



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0109744
(43) 공개일자 2012년10월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0027070
(22) 출원일자 2011년03월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
롭엔드하스전자재료코리아유한회사
충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
(72) 발명자
김희숙
서울특별시 마포구 고산16길 46, B01 (대흥동)
윤석근
경기도 부천시 오정구 소사로835번길 12, A동 40
2호 (원종동, 은하빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

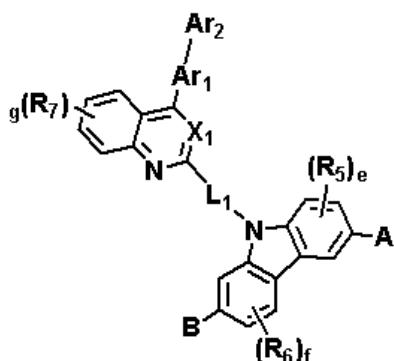
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물, 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A, B, L₁, X₁, Y, Ar₁, Ar₂, R₁ 내지 R₇, a 내지 g는 각각 발명의 상세한 설명에서 정의한 바와 같다.

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

이경주

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 506동 202호 (전
민동, 엑스포아파트)

나홍엽

서울특별시 영등포구 당산동4가 금호어울림아파트
103-401

김남균

경기도 용인시 수지구 용구대로 2720, 동성2차아파
트 105동 1101호 (죽전동)

조영준

서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트
101-1111 (돈암동)

권혁주

서울특별시 광진구 광나루로56길 32, 현대2차 아파
트 206동 701호 (구의동)

김봉우

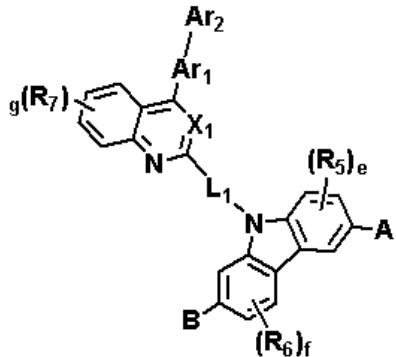
서울특별시 강남구 삼성로111길 8, - 208동 401호
(삼성동, 삼성동 힐스테이트)

특허청구의 범위

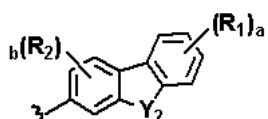
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물:

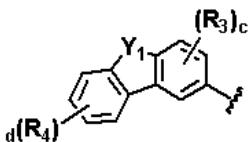
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



A는 수소 또는 이며;



B는 수소 또는 이고;

A와 B가 동시에 수소인 경우는 제외하며;

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬렌이고;

X₁은 CH 또는 N이며;

Y₁ 내지 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -CR₈R₉- 또는 -NR₁₀-이고;

Ar₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌이며;

Ar₂은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고;

R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, -NR₁₁R₁₂, -SiR₁₃R₁₄R₁₅, -SR₁₆, -OR₁₇, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형

성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 혜테로원자로 치환될 수 있으며;

상기 R_{11} 내지 R_{17} 는 상기 R_1 내지 R_{10} 의 정의와 동일하며,

a, d, g는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a, d, g가 2이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

b, c, e, f는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, c, d가 2이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

상기 혜테로시클로알킬 및 혜테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 혜테로원자를 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 L_1 , Ar_1 및 Ar_2 , R_1 내지 R_{10} , R_{11} 내지 R_{17} 에 더 치환될수 있는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)혜테로아릴, 5원 내지 7원의 혜테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 혜테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, $R_aR_bR_cSi^-$, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 시아노, 카바졸릴, $-NR_dR_e$, $-BR_fR_g$, $-PR_hR_i$, $-P(=O)R_jR_k$, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R_lZ^- , $R_mC(=O)O^-$, 카르복실, 니트로 또는 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R_a 내지 R_i 은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)혜테로아릴이거나 인접한 치환체와 서로 결합하여 융합고리를 형성할 수 있고; Z는 S 또는 O이고; R_m 은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아릴옥시인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

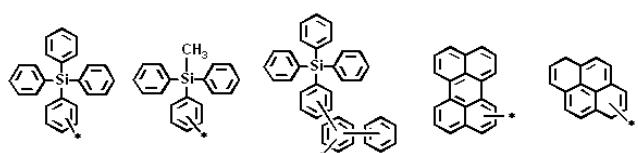
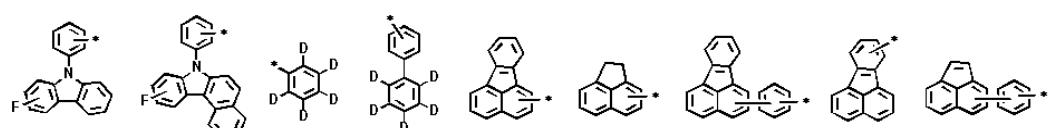
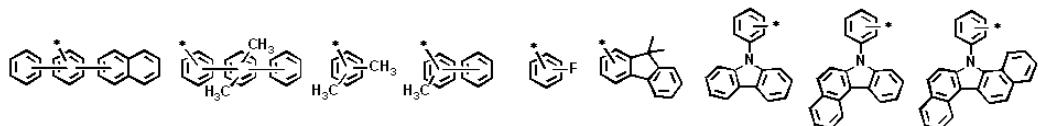
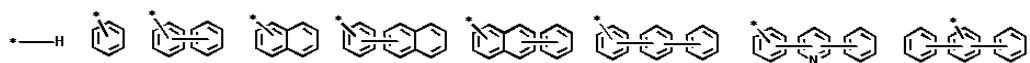
상기 X_1 은 CH 또는 N이며;

L_1 은 단일결합, 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 안데닐렌, 플루오레닐렌, 페난트릴렌, 트리페닐네닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌, 플루오란텐일, 퓨릴렌, 티오페닐렌, 피롤릴렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 페난트리딘일렌, 벤조디옥솔릴렌, 다이벤조퓨란닐렌, 다이벤조싸이오페닐렌로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Ar_1 및 Ar_2 는

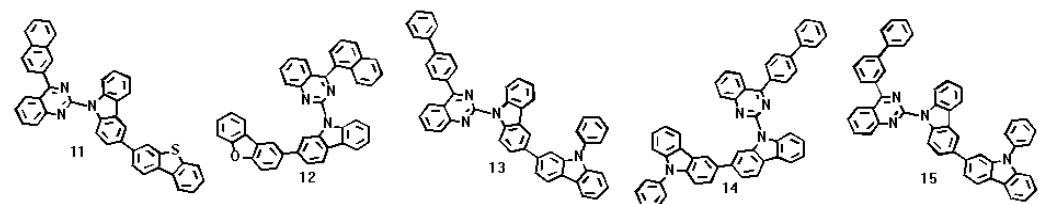
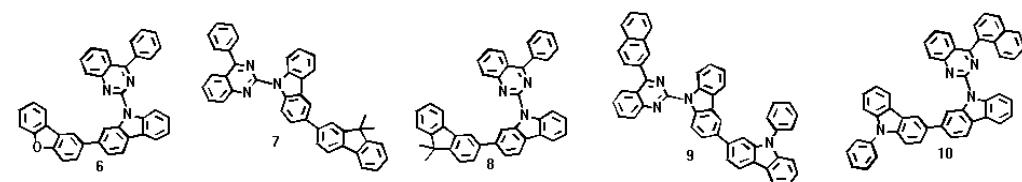
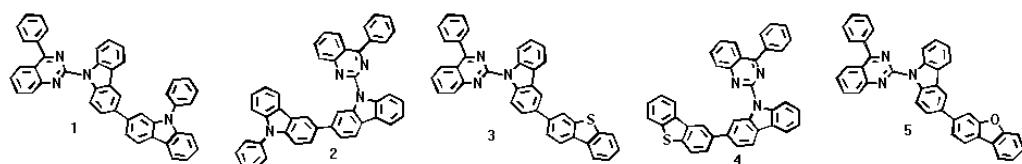


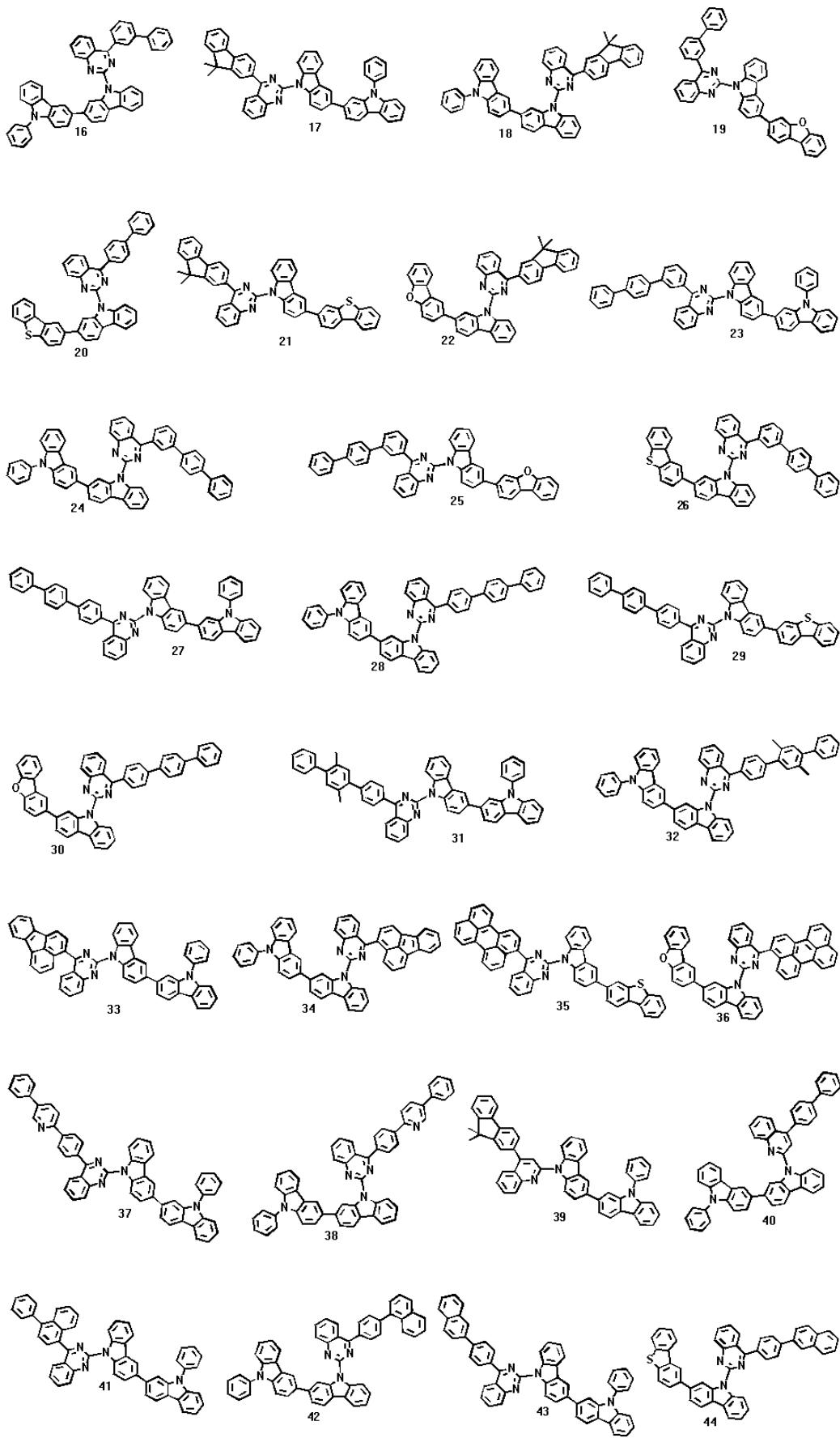
로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

