



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월17일

(11) 등록번호 10-1939552

(24) 등록일자 2019년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0151461

(22) 출원일자 2013년12월06일

심사청구일자 2017년08월09일

(65) 공개번호 10-2015-0066202

(43) 공개일자 2015년06월16일

(56) 선행기술조사문현

KR1020120127550 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

톰엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

이경주

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

김치식

경기 화성시 동탄반석로 71, 441동 1201호 (반송동, 솔빛마을쌍용예가아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

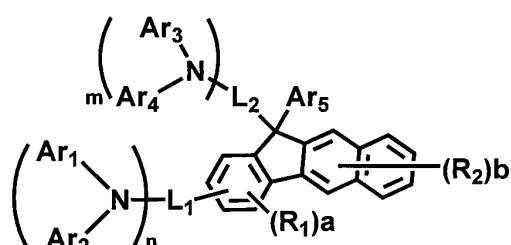
심사관 : 송이화

전체 청구항 수 : 총 7 항

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

(57) 요 약

본 발명은 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명의 유기 전계 발광 화합물을 이용하면, 전류효율 및 발광효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

안희춘

경기 수원시 영통구 영통로174번길 62, 105호 (망포동, 신흥빌라)

양수진

경기 화성시 동탄숲속로 95, 811동 1101호 (능동, 숲속마을광명메이루즈아파트)

문두현

경기 화성시 병점중앙로 204, 104동 101호 (진안동, 월드메르디앙1단지아파트)

전지송

경기 화성시 효행로1039번길 8-13, 403호 (진안동, 발렌티노빌)

조영준

경기 성남시 분당구 판교로 393, 더이지더원 204동 701호 (삼평동, 봇들마을이지더원아파트)

이태진

서울 동대문구 한천로11길 10, 109동 903호 (답십리동, 동아아파트)

(56) 선행기술조사문현

CN103187531 A*

KR1020100112903 A*

KR1020130060953 A*

KR1020140078096 A*

CN103204798 A*

CN102702075 A*

KR1020120081539 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

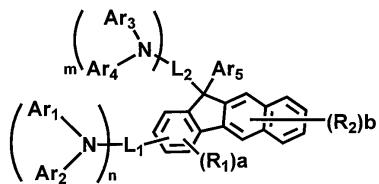
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar₁ 및 Ar₂ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고, 상기 (C6-C30)아릴의 치환체는 중수소, (C1-C4)알킬, (C6-C30)아릴, 및 디(C1-C4)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이고;

Ar₃ 및 Ar₄ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며;

Ar₅ 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬; (C1-C10)알킬, (C6-C21)아릴, (6-21원)헤테로아릴 또는 디(C6-C18)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴; 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며;

L₁ 은 단일 결합, 또는 비치환된 페닐렌이며;

L₂ 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며;

R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이고;

n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n과 m이 동시에 0이 될 수 없고;

a는 1 내지 3의 정수이고, a가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁은 동일하거나 상이할 수 있으며;

b는 1 내지 6의 정수이고, b가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₂는 동일하거나 상이할 수 있으며;

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

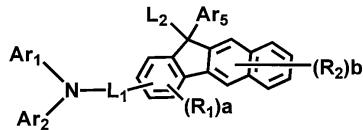
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ar₃ 및 Ar₄에서 치환 아릴 및 치환 헤테로아릴의 치환체, 상기 Ar₅에서 치환 알킬 및 치환 헤테로아릴의 치환체, 및 상기 L₂에서 치환 알킬렌, 치환 아릴렌, 및 치환 헤테로아릴렌의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 시아노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 및 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 유기 전계 발광 화합물.

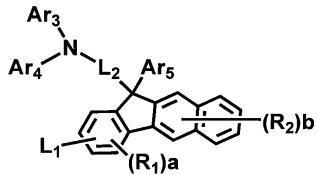
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시되는 것인, 유기 전계 발광 화합물:

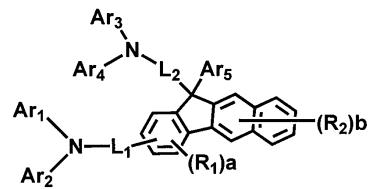
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 4에서, Ar₁ 내지 Ar₅, L₁ 및 L₂, R₁ 및 R₂, a 및 b은 제1항에서 정의된 바와 동일하다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이고, 상기 (C6-C21)아릴의 치환체는 중수소, (C1-C4)알킬, (C6-C21)아릴, 및 디(C1-C4)알킬(C6-C21)아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이고;

상기 Ar₃ 및 Ar₄은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴이고;

상기 Ar₅는 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬; (C1-C10)알킬, (C6-C21)아릴, (6-21원)헤테로아릴 또는 디(C6-C18)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴; 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴이고;

상기 L₁은 단일 결합, 또는 비치환된 페닐렌이고;

상기 L₂는 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴렌이고;

상기 R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 수소이고;

상기 n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n과 m이 동시에 0이 될 수 없고;

상기 a는 1 내지 3의 정수이고, a가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁은 동일하거나 상이할 수 있으며;

상기 b는 1 내지 6의 정수이고, b가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₂는 동일하거나 상이할 수 있으며;

상기 헤테로아릴(렌)은 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이고, 상기 (C6-C21)아릴의 치환체는 (C1-C4)알킬, (C6-C21)아릴, 및 디(C1-C4)알킬(C6-C21)아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이고;

상기 Ar_3 및 Ar_4 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이고, Ar_3 및 Ar_4 에서 (C6-C21)아릴의 치환체는 (C1-C30)알킬; (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴; 및 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상이고;

상기 Ar_5 는 비치환된 (C1-C10)알킬; (C1-C10)알킬, (C6-C21)아릴, (6-21원)헤테로아릴 또는 디(C6-C18)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴; 또는 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자를 포함하고 (C1-C10)알킬 또는 (C6-C18)아릴로 치환 또는 비치환된 (6-21원)헤테로아릴이고;

상기 L_1 은 단일 결합; 또는 비치환된 페닐렌이며;

상기 L_2 는 비치환된 (C1-C10)알킬렌; (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴렌; 또는 헤테로원자로서 산소 원자를 포함하고 (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (6-21원)헤테로아릴렌이고;

상기 R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 수소이고;

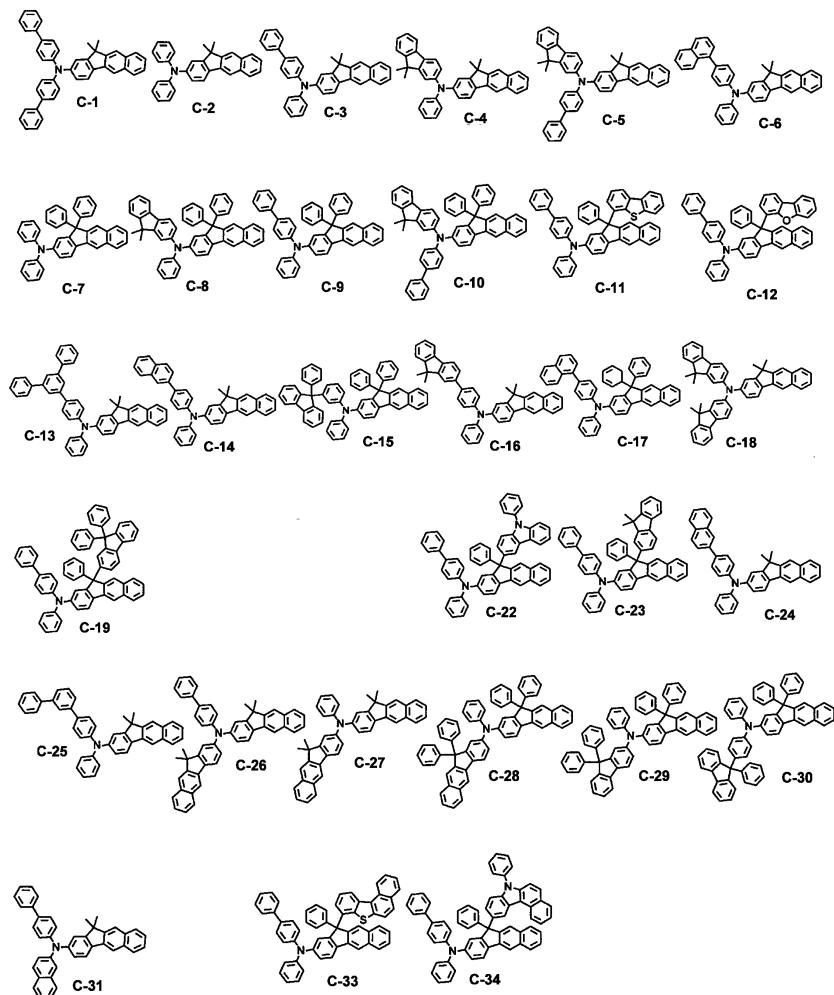
상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n 과 m 이 동시에 0이 될 수 없고;

