



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0109050
(43) 공개일자 2010년10월08일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0027434

(22) 출원일자 2009년03월31일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

다우어드밴스드디스플레이머티리얼 유한회사
충청남도 천안시 서북구 백석동 735-2

(72) 발명자

이수용
경기도 남양주시 호평동 중흥에스클래스아파트
1302-702

조영준

서울특별시 성북구 돈암동 15-1 삼성아파트
101-1111

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 권오식

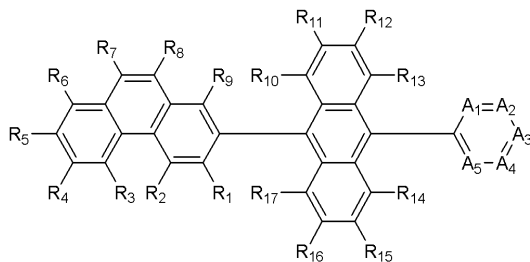
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



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

(72) 발명자

권혁주

서울특별시 동대문구 장안동 삼성래미안2차
224-2001

김봉욱

서울특별시 강남구 삼성동 4번지 한솔아파트
101-1108

김성민

서울특별시 양천구 목1동 917 목동파라곤 109동
902호

윤승수

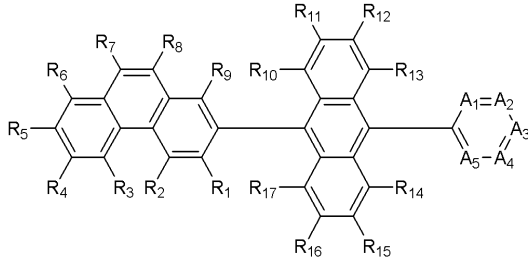
서울특별시 강남구 수서동 삼익아파트 405-1409

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물.

[화학식 1]

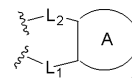


[상기 화학식 1에서,

A₁ 내지 A₅는 각각 독립적으로 CR₃₁ 또는 N이고;

R₁ 내지 R₁₇, R₃₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아다만틸, 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬, 시아노, NR₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, PR₁₅R₁₆, P(=O)R₁₇R₁₈[R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.], 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬티오, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알키닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보

닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시이거나 인접한 치환체와 수 있으며;



로 연결되어 고리를 형성할

L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나, -(CR₅₁R₅₂)_m-, -(R₅₁)C=C(R₅₂)-, -N(R₅₃)-, -S-, -O-, -Si(R₅₄)(R₅₅)-, -P(R₅₆)-, -P(=O)(R₅₇)-, -C(=O)- 또는 -B(R₅₈)-이고, 단 L₁ 및 L₂는 동시에 화학결합은 아니고;

R₅₁ 내지 R₅₈은 상기 R₁ 내지 R₁₇에서의 정의와 동일하며;

A 고리는 단일환 또는 다환의 방향족 고리, 단일환 또는 다환의 헤테로 방향족 고리, 방향족 고리가 융합된 5원 또는 6원의 헤테로 방향족 고리 또는 5원 또는 6원의 헤테로 방향족 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 방향족 고리이고;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;

m은 1 또는 2의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₁₇, R₁₁ 내지 R₁₈, R₃₁, R₅₁ 내지 R₅₈의 치환기는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로겐이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C30)바이시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, PR₁₅R₁₆, P(=O)R₁₇R₁₈[R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.], (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환되거나, 서로 인접한 치환체가 연결되어 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 3

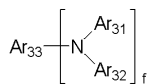
제 1항 또는 제 2항의 유기 발광 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어져 있으며, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

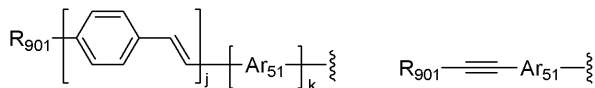
[화학식 2]



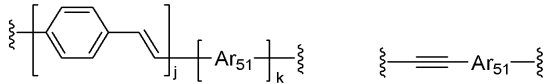
[상기 화학식 2에서,

Ar₄₁ 및 Ar₄₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이거나 Ar₄₁ 및 Ar₄₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고;

i가 1인 경우 Ar₄₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이며;



i가 2인 경우 Ar₄₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이고;



Ar_{51} 은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌이며;

R_{901} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 이고;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;

i는 1 내지 4의 정수이고,

j는 1 내지 4의 정수이고,

k는 0 또는 1의 정수이다.]

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기물층에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 유기물층에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타네열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 유기물층은 적색, 녹색 또는 청색 발광을 하는 유기 화합물층 하나 이상을 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 유기 전계 발광 소자.

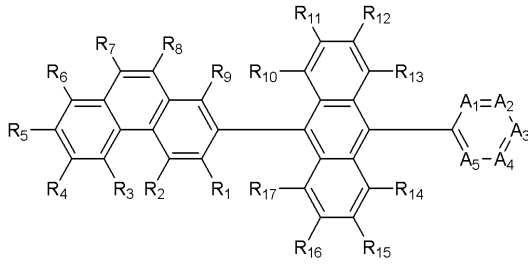
명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 상세하게는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0002] [화학식 1]



[0003]

배경 기술

[0004] 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].

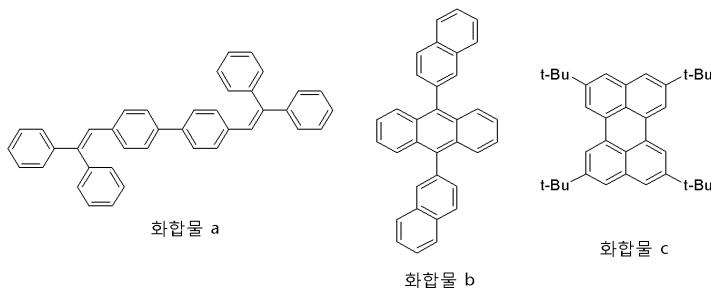
[0005] 유기 EL 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기막에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 EL 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 EL 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.

[0006] 유기 EL 소자에서 발광 효율, 수명 등의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료로서, 이러한 발광 재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체상태에서 발광 양자 수율이 커야하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하며, 진공 증착시 쉽게 분해되지 않아야 하고, 균일한 박막을 형성, 안정해야한다.

[0007] 유기EL소자는 보통 anode/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/cathode로 구성되는데 발광층(EML)을 어떻게 형성하느냐에 따라 청색, 녹색, 적색의 유기 전기 발광 소자를 각각 구현할 수가 있다.

[0008] 발광재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있으며, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다.

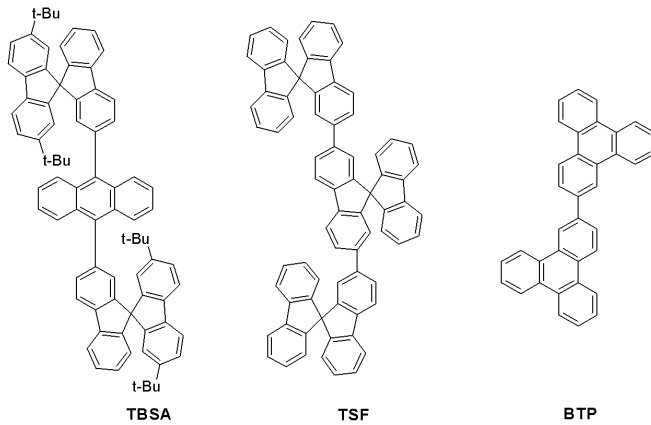
[0009] 한편, 청색 재료의 경우, 이데미쓰-고산의 DPVBi(화합물 a) 이후로 많은 재료들이 개발되어 상업화되어 있으며, 이데미쓰-고산의 청색 재료 시스템과 코닥의 디나프틸안트라센(dinaphthylanthracen, 화합물 b), 테트라(t-부틸)페릴렌(tetra(t-butyl)perlyene, 화합물 c) 시스템 등이 알려져 있으나, 아직도 많은 연구 개발이 이루어져야 할 것으로 판단된다. 현재까지 가장 효율이 좋다고 알려진 이데미쓰-고산의 디스트릴(distryl)화합물의 시스템은 파워 효율의 경우, 6 lm/W이고, 소자 수명이 30,000 시간 이상으로 좋기는 하나, 색상이 풀컬러디스플레이로 채용하기에는 부적합한 스카이-블루이다. 일반적으로 청색 발광은 발광 파장이 장파장 쪽으로 조금만 이동해도 발광 효율 측면에서는 유리해지나, 순청색을 만족시키지 못해 고품위의 디스플레이에는 적용이 쉽지 않은 문제점을 갖고 있어서, 색순도, 효율 및 열안정성에 대한 연구 개발이 시급한 부분이라고 하겠다.



