

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 7월 7일 (07.07.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/081431 A2

- (51) 국제특허분류: C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/009477
- (22) 국제출원일: 2010년 12월 29일 (29.12.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0134613 2009년 12월 30일 (30.12.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)**; 서울특별시 중구 을지로 6가 18-12번지, 100-730 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김태형 (KIM, Tae-Hyung)**; 경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아이파크 501동 703호, 448-526 Gyeonggi-do (KR).
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이정섭 (LEE, Jung-Sub)**; 경기도 군포시 당동 용호마을 e-편한세상 101동 1204호, 435-010 Gyeonggi-do (KR). **김태형 (KIM, Tae-Hyung)**; 경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아이파크 501동 703호, 448-526 Gyeonggi-do (KR). **김경수 (KIM, Kyong-Soo)**; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을 305동 1905호, 305-759 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **조우재 (CHO, Woo Je)**; 서울특별시 중구 충무로 3가 60-1번지 극동빌딩 14층, 100-705 Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2011/081431 A2

(54) Title: ORGANIC LIGHT EMITTING COMPOUND, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 유기발광 화합물 및 이를 포함한 유기 전계 발광 소자

(57) Abstract: The present invention relates to an organic electroluminescent device containing a novel organic light emitting compound. The compound of the present invention has excellent hole injection and/or transport abilities and electron injection and/or transport abilities, and thus luminous efficiency, luminance, drive voltage, lifetime and the like of the organic electroluminescent device containing the same as a fluorescent or phosphorescent host material can be improved.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 유기발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명의 화합물은 정공 주입 및/또는 수송능, 전자 수송능 및/또는 발광능이 우수하여 이를 형광 또는 인광 호스트 재료로 함유하는 유기 전계 발광 소자는 발광 효율, 휘도, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 유기발광 화합물 및 이를 포함한 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능, 및/또는 발광능이 우수한 유기발광 화합물 및 이를 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 전자 소자는 유기 반도체 물질을 이용한 전자 소자로서, 전극과 유기 반도체 물질 사이에서의 정공 및/또는 전자의 교류를 필요로 한다.
- [3] 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기층에서 엑시톤(exiton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자 소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기 반도체 물질층에 정공 및/또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 작동하는 형태의 전자 소자이다.
- [4] 유기 전자 소자의 예로는 유기 전계발광(electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함), 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 드럼, 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기 EL 소자에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기 전자 소자들에서는 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질이 모두 유사한 원리로 작용한다.
- [5] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜 주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 EL 소자는 통상 양극과 음극, 이들 사이에 유기층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기층은 유기 EL 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함할 수 있다.
- [6] 이러한 유기 EL 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극(anode)에서는 정공이, 음극(cathode)에서는 전자가 유기층으로 주입되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.
- [7] 유기 EL 소자에서 유기층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료

등으로 분류될 수 있다.

- [8] 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와, 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 주로 구성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작고 발광 효율이 우수한 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.
- [9] 특히 인광인 경우 형광에 비해 이론적으로 100%의 발광 효과를 기대할 수 있다. 이로 인해 형광에서의 25%의 발광 효율 보다 높은 발광 효율을 가질 수 있다.
- [10] 그러나 현재 인광 재료의 경우 형광에 비해 개발 속도도 느리고 시제품에 적용시키기에는 수명이 열세가 되고 있다.
- [11] 유기 EL 소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자내 유기층을 이루는 물질, 즉 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기 EL 소자용 유기층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 이에 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

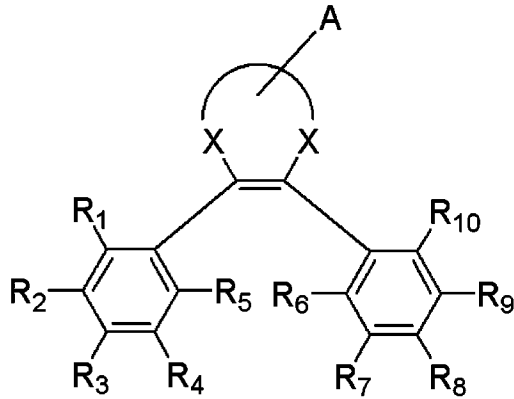
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 전자 수송능, 정공 주입 및/또는 수송능 및/또는 발광능(형광 또는 인광)을 가진 유기발광 화합물 및 이를 하나 이상의 유기층에 포함함으로써 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 EL 소자를 제공한다:
- [14] 화학식 1



[15]

[16] 상기 식에서,

[17] X는 N, S 또는 O이고;

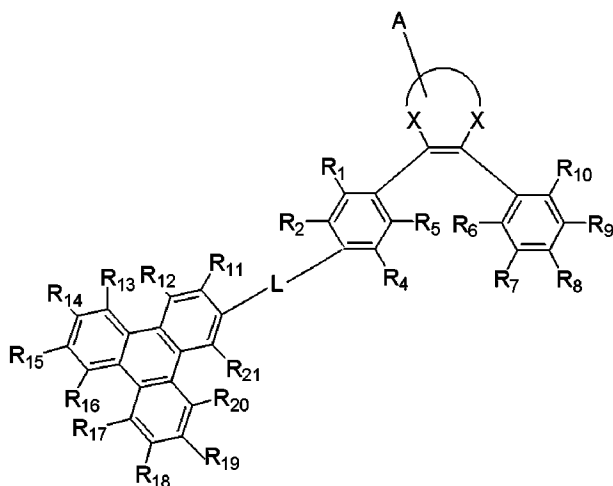
[18] A는 치환 또는 비치환된, 핵원자수 6 내지 40의, 모노사이클릭 (monocyclic) 또는 축합 폴리사이클릭(fused polycyclic) 헤테로환(heterocycle)을 의미하되, 적어도 X-함유 고리는 핵원자수 6 내지 8의 방향족 고리이며;

[19] R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아미노, 치환 또는 비치환된 C5-C40 디아릴아미노, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴로 치환된) C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬이며, R₅ 및 R₆은 연결되어 축합고리를 형성할 수 있다.

[20] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1a 또는 1b로 표시되는 화합물을 제공한다:

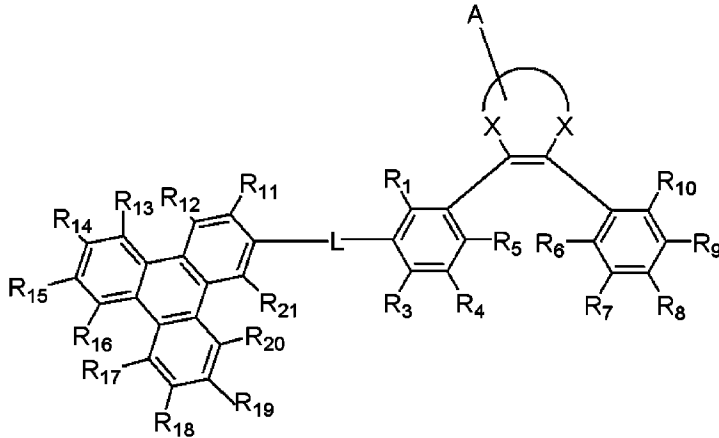
[21] [화학식 1a]

[22]



[23] [화학식 1b]

[24]



[25]

[26] 상기 식에서,

[27] A, X, R₁ 내지 R₁₀은 앞서 정의된 바와 같고;[28] R₁₁ 내지 R₂₁은 R₁ 내지 R₁₀의 정의와 같으며;

[29] L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 C6-C40의 아릴 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 40의 헤테로아릴이다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명에 따른 유기발광 화합물을 유기 EL 소자의 인광 또는 형광 호스트 재료로 채택하는 경우, 종래의 발광물질에 비해 호스트에서 도판트로의 에너지 이동이 원활이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 발광효율, 휘도, 전력효율, 구동전압 및 수명 면에서 우수한 특성을 나타낼 수 있어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[32] 본 발명은 인광 호스트로서의 특성을 충분히 발휘하지 못하는 트리페닐렌과 같은 정공(hole) 제공 화합물 모이어티(moiety)를, 링커(L)를 통하거나 직접적인 결합을 통해 전자 제공능이 우수한 페나진(phenazine) 계열의 화합물 모이어티(moiety)에 연결하여 충분히 높은 삼중항 에너지 레벨을 달성하는 화학식 1의 유기발광 화합물을 포함함으로써 인광특성을 개선함과 동시에 전자(electron) 및/또는 정공(hole) 수송 능력, 발광효율, 구동전압, 수명 특성 등에서 개선된 유기 EL 소자를 제공한다.

[33] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 화학식 1의 화합물은, X가 N, S 또는 O이고; A가 치환 또는 비치환된, 핵원자수 6 내지 40의, 모노사이클릭(monocyclic) 또는 축합 폴리사이클릭(fused polycyclic) 헤테로환(heterocycle)을 의미하되, 적어도 X-함유 고리는 핵원자수 6 내지 8의 방향족 고리인 화합물이다.

[34] R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의

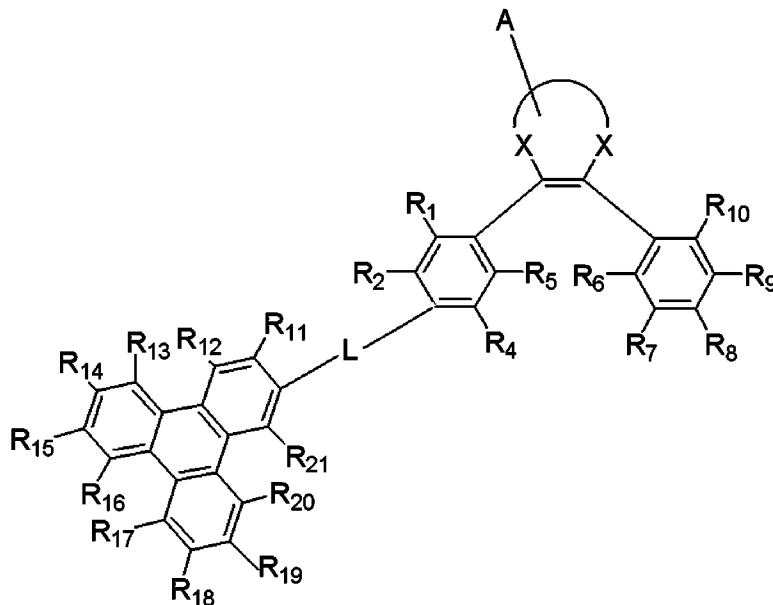
헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아미노, 치환 또는 비치환된 C5-C40 디아릴아미노, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴)C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬이며, R₅ 및 R₆은 연결되어 축합고리를 형성할 수 있다.