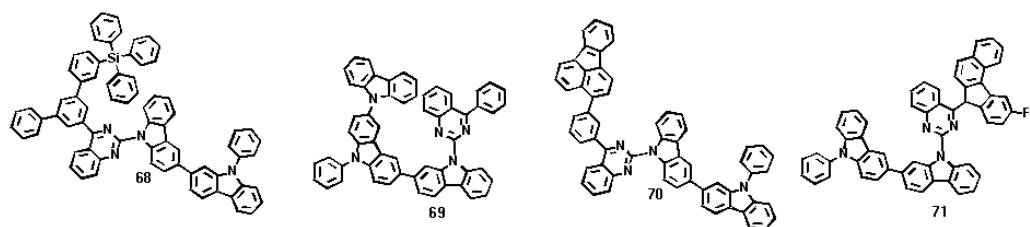
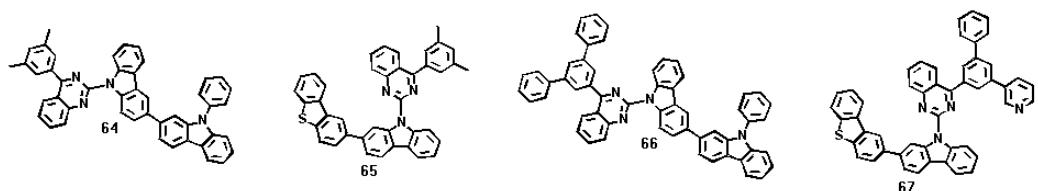
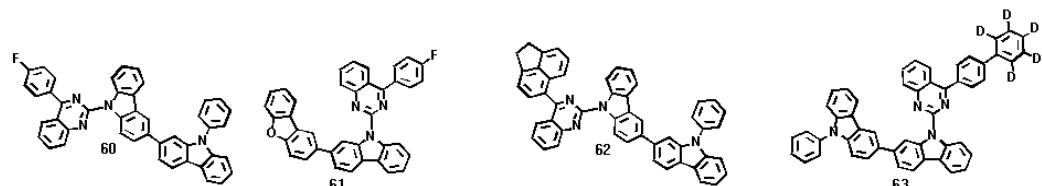
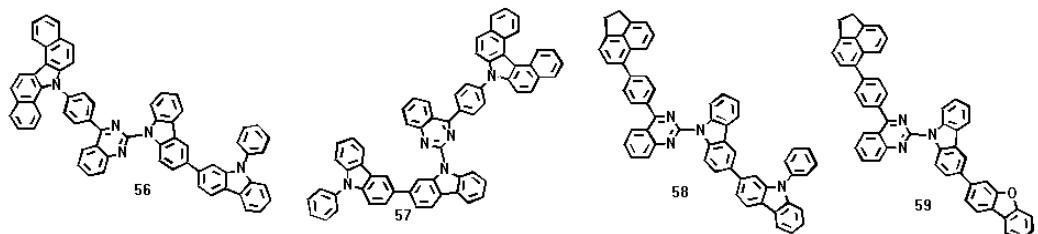
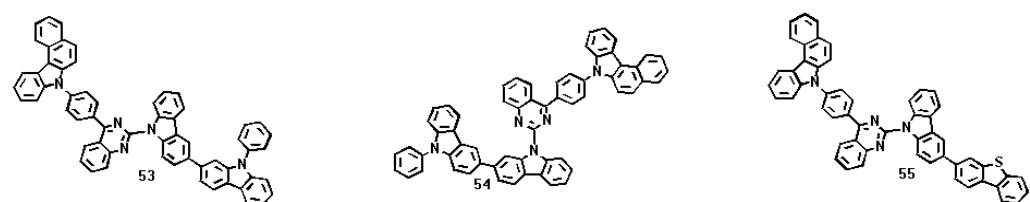
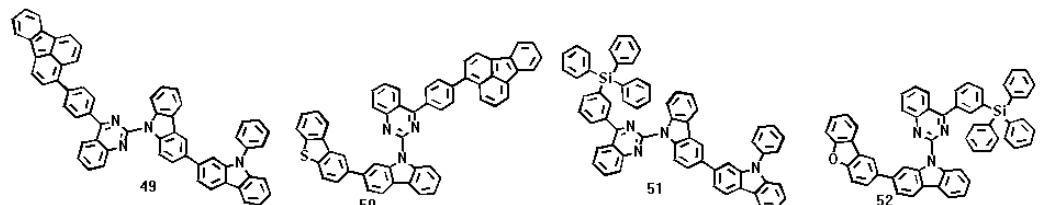
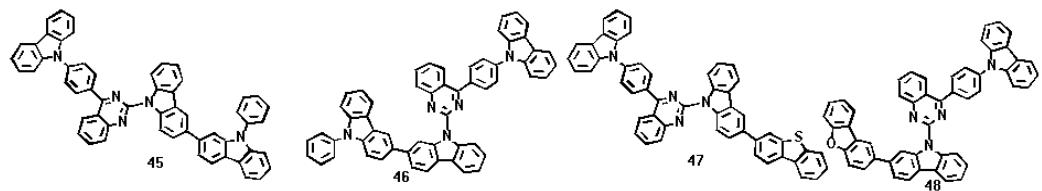
청구항 5

