(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0069237
(43) 공개일자 2014년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 265/38 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7010832
(22) 출원일자(국제) 2012년09월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년04월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/068809
(87) 국제공개번호 WO 2013/045411
국제공개일자 2013년04월04일
(30) 우선권주장
11007868.0 2011년09월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
12005988.6 2012년08월22일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 뤼 드 랑스비크 310
(72) 발명자
바스카우르, 도미니크
벨기에 베-1390 그레츠-도이소 뤼 드 라 듀브 21
모누리, 조나단
벨기에 베-1030 브뤼셀 뤼 폴 데비뉴 72/27
오르셀리, 엔리코
벨기에 베-1050 브뤼셀 뤼 지. 반 볼젬 7
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **발광 소자용 스피로바이플루오렌 화합물**

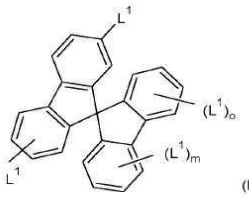
(57) 요 약

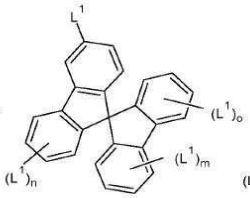
발광 소자용 신규 스피로바이플루오렌 화합물에 관한 것으로, 스피로바이플루오렌 고리계는 1개 이상의 아크리딘-유형 치환기를 포함한다.

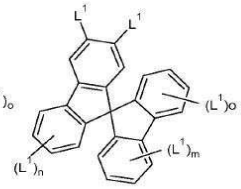
특허청구의 범위

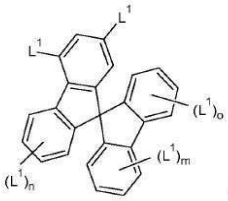
청구항 1

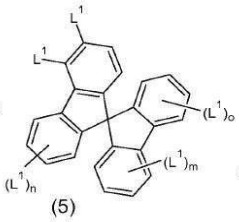
하기 화학식 (1) 내지 (12)의 화합물:

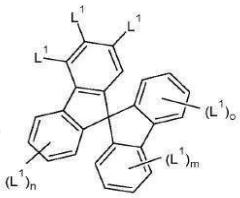

(1)

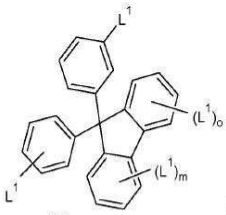

(2)

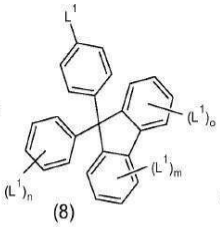

(3)

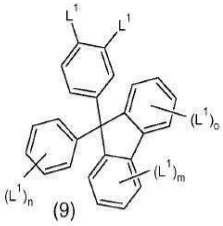

(4)

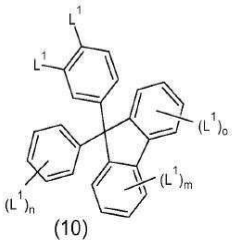

(5)

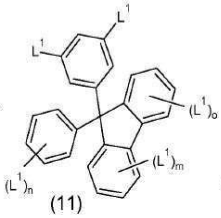

(6)

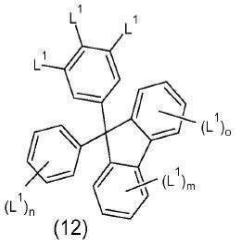

(7)


(8)


(9)


(10)


(11)

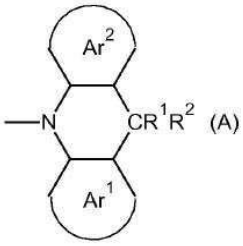

(12)

(화학식에서,

n, m 및 o는 동일하거나 상이할 수 있으며, 0 내지 3의 정수를 나타내되, 단 화학식 (1) 내지 (7)의 화합물에 대한 m 및 o 중의 적어도 하나는 영(0)이고,

각각의 페닐 고리는 L^1 리간드만 지닐 수 있거나, 또는 L^1 외의 다른 리간드에 의해 치환될 수 있으며,

각 위치에서 동일하거나 상이할 수 있는 L^1은 하기 화학식 (A)를 가짐)


(A)

(화학식에서,

R^1 및 R^2는 동일하거나 상이할 수 있으며,

수소를 나타내거나, 또는

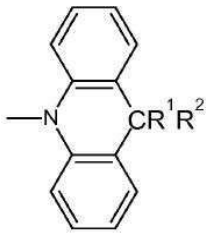
지방족기, 카보사이클릭기, 방향족기 또는 헤테로사이클릭기(이들 모두는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 이들 모두는 치환되거나 비치환될 수 있음)를 나타내거나, 또는

OR^3기, NR^4R^5기 또는 SR^6기(R^3 내지 R^6은 수소를 나타내거나, 또는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족기, 카보사이클릭기, 아릴기, 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기를 나타냄)를 나타내고,

동일하거나 상이할 수 있는 Ar^1 및 Ar^2는 4개 내지 20개의 고리 원자를 포함한 임의로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타냄).

청구항 2

제1항에 있어서, L^1은 화학식 (A-1)을 갖는 것인 화합물:



(A-1)

(화학식에서, R^1 및 R^2는 제1항에 정의된 것과 동일한 의미를 가짐).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 동일하거나 상이할 수 있는 R^1 및 R^2는 수소를 나타내거나, 또는 치환 또는 비치환된 알킬기, 카보사이클릭기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타내는 것인 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 동일하거나 상이할 수 있는 R^1 및 R^2는 OR^3, NR^4R^5 또는 SR^6을 나타내며, 이때 R^3 내지 R^6은 제1항에 정의된 것과 동일한 의미를 갖는 것인 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및 R^2는 동일하거나 상이하며, 비치환되거나, 또는 할로겐, 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 옥소, 아미노, 치환된 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택된 치환기에 의해 치환되는 것인 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서, 치환기는 할로겐, 알킬, 알콕시, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴로 이루어진 군에서 선택되는 것인 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, n, m 및 o 중 적어도 하나는 1 내지 4의 정수를 나타내는 것인 화합물.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, n, m 및 o는 영(0)인 화합물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 및/또는 R^2는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내는 것인 화합물.

청구항 10

유기 발광 소자에서의, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 11

제10항에 있어서, 발광 소자는 유기 발광 다이오드인 용도.

청구항 12

발광층에서 호스트로서의, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 용도.

청구항 13

발광층(EML)을 포함하는 유기 발광 소자(OLED)이며, 상기 발광층은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 및 발광 재료를 포함하는 것인 유기 발광 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스피로바이플루오렌-기반 화합물 및 상기 화합물을 포함하는 발광 소자에 관한 것이다.

