

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

CO7C 211/54 (2006.01) **HO1L 51/50** (2006.01) **CO9K 11/06** (2006.01)

(21) 출원번호 **10-2012-0144417**

(22) 출원일자 **2012년12월12일**

심사청구일자 없음

(11) 공개번호 10-2014-0076170

(43) 공개일자 2014년06월20일

(71) 출원인

에스에프씨 주식회사

충청북도 청원군 오창읍 과학산업5로 89

(72) 발명자

이상해

대전 유성구 반석서로 98, 603동 1002호 (반석동, 반석마을6단지아파트)

심소영

대전 동구 대전로 646, 106동 1302호 (효동, 효동 현대아파트)

유세진

경북 경산시 백자로10길 57, 109동 1105호 (사동, 사동휴먼시아1단지)

(74) 대리인

특허법인충현

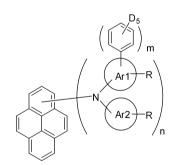
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 피렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자

(57) 요 약

본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 피렌계 아릴아민 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로 서, 전자흡인성기와 중수소 또는 중수소가 치환된 아릴기를 동시에 포함하여 청색 순도가 극대화됨과 동시에 수명 특성이 향상된 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 청색 색순도가 매우 우수함과 동시에 장수명의 특성을 가지므로 다양한 디스플레이 및 조명에 유용하게 사용될 수 있다.

[화학식 1]



대 표 도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

특허청구의 범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되고, 전자흡인성기와 중수소 또는 중수소가 치환된 아릴기를 동시에 포함하는 것을 특징으로 하는 피렌계 아릴아민 화합물:

[화학식 1]

$$\begin{pmatrix} D_5 \\ M \end{pmatrix}_{m}$$

$$\begin{pmatrix} Ar1 \\ R \end{pmatrix}_{n}$$

상기 [화학식 1]에서,

상기 Ar1 및 Ar2는 각각 독립적으로 페닐, 나프틸, 페난트릴, 플루오란테닐 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 R은 수소, 중수소, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 전자흡인성기(EWG)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되며.

상기 전자흡인성기(EWG)는 할로겐기, -CF3 및 시아노기이고,

상기 Ar1 및 Ar2는 각각 독립적으로 할로겐기, $-CF_3$ 및 시아노기 중에서 선택되는 적어도 하나의 전자흡인성기를 포함하고.

상기 m, n은 1 또는 2의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서.

상기 Ar1 및 Ar2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 중수소, 할로겐원자 및 실릴기 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 더 치환되고,

상기 치환기는 인접한 다른 치환기, Ar1, Ar2 또는 R과 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 피렌계 아릴아민 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 1]은 하기 [화학식 2] 내지 [화학식 33]으로 표시되는 피렌계 화합물 중에서 선택되는 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 피렌계 아릴아민 화합물:

[화학식 2] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7] [화학식 8] [화학식 9] [화학식 10] [화학식 11] [화학식 12] [화학식 13] [화학식 15] [화학식 14] [화학식 16] [화학식 17]

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 피렌계 아릴아민 화합물을 최소한 1 개 이상 함유하는 유기전계발광소 자용 유기 박막층.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기 박막층은 하기 [화학식 1A] 내지 [화학식 1D]로 표시되는 화합물을 최소한 1개 이상 더 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 유기 박막층:

[화학식 1A]

$$X_{1}$$
 X_{9} X_{8} X_{7} X_{3} X_{4} X_{10} X_{5}

[화학식 1B]

$$(Ar_{19})_{y}$$
 $(R_{60})_{ww}$
 $(R_{62})_{yy}$
 $(R_{61})_{xx}$
 $(Ar_{20})_{z}$
 $(Ar_{18})_{x}$

[화학식 1C]

$$(R_{64})_{ij}$$
 $(Ar_{21})_{ee}$ $(Ar_{22})_{ff}$ $(R_{65})_{jj}$ $(Ar_{24})_{hh}$ $(R_{67})_{ll}$

[화학식 1D]

$$(R_{72})_{qq}$$
 $(Ar_{25})_{mm}$
 R_{69}
 $(R_{71})_{rr}$
 $(Ar_{26})_{nn}$
 $(R_{70})_{pp}$
 $(R_{73})_{ss}$

상기 [화학식 1A]에서,

X1내지 X10는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-30의 시클로알켈니, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-30의 아

릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 0, N 또는 S를 갖는 탄소수 3-50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 실리콘기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 실란기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 니트릴기, 히드록시기, 니트로기, 할로겐기, 아미드기 및 에스테르기 중에서 선택되고,

상기 X1내지 X10은 각각 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성할 수 있으며;

상기 [화학식 1B]에서.

Ar17 내지 Ar20은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택되고,

R60 내지 R63은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴사이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기, -Si(R21)(R22)(R23) 및 -N(R24)(R25) 중에서 선택되며,

상기 R21 내지 R25는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 해테로아릴기 중에서 선택되고,

w와 ww는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 x 및 xx는 서로 동일하거나 상이하고, w+ww와 x+xx 값은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며,

y와 yy는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 z와 zz는 서로 동일하거나 상이하고, y+yy 내지 z+zz 값이 2 이하이며, 각각 0 내지 2의 정수이고;

상기 [화학식 1C]에서,

Ar21 내지 Ar24은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택되고,

R64 내지 R67은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기, 지환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 맛길이 아릴씨이오기, 지환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기, 지환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 어릴씨이오기, 지환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 어릴씨이오기, 지환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 헤테로아릴기, -Si(R21)(R22)(R23) 및 -N(R24)(R25) 중에서 선택되고,

상기 R21 내지 R25는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

ee 내지 hh는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 상기 ii 내지 ll은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며;

상기 [화학식 1D]에서,

Ar25 내지 Ar27은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택되고, R68 내지 R73은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 해테로아릴기, 지환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 해테로아릴기, -Si(R21)(R22)(R23) 및 -N(R24)(R25) 중에서 선택되며.

상기 R21 내지 R25는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

상기 R21 내지 R25는 각각 인접한 치화기와 연결하여 포화 또는 불포화 화상 구조를 형성할 수 있으며,

mm 내지 ss는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 6

제5항에 있어서.

상기 [화학식 1A]는 하기 [화학식 1Aa] 내지 [화학식 1Ae]로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 유기 박막층:

[화학식 1Aa]

$$R_{26}$$
 R_{27} R_{28} $P: * - (Ar_7)_e - R_{29}$ R_{24} R_{21} $Q: * - (Ar_8)_f - R_{30}$

[화학식 1Ab]

$$R_{36}$$
 R_{37} R_{38} R_{39} Ar_{9} Ar_{10} R_{40} R_{34} R_{33} R_{32}

[화학식 1Ac]

$$(Ar_{11})_{i} \qquad (R_{42})_{k} \qquad (R_{43})_{k} \qquad (R_{44})_{k} \qquad (R_{45})_{k} \qquad (R_{46})_{k} \qquad (R_{48})_{k} \qquad (R_{48})_{k} \qquad (R_{47})_{k} \qquad (R_{48})_{k} \qquad (R_$$

[화학식 1Ad]

$$(Ar_{13})_{i}$$
 $(R_{54})_{p}$
 $(Ar_{14})_{m}$

[화학식 1Ae]

$$R_{56}$$
 $(Ar_{15})_s$
 $(R_{58})_u$
 $(Ar_{16})_t$
 R_{57}

상기 [화학식 1Aa]에서,

Ar7 및 Ar8은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택되고,

R21내지 R30은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하며,

e와 f는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

상기 [화학식 1Ab]에서,

상기 Ar9 및 Ar10은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하고,

R31 내지 R40은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하며,

g와 h는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

상기 각각의 치환기는 인접하는 치환기와 연결되어 포화 또는 불포화 환상 구조를 형성할 수 있으나, 다만 [화학식 1Ab]에서 중심의 안트라센의 9위치 및 10위치에, 각각 독립적인 치환기가 결합되어 상기 안트라센 상에 대하여 대칭형이 되는 기가 결합하는 경우는 없고;

상기 [화학식 1Ac]에서,

Ar11 내지 Ar12는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하고, i와 j는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

c1 내지 c4의 치환기 중 하나가 화학식 Ac의 * 부위와 결합하고,

X는 -O-, -S-, -N(R50)- 및 -N(R51R52) 중에서 선택되며,

R41내지 R49은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의한 바와 동일하고.

k는 1 내지 4의 정수이며, k가 2 이상일 때 상기 2개 이상의 R42 내지 R49는 서로 동일하거나 상이하며;

상기 [화학식 1Ad]에서,

Ar13 및 Ar14는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하고, R53 및 R54는 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하며,

L 및 m은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

P 및 q는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며;

상기 [화학식 1Ae]에서.

