



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0127563
 (43) 공개일자 2013년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0046150
 (22) 출원일자 2012년05월02일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
룸엔드하스전자재료코리아유한회사
 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
 (72) 발명자
강희룡
 서울특별시 관악구 인현동 180-232번지 세신주택
 301호
김영길
 경기도 수원시 장안구 율전동 제일 오피스텔 304
 호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자 에 관한 것이다. 본 발명 에 따른 유기 전계 발광 화합물은 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

양정은

경기도 수원시 팔달구 화서2동 주공아파트 403동
1203호

이태진

서울특별시 동대문구 답십리2동 동아아파트 109동
903호

김승애

경기도 안양시 동안구 부림동 한가람삼성아파트
208동 205호

이경주

서울특별시 마포구 도화동 현대홈타운 210-1001

권혁주

서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트 105-2003

김봉욱

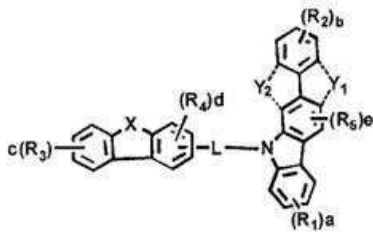
서울특별시 강남구 삼성동 50번지 힐스테이트
208-401호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;

X는 -O-, -S-, -N(R₆)-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)-이며;

Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₆)-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)-이며; 단, Y₁와 Y₂가 동시에 존재하는 경우는 없고;

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, -NR₁₁R₁₂ 또는 -SiR₁₃R₁₄R₁₅이거나, 인접 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

R₆ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나, 인접 치환체와 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고; #a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, a, b 또는 c가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁, 각각의 R₂ 또는 각각의 R₃는 동일하거나 상이할 수 있고;

d은 1 내지 3의 정수이며, d가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₄는 동일하거나 상이할 수 있고;

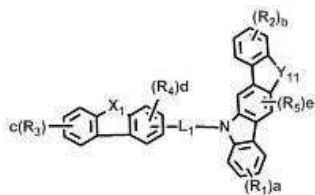
e는 1 또는 2의 정수이며, e가 2인 경우 각각의 R₅는 동일하거나 상이할 수 있고;

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

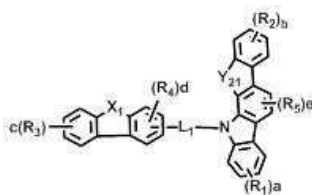
청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.

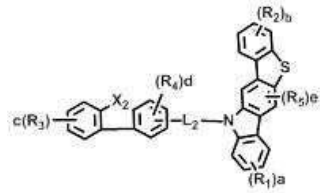
[화학식 2]



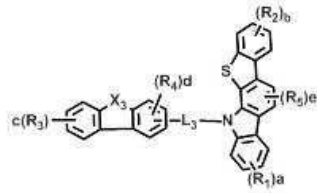
[화학식 3]



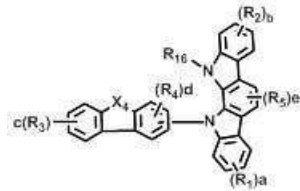
[화학식 4]



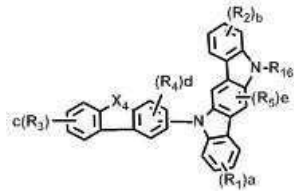
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 2 내지 7에서, Y₁₁ 및 Y₂₁은 각각 독립적으로 -O-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)- 이고;

L₁ 및 L₃은 각각 독립적으로 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸렌이고; L₂은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸렌이고;

X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₆)- 또는 -C(R₇)(R₈)- 이고; X₃는 -O-, -S- 또는 -N(R₆)-이고; X₄는 -S-, -N(R₆)- 또는 -C(R₇)(R₈)-이고;

R₁₆은 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아틸이고;

R₁ 내지 R₁₅ 및 a, b, c, d 및 e는 제1항에서의 정의와 동일하고;

단, 화학식 6 및 화학식 7에 있어서, R₁ 및 R₂는 카바졸기가 아니다.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 L, X, Y₁, Y₂, 및 R₁ 내지 R₁₅에서 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C6-C30)아릴(렌) 및 치환 (5-30원) 헤테로아릴(렌)의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록실, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (5-30원)헤테로아틸로 치환되거나 비치환된 (C6-C30)아릴, (C6-C30)아틸로 치환되거나 비치환된 (5-30원)헤테로아틸, (C3-C30)시클로알킬, (3-7원)헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아틸실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아틸실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아틸실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 디(C6-C30)아틸아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아틸아미노, 디(C6-C30)아틸보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아틸보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 L은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸렌이고;

상기 X는 -O-, -S-, -N(R₆)- 또는 -C(R₇)(R₈)-이고, 여기에서 R₆은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸이고, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이거나, 서로 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 치환 또는 방향족 환을 형성할 수 있고;

상기 Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₆)-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)-이고, 여기에서 R₆은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아틸이고, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아틸이거나, 서로 연결되어 (C3-C30) 단일환

또는 다환의 지방족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이고;

상기 R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, $-NR_{11}R_{12}$ 또는 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 이거나, 인접 치환체와 연결되어 (C3-C30) 단일환 또는 다환의 지방족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 여기에서 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고, R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 L은 단일결합, 비치환된 (C6-C15)아릴렌, 또는 (C1-C6)알킬로 치환된 (C6-C15)아릴렌이고;

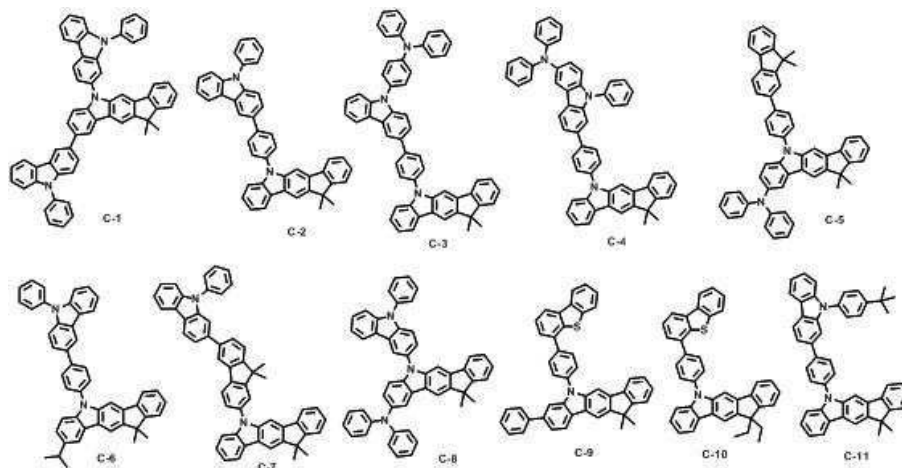
상기 X는 $-O-$, $-S-$, $-N(R_6)-$ 또는 $-C(R_7)(R_8)-$ 이고, 여기에서 R_6 은 (C1-C10)알킬 또는 디(C6-C15)아릴아미노로 치환되거나 비치환된 (C6-C15)아릴이고, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬이거나, 서로 연결되어 (C3-C15) 단일환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수 있고;