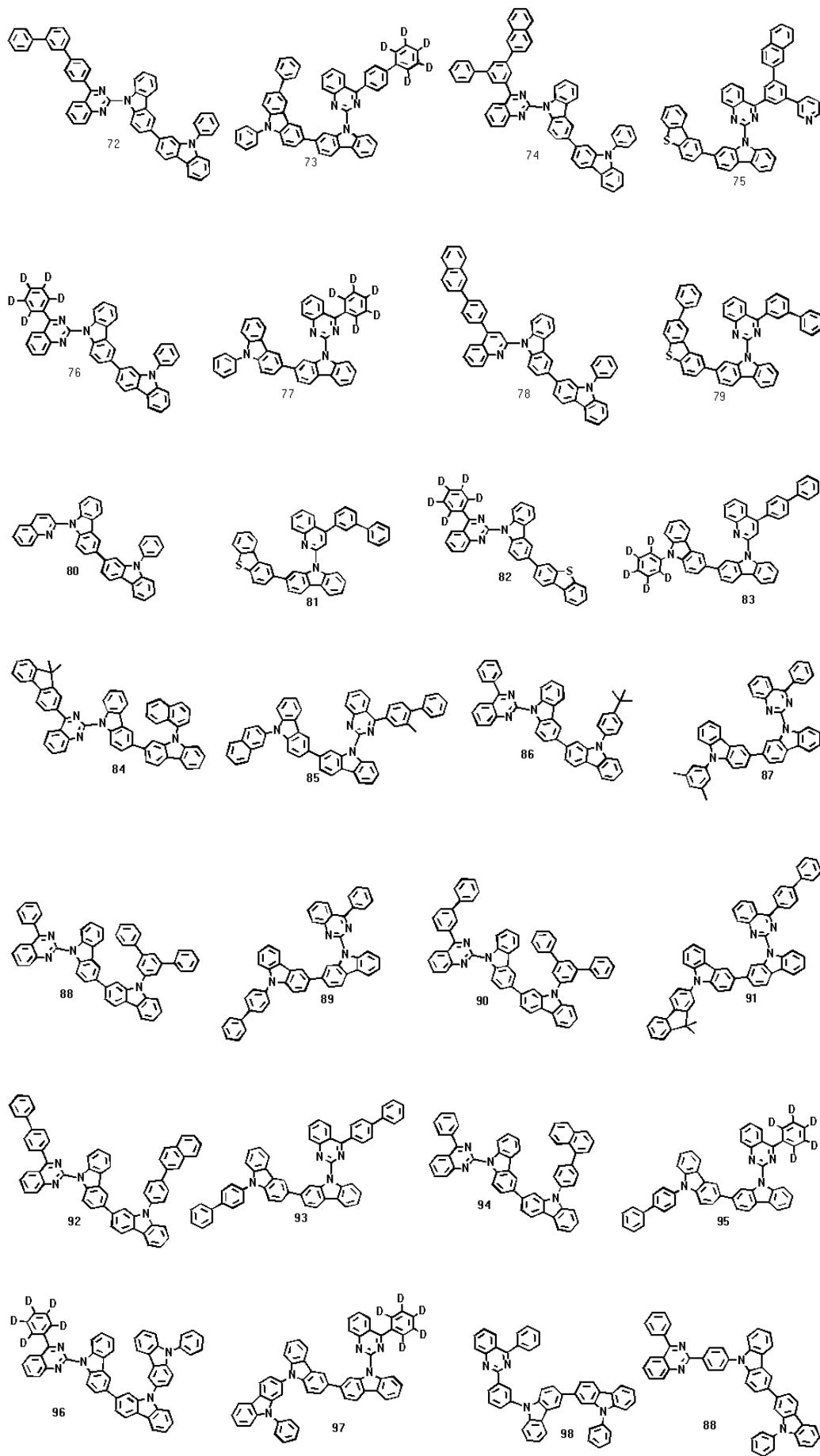
제1항에 있어서,

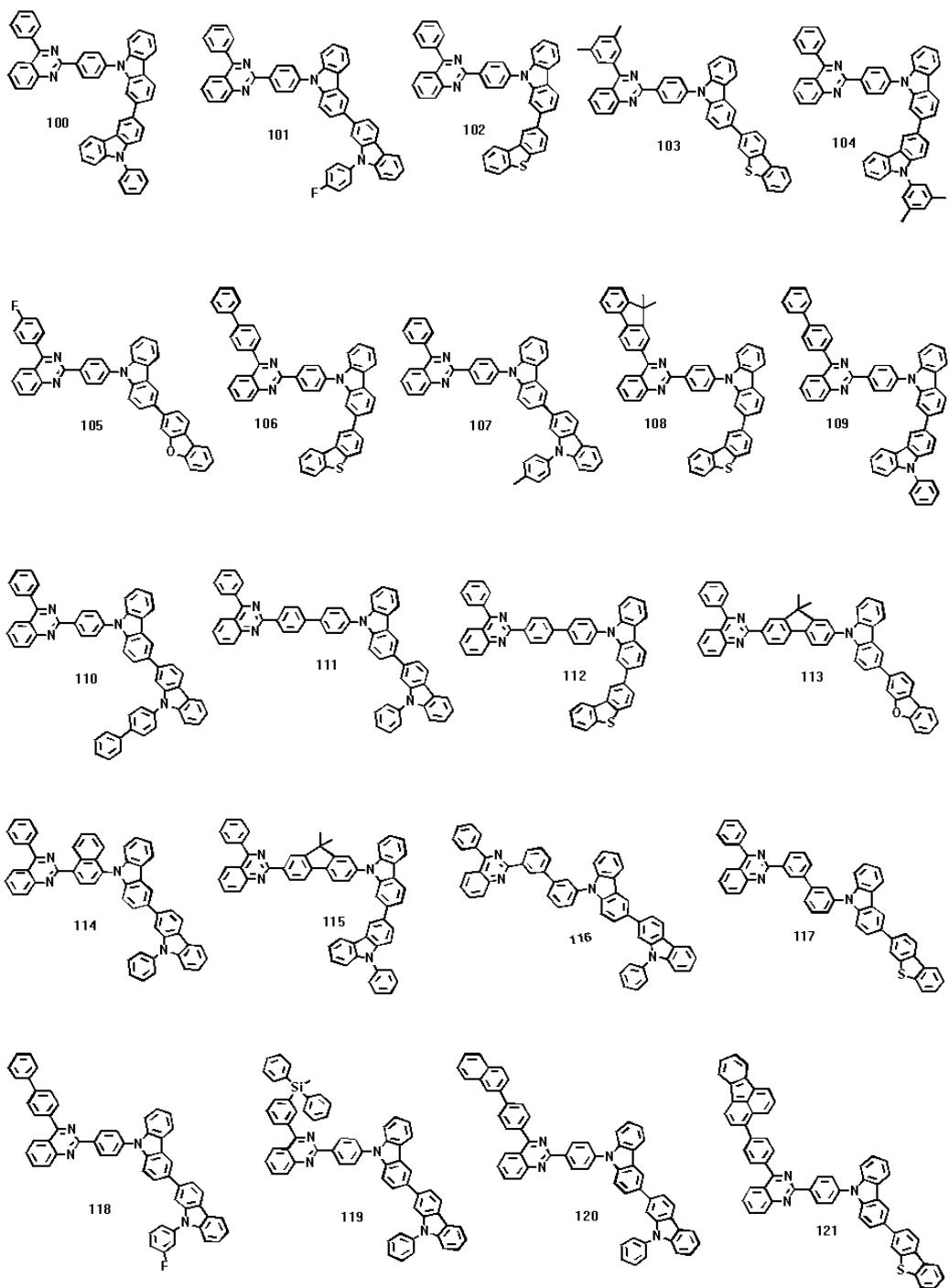
하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.











청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 유기 전자재료용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

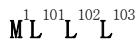
청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물 층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층이 상기 유기 전자 재료용 화합물 중 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시

되는 인광 도판트 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

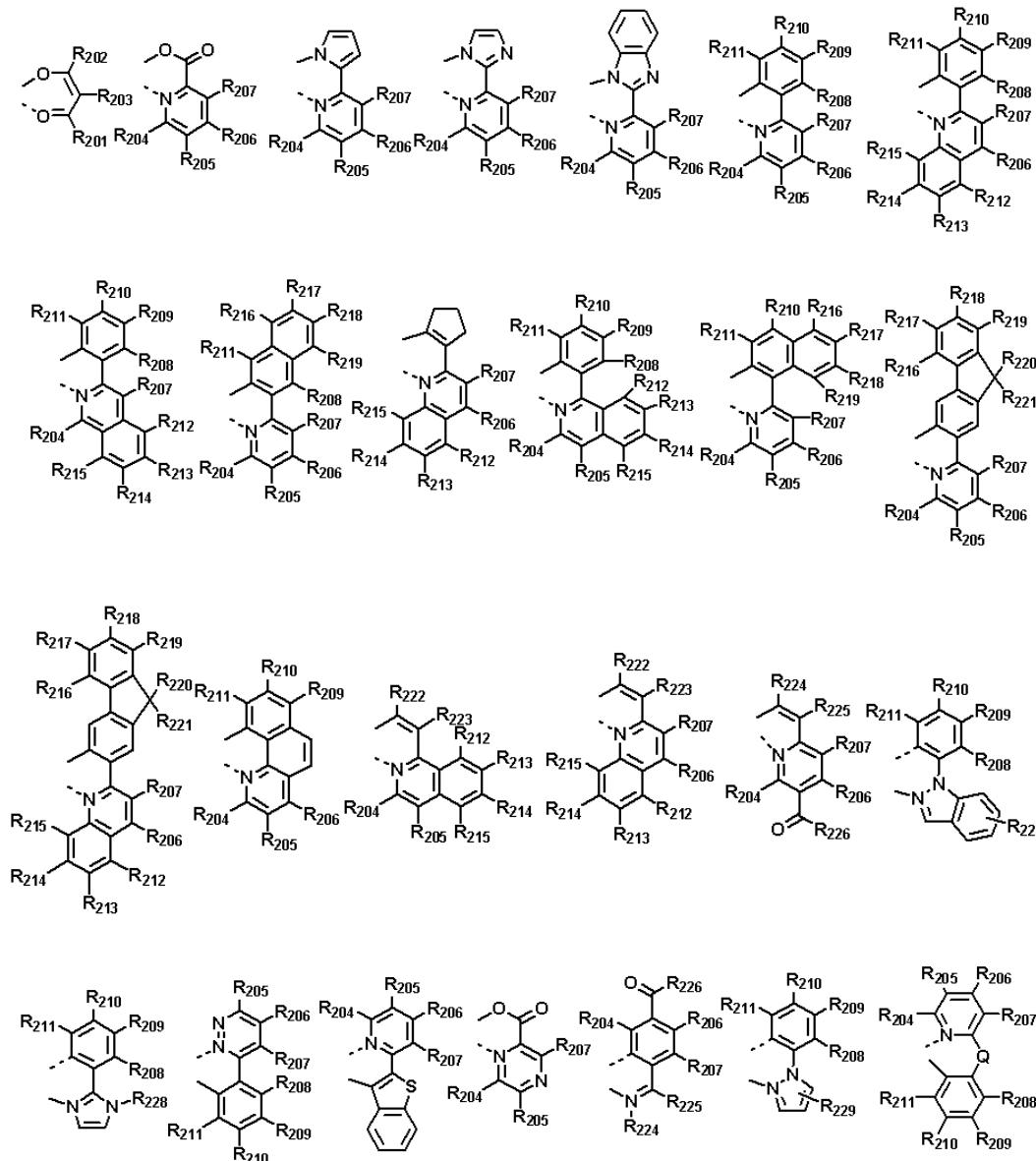
[화학식 2]



[상기 화학식 2에서,

여기서 M^1 은 Ir, Pt, Pd, Os으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택됨.



(으) 때, R_{201} 내지 R_{203} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

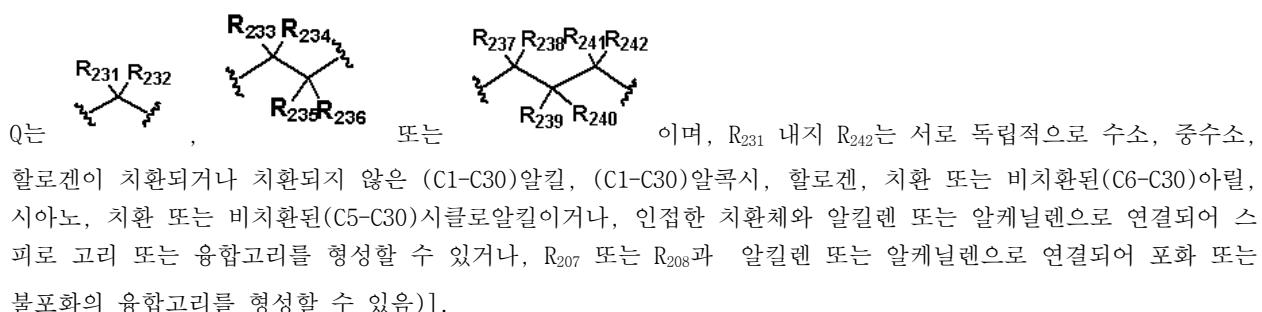
R_{204} 내지 R_{219} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF_5 , 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로겐이고;

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

R_{224} 및 R_{225} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이거나, R_{224} 와 R_{225} 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

R_{226} 은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헵토아릴 또는 할로겐이고;