[0010]

[0011] 고효율, 장수명의 호스트 재료 개발을 위해 다양한 골격을 가진 디스피로-프로렌-안트라센(TBSA), 터-스피로폴

로렌(TSF), 비트라이페닐렌(BTP) 등이 개발되었으나 역시 색순도 및 발광효율은 만족할 만한 수준은 아니었다.



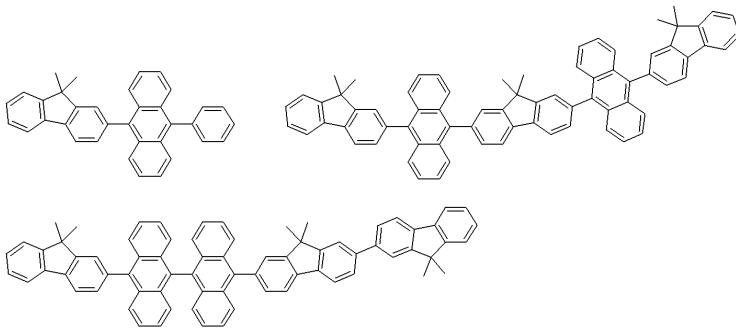
[0012]

[0013]

경상대와 삼성 SDI에서 발표한 TBSA의 경우(Kwon, S. K. et. al. Advanced Materials, 2001, 13, 1690; 일본 공개특허 JP 2002121547) 7.7 V에서 3 cd/A 의 발광효율과 (0.15, 0.11)의 비교적 좋은 색좌표를 보였으나 단일층의 재료로 적용된 예로 상용화 수준에는 미흡한 것으로 알려져 있다. 국립대만대에서 발표한 TSF의 경우(Wu, C. -C., et. al. Advanced Materials, 2004, 16, 61; 미국 공개특허 US 2005040392) 비교적 우수한 5.3 % 의 외부양자효율을 보였으나 역시 상용화 수준에는 역시 미흡하다. 또한, 대만의 칭화국립대에서 발표한 BTP의 경우(Cheng, C. -H, et. al. Advanced Materials, 2002, 14, 1409; 미국 공개특허 US 2004076852) 2.76 cd/A 의 발광효율과 (0.16, 0.14)의 비교적 좋은 색좌표를 보였으나 상용화 수준에는 미흡하다. 이처럼 종래의 재료들은 호스트-도판트 박막층을 구성하지 않고 단일층으로 구성되어 있으며, 색순도 및 효율 측면에서 상용화가 어려운 것으로 판단되며, 장수명에 대한 신뢰성 있는 데이터도 미비한 상황이다.

[0014]

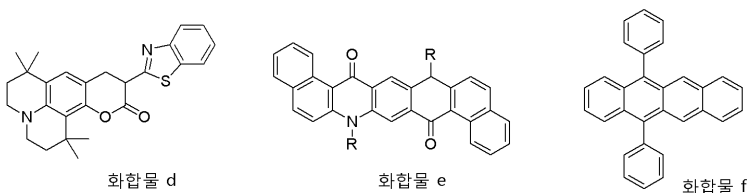
일본의 미쯔이 화학의 출원 특허(미국 공개특허 US 7,166,240)에 의하면 아래의 화합물이 390 내지 430 nm의 흡수 스펙트럼을 가지며, 4.6 cd/A의 발광효율을 보이는 것으로 확인되었다. 그러나, 이 데이터를 기준으로 하면, 위 흡수 파장대의 화합물의 경우, 녹색색의 발광이 예상되며, 공개 특허에서도 푸르스름한 녹색(bluish green color)으로 명시하고 있다. 특히, 당해 공개 특허의 대칭적 구조에서는 순청색의 구현이 불가능하며, 이러한 순청색의 발광을 갖지 못하는 재료로는 풀컬러용 디스플레이 적용을 위한 상용화에는 미흡하다고 판단되어진다.



[0015]

[0016]

또한, 녹색 형광 재료로는 Alq를 호스트로 하여, 도판트로는 쿠마린 유도체(화합물 d, C545T), 퀴나크리돈 유도체(화합물 e), DPT(화합물 f) 등을 수 내지 십수 % 정도로 도핑을 하는 시스템이 개발되어 널리 쓰이고 있다. 그러나, 이들 종래의 발광재료는 초기 발광효율의 경우, 상용화 가능한 수준의 성능을 보이나, 초기 효율 저하가 두드러지며 수명 측면에서 상당한 문제점을 보이고 있어, 대화면의 고성능 패널에서는 채택하기가 힘든 한계를 보이고 있다.



[0017]

[0018] 또한, OLED 소자에서의 수명 측면에서도 결코 만족할만한 수준이 되질 못하여 더욱 안정되고, 더욱 성능이 뛰어난 호스트 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

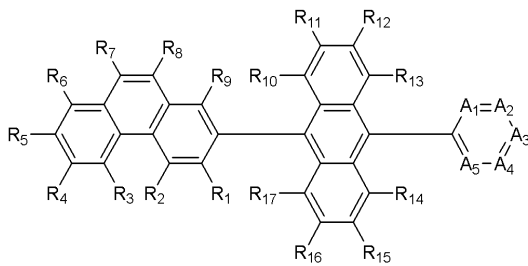
해결 하고자하는 과제

[0019] 본 발명 목적은 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 호스트 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며, 또 다른 목적으로서 상기 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0020] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광효율이 좋고 재료의 색순도 및 수명특성이 뛰어나 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0021] [화학식 1]



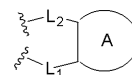
[0022]

[0023] [상기 화학식 1에서,

[0024] A₁ 내지 A₅는 각각 독립적으로 CR₃₁ 또는 N이고;

[0025] R₁ 내지 R₁₇, R₃₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬이 하나이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아다만틸, 치환 또는 비치환된(C7-C30)바이시클로알킬, 시아노, NR₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, PR₁₅R₁₆, P(=O)R₁₇R₁₈[R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.], 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬티오, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴티오, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알키닐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보닐, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴카보닐옥시, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴옥시카보

닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시이거나 인접한 치환체와 수 있으며;



로 연결되어 고리를 형성할

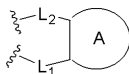
[0026] L₁ 및 L₂는 서로 독립적으로 화학결합이거나, -(CR₅₁R₅₂)_m-, -(R₅₁)C=C(R₅₂)-, -N(R₅₃)-, -S-, -O-, -Si(R₅₄)(R₅₅)-, -P(R₅₆)-, -P(=O)(R₅₇)-, -C(=O)- 또는 -B(R₅₈)-이고, 단 L₁ 및 L₂는 동시에 화학결합은 아니고;

[0027] R₅₁ 내지 R₅₈은 상기 R₁ 내지 R₁₇에서의 정의와 동일하며;