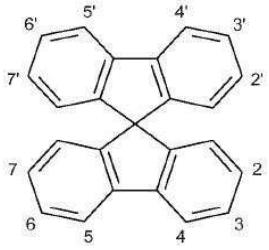
배 경 기 술

[0002] 다양한 유기 발광 소자, 특히 소(small) 유기 재료로부터의 전계발광(EL)에 기반한 유기 발광 소자에 대한 연구 및 개발이 활발하게 진행 중에 있다. 이러한 유기소자의 경우, 형태학적으로 안정적인 비정질 막을 형성하는 능력은 유기 발광 소자(OLED)용 소 재료 개발을 위한 핵심적인 요구조건이다. 그 이유는 소분자 화합물을 유기발광층에 사용하였을 때, 상기 화합물의 분자가 지나치게 작고, 분자의 구조가 지나치게 대칭적이면, 결정화 현상이 일어날 수 있기 때문이다. 따라서, 유기발광층에 적용되는 경우, 소분자 화합물은 결정화 현상과 같은 형태학적 변화에 취약하며, 일단 결정이 형성되면 OLED의 발광 특성과 사용 수명에 부정적인 영향을 미친다.

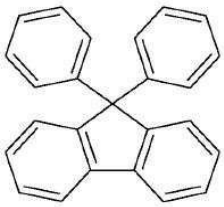
[0003] 소자가 작동하는 동안 받는 열응력은 비정질 상태에서 열역학적으로 안정적인 다결정 상태로의 상전환을 일으킬 수 있어, 소자의 현저한 열화를 야기한다. 결과적으로, 비정질 상태를 안정화시키기 위해서는 높은 유리전이온도(Tg > 150℃)를 특징으로 하는 재료를 고안하는 것이 아주 중대하다. 동작 수명을 증가시키기 위한 소자 안정성 향상을 위해, 여러 호스트 물질이 보고되었다. 특히, 스피로 결합을 가진 재료를 고안하는 일은 전기광학 기능성을 유지하는 동시에 형태학적 안정성이 개선된 OLED 재료를 얻기 위한 매우 성공적인 전략이 되어 왔다.

[0004] US2006/0141287은 2종 이상 성분의 혼합물을 함유한 고형 유기 재료를 포함하는 발광층을 개시한다. 제1 호스트 성분은 전하를 수송할 수 있는 유기 화합물이며 응결체를 형성한다. 혼합물의 제2 성분은 전하를 수송할 수 있는 유기 화합물이며, 제1 호스트 성분과 혼합되었을 때, 연속적이며 실질적으로 핀홀이 없는(무결함)층을 형성할 수 있다. 상기 참조 문헌에서는, 제2 성분으로, 치환된 플루오렌 유도체 및 스피로바이플루오렌 유도체 등과 같은 다양한 화합물을 사용하였다.

[0005] 본원에 사용된 바와 같이, 스피로바이플루오렌은 화학식 (1)의 구조적 요소를 나타내며, 이하 SBF로 지칭되는 한편; 개방 SBF는 아래의 화학식 (2)의 시스템을 나타낸다.



(1)



(2)

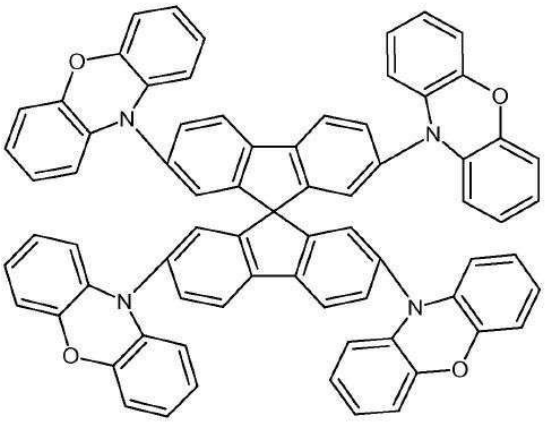
[0006]

[0007] 특히 SBF 고리계 내 "파라-위치(즉, SBF의 2, 7, 2' 또는 7' 위치)"에서 헤테로원자에 의한 치환과 관련하여, 치환된 스피로바이플루오렌 화합물에 대해 종래 기술에 폭넓게 기재되었다.

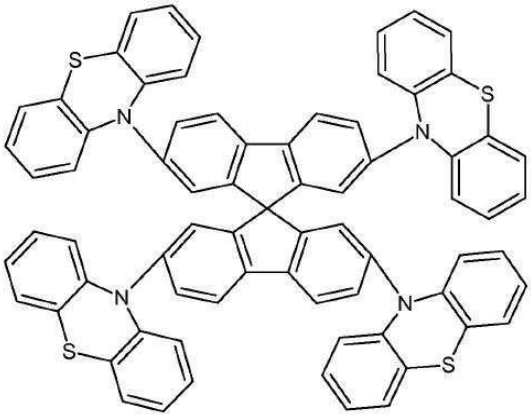
[0008] 스피로바이플루오렌 단위에 결합된 헤테로원자가 고리계의 일부인 이러한 종류의 치환된 스피로바이플루오렌 역시 기재되었다.

[0009] Salbeck et al., Chem.Rev. 2007, 107, 1011 내지 1065 페이지에는 유기 광전자 장치에 유용한 스피로 화합물이 개략적으로 잘 설명되어 있다. 이에 따라, Salbeck 저서에서의 화합물(16) 및 (17)은 다음과 같다:

[0010]



[0011]



[0012] 이들 화합물은 400 nm 미만의 흡광 최대점 및 491 내지 511 nm의 발광 최대점을 각각 가진 것으로 보고되어 있다. 효율성에 대한 자료는 제공되지 않았다.

[0013] 더 나아가 Salbeck은 상기 화합물에서 이를테면 디페닐아미노 치환기를 카바졸 리간드로 대체하면 흡광 및 발광에서 특징적인 청색 이동(단파장 이동)이 발생한다고 보고하였다. 일 예로, 치환기가 N-카바졸로 대체된 화합물은 350 nm 미만에서 흡광 최대점을 나타내고, 372 nm에서 발광 최대점을 나타낸다.

[0014] SBF 단위의 파라-위치에 디페닐아미노 치환기를 갖는 스피로바이플루오렌 화합물이 Salbeck et al.의 저서에 또 개시되어 있다. 예를 들어, 해당 저서의 화합물 42 내지 48을 참조한다.

[0015] WO 2011/06574에는 4 및 4,4'-디페닐아미노-치환된 SBF 화합물(SBF 단위의 페닐 고리들을 연결하는 직접 결합과 관련된 오르토-치환 화합물로 지칭될 수 있음)이 개시되어 있다.

[0016] 유럽특허출원 제2 312 667에는 용해도에 관한 특정 수학 등식을 충족시키는 2종 이상의 상이한 재료를 포함한 유기 전계발광 구성요소용 조성물이 개시되어 있다. 공통된 구조 특징으로서 치환된 디페닐아미노기를 갖는 적합한 재료들의 보다 많은 리스트 중에서, 3,6-비스-N,N'-디(4-tert-부틸페닐)아미노-스피로바이플루오렌은 물론 각각의 개방 SBF 유도체가 언급되었다.