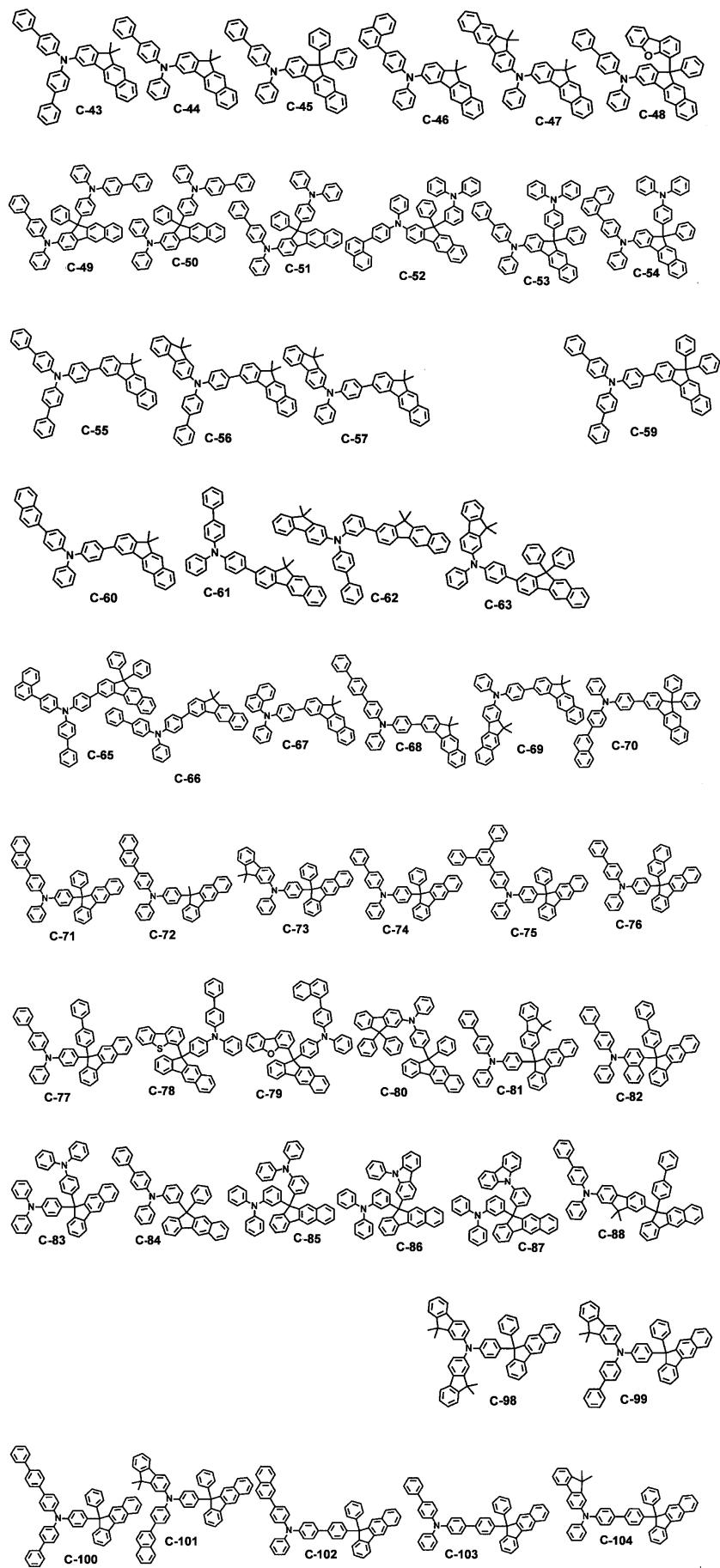
상기 a 는 1이고;

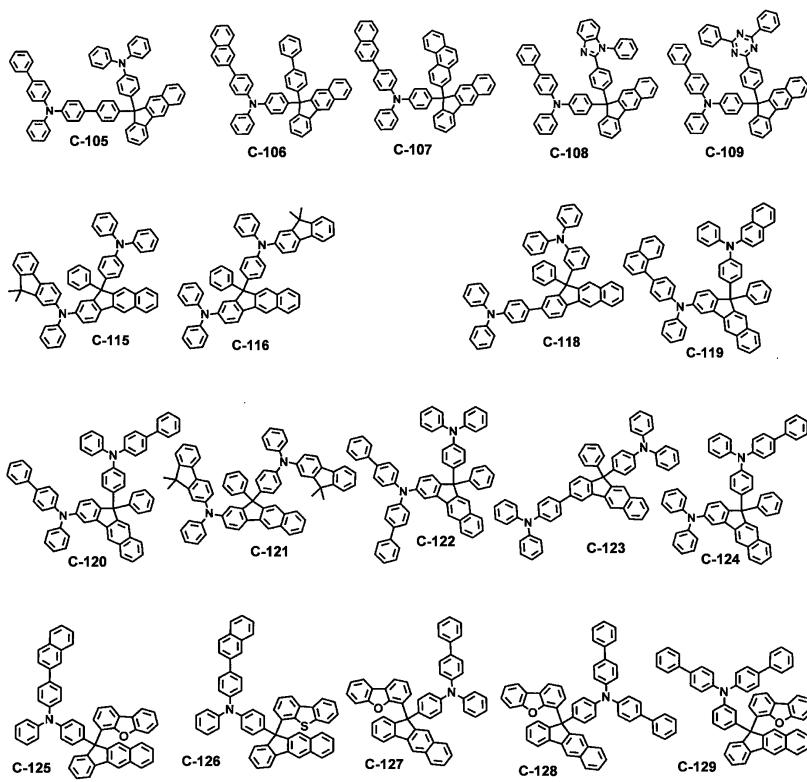
상기 b 는 1인, 유기 전계 발광 화합물.

청구항 6

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







청구항 7

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

발명의 설명

기술 분야

[0001]

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

배경 기술

[0002]

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

[0003]

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

[0004]

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

[0005]

그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 다음과 같은 단점이 있다: (1) 유리 전이온도가 낮고 열적 안정성이 낮아서, 진공 하에서 고온 증착 공정시 열화되며, 소자의 수명이 저하된다. (2) 유기 전계 발광 소자에서 전력효율 = [(π /전압) × 전류효율]의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례하는데, 인광용 호스트 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자는 형광 재료를 사용한 유기 전계 발광 소자에 비해 전류

효율(cd/A)은 높으나, 구동 전압 역시 상당히 높기 때문에 전력 효율(lm/W) 면에서 큰 이점이 없다. (3) 또한, 유기 전계 발광 소자에 사용할 경우, 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하며, 발광 효율도 여전히 개선이 요구된다.

[0006] 한편, 유기 전계 발광 소자는 이의 효율성 및 안정성을 높이기 위해 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 전자 전달층 및 전자 주입층 등을 포함하는 다층 구조로 이루어진다. 이 때, 정공 전달층 등에 포함되는 화합물의 선정이 발광층으로의 정공 전달 효율, 발광 효율 및 수명 시간과 같은 소자 특성을 향상시킬 수 있는 수단으로 인식되고 있다.

[0007] 이와 관련해, 유기 전계 발광 소자에서 정공 주입 및 전달 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 전계 발광 소자는 양자 효율 및 수명이 저하되는 문제가 있었다. 그 이유는 유기 전계 발광 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.

[0008] 한국공개특허공보 KR 2012-0029446호, 국제공개특허공보 WO 2013-065589호 및 국제공개특허공보 WO 2007-119800호는 벤조플루오렌계 치환기를 갖는 아민 유도체를 유기 전계 발광 소자용 화합물로 개시하고 있다.

