



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0071944
 (43) 공개일자 2014년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 401/04* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0150212
 (22) 출원일자 2013년12월04일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020120139607 2012년12월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
롬엔드하스전자재료코리아유한회사
 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
 (72) 발명자
강현주
 경기 광명시 사성로34번길 63-16, (광명동)
문두현
 경기 화성시 병점중앙로 204, 104동 101호 (진안동, 월드메르디앙1단지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

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

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용하면, 구동수명이 매우 우수하고, 구동전압이 낮아 전류효율 및 전력효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

(72) 발명자

강희룡

서울 관악구 인현길 151-8, 301호 (봉천동, 세신주택)

윤석근

경기 수원시 영통구 영통로241번길 12-34, 205호 (신동)

김남균

경기 용인시 수지구 심곡로 16, 510동 1601호 (상현동, 금호베스트빌5차아파트)

이선우

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

권혁주

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

이경주

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

김봉욱

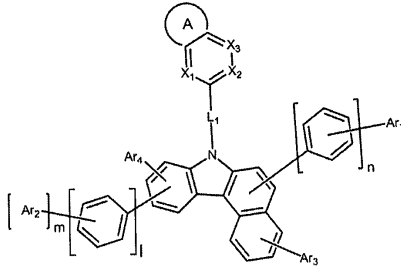
서울 강남구 삼성로111길 8, 208동 401호 (삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴렌기이고;

Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나; 인접 치환체에 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 치환 또는 비치환된 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 대체될 수 있고;

A고리는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴을 나타내며;

X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고;

X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고;

X₃는 -N- 또는 -CR₃-이고;

상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, A 고리는 질소 함유 (3-30원) 헤테로아릴이며;

상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (C13-C30)스피로플루오레닐기, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴기이고;

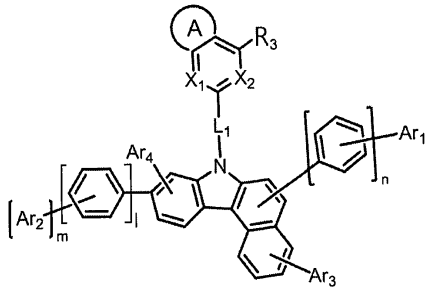
l은 0 또는 1이고, m은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 2의 정수이고, m 또는 n이 2 이상의 정수인 경우 각각의 Ar₁ 또는 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있으며;

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

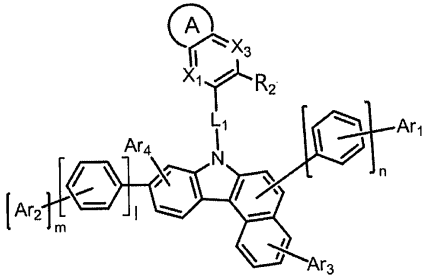
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a와 1b에서, L₁, Ar₁ 내지 Ar₄, A고리, X₁, X₂, X₃, R₂, R₃, l, m 및 n은 상기 제1항에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 L₁, Ar₁ 내지 Ar₄, A고리 및 R₁ 내지 R₃에서 치환 알킬, 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 알킬아미노, 치환 아릴아미노 및 치환 알킬아릴아미노의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, (5-7 원) 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알킬닐, 시아노, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 유기 전계 발광 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 L₁은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴렌기이고;
 상기 Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 비치환 (C1-C6)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기일 수 있고;
 상기 A 고리는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기를 나타내며;
 상기 X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고; 상기 X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고; 상기 X₃는 -N- 또는 -CR₃-이고; 상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, 상기 A 고리는 질소 함유 (5-21원) 헤테로아릴기이고;
 상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 치환 또는 비치환 (C15-C25)스피로플루오레닐기, 또는 치환 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기이고;
 상기 l은 0 또는 1이고; 상기 m 은 0 내지 2의 정수이고; 상기 n은 0 또는 1이고; 상기 m이 2 인 경우 각각의 Ar₂ 는 동일하거나 상이할 수 있는 유기 전계 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 L₁은 단일 결합 또는 비치환 (C6-C12)아릴렌기이고;

상기 Ar₁, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 비치환 (C6-C12)아릴기이고 상기 Ar₂는 수소; (C1-C4)알킬기; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴기; 또는 비치환 (5-18원) 헤테로아릴기일 수 있고;

상기 A 고리는 (C6-C12)아릴기, 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴기이며;

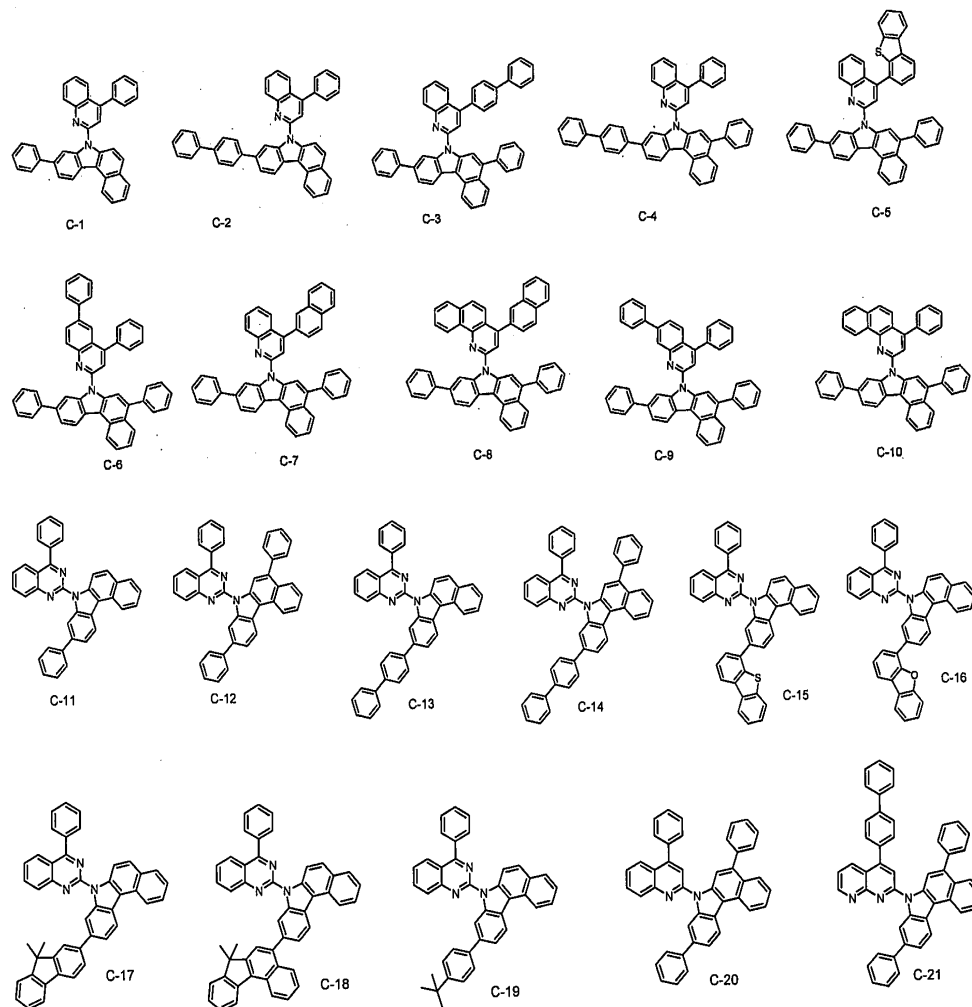
상기 X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고; 상기 X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고; 상기 X₃는 -N- 또는 -CR₃-이고; 상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, 상기 A 고리는 질소 함유 (5-15원) 헤테로아릴이고;

