



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0112653
(43) 공개일자 2007년11월27일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0045811

(22) 출원일자 2006년05월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

김명숙

경기 수원시 영통구 영통동 벽적골8단지두산아파트 802-606

신동우

서울 강남구 역삼2동 역삼 푸르지오 103-1103

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

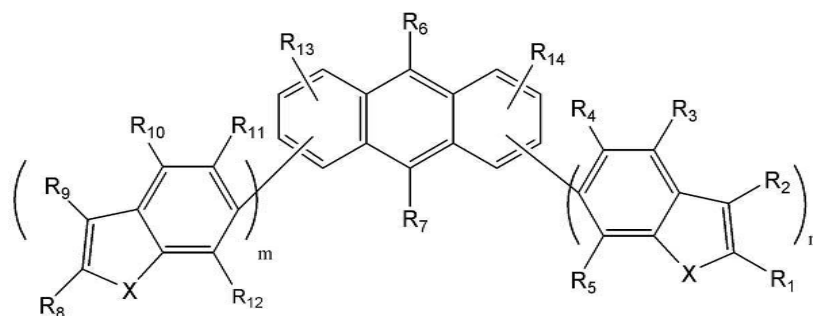
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, m 및 n은 발명의 상세한 설명을 참조한다. 상기 화합물을 이용하면 내열성이 우수하고, 구동 전압이 낮으며 우수한 효율 및 색순도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

대표도 - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

백운중

경기 용인시 기흥구 농서동 삼성종합기술원 기숙사
A동 206호

최병기

경기 화성시 반월동 860 현대타운아파트 301-1202

권오현

서울 송파구 잠실6동 장미아파트 22-703

한은실

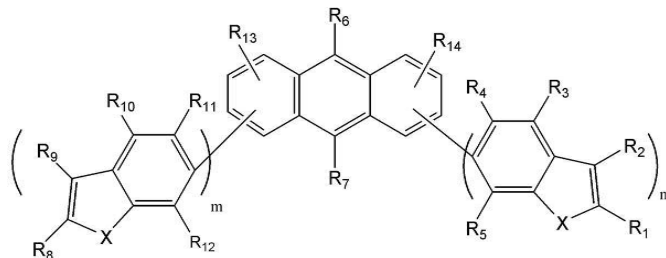
경기 용인시 기흥읍 삼성종합기술원 유기 EL STU

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ 및 R_{14} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{20}$ 알킬기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{20}$ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{20}$ 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{30}$ 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{30}$ 아릴기(단, R_1 및 R_8 의 경우 안트라센기는 제외함), 치환 또는 비치환된 $G-C_{30}$ 헤테로아릴기 또는 $-N(Z_2)(Z_3)$ 또는 $-Si(Z_3)(Z_4)(Z_5)$ 이고, 상기 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 및 Z_5 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 $G-C_{20}$ 알킬기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{30}$ 아릴기(단, R_1 및 R_8 의 경우 안트라센기는 제외함), 치환 또는 비치환된 $G-C_{30}$ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $G-C_{20}$ 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 $G-C_{30}$ 헤테로사이클로알킬기이고;

X 는 $C(Z_6)(Z_7)$, $N(Z_8)$, O , S , SO_2 , Se , 또는 SeO_2 이고, 상기 Z_6, Z_7 및 Z_8 은 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기 또는 C_1-C_{20} 아릴기이며;

상기 m 및 n 은 각각 독립적으로 0 또는 1이나 둘 다 0은 아니다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기의 치환기가, $-F$; $-Cl$; $-Br$; $-CN$; $-NO_2$; $-OH$; 비치환 또는 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$ 또는 $-OH$ 로 치환된 $G-C_{20}$ 알킬기; 비치환 또는 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$ 또는 $-OH$ 로 치환된 $G-C_{20}$ 알콕시기; 비치환 또는 $G-C_{20}$ 알킬기, C_1-C_{20} 알콕시기, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$ 또는 $-OH$ 로 치환된 $G-C_{30}$ 아릴기; 비치환 또는 $G-C_{20}$ 알킬기, C_1-C_{20} 알콕시기, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$ 또는 $-OH$ 로 치환된 $G-C_{30}$ 헤테로아릴기; 비치환 또는 $G-C_{20}$ 알킬기, C_1-C_{20} 알콕시기, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$ 또는 $-OH$ 로 치환된 $G-C_{20}$ 사이클로알킬기; 비치환 또는 $G-C_{20}$ 알킬기, C_1-C_{20} 알콕시기, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-CN$, $-NO_2$ 또는 $-OH$ 로 치환된 $G-C_{30}$ 헤테로사이클로알킬기 및 $-N(Z_6)(Z_{10})$ 으로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 Z_6 및 Z_{10} 은 서로 독립적으로 수소; $G-C_{10}$ 알킬기; 또는 C_1-C_{10} 알킬기로 치환된 $G-C_{30}$ 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ 및 R_{14} 는 각각 독립적으로, 수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기, 페닐기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리스레닐기, 에틸-크리스레닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴

기, 푸리닐기, 벤즈이미다졸일기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜일기, 파라티아지닐기, 피롤일기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸일기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C₆-C₃₀아릴)아미노기, 트리(C₆-C₃₀아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로, 메틸, 메톡시, 페닐기, 톨일기, 나프틸기, 피레닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 이미다졸리닐기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 디페닐아미노기, 2,3-디-p-톨일아미노페닐기 및 트리페닐실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

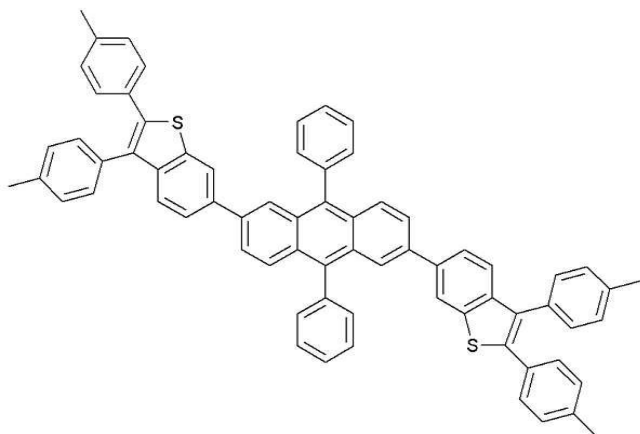
청구항 5

제1항에 있어서, X가 CH₂, C(C₆H₅), N-CH₃, N-C₆H₅, O 또는 S인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

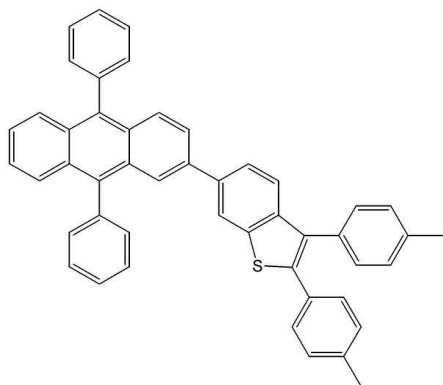
청구항 6

제1항에 있어서, 하기 화학식 2 내지 29를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물:

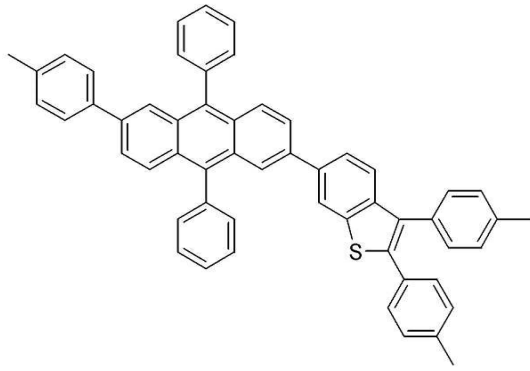
<화학식 2>



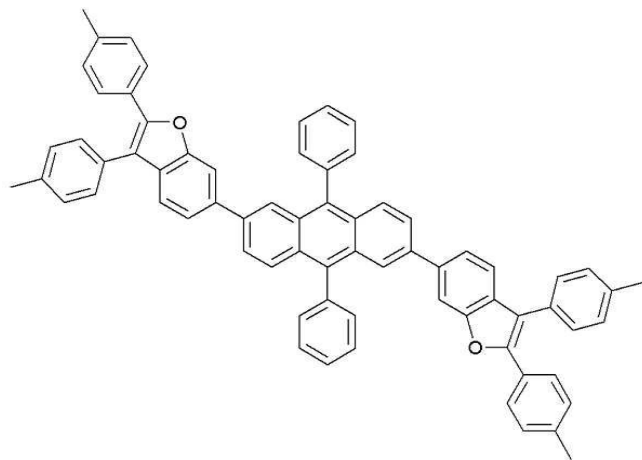
<화학식 3>



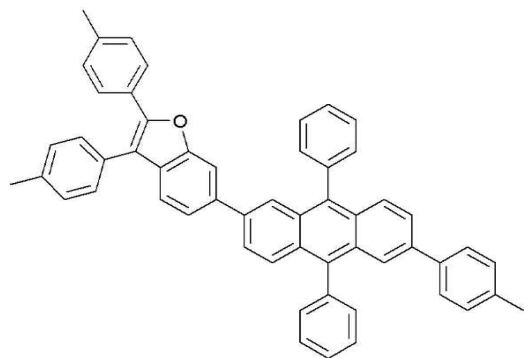
<화학식 4>



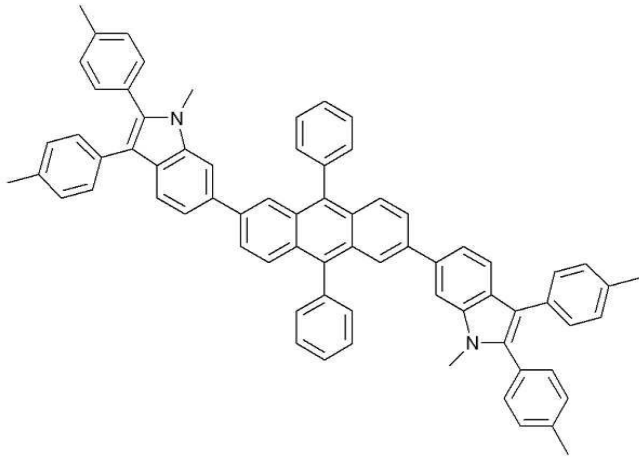
<화학식 5>



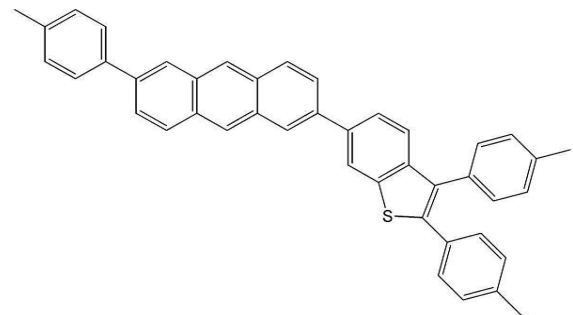
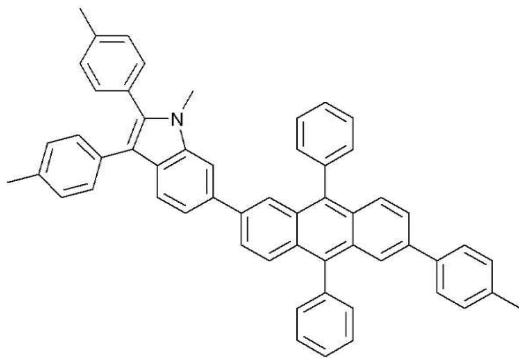
<화학식 6>