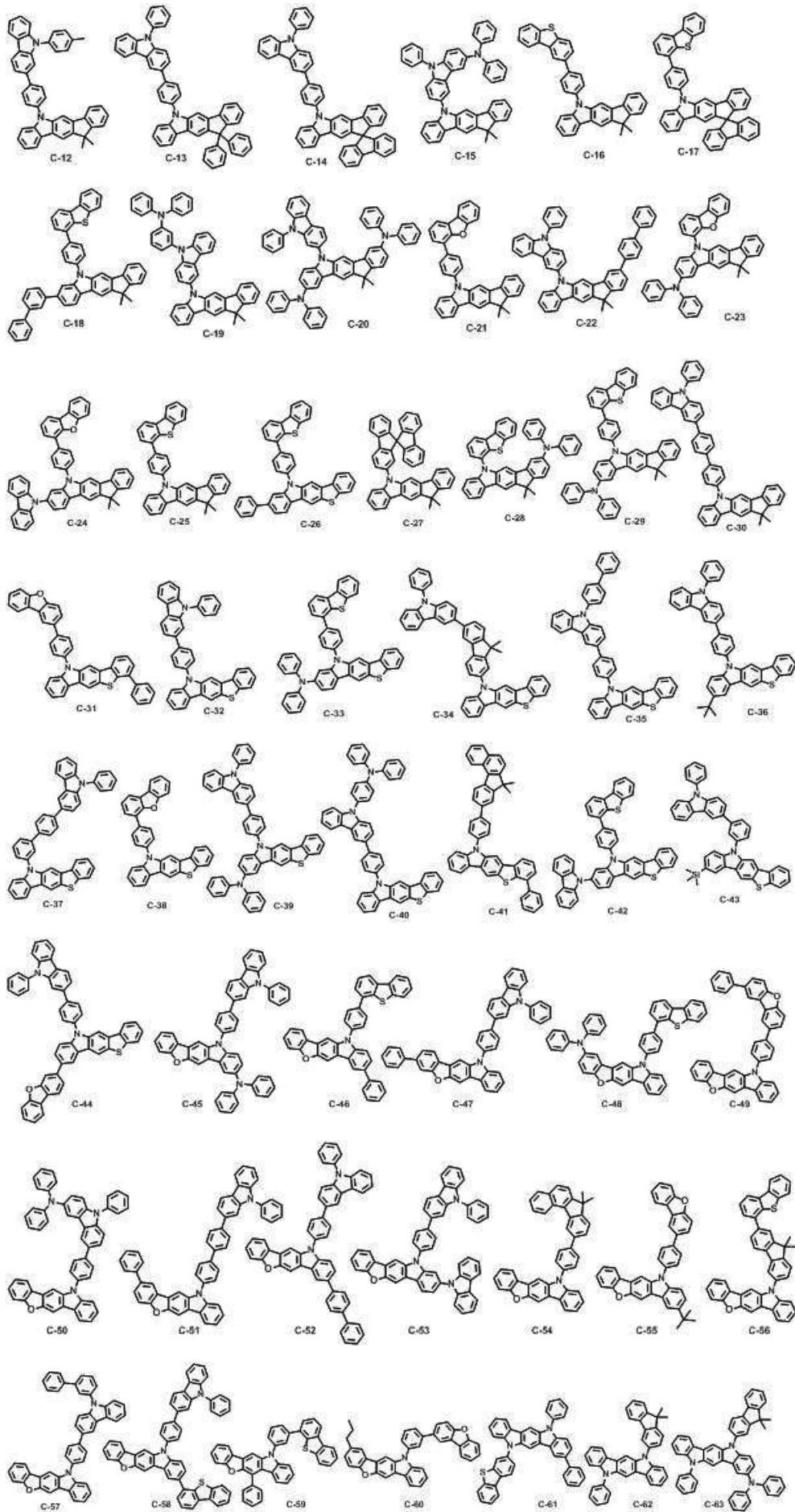
상기 Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-N(R_9)-$, $-C(R_7)(R_8)-$ 또는 $-Si(R_9)(R_{10})-$ 이고, 여기에서 R_9 은 (C1-C6)알킬로 치환되거나 비치환된 (C6-C15)아릴, 또는 (C6-C15)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-15원)헤테로아릴이고, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬, 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이거나, 서로 연결되어 (C3-C15) 단일환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수 있고, R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬이고;

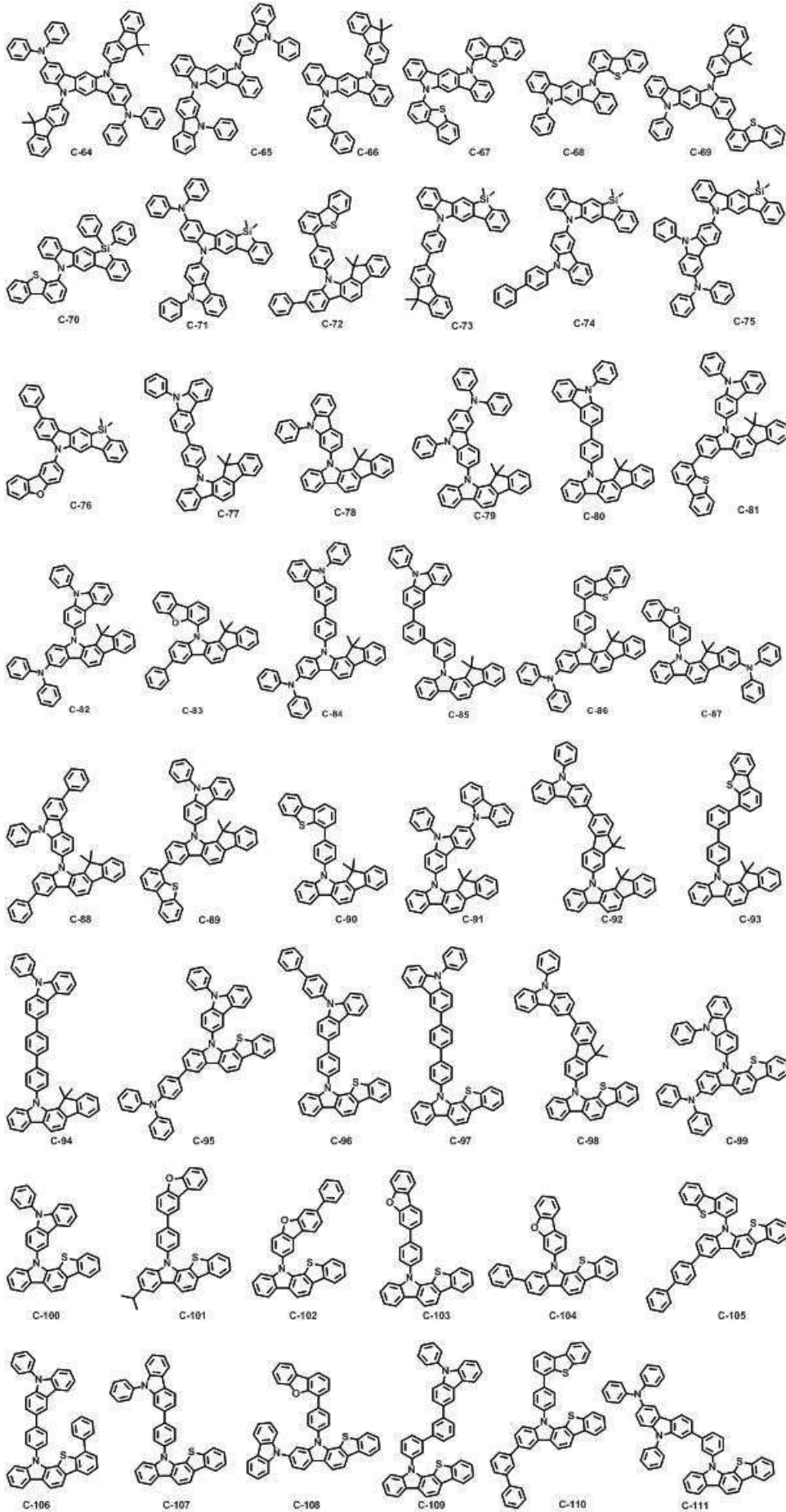
상기 R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 비치환된 (C1-C10)알킬, (C6-C15)아릴로 치환되거나 비치환된 (C6-C15)아릴, (C6-C15)아릴로 치환되거나 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, $-NR_{11}R_{12}$ 또는 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 이거나, 인접 치환체와 연결되어 (C3-C15) 단일환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수 있고, 여기에서 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C6-C15)아릴이고, R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

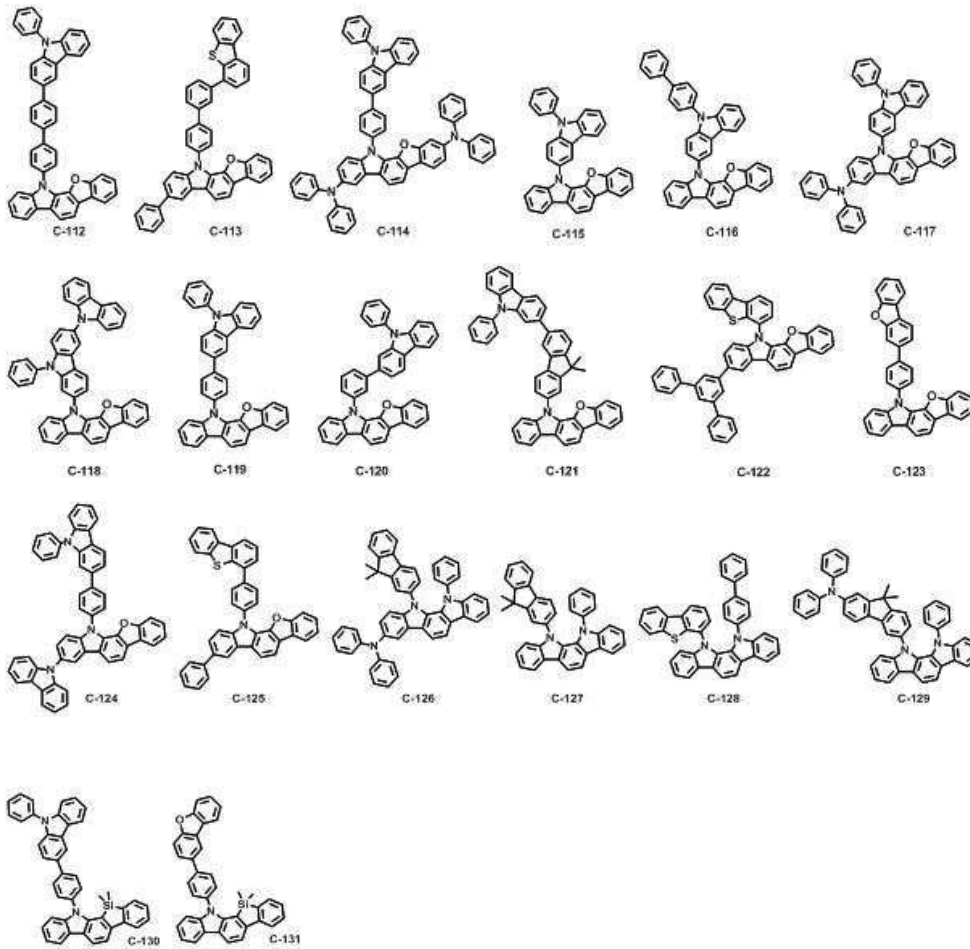
청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물