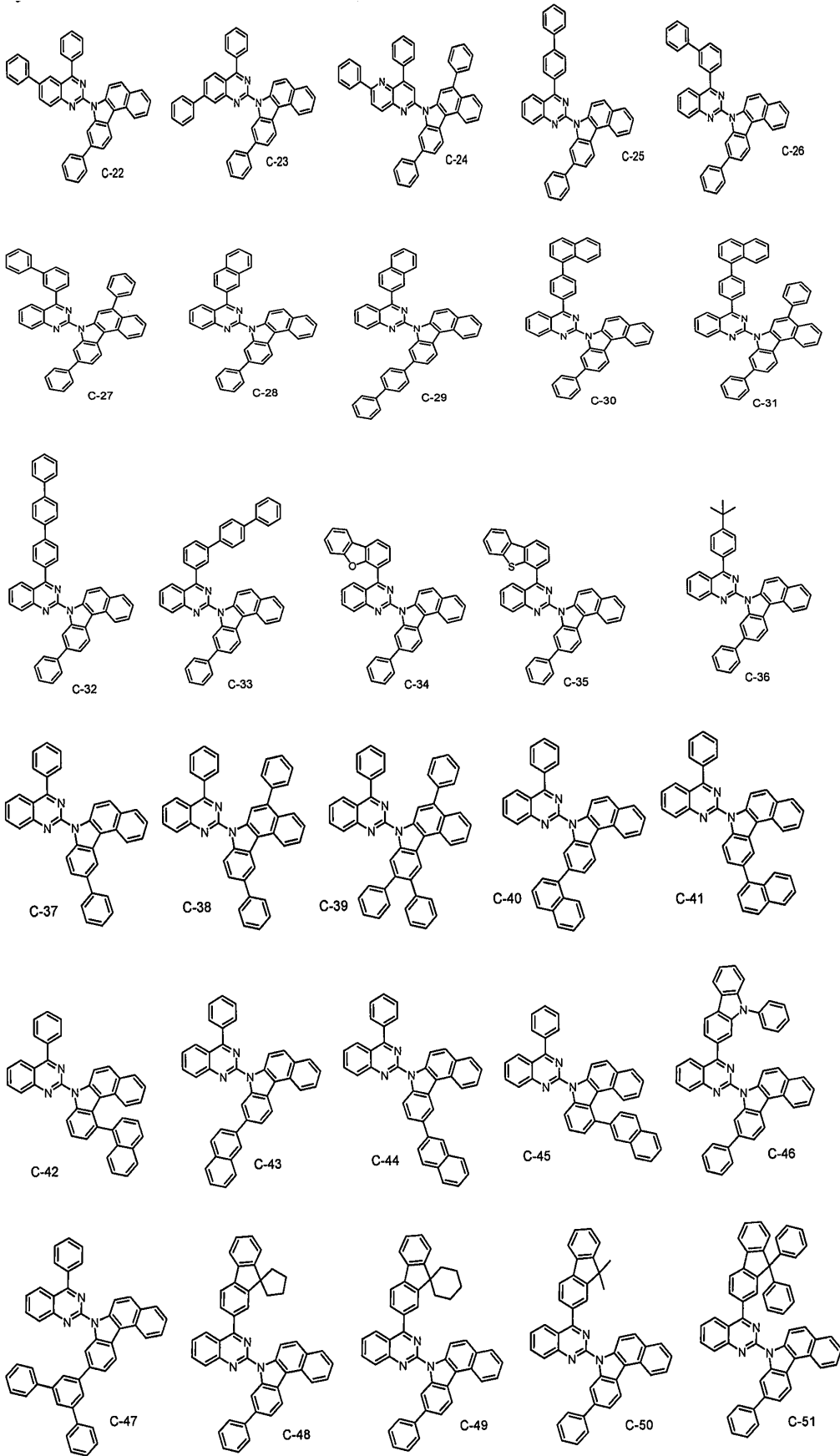
상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소; (C1-C4)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴기; (C15-C25)스피로플루오레닐기; 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴기이고;

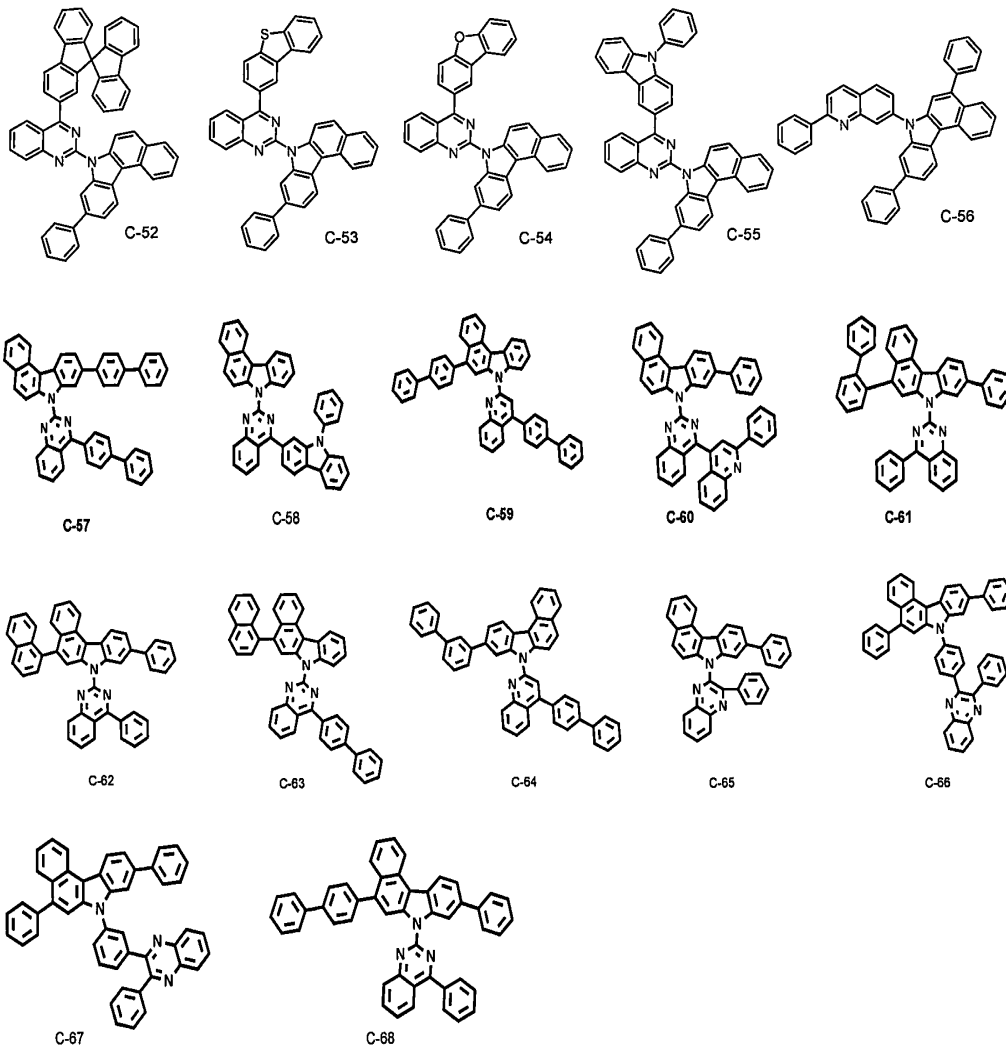
상기 l은 0 또는 1이고; 상기 m은 0 내지 2의 정수이고; 상기 n은 0 또는 1이고; 상기 m이 2 인 경우 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있는 유기 전계 발광 화합물.

청구항 6

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







청구항 7

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

명세서

기술분야

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

배경기술

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

[0003] 유기 전계 발광 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전계 발광의 메커니즘상 형광 발광 재료에 비해 인광 발광 재료가 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있다는 점에서 인광 발광 재료의 개발 연구가 널리 수행되고 있다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디네이토-N,C-3')이리듐(아세틸아세토네이트) [(acac)Ir(btp)₂], 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 [Ir(ppy)₃] 및 비스(4,6-디플루오로페닐피리디네이토-N,C2)피콜리네이토이리듐 (Firpic) 등의 재료가 알려져 있다.

[0004] 종래 기술에서, 인광용 호스트 재료로는 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP)가 가장 널리 알려져 있었다. 최근에

는, 일본의 파이오니어 등이 정공 차단층의 재료로 사용되던 바토큐프로인(Bathocuproine, BCP) 및 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)(Balq) 등을 호스트 재료로 이용해 고성능의 유기 전계 발광 소자를 개발한 바 있다.

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

[0006] 한국 공개 특허공보 제10-2011-0013220호, 제10-2005-0100694호 및 제10-2007-0073868호 등은 벤조카바졸 또는 디벤조카바졸 골격의 질소 위치에 아릴 또는 질소를 포함하는 헤테로아릴이 치환된 화합물을 유기 전계 발광 소자용 화합물로 개시하고 있다.

[0007] 그러나, 상기 문헌들에는 벤조카바졸의 탄소 위치에 페닐이 치환되고, 질소 위치에 질소를 포함하는 헤테로아릴이 치환된 구조를 갖는 유기 전계 발광 화합물을 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR10-2011-0013220 A (2011.02.09 공개)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 KR10-2005-0100694 A (2005.10.19 공개)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 KR10-2007-0073868 A (2007.07.10 공개)

발명의 내용

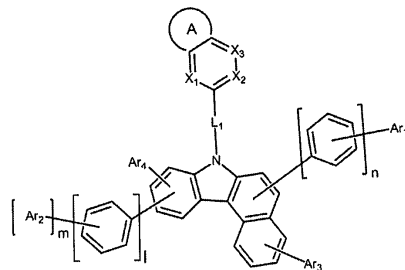
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 구동수명이 매우 우수하고, 구동전압이 낮아 전류효율 및 전력효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0011] [화학식 1]



[0012] 상기 화학식 1에서,

[0014] L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴렌기이고;

[0015] Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나; 인접

치환체에 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 치환 또는 비치환된 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 대체될 수 있고;

[0016] A 고리는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴을 나타내며;

[0017] X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고;

[0018] X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고;

[0019] X₃는 -N- 또는 -CR₃-이고;

[0020] 상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, A 고리는 질소 함유 (3-30원) 헤테로아릴이며;

[0021] 상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (C13-C30)스피로플루오레닐기, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴 기이고;

[0022] 1은 0 또는 1이고, m 은 0 내지 5의 정수이며, n은 0 내지 2의 정수이고, m 또는 n이 2 이상의 정수인 경우 각각의 Ar₁ 또는 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0023] 상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 구동수명이 매우 우수하고, 구동전압이 낮아 전류효율 및 전력효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.