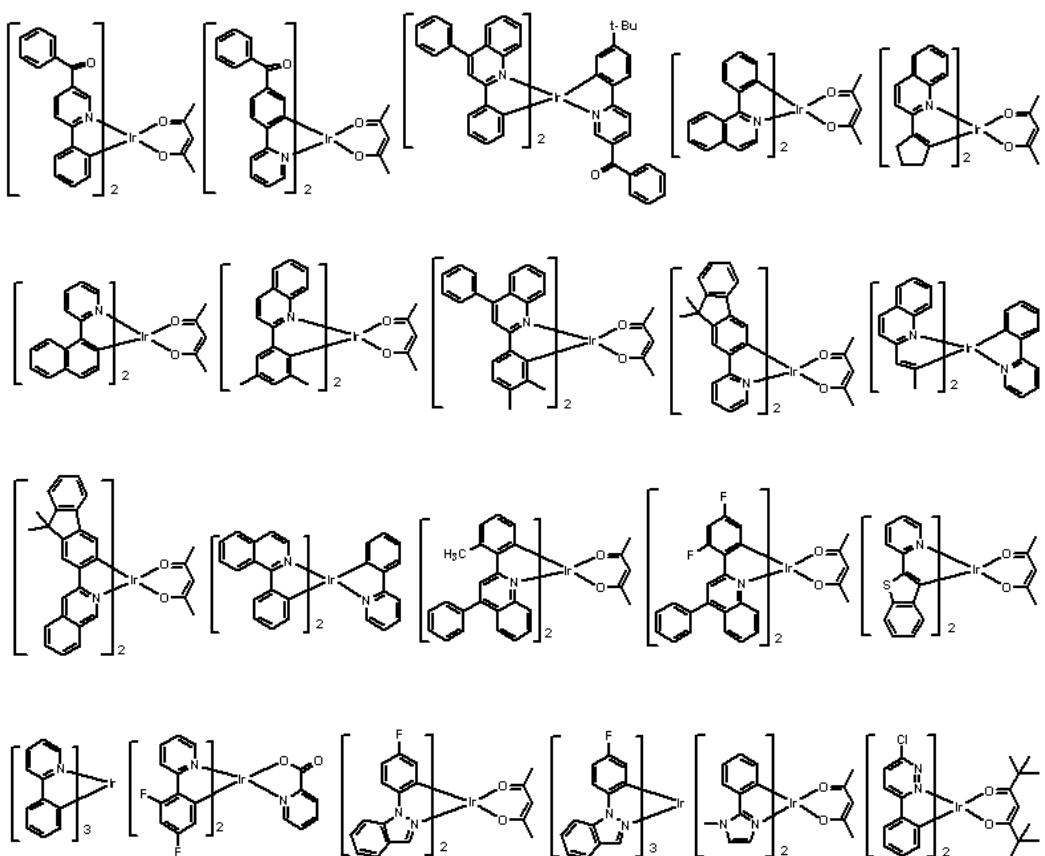
R_{227} 내지 R_{229} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

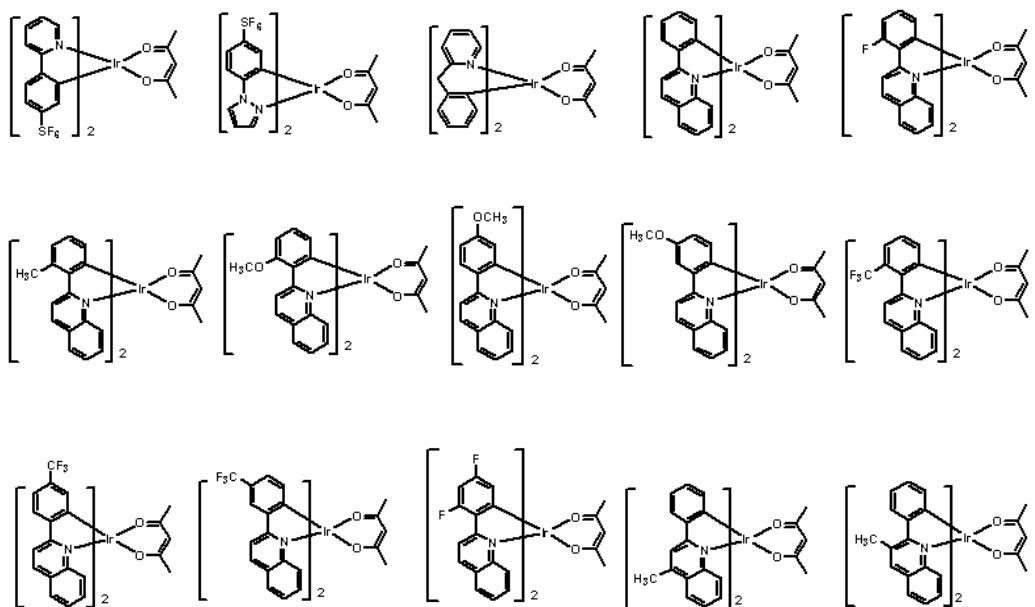


청구항 8

제7항에 있어서,

상기 인광 도판트는 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.





청구항 9

제7항에 있어서,

상기 유기물층이 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물(A); 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속을 포함하는 착체화합물(B); 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 유기물층이 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

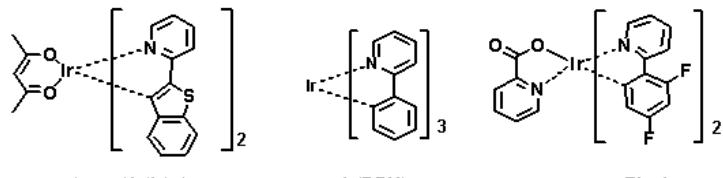
[0002]

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 있으며, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003]

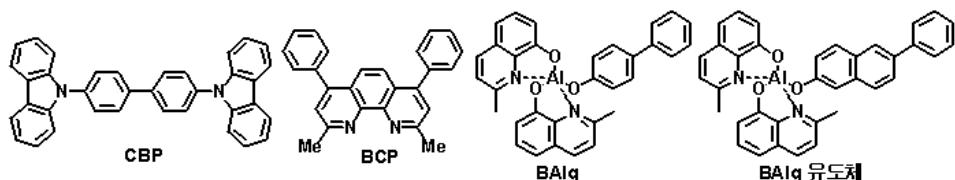
OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 (acac)₃Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인

광 재료들이 연구되어지고 있다.



[0004]

[0005] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있고, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용한 고성능의 OLED가 공지되어 있다.



[0006]

[0007] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 등 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = ($\pi/\text{전압}$) × 전류효율 이므로, 전력효율은 전압에 반비례하는데, OLED의 소비 전력이 낮으려면 전력 효율이 높아야한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 BA1q 나 CBP 등 종래의 재료를 사용할 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에 사용할 경우 수명 측면에서도 결코 만족스럽지 못하였다.

[0008]

한편, 국제특허공보 제WO 2006/049013호에는 축합 이환기를 골격으로 하는 유기 전기 발광 소재용 화합물을 언급하고 있다. 그러나, 상기 문헌에는 6원환이 2개 축합된 질소 함유 축합 이환기, 카바졸기 및 아릴 또는 헤테로 아릴을 모두 겹비한 화합물을 개시하고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 전자재료용 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 발광 재료로서 상기 유기 전자재료용 화합물을 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

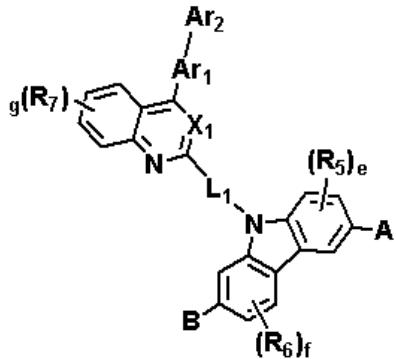
과제의 해결 수단

[0010]

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0011]

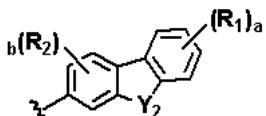
[화학식 1]



[0012]

[0013]

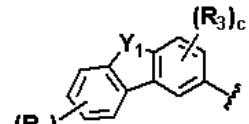
상기 화학식 1에서,



[0014]

A는 수소 또는

이며;



[0015]

B는 수소 또는

이고;

[0016]

A와 B가 동시에 수소인 경우는 제외하며;

[0017]

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬렌이고;

[0018]

X₁은 CH 또는 N이며;

[0019]

Y₁ 내지 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -CR₈R₉- 또는 -NR₁₀-이고;

[0020]

Ar₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C5-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌이며;

[0021]

Ar₂은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고;

[0022]

R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬이거나 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, -NR₁₁R₁₂, -SiR₁₃R₁₄R₁₅, -SR₁₆, -OR₁₇, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이거나 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

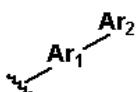
[0023]

상기 R₁₁ 내지 R₁₇는 상기 R₁ 내지 R₁₀의 정의와 동일하며,

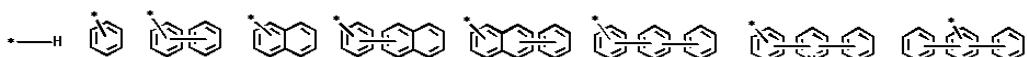
[0024]

a, d, g는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, a, d, g가 2이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할수 있고;

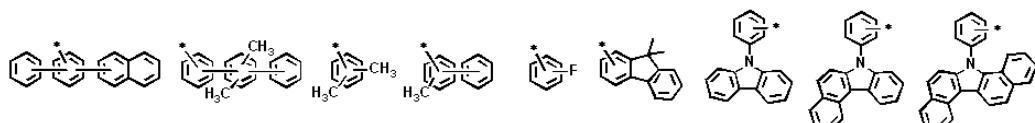
- [0025] b, c, e, f는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, c, d가 2이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할수 있으며;
- [0026] 상기 혜테로시클로알킬 및 혜테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 혜테로원자를 포함한다.
- [0027] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은 1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「혜테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 혜테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 혜테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 혜테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 혜테로아릴은 하나 이상의 혜테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 혜테로아릴기는 고리내 혜테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 퓨라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 혜테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 다이벤조퓨란닐, 다이벤조싸이오페닐 등의 다환식 혜테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0028] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 '(C1-C30)알킬'기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, '(C6-C30)아릴'기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이고, 더 바람직하게는 (C6-C12)아릴이다. '(C3-C30)혜테로아릴'기는 바람직하게는 (C3-C20)혜테로아릴이고, 더 바람직하게는 (C3-C12)혜테로아릴이다. '(C3-C30)시클로알킬'기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다. '(C2-C30)알케닐 또는 알키닐'기는 바람직하게는 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐이고, 더 바람직하게는 (C2-C10)알케닐 또는 알키닐이다.
- [0029] 또한 본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 L₁, Ar₁ 및 Ar₂, R₁ 내지 R₁₀, R₁₁ 내지 R₁₇에 더 치환될수 있는 치환기는 서로 독립적으로 중수소, 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)혜테로아릴, 5원 내지 7원의 혜테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 혜테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R_aR_bR_cSi-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, -NR_dR_e, -BR_fR_g, -PR_hR_i, -P(=O)R_jR_k, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R_lZ-, R_mC(=O)-, R_mC(=O)O-, 카르복실, 니트로 또는 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, R_a 내지 R_l은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)혜테로아릴이거나 인접한 치환체와 서로 결합하여 융합고리를 형성할 수 있고; Z는 S 또는 O이고; R_m은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아릴옥시인 것을 의미한다.