청구항 7

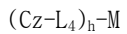
제1항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

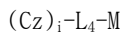
제1호스트 재료 및 제2호스트 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 조성물로서,

상기 제1호스트 재료는 제1항의 화합물을 포함하고, 상기 제2 호스트 재료는 하기 화학식 10 및 화학식 11로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 조성물

[화학식 10]

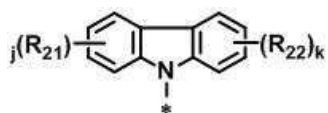


[화학식 11]



상기 화학식 10 및 11에서,

Cz는 하기 구조이며,



R₂₁ 및 R₂₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 또는 R₂₃R₂₄R₂₅Si-이며, R₂₃ 내지 R₂₅는 각각 독립적으로

치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; L₄은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고; M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며; h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 표시 소자 중, 전계 발광 소자(electroluminescence device: EL 소자)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 EL 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 발광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전계 발광의 메커니즘상 형광 발광 재료에 비해 인광 발광 재료가 이론적으로 4 배까지 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 별로 (acac)Ir(btp)₂ (비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디네이토-N,C-3'))이리듐(아세틸아세토네이트)), Ir(ppy)₃ (트리스(2-페닐피리딘)이리듐) 및 Firpic (비스(4,6-디플루오로페닐피리디네이토-N,C2)피콜리네이토이리듐) 등의 재료가 알려져 있다.

[0004] 발광 재료는 색순도, 발광효율 및 안정성을 향상시키기 위해 호스트 재료에 발광 재료(도펀트)를 혼합하여 사용하기도 한다. 이와 같은 발광 재료(도펀트)/호스트재료 체계를 사용할 때, 호스트 재료는 발광 소자의 효율과 성능에 큰 영향을 미치므로, 그 선택이 중요하다. 종래 기술에서, 인광용 호스트 재료로는 4,4'-N,N'-디카르바졸-비페닐(CBP)가 가장 널리 알려져 있었다. 최근에는, 일본의 파이오니어 등이 정공 차단층의 재료로 사용되던 바토크프로인(Bathocuproine, BCP) 및 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)(Ba1q) 등을 호스트 재료로 이용해 고성능의 유기 EL 소자를 개발한 바 있다.

[0005] 그러나 기존의 이러한 인광용 호스트 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 EL 소자에서 전력효율 = [(π/전압) × 전류효율]의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례한다. 그러나, 인광용 호스트 재료를 사용한 유기 EL 소자는 형광 재료를 사용한 유기 EL 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 EL 소자에 사용할 경우, 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하며, 발광 효율도 여전히 개선이 요구된다.

[0006] 한편, 유기 EL 소자에서 정공 주입 및 수송 재료로서 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(MTDATA) 등이 사용되어 왔으나, 이러한 물질을 사용한 경우 유기 EL 소자는 양자 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 EL 소자를 높은 전류에서 구동하게 되면, 양극과 정공 주입층 사이에서 열 스트레스(thermal stress)가 발생하고, 이러한 열 스트레스에 의해 소자의 수명이 급격히 저하되기 때문이다. 또한, 정공 주입층에 사용되는 유기물질은 정공의 운동성이 매우 크기 때문에, 정공과 전자의 전하 밸런스(hole-electron charge balance)가 깨지고 이로 인해 양자 효율(cd/A)이 낮아지게 된다.

[0007] 국제공개공보 제 WO 2009/148015 호는 플루오렌, 카바졸, 디벤조퓨란 및 디벤조티오펜이 인텐, 인돌, 벤조퓨란 및 벤조티오펜과 같은 헤테로아릴과 융합되어 형성된 다환계 화합물의 골격의 탄소 위치에 카바졸, 디벤조티오펜 및 디벤조퓨란과 같은 헤테로아릴이 직접 연결된 유기 EL 소자용 화합물을 개시하고 있다.

[0008] 또한, 미국공개특허 US2011/0279020 A1는 카바졸과 카바졸이 탄소-탄소 단일 결합으로 결합된 유기 전계 발광 소자용 화합물을 개시하고 있다.

[0009] 그러나, 상기 문헌들에 개시된 화합물들을 포함한 유기 EL 소자들은 전력 효율, 발광 효율, 양자 효율 및 수명 등의 측면에서 여전히 만족스럽지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 국제공개공보 제 WO 2009/148015 호 (2009. 12. 10 공개)
- (특허문헌 0002) 미국공개특허 US2011/0279020 A1 (2011.11.17 공개)

발명의 내용

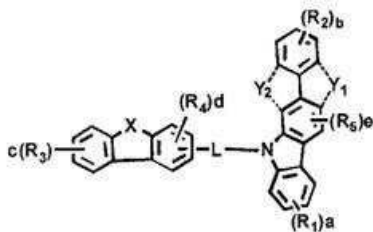
해결하려는 과제

- [0011] 따라서 본 발명의 목적은 첫째, 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋은 유기 전계 발광 화합물을 제공하는 것이며, 둘째, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명자들은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상술한 목적을 달성함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

- [0013] [화학식 1]



- [0014] 상기 화학식 1에서,
- [0015] L은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;
- [0016] X는 -O-, -S-, -N(R₆)-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)-이며;
- [0017] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₆)-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)-이며; 단, Y₁와 Y₂가 동시에 존재하는 경우는 없고;
- [0018] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, -NR₁₁R₁₂ 또는 -SiR₁₃R₁₄R₁₅이거나, 인접 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;
- [0019] R₆ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이거나, 인접 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고;
- [0020] a, b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0021] d은 1 내지 3의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각의 치환체는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0022] e는 1 또는 2의 정수이며, 2인 경우 각각의 치환체는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0023] 상기 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 화합물은 발광 효율이 우수하고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 화합물은 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.

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

[0028] 상기 화학식 1에서, L은 바람직하게는 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고, 더욱 바람직하게는 단일결합, 비치환된 (C6-C15)아릴렌, 또는 (C1-C6)알킬로 치환된 (C6-C15)아릴렌이다.

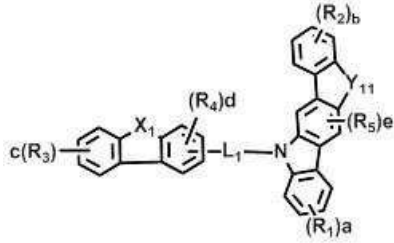
[0029] 상기 화학식 1에서, X는 바람직하게는 -O-, -S-, -N(R₆)- 또는 -C(R₇)(R₈)-이다. 여기에서, R₆은 바람직하게는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고, 더욱 바람직하게는 비치환된 (C6-C15)아릴, 또는 (C1-C6)알킬 또는 디(C1-C15)아릴아미노로 치환된 (C6-C15)아릴이다. 그리고 R₇ 및 R₈은 바람직하게는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이거나, 서로 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬이거나, 서로 연결되어 (3-15원) 단일환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수 있다.

[0030] 상기 화학식 1에서, Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₆)-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)-이다. 여기에서, R₆은 바람직하게는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, 더욱 바람직하게는 비치환된 (C6-C15)아릴, (C1-C6)알킬로 치환된 (C6-C15)아릴, 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 또는 (C6-C15)아릴로 치환된 (5-15원)헤테로아릴이다. 그리고 R₇ 및 R₈은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이거나, 서로 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지방족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬, 또는 비치환된 (C6-C15)아릴이거나, 서로 연결되어 (3-15원) 단일환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수 있다. 그리고 R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이고, 더욱 바람직하게는 비치환된 (C1-C10)알킬이다.