[0009] 그러나, 상기 문헌에서 벤조플루오렌계 치환기는 모두 벤조[a]플루오렌 또는 벤조[c]플루오렌계의 치환기일 뿐, 벤조[b]플루오렌계 치환기를 갖는 아민 유도체는 구체적으로 개시하지 않고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 KR 2012-0029446 A (2012. 3. 26 공개)
 (특허문헌 0002) 국제공개특허공보 WO 2013-065589 A1 (2013. 5. 10 공개)
 (특허문헌 0003) 국제공개특허공보 WO 2007-119800 A1 (2007. 10. 25 공개)

발명의 내용

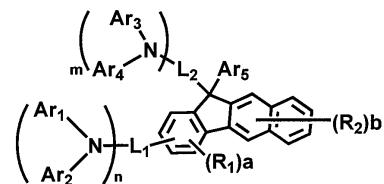
해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 전류효율 및 발광효율이 우수한 유기 전계 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

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

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] Ar₁ 내지 Ar₄은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아

릴이며; Ar_1 과 Ar_2 는 융합하여 고리를 형성 할 수 있으며;

- [0017] Ar_5 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며;
- [0018] L_1 은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며;
- [0019] L_2 는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며;
- [0020] R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, $-N(R_{11})(R_{12})$, $-Si(R_{13})(R_{14})(R_{15})$, $-S(R_{16})$, $-O(R_{17})$, 시아노, 니트로, 또는 하이드록시이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;
- [0021] R_{11} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;
- [0022] n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n 과 m 이 동시에 0이 될 수 없고;
- [0023] a 는 1 내지 3의 정수이고, a 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 은 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0024] b 는 1 내지 6의 정수이고, b 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있으며;
- [0025] 상기 헤테로아릴(렌)은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고;
- [0026] 상기 헤테로시클로알킬은 O, S 및 N에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 전류효율 및 발광효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 본원의 유기 전계 발광 화합물의 기본 골격을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.
- [0029] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물, 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 재료 및 상기 유기 전계 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [0030] 상기 화학식 1로 표시되는 유기 전계 발광 화합물에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 본 발명에 기재되어 있는 "알킬"의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 이소부틸 및 tert-부틸 등이 있다. 본원에서 "알케닐"의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 "알키닐"의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 "시클로알킬"의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 "(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 0,

S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라하이드로피란 등이 있다. 본원에서 "아릴(렌)"은 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 예로서 폐닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 비나프틸, 폐닐나프틸, 나프틸페닐, 플루오레닐, 폐닐플루오레닐, 벤조플루오레닐, 디벤조플루오레닐, 폐난트레닐, 폐닐페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 폐레닐, 테트라세닐, 폐릴레닐, 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 아릴기를 의미한다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일 환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 폐라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라잔일, 폐리딜, 비폐리딜, 폐라진일, 폐리미딜, 폐리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 나프토푸란일, 나프토티오펜일, 벤조나프토푸란일, 벤조나프토티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인돌리닐, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 폐녹사진일, 폐난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 "할로겐"은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

[0032]

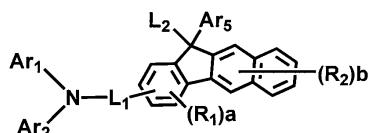
본 발명에 기재되어 있는 "치환 또는 비치환"이라는 기재에서 '치환'은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기 (즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식 1의 상기 Ar_1 내지 Ar_5 , L_1 내지 L_2 , R_1 및 R_2 , 및 R_{11} 내지 R_{17} 에서 치환 알킬(렌), 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 치환 헤테로시클로알킬, 및 치환 아르알킬의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로겐, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, (3-7 원) 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 디(C1-C30)알킬아미노, (C1-C30)알킬로 치환 또는 비치환된 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, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 하이드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미하고, 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C21)아릴, (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴, 및 디(C6-C21)아릴아미노로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다.

[0033]

본원 발명의 한 양태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 4 중 어느 하나로 표시될 수 있고, 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시될 수 있다.

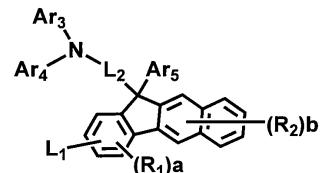
[0034]

[화학식 2]



[0035]

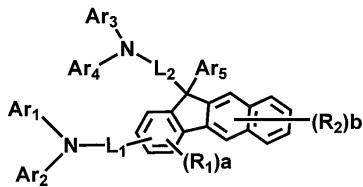
[화학식 3]



[0037]

[0038]

[화학식 4]



[0039]

[0040]

상기 화학식 2 내지 4에서, Ar₁ 내지 Ar₅, L₁ 내지 L₂, R₁ 및 R₂, a 및 b은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.

[0041]

상기 화학식 1 내지 4에서, 상기 Ar₁ 내지 Ar₄은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, Ar₁과 Ar₂는 융합하여 고리를 형성 할 수 있으며; 바람직하게는 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴 또는 치환 또는 비치환 (5-21원)헤테로아릴이고, Ar₁과 Ar₂는 융합하여 고리를 형성할 수 있으며; 더 바람직하게는, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이고, 여기서 상기 (C6-C21)아릴의 치환체는 (C1-C30)알킬, (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 및 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, Ar₁과 Ar₂는 융합하여 고리를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 Ar₁ 내지 Ar₄은 각각 독립적으로 폐닐, 비폐닐, 터폐닐, 나프틸, 플루오레닐, 또는 벤조플루오레닐일 수 있고, 이들은 각각 독립적으로, (C1-C4)알킬, 폐닐, 나프틸, 플루오레닐, 9,9-디메틸-9H-플루오레닐, 피리딜, 이소퀴놀리닐, 퀴나졸리닐, 9-폐닐카바졸릴, 디벤조티오펜일 및 디벤조푸란일로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상으로 치환될 수 있고, Ar₁과 Ar₂는 융합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0042]

상기 Ar₅는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이며; 바람직하게는 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴이다. 더 바람직하게는, Ar₅는 비치환된 (C1-C10)알킬; (C1-C10)알킬, (C6-C21)아릴, (6-21원)헤테로아릴 또는 디(C6-C18)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴; 또는 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자를 포함하고 (C1-C10)알킬 또는 (C6-C18)아릴로 치환 또는 비치환된 (6-21원)헤테로아릴일 수 있다. 구체적으로는, Ar₅는 (C1-C4)알킬; (C1-C4)알킬, 폐닐, 카바졸릴, 디페닐트리아진일, 폐닐벤즈이미다졸릴 또는 디페닐아미노로 치환 또는 비치환된, 폐닐, 비폐닐, 나프틸, 폐난트레닐 또는 플루오레닐; 폐닐로 치환 또는 비치환된, 카바졸릴, 벤조카바졸릴, 디벤조티오펜일, 벤조나프토토티오펜일, 또는 디벤조푸란일일 수 있다.

[0043]

상기 L₁은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이고; 바람직하게는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴렌이다. 더 바람직하게는 상기 L₁은 단일 결합; (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴렌; 또는 헤테로원자로서 질소 원자를 포함하고 (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (5-18원)헤테로아릴렌이다. 구체적으로는, 상기 L₁은 단일 결합, 폐닐 또는 피리미딜이다.

[0044]

상기 L₂는 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴렌이며; 바람직하게는 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴렌이다. 더 바람직하게는 상기 L₂는 비치환된 (C1-C10)알킬렌; (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴렌; 또는 헤테로원자로서 산소 원자를 포함하고 (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (6-21원)헤테로아릴렌이다. 구체적으로는, 상기 L₂는 (C1-C4)알킬, 폐닐, 비폐닐, 나프틸, 플루오레닐, 9,9-디메틸-9H-플루오레닐, 또는 디벤조푸란일이다.

[0045]

상기 R₁ 및 R₂은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -N(R₁₁)(R₁₂), -Si(R₁₃)(R₁₄)(R₁₅), -S(R₁₆), -O(R₁₇), 시아노, 니트로, 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 연결되어 (3-30

원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; 상기 R_{11} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (3-7원)헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나; 인접한 치환체와 연결되어 (3-30원) 단일환 또는 다환의 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤�테로원자로 치환될 수 있다. 바람직하게는, R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴, 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이다. 더 바람직하게는, R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 수소; 비치환된 (C6-C18)아릴; 헤�테로원자로서 질소 원자를 포함하고 비치환된 (6-18원)헤테로아릴; 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고; 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C6-C18)아릴이다. 구체적으로는, 상기 R_1 및 R_2 은 수소, 페닐, 퍼리딜, 퍼리미딜, 디페닐아미노 또는 페닐나프틸아미노이다.

[0046] 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n 과 m 이 동시에 0이 될 수 없다.

[0047] 상기 a 는 1 내지 3의 정수이고, a 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 은 동일하거나 상이할 수 있으며; 바람직하게는 a 는 1이다.

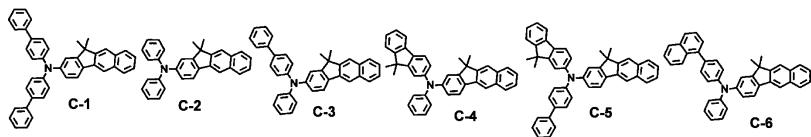
[0048] 상기 b 는 1 내지 6의 정수이고, b 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있으며; 바람직하게는 b 는 1이다.