[0026] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0027] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

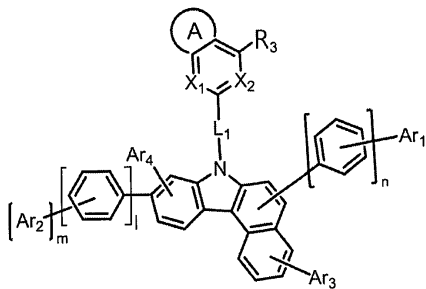
[0028] 본 발명에 기재되어 있는 "알킬"의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 tert-부틸 등이 있다. 본원에서 "알케닐"의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 "알킬닐"의 예로서, 에틸닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 "시클로알킬"의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(5-7원) 헤테로시클로알킬"은 환 골격 원자수가 5 내지 7개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라히드로 푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로피란 등이 있다. 본원에서 "아릴(렌)"은 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 예로서 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 페닐나프틸, 나프틸 페닐, 플루오레닐, 페닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 페난트레닐, 페닐페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 "(3-30원) 헤테로아릴(렌)"은 환 골격 원자수가 3 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴기를 의미한다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란 일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티

아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로젠"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0029] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기 (즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식 1의 L₁, Ar₁ 내지 Ar₄, A고리 및 R₁ 내지 R₃에서 치환 알킬, 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 알킬아미노, 치환 아릴아미노 및 치환 알킬 아릴아미노의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, (5-7 원) 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미하고; 각각 독립적으로 (C1-C6)알킬 및 (C6-C21)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.

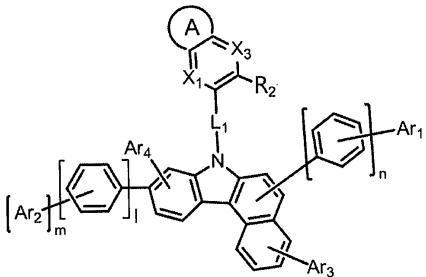
[0030] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0031] [화학식 1a]



[0032]

[0033] [화학식 1b]



[0034]

[0035] 상기 화학식 1a와 1b에서, L₁, Ar₁ 내지 Ar₄, A고리, X₁, X₂, X₃, R₂, R₃, l, m 및 n은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0036] 본 발명의 한 양태에서, 상기 L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴렌기이고; 바람직하게는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴렌기이고; 더 바람직하게는 단일 결합 또는 비치환 (C6-C12)아릴렌기이고; 더욱 더 바람직하게는 단일 결합 또는 페닐렌이다.

[0037] 상기 Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬아미노기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노기이거나, 인접 치환체에 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 치환 또는 비치환된 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고; 바람직하게는, 각각 독립적으로 수소, 비치환 (C1-C6)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기일 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 Ar₁, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 비치환 (C6-C12)아릴기이고; 상기 Ar₂는 수소; (C1-C4)알킬기; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-

C18)아릴기; 또는 비치환 (5-18원) 헤테로아릴기 일 수 있다. 더욱 더 바람직하게는 상기 Ar₁은 수소, 페닐 또는 나프틸기이고; 상기 Ar₂는 수소, (C1-C4)알킬, 페닐, 나프틸, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, (C1-C4)알킬로 치환된 플루오레닐, 또는 (C1-C4)알킬로 치환된 벤조플루오레닐이고 상기 Ar₃은 수소이고; 상기 Ar₄는 수소 또는 페닐이다.

[0038] 상기 A 고리는 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴을 나타내고, 바람직하게는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기를 나타내며, 더욱 바람직하게는 (C6-C12)아릴기; 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴기이고, 더욱 더 바람직하게는 페닐; 비페닐; 나프틸; 퀴놀릴; 이소퀴놀릴; 나프티리딘일; 페난트레닐; 페난트리딘일; 벤조퀴놀릴; 벤조퀴나졸리닐; 벤조이소퀴놀릴; 페난트롤리닐; 피리딜; 피리미딘일; 또는 페닐로 치환된 피리딜이다.

[0039] 상기 X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고; 상기 X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고; 상기 X₃는 -N- 또는 -CR₃-이다. 상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, A 고리는 질소 함유 (3-30원) 헤테로아릴, 바람직하게는 질소 함유 (5-21 원) 헤테로아릴, 더욱 바람직하게는 질소 함유 (5-15 원) 헤테로아릴이다.

[0040] 상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴기, 치환 또는 비치환 (C13-C30)스피로플루오레닐기, 또는 치환 또는 비치환 (3-30원) 헤테로아릴 기이고, 바람직하게는 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 치환 또는 비치환 (C15-C25)스피로플루오레닐기, 또는 치환 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기이며, 더욱 바람직하게는 수소; (C1-C4)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴기; (C15-C25)스피로플루오레닐기; 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴기이고, 더욱 더 바람직하게는 수소; 페닐; 비페닐; 터페닐; 나프틸; 나프틸페닐; (C1-C4)알킬로 치환된 페닐; 플루오레닐; (C1-C4)알킬 또는 페닐로 치환된 플루오레닐; 스피로비플루오레닐; 스피로[시클로헥탄-1,9'-플루오렌]일; 스피로[시클로헥산-1,9'-플루오렌]일; 디벤조푸란일; 디벤조티오펜일; 또는 페닐로 치환된 카바졸릴 이다. 구체적으로는, 상기 R₁은 수소이고; 상기 R₂는 수소 또는 페닐이고; 상기 R₃는 수소, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, (C1-C4)알킬로 치환된 페닐, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 또는 페닐로 치환된 카바졸릴일 수 있다.

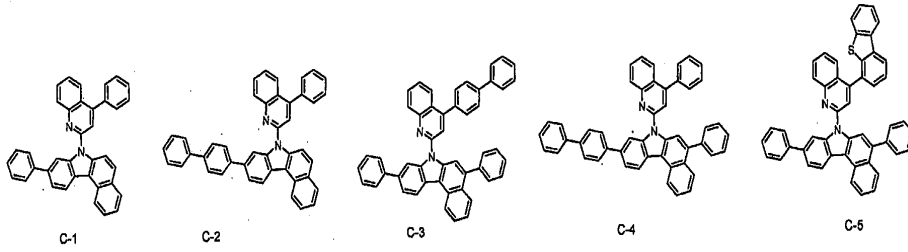
[0041] 상기 l은 0 또는 1이고; 상기 m 은 0 내지 5의 정수, 바람직하게는 0 내지 2의 정수이고; 상기 n은 0 내지 2의 정수, 바람직하게는 0 또는 1이고; 상기 m 또는 n이 2 이상의 정수인 경우 각각의 Ar₁ 또는 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0042] 본원 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 L₁은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴렌기이고; 상기 Ar₁ 내지 Ar₄는 각각 독립적으로 수소, 비치환 (C1-C6)알킬기, 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기일 수 있고; A 고리는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 또는 치환 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기를 나타내며; 상기 X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고; 상기 X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고; 상기 X₃는 -N- 또는 -CR₃-이고; 상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, 상기 A 고리는 질소 함유 (5-21원) 헤테로아릴이고; 상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴기, 치환 또는 비치환 (C15-C25)스피로플루오레닐기, 또는 치환 또는 비치환 (5-21원) 헤테로아릴기이고; 상기 l은 0 또는 1이고; 상기 m 은 0 내지 2의 정수이고; 상기 n은 0 또는 1이고; 상기 m이 2 인 경우 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다.

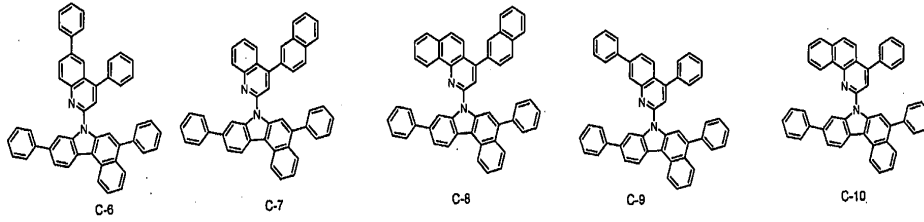
[0043] 본원 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 L₁은 단일 결합 또는 비치환 (C6-C12)아릴렌기 이고; 상기 Ar₁, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로 수소 또는 비치환 (C6-C12)아릴기이고; 상기 Ar₂는 수소; (C1-C4)알킬기; (C1-C4)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴기; 또는 비치환 (5-18원) 헤테로아릴기일 수 있고; A 고리는 (C6-C12)아릴기, 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴기이며; 상기 X₁은 -N- 또는 -CR₁-이고; 상기 X₂는 -N- 또는 -CR₂-이고; 상기 X₃는 -N- 또는 -CR₃-이고; 상기 X₁ 내지 X₃가 각각 -CR₁-, -CR₂- 및 -CR₃-인 경우, 상기 A 고리는 질소 함유 (5-15원) 헤테로아릴이고; 상기 R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소; (C1-C4)알킬 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴기; (C15-C25)스피로플루오레닐기; 또는 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-15원) 헤테로아릴기이고; 상기 l은 0 또는 1이고; 상기 m은 0 내지 2

의 정수이고; 상기 n은 0 또는 1이고; 상기 m이 2인 경우 각각의 Ar₂는 동일하거나 상이할 수 있다.

