



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0012411  
(43) 공개일자 2008년02월12일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07D 251/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0073152

(22) 출원일자 2006년08월03일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

동우 화인켄 주식회사

전북 익산시 신흥동 740-30호

(72) 발명자

김기용

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인  
켄 평택연구소

김상동

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인  
켄 평택연구소

김세훈

경기 평택시 포승면 포승국가공단 1177 동우화인  
켄 평택연구소

(74) 대리인

진천용, 정종욱, 조현동

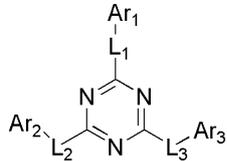
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 헤테로고리 화합물, 이를 포함하는 유기전기발광소자용재료, 및 유기전기발광소자

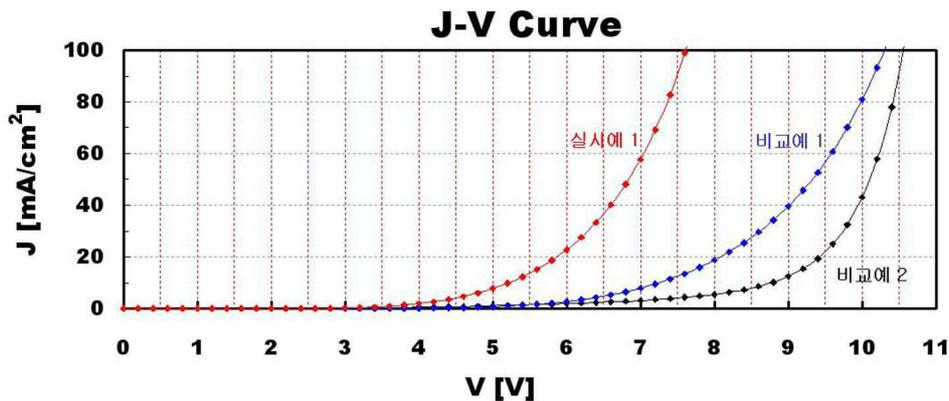
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기전기발광소자용 재료, 및 유기전기발광소자에 관한 것이다. 본 발명의 헤테로고리 화합물을 유기전기발광소자의 유기 화합물층 중 1층 이상에, 특히 전자수송층에 이용함으로써 전류밀도의 특성이 크게 향상되어 저전압에서도 고효율의 유기전기발광소자를 얻는 것이 가능하다.

(화학식 1)



대표도 - 도2

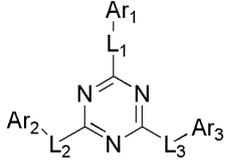


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물.

(화학식 1)



(상기 화학식 1의 L1, L2, L3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF<sub>3</sub>기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기, 또는 헤테로아릴렌기이고, Ar1, Ar2, Ar3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF<sub>3</sub>기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 또는 수소이다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 L1, L2, L3 중 적어도 하나는 헤테로아릴렌기인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

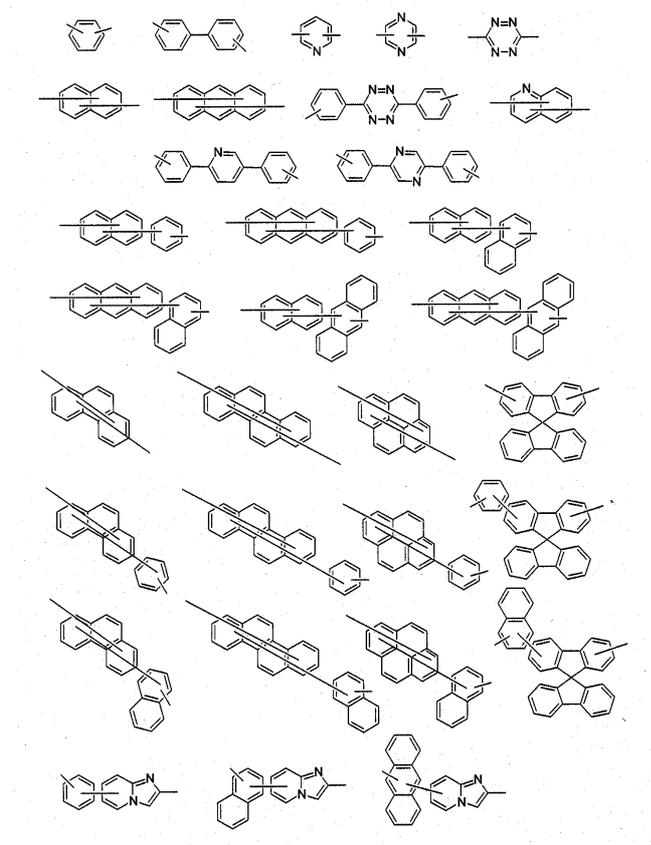
**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 헤테로아릴렌기는 피리딘일렌기, 퀴놀린일렌기 또는 플루오렌일렌기가 포함된 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

