



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월20일
 (11) 등록번호 10-1431645
 (24) 등록일자 2014년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO9K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0068543
 (22) 출원일자 2012년06월26일
 심사청구일자 2013년09월04일
 (65) 공개번호 10-2014-0003737
 (43) 공개일자 2014년01월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2012023947 A1*
 KR 1020120032054 A
 WO 2010110554 A2
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
롬엔드하스전자재료코리아유한회사
 충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)
 (72) 발명자
김현
 경기 수원시 영통구 매영로310번길 12, 542동
 1504호 (영통동, 신나무실5단지아파트)
정소영
 경기 화성시 동탄중앙로 189, 337동 801호 (반송
 동, 다운마을월드메르디앙반도유보라)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 오세주

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

(57) 요약

본 발명은 특정 조합의 도판트 화합물 및 호스트 화합물을 함유하는 발광층 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 종래의 발광 재료를 이용한 소자보다 더 낮은 구동 전압에서 더 좋은 발광 효율을 나타내는 장점이 있다.

(72) 발명자

김치식

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

박경진

경기 성남시 중원구 원터로 31, A 202 (하대원동, 동현빌라)

박소미

경기 오산시 운암로 90, 304동 1702호 (부산동, 운암주공3단지아파트)

이경주

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

권혁주

서울 강남구 학동로68길 29, 105동 2003호 (삼성동, 삼성동힐스테이트1단지아파트)

김봉욱

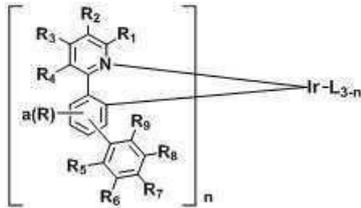
서울 강남구 삼성로111길 8, 208동 401호 (삼성동, 삼성동힐스테이트2단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 도판트 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 1종 이상의 호스트 화합물을 함유하는 발광층.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L은 유기 리간드이며;

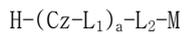
R₁ 내지 R₉는 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이며;

R은 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며;

a는 1내지 3의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

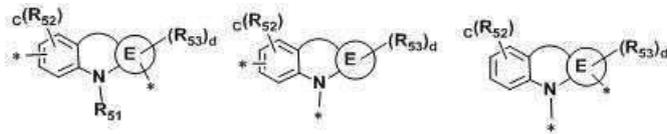
n은 1 내지 3의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Cz는 하기 구조에서 선택되고;



E고리는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴기이고;

R₅₁ 내지 R₅₃은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)지환족 고리가 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족 고리가 하나 이상 융합된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬이며;

a는 1 또는 2이고;

(i) a가 1인 경우,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬렌이고;

M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이고;

(ii) a가 2인 경우,

L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌이고, 단 L_1 및 L_2 는 모두 단일결합이 아니고, 각각의 (Cz- L_1)에서 각각의 Cz 및 각각의 L_1 은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하고;

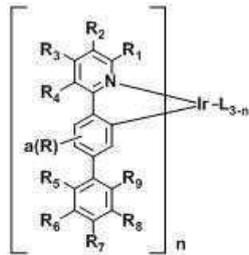
M은 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이고;

c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, c 또는 d가 2 이상인 경우 각각의 R_{52} 및 R_{53} 은 동일하거나 상이하다.

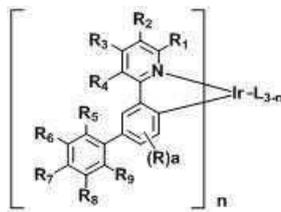
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물인, 발광층.

[화학식 3]



[화학식 4]

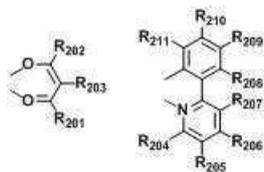


상기 화학식 3 및 4에서,

R, R₁ 내지 R₉, L, n 및 a는 제1항에서의 정의와 동일하다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 상기 L은 하기 구조에서 선택되는, 발광층.

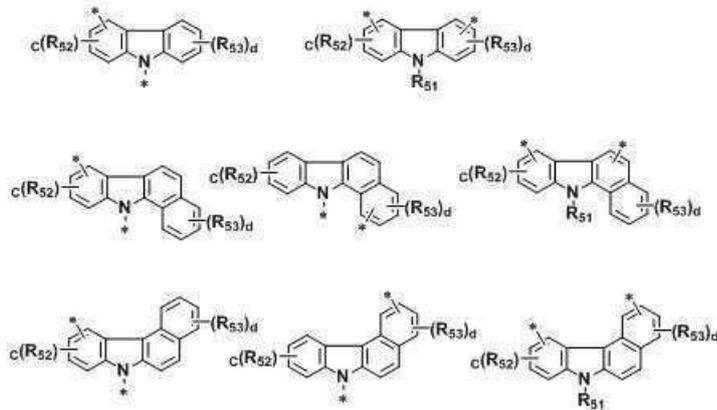


상기 구조에서,

R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 2에서 상기 Cz는 하기 구조에서 선택되는, 발광층.



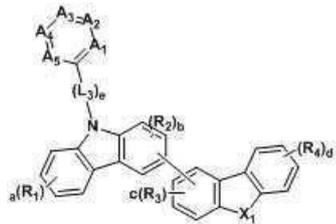
상기 구조에서,

R₅₂, R₅₃, c 및 d는 제1항에서의 정의와 동일하다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인, 발광층.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

X₁은 -C(R₁₈R₁₉)-, -N(R₂₀)-, -S-, -O- 또는 -Si(R₂₁)(R₂₂)-이고;

A₁ 내지 A₅는 각각 독립적으로 CR₂₃ 또는 N이고, 단 X₁이 -N(R₂₀)-인 경우에는 A₁ 내지 A₅는 모두 CR₂₃이 아니고;

L₃은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬렌이고, 단 X₁이 -N(R₂₀)-인 경우에는 L₃은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌 이고;

R₁ 내지 R₄ 및 R₁₈ 내지 R₂₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₁R₁₂, -SiR₁₃R₁₄R₁₅, -SR₁₆, -OR₁₇, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고;

R₁₁ 내지 R₁₇는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

R₂₃는 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)치환족 고리가 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족고리가 하나

이상 융합된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

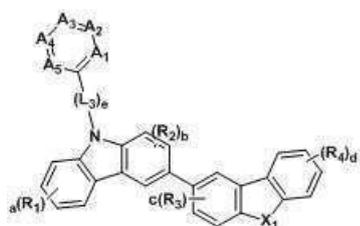
a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, a 내지 d 중 적어도 하나가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R₁ 내지 R₄는 동일하거나 상이하고;

e는 1 또는 2이고, e가 2인 경우 각각의 L₃는 동일하거나 상이하다.

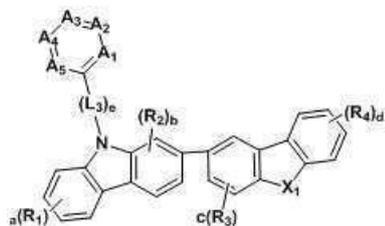
청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 하기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로부터 선택되는, 발광층.

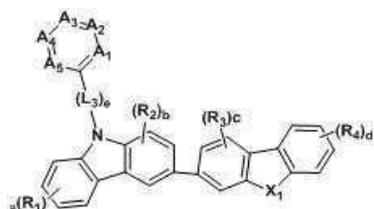
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

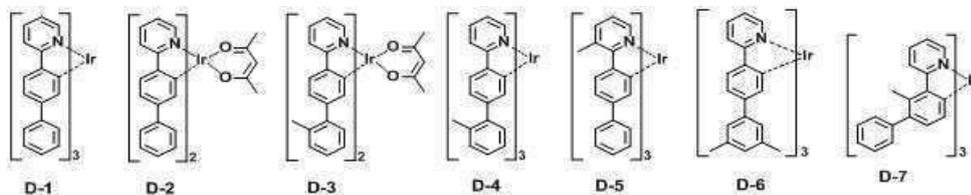


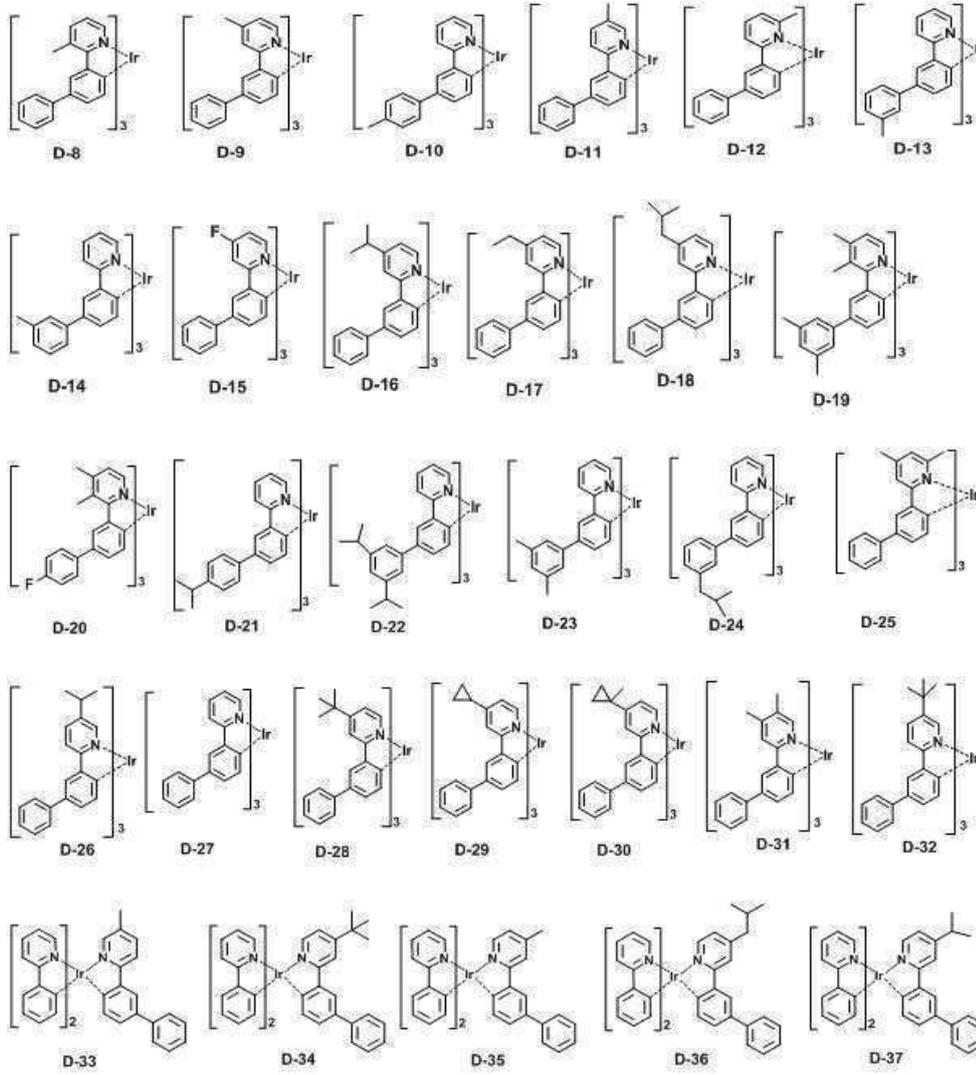
상기 화학식 6 내지 8에서,

A₁ 내지 A₅, X₁, L₃, R₁ 내지 R₄ 및 a 내지 e는 제5항에서의 정의와 동일하다.