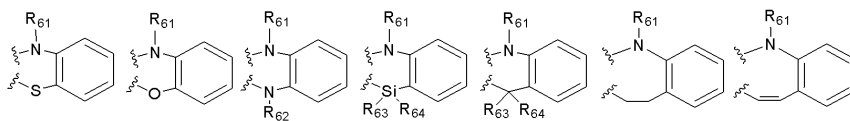
- [0028] A 고리는 단일환 또는 다환의 방향족 고리, 단일환 또는 다환의 헤테로 방향족 고리, 방향족 고리가 융합된 5원 또는 6원의 헤테로 방향족 고리 또는 5원 또는 6원의 헤테로 방향족 고리가 융합된 단일환 또는 다환의 방향족 고리이고;
- [0029] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;
- [0030] m은 1 또는 2의 정수이다.]
- [0031] 본 발명에 기재된 “알킬”, “알콕시” 및 그 외 “알킬” 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다.
- [0032] 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, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 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 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리 내 헤테로원자가 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, 피리딘일, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0033] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C30)알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C1-C30)알킬옥시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C1-C30)알킬옥시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시” 등의 알킬은 탄소수 1 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 1 내지 10개로 제한될 수 있다. “(C6-C30)아릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시” 등의 아릴은 탄소수 6 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 6 내지 12개로 제한될 수 있다. “(C3-C30)헤테로아릴”의 헤테로아릴은 탄소수 4 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 4 내지 12개로 제한될 수 있다. “(C3-C30)시클로알킬”의 헤테로아릴은 탄소수 3 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 3 내지 7개로 제한될 수 있다. “(C2-C30)알케닐 또는 알키닐”의 알케닐 또는 알키닐은 탄소수 2 내지 20개로 제한될 수 있고, 탄소수 2 내지 10개로 제한될 수 있다.
- [0034] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴이 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, 방향족고리가 하나이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 아다만틸, (C7-C30)바이시클로알킬, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, NR₂₁R₂₂, BR₂₃R₂₄, PR₂₅R₂₆, P(=O)R₂₇R₂₈[R₂₁ 내지 R₂₈은 서로 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이다.], (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, (C1-C30)알킬옥시, (C1-C30)알킬티오, (C6-C30)아릴옥시, (C6-C30)아릴티오, (C1-C30)알콕시카보닐, (C1-C30)알킬카보닐, (C6-C30)아릴카보닐, (C6-C30)아릴옥시카보닐,

(C1-C30)알콕시카보닐옥시, (C1-C30)알킬카보닐옥시, (C6-C30)아릴카보닐옥시, (C6-C30)아릴옥시카보닐옥시, 카르복실, 나이트로 또는 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 더 치환되거나, 서로 인접한 치환체가 연결되어 고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0035] 상기 R₁ 내지 R₁₇, R₃₁은 서로 독립적으로 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐, 플루오레닐, 페난트릴, 피레닐, 퍼틸레닐 등의 아릴, 피리디닐, 피라지닐, 퓨릴, 티에닐, 셀레노페닐, 퀴놀리닐, 퀴녹살리닐, 페난트롤리닐, 카바졸릴, 벤조피레리디닐, 등의 헤테로아릴, 테트라하이드로나프틸 등의 시클로알킬이 융합된 아릴, 벤조피페리디노, 디벤조모폴리노, 디벤조아제피노 등의 하나 이상의 방향족고리가 융합된 헤테로시클로알킬, NR₁₁R₁₂, BR₁₃R₁₄, PR₁₅R₁₆, 또는 P(=O)R₁₇R₁₈[R₁₁ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이다.]로부터 선택되어지나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 화학식 1에서와 같이 더 치환될 수 있다.

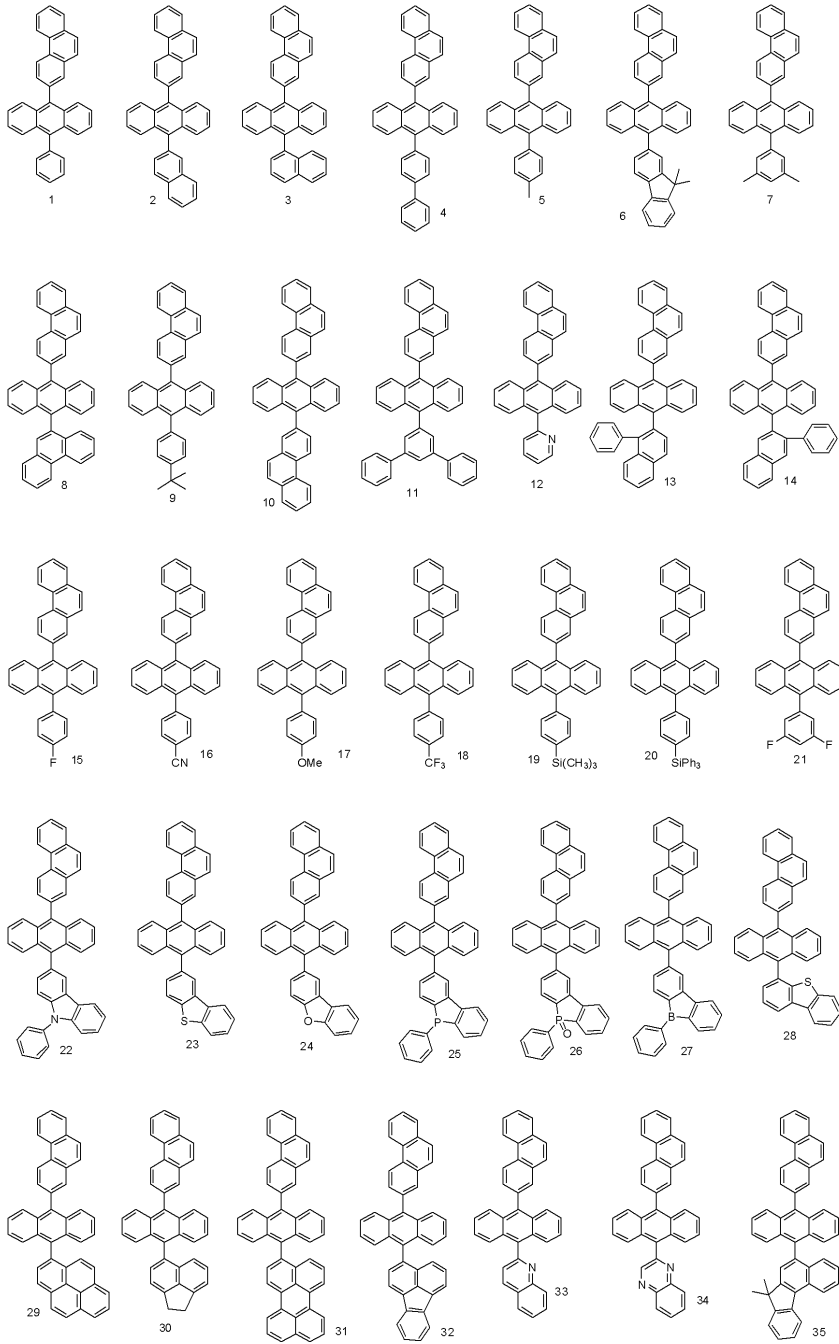


[0036] 또한, 상기 는 구체적으로 하기 구조로 예시될 수 있다.

