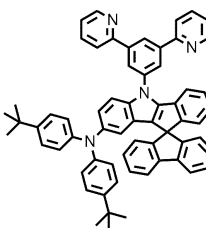
19



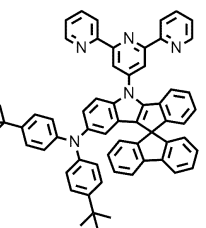
20



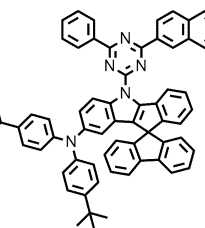
21



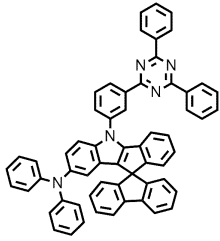
22



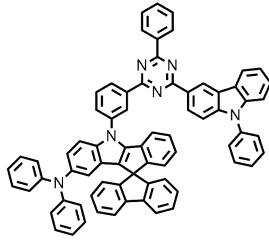
23



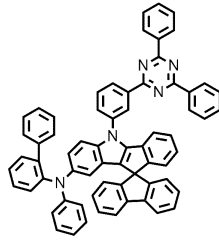
24



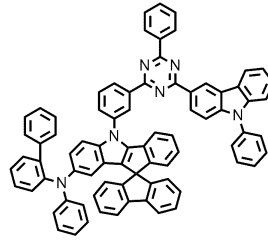
25



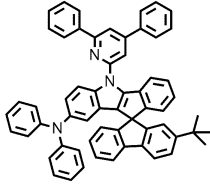
26



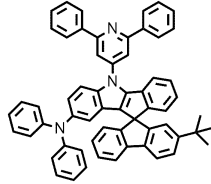
27



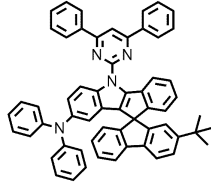
28



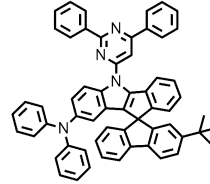
29



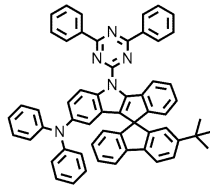
30



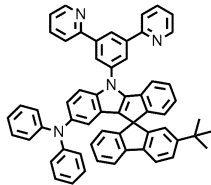
31



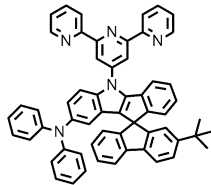
32



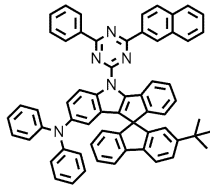
33



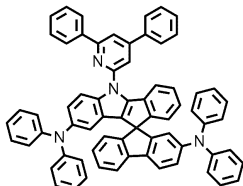
34



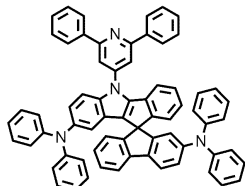
35



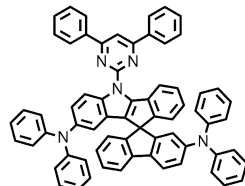
36



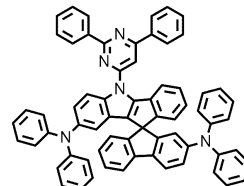
37



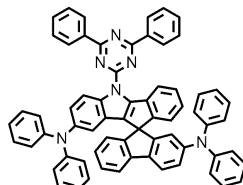
38



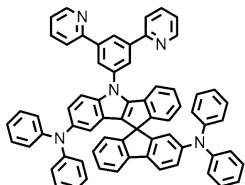
39



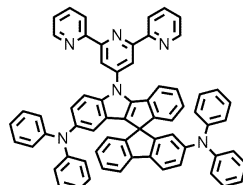
40



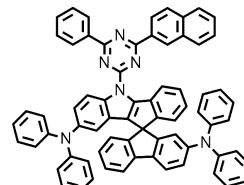
41



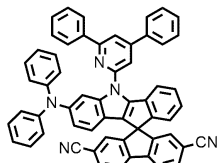
42



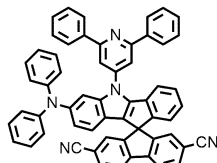
43



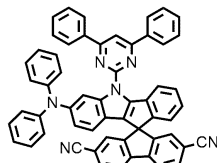
44



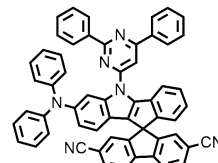
45



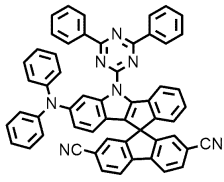
46



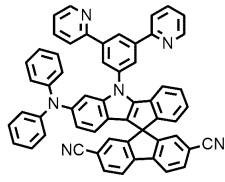
47



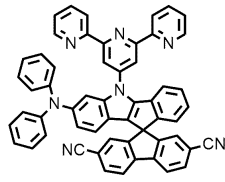
48



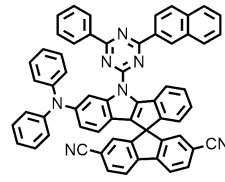
49



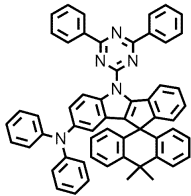
50



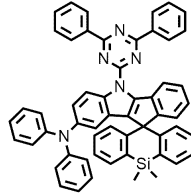
51



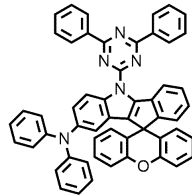
52



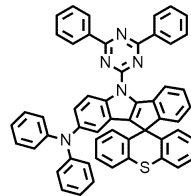
53



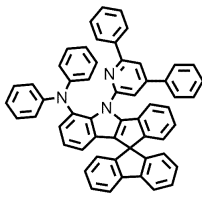
54



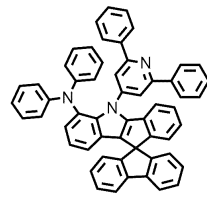
55



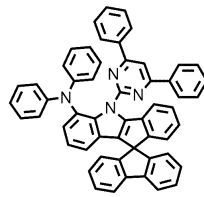
56



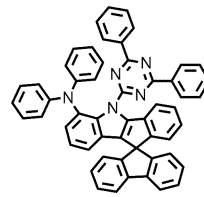
57



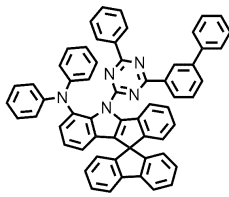
58



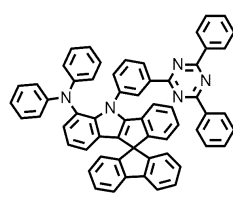
59



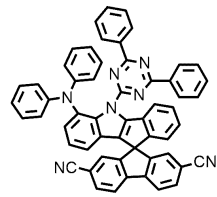
60



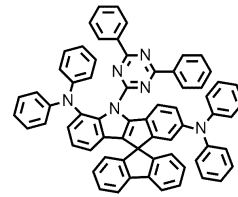
61



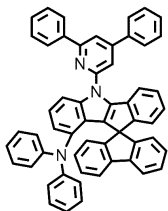
62



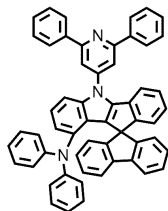
63



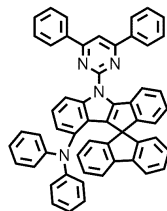
64



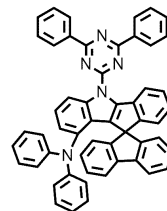
65



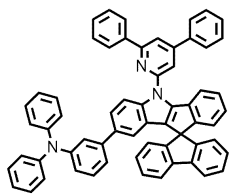
66



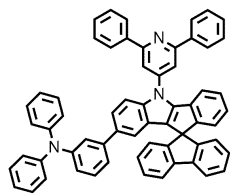
68



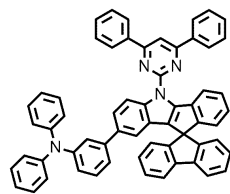
68



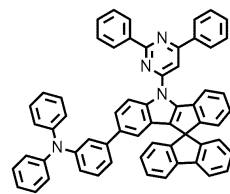
69



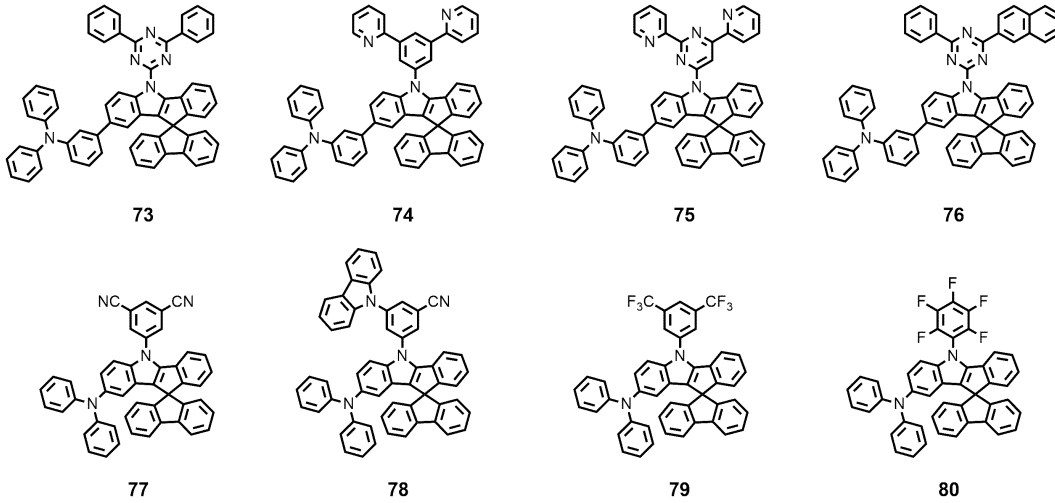
70



71



72



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 이에 사용되는 스피로 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Electroluminescence Display)의 개발이 왕성하게 이루어져 왔다. 유기 전계 발광 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르고, 제1 전극 및 제2 전극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

[0003] 유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서는, 유기 전계 발광 소자의 저 구동 전압화, 고 발광 효율화 및 장수명화가 요구되고 있으며, 이를 안정적으로 구현할 수 있는 유기 전계 발광 소자용 재료 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0004] 특히, 최근에는 고효율 유기 전계 발광 소자를 구현하기 위해 삼중항 상태의 에너지를 이용하는 인광 발광이나, 삼중항 여기자의 충돌에 의해 일중항 여기자가 생성되는 현상(Triplet-triplet annihilation, TTA)를 이용한 지연 형광 발광에 대한 기술이 개발되고 있으며, 지연 형광 현상을 이용한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 재료에 대한 개발이 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 녹색 발광 효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 발광 효율을 개선할 수 있는 스피로 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예는 제1 전극, 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역, 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역 및 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극을 포함하고, 발광층은 아릴 아민기 및 인데노인돌 유도체를 포함하는 스피로 화합물을 포함하고, 녹색광을 방출하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0008] 스피로 화합물은 상기 인데노인돌 유도체와 5각 또는 6각 고리가 스피로 결합을 형성할 수 있다.