청구항 7

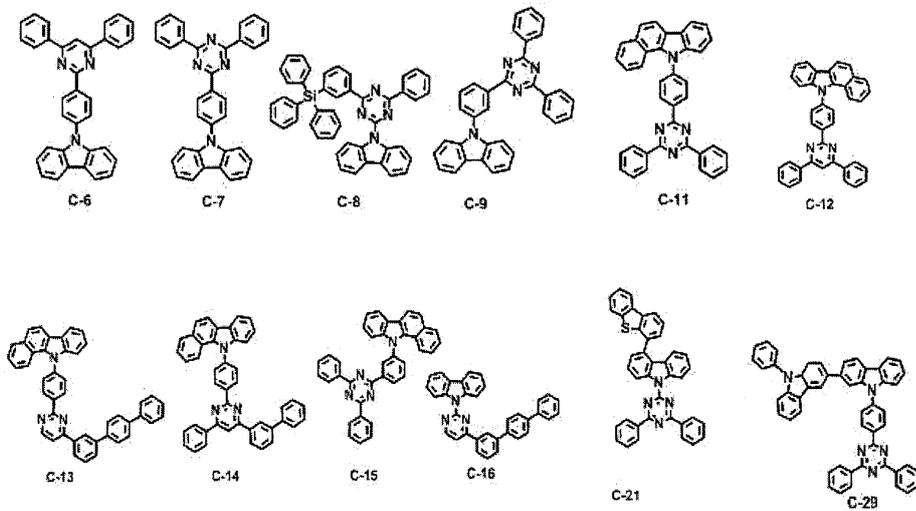
제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 구조에서 선택되는, 발광층.

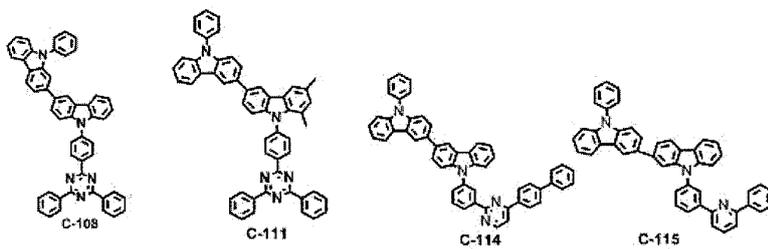
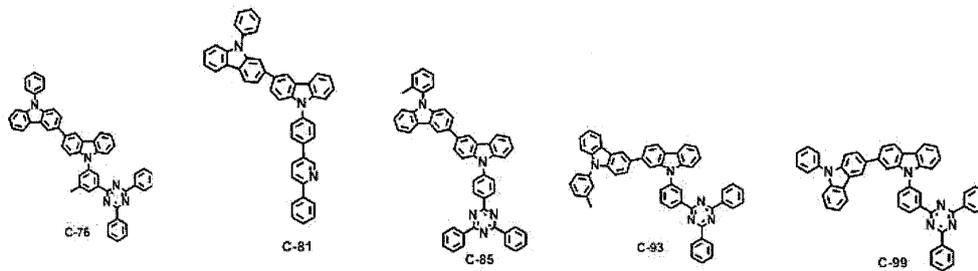
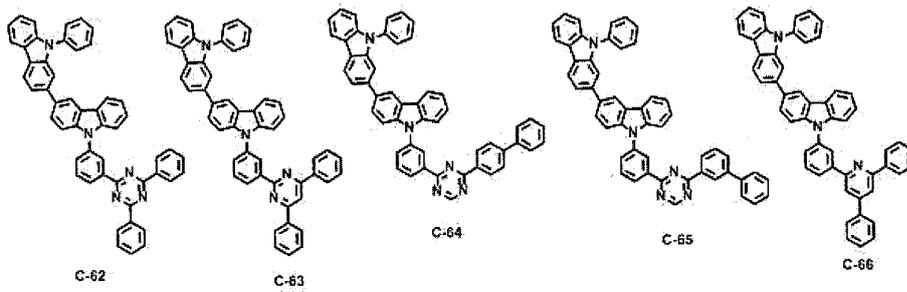
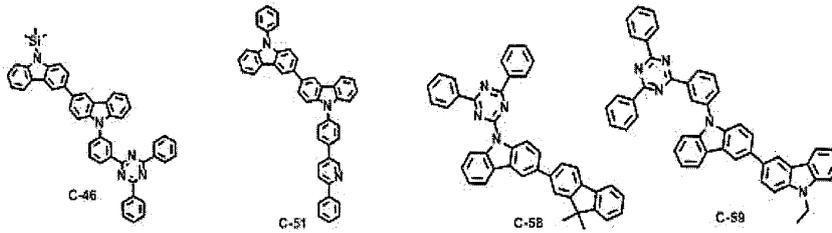
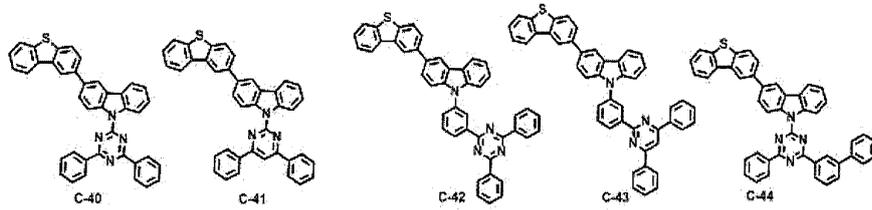
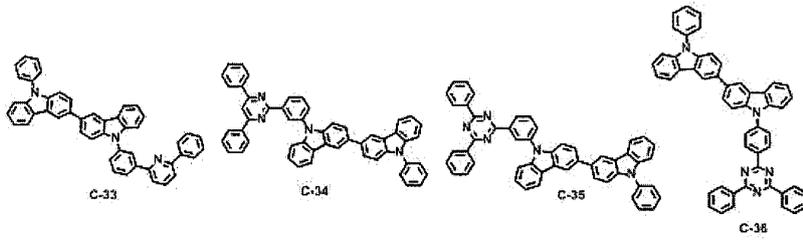


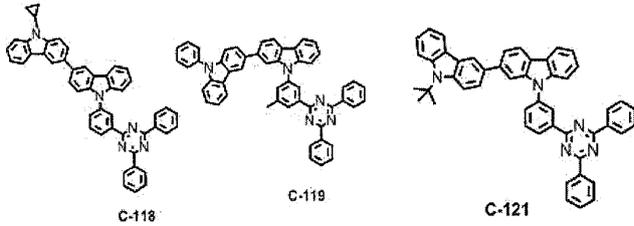


청구항 8

제1항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 구조에서 선택되는, 발광층.







청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 도판트 화합물 및 호스트 화합물을 함유하는 발광층 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 LCD에 비해 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] 유기 EL 소자에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료는 기능적인 측면에서 호스트 재료와 도판트 재료로 구분될 수 있는데 일반적으로 EL 특성이 가장 우수한 소자 구조로는 호스트에 도판트를 도핑하여 발광층을 만드는 것으로 알려져 있다. 최근에 고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발이 시급한 과제 대두되고 있는데, 특히 중대형 OLED 패널에서 요구하고 있는 EL 특성 수준을 고려해 볼 때 기존의 발광 재료에 비해 매우 우수한 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이를 위하여 고체 상태의 용매 및 에너지 전달자 역할을 하는 호스트 물질의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하며, 진공증착이 가능하도록 적당한 분자량을 가져야 한다. 또한 유리 전이온도와 열분해온도가 높아 열적 안정성을 확보해야 하며, 장수명화를 위해 높은 전기화학적 안정성이 요구되며, 무정형박막을 형성하기 용이해야 하며, 인접한 다른 층의 재료들과는 접착력이 좋은 반면 층간이동은 하지 않아야 한다.

[0004] 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광체의 도판트 화합물로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디네이토-N,C-3')이리듐(아세틸아세토네이트) [(acac)Ir(btp)₂], 트리스(2-페닐피리딘)이리듐 [Ir(ppy)₃] 및 비스(4,6-디플루오로페닐피리디네이토-N,C2)피콜리네이토이리듐 [Firpic] 등의 재료가 알려져 있다. 인광 발광체의 호스트 화합물로는 현재까지 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP)가 가장 널리 알려져 있고, 바토큐프로인(Bathocuproine, BCP) 및 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(4-페닐페놀레이트)(BALq) 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있다. 그러나 기존의 도판트 화합물과 호스트 화합물을 함유하는 발광층을 유기 전계 발광 소자에 적용하는 경우, 전력 효율이 좋지 못하고 작동 수명 측면에서도 만족스럽지 못하여 발광 효율 면에서 문제점을 나타내었다.

[0005] 한국 공개 특허 KR2007050438A는 유기 전계 발광 소자의 발광층에 함유되는 도판트 화합물로서 종래의 도판트 화합물인 Ir(ppy)₃ 구조에 알킬 내지는 아릴기를 도입한 이리듐 착물을 언급하고 있으나, 특정 호스트 화합물과의 조합에 대하여 언급하지 않고 있을 뿐만 아니라, 여전히 발광 효율 등의 문제점을 해결하지 못하였다.

