



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월03일
(11) 등록번호 10-2550442
(24) 등록일자 2023년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) H10K 50/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10K 85/322 (2023.02)
H10K 50/11 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2021-0061120
(22) 출원일자 2021년05월12일
심사청구일자 2021년05월12일
(65) 공개번호 10-2021-0138512
(43) 공개일자 2021년11월19일
(30) 우선권주장
1020200056644 2020년05월12일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
W02020040298 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
머티어리얼사이언스 주식회사
서울특별시 금천구 가산디지털1로 196, 805(가산동, 에이스테크노타워10차)
(72) 발명자
정재호
서울특별시 금천구 가산디지털1로 196 에이스테크노타워10차 805호
이동훈
서울특별시 금천구 가산디지털1로 196 에이스테크노타워10차 805호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 신재경

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 유기 전계 발광 소자 내 발광층의 도펀트-호스트 조합에 의해 소자의 효율 및 장시간의 수명 특성을 나타낼 수 있다.

또한, 기존 열활성화지연형광 물질을 발광체로 사용 시 발생하는 효율 저하 및 낮은 수명 특성의 문제를 해결하기 위한 도펀트-호스트 조합을 제공하여, 구동 전압이 낮고, 외부양자효율(EQE) 특성이 우수하다.

(52) CPC특허분류

H10K 85/622 (2023.02)

H10K 85/636 (2023.02)

H10K 85/657 (2023.02)

H10K 85/6574 (2023.02)

(72) 발명자

최희재

서울특별시 금천구 가산디지털1로 196 에이스테크
노타워10차 805호

정동기

서울특별시 금천구 가산디지털1로 196 에이스테크
노타워10차 805호

홍상훈

서울특별시 금천구 가산디지털1로 196 에이스테크
노타워10차 805호

(56) 선행기술조사문헌

W02019240080 A1

W02020045681 A1

KR1020200034899 A

KR1020200019272 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극, 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 유기층을 포함하고,

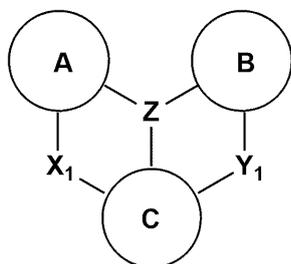
상기 유기층은 발광층을 포함하고,

상기 발광층은 호스트, 제1 도펀트 및 제2 도펀트를 포함하고,

상기 제1 도펀트는 지연형광 특성을 나타내며, 상기 제2 도펀트는 형광 특성을 나타내며,

상기 제1 도펀트는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 단위 구조로 포함하는 다량체 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



여기서,

A 고리, B 고리 및 C 고리는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로 아릴기이며,

Z는 B 또는 N이며,

X₁ 및 Y₁은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N(R₁), C(R₂)(R₃), O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

적어도 1종 이상의 X₁ 및 Y₁은 인접한 A 고리 내지 C 고리와 서로 결합하여 고리 화합물을 형성하며,

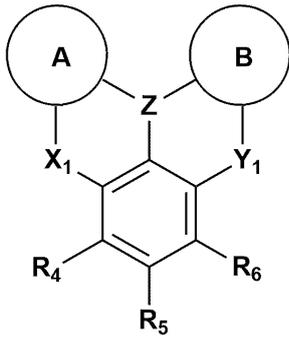
R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 2]



여기서,

A, B, Z, X₁ 및 Y₁은 상기 제1항에서 정의한 바와 같고,

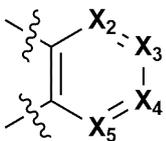
R₄ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

청구항 3

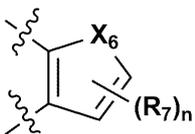
제1항에 있어서,

상기 A 고리 및 B 고리는 하기 화학식 3 내지 8로 표시되는 고리 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 유기 전계 발광 소자:

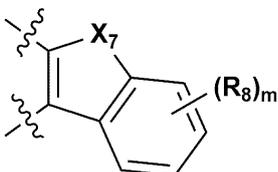
[화학식 3]



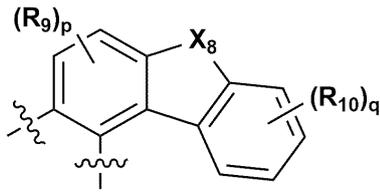
[화학식 4]



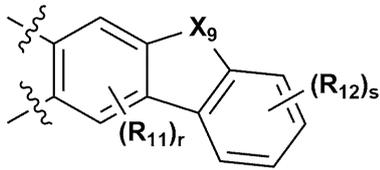
[화학식 5]



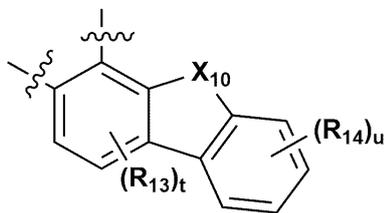
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



여기서,



는 축합되는 부분을 의미하며,

n , p , r 및 t 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이며,

m , q , s 및 u 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

X_2 내지 X_5 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_{15})$, N 및 $Si(R_{16})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X_6 내지 X_{10} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_{17})(R_{18})$, $N(R_{19})$, O , S 및 $Si(R_{20})(R_{21})$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_7 내지 R_{21} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 도펀트는 유기층 내에서 제2 도펀트 보다 많은 함량으로 포함되는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 도펀트는 축합환-함유 화합물, 아미노기-함유 화합물, 스티릴기-함유 화합물 및 보론-함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 호스트는 플루오렌-함유 화합물, 카바졸-함유 화합물, 디벤조퓨란-함유 화합물, 디벤조티오펜-함유 화합물, 인데노카바졸-함유 화합물, 인돌로카바졸-함유 화합물, 벤조퓨로카바졸-함유 화합물, 벤조티에노카바졸-함유 화합물, 아크리딘-함유 화합물, 디하이드로아크리딘-함유 화합물, 트라이인돌로벤젠-함유 화합물, 피리딘-함유 화합물, 피리미딘-함유 화합물, 트리아진-함유 화합물, 실리콘-함유 화합물, 시아노기-함유 화합물, 포스핀 옥사이드-함유 화합물, 설폭사이드-함유 화합물, 설포닐-함유 화합물 및 안트라센-함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로 유기 전계 발광 소자 내 발광층의 도펀트-호스트 조합에 의해 소자의 효율 및 수명이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기전계발광 소자(OLED)는 기존 액정 표시 장치(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 및 전계 방출 디스플레이(FED) 등의 타 평판 표시 소자에 비해 구조가 간단하고, 제조 공정상의 다양한 장점이 있으며, 높은 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답속도가 빠르며, 구동전압이 낮아 벽걸이 TV등의 평판 디스플레이 또는 디스플레이의 배면광, 조명, 광고판 등의 광원으로서 사용되도록 활발하게 개발 및 제품화되고 있다.

[0003] 유기전계발광 소자는 이스트만 코닥사의 탕(C. W. Tang) 등에 의해 최초의 유기 EL 소자가 보고(C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, 51권 913페이지, 1987년)되었으며, 이의 발광 원리는 일반적으로, 전압을 인가하였을 때, 양극으로부터 주입된 정공과 음극으로부터 주입된 전자가 재결합하여 전자-정공 쌍인 엑시톤을 형성하며, 이 엑시톤의 에너지를 발광 재료에 전달함에 의해 빛으로 변환되는 것을 기초로 한다.

[0004] 더욱 구체적으로, 유기전계발광 소자는 음극(전자주입전극)과 양극(정공주입전극), 및 상기 두 전극 사이에 하나 이상의 유기층을 포함하는 구조를 갖는다. 이때, 유기전계발광 소자는 양극으로부터 정공주입층(HIL, hole injection layer), 정공수송층(HTL, hole transport layer), 발광층(EML, light emitting layer), 전자수송층(ETL, electron transport layer) 또는 전자주입층(EIL, electron injection layer)의 순서로 적층되며, 발광층의 효율을 높이기 위하여 정공수송보조층 또는 정공차단층(HBL, hole blocking layer)을 각각 발광층의 앞뒤에 추가로 포함할 수 있다.

[0005] 상기 발광층은 호스트(host)와 도펀트(dopant)의 두 물질로 구성되며 도펀트는 양자 효율이 높아야 하며, 호스트 물질은 도펀트 물질보다 에너지 갭이 커서 도펀트로의 에너지 전이가 용이하게 일어나게 하는 것이 바람직하다.

[0006] 최근 발광물질로 형광물질과 인광물질에 이어, 3 세대 OLED용 물질로 평가받는 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)물질에 대한 관심이 증가되고 있다. 상기 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)물질은 일중항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과

달리 삼중항 여기자를 일중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질로, 이러한 과정 때문에 지연형광특색을 나타내며, 이론적으로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하여 청색 및 적색 인광소재가 가지고 있는 수명과 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 주목받아 이에 대한 연구가 활성화되고 있는 실정이다.

[0007] 상술한 열활성화지연형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 물질을 발광 물질로 사용하는 경우, 분자의 전하 분리(charge separation)가 매우 심해, 소자로 제작 시, 발광체의 발광 효율이 떨어지고 낮은 수명 특성을 나타내는 문제가 있다.

[0008] 상기의 문제를 개선할 수 있는 발광 물질 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1989952 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

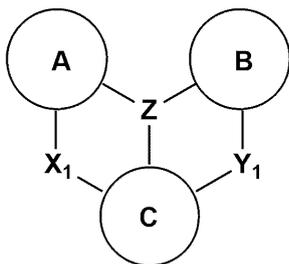
[0010] 본 발명의 목적은 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 유기 전계 발광 소자 내 발광층의 도펀트-호스트 조합에 의해 소자의 효율 및 수명이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 기존 열활성화지연형광 물질을 발광체로 사용 시 발생하는 효율 저하 및 낮은 수명 특성의 문제를 해결하기 위한 도펀트-호스트 조합을 제공하여, 구동 전압이 낮고, 외부양자효율(EQE) 특성이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 제1 전극, 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트, 제1 도펀트 및 제2 도펀트를 포함하고, 상기 제1 도펀트는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 단위 구조로 포함하는 다량체 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 여기서,

[0016] A 고리, B 고리 및 C 고리는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로 아릴기이며,

[0017] Z는 B 또는 N이며,

[0018] X₁ 및 Y₁은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N(R₁), C(R₂)(R₃), O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0019] 적어도 1종 이상의 X₁ 및 Y₁은 인접한 A 고리 내지 C 고리와 서로 결합하여 고리 화합물을 형성하며,

- [0020] R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0022] 본 명세서에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0023] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0024] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0025] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0026] 본 발명에서 “알킬티오”는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.
- [0027] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0028] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolylyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolylyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0029] 본 발명에서 “아릴옥시”는 R₀-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0030] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R'₀-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0031] 본 발명에서 “알콕시”는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0032] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.
- [0033] 본 발명에서 "아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0034] 본 발명에서 "알킬아미노기"는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0035] 본 발명에서 "아르알킬아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0036] 본 발명에서 "헤테로아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.
- [0037] 본 발명에서 "헤테로아르알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0038] 본 발명에서 "사이클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0039] 본 발명에서 "헤테로사이클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로사이클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0040] 본 발명에서 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [0041] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0042] 본 명세서에서 "지환족 화합물"은 "지방족 탄화수소고리"와 동일한 의미로, 방향족이 아닌 고리로서 탄소와 수소 원자로만 이루어진 고리를 의미한다.
- [0043] 본 명세서에서 "헤테로 지환족 화합물"은 "지방족 탄화수소고리"의 탄소 중 1개 이상이 헤테로 원자로 치환되어, 헤테로원자를 적어도 1개 이상을 포함하는 지환족 화합물을 의미한다.
- [0044] 본 명세서에서 "방향족 탄화수소고리"의 예로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등이 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 명세서에서 "지방족 헤테로고리"란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 지방족고리를 의미한다.
- [0046] 본 명세서에서 "방향족 헤테로고리"란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 방향족고리를 의미한다.
- [0047] 본 명세서에서 지방족 탄화수소고리, 방향족 탄화수소고리, 지방족 헤테로고리 및 방향족 헤테로고리는 단환 또는 다환일 수 있다.
- [0048] 본 명세서에서 "농도 소광(concentration quenching)"이란 도펀트 분자의 농도의 증가에 따라 소자의 발광 효율이 감소되는 것을 의미한다.
- [0049] 본 명세서에서 "보론계 원소", "보론계 화합물", "보론계 도펀트"라 함은 원자번호 5인 보론(B) 원소, 보론을 포함하는 화합물 또는 도펀트를 의미한다.
- [0050] 본 명세서에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0051] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

발명의 효과

[0052] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 내 발광층의 도펀트-호스트 조합에 의해 소자의 효율 및 수명이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0053] 또한, 기존 열활성화지연형광 물질을 발광체로 사용 시 발생하는 효율 저하 및 낮은 수명 특성의 문제를 해결하기 위한 도펀트-호스트 조합을 제공하여, 구동 전압이 낮고, 외부양자효율(EQE) 특성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0055] OLED에서 활용 가능한 지연 형광은 크게 두 가지 나누어 볼 수 있다. 첫 번째로 triplet-triplet annihilation (TTA) 프로세스이다. TTA 프로세스는 pyrene 분자를 이용하여 최초로 발견되어 p-type 지연 형광으로도 알려져 있으며, 삼중항 상태로 여기된 분자의 상호작용 또는 충돌에 의해 단일항 상태가 형성되는 것으로, 주로 삼중항 여기자의 밀도가 높을 경우 발생한다.

[0056] 두 번째로 삼중항 여기자를 활용할 수 있는 방법으로 상기에서 언급한 바와 같이 TADF 재료를 활용하는 것이다. TADF 현상은 단일항 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이가 극단적으로 작은 재료에서 상온 수준의 열에너지(대략적으로 28 meV)를 활용하여 삼중항 상태에서 에너지가 보다 높은 단일항 상태로 역 계간전이(Reverse Inter System Crossing; RISC)가 되고 이 단일항 상태가 바닥 상태로 전이되면서 지연 형광을 나타낼 수 있다.

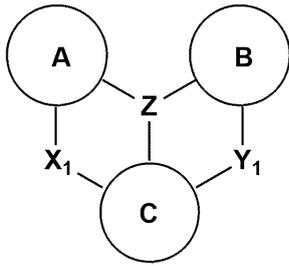
[0057] TADF 재료는 상온 또는 구동하고 있는 소자의 열에너지에 의해 삼중항 상태에서 단일항 상태로의 전이 즉, 역 계간전이(Reverse Inter System Crossing; RISC)를 촉진하기 위해서는 단일항과 삼중항 에너지의 차이(ΔE_{ST})를 최소화해야 한다. 이론적으로 작은 ΔE_{ST} 를 얻기 위해서는 분자 내 highest occupied molecular orbital(HOMO) 및 lowest unoccupied molecular orbital(LUMO)의 분자궤도함수의 분포를 분리시켜야 한다. HOMO와 LUMO를 분리하는 분자 내 donor group과 acceptor group를 사용하고 이들 두 group 간의 상호작용을 최소화하는 결합 방법, 즉 donor와 acceptor 간의 쿨롱계이션을 제한하거나 입체장애 효과를 활용하는 것이 일반적인 방법이다.

[0058] 기존의 열활성지연형광 소자에 사용된 Donor-Acceptor 타입의 발광체의 경우 삼중항의 에너지를 사용하기 위해서 전자 밀도를 당기는 치환기와 밀어내는 치환기를 한 분자에 도입하여 일중항-삼중항 에너지 차이를 최소화하였다. 이런 개념을 도입한 발광체의 경우 분자의 전하 분리(Charge Separation)가 매우 심하여 분자의 극성도가 커지기 때문에 분자간의 쌍극자에 의한 인력이 강해진다. 이로 인해 소자 제작 시 발광체의 발광 효율이 떨어지고 수명이 낮은 특성을 나타낸다.

[0059] 이에 반해 본 특허에 사용된 붕소 기반의 발광체의 경우 Donor-Acceptor타입이 아닌 다중 공명구조를 통해 일중항-삼중항 에너지가 최소화된 물질이기 때문에 분자의 극성도가 상대적으로 작고 쌍극자의 인력 또한 상대적으로 약하다. 이로 인해 소자 제작 시 호스트 물질에 잘 분산되어 도핑되기 때문에 소자의 효율이나 수명이 높은 특성을 갖는다.

[0060] 구체적으로 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 제1 전극, 상기 제1 전극에 대향된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트, 제1 도펀트 및 제2 도펀트를 포함하고, 상기 제1 도펀트는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 단위 구조로 포함하는 다량체 화합물을 포함할 수 있다:

[0061] [화학식 1]



[0062]

[0063] 여기서,

[0064] A 고리, B 고리 및 C 고리는 서로 동일하거나 상이하하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로 아릴기이며,

[0065] Z는 B 또는 N이며,

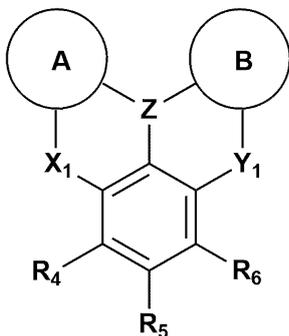
[0066] X₁ 및 Y₁은 서로 동일하거나 상이하하며, 각각 독립적으로 N(R₁), C(R₂)(R₃), O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0067] 적어도 1종 이상의 X₁ 및 Y₁은 인접한 A 고리 내지 C 고리와 서로 결합하여 고리 화합물을 형성하며,

[0068] R₁ 내지 R₃는 서로 동일하거나 상이하하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0069] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0070] [화학식 2]



[0071]

[0072] 여기서,

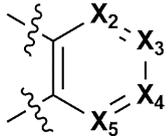
[0073] A, B, Z, X₁ 및 Y₁은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0074] R₄ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는

비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

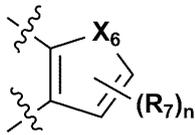
[0075] 상기 A 고리 및 B 고리는 하기 화학식 3 내지 8로 표시되는 고리 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물일 수 있다:

[0076] [화학식 3]



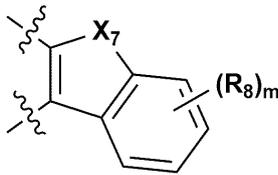
[0077]

[0078] [화학식 4]



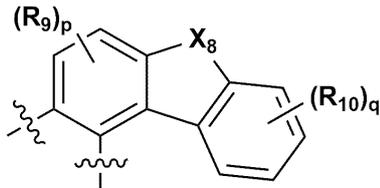
[0079]

[0080] [화학식 5]



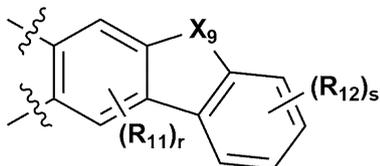
[0081]

[0082] [화학식 6]



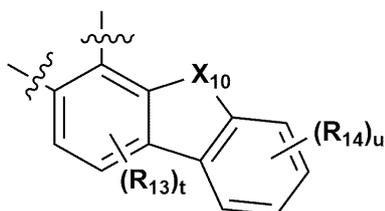
[0083]

[0084] [화학식 7]



[0085]

[0086] [화학식 8]



[0087]

[0088] 여기서,

[0089]  는 축합되는 부분을 의미하며,

[0090] n, p, r 및 t는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이며,

[0091] m, q, s 및 u는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0092] X₂ 내지 X₅는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R₁₅), N 및 Si(R₁₆)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

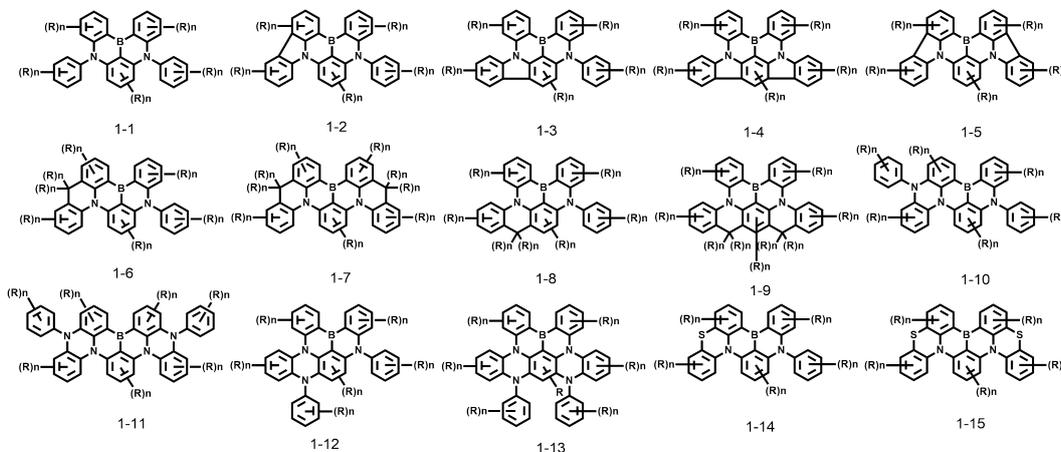
[0093] X₆ 내지 X₁₀는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R₁₇)(R₁₈), N(R₁₉), O, S 및 Si(R₂₀)(R₂₁)로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0094] R₇ 내지 R₂₁은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

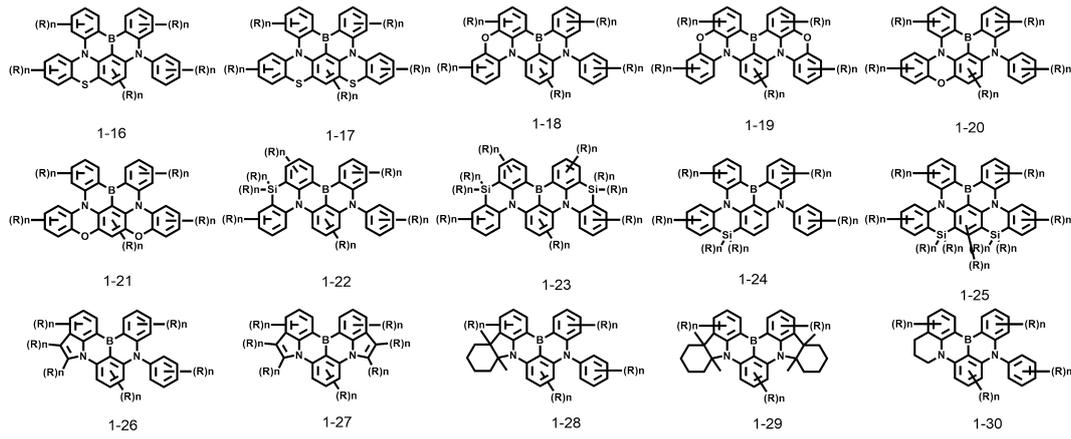
[0095] 상기 Z는 B일 수 있다.