[0009] 인데노인돌 유도체와 상기 아릴 아민기는 링커를 통해 결합하거나, 또는 직접 결합할 수 있다.

[0010] 발광층은 열활성 지연 형광 발광층일 수 있다.

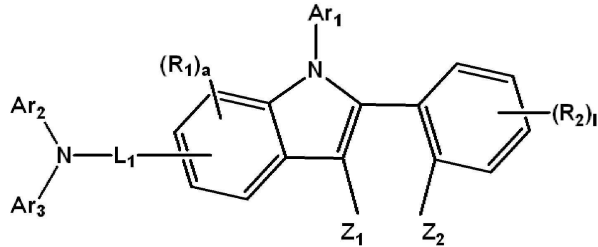
[0011] 스피로 화합물은 일중항(singlet) 에너지 준위 및 삼중항(triplet) 에너지 준위 차이의 절대 값이 0.2eV 이하일

수 있다.

[0012] 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하고, 도펀트가 상기 스피로 화합물을 포함할 수 있다.

[0013] 스피로 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

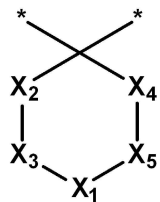
[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이고, Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아틸렌기이고, a는 0 이상 3 이하의 정수이고, 1은 0 이상 4 이하의 정수이고, Z₁, 과 Z₂는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0017] [화학식 2]

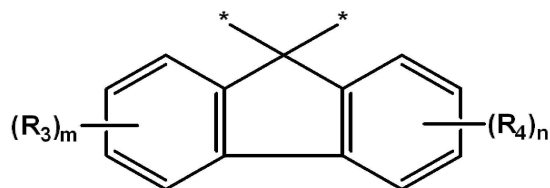


[0018]

[0019] 화학식 2에서, X₁은 직접 결합, 0, S, CR₅R₆, SiR₇R₈, BR₉, 또는 NR₁₀, 이고, X₂ 내지 X₅는 각각 독립적으로, CR₁₁R₁₂이고, R₅ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성한다.

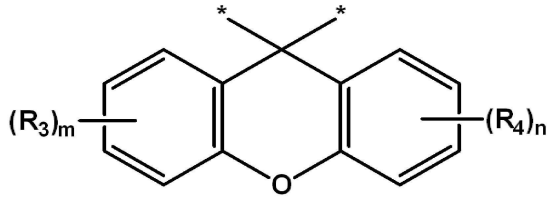
[0020] 화학식 2는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0021] [화학식 2-1]



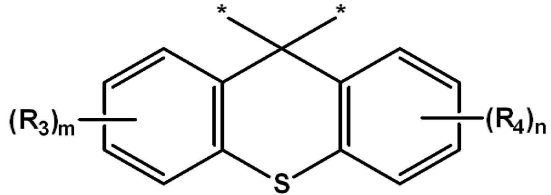
[0022]

[0023] [화학식 2-2]



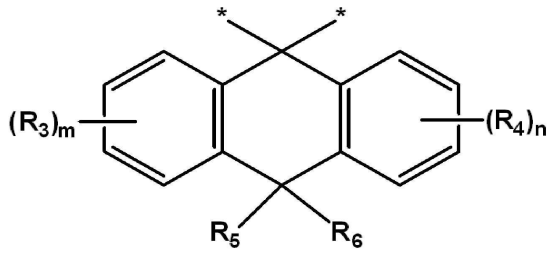
[0024]

[0025] [화학식 2-3]



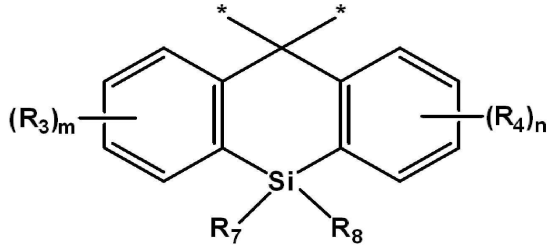
[0026]

[0027] [화학식 2-4]



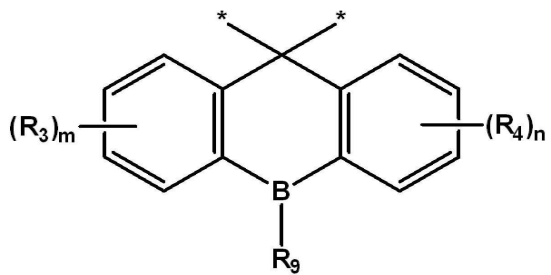
[0028]

[0029] [화학식 2-5]



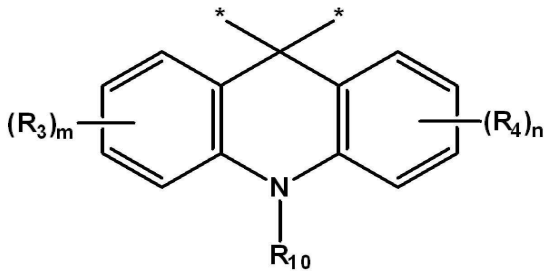
[0030]

[0031] [화학식 2-6]



[0032]

[0033] [화학식 2-7]

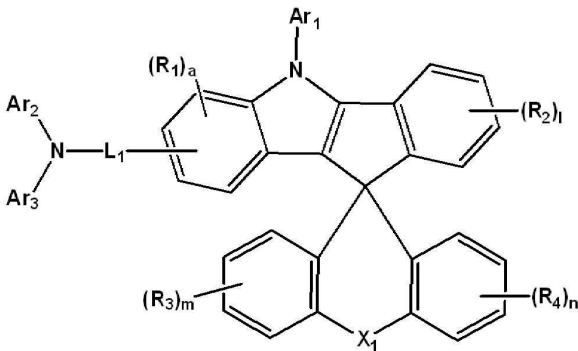


[0034]

[0035] 화학식 2-1 내지 화학식 2-7에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이고, R₅ 내지 R₁₀은 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0036] 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0037] [화학식 3]

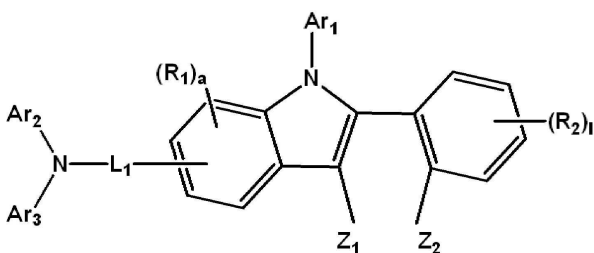


[0038]

[0039] 화학식 3에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이고, R₁, R₂, R₅ 내지 R₁₀, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, X₁, a, 및 1 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0040] 본 발명의 일 실시예는 제1 전극, 제1 전극 상에 제공된 정공 수송 영역, 정공 수송 영역 상에 제공된 발광층, 발광층 상에 제공된 전자 수송 영역, 및 전자 수송 영역 상에 제공된 제2 전극을 포함하고, 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0041] [화학식 1]

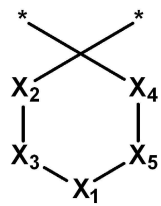


[0042]

[0043] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환

의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이고, Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고, a는 0 이상 3 이하의 정수이고, 1은 0 이상 4 이하의 정수이고, Z₁, 과 Z₂는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0044] [화학식 2]

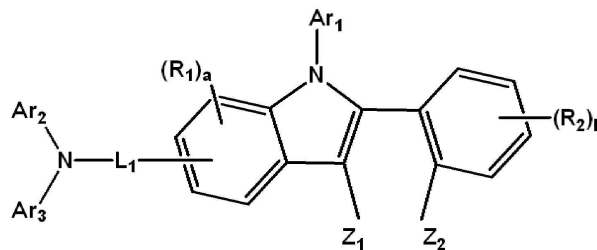


[0045]

[0046] 화학식 2에서, X₁은 직접 결합, O, S, CR₅R₆, SiR₇R₈, BR₉, 또는 NR₁₀, 이고, X₂ 내지 X₅는 각각 독립적으로, CR₁₁R₁₂이고, R₅ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성한다.

[0047] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 제공한다.

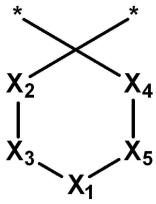
[0048] [화학식 1]



[0049]

[0050] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이고, Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이고, a는 0 이상 3 이하의 정수이고, 1은 0 이상 4 이하의 정수이고, Z₁, 과 Z₂는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0051] [화학식 2]



[0052]

[0053] 화학식 2에서, X_1 은 직접 결합, 0, S, CR_5R_6 , SiR_7R_8 , BR_9 , 또는 NR_{10} , 이고, X_2 내지 X_5 는 각각 독립적으로, $CR_{11}R_{12}$ 이고, R_5 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성한다.

발명의 효과

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 녹색 발광 영역에서 고효율 및 장수명을 얻을 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 스피로 화합물은 유기 전계 발광 소자의 수명과 효율을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0060] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0061] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0062] 이하, 도 1 내지 도 3을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 대하여 설명한다.

[0063] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 순차적으로 적층된 제1 전극(EL1), 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 전자 수송 영역(ETR) 및 제2 전극(EL2)을 포함할 수 있다.

[0064] 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 서로 마주하고 배치되며, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2) 사이에는 복수의 유기층들이 배치될 수 있다. 복수의 유기층들은 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 및 전자 수송 영역(ETR)을 포함할 수 있다. 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)는 발광층(EML)에 상술한 일 실시예의 스피로 화합물을 포

함할 수 있다.