[35] R₁ 내지 R₁₀의 알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시, 알킬옥시, 아릴아미노, 디아릴아미노, 아릴알킬, 사이클로알킬 및 헤테로사이클로알킬은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노, 니트릴, 니트로, C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알콕시, C3-C40 사이클로알킬, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, C6-C40 아릴 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[36] 본 발명의 화학식 1의 대표적인 화합물은 하기 화학식 1a 또는 1b의 화합물일 수 있다:

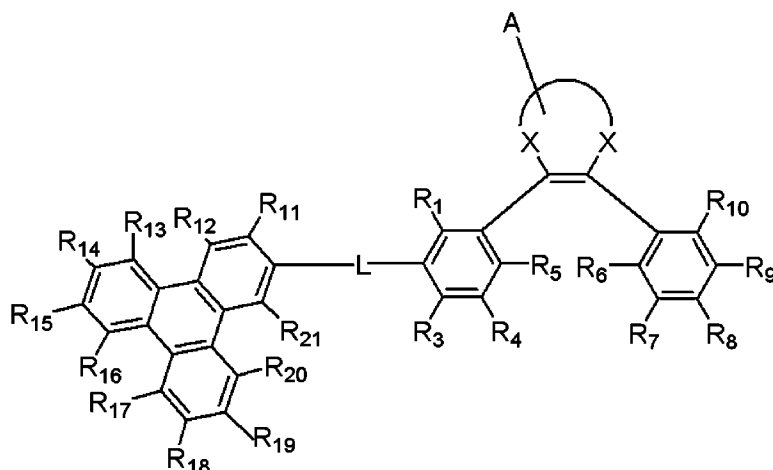
[37] [화학식 1a]

[38]



[39] [화학식 1b]

[40]



[41]

[42] 상기 식에서,

[43] A, X, R₁ 내지 R₁₀은 앞서 정의된 바와 같고;[44] R₁₁ 내지 R₂₁은 R₁ 내지 R₁₀의 정의와 같으며;

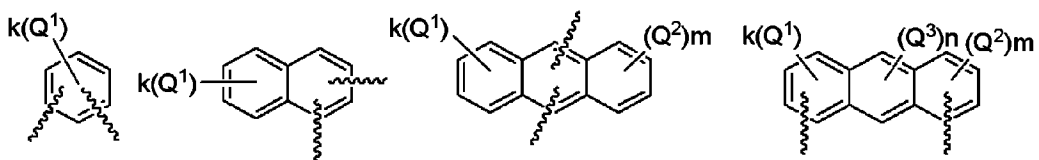
[45] L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 C6-C40의 아릴 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 40의 헤테로아릴이며, 예를 들면 페닐, 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 나프틸(naphthyl), 안트라센닐(anthracenyl), 페난트릴(phenanthryl), 피레닐(pyrenyl), 플루오레닐(fluorenyl), 카바졸일(carbazolyl), N-카바졸페닐, 퀴놀리닐(quinolinyl), 이소퀴놀리닐(isoquinolinyl) 등일 수 있다.

[46] 상기 링커 L의 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 중수소, C1-C40 알킬, C3-C40 사이클로알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알콕시, C1-C40 알킬아미노, C6-C40 아릴 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이러한 치환기는 인접하는 기와 스피로 결합을 이루거나 핵원자수 6 내지 40의 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합 고리를 형성할 수 있다.

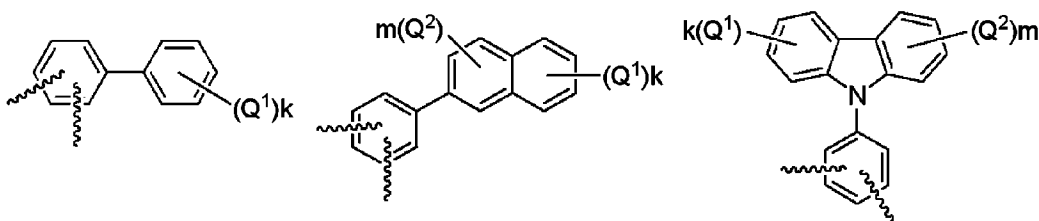
[47] 또한, 상기 링커 L의 치환기인, 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알콕시, 알킬아미노, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노, 니트릴, 니트로, C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알콕시, C3-C40 사이클로알킬, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬, C6-C40 아릴 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴로 구성된 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 추가적으로 치환될 수 있다.

[48] 비제한적인 예로, 상기 링커 L은 하기 화학식 2의 구조식으로 이루어진 군에서 선택되는 C6-C40 아릴 또는 핵원자수 6 내지 40의 헤테로아릴인 것이 바람직하다.

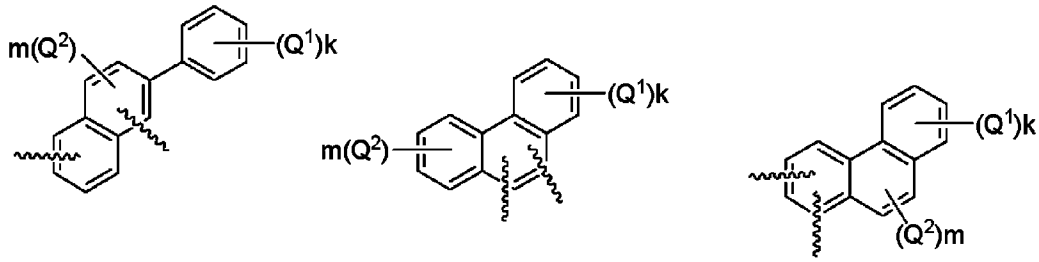
[49] 화학식 2



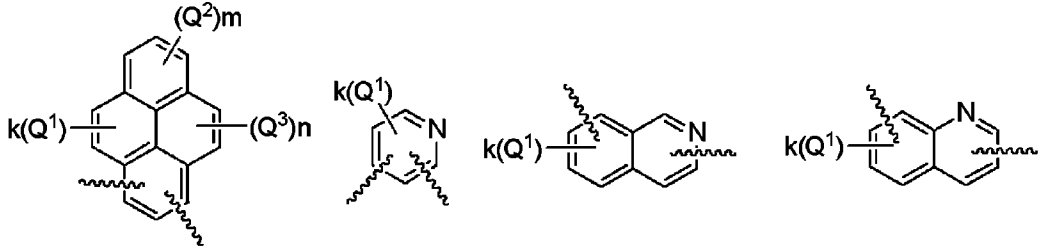
[50]



[51]



[52]



[53]

상기 식에서,

[54]

k, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3 범위의 정수이고;

[55]

복수의 Q^1 은 서로 같거나 상이하며, 복수의 Q^2 는 서로 같거나 상이하며, 복수의 Q^3 는 서로 같거나 상이하며;

[56]

Q^1 , Q^2 및 Q^3 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬; 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐; 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시; 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노; 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴이며 이들 치환기는 인접하는 기와 핵원자수 6 내지 40의 지방족, 방향족, 헤테로지방족 또는 헤테로방향족의 축합 고리를 형성할 수 있다.

[57]

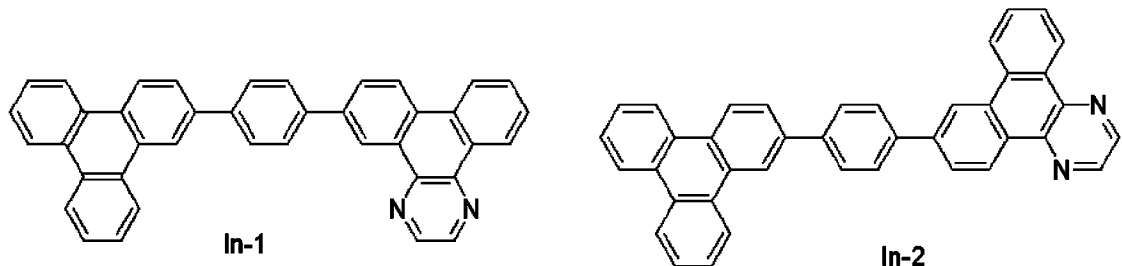
상기 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알콕시, 알킬아미노, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노, 니트릴, 니트로, C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알콕시, C3-C40 사이클로알킬, C3-C40 헤테로사이클로알킬, C6-C40 아릴 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수도 있다.

[58]

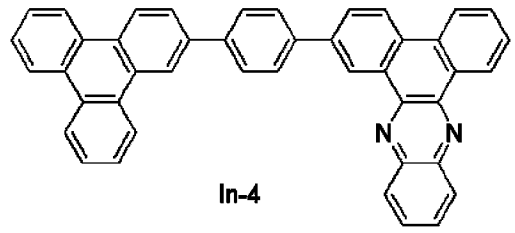
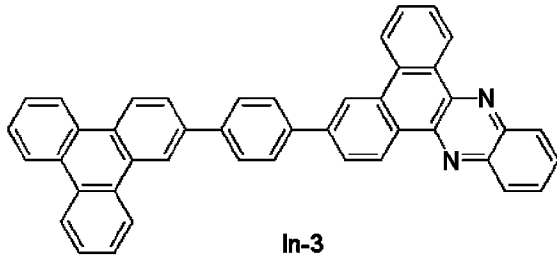
하기 화학식들은 본 발명의 화학식 1의 화합물의 대표적인 예들이나, 본 발명의 화합물이 하기 예시된 것들에 한정되는 것은 아니다.

[59]

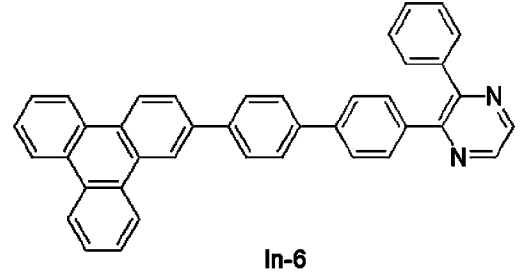
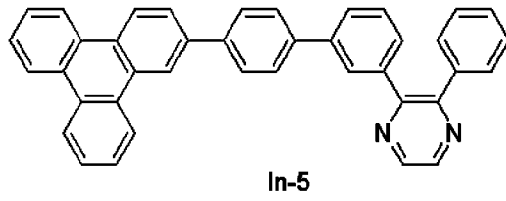
[60]



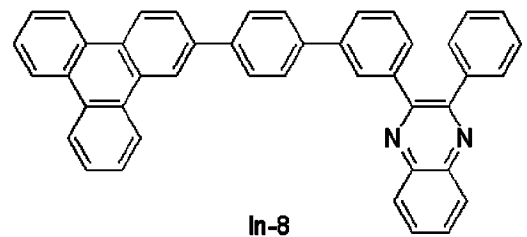
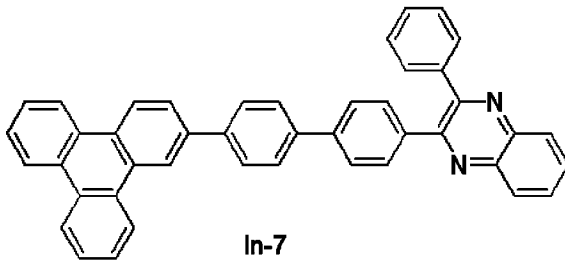
[61]