[0096] 상기 제1 도펀트는 지연형광 특성을 나타내는 것이다. 상기 제1 도펀트는 유기층 내에서 제2 도펀트 보다 많은 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 발광층은 상기 제1 도펀트는 3 내지 50 중량%, 제2 도펀트는 0.5 내지 5 중량% 및 나머지 호스트를 포함할 수 있다. 상기 범위 내에서 제1 도펀트, 제2 도펀트 및 호스트를 혼합하여 발광층을 형성하는 경우, 다중 공명구조를 통해 일중항-삼중항 에너지가 최소화된 물질로 포함되어, 분자의 극성도가 상대적으로 작고 쌍극자의 인력 또한 상대적으로 약한 특성으로 인해, 소자 제작 시 호스트 물질과 용이하게 분산되어, 도핑되기 때문에 소자의 효율이나 수명이 높은 특성을 발휘할 수 있다.

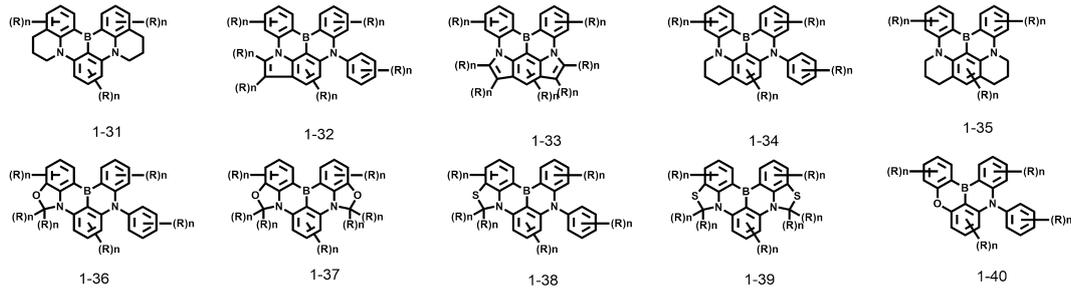
[0097] 구체적으로 상기 제1 도펀트는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:



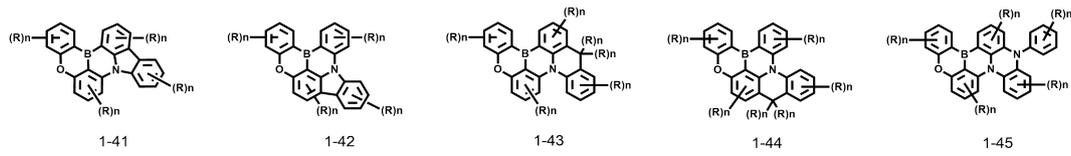
[0098]



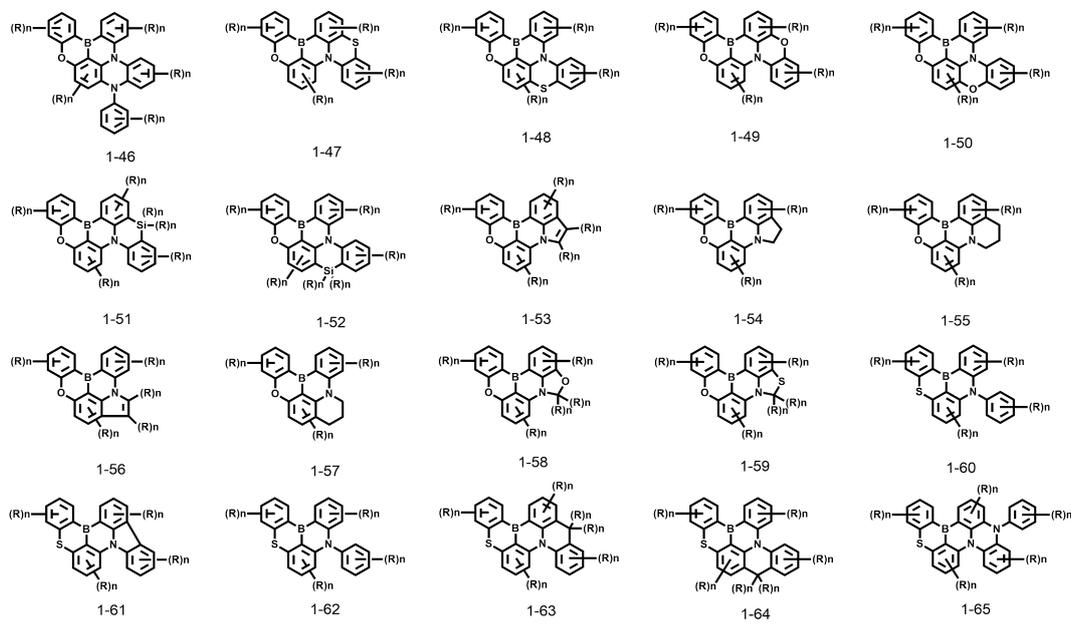
[0099]



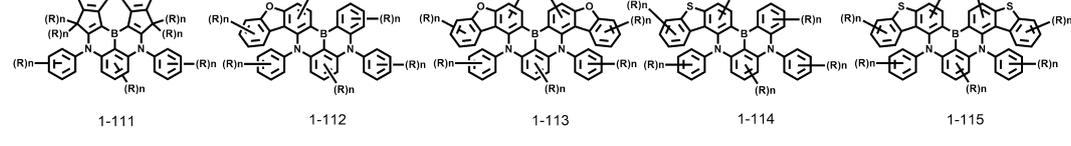
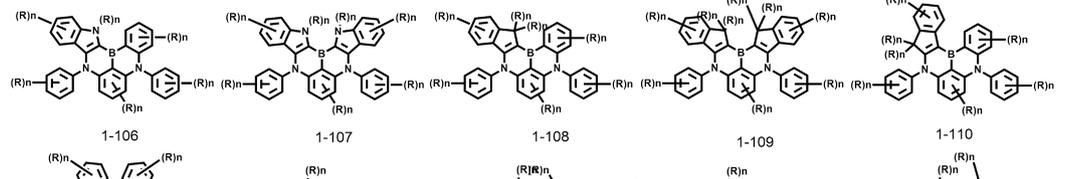
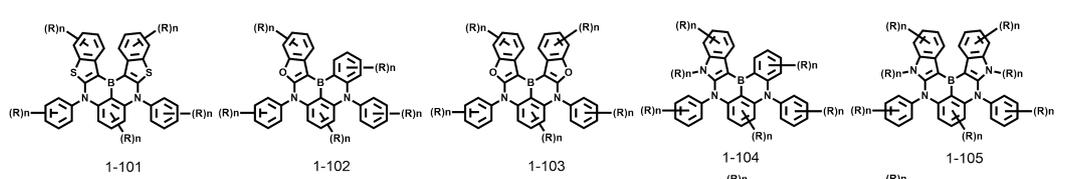
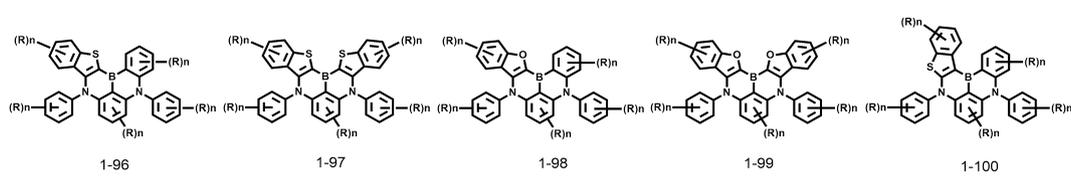
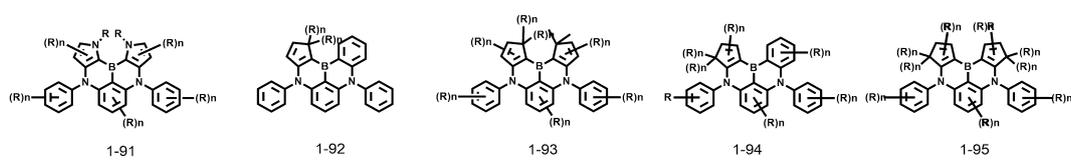
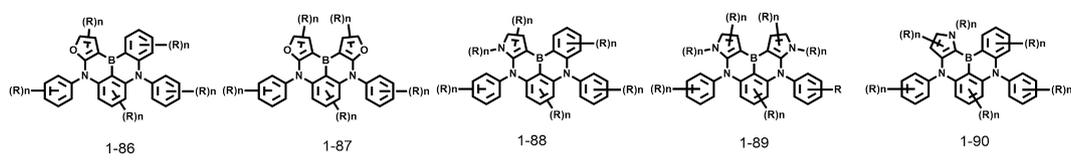
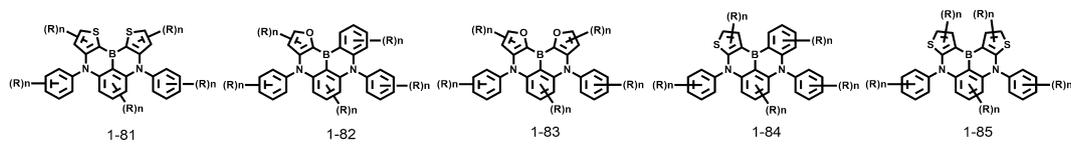
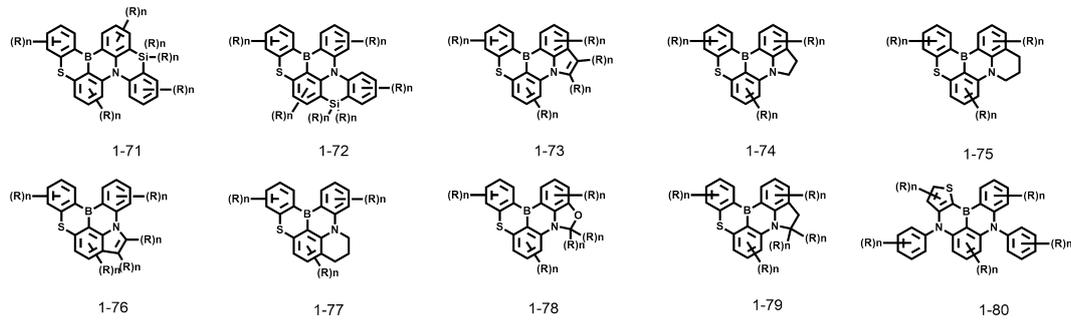
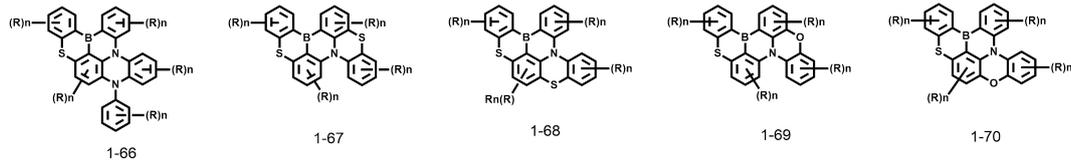
[0100]



[0101]



[0102]



[0103]

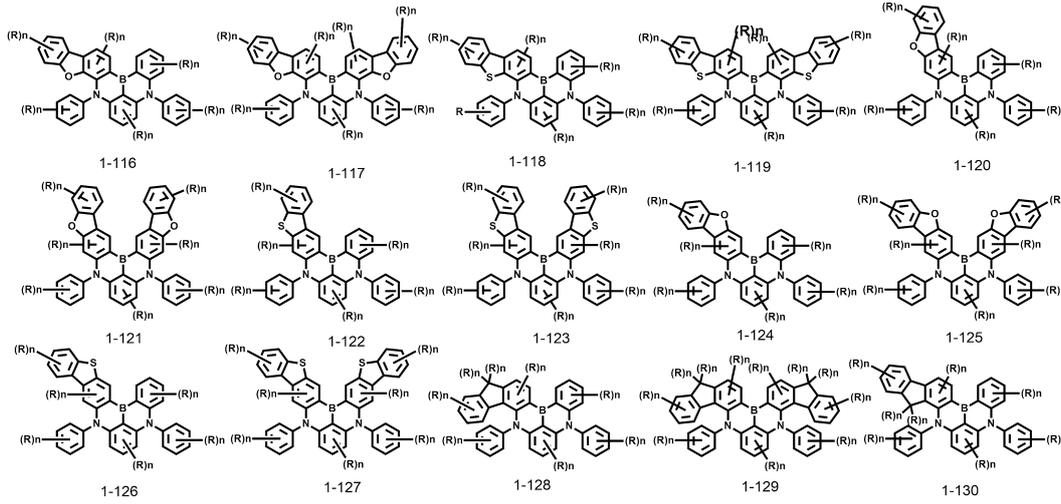
[0104]

[0105]

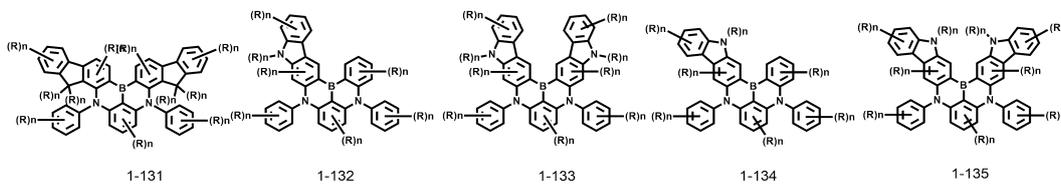
[0106]

[0107]

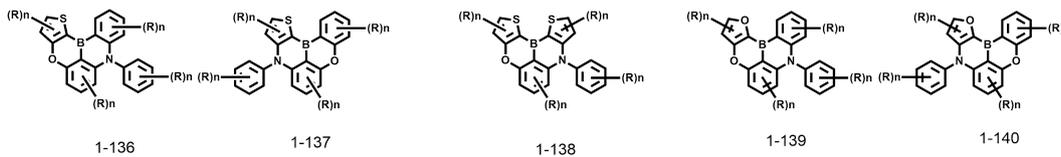
[0108]



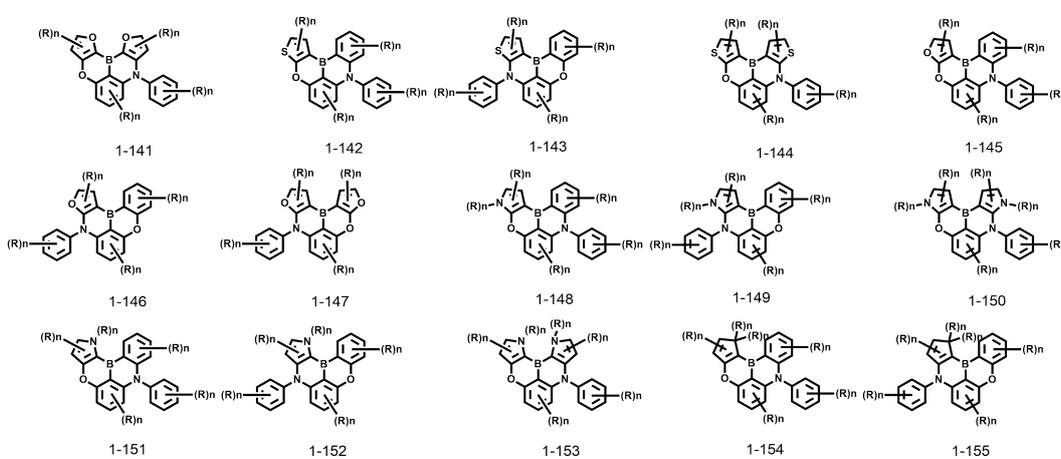
[0109]



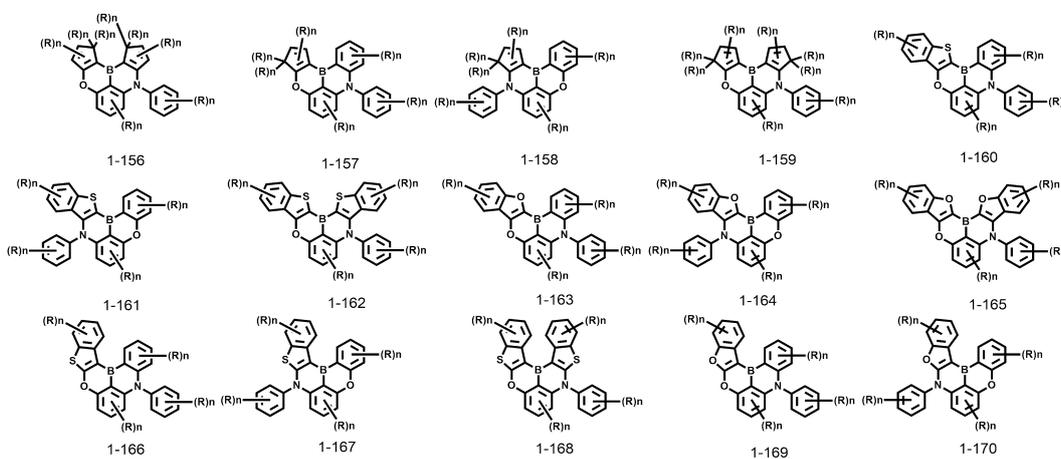
[0110]



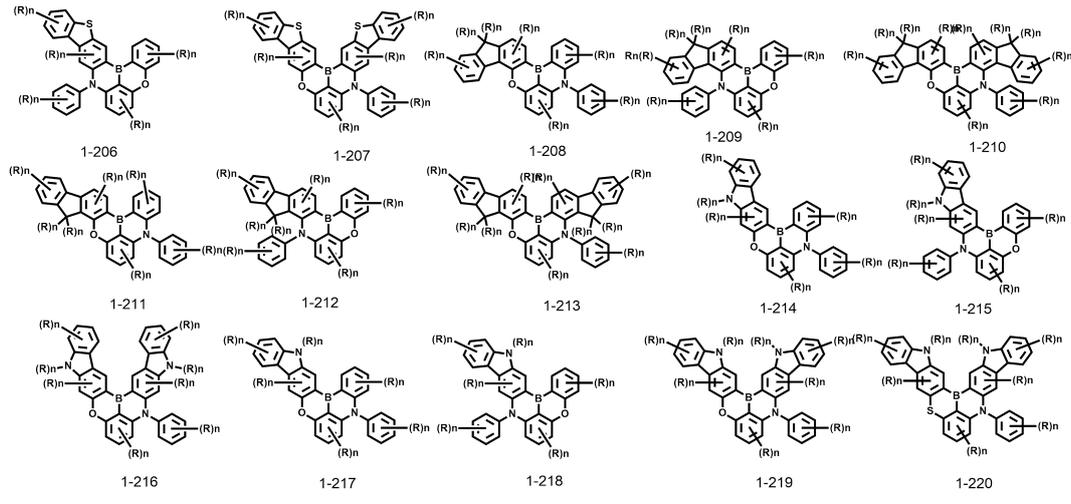
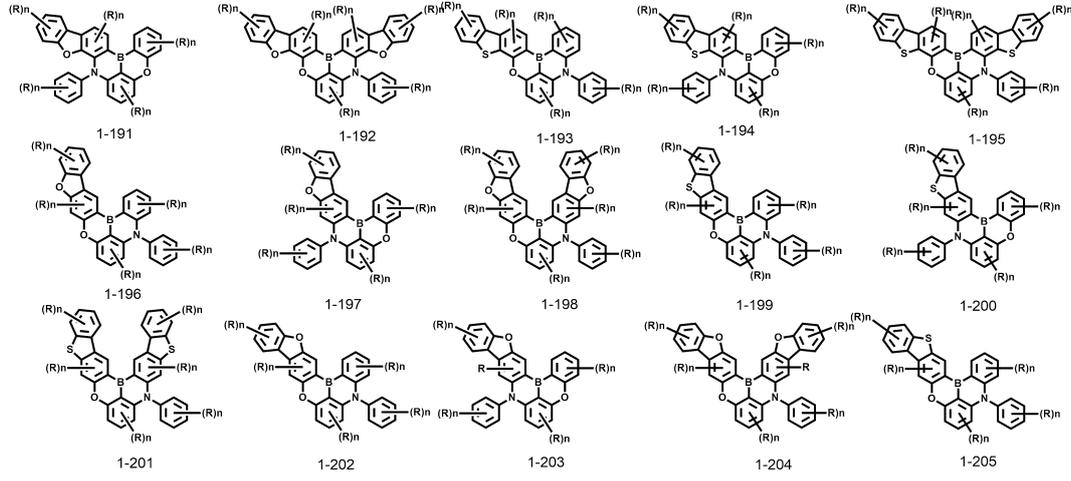
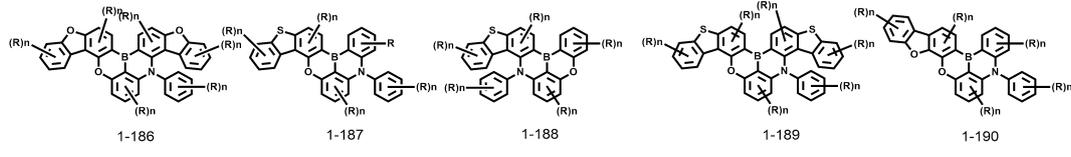
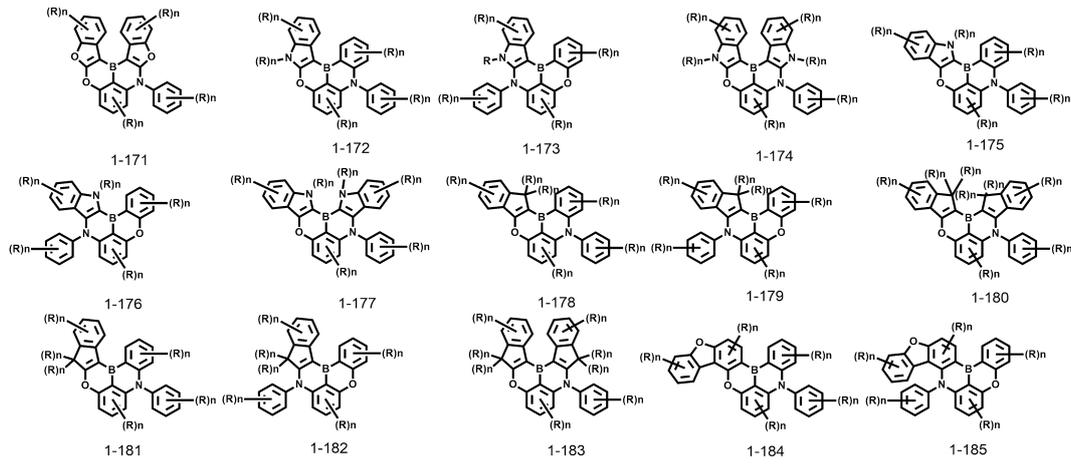
[0111]