[0006] 이에, 본 발명자들은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 노력한 결과, 특정 조합의 도판트 화합물 및 호스트 화합물이 고색순도, 고휘도 및 장수명의 유기 전계 발광 소자의 제조에 적합함을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개 특허 KR2007050438A (2007.05.15)

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

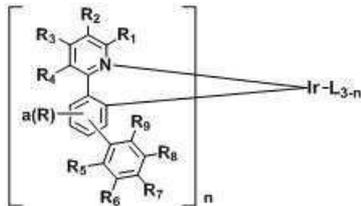
해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 낮은 구동 전압에서 좋은 발광 효율을 나타낼 수 있는 발광층 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 도판트 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 1종 이상의 호스트 화합물을 함유하는 발광층 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012] 상기 화학식 1에서,
 [0013] L은 유기리간드이며;

[0014] L은 유기리간드이며;
 [0015] R₁ 내지 R₉는 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30 원)헤테로아릴이며;

[0016] R은 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이며;

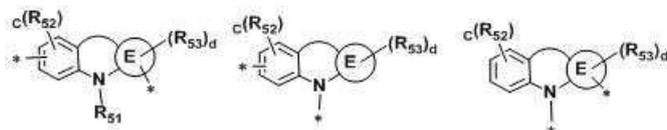
[0017] a는 1내지 3의 정수이며, a가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있고;

[0018] n은 1 내지 3의 정수이다.

[0019] [화학식 2]

[0020] H-(Cz-L₁)_a-L₂-M

[0021] 상기 화학식 2에서, Cz는 하기 구조에서 선택되고;



[0022]
 [0023] E고리는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴기, 또는 치환 또는 비치환

된 (3-30원)헤테로아릴기이고;

- [0024] R_{51} 내지 R_{53} 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)지환족 고리가 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족 고리가 하나 이상 융합된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬이며;
- [0025] L_1 및 L_2 은 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬렌이고;
- [0026] M은 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴이고;
- [0027] a는 1 또는 2이고, 단 a 가 2일때 각각의 (Cz- L_1)에서 각각의 Cz 및 각각의 L_1 은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하고;
- [0028] c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, c 또는 d가 2 이상인 경우 각각의 R_{52} 및 R_{53} 은 동일하거나 상이하다.

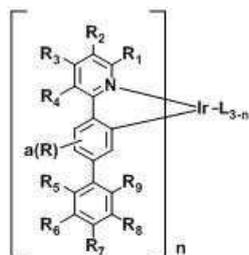
발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 발광층은 효율적인 호스트-도판트 간의 에너지 전달 메커니즘을 통해 전자 밀도 분포를 개선하고 그 효과를 바탕으로 확실한 고효율의 발광 특성을 발현할 수 있다. 또한, 기존의 발광 재료가 갖고 있던 초기 효율 저하 특성 및 저수명 특성 등을 극복하고, 각 컬러에서 고효율 및 장수명을 갖는 고성능의 발광 특성을 확보할 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 특정 도판트 화합물과 호스트 화합물의 조합을 함유함으로써 종래의 발광 재료를 이용한 소자보다 더 낮은 구동 전압에서 더 좋은 발광 효율을 나타내는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

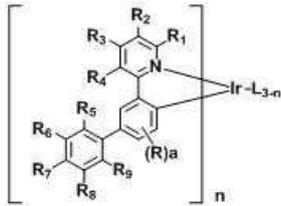
- [0031] 이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이는 설명을 위한 것으로 본 발명의 범위를 제한하는 방법으로 해석되어서는 안 된다.
- [0032] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 도판트 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 1종 이상의 호스트 화합물을 함유하는 발광층에 관한 것이다.
- [0033] 상기 화학식 1로 표시되는 도판트 화합물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] [화학식 4]

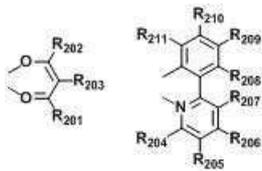


[0037]

[0038] 상기 화학식 3 및 4에서,

[0039] R, R₁ 내지 R₉, L, n 및 a는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0040] 본 발명의 상기 화학식 1, 3 및 4에서 L은 하기 구조에서 선택되거나 이에 한정되는 것은 아니다.

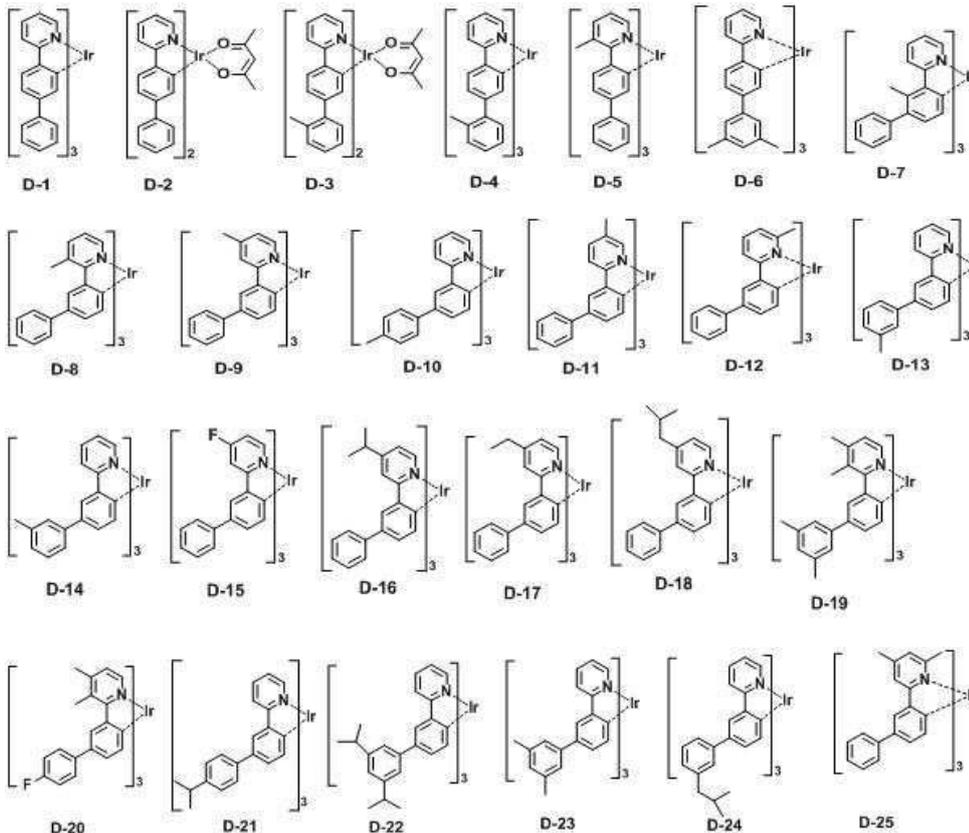


[0041]

[0042] 상기 R₂₀₁ 내지 R₂₁₁은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이다.

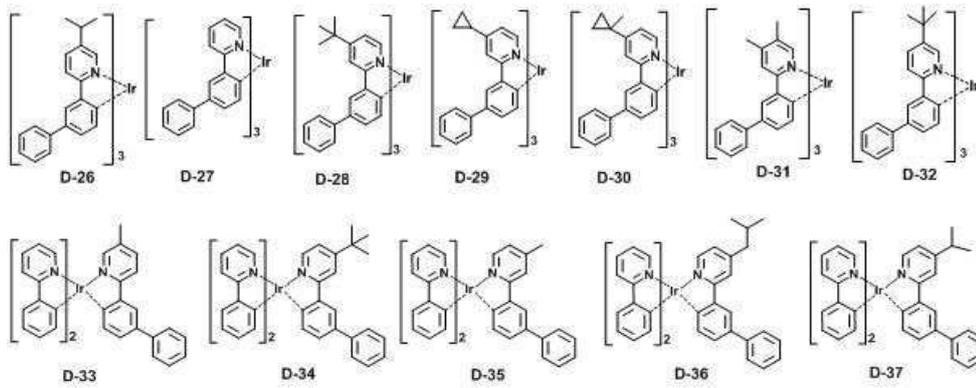
[0043] 상기 화학식 1, 3 및 4에서, 상기 R₁ 내지 R₉는 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 비치환된 (C1-C6)알킬, (C1-C6)알킬로 치환된 (C1-C6)알킬, 비치환된 (C3-C7)시클로알킬, 또는 (C1-C6)알킬로 치환된 (C3-C7)시클로알킬이다.

[0044] 상기 화학식 1의 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

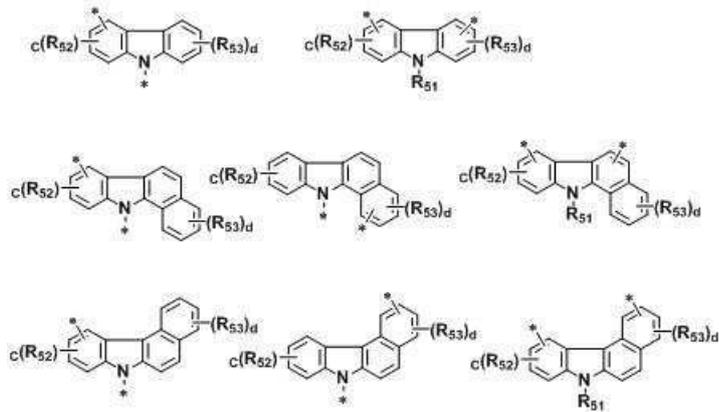


[0045]

[0046]



[0047] 본 발명에서, 상기 화학식 2의 Cz는 하기 구조에서 선택되는 것이 바람직하다.



[0048] 상기 구조에서, R_{52} , R_{53} , c 및 d는 상기 화학식 2에서의 정의와 동일하다.

[0050] 상기 화학식 2에서, L_2 가 단일결합인 경우 상기 화학식 2는 하기 화학식 2' 와 같이 나타낼 수 있고, L_1 이 단일결합인 경우 상기 화학식 2는 하기 화학식 2'' 와 같이 나타낼 수 있다.