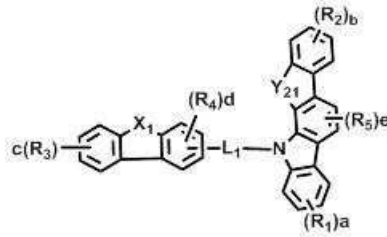
[0031] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₅는 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, -NR₁₁R₁₂ 또는 -SiR₁₃R₁₄R₁₅이거나, 인접 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 환을 형성할 수 있고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 비치환된 (C1-C10)알킬, 비치환된 (C6-C15)아릴, (C6-C15)아릴로 치환된 (C6-C15)아릴, 비치환된 (5-15원)헤테로아릴, 또는 (C6-C15)아릴로 치환된 (5-15원)헤테로아릴이거나, 인접 치환체와 연결되어 (3-15원) 단일환 또는 다환의 방향족 환을 형성할 수 있다. 여기에서, R₁₁ 및 R₁₂는 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 비치환된 (C6-C15)아릴이다. 그리고 R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 비치환된 (C1-C10)알킬이다.

[0032] 바람직하게는, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 7 중 어느 하나로 표시된다.

[0033] [화학식 2]

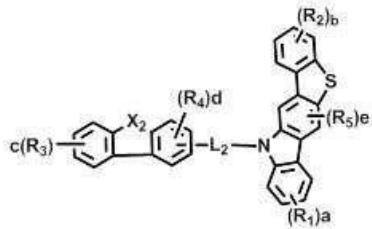


[화학식 3]

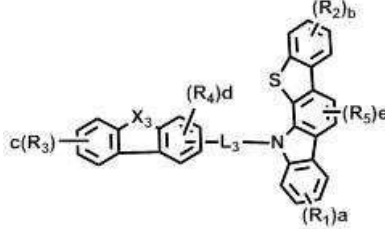


[0034]

[0035] [화학식 4]

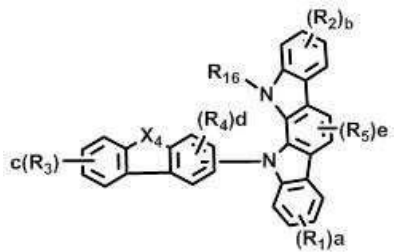


[화학식 5]

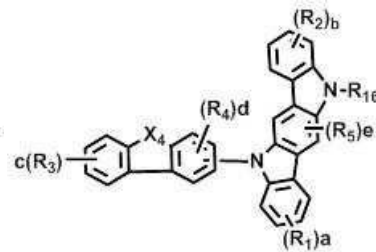


[0036]

[0037] [화학식 6]



[화학식 7]



[0038]

[0039] 상기 화학식 2 내지 7에서, Y₁₁ 및 Y₂₁은 각각 독립적으로 -O-, -C(R₇)(R₈)- 또는 -Si(R₉)(R₁₀)- 이고;

[0040] L₁ 및 L₃은 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고; L₂은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고;

[0041] X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -N(R₆)- 또는 -C(R₇)(R₈)- 이고; X₃는 -O-, -S- 또는 -N(R₆)-이고; X₄는 -S-, -N(R₆)- 또는 -C(R₇)(R₈)-이고;

[0042] R₁₆은 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고;

[0043] R₁ 내지 R₁₅ 및 a, b, c, d 및 e는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고;

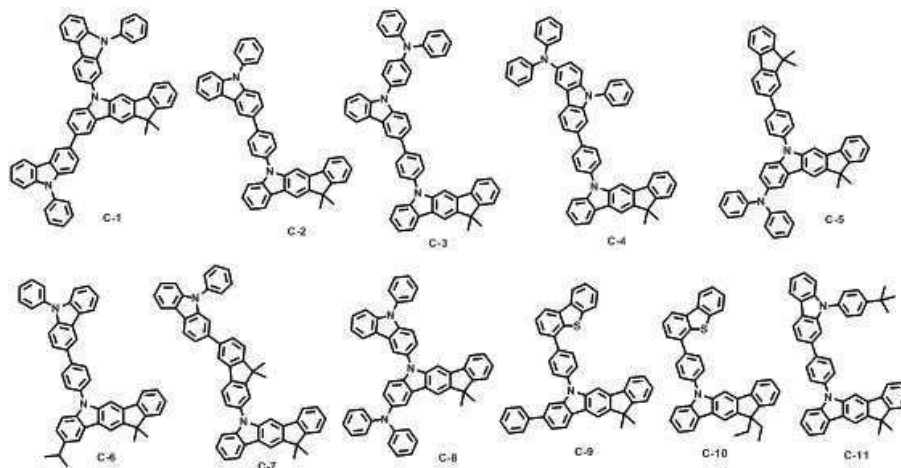
[0044] 단, 화학식 6 및 화학식 7에 있어서, R₁ 및 R₂는 카바졸기가 아니다.

[0045] 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C30)알킬”은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 20개인 것이 바람직하고, 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다. 본원에서 “(C2-C30)알케닐”은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 “(C2-C30)알키닐”은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알키닐의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티

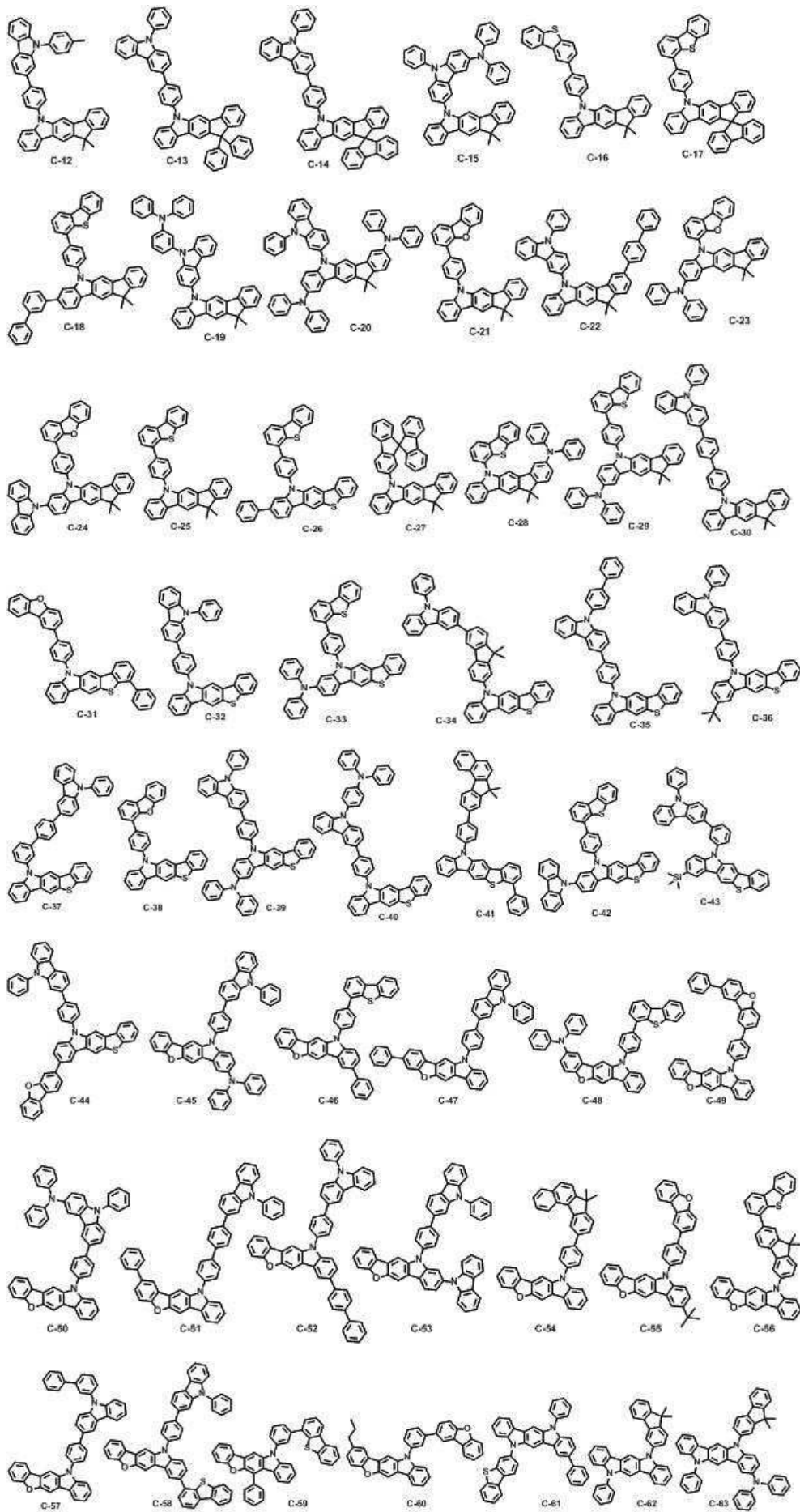
닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 “(C3-C30)시클로알킬”은 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 여기에서 탄소수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 7개인 것이 더 바람직하다. 상기 시클로알킬의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 “(3-7원) 헤테로시클로알킬”은 환 골격 원자수가 3 내지 7개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라히드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로피란 등이 있다. 본원에서 “(C6-C30)아릴(렌)”은 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페틸레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 “(5-30원) 헤테로아릴(렌)”은 환 골격 원자수가 5 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴 기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 5 내지 21개인 것이 바람직하고, 5 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 피리딜, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 “할로젠”은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