L2는 단일결합, -O-, -S-, -N(R55)-, 알킬렌기 또는 아릴렌기이고, r은 2 또는 3이며, 이 경우에 상기 [] 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, * 부위가 서로 연결되고,

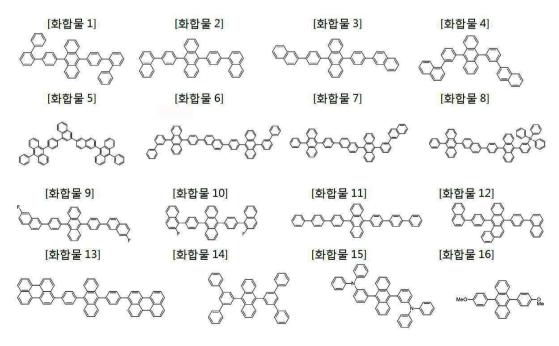
Ar15 및 Ar16은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하며, R56 내지 R59은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하고,

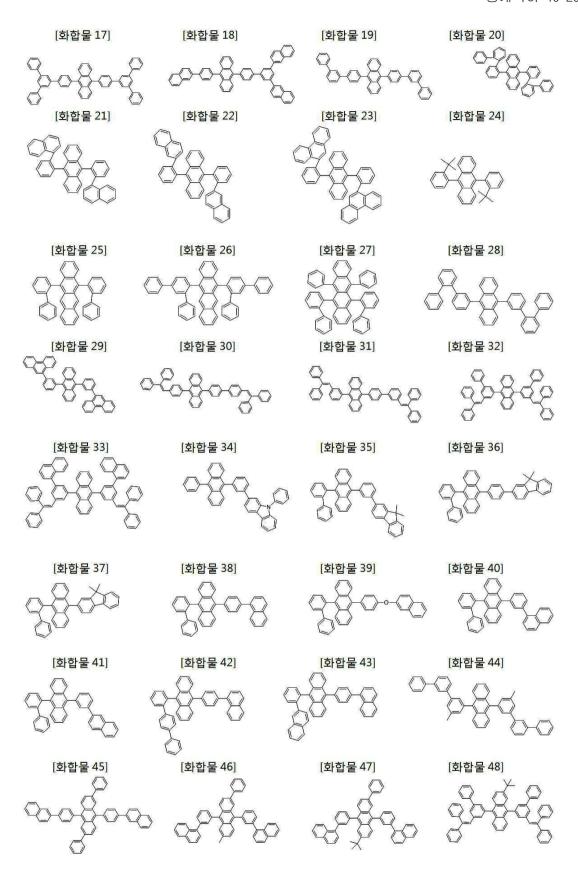
u는 1 내지 4의 정수이고, v는 1 내지 3의 정수이며, s 및 t는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 상기 s, t, u, v가 각각 독립적으로 2 이상이 경우 A15와 A16 및 R56 내지 R59는 서로 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.

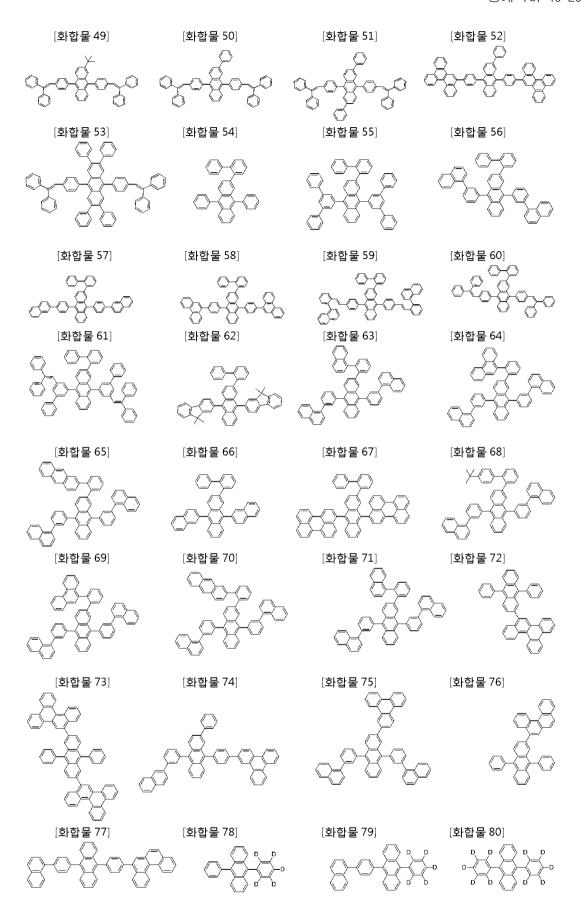
청구항 7

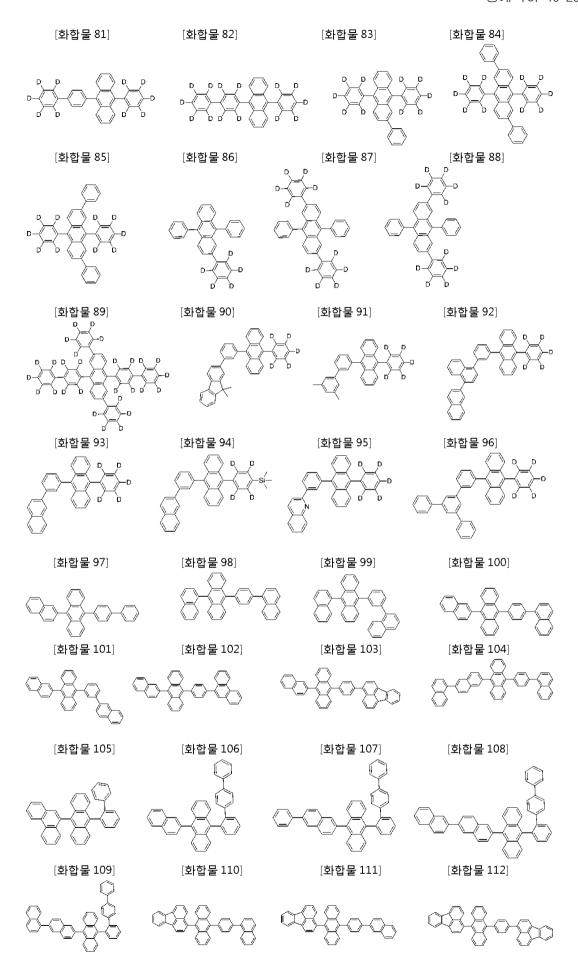
제5항에 있어서.

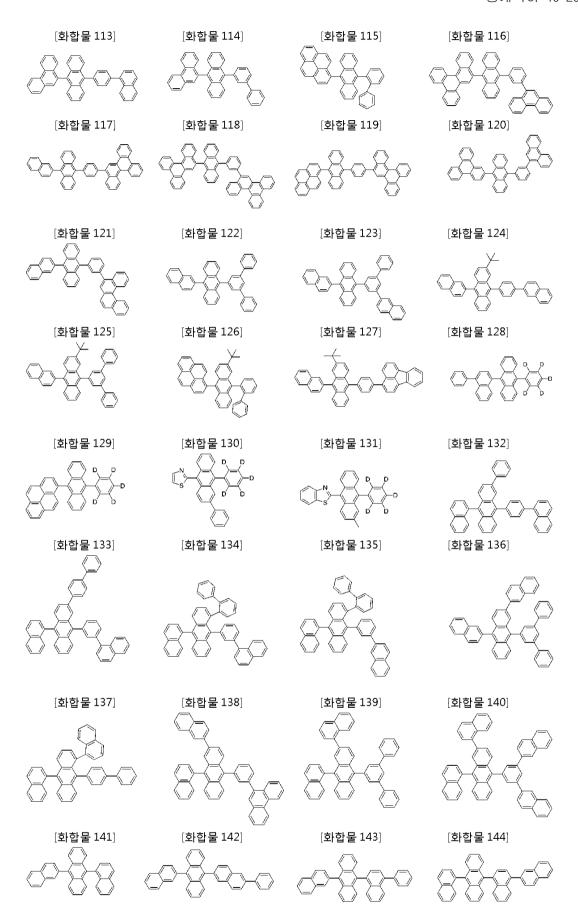
상기 [화학식 1A] 내지 [화학식 1D]는 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 310] 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 유기 박막층:

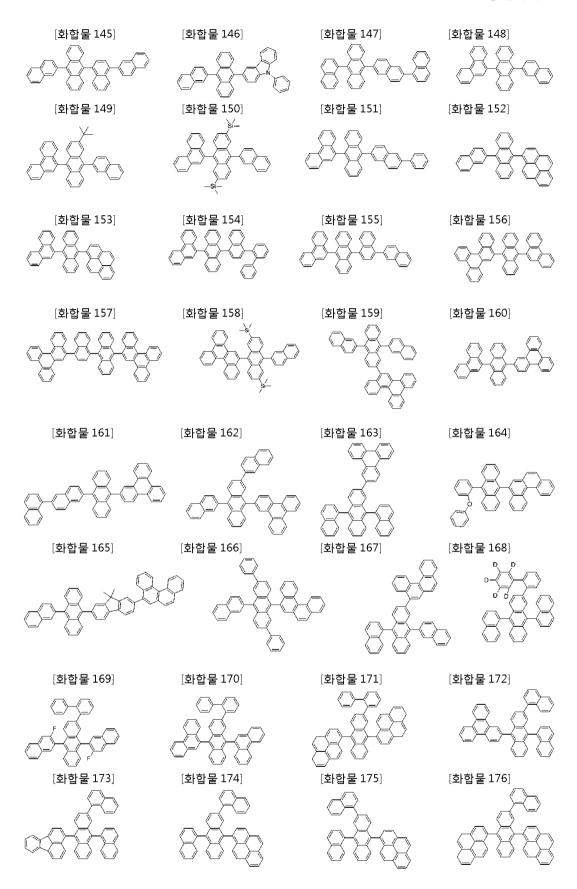










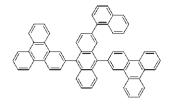


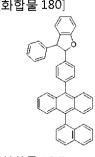
[화합물 177]