[0051] [화학식 2']

[0052] $H-(Cz-L_1)_a-M$

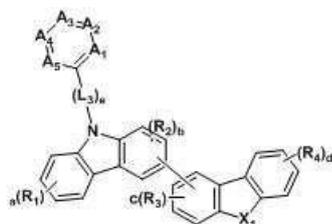
[0053] [화학식 2'']

[0054] $H-(Cz)_a-L_2-M$

[0055] (상기 화학식 2' 및 2'' 에서 Cz, L_1 , L_2 및 a는 상기 화학식 2에서의 정의와 동일하다.)

[0056] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0057] [화학식 5]



[0058] 상기 화학식 5에서,

[0060] A_1 내지 A_5 는 각각 독립적으로 CR_{23} 또는 N이고;

[0061] X_1 은 $-C(R_{18}R_{19})-$, $-N(R_{20})-$, $-S-$, $-O-$ 또는 $-Si(R_{21})(R_{22})-$ 이며;

[0062] L_3 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)시클로알킬렌이고;

[0063] R_1 내지 R_4 및 R_{18} 내지 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, $-NR_{11}R_{12}$, $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, $-SR_{16}$, $-OR_{17}$, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이고;

[0064] R_{11} 내지 R_{17} 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 3-30원 헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있고;

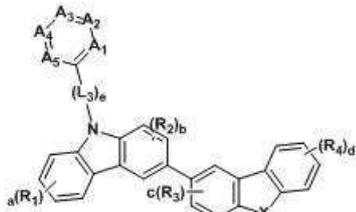
[0065] R_{23} 는 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)지환족 고리가 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (3-30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족고리가 하나 이상 융합된 (5-7원)헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 (C6-C30)방향족고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 함께 단일환 또는 다환의 (C5-C30) 지환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 또는 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고;

[0066] a 내지 d는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, a 내지 d 중 적어도 하나가 2 이상의 정수인 경우 각각의 R_1 내지 R_4 는 동일하거나 상이하고;

[0067] e는 1 또는 2이고, e가 2인 경우 각각의 L_3 는 동일하거나 상이하다.

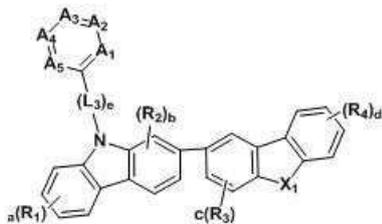
[0068] 상기 화학식 5로 표시되는 호스트 화합물은 하기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0069] [화학식 6]



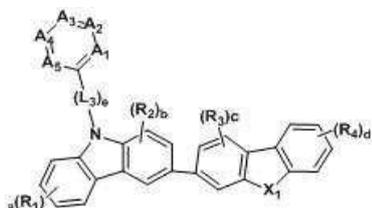
[0070]

[0071] [화학식 7]



[0072]

[0073] [화학식 8]



[0074]

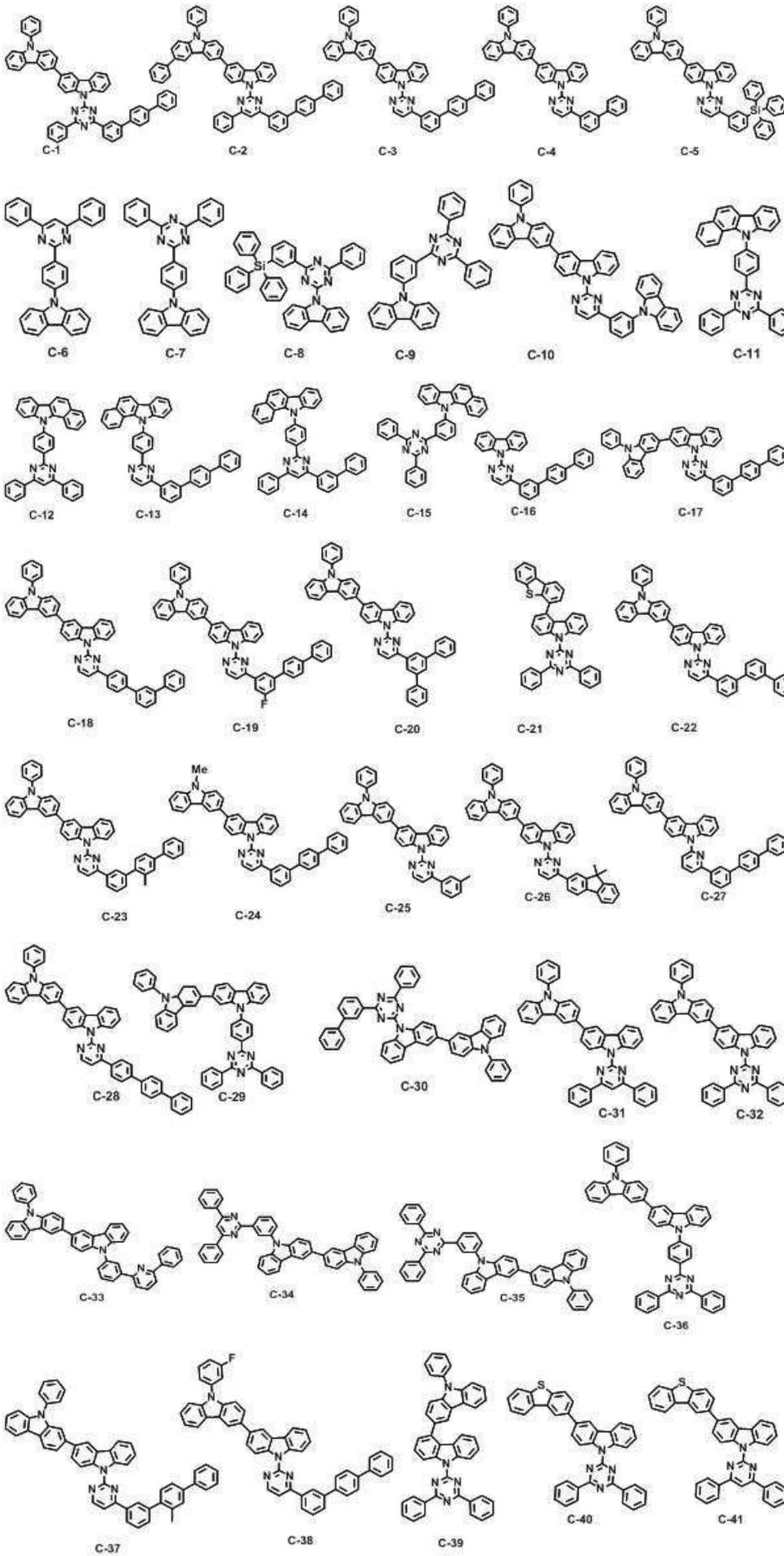
[0075] 상기 화학식 6 내지 8에서, A₁ 내지 A₅, X₁, L₃, R₁ 내지 R₄ 및 a 내지 e는 상기 화학식 4에서의 정의와 동일하다.

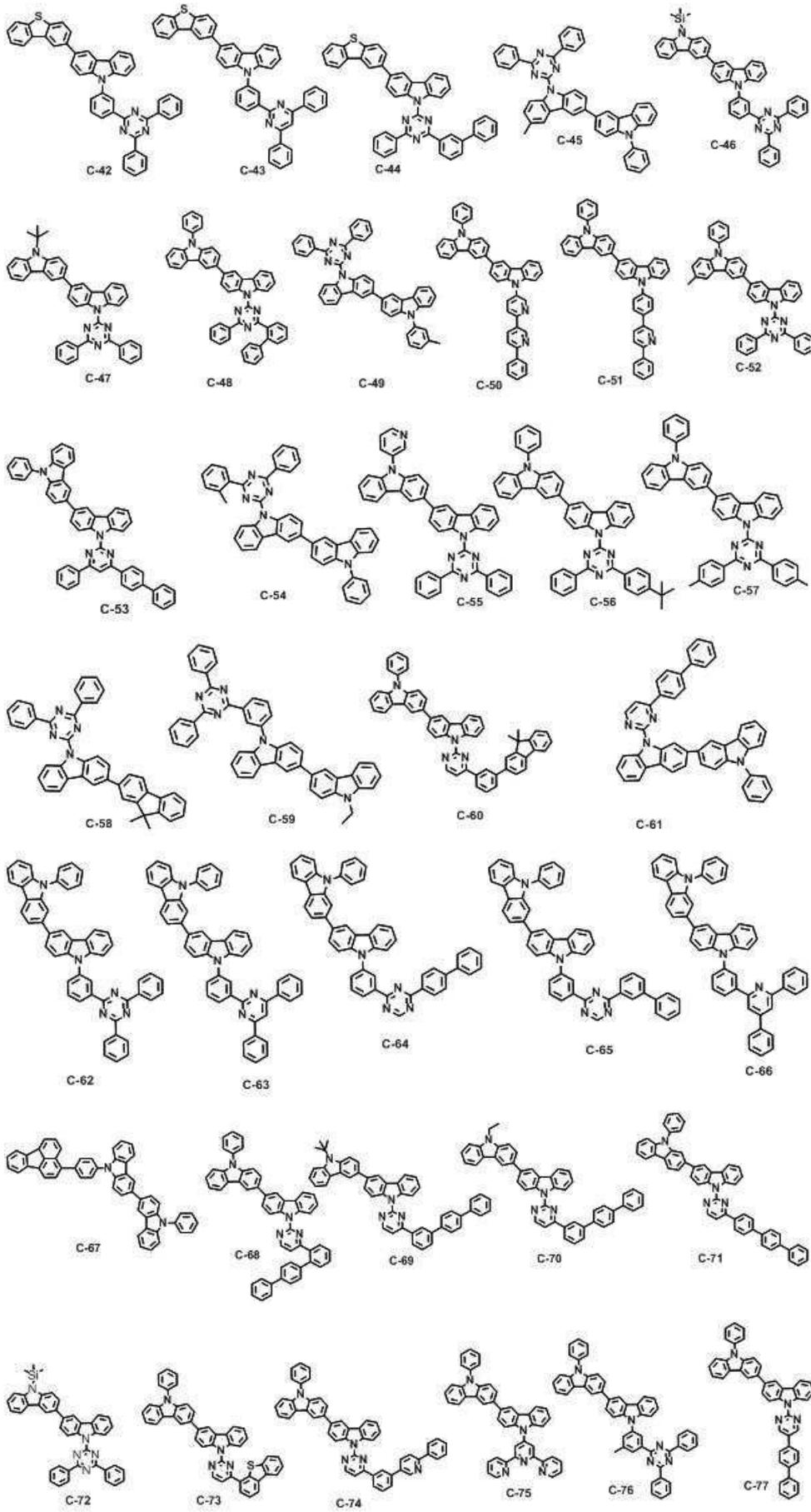
[0076] 본 발명에 기재되어 있는 “(C1-C30)알킬(렌)”은 탄소수가 1 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알킬(렌)을 의미하고, 여기에서 탄소수가 1 내지 20개인 것이 바람직하고, 1 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알킬의 구체적인 예로서, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 및 3급-부틸 등이 있다. 본원에서 “(C2-C30)알케닐”은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알케닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알케닐의 구체적인 예로서, 비닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 2-메틸부트-2-에닐 등이 있다. 본원에서 “(C2-C30)알키닐”은 탄소수가 2 내지 30개인 직쇄 또는 분지쇄 알키닐을 의미하고, 여기에서 탄소수가 2 내지 20개인 것이 바람직하고, 2 내지 10개인 것이 더 바람직하다. 상기 알키닐의 예로서, 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸펜트-2-이닐 등이 있다. 본원에서 “(C3-C30)시클로알킬”은 탄소수가 3 내지 30개인 단일환 또는 다환 탄화수소를 의미하고, 여기에서 탄소수가 3 내지 20개인 것이 바람직하고, 3 내지 7개인 것이 더 바람직하다. 상기 시클로알킬의 예로서, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등이 있다. 본원에서 “(3-7원) 헤테로시클로알킬”은 환 골격 원자수가 3 내지 7개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 바람직하게는 O, S 및 N에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 시클로알킬을 의미하고, 예를 들어, 테트라히드로푸란, 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로피란 등이 있다. 본원에서 “(C6-C30)아릴(렌)”은 탄소수가 6 내지 30개인 방향족 탄화수소에서 유래된 단일환 또는 융합환계 라디칼을 의미하고, 여기에서 환 골격 탄소수가 6 내지 20개인 것이 바람직하고, 6 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 상기 아릴의 예로서, 페닐, 비페닐, 터페닐, 나프틸, 플루오레닐, 페난트레닐, 안트라세닐, 인데닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 테트라세닐, 페릴레닐, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란테닐 등이 있다. 본원에서 “(3-30원) 헤테로아릴(렌)”은 환 골격 원자수가 3 내지 30개이고, B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 아릴 기를 의미한다. 여기에서 환 골격 원자수가 5 내지 20개인 것이 바람직하고, 5 내지 15개인 것이 더 바람직하다. 헤테로원자수는 바람직하게는 1 내지 4개이고, 단일환계이거나 하나 이상의 벤젠환과 축합된 융합환계일 수 있으며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본원에서 상기 헤테로아릴(렌)은 하나 이상의 헤테로아릴 또는 아릴기가 단일 결합에 의해 헤테로아릴기와 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴의 예로서, 푸릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 푸라진일, 피리달, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단일 환계 헤테로아릴, 벤조푸란일, 벤조티오펜일, 이소벤조푸란일, 디벤조푸란일, 디벤조티오펜일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페녹사진일, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴 등의 융합 환계 헤테로아릴 등이 있다. 본원에서 “할로젠”은 F, Cl, Br 및 I 원자를 포함한다.