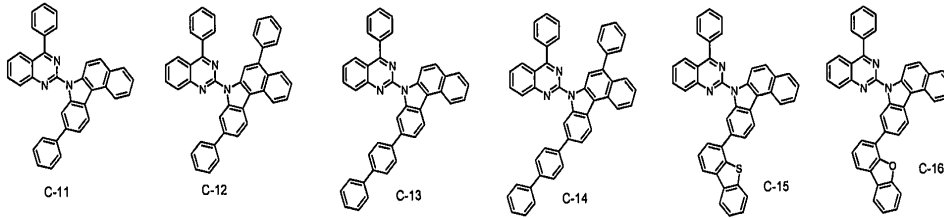
[0044] 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



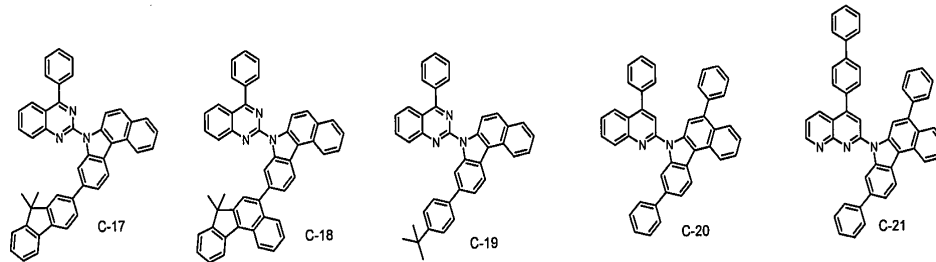
[0045]



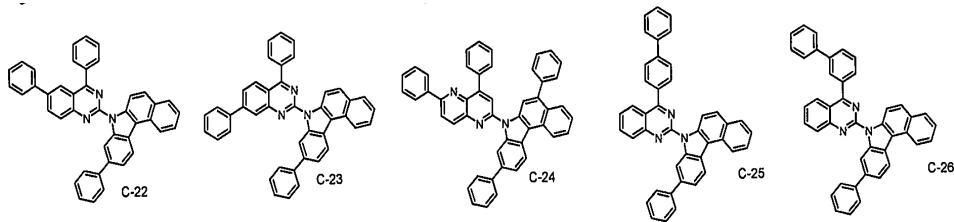
[0046]



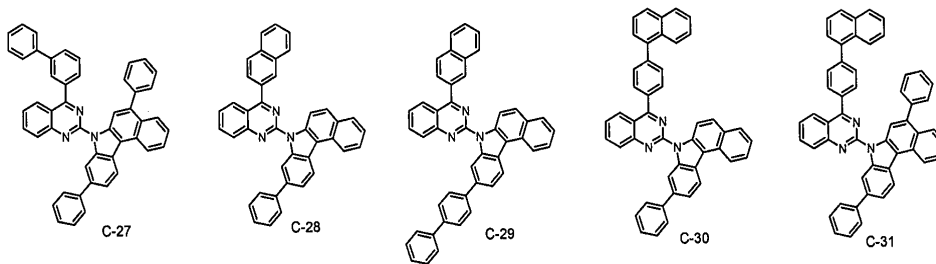
[0047]



[0048]

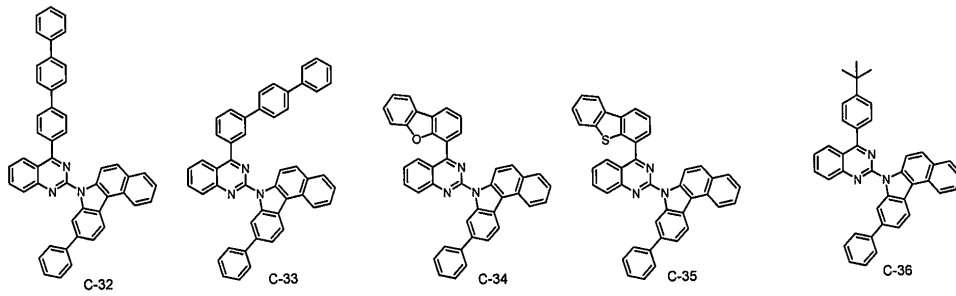


[0049]

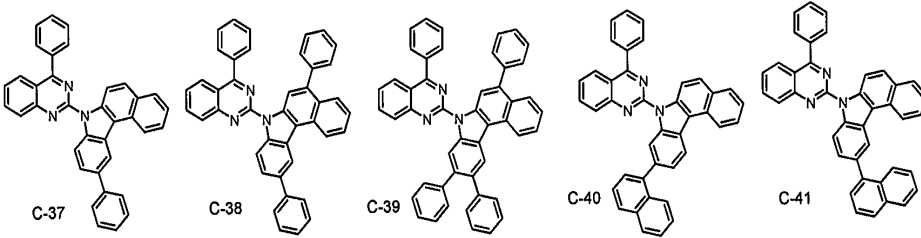


[0050]

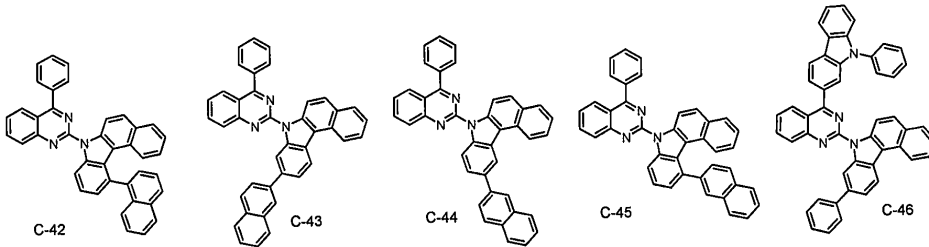
[0051]



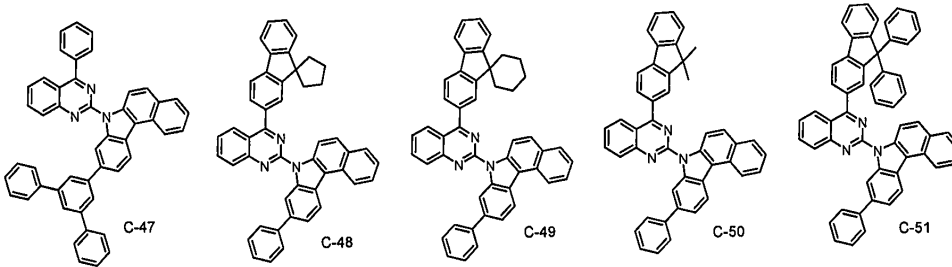
[0052]



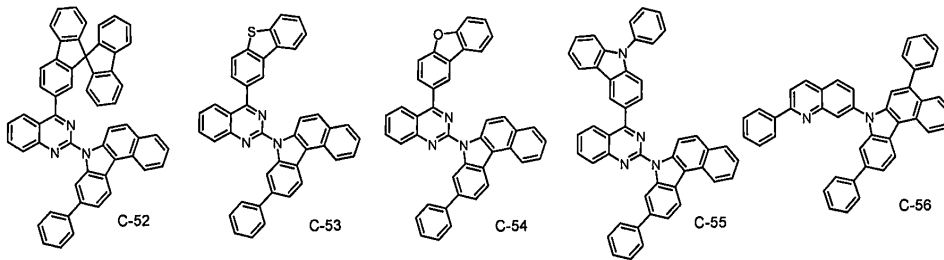
[0053]



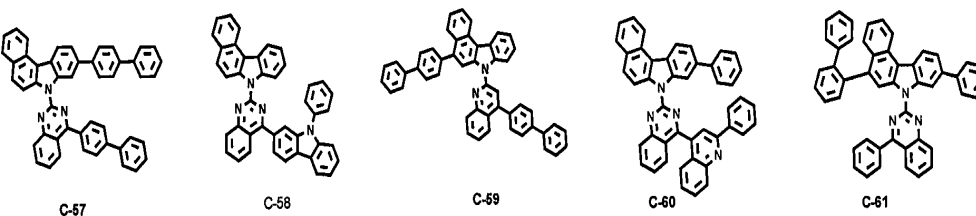
[0054]

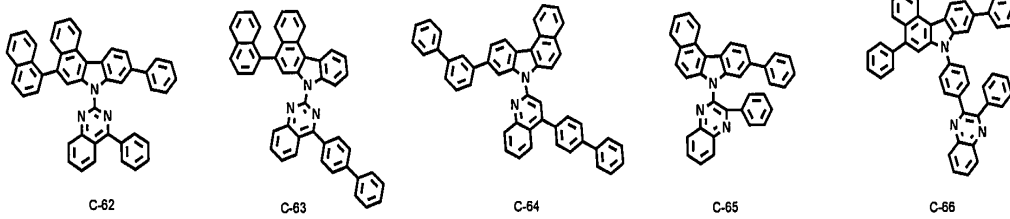


[0055]

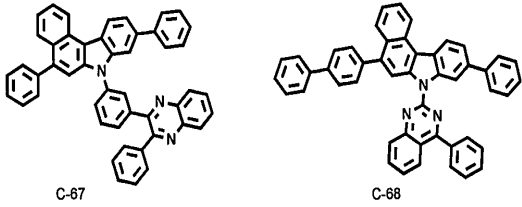


[0056]





[0057]