<화학식 7>

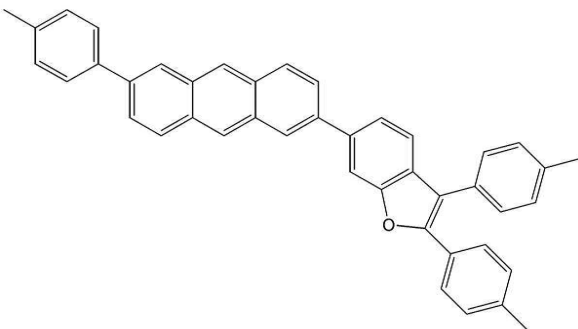


<화학식 8>

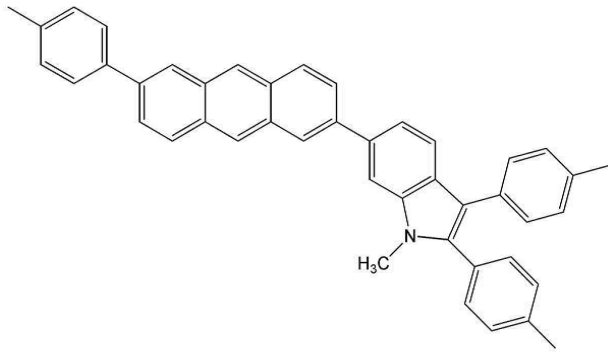


<화학식 9>

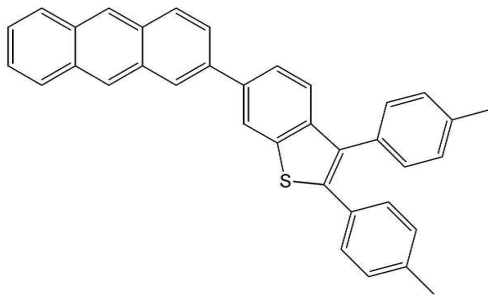
<화학식 10>



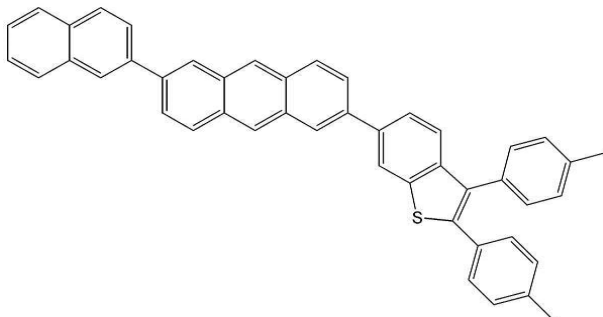
<화학식 11>



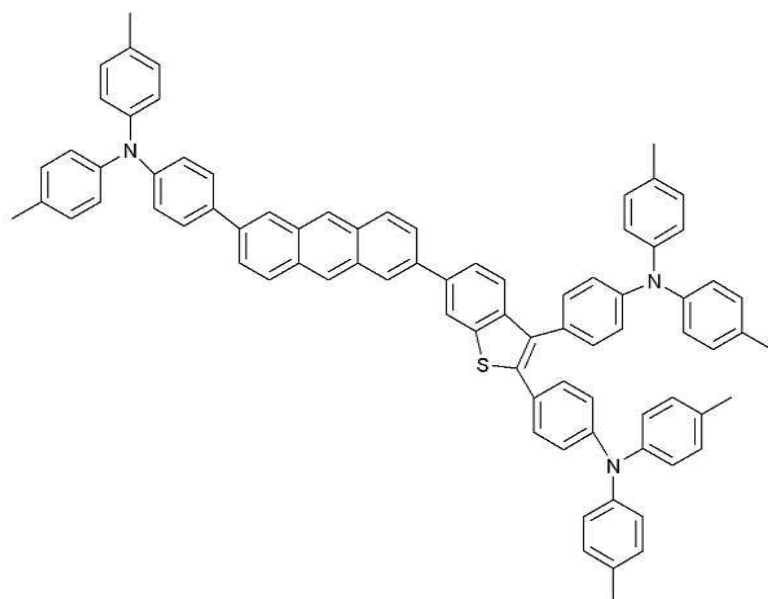
<화학식 12>



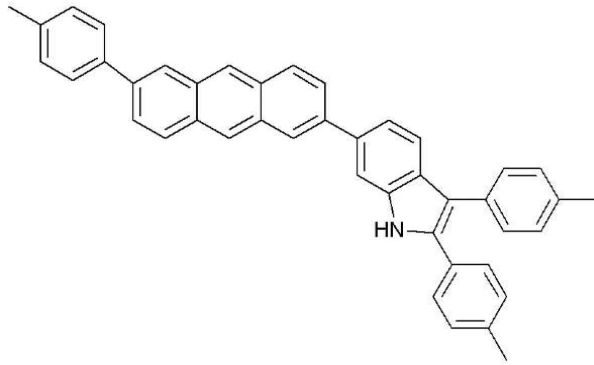
<화학식 13>



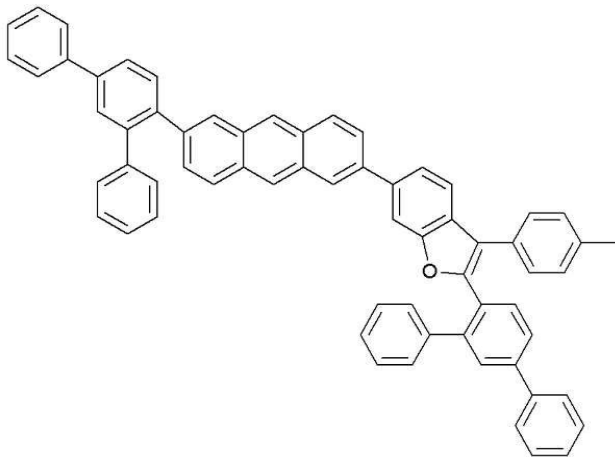
<화학식 14>



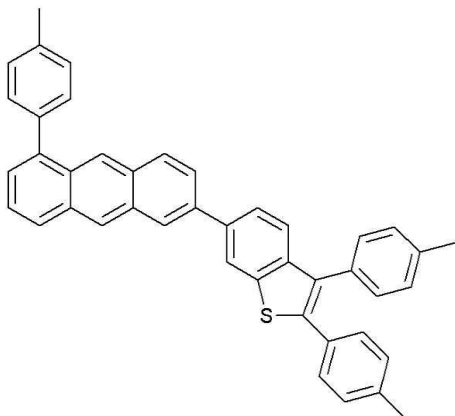
<화학식 15>



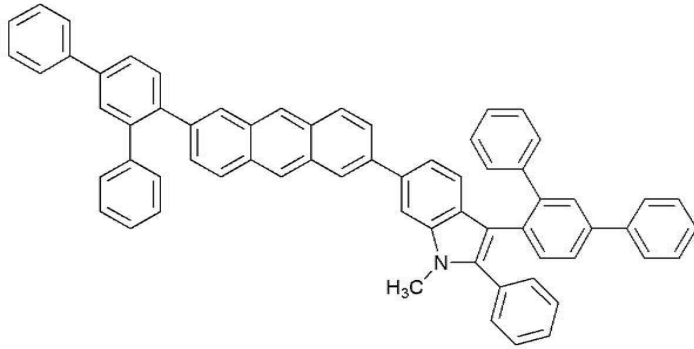
<화학식 16>



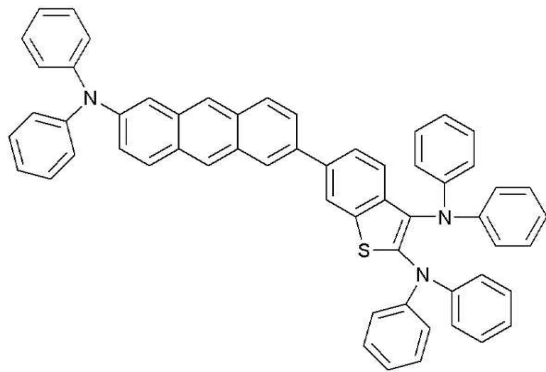
<화학식 17>



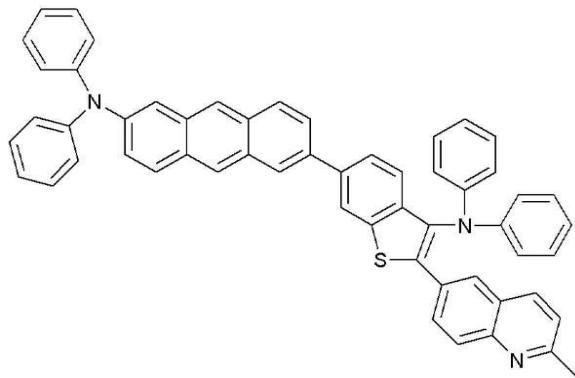
<화학식 18>



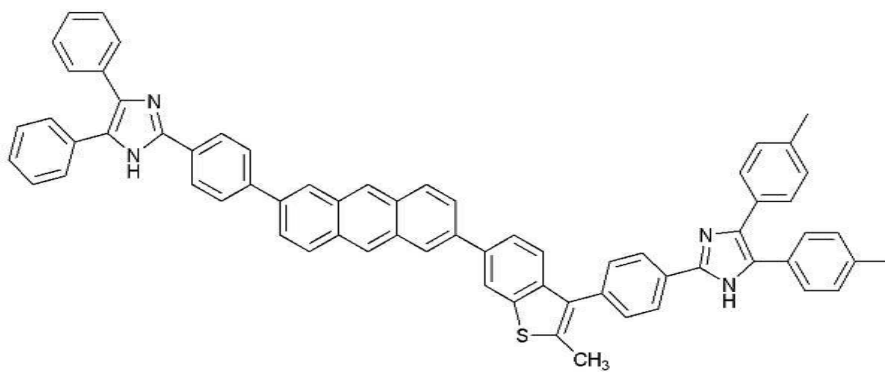
<화학식 19>



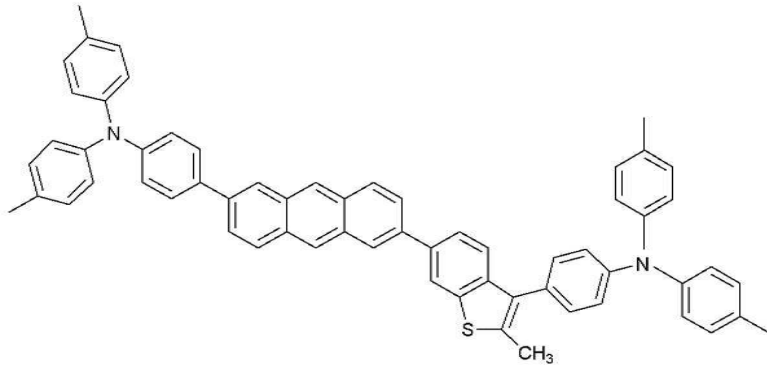
<화학식 20>



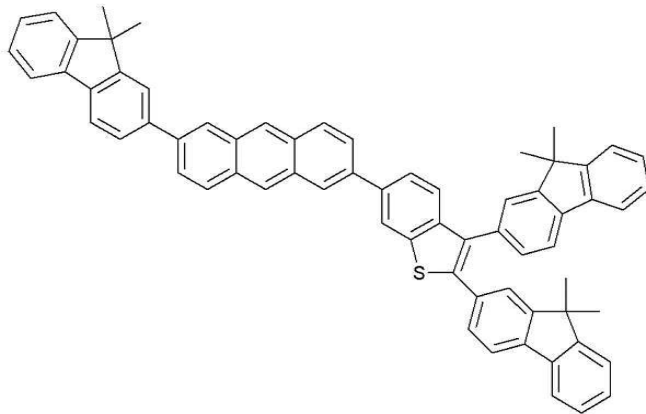
<화학식 21>



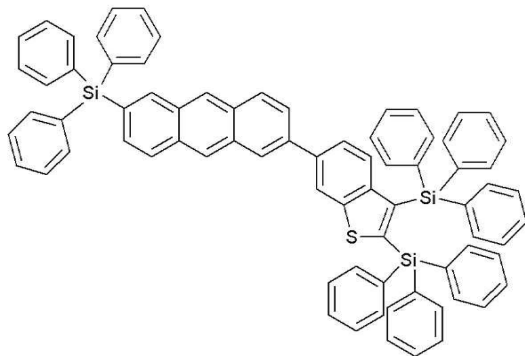
<화학식 22>



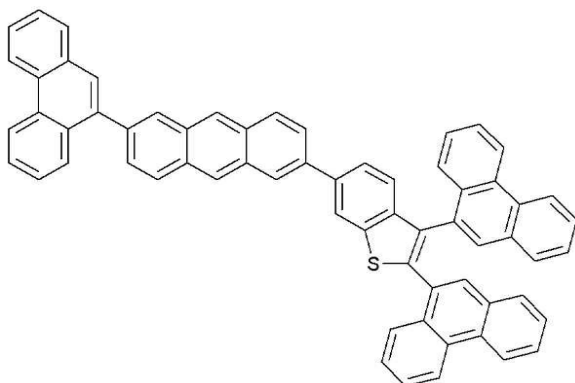
<화학식 23>



<화학식 24>



<화학식 25>



청구항 7

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층, 정공수송층 또는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 유기 발광 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자(OLED)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 우수한 전기적 특성, 열 안정성 및 광화학 안정성(photochemical stability)을 가지며, 유기 발광 소자에 적용시, 우수한 구동 전압, 효율 및 색순도 특성을 나타낼 수 있는 유기 발광 화합물과 상기 화합물을 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <4> 발광 소자(light emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트(contrast)가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다. 상기 발광 소자에는 발광층(emissive layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- <5> 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 가지며, 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/캐소드 또는 애노드/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/캐소드 등과 같은 다양한 구조도 가질 수 있다.
- <6> 유기 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공 증착성 물질과 용액 도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공 증착성 물질은 500℃이하에서 10⁻⁶ torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며 주로 분자량 1200 이하의 저분자 물질이 바람직하다. 용액 도포성 물질로는 용제에 대한 용해성이 높아서 용액으로 제조 가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.
- <7> 진공 증착 방법을 사용하여 유기 전계 발광 소자를 사용할 경우 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며 천연색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 웨도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 웨도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.
- <8> 그러나, 용액 도포법에 사용할 수 있는 물질들의 경우 청색 발광 분자의 성능이 열적 안정성, 색순도 등의 측면에서 진공 증착법에 사용할 수 있는 물질에 비해 열등하였다. 또한 상기 성능이 우수한 경우에도 유기막으로 제조한 다음 점차 결정화하여 결정의 크기가 가시광선 파장의 범위에 해당하여 가시광선을 산란시켜 백탁 현상을

보일 수 있으며 핀홀(pin hole) 등이 형성되어 소자의 열화를 초래하기 쉽다는 문제점이 있었다.