발명의 내용

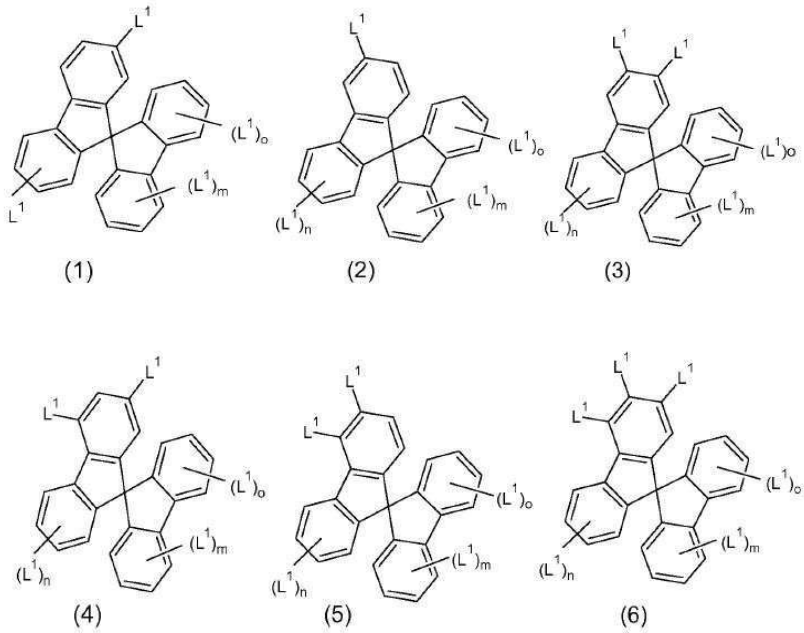
[0017] 상기 개시된 재료들 중 어느 것도, 소자의 작동 조건 하에서 기타 전기광학 및 가공처리 특성들, 이를테면 발광색, 치수안정성 등을 유지하는 동시에, OLED 적용에 필요한 모든 요구조건, 특히 고인광 효율에 적합한 에너지 준위(높은 삼중항 에너지), 높은 형태학적 안정성을 온전히 만족스러운 방식으로 충족시키지 못한다. 따라서, 위에서 지적된 모든 요구조건을 만족시킬 수 있는 새로운 호스트 재료를 개발할 필요가 있다.

[0018] 놀랍게도, 청구범위 제1항에 기재된 스피로바이플루오렌 화합물이 유기 전계발광 소자에 사용하기에 특히 적합한 특성 스펙트럼을 갖추었다는 것을 발견하였다.

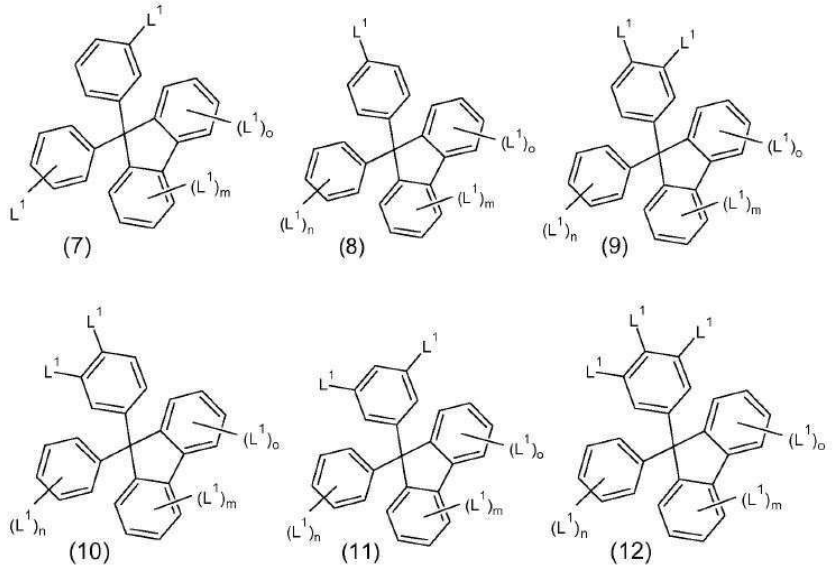
[0019] 본 발명에 따른 바람직한 화합물들을 종속항들과 하기의 상세 설명에 기술하였다.

[0020] 본 발명의 화합물은 아래의 화학식 (1) 내지 (12)를 특징으로 한다:

[0021]



[0022]



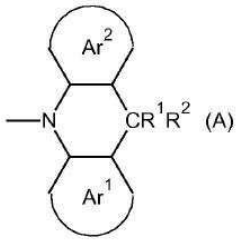
[0023]

[0024] 화학식에서,

[0025] n, m 및 o는 동일하거나 상이할 수 있으며, 0 내지 3의 정수를 나타내되, 단 화학식 (1)의 화합물에 대한 m 및 o 중의 적어도 하나는 영(0)이고,

[0026] 각각의 페닐 고리는 L^1 리간드만 지닐 수 있거나, 또는 L^1 외의 다른 리간드에 의해 치환될 수 있으며,

[0027] 각 위치에서 동일하거나 상이할 수 있는 L^1은 하기 화학식 (A)를 가진다.



[0028]

[0029] (화학식에서,

[0030] R^1 및 R^2는 각 위치에서 동일하거나 상이할 수 있으며,

[0031] 수소를 나타내거나, 또는

[0032] 지방족기, 카보사이클릭기, 방향족기 또는 헤테로사이클릭기(이들 모두는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 포함할 수 있고, 이들 모두는 치환되거나 비치환될 수 있음)를 나타내거나, 또는

[0033] OR^3기, NR^4R^5기 또는 SR^6기(R^3 내지 R^6은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소를 나타내거나 또는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기를 나타냄)를 나타내고,

[0034] Ar^1 및 Ar^2는 4개 내지 20개의 고리 원자를 포함한 임의로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 나타낸다(고리 원자들의 개수를 셀 때 화학식 (I)에 표시된 헤테로사이클릭 고리의 2개의 고리 원자는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계의 일부로 셈).

[0035] 본 발명의 목적상, "지방족"이란 용어는 비환형 탄화수소기를 나타내고자 하며, 이러한 비환형 탄화수소기는 일반적으로 치환되거나 비치환될 수 있고, 그의 주 골격의 탄소 원자들의 일부는 바람직하게 O, N 및 S 중에서 선택된 헤테로원자에 의해 대체될 수 있다. 더 좁은 의미에서, 지방족기는 개방 사슬에 연결된 탄소 원자를 포함하는 분자를 가리킨다.

[0036] 본 발명의 목적상, "헤테로아릴"이란 용어는, 고리 내 또는 고리들 중 적어도 하나에 속한, 바람직하게는 질소, 산소 및 황 중에서 선택된 헤테로원자를 1개 이상 포함한 일환식 또는 다환식 방향족 고리계를 포괄한다.

[0037] 제1 바람직한 구현예에 따르면, 동일하거나 상이할 수 있는 R^1 및 R^2는 수소를 나타내거나, 또는 치환 또는 비치환될 수 있는 알킬기, 카보사이클릭기, 아릴기 또는 헤테로아릴기를 나타낸다.