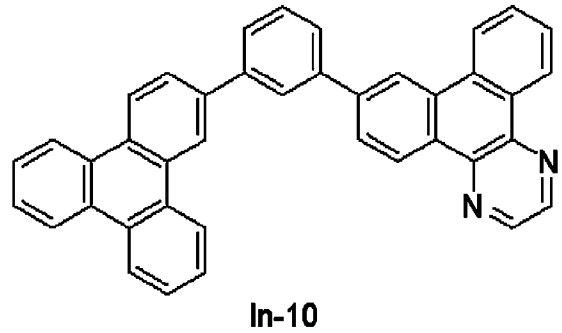
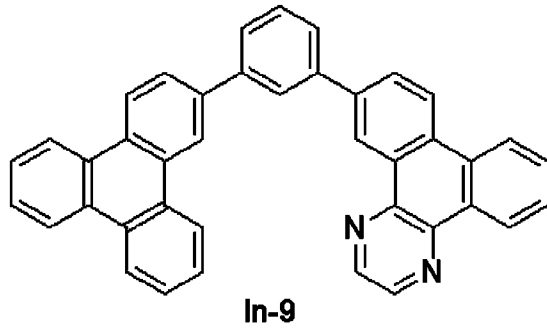
[62]



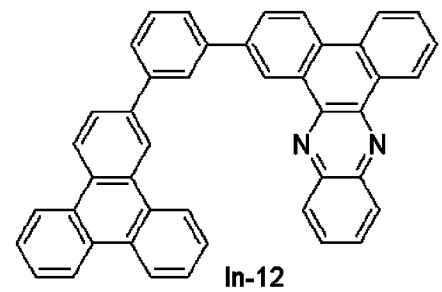
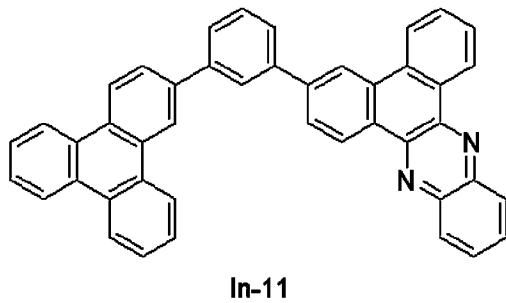
[63]



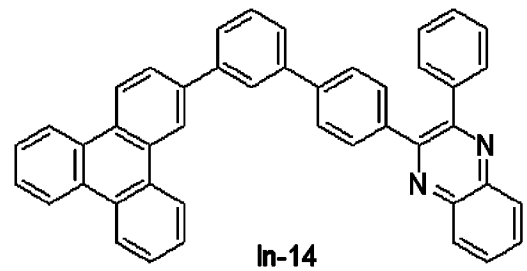
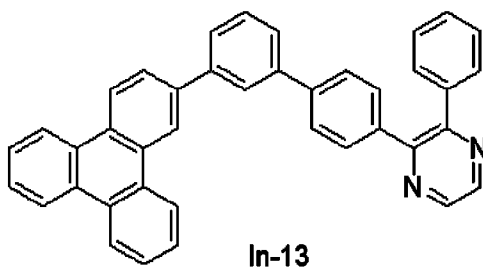
[64]



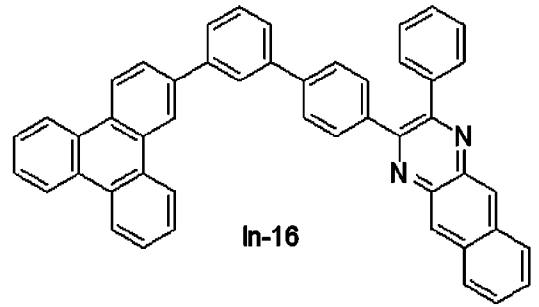
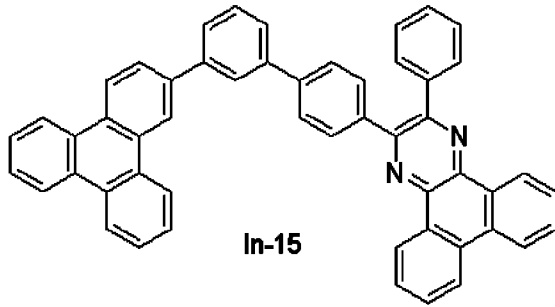
[65]



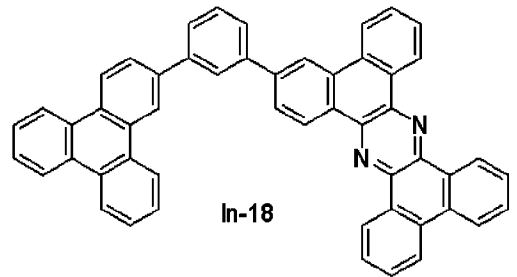
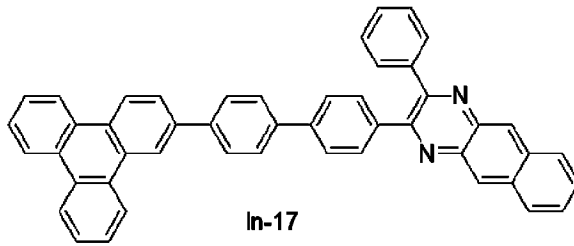
[66]



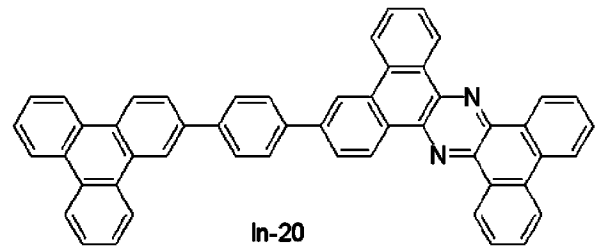
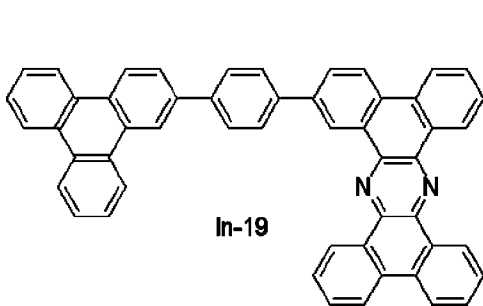
[67]



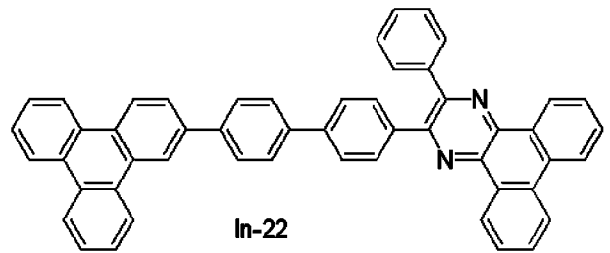
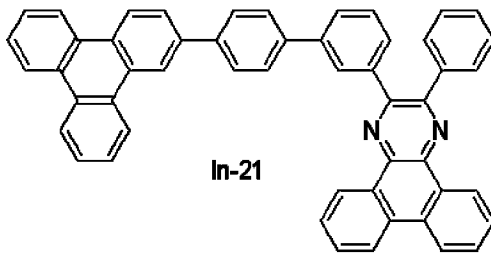
[68]



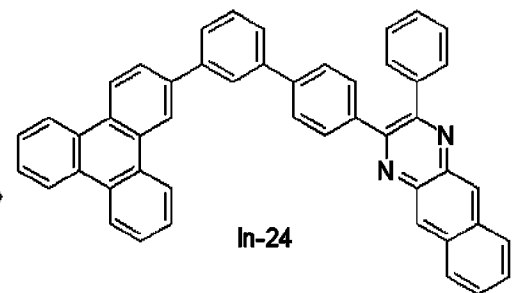
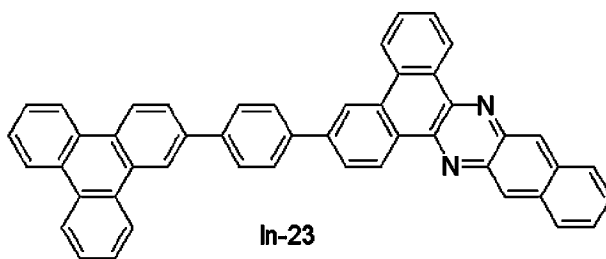
[69]



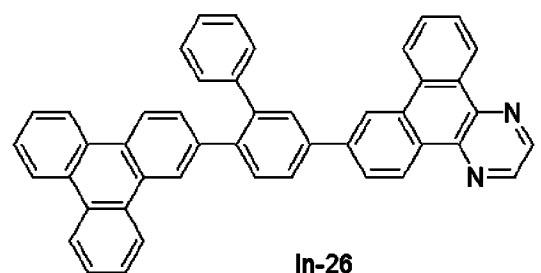
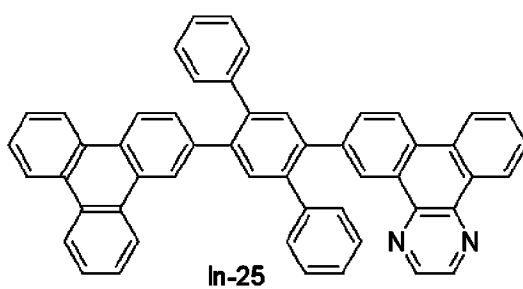
[70]



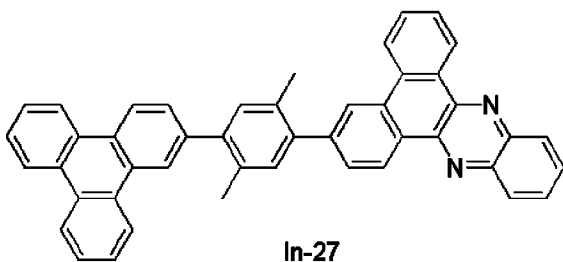
[71]



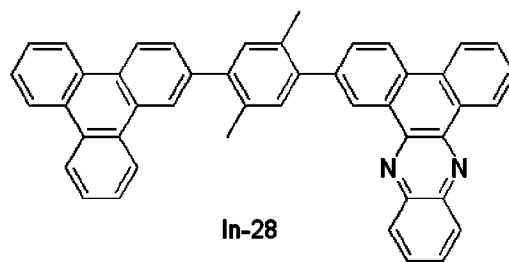
[72]



[73]

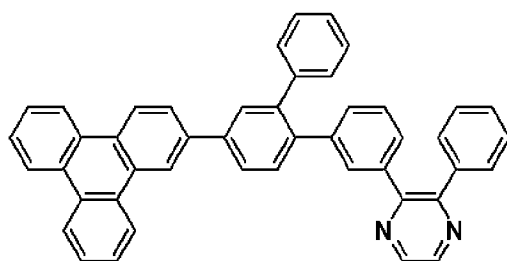


In-27

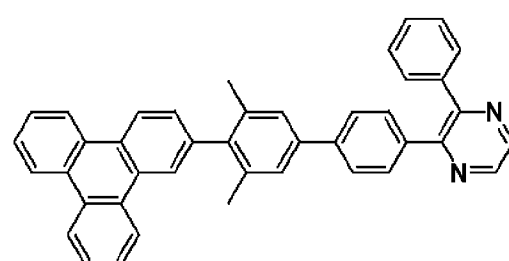


In-28

[74]