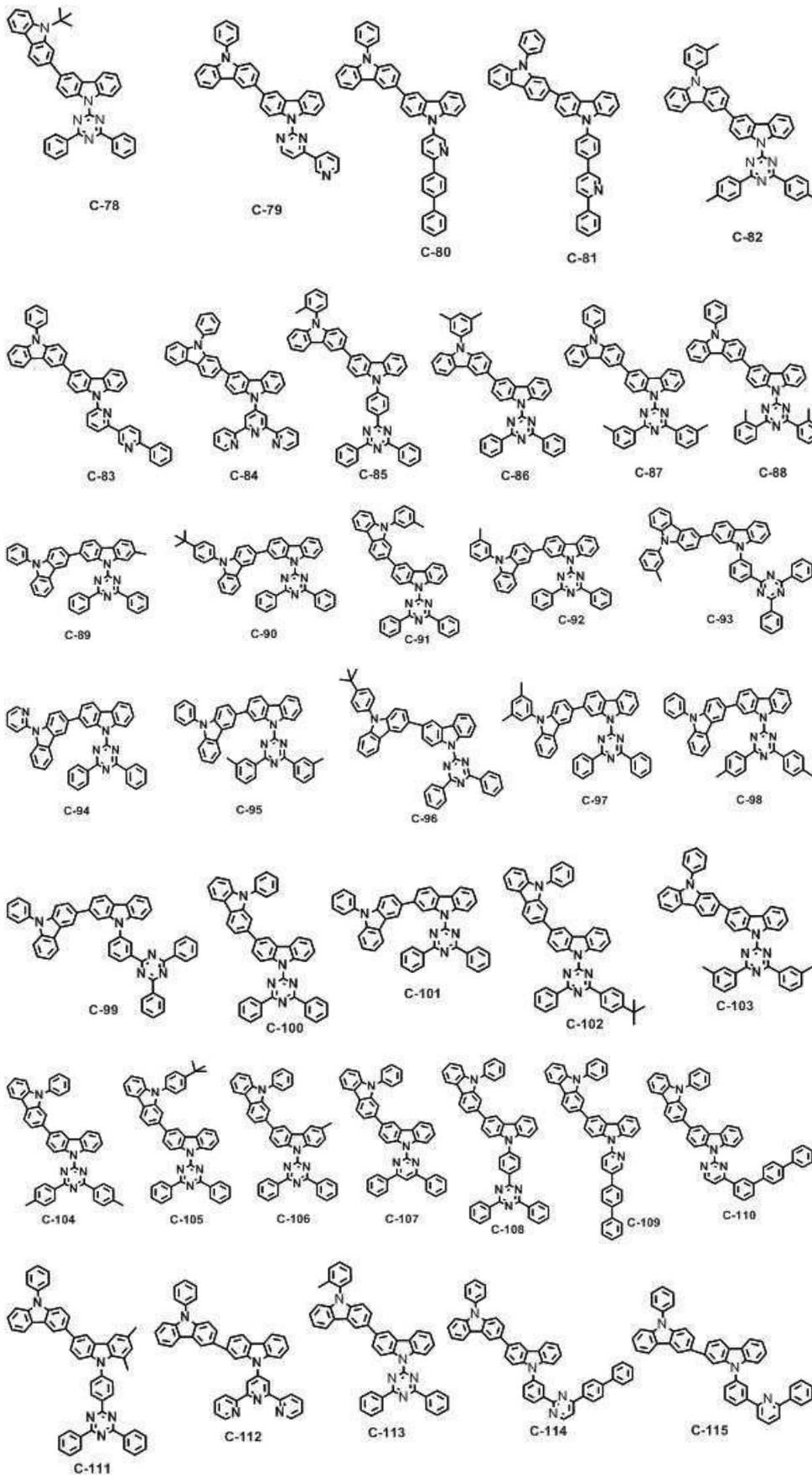
[0077] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 ‘치환’은 어떤 작용기에서 수소 원자가 다른 원자 또는 다른 작용기(즉, 치환체)로 대체되는 것을 뜻한다. 상기 화학식에서, 치환 알킬(렌), 치환 아릴(렌), 치환 헤테로아릴(렌), 치환 시클로알킬, 및 치환 헤테로시클로알킬의 치환체는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C6-C30)아릴로 치환 또는 비치환된 (3-30원)헤테로아릴, (5-7원)헤테로시클로알킬, (C6-C30)방향족고리가 하나 이상 융합된 (5-7원)헤테로시클로알킬, (C3-C30)시클로알킬, (C6-C30)방향족고리가 하나 이상 융합된 (C6-C30)시클로알킬, R_aR_bR_cSi-, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 카바졸릴, -NR_dR_e, -BR_fR_g, -PR_hR_i, -P(=O)R_jR_k, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, R_lZ-, R_mC(=O)-, R_mC(=O)O-, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하며, 상기 R_a 내지 R_i는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이거나, 인접한 치환체와 서로 결합하여 (5-30원) 단일환 또는 다환의 치환족 또는 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 또는 방향족 환의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 대체될 수 있고; Z는 S 또는 O이고; R_m은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, (C6-C30)아릴 또는 (C6-C30)아릴옥시이다.

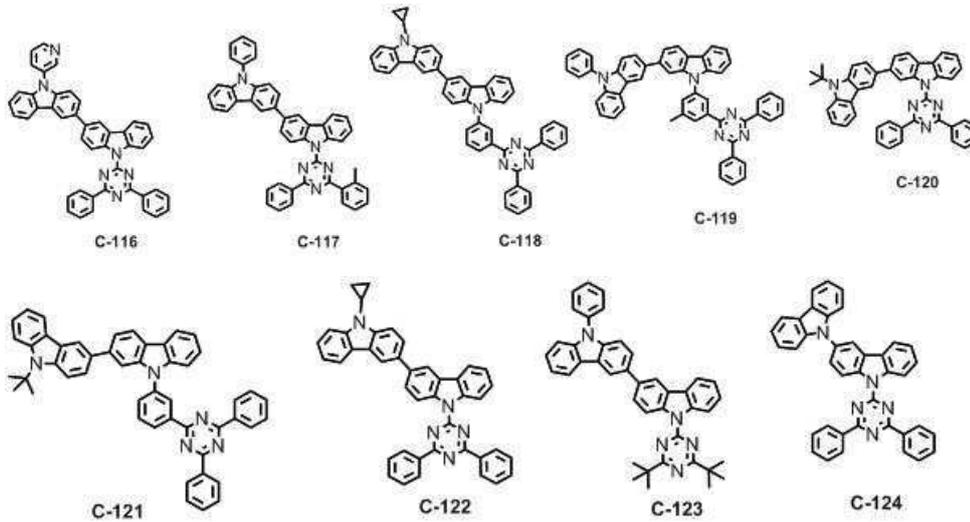
[0078] 상기 화학식 2의 화합물은 보다 구체적으로 하기의 화합물로서 예시될 수 있으나, 하기 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0079]



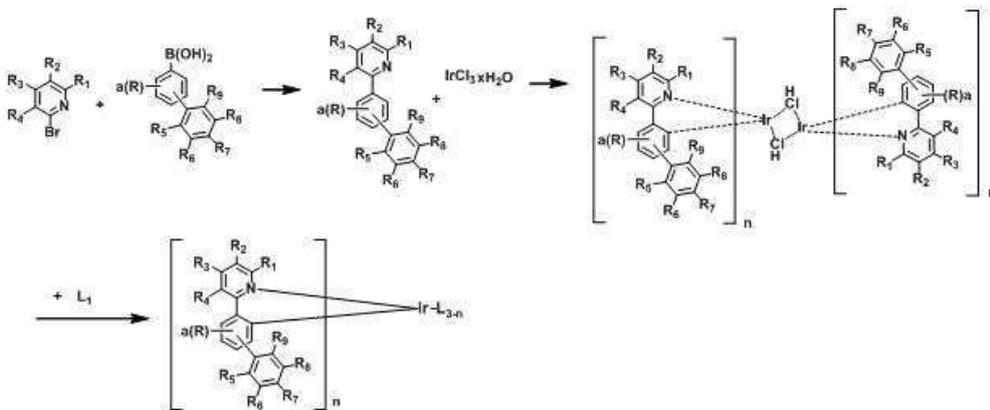






[0080] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 제조될 수 있으며, 하기의 제조방법이 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법을 한정하는 것은 아니며, 하기의 제조방법의 변형은 당업자에게 자명할 것이다.