[화합물 178]

[화합물 179]

[화합물 180]



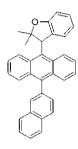


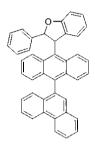
[화합물 181]

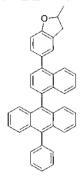
[화합물 182]

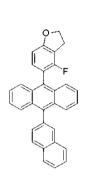
[화합물 183]

[화합물 184]



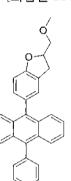




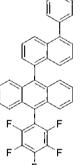


[화합물 185]

[화합물 186]



[화합물 187]



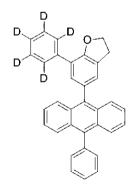
[화합물 188]

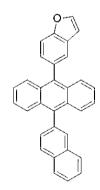
[화합물 189]

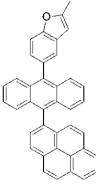
[화합물 190]

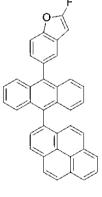
[화합물 191]

[화합물 192]







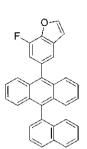


[화합물 193]

[화합물 194]

[화합물 195]

[화합물 196]

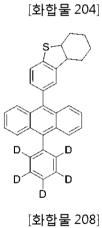


[화합물 197]

[화합물 199]

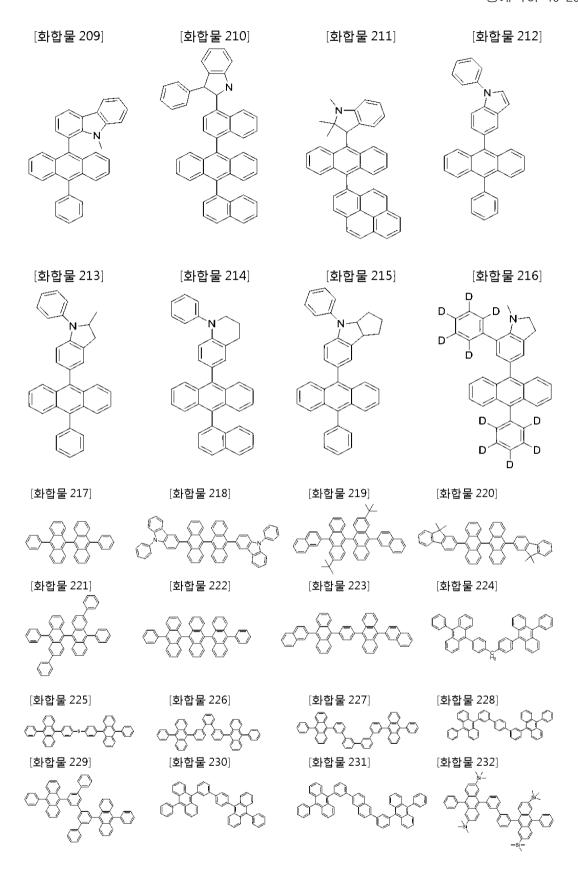
[화합물 201]

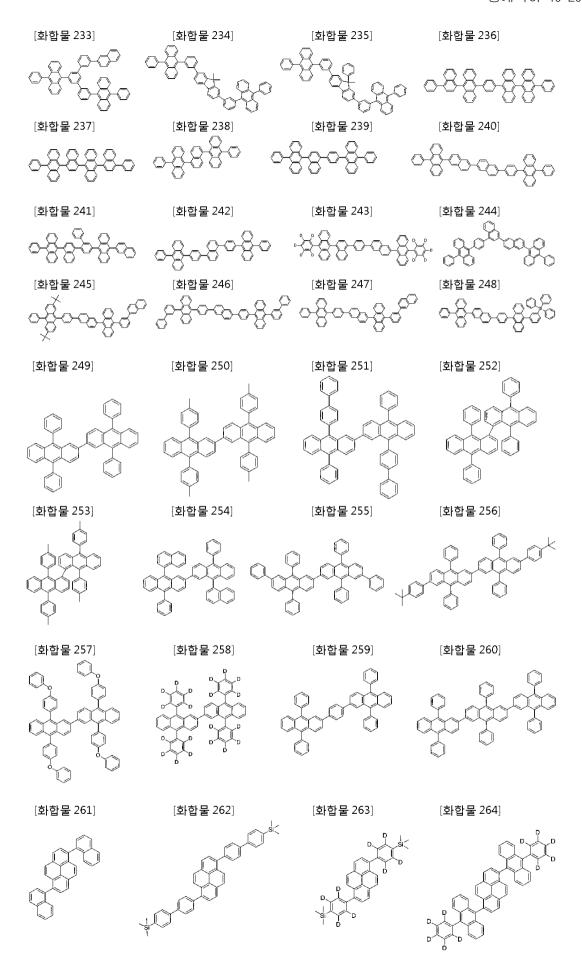
[화합물 202]

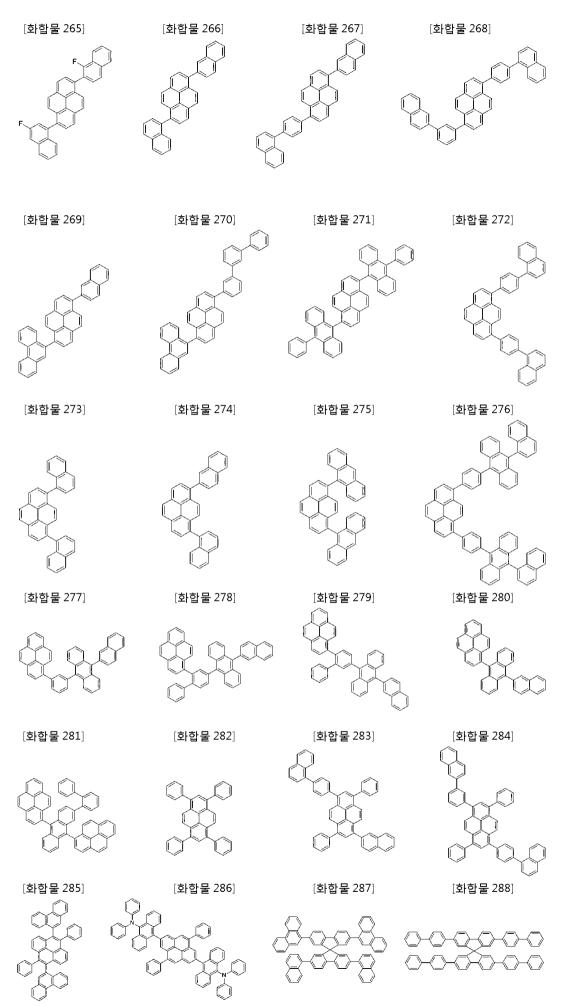


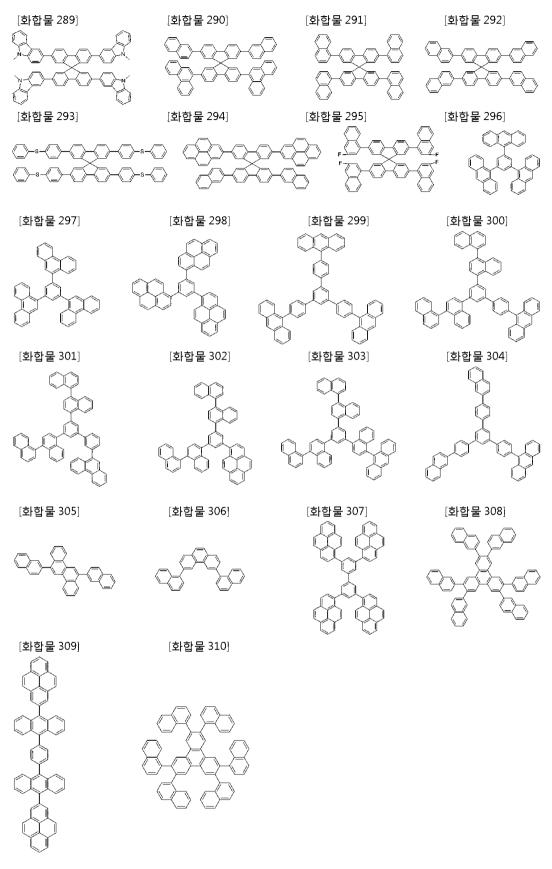
[화합물 205]

[화합물 206]









청구항 8

애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 개재되는 상기 제4항에 따른 유기 박막층을 포함하는 유기전 계발광소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는 애노드와 캐소드 사이에 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하고,

상기 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층 중의 하나가 제8항에 따른 유기 박막층인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 발광층이 제4항에 따른 유기박막층인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층을 하나 더 이상 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명 세 서