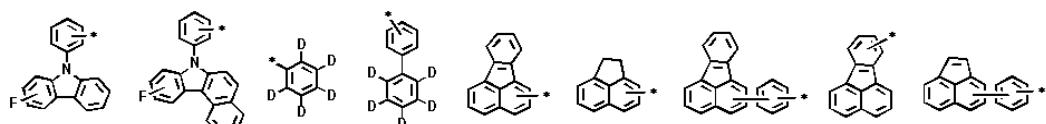
[0030] 더욱 구체적으로 상기는 하기 구조에서 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.



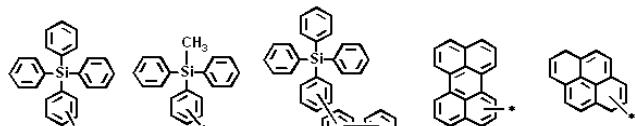
[0031]



[0032]

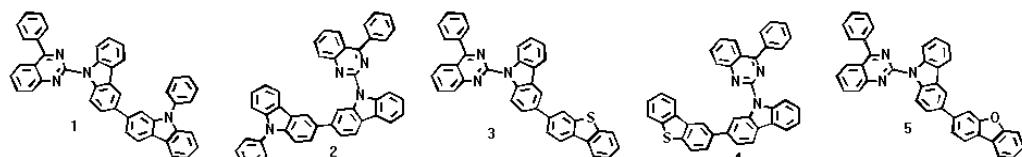


[0033]

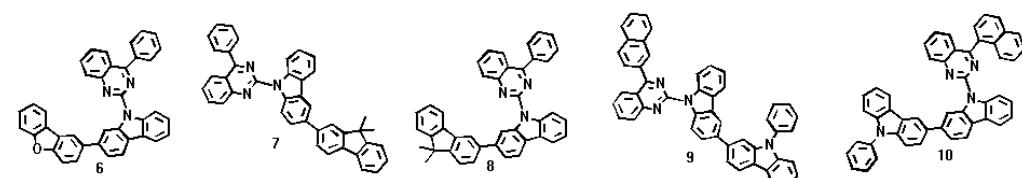


[0034]

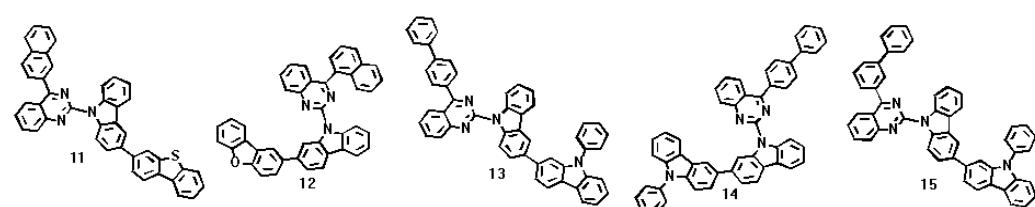
[0035] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



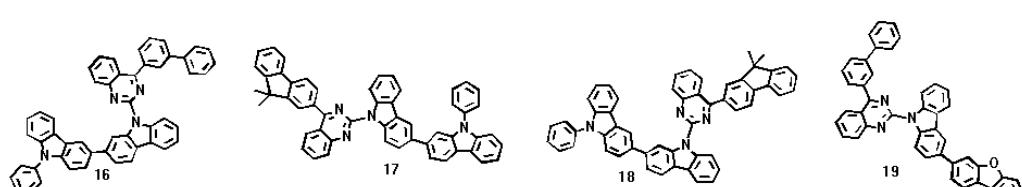
[0036]



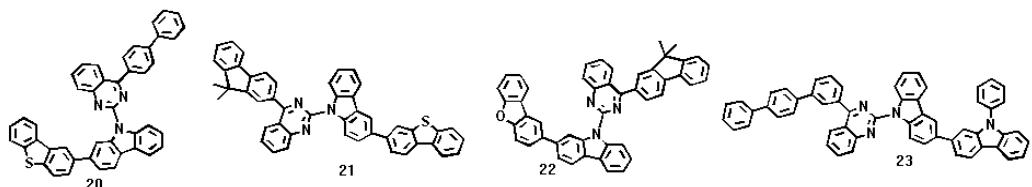
[0037]



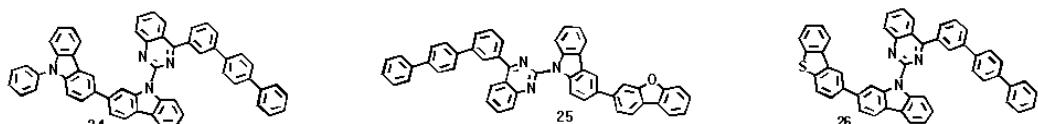
[0038]



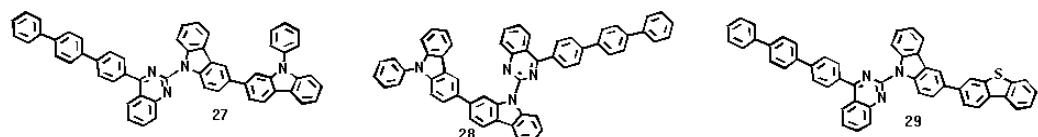
[0039]



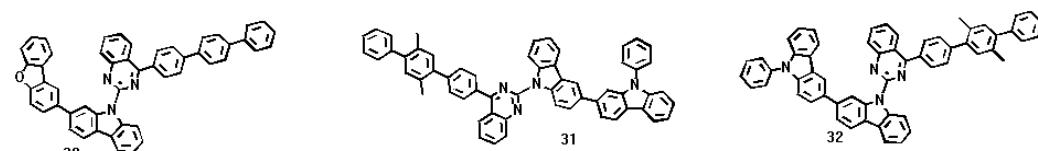
[0040]



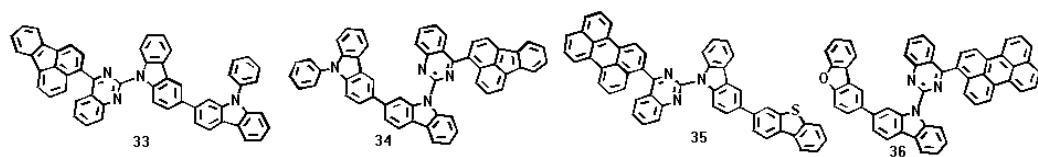
[0041]



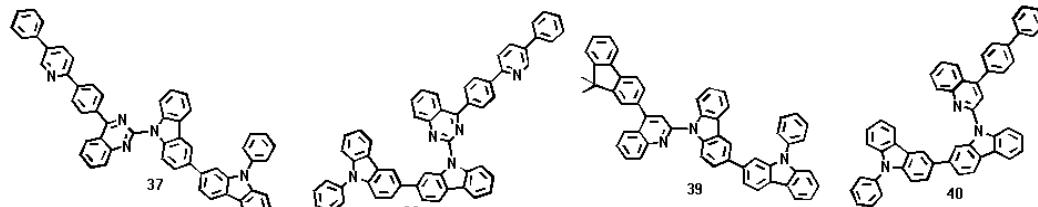
[0042]



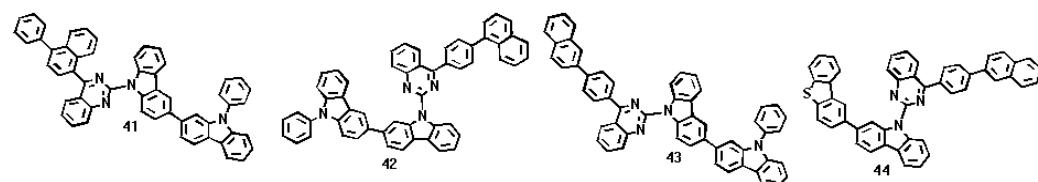
[0043]



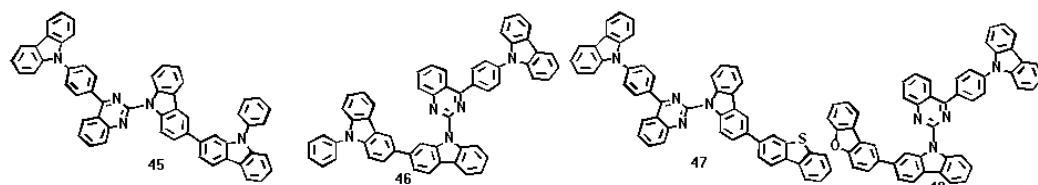
[0044]



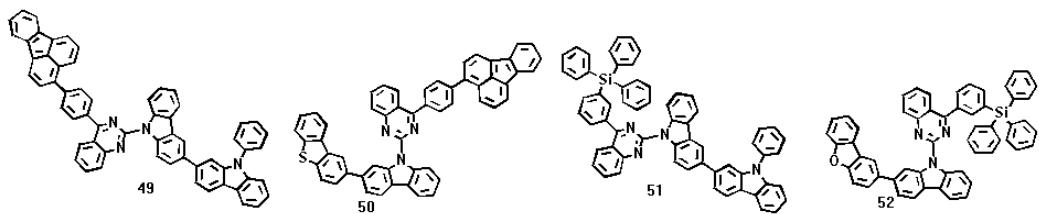
[0045]



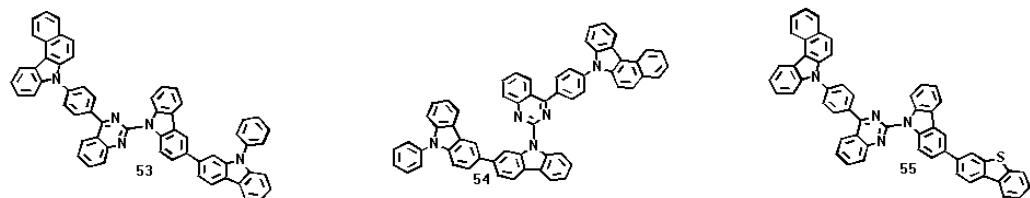
[0046]