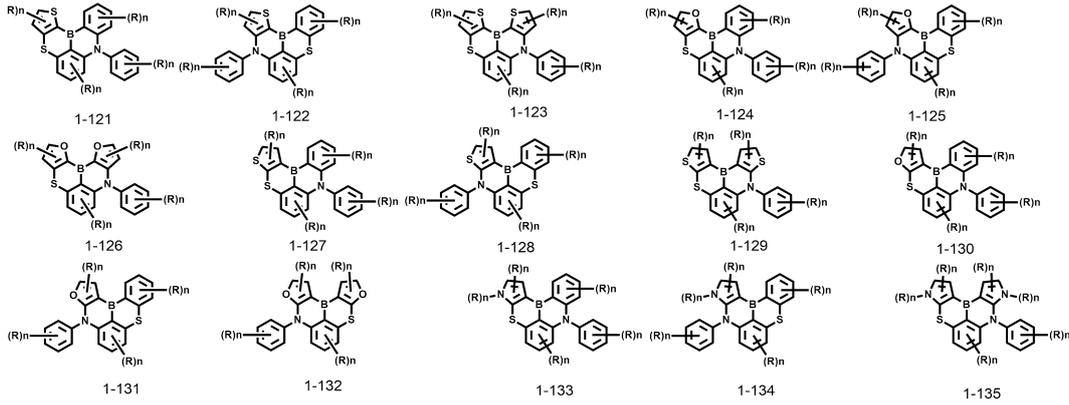


[0112]



[0113]

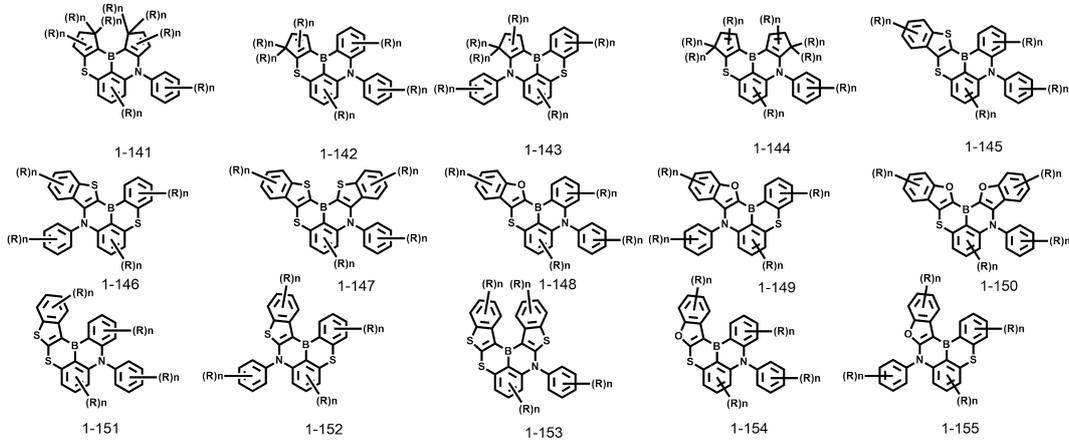




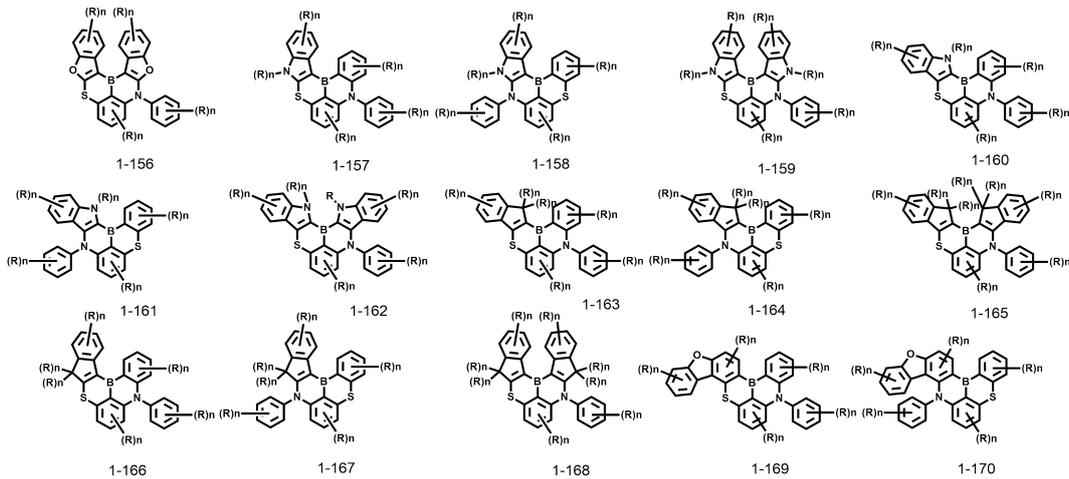
[0118]



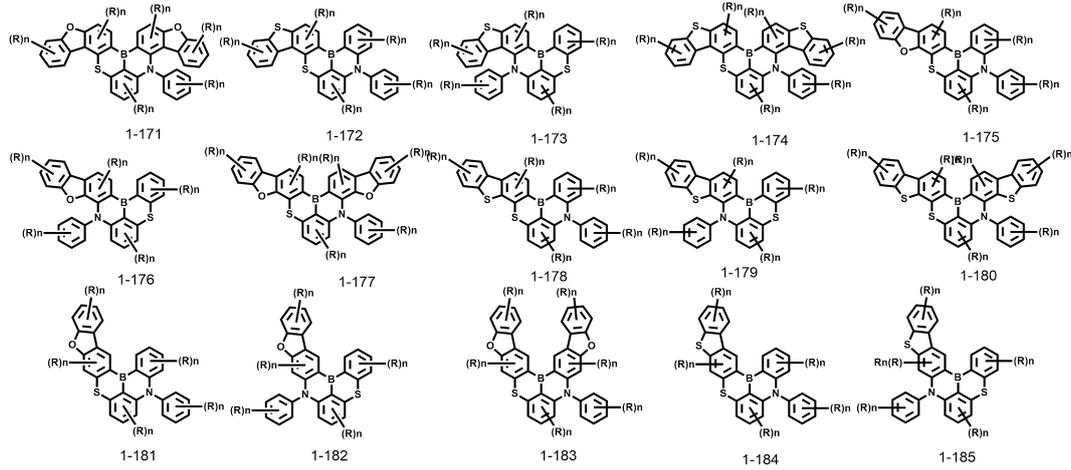
[0119]



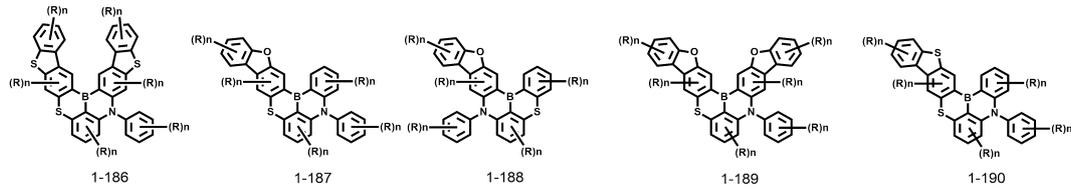
[0120]



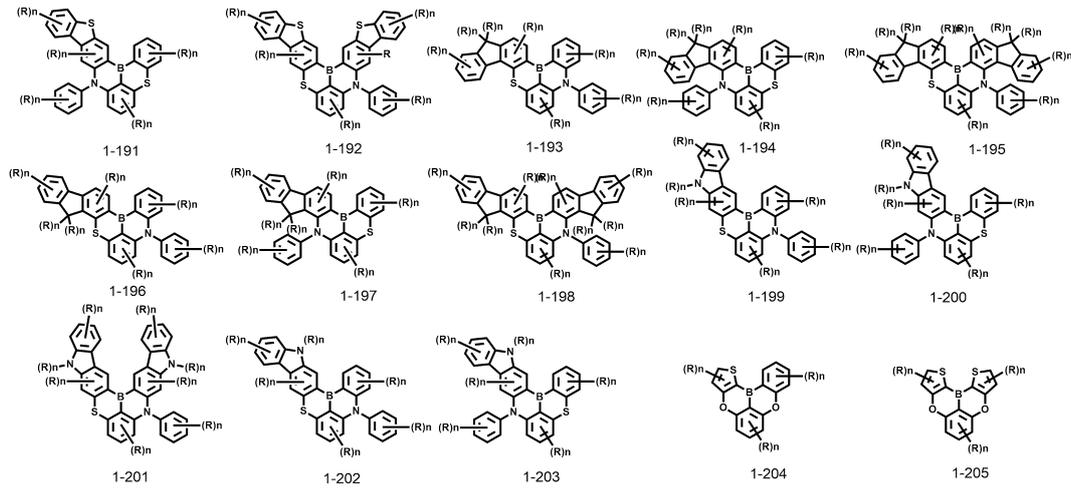
[0121]



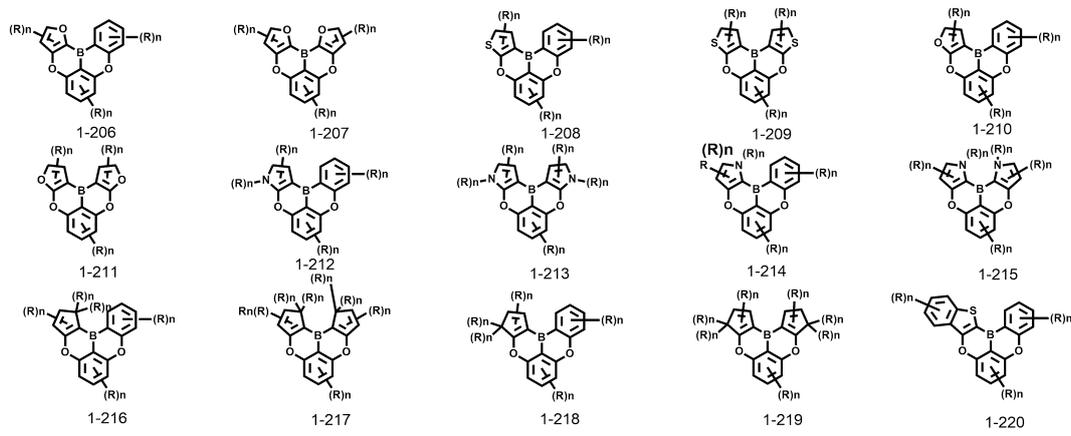
[0122]



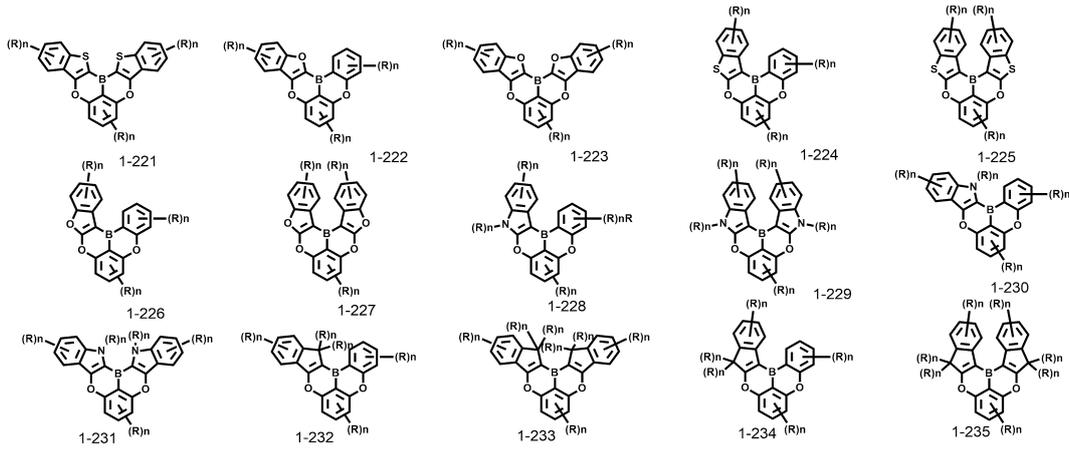
[0123]



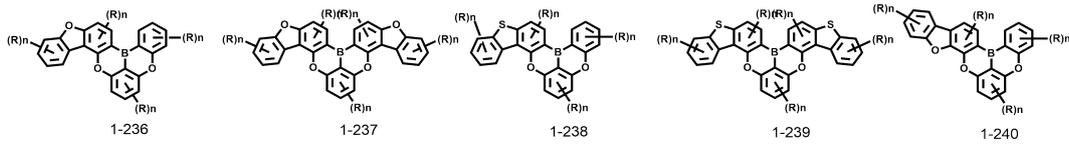
[0124]



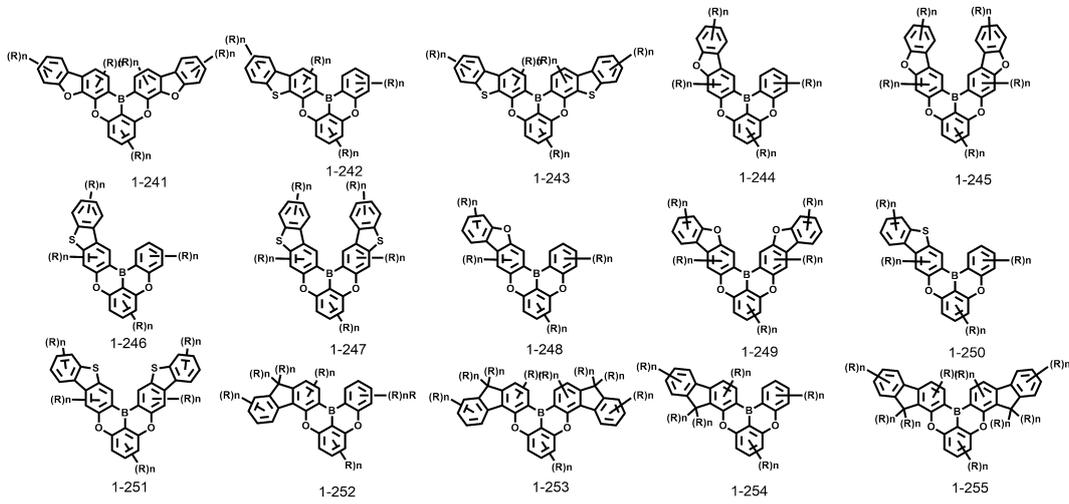
[0125]



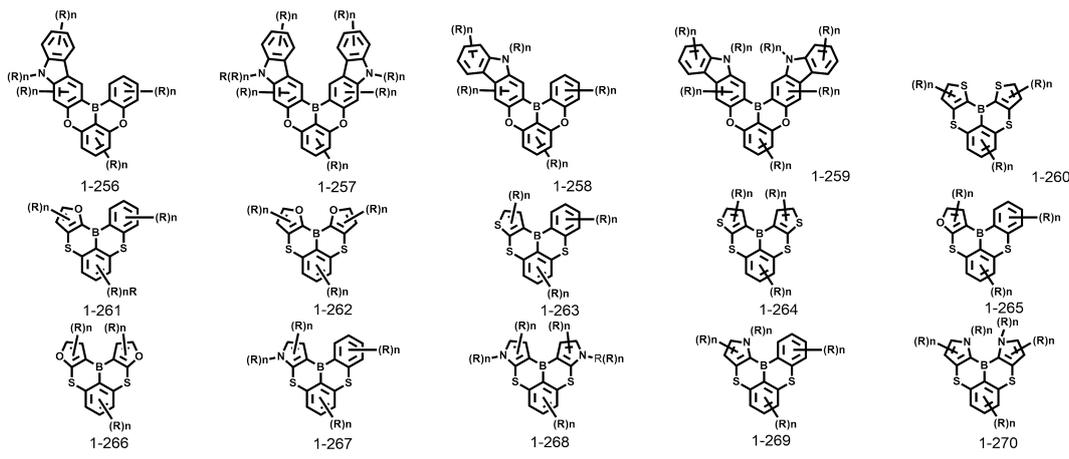
[0126]



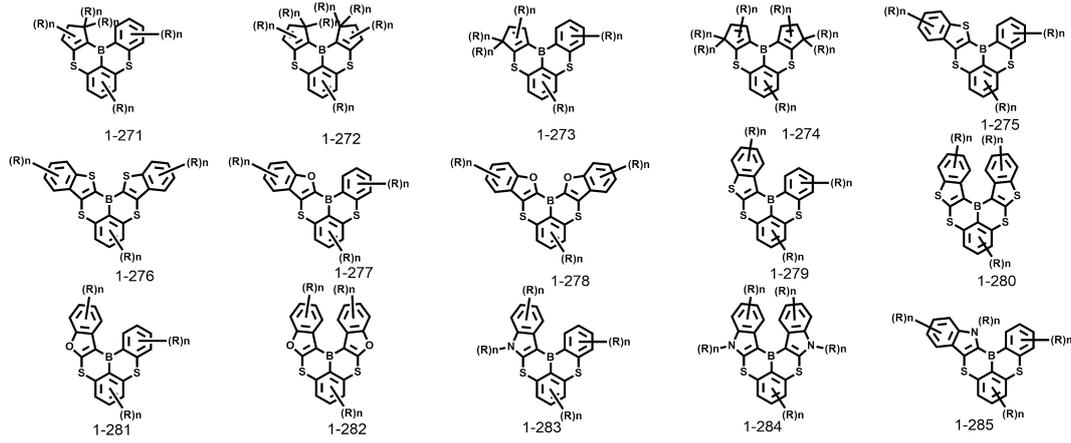
[0127]



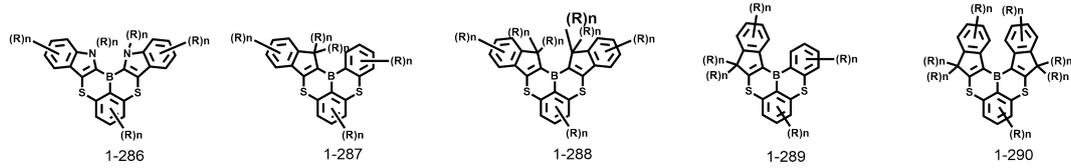
[0128]



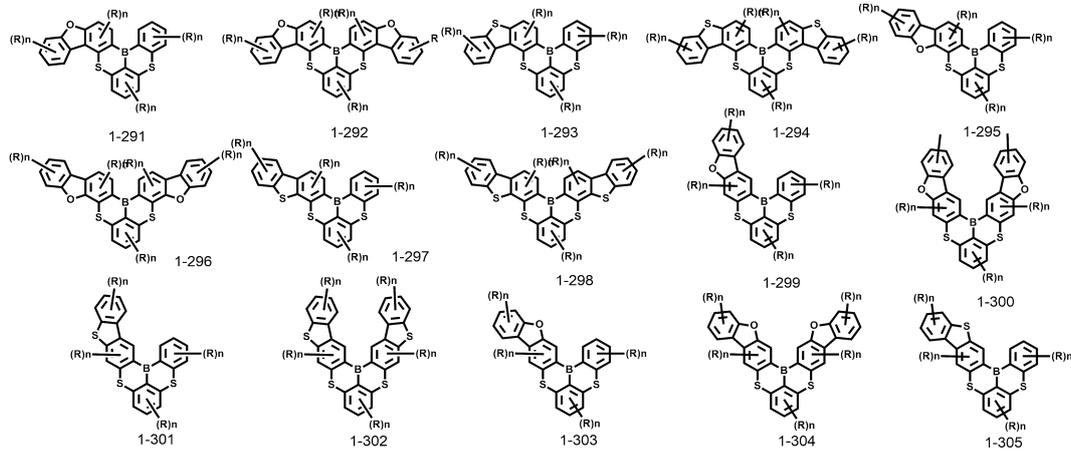
[0129]



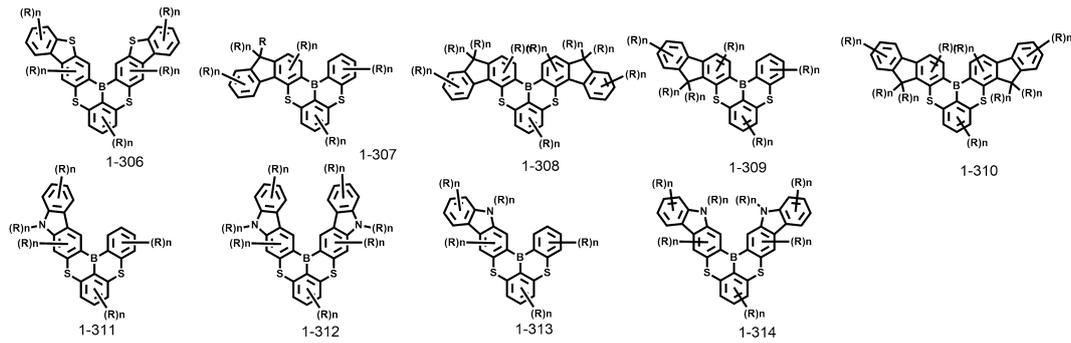
[0130]