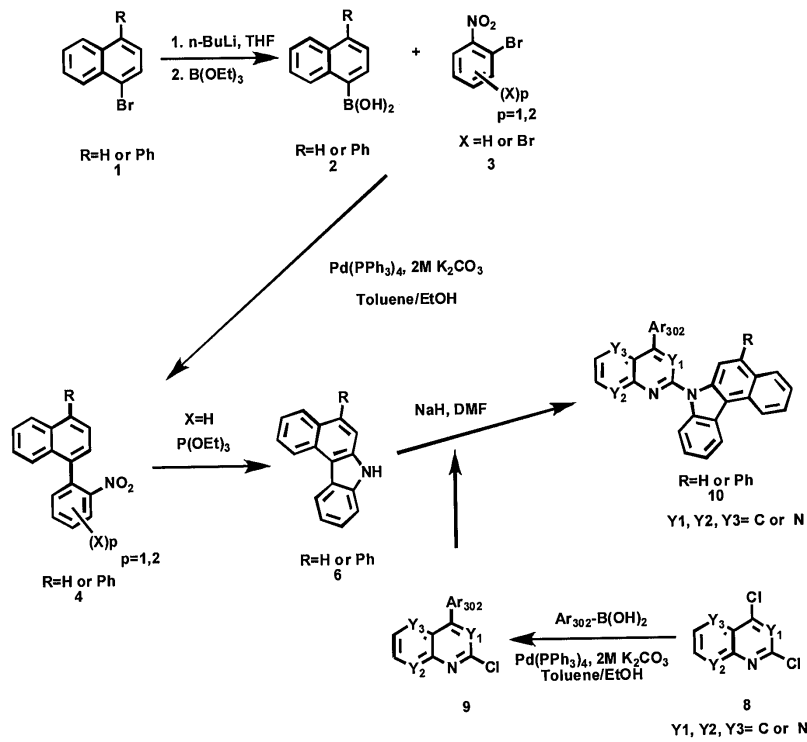


[0058]

[0059] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

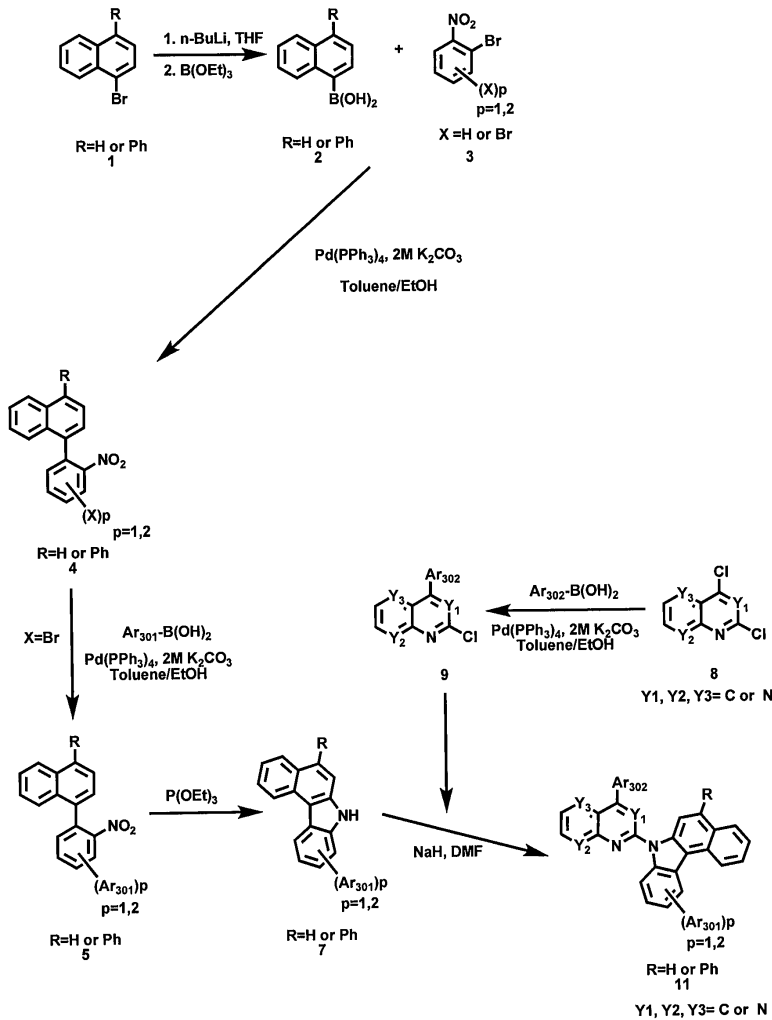
[0060]

[반응식 1]



[0061]

[0062] [반응식 2]



[0063]

[0064] 또한, 본 발명은 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0065] 상기 재료는 본 발명의 유기 전계 발광 화합물 단독으로 이루어질 수 있고, 유기 전계 발광 재료에 포함되는 통상의 물질들을 추가로 포함할 수도 있다.

[0066] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖고, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 하나 이상 포함할 수 있다.

[0067] 상기 제1전극과 제2전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 정공주입층, 정공전달층, 전자전달층, 전자주입층, 계면층(interlayer), 정공차단층 및 전자차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

[0068] 또한 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 이 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 호스트 물질로 사용할 수 있다.

[0069] 또한 본 발명에 따른 호스트 물질과 함께 사용되는 유기 전계 발광 소자용 인광 도판트에는 대표적으로 하기 화학식 2의 화합물이 있다.

[0070] [화학식 2]

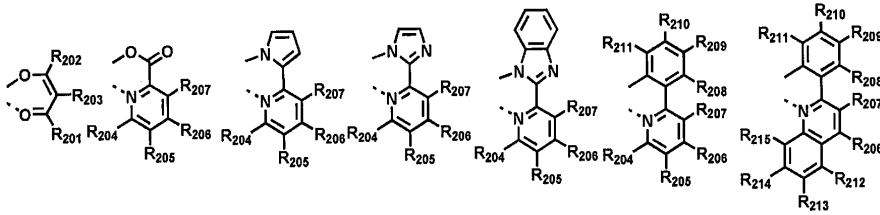


[0072] 상기 화학식 2에서,

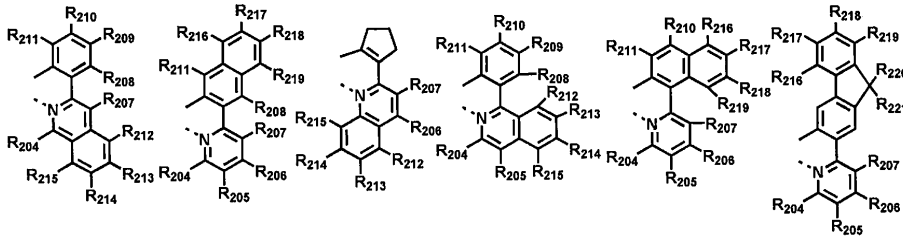
[0073] 여기서 M¹은 Ir, Pt, Pd 및 Os으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0074] 리간드 L¹⁰¹, L¹⁰² 및 L¹⁰³는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되고,

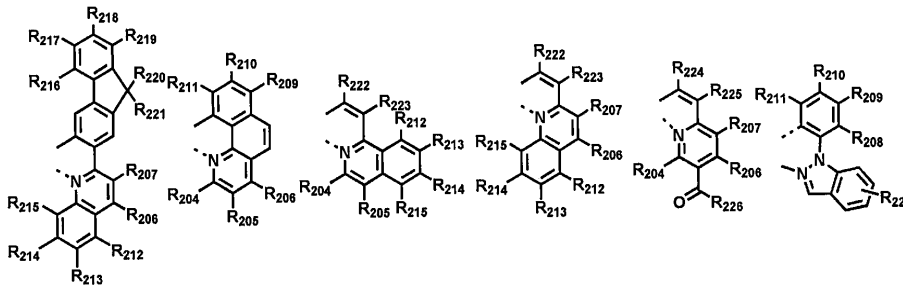
[0075]



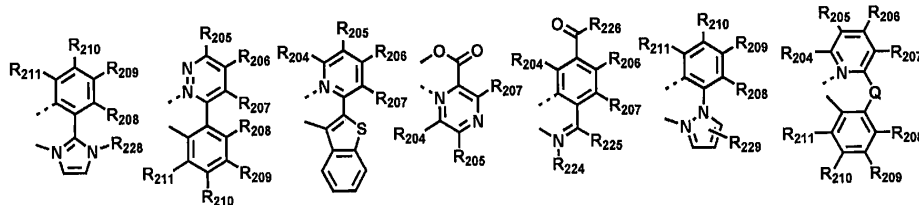
[0076]



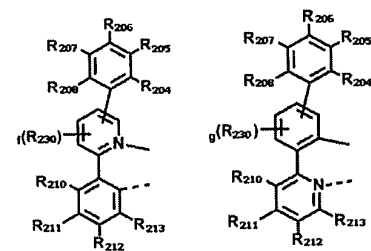
[0077]



[0078]



[0079]



[0080] R₂₀₁ 내지 R₂₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0081] R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환 (C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 모노- 또는 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환 모노- 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이거나; 인접한 치환체와 함께 단일 환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 고리를 형성하며;

[0082] R_{220} 내지 R_{223} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

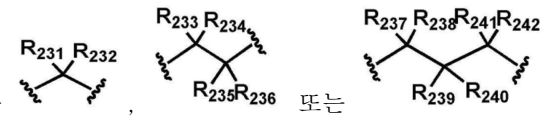
[0083] R_{224} 및 R_{225} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R_{224} 와 R_{225} 는 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 고리를 형성하며;

[0084] R_{226} 은 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환 (5-30원)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