<9> 일본 특허 공개번호 제1999-003782호에는 발광층 또는 정공주입층에 사용될 수 있는 화합물로서 2 개의 나프틸기로 치환된 안트라센 화합물이 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개번호 제2004-091334호 및 제2003-146951호에는 발광층 또는 정공주입층에 사용될 수 있는 화합물로서 트리페닐 아민기로 치환된 안트라센 화합물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 화합물들은 용제 용해성이 미흡하여 제막성이 부족할 뿐만 아니라 이를 채용한 유기 발광 소자의 특성 등은 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.

<10> 따라서, 열적 안정성 등이 우수하면서도 우수한 유기막의 생성이 가능한 청색 발광 화합물을 사용하여 우수한 구동 전압, 휘도, 효율 및 색순도 특성을 향상시킨 유기 전계 발광 소자의 개발이 여전히 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

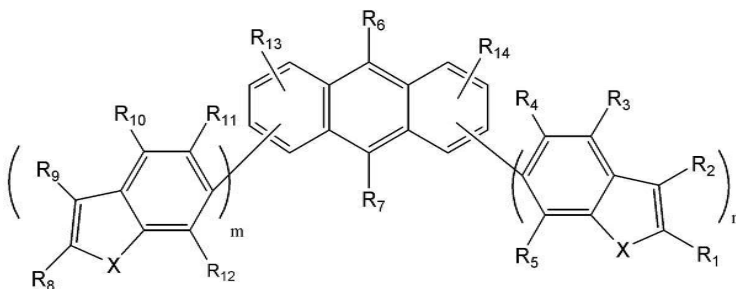
<11> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 광학적 및 열 안정성이 우수한 유기 발광 화합물을 제공하는 것이다.

<12> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 구동전압, 효율 및 색순도 특성이 향상된 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<13> 상기 본 발명의 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제1태양은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물을 제공한다:

<14> <화학식 1>



<15>

<16> 상기 화학식 1 중,

<17> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기(단, R₁ 및 R₈의 경우 안트라센기는 제외함), 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기이고;

<18> X는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇ 및 Z₈는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기 또는 C₁-C₂₀아릴기이며;

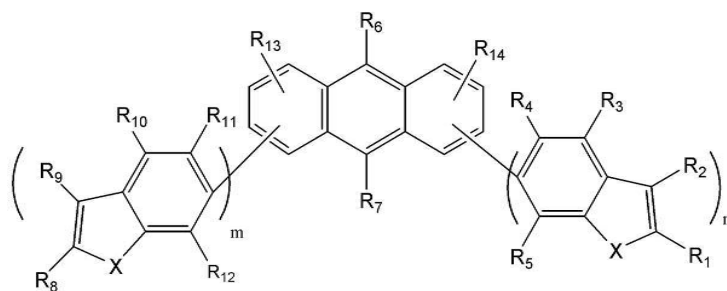
<19> 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이나 둘 다 0은 아니다.

<20> 상기 본 발명의 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제2태양은 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 한 층의 유기막을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제공한다.

<21> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

<22> 본 발명을 따르는 유기 발광 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

<23> <화학식 1>



<24>

<25>

상기 화학식 1 중, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ 및 R_{14} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기(단, R_1 및 R_8 의 경우 안트라센기는 제외함), 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기 또는 $-N(Z_1)(Z_2)$ 또는 $-Si(Z_3)(Z_4)(Z_5)$ 이고, 상기 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 및 Z_5 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로사이클로알킬기이고;

<26>

X 는 $C(Z_6)(Z_7)$, $N(Z_8)$, O, S, SO_2 , Se, 또는 SeO_2 이고, 상기 Z_6, Z_7 및 Z_8 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기 또는 C_6 - C_{30} 아릴기이며;

<27>

상기 m 및 n 은 각각 독립적으로 0 또는 1이나 둘 다 0은 아니다.

<28>

상기 화학식 1 중, 안트라센 코어(core)와 이에 연결된 벤조티오펜과 같은 헤테로아릴기는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 열 안정성(thermal stability), 광화학 안정성(photochemical stability)을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 상기 화학식 1 중, 서로 연결되어 있는 안트라센 코어와 이에 연결된 벤조티오펜과 같은 벌키(bulky)하고 불규칙한 치환기는 분자내 에너지 전이(intra-molecular energy transfer)가 가능하도록 하여 양자 효율과 같은 발광 특성을 향상시키는 역할을 한다. 특히, 벤조티오펜은 상기 벤조티오펜이 치환된 안트라센 화합물의 열안정성 및 광화학 안정성 증가에 기여하므로 유기 발광 소자의 수명 등의 특성을 향상시킬 수 있다.

<29>

상기 화학식 1 중, R_1 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기(단, R_1 및 R_8 의 경우 안트라센기는 제외함), 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기 또는 $-N(Z_1)(Z_2)$ 또는 $-Si(Z_3)(Z_4)(Z_5)$ 이다. 이때, 상기 Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 및 Z_5 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} 사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{30} 헤테로사이클로알킬기일 수 있다.

<30>

상기 아릴기는 방향족 고리 시스템을 갖는 1가 그룹으로서, 2 이상의 고리 시스템을 포함할 수 있으며, 상기 2 이상의 고리 시스템은 서로 결합 또는 융합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로아릴기는 상기 아릴기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다. 한편, 사이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 상기 헤테로사이클로알킬기는 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 탄소가 N, O, S 및 P로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 치환된 그룹을 가리킨다.

<31>

상기 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이클로알킬기 및 헤테로사이클로알킬기가 치환될 경우, 이들의 치환기는, -F; -Cl; -Br; -CN; -NO₂; -OH; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C_1 - C_{20} 알킬기; 비치환 또는 -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C_1 - C_{20} 알콕시기; 비치환 또는 C_1 - C_{20} 알킬기, C_1 - C_{20} 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C_6 - C_{30} 아릴기; 비치환 또는 C_1 - C_{20} 알킬기, C_1 - C_{20} 알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C_2 - C_{30} 헤테로아릴기; 비치환 또는 C_1 - C_{20} 알킬기, C_1 - C_{20} 알콕시기,

-F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₂₀사이클로알킬기; 비치환 또는 C₁-C₂₀알킬기, C₁-C₂₀알콕시기, -F, -Cl, -Br, -CN, -NO₂ 또는 -OH로 치환된 C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기 및 -N(Z₉)(Z₁₀)으로 표시되는 그룹으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이 때, 상기 Z₉ 및 Z₁₀은 각각 독립적으로 수소; C₁-C₁₀알킬기; 또는 C₁-C₁₀알킬기로 치환된 C₆-C₃₀아릴기일 수 있다.

<32> 보다 구체적으로, R₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₁₀알킬기, C₁-C₁₀알콕시기, 페닐기, 비페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 비페닐레닐기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 메틸안트릴기, 페난트레닐기, 트리페닐레닐기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 플루오레닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기, 카르바졸릴기, 티오펜릴기, 인돌릴기, 푸릴릴기, 벤즈이미다졸릴기, 퀴놀리닐기, 벤조티오펜릴기, 파라티아지닐기, 피롤릴기, 피라졸릴기, 이미다졸릴기, 이미다졸리닐기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기, 트리아졸릴기, 테트라졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 티안트레닐기(thianthrenyl), 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 옥시라닐기, 피롤리디닐기, 피라졸리디닐기, 이미다졸리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 디(C₆-C₃₀아릴)아미노기, 트리(C₆-C₃₀아릴)실릴기 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

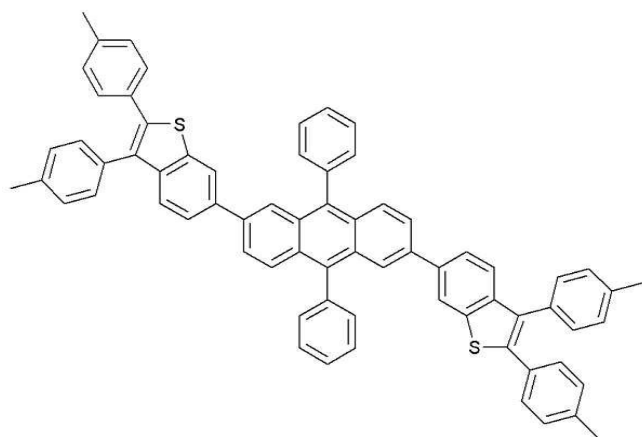
<33> 본 명세서에 있어서, 상기 "유도체"란 용어는 상기 나열한 그룹들 중 하나 이상의 수소가 전술한 바와 같은 치환기로 치환된 그룹을 가리키는 것이다.

<34> 이 중, 메틸, 메톡시, 페닐기, 톨릴기, 나프틸기, 피레닐기, 페난트레닐기, 플루오레닐기, 이미다졸리닐기, 인돌릴기, 퀴놀리닐기, 디페닐아미노기, 2,3-디-p-톨일아미노페닐기 및 트리페닐실릴기가 바람직하다.

<35> X는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇ 및 Z₈은 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기 또는 C₁-C₂₀아릴기이다. 이 때 X는 CH₂, C(C₆H₅), N-CH₃, N-C₆H₅ 또는 S인 것이 바람직하다.