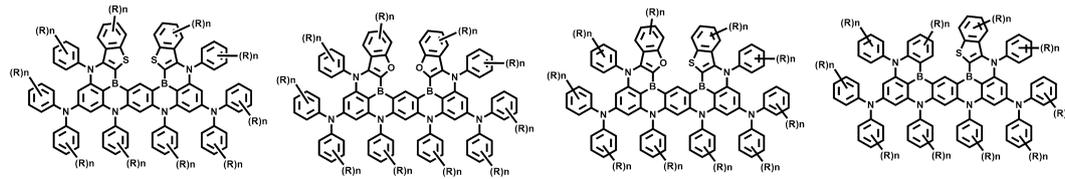
[0131]



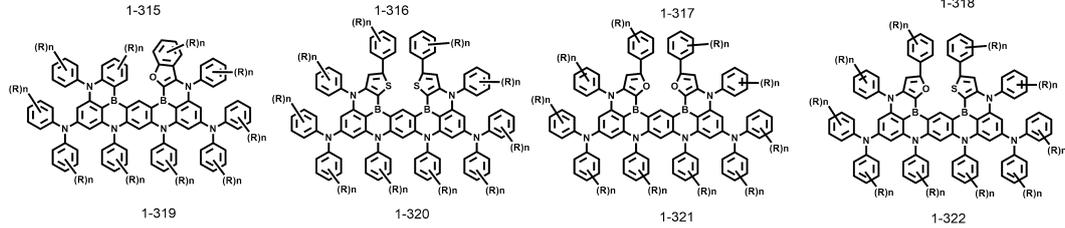
[0132]



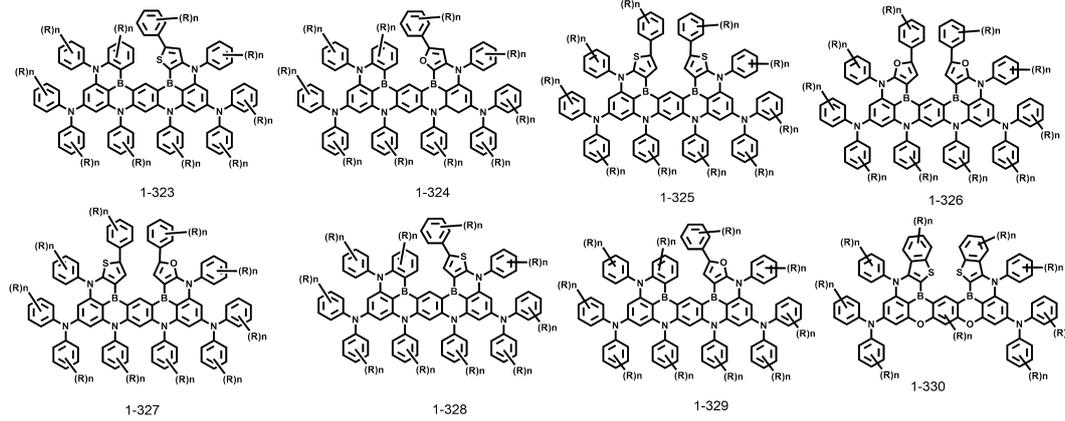
[0133]



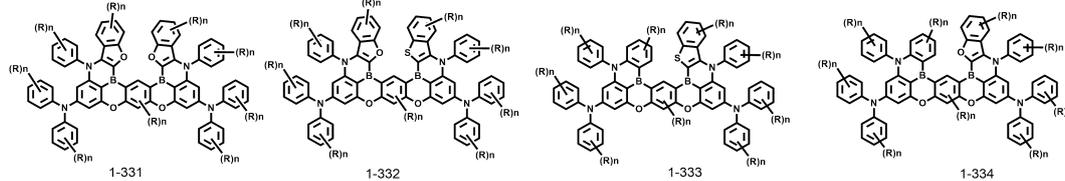
[0134]



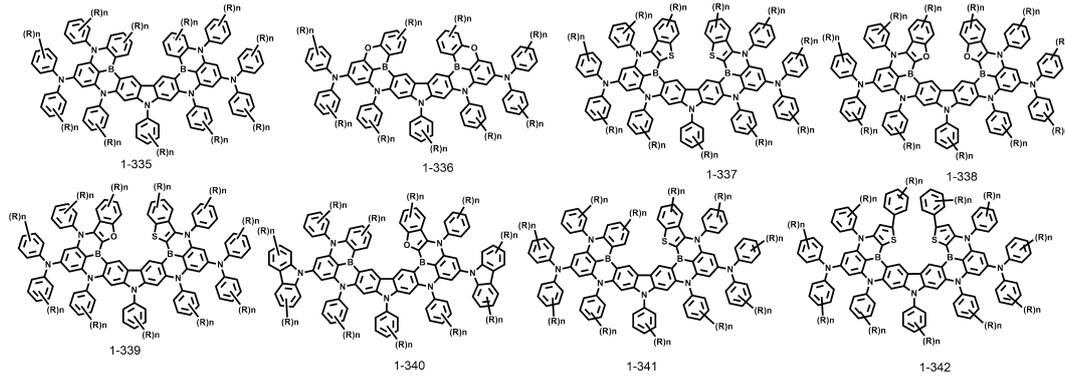
[0135]



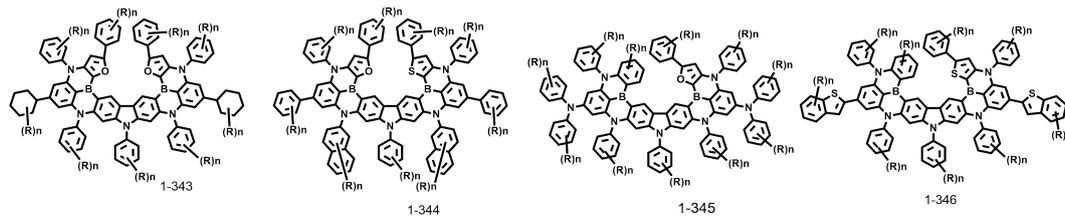
[0136]

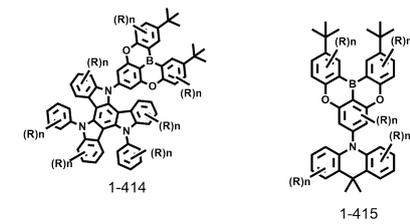
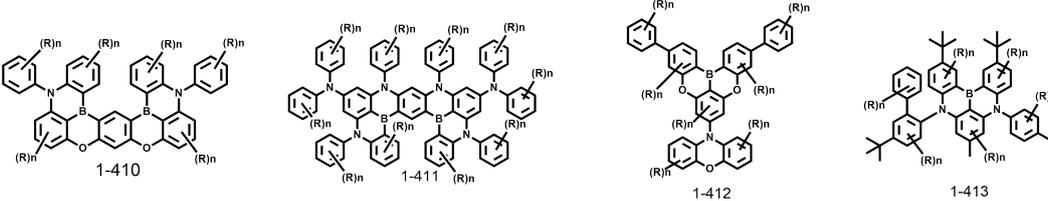
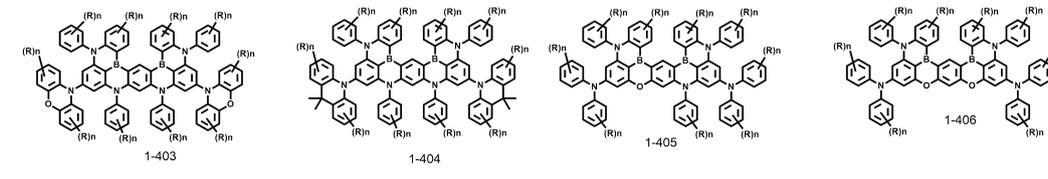
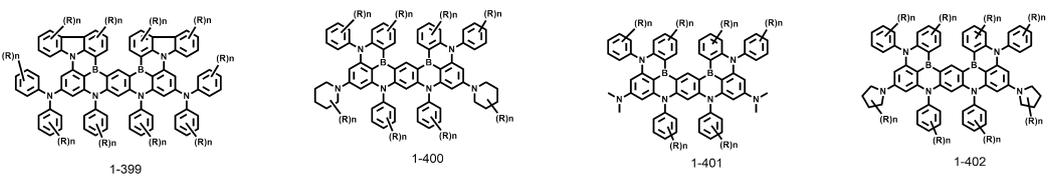
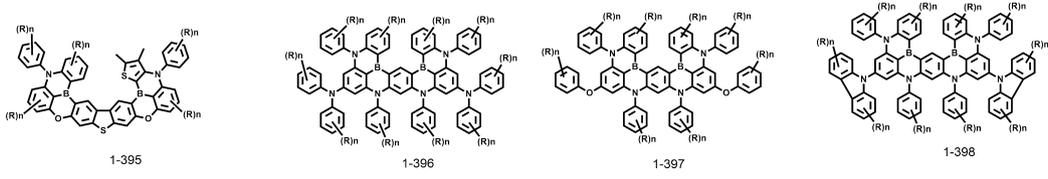
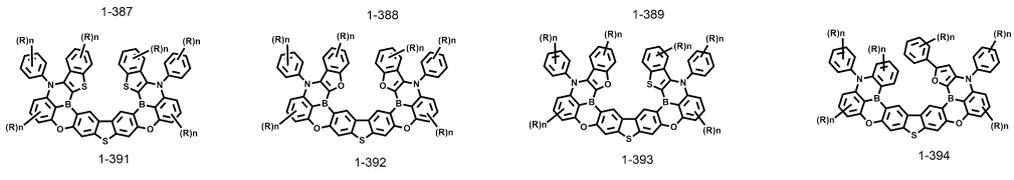
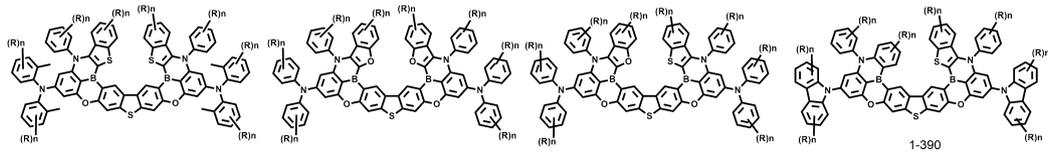


[0137]



[0138]





[0143]

[0144]

[0145] 여기서,

[0146] n은 0 내지 5의 정수이고,

[0147] R은 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티 오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0148]

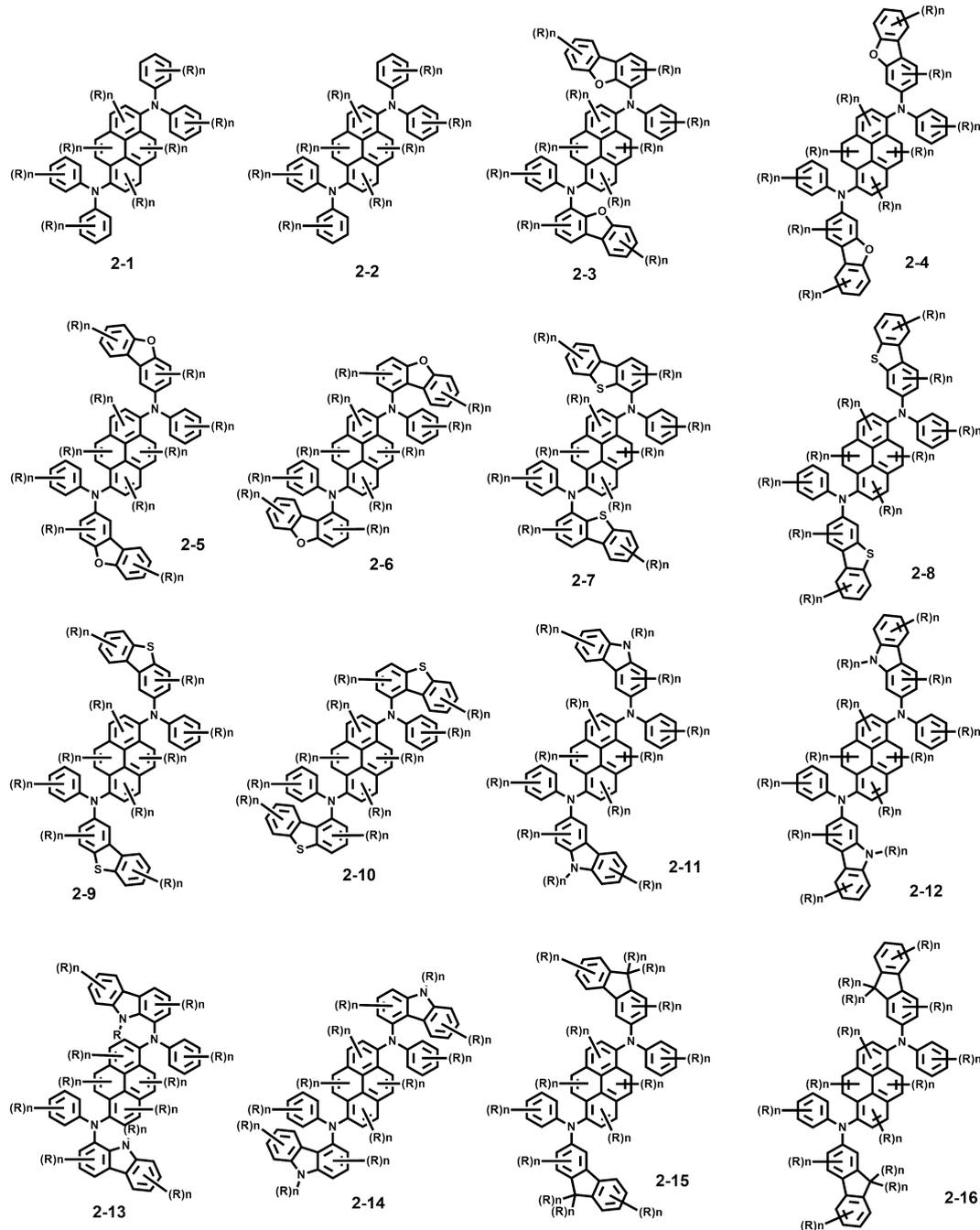
상기 제2 도펀트는 형광 특성을 나타내는 것이다.

[0149]

상기 제2 도펀트는 축합환-함유 화합물, 아미노기-함유 화합물, 스티릴기-함유 화합물 및 보론-함유 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 제1 도펀트를 제2 도펀트로서 선택할 수도 있다. 상세하게는 제1 도펀트 중 Δ EST가 넓은 화합물을 제2 도펀트로 선택할 수 있다. 보다 상세하게는 상기 제1 도펀트 중 Δ EST가 0.15 eV 이상인 화합물을 제2 도펀트로서 선택할 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않고 제1 도펀트와 사용에 의해 소자의 효율이나 수명 개선 효과를 나타낼 수 있는 도펀트 물질은 제한 없이 모두 사용 가능하다.

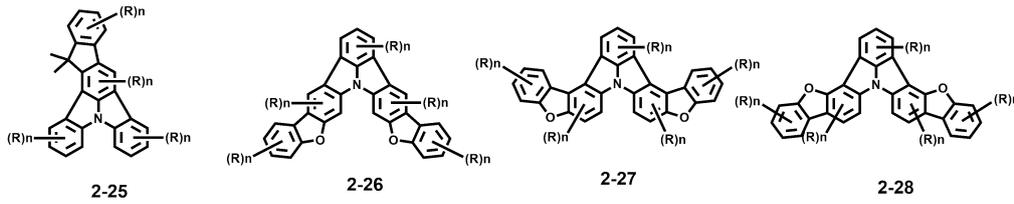
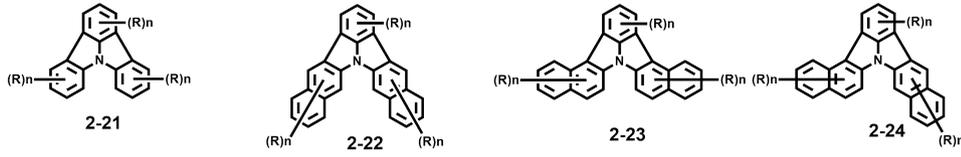
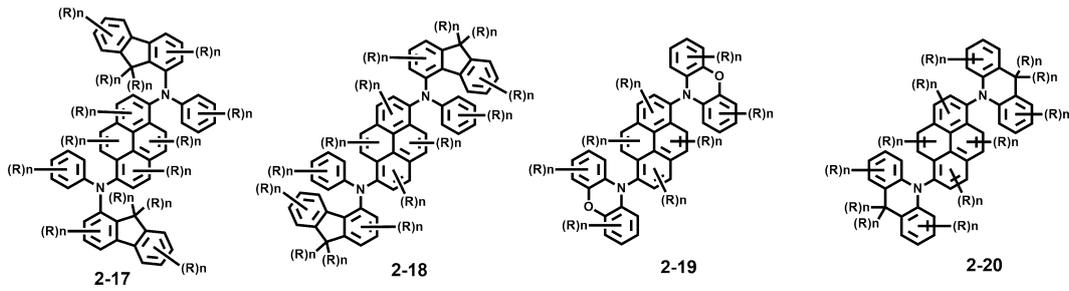
[0150]

구체적으로 상기 제2 도펀트는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

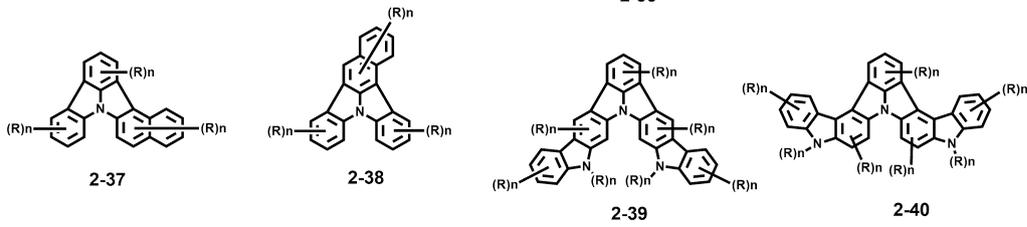
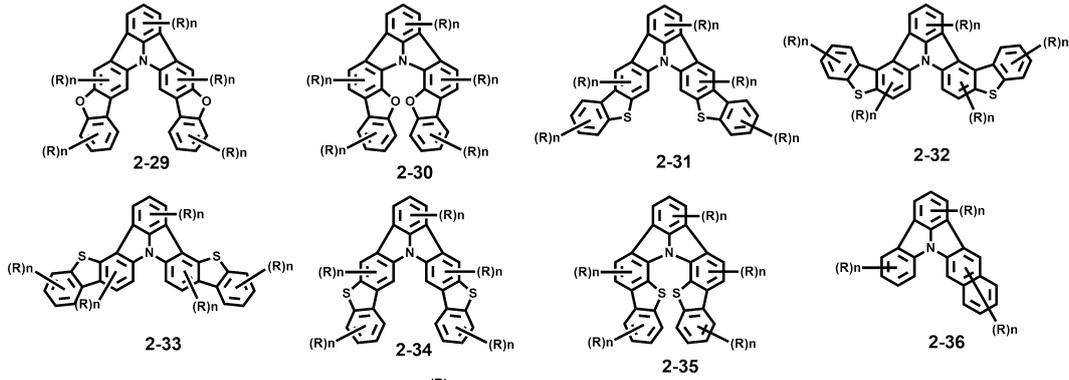


[0151]

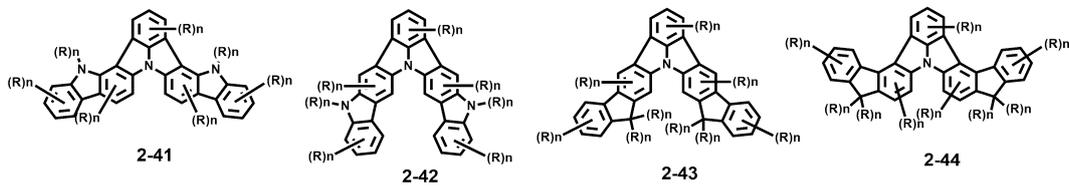
[0152]



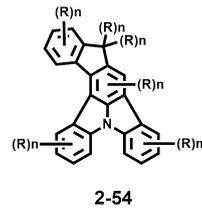
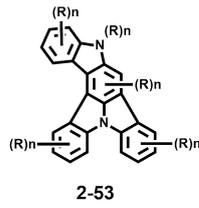
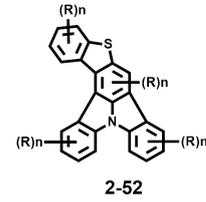
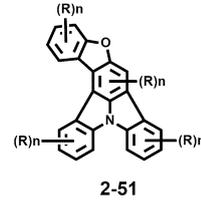
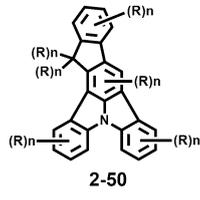
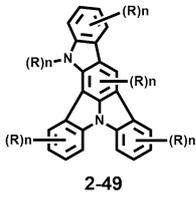
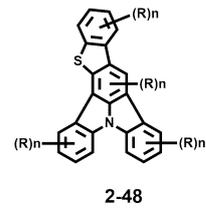
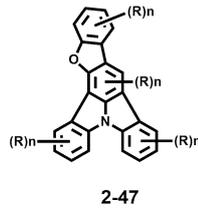
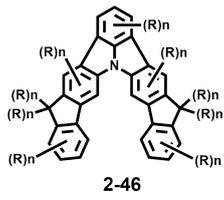
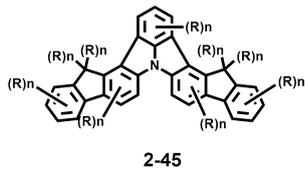
[0153]