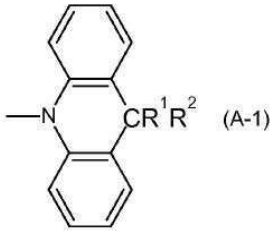
[0038] 제2 바람직한 구현예에 따르면, 동일하거나 상이할 수 있는 R^1 및 R^2는 OR^3, NR^4R^5 또는 SR^6을 나타내며, 이때 R^3 내지 R^6은 위에 정의된 것과 동일한 의미를 가진다.

[0039] 본 발명의 따른 화합물은 SBF 또는 개방 SBF 단위가 2개의 방향족 또는 헤테로방향족 고리를 포함한 고리계의 일부인 질소 원자에 의해 치환된다는 공통된 특징이 있다.

[0040] SBF 시스템 내의 치환은 SBF 단위에서 페닐 고리들을 연결하는 결합에 대해 파라, 메타 또는 오르토 위치에서 이루어지거나, 또는 개방 SBF 단위에서의 유사 위치들에서 이루어질 수 있다.

[0041] 특정 목적상, 메타 위치에 1개 이상의 치환기 L^1을 갖는 화합물이 유기 전자소자에 사용하였을 때 효율성 면에서 유리할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

[0042] 제1 바람직한 군의 화합물은 L^1이 화학식 (A-1)을 갖는 화합물이다:

[0043] 

(A-1)

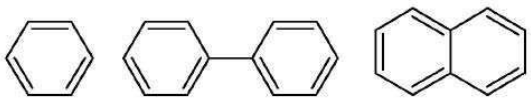
[0044] 화학식에서, R^1 및 R^2는 위에 정의된 것과 같다.

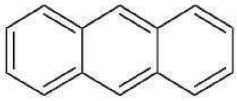
[0045] R^1 또는 R^2가 알킬기를 나타내면, 이들은 바람직하게 1개 내지 20개, 특히 1개 내지 8개의 탄소 원자를 가지며, 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 특히 바람직한 알킬기는 C_1 내지 C_4 알킬, 이를테면 메틸, 에틸, i- 또는 n-프로필 및 i-, n- 및 t-부틸이다. 알킬기 자체는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0046] R^1 및 R^2를 위한 바람직한 카보사이클릭기는 포화 또는 불포화일 수 있는 5 내지 7원 카보사이클릭 고리계으로, 세 가지 예만 들자면, 사이클로펜탄, 사이클로헥산 또는 사이클로헥센이다. 알킬기의 경우, 카보사이클릭기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0047] R^1 및 R^2를 위한 바람직한 아릴기는 비치환되거나, 또는 할로겐, 알킬, 알콕시, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴 기로 이루어진 군에서 선택된 치환기에 의해 치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 바이페닐 또는 터페닐이거나, 아릴기는 어닐링된 고리계의 일부일 수 있다.

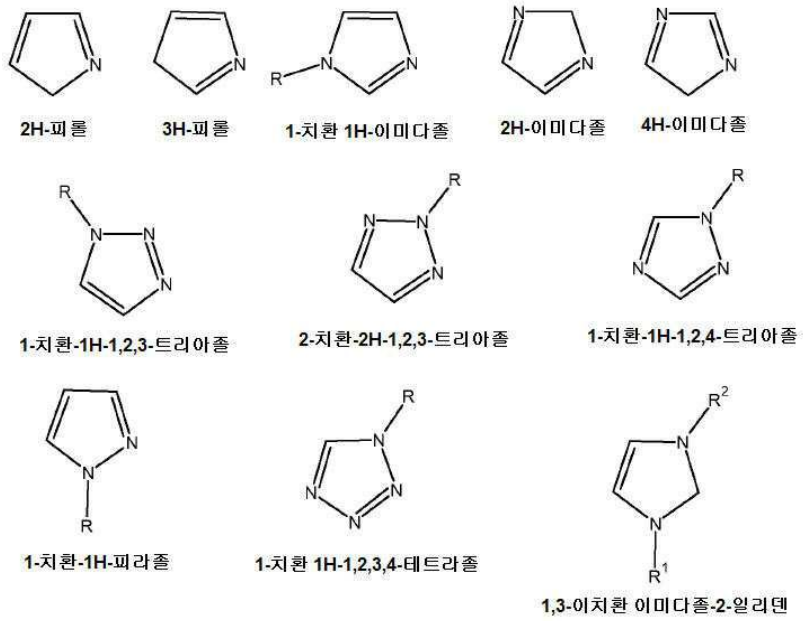
[0048] 특히 바람직한 아릴 치환기는 아래의 치환 또는 비치환된 아릴 시스템으로부터 유도되며,

[0049] 

[0050] 

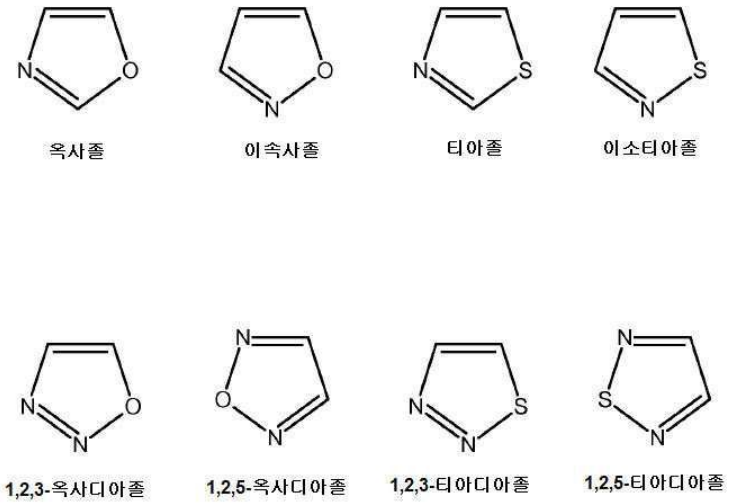
[0051] 그 중, 페닐 및 바이페닐이 특히 바람직하다.

[0052] R^1 및 R^2를 위한 헤테로아릴기의 특히 바람직한 군은 다음과 같다:



[0053]

[0054] 아래에 나타낸 바와 같이, 이들 모두의 고리계에서, 질소 원자들의 1개 이상은 다른 헤테로원자(두 가지 예만 들자면, O 또는 S)에 의해 대체될 수 있다:



[0055]

[0056] 헤테로아릴 치환기의 또 다른 바람직한 군은 아래에 나타낸 6-원 고리계를 포함한다:

[0057]

[0058] 헤테로아릴기는 여러 개의 고리가 응축되거나 어닐링된, 어닐링 고리계를 형성하거나 이러한 시스템의 일부일 수 있다.

[0059] 위에 언급한 지방족, 카보사이클릭, 방향족 또는 헤테로사이클릭 기의 선택적 치환기는 바람직하게 지방족기, 카보사이클릭기, 방향족기, 헤테로사이클릭기, 옥소, OR^7기, NR^8R^9기 및 SR^{10}기 중에서 선택되고, 이때 R^7 내지 R^{10}은 동일하거나 상이하며, 수소를 나타내거나 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 지방족기, 카보사이클릭기, 방향족기 또는 헤테로사이클릭기를 나타낸다.