[0081] [반응식 1]



[0082]

[0083] 상기 반응식 1에서 L, R, R₁ 내지 R₉, n 및 a는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[0084] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 도판트 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 호스트 화합물을 포함한다.

[0085] 상기 발광층의 의미는 발광이 이루어지는 층으로서 단일 층일 수 있으며, 또한 2개 이상의 층이 적층된 복수의 층일 수 있다. 이 때 발광층은 또한 전자 및 정공의 주입 및 수송 그리고 발광의 역할을 수행할 수 있다.

[0086] 상기 발광층의 호스트 화합물에 대한 도판트 화합물의 도핑농도가 20 %중량 미만일 바람직 하다.

[0087] 본 발명의 다른 양태에 의하면, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 도판트 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 호스트 화합물의 호스트/도판트 조합을 제공한다. 또한, 본 발명은 이러한 호스트/도판트 조합을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

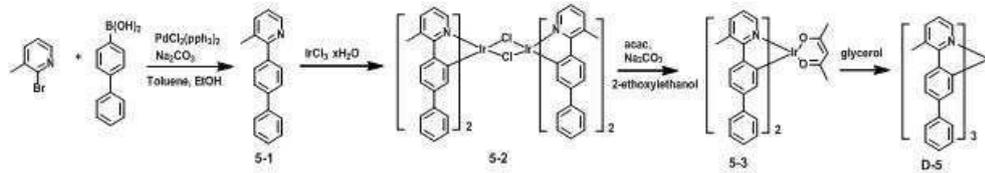
[0088] 본 발명의 또 다른 양태에 의하면, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 도판트 화합물 및 상기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 호스트 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0089] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식으로, 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있다. 바람직한 환원성 도판트로서는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이

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

[0090] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0091] [제조예 1] 화합물 D-5의 제조



[0092]

[0093] 화합물 5-1의 제조

[0094] 4-비페닐보론산 12 g (64 mmol), 2-브로모-3-메틸피리딘 10 g (58 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ 1.2 g (1.7 mmol), 및 Na₂CO₃ 10 g (94 mmol)를 톨루엔 100mL, 에탄올50mL, 및 H₂O 50mL의 혼합용액에 넣고, 120°C로 4시간 교반하였다. 반응 혼합물은 에틸아세테이트(EA)/H₂O로 워크업하고, MgSO₄로 수분을 제거한 후, 감압증류하였다. 생성물을 메틸렌클로라이드(MC):헥산(Hex)으로 컬럼 크로마토그래피하여 14 g (70 %)의 하얀색 고체를 얻었다.

[0095] 화합물 5-2의 제조

[0096] 화합물 5-1 10g(41mmol) 및 IrCl₃ · xH₂O 5g(17mmol)을 2-에톡시에탄올 120mL 및 H₂O 40mL의 혼합용액에 모두 넣고, 120°C에서 환류를 24hr 동안 진행시킨다. 반응이 종료되면, H₂O /MeOH/ Hex을 사용하여 세척 건조하여 화합물 5-2 10g (75%) 얻었다.

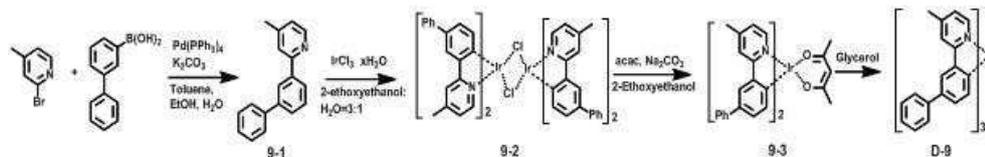
[0097] 화합물 5-3의 제조

[0098] 화합물 5-2 10g (7.0mmol), 2,4-펜타디온 14.g (14mmol) 및 Na₂CO₃ 3.7g(34.7mmol)을 2-에톡시에탄올 120mL에 모두 넣고, 110°C에서 12hr 동안 반응을 진행시킨다. 반응이 종료되면 생성된 고체를 H₂O/MeOH/Hex을 사용하여 세척한다. 충분히 건조한 후 생성물을 CHCl₃로 녹여 MC/Hex으로 컬럼 크로마토그래피하여 화합물 5-3 7.5 g (68 %) 얻었다.

[0099] 화합물 D-5의 제조

[0100] 화합물 5-3 5g(6.25mmol) 및 화합물 5-1 3.1g (12.4mmol)에 글리세롤을 가하여 16hr 동안 환류한다. 반응 후 생긴 고체를 여과하고 H₂O/MeOH/Hex으로 세척 건조하였다. 충분히 건조한 후 생성물을 CHCl₃로 녹여 MC:Hex으로 컬럼 크로마토그래피하여 화합물 D-5 3.8 g (64 %) 얻었다.

[0101] [제조예 2] 화합물 D-9의 제조



[0102]

[0103] 화합물 9-1의 제조

[0104] 3-비페닐보론산 35 g (174 mmol), 2-브로모-4-메틸피리딘 20 g (116 mmol), Pd (PPh₃)₄ 4 g (3.5 mmol), 및 2M K₂CO₃ 200 mL(400 mmol)을 톨루엔400mL 및 에탄올 400mL의 혼합용액에 넣고, 100°C에서 3시간 교반한다. 반응 혼합물을 EA/H₂O로 워크업하고 MgSO₄로 수분을 제거 후, 감압증류한다. 생성물을 MC:Hex로 컬럼크로마토그래피하여 하얀색 고체 화합물 9-1 18 g (63 %)을 얻는다.

[0105] 화합물 9-2의 제조

[0106] 화합물 9-1 7.6 g(31 mmol) 및 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (4.2 g, 14 mmol)을 2-에톡시 에탄올(110 mL) 및 H_2O (37 mL)의 혼합 용액에 넣고, 130°C에서 24시간 교반한다. 반응 후 실온으로 식히고 물과 MeOH로 세척 후 건조하여 화합물 9-2 8 g (80%)를 얻는다.

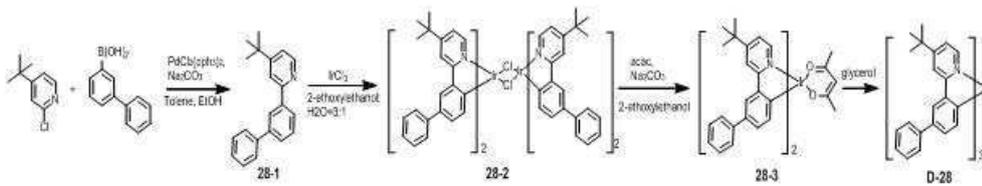
[0107] 화합물 9-3의 제조

[0108] 화합물 9-2 7 g (5 mmol), 2,4-펜타디온 1.5 g (15 mmol) 및 Na_2CO_3 1.6 g (15 mmol)을 2-에톡시에탄올(80 mL)에 넣고, 110°C에서 3시간 반응을 진행시킨다. 반응이 종료되면 생성된 고체를 컬럼크로마토그래피 하여 화합물 9-3 5 g (70%)를 얻었다.

[0109] 화합물 D-9의 제조

[0110] 화합물 9-3(4 g, 5 mmol)과 화합물 9-1(2.5 g, 10 mmol)에 글리세롤을 가하여 220°C에서 24시간 환류한다. 반응이 종료되면 생성된 고체를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 D-9 4 g (80%)를 얻었다.

[0111] [제조예 3] 화합물 D-28의 제조



[0112] 28-1 내지 28-3의 합성법은 상기 D-9의 9-1 내지 9-3의 합성법과 동일하게 제조할수 있다.

[0114] 화합물 D-28의 제조

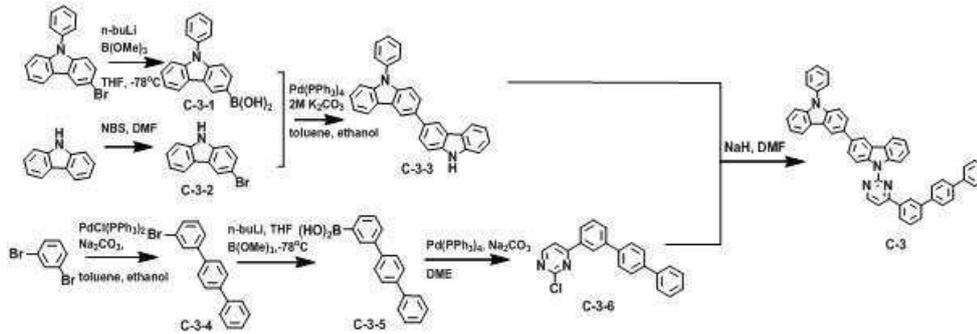
[0115] 화합물 28-3 4.5g (5.2mmol), 화합물 28-1 3.0g (10.4mmol)에 글리세롤을 가하여 16hr동안 환류한다. 반응 후 생긴 고체를 여과하고 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}/\text{Hex}$ 으로 세척 건조하였다. 충분히 건조한 후에 생긴 생성물을 CHCl_3 로 녹여 MC:Hex 컬럼 크로마토그래피하여, 화합물 D-28 1.8 g (33 %) 얻었다.