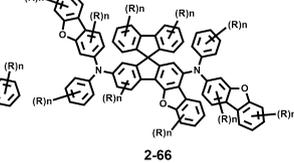
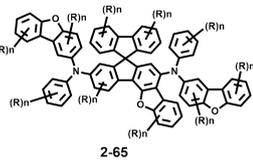
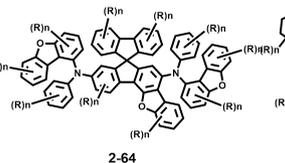
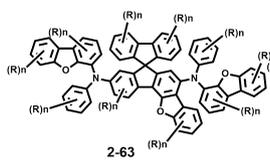
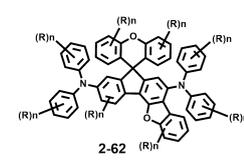
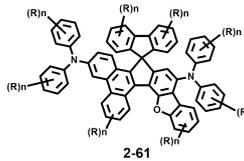
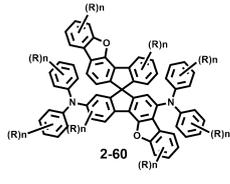
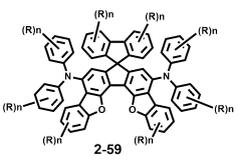
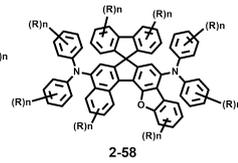
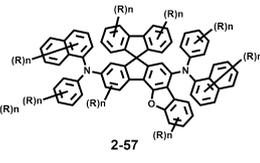
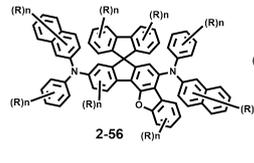
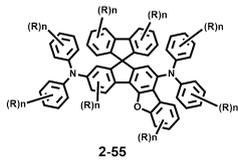
[0154]



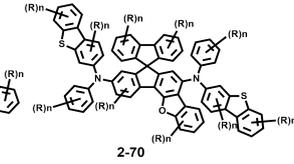
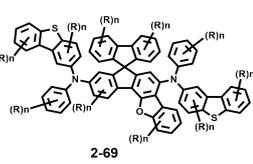
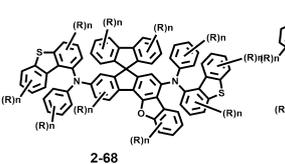
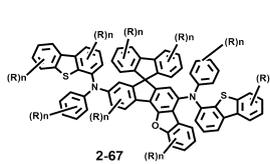
[0155]



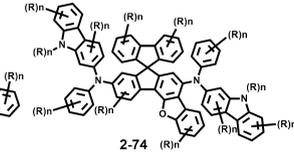
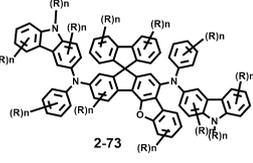
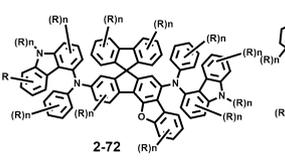
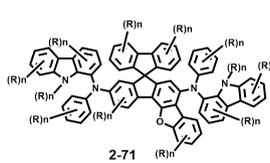
[0156]



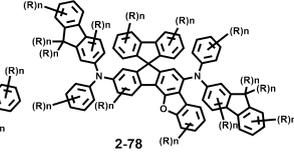
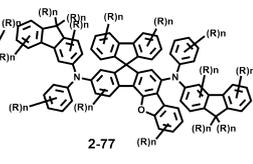
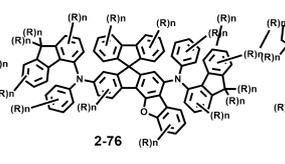
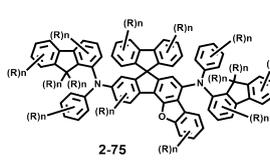
[0157]



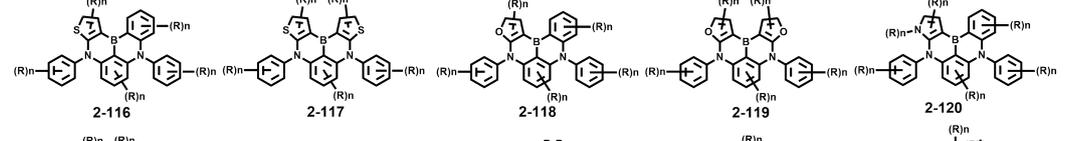
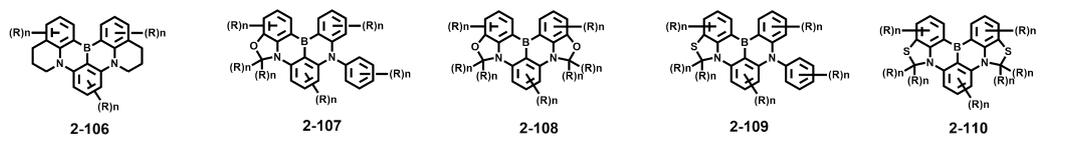
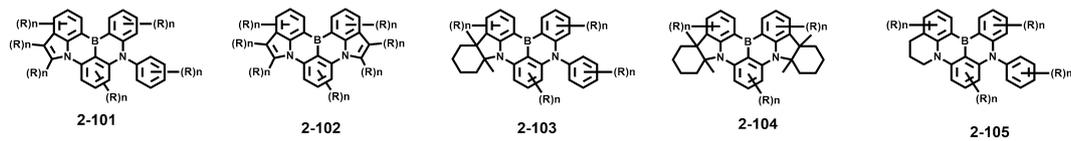
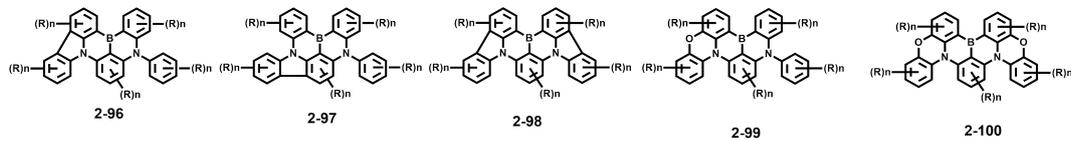
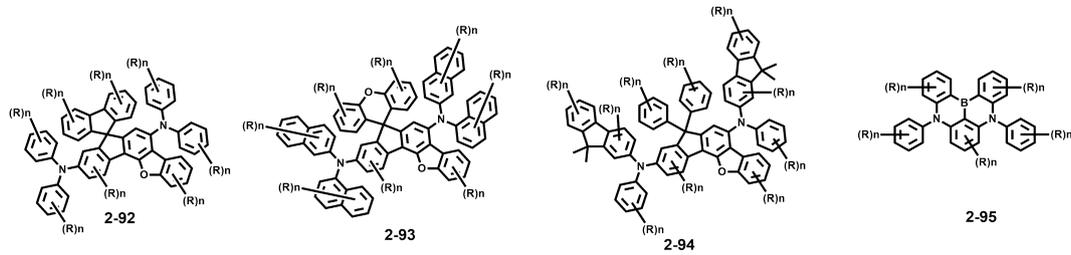
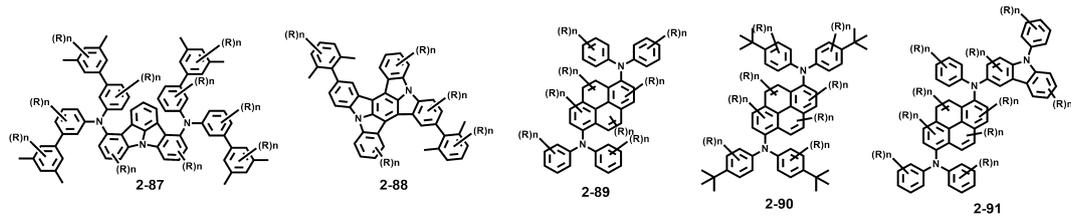
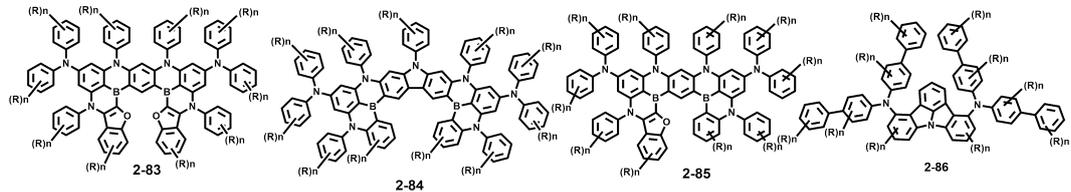
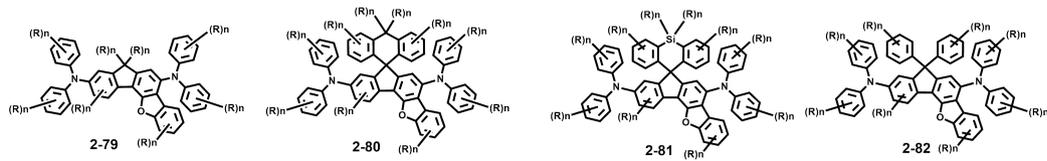
[0158]



[0159]



[0160]



[0161]

[0162]

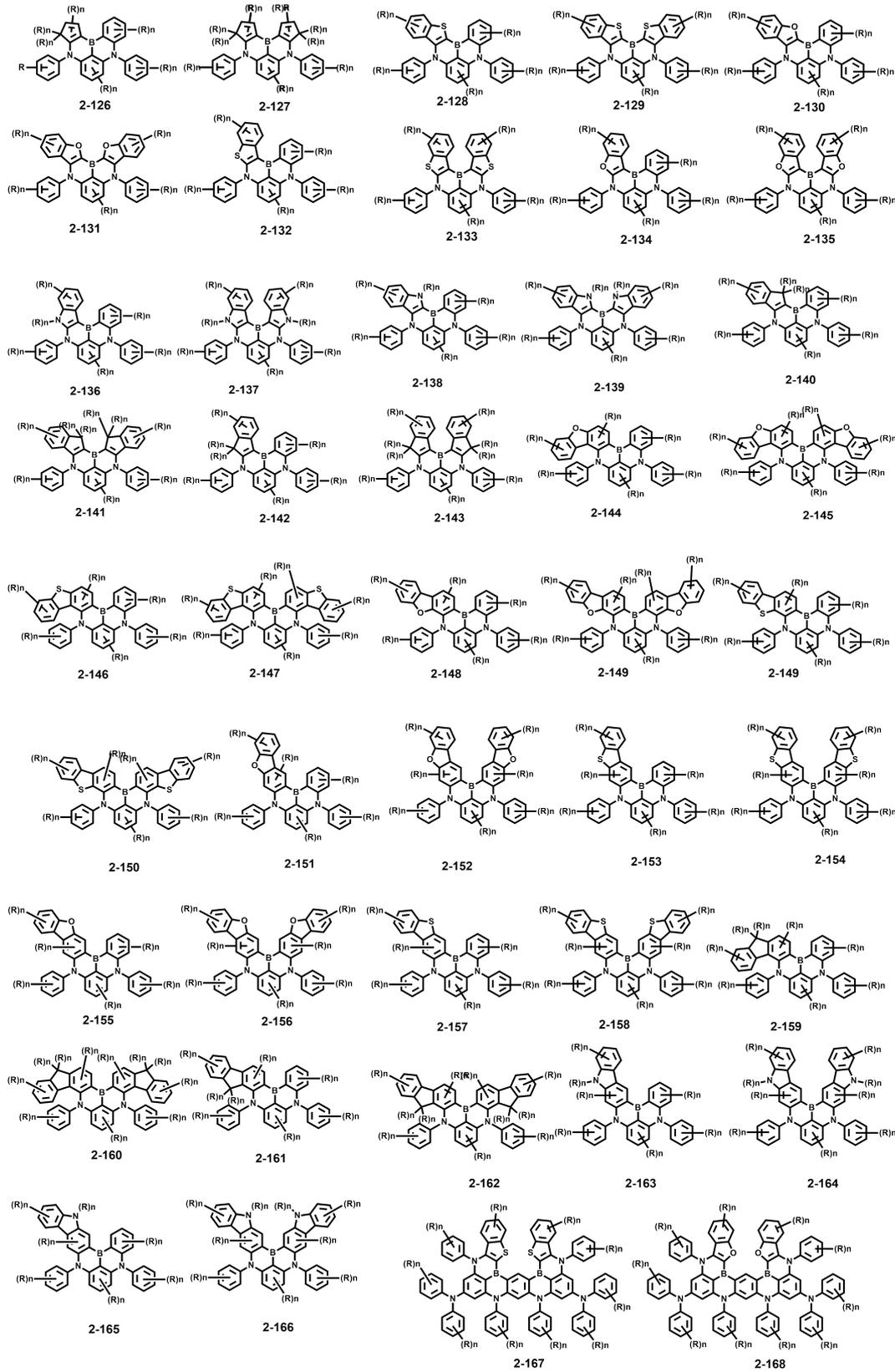
[0163]

[0164]

[0165]

[0166]

[0167]

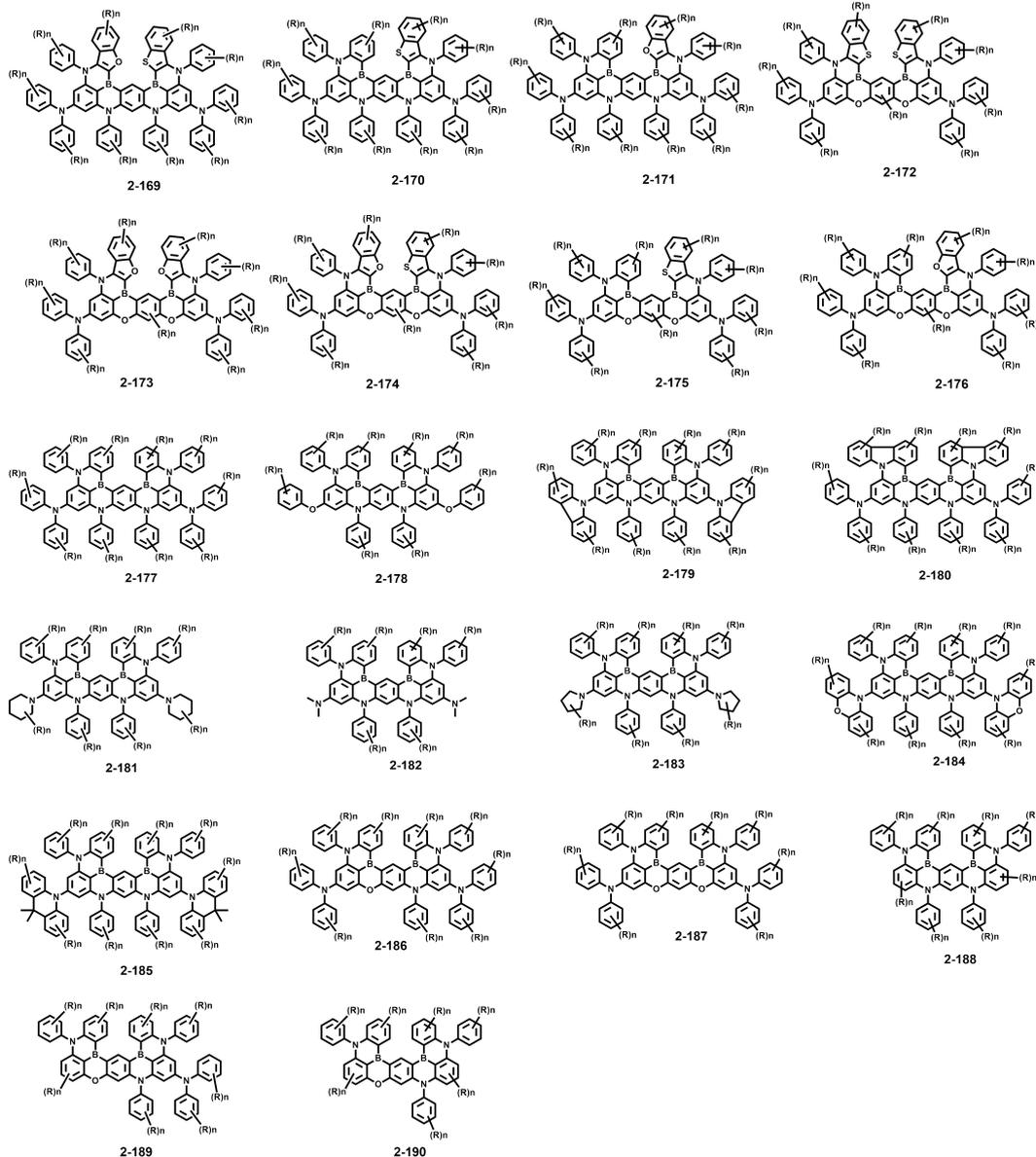


[0168]

[0169]

[0170]

[0171]



[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

[0178]

[0179]

여기서,

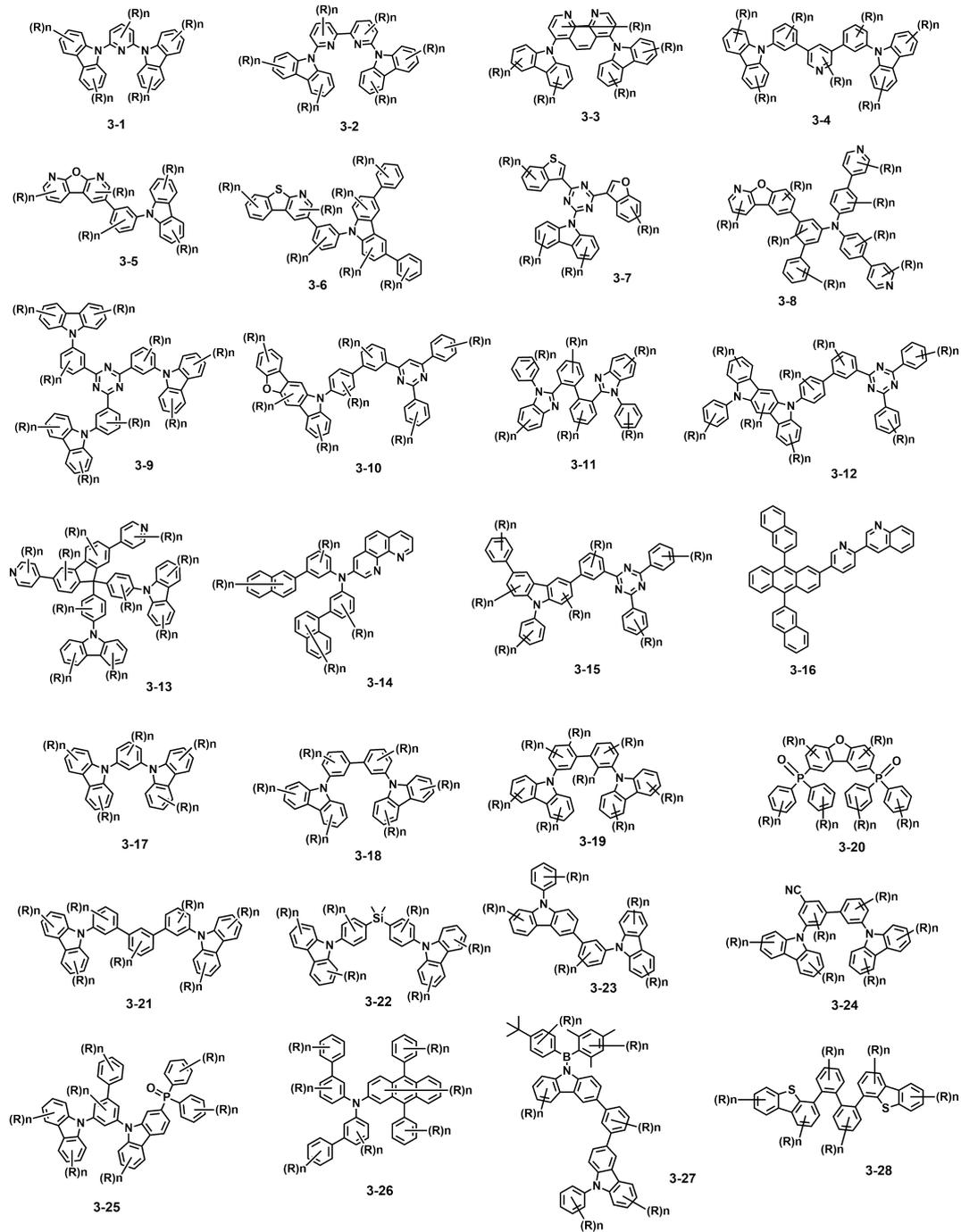
n은 0 내지 5의 정수이고,

R은 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티 오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

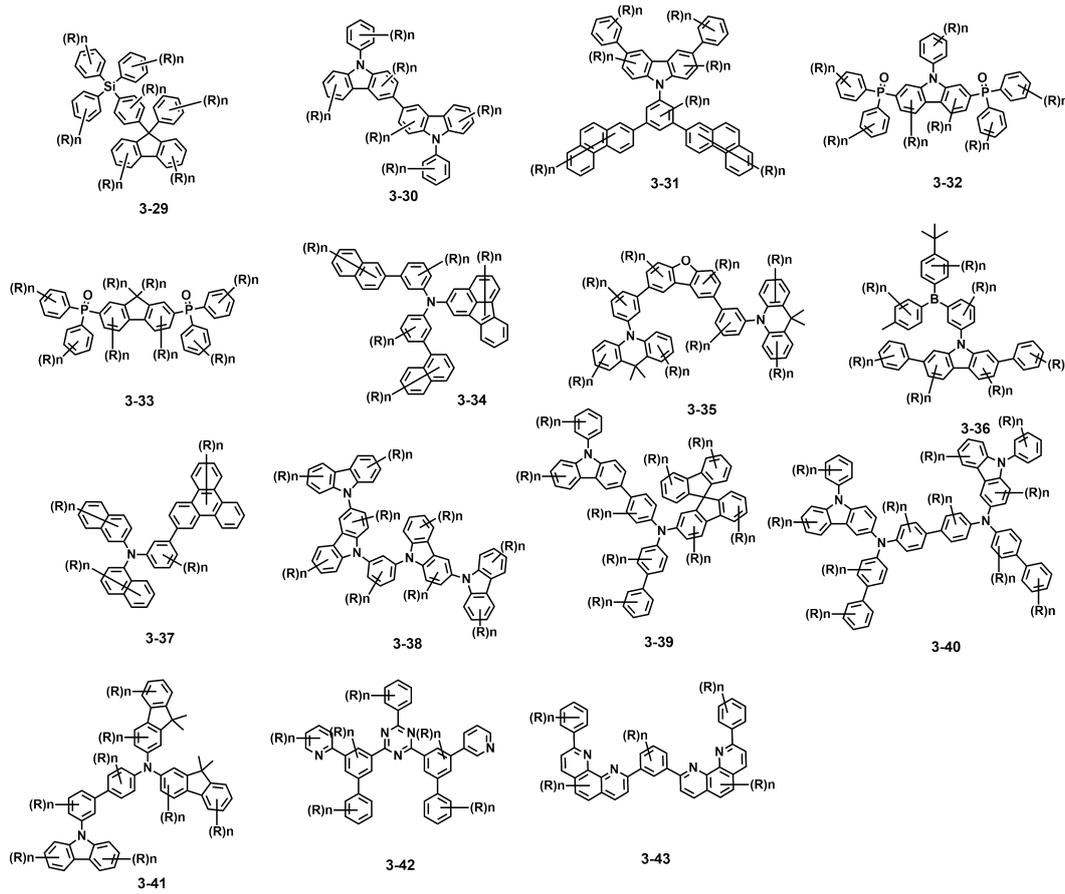
상기 호스트는 플루오렌-함유 화합물, 카바졸-함유 화합물, 디벤조퓨란-함유 화합물, 디벤조티오펜-함유 화합물, 인데노카바졸-함유 화합물, 인돌로카바졸-함유 화합물, 벤조퓨로카바졸-함유 화합물, 벤조티에노카바졸-함유 화합물, 아크리딘-함유 화합물, 디하이드로아크리딘-함유 화합물, 트라이인돌로벤젠-함유 화합물, 피리딘-함유 화합물, 피리미딘-함유 화합물, 트리아진-함유 화합물, 실리콘-함유 화합물, 시아노기-함유 화합물, 포스핀 옥사이드-함유 화합물, 설폭사이드-함유 화합물, 설포닐-함유 화합물 및 안트라센-함유 화합물로 이루어진

균으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 국한되는 것은 아니며, 앞선 제1 도펀트 및 제2 도펀트와 혼합하여 사용될 수 있는 호스트 재료는 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0180] 구체적으로 상기 호스트 물질은 하기 화합물로 이루어진 균으로부터 1종 이상 선택될 수 있다:



[0182]



[0183]

[0184] 여기서,

[0185] n은 0 내지 5의 정수이고,

[0186] R은 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티 오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0187] 이하에서, 본 발명의 유기전계발광소자에 대하여 예를 들어 설명한다. 그러나, 하기에 예시된 내용이 본 발명의 유기전계발광소자를 한정하는 것은 아니다.