기술분야

[0001] 본 발명은 피렌계 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 청색 순도가 우수함과 동시에 수명 특성이 향상된 피렌계 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각이 제한되고 백라이트 배면광이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다.
- [0003] 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있으며, 최근에는 풀-컬러 디스플레이 또는 조명으로의 응용이 기대되고 있다. 이를 위하여 고휘도, 고효율 및 고색순도의 청색 발광 물질에 대한 필요성이 증가하고 있다.
- [0004] 종래 청색발광물질로서 미국 등록특허 US 7053255에는 디페닐안트라센 구조를 가지면서, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물 및 이를 이용한 유기전계 발광소자가 개시되어 있지만 발광효율 및 휘도가 충분하지 않다는 문제점이 있으며, 또한, 미국 등록특허 US 7233019호, 한국공개특허 2006-0006760에는 치환된 피렌계 화합물을 이용한 유기전계발광소자가 개시되어 있으나, 청색의 색순도가 낮아서 진한 청색의 구현이 어렵기 때문에 천연색의 풀컬러 디스플레이를 구현하는데 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 종래 청색 발광 물질에 있어서, 청색 순도가 우수해질수록 수명특성이 짧아 지는 문제점을 극복하여 색순도가 극대화됨과 동시에 장수명 특성을 갖는 신규의 피렌계 청색 발광 화합물을 제공하는 것이다.
- [0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 신규의 피렌계 청색 발광 화합물을 이용한 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0008] 하기 [화학식 1]로 표시되고, 전자흡인성기와 중수소 또는 중수소가 치환된 아릴기를 동시에 포함하는 것을 특

징으로 하는 피렌계 아릴아민 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010]

[0011] 또한, 본 발명은 상기 피렌계 아릴아민 화합물을 최소한 1 개 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 유기 박막층을 제공하고, 또한, 상기 피렌계 아릴아민 화합물을 도펀트로 사용할 때, 상기 유기 박막층에 하기 [화학식 1A] 내지 [화학식 1D]로 표시되는 호스트 화합물을 최소한 1개 이상 더 포함하는 유기 막막층을 제공한다.

[0012] [화학식 1A]

$$X_{2}$$
 X_{1}
 X_{9}
 X_{8}
 X_{7}
 X_{3}
 X_{4}
 X_{10}
 X_{5}

[0013]

[0014] [화학식 1B]

$$(Ar_{17})_{w}$$
 $(Ar_{19})_{y}$
 $(R_{60})_{ww}$
 $(R_{62})_{yy}$
 $(R_{61})_{xx}$
 $(Ar_{20})_{z}$
 $(Ar_{18})_{x}$

[0015]

[0016] [화학식 1C]

$$\begin{array}{c} (R_{64})_{ii} (Ar_{21})_{ee} \\ (R_{66})_{kk} (Ar_{23})_{gg} \end{array} \\ (R_{66})_{kk} (Ar_{23})_{gg} \\ \end{array}$$

[0017]

[0018] [화학식 1D]

$$(R_{72})_{qq}$$
 $(Ar_{25})_{mm}$
 R_{69}
 $(R_{71})_{rr}$
 $(Ar_{26})_{nn}$
 $(R_{70})_{rp}$
 $(R_{73})_{ss}$

[0019] [0020]

상기 [화학식 1] 및 [화학식 1A] 내지 [화학식 1D]에서의 각 치환기에 대해서는 후술한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 [화학식 1]의 피렌계 화합물을 포함하는 유기전계발광소자는 청색의 색순도가 매우 우수함과 동 시에 수명 특성이 우수하여 다양한 디스플레이 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

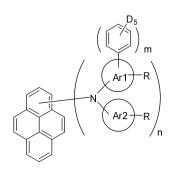
[0024] 본 발명에 따른 피렌계 아릴아민 발광 화합물은 상기 [화학식 1]로 표시되며, 전자흡인성기와 중수소 또는 중수소가 치환된 아릴기를 동시에 포함하여 청색 순도가 극대화됨과 동시에 수명 특성이 향상된 것을 특징으로하다.

[0025] 본 발명에 따른 피렌계 아릴아민 발광 화합물은 아미노기 양쪽에 치환된 아릴기에 각각 전자흡인성기를 포함하고 있어 호모(HOMO)와 루모(LUMO)의 밴드갭이 넓어져서 발광 화합물의 청색 순도가 극대화된다. 또한, 일반적으로 색순도가 향상될 경우에 발광 화합물이 수명이 짧아지게 되나, 본 발명에 따른 피렌계 아릴아민 화합물은 전자흡인성기 도입하여 청색 순도를 극대화함과 동시에 전자흡인성기가 많이 포함되어 약화된 탄소-수소간의 결합에 중수소 또는 중수소가 치환된 아릴기를 도입하여 분자 내 결합력을 증가시켜서 수명 특성을 향상시킨 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드; 캐소드; 및 상기 [화학식 1]로 표시되는 피렌계 아릴아민 화합물을 함유하는 층을 애노드와 캐소드 사이에 포함하는 것이 특징이며, 상기 청색 발광 화합물은 색순도 및 수명특성이 매우 우수하기 때문에 디스플레이 및 조명 등에 광범위하게 적용될 수 있는 장점이 있다.

[0027] 구체적으로 본 발명에 따른 피렌계 아릴아민 화합물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 상기 [화학식 1]에서,

[0031] 상기 Ar1 및 Ar2는 각각 독립적으로 페닐, 나프틸, 페난트릴, 플루오란테닐 및 플루오레닐로 이루어진 군으로부

 \bigcup_{D}^{D}

터 선택되는 어느 하나이고. Ar1은 R 및

로 치환되며, 상기 Ar2는 R로 치환되는 것을 특징으로 한다.

[0032] 또한, 상기 R은 수소, 중수소, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 전자흡인성기(EWG)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 치환기이며,

[0033] 상기 치환기 R의 전자흡인성기(EWG)는 전자밀도를 약화시키는 역할을 하는 것으로서, 할로겐기, -CF₃ 또는 시아노기일 수 있고, 이에 의해서 발광 화합물의 색순도를 극대화시킬 수 있고, 전자흡인성기에 의해서 약화된 탄소-수소간의 결합은 상기 중수소 또는 중수소로 치환된 아릴기에 의해서 증가되어 수명특성도 동시에 향상된다.

[0034] 따라서, 상기 Ar1 및 Ar2는 각각 독립적으로 할로겐기, $-CF_3$ 및 시아노기 중에서 선택되는 적어도 하나의 전자흡 인성기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 또한, 상기 m, n은 1 또는 2의 정수이다.

[0039]

[0041]

[0036] 또한, 상기 Ar1 및 Ar2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 중수소, 할로겐원자 및 실릴기 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, 상기 더 치환되는 치환기는 인접한 다른 치환기, Ar1 Ar2 및 R과 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 따른 상기 [화학식 1]로 표시되는 피렌계 아릴아민 화합물은 이에 의해서 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니나, 상기 [화학식 2] 내지 [화학식 33]으로 표시되는 피렌계 아릴아민 화합물 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0038] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 5]

[0040] [화학식 6] [화학식 7] [화학식 8] [화학식 9]

[화학식 10] [화학식 11] [화학식 12] [0042] [화학식 13] [0043] [화학식 14] [화학식 15] [화학식 16] [0044] [화학식 17] [0045] [0046] [화학식 18] [화학식 19] [화학식 20] [화학식 21] [0047] [화학식 23] [0048] [화학식 22] [화학식 24] [화학식 25] [0049]

[0050] [화학식 26] [화학식 27] [화학식 28] [화학식 29]

[0051]

[0052] [화학식 30] [화학식 31] [화학식 32] [화학식 33]

[0053]

- [0054] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 스테아릴기, 트리클로로메틸기, 트리플루오르메틸기 등을 들 수 있다.
- [0055] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 시클로알킬기의 구체적인 예로는, 시클로 프로필기, 시클로펜틸기, 시클로렉실기, 시클로렉틸기, 시클로옥틸기, 아다만틸기 등을 들 수 있다.
- [0056] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부 틸옥시기, sec-부틸옥시기, 펜틸옥시기, iso-아밀옥시기, 헥실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0057] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 할로겐기의 구체적인 예로는 플루오르(F), 클로린(C1), 브롬(Br) 등을 들 수 있다.
- [0058] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 0-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, 4-메틸비페닐기, 4-메틸비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-메틸나프틸기, 2-메틸나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있다.
- [0059] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리디닐기, 피리미디닐기, 트리아지 닐기, 인돌리닐기, 퀴놀린닐기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 모폴리디닐기, 피페라디닐기, 카바졸릴기, 옥사졸 릴기, 옥사디아졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 치아졸릴기, 치아디아졸릴기, 벤조치아졸릴기, 트리아졸릴기, 이미다졸 릴기 또는 벤조이미다졸기 등이 있다.
- [0060] 한편 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드; 캐소드; 및 애노드와 캐소드 사이에 상기 [화학식 1]에 따른 피렌계 아릴아민 화합물을 포함한다.
- [0061] 이때, 본 발명의 일 구현예에 따른 피렌계 아릴아민 화합물은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층에 포함되는 것이 바람직하며, 상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 발광층, 전자수송층, 전자수입층 및 전자저지층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- [0062] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 발광층은 하기 [화학식 1A] 내지 [화학식 1D]의 화합물 중 어