[0060] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 지방족, 카보사이클릭, 방향족 또는 헤테로방향족 기의 치환기는 할로겐, 알킬, 알콕시, 아릴옥시, 옥소, 아미노, 치환된 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴 기로 이루어진 군에서, 더욱더 바람직하게는 할로겐, 알킬, 알콕시, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택된다.

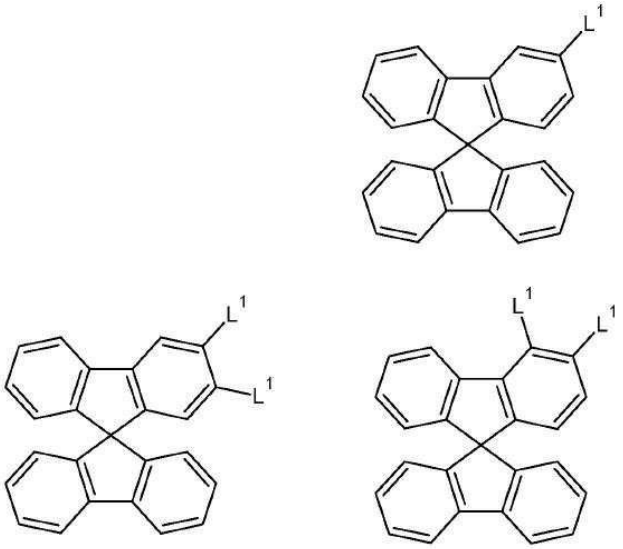
[0061] 입체적 이유들로 인해 본 발명의 화합물에서 R^1 및 R^2의 특정 조합이 배제되거나 어려울 수 있다는 것이 당업자에게 명백할 것이므로, 이것과 관련된 추가 설명이 여기서는 불필요하다.

[0062] 치환기 R^1 내지 R^5를 위한, 동일하거나 상이할 수 있는 Ar^1 및 Ar^2는 전술된 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 중에서 선택될 수 있으므로, 이에 대한 언급을 이 시점에서 하였다. 바람직하게, 동일하거나 상이할 수 있는 Ar^1 및/또는 Ar^2는 위에 정의된 것과 같은 아릴 고리계가며, 바람직하게는 치환 또는 비치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸이다.

[0063] 본 발명에 따른 화합물의 또 다른 바람직한 군은 n, m 및 o 중 하나 이상이 1 내지 3의 정수를 나타내는 화합물이다.

[0064] m 및 o 둘 다 0인 화합물 역시 바람직하다.

[0065] 이러한 화합물(m 및 o이 0) 중 또 다른 바람직한 것은 하기와 같은 화학식의 화합물이다:



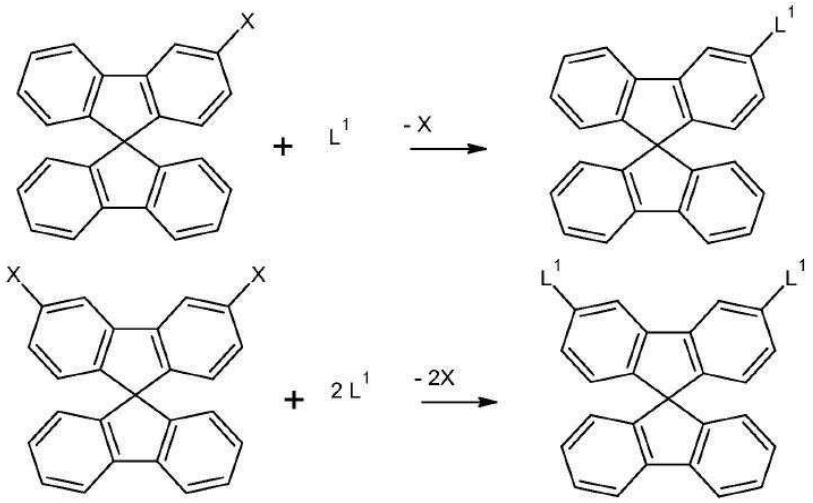
[0066]

[0067] 화학식에서, L^1은 위에 정의된 의미들 중 임의의 의미를 지닐 수 있다.

[0068] SBF 또는 개방 SBF 고리계는 치환기 L^1 외에 추가 치환기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 포함한 경우, 발생가능한 각 위치에서 동일하거나 상이할 수 있는 이러한 추가 치환기들은 일반적으로 할로겐, 알킬, 알콕시, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 아릴 및 헤테로아릴 기 중에서 선택된다.

[0069] 본 발명에 따른 화합물은 모든 공지되어 있는 적합한 방법으로 합성될 수 있다. 당업자는 적합한 제조 방법들에 대해 숙지하고 있다.

[0070] 일반적으로, 메타-치환기를 갖는 본 발명의 화합물은 1개 또는 2개의 리간드 L^1을 지닌 화합물에 대한 예시적 방법을 나타내는 하기의 일반 반응식에 의해 제조될 수 있다:



[0071]

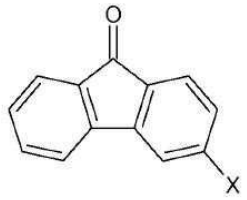
[0072] 화학식에서, X는 이러한 반응을 위한 이탈기로 공지되어 있는, 이를테면 할로겐, OH, OR, SR, OCN, SCN 또는 CN, 특히 바람직하게는 할로겐, 구체적으로는 염소 또는 브롬 중에서 선택되는 이탈기이다.

[0073] 당업자는 특정 합성의 개별적 요구사항에 근거하여 적합한 반응물 및 반응 조건을 선택하게 된다.

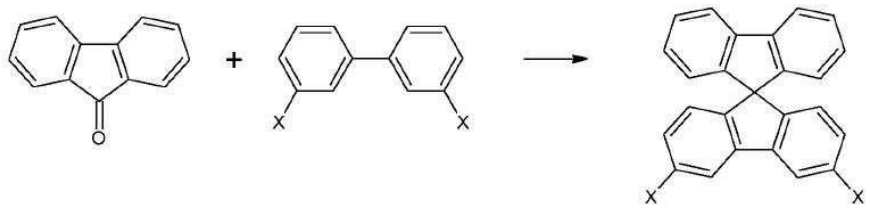
[0074] 이러한 합성을 위한, SBF 또는 개방 SBF 고리계의 메타-위치에 1개 이상의 이탈기를 가진 출발 물질들은 특정 요구사항에 따라 당업자가 선택하게 되는 다양한 공정 경로를 따라 합성될 수 있다. 일반적으로, 이들 화합물은 치환기를 SBF 또는 개방 SBF 코어에 직접 도입하는 것을 통해서는 쉽게 얻어질 수 없는데, 일반적으로 그 이유

는, 바람직하게, 이들의 높은 반응도로 인해 파라-치환된 생성물이 상기 경로들로부터 산출되기 때문이다. 따라서, 치환기 X를 적합한 전구체 물질, 세 가지만 예로 언급하자면 플루오렌 유도체, 벤조페논 유도체 또는 바이페닐 유도체를 통해 도입해야 하며, 그런 후 이들 치환기는 반응되어 SBF 또는 개방 SBF 구조를 생성한다.