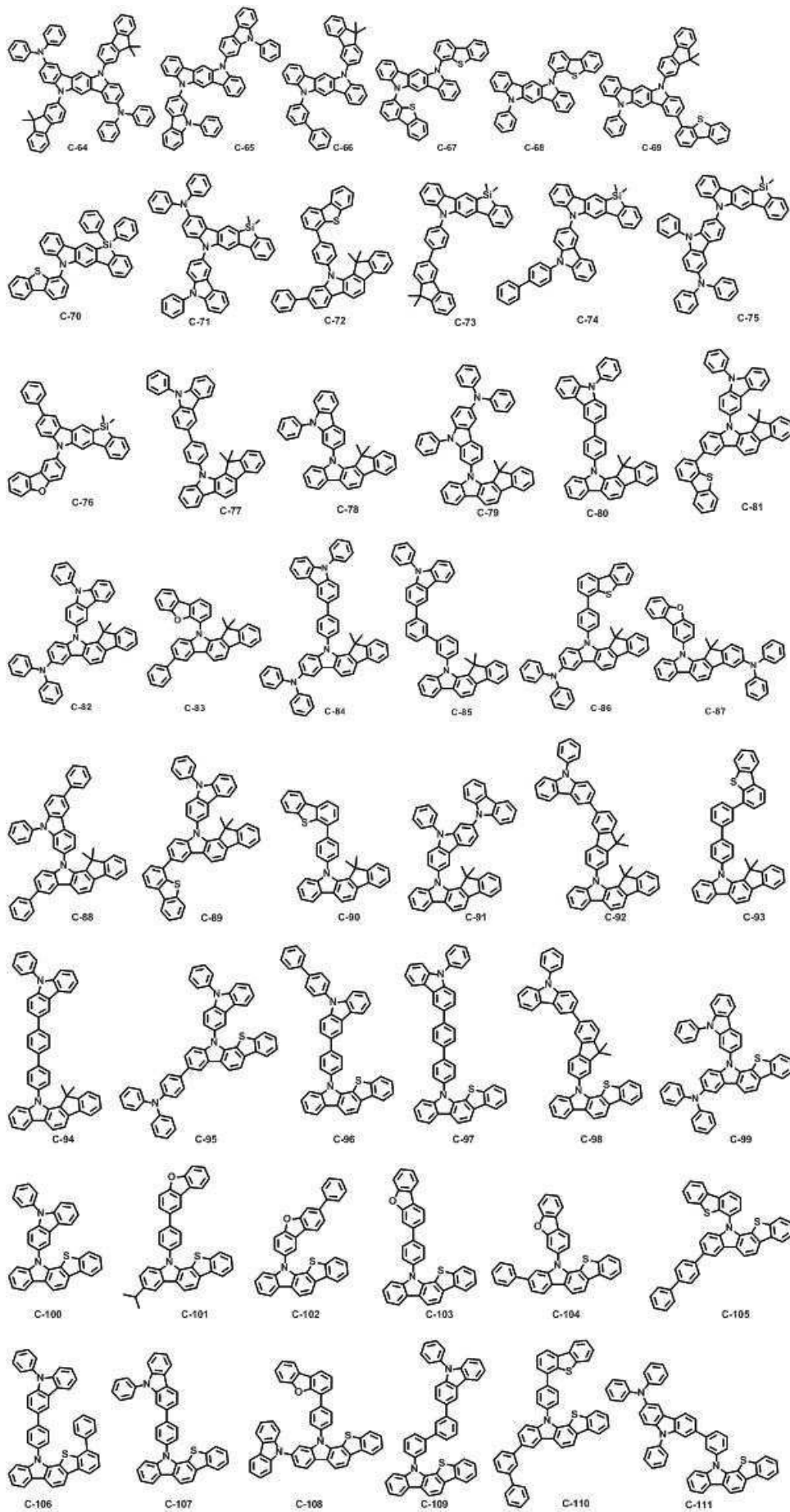
[0046] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 ‘치환’은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기 (즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식에서, 치환 (C1-C30)알킬, 치환 (C6-C30)아릴(렌) 및 치환 (5-30원) 헤테로아릴(렌)의 치환체는 서로 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노, 카르복실, 니트로, 히드록실, (C1-C30)알킬, 할로(C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (5-30원)헤테로아릴, (C6-C30)아릴로 치환된 (5-30원)헤테로아릴, (5-30원)헤테로아릴로 치환된 (C6-C30)아릴, (C3-C30)시클로알킬, (3-7원)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, 모노 또는 디(C1-C30)알킬아미노, 모노 또는 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 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

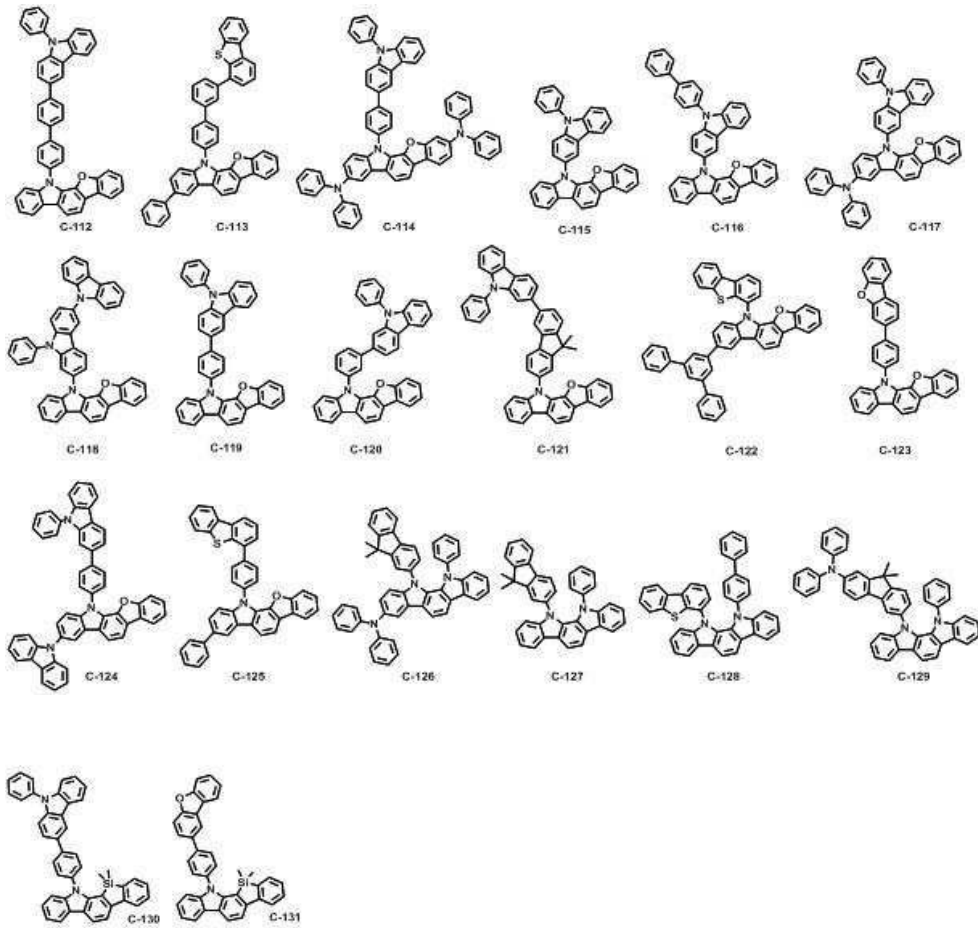
[0047] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.



[0048]

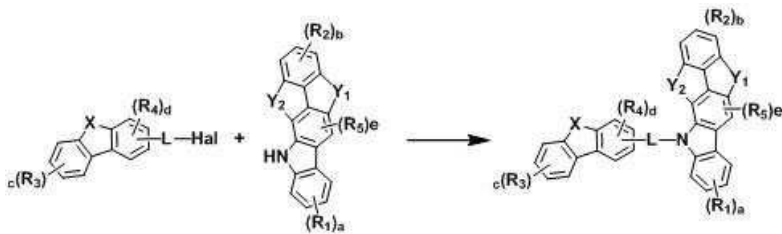
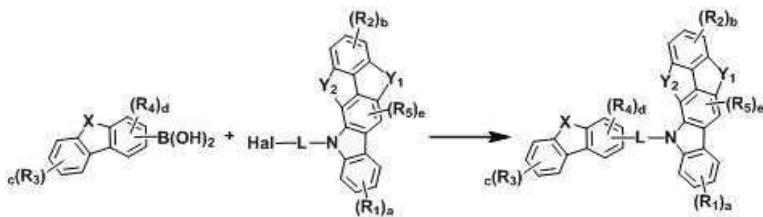






[0049] 본 발명에 따른 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식 1과 2에 따라 제조할 수 있다.