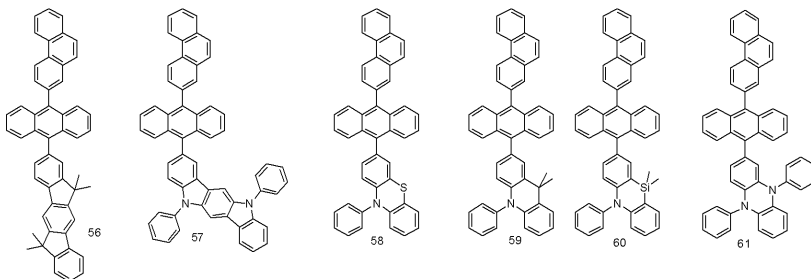
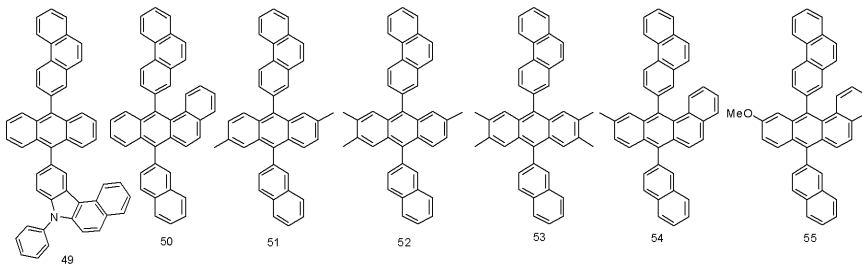
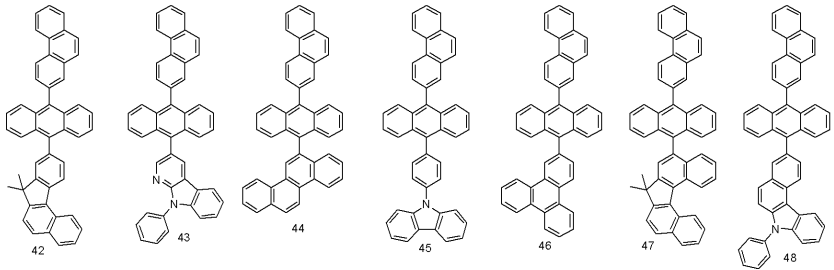
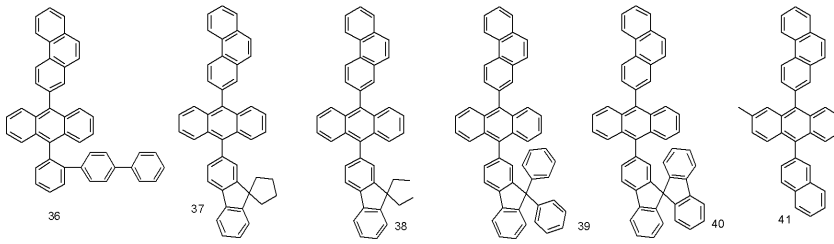


[0037] [R₆₁ 내지 R₆₄는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C3-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있다.]

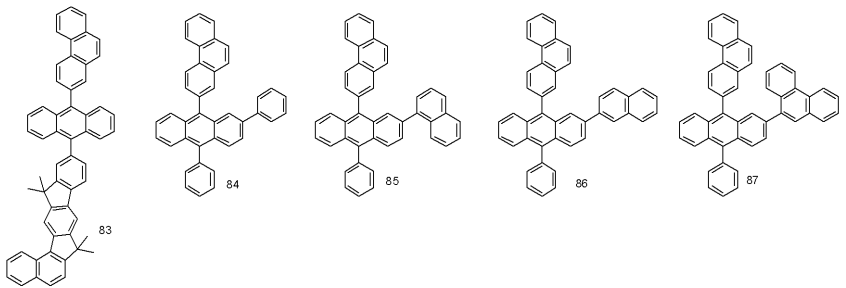
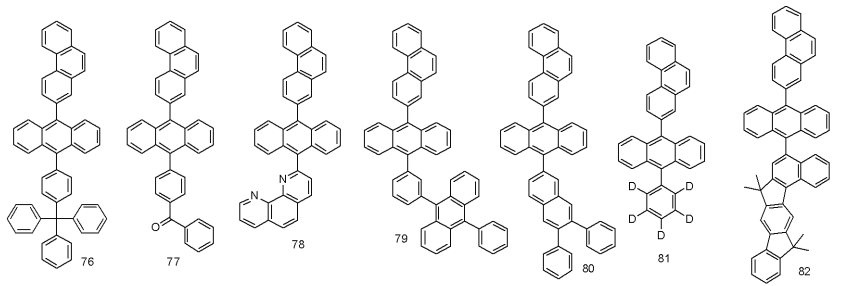
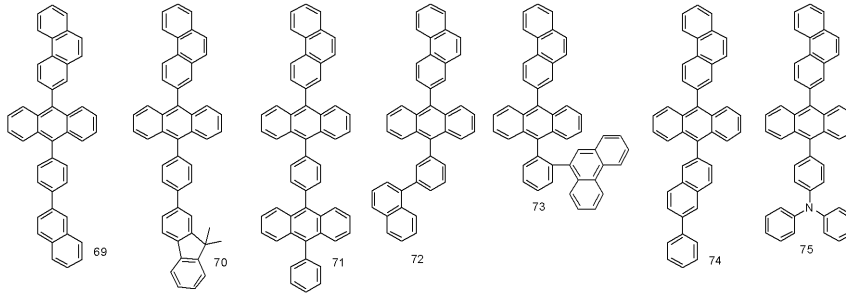
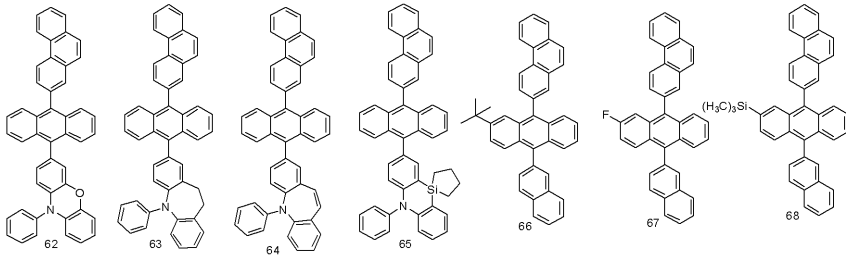
[0039] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



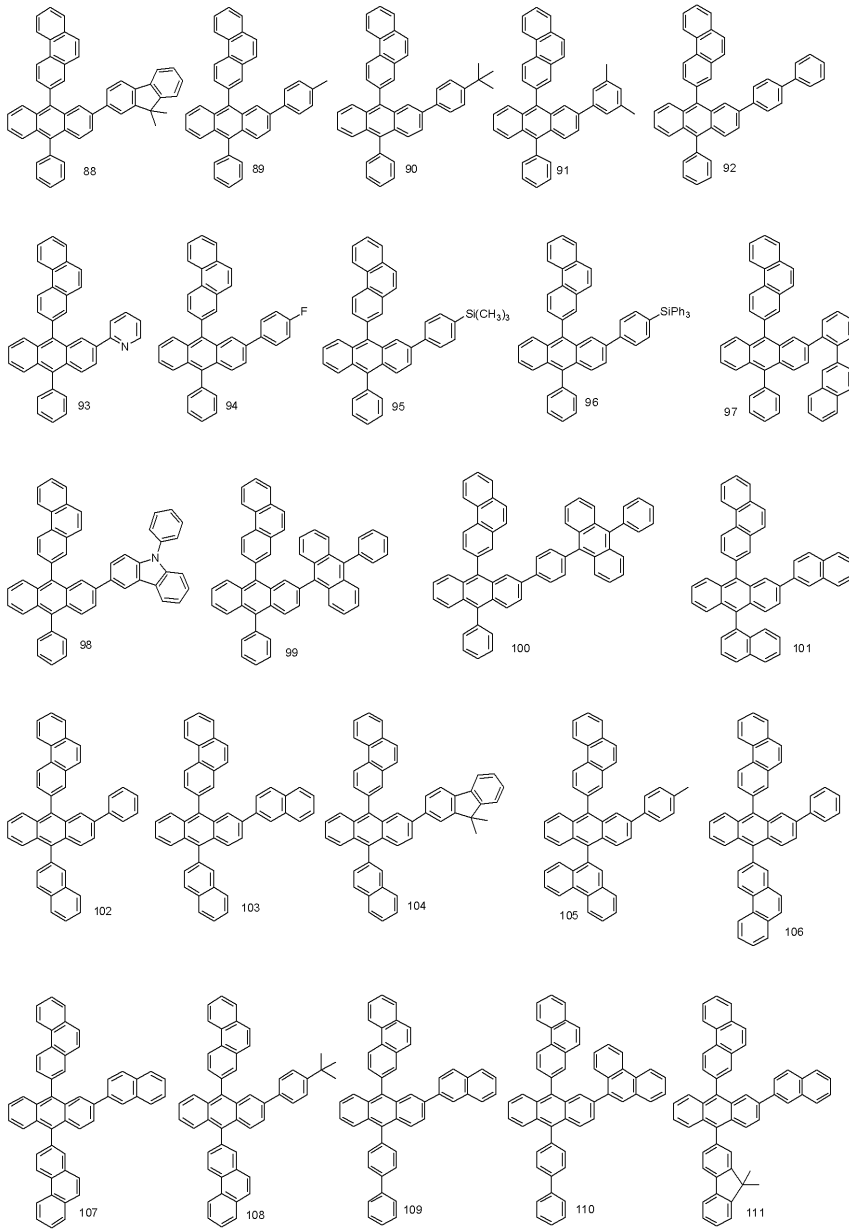
[0040]