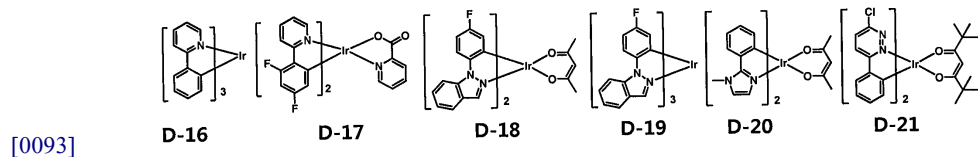
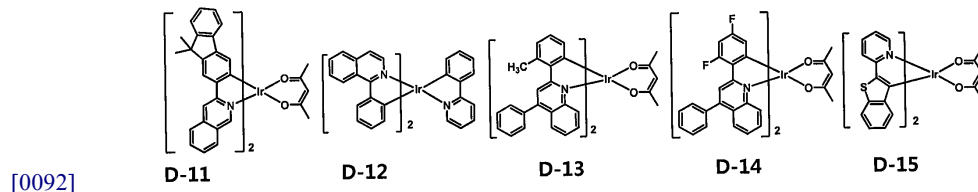
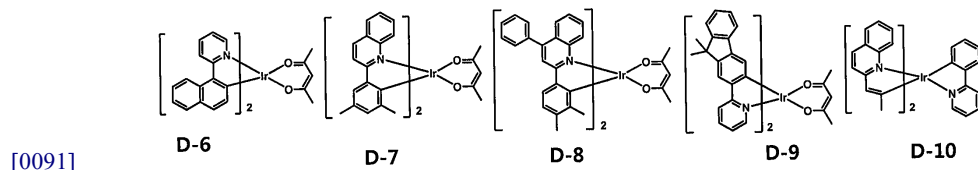
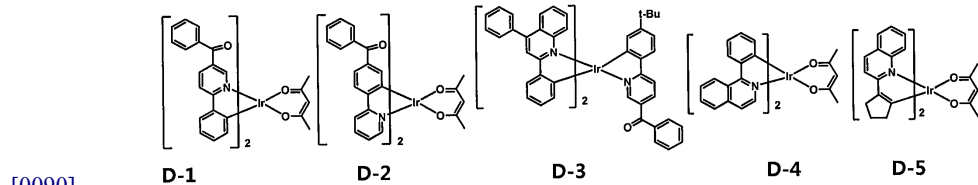
[0085] R_{227} 내지 R_{229} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0086] R_{230} 은 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며;

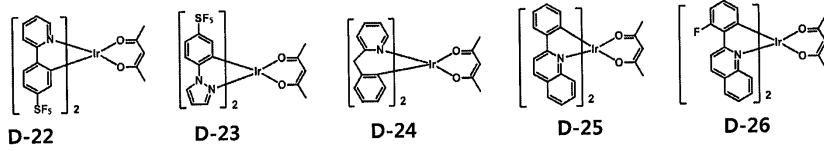
[0087] f 및 g 는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며; f 또는 g 가 각각 2이상의 정수인 경우 각각의 R_{230} 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0088] Q 는  이며, R_{231} 내지 R_{242} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환 (C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환 (C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R_{207} 또는 R_{208} 과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.

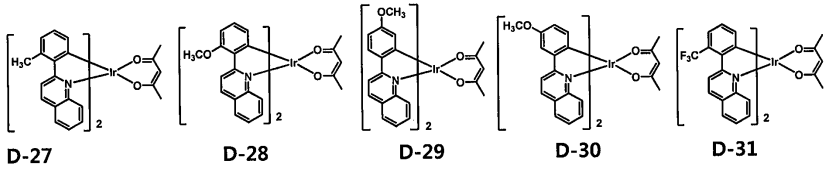
[0089] 구체적으로 상기 화학식 2의 도판트 화합물로서 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



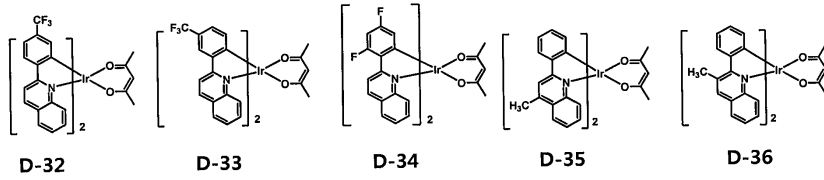
[0094]



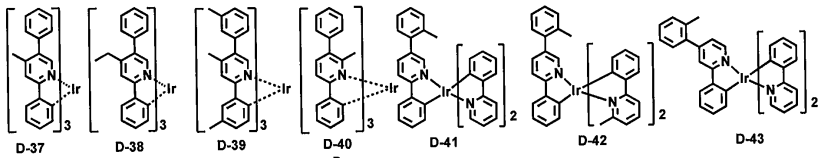
[0095]



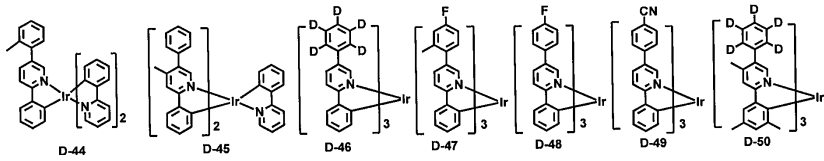
[0096]



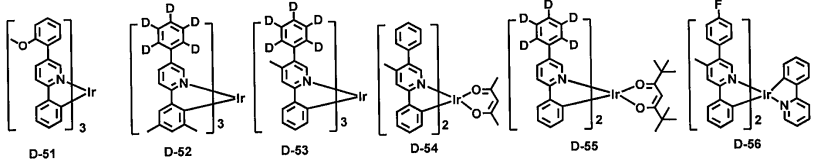
[0097]



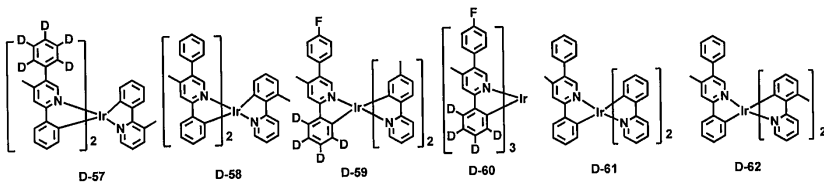
[0098]



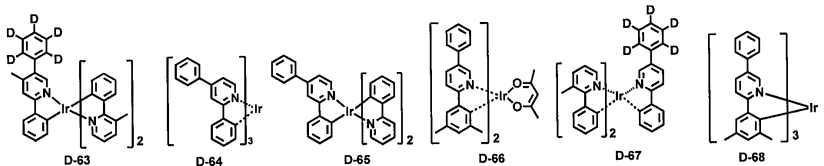
[0099]



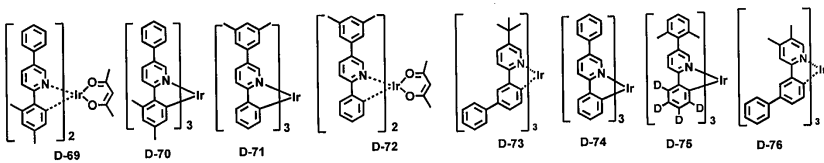
[0100]



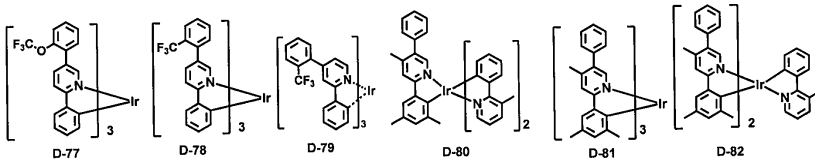
[0101]



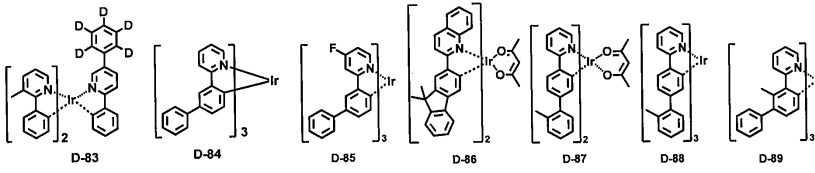
[0102]



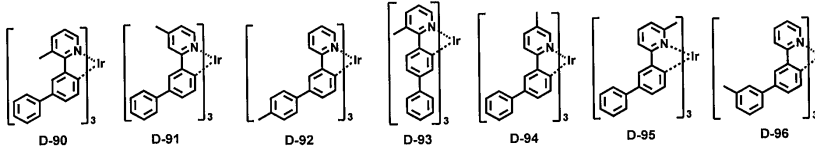
[0103]



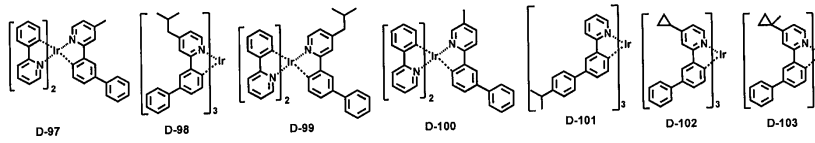
[0104]



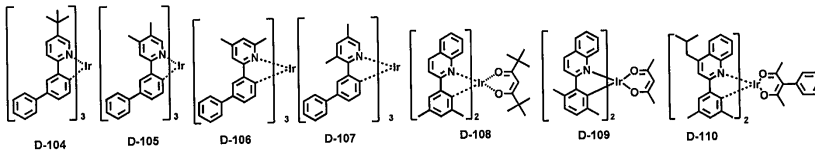
[0105]