- [0065] 한편, 도 2는 도 1과 비교하여, 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)을 포함하고, 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL) 및 전자 수송층(ETL)을 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 단면도를 나타낸 것이다. 또한, 도 3은 도 1과 비교하여 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 및 전자 저지층(EBL)을 포함하고, 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL), 전자 수송층(ETL), 및 정공 저지층(HBL)을 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 단면도를 나타낸 것이다.
- [0066] 도 1 내지 도 3에 도시된 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)는 복수의 유기층들 중 적어도 하나의 유기층에 일 실시예의 스피로 화합물을 포함할 수 있다.
- [0067] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 제1 전극(EL1)은 도전성을 갖는다. 제1 전극(EL1)은 금속 합금 또는 도전성 화합물로 형성될 수 있다. 제1 전극(EL1)은 애노드(anode)일 수 있다.
- [0068] 제1 전극(EL1)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제1 전극(EL1)이 투과형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다. 제1 전극(EL1)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 예시된 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다. 예를 들어, 제1 전극(EL1)은 ITO/Ag/ITO의 복수의 층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 정공 수송 영역(HTR)은 제1 전극(EL1) 상에 제공된다. 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 정공 버퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0070] 정공 수송 영역(HTR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 또는 정공 수송층(HTL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 정공 주입 물질과 정공 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송 영역(HTR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)으로부터 차례로 적층된 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 정공 주입층(HIL)/정공 버퍼층, 정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 또는 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/전자 저지층(EBL)의 구조를 가질 수 있으나, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 정공 수송 영역(HTR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0073] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 주입층(HIL)은 공지의 정공 주입 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 주입층(HIL)은 트리페닐아민 함유 폴리테트라에틸렌(TPAPEK), 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염(PPBI), N, N'-디페닐-N, N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴-아미노)-페닐]-페닐-4, 4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4, 4', 4''-트리스(3-메틸 페닐 페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), N, N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민(α -NPD), 4,4',4''-트리스{N,N 디페닐 아미노} 트리페닐아민(TDATA), 4,4',4''-트리스(N,N-2-나프틸 페닐 아미노)트리페닐아민(2-TNATA), 폴리아닐린/도데실 벤젠 설펜산(PANI/DBSA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/캄페실설펜산(PANI/CSA), 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트)(PANI/PSS), 또는 HAT-CN(dipyrazino[2,3-f: 2',3'-h] quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile) 등을 포함할 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 수송층(HTL)은 공지의 정공 수송 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송층(HTL)은 1,1-비스[(디-4-트릴아미노)페닐]시클로헥산(TAPC), N-페닐카르바졸(N-Phenyl carbazole), 폴리비닐카르바졸(Polyvinyl carbazole) 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), 4,4',4''-트리스(N-카르바졸)트리페닐아민(TCTA), 또는 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민(α -NPD) 등을 포함할 수 있다. 하

지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0075] 한편, 정공 수송 영역(HTR)은 전자 저지층(EBL)을 더 포함하고, 전자 저지층(EBL)은 정공 수송층(HTL)과 발광층(EML) 사이에 배치될 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 전자 수송 영역(ETR)으로부터 정공 수송 영역(HTR)으로의 전자 주입을 방지하는 역할을 하는 층이다.
- [0076] 전자 저지층(EBL)은 당 기술분야에 알려진 일반적인 재료를 포함할 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diiphenyl-benzidine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMTPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 또는 mCP 등을 포함할 수 있다.
- [0077] 정공 수송 영역(HTR)의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 100Å 내지 약 5000Å일 수 있다. 정공 주입층(HIL)의 두께는, 예를 들어, 약 30Å 내지 약 1000Å이고, 정공 수송층(HTL)의 두께는 약 30Å 내지 약 1000Å 일 수 있다. 예를 들어, 전자 저지층(EBL)의 두께는 약 10Å 내지 약 1000Å일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR), 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL) 및 전자 저지층(EBL)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0078] 정공 수송 영역(HTR)은 앞서 언급한 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하 생성 물질을 더 포함할 수 있다. 전하 생성 물질은 정공 수송 영역(HTR) 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다. 전하 생성 물질은 예를 들어, p-도펀트(dopant)일 수 있다. p-도펀트는 퀴논(quinone) 유도체, 금속 산화물 및 시아노(cyano)기 함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, p-도펀트의 비제한적인 예로는, TCNQ(Tetracyanoquinodimethane) 및 F4-TCNQ(2,3,5,6-tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) 등과 같은 퀴논 유도체, 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 앞서 언급한 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL) 외에, 정공 버퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 정공 버퍼층은 발광층(EML)에서 방출되는 광의 파장에 따른 공진 거리를 보상하여 광 방출 효율을 증가시킬 수 있다. 정공 버퍼층에 포함되는 물질로는 정공 수송 영역(HTR)에 포함될 수 있는 물질을 사용할 수 있다.
- [0080] 발광층(EML)은 정공 수송 영역(HTR) 상에 제공된다. 발광층(EML)의 두께는 예를 들어, 약 100 Å 이상 600 Å 이하일 수 있다. 발광층(EML)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0081] 발광층(EML)은 적색광, 녹색광, 청색광, 백색광, 황색광, 시안광 중 하나를 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 형광 발광 물질 또는 인광 발광 물질을 포함할 수 있다.
- [0082] 일 실시예에서, 발광층(EML)은 형광 발광층일 수 있다. 예를 들어, 발광층(EML)에서 방출된 광 중 일부는 열활성 지연 형광 발광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)에 의한 것일 수 있다. 구체적으로, 발광층(EML)은 열활성 지연 형광 발광하는 발광 성분을 포함하는 것일 수 있으며, 일 실시예에서, 발광층(EML)은 녹색광을 방출하는 열활성 지연 형광 발광하는 발광층일 수 있다.
- [0083] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 발광층(EML)은 아릴 아민기 및 인데노인돌 유도체를 포함하는 스피로 화합물을 포함한다.
- [0084] 일 실시예에서 발광층(EML)은 호스트 및 도펀트를 포함할 수 있고, 도펀트가 아릴 아민기 및 인데노인돌 유도체를 포함하는 스피로 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 일 실시예에서 스피로 화합물은 인데노인돌 유도체와 5각 또는 6각 고리가 스피로 결합을 형성할 수 있고, 인데노인돌 유도체와 아릴 아민기는 링커를 통해 결합하거나, 또는 직접 결합할 수 있다.
- [0086] 본 명세서에서, -* 는 연결되는 위치를 의미한다.
- [0087] 본 명세서에서, 직접 결합(direct linkage)은 단일 결합을 의미하는 것일 수 있다.
- [0088] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된"은 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 실릴기, 붕소기, 포스핀 옥사이드기, 포스핀 설파이드기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서

선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 바이페닐기는 아릴기로 해석될 수도 있고, 페닐기로 치환된 페닐기로 해석될 수도 있다.

[0089] 본 명세서에서, "인접하는 기와 결합하여 고리를 형성"한다는 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하는 것을 의미할 수 있다. 탄화수소 고리는 지방족 탄화수소 고리 및 방향족 탄화수소 고리를 포함한다. 헤테로 고리는 지방족 헤테로 고리 및 방향족 헤테로 고리를 포함한다. 탄화수소 고리 및 헤테로 고리는 단환 또는 다환일 수 있다. 또한, 인접하는 기와 결합하여 형성된 고리는 다른 고리와 연결되어 스피로 구조를 형성하는 것일 수도 있다.

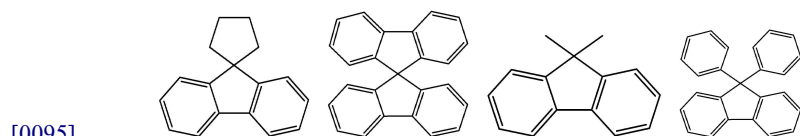
[0090] 본 명세서에서, "인접하는 기"는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기 또는 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 인접한 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 1,2-디메틸벤젠(1,2-dimethylbenzene)에서 2개의 메틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있고, 1,1-디에틸시클로펜텐(1,1-diethylcyclopentene)에서 2개의 에틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있다.

[0091] 본 명세서에서, 할로젠 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자가 있다.

[0092] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 1 이상 50 이하, 1 이상 30 이하, 1 이상 20 이하, 1 이상 10 이하 또는 1 이상 6 이하이다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, i-부틸기, 2-에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 시클로펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-에틸헥실기, 2-부틸헥실기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 2,2-디메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-부틸헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기, 2-에틸옥틸기, 2-부틸옥틸기, 2-헥실옥틸기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 아다만틸기, 2-에틸데실기, 2-부틸데실기, 2-헥실데실기, 2-옥틸데실기, n-운데실기, n-도데실기, 2-에틸도데실기, 2-부틸도데실기, 2-헥실도데실기, 2-옥틸도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, 2-에틸헥사데실기, 2-부틸헥사데실기, 2-헥실헥사데실기, 2-옥틸헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 2-에틸이코실기, 2-부틸이코실기, 2-헥실이코실기, 2-옥틸이코실기, n-헨이코실기, n-도코실기, n-트리코실기, n-테트라코실기, n-펜타코실기, n-헥사코실기, n-헵타코실기, n-옥타코실기, n-노나코실기, 및 n-트리아콘틸기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0093] 본 명세서에서, 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미한다. 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 아릴기의 고리 형성 탄소수는 6 이상 30 이하, 6 이상 20 이하, 또는 6 이상 15 이하일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 바이페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기, 퀸크페닐기, 섹시페닐기, 트리페닐에닐기, 피레닐기, 벤조 플루오란테닐기, 크리세닐기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0094] 본 명세서에서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수도 있다. 플루오레닐기가 치환되는 경우의 예시는 하기와 같다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.



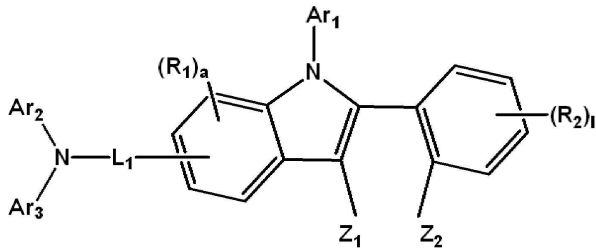
[0096] 본 명세서에서, 헤테로아릴기는 이종 원소로 O, N, P, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기일 수 있다. 헤테로아릴기의 고리 형성 탄소수는 2 이상 30 이하 또는 2 이상 20 이하이다. 헤테로아릴기는 단환식 헤테로아릴기 또는 다환식 헤테로아릴기일 수 있다. 다환식 헤테로아릴기는 예를 들어, 2환 또는 3환 구조를 갖는 것일 수 있다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴놀살리닐기, 페녹사질기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, N-아릴카바졸기, N-헤테로아릴카바졸기, N-알킬카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 티에노티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기, 디벤조실롤기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0097] 본 명세서에서, 실릴기는 알킬 실릴기 및 아릴 실릴기를 포함한다. 실릴기의 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0098] 본 명세서에서, 아민기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 이상 30 이하일 수 있다. 아민기는 알킬 아민기 및 아릴 아민기를 포함할 수 있다. 아민기의 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 트리페닐아민기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0099] 다시 도 1 내지 도 3을 참조하면, 발광층(EML)은 하기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0100] [화학식 1]



[0101]

[0102] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0103] 화학식 1에서, Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기일 수 있다.

[0104] 일 실시예에서, Ar₁의 치환 또는 비치환에서, 치환기는 1 이상 8이하일 수 있고, 치환기가 2 이상인 경우, 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0105] 일 실시예에서, Ar₁의 치환기가 1 이상인 경우, Ar₁의 치환기는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기일 수 있다.

[0106] 일 실시예에서, Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미딜기, 또는 치환 또는 비치환된 트리아지닐기일 수 있다.

[0107] 화학식 1에서, Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0108] 본 발명에 따른 스피로 화합물은 아릴 아민기를 포함하여, 코어 구조 자체가 비틀어진 입체구조를 가지게 된다. 이러한 입체 효과(steric effect)에 의해 삼중항 에너지 준위 값을 높일 수 있고, 일중항(singlet) 에너지 준위 및 삼중항(triplet) 에너지 준위 차이의 절대값(ΔEst)이 작아질 수 있다.

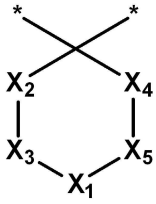
[0109] 화학식 1에서, L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기일 수 있다.

[0110] 일 실시예에서, L₁는 직접 결합일 수 있다.