[0188] 본 발명의 유기전계발광소자는 양극(정공주입전극), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML) 및 음극(전자주입전극)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있으며, 바람직하게는, 양극과 발광층 사이에 전자 차단층(EBL)을, 그리고 음극과 발광층 사이에 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL)을 추가로 포함할 수 있다. 또한 음극과 발광층 사이에 정공차단층(HBL)을 더 포함할 수도 있다.

[0189] 본 발명에 따른 유기전계발광소자의 제조방법으로는, 먼저 기판 표면에 양극용 물질을 통상적인 방법으로 코팅하여 양극을 형성한다. 이때, 사용되는 기판은 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 양극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

[0190] 다음으로, 상기 양극 표면에 정공주입층(HIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공주입층을 형성한다. 이러한 정공주입층 물질로는 구리프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트

리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠(m-MTDAPB), 스타버스트(starburst)형 아민류인 4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민(2-TNATA) 또는 이데미츠사(Idemitsu)에서 구입가능한 IDE406을 예로 들 수 있다.

[0191] 상기 정공주입층 표면에 정공수송층(HTL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층을 형성한다. 이때, 정공수송층 물질로는 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤지딘(α -NPD), N,N'-다이(나프탈렌-1-일)-N,N'-바이페닐-벤지딘(NPB) 또는 N,N'-바이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민(TPD)을 예로 들 수 있다.

[0192] 상기 정공수송층 표면에 발광층(EML) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 발광층을 형성한다. 이때, 사용되는 발광층 물질 도펀트 및 호스트 물질의 경우, 본 발명의 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0193] 상기 발광층 내 도펀트 및 호스트 물질은 제1 도펀트 3 내지 50 중량%, 제2 형광 도펀트 0.5 내지 5 중량% 및 나머지 호스트 물질로 포함할 수 있다.

[0194] 선택적으로는, 정공수송층과 발광층 사이에 전자차단층(EBL)을 추가로 형성할 수 있다.

[0195] 상기 발광층 표면에 전자수송층(ETL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 전자수송층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자수송층 물질의 경우 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 트리스(8-하이드록시퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)을 사용할 수 있다.

[0196] 선택적으로는, 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층(HBL)을 추가로 형성하고 발광층에 인광 도펀트(Dopant)를 함께 사용함으로써, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지할 수 있다.

[0197] 정공차단층의 형성은 정공차단층 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 및 스핀 코팅하여 실시할 수 있으며, 정공차단층 물질의 경우 특별히 제한되는 않으나, 바람직하게는 (8-하이드록시퀴놀리놀라토)리튬(Liq), 비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀라토)-알루미늄비페녹사이드(BAlq), 바췌쿠프로인(bathocuproine, BCP) 및 LiF 등을 사용할 수 있다.

[0198] 상기 전자수송층 표면에 전자주입층(EIL) 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 전자주입층을 형성한다. 이때, 사용되는 전자주입층 물질로는 LiF, Liq, Li₂O, BaO, NaCl, CsF 등의 물질이 사용될 수 있다.

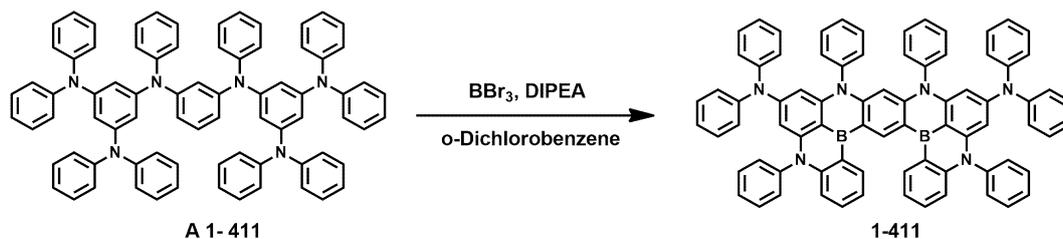
[0199] 상기 전자주입층 표면에 음극용 물질을 통상적인 방법으로 진공 열증착하여 음극을 형성한다.

[0200] 이때, 사용되는 음극용 물질로는 리튬(Li), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한, 전면 발광 유기전계발광소자의 경우 산화인듐주석(ITO) 또는 산화인듐아연(IZO)를 사용하여 빛이 투과할 수 있는 투명한 음극을 형성할 수도 있다.

[0201] 상기 음극의 표면에는 캡핑층 형성용 조성물에 의해 캡핑층(CPL)이 형성될 수 있다.

[0202] 이하에서, 상기 화합물들의 합성 방법을 대표적인 예를 들어 하기에 설명한다. 그러나, 본 발명의 화합물들의 합성 방법이 하기 예시된 방법으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 화합물들은 하기에 예시된 방법과 이 분야의 공지의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0204] [합성예 1: 화합물 1-411의 제조]



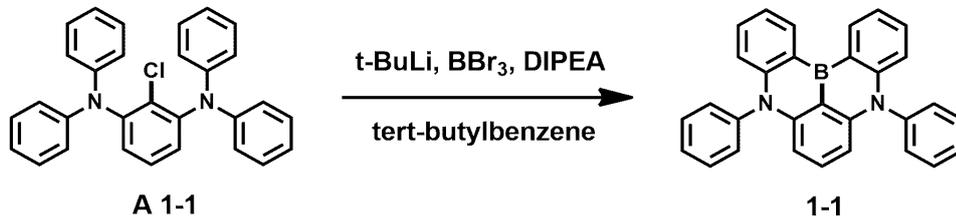
[0205]

[0206] 출발물질 A 1-411을 o-디클로로벤젠(dichlorobenzene) 200 mL에 넣은 후, 삼브롬화붕소 3.88mL(40mmol)를 투입하였다. 이후, 180°C에서 24시간 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, N,N-다이이소프로필에틸아민(diisopropylethylamine) 7.02mL(40mmol)를 투입하고 60°C에서 2시간 교반하였다. 실온까지 냉각시키고 메탄올

을 천천히 투입한 후, 30분 교반하였다. 석출된 고체를 여과하여 얻은 후, 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 상기 화합물 1-411 3.84g을 35% 수율로 얻었다.

[0207] MS (MALDI-TOF) m/z : 1096 [M]⁺

[0209] [합성예 2: 화합물 1-1의 제조]

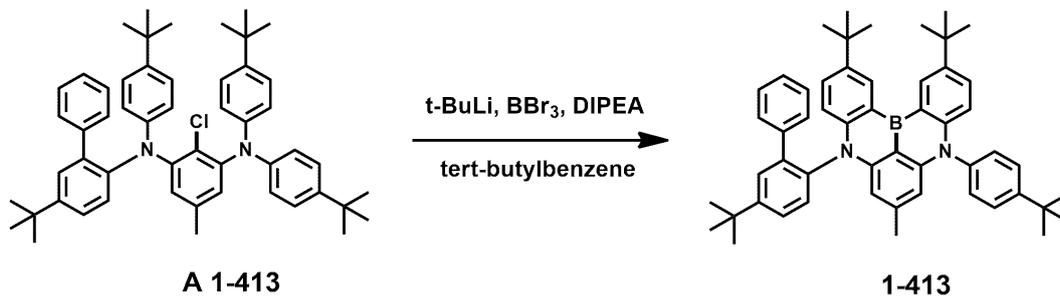


[0210]

[0211] 출발물질 A 1-1 8.92g(20.0mmol)을 터트-부틸벤젠 100ml에 녹인 후 0°C까지 냉각하였다. 질소 분위기 하에서 1.7M의 터트-부틸리튬 용액(in Pentane) 24.7ml(42.0mmol)을 첨가하고 60°C에서 2시간 교반하였다. 이 후 다시 반응물을 0°C까지 냉각하고 삼브롬화붕소 4.00ml(42.0mmol)를 첨가한 후 상온에서 0.5시간 교반하였다. 다시 반응물을 0°C까지 냉각하고 N,N- 디아이소프로필에틸아민(diisopropylethylamine) 7.3ml(42.0mmol)를 첨가한 후 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고 Ethyl acetate와 Water를 이용하여 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층의 용매를 제거한 후 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 (DCM/Hexane) 방법을 이용하여 정제하였다. 이 후 DCM/Acetone 혼합 용매로 재결정 정제하여 상기 화합물 1-1 1.77g을 21.0% 수율로 얻었다.

[0212] MS (MALDI-TOF) m/z : 420 [M]⁺

[0214] [합성예 3: 화합물 1-413의 제조]

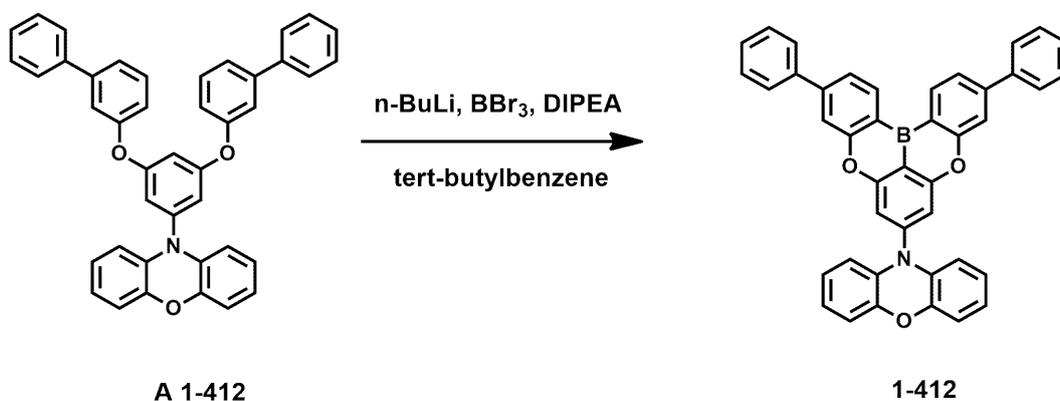


[0215]

[0216] 출발물질 A 1-413 15.2g(20.0mmol)로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성예 2와 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 1-413 4.14g을 28.1% 수율로 얻었다.

[0217] MS (MALDI-TOF) m/z : 734 [M]⁺

[0219] [합성예 4: 화합물 1-412의 제조]



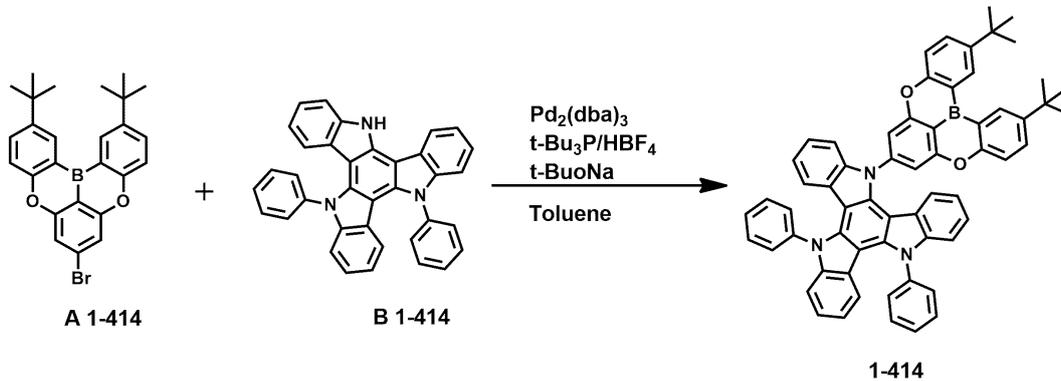
[0220]

[0221] 출발물질 A 1-412 29.7g(50.0mmol)을 터트-부틸벤젠 100ml에 녹인 후 0°C까지 냉각하였다. 질소 분위기 하에서 1.6M의 n-부틸리튬 용액(in Hexane) 31.2ml(50.0mmol)을 첨가하고 70°C에서 4시간 교반 후 다시 100°C에서 핵

산을 제거한다. 그 후 반응물을 -40℃까지 냉각하고 삼브롬화붕소 5.78ml(60.0mmol)를 첨가한 후 상온에서 1시간 교반 후 다시 40℃에서 1시간 교반하였다. 다시 반응물을 0℃까지 냉각하고 N,N-디아이소프로필에틸아민(diisopropylethylamine) 19.3ml(150.0mmol)를 첨가한 후 120℃에서 12시간 교반하였다. 반응액을 실온까지 냉각시키고 Ethyl acetate와 Water를 이용하여 유기층을 추출하였다. 추출한 유기층의 용매를 제거한 후 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피 (DCM/Hexane) 방법을 이용하여 정제하였다. 이 후 Methanol 용매로 재결정 정제하여 상기 화합물 1-412 13.8g을 45.7% 수율로 얻었다.

[0222] MS (MALDI-TOF) m/z: 603 [M]⁺

[0224] [합성예 5: 화합물 1-414의 제조]

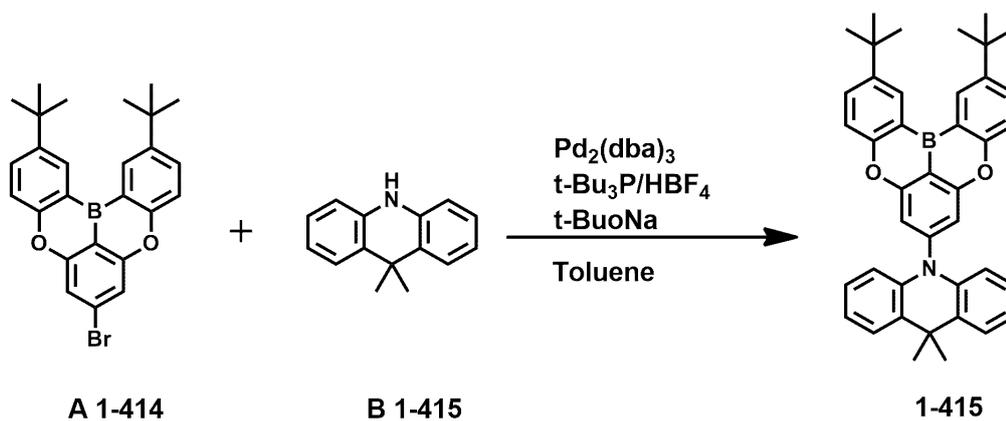


[0225]

[0226] 출발물질 A 1-414와 B 1-414 4.61g(10.0mmol)와 소듐-터트 부톡사이드 1.92g(20.0mmol)을 첨가하고, 톨루엔 100ml에 용해하고, 트리-터트-부틸포스핀/테트라플루오로보레이트 0.23g(0.8mmol)을 첨가하고 질소분위기에서 80℃로 15분간 교반한 후 트리스(디벤질리테니아세톤)디팔라듐(0) 0.18g(0.2 mmol)을 첨가한 후 120℃로 18시간 동안 환류하였다. 반응 완결 후 상온으로 식힌 후 물 300ml와 디클로로메탄 300ml를 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO₄로 건조한 후, 여액을 증류한 후, 컬럼 크로마토그래피 정제 후, 헥산/디클로로메탄으로 재결정하여 상기 화합물 1-414 4.22g을 48.0% 수율로 얻었다.

[0227] MS (MALDI-TOF) m/z: 877 [M]⁺

[0228] [합성예 6: 화합물 1-415의 제조]

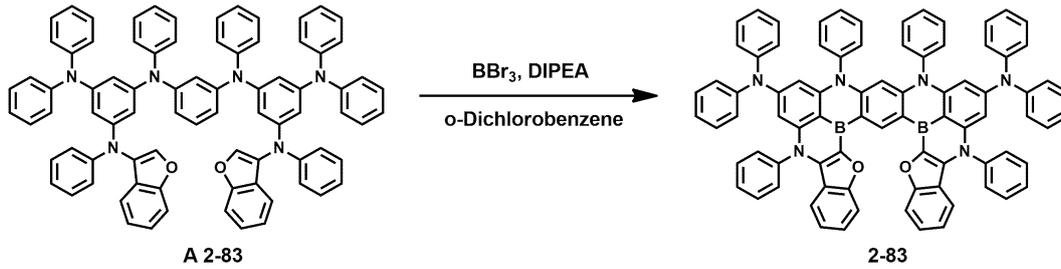


[0229]

[0230] 출발물질 B 1-414를 B 1-415 2.30g(11.0mmol)로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성예 5과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 1-415 2.93g을 49.6% 수율로 얻었다.

[0231] MS (MALDI-TOF) m/z: 589 [M]⁺

[0233] [합성에 7: 화합물 2-83의 제조]



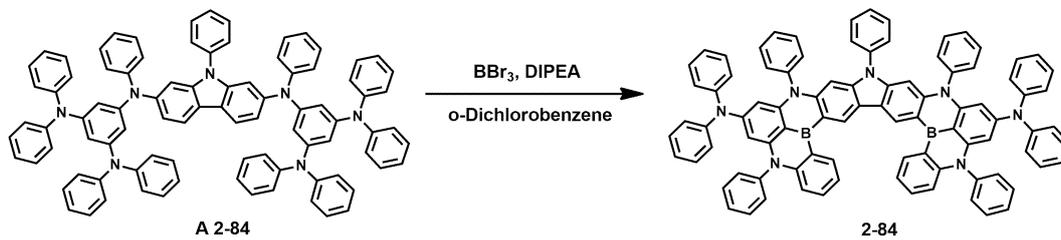
[0234]

[0235] 출발물질 A 1-411을 A 2-83 11.6g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-83 4.40g을 37.3% 수율로 얻었다.

[0236]

MS (MALDI-TOF) m/z : 1176 [M]⁺

[0238] [합성에 8: 화합물 2-84의 제조]



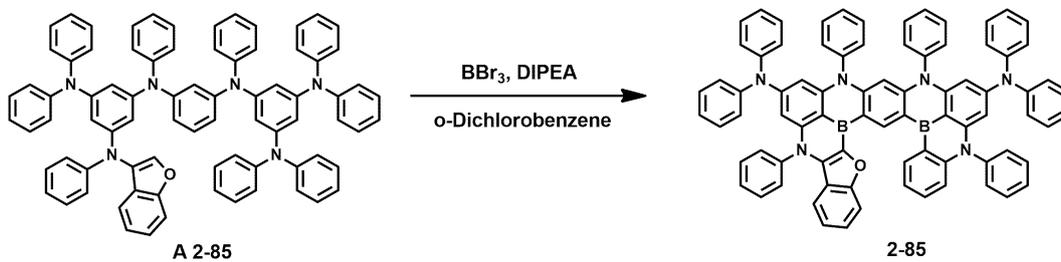
[0239]

[0240] 출발물질 A 1-411을 A 2-84 12.4g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-84 4.21g을 33.3% 수율로 얻었다.

[0241]

MS (MALDI-TOF) m/z : 1261 [M]⁺

[0243] [합성에 9: 화합물 2-85의 제조]



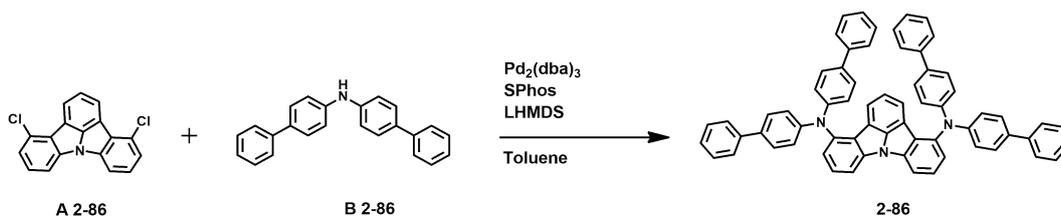
[0244]

[0245] 출발물질 A 1-411을 A 2-85 11.2g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 1과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-85 3.88g을 34.1% 수율로 얻었다.