[0049] 본원 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1 내지 4에서, 상기 Ar_1 내지 Ar_4 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환 (C6-C21)아릴 또는 치환 또는 비치환 (5-21원)헤테로아릴이고, Ar_1 과 Ar_2 는 융합하여 고리를 형성할 수 있으며; 상기 Ar_5 는 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴이고; 상기 L_1 은 단일 결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴렌이고; 상기 L_2 는 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴렌이고; 상기 R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 (C1-C20)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴, 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고; 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이며; 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n 과 m 이 동시에 0이 될 수 없고; 상기 a 는 1 내지 3의 정수이고, a 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 은 동일하거나 상이할 수 있으며; 상기 b 는 1 내지 6의 정수이고, b 가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_2 는 동일하거나 상이할 수 있으며; 상기 헤테로아릴(렌)은 N, O 및 S로부터 선택된 하나 이상의 헤�테로원자를 포함한다.

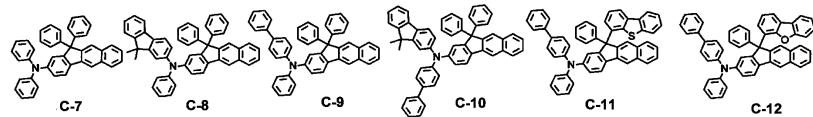
[0050] 본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1 내지 4에서, 상기 Ar_1 내지 Ar_4 은 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴이고, 여기서 상기 (C6-C21)아릴의 치환체는 (C1-C30)알킬, (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C21)아릴, 및 (C6-C12)아릴로 치환 또는 비치환된 (5-21원)헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, Ar_1 과 Ar_2 는 융합하여 고리를 형성할 수 있고; 상기 Ar_5 는 비치환된 (C1-C10)알킬; (C1-C10)알킬, (C6-C21)아릴, (6-21원)헤테로아릴 또는 디(C6-C18)아릴아미노로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴; 또는 N, O 및 S로부터 선택된 헤�테로원자를 포함하고 (C1-C10)알킬 또는 (C6-C18)아릴로 치환 또는 비치환된 (6-21원)헤테로아릴일 수 있고; 상기 L_1 은 단일 결합; (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴렌; 또는 헤테로원자로서 질소 원자를 포함하고 (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (5-18원)헤테로아릴렌이고; 상기 L_2 는 비치환된 (C1-C10)알킬렌; (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (C6-C18)아릴렌; 또는 헤테로원자로서 산소 원자를 포함하고 (C1-C10)알킬로 치환 또는 비치환된 (6-21원)헤테로아릴렌이고; 상기 R_1 및 R_2 은 각각 독립적으로 수소; 비치환된 (C6-C18)아릴; 헤테로원자로서 질소 원자를 포함하고 비치환된 (6-18원)헤테로아릴; 또는 $-N(R_{11})(R_{12})$ 이고; 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 각각 독립적으로 비치환된 (C6-C18)아릴이고; 상기 n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 1의 정수이고, 단, n 과 m 이 동시에 0이 될 수 없고; 상기 a 는 1이고; 상기 b 는 1이다.

[0051]

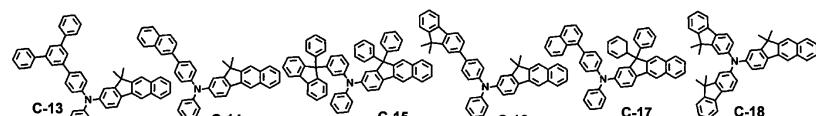
상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.



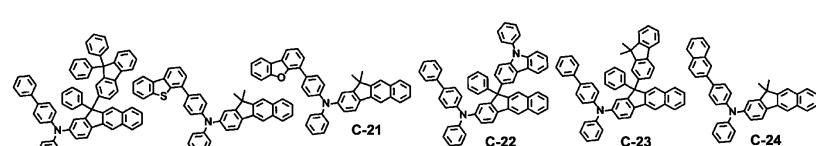
[0052]



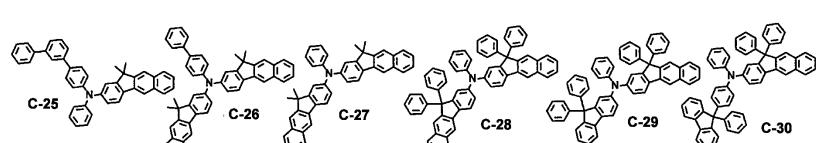
[0053]



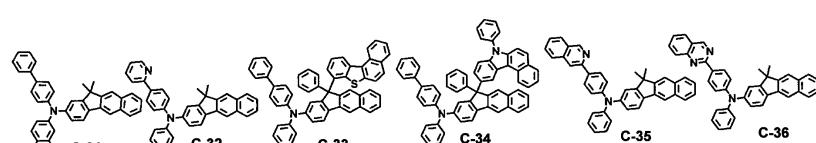
[0054]



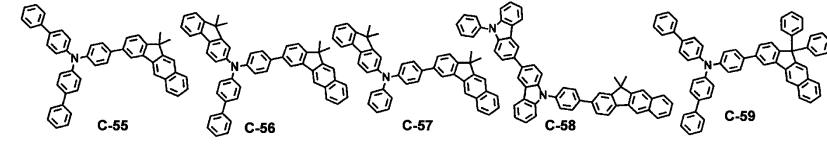
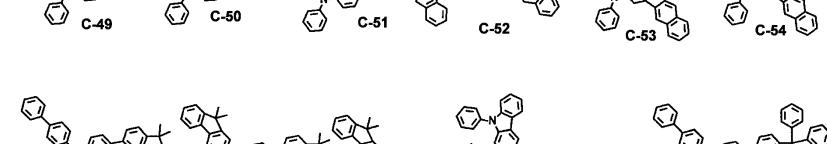
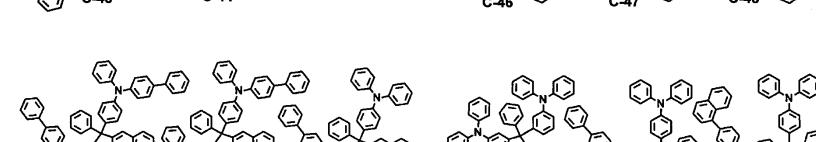
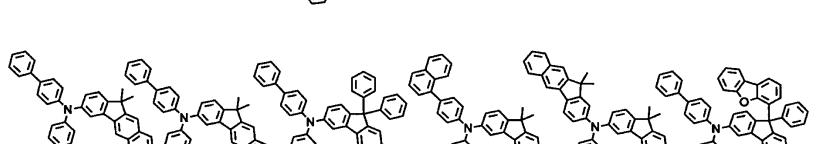
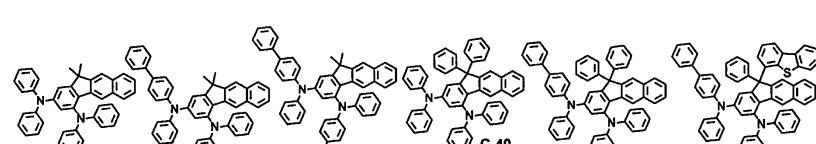
500551

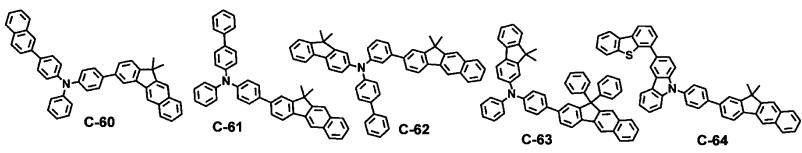


100561

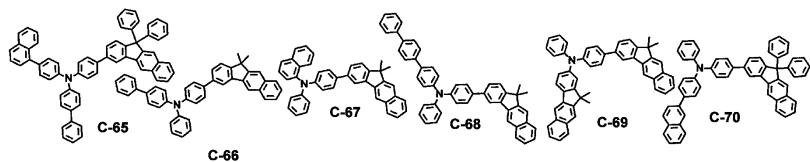


100571

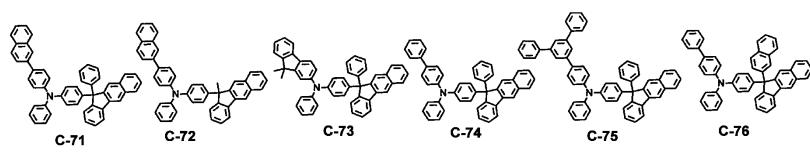




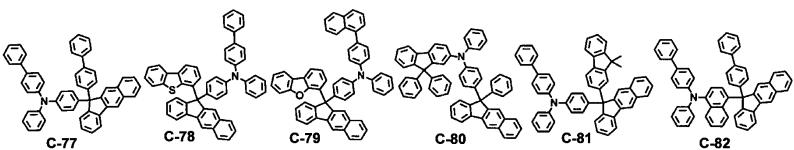
[0062]



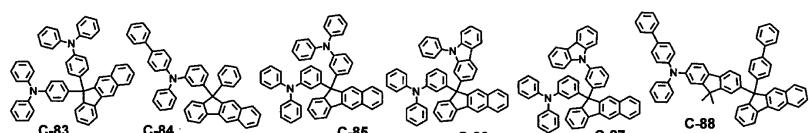
[0063]