[0111] 화학식 1에서, a는 0 이상 3 이하의 정수이고, 1은 0 이상 4 이하의 정수이다. 한편, a가 2 이상일 경우, 복수의 R₁은 서로 동일하거나 상이하고, 1이 2 이상일 경우, 복수의 R₂는 서로 동일하거나 상이하다.

[0112] 화학식 1에서, Z_1 과 Z_2 는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0113] [화학식 2]



[0114] 화학식 2에서, X_1 은 직접 결합, O, S, CR_5R_6 , SiR_7R_8 , BR_9 , 또는 NR_{10} 일 수 있다.

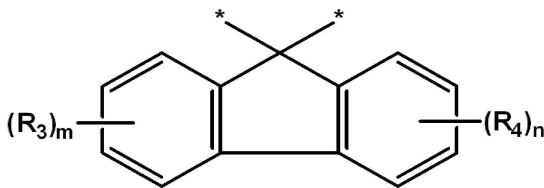
[0116] 화학식 2에서, X_2 내지 X_5 는 각각 독립적으로, $CR_{11}R_{12}$ 일 수 있다.

[0117] 화학식 2에서, R_5 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0118] 본 발명에 따른 스피로 화합물은 화학식 1의 Z_1 , Z_2 와 화학식 2로 표시되는 고리화합물이 스피로 결합을 형성하며, 이로 인해 플루오렌의 sp^3 탄소를 보호할 수 있어, 고온 내구성이 우수하여 고온 조건 하에서도 열분해가 쉽게 일어나지 않아 소자의 장수명에 기여할 수 있다.

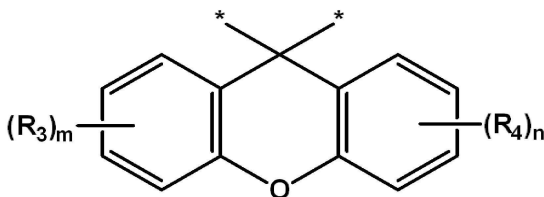
[0119] 일 실시예에서, 화학식 2는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0120] [화학식 2-1]



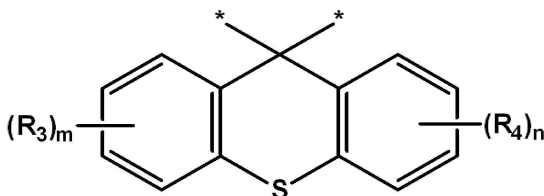
[0121]

[0122] [화학식 2-2]



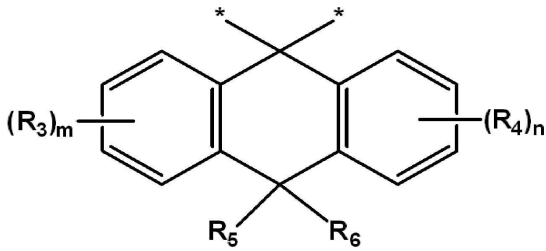
[0123]

[0124] [화학식 2-3]



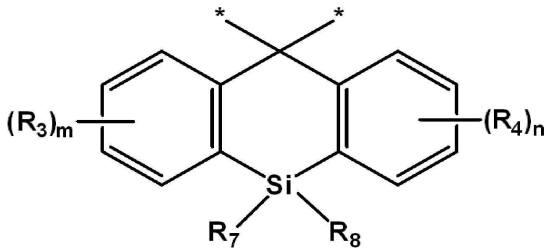
[0125]

[0126] [화학식 2-4]



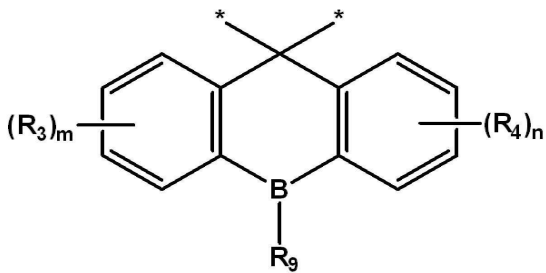
[0127]

[0128] [화학식 2-5]



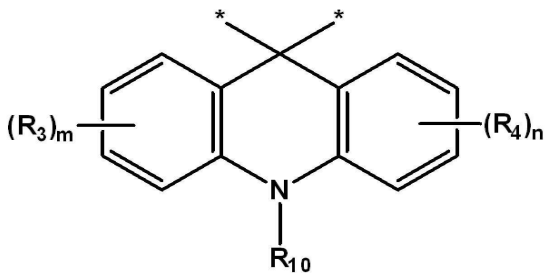
[0129]

[0130] [화학식 2-6]



[0131]

[0132] [화학식 2-7]



[0133]

[0134] 상기 화학식 2-1 내지 화학식 2-7에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

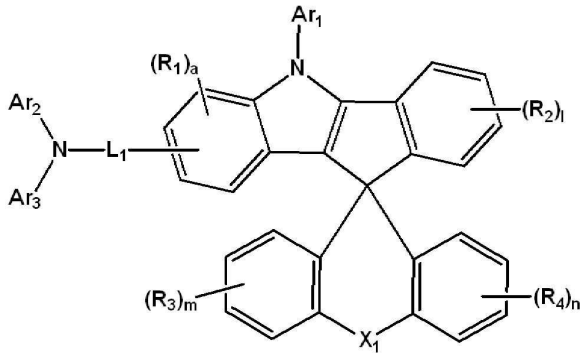
[0135] 화학식 2-1 내지 화학식 2-7에서, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이다. 한편, m이 2 이상일 경우, 복수의 R₃은 서로 동일하거나 상이하고, n이 2 이상일 경우, 복수의 R₄는 서로 동일하거나 상이하다.

[0136] 화학식 2-1은 화학식 2에서 X₁이 직접 결합인 경우, 화학식 2-2는 화학식 2에서 X₁이 0인 경우, 화학식 2-3은 화학식 2에서 X₁이 S인 경우, 화학식 2-4는 화학식 2에서 X₁이 CR₅R₆인 경우, 화학식 2-5는 화학식 2에서 X₁이 SiR₇R₈인 경우를 나타낸 것이다. 또한, 화학식 2-6은 화학식 2에서 X₁이 BR₉인 경우, 화학식 2-7은 화학식 2에서 X₁이 NR₁₀인 경우를 나타낸 것이다.

[0137] 한편, 화학식 2-1 내지 화학식 2-7에서, R₅ 내지 R₁₀은 상술한 화학식 2에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

[0138] 일 실시예에서, 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0139] [화학식 3]



[0140]

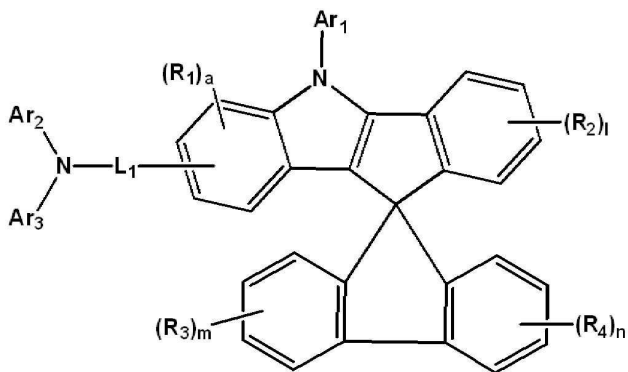
[0141] 상기 화학식 3에서, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0142] 화학식 3에서, m 및 n은 각각 독립적으로, 0 이상 4 이하의 정수이다. 한편, m이 2 이상일 경우, 복수의 R₃은 서로 동일하거나 상이하고, n이 2 이상일 경우, 복수의 R₄는 서로 동일하거나 상이하다.

[0143] 화학식 3에서, R₁, R₂, R₅ 내지 R₁₀, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, X₁, a, 및 l 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

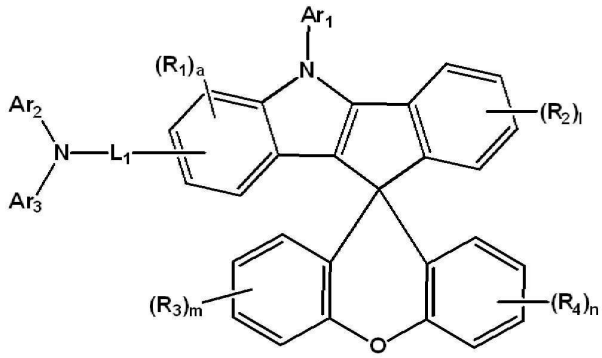
[0144] 화학식 3은 하기 화학식 3-1 내지 화학식 3-5 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0145] [화학식 3-1]



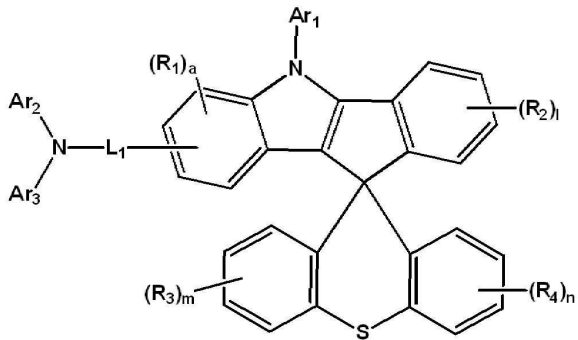
[0146]

[0147] [화학식 3-2]



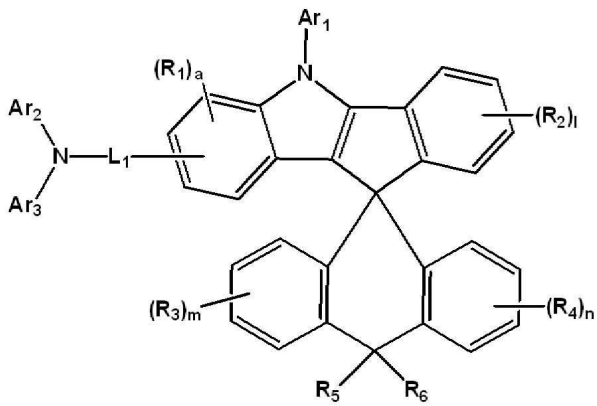
[0148]

[0149] [화학식 3-3]



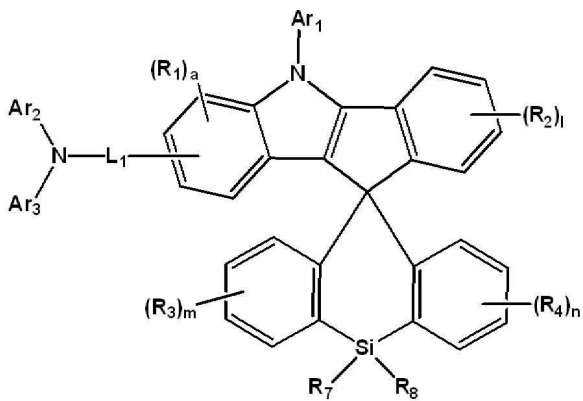
[0150]

[0151] [화학식 3-4]



[0152]

[0153] [화학식 3-5]

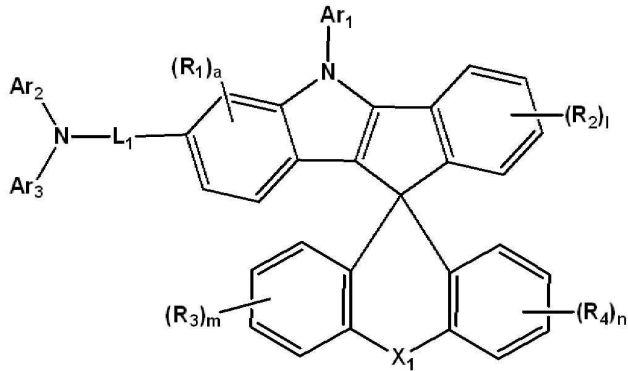


[0154]

[0155] 화학식 3-1 내지 3-5에서, R₁ 내지 R₈, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, a, 및 l 내지 n은 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

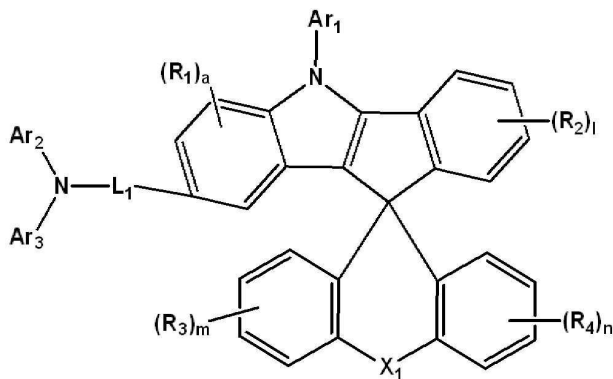
[0156] 일 실시예에서, 화학식 3은 하기 화학식 4-1 또는 화학식 4-2로 표시될 수 있다.