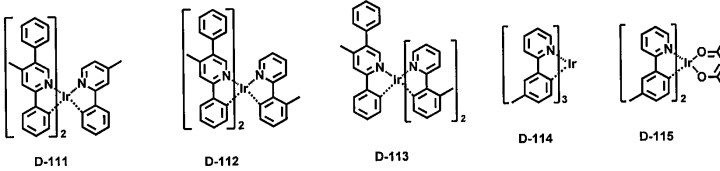
[0106]



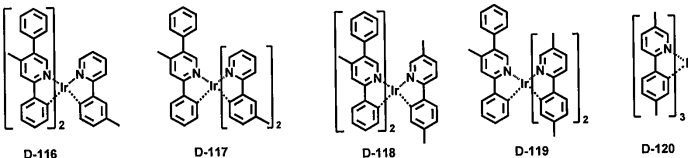
[0107]



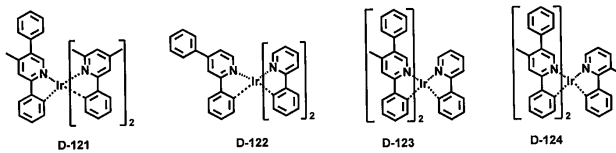
[0108]



[0109]



[0110]



[0111]

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

[0112]

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

[0113]

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

[0114]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드

(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 “표면층”이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는 $\text{SiO}_x(1 \leq x \leq 2)$, $\text{AlO}_x(1 \leq x \leq 1.5)$, SiON 또는 SiAlON 등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 회토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등이 있다.

[0115] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 회토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

[0116] 본 발명의 유기전계발광소자의 각층의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나 스핀코팅, 디핑, 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

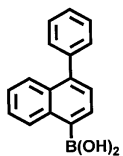
[0117] 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 어느 것이어도 된다.

[0118] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0119] [실시예] 본원 화합물의 제조

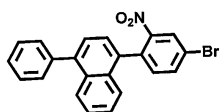
[0120] [실시예 1] 화합물 C-12의 제조

[0121] 화합물 2 [(4-페닐나프탈렌-1-일) 보론산]의 제조



[0122] [0123] 플라스크에 1-브로모-4-페닐나프탈렌(화합물 1) (50 g, 176 mmol)을 무수 테트라히드로퓨란(THF) 1 L에 녹인 후, -78°C 에서 교반하였다. 여기에 n-BuLi (헥산 내에서 2.5 M, 132 mL)을 천천히 적가하였다. 반응물을 상온에서 1시간 교반하였다. 다시 반응물을 -78°C 로 냉각시킨 후 트리이소프로필보레이트 (61 mL, 264 mmol)를 천천히 적가하였다. 반응물을 상온에서 3시간 교반하였다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였고, 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 헥산으로 고체화하여 화합물 2 (30 g, 68%)를 얻었다.

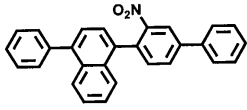
[0124] 화합물 4 [1-(4-브로모-2-니트로페닐)-4-페닐나프탈렌]의 제조



[0125] [0126] 플라스크에 1,4-디브로모-2-니트로벤젠(화합물 3)(14.2 g, 50.38 mmol) 및 화합물 2 (15 g, 60.46 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(1.7 g, 1.51 mmol)를 2 M Na_2CO_3 125 mL, 톨루엔 250 mL 및 에탄올 125 mL로 녹인 후 120°C 에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였

고, 마그네슘 설페이트를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 건조시키고 컬럼으로 분리하여 화합물 4 (13 g, 64 %)를 얻었다.

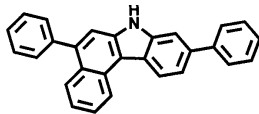
[0127] 화합물 5 [1-(3-니트로[1,1'-비페닐]-4-일)-4-페닐나프탈렌]의 제조



[0128]

[0129] 화합물 4 (13 g, 33.87 mmol), 페닐 보론산 (3.9 g, 32.26 mmol)을 상기 화합물 4의 방법으로 합성하여 화합물 5 (12 g, 98 %)를 얻었다.

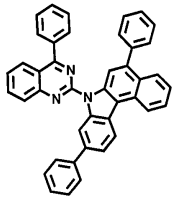
[0130] 화합물 7 [5,9-디페닐-7H-벤조[c]카바졸]의 제조



[0131]

[0132] 화합물 5 (12 g, 32 mmol)를 트리에틸 포스페이트 130 mL로 녹인 후 150°C에서 6시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 증류한 후 메탄올로 트리츄레이션(trituration)하여 화합물 7 (6.8 g, 62 %)을 얻었다.

[0133] 화합물 C-12 [5,9-디페닐-7-(4-페닐퀴나졸린-2-일)-7H-벤조[c]카바졸]의 제조



[0134]

[0135] 2-클로로-4-페닐퀴나졸린(화합물 9) (4 g, 10.83 mmol) 및 화합물 7 (3.2 g, 12.99 mmol)을 디메틸포름아미드 (DMF) 55 mL에 녹이고, NaH (0.4 g, 16.4 mmol, 미네랄 오일 내에서 60 %)를 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 메탄올과 증류수를 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과하고 컬럼 분리하여 화합물 C-12 (2 g, 33 %)를 얻었다.

[0136] UV : 384 nm, PL : 515 nm, 녹는점 : 178°C

[0137] MS/EIMS 측정치 573.7; 계산치 573.23

[0138] [실시예 2-24]

[0139] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 하기 화합물들을 제조하였다.

실시예	p	R	Ar ₃₀₁	Ar ₃₀₂	Y ₁ , Y ₂ , Y ₃	생성물
1	1				Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-12
2		H			Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-11
3		H			Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-13
4					Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-14
5		H			Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-15
6		H			Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-18
7		H			Y ₁ =N Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-19
8					Y ₁ =Y ₂ =Y ₃ =C	화합물 C-20
9					Y ₂ =N Y ₁ =Y ₃ =C	화합물 C-21

[0140]

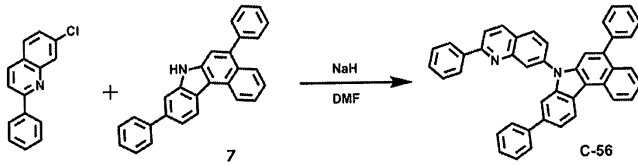
10	1	H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-25
11		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-26
12					$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-27
13		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-28
14		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-29
15		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-30
16					$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-31
17		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-32
18		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-33
19		H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-34
20	H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-35	

[0141]

21	1	H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-36
22	2				$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-39
23	1	H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-46
24	1	H			$Y_1=N$ $Y_2=Y_3=C$	화합물 C-47

[0142]

[0143] [실시예 25] 화합물 C-56의 제조



[0144]

[0145] 화합물 C-56 [5,9-디페닐-7-(2-페닐퀴놀린-7-일)-7H-벤조[c]카바졸]의 제조

[0146] 7-클로로-2-페닐퀴놀린(3 g, 11.91 mmol) 및 화합물 7 (4 g, 10.83 mmol)을 디메틸포름아미드(DMF) 60 mL에 녹이고, NaH (0.4 g, 16.4 mmol, 미네랄 오일 내에서 60%)를 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 메탄올과 증류수를 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과하고 컬럼 분리하여 화합물 C-56 (2 g, 33%)를 얻었다.

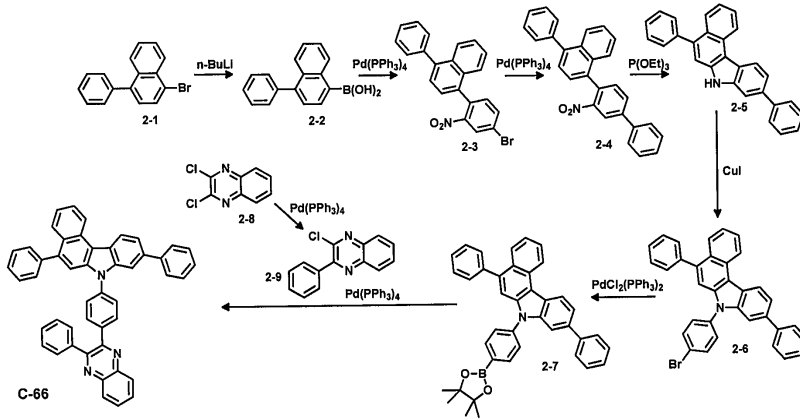
[0147] 하기 [표 1]에는 실시예 1 내지 25에서 제조한 화합물들의 물성을 나타내었다.