**청구항 4**

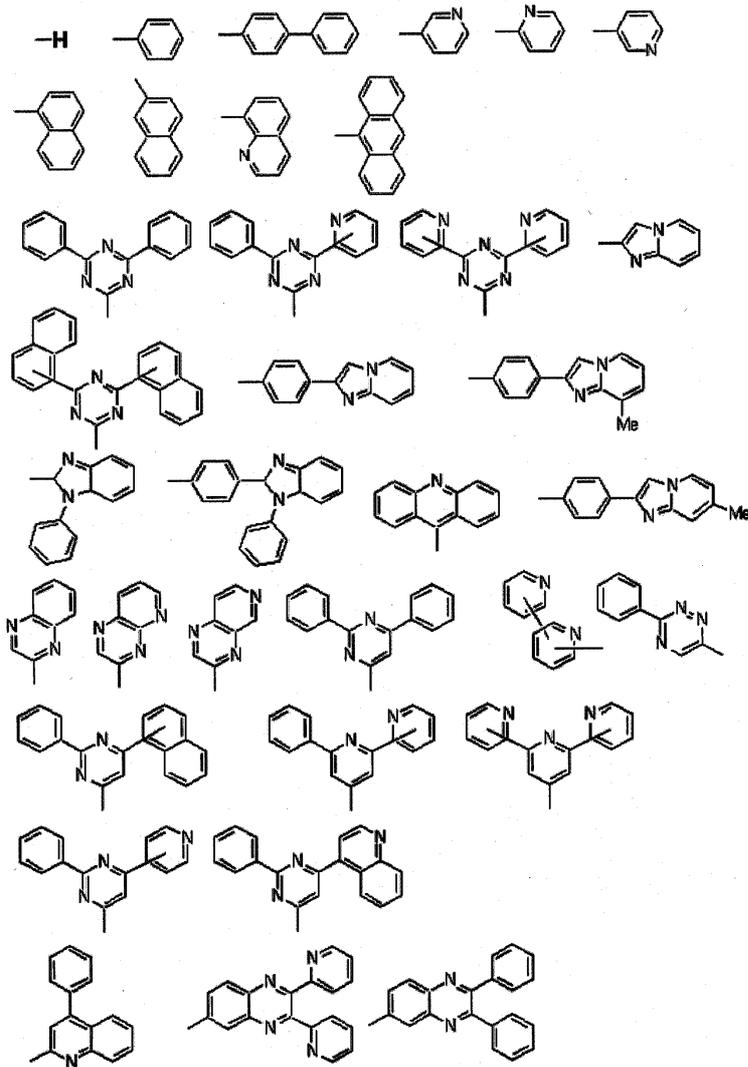
제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 L1, L2, L3는 독립적으로 하기의 화학식들로 표현되는 치환기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

(하기의 화학식은 수소의 위치에 불소, 염소, 알킬기 또는 CF<sub>3</sub>기로 일부 또는 전부 치환된 것도 포함한다.)



**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 Ar1, Ar2 및 Ar3는 독립적으로 하기의 화학식들로 표현되는 치환기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.



**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기전기발광소자용 재료.

**청구항 7**

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함한 다수의 유기화합물층을 구비한 유기전기발광소자에 있어서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 헤테로고리 화합물이 상기 다수의 유기화합물층 전부 또는 일부에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 유기화합물층에는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층 중 적어도 하나가 포함되며, 상기 헤테로고리 화합물이 상기 발광층, 전자주입층 및 전자수송층 중 적어도 하나에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 전자주입층 및 전자수송층 중 적어도 하나의 층은 환원성 도펀트를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 환원성 도펀트는, 알칼리금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼

리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기착체, 알칼리 토금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 신규한 헥테로고리 화합물, 이를 포함하는 유기전기발광소자용 재료, 및 유기전기발광소자에 관한 것이다. 특히 유기 EL 소자의 구성 성분으로서 트리아진을 기본 골격으로 하는 질소 함유 복소환 유도체가 유기 EL 소자에서 전자수송재료로 사용시 높은 전류 밀도에 의해 고효율 및 저구동전압이 가능한 새로운 전자 주입 수송층 및 이를 이용한 유기전기발광소자에 관한 것이다.
- <9> 전기 발광 소자는 고체 형광성 물질의 전기 발광을 이용한 발광 디바이스로 정의되며, 현재 무기계 재료를 발광체로 이용한 무기물 전기 발광 소자가 실용화 되어 있다. 그러나 무기물 전기 발광 소자는 발광에 필요한 전압이 100V 이상으로 높고 청색 발광이 어렵기 때문에 RGB 삼원색에 의한 풀 컬러화가 곤란하다. 이러한 무기물 전기 발광 소자의 단점을 극복하기 위해 유기 재료를 이용한 전기 발광 소자에 관한 연구도 오래 기간에 걸쳐 검토가 진행되어 왔으나, 발광 효율이 낮아 실용화 연구에 있어서는 문제가 되고 있다.
- <10> 유기 발광 소자는 단분자 또는 고분자로 이루어진 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 여기자를 형성하고, 형성된 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 원리를 이용한 것으로 1987년 Kodak사의 Tang에 의해 유기 재료를 정공 수송층과 발광층의 2층으로 나눈 기능 분리형의 적층 구조를 갖는 유기전기발광 소자가 제안되었다. 이후로 유기전기발광소자와 관련하여 기능 분리형의 적층 구조를 갖는 유기전기발광소자에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 유기전기발광소자는 서서히 개량되고 있지만, 더 저전압에서의 고발광 휘도 및 고발광 효율이 요구되고 있다.
- <11> 이러한 문제를 해결하기 위해, 벤즈이미다졸 구조를 갖는 화합물을 발광 재료로서 이용한 소자가 개시되어 있고, 또한 벤즈이미다졸 고리 및 안트라센 골격을 갖는 화합물이 기재되어 있다. 그러나 이들 화합물을 이용한 유기전기발광소자보다도 한층 더 발광 휘도 및 발광 효율이 양호한 것이 요망되고 있다.
- <12> 일반적인 유기전기발광소자의 구조는 도면 1에서 보여주는 바와 같이 기판(1), 양극(2), 정공을 양극으로부터 받아들이는 정공주입층(3), 정공을 이송하는 정공수송층(4), 정공과 전자가 결합하여 빛을 내는 발광층(5), 전자를 음극으로부터 받아들여 발광층으로 전달하는 전자수송층(6) 및 음극(7)으로 구성되어 있다. 두 전극 사이의 유기물 박막층들은 진공증착법 또는 스펀코팅, 잉크젯 프린팅, 롤코팅 등의 방법으로 형성되며, 음극으로부터 전자의 효율적인 주입을 위해 별도의 전자주입층을 삽입하는 경우도 있다.
- <13> 본 발명과 관련된 전자수송재료에 있어서 종래의 전자수송층용 유기 단분자 물질로는 전자에 대한 안정도와 전자이동 속도가 상대적으로 우수한 유기금속착체들이 좋은 후보가 되고 있다. 그 중에서 안정성이 우수하고 전자친화도가 큰 Alq3가 가장 우수한 것으로 보고되어 왔으나, 청색 발광 소자에 사용할 경우 엑시톤 디퓨전에 의한 발광 때문에 색순도가 떨어지는 문제점이 있다. 또한 종래에 공지된 전자 수송용 물질로는 산요사에서 발표한 플라본(Flavon) 유도체 또는 치소사의 게르마늄 및 실리콘시클로펜타디엔 유도체 등이 알려져 있다.
- <14> 이러한 전자수송층을 포함한 상기의 도 1의 각각의 층에 대한 적절한 유기 단분자 물질들을 이용한 유기전기발광소자는 발광수명이 짧고, 보존내구성 및 신뢰성이 낮은 문제점들을 가지고 있다. 이러한 원인으로서 유기물질의 물리, 화학적인 변화, 광화학적, 전기화학적 변화, 음극의 산화, 박리현상 및 유기화합물의 용융, 결정화, 열분해 현상들에 의한 것으로 알려져 있다.
- <15> 따라서 유기전기발광소자는 적절한 유기 단분자 물질의 구조를 변화시켜 임의의 발광색을 얻는 것이 가능하며 호스트/게스트 시스템에 의한 여러 가지 고효율의 유기전기발광소자들이 제안되고 있으나, 실용화 수준에서의 사용할 때 만족스러운 휘도 특성 및 수명, 내구성과 관련하여 개선해야 할 문제들이 남아 있다.

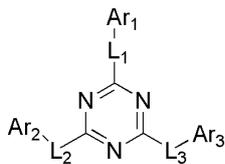
##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <16> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로,
- <17> 안정성 및 소자 수명의 향상과 특히 높은 전류 밀도에 의해 고효율 및 저구동전압이 가능한 전자 주입 수송층 등의 재료로서의 질소를 함유하는 헤테로고리 화합물들과 이를 이용한 유기전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <18> 또한, 열적 안정성을 가지고 있으면서 진공 증착 공정에 필요한 승화성을 갖는 물질 및 이를 이용한 유기전기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

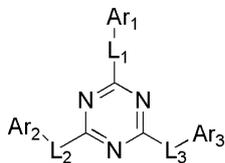
- <19> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <20> 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

<21> (화학식 1)



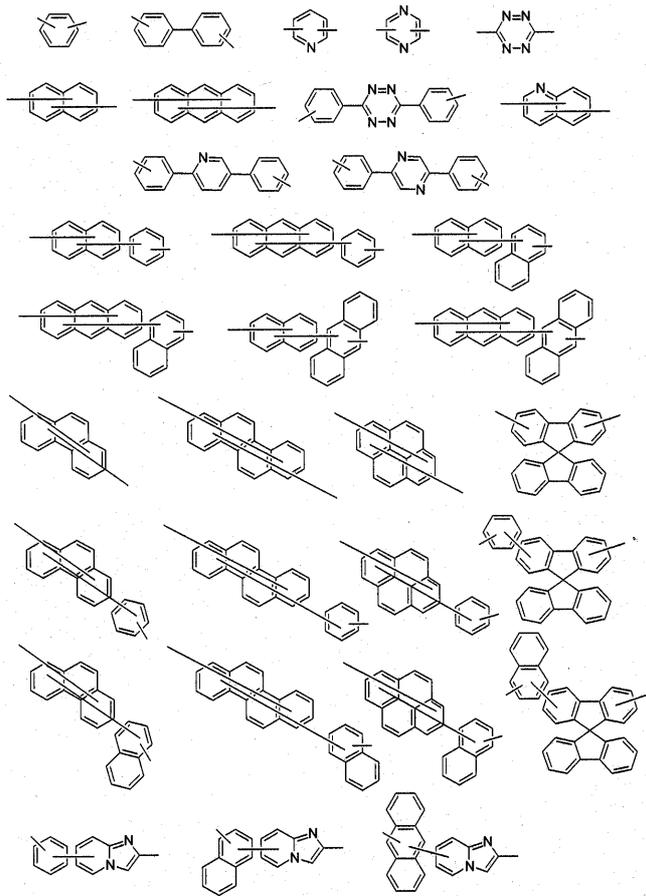
- <22>
- <23> (상기 화학식 1의 L1, L2, L3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF3기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기, 또는 헤테로아릴렌기이고, Ar1, Ar2, Ar3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF3기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 또는 수소이다.)
- <24> 또한, 상기 화학식 1의 L1, L2, L3 중 적어도 하나는 헤테로아릴렌기인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물을 제공한다.
- <25> 또한, 상기 헤테로아릴렌기는 피리딘일렌기, 퀴놀린일렌기 또는 플루오렌일렌기가 포함된 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물을 제공한다.
- <26> 본 발명은 또한, 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기전기발광소자용 재료를 제공한다.
- <27> 본 발명은 또한, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함한 다수의 유기화합물층을 구비한 유기전기발광소자에 있어서, 상기 헤테로고리 화합물이 상기 다수의 유기화합물층 전부 또는 일부에 함유되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자를 제공한다.
- <28> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <29> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

<30> (화학식 1)



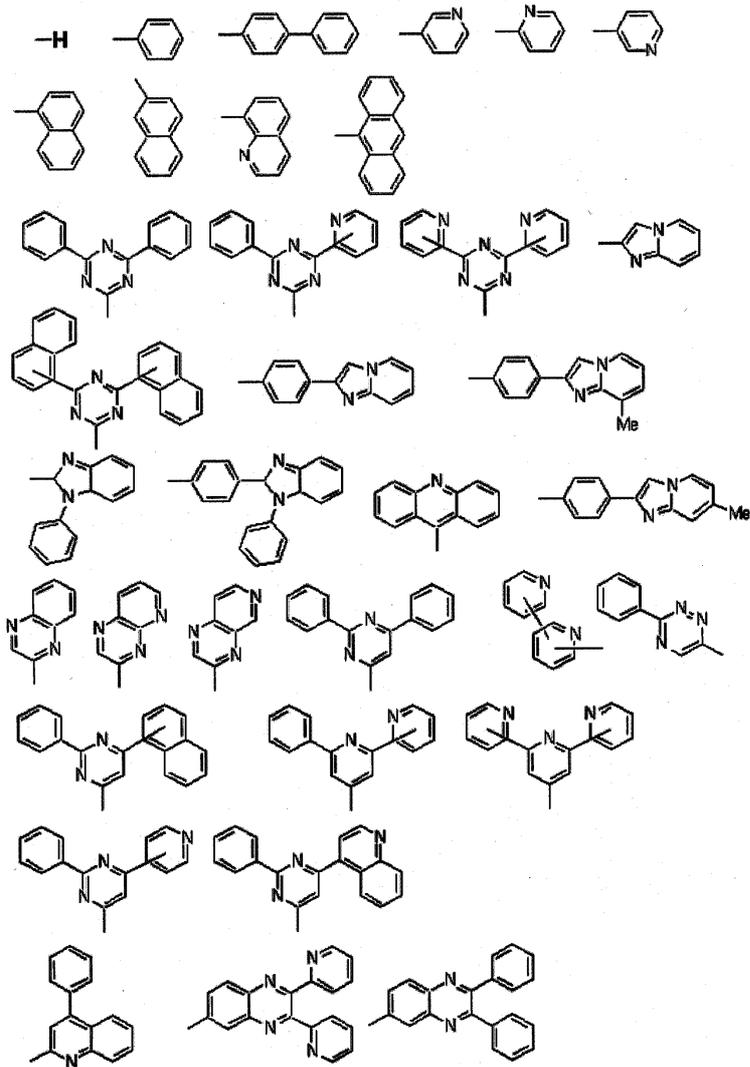
- <31>
- <32> 상기 화학식 1의 L1, L2, L3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF3기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기, 또는 헤테로아릴렌기이고, Ar1, Ar2, Ar3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF3기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기 또는 수소이다. 상기 헤테로아릴렌기란 아릴렌기에 질소, 산소, 황 등 적어도 하나의 헤테로원자가 포함된 것을 의미한다.
- <33> 특히, 상기 화학식 1의 L1, L2, L3 중 적어도 하나는 헤테로아릴렌기인 것이 바람직하다. 상기 헤테로아릴렌기는 제한되지 않으나, 피리딘일렌기, 퀴놀린일렌기, 또는 플루오렌일렌기를 포함하는 것이 좋다.

<34> 상기 화학식 1의 L1, L2, L3는 다음과 같은 군에서 선택되는 기면 더욱 바람직하다.



<35>

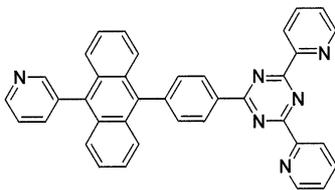
<36> 상기 화학식 1의 Ar1, Ar2, Ar3는 독립적이며, 불소, 염소, 알킬기 또는 CF<sub>3</sub>기로 수소가 일부 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4~30의 아릴렌기 또는 헤테로아릴렌기이다. 특히 다음과 같은 군에서 선택되는 기면 더욱 바람직하다.



<37>

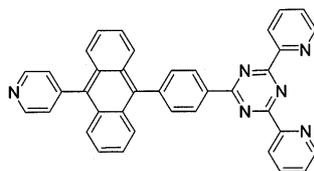
<38> 상기 화학식 1의 구체적인 예시 화합물로서 다음과 같은 하기의 화학식 2 내지 화학식 4의 화합물들을 들 수 있다. 다만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<39> (화학식 2)



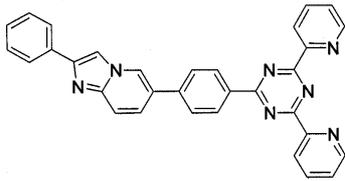
<40>

<41> (화학식 3)



<42>

<43> (화학식 4)



- <44>
- <45> 이하에서는 본 발명에 따른 유기전기발광소자용 재료 및 유기전기발광소자를 설명한다.
- <46> 본 발명은 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기전기발광소자용 재료를 제공한다. 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물이 함유된 유기전기발광소자용 재료이라면 모두 본 발명에 포함된다. 유기전기발광소자용 재료는 본 기술분야에서 잘 알려져 있으므로 자세한 설명을 생략하며(다만, 본 발명의 유기전기발광소자에 대한 설명에서 일례를 든다), 이들을 화학식 1의 헤테로고리 화합물과 혼합하여 이루어질 수 있으며 본 발명에 포함된다.
- <47> 본 발명의 헤테로고리 화합물을 유기전기발광소자의 유기 화합물 중 1층 이상에 함유함으로써 종래의 종래보다 저전압으로 고휘도, 고효율의 발광을 기대할 수 있다.
- <48> 본 발명의 헤테로고리 화합물은 유기전기발광소자의 발광 대역, 발광층 및/또는 전자수송층(전자주입층)에 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 질소 함유 헤테로환 유도체는 전자 주입 재료 및/또는 전자 수송 재료로서 사용되는 것이 바람직하다.
- <49> 본 발명에 따른 유기전기발광소자는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함한 다수의 유기화합물층을 구비한 유기전기발광소자에 있어서, 전술한 헤테로고리 화합물이 상기 다수의 유기화합물층 전부 또는 일부에 함유되는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 유기화합물층에는 발광층, 전자주입층 및 전자수송층 중 적어도 하나가 포함되며, 상기 헤테로고리 화합물이 상기 발광층, 전자주입층 및 전자수송층 중 적어도 하나에 함유되는 것을 특징으로 한다.
- <50> 여기서, 상기 전자주입층 및 전자수송층 중 적어도 하나의 층은 환원성 도펀트를 함유하는 것이 바람직하며, 상기 환원성 도펀트는, 알칼리금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 금속의 할로겐화물, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 토금속의 할로겐화물, 희토류 금속의 산화물, 희토류 금속의 할로겐화물, 알칼리 금속의 유기착체, 알칼리 토금속의 유기 착체 및 희토류 금속의 유기 착체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질인 것이 좋다.
- <51> 보다 구체적인 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.
- <52> 본 발명의 일실시예에 따른 유기전기발광소자는 기판, 양극, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 음극을 구비할 수 있다. 상기 전자수송층과 음극 사이에 전자주입층을, 양극과 정공수송층 사이에 정공주입층을 더 포함할 수도 있다.
- <53> 상기 유기화합물층이란 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 의미하며 상기 헤테로고리 화합물이 상기 층들 중 적어도 하나에 함유된다.
- <54> 상기 양극 재료의 예로는 ITO, IZO, 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 알루미늄 옥사이드, 및 티타늄 니트라이드 등의 금속 옥사이드 또는 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오피린, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오피린), 및 폴리페닐렌셀라가드 등의 전도성 중합체가 있다. 상기 양극(2)은 전술한 재료들 중 한 가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있다. 또한, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.
- <55> 본 발명의 정공주입층은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 PEDOT/PSS 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA)등의 물질을 5nm ~ 60nm 두께로 형성한다.
- <56> 상기 정공수송층은 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐(NPD)나

N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD) 등의 물질을 사용할 수 있다.

- <57> 상기 발광층은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나, (4,4'-비스(2,2-디페닐-에텐-1-일)디페닐(DPVBi), 비스(스티릴)아민(DSA)계, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(트리페닐실록시)알루미늄(III)(SA1q), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(파라-페놀라토)알루미늄(III)(BA1q), 비스(살렌)진크(II), 1,3-비스[4-(N,N-디메틸아미노)페닐-1,3,4-옥사디아조틸]벤젠(OXD8), 3-(비페닐-4-일)-5-(4-디메틸아미노)4-(4-에틸페닐)-1,2,4-트리아졸(p-EtTAZ), 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-터셔리-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 2,2',7,7'-테트라키스(비-페닐-4-일)-9,9'-스피로플루오렌(Spiro-DPVBI), 트리스(파라-터-페닐-4-일)아민(p-TTA), 5,5-비스(디메지틸보릴)-2,2-비티오펜(BMB-2T) 및 퍼릴렌(perylene) 등이 가능하다.
- <58> 또한, 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3), DCM1(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스티릴)-4H-피란), DCM2(4-디시아노메틸렌-2-메틸-6-(줄로리딘-4-일-비닐)-4H-피란), DCJT(4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTb(4-(디시아노메틸렌)-2-터셔리부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란), DCJTI(4-디시아노메틸렌)-2-아이소프로필-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로리딘-9-에닐)-4H-피란) 및 나일레드(Nile red), 루브렌(Rubrene) 등이 호스트 또는 도펀트로 사용 가능하다.
- <59> 도펀트는 생략 또는 선택적으로 추가될 수 있으며, 제한되지 않으나 상기의 호스트 재료로 나열된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <60> 상기 전자수송층은 아릴 치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 퀘안트롤린, 벤족사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7); 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-퀘안트롤린(바소큐프로인 또는 BCP); 비스(2-(2-하이드록시페닐)-벤족사졸레이트)징크; 또는 비스(2-(2-하이드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연; 전자수송 물질은 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥사디아졸(PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)가 바람직하다.
- <61> 상기 전자주입층과 음극은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 LiF를 전자주입층으로 사용하고 Al, Ca, Mg, Ag 등 일함수가 낮은 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 바람직하다.
- <62> 다음으로, 본 발명의 유기전기발광소자의 제작 방법에 대하여 설명한다. 바람직한 예로서, 상기 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/음극형의 유기전기발광소자의 제작법에 대하여 설명한다. 우선, 적당한 기판 상에 원하는 전극물질, 예컨대 양극용 물질로 이루어지는 박막을 1mm 이하, 바람직하게는 10~200nm의 범위의 막 두께가 되도록, 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 형성하여 양극을 형성한다. 다음으로, 그 위에 유기전기발광소자 구성 요소인 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자주입층을 순차적으로 각 구성 재료로 이루어지는 박막을 형성함으로써 적층하여 제작한다. 여기서 이용하는 박막 형성 방법으로는 균질한 막이 얻어지기 쉽고, 편향을 생성하기 어렵다는 점에서 진공 증착법이 바람직하다. 이 박막화에, 진공 증착법을 채용하는 경우, 그 증착 조건은 사용하는 화합물의 종류, 분자 퇴적막의 목적으로 하는 결정 구조, 회합 구조 등에 따라 다르지만, 일반적으로 포트 가열 온도 50~400℃, 진공도 10<sup>-8</sup>~10<sup>-3</sup>Pa, 증착 속도 0.01~50nm/sec, 기판 온도 -50~300℃, 막 두께 5nm~5mm의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 이들 층의 형성 후, 그 위에, 예컨대 증착이나 스퍼터링 등의 방법에 의해 음극용 물질로 이루어지는 막 두께 1mm 이하, 바람직하게는 50~200nm의 범위의 박막을 형성하여 음극으로 함으로써, 원하는 유기전기발광소자가 수득된다.
- <63> 이렇게 하여 수득된 유기전기발광소자에 직류 전압을 인가하는 경우에는 양극을 +, 음극을 - 극성으로 하여 3~50V 정도를 인가하면 발광을 관측할 수 있다. 또한, 역의 극성으로 전압을 인가해도 전류는 흐르지 않고, 발광은 전혀 생기지 않는다. 또한, 교류 전압을 인가하는 경우에는 양극이 +, 음극이 - 상태가 되었을 때만 발광한다. 한편, 인가하는 교류 전류의 파형은 임의일 수 있다.
- <64> 이하에서는 합성에 및 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <65> **(합성예 1) 화학식 2의 합성**
- <66> 무수 에테르(anhydrous ether) 용매 하에 n-BuLi과 디아이소프로필아민을 반응시켜 리튬 디아이소프로필아미드를 만든다. 이 용액에 4-시아노-브로모벤젠을 투입후 교반 30분 교반 후, 2-시아노피리딘을 투입 후 3시간 교반한다. 중간체 1을 얻는다. 이 중간체 1을 DME 용매하에 9-안트라센보로닉애시드를 Pd 촉매하에서 반응을 시킨다. 수득된 중간체 2를 DMF 용매하에서 NBS를 이용하여 브롬화(bromination)를 진행한다. 이로부터 수득된

중간체 3을 DME 용매에서 Pd 촉매를 이용하여 3-피리딘보로닉애시드와 반응시켜 목적물 화학식 2의 화합물을 얻었다. 그 후 승화 정제를 통해 소자 제작에 필요한 전자수송층 재료를 확보하였다.

<67> 노란색 고체 :  $^1\text{H NMR (CDCl}_3, 300 \text{ MHz)}$   $\delta$  7.41 (m, 4H), 7.57 (m, 3H), 7.66 (m, 2H), 7.78 (m, 4H), 7.86 (m, 1H), 8.00 (m, 2H), 8.77 (d, 1H), 8.85 (m, 1H), 8.90 (d, 2H), 9.00 (d, 2H), 9.05 (d, 2H)

<68> **(합성예 2) 화학식 3의 합성**

<69> 합성예 1과 동일한 방법으로 수득된 중간체 3을 DME 용매에서 Pd 촉매를 이용하여 4-피리딘보로닉애시드와 반응시켜 목적물 화학식 3의 화합물을 얻었다. 그 후 승화 정제를 통해 소자 제작에 필요한 전자수송층 재료를 확보하였다.

<70> 노란색 고체 :  $^1\text{H NMR (CDCl}_3, 300 \text{ MHz)}$   $\delta$  7.40 (m, 4H), 7.47 (m, 2H), 7.55 (m, 4H), 7.76 (m, 4H), 8.00 (m, 2H), 8.91 (m, 4H), 9.01 (d, 2H), 9.05 (d, 2H)

<71> **(합성예 3) 화학식 4의 합성**

<72> 무수 에테르 용매 하에 n-BuLi과 디아이스프로필아민을 반응시켜 리튬 디아이스프로필아미드를 만든다. 이 용액에 4-시아노-브로모벤젠을 투입후 교반 30분 교반 후, 2-시아노피리딘을 투입 후 3시간 교반한다. 중간체 1을 얻는다. 이 중간체 1을 DME 용매하에 6-아미노피리딘-3-보로닉애시드 피나콜 에스테르를 Pd 촉매하에서 반응을 시킨다. 수득된 중간체 4를 에탄올 용매하에서 소듐 비카르보네이트를 염기로 2-브로모아세토펜과 반응시켜 목적물 화학식 4의 화합물을 얻었다. 그 후 승화 정제를 통해 소자 제작에 필요한 전자수송층 재료를 확보하였다.

<73> 노란색 고체 :  $^1\text{H NMR (CDCl}_3, 300 \text{ MHz)}$   $\delta$  7.33 (t, 1H), 7.48 (t, 2H), 7.72 (m, 4H), 8.07 (d, 2H), 8.15 (m, 3H), 8.18 (d, 2H), 8.48 (s, 1H), 8.80 (d, 2H), 8.85 (d, 2H), 8.94 (d, 2H), 9.11 (s, 1H)

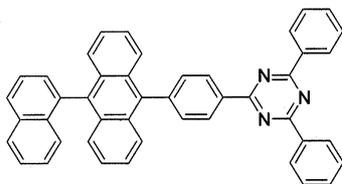
<74> **(실시예 1) 소자 1-1의 제작 및 평가**

<75> 25mmX75mmX1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 층의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 정공수송재료인 NPD를 막 두께 50nm로 저항 가열 증착에 의해 성막하였다. 그리고 그 위에 합성된 화학식 2의 화합물을 전자주입/수송층의 재료로 동일 증착 방법에 의해 50nm를 성막하였다. 그 위에 Li막을 성막 속도 1.5Å/sec:1Å/min로 막 두께 10nm의 막을 형성, 이 Li막상에 Al을 증착시켜 막 두께 130nm의 금속 음극을 형성하여 유기전기 발광소자를 제작했다. 평가 결과를 표 1에 나타냈다.

<76> **(비교예 1) 소자 1-2의 제작 및 평가**

<77> 실시예 1에 있어서 화학식 2의 화합물 대신에 하기 화학식 5의 화합물을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 전기발광소자를 제작했다. 평가 결과를 표 1에 나타냈다.

<78> **(화학식 5)**



<79>  
<80> **(비교예 2) 소자 1-3의 제작 및 평가**

<81> 실시예 1에 있어서 화학식 2의 화합물 대신에 Alq3를 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기전기발광소자를 제작했다. 평가 결과를 표 1에 나타냈다.

<82> **(실시예 2) 소자 2-1