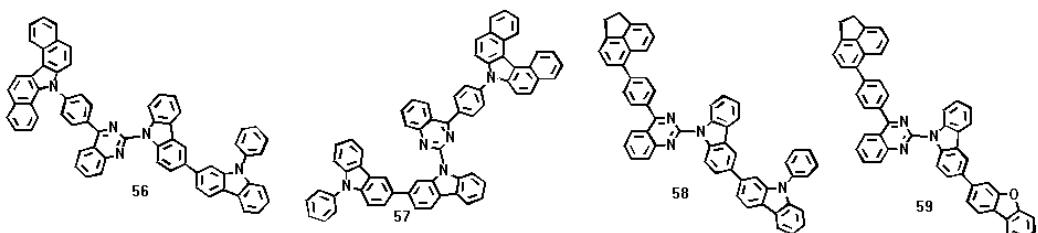
[0047]



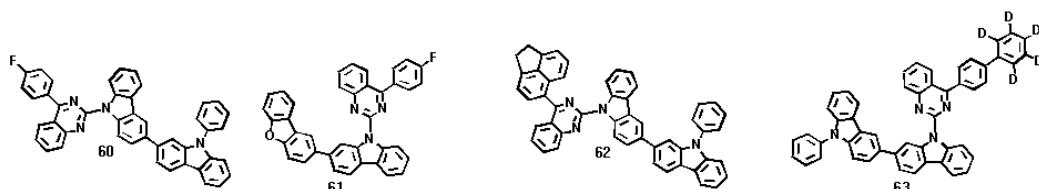
[0048]



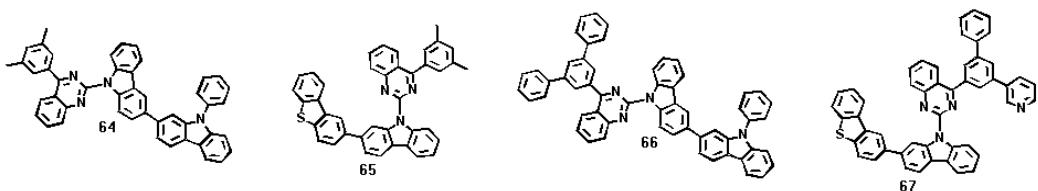
[0049]



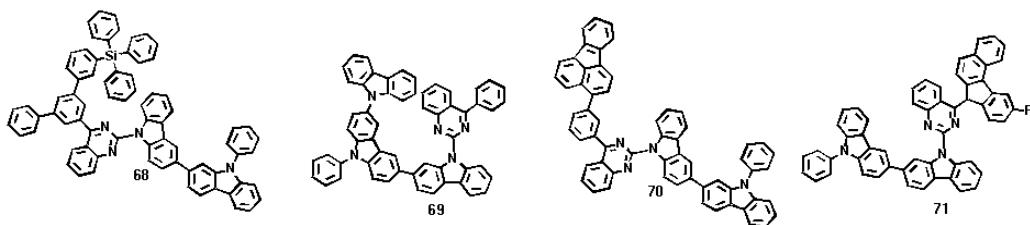
[0050]



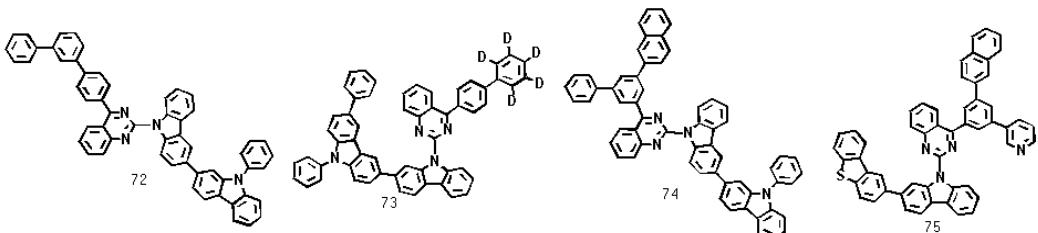
[0051]



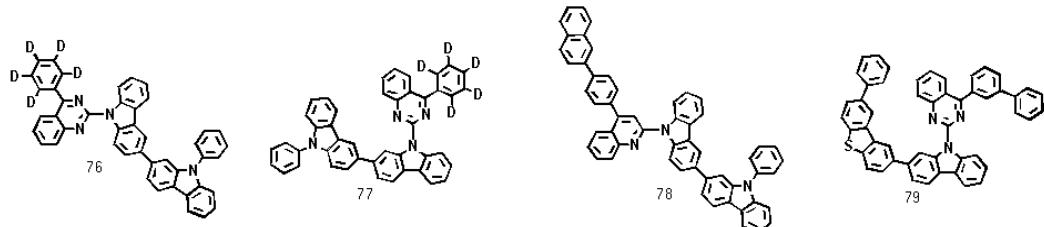
[0052]



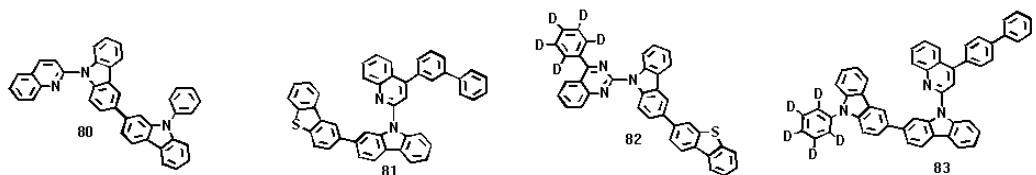
[0053]



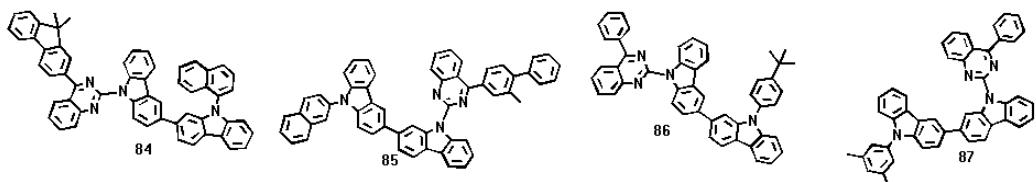
[0054]



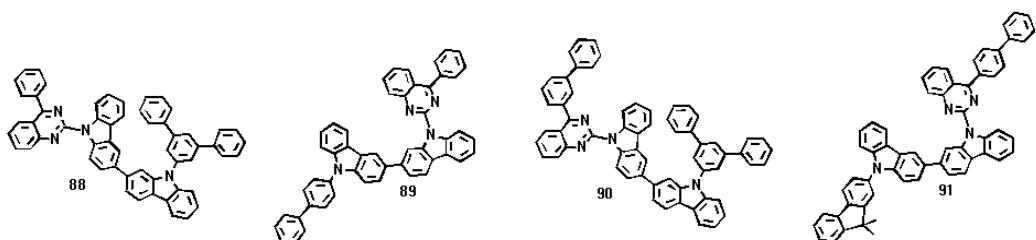
[0055]



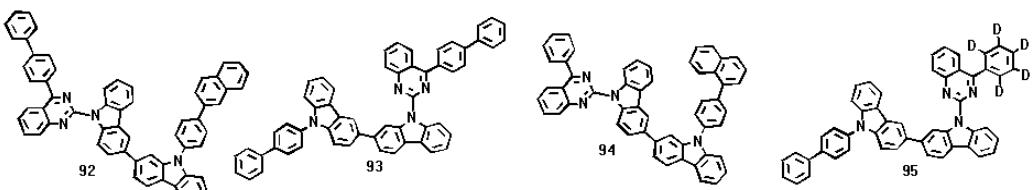
[0056]



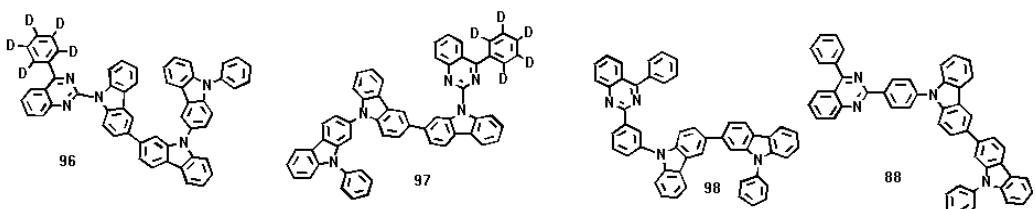
[0057]



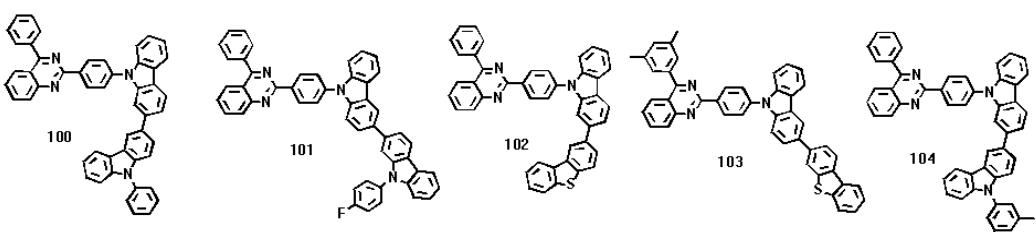
[0058]



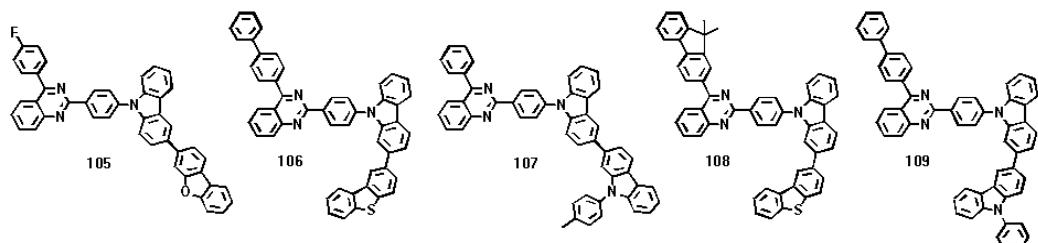
[0059]



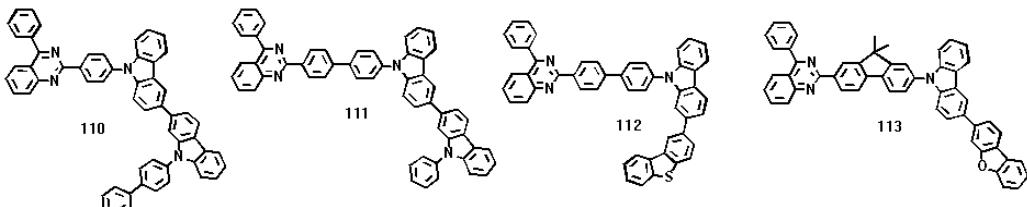
[0060]