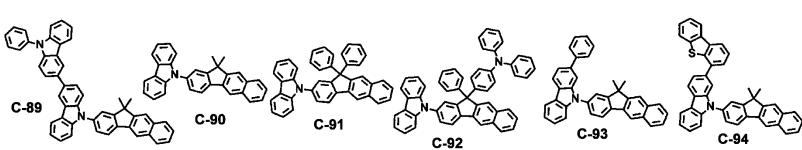
[0064]



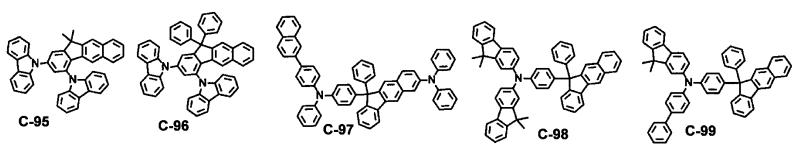
[0065]



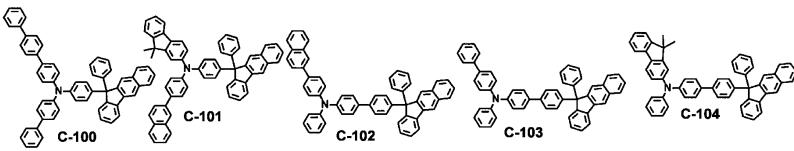
[0066]



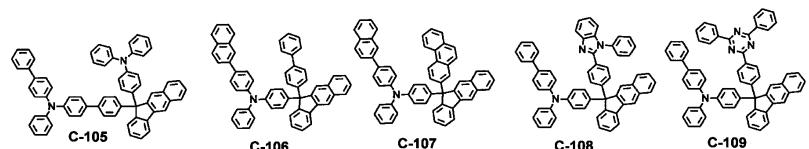
[0067]



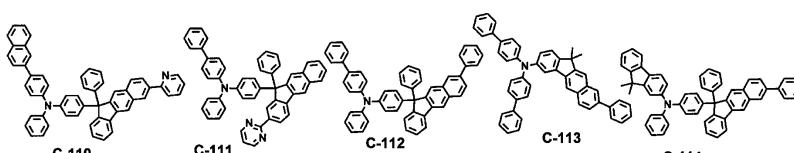
[0068]



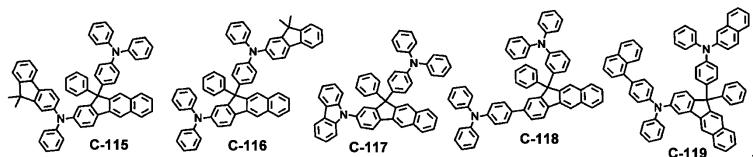
[0069]



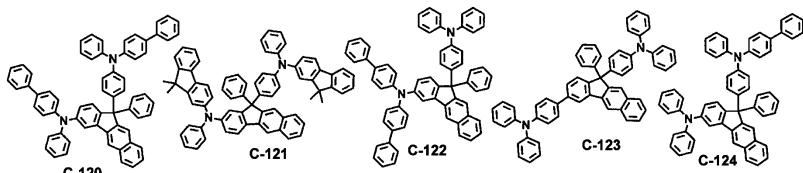
[0070]



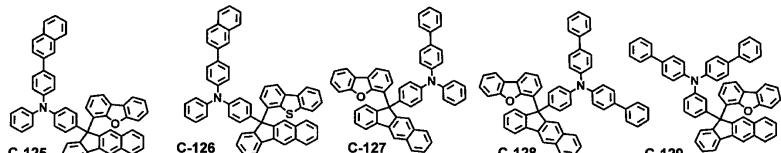
[0071]



[0072]



[0073]

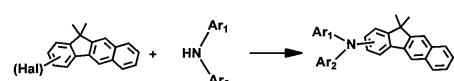


[0074]

본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물은 당업자에게 공지된 합성 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면 하기 반응식 1 및 2에 나타난 바와 같이 제조할 수 있다.

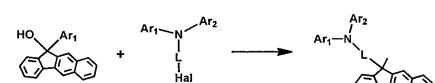
[0075]

[반응식 1]



[0077]

[반응식 2]



[0078]

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

[0081]

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

[0082]

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

[0083]

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

[0084]

본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 발광층 및 정공전달층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 정공전달층에 사용될 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 정공전달 재료로서 포함될 수 있다. 발광층에 사용될 경우, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물은 호스트 재료로서 포함될 수 있다.

[0085]

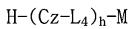
본 발명의 유기 전계 발광 화합물이 정공전달 재료로서 포함될 경우, 발광층은 공지의 발광 재료를 포함하거나, 상기 정공 전달 재료로서 사용된 본 발명의 화합물 이외의 다른 본 발명의 화합물을 발광 재료로서 포함할 수 있다. 상기 공지의 발광 재료는 공지의 호스트 재료일 수 있고, 여기에 하나 이상의 도판트를 더 포함할 수 있다. 상기 공지의 호스트 재료는 공지의 형광 또는 인광 호스트 재료일 수 있다.

[0086]

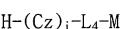
또한, 본 발명의 유기 전계 발광 화합물이 발광층의 호스트 재료(제1 호스트 재료)로서 포함되는 경우, 여기에 하나 이상의 도판트를 더 포함할 수 있다. 또한, 제2 호스트 재료를 더 포함할 수 있고, 이 때, 제1 호스트 재료와 제2호스트 재료의 중량비는 1:99 내지 99:1 범위이다.

[0087] 상기 공지의 호스트 재료 또는 제2 호스트 재료로서 하기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 발광 효율 면에서 특히 바람직하다.

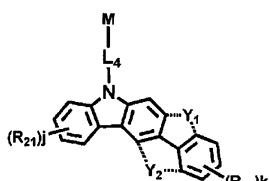
[0088] [화학식 5]



[0089] [화학식 6]



[0090] [화학식 7]

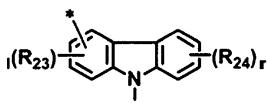


[0091]

[0092] 상기 화학식 3 내지 5에서,

[0093]

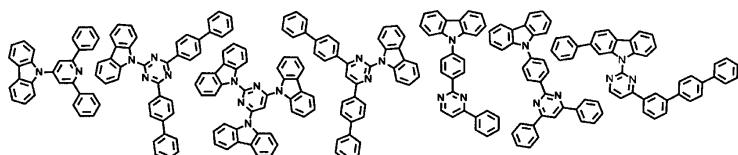
Cz는 하기 구조이며,



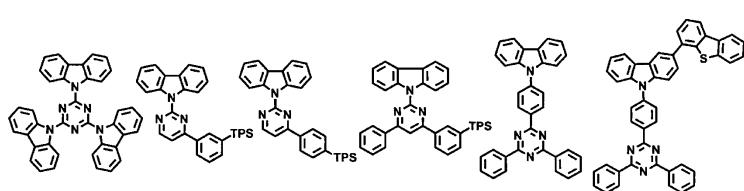
[0094]

R₂₁ 내지 R₂₄은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴 또는 R₂₅R₂₆R₂₇Si-이며, R₂₅ 내지 R₂₇는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴이고; L₄은 단일결합, 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; Y₁ 및 Y₂는 -O-, -S-, -N(R₃₁)-, -C(R₃₂)(R₃₃)-이고, Y₁과 Y₂가 동시에 존재하는 경우는 없으며; R₃₁ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (5-30원)헤테로아릴이고, R₃₂ 및 R₃₃은 동일하거나 상이할 수 있으며; h 및 i는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고, j, k, l 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, h, i, j, k, l 또는 r이 2 이상의 정수인 경우 각각의 (Cz-L₄), 각각의 (Cz), 각각의 R₂₁, 각각의 R₂₂, 각각의 R₂₃ 또는 각각의 R₂₄는 동일하거나 상이할 수 있다.

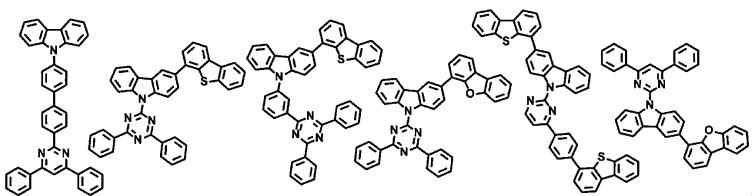
[0095] 구체적으로 상기 호스트 재료의 바람직한 예는 다음과 같다.