느 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0063] [화학식 1A]

$$X_{1}$$
 X_{9} X_{8} X_{7} X_{3} X_{4} X_{10} X_{5}

[0064] **^4** [0065] [화학식 1B]

$$(Ar_{17})_{w}$$
 $(Ar_{19})_{y}$
 $(R_{60})_{ww}$
 $(R_{62})_{yy}$
 $(R_{61})_{xx}$
 $(Ar_{20})_{z}$
 $(Ar_{18})_{x}$

[0067] [화학식 1C]

[0066]

[0068]

[0070] [0071]

$$(R_{64})_{ii}(Ar_{21})_{ee}$$
 $(Ar_{22})_{ff}(R_{65})_{jj}$
 $(Ar_{24})_{hh}(R_{67})_{ll}$

[0069] [화학식 1D]

$$(R_{72})_{qq}$$
 $(Ar_{25})_{mm}$
 R_{69}
 $(R_{71})_{rr}$
 $(Ar_{26})_{nn}$
 $(Ar_{27})_{pp}$
 $(R_{73})_{ss}$

상기 [화학식 1A]에서, X1내지 X10는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6-30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-50의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-50의 아릴가, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 0, N 또는 S를 갖는 탄소수 3-50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 실리콘기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 실란기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 니트릴기, 히드록시기, 니트로기, 할로겐기, 아미드기 및 에스테르기 중에서 선택된다.

[0072] 또한, 상기 X1내지 X10은 각각 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족혜테로 또는 방향족혜테로의 축합 고

리를 형성할 수 있다.

- [0073] 상기 [화학식 1B]에서, Ar17 내지 Ar20은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택된다.
- [0074] 또한, R60 내지 R63은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기, -Si(R21)(R22)(R23) 및 -N(R24)(R25) 중에서 선택된다.
- [0075] 또한, 상기 R21 내지 R25는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.
- [0076] 또한, w와 ww는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 x 및 xx는 서로 동일하거나 상이하고, w+ww와 x+xx 값은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.
- [0077] 또한, y와 yy는 서로 동일하거나 상이하고, 상기 z와 zz는 서로 동일하거나 상이하고, y+yy 내지 z+zz 값이 2이하이며, 각각 0 내지 2의 정수이다.
- [0078] 상기 [화학식 1C]에서, Ar21 내지 Ar24은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택된다.
- [0079] 또한, R64 내지 R67은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴사이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기, -Si(R21)(R22)(R23) 및 -N(R24)(R25) 중에서 선택된다.
- [0080] 또한, 상기 R21 내지 R25는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 사클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.
- [0081] 또한, ee 내지 hh는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, 상기 ii 내지 11은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.
- [0082] 상기 [화학식 1D]에서, Ar25 내지 Ar27은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택된다.
- [0083] 또한, R68 내지 R73은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 이의 염, 술폰산기나 이의 염, 인산이나 이의 염, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴씨이오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기, -Si(R21)(R22)(R23) 및 -N(R24)(R25) 중에서 선택된다.
- [0084] 또한, 상기 R21 내지 R25는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1-60의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 알케닐기, 치환 또는 비치

환된 탄소수 1-60의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3-60의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 아릴싸이오기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로아릴기 중에서 선택된다.

[0085] 또한, 상기 R21 내지 R25는 각각 인접한 치환기와 연결하여 포화 또는 불포화 환상 구조를 형성할 수 있다.

[0086] 또한, mm 내지 ss는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0087] 바람직한 구현예에 의하면, 상기 [화학식 1A]는 하기 [화학식 1Aa] 내지 [화학식 1Ae]로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[0088] [화학식 1Aa]

$$R_{26}$$
 R_{27} R_{28} R_{25} R_{28} R_{24} R_{24} R_{21} R_{21} R_{23} R_{22} R_{22} R_{24} R_{25} R_{26} R_{27} R_{28} R_{29} R_{21} R_{21} R_{21} R_{22} R_{23} R_{22}

[0090] [화학식 1Ab]

[0089]

[0091]

[0093]

$$R_{36}$$
 R_{37} R_{38} R_{39} Ar_{10} R_{40} R_{34} R_{33} R_{32}

[0092] [화학식 1Ac]

$$(Ar_{11})_{i}$$

$$(R_{42})_{k}$$

$$(R_{43})_{k}$$

$$(R_{44})_{k}$$

$$(R_{45})_{k}$$

$$(R_{46})_{k}$$

$$(R_{48})_{k}$$

$$(R_$$

[0094] [화학식 1Ad]

$$(Ar_{13})_{l}$$

$$(R_{54})_{p}$$

$$(Ar_{14})_{m}$$

$$(R_{53})_{q}$$

[0095]

[0096] [화학식 1Ae]

$$(R_{58})_{u}$$
 $(Ar_{15})_{s}$
 $(R_{59})_{v}$
 $(R_{57})_{r}$

[0097]

[0098] 상기 [화학식 1Aa]에서, Ar7 및 Ar8은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5-60의 방향족 연결기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2-60의 헤테로방향족 연결기 중에서 선택된다.

[0099] 또한, R21내지 R30은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하며, e와 f는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0100] 상기 [화학식 1Ab]에서, 상기 Ar9 및 Ar10은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하고, R31 내지 R40은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하며, g와 h는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 상기 각각의 치환기는 인접하는 치환기와 연결되어 포화 또는 불포화 환상 구조를 형성할 수 있으나, 다만 [화학식 1Ab]에서 중심의 안트라센의 9위치 및 10위치에, 각각 독립적인 치환기가 결합되어 상기 안트라센 상에 대하여 대칭형이 되는 기가결합하는 경우는 없다.

[0101] 상기 [화학식 1Ac]에서, Ar11 내지 Ar12는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하고, i와 j는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이다.

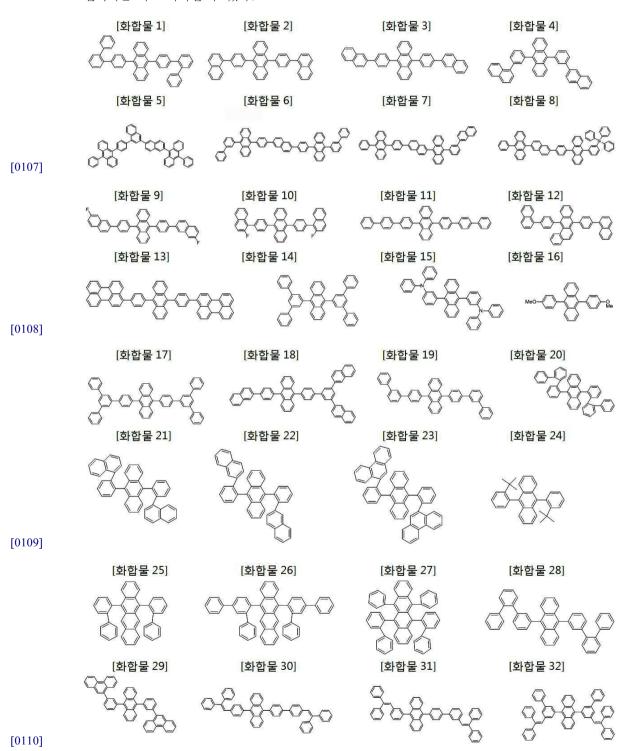
[0102] 또한, c1 내지 c4의 치환기 중 하나가 화학식 Ac의 * 부위와 결합하고, X는 -0-, -S-, -N(R50)- 및 -N(R51R52) 중에서 선택되며, R41내지 R49은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의한 바와 동일하고, k는 1 내지 4의 정수이며, k가 2 이상일 때 상기 2개 이상의 R42 내지 R49는 서로 동일하거나 상이하다.