[0050] [반응식 1]



[0053] [상기 반응식 1 및 2에서, L, X, Y₁, Y₂, R₁ 내지 R₅, a, b, c, d 및 e는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal는 할로젠이다.]

[0055] 본 발명은 추가의 양태로 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 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 화합물을 하나 이상 포함한다.

[0056] 상기 제1전극과 제2전극 중 하나는 애노드이고 다른 하나는 캐소드일 수 있다. 상기 유기물층은 발광층을 포함

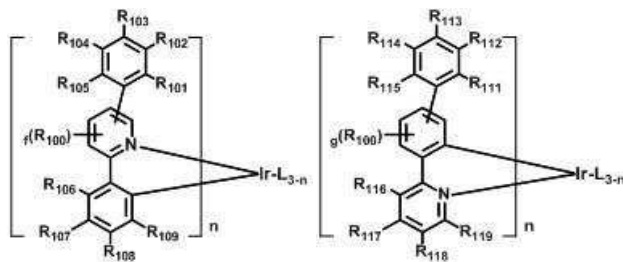
하고, 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층, 전자주입층, 계면층(interlayer) 및 정공차단층에서 선택되는 1층 이상을 더 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 상기 발광층 및 정공 수송층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 정공 수송층에 사용될 경우, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 정공 수송재료로서 포함될 수 있다. 발광층에 사용될 경우, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 호스트 재료로서 포함될 수 있고; 바람직하게는 하나 이상의 도펀트를 추가로 더 포함할 수 있으며; 필요한 경우, 본 발명의 화학식 1의 화합물 이외의 다른 화합물을 제2 호스트 재료로 추가로 포함할 수 있다.

[0058] 상기 도펀트로는 하나 이상의 인광 도펀트가 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도펀트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 착체 화합물이 바람직하고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메탈화 착체 화합물이 더욱 바람직하며, 오르토 메탈화 이리듐 착체 화합물이 더더욱 바람직하다.

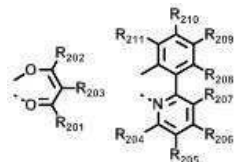
[0059] 상기 인광 도펀트는 하기 화학식 8 및 화학식 9로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0060] [화학식 8] [화학식 9]



[0061]

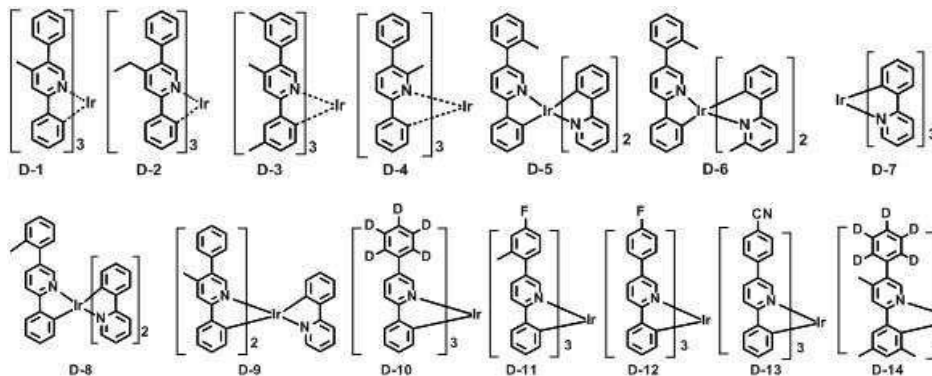
[0062] 상기 화학식 8 및 9에서, L은 하기구조에서 선택되고;



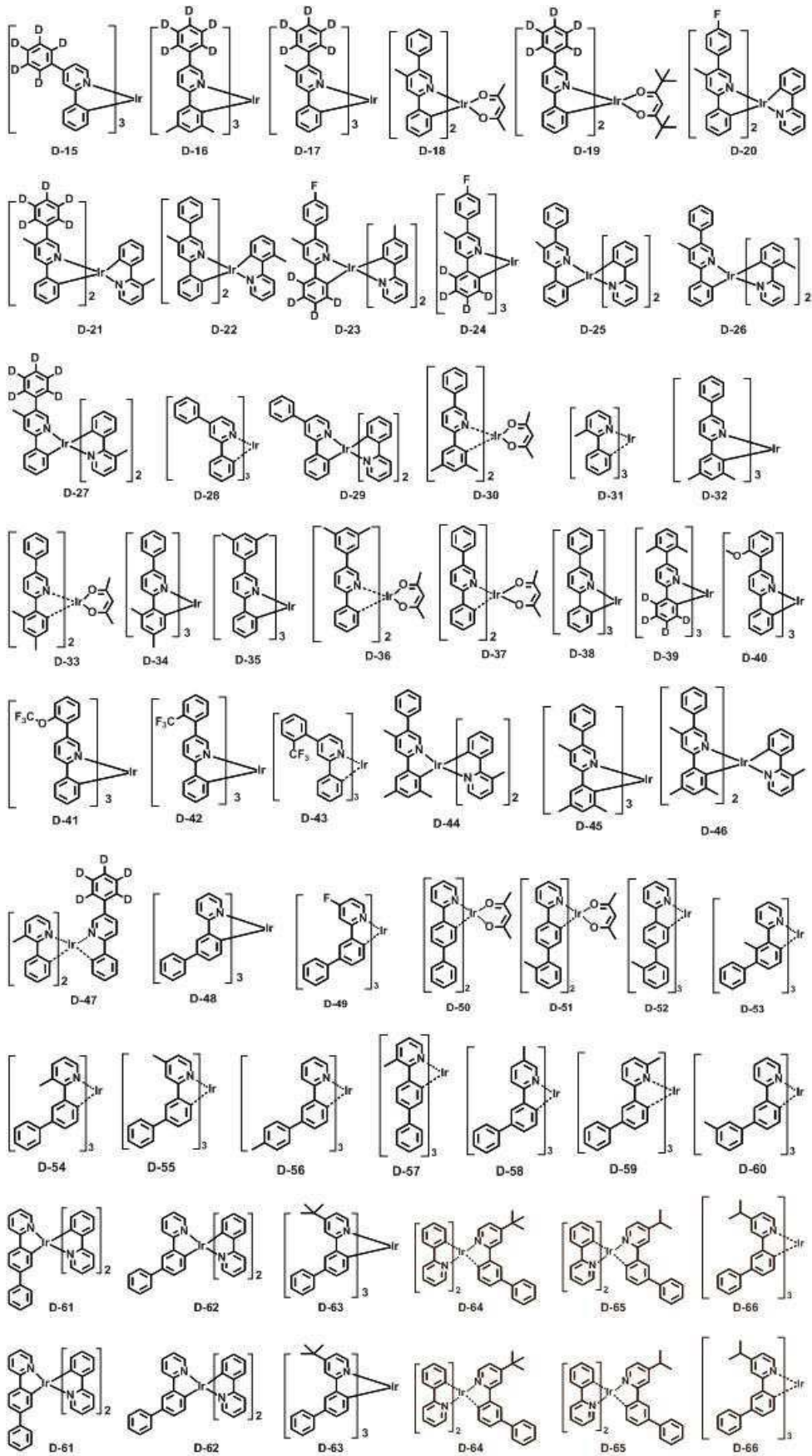
[0063]

[0064] R₁₀₀은 수소, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이며; R₁₀₁ 내지 R₁₀₉ 및 R₁₁₁ 내지 R₁₁₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 시아노, 또는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시이고; R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 또는 할로젠이 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬이며; f 및 g는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, f 또는 g가 각각 2이상의 정수인 경우 각각의 R₁₀₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; n은 1 내지 3의 정수이다.

[0065] 상기 인광 도펀트 재료의 구체적인 예로는 다음과 같다.



[0066]



[0067]

본 발명은 추가의 양태로 유기전계발광소자 제조용 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 제1호스트 재료 및 제2호스트 재료를 포함하며, 상기 제1호스트 재료로 본 발명의 화합물을 포함한다. 이때 제1 호스트 재료와 제 2호

스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

[0068] 상기 제2호스트 재료는 화학식 10 및 화학식 11으로 표시되는 인광 호스트로 구성된 군으로부터 선택하여 사용할 수 있다.