[0157] [화학식 4-1]



[0158]

[0159] [화학식 4-2]



[0160]

[0161] 화학식 4-1 및 4-2에서, X₁, R₁ 내지 R₈, Ar₁ 내지 Ar₃, L₁, a, 및 1 내지 n은 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

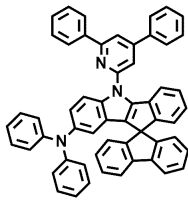
[0162] 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 스피로 화합물은 지연 형광 발광 재료일 수 있다. 일 실시예의 스피로 화합물은 열활성 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence) 재료일 수 있다.

[0163] 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 스피로 화합물은 일중항 에너지 준위(S1)와 삼중항 에너지 준위(T1) 차이의 절대값(ΔEst)이 0.2eV 이하일 수 있다. 예를 들어, S1-T1 ≤ 0.2 eV 일 수 있다.

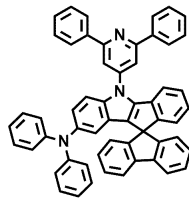
[0164] 예를 들어, 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물은 일중항 에너지 준위(S1)와 삼중항 에너지 준위(T1) 차이가 작아 열활성 지연 형광 발광 재료로 사용될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물은 열활성 지연 형광 발광하는 녹색광 발광 재료로 사용될 수 있다. 다만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 일 실시예의 스피로 화합물은 청색광 또는 적색광을 발광하는 열활성 지연 형광 재료일 수 있다.

[0165] 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 스피로 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

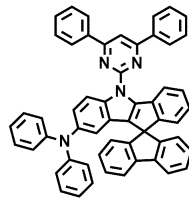
[0166] [화합물군 1]



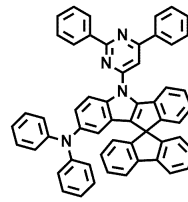
1



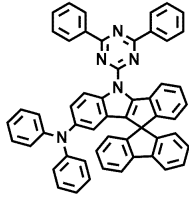
2



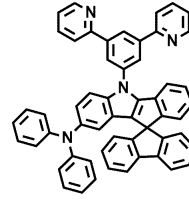
3



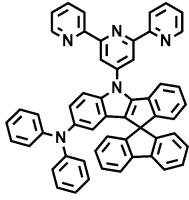
4



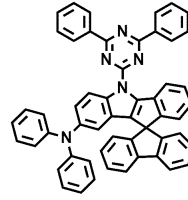
5



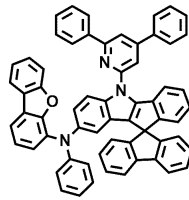
6



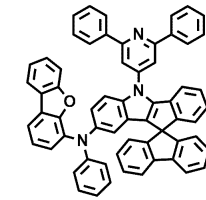
7



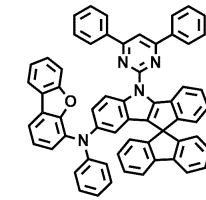
8



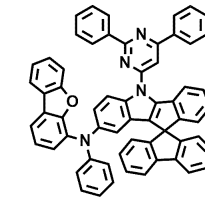
9



10

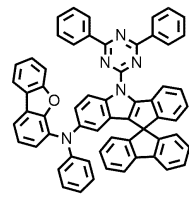


11

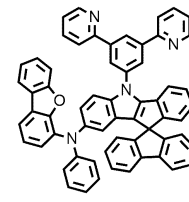


12

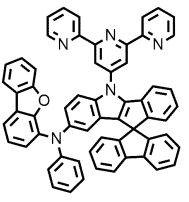
[0167]



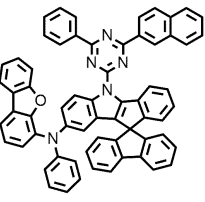
13



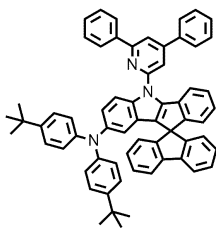
14



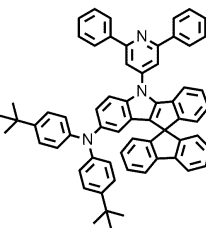
15



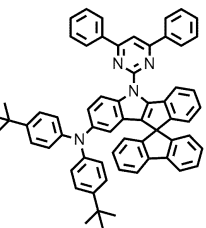
16



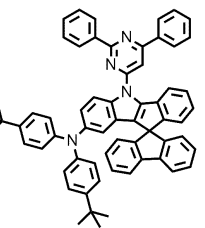
17



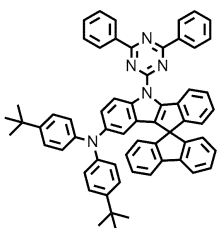
18



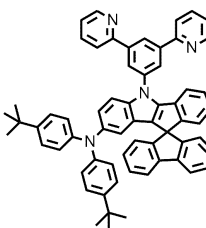
19



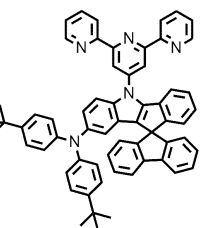
20



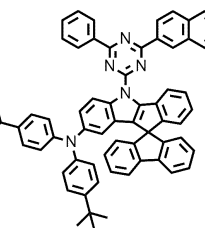
21



22

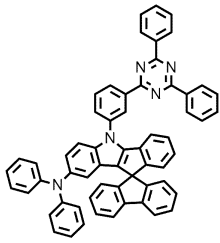


23

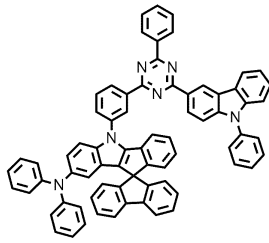


24

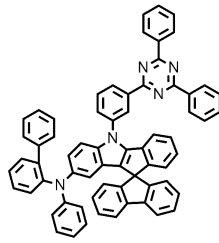
[0168]



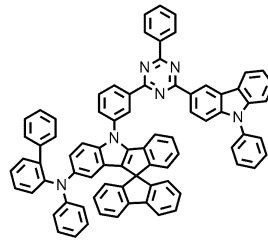
25



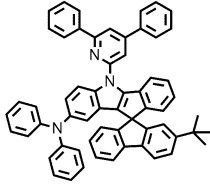
26



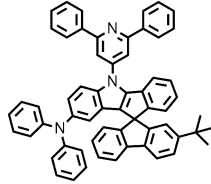
27



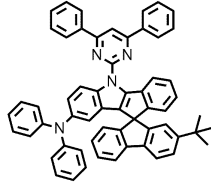
28



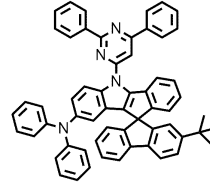
29



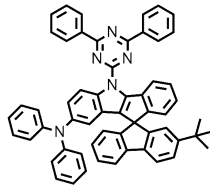
30



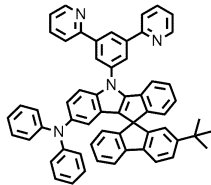
31



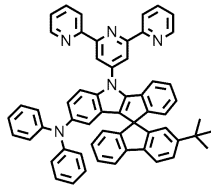
32



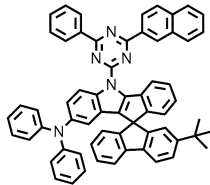
33



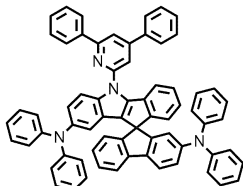
34



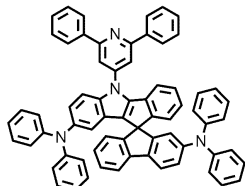
35



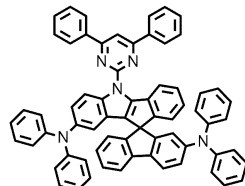
36



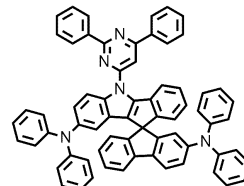
37



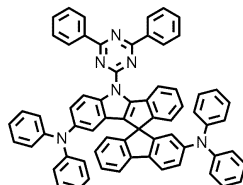
38



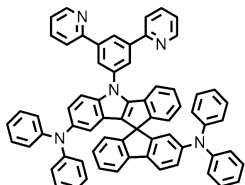
39



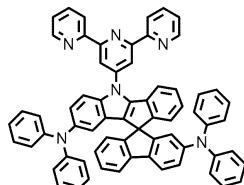
40



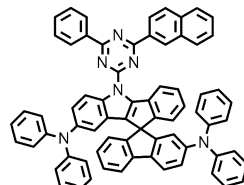
41



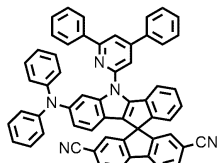
42



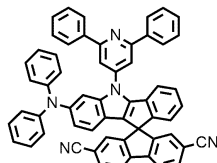
43



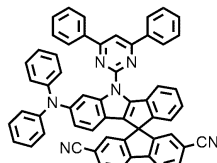
44



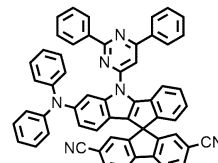
45



46



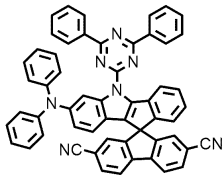
47



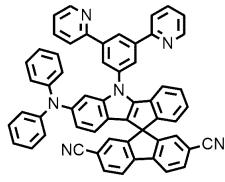
48

[0169]