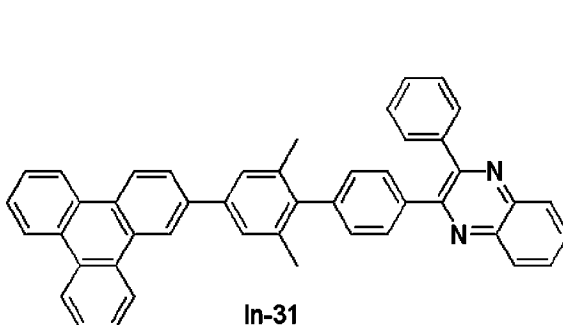


In-29

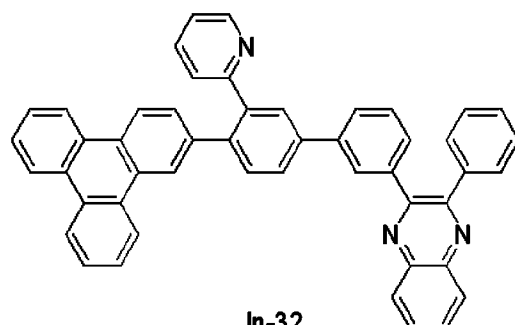


In-30

[75]

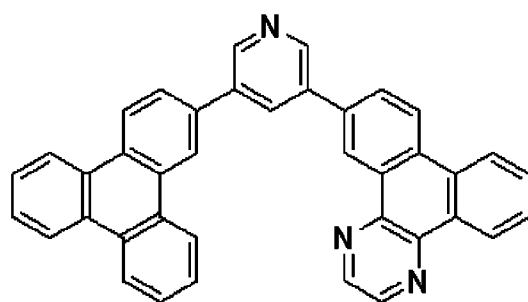


In-31

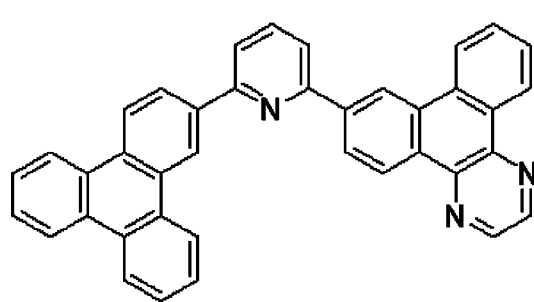


In-32

[76]

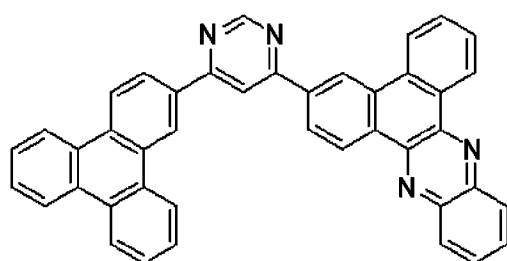


In-33

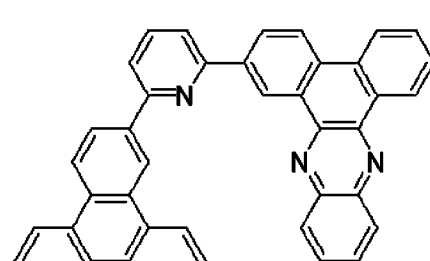


In-34

[77]

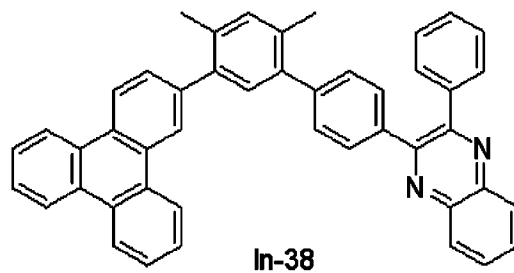
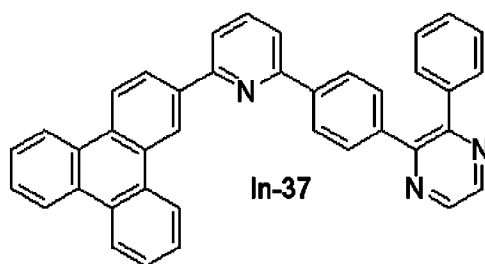


In-35

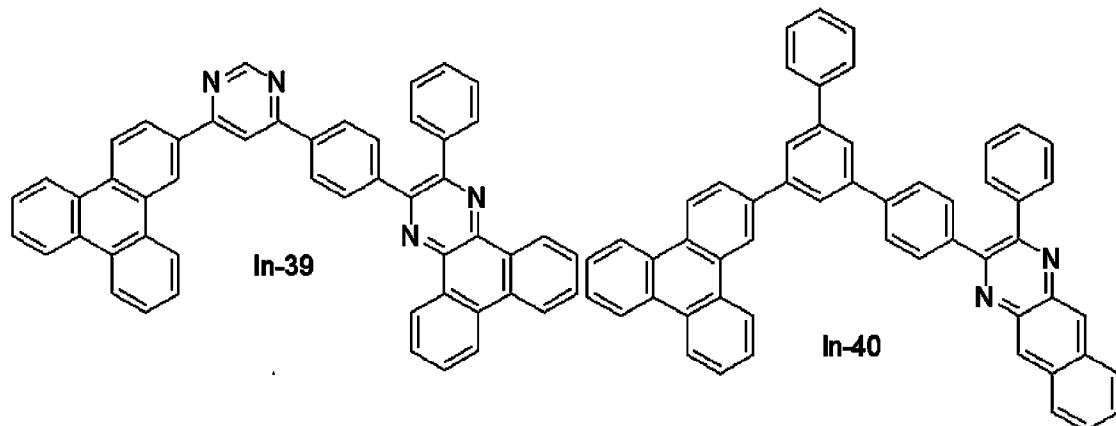


In-36

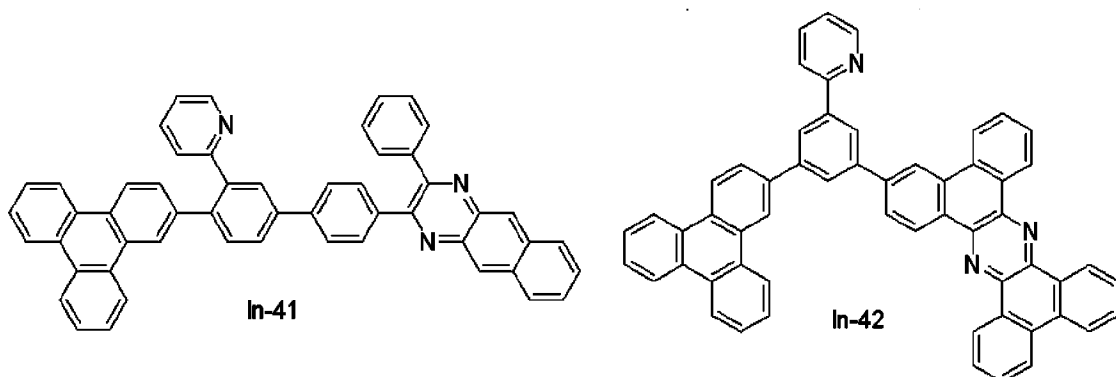
[78]



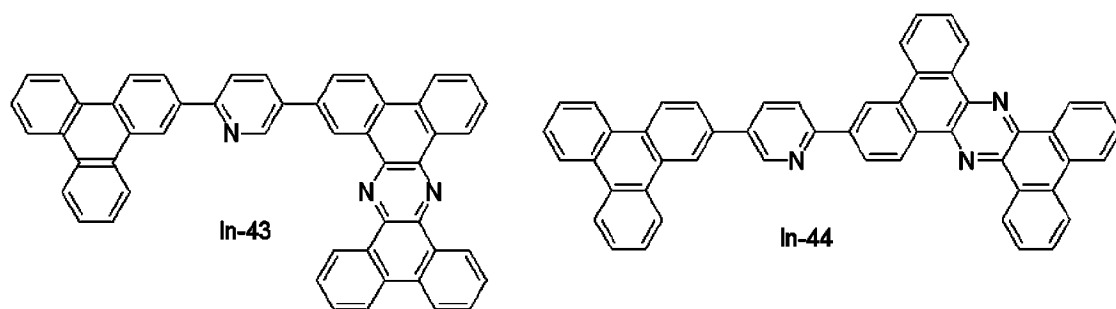
[79]



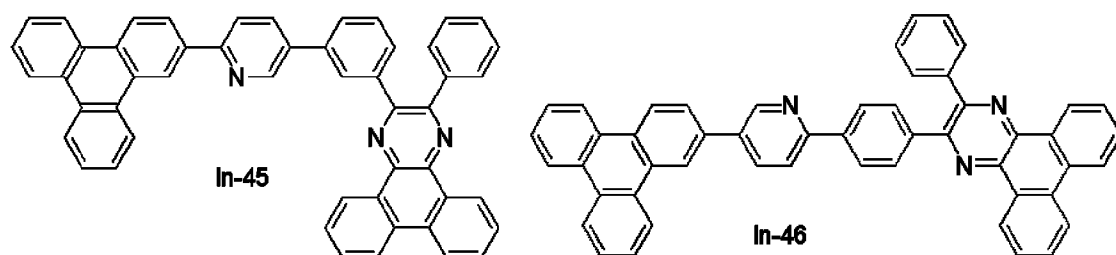
[80]



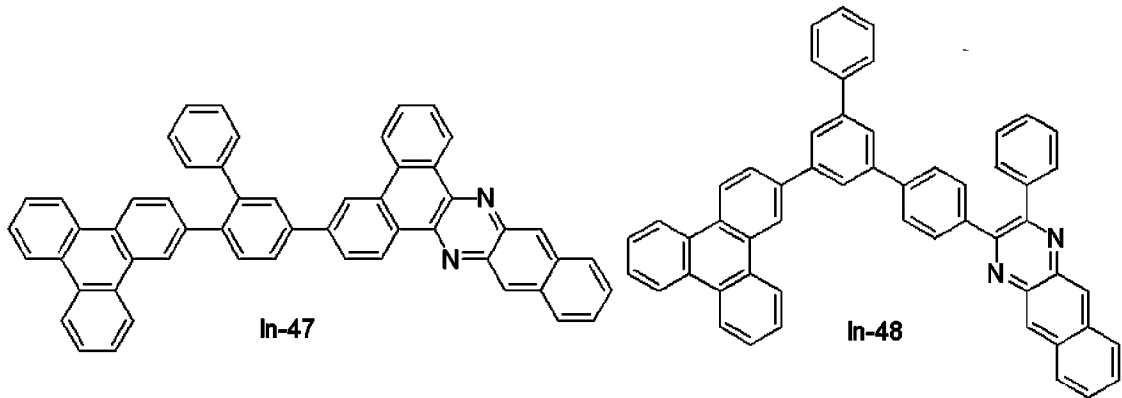
[81]