[0246]

MS (MALDI-TOF) m/z : 1137 [M]⁺

[0248] [합성에 10: 화합물 2-86의 제조]



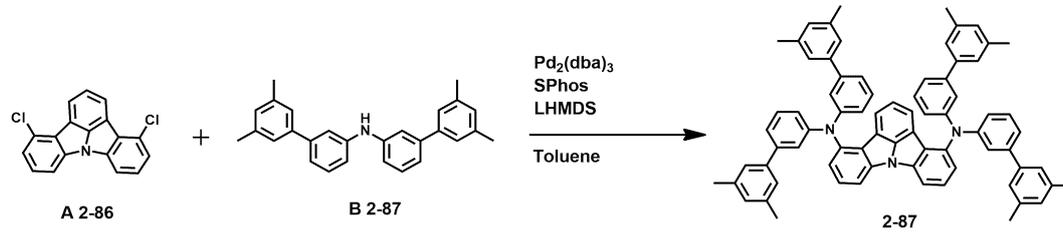
[0249]

[0250] 출발물질 A 2-86과 B 2-86 16.0g(50.0mmol)와 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.18g(0.2mmol)와 2-디사이클로헥실포스포노-2',6'-디메톡시바이페닐 0.32g(0.8mmol)을 톨루엔 150ml에 첨가하고, 질소 분위기에서 100℃로 가열한다. 그 후 1M 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드 THF 용액 50ml(50.0mmol)을 첨가하고 110℃로 10시간 환류하였다. 반응 완결 후 반응물을 celite 여과를 한 후, 물 200ml와 디클로로메탄 300ml를 이용하여 유기

층을 추출한 후, MgSO₄로 건조한 후, 여액을 증류한 후, 컬럼 크로마토그래피 정제 후, 헥산/디클로로메탄으로 재결정하여 상기 화합물 2-86 3.81g을 43.2% 수율로 얻었다.

[0251] MS (MALDI-TOF) m/z: 879 [M]⁺

[0253] [합성에 11: 화합물 2-87의 제조]

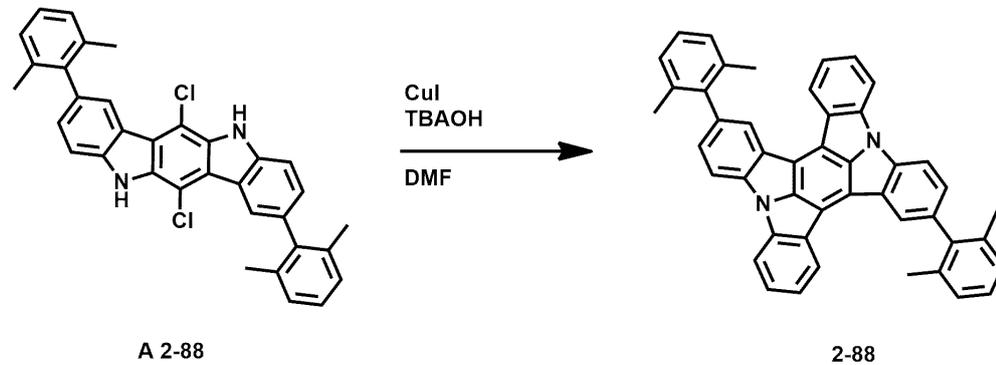


[0254]

[0255] 출발물질 B 2-86을 B 2-87 18.87g(50.0mmol)로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성에 10과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-87 3.88g을 39.1% 수율로 얻었다.

[0256] MS (MALDI-TOF) m/z: 991 [M]⁺

[0258] [합성에 12: 화합물 2-88의 제조]

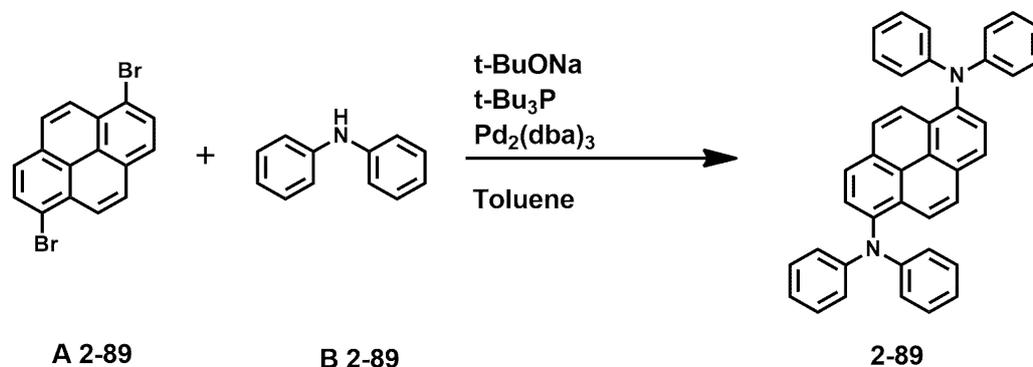


[0259]

[0260] 출발물질 A 2-88을 N,N-디메틸포름아마이드 150 ml에 첨가하고, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(37% methanol solution) 15.5ml(22.0mmol)와 카피아이오드(I) 1.91g(10.0mmol)을 첨가하고 질소분위기에서 120℃로 24시간 동안 환류하였다. 반응 완결 후 반응액을 여과한 후, 얻어진 고체는 클로로벤젠으로 Soxhlet 정제 후, 여과하여 상기 화합물 2-88 1.32g을 21.5% 수율로 얻었다.

[0261] MS (MALDI-TOF) m/z: 612 [M]⁺

[0263] [합성에 13: 화합물 2-89의 제조]



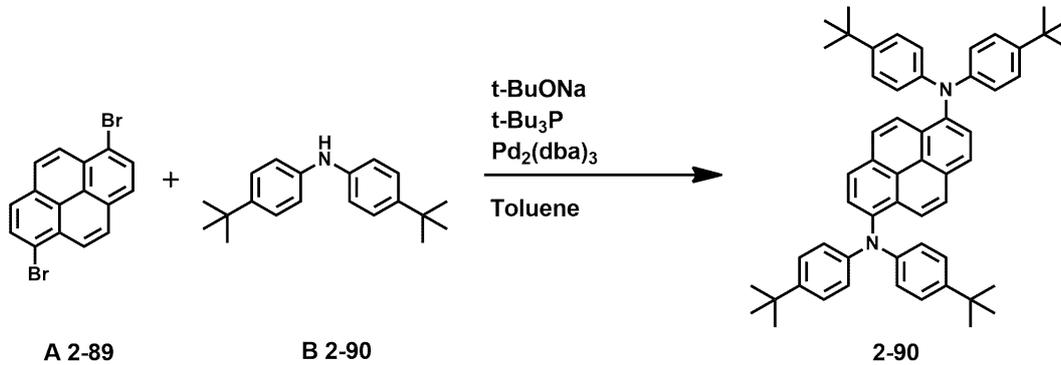
[0264]

[0265] 출발물질 A 2-89 3.60g(10.0mmol)과 B 2-89 3.38g(20.0mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.36g(0.4mmol), 트리스-tert-부틸포스핀 0.16g(0.8mmol), 소듐 tert-부톡사이드 3.84g(40.0mmol)를 플라스크에 넣은 후 톨루엔 100ml와 질소 분위기에서 6시간 동안 90℃에서 교반하였다. 반응 완결을 TLC(Thin Layer Chromatography)로 확인 후 톨루엔과 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. 추출한 용액을 MgSO₄ 처리하여 잔여

수분을 제거하고 진공 오븐에서 건조하였다. 이 후 컬럼크로마토그래피(디클로로메탄, 헵탄) 방법을 이용하여 화합물 2-89 2.99g을 55.7 %의 수율로 얻었다.

[0266] MS (MALDI-TOF) m/z: 536 [M]⁺

[0267] [합성예 14: 화합물 2-90의 제조]

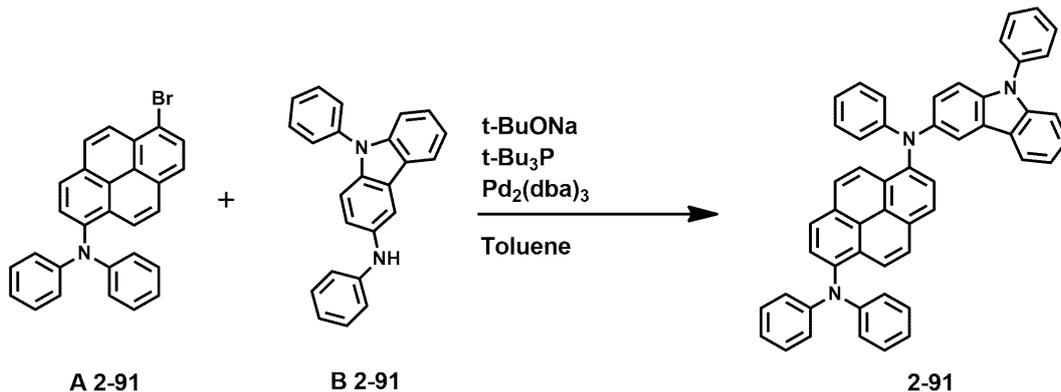


[0268]

[0269] 출발물질 B 2-89를 B 2-90 5.62g(20mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 13와 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-90 3.54g을 46.5% 수율로 얻었다.

[0270] MS (MALDI-TOF) m/z: 760 [M]⁺

[0272] [합성예 15: 화합물 2-91의 제조]

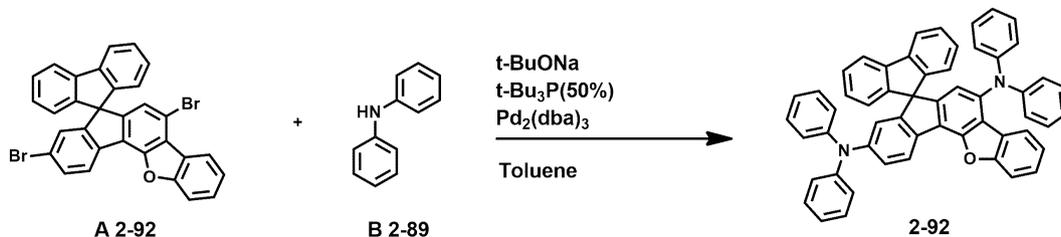


[0273]

[0274] 출발물질 A 2-89를 A 2-91 4.48g(10mmol)과 B 2-89를 B 2-91 6.68g(20mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 13와 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-91 4.16g을 59.2% 수율로 얻었다.

[0275] MS (MALDI-TOF) m/z: 701 [M]⁺

[0277] [합성예 16: 화합물 2-92의 합성]



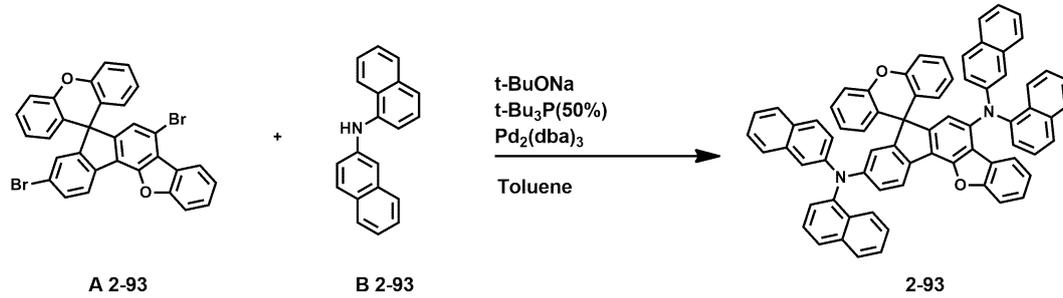
[0278]

[0279] 출발물질 A 2-92 5.64g(10.0mmol)과 B 2-89 3.38g(20.0mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.36g(0.4mmol), 트리스-tert-부틸포스핀 0.16g(0.8mmol), 소듐 tert-부톡사이드 3.84g(40.0mmol)를 플라스크에 넣은 후 톨루엔 100ml와 질소 분위기에서 6시간 동안 90°C에서 교반하였다. 반응 완결을 TLC(Thin Layer Chromatography)로 확인 후 톨루엔과 물을 이용하여 유기층을 추출하였다. 추출한 용액을 MgSO₄ 처리하여 잔여 수분을 제거하고 진공 오븐에서 건조하였다. 이후 컬럼크로마토그래피(디클로로메탄, 헵탄) 방법을 이용하여 화

합물 2-92 3.68g을 49.6 %의 수율로 얻었다.

[0280] MS (MALDI-TOF) m/z: 740 [M]⁺

[0281] [합성예 17: 화합물 2-93의 제조]

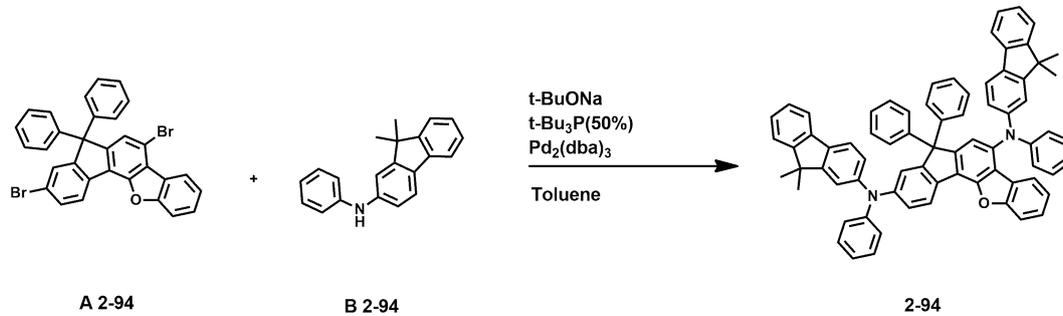


[0282]

[0283] 출발물질 A 2-92를 A 2-93 5.80g(10mmol)과 B 2-89를 B 2-93 5.38g(20mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 16과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-93 4.89g을 51.0% 수율로 얻었다.

[0284] MS (MALDI-TOF) m/z: 956 [M]⁺

[0286] [합성예 18: 화합물 2-94의 제조]

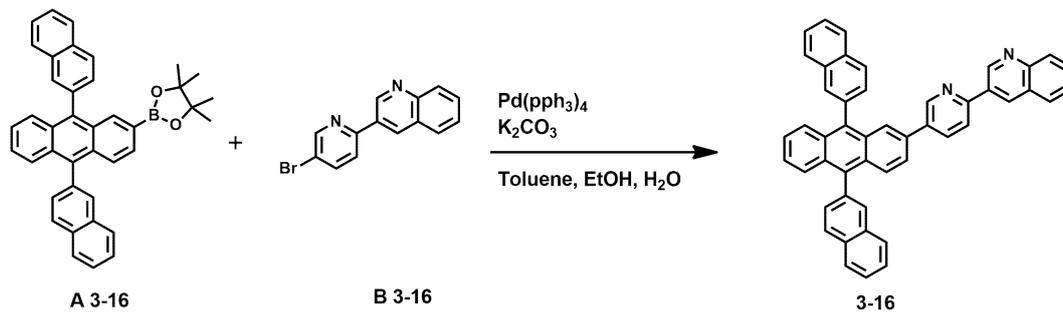


[0287]

[0288] 출발물질 A 2-92를 A 2-94 5.66g(10mmol)과 B 2-89를 B 2-94 5.70g(20mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 16과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 2-94 5.14g을 52.7% 수율로 얻었다.

[0289] MS (MALDI-TOF) m/z: 974 [M]⁺

[0290] [합성예 19: 화합물 3-16의 제조]

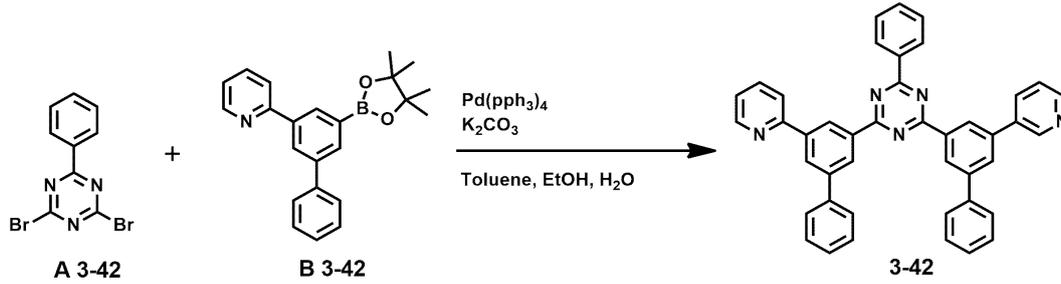


[0291]

[0292] 출발물질 A 3-16 5.56g(10.0mmol)와 B 3-16 2.85g(10.0mmol)와 탄산칼륨 2.76g(20.0mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.23g(0.2mmol) 첨가하고, 톨루엔 100ml와 물 20ml와 에탄올 20ml에 용해하고, 질소분위기에서 30분간 교반한 후 80℃로 12시간 동안 환류하였다. 반응 완결 후 상온으로 식힌 후 물 200ml와 디클로로메탄 300ml를 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO4로 건조한 후, 여액을 증류한 후, 컬럼 크로마토그래피 정제 후, 헥산/디클로로메탄으로 재결정하여 상기 화합물 3-16 3.91g을 61.5% 수율로 얻었다.

[0293] MS (MALDI-TOF) m/z: 634 [M]⁺

[0295] [합성예 20: 화합물 3-42의 제조]



[0296]

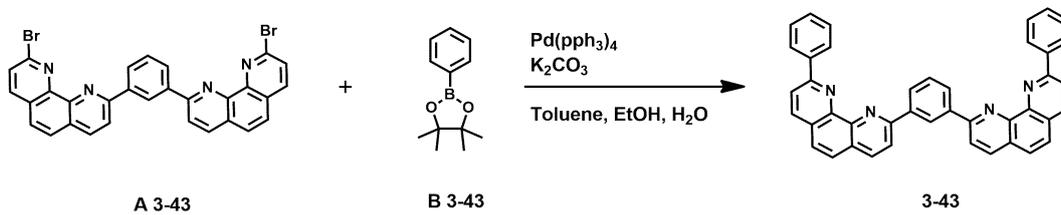
[0297] 출발물질 A 3-16을 B 3-42 7.14g(20mmol)로 B 3-16을 A 3-42 3.14g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 19와 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 3-42 3.22g을 52.2% 수율로 얻었다.

[0298]

MS (MALDI-TOF) m/z : 615 [M]⁺

[0300]

[합성예 21: 화합물 3-43의 제조]



[0301]

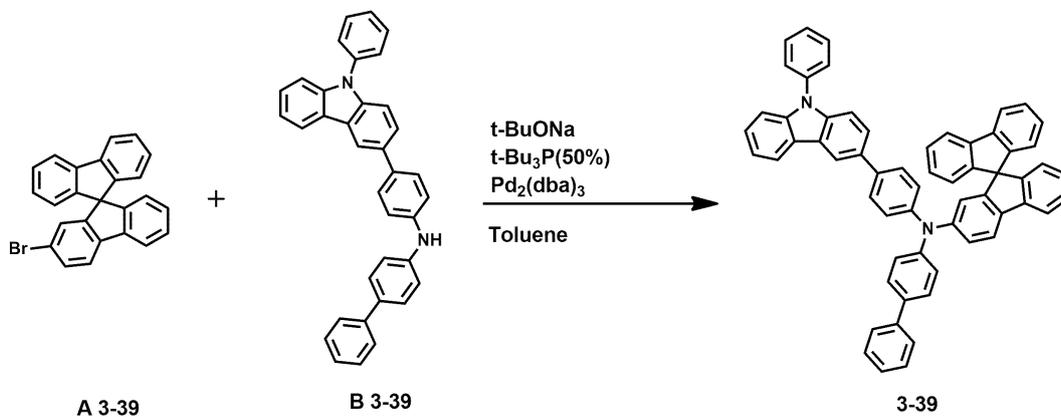
[0302] 출발물질 A 3-16을 B 3-43으로 B 3-16을 A 3-43 5.92g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 19과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 3-43 2.84g을 48.4% 수율로 얻었다.

[0303]

MS (MALDI-TOF) m/z : 586 [M]⁺

[0304]

[합성예 22: 화합물 3-39의 제조]



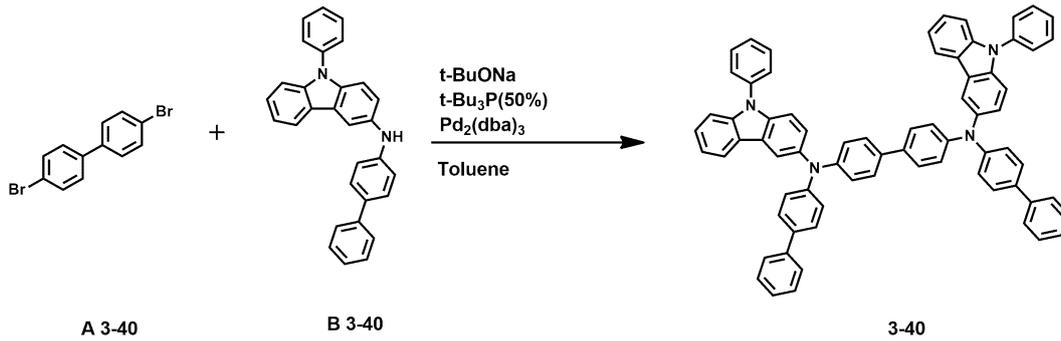
[0305]

[0306] 출발물질 A 3-39 3.95g(10.0mmol)와 B 3-39 4.37g(9.0mmol)와 소듐터트-부톡사이드 1.92(20.0mmol)를 첨가하고 톨루엔 100ml에 용해하고, 질소분위기에서 30분간 교반한 후, 트리-터트-부틸포스핀 0.08g(0.4mmol)와 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.18g(0.2mmol)를 첨가하고 100℃로 12시간 동안 환류하였다. 반응 완결 후 상온으로 식힌 후 물 200ml와 디클로로메탄 300ml를 이용하여 유기층을 추출한 후, MgSO4로 건조한 후, 여액을 증류한 후, 컬럼 크로마토그래피 정제 후, 헥산/디클로로메탄으로 재결정하여 상기 화합물 3-39 5.62g을 70.1% 수율로 얻었다.