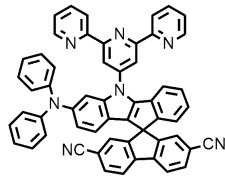
[0170]



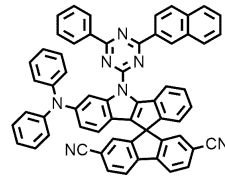
49



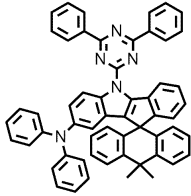
50



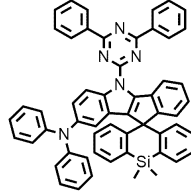
51



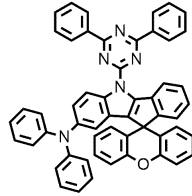
52



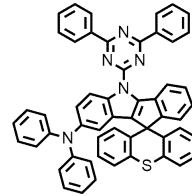
53



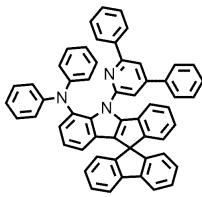
54



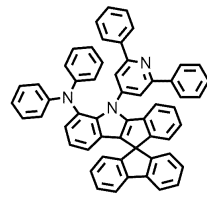
55



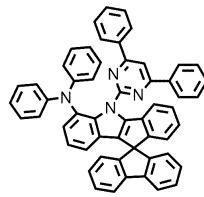
56



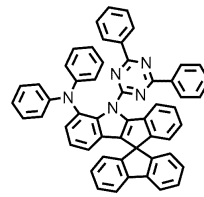
57



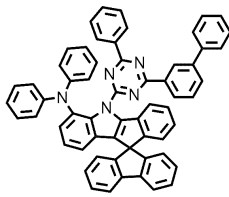
58



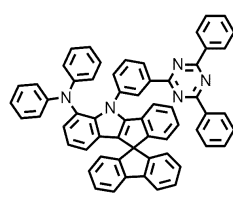
59



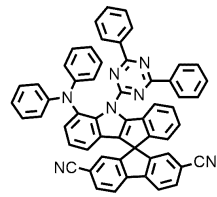
60



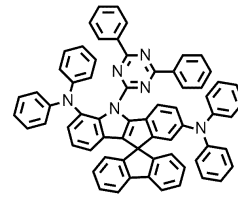
61



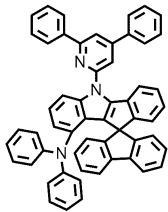
62



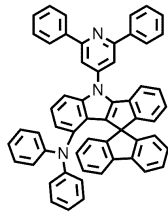
63



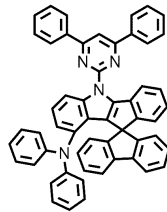
64



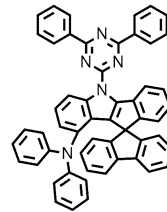
65



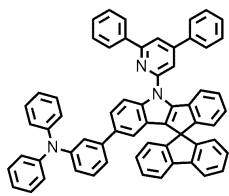
66



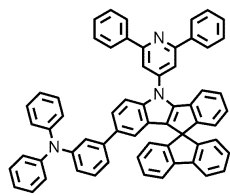
68



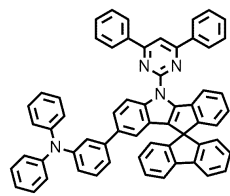
68



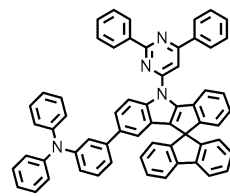
69



70



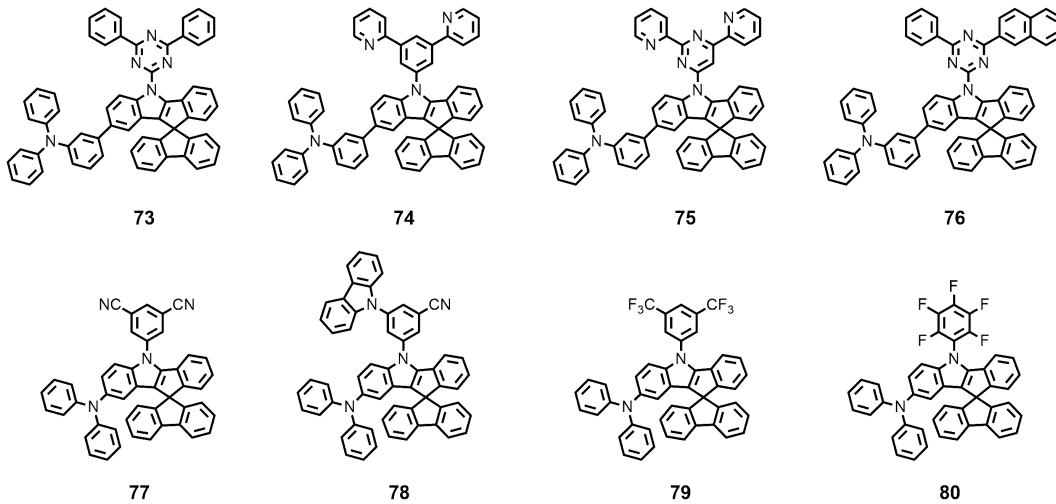
71



72

[0171]

[0172]



[0173]

[0174]

상술한 화학식 1로 표시된 스피로 화합물은 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에 사용되어 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명을 개선시킬 수 있다. 구체적으로, 상술한 화학식 1로 표시된 스피로 화합물은 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 발광층(EML)에 사용되어 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 수명을 개선시킬 수 있다.

[0175]

일 실시예에서, 발광층(EML)은 호스트 및 도펀트를 포함하며, 호스트는 지연 형광 발광용 호스트이고, 도펀트는 지연 형광 발광용 도펀트일 수 있다. 한편, 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 스피로 화합물은 발광층(EML)의 도펀트 재료로 포함될 수 있다. 예를 들어, 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 스피로 화합물은 TADF 도펀트로 사용되는 것일 수 있다.

[0176]

일 실시예에서 발광층(EML)은 공지의 호스트 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서 발광층(EML)은 호스트 재료로, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(n-vinylcarbazole), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2''-dimethylbiphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene), DPEPO (bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide), CP1 (Hexaphenyl cyclotriphosphazene), UGH2 (1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene), DPSiO₃ (Hexaphenylcyclotrisiloxane), DPSiO₄ (Octaphenylcyclotetra siloxane), 또는 PPF (2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzofuran) 등을 포함할 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 제시된 호스트 재료 이외에 공지의 지연 형광 발광 호스트 재료가 포함될 수 있다.

[0177]

한편, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 발광층(EML)은 공지의 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 일 실시예에서 발광층(EML)은 도펀트로 스티릴 유도체(예를 들어, 1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazolyl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi), 페릴렌 및 그 유도체(예를 들어, 2, 5, 8, 11-Tetra-t-butylperylene(TBP)), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1, 1-dipyrene, 1, 4-dipyrenylbenzene, 1, 4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene) 등의 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBP)) 등을 포함할 수 있다.

[0178]

다시 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 전자 수송 영역(ETR)은 발광층(EML) 상에 제공된다. 전자 수송 영역(ETR)은, 전자 저지층, 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0179]

전자 수송 영역(ETR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0180]

예를 들어, 전자 수송 영역(ETR)은 전자 주입층(EIL) 또는 전자 수송층(ETL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 전자 주입 물질과 전자 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 전자 수송 영역(ETR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)으로부터 차례로 적층된 전자

수송층(ETL)/전자 주입층(EIL), 정공 저지층/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL) 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 수송 영역(ETR)의 두께는 예를 들어, 약 100Å 내지 약 1500Å인 것일 수 있다.

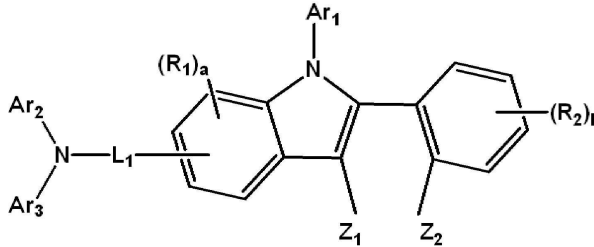
- [0181] 전자 수송 영역(ETR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0182] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함할 경우, 예를 들어 전자 수송 영역(ETR)은 Alq3(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine, 2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-yl)phenyl)-9,10-dinaphthylanthracene, TPBi(1,3,5-tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benzene), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Bebq2(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0183] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함하는 경우 전자 수송층(ETL)들의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들어 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 전자 수송층(ETL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0184] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 예를 들어, LiF, LiQ(Lithium quinolate), Li₂O, BaO, NaCl, CsF, Yb와 같은 란타넘족 금속, 또는 RbCl, RbI, KI와 같은 할로젠화 금속 등이 사용될 수 있으나 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 유기 금속염은 에너지 밴드 갭(energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetonate) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다.
- [0185] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함하는 경우 전자 주입층(EIL)들의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.
- [0186] 전자 수송 영역(ETR)은 앞서 언급한 바와 같이, 정공 저지층을 포함할 수 있다. 정공 저지층은 예를 들어, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 및 Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0187] 제2 전극(EL2)은 전자 수송 영역(ETR) 상에 제공된다. 제2 전극(EL2)은 도전성을 갖는다. 제2 전극(EL2)은 금속 합금 또는 도전성 화합물로 형성될 수 있다. 제2 전극(EL2)은 캐소드(cathode)일 수 있다. 제2 전극(EL2)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제2 전극(EL2)DL 투과형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다.
- [0188] 제2 전극(EL2)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 예시된 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.
- [0189] 도시하지는 않았으나, 제2 전극(EL2)은 보조 전극과 연결될 수 있다. 제2 전극(EL2)이 보조 전극과 연결되면, 제2 전극(EL2)의 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0190] 유기 전계 발광 소자(10)에서, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)에 각각 전압이 인가됨에 따라 제1 전극(EL1)으로부터 주입된 정공(hole)은 정공 수송 영역(HTR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동되고, 제2 전극(EL2)으로부터 주입된 전자가 전자 수송 영역(ETR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동된다. 전자와 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 여기자(exciton)을 생성하며, 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.

[0191] 유기 전계 발광 소자(10)가 전면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 반사형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 유기 전계 발광 소자(10)가 배면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 반사형 전극일 수 있다.

[0192] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 전술한 스피로 화합물을 발광층 재료로 사용하여, 개선된 발광 효율 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[0193] 본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1로 표시되는 스피로 화합물을 제공한다.

[0194] [화학식 1]



[0195] 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환의 아민기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0197] 화학식 1에서, Ar₁은 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기일 수 있다.

[0198] 일 실시예에서, Ar₁의 치환 또는 비치환에서, 치환기는 1 이상 8이하일 수 있고, 치환기가 2 이상인 경우, 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0199] 일 실시예에서, Ar₁의 치환기가 1 이상인 경우, Ar₁의 치환기는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 사이클로알킬기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로사이클로알킬기일 수 있다.

[0200] 화학식 1에서, Ar₂ 및 Ar₃는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환의 고리형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

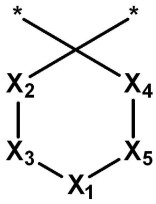
[0201] 화학식 1에서, L₁은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기일 수 있다.