<36> 보다 상세하게 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 발광 화합물은 하기 화학식 2 내지 29를 가질 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

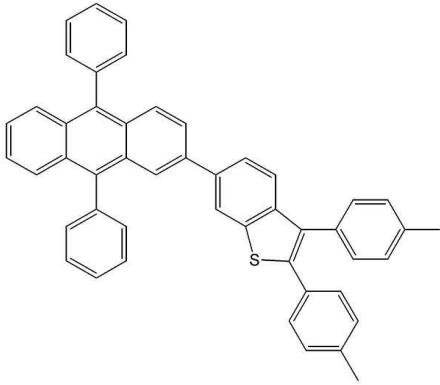
<37> <화학식 2>



<38>

<39>

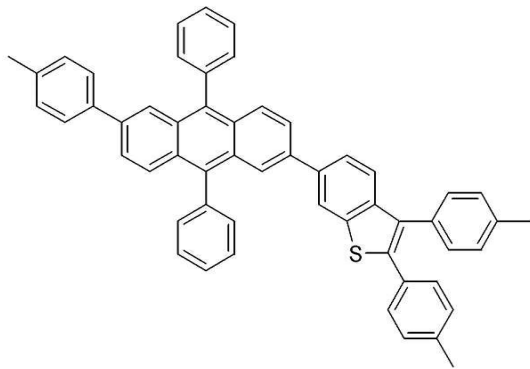
<화학식 3>



<40>

<41>

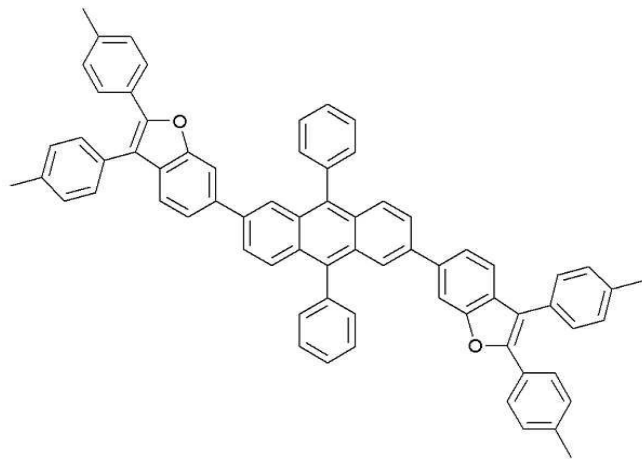
<화학식 4>



<42>

<43>

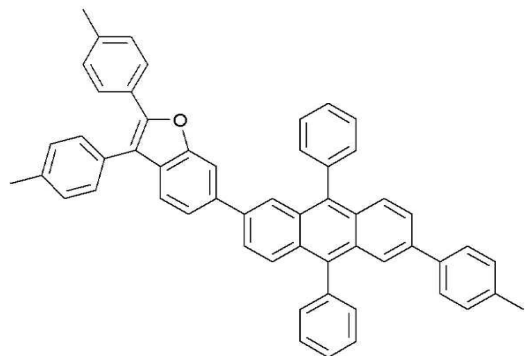
<화학식 5>



<44>

<45>

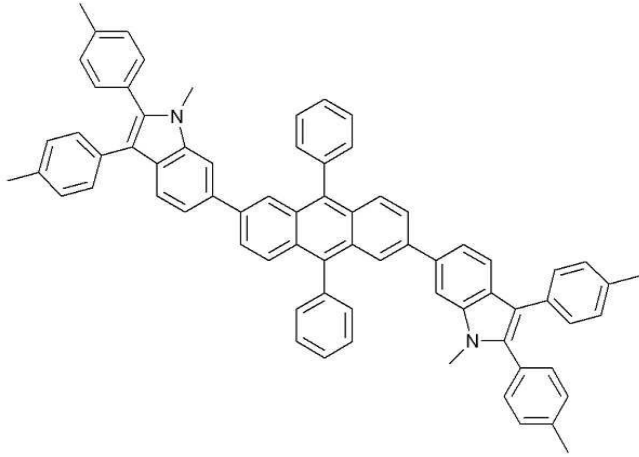
<화학식 6>



<46>

<47>

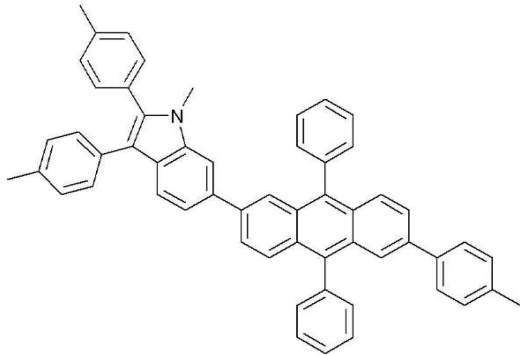
<화학식 7>



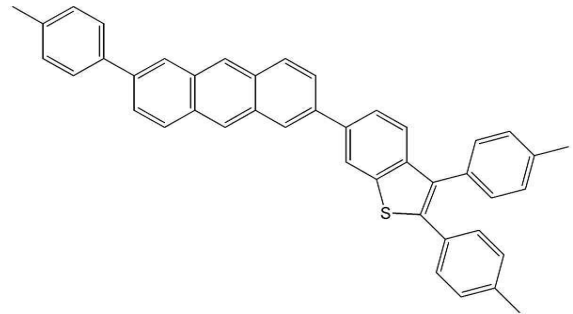
<48>

<49>

<화학식 8>



<50>

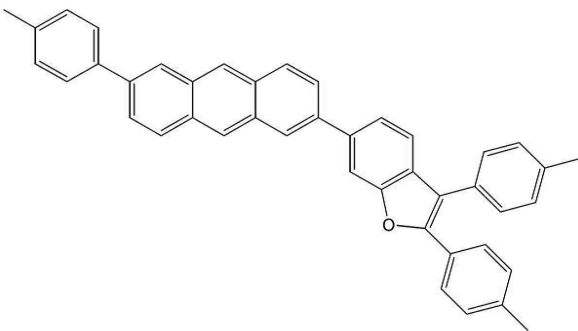


<51>

<화학식 9>

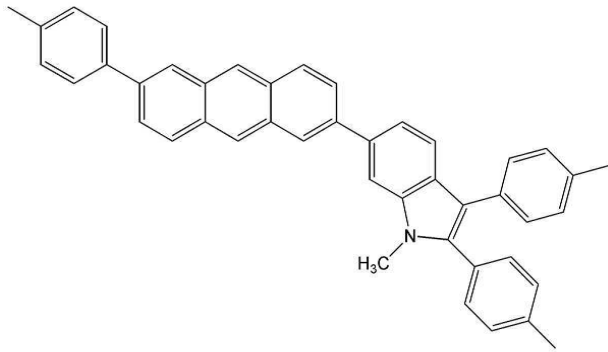
<52>

<화학식 10>

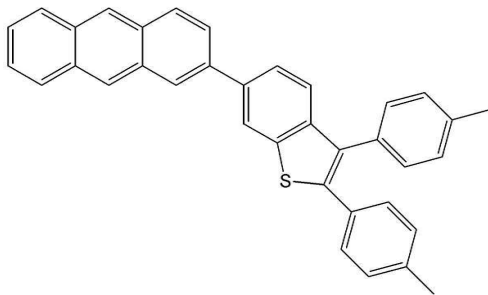


<53>

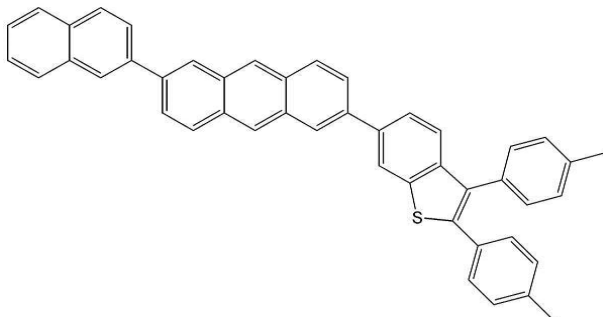
<54> <화학식 11>



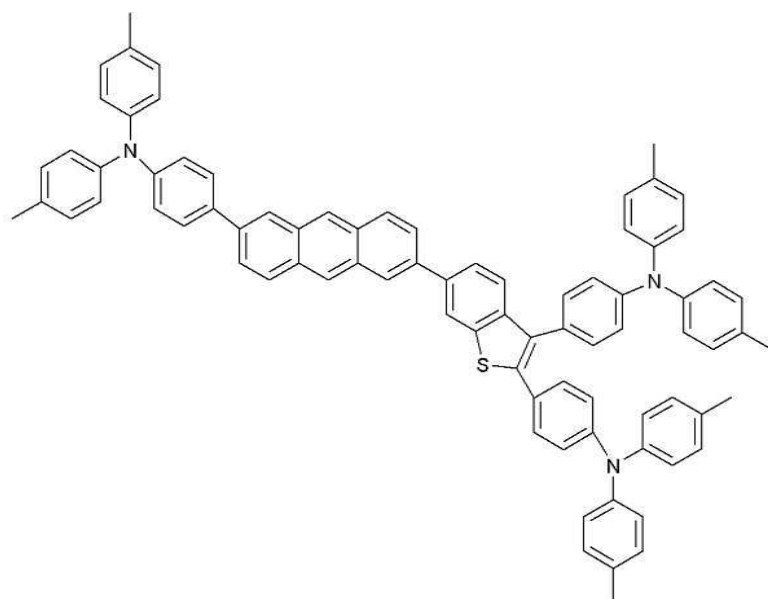
<55>
<56> <화학식 12>



<57>
<58> <화학식 13>



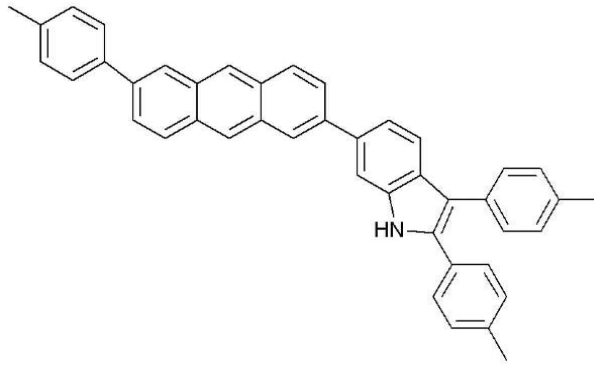
<59>
<60> <화학식 14>



<61>

<62>

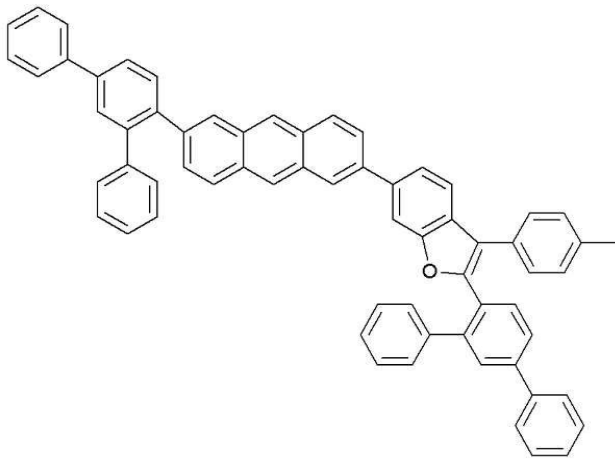
<화학식 15>



<63>

<64>

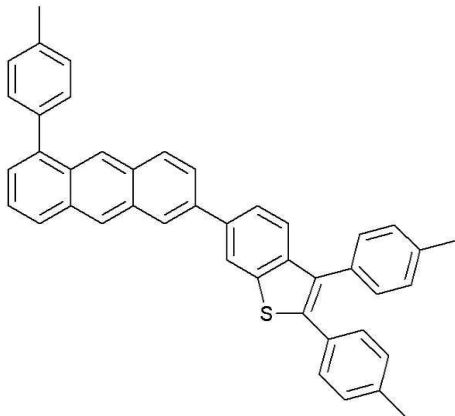
<화학식 16>



<65>

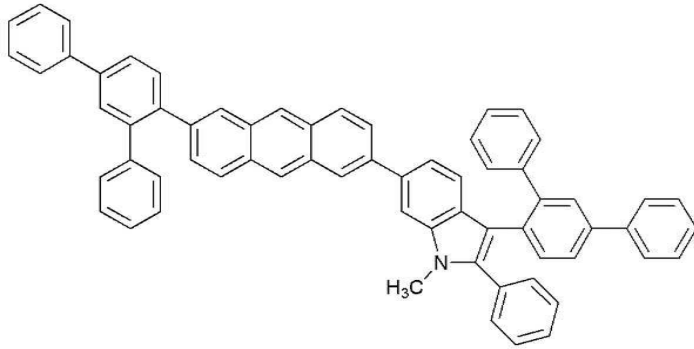
<66>

<화학식 17>

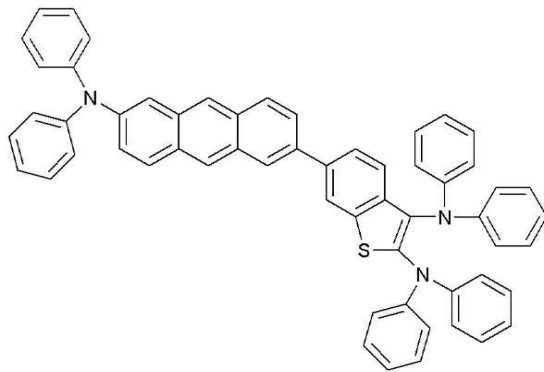


<67>

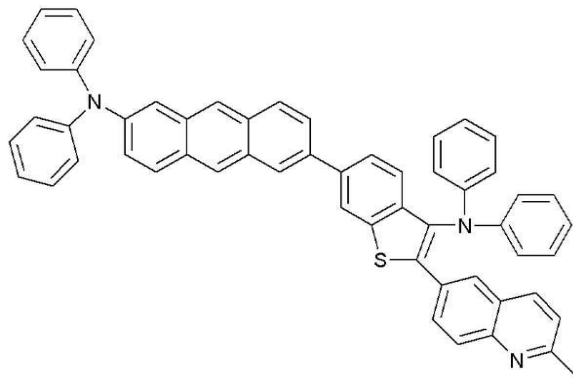
<68> <화학식 18>



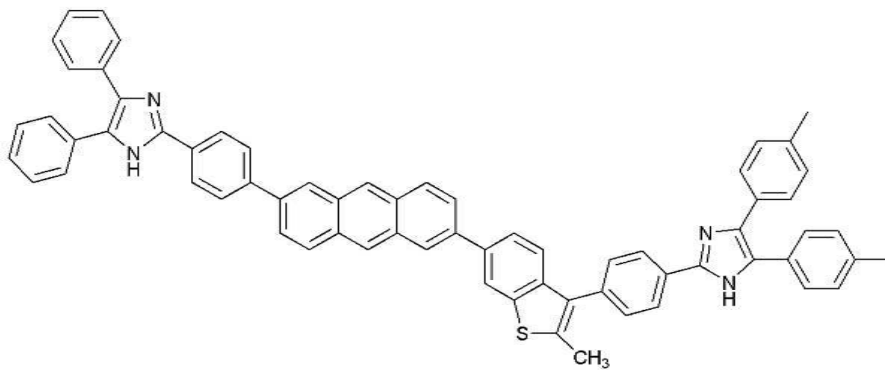
<69>
<70> <화학식 19>



<71>
<72> <화학식 20>

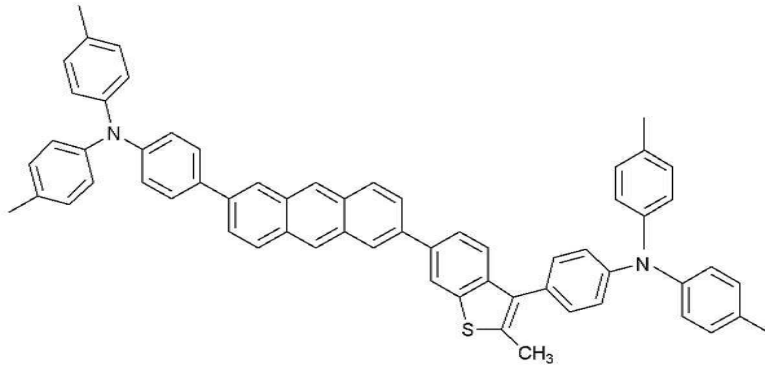


<73>
<74> <화학식 21>



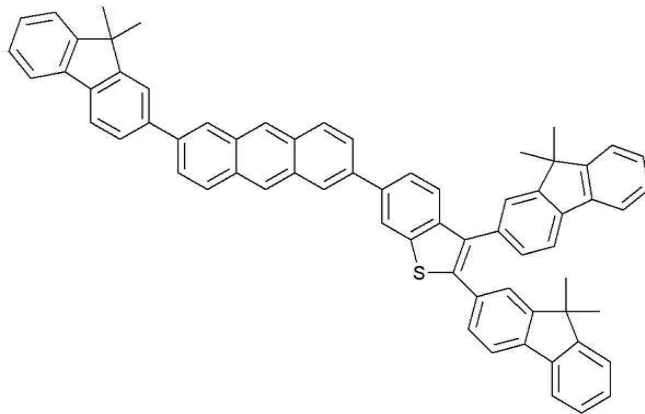
<75>

<76> <화학식 22>



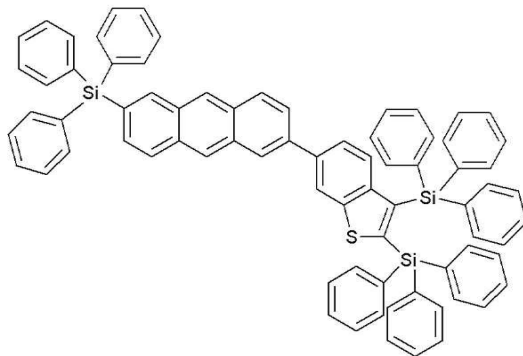
<77>

<78> <화학식 23>



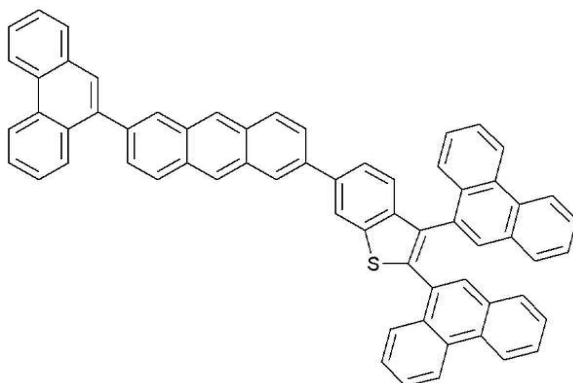
<79>

<80> <화학식 24>



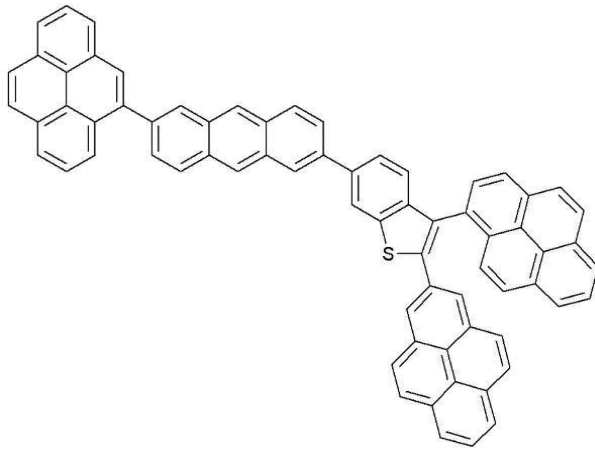
<81>

<82> <화학식 25>

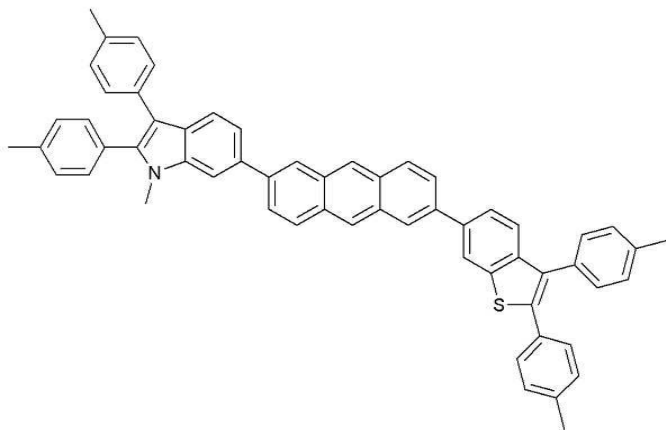


<83>

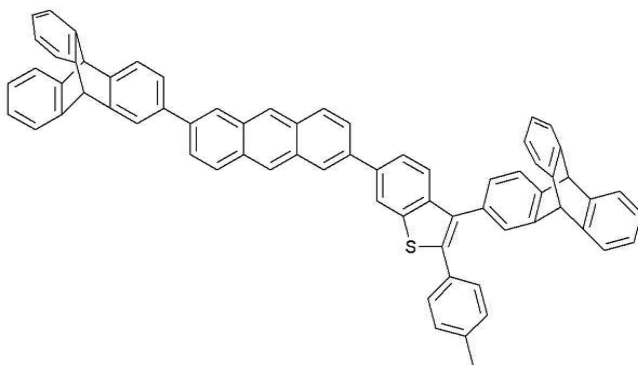
<84> <화학식 26>



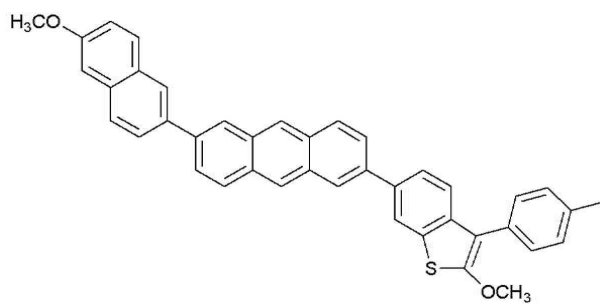
<85>