[82]



[83]



- [84] 본 발명에서 사용된 "비치환된 헤테로환(heterocycle)"은 핵원자수 6 내지 40의 방향족 또는 비-방향족 고리를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 헤테로환의 비제한적인 예로는 3-1H-벤즈이미다졸-2-온, 2-테트라히드로푸라닐, 2-테트라히드로티오펜, 2-모르폴리닐, 3-모르폴리닐, 1-피롤리디닐, 1-피페라지닐, 2-피페라지닐, 4-티아졸리디닐, 벤족사닐(benzoxanyl), 벤조피롤리디닐(benzopyrrolidinyl), 벤조피페리디닐(benzopiperidinyl), 벤조티아닐(benzothianyl) 등이 포함된다. 나아가, 본원에서 사용된 헤테로환은 하나 이상의 방향족 또는 비-방향족 고리와 축합된 것도 포함하는 것으로 해석한다. 헤테로환의 하나 이상의 수소 원자는 중수소; C1-C40 알킬; C3-C40 사이클로알킬; C2-C40 알케닐; C1-C40 알콕시; C1-C40 알킬아미노; C6-C40 아릴; 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴로 치환될 수 있으며, 상기 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알콕시, 알킬아미노, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노, 니트릴, 니트로, C1-C40 알킬, C2-C40 알케닐, C1-C40 알콕시, C3-C40 사이클로알킬, C3-C40 헤테로사이클로알킬, C6-C40 아릴 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수도 있다.
- [85] "비치환된 헤테로사이클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40의 비-방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이의 비제한적인 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있다.
- [86] "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O 또는 S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된(fused) 형태로 부착될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다. 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly),

벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazoly)과 같은 폴리사이클릭 고리를 포함하고, 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등도 포함하는 것으로 해석한다.

- [87] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다 (Macromoluecules, 38: 1131~1140 (2005); Organic Letters, 7: 4843~4846 (2005); J.Med.Chem, 44: 594~601 (2001); Chem Mater, 16: 5387~5393 (2004) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [88] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는, 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [89] 상기 화학식 1의 화합물은 단독 또는 복수로 포함될 수 있다.
- [90] 본 발명의 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기층은 정공주입층, 정공수송층, 전자수송층 및 발광층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 본 발명에서 발광층은 인광 도판트 재료 또는 형광 도판트 재료를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 청색, 녹색, 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 정공수송 물질, 정공주입 물질 및/또는 전자수송물질로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다. 보다 바람직하게는 본 발명의 화학식 1의 화합물은 인광 호스트로서 유기 EL 소자에 포함될 수 있다.
- [91] 본 발명의 화합물은 높은 유리 전이 온도를 가지고 있어, 이러한 화합물을 유기 EL 소자의 유기층으로 사용할 경우 유기 EL 소자 내에서 결정화가 최소화되기 때문에 소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 휘도, 열적 안정성, 및 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [92] 본 발명에 따른 유기 EL 소자 구조의 비제한적인 예를 들면, 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 것일 수 있으며, 이때 상기 발광층, 정공주입층, 정공수송층 및 전자수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송층 위에는 전자 주입층이 위치할 수도 있다.
- [93] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수도 있다.
- [94] 본 발명의 유기 EL 소자에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 상기 유기층은 진공 증착이나 용액 도포에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [95] 본 발명의 유기 EL 소자는, 유기층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표현된 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는

재료 및 방법을 이용하여 유기층 및 전극을 형성할 수 있다.

[96] 예컨대, 기판으로는 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

[97] 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합물; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[98] 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[99] 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자전달층 및 전자 주입층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

[100]

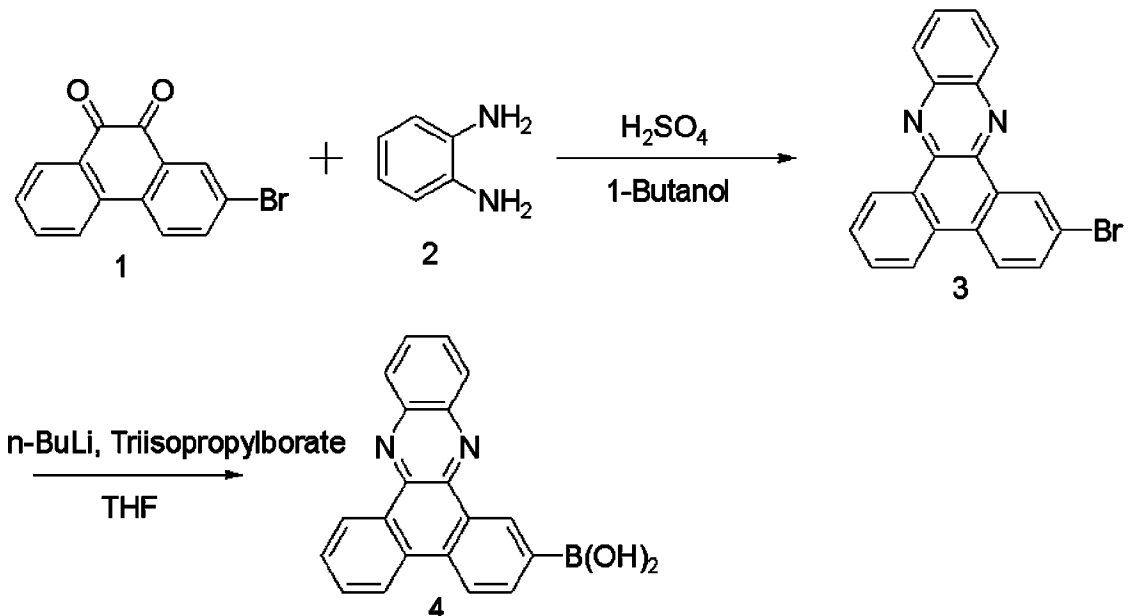
[101] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[102]

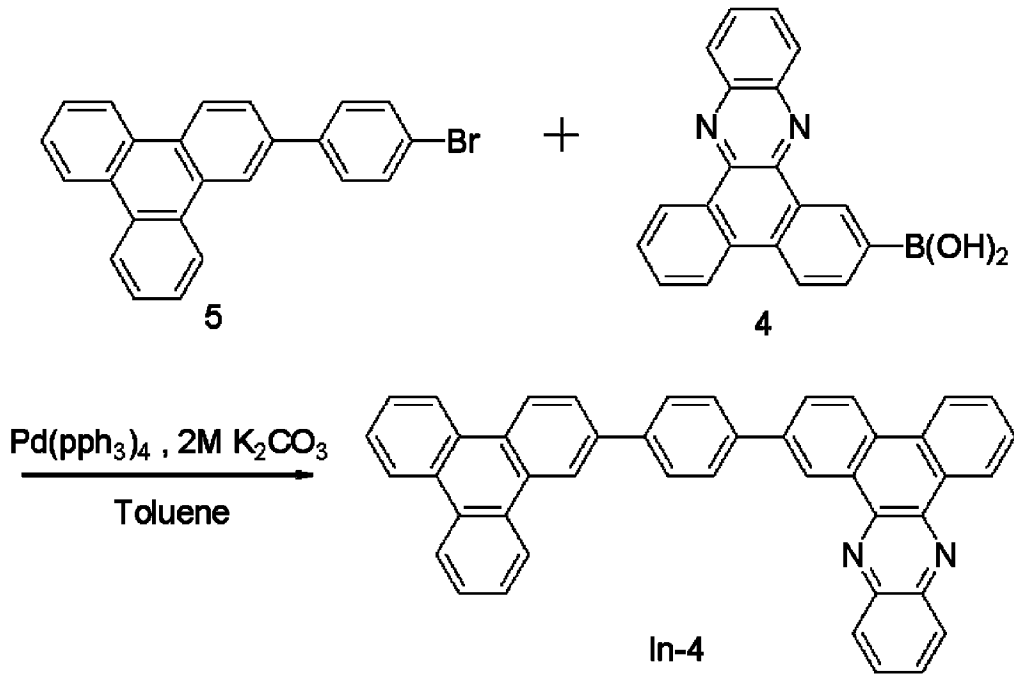
[103] **<합성예 1> 화합물 In-4의 합성**

[104] [반응식 1]

[105]



[106]



[107]

[108] <단계 1> 화합물 3의 합성

[109] 화합물 1(10g, 1eq, 0.034mol), 화합물 2 (4.14g, 1.1eq, 0.038mol)을 1L 플라스크에 넣고 1-Butanol 500 ml를 첨가한 후 진한 황산 1 ml를 첨가하여 12시간 동안 환류 교반하였다.

[110] 반응이 종결된 후 증류수 200 ml와 메틸렌클로라이드(MC) 300 ml로 세척 및 추출하였다. 용매를 제거한 후 생성된 고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3(10.2g, 수율 82%)를 수득하였다.

[111] GC-Mass (이론치: 359.22g/mol, 측정치: 359g/mol)

[112]

[113] <단계 2> 화합물 4의 합성

[114] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 3(10g, 1eq, 0.027mol) 500 ml를 플라스크에 넣고 THF 250 ml를 첨가한 후 반응기 온도를 -78°C로 냉각시켰다. 여기에 1.6M n-BuLi (21.3 ml, 1.2eq, 0.033mol)를 서서히 첨가한 다음 대략 1시간 동안 교반하였다.

[115] 반응 1시간 후에 Triisopropylborate (7.6 ml, 1.2eq, 0.033mol)를 첨가하고 반응기의 온도를 상온으로 상승시킨 후 약 12시간 교반하였다.

[116] 반응이 종결된 후 반응 용액에 1N HCl 100 ml를 첨가하고 30분간 교반한 다음 에틸아세테이트(EA) 300 ml와 증류수 200 ml로 세척 및 추출하였다. 용매를 제거한 후 생성된 고체를 n-Hexane 200 ml와 혼합 교반하였다. 생성된 고체를 필터 여과하여 화합물 4(7.7g, 수율 88%)를 수득하였다.

[117] GC-Mass (이론치: 324.14g/mol, 측정치: 324g/mol)

[118]

[119] <단계 3> 화합물 In-4의 합성

[120] 화합물 5(6.9g, 1eq, 0.017mol) 및 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 4(7g, 1.2eq, 0.021mol)를 플라스크에 넣고 Pd(PPh₃)₄ (0.39g, 0.02eq, 0.0003mol)를 첨가하였다. Toluene 250 ml 및 2M K₂CO₃를 첨가한 다음 5시간 동안 환류 교반하였다.

[121] 반응이 종결된 후 MC 500 ml와 증류수 200 ml로 세척 및 추출한 다음, 용매를 제거한 후 생성된 고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 원하는 표제 화합물 In-4(7.4g, 수율 75%)를 수득하였다.