[0069] [화학식 10]

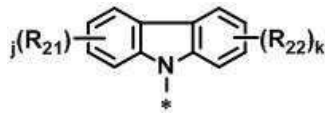
[0070] $(Cz-L_4)_h-M$

[0071] [화학식 11]

[0072] $(Cz)_i-L_4-M$

[0073] 상기 화학식 10 및 11에서,

[0074] Cz는 하기 구조이며,

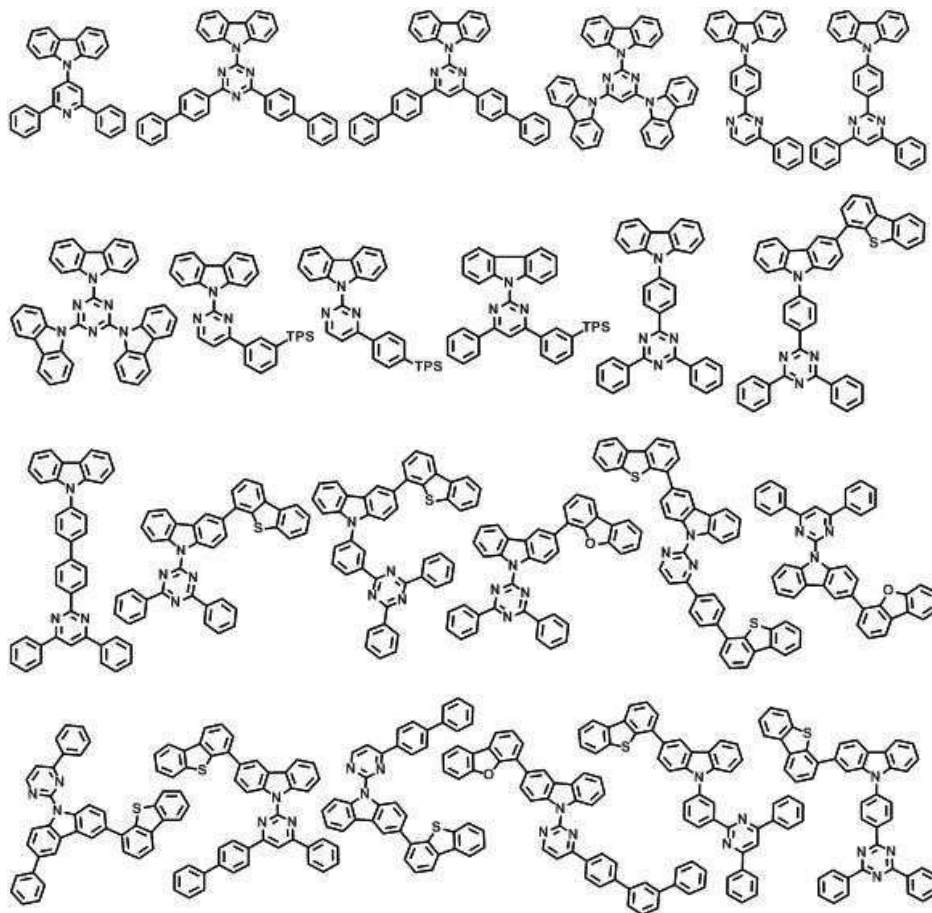


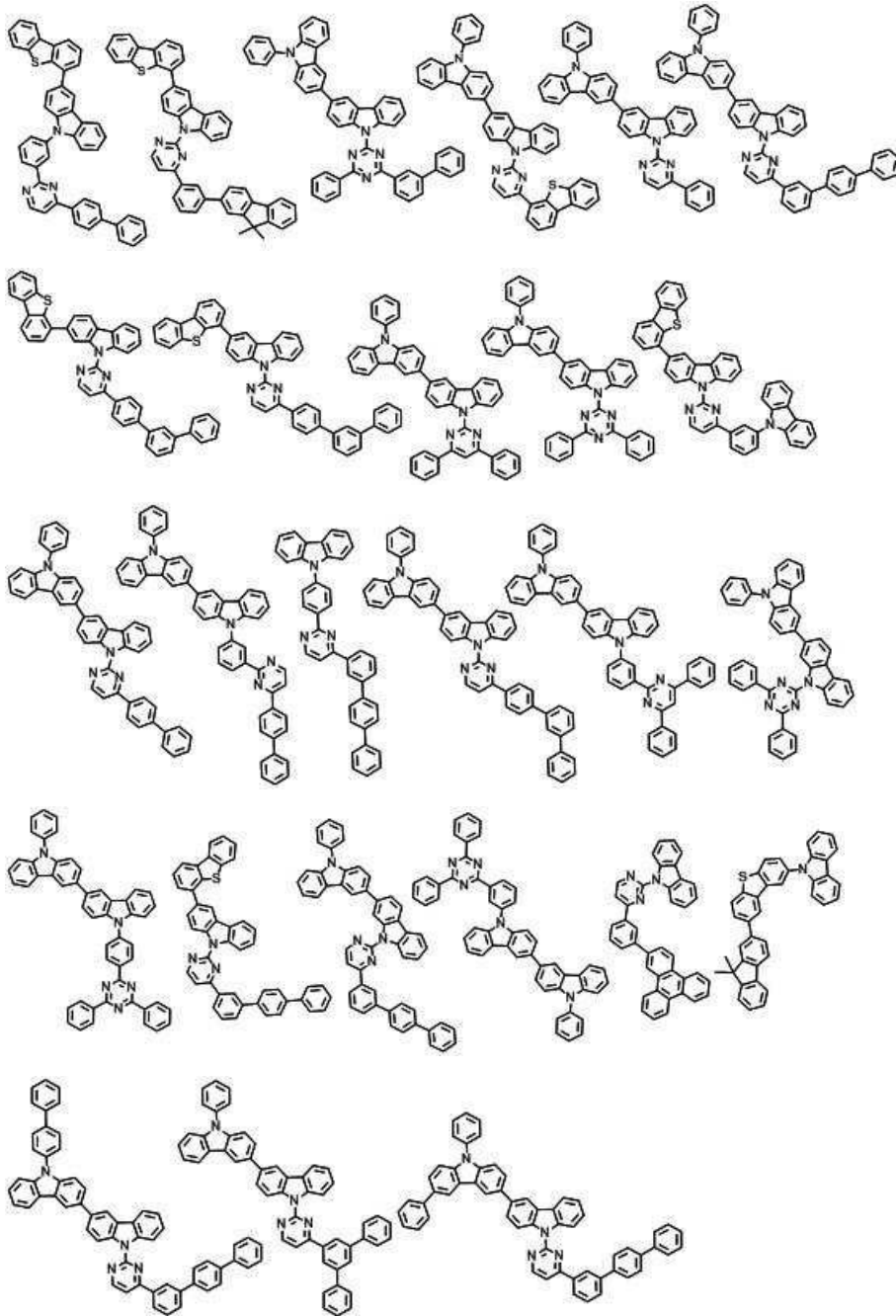
[0075]

[0076] R_{21} 및 R_{22} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴 또는 $R_{23}R_{24}R_{25}Si-$ 이며, R_{23} 내지 R_{25} 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; 각각의 R_{21} 또는 R_{22} 은 동일하거나 상이할 수 있으며; L_4 은 화학결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고; M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며; h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0077] 구체적으로 상기 제2호스트 재료의 바람직한 예로는 다음과 같다.

[0078]





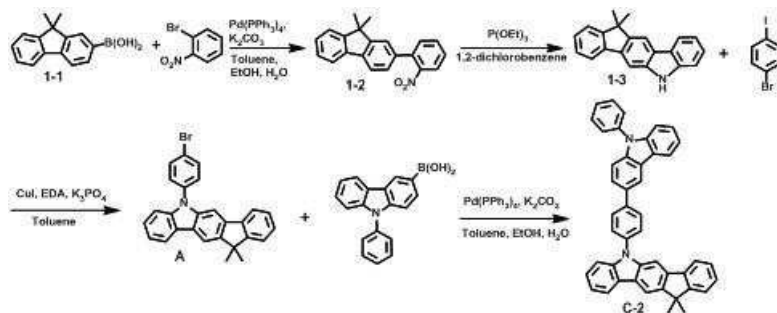
- [0079] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 본 발명의 유기전계발광소자용 조성물 및 인광 도판트 재료를 포함하며, 상기 유기전계발광소자용 조성물은 호스트 재료로 사용된다.
- [0080] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 유기물층에 화학식 1의 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란타넘계열금속 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.
- [0082] 또한, 본 발명의 상기 유기 전계 발광 소자는 본 발명의 화합물 이외에 당업계에 알려진 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 발광층 하나 이상을 더 포함함으로써 백색 발광을 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 황색 또는 오렌지색 발광층을 더 포함할 수도 있다.
- [0083] 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 구소 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 $SiO_x(1 \leq x \leq 2)$, $AlO_x(1 \leq x \leq 1.5)$, $SiON$ 또는 $SiAlON$ 등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등이 있다.

[0084] 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 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 있다.