<86> <화학식 27>



<87>
<88> <화학식 28>

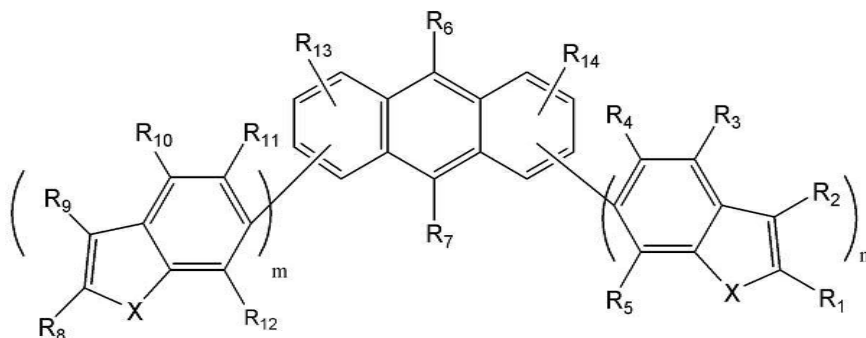


<89>
<90> <화학식 29>



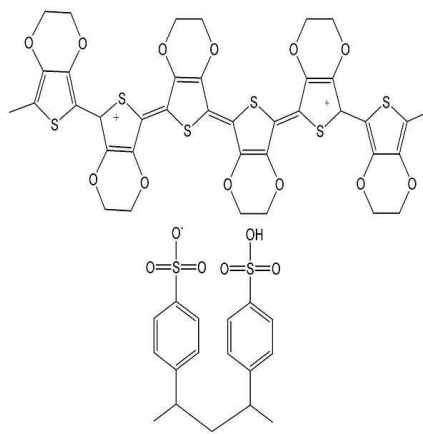
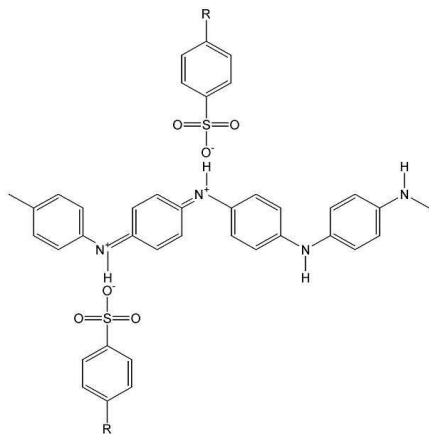
<91>

- <92> 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 따른 화합물은 통상의 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있으며, 상기 화합물의 보다 상세한 합성 경로는 하기 합성예의 반응식을 참조한다.
- <93> 본 발명의 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- <94> 제1전극;
- <95> 제2전극; 및
- <96> 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 개재된 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기막이 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다:
- <97> <화학식 1>



- <98>
- <99> 상기 화학식 1 중,
- <100> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기(단, R₁ 및 R₈의 경우 안트라센기는 제외함), 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀헤테로아릴기 또는 -N(Z₁)(Z₂) 또는 -Si(Z₃)(Z₄)(Z₅)이고, 상기 Z₁, Z₂, Z₃, Z₄ 및 Z₅는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀사이클로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₃₀헤테로사이클로알킬기이고;
- <101> X는 C(Z₆)(Z₇), N(Z₈), O, S, SO₂, Se, 또는 SeO₂이고, 상기 Z₆, Z₇ 및 Z₈은 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기 또는 C₁-C₂₀아릴기이며;
- <102> 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 0 또는 1이나 둘 다 0은 아니다.
- <103> 상기 화학식 1의 화합물은 유기 발광 소자의 유기막, 특히 발광층, 정공주입층 또는 정공수송층에 사용되기 적합하다.
- <104> 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는, 용액 도포법으로 제조할 경우 유기막의 안정성이 떨어지는 종래의 유기 전계 발광 소자의 경우와 달리, 우수한 용해성과 열 안정성을 가지면서도 안정한 유기막의 형성이 가능한 유기 발광 화합물을 포함하여, 우수한 구동 전압 및 색순도 등의 향상된 발광 특성을 제공할 수 있다.
- <105> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 정공저지층, 전자저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.
- <106> 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극으로이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 상기 발광층, 정공주입층 및 정공수송층 중 하나 이상은 본 발명을 따르는 유기 발광 화합물을 포함할 수 있다.