[0307]

MS (MALDI-TOF) m/z : 800 [M]⁺

[0308] [합성예 23: 화합물 3-40의 제조]

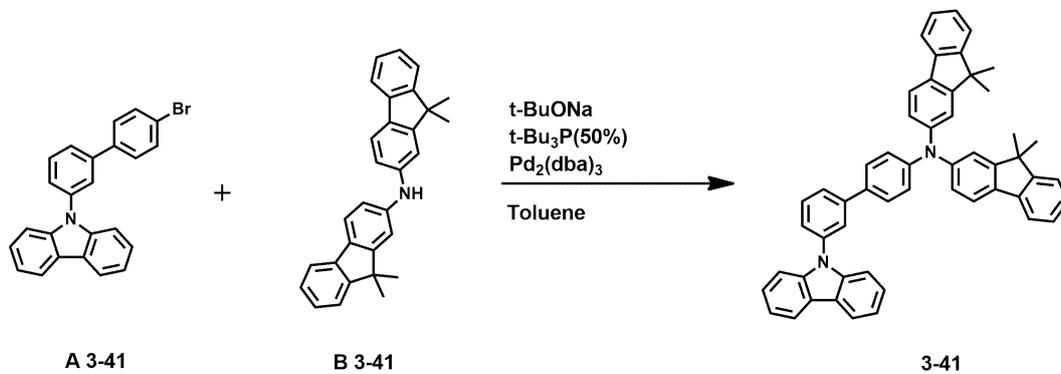


[0309]

[0310] 출발물질 A 3-39을 A 3-40 3.12g(10mmol)로 B 3-39를 B 3-40 8.21g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 16과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 3-40 7.34g을 75.5% 수율로 얻었다.

[0311] MS (MALDI-TOF) m/z: 970 [M]⁺

[0313] [합성예 24: 화합물 3-41의 제조]

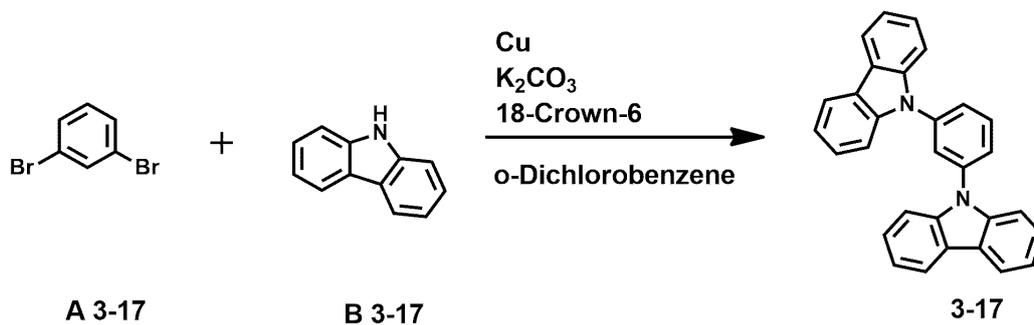


[0314]

[0315] 출발물질 A 3-39을 A 3-41로 B 3-39를 B 3-41 4.01g(10mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성예 16과 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 3-41 5.47g을 76.0% 수율로 얻었다.

[0316] MS (MALDI-TOF) m/z: 718 [M]⁺

[0318] [합성예 25: 화합물 3-17의 제조]

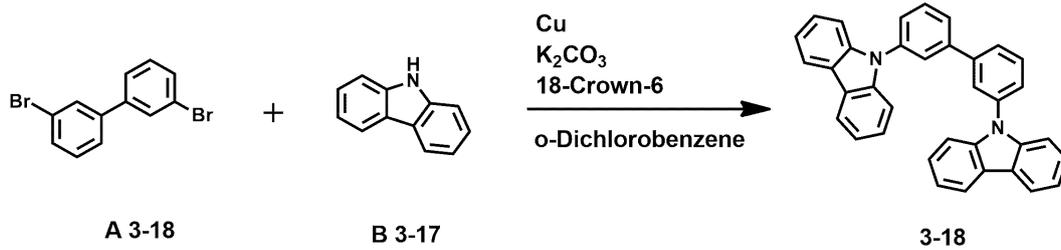


[0319]

[0320] 출발물질 A 3-17과 B 3-17 10.03g(60.0mmol)을 o-디클로로벤젠(dichlorobenzene) 100ml에 넣은 후, 구리 7.62g(120.0mmol), 탄산칼륨 33.17g(240.0mmol), 18-크라운-6 4.32g(12.0mmol)을 넣고 190°C에서 36시간 교반하였다. 반응 종료 후 감압 증류하여 용매를 제거하고 물과 클로로폼을 이용하여 유기층을 분리하였다. MgSO₄를 이용하여 물을 제거한 후 유기층을 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 생성된 고체를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(DCM/Hexane) 진행하여 화합물 3-17 5.01g을 61.3% 수율로 얻었다.

[0321] MS (MALDI-TOF) m/z: 408 [M]⁺

[0322] [합성에 26: 화합물 3-18의 합성]



[0323]

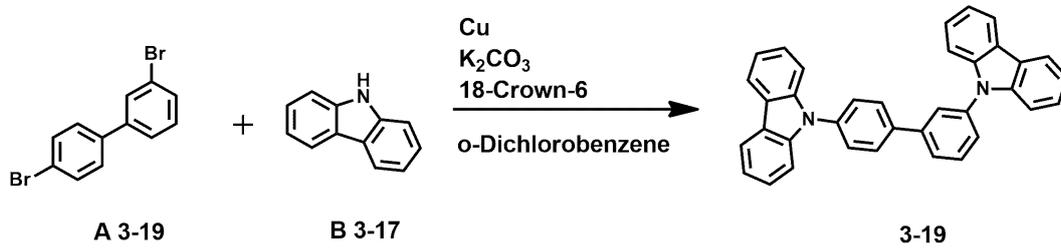
[0324] 출발물질 A 3-17을 A 3-18 6.24g(20mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 25와 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 3-18 4.63g을 47.7% 수율로 얻었다.

[0325]

MS (MALDI-TOF) m/z: 484 [M]⁺

[0327]

[합성에 27: 화합물 3-19의 제조]



[0328]

[0329] 출발물질 A 3-17을 A 3-19 6.24g(20mmol)로 변경하여 사용한 것을 제외하고는 상기 합성에 25와 동일한 방법을 이용하여 상기 화합물 3-19 5.17g을 53.3% 수율로 얻었다.

[0330]

MS (MALDI-TOF) m/z: 484 [M]⁺

[0332]

[실시에]

[0333]

유기전계발광소자의 제조

[0334]

실시에 1 내지 84의 유기 전계 발광 소자는 다음과 같은 방법으로 제작하였다. 광-반사층인 Ag와 유기 전계 발광 소자의 양극인 ITO(10nm)가 순차적으로 적층된 기판을 노광(Photo-Lithograph)공정을 통해 음극과 양극영역 그리고 절연층으로 구분하여 패터닝(patterning)하였고, 이후 양극 (ITO)의 일함수(work-function) 증대와 세정을 목적으로 O₂:N₂ 플라즈마로 표면처리 하였다. 그 위에 정공주입 층(HIL)으로 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌-헥사카보니트릴 (hexaazatriphenylene - hexacarbonitrile) (HAT-CN)을 100Å 두께로 형성하였다.

[0335]

이어 상기 정공주입층 상부에, N₄,N₄,N₄',N₄'-테트라([1,1'-비페닐]-4-일)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민을 진공 증착하여 1000Å 두께의 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 (HTL) 상부에 전자차단층(EBL)으로써 N-페닐-N-(4-(스피로[벤조[de]안트라센-7,9'-플루오렌]-2'-일)페닐)디벤조[b,d]푸란-4-아민을 100Å 두께로 형성하고, 상기 전자차단층(EBL) 상부에 발광층의 호스트로 제1 호스트 및 제2 호스트를 단독으로 사용하거나 5:5 비율로 증착시키면서 동시에 도펀트로 제 1도펀트가 20 중량%, 제 2도펀트를 1 중량% 비율로 도핑하여 200 Å 두께로 발광층(EML)을 형성하였다.

[0336]

발광층 상부에 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸과 Liq를 1:1로 함께 증착하여 360Å 두께로 전자수송층(ETL)을 형성하였으며, Yb를 전자 주입층으로 10Å 증착하고, 음극으로 마그네슘(Mg)과 은(Ag)을 1:9 비율로 130Å 두께로 증착시켰다.

[0337]

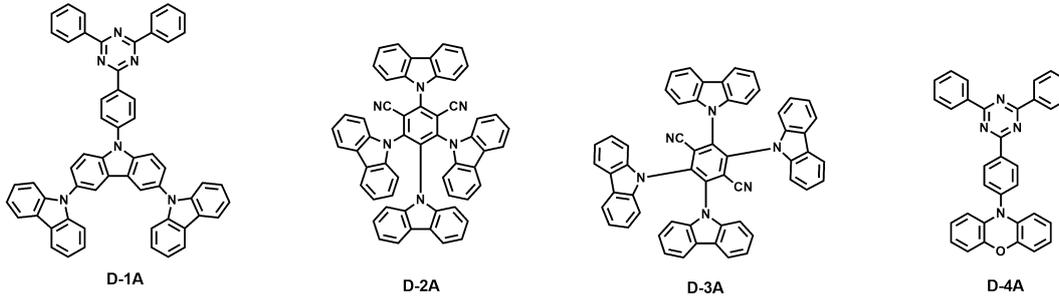
상기 음극 위에 캡핑층으로 N₄,N₄'-디페닐-N₄,N₄'-비스(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민을 650Å 두께로 증착시켰다. 캡핑층 (CPL) 위에 UV 경화형 접착제로 셀 캡(seal cap)을 합착하여 대기중의 O₂나 수분으로부터 유기 전계 발광 소자를 보호할 수 있게 하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[0338]

실시에 및 비교예에 사용된 호스트 및 도펀트 물질의 조합은 하기 표 1과 같다. 다음 하기 구조는 합성의 제1 도펀트 및 제2 도펀트 물질로서 실시에 1 내지 84의 유기 전계 발광소자에 도입하였다:

[0339] 다음 하기 구조는 비교예의 제 1도펀트 및 제 2도펀트 구조로서 비교예 1 내지 16의 유기 전계 발광소자에 도입하였다:

[0340] [비교예]



[0341]

표 1

[0342]

소자 작성예	제 1 호스트	제 2 호스트	제 1 도펀트	제 2 도펀트
실시예 1	화합물 3-17	-	화합물 1-411	화합물 2-83
실시예 2		-	화합물 1-1	화합물 2-84
실시예 3		-	화합물 1-412	화합물 2-86
실시예 4		-	화합물 1-412	화합물 2-89
실시예 5		-	화합물 1-412	화합물 2-92
실시예 6		-	화합물 1-413	화합물 2-86
실시예 7		-	화합물 1-414	화합물 2-89
실시예 8		-	화합물 1-414	화합물 2-92
실시예 9		-	화합물 1-415	화합물 2-89
실시예 10		-	화합물 1-415	화합물 2-92
실시예 11	화합물 3-18	-	화합물 1-411	화합물 2-83
실시예 12		-	화합물 1-1	화합물 2-84
실시예 13		-	화합물 1-412	화합물 2-86
실시예 14		-	화합물 1-412	화합물 2-89
실시예 15		-	화합물 1-412	화합물 2-92
실시예 16		-	화합물 1-413	화합물 2-86
실시예 17		-	화합물 1-414	화합물 2-89
실시예 18		-	화합물 1-414	화합물 2-92
실시예 19		-	화합물 1-415	화합물 2-89
실시예 20		-	화합물 1-415	화합물 2-92
실시예 21	화합물 3-19	-	화합물 1-411	화합물 2-83
실시예 22		-	화합물 1-1	화합물 2-84
실시예 23		-	화합물 1-412	화합물 2-86
실시예 24		-	화합물 1-412	화합물 2-89
실시예 25		-	화합물 1-412	화합물 2-92
실시예 26		-	화합물 1-413	화합물 2-86
실시예 27		-	화합물 1-414	화합물 2-89
실시예 28		-	화합물 1-414	화합물 2-92
실시예 29		-	화합물 1-415	화합물 2-89
실시예 30		-	화합물 1-415	화합물 2-92
실시예 31	화합물 3-39	화합물 3-16	화합물 1-412	화합물 1-411
실시예 32			화합물 1-412	화합물 2-93
실시예 33			화합물 1-414	화합물 2-91
실시예 34			화합물 1-414	화합물 2-86
실시예 35			화합물 1-415	화합물 2-93
실시예 36			화합물 1-415	화합물 2-91

실시예 37	화합물 3-40	화합물 3-16	화합물 1-412	화합물 2-87
실시예 38			화합물 1-412	화합물 2-94
실시예 39			화합물 1-414	화합물 2-83
실시예 40			화합물 1-414	화합물 2-87
실시예 41			화합물 1-414	화합물 2-94
실시예 42			화합물 1-415	화합물 2-89
실시예 43	화합물 3-41	화합물 3-16	화합물 1-412	화합물 2-88
실시예 44			화합물 1-412	화합물 2-92
실시예 45			화합물 1-414	화합물 2-90
실시예 46			화합물 1-414	화합물 2-88
실시예 47			화합물 1-415	화합물 2-84
실시예 48			화합물 1-415	화합물 2-90
실시예 49	화합물 3-39	화합물 3-42	화합물 1-412	화합물 2-86
실시예 50			화합물 1-412	화합물 2-85
실시예 51			화합물 1-414	화합물 2-91
실시예 52			화합물 1-414	화합물 2-86
실시예 53			화합물 1-415	화합물 2-93
실시예 54			화합물 1-415	화합물 2-91
실시예 55	화합물 3-40	화합물 3-42	화합물 1-412	화합물 2-87
실시예 56			화합물 1-412	화합물 2-94
실시예 57			화합물 1-414	화합물 2-89
실시예 58			화합물 1-414	화합물 1-411
실시예 59			화합물 1-414	화합물 2-94
실시예 60			화합물 1-415	화합물 2-89
실시예 61	화합물 3-41	화합물 3-42	화합물 1-412	화합물 2-88
실시예 62			화합물 1-412	화합물 2-92
실시예 63			화합물 1-414	화합물 2-90
실시예 64			화합물 1-414	화합물 2-88
실시예 65			화합물 1-415	화합물 2-92
실시예 66			화합물 1-415	화합물 2-83
실시예 67	화합물 3-39	화합물 3-43	화합물 1-412	화합물 2-84
실시예 68			화합물 1-412	화합물 2-93
실시예 69			화합물 1-414	화합물 2-91
실시예 70			화합물 1-414	화합물 2-86
실시예 71			화합물 1-415	화합물 2-93
실시예 72			화합물 1-415	화합물 2-91
실시예 73	화합물 3-40	화합물 3-43	화합물 1-412	화합물 2-87
실시예 74			화합물 1-412	화합물 2-94
실시예 75			화합물 1-414	화합물 2-85
실시예 76			화합물 1-414	화합물 2-87
실시예 77			화합물 1-415	화합물 1-411
실시예 78			화합물 1-415	화합물 2-89
실시예 79	화합물 3-41	화합물 3-43	화합물 1-412	화합물 2-88
실시예 80			화합물 1-412	화합물 2-83
실시예 81			화합물 1-414	화합물 2-90
실시예 82			화합물 1-414	화합물 2-88
실시예 83			화합물 1-415	화합물 2-92
실시예 84			화합물 1-415	화합물 2-90
비교예 1	화합물 3-17	-	D-1A	-
비교예 2	화합물 3-17	-	D-2A	-
비교예 3	화합물 3-18	-	D-3A	-
비교예 4	화합물 3-18	-	D-4A	-
비교예 5	화합물 3-39	화합물 3-16	D-1A	-
비교예 6	화합물 3-40	화합물 3-42	D-2A	-
비교예 7	화합물 3-41	화합물 3-43	D-3A	-

비교예 8	화합물 3-40	화합물 3-16	D-4A	-
비교예 9	화합물 3-17	-	D-1A	화합물 2-86
비교예 10	화합물 3-17	-	D-2A	화합물 2-89
비교예 11	화합물 3-18	-	D-3A	화합물 2-90
비교예 12	화합물 3-18	-	D-4A	화합물 2-92
비교예 13	화합물 3-39	화합물 3-16	D-1A	화합물 2-86
비교예 14	화합물 3-40	화합물 3-42	D-2A	화합물 2-89
비교예 15	화합물 3-41	화합물 3-43	D-3A	화합물 2-90
비교예 16	화합물 3-40	화합물 3-16	D-4A	화합물 2-92

[0343] [실험예: 유기발광다이오드의 발광 특성 측정]

[0344] 실시예 및 비교예에 따른 유기 전계 발광 소자의 특성을 평가하기 위하여 수명 및 소자 효율을 측정하였다. 소자 효율은 10 mA/cm²의 전류 밀도에 대한 값이다. 수명은 1,000 nit 휘도 기준 정전류에서 100% 부터 90%까지 떨어지는 수명 시간(T95)의 결과를 상기 표 2에 나타낸다. 표 2의 평가 결과는 실시예 화합물 3-16, 3-42, 3-43, 3-39, 3-40, 3-41, 3-17, 3-18, 3-19를 제1, 2 호스트로 사용하고, 실시예 화합물 1-411, 1-1, 1-412, 1-413, 1-414, 1-415을 제1 도펀트로 사용하고, 실시예 화합물 1-411, 2-83, 2-84, 2-85, 1-1, 1-412, 1-413, 2-86, 2-87, 2-88, 2-89, 2-90, 2-91, 2-92, 2-93, 2-94를 제2 도펀트로 사용하였다.

표 2

[0345]

소자 작성예	전압 (V)	EQE (%)	수명 (hr) (T90, @1000nit)
실시예 1	4.19	12.1	41.5
실시예 2	4.18	12.3	52
실시예 3	4.36	10.8	50.5
실시예 4	4.37	10.6	51
실시예 5	4.31	11.1	49
실시예 6	4.38	10.4	42
실시예 7	4.30	11.3	51
실시예 8	4.32	11.1	50
실시예 9	4.36	10.7	68
실시예 10	4.38	10.5	50.5
실시예 11	4.20	12.4	43
실시예 12	4.19	12.2	52.5
실시예 13	4.35	10.9	51
실시예 14	4.38	10.4	48
실시예 15	4.31	11.3	49.5
실시예 16	4.36	10.5	42.5
실시예 17	4.29	11.4	51
실시예 18	4.30	11.4	50.5
실시예 19	4.36	10.5	48
실시예 20	4.28	11.6	52
실시예 21	4.18	12.5	39
실시예 22	4.19	12.1	52
실시예 23	4.29	11.7	50.5
실시예 24	4.38	10.6	49
실시예 25	4.37	10.5	48.5
실시예 26	4.39	10.2	36.
실시예 27	4.32	11.2	50.5
실시예 28	4.31	11.4	51
실시예 29	4.37	10.9	47.5
실시예 30	4.22	11.8	51
실시예 31	4.20	12.4	62
실시예 32	4.19	12.5	68.5
실시예 33	4.22	11.7	65
실시예 34	4.29	10.5	71

실시예 35	4.19	12.3	67
실시예 36	4.20	12.1	64.5
실시예 37	4.24	11.1	61.5
실시예 38	4.24	11.2	72
실시예 39	4.21	11.9	68
실시예 40	4.17	12.9	71.5
실시예 41	4.22	11.6	69
실시예 42	4.18	12.6	65
실시예 43	4.28	10.8	63
실시예 44	4.21	11.7	68.5
실시예 45	4.25	11.3	60.5
실시예 46	4.19	12.5	69
실시예 47	4.20	12.4	67
실시예 48	4.16	12.7	62
실시예 49	4.10	13.3	64.5
실시예 50	4.15	12.8	72
실시예 51	4.19	12.1	65
실시예 52	4.23	11.7	59
실시예 53	4.13	12.2	68
실시예 54	4.12	12.7	64.5
실시예 55	4.22	11.7	61.5
실시예 56	4.19	12.1	70.5
실시예 57	4.09	13.2	65
실시예 58	4.21	11.9	62
실시예 59	4.17	12.3	59.5
실시예 60	4.08	13.5	62
실시예 61	4.16	12.4	51.5
실시예 62	4.11	12.9	68
실시예 63	4.10	12.9	70
실시예 64	4.09	13.1	66.5
실시예 65	4.15	12.7	64
실시예 66	4.11	13.2	59.5
실시예 67	4.18	12.5	60
실시예 68	4.19	12.6	65
실시예 69	4.23	11.8	70.5
실시예 70	4.22	11.9	64
실시예 71	4.16	12.4	53.5
실시예 72	4.21	11.5	68
실시예 73	4.23	11.4	64
실시예 74	4.23	11.3	61.5
실시예 75	4.29	10.8	61
실시예 76	4.12	13.2	61.5
실시예 77	4.22	11.6	64.5
실시예 78	4.21	11.6	50.5
실시예 79	4.19	11.8	63.5
실시예 80	4.17	12.7	63
실시예 81	4.24	11.1	67
실시예 82	4.13	12.5	59
실시예 83	4.20	11.4	72
실시예 84	4.14	12.9	65.5
비교예 1	4.33	7.2	2
비교예 2	4.36	6.9	2.5
비교예 3	4.36	6.7	2
비교예 4	4.32	7.1	1.5
비교예 5	4.31	7.5	1.5
비교예 6	4.32	7.3	2
비교예 7	4.34	7.0	2.5
비교예 8	4.35	7.2	1

비교예 9	4.30	8.6	10.5
비교예 10	4.32	8.3	12
비교예 11	4.33	8.0	11.5
비교예 12	4.31	8.4	10
비교예 13	4.27	9.9	18
비교예 14	4.26	9.6	22.5
비교예 15	4.26	9.3	19.5
비교예 16	4.27	9.8	18.5

[0346] 상기 실험 결과에 따르면, 비교예 1 내지 16에 비해, 본 발명의 실시예의 화합물을 사용한 경우, 효율, 수명 등의 특성이 우수한 유기전계발광 소자를 제공할 수 있다.

[0347] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.