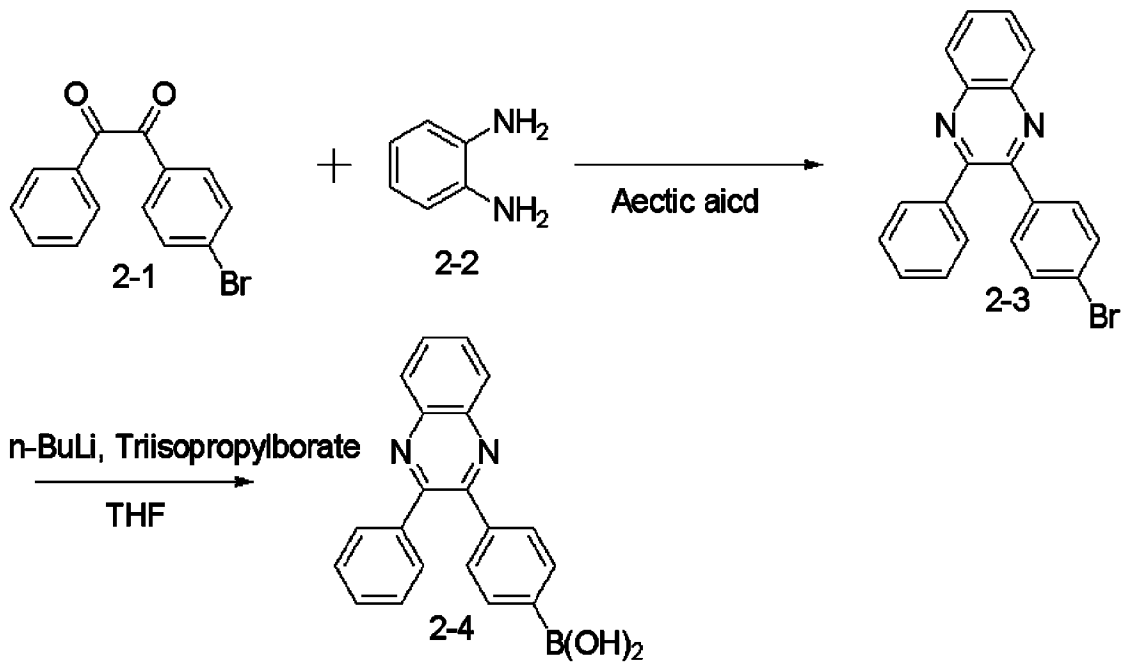
[122] GC-Mass (이론치: 582.69g/mol, 측정치: 582g/mol)

[123]

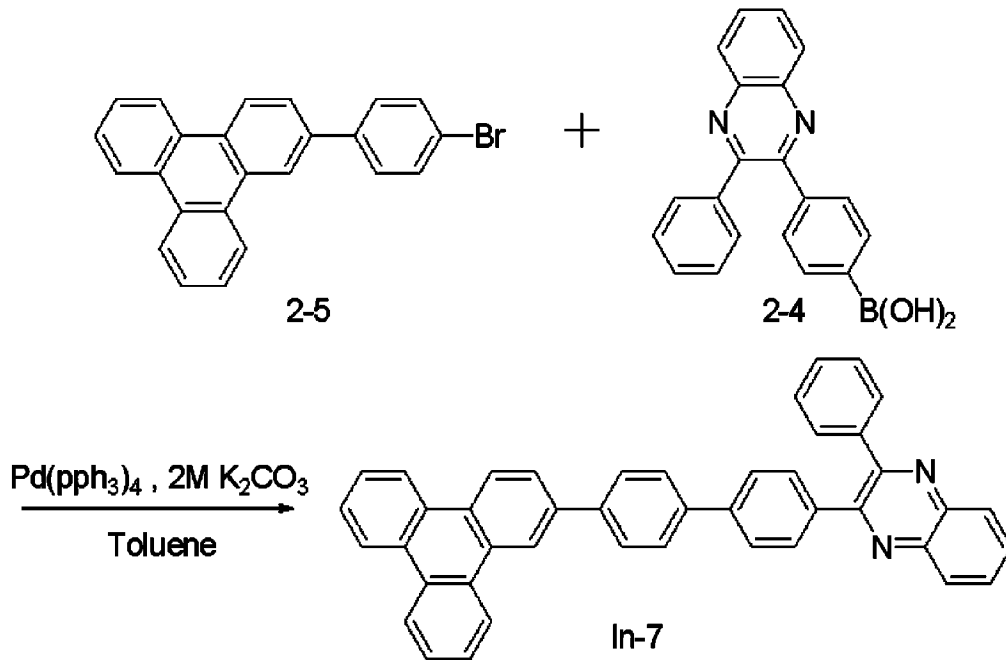
[124] <합성예 2> 화합물 In-7의 합성

[125] [반응식 2]

[126]



[127]



[128]

[129] <단계 1> 화합물 2-3의 합성

[130] 화합물 2-1(10g, 1eq, 0.034mol) 및 화합물 2-2(4.14g, 1.1eq, 0.038mol)을 1L 플라스크에 넣고 아세트산 500 ml를 첨가한 다음 12시간 동안 환류 교반하였다.

[131] 반응이 종결된 후 증류수 1L를 첨가한 다음 생성된 고체를 여과하여 MC에 모두 녹인 후 증류수 200 ml로 세척하였다. 용매를 제거한 다음 생성된 고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-3(10g, 수율 80%)를 수득하였다.

[132] GC-Mass (이론치: 361.23, 측정치: 361)

[133]

[134] <단계 2> 화합물 2-4의 합성

[135] 상기 <단계 1>에서 합성한 화합물 2-3(10g, 1eq, 0.027mol)을 500 ml 플라스크에 넣고 여기에 THF 250 ml를 첨가하였다. 반응기 온도를 -78°C로 냉각시킨 후 여기에 1.6M n-BuLi (21.3 ml, 1.2eq, 0.033mol)를 서서히 첨가하고 대략 1시간 동안 교반하였다.

[136] 반응 1시간 후, 반응기에 Triisopropylborate(7.6 ml, 1.2eq, 0.033mol)를 첨가하고 반응기의 온도를 상온으로 상승시킨 후 약 12시간 동안 교반하였다.

[137] 반응이 종결된 후 반응 용액에 1N HCl 100 ml를 첨가하고 30분간 교반하였다. EA 300 ml와 증류수 200 ml로 세척 및 추출한 다음, 용매를 제거하여 얻어진 고체를 n-Hexane 200 ml와 혼합 교반하였다. 생성된 고체를 필터 여과하여 화합물 2-4(7.6g, 수율 87%)를 수득하였다.

[138] GC-Mass (이론치: 326.16g/mol, 측정치: 326g/mol)

[139]

[140] <단계 3> 화합물 In-7의 합성

[141] 화합물 2-5(6.9g, 1eq, 0.017mol) 및 상기 <단계 2>에서 합성한 화합물 2-4(7g,

1.2eq, 0.021mol)를 플라스크에 넣고 Pd(PPh₃)₄ (0.39g, 0.02eq, 0.0003mol)를 첨가하였다. Toluene 250 ml 및 2M K₂CO₃를 첨가한 다음 5시간 동안 환류 교반하였다.

[142] 반응이 종결된 후 MC 500 ml와 증류수 200 ml로 세척 및 추출한 다음, 용매를 제거한 후 생성된 고체를 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 원하는 표제 화합물 In-4 (7.9g, 수율 80.1%)를 수득하였다.

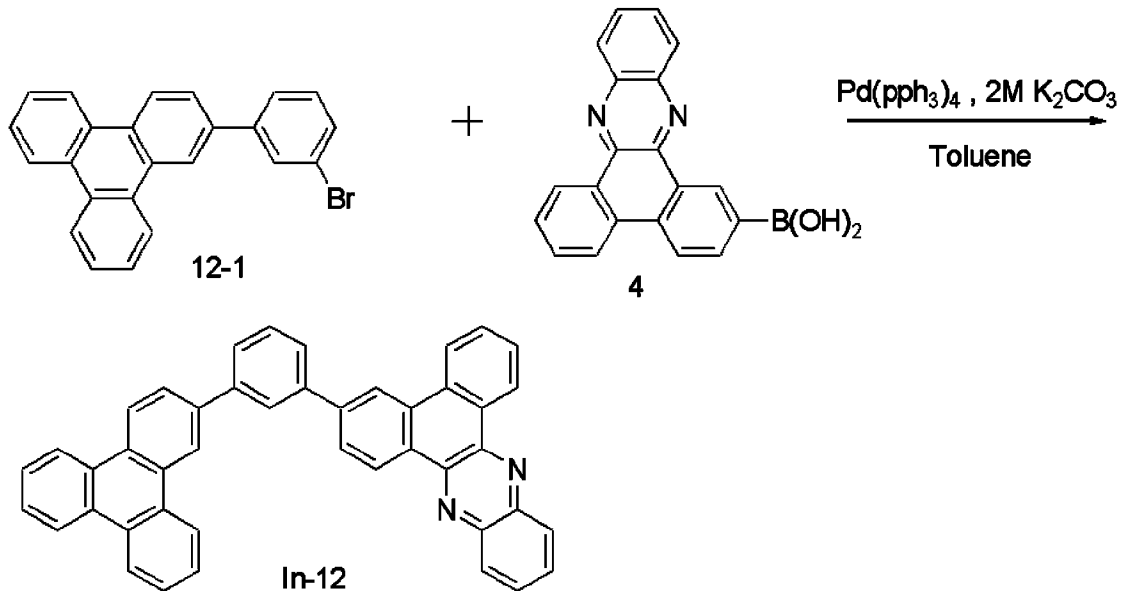
[143] GC-Mass (이론치: 584.71g/mol, 측정치: 584g/mol)

[144]

[145] <합성예 3> 화합물 In-12의 합성

[146] [반응식 3]

[147]



[148]

[149] 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하되, <단계 3>에서 화합물 12-1 6.8 g 및 Pd(PPh₃)₄ 0.4 g을 사용하여 표제 화합물 In-12(7.8g, 수율 75%)를 수득하였다.