- <107> 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 발광층은 적색, 녹색, 청색 또는 백색을 포함하는 인광 또는 형광 도펀트 또는 호스트를 포함할 수 있다. 이 중, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb 및 Tm으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 유기금속화합물일 수 있다.
- <108> 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- <109> 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- <110> 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- <111> 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <112> 스핀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <113> 상기 정공주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA(Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS(Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.

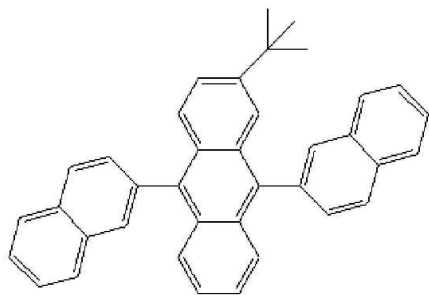


- <114>
- <115> Pani/DBSA PEDOT/PSS

- <116> 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <117> 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중

에서 선택된다.

- <118> 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 화합물일 수 있다. 또는, 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등과 같은 공지된 정공수송 물질을 사용할 수 있다.
- <119> 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <120> 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- <121> 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 이 때, 화학식 1의 화합물에 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있거나, 공지의 도펀트 재료와 함께 사용될 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 등을 사용할 수 있다. 도펀트 재료의 경우, 형광 도펀트로서는 DPAVBi, 이데미츠(Idemitsu)사에서 구입 가능한 IDE102, IDE105 및 하야시바라사에서 구입 가능한 C545T 등을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로서는 적색 인광 도펀트 PtOEP, UDC사의 RD 61, 녹색 인광 도펀트 Ir(PPy)3(PPy=2-phenylpyridine), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic, UDC사의 적색 인광 도펀트 RD 61 등을 사용할 수 있다. 하기 화학식 30은 호스트로 사용 가능한 TBADN의 구조를 나타낸다.
- <122> <화학식 30>



- <123>
- <124> 도핑 농도는 특별히 제한되지 않으나 통상적으로 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.
- <125> 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <126> 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 정공저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 사용가능한 공지의 정공저지재료, 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트론 유도체, BCP 등을 들 수 있다.
- <127> 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- <128> 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스핀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 상기 전자수송층 재료는 전자주입전

극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, BaIq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있다.

<129> 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

<130> 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

<131> 전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

<132> 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다.상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

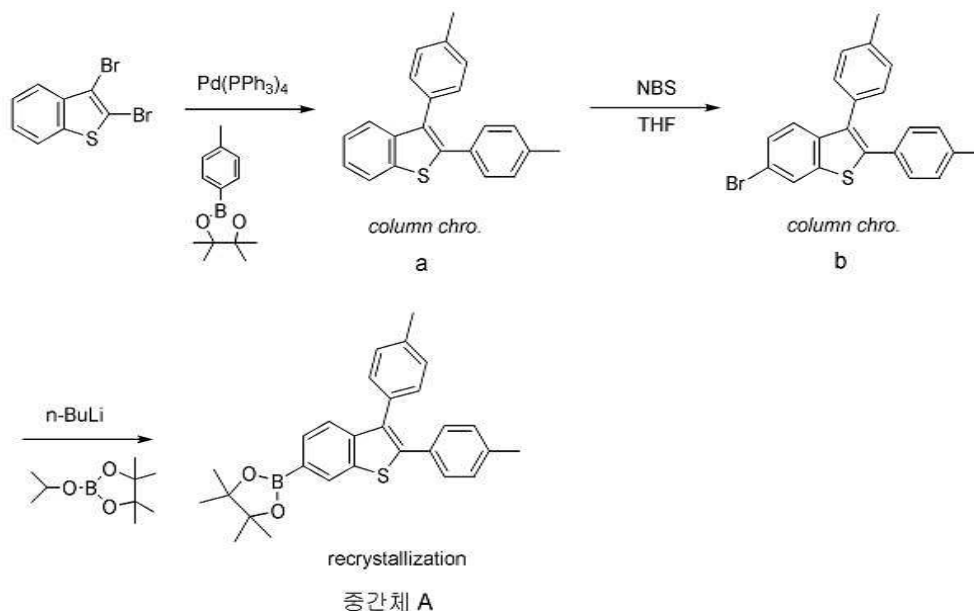
<133> 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성에 사용되는 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

<134> 이하에서, 본 발명을 따르는 화학식 2 내지 8의 구조식을 갖는 화합물 2 내지 8의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<135> 실시예

<136> 합성에 1-화합물 2의 합성

반응식 1



<137>

<138> 2,3-디-톨일-벤조[b]티오펜(2,3-Di-p-tolyl-benzo[b]thiophene) (a)의 합성

<139> 아르곤기체 하에서 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 2,3-디브로모-벤조[b]티오펜 3.0g (10.27mmol), p-톨일보로닉 산 4.89g (35.95mmol), Na₂CO₃ 2.39g (22.59mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄) 0.36g (0.31mmol) 을 넣고 THF와 물을 각각 5ml, 2.2ml 넣고 85℃에서 2시간 동안 환류시켰다. 용액의 색이 진한 갈색으로 변하는 것을 확인한 후 물을 첨가하고 에틸아세테이트로 추출하였다. 그 후 추출해 낸 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조시켜 여과하고 용매를 제거하였다. 소량의 톨루엔에 녹여 관 크로마토그래피(실리카, 헥

산)로 분리하여 얻은 고체를 톨루엔과 메탄올로 재결정하여 흰색의 고체 2.8g (수율 87%)을 얻었다.

<140> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 7.80 (d, 2H), 7.64-7.49 (m, 8H), 7.43-7.39 (m, 4H), 7.38 (d, 1H), 7.34 (d, 1H)

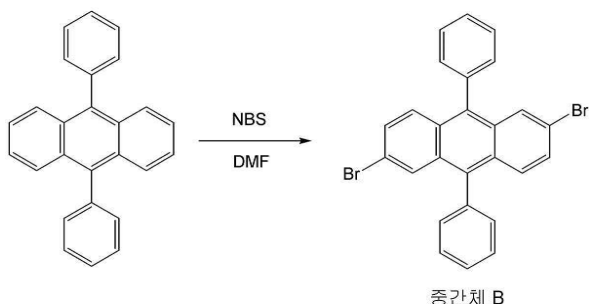
<141> 6-브로모-2,3-디-p-톨일-벤조[b]티오펜(6-Bromo-2,3-di-p-tolyl-benzo[b]thiophene (b)의 합성

<142> 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 2,3-디-톨일-벤조[b]티오펜 2.5g (7.9mmol), NBS 14g (79mmol)을 THF 200ml에 녹여 1시간 동안 교반한 후 물 100ml를 첨가하여 반응을 종결하여 추출하였다. 흰색의 고체를 3g (수율 85%)을 얻었다.

<143> 2-(2,3-디-p-톨일-벤조[b]티오펜-6-일)-4,4,5,5-테트라메틸-1[1,3,2]디옥사보롤란(2-(2,3-Di-p-tolyl-benzo[b]thiophen-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1[1,3,2]dioxaborolane) (중간체 A)의 합성

<144> 아르곤기체 하에서 500ml 둥근 바닥 플라스크에 6-브로모-2,3-디-p-톨일-벤조[b]티오펜 5g (12.75mmol)을 THF 150ml에 녹인 후 -78°C 에서 n-BuLi 2.5M(헥산) 6.12ml (15.31mmol)를 첨가하였다. 그 후 -78°C 에서 2시간 동안 교반하고 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 3.4ml (16.58mmol)을 첨가하여 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 다음 물 50ml를 첨가하여 반응을 종결하고 브린(brine)과 메틸렌클로라이드로 추출하였다. 추출해 낸 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조시켜 여과하고 용매를 제거하였다. 크로마토그래피(실리카, 헥산)로 불순물을 제거한 후 전개 용매의 극성을 높여 흰색의 고체를 4.8g (수율 79%)얻었다.

반응식 2



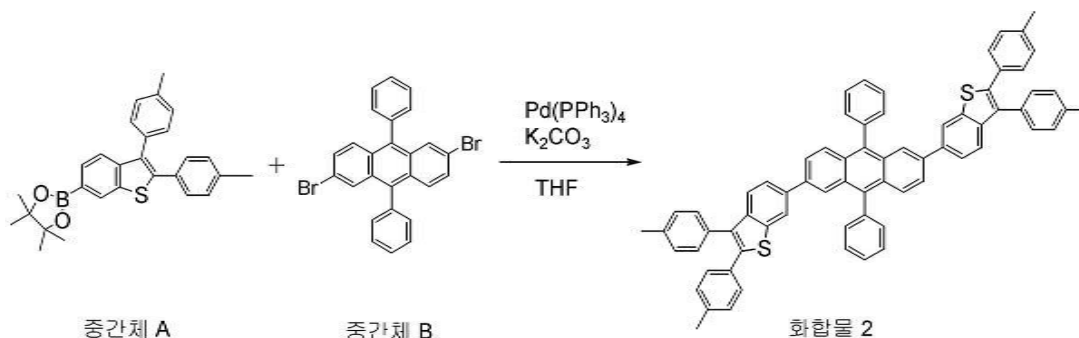
<145>

<146> 2,6-디브로모-9,10-디페닐-안트라센(2,6-Dibromo-9,10-diphenyl-anthracene) (중간체 B)의 합성

<147> 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 9,10-디페닐-안트라센(9,10-Diphenyl-anthracene) 3.0g (9.2 mmol), NBS 8.2g (46 mmol)을 DMF 60 ml에 녹여 3시간 동안 교반한 후 물 30ml를 첨가하여 반응을 종결하고, 브린(brine)과 메틸렌클로라이드로 추출한다. 추출해 낸 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조시켜 여과하고 용매를 제거한다. 얻은 고체를 헥산으로 재결정하고 THF에 녹여 관 크로마토그래피(실리카, 헥산과 메틸렌클로라이드)로 분리하여 황색의 고체 1.4g (수율 32%)을 얻었다.

<148> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 7.80 (d, 2H), 7.64-7.49 (m, 8H), 7.43-7.39 (m, 4H), 7.38 (d, 1H), 7.34 (d, 1H)

반응식 3



<149>

<150> 화합물 2의 합성

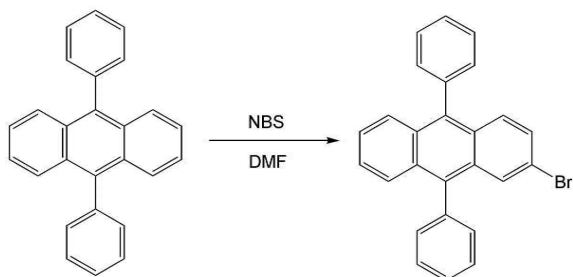
<151> 아르곤기체 하에서 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체 B 1.8g (3.7mmol), 중간체 A 4.0g

(9.25mmol), K_2CO_3 0.86g (8.14mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.21g (0.185mmol)을 넣고 THF와 물을 넣고 85℃에서 12시간 동안 환류 시킨다. 메틸렌클로라이드로 추출한 후, 추출해 낸 유기층을 마그네슘설페이트로 건조시켜 여과하고 용매를 증발시켰다. 얻은 고체를 관 크로마토그래피(실리카, 헥산-디에틸에테르)로 분리하여 노란색의 고체 3.0g, 화합물 2 (수율, 86%)를 얻었다.