[0085] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0086] [제조예 1] 화합물 C-2의 제조



[0087]

[0088] 화합물 1-3 제조

[0089] (9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)보론산 (화합물-1-1) 40 g (168 mmol), 2-브로모니트로벤젠 28.3 g (140 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 8.1 g (7 mmol) 및 K_2CO_3 58 g (420 mmol)을 톨루엔 1L, 에탄올 200 ml 및 물 200 ml에 넣고, 120°C로 2시간 교반 후, 반응 혼합물을 에틸아세테이트(EA)/ H_2O 로 추출하고, $MgSO_4$ 로 수분 제거 후, 감압증류하였다. 이후 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 1-2, 41 g (93%)를 얻었다. 얻어진 화합물 1-2, 41 g (130 mmol)에 1,2-디클로로벤젠 430 ml 및 $P(OEt)_3$ 430 ml를 첨가한 후 150°C로 3시간 교반하였다. 증류 장치를 이용해 1,2-디클로로벤젠을 제거한 후, 반응 혼합물을 EA/ H_2O 로 추출하였다. $MgSO_4$ 로 수분 제거 후, 감압증류 및 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 1-3, 10.3 g (28%)를 얻었다.

[0090] 화합물 A 제조

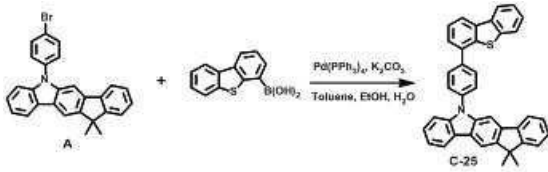
[0091] 화합물 1-3, 10.3 g (36 mmol), 4-브로모요드벤젠 11.3 g (40 mmol), CuI 3.4 g (18 mmol), K_3PO_4 23 g (108 mmol) 및 에틸렌디아민 4.9 ml (72 mmol)을 톨루엔 180 ml에 넣고, 120°C로 3.5시간 교반하였다. 반응 혼합물을 EA/ H_2O 로 위크업하고, $MgSO_4$ 로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 이후 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 A, 8.7 g (54%)를 얻었다.

[0092] 화합물 C-2제조

[0093] 화합물 A, 4.2 g (9.6 mmol), (9-페닐-9H-카바졸-3-일)보론산 3.3 g (11.5 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.5 g (0.48 mmol) 및 K_2CO_3 3.3 g (24 mmol)을 톨루엔 60 ml, 에탄올 15 ml 및 물 15 ml에 넣고, 120°C로 2시간 교반하였다. 반응 혼합물을 EA/ H_2O 로 추출하고, $MgSO_4$ 로 수분 제거 후, 감압증류하였다. 이후 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 C-2, 4 g (70%)를 얻었다.

[0094] MS/FAB 측정치 600.7; 계산치 600.26

[0095] [제조예 2] 화합물 C-25의 제조

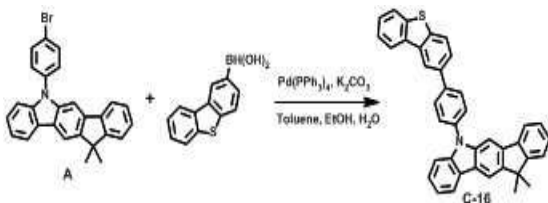


[0096]

[0097] 화합물 A, 4.5 g (10.3 mmol)과 디벤조[*b,d*]티오펜-4-일보론산 2.8 g (12.3 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.6 g (0.5 mmol) 및 K₂CO₃ 3.6 g (26 mmol)을 톨루엔 60 ml, 에탄올 15 ml 및 물 15 ml에 넣고, 120°C 로 2시간 교반하였다. 반응 혼합물을 EA/H₂O 로 추출하고, MgSO₄로 수분 제거 후, 감압증류하였다. 이후 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 C-25, 4 g (73 %)를 얻었다.

[0098] MS/FAB 측정치 541.7; 계산치 541.19

[0099] [제조예 3] 화합물 C-16의 제조

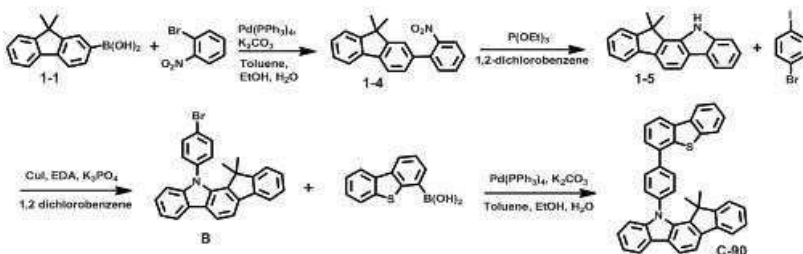


[0100]

[0101] 화합물 A, 5.0 g (11 mmol)과 디벤조[*b,d*]티오펜-4-일보론산 4g (16 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.6 g (0.5 mmol) 및 K₂CO₃ 4.5 g (33 mmol)을 톨루엔 40 ml, 에탄올 20 ml 및 물 20 ml에 넣고, 120°C 로 12시간 교반하였다. 반응 혼합물을 EA/H₂O 로 추출하고, MgSO₄로 수분 제거 후, 감압증류하였다. 이후 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 C-16, 2 g (34 %)를 얻었다.

[0102] MS/FAB 측정치 541.7; 계산치 541.19

[0103] [제조예 4] 화합물 C-90의 제조



[0104]

[0105] 화합물 B 제조

[0106] 상기의 화합물 1-3과 동일한 방법으로 화합물 1-5를 제조하여 40g(49%)를 얻었다. 이후 화합물 1-5, 33.5g(11.8mmol), 1-브로모-4-요드벤젠 67g (23.6mmol), Cu(11g, 0.177mol), 18-크라운-6 (2.5g, 0.009mol) 및 K₂CO₃(98g, 0.709mol)을 1,2-디클로로벤젠 1L에 녹인 후 화합물 A와 동일한 방법으로 제조하여, 화합물 B, 35g(68%)를 얻었다.

[0107] 화합물 C-90제조

- [0108] 화합물 B, 10.6 g (24 mmol)과 디벤조[b,d]티오펜-4-일보론산 6.6 g (29 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.6 g (1.4 mmol), K₂CO₃ 10 g (72 mmol)을 톨루엔 720 ml, 에탄올 36 ml 및 물 36 ml에 넣고, 120°C 로 5시간 교반하였다. 반응 혼합물을 EA/H₂O 로 추출하고, MgSO₄로 수분 제거 후, 감압증류하였다. 이후 컬럼크로마토그래피하여, 화합물 C-90, 8 g (60 %)를 얻었다.
- [0109] MS/FAB 측정치 541.7; 계산치 541.19
- [0110] [실시예1] 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0111] 본 발명의 발광 재료를 이용하여 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올 및 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N^{1'}-([1,1'-디비페닐]-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐벤젠-1,4-디아민) 을 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 화합물 C-2을 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 9-(3-(4,6-비페닐-1,3,5-트리아진-2-yl)페닐)-9'-페닐-9H,9'H-3,3'-비카바졸을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 합계량으로 15중량%의 양으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 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 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 합계량으로 50%중량의 양으로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10E⁻⁶ torr하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.
- [0112] 그 결과, 12.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 5550 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0113] [실시예2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0114] 정공전달층으로서 화합물 C-25을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0115] 그 결과, 15.9 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 7020 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.
- [0116] [실시예3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0117] 정공전달층으로서 N,N'-디(4-비페닐)-N,N'-디(4-비페닐)-4,4'-디아미노비페닐을 20nm 두께로 증착하고 발광층으로서 화합물 C-2와 9-(4,6-디(비페닐-4-일)-1,3,5-트리아진-2-)-9H-카바졸 두 물질을 각 다른 셀에서 같은속도로 증발시켜 합계량으로 50중량%의 양으로 도핑 함으로서 호스트로 사용하고 도판트로서 D-31을 15%중량의 양으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착한것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작 하였다.
- [0118] 그 결과, 7.3 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 3215 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다
- [0119] [실시예4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0120] 발광층으로서 화합물 C-25와 9-(4,6-디(비페닐-4-일)-1,3,5-트리아진-2-)-9H-카바졸, 두 물질을 각 다른 셀에서 같은속도로 증발시켜 합계량으로 50%중량의 양으로 도핑함으로서 호스트로 사용 한 것 외에는 실시예 3과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작 하였다.
- [0121] 그 결과, 5.2 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 2388 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다
- [0122] [비교예1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0123] 정공전달층으로서 N,N'-디(4-비페닐)-N,N'-디(4-비페닐)-4,4'-디아미노비페닐을 20nm 두께로 증착 하였고 발광

재료로서 호스트에는 4,4 '-N,N'-디카바졸-비페닐, 도판트로는 D-7을 사용하고, 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트를 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0124] 그 결과, 9.7 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 3360 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.

[0125] 본 발명에서 개발한 유기 전계 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 사용한 소자는 발광특성이 뛰어나다.