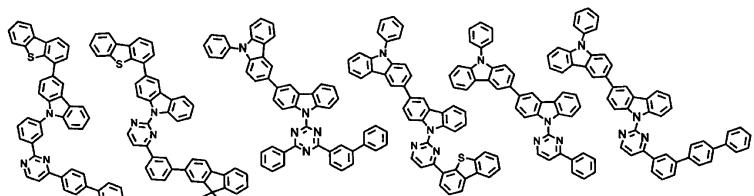
[0096]



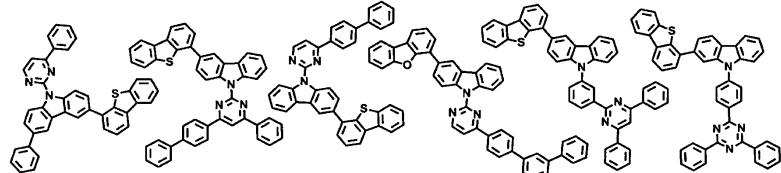
[0097]



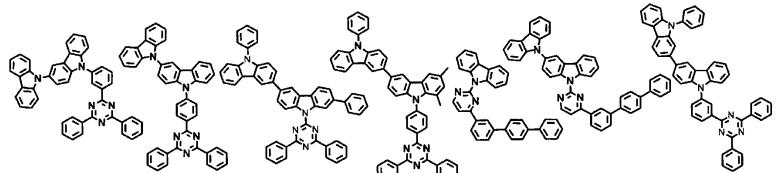
[0101]



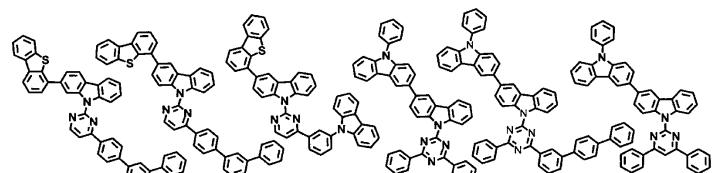
[0102]



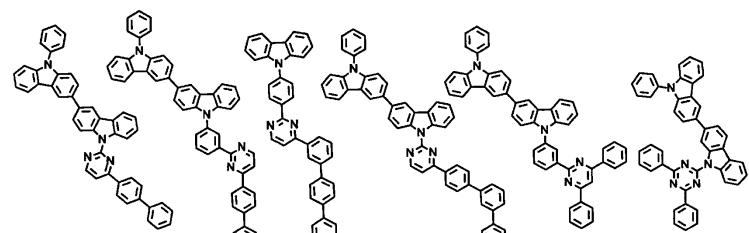
[0103]



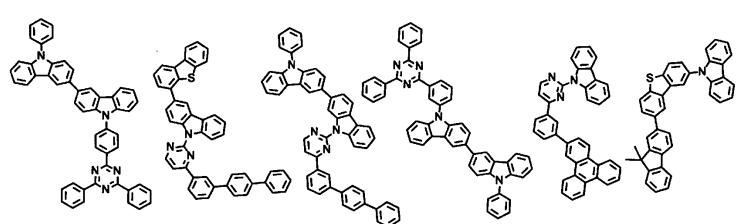
[0104]



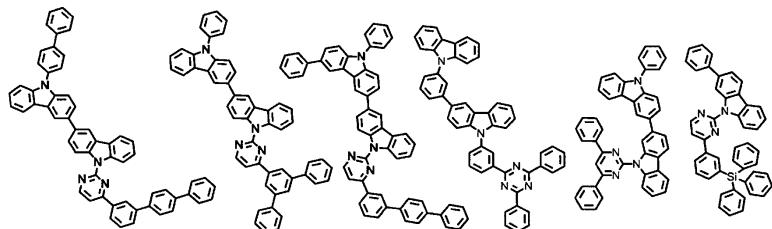
[0105]



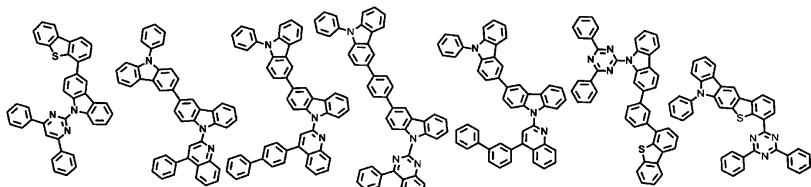
[0106]



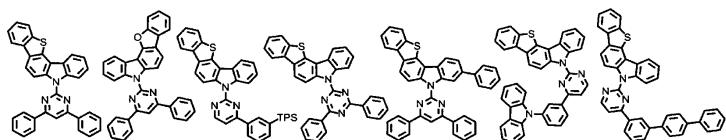
[0107]



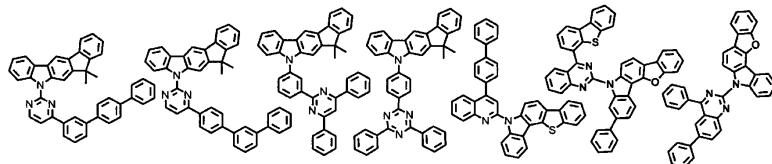
[0108]



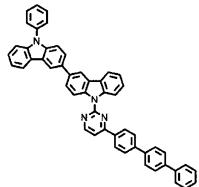
[0109]



[0110]



[0111]



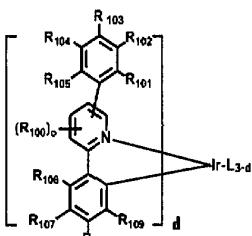
[0112]

상기 도판트로는 하나 이상의 인광 도판트가 바람직하다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 치체 화합물이 바람직하고, 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 구리(Cu) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 원자의 오르토 메틸화 치체 화합물이 더욱 바람직하며, 오르토 메탈화 이리듐 치체 화합물이 더더욱 바람직하다.

[0113]

상기 인광 도판트는 하기 화학식 8 내지 화학식 10으로 표시되는 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

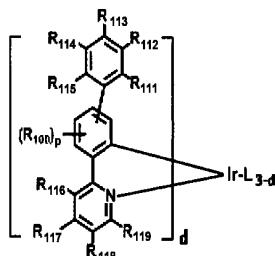
[화학식 8]



[0114]

[0117]

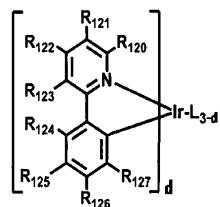
[화학식 9]



[0118]

[0119]

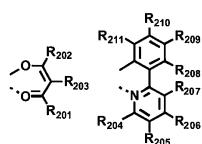
[화학식 10]



[0120]

[0121]

상기 화학식 8 내지 10에서, L은 하기구조에서 선택되고;



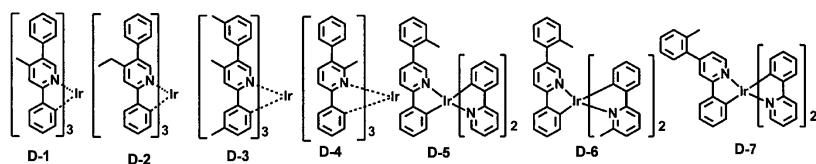
[0122]

[0123]

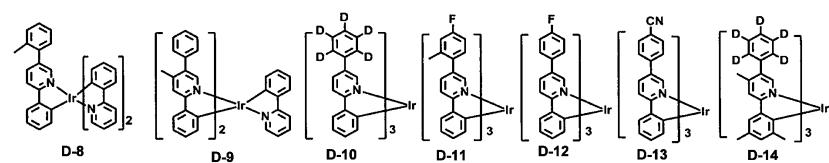
R₁₀₀은 수소, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬이며; R₁₀₁ 내지 R₁₀₉ 및 R₁₁₁ 내지 R₁₂₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 할로겐이 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬, 시아노, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)알콕시이고; R₁₂₀ 내지 R₁₂₃는 인접 치환기간 융합고리를 이뤄 퀴놀린 형성이 가능하며; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환(C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환 (C1-C30)아릴이며; R₁₂₄ 내지 R₁₂₇가 아릴기인 경우 인접기와 융합고리를 이뤄 플루오렌 형성이 가능하며; R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 또는 할로겐이 치환 또는 비치환 (C1-C30)알킬이며; o 및 p는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, o 또는 p가 각각 2이상의 정수인 경우 각각의 R₁₀₀은 서로 동일하거나 상이할 수 있고; d는 1 내지 3의 정수이다.

[0124]

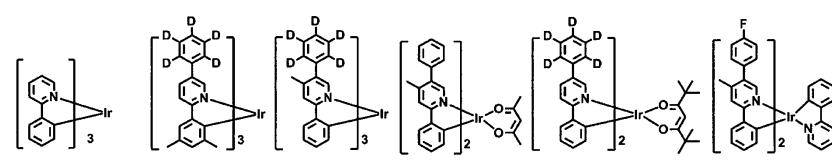
상기 인광 도판트 재료의 구체적인 예는 다음과 같다.