<152> 1H -NMR ($CDCl_3$, 300MHz): 7.47-8.01 (m, 17H), 6.98-7.32 (m, 21H), 2.7-2.39(d, 12H)

<153> 합성예 2- 화합물 3의 합성

반응식 4



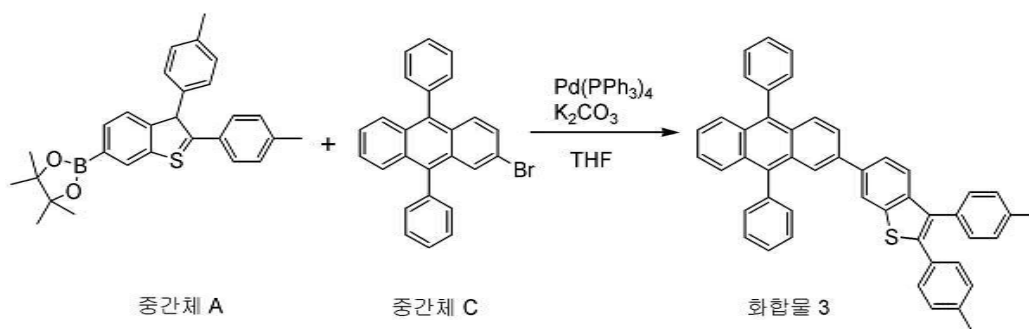
중간체 C

<154>

<155> 2-브로모-9,10-디페닐-안트라센(2-Bromo-9,10-diphenyl-anthracene) (중간체 C)의 합성

<156> 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 9,10-디페닐-안트라센(9,10-Diphenyl-anthracene) 3g (9.5mmol), NBS 8.2g (46mmol)을 DMF 100ml에 녹여 3시간 동안 교반한 후 물 50ml를 첨가하여 반응을 종결하고, 브린(brine)과 메틸렌클로라이드로 추출한다. 추출해 낸 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조시켜 여과하고 용매를 제거한다. 얻은 고체를 헥산으로 재결정하고 THF에 녹여 관 크로마토그래피(실리카, 헥산)로 분리하여 황색의 고체 1.4g (수율 32%)을 얻었다.

반응식 5



중간체 A

중간체 C

화합물 3

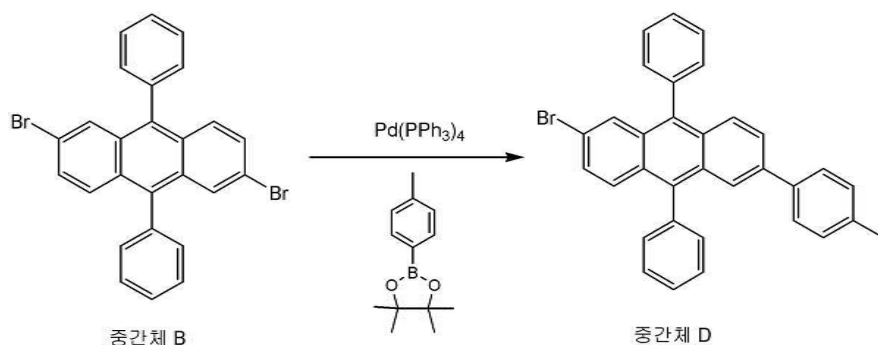
<157>

<158> 화합물 3의 합성

<159> 상기 중간체 C 1.8g(3.8 mmol)를 THF 100ml에 용해시킨 다음, 중간체 A 2.0g(3.8mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.21g (0.185mmol), K_2CO_3 8mmol을 톨루엔 30ml와 물 4ml에 용해시켜 첨가한 후, 환류온도에서 12시간 동안 교반하였다. 상온까지 냉각시킨 후 디에틸에테르 100ml를 첨가하고, 물 100ml로 2회 세척하고, 유기층을 수거하여 무수 마그네슘설페이트로 건조시킨 다음, 용매를 증발시켜, 조생성물을 얻은 다음, 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리 정제한 후, 재결정하여 3g의 화합물 2(수율 85%)를 얻었다.

<160> 합성예 3 - 화합물 4의 합성

반응식 6

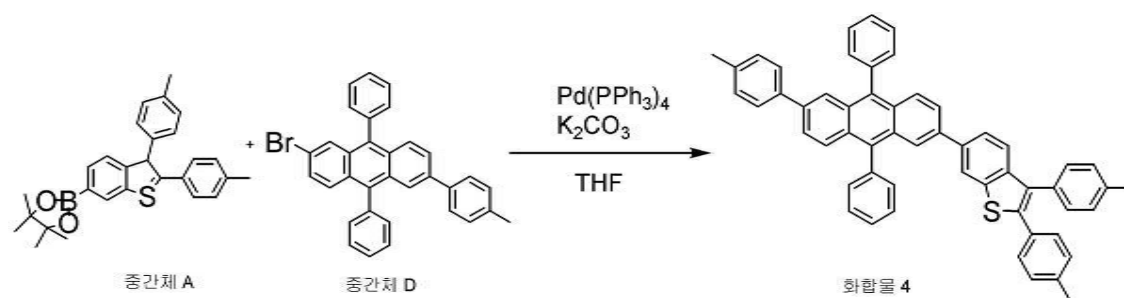


2-브로모-9,10-디페닐-6-p-톨일-안트라센(2-Bromo-9,10-diphenyl-6-p-tolyl-anthracene) (중간체 D)의 합성

아르곤기체 하에서 500 ml 둥근 바닥 플라스크에 중간체B 1.8g(3.7mmol), 4,4,5,5-테트라메틸-2-p-톨일-[1,3,2]디옥사보롤란 0.5g(3.7mmol), K₂CO₃ 0.86g(8.14mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.21g(0.185mmol)을 넣고 THF와 물을 넣고 85 °C에서 12시간 동안 환류 시킨다. MC로 추출한 후, 추출해 낸 유기층을 MgSO로 건조시켜 여과하고 용매를 evaporation 한다. 얻은 고체를 관 크로마토그래피 (silica, hexane-diethyl ether)로 분리하여 노란색의 고체 3.0g, 화합물 2 (수율, 86%)을 얻었다.

화합물 4의 합성

반응식 7

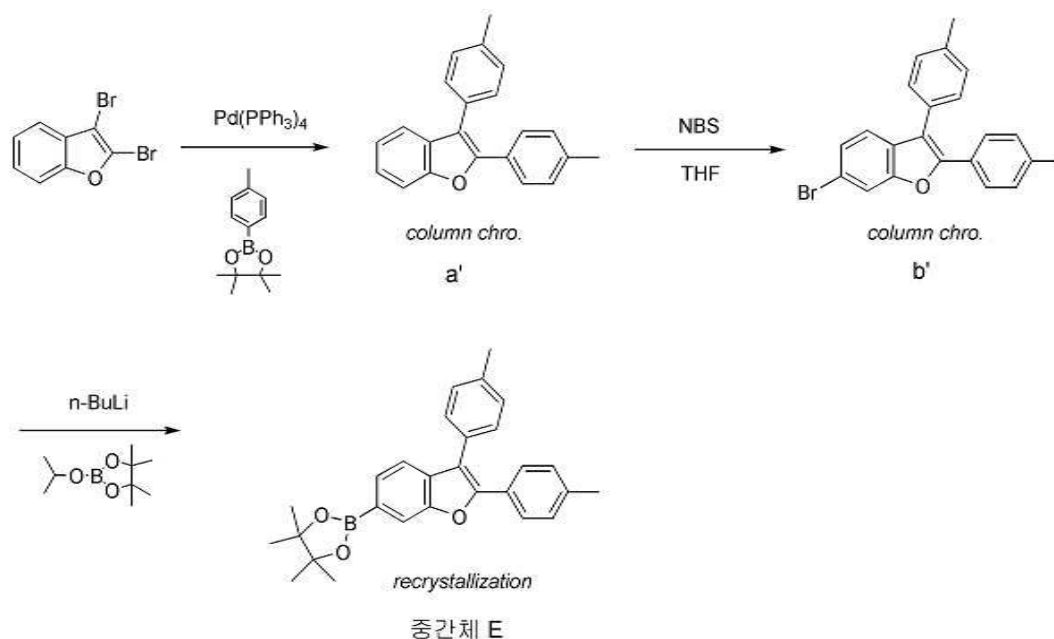


상기 중간체 D 1.89g(3.8 mmol)를 THF에 용해시킨 다음, 중간체 A 2.0g(3.8 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.21mg(0.185 mmol), K₂CO₃ 8mmol을 톨루엔과 물에 용해시켜 첨가한 후, 환류온도에서 12시간 동안 교반하였다. 상온까지 냉각시킨 후 디에틸에테르 100ml를 첨가하고, 물 100ml로 2회 세척하고, 유기층을 수거하여 무수 마그네슘숴이트로 건조시킨 다음, 용매를 증발시켜, 조생성물을 얻은 다음, 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리 정제한 후, 재결정하여 2.9mg(수율 83%)의 화합물 4를 얻었다.

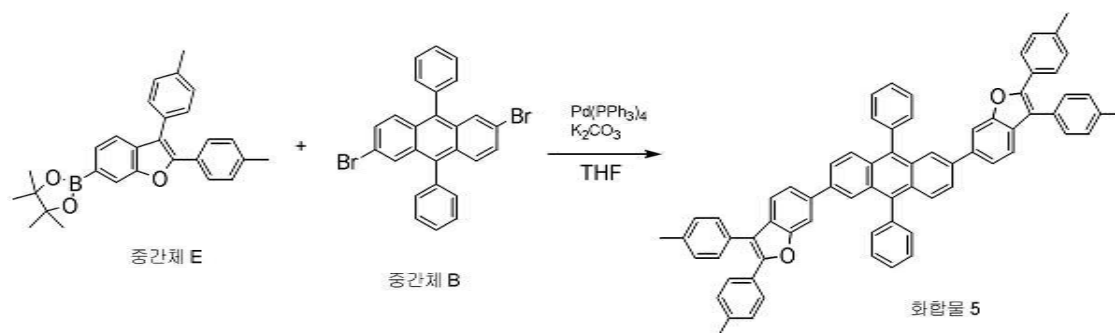
합성에 4 - 화합물 5의 합성

합성에 1에서의 출발물질로서 2,3-디브로모-벤조[b]티오펜 대신에 2,3-디브로모-벤조퓨란(2,3-Dibromo-benzofuran)을 사용하여 아래 반응식 8에 의하여 중간체 E (6-4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)-2,3-디-p-톨일-벤조퓨란)를 합성하고 다시 반응식 9에 의하여 화합물 5를 합성하였다. 구체적인 합성 방법은 합성에 1과 같다.

반응식 8



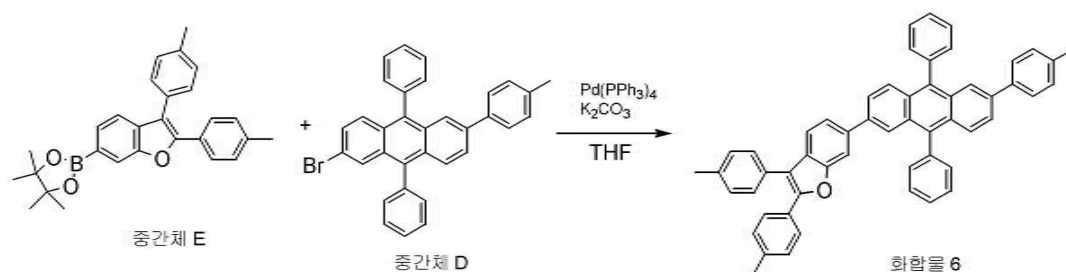
반응식 9



합성예 5 - 화합물 6의 합성

상기 반응식 8에 의하여 합성된 중간체 E를 중간체 D와 반응식 10에 의하여 반응시켜 화합물 6을 합성하였다. 구체적인 합성 방법은 합성예 3과 같다.