표 1

실시예	화합물	수율(%)	UV (nm)	PL (nm)	녹는점(°C)	분자량 MS/ EIMS 측정치 ; 계산치
1	C-12	33	384	515	178	573.7 ; 573.23
2	C-11	61	306	386	269	497.6 ; 497.19
3	C-13	71	344	509	298	573.7 ; 573.22
4	C-14	93	344	517	274	649.9 ; 649.25
5	C-15	45	372	503	274.9	603.7 ; 603.18
6	C-18	48	344	511	260	663.8 ; 663.27
7	C-19	82	376	510.89	229.2	553.7 ; 553.0
8	C-20	70	386	444.84	227	572.7 ; 572.23
9	C-21	33	344	497	284	649.8 ; 649.25
10	C-25	29	355	557	316	573.7 ; 573.22
11	C-26	56	344	517	205	573.7 ; 573.22
12	C-27	63	344	519	208	649.8 ; 649.25
13	C-28	77	332	509	246	547.6 ; 547.2
14	C-29	37	344	521	308	623.7 ; 623.24
15	C-30	51	334	512.98	285	623.7 ; 623.0
16	C-31	50	344	520	271	699.8 ; 699.27
17	C-32	65	332	519	342.1	649.8 ; 649.25
18	C-33	35	352	507	244.1	649.8 ; 649.25
19	C-34	46	332	509	242	587.7 ; 587.20
20	C-35	36	344	527	305	603.7 ; 603.18
21	C-36	62	386	500.89	287	553.9 ; 553.0
22	C-39	60	344	497	268	649.8 ; 649.25
23	C-46	48	354	506	234	662.8 ; 662.25
24	C-47	86	338	501	249	649.8 ; 649.25
25	C-56	33	388	415	211	572.7 ; 572.23

[0148]

[0149] [실시예 26] 화합물 C-66의 제조



[0150]

[0151] 화합물 2-5의 제조

[0152] 상기 실시예 1의 화합물 7의 제조 방법과 동일한 방식으로, 화합물 2-5(12g, 76%)를 얻었다.

[0153] 화합물 2-6의 제조

[0154] 250mL 둥근 플라스크에 화합물 2-5(12g), 1-브로모-4-요오도벤젠 (8g), CuI(500mg), 에틸렌디아민(EDA)(4mL), 톨루엔(100mL)를 넣고 13시간 환류 교반한다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각 후 워크업(work-up), 컬럼하여 화합물 2-6(14g, 87%)를 얻는다.

[0155] 화합물 2-7의 제조

[0156] 250mL 둥근 플라스크에 화합물 2-6(14g), B₂(Pin)₂(15g), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 디클로라이드 (PdCl₂(PPh₃)₂) (1.2mg), 칼륨아세테이트(KOAc₂) (10g), 1,4-디옥산(100mL)를 넣고 13시간 환류 교반한다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각 후 워크업, 컬럼하여 화합물 2-7(15g, 82%)를 얻는다.

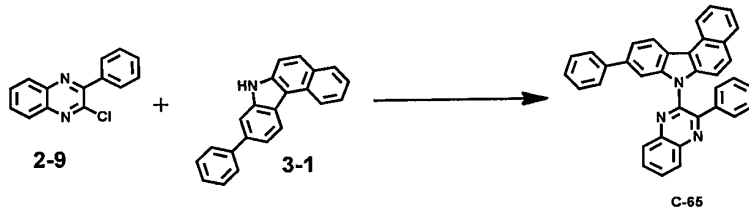
[0157] 화합물 2-9의 제조

[0158] 500mL 둥근 플라스크에 화합물 2-8(50g), 페닐보론산 (26g), Pd(PPh₃)₄(3g), K₂CO₃(26g), 에탄올(EtOH)(50mL), 정제수(100mL), 톨루엔(400mL)를 넣고 4시간 환류 교반한다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각 후 워크업, 컬럼하여 화합물 2-9(25g)를 얻는다.

[0159] 화합물 C-66의 제조

[0160] 250mL 둥근 플라스크에 화합물 2-7(11g), 화합물 2-9(4g), Pd(PPh₃)₄(1g), K₂CO₃(5g), EtOH(30mL), 정제수 (60mL), 및 톨루엔(200mL)를 넣고 20시간 환류 교반한다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각 후 워크업, 컬럼하여 화합물 C-66(1.5g)를 얻는다.

[0161] [실시에 27] 화합물 C-65의 제조



[0162]

[0163] 1-브로모-4-페닐나프탈렌(화합물 1) 대신에 1-브로모나프탈렌을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 화합물 2 내지 7의 제조 방법과 동일한 방식으로 화합물 3-1을 제조한 후, 화합물 2-9 6.8g (28.41 mmol), 화합물 3-1 10g(34.09 mmol), K₂CO₃ 4.7g(34.09 mmol), 4-디메틸아미노 피리딘 (2.1g, 17.05 mmol), DMF 170ml를 넣고 5시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 에틸아세테이트(EA)와 메탄올로 재결정 하여 화합물 C-65 (3.5g, 22%)을 얻었다.

[0164] [소자 제조예 1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0165] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N^{1'}-([1,1'-비페닐]-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-페닐벤젠-1,4-디아민)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10⁻⁶ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기관 위에 60 nm두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-디(4-비페닐)-N,N'-디(4-비페닐)-4,4'-디아미노비페닐을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20 nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 본 발명의 화합물 C-12를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-7을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도판트와 호스트 전체에 대하여 도판트를 4 중량%의 양으로 도핑함으로써 상기 정공전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로서 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 각각 50 중량%의 양으로 도핑함으로써 30 nm의 전자전달층을 증착하였다. 이어서 전자주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10⁻⁶ torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0166] 그 결과, 3.4 V의 전압에서 5.9 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 980 cd/m²의 적색발광이 확인되었다. 5000 nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 160 시간 이상이었다.

[0167] [소자 제조예 2 내지 27] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0168] 호스트 및 도판트로서 하기 [표 2]에 기재된 것을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0169] [비교예 1] 종래의 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0170] 발광재료로서 호스트에는 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP)을 이용하고, 정공전달층위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공차단층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트를 10 nm 두께로 증착, 도판트에는 화합물 D-11을 사용한 것 외에는 소자 제조예 1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.

[0171] 그 결과, 8.2 V의 전압에서 20.0 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m²의 적색발광이 확인되었다. 5000 nit의 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 10 시간 이상이었다.

[0172] 상기 실시예 및 비교예의 결과를 다음의 [표 2]에 정리한다.

표 2

소자 제조예 No.	호스트	도판트	구동 전압 (V)	전류 (mA/cm ²)	휘도(cd/m ²) /발광색	5000nit 휘도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간
1	C-12	D-7	3.4	5.9	980/적색	160시간 이상
2	C-11	D-7	3.5	6.0	1100/적색	130시간 이상
3	C-28	D-11	3.9	9.6	990/적색	80시간 이상
4	C-25	D-11	4.2	10.5	950/적색	90시간 이상
5	C-13	D-7	3.5	7.5	1050/적색	130시간 이상
6	C-18	D-11	4.5	14.0	840/적색	90시간 이상
7	C-34	D-11	4.0	13.5	1080/적색	70시간 이상
8	C-29	D-7	3.6	7.5	1050/적색	75시간 이상
9	C-35	D-7	4.0	6.8	920/적색	110시간 이상
10	C-19	D-11	4.3	10.5	1050/적색	90시간 이상
11	C-36	D-11	4.0	13.5	1010/적색	40시간 이상
12	C-26	D-7	3.7	7.5	1050/적색	150시간 이상
13	C-32	D-11	4.9	11.7	980/적색	80 시간 이상
14	C-27	D-7	3.6	7.2	970/적색	150 시간 이상
15	C-33	D-11	4.4	12.0	900/적색	120 시간 이상
16	C-20	D-11	3.8	11.5	600/적색	150 시간 이상
17	C-14	D-7	3.3	8.2	1040/적색	150 시간 이상
18	C-15	D-11	4.3	13.5	900/적색	120 시간 이상
19	C-30	D-7	4.0	7.0	900/적색	130 시간 이상
20	C-31	D-7	3.8	7.2	850/적색	100 시간 이상
21	C-10	D-7	3.9	10.1	1050/적색	60 시간 이상
22	C-37	D-11	5.7	7.0	980/적색	100 시간 이상
23	C-38	D-11	4.4	7.6	910/적색	120 시간 이상
24	C-39	D-7	4.8	7.9	1100/적색	110 시간 이상

[0173]

25	C-46	D-7	4.0	9.1	1280/적색	120 시간 이상
26	C-47	D-11	4.5	5.4	700/적색	120 시간 이상
27	C-65	D-11	3.4	9.2	770/적색	40 시간 이상
비교예 1	CBP	D-11	8.2	20.0	1000/적색	10시간 이상

[0174]

[0175] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 구동수명이 매우 우수하고, 구동전압이 낮아 전류효율 및 전력효율이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있으며, 기존의 유기 전계 발광 화합물은 정공차단층이 필요했으나 본원 화합물들을 이용하는 경우 정공차단층이 필요없는 장점이 있다.

专利名称(译)	标题：有机电致发光化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020140071944A	公开(公告)日	2014-06-12
申请号	KR1020130150212	申请日	2013-12-04
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	KANG HYUN JU 강현주 MOON DOO HYEON 문두현 KANG HEE RYONG 강희룡 YOON SEOK KEUN 윤석근 KIM NAM KYUN 김남균 LEE SEON WOO 이선우 KWON HYUCK JOO 권혁주 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	강현주 문두현 강희룡 윤석근 김남균 이선우 권혁주 이경주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/04 C07D409/14 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C07D401/02 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C07D403/04 C07D403/14 C07D409/14 C07D401/14 C09K11/06 C07D407/14 C09K2211/1088 C07D403/02 C09K2211/1044 C07D401/04 H01L51/0054 C09B57/00 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5016		
代理人(译)	李昌勋		
优先权	1020120139607 2012-12-04 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。通过使用本发明的有机电致发光化合物，可以制造具有改善的驱动寿命和由于低驱动电压而改善的电流效率和功率效率的有机电致发光器件。