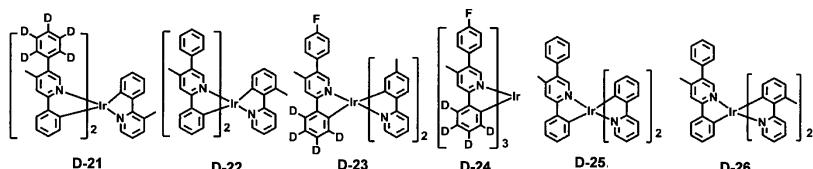
[0125]



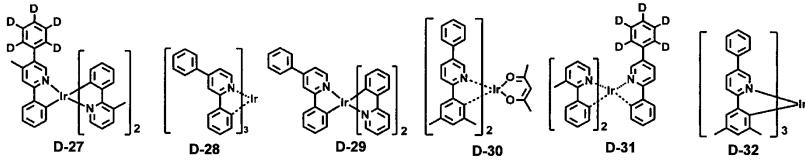
[0126]



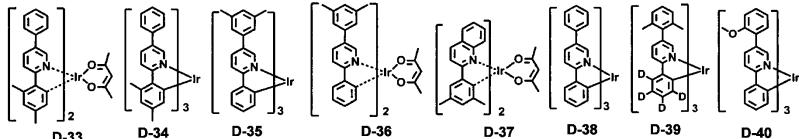
[0127]



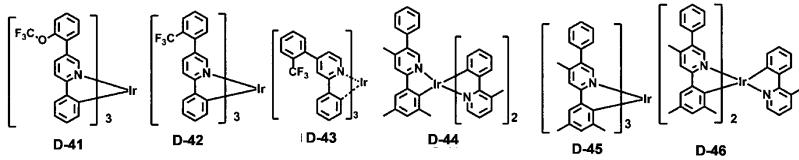
[0128]



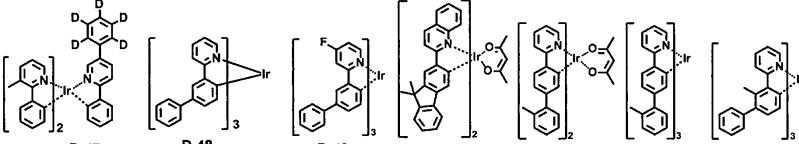
[0129]



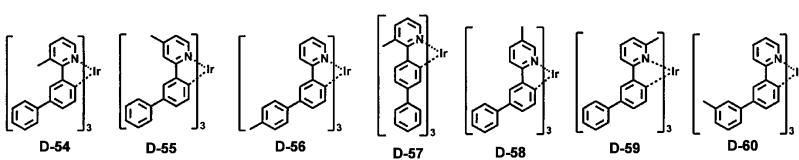
[0130]



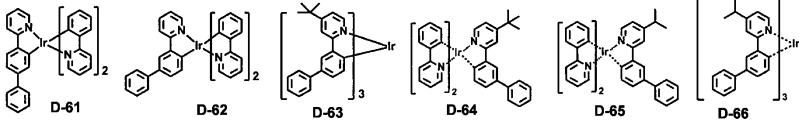
[0131]



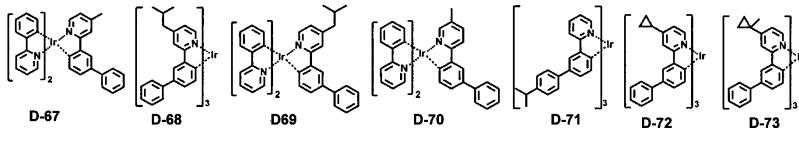
[0132]



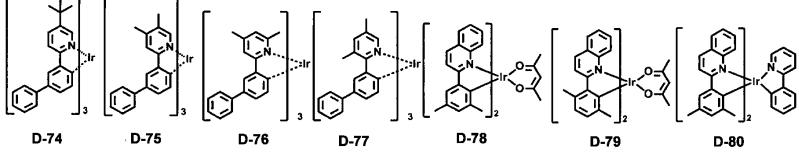
[0133]



[0134]



[0135]



[0136]

본 발명은 추가의 양태로 유기 전계 발광 소자 제조용 조성물을 제공한다. 상기 조성물은 호스트 재료 또는 정공전달층 재료로서 본 발명의 화합물을 포함한다.

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 유기 전계 발광 소자용

조성물을 포함할 수 있다.

[0139] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0140] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전계 발광 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 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.

[0141] 또한, 상기 유기물층은 상기 유기 전계 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기 발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

[0142] 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. 이전에 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.

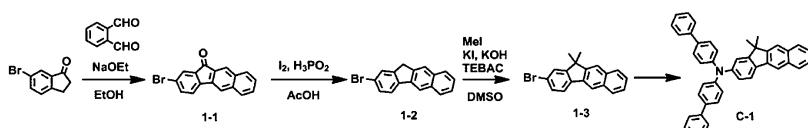
[0143] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 투이스산 및 억셉터 (acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 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.

[0144] 본 발명의 유기전계발광소자의 각종의 형성은 진공증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온플레이팅 등의 건식 성막법이나 스핀코팅, 디핑, 플로우 코팅 등의 습식 성막법 중 어느 하나의 방법을 적용할 수 있다.

[0145] 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하는데, 그 용매는 각 층의 재료가 용해 또는 분산되는 것이라면 어느 것이어도 된다.

[0146] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[실시예 1] 화합물 C-1의 제조



[0148]

화합물 1-1의 제조

[0150] 반응용기에 화합물 6-브로모인단온(50 g, 237 mmol), 프탈알데하이드 (35 g, 261 mmol) 및 에틸알콜600 mL을 넣고, 3시간 동안 환류하였다. 반응용액을 0°C로 냉각하여 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 1-1 (47 g, 64 %)를 얻었다.

[0151]

화합물 1-2의 제조

[0152] 반응용기에 요오드 (13.5 g, 53.2mmol), 하이포아인산 (25 mL, 243mmol, 50% 수용액), 아세트산 800mL을 넣고 100°C에서 30분간 교반하였다. 여기에 화합물 1-1를 천천히 적가한 후, 밤새교반하였다. 반응 용액을 상온으로

냉각하고 석출된 고체를 여과하고 차가운 메틸알콜로 씻어주어 화합물 1-2 (41.5g, 92%)을 얻었다.

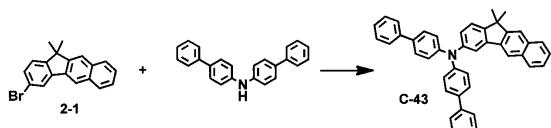
화합물 1-3의 제조

반응용기에 화합물 1-2 (39g, 132mmol), 수산화칼륨 (37g, 660mmol), 요오드화칼륨 (2.2g, 13.3mmol), 벤질트리에틸암모늄 클로라이드 (1.5g, 6.6mmol), 중류수 700mL, 디메틸실록사이드 700mL를 넣고 상온에서 15분간 교반하였다. 여기에 요오드화메틸 (37g, 330mmol)을 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 반응용액은 에틸아세테이트로 회석하고 중류수로 세척하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-3 (33 g, 77 %)를 얻었다.

화합물 C-1의 제조

반응용기에 화합물 1-3 (10g, 31 mmol), 디비페닐-4-릴아민(9.9g, 31mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(0.25g, 1.24mmol), 트리-*t*-부틸포스핀 (1mL, 3.1mmol 50% 자일렌용액), 소디움 *t*-부톡사이드 4.5g (46.5 mmol), 0-자일렌 150mL를 넣고 1시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응용액은 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-1 (9.6 g, 55%)을 얻었다. 화합물 C-1의 물성을 하기 표 1에 나타낸다.

[실시예 2] 화합물 C-43 의 제조



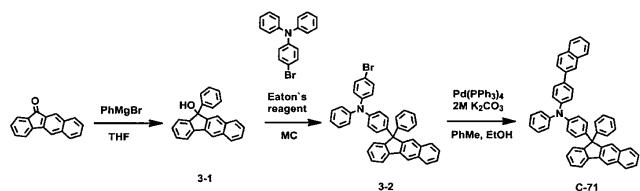
한학물 2-1의 제조

화합물 2-1은 6-브로모인단온 대신에 5-브로모인단온을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 1-1부터 1-3의 합성과 동일한 방식으로 진행하여 제조하였다.

화합물 C-43의 제조

반응용기에 화합물 2-1 (10g, 31 mmol), 디비페닐-4-릴아민(9.9g, 31mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(0.25g, 1.24mmol), 트리-t-부틸포스핀 (1mL, 3.1mmol 50% 자일렌 용액), 소디움 t-부톡사이드 (4.5g, 46.5 mmol), o-자일렌 150mL를 넣고 1시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응용액은 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-43 (10.8g, 62%)을 얻었다. 화합물 C-43의 물성을 하기 표 1에 나타낸다.