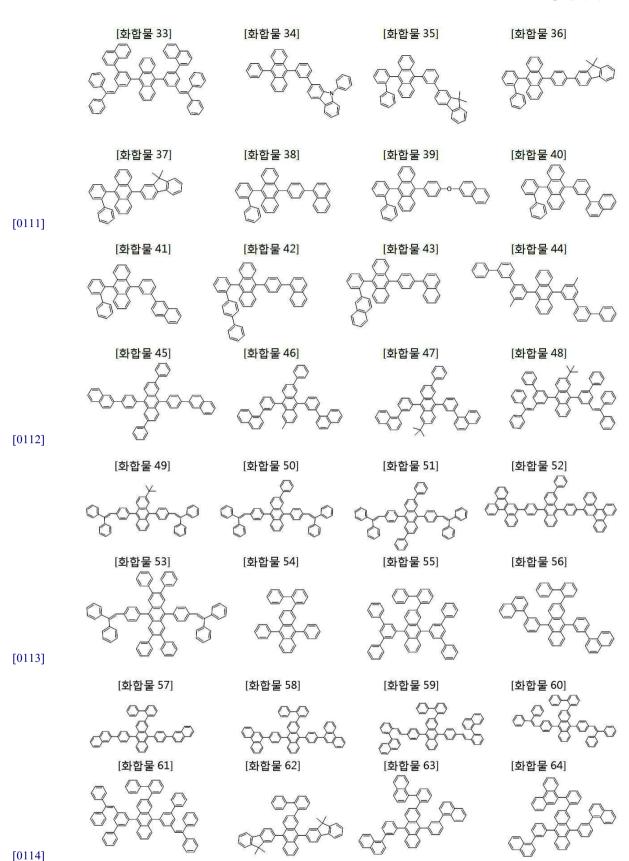
[0103] 상기 [화학식 1Ad]에서, Ar13 및 Ar14는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하고, R53 및 R54는 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하며, L 및 m은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, P 및 q는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

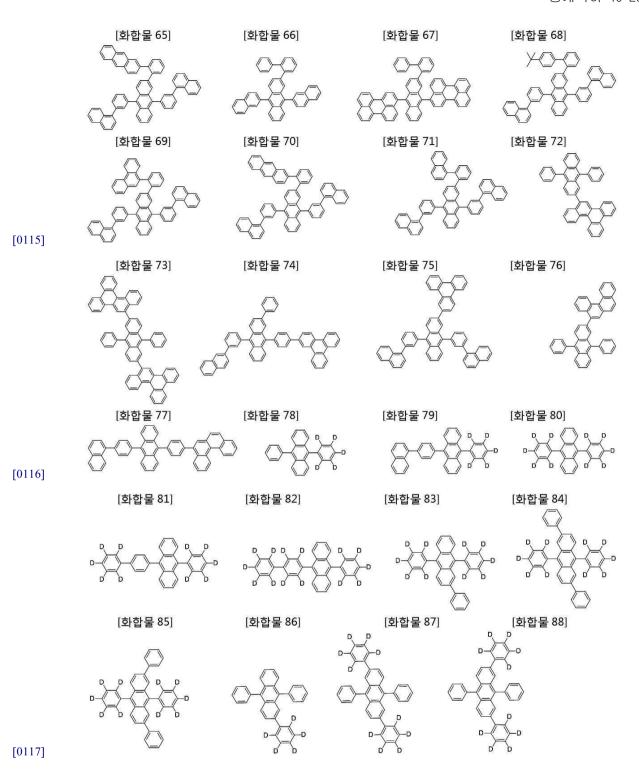
[0104] 상기 [화학식 1Ae]에서, L2는 단일결합, -O-, -S-, -N(R55)-, 알킬렌기 또는 아릴렌기이고, r은 2 또는 3이며, 이 경우에 상기 [] 각각은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, * 부위가 서로 연결된다.

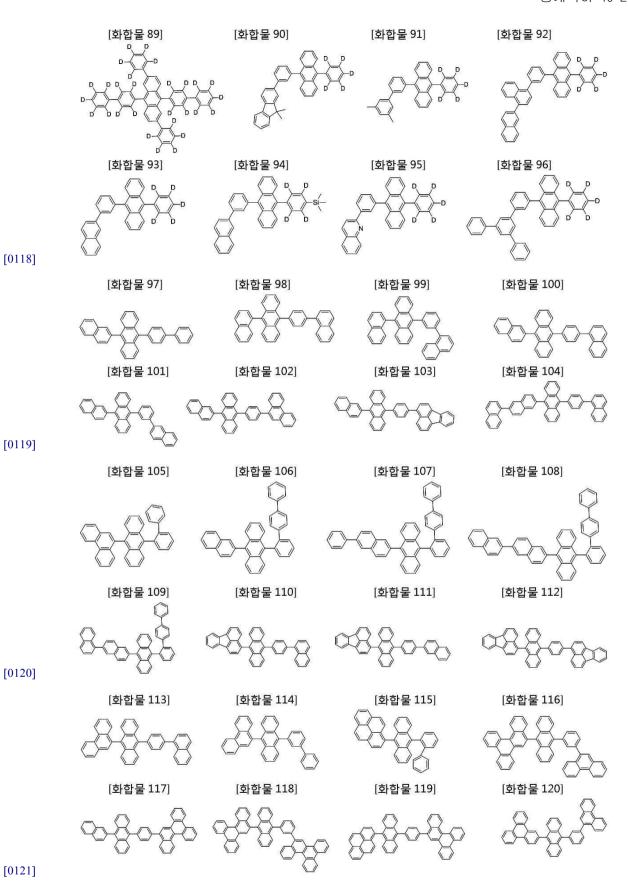
[0105] 또한, Ar15 및 Ar16은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 Ar7 내지 Ar8에서 정의와 동일하며, R56 내지 R59은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 상기 X1 내지 X10 에서 정의와 동일하고, u는 1 내지 4의 정수이고, v는 1 내지 3의 정수이며, s 및 t는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, 상기 s, t, u, v가 각각 독립적으로 2 이상이 경우 A15와 A16 및 R56 내지 R59는 서로 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.

[0106] 보다 바람직한 구현예에 의하면, [화학식 1A] 내지 [화학식 1D]는 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 310] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.





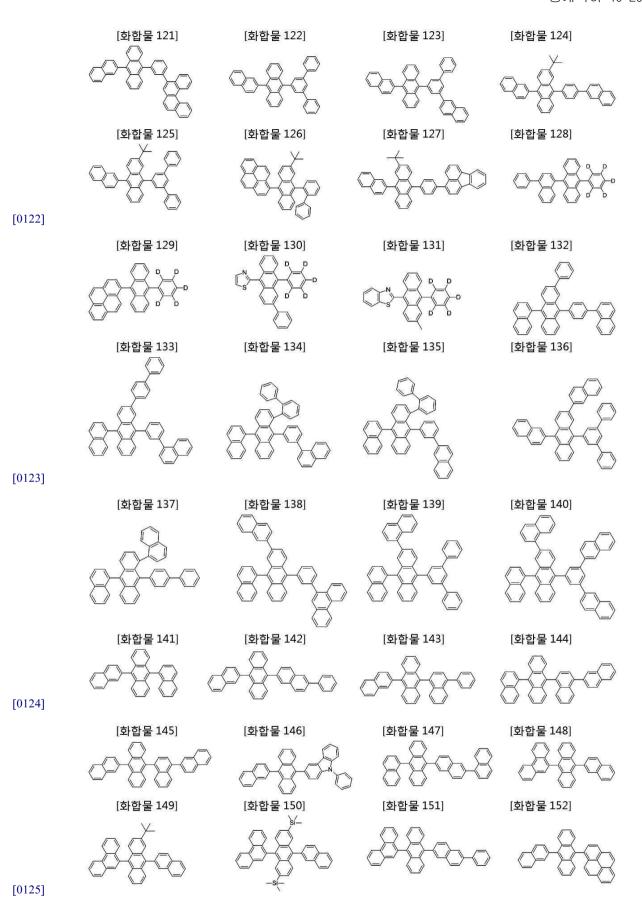


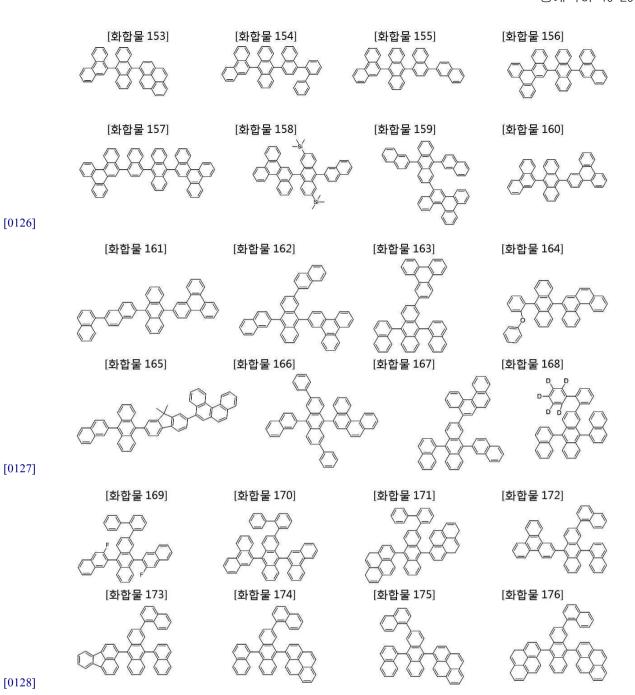


[0118]

[0119]

[0120]





[화합물 178] [화합물 179] [화합물 180] [화합물 177] [화합물 181] [화합물 183] [화합물 184] [화합물 182] [화합물 185] [화합물 186] [화합물 187] [화합물 188] [화합물 189] [화합물 190] [화합물 191] [화합물 192]

[0129]

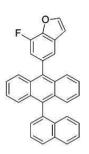
[0130]

[화합물 193]

[화합물 194]

[화합물 195]

[화합물 196]

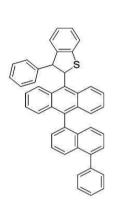


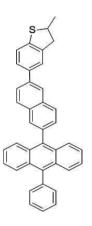
[화합물 197]

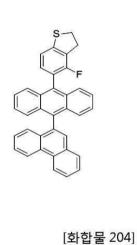
[화합물 198]

[화합물 199]

[화합물 200]







[0131]

[화합물 201]

[화합물 202]

[화합물 203]