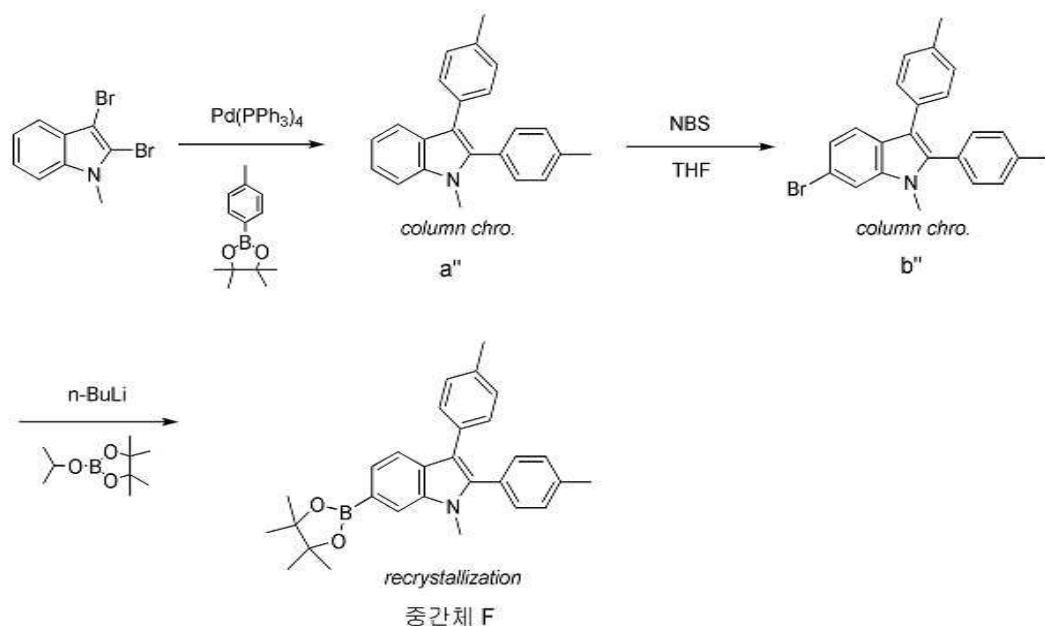
반응식 10



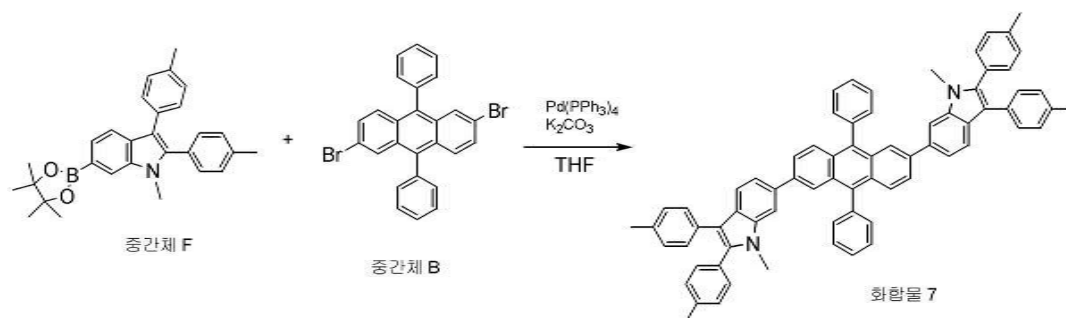
합성예 6 - 화합물 7의 합성

합성예 1에서의 출발물질로서 2,3-디브로모-벤조[b]티오펜 대신에 2,3-디브로모-1-메틸-1H-인돌(2,3-Dibromo-1-methyl-1H-indole)을 사용하여 아래 반응식 11에 의하여 중간체 F (1-Methyl-6-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-2,3-di-p-tolyl-1H-indole)을 합성하고 다시 반응식 12에 의하여 화합물 7를 합성하였다. 구체적인 합성 방법은 합성예 1과 같다.

반응식 11

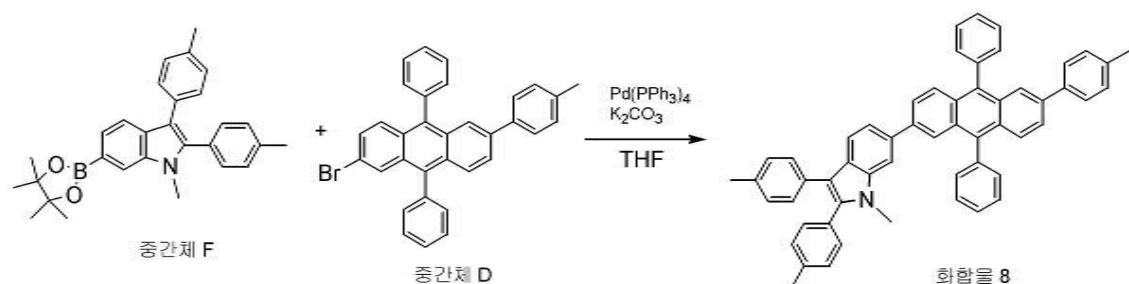


반응식 12



합성예 7 - 화합물 8의 합성

상기 반응식 11에 의하여 합성된 중간체 F를 중간체 D와 반응식 13에 의하여 반응시켜 화합물 8을 합성하였다. 구체적인 합성 방법은 합성예 3과 같다.



평가예 1 - 화합물의 열 안정성 평가

상기 화합물 2 내지 화합물 6의 열 안정성은 각 화합물의 T_g (유리 전이 온도) 및 T_d (융점)을 측정할 수 없는 관계로 T_d (열분해온도)를 측정하여 평가하였다. T_d 는 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)를 이용하여 상온으로부터 시작하여 800°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하면서 각 화합물의 분해가 일어나는 온도를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

<183>

화합물 No.	T _d (°C)
화합물 2	489.4
화합물 3	409.3
화합물 4	415.2
화합물 5	490.0
화합물 6	415.5

<184>

상기 표 1의 결과로부터 본 발명을 따르는 화합물은 유기 발광 소자에 적합한 열 안정성을 갖추고 있음을 알 수 있다.

<185>

평가예 2 : 화합물의 발광 특성 평가

<186>

화합물의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 화합물의 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 화합물 2를 톨루엔에 0.2mM의 농도로 희석시켜, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이를 화합물 3 내지 4에 대하여 반복하였다. 한편, 화합물 2 내지 4를 톨루엔에 10mM 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터(Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

<187>

화합물 No.	최대흡수파장(nm)	최대 PL 파장(nm)
화합물 2	345	451
화합물 3	344	448
화합물 4	344	448

<188>

상기 표 2의 결과로부터 본 발명을 따르는 화합물은 유기 발광 소자에 적용되기 적합한 발광 특성을 가짐을 알 수 있다.

<189>

실시예 1

<190>

화학식 30의 화합물(TBADN)을 발광층의 호스트로 사용하고, 화합물 2를 발광층의 호스트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/PEDOT(500Å)/화합물 2_호스트 TBADN (480Å)/Alq₃(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å).

<191>

애노드는 15Ω/cm² (1000Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 아세톤 이소프로필 알콜과 순수물 속에서 각 15분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 Bayer사의 PEDOT-PSS (AI4083)을 코팅하여 110℃에서 5분 동안 대기중에서 열처리하고 200℃에서 5분 동안 질소 분위기에서 열처리하여 500Å의 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 상부에, 호스트 화합물 30 (TBADN) 0.1g과 도펀트 화합물 2 0.05g을 혼합한 혼합물(상기 화학식 30 100중량부 당 상기 화합물 2의 화합물은 5중량부임)을 스핀 코팅한 다음 100℃로 30분 동안 열처리하여, 480Å 두께의 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq₃ 화합물을 200Å의 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 1이라고 한다.

<192>

실시예 2

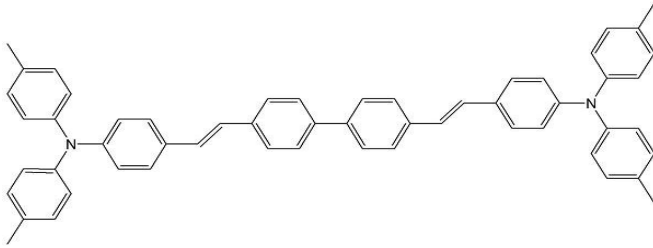
<193>

상기 실시예 1 중, 호스트로서 도펀트를 사용하지 않고 화합물 3만을 발광층으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO/PEDOT(500Å)/화합물 3(480Å)/Alq₃(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 2라고 한다.

<194>

비교예 1

<195> 상기 실시예 1 중, 도판트로서 화합물 3 대신 하기 화학식 31의 구조를 갖는 화합물 31을 이용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, ITO/PEDOT(500 Å)/화합물 30_호스트 TBADN (480 Å)/Alq3(200 Å)/LiF(10 Å)/Al(2000 Å)의 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 3이라고 한다.



<196>

<197> <화학식 31>

<198> 평가예 4 : 샘플 1, 2 및 3의 특성 평가

<199> 샘플 1, 2 및 비교 샘플 3에 대하여, PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 구동전압, 색 순도, 효율을 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

<200>

샘플 No.	Turn on 전압(V)	CIE 색좌표 ($\sim 100\text{cd/m}^2$)	효율(cd/A)
1	3.0	(0.15, 0.15)	4.5V에서 5.75
2	2.8	(0.15, 0.15)	4.0V에서 5.45
3	3.4	(0.15, 0.27)	5.4V에서 4.16

<201> 상기 표 4로부터 본 발명을 따르는 샘플 1 및 2는 우수한 전기적 특성을 가짐을 알 수 있다.

<202> 또한, 도 2는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 일 구현예를 이용하여 형성된 실시예 1 및 비교예 1의 필름의 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다. 도 2로부터 본 발명에 따르는 화합물 2를 사용한 경우에 있어서 도판트로서 TBADN 만을 사용한 경우에 비하여 흡수파장이 장파장 쪽으로 이동함으로써 색순도가 향상됨을 알 수 있다.

발명의 효과

<203> 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 화합물은 용해성이 우수할 뿐만 아니라 우수한 발광 특성 및 열 안정성을 갖는다. 따라서, 본 발명을 따르는 화합물을 이용하면 낮은 구동전압, 우수한 색순도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이다.

<2> 도 2는 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 일 구현예를 이용하여 형성된 실시예 1 및 비교예 1의 필름의 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

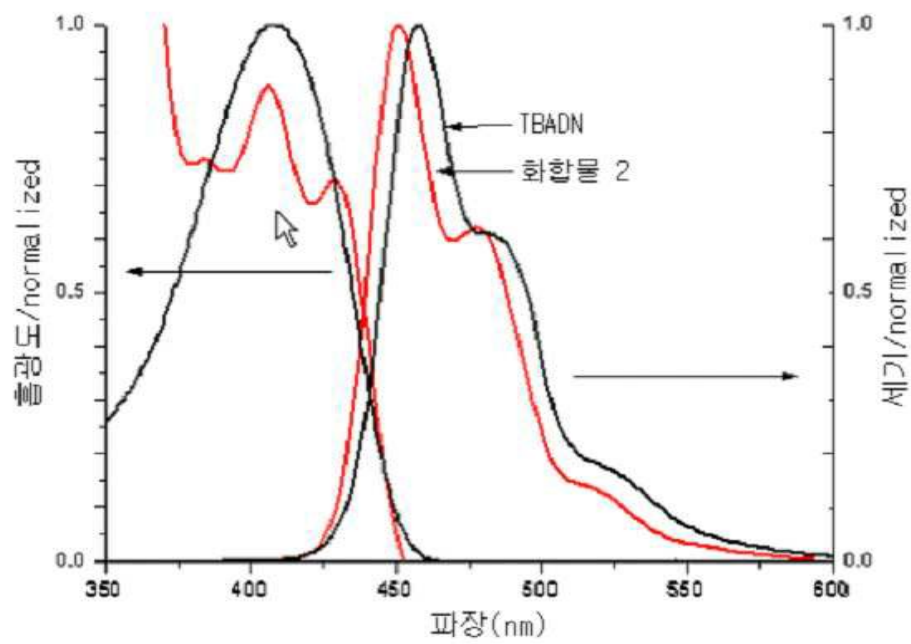
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공저지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면2



专利名称(译)	有机发光化合物和具有该有机发光化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020070112653A	公开(公告)日	2007-11-27
申请号	KR1020060045811	申请日	2006-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
[标]发明人	KIM MYEONG SUK 김명숙 SHIN DONG WOO 신동우 PAEK WOON JUNG 백운중 CHOI BYOUNG KI 최병기 KWON O HYUN 권오현 HAN EUN SIL 한은실		
发明人	김명숙 신동우 백운중 최병기 권오현 한은실		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0072 C09K2211/1029 H01L51/0059 C09K2211/1092 Y10S428/917 H01L51/0052 H01L51/0094 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0074 H01L51/0073 H01L51/0037 C09K2211/1088 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0081		
其他公开文献	KR101320382B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及下述化学式1所示的有机发光化合物及包含其的有机发光装置：003c#化学式10 03e#化学式1，R 1，R 2，R 3，R 4，R在图5中，R 6，R 7，R 8，R 9，R 10，R 11，R 12，R 13，R 14，m和n是指本发明的细节。如果使用该化合物，则可以获得具有色纯度，驱动电压低，耐热性优异的优异效率和有机发光装置。有机发光化合物，有机发光器件和发光层。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공주입층
제1전극