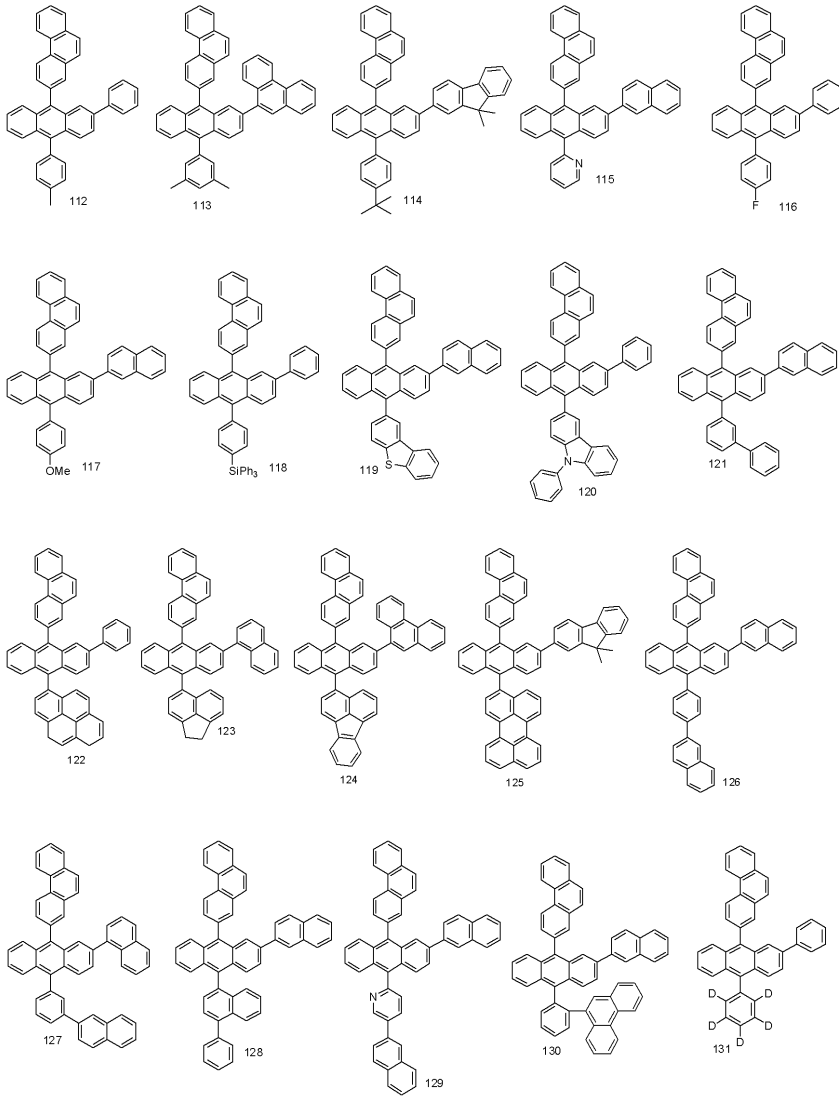
[0041]



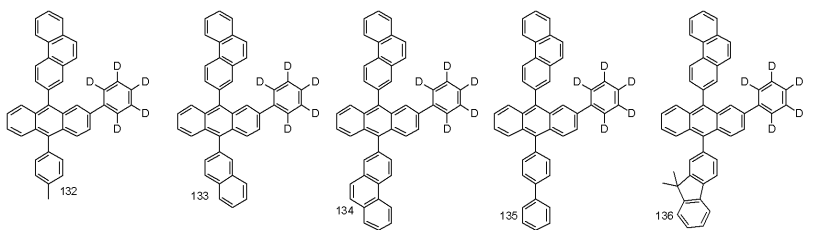
[0042]



[0043]



[0044]



[0045]

[0046]

본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 제조방법으로 하기 반응식 1 및 2를 예시하였으며, 하기의 제조방법이 본 발명의 유기 발광 화합물을 제조하는 방법을 한정하는 것은 아니며, 하기의 제조방법의 변형은 당업자에게 자명할 것이며, 달리 언급이 없는 한 하기 반응식의 치환체의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

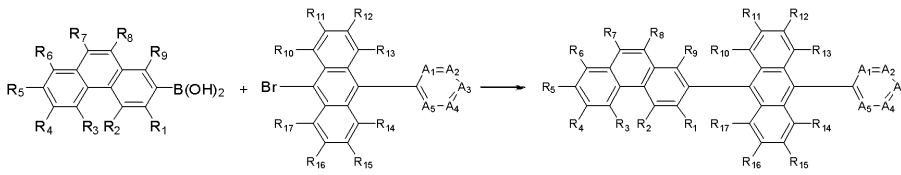
[0047]

[반응식 1]



[0048]

[0049] [반응식 2]



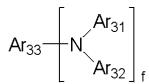
[0050]

[0051] 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 발광 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기 발광 화합물은 발광층의 호스트 물질로 사용되어진다.

[0052] 또한, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 하나 이상의 유기 발광 화합물 이외에 하나 이상의 도판트를 더 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 특별히 제한되지는 않는다.

[0053] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 도판트는 하기 화학식 2의 화합물인 것이 바람직하다.

[0054] [화학식 2]

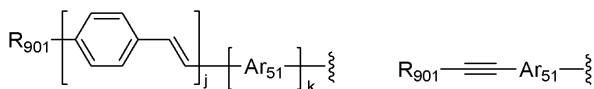


[0055]

[0056] [상기 화학식 2에서,

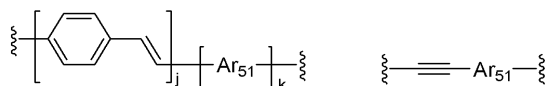
[0057] Ar₄₁ 및 Ar₄₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족고리가 하나이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이거나 Ar₄₁ 및 Ar₄₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있고;

[0058] i가 1인 경우 Ar₄₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이며;



[0059]

[0060] i가 2인 경우 Ar₄₃은 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌 또는 하기 구조에서 선택되는 치환기이고;



[0061]

[0062] Ar₅₁은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴렌 또는 치환 또는 비치환된(C4-C30)헤테로아릴렌이며;

[0063] R₉₀₁은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬 또는 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 이고;