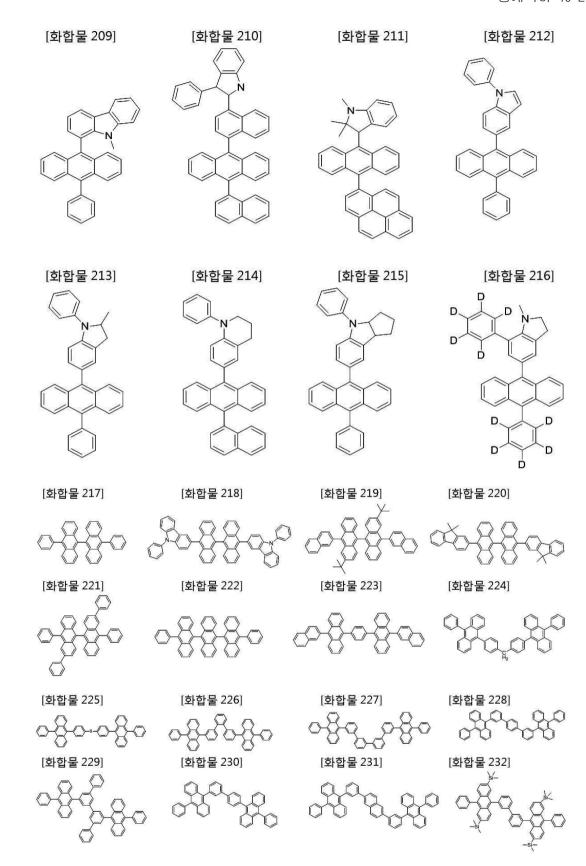
[화합물 205]

[화합물 206]

[화합물 207]

[화합물 208]

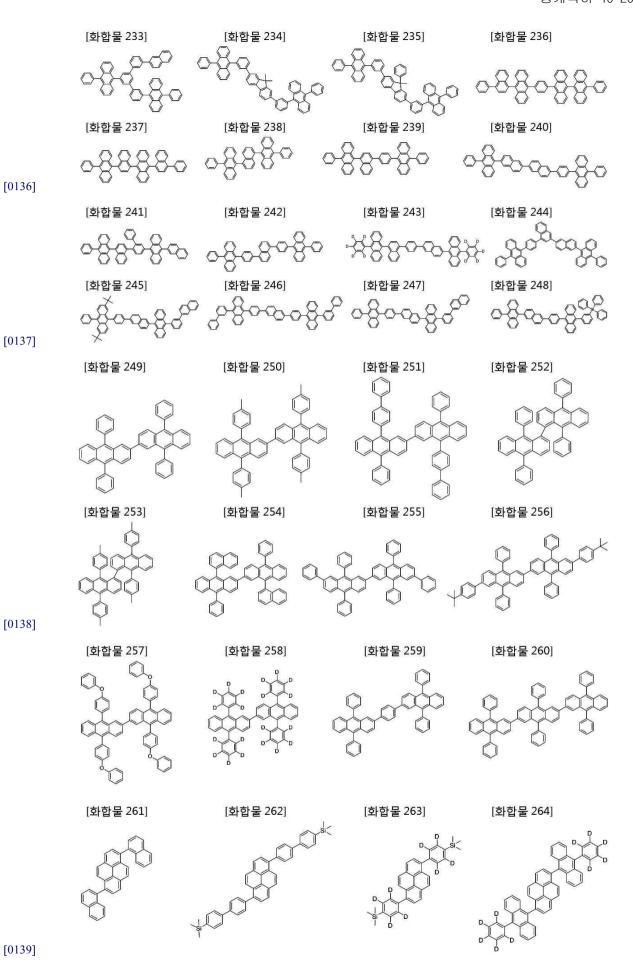
[0132]

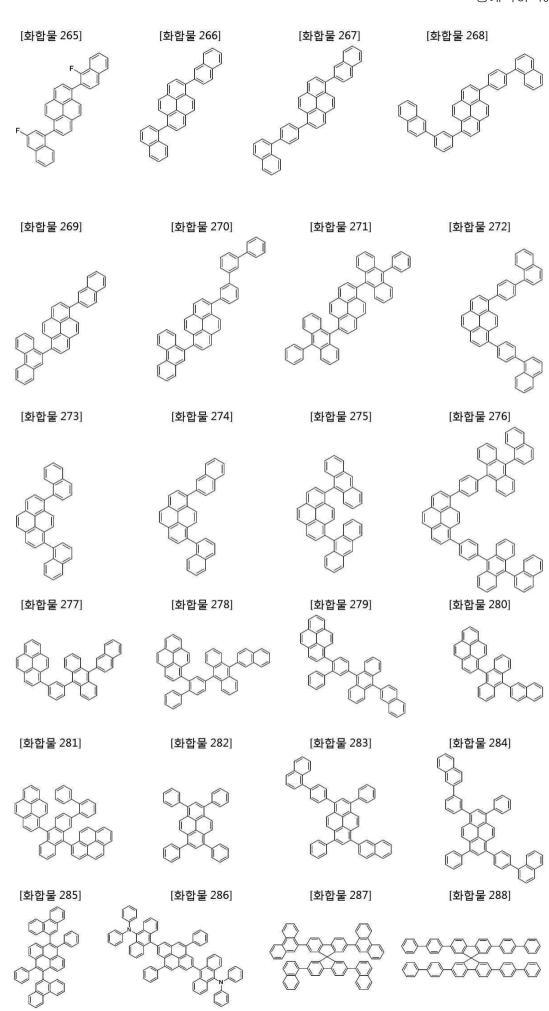


[0133]

[0134]

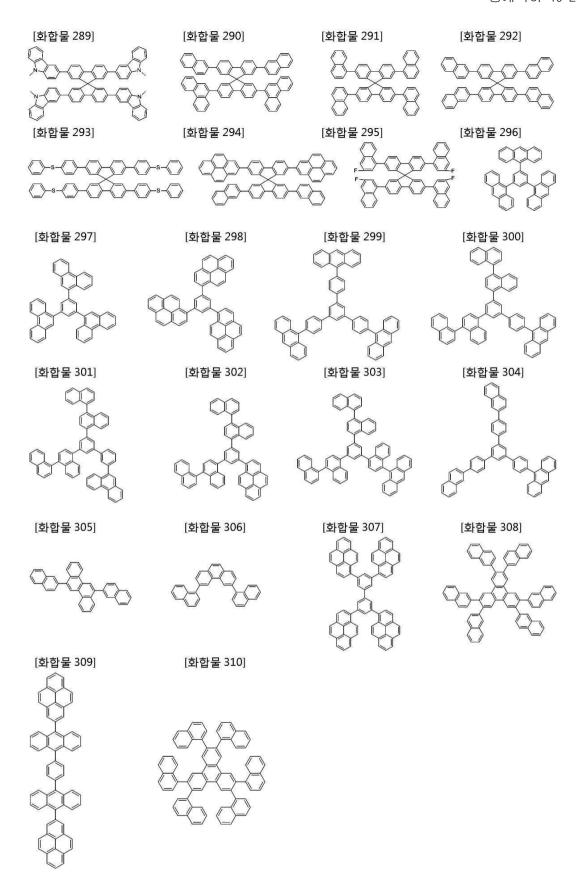
[0135]





[0141]

[0140]



[0143]

[0144]

[0145]

[0146] 한편, 바람직한 구현예에 의하면, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 애노드 및 캐소드 사이에 상기 유기 박막 층을 발광층으로 포함하고, 상기 애노드 및 캐소드 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 전자저지층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

- [0147] 구체적인 예로서, 정공수송층(HTL: Hole Transport Layer)이 추가로 적층되어 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발 광층 사이에 전자수송층(ETL: Electron Transport Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체가 많이 사용되고 있다.
- [0148] 본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐 -[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(a-NPD) 등을 사용할 수 있다.
- [0149] 상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 하기 화학식으로 열거되어 있는 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA 등을 사용할 수 있다.
- [0150] 또한, 본 발명에 따른 유기전계발광소자에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어, 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq3 등을 사용할 수 있다.
- [0151] 한편 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 파워효율을 개선 시키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [0152] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자 등 에 사용될 수 있다.
- [0153] 도 1은 본 발명의 유기전계발광 소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기발광 다이오드는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.
- [0154] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기전계발광소자 및 그 제조 방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다.
- [0155] 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)를 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인 듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0156] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다.
- [0157] 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다.
- [0158] 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이때 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BAIq, BCP, TPBI등이 사용될 수 있다.
- [0159] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입

충(70)을 형성하고 상기 전자주입충(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열중착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다.