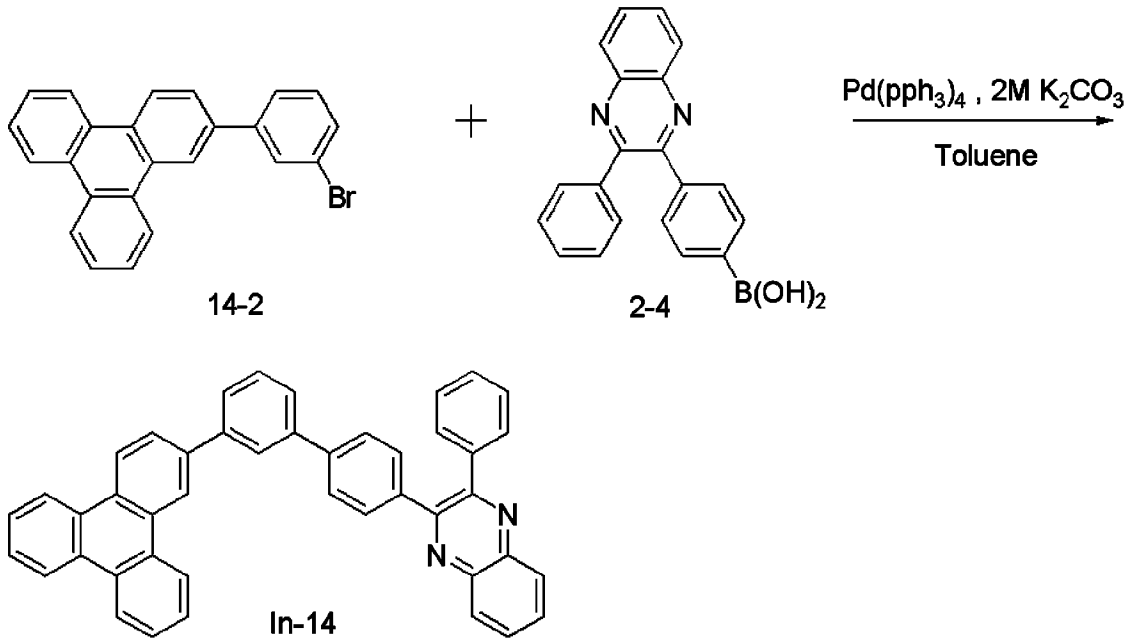
[150] GC-Mass (이론치: 582.69g/mol, 측정치: 582g/mol)

[151]

[152] <합성예 4> 화합물 In-14의 합성

[153] [반응식 4]

[154]



[155]

[156] 상기 합성에 2와 동일한 방법을 수행하되, <단계 3>에서 화합물 14-2(7.2g, 1eq, 0.018mol), 화합물 2-4(7.5g, 1.2eq, 0.022mol) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.41g, 0.02eq, 0.0003mol)를 사용하여 표제 화합물 In-14(8.4g, 수율 82.6%)를 수득하였다.

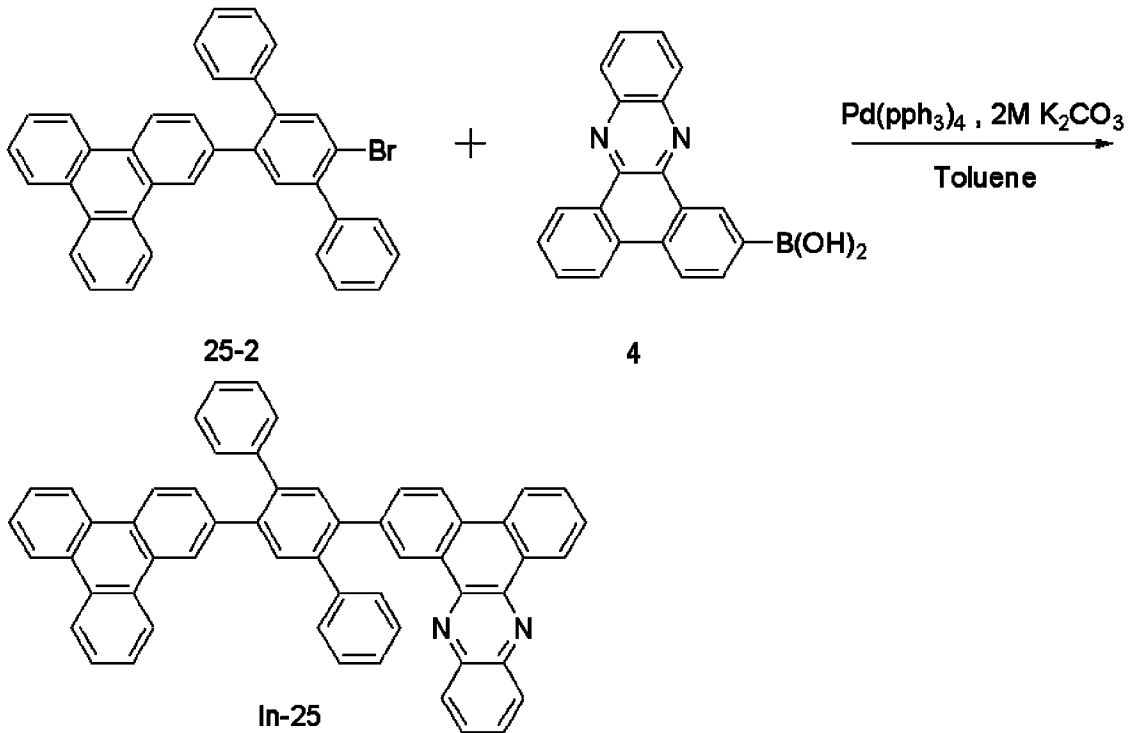
[157] GC-Mass (이론치: 584.71g/mol, 측정치: 584g/mol)

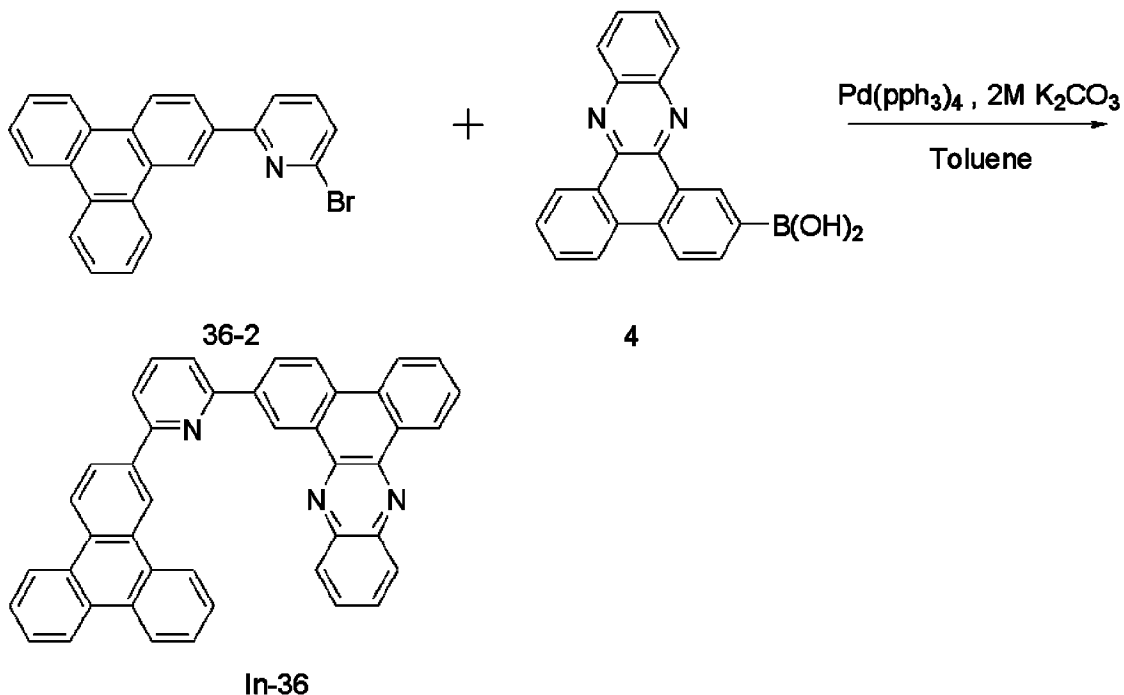
[158]

[159] <합성예 5> 화합물 In-25의 합성

[160] [반응식 5]

[161]





[181]

[182] 상기 합성에 1과 동일한 방법을 수행하되, <단계 3>에서 화합물 36-2(4.8g, 0.0125mol, 1eq), 화합물 4(4.86g, 0.015mol, 1.2eq) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.43g, 0.00375mol, 0.03eq)를 사용하여 표제 화합물 In-36(8.4g, 수율 87.1%)를 수득하였다.

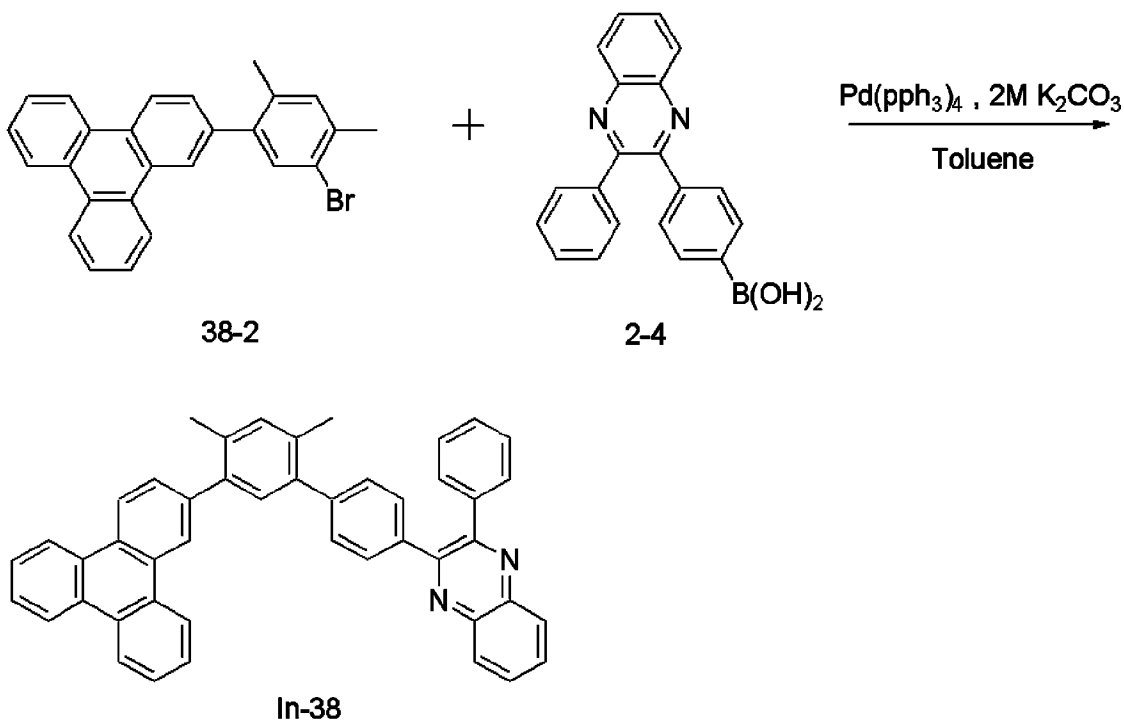
[183] GC-Mass (이론치: 583.68g/mol, 측정치: 583g/mol)

[184]

[185] <합성예 9> 화합물 In-38의 합성

[186] [반응식 9]

[187]



[188]

[189] 상기 합성에 2와 동일한 방법을 수행하되, <단계 3>에서 화합물 38-2(4.2g, 0.0109mol, 1eq), 화합물 2-4(4.56g, 0.015mol, 1.2eq) 및 Pd(PPh₃)₄ (0.41g, 0.0035mol, 0.03eq)를 사용하여 표제 화합물 In-38(7.9g, 수율 80.2%)를 수득하였다.