[0075] 그러므로, 각 화합물은 예를 들면 하기 화학식의 치환된 플루오레논 유도체와 적합한 바이페닐 화합물로부터 수득될 수 있다:

[0076] 

[0077] 또 다른 가능성은 하기의 일반 반응식에 따라 플루오레논과 적합한 치환-바이페닐 화합물의 반응이며,

[0078] 

[0079] 이에 대해 JP 2006/089585 (X = OH이고, 다른 치환기 X를 위해 구성될 수도 있음)에 더 자세하게 기재되어 있다.

[0080] 본 발명의 또 다른 구현예는 유기 발광 소자, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)에서의 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0081] 본 발명에 따른 화합물은 발광 물질과 함께 유기 발광 소자의 발광층에 유리하게 사용될 수 있다.

[0082] 본 발명의 화합물은 유기 전자소자의 다른 층들을 위한 재료로도 적합하다.

[0083] 본 발명은 또한 발광층(EML)을 포함한 유기 발광 소자(OLED)에 관한 것으로, 상기 발광층은 호스트 재료로서 본 발명의 화합물을 포함하며, 상기 호스트 재료는 OLED 내 발광층(EML)에 특히 적합하다.

[0084] OLED는 일반적으로

[0085] 기판, 예를 들면 (비제한적으로) 유리, 플라스틱, 금속;

[0086] 대체적으로 투명한 애노드, 이를테면 산화인듐주석(ITO) 애노드;

[0087] 정공주입층(HIL), 예를 들면 (비제한적으로) PEDOT/PSS;

[0088] 정공수송층(HTL);

[0089] 발광층(EML);

[0090] 전자수송층(ETL);

[0091] 전자주입층(EIL), 이를테면 LiF, Cs_2CO_3; 및

[0092] 대체로 금속성인 캐소드, 이를테면 Al층

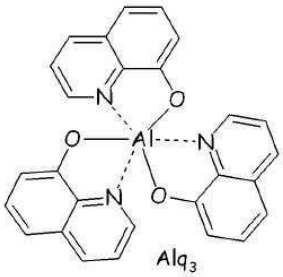
[0093] 을 포함한다.

[0094] 정공 전도성 발광층의 경우, 발광층과 전자수송층 사이에서 여기자 차단층으로 역할할 수도 있는 정공차단층(HBL)을 구비할 수 있다. 전자 전도성 발광층의 경우, 발광층과 정공수송층 사이에서 여기자 차단층으로 역할할 수도 있는 전자차단층(EBL)을 구비할 수 있다. 발광층은 정공수송층과 같을 수 있거나(이 경우, 여기자 차단층은 애노드에 인접하여 있거나 애노드에 있게 됨), 또는 전자수송층과 같을 수 있다(이 경우, 여기자 차단층은 캐소드에 인접하여 있거나 캐소드에 있게 됨).

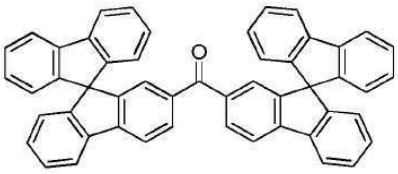
[0095] 본 발명의 화합물은 바람직하게 발광층에서 호스트로서 사용될 수 있다.

[0096] 선택적으로, 발광층은 상기 호스트 재료에 도펀트로 존재하며, 보통 방출되는 빛의 파장에 영향을 미치는 쌍극자 모멘트를 갖는 분극 분자를 또한 함유할 수 있다.

[0097] 전자수송 재료로 형성된 층은 발광 재료 및 (선택적) 호스트 재료가 포함된 발광층에 전자를 수송하는데 유리하게 사용될 수 있다. 전자수송 재료는 금속 퀴녹솔레이트(예컨대, Alq_3, Liq), 옥사디아졸, 트리아졸 및 케톤(예컨대, 스피로바이플루오렌 케톤 SBFK)으로 이루어진 군에서 선택된 전자-수송 매트릭스일 수 있다. 전자수송 재료의 예로, 화학식["Alq_3"]의 트리스-(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄 및 스피로바이플루오렌케톤 SBFK가 있다:



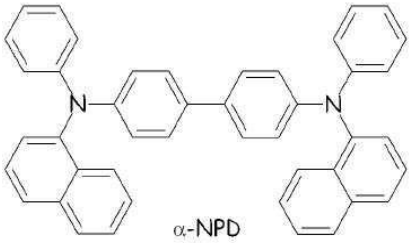
Alq_3



SBFK

[0098]

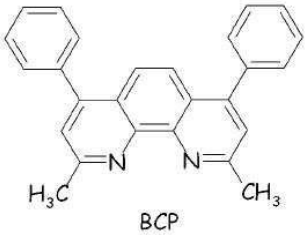
[0099] 정공수송 재료로 형성된 층은 전술된 것과 같은 발광 재료 및 (선택적) 호스트 재료가 포함된 발광층에 정공을 수송하는데 유리하게 사용될 수 있다. 정공수송 재료의 예로, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐["α-NPD"]이 있다:



α-NPD

[0100]

[0101] 여기자 차단층("배리어층")을 사용하여 여기자들을 발광층("발광 영역") 내에 가두는 것이 아주 바람직하다. 정공수송 호스트를 위해, 차단층을 발광층과 전자수송층 사이에 배치할 수 있다. 이러한 배리어층의 재료의 예로, 하기 화학식을 갖는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바쏘큐프로인 또는 "BCP"로도 불림)이 있다:



BCP

[0102]

[0103] 도 1에 도시한 바와 같이, OLED는 바람직하게 다층 구조를 가진다. 도면에서 1은 유리기판, 2는 ITO층, 3은 PEDOT/PSS를 포함한 HIL층, 4는 α-NPD를 포함한 HTL층, 5는 호스트 재료로서의 mCBP, 위에 정의한 바와 같이

도펀트로서의 발광 재료 또는 이들 재료의 혼합물을 호스트와 도펀트의 총 중량을 기준으로 약 15 중량%의 양으로 포함한 EML, 6은 BCP를 포함한 HBL, 7은 Alq_3을 포함한 ETL, 8은 LiF를 포함한 EIL, 9는 Al층 캐소드이다.

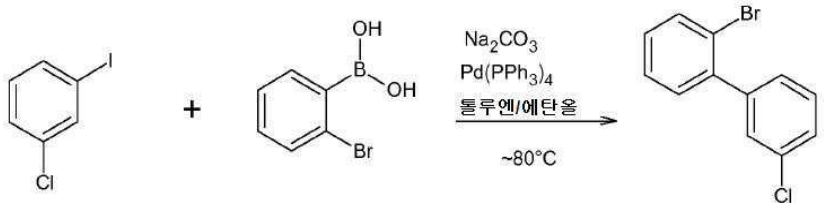
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] 이하, 본 발명의 실시예를 설명하기로 한다. 그러나, 이의 목적은 본 발명 자체의 범위를 제한하고자 함이 아니라 단지 설명하고자 함이다.