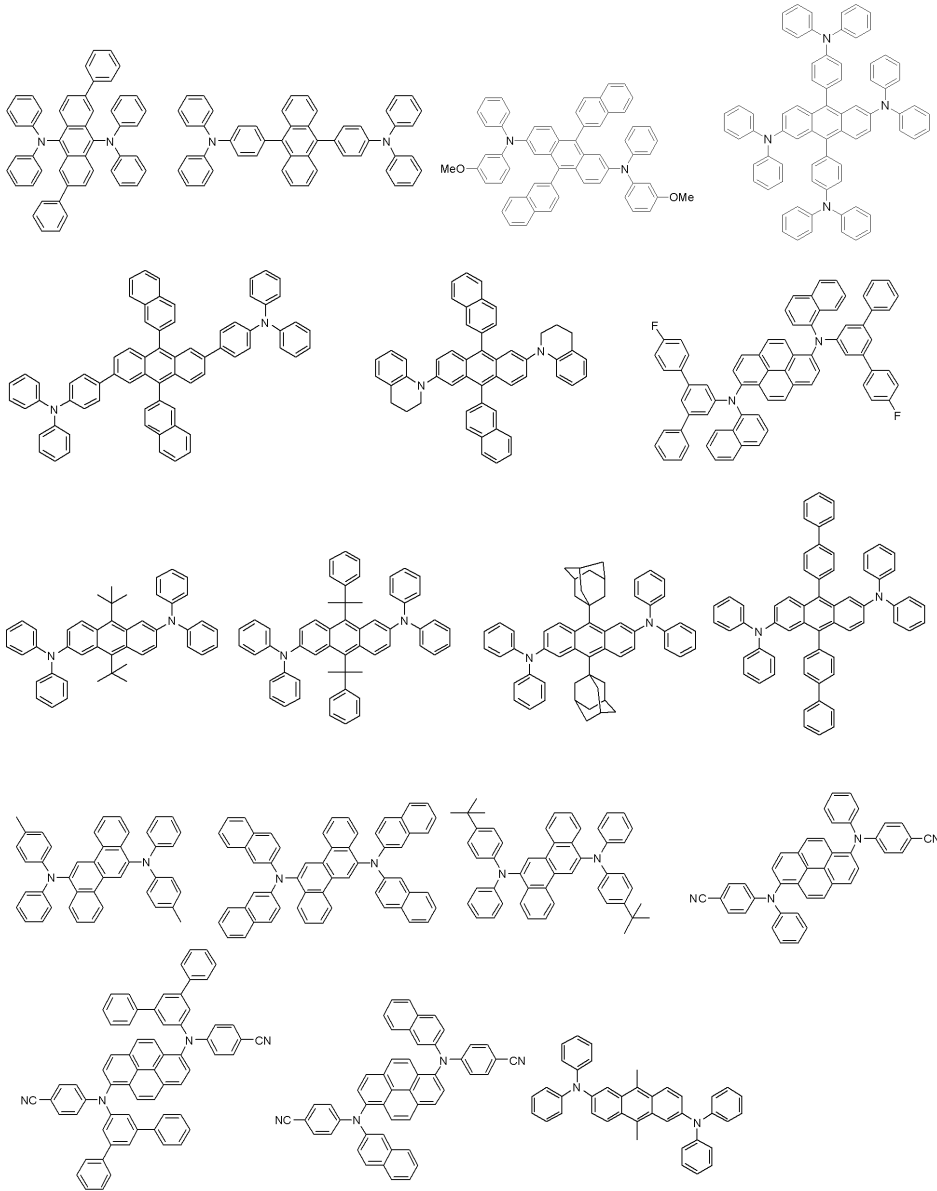
[0064] 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며;

[0065] i는 1 내지 4의 정수이고,

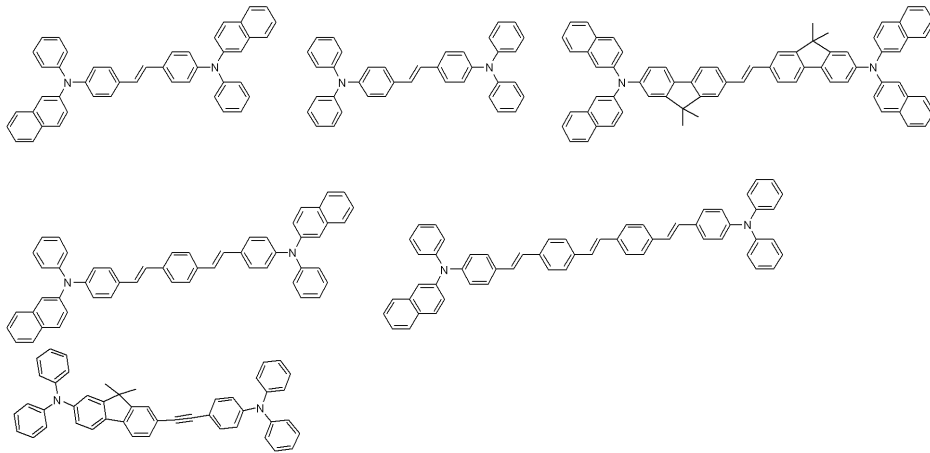
[0066] j는 1 내지 4의 정수이고,

[0067] k는 0 또는 1의 정수이다.]

[0068] 상기 화학식 2의 도판트 화합물은 출원번호 제10-2009-0023442호에 기재된 화합물로 예시될 수 있으며, 보다 바람직하게는 하기 구조에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0069]



[0070]

[0071]

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 포함하고, 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0072]

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

[0073]

또한, 상기 유기물층에 화학식 1의 유기발광 화합물 이외에 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 유기 화합물층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있으며, 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0074]

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 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 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 구동의 안정화를 얻을 수 있다.

[0075]

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, 할로젠화 금속로서는 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.

[0076]

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.

[0077]

또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

효과

[0078]

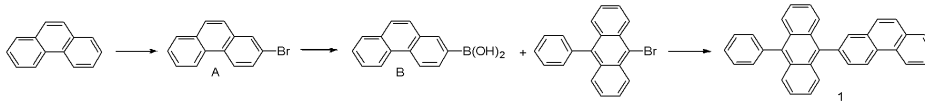
본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수

한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0079] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0080] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0081]

[0082] 화합물 A의 제조

[0083] 페난트렌(phenanthrene) 20.0 g(112.21 mmol), NBS 30.0 g(168.31 mmol), AIBN 27.6 g(168.31 mmol) 및 CCl₄ 1000 mL를 넣고 3 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종결 후, 다이클로로메탄과 증류수로 추출 한 후 회전 증발기를 이용하여 오일 상태의 화합물을 얻은 다음 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 화합물 A 17.3 g(67.3 mmol)을 얻었다.

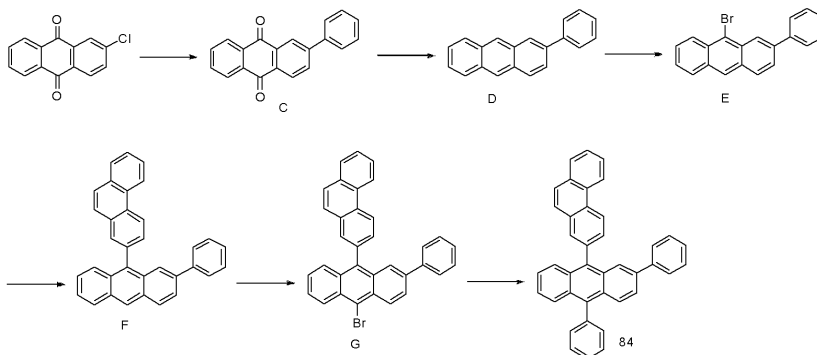
[0084] 화합물 B의 제조

[0085] 화합물 A 29.5 g(108.0 mmol)을 질소 기류 하에서 깨끗이 정제한 테트라하이드로퓨란 350 mL에 녹인 다음 -78 °C로 냉각시키고, 여기에 2.5 M n-부틸리튬(n-BuLi 2.5 M soln. in Hexane) 56.2 mL(140.4 mmol)를 천천히 적가한 후 1 시간 동안 교반하였다. 그리고 트라이메틸보레이트(Trimethylborate) 19.6 mL(172.8 mmol)를 첨가한 후, 온도를 천천히 올려 25 °C에서 하루 동안 교반하고, 1 M HCl 수용액 400 mL를 가해 반응을 종료하였다. 에틸아세테이트 300 mL로 추출, 감압 및 건조하여 다이클로로메탄 20 mL 및 헥산 300 mL로 재결정한 후, 화합물 B 13.5 g(56.7 mmol)를 얻었다.

[0086] 화합물 1의 제조

[0087] 화합물 B 5.0 g(13.4 mmol), 9-phenyl-anthracene-10-boronic acid 4.8 g(16.1 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.8 g(0.7 mmol), 2 M K₂CO₃ 수용액 20 mL, 톨루엔 100 mL 및 에탄올 50 mL를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 증류수 및 에틸아세테이트로 추출한 후, 황산 마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 1 4.3 g(7.9 mmol, 58.8 %)을 얻었다.