[실시예 3] 화합물 C-71 의 제조



한학문 3-1의 제조

반응 용기에 11H-벤조[b]플루오렌-11-온 (41.5 g, 181 mmol), 테트라하이드로푸란 550mL을 넣고 반응 용액을 0 °C로 냉각하여 폐닐마그네슘브로마이드 (78mL, 235 mmol, 3M 디에틸에테르 용액)을 천천히 적가하였다. 반응 용액은 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 염화암모늄 수용액으로 반응을 종류하고 에틸 아세테이트로 희석한 후, 물로 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-1 (56g, 99%)를 얻었다.

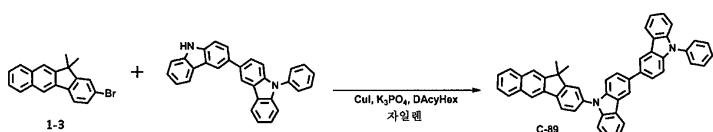
화합물 3-2의 제조

[0168] 반응용기에 화합물 3-1 (28 g, 90.3 mmol), 4-브로모트리페닐아민 (88 g, 271 mmol) 및 메틸렌클로라이드(MC) (600 mL)을 넣고, 질소 조건을 만들었다. Eaton's reagent 3mL를 천천히 적가하였다. 상온에서 2시간 교반 후, 중류수를 넣어 반응을 종료하고, 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-2 (38.9 g, 70 %)를 얻었다.

[0169] 화합물 C-71의 제조

[0170] 반응용기에 화합물 3-2 (10 g, 16.27 mmol), 2-나프틸보론산 (3.4 g, 19.5 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.7 g, 0.65 mmol), 탄산칼륨 (5.6 g, 40.7 mmol), 톨루엔 60 mL, 에탄올 20 mL을 넣고, 증류수 20 mL를 첨가한 후 120℃에서 3시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 세척하고 에틸 아세테이트로 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-71 (7.6 g, 71 %)를 얻었다. 화합물 C-71의 물성을 하기 표 1에 나타낸다.

[0171] [실시예 4] 화합물 C-89 의 제조

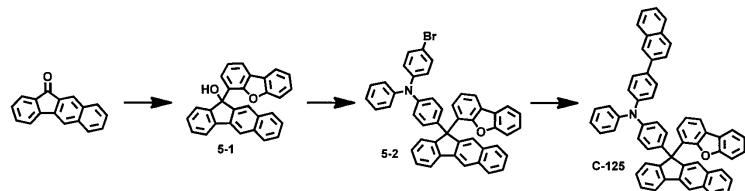


[0172]

화합물 C-89의 제조

[0174] 반응용기에 화합물 1-3 (5g, 15.4 mmol), 9-페닐-9'H-3,3'-비카바졸 (6.6g, 16.2mmol), 요오드화구리 (1.47g, 7.73mmol), 디아미노사이클로헥산 (3.7mL, 30.9mmol), 인산칼륨 (9.85g, 46.4 mmol), 0-자일렌 100mL를 넣고 2시간 동안 환류하였다. 상온으로 식힌 반응용액은 에틸 아세테이트로 희석하고 물로 여러 번 씻어주었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거하였다. 감압증류하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 4.8g (47%)의 C-89을 얻었다. 화합물 C-89의 물성을 하기 표 1에 나타낸다.

[0175] [실시예 5] 화합물 C-125 의 제조



[0176]

화합물 5-1의 제조

[0178] 반응용기에 디벤조푸란 (21 g, 127 mmol) 및 테트라하이드로푸란 330 mL 을 넣고, 질소조건을 만든 후 -78°C로 온도를 내렸다. 여기에 n-부틸리튬 50 mL (2.5 M, 115 mmol)을 천천히 적가하였다. 2시간 동안 -78°C에서 교반후, 330 mL 의 테트라하이드로푸란에 녹아있는 11H-벤조[B]플루오렌-11-온 (26 g, 115 mmol)을 천천히 적가하였다. 적가가 끝나면 반응온도를 상온으로 서서히 올려주고 밤새 교반하였다. 반응이 끝나면, 반응 용액에 염화암모늄 수용액을 넣어 반응을 종료하고, 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-1 (44 g, 96 %)를 얻었다.

[0179] 화합물 5-2의 제조

[0180] 반응용기에 화합물 5-1 (44 g, 110 mmol), 4-브로모트리페닐아민 (89 g, 276 mmol) 및 메틸렌클로라이드(MC) 550 mL을 넣고, 0°C로 온도를 내렸다. 여기에 에톤스촉매 (2.4 ml, 2.2 mmol)을 넣고 상온으로 반응온도를 올려주었다. 추가로 3시간 교반한뒤, 반응 용액에 염화암모늄 수용액을 넣어 반응을 종료하고, 메틸렌클로라이드(MC)로 추출하였다. 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 5-2(55 g, 71 %)를 얻었다.

[0181] 화합물 C-125의 제조

[0182] 반응용기에 화합물 5-2 (10 g, 14.1 mmol), 2-나프탈렌릴보론산 (2.6 g, 15.6 mmol), 테트라카스(트리페닐포스

핀)팔라듐 (0.8 g, 0.71 mmol), 탄산칼륨 (4.7 g, 34.1 mmol), 톨루엔 70 mL, 에탄올 17 mL을 넣고, 증류수 17 mL를 첨가한 후 120℃에서 3시간 교반하였다. 반응이 끝나면 증류수로 세척하고 메틸렌클로라이드(MC)로 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층을 황산마그네슘으로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 이 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 C-125 (8.4 g, 80 %)를 얻었다. 화합물 C-125의 물성을 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

| 화합물 | 수율 (%) | UV 스펙트럼 | PL 스펙트럼 | MP(℃) | MS/EIMS | |
|-------|--------|-------------|-------------|-------|---------|--------|
| | | (톨루엔에서, nm) | (톨루엔에서, nm) | | 측정값 | 계산값 |
| C-1 | 55 | 344 | 410 | 249 | 564.73 | 563.26 |
| C-43 | 62 | 344 | 417 | 137 | 564.34 | 563.26 |
| C-71 | 71 | 320 | 403 | 179 | 662.48 | 661.28 |
| C-89 | 47 | 374 | 389 | 180 | 667 | 666.83 |
| C-125 | 80 | 384 | 406 | 234 | 751.29 | 751.91 |

[0183]

[소자 제조예1] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(지오마텍 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막($10\Omega/\square$)을, 아세톤, 이소프로판알콜을 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판알콜에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N1,N1'-([1,1'-비페닐]-4,4'-디일)비스(N1-(나프탈렌-1-일)-N4,N4-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 C-1을 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 하기 [표 2]의 화합물 H-1을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-1을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 호스트와 도판트 전체에 대하여 도판트를 15%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 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은속도로 증발시켜 50%중량으로 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 $10E^{-6}$ torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0186]

그 결과, 3.5 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1500 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.

[0187]

[소자 제조예2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0188]

정공전달층으로서 C-71을 사용하고 호스트로서 하기 [표 2]의 화합물 H-2와 H-3을 사용 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0189]

그 결과, 14.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 700 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.

[0190]

[소자 제조예3] 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0191]

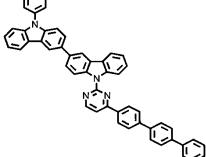
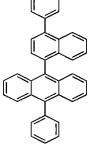
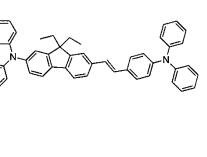
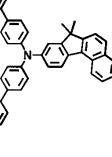
정공전달층으로서 C-89을 20nm 두께로 증착한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0192]

그 결과, 1.9 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 900 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다

- [0193] [소자 제조예4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0194] 정공전달층으로서 C-125을 사용하고 호스트로서 H-2와 H-3을 사용 한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0195] 그 결과, 25.0 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 1200 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0196] [비교예1] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0197] 정공전달층으로서 하기 [표 2]의 화합물 T-1을 20nm 두께로 증착한 것 이외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0198] 그 결과, 26.1 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 9800 cd/m^2 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0199] [비교예2] 종래의 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작
- [0200] 정공전달층으로서 T-1을 사용하고 호스트로서 H-2와 H-3을 사용 한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다.
- [0201] 그 결과, 141.2 mA/cm^2 의 전류가 흘렀으며, 2800 cd/m^2 의 청색발광이 확인되었다.
- [0202] 본 발명에서 개발한 유기 전자 재료용 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 사용한 소자는 발광특성이 뛰어나고 수명 특성이 좋다.

표 2

| H-1 | H-2 | H-3 | T-1 |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |

[0203]

도면

도면1