[0202] 일 실시예에서, L₁는 직접 결합일 수 있다.

[0203] 화학식 1에서, a는 0 이상 3 이하의 정수이고, 1은 0 이상 4 이하의 정수이다. 한편, a가 2 이상일 경우, 복수의 R₁은 서로 동일하거나 상이하고, 1이 2 이상일 경우, 복수의 R₂는 서로 동일하거나 상이하다.

[0204] 화학식 1에서, Z₁, 과 Z₂는 하기 화학식 2로 표시되는 고리화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0205] [화학식 2]



[0206]

[0207] 화학식 2에서, X₁은 직접 결합, O, S, CR₅R₆, SiR₇R₈, BR₉, 또는 NR₁₀ 일 수 있다.

[0208] 화학식 2에서, X₂ 내지 X₅는 각각 독립적으로, CR₁₁R₁₂일 수 있다.

[0209] 화학식 2에서, R₅ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0210] 상기 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 스피로 화합물에 대하여는 상술한 일 실시예의 유기 전계 발광 소자에서 설명한 스피로 화합물에 대한 설명이 동일하게 적용될 수 있다.

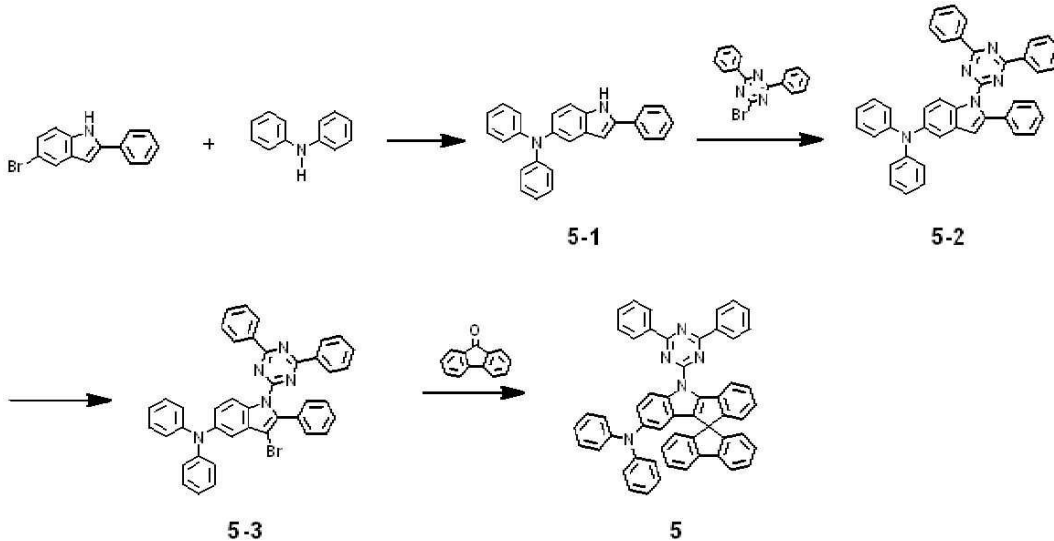
[0211] 일 실시예에 따른 스피로 화합물은 전술한 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0212] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0213] [실시예]

[0214] 1. 스피로 화합물의 합성

[0215] (1) 합성예 1- 화합물 5의 합성



[0216]

[0217] 1) 중간체 5-1의 합성

[0218] 질소 분위기 하에서 반응기에 5-브로모-2-페닐-1H-인돌 10g (36 mmol), 디페닐아민 12g(72mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 1.8g (1.5mmol), 탄산칼륨 15g (108mmol), 1,4-다이옥산 50 mL, 톨루엔 50ml, 증류수 20ml에 넣고 120 °C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료되면 에틸아세테이트와 증류수를 사용하여 추출한다. 유기층을 감압 농축하고 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 5-1을 4.4 g(수율 34 %)을 얻었다.

[0219] 2) 중간체 5-2의 합성

[0220] 중간체 5-1로 표시되는 화합물 4g (11 mmol), 2-브로모-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 4.7g (15mmol), 트리스(다이벤지리덴아세톤) 다이팔라듐 0.2 g (0.3 mmol), 트리터셔리 부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 0.3 g (1 mmol), 소듐터셔리부톡사이드 2 g (20 mmol) 및 자일렌 20 mL를 넣고 12시간 환류하였다. 반응이 종료되면 뜨거

운 상태에서 감압 여과한다. 용액을 감압 건조 후에 컬럼크로마토그래피 를 이용하여 중간체 5-2를 3.4 g (수율 53 %)을 얻었다.

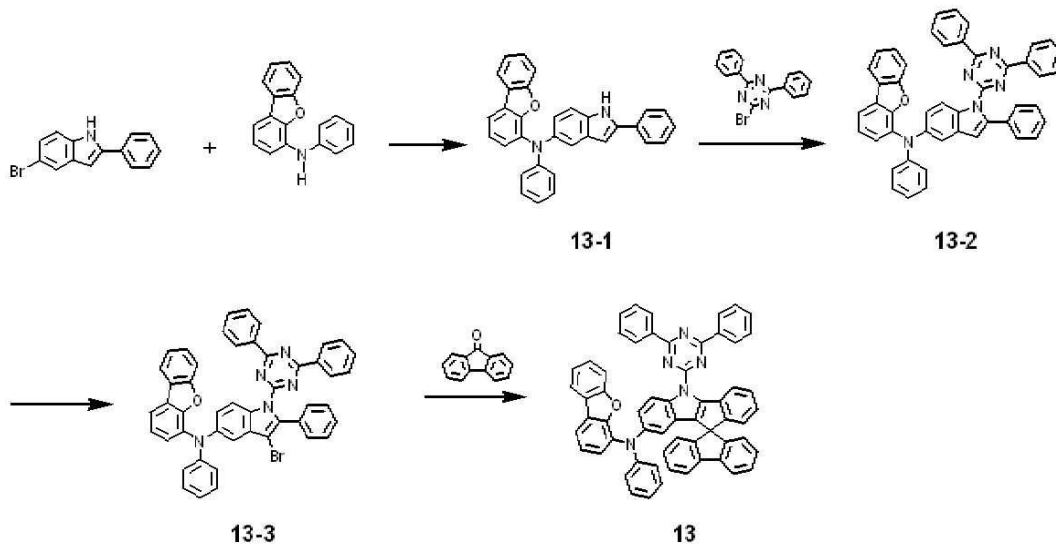
[0221] 3) 중간체 5-3의 합성

[0222] 반응기에 상기 중간체 5-2 3.4 g (5.8mmol), 메틸렌 클로라이드 100 mL를 넣고, 0 °C로 냉각하였다. 브롬을 메틸렌 클로라이드 50 mL에 녹인 용액을 적가하고, 상온으로 승온하여 2시간 동안 교반하였다. 소듐바이카보네이트 수용액을 넣고, 유기층을 추출하고 감압농축 한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 중간체 5-3을 3.2 g (수율 82 %)을 얻었다.

[0223] 4) 화합물 5의 합성

[0224] 중간체 5-3 3.2 g (4.8 mmol), 테트라하이드로퓨란 30 mL를 넣고, -78 °C로 냉각하였다. 부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 4 mL (6mmol) 를 적가하였다. -78 °C에서 2 시간 동안 교반한 후, 9-플루오레논 1.1 g (6 mmol)을 테트라하이드로퓨란 10 mL에 녹여 적가한 다음 상온으로 승온하여 2시간 동안 교반하였다. 물을 넣고 에틸아세테이트를 사용하여 유기층을 추출하고 감압농축한 다음 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물5를 2.7 g (분자량 753, 수율 75 %)를 얻었다.

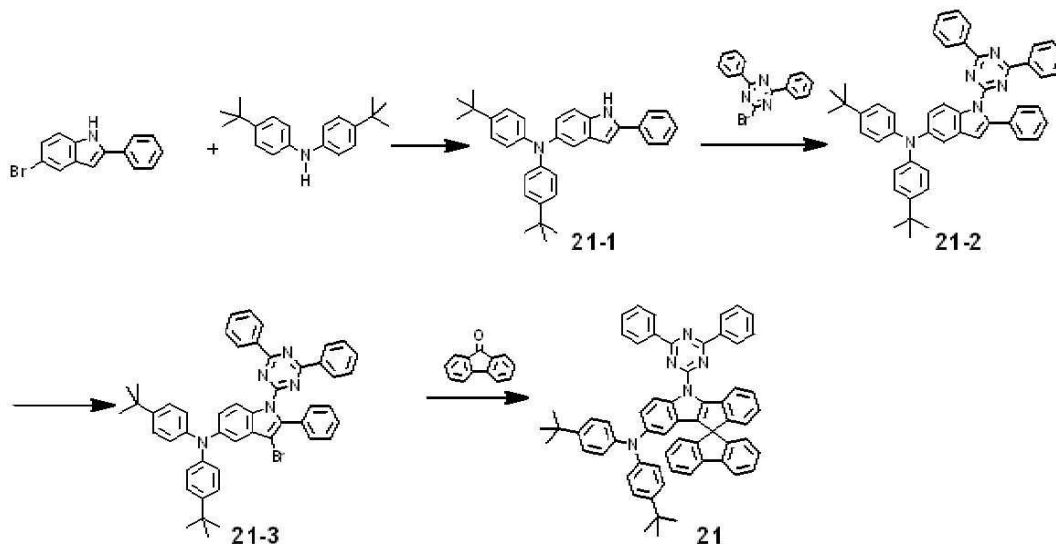
[0225] (2) 합성에 2- 화합물 13의 합성



[0226]

[0227] 반응식의 디페닐아민이 N-페닐디벤조[b,d]퓨란-4-아민으로 변경되는 점 제외하고는, 화합물5의 합성과 동일한 방법과 경로로 화합물 13 (분자량 843)을 합성하였다.