[0116] 상기 제조예 1 내지 3에서 제조된 화합물 (D-5, D-9 및 D-28) 및 상기 제조예로부터 용이하게 유추해낼 수 있는 화합물 (D-2, D-10, D-14 및 D-18)에 대한 구체적인 데이터를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

화합물	수율(%)	UV스펙 트럼(nm)	PL스펙 트럼(nm)	MP (° C)
D-2	63	322	540	310
D-5	64	326	534	400이상
D-9	80	286	513	400이상
D-10	56	269	517	389
D-14	23	324	510	335
D-18	68	294	51	350
D-28	27	296	511.94	400이상

[0118] [제조예 4] 화합물 C-3의 제조



[0119]

[0120] 화합물 C-3-1의 제조

[0121] 3-브로모-N-페닐카바졸 20g(62.07mmol)을 테트라히드로퓨란(THF) 200ml 에 녹이고 -78°C에서 n-buLi 29ml(74.48mmol, 2.5M in Hexane)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리이소프로필보레이트 19.9ml(86.90mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반 후 증류수를 넣었다. EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. EA와 헥산으로 재결정해서 화합물 C-3-1 12g (67.33%)을 얻었다.

[0122] 화합물 C-3-2의 제조

[0123] 카바졸 20g(119.6mmol)을 디메틸포름아미드(DMF) 200ml에 녹이고 0°C에서 N-브로모석신이미드(NBS) 21.2g(119.6mmol)을 넣었다. 12시간 교반 후 증류수를 넣고 생성된 고체를 감압 여과 하였다. 얻어진 고체를 메탄올에 넣고 교반하고 감압 여과하였다. 다시 고체를 EA와 메탄올에 넣고 교반하고 감압 여과하였다. 그래서 화합물 C-3-2 17g(58.04%)을 얻었다.

[0124] 화합물 C-3-3의 제조

[0125] 화합물 C-3-1 12g(41.79mmol), 화합물 C-3-2 11.3g(45.97mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.4g(1.25mmol) 및 2M K₂CO₃ 52ml을 톨루엔 150ml 및 에탄올 30ml에 넣고 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 메탄올로 재결정하여 화합물 C-3-3 10g(58.57%)을 얻었다.

[0126] 화합물 C-3-4의 제조

[0127] 1,3-디브로모벤젠 36.5ml(302.98mmol), 4-비페닐보르산 40g(201.98mmol), Pd(PPh₃)₄ 4.25g(6.05mmol) 및 2M Na₂CO₃ 250ml을 톨루엔 400ml 및 에탄올 100ml에 넣고 환류 교반하였다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 C-3-4 25g (40.12%)를 얻었다.

[0128] 화합물 C-3-5의 제조

[0129] 화합물 C-3-4 25g(80.85mmol)을 THF에 녹이고 -78°C에서 n-buLi 42ml(105.10mmol, 헥산에서 2.5M)을 천천히 넣었다. 한시간 후 트리메틸보레이트 14.42ml(129.3mmol)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하였다. MC와 헥산으로 재결정하였다. 화합물 C-3-5 20g(90.24%)을 얻었다.

[0130] 화합물 C-3-6의 제조

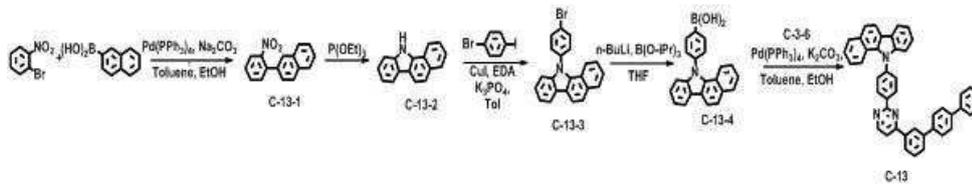
[0131] 화합물 C-3-5 20g(72.96mmol), 2,4-디클로로피리미딘 9.8g(80.25mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.28g(2.18mmol) 및 2M Na₂CO₃ 80ml을 톨루엔 150ml 및 에탄올 50ml에 넣고 5시간 환류 교반하였다. 상온으로 냉각하고 증류수를 넣었다. EA로 추출하고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 EA와 메탄올로 재결정 하여 화합물 C-3-6 11g(43.97%)을 얻었다.

[0132] 화합물 C-3의 제조

[0133] 화합물 C-3-3 5.2g(12.83mmol) 및 화합물 C-3-6 4g(11.66mmol)을 DMF 150ml에 녹이고 NaH 0.7g(17.50mmol, 미네랄 오일에서 60%)을 넣었다. 12시간 상온에서 교반하고 메탄올과 증류수를 넣었다. 생성된 고체를 감압 여과

하고 컬럼 분리하여 화합물 C-3 15g(59.98%)을 얻었다.

[0134] [제조예 5] 화합물 C-13의 제조



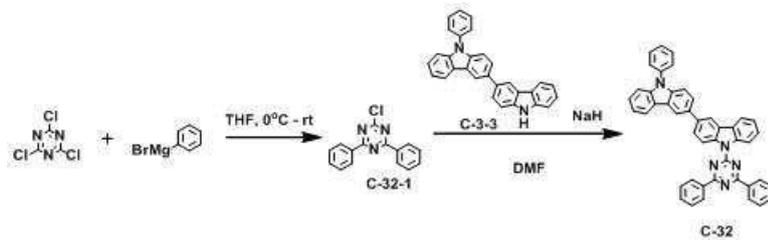
[0135]

[0136] 화합물 C-13-1 내지 C-13-4는 제조예 7의 화합물 C-62-1 내지 C-62-4의 합성법과 동일한 방법으로 제조할 수 있고, 화합물 C-3-6의 합성법은 제조예 4에서 참고할 수 있다.

[0137] 화합물 C-13의 제조

[0138] 500mL 둥근 바닥 플라스크에 화합물 C-3-6 9.8g (28mmol), 화합물 C-13-4 8g, (24mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.37g (1mmol), K₂CO₃ 9.83g (70mmol), 톨루엔 (120ml), EtOH (30ml) 및 H₂O (36ml)을 넣은 후 120°C 12시간 교반하였다. 반응 종결 후 DMF로 재결정하여 화합물 C-13 4.5g (26%)을 얻었다

[0139] [제조예 6] 화합물 C-32의 제조



[0140]

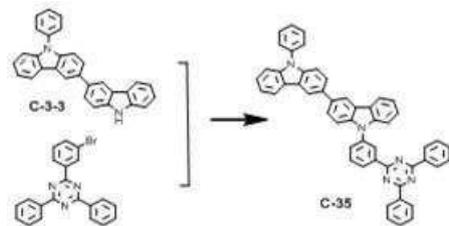
[0141] 화합물 C-32-1의 제조

[0142] 시아누르산 클로라이드 53g (287mmol)을 THF 530ml에 녹인 다음, 0°C로 냉각시킨 다음, 페닐마그네슘브로마이드 (3.0M) 240ml을 천천히 첨가한 후, 3시간동안 교반시켰다. 다시 상온으로 천천히 올려 9시간 교반을 하였다. 교반이 완료된 후, 암모늄클로라이드 수용액을 첨가하여 퀀칭한 후 증류수와 EA로 추출한 후 유기층을 농축시켰다. 농축이 끝난뒤, 컬럼(CHCl₃/Hex) 분리하여 화합물 C-32-1을 62g (80 %) 얻었다.

[0143] 화합물 C-32의 제조

[0144] 화합물 C-3-3 10g (22.4mmol) 및 NaH (미네랄 오일에서 60 % 분산) 1.3g (33.6mmol)을 DMF 350ml에 투입한 후 질소 분위기에서 1시간동안 교반시켰다. 이후, 화합물 C-32-1 5g (18.6mmol)과 DMF 80ml의 혼합물을 첨가한 뒤, 90°C에서 9시간동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후 정제수를 천천히 가하여 반응을 종결시킨 후 실온으로 냉각한 뒤 여과하여 고체를 얻었다. 얻어진 혼합물을 컬럼(MC/Hex) 분리하여 화합물 C-32 6.5g (54 %)를 얻었다.

[0145] [제조예 7] 화합물 C-35의 제조



[0146]

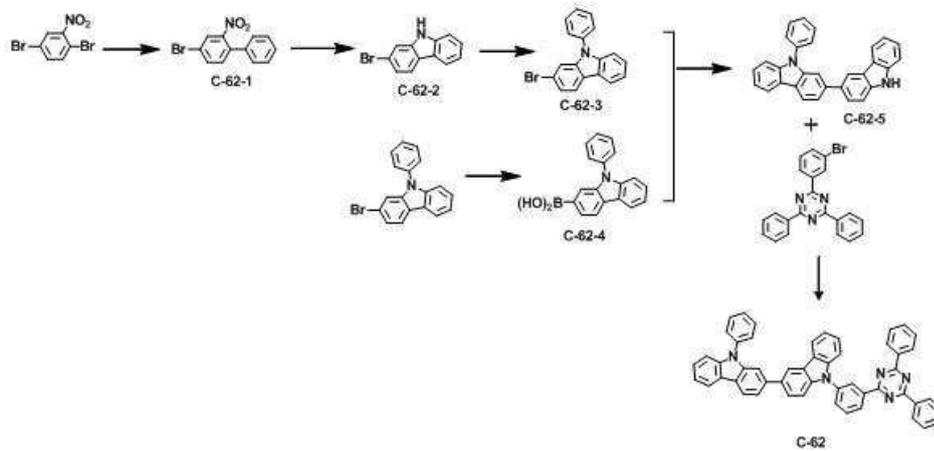
[0147] 화합물 C-3-3의 합성법은 제조예 4에서 참고할수 있다.

[0148] 화합물 C-35의 제조

[0149] 화합물 C-3-3 36.2g (93.2mmol), 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 40g (97.9mmol), Pd(OAc)₂

1.25g (5.59mmol), S-phos 4.6g (11.18mmol), NaOt-bu 26.8g (279.7mmol), 및 o-자일렌 450ml를 혼합하고 환류 교반하였다. 6시간 후 상온으로 냉각하고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 컬럼 분리하여 화합물 C-35 34.8g (52.1%)을 얻었다.