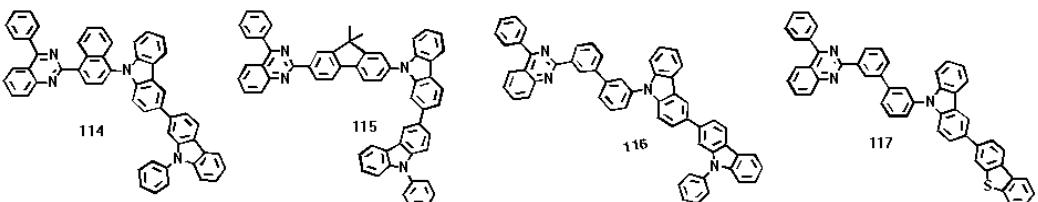
[0061]



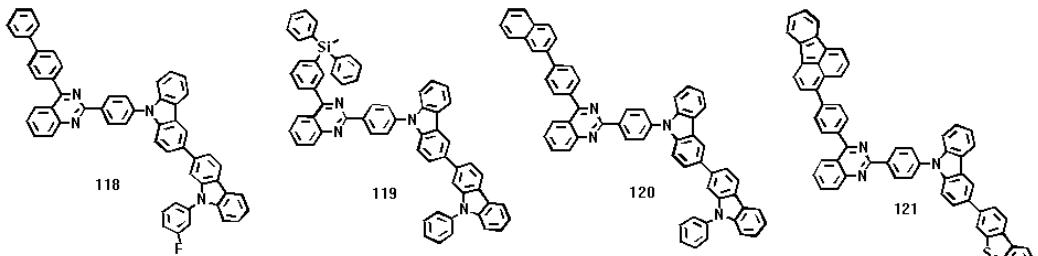
[0062]



[0063]



[0064]

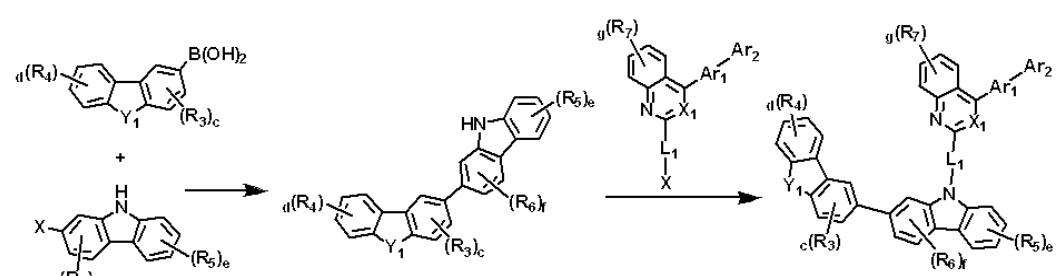


[0065]

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 반응식 1 내지 2에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0066]

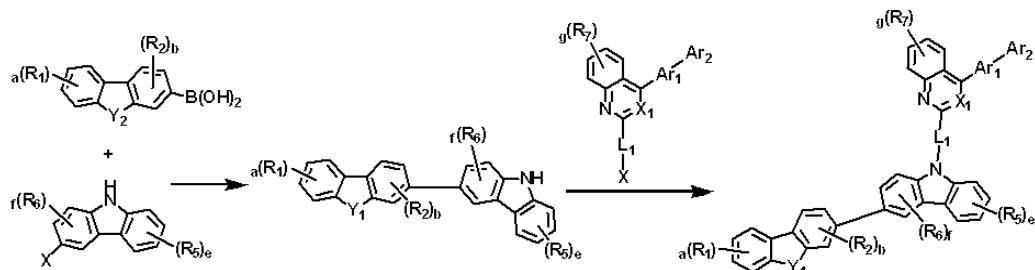
[반응식 1]



[0068]

[0069]

[반응식 2]



[0070]

[0071]

[상기 반응식 1 내지 2에서, R_1 내지 R_7 , Ar_1 , Ar_2 , Y_1 , Y_2 , X_1 , L_1 , a , b , c , d , e , f , 및 g 는 화학식 1에서의 정의와 동일하고, X 는 할로겐이다.]

[0072]

또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물은 호스트 물질로 사용되어진다.

[0073]

상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기전자재료용 화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0074]

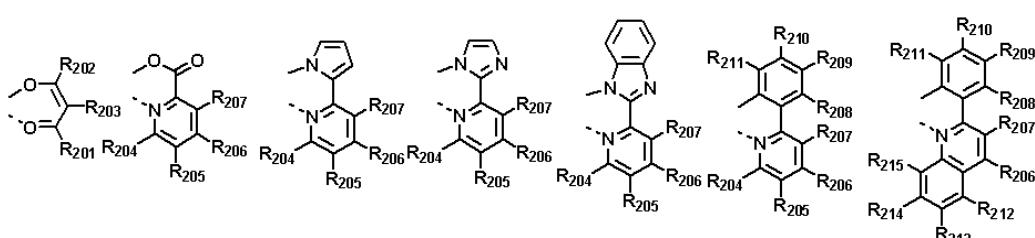
[화학식 2]

[0075]

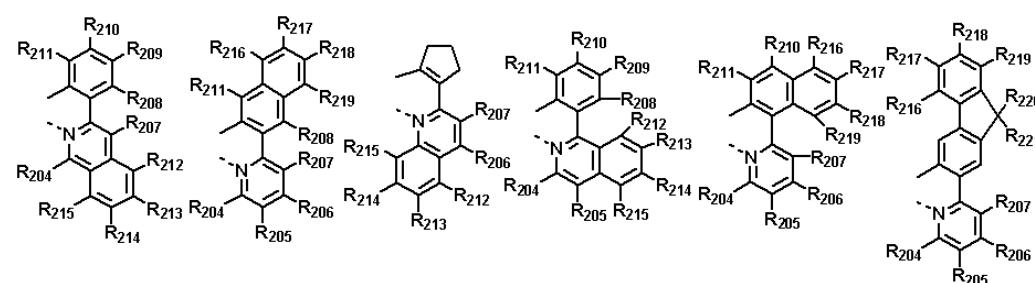
 $M^{1,101,102,103}L^{101}L^{102}L^{103}$

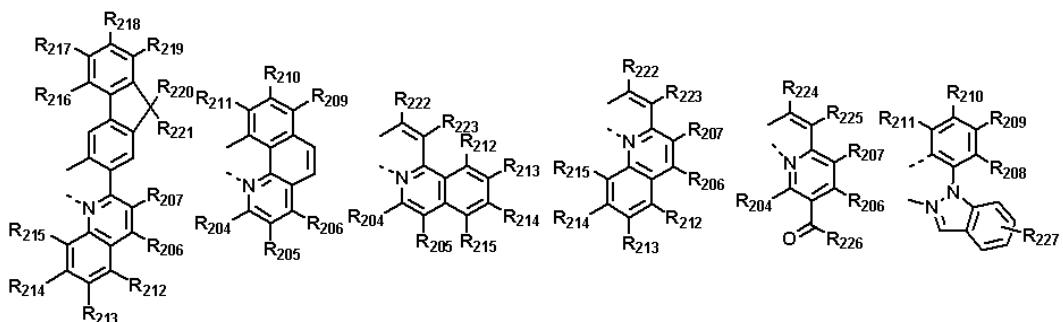
[0076]

[상기 화학식 2에서,

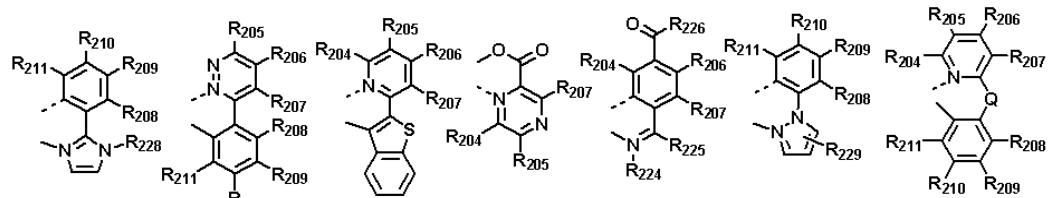
[0077] 여기서 M^1 은 Ir, Pt, Pd, Os으로 이루어진 군으로부터 선택되고,[0078] 리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.

[0079]





[0080]



[0081]

R₂₀₁ 내지 R₂₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

[0083]

R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로겐이고;

[0084]

R₂₂₀ 내지 R₂₂₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

[0085]

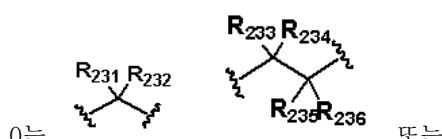
R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

[0086]

R₂₂₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헵테로아릴 또는 할로겐이고;

[0087]

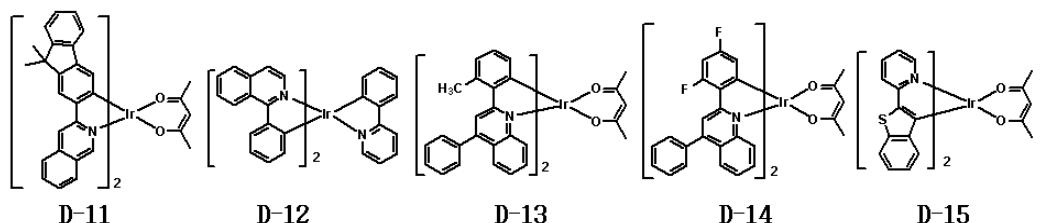
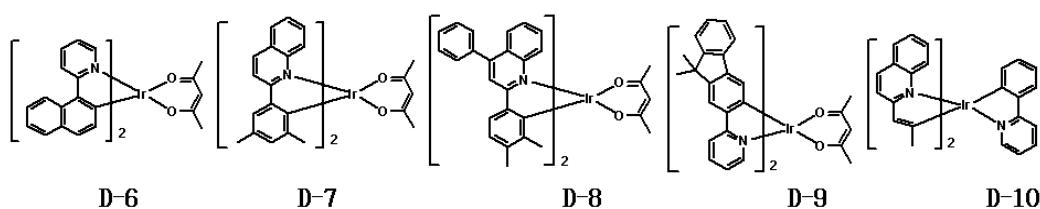
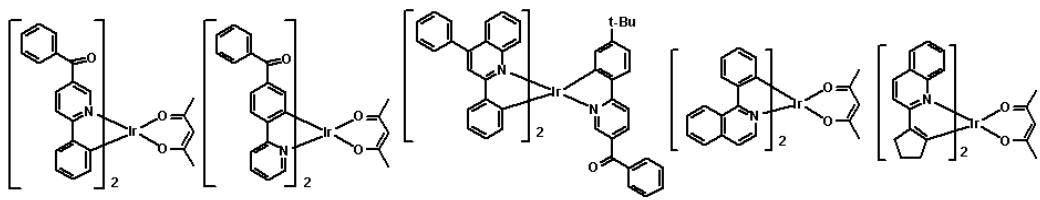
R₂₂₇ 내지 R₂₂₉은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;