[0105] 실시예 1

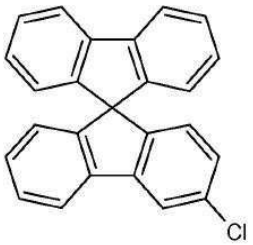
[0106] 3-클로로-SBF의 합성

[0107] 1 단계: 1-브로모-7-클로로-바이페닐의 합성

[0108]


[0109] 질소 분위기 하의 50-ml 환저형 플라스크에 $Pd(OAc)_2$(1.07 g, 0.0047 mol), PPh_3(5.0 g, 0.0032 mol) 및 디옥산(35 ml)을 순차적으로 채웠다. 이 혼합물을, 디옥산(150 ml) 중의 1-클로로-3-요오드벤젠(13.6g, 0.056 mol), 2N 탄산나트륨 수용액(180 ml) 및 2-브로모페닐보론산(12.3 g, 0.059 mol)으로 미리 채워진 500 ml 환저형 플라스크에 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 환류 하에 1.5시간 동안 가열한 다음 실온까지 냉각시켰다. 반응 매질이 물과 에틸아세테이트 사이로 분리되었다. 유기층을 모은 후 염수(brine)로 세정하고, $MgSO_4$ 상에서 건조한 후, 농축시켰다. 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(CH_2Cl_2/헥산)로 정제시켜 원하는 생성물을 76.6% 수율로 얻었다.

[0110] 2 단계: 3-클로로-SBF

[0111]


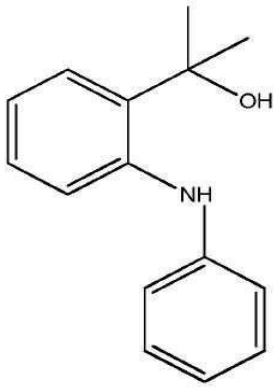
[0112] -78℃까지 냉각된 무수 THF(100 ml)에 1-브로모-7-클로로-바이페닐(10 g, 0.037mol)을 용해시켜 얻은 용액에, 헥산(0.037 mol, 23.2 ml) 중의 1.6M n-BuLi 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 -78℃에서 1시간 동안 교반하고, 여기에 무수 THF(25 ml) 중의 플루오레논(0.031 mol, 5.58 g)의 용액을 적가하였다. 첨가 단계가 끝나면, 혼합물이 실온까지 승온되도록 하고, 2시간 동안 교반하였다. 혼합물을 포화 NH_4Cl(200 ml)로 급냉시키고, 에틸아세테이트(3*125 ml)로 추출하였다. 유기층을 모은 후 염수로 세정하고, Na_2SO_4(또는 $MgSO_4$) 상에서 건조한 다음, 진공 하에 농축시켰다. 잔류물을 플래쉬 크로마토그래피로 정제시켜 표적 화합물을 약 20% 수율로 얻었다.

[0113] 3 단계: 9,9-디메틸-9,10-디하이드로아크리딘의 제조

[0114] 2-(페닐아미노)벤조산(50 g, 0.23 mol)을 메탄올(1 L)에 용해시키고, 얼음조에 넣은 후 10분 동안 교반하였다. 여기에 0℃에서 $SOCl_2$(60 mL, 0.58 mol)를 천천히 첨가한 후, 그 혼합물을 환류 하에 90℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면, 반응 혼합물을 증류수로 세정하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘을 이용하여 유기층을 건조시키고, 회전형 증발기로 용매를 제거한 후, 전개 용매로 에틸아세테이트를 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제를 통해 2-(페닐아미노)메틸벤조에이트(47 g, 92%)를 수득하였다.

[0115] 90 g의 2-(페닐아미노)메틸벤조에이트(90g, 0.3 mol)를 THF(1.5 L)에 첨가하고, 이 혼합물에 브롬화메틸마그네슘(462 mL, 1.38 mol)을 천천히 첨가한 다음, 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면, 반응 혼합물을 증류수로 중성화시키고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 황산마그네슘을 이용하여 유기층을 건조시키고, 회전

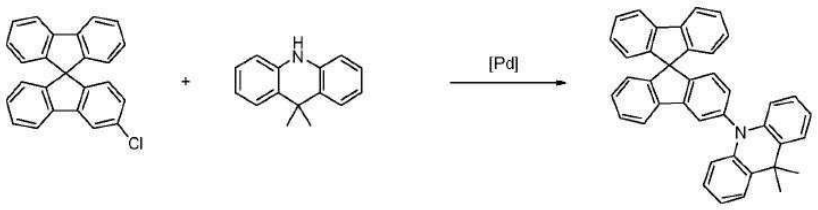
형 증발기로 용매를 제거한 후, 전개 용매로 에틸아세테이트를 사용한 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제를 통해 하기 화합물 80 g(90%)을 수득하였다.



[0116]

[0117] 이전 단계에서 수득한 화합물 80 g(0.35 mol)을 1.7 L의 인산에 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면, 반응 혼합물을 증류수로 중성화시키고, 생성된 고형물을 물로 세정하면서 여과시켰다. 고형물을 디클로로메탄에 용해시키고, 수산화나트륨으로 추출 및 중성화시켰다. 황산마그네슘을 이용하여 유기층을 건조시키고, 회전형 증발기로 용매를 제거한 후, 헥산에 재결정화시킴으로써 64 g의 9,9-디메틸-9,10-디하이드로아크리딘(87%)을 수득하였다.

[0118] 3-(9,9-디메틸-9,10-디하이드로아크리딘)-SBF



[0119]

[0120] 촉매 $Pd(dba)_2$(5 % mol, 490 mg) 및 포스핀 $P(tBu)_3$(4% mol, 톨루엔에 용해된 1M $P(tBu)_3$ 0.675 mL)을 실온에서 2구 플라스크 내 톨루엔(10 mL, 무수 상태, 탈기처리됨)에 도입하였다. 질소 하에 15분을 둔 후, 다른 반응물질들 3 Cl-SBF(1 당량, 5.98 g, 16.9 mmol), 9,9-디메틸-9,10-디하이드로아크리딘(1 당량, 3.53 g, 16.9 mmol) 및 tBuONa(3 당량, 5.0 g, 60.6 mmol)를 도입하고, 그 반응 매질을 3시간 동안 90℃에 승온시켰다. 반응이 끝나면, 매질을 규조토(셀라이트) 상에서 여과시키고, 진공 하에 용매를 증발시켰다. 고형물을 실리카겔 상에 흡수시키고, 건조 플래쉬 크로마토그래피(염화메틸렌/헥산)를 수행하였다. 용매가 증발된 후, 고형물을 헥산 중에 재결정화시켰다(m = 7.66 g, 수율 = 87%).

[0121] HOMO 준위는 -5.29 eV이고, LUMO 준위는 -1.49 eV이고, 삼중항 에너지는 2.88 eV인 것으로 측정되었다.