[0228] (3) 합성에 3- 화합물 21의 합성



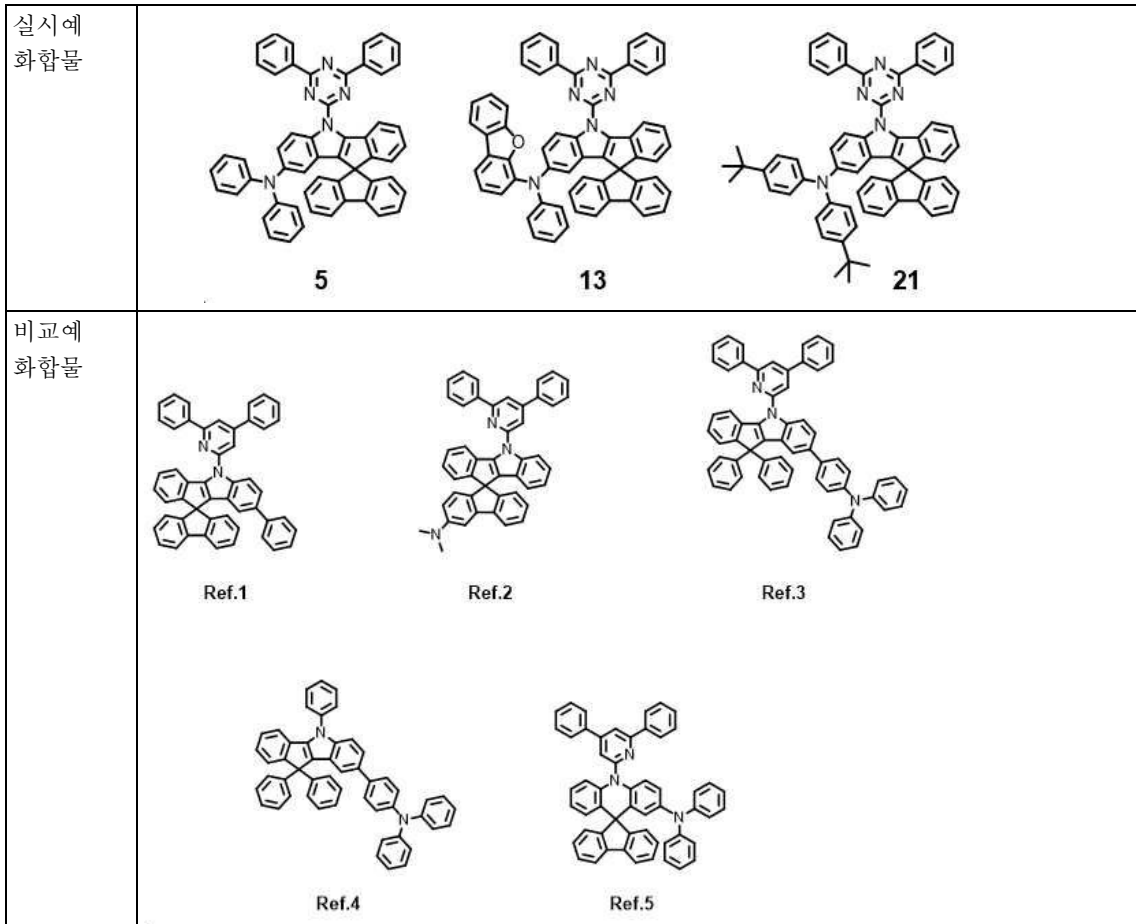
[0229]

[0230] 반응식의 디페닐아민이 비스(4-(tert-부틸)페닐)아민으로 변경되는 점 제외하고는, 화합물5의 합성과 동일한 방법과 경로로 화합물21 (분자량 865)을 합성하였다.

[0232] 2. 스피로 화합물의 에너지 레벨 계산

[0233] (유기 전계 발광 소자의 제작)

표 1



[0235] 실시예 화합물 및 비교예 화합물의 S1준위와 T1준위를 비경험적 분자 궤도법으로 계산을 시행했다. 구체적으로는 Gaussian사제 Gaussian09를 이용하여, 범함수에 B3LYP, 기저함수에 6-31G*를 이용하여 계산을 시행했다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. ΔE_{ST} 는 일중항 에너지 레벨과 삼중항 에너지 레벨의 차이를 의미한다.

표 2

	S1 에너지 레벨 (eV)	T1 에너지 레벨 (eV)	ΔE_{ST}
실시예 화합물 5	2.418	2.373	0.045
실시예 화합물 13	2.424	2.378	0.046
실시예 화합물 21	2.326	2.311	0.015
비교예 화합물 Ref1	2.919	2.508	0.411
비교예 화합물 Ref2	2.867	2.497	0.370
비교예 화합물 Ref3	2.937	2.502	0.435
비교예 화합물 Ref4	3.428	2.532	0.896
비교예 화합물 Ref5	2.424	2.404	0.020

- [0237] 상기 표 2의 결과를 참조하면, 실시예 화합물은 모두 작은 ΔE_{ST} 값을 나타내고 있어, 열 활성화 지연 형광용 재료로 적절하게 사용 가능해 보이나, 비교예 화합물들은 0.2 eV 이상의 비교적 큰 ΔE_{ST} 값을 나타내고 있어, 열 활성화 지연 형광용 재료로 적절하지 않다.
- [0239] 3. 스피로 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제작 및 평가
- [0240] (유기 전계 발광 소자의 제작)
- [0241] 일 실시예의 스피로 화합물을 발광층에 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자를 아래의 방법으로 제조하였다. 예를 들어, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자의 발광층은 일 실시예의 스피로 화합물을 TADF 도펀트로 포함하는 경우를 예시적으로 설명한다.
- [0242] 상술한 스피로 화합물 5, 13 및 21의 유기 화합물을 발광층 재료로 사용하여 실시예 1 내지 실시예 3의 유기 전계 발광 소자를 제작하였고, 상기의 표 1에서의 비교예 화합물 ref1 내지 비교예 화합물 ref5를 발광층 재료로 사용하여 비교예 1 내지 비교예 5의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0243] 애노드는 코닝(corning) 15 Ω /cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공 증착 장치에 이 유리 기판을 설치하였다.
- [0244] 상기 ITO 애노드 상에 화합물 HT3를 진공 증착하여 70nm 두께의 정공 수송층을 증착하고, TCTA를 10nm 두께로 증착하여 정공 수송 영역을 형성하였다.
- [0245] 다음으로, 발광층 형성시 일 실시예의 스피로 화합물 또는 비교예 화합물과 mCBP를 호스트로 20%의 중량비로 공 증착하여 두께 300Å의 층을 형성하였다. 상기 발광층 상에 TPBi로 두께 300Å의 층을 형성하고, Liq로 두께 5Å의 층을 형성하여 전자 수송 영역을 형성하였다. 다음으로, 알루미늄(Al)으로 두께 1000Å의 제2 전극을 형성하였다.
- [0246] 실시예에서, 정공 수송 영역, 발광층, 전자 수송 영역, 및 제2 전극은 진공 증착 장치를 이용하여 형성하였다.
- [0247] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에 따른 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명을 측정하여, 하기 표 3에 나타내었다. 제작한 유기 전계 발광 소자의 발광 특성의 평가에는, 하마마츠 포토닉스 제품 C9920-11회도 배향 특성 측정 장치를 이용했다.
- [0248] (유기 전계 발광 소자의 특성 평가)

표 3

[0249]	Dopant	색	효율	수명
비교예1	Ref.1	Sky Blue	100%	100%
비교예2	Ref.2	Sky Blue	75%	60%
비교예3	Ref.3	Sky Blue	113%	97%
비교예4	Ref.4	Blue	60%	85%
비교예5	Ref.5	Green	170%	122%
실시예1	화합물5	Green	210%	135%
실시예2	화합물13	Green	231%	158%
실시예3	화합물21	Green	227%	140%

- [0251] 표 3을 참조하면, 비교예 1 내지 4는 녹색광 발광에 적합하지 않다. 또한 비교예 1 내지 5는 실시예 1 내지 3에 비하여 소자의 효율이 낮으며, 수명이 짧은 것으로 확인된다. 실시예 1 내지 3의 경우, 인데노인돌 유도체를 코어구조에 결합된 아릴 아민기를 필수적으로 포함하여 녹색광을 발광하는 열 활성화 지연 형광용 재료로 적합하며, 이에 따라 소자의 고효율, 장수명에 기여하는 것으로 확인된다.
- [0252] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터

벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

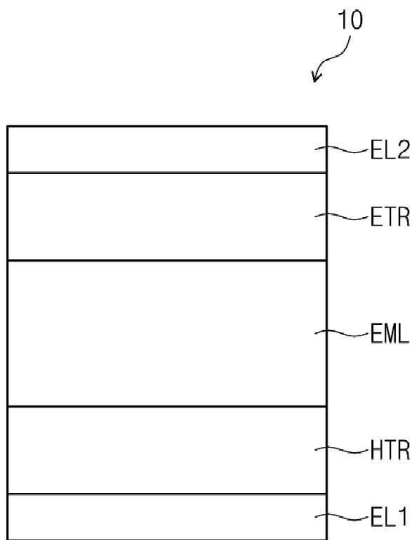
[0253] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

부호의 설명

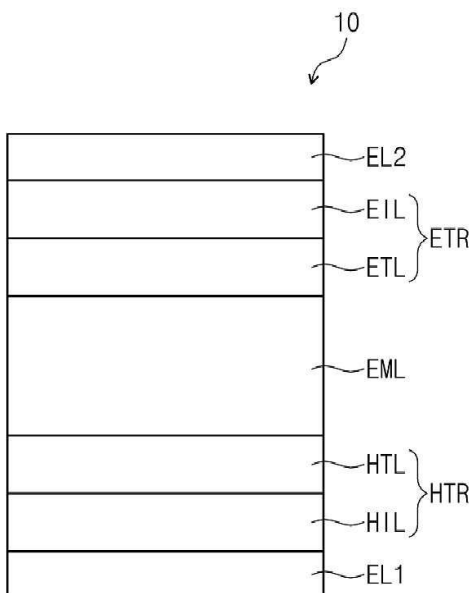
[0254] 10 : 유기 전계 발광 소자 EL1 : 제1 전극
 EL2 : 제2 전극 HTR : 정공 수송 영역
 EML : 발광층 ETR : 전자 수송 영역

도면

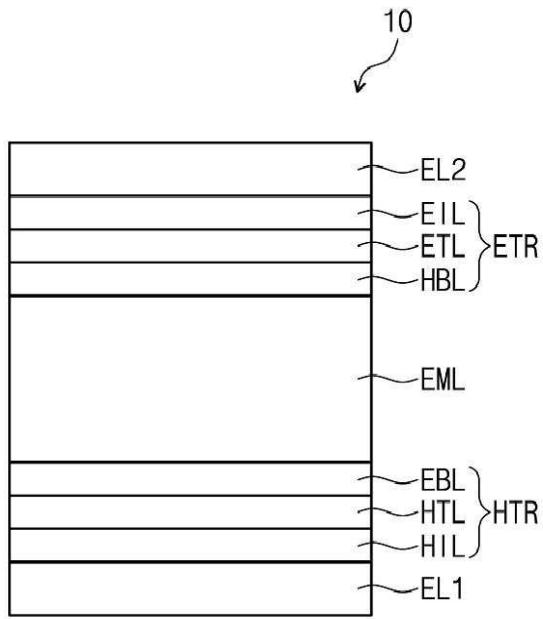
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	有机电致发光器件和用于有机电致发光器件的螺环化合物		
公开(公告)号	KR1020200074352A	公开(公告)日	2020-06-25
申请号	KR1020180162223	申请日	2018-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	김슬옹 김경식 김성욱 배성수 허재원		
发明人	김슬옹 김경식 김성욱 배성수 허재원		
IPC分类号	H01L51/00 C07D401/04 C07D401/14 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 C07D401/04 C07D401/14 C07D403/04 C07D405/14 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5024 H01L51/00 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据一个实施方案的有机电致发光元件包括:第一电极;以及第二电极。空穴传输区,设置在第一电极上;设置在空穴传输区域上的发光层;设置在发光层上的电子传输区域;以及设置在电子传输区域上的第二电极,其中发光层包括具有芳基胺基团和茚并吡啉衍生物的螺环化合物,因此可以表现出高发光效率并发出绿光。