[0088] [제조예 2] 화합물 84의 제조



[0089]

[0090] 화합물 C의 제조

[0091] 2-클로로안트라퀴논(2-Chloroanthraquinone) 30.0 g(123.63 mmol), 페닐보로닉산(phenylboronic acid) 18.09 g(148.36 mmol) 및 트랜스-다이클로로비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II)(Pd(PPh₃)₂Cl₂) 8.68 g(12.63 mmol)을 반응기에 넣고, 교반 하면서 톨루엔 용매 800 mL 및 에탄올 300 mL를 넣었다. 마지막으로 2 M 탄산나트륨 400 mL를 넣고, 온도를 120 °C까지 올려 환류 교반하였다. 3 시간 교반 후에 온도를 실온으로 낮춘 후, 물 300 mL를

넣고, 에틸아세테이트 300 mL로 추출하였다. 추출한 화합물을 감압 하에서 용매를 제거하여 고체 화합물을 얻었다. 이렇게 얻은 고체 화합물을 테트라하이드로퓨란 용매 300 mL로 모두 녹인 후, 실리카 필터를 해주었다. 용매는 감압 여과를 통해 제거하고, 화합물 **C** 26.8 g(100.89 mmol)을 얻었다.

[0092] 화합물 D의 제조

[0093] 화합물 **C** 85.0 g(299.07 mmol)을 반응기에 넣고, 초산 700 mL를 넣었다. 교반 하면서 요오드산(HI, hydroiodic acid) 700 mL를 넣고, 하이퍼포스포러스산(H_3PO_2 , hyper phosphorous acid) 600 mL를 넣고 환류 교반하였다. 16 시간 후에 온도를 낮추고, 다이클로로메탄으로 추출한 후, 다이클로로메탄/n-헥산을 1 / 10 으로 컬럼 분리하여 화합물 **D** 72.85 g (286.43 mmol)를 얻었다.

[0094] 화합물 E의 제조

[0095] 화합물 **D** 25.0 g(98.53 mmol)와 N-브로모숙신이미드(NBS) 19.3 g(108.38 mmol)을 넣고, 다이클로로메탄 용매 800 mL를 넣어 준 후, 실온에서 교반하였다. 20 시간 후에 반응이 완결되면 물 800 mL를 넣어 세척 한 후, 다이클로로메탄 300 mL로 추출하여, 감압 여과한다. 얻어진 화합물은 메탄올 500 mL를 넣어 재결정하여 원하는 화합물 **E** 30.2g(90.03 mmol)을 얻었다.

[0096] 화합물 F의 제조

[0097] 화합물 **E** 5.5 g(14.35 mmol), 화합물 **B** 4.1 g(17.22 mmol)을 넣은 후, 트랜스-다이클로로비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II)($Pd(PPh_3)_2Cl_2$) 1.0 g(1.44 mmol)을 넣고 톨루엔 용매 140 mL를 넣어 교반하였다. 후에 에탄올 70 mL와 2 M 탄산나트륨 70 mL를 넣고 질소 분위기 하에서 환류 교반하였다. 5 시간 후에 온도를 실온으로 낮춘 후 반응물에 메탄올 200 mL를 넣어 고체를 만든다. 얻어진 고체를 여과하여 메탄올 200 mL를 넣고 환류하여 재결정한 후에 원하는 화합물 **F** 4.0 g(8.05 mmol)를 얻었다.

[0098] 화합물 G의 제조

[0099] 화합물 **F** 4.0 g(8.05 mmol)과 N-브로모숙신이미드 1.72 g(9.66 mmol)을 넣고 용매 다이클로로메탄 100 mL에 녹인 후, 실온에서 교반하였다. 20 시간 후에 물 200 mL를 넣어 반응을 종결 시킨 후, 다이클로로메탄 100 mL로 추출 및 감압 증류하여 용매를 제거 한 후, 얻어진 고체 화합물을 메탄올 200 mL에 넣고 환류 및 재결정하여 화합물 **G** 3.6 g(6.25 mmol)를 얻었다.

[0100] 화합물 84의 제조

[0101] 화합물 **G** 5.0 g(8.69 mmol), 페닐보론산 2.8 g(11.29mmol), 트랜스-다이클로로비스(트라이페닐포스핀)팔라듐(II)($Pd(PPh_3)_2Cl_2$) 0.6 g(8.7 mmol)을 넣은 후에, 2 M 탄산나트륨(2 M Na_2CO_3) 15 mL와 톨루엔 용매 100 mL 하에서 환류 교반하였다. 2 시간 후에 다이클로로메탄 200 mL로 추출한 후, 감압 여과하여 메탄올 300 mL로 재결정한 후, 화합물 **84** 4.5 g(74 %)을 얻었다.

[0102] 상기 제조예 1의 방법을 이용하여 유기 발광 화합물 **1** 내지 화합물 **136**을 제조하였으며, 표 1에 제조된 유기 발광 화합물들의 1H NMR 및 MS/FAB를 나타내었다.

[0103] [표 1]

화합물	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200 MHz)	MS/FAB	
		found	calculated
1	δ = 7.39~7.41(5H, m), 7.51~7.52(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	430.54	430.17
2	δ = 7.39(4H, m), 7.58~7.59(3H, m), 7.71~7.73(3H, m), 7.82~7.92(7H, m), 8(2H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	480.60	480.19
4	δ = 7.25(4H, m), 7.39~7.41(5H, m), 7.51~7.52(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	506.63	605.20
7	δ = 2.34(6H, s), 7.31(1H, m), 7.39(4H, m), 7.6(2H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	458.59	458.20
8	δ = 7.39(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.93(11H, m), 8.1~8.12(4H, m), 8.34(1H, m), 8.93(3H, m), 8.99(1H, m)	530.66	530.20
12	δ = 7(1H, m), 7.26(1H, m), 7.39(4H, m), 7.51(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.5(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	431.53	431.17
16	δ = 7.39(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(10H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	455.55	455.17
23	δ = 7.39(4H, m), 7.5~7.52(2H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(7H, m), 7.98~8(3H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.45(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	536.68	536.16
29	δ = 7.39(4H, m), 7.71(6H, m), 7.82~7.91(8H, m), 8.04(1H, m), 8.1~8.12(3H, m), 8.18(1H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	554.68	554.20
30	δ = 3.52(4H, m), 7.31(1H, m), 7.39~7.46(7H, m), 7.53(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	506.63	506.20
35	δ = 1.78(6H, s), 7.24(1H, m), 7.39~7.44(5H, m), 7.51~7.54(2H, m), 7.61(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 7.99(1H, s), 8.09~8.12(3H, m), 8.34(1H, m), 8.52~8.56(2H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	596.76	596.25
56	δ = 1.72(12H, s), 7.28(1H, m), 7.38~7.39(5H, m), 7.55(1H, m), 7.69(2H, s), 7.69~7.71(2H, m), 7.77(1H, s), 7.82~7.91(8H, m), 8.1~8.15(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	662.86	662.30
69	δ = 7.25(4H, m), 7.39(4H, m), 7.58~7.59(3H, m), 7.71~7.73(3H, m), 7.82~7.92(7H, m), 8(2H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	556.69	556.22
75	δ = 6.63(4H, m), 6.69(2H, m), 6.81(2H, m), 7.2(4H, m), 7.39(4H, m), 7.54(2H, m), 7.71(2H, m), 7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)	597.75	597.25
76	δ = 7.11(6H, m), 7.26~7.39(17H, m), 7.71(2H, m),	672.85	672.28

[0104]