[0122] 아래와 같은 식을 이용하여 제1 산화($E_{1ox}^{1/2}$)로부터 구한 반파 전위로부터 HOMO 준위(E_{HOMO})를 계산하였다:

[0123] $E_{HOMO} -(-4.8) = - [E_{1ox}^{1/2} - E_{ox}^{1/2}(Fc/Fc^{+})]$ E_{HOMO}(페로센)은 진공 준위 미만인 4.8 eV을 택하였다.

[0124] E LUMO(CV)는 제1 환원 전위로부터 계산하였다.

[0125] 삼중항 에너지는 77K에서 2-MetTHF(2-메틸 테트라하이드로퓨란)의 최고 에너지 인광 피크로부터 계산하였다.

[0126] 소자 실시예

[0127] 모든 소자 실시예는, 스핀코팅 기법으로 증착되는 정공주입층을 제외하고, 고진공 열증착법(high vacuum thermal evaporation)으로 제조하였다. 애노드 전극은 120 nm의 산화인듐주석(ITO)이었다. 모든 소자는 제조되자마자, 질소 글로브박스(H_2O 및 O_2 <1 ppm) 내에 에폭시 수지로 밀봉된 유리 뚜껑을 사용하여 캡슐화하고, 수분 게터(getter)를 이러한 패키지 내부에 통합시켰다. HAMAMATSU사의 C9920-12 외부 양자 효율 측정 시스템을 이용하여 소자들의 특성을 광학적, 전기적으로 분석하였다. EQE는 % 단위로 표현한 외부양자효율을 가리킨다. 실온, 정격 전류에서 소자들을 구동시킴으로써 작동적 안정성 검사를 시행하였다. LT_{50}은 수명 측정치로서, 소자를 일

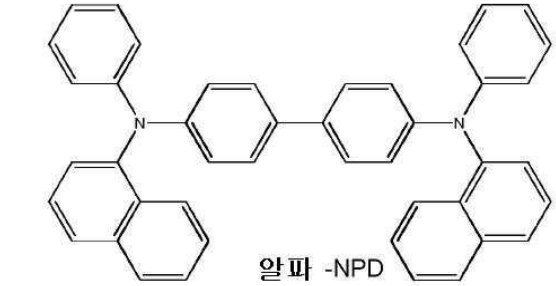
정 전류에서 구동시켰을 때 광출력이 초기값의 50%로 감소되는 시점에 해당된다.

[0128] OLED 스택은 다음과 같이 구성되었다. ITO 표면으로부터, 순차적으로, 30 nm의 Plexcore OC(Plextronics Inc.에서 공급되는 자가-도핑 중합체인 폴리(티오펜-3-[2[(2-메톡시에톡시)에톡시]-2,5-디일))를 스핀코팅법으로 증착시킨 후, 핫플레이트 상에서 200℃, 20분 동안 건조시켰다. HIL 상부에, 정공수송층(HTL)으로서 15 nm의 NPB를 진공-열 증착법으로 증착시켰다.

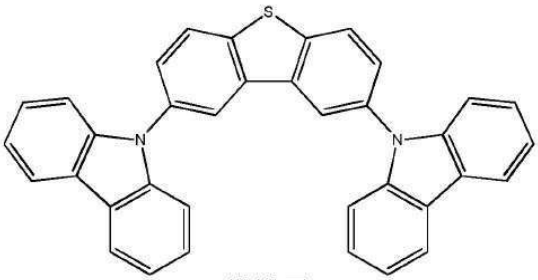
[0129] 이어서, 발광층(EML)으로서, 다양한 양의 도펀트인 화합물 C로 도핑된 화합물 B의 30 nm 층을 진공-열 증착법으로 증착시켰다. 그런 후, 정공차단층(HBL)으로서, 화합물 A의 5 nm 층을 진공-열 증착법으로 증착시켰다. 이어서, 전자수송층(ETL)으로서, Alq3의 40 nm 층을 진공-열 증착법으로 증착시켰다. 캐소드는 1 nm의 LiF에 이어 100 nm의 알루미늄으로 구성되었다.

[0130] 본원에 사용된 바와 같이, α-NPD, 화합물 A, 화합물 B, 화합물 C 및 Alq3은 하기 구조를 가진다:

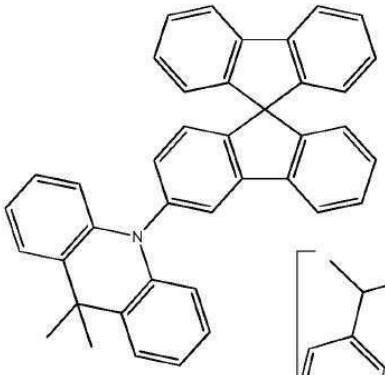
[0131]



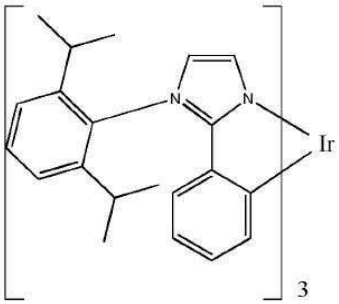
알파 -NPD



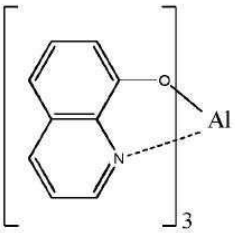
화합물 A



화합물 B



화합물 C



Alq3

[0132]

[0133] 소자 구조를 도 2에 간략하게 도시한 한편, 표 1에는 제조된 소자에 대해 측정된 결과를 나타내었다. 화합물 B

를 호스트로 사용하고, 화합물 C를 도펀트로 사용하였다. 표 1에 보고된 값들은 1000 Cd/m^{2}의 휘도에서 측정된 것이다.

표 1

[0134]

실시예	도펀트%	V	EQE	Lm/W	Cd/A	X	Y	Von	LT50 @ 1000 Cd/m^2 hrs
1	10	7.6	8.8	9.1	22.0	0.19	0.43	3.8	64
2	15	6.3	11.7	14.5	29.0	0.19	0.43	3.3	296
3	20	5.6	12.0	16.8	29.9	0.19	0.43	2.9	317
4	25	5.4	12.1	17.6	30.1	0.20	0.43	3.0	66
5	30	4.9	11.7	18.5	28.8	0.19	0.43	2.9	23

[0135] 실시예로부터 알 수 있듯이, 도펀트 농도가 증가할수록 전력 효율이 증가하였다. 소자의 수명은 호스트의 양을 기준으로 도펀트의 농도 범위가 15 내지 20 중량%일 때 최대치를 나타내었다. 색좌표는 거의 일정하게 유지되었지만, EQE는 더 높은 농도와 비교하여 10 중량% 도펀트의 경우 더 낮았다.

[0136] 전술된 실시예는 본 발명에 따른 화합물이 유기 발광 다이오드에서 호스트 재료로 적합하다는 것을 보여 준다.

도면

도면1

도면2

Al (100 nm)
ETL (40 nm)
HBL (5 nm)
EML (30 nm)
HTL (10 nm)
HIL (30 nm)
ITO