[190] GC-Mass (이론치: 612.76g/mol, 측정치: 612g/mol)

[191]

[192] [실시예 1] 유기 EL 소자의 제조

[193] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[194] 이렇게 준비한 ITO (양극) 위에 DS-205(두산社)를 800 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 위에 정공 이송 물질인 a-NPB (*N, N*-di(naphthalene-1-yl)-*N, N*-diphenylbenzidine)을 150 Å의 두께로 진공 증착하였다.

[195] 그 위에 상기 합성에 1에서 제조된 화합물 Inv-4 및 Ir(ppy)₃를 300 Å의 두께로 진공 증착하여 발광층을 형성하고, 상기 발광층 위에 정공저지층 물질인 BCP를 200Å 두께로 형성한 다음 전자 수송 물질인 Alq₃을 250 Å의 두께로 진공 증착하였다. 이 후, 전자 주입 물질인 LiF를 10 Å의 두께로 증착하고, 알루미늄 (음극)을 2000 Å의 두께로 진공 증착하여 하기 표 1과 같은 구조의 유기 EL 소자를 제작하였다.

[196]

[197] [실시예 2-8] 유기 EL 소자의 제조

[198]

[199] 발광층 형성시 합성에 1에서 제조된 화합물 In-4 대신 합성에 2-9에서 제조된 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

[200]

[201] [비교예 1] 유기 EL 소자의 제조

[202]

[203] 발광층 형성시 상기 합성에에서 제조된 화합물 대신 녹색 인광 호스트로 주로 사용되는 호스트인 CBP를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 EL 소자를 제작하였다.

[204] 표 1

	정공주입층(HIL)	정공수송층(HTL)	발광층(EML)	정공저지층(HBL)	전자수송층(ETL)	전자주입층(EIL)	음극
실시예 1-9	DS-205	a-NPB	Inv 4, 7, 12, 14, 25, 28, 31, 36, 또는 38 + Ir(ppy) ₃	BCP	Alq3	LiF	Al
비교예 1	DS-205	a-NPB	CBP + Ir(ppy) ₃	BCP	Alq3	LiF	Al

[205]

[206] **[평가예]**

[207] 실시예 1-9 및 비교예 1에서 제작된 각각의 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서 측정된 발광 효율과, T=97 (9000nit)까지 측정된 시간(가속 수명)을 하기 표 2에 나타내었다.

[208] 표 2

	T=97 % / hr	전압 (V)	발광 효율 (cd/A)
In-4	104	6.01	60.2
In-7	69	5.99	59.8
In-12	107	6.2	66.9
In-14	150	5.7	72.9
In-25	96	5.73	54.2
In-28	89	5.61	55.4
In-31	109	5.9	63.7
In-36	120	5.95	73.2
In-38	115	6.04	60.1
CBP	78	6.22	44.79

[209]

[210] 상기 표 2를 살펴보면, 호스트 물질로서 본 발명에 따른 화합물을 사용한 유기 EL 소자는 종래 CBP를 사용한 유기 EL 소자보다 전압 및 효율 면에서 월등히 우수하며 특히 수명이 개선된 것을 확인할 수 있다.

[211]

[212] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서

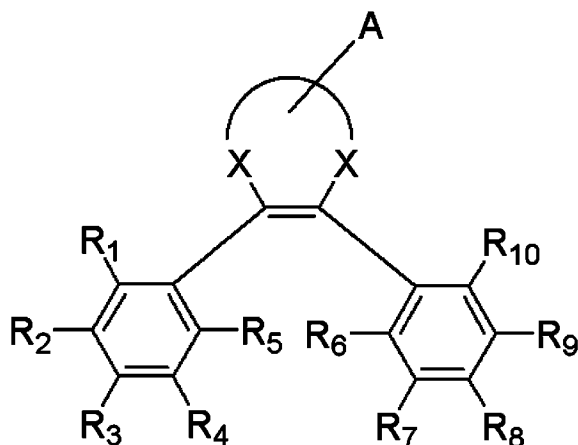
여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1]

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 하나 이상의 유기층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기층 중 적어도 하나는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 식에서,

X는 N, S 또는 O이고;

A는 치환 또는 비치환된, 핵원자수 6 내지 40의, 모노사이클릭(monocyclic) 또는 축합 폴리사이클릭(fused polycyclic) 헤테로환(heterocycle)을 의미하되, 적어도 X-함유 고리는 핵원자수 6 내지 8의 방향족 고리이며;

R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아미노, 치환 또는 비치환된 C5-C40 디아릴아미노, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴) C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬이며, R₅ 및 R₆은 연결되어 축합고리를 형성할 수 있다.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,

상기 유기층은 발광층, 전자수송층, 정공 주입층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,

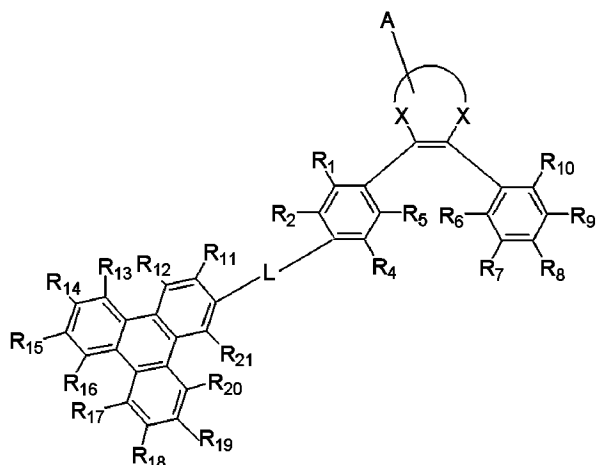
상기 화합물은 인광 호스트 물질 또는 형광 호스트 물질인 것을

특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

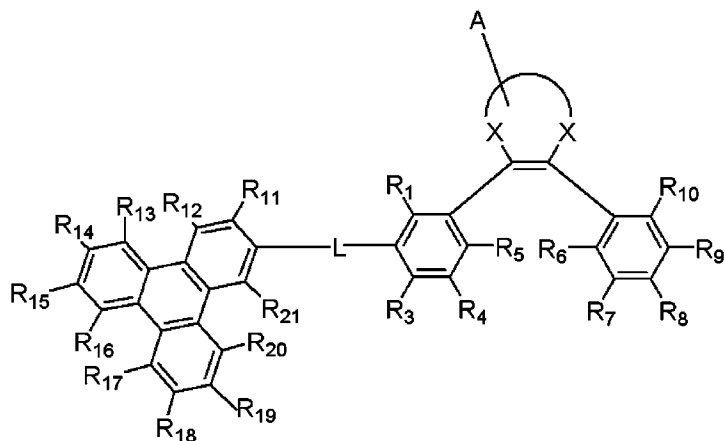
[청구항 4]

하기 화학식 1a 또는 1b의 화합물:

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 식에서,

A, X, R₁ 내지 R₁₀은 제 1 항에서 정의된 바와 같고;

R₁₁ 내지 R₂₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐, 치환 또는 비치환된 C2-C40 알키닐, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴옥시, 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬옥시, 치환 또는 비치환된 C5-C40 아릴아미노, 치환 또는 비치환된 C5-C40 디아릴아미노, (치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴) C1-C40 알킬, 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로사이클로알킬이며;

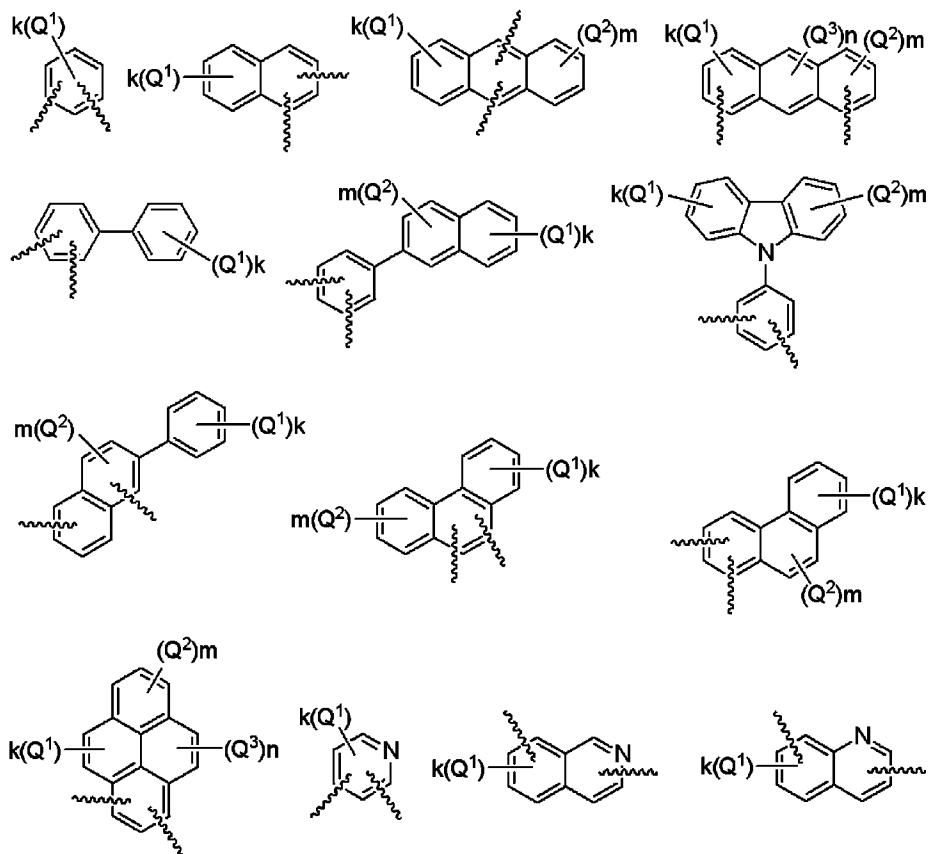
L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 C6-C40의 아릴 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 6 내지 40의 헤테로아릴이다.

[청구항 5]

제 4 항에 있어서,

상기 L은 하기 화학식 2의 구조식으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 2]



상기 식에서,

k, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3 범위의 정수이고;

복수의 Q¹은 서로 같거나 상이하며, 복수의 Q²는 서로 같거나 상이하며, 복수의 Q³는 서로 같거나 상이하며;

Q¹, Q² 및 Q³는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬; 치환 또는 비치환된 C3-C40 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C2-C40 알케닐; 치환 또는 비치환된 C1-C40 알콕시; 치환 또는 비치환된 C1-C40 알킬아미노; 치환 또는 비치환된 C6-C40 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴이며 이들 치환기는 인접하는 기와 핵원자수 6 내지 40의 지방족, 방향족, 헤테로 지방족 또는 헤테로 방향족의 축합 고리를 형성할 수 있다.