[0150] [제조예 8] 화합물 C-62의 제조



[0151]

[0152] 화합물 C-62-1의 제조

[0153] 1,4-디브로모-2-니트로벤젠 50g (177.99mmol), 페닐보론산 19.7g (161.81mmol), Na₂CO₃ 51g (485.43mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ 9.4g (8.1mmol)을 톨루엔 900mL, EtOH 240mL 및 정제수 240mL 에 투입 후 하룻동안 환류 교반 하였다. 반응 종결 후 실온으로 냉각 한 뒤 증류수와 EA로 추출하였다. 유기층을 감압증류한 후 MC/Hex으로 컬럼하여 화합물 C-62-1 42g (92 %)를 얻었다

[0154] 화합물 C-62-2의 제조

[0155] 화합물 C-62-2 42g (150mmol)을 P(OEt)₃(450ml)와 1,2-디클로로벤젠(300ml)에 투입 후 150 °C 에서 하루동안 교 반하였다. 반응 종결 후 감압농축 후 EA로 추출한 후 유기층을 농축하였다. MC/Hex으로 컬럼하여 화합물 C-62-2 18g (48 %)를 얻었다.

[0156] 화합물 C-62-3의 제조

[0157] 화합물 C-62-2 17g (69.07mmol), 요오드벤젠 15.4ml (138.15mmol), CuI 10.5g (55.26mmol), 에틸렌디아민(EDA) 6.9ml (103.6mmol), Cs₂CO₃ 56.26g (172.6mmol) 및 톨루엔 350ml을 혼합하고 환류 교반하였다. 4시간 후 상온으로 냉각하고 감압 여과하였다. 여액을 감압 여과하고 컬럼 분리하여 화합물 C-62-3 20g(89%)을 얻었다.

[0158] 화합물 C-62-4의 제조

[0159] 화합물 C-62-3 25g (77.59mmol)을 THF 400ml에 녹이고 -78°C 에서 n-buLi (37.2ml, 93.10mmol)을 천천히 넣었다. 40분 후 트리소프로필보레이트 (26.8g, 116.3mmol)을 넣었다. 온도를 천천히 상온으로 올리고 12시간 교 반하였다. 증류수를 넣고 EA로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. EA/Hex넣고 감압 여과 하여 화합물 C-62-4 14g (62.8%)을 얻었다.

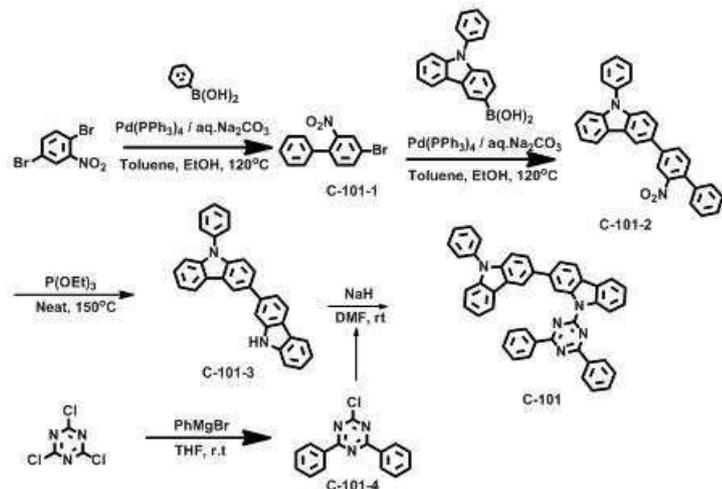
[0160] 화합물 C-62-5의 제조

[0161] 상기 화합물 C-3-3과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 C-62-5 4g (34%)을 얻었다.

[0162] 화합물 C-62의 제조

[0163] 화합물 C-35의 합성과 동일한 방법으로 합성해서 화합물 C-62 4g (28.5%)을 얻었다.

[0164] [제조예 9] 화합물 C-101의 제조



[0165]

[0166] 화합물 C-101-1의 제조

[0167] 1,4-디브로모-2-니트로벤젠 20g(71.20mmol), 페닐보론산 10.4g(85.44mmol) 및 Na_2CO_3 18.9g(178.00mmol)을 톨루엔 400mL, 에탄올100mL 및 증류수 100mL의 혼합용액에 녹인 후, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 2.5g(2.14mmol)을 첨가한다. 이 혼합물을 120°C 에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 식힌 후 에틸아세테이트 400 mL로 추출하여, 얻어진 유기층을 증류수 200mL로 씻어준다. 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 메탄올로 씻어 필터한 후 건조한다. 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 C-101-1 13g(66%)을 얻을 수 있었다

[0168] 화합물 C-101-2의 제조

[0169] 화합물 C-101-1 13g(46.75mmol), (9-페닐-9H-카바졸-3-일)보론산 16.1g(56.09mmol) 및 Na_2CO_3 12.4g(116.78mmol)을 톨루엔 240mL, 에탄올60mL 및 증류수 60mL의 혼합용액에 녹인 후, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐 1.6g(1.40mmol)을 첨가한다. 이 혼합물을 120°C 에서 5시간 동안 교반하여 준다. 반응물을 실온으로 식힌 후 에틸아세테이트 400 mL로 추출하여, 얻어진 유기층을 증류수 200mL로 씻어준다. 유기용매는 감압하에서 제거하였다. 얻어진 고체는 메탄올로 씻어 필터한 후 건조한다. 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 C-101-2 18g(90%)을 얻을 수 있었다.

[0170] 화합물 C-101-3의 제조

[0171] 화합물 C-101-2 18g(40.86mmol)을 트리에틸포스파이트 205mL에 녹이고 150°C 로 환류 교반하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 감압 증류하였다. 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 C-101-3 12g(72%)을 얻을 수 있었다.

[0172] 화합물 C-101-4의 제조

[0173] 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 36g (195mmol)을 넣고 THF (360ml)로 녹인 후 0°C 로 냉각하고 PhMgBr 160ml를 천천히 첨가한다. 실온으로 천천히 올려 12시간 교반하고 증류수를 부어 반응을 종결 한 후 EA로 유기층을 추출하였다. 유기층을 감압증류한 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 C-101-4 30g (57%)을 얻을 수 있었다.

[0174] 화합물 C-101의 제조

[0175] 화합물C-101-3 7g(17.14mmol)을 DMF 100mL에 녹인 후, NaH 1g(25.71mmol)을 천천히 넣어준다. 30분 교반 후 화합물 C-101-4 5.1g(18.85mmol)을 넣어준 후 4시간 교반한다. 이 혼합물을 MeOH 400mL에 천천히 넣어 30분 교반하여 얻어진 고체를 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 C-101 9.5g(86%) 얻을 수 있었다.

[0176] 상기 제조예 4 내지 9에서 제조된 화합물 (C-3, C-13, C-32, C-35, C-62 및 C-101) 및 상기 제조예로부터 용이하게 유추해낼 수 있는 화합물 (C-17, C-33, C-40, C-42 및 C-99)에 대한 구체적인 데이터를 하기 표 2에 나타

내었다.

표 2

[0177]

화합물	수율(%)	PL스펙트럼 (nm)	MP (° C)	MS/EIMS	
				측정값	계산값
C-3	59.98	478	206	714.85	714.28
C-13	26.5	418	241	599.72	599.24
C-17	48	463	145	714.85	714.28
C-32	54	512	237	639.75	639.24
C-33	49	407	140	637.77	637.25
C-35	52.1	451	283	715.84	715.27
C-40	24	485	285	580.70	580.17
C-42	43	459	300	656.80	656.20
C-62	28.5	466	250	715.84	715.27
C-99	57	461	230	715.84	715.27
C-101	86	481	280	639.75	639.24

[0178]

[실시예1] 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0179]

본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 N¹,N^{1'}-([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 기관 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-디(4-비페닐)-N,N'-디(4-비페닐)-4,4'-디아미노페닐을 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 C-35를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-28을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 합계량으로서 15%중량의 양으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은속도로 증발시켜 50%중량으로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10E⁻⁶ torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0180]

그 결과, 2.9V의 전압에서 3.70 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1620 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0181]

[실시예2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0182]

발광 재료로서 호스트에는 C-3, 도판트에는 화합물 D-9을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 그 결과, 3.5 V의 전압에서 5.53 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 2450 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0183]

[실시예3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0184]

발광 재료로서 호스트에는 C-32, 도판트에는 화합물 D-28을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED 소자를 제작하였다. 그 결과, 3.5 V의 전압에서 12.31 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 5740 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0185]

[실시예4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0186]

발광 재료로서 호스트에는 C-13, 도판트에는 화합물 D-9을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED 소

자를 제작하였다. 그 결과, 3.1 V의 전압에서 3.20 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1530 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0187] [실시예5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0188] 발광 재료로서 호스트에는 C-99, 도판트에는 화합물 D-9을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 3.1 V의 전압에서 4.63 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 1890 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0189] [실시예6] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0190] 발광 재료로서 호스트에는 C-101, 도판트에는 화합물 D-28을 사용한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다. 그 결과, 3.3 V의 전압에서 7.94 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 3370 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0191] [비교예1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0192] 발광 재료로서 호스트에는 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐, 도판트로는 화합물 Ir(ppy)₃을 사용하고, 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하고, 정공 저지층으로 알루미늄(III)비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)4-페닐페놀레이트를 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0193] 그 결과, 7.5 V의 전압에서 9.8 mA/cm²의 전류가 흘렀으며, 3000 cd/m²의 녹색발광이 확인되었다.

[0194] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 유기 전기 발광 소자는 특정 도판트 화합물과 호스트 화합물의 조합을 함유하는 발광층을 포함함으로써, 종래의 발광 재료를 이용한 소자보다 더 낮은 구동 전압에서 더 좋은 발광 효율을 나타내었다. 이는 기존의 도판트 화합물인 Ir(ppy)₃ 구조에 알킬 및 아릴기를 도입하여 에너지 갭을 조절함으로써, 본 발명의 도판트 화합물이 종래의 호스트 화합물보다 본 발명의 호스트 화합물의 에너지 갭과 더 잘 조합되어, 본 발명의 유기 전기 발광 소자가 매우 뛰어난 발광효율을 가지는 것으로 생각된다.