	7.82~7.91(6H, m), 8.1~8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)		
79	$\delta = 7.39\sim 7.41(9H, m), 7.48\sim 7.57(7H, m), 7.7\sim 7.71(3H, m), 7.82\sim 7.91(10H, m), 8.1\sim 8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	682.85	682.27
81	$\delta = 7.39(4H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.91(6H, m), 8.1\sim 8.12(2H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	435.57	435.20
84	$\delta = 7.39\sim 7.41(4H, m), 7.51\sim 7.52(8H, m), 7.61(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.97(5H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	506.63	506.20
88	$\delta = 1.72(6H, s), 7.28(1H, m), 7.38\sim 7.41(4H, m), 7.51\sim 7.55(5H, m), 7.61\sim 7.63(2H, m), 7.71\sim 7.87(10H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	622.79	622.27
98	$\delta = 7.25(1H, m), 7.33\sim 7.52(11H, m), 7.58\sim 7.61(3H, m), 7.69(1H, m), 7.71\sim 7.87(10H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.55(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	671.83	671.26
101	$\delta = 7.39(2H, m), 7.55\sim 7.61(7H, m), 7.71\sim 7.73(3H, m), 7.82(1H, m), 7.88(1H, m), 7.91(2H, m), 7.92\sim 8.04(9H, m), 8.34(1H, m), 8.42(1H, m), 8.55(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	606.75	606.23
103	$\delta = 7.39(2H, m), 7.58\sim 7.61(7H, m), 7.71\sim 7.73(4H, m), 7.82\sim 8(11H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	606.75	606.23
112	$\delta = 2.34(3H, m), 7.29\sim 7.41(7H, m), 7.51\sim 7.52(4H, m), 7.61(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.97(5H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	520.66	520.22
115	$\delta = 7(1H, m), 7.26(1H, m), 7.39(2H, m), 7.51(1H, m), 7.58\sim 7.61(4H, m), 7.71\sim 7.73(3H, m), 7.82\sim 8(8H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.5(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	557.68	557.21
117	$\delta = 3.83(3H, m), 7.05(2H, m), 7.39(2H, m), 7.58\sim 7.61(4H, m), 7.68\sim 7.73(5H, m), 7.82\sim 8(8H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	586.72	586.23
121	$\delta = 7.39\sim 7.41(3H, m), 7.48\sim 7.61(11H, m), 7.7\sim 7.73(4H, m), 7.82\sim 8(8H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	632.79	632.25
122	$\delta = 2.63(1H, m), 3.66(1H, m), 5.8(1H, m), 6.09(1H, m), 6.57(1H, m), 7.06(1H, m), 7.39\sim 7.41(3H, m), 7.51\sim 7.52(4H, m), 7.61(1H, m), 7.7\sim 7.71(3H, m), 7.82\sim 7.97(7H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	632.79	632.25
126	$\delta = 7.25(4H, m), 7.39(2H, m), 7.58\sim 7.61(7H, m), 7.71\sim 7.73(4H, m), 7.82\sim 8(11H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	682.85	682.27
128	$\delta = 7.39\sim 7.41(3H, m), 7.51\sim 7.61(8H, m), 7.71(2H, m), 7.73(1H, m), 7.79\sim 7.91(12H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.55(2H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	682.85	682.27

[0105]

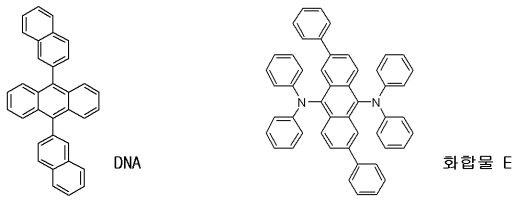
131	$\delta = 7.39\sim 7.41(3H, m), 7.51\sim 7.52(4H, m), 7.61(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.97(5H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	511.67	511.23
132	$\delta = 2.34(3H, m), 7.29\sim 7.39(6H, m), 7.61(1H, m), 7.71(2H, m), 7.82\sim 7.97(5H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	525.69	525.25
136	$\delta = 1.72(6H, s), 7.28(1H, m), 7.38\sim 7.39(3H, m), 7.55(1H, m), 7.61\sim 7.63(2H, m), 7.71\sim 7.87(10H, m), 8.1\sim 8.13(3H, m), 8.34(1H, m), 8.93(1H, m), 8.99(1H, m)$	627.83	637.30

[0106]

[0107] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0108] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다.

[0109] 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15 Ω/\square) 을, 트라이클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다.



[0120]

[0121]

이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층(6)과 전자주입층(7)을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(8)을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0122]

상기 실시예 1 및 비교예 1 에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 각각 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 5,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0123]

[표 2]

No.	호스트	도판트	도핑농도 (중량%)	발광효율(cd/A)	색	구동전압	
				@5000cd/m ²			
실 시 예 1	1	84	화합물E	3	19.0	녹색	6.5
	2	103	화합물E	3	19.4	녹색	6.8
	3	107	화합물E	3	19.8	녹색	6.6
	4	121	화합물E	3	19.5	녹색	6.7
	5	131	화합물E	3	19.5	녹색	6.4
비 교 예 1	DNA	화합물 E	3		18.5	녹색	7.2

[0124]

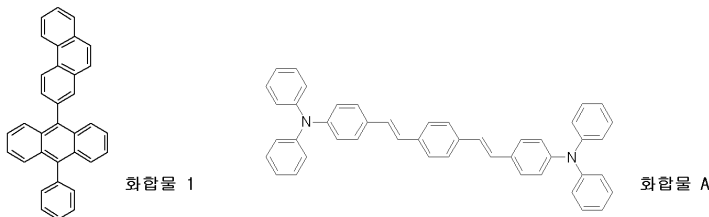
상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 재료를 녹색 발광 소자에 적용한 결과, 본 발명의 유기화합물이 비교예 1의 대비 동등이상의 색순도를 유지하면서 구동전압도 낮고 발광효율이 상당히 개선되었음을 확인할 수 있었다.

[0126]

[실시예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0127]

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 발광 재료로 본 발명에 따른 화합물 1을 넣고, 또 다른 셀에는 하기 구조를 가진 화합물 A를 넣은 후, 두 셀을 같이 가열, 화합물 A의 증착속도 비율을 2 내지 5 중량%로 증착함으로써 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0128]

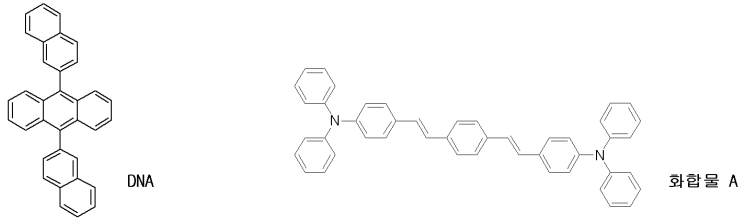
이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0130]

[비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

[0131]

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 발광 호스트 재료인 dinaphthylanthracene(DNA)를 넣고, 또 다른 셀에는 청색 발광 재료인 하기 구조의 화합물 A를 각각 넣은 후, 증착 속도를 100:1 로 하여 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다.



[0132]

[0133] 이어서 실시예 1과 동일한 방법으로 전자전달층과 전자주입층을 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED를 제작하였다.

[0134] 상기 실시예 2와 비교예 2에서 제조된 본 발명에 따른 유기 발광 화합물과 종래의 발광 화합물을 함유하는 OLED 소자의 발광 효율을 각각 1,000 cd/m²에서 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0135] [표 3]

No.	호스트	도판트	도핑농도 (중량%)	발광효율(cd/A)		색
				@1000cd/m ²		
실 시 예 2	1	1	화합물A	3.0	12.5	녹색
	2	4	화합물A	3.0	12.7	녹색
	3	10	화합물A	3.0	12.8	녹색
	4	42	화합물A	3.0	12.7	녹색
	5	50	화합물A	3.0	12.6	녹색
비교예2	DNA	화합물A	3.0	12.0	녹색	

[0136]

[0137] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 재료를 청색 발광 소자에 적용한 결과, 비교예 2의 대비 동등이상의 발광효율을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.