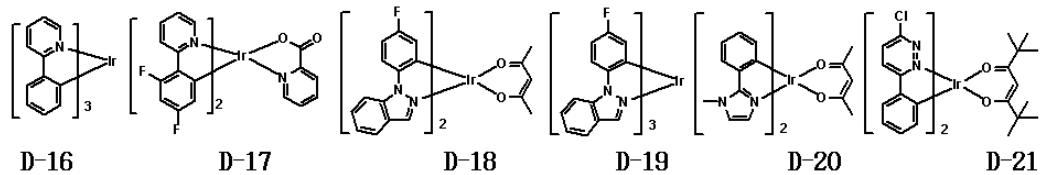
[0088]

Q는 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스핀고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

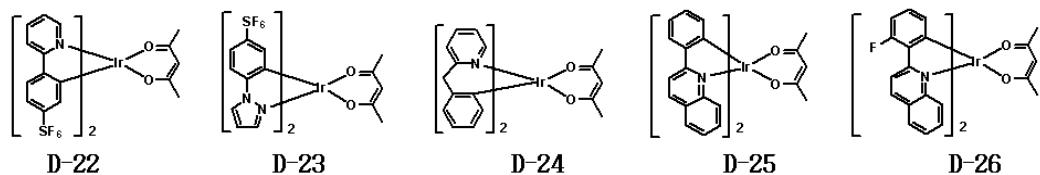
[0089] 상기 화학식 2의 도판트 화합물은 하기 구조의 화합물로 예시될 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.



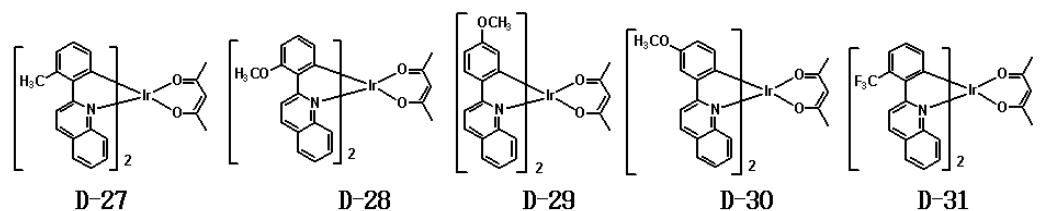
[0090]



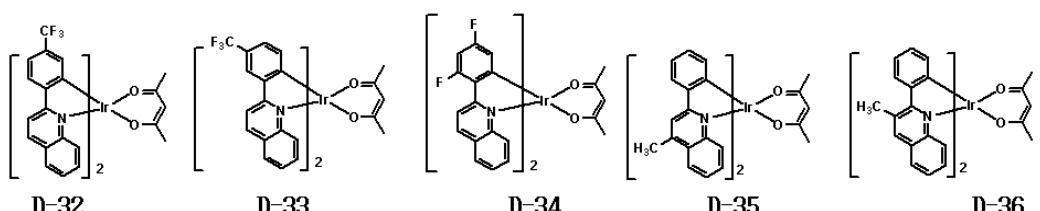
[0091]



[0092]



[0093]



[0094]

[0095] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0097] 또한, 상기 유기물층에 상기 유기 전자재료용 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

[0098] 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 칼코제나이드로서는 예컨대 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON , SiAlON 등을 바람직하게 들 수 있으며, 할로겐화 금속으로서는 예컨대 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등을 바람직하게 들 수 있으며, 금속 산화물로서는 예컨대 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0099] 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 방식으로, 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 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 도 있다.

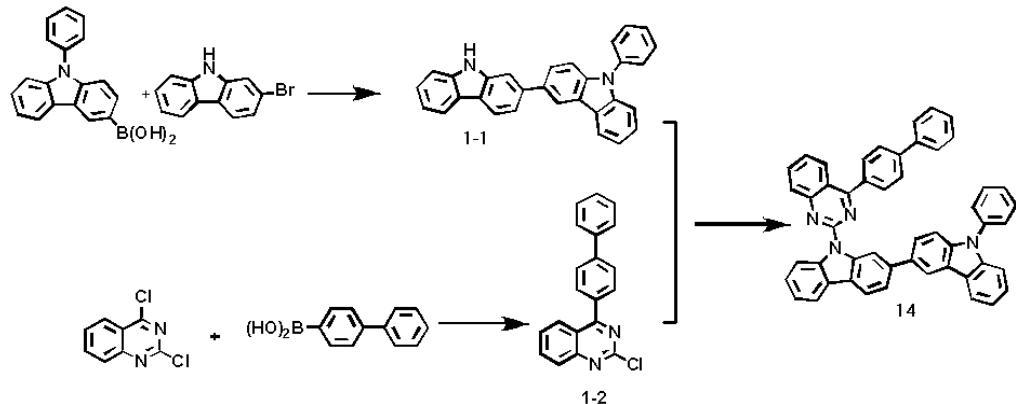
발명의 효과

[0100] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0101] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0102] [제조예 1] 화합물 14의 제조



[0103]

[0104] 화합물 1-1의 제조

[0105] 9-phenyl-9H-carbazol-3-ylboronic acid (10.1 g, 40.63mmol), 2-bromo-9H-carbazole (14g, 48.76 mmol),

K_2CO_3 (13.5g, 97.52mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.35g, 2.03mmol)을 Toluene 200mL, EtOH 50mL, 정제수 50mL에 투입 후 $95^{\circ}C$ 에서 3시간 동안 교반 하였다. 반응 종결 후 실온으로 냉각 한 뒤 정착하여 수증을 제거 하였다. 유충은 농축 후 MC로 trituration 한 후 여과하여 화합물 1-1(11.9g, 72%)을 얻었다.

[0106] 화합물 1-2의 제조

2,4-dichloroquinazoline (30 g, 151 mmol), Biphenylboronic acid (9.2 g, 75.3 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.6 g, 2.3 mmol), Na_2CO_3 (16g, 150mmol)을 Toluene (300ml), 중류수 (75 ml)에 녹인 후 $90^{\circ}C$ 로 2시간 동안 교반하였다. 유기층을 감압증류한 후 MeOH로 trituration 하였다. 얻어진 고체를 MC에 녹여 silica filter한 후 MC와 헥산으로 trituration하여 화합물 1-2(9.3g, 51.4 %)를 얻었다.

[0108] 화합물 14의 제조

화합물 1-1 (5.3 g, 14.7mmol), 화합물 1-2 (5 g, 15.8 mmol)을 DMF 80mL에 혼탁한 뒤 60% NaH (948 mg, 22mmol)를 상온에서 투입 하였다. 12시간 동안 교반하였다. 정제수(1L) 투입 후 감압여과하였다. 얻어진 고체를 MeOH/EA로 trituration 하고 MC로 녹여 silica filter한 후 MC/n-Hexane 으로 trituration하여 화합물 28 (5g, 51.5%)을 얻었다.

[0110] MS/FAB found 689, calculated 688.82

[0111] [실시예1] 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($15\Omega/\square$)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판을 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO 기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N1-(naphthalen-2-yl)-N4,N4-bis(4-(naphthalen-2-yl(phenyl)amino)phenyl)-N1-phenylbenzene-1,4-diamine을 넣고 챔버 내의 진공도가 $10E-6$ torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-di(4-biphenyl)-N,N'-di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 14를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-7을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4내지 20%중량으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 9,10-di(1-naftil)-2-(4-페닐-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸)안트라센[9,10-di(1-naphthyl)-2-(4-phenyl-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole)anthracene]을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 다른속도로 증발시켜 30내지 70%중량으로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 Lithium quinolate를 1내지 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 $10E-6$ torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0113] 그 결과, 4.2 V의 전압에서 8.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1020 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휙도에서 발광이 90%로 떨어지는데 걸린 시간이 130시간 이상이었다.

[0114] [비]교예1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

발광재료로서 호스트에는 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl을 이용하고, 도판트에는 $(piq)_2Ir(acac)$ [bis-(1-phenylisoquinolyl)iridium(III)acetylacetone]을 사용하여 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate을 10nm 두께로 증착, 도판트에는 화합물 D-11을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0116] 그 결과, 5.5 V의 전압에서 12.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1000 cd/m^2 의 적색발광이 확인되었다. 5000nit의 휙도에서 발광이 90%로 떨어지는 시간이 15시간 이상이었다.

[0117]

본 발명에서 개발한 재료들은 발광특성이 종래의 재료대비 우수한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 구동전압도 낮아지는 효과가 있어서 소비전력을 향상시킬 수 있었고, 발광 효율과 수명특성이 좋은 소자를 제작 할 수 있었다.

专利名称(译)	发明背景1.发明领域本发明涉及用于有机电子材料和有机电致发光器件的新型化合物		
公开(公告)号	KR1020120109744A	公开(公告)日	2012-10-09
申请号	KR1020110027070	申请日	2011-03-25
[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	KIM HEE SOOK 김희숙 YOON SEOK KEUN 윤석근 LEE KYUNG JOO 이경주 NA HONG YOEP 나홍엽 KIM NAM KYUN 김남균 CHO YOUNG JUN 조영준 KWON HYUCK JOO 권혁주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	김희숙 윤석근 이경주 나홍엽 김남균 조영준 권혁주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07F7/0812 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1007 C07D403/04 C09K11/06 C07D405/14 H05B33/20 C07D403/14 C07D409/14 C09K2211/1044 Y02B20/181 C09K2211/185 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0058 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0094		
代理人(译)	李昌勋		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电子材料的新型化合物，以及包含该化合物的有机电致发光器件。并且根据本发明的有机电子材料的化合物具体表示如下化学式1. [化学式1] A , B , L 1 , X 1 , Y , Ar 1 , Ar 2 , R在图像化学式1的存在下，图1至R 7中的a至R 7与本发明的各个细节中所定义的相同。根据本发明的用于有机电子材料的化合物具有以下优点：具有改进的功率效率的OLED器件以及电子传输效率高并且在元件制造中防止结晶，分层是优异的并且电流特性是器件改进后可降低器件的驱动电压。