- [0160] 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리듐(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO 를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.
- [0161] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0162] 합성예 1. [화학식 3]의 합성
- [0163] 합성예 1-(1) 2,4-디(페닐-d₅)-6-플루오로아닐린의 합성
- [0164] 1L 등근 바닥 플라스크에 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린 30 g(111.56 mmol), 페닐보론산-d5 31.2 g(245.44 mmol), 탄산칼륨(K2CO3) 61.9 g(446.27 mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (Pd(PPh3)4) 2.6 g(2.20 mmol), 물 120 配, 톨루엔 300 配 및 테트라하이드로퓨란 300 配를 투입하고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 반응의 결과물을 충 분리하여 수충을 제거하고 유기충을 분리하여 감압농축한 후, 핵산과 디클로로메탄을 전개용매로 사용하여 칼럼크로마토그래피로 분리하여 얻은 고체를 건조한 결과, 24.2 g 수율 79.4%의 흰색 고체를 얻었다.
- [0165] 합성예 1-(2) N-[2.4-디(페닐-d₅)-6-플루오로페닐]-N-(4-플루오로페닐) 아민의 합성
- [0166] 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(1)에서 제조된 2,4-디(페닐-d₅)-6-플루오로아닐린 20.0 g(73.16 mmol), 4-플루오로브로모벤젠 13.2 g(76.82 mmol), 팔라듐 아세테이트 {Pd(OAc)₂} 0.33 g (1.46 mmol), 소듐 터서리 부톡사이드 14.06 g (146.32 mmol), 2,2'-비스 디페닐포스피노-1,1'-바이나프틸 0.91 g(1.46 mmol) 및 톨루엔 180 mL를 투입하고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 뜨거운 상태에서 여과한 뒤 톨루엔을 감 압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리한 후 디클로로메탄에 녹인 뒤 핵산을 첨가하여 결정을 석출시켜 여과 후 건조하여 건조한 결과, 19.0 g 수율 70.7%의 흰색 고체를 얻었다.
- [0167] 합성예 1-(3) [화학식 3]의 합성
- [0168] 500 mL 등근 바닥 플라스크에 상기 실시예 1-(2)에서 제조된 N-[2,4-디(페닐-d₅)-6-플루오로페닐]-N-(4-플루오로페닐) 아민 5.23 g(26.67 mmol), 1-브로모파이렌 6.25 g(22.22 mmol), 팔라듐 아세테이트 {Pd(0Ac)₂} 0.05 g (0.22 mmol), 소듐 터셔리 부톡사이드 4.27 g (44.45 mmol), 트리 터셔리 부틸포스핀 0.09 g (0.45 mmol) 및 톨루엔 200 mL를 투입하고 24 시간 동안 환류시켰다. 반응이 종결되면, 온도를 상온으로 내리고 결정이 생성되면 결정을 여과하였다. 여과된 결정을 톨루엔에 녹이고 에탄올을 첨가하여 결정을 석출시켜 여과 후 건조하여 건조한 결과, 5.7 g (수율50.3%) 연노란색 고체를 얻었다.
- [0169] $MS(MALDI-TOF): m/z 567.3[M]^{+}$
- [0170] 합성예 2. [화학식 4]의 합성
- [0171] 상기 합성예 1-(2)에서 4-플루오로브로모벤젠 대신 4-시아노브로모벤젠-d4를 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 4를 합성하였다.

- [0172] $MS(MALDI-TOF): m/z 578.3[M]^{+}$
- [0173] 합성예 3. [화학식 8]의 합성
- [0174] 상기 합성예 1-(1) 및 1-(2)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린 대신에 4-플루오로브로모벤젠을 사용한 점, 2,4-다이브로모-5-플루오로아닐린 대신 2-브로모-7-시아노-9,9-디메틸플루오렌을 사용한 점을 제외하고는 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 8을 합성하였다.
- [0175] $MS(MALDI-TOF): m/z 690.3[M]^{+}$
- [0176] 합성예 4. [화학식 10]의 합성
- [0177] 상기 합성예 1-(1) 및 1-(3)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린 및 1-브로모피렌 대신 2-브로모-5-트리플루오로메틸아닐린 및 1,6-디브로모피렌을 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 10를 합성하였다.
- [0178] $MS(MALDI-TOF): m/z 870.3[M]^{+}$
- [0179] 합성예 5. [화학식 12]의 합성
- [0180] 상기 합성예 1-(2) 및 1-(3)에서 4-플루오로브로모벤젠 및 1-브로모피렌 대신 4-시아노브로모벤젠-d4 및 1,6-디 브로모피렌을 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 12를 합성하였다.
- [0181] $MS(MALDI-TOF): m/z 954.5[M]^{+}$
- [0182] 합성예 6. [화학식 13]의 합성
- [0183] 상기 합성예 1-(1), 1-(2) 및 1-(3)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린, 4-플루오로브로모벤젠 및 1-브로모 피렌 대신 2-브로모-5-플루오로아닐린, 4-플루오로-브로모나프탈렌 및 1,6-디브로모피렌을 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 13을 합성하였다.
- [0184] $MS(MALDI-TOF): m/z 870.3[M]^{\dagger}$
- [0185] 합성예 7. [화학식 22]의 합성
- [0186] 상기 합성예 1-(1), 1-(2) 및 1-(3)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린, 4-플루오로브로모벤젠 및 1-브로모 피렌 대신 2-브로모-5-플루오로아닐린, 4-플루오로-2-메틸브로모벤젠 및 1,6-디브로모피렌을 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 22을 합성하였다.
- [0187] $MS(MALDI-TOF): m/z 798.3[M]^{\dagger}$
- [0188] 합성예 8. [화학식 26]의 합성
- [0189] 상기 합성예 1-(1), 1-(2) 및 1-(3)에서 2,4-다이브로모-6-플루오로아닐린, 4-플루오로브로모벤젠 및 1-브로모 피렌 대신 2-브로모-5-플루오로아닐린, 3,5-디시아노브로모벤젠 및 1,6-디브로모피렌을 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 26을 합성하였다.
- [0190] $MS(MALDI-TOF): m/z 834.3[M]^{\dagger}$

- [0191] 합성예 9. [화학식 29]의 합성
- 상기 합성예 1-(2) 및 1-(3)에서 4-플루오로브로모벤젠 및 1-브로모피렌 대신 4-시아노-3-(3-피리딜)브로모벤젠 [0192] 및 1,6-디브로모피렌을 사용한 점을 제외하고, 화학식 3의 합성과 동일한 방법으로 화학식 29를 합성하였다.
- MS(MALDI-TOF): m/z 1100.5[M][0193]
- 실시예 1. 유기전계발광소자의 제조 [0194]
- [0195] ITO 글래스의 발광면적이 2 mm × 2 mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버 에 장착한 후 베이스 압력이 1×10⁻⁷ torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 CuPc(800 Å). a-NPD(300 Å) 순으로 성막한 후 화합물 141 + 화학식 3(3%)를 혼합하여 성막(250 Å)한 다음 Alg₃(350 Å), LiF (5 Å), Al (500 Å)의 순서로 성막하여 유기전계발광소자를 제조하였다. 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4 mA에서 측정 하였다.
- [0196] 실시예 2 내지 9
- [0197] 상기 실시예 1에서, 화학식 3 대신 하기 [표 1]에 기재된 것을 이용한 것 이외에는 동일하게 유기전계발광소자 를 제작하였으며, 상기 실시예 1과 동일한 조건에서 발광특성을 측정하였다.
- 비교예 1 내지 3 [0198]
- [0199] 상기 실시예 1 내지 9에서 사용한 본 발명에 따른 피렌계 아릴아민 화합물을 대신 하기 [BD1] 내지 [BD3]을 사 용하여 각각 동일하게 유기전계발광소자를 제작하였으며, 상기 유기전계발광소자의 발광특성은 0.4mA에서 측정 하였다.

$$\begin{array}{c} C_{N} \\ C_{N} \\$$

[0200]

[0201] [BD2] [BD1] [BD3]

하기 [표 1]에 상기 실시예 1 내지 9와 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 유기전계발광소자에 대하여, 전압, [0202] 전류, 휘도, 색 좌표 및 수명을 측정하고 그 결과를 나타내었다. T95은 휘도가 초기휘도에 비해 95%로 감소되는 데 소요되는 시간을 의미한다.

丑 1

V Cd/m² [0203] 구분 화합물 J (mA/cm²) CIEx CIEv T95 화학식 3 실시예1 3.71 10 662 0.143 0.110 630 화학식 4 실시예2 3.73 10 607 0.137 0.107 760 실시예3 화학식 8 3.72 10 690 0.143 0.115 680 실시예4 화학식10 3.75 10 679 0.142 0.117 705 실시예5 화학식12 3.72 10 688 0.143 0.115 695 실시예6 화학식13 3.78 10 0.142 0.111 660

738

실시예7	화학식22	3.78	10	736	0.142	0.110	730
실시예8	화학식26	3.72	10	638	0.143	0.103	620
실시예9	화학식29	3.80	10	542	0.139	0.096	608
비교예1	BD1	3.81	10	796	0.130	0.151	460
비교예2	BD2	3.82	10	894	0.137	0.146	520
비교예3	BD3	3.78	10	662	0.133	0.123	420

[0204] 상기 [표 1]의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 피렌계 아릴아민 화합물을 사용한 유기전계발광소자는 종래의 청색 발광 화합물을 사용한 경우보다 색순도가 우수하면서도 동시에 장수명의 특성을나타내므로, 다양한 디스플레이 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.

부호의 설명

[0205] 10: 기판 20: 애노드

30: 정공주입층 40: 정공수송층

50: 유기발광층 60: 전자수송층

70: 전자주입층 80: 캐소드

도면

도면1

80
70
60
50
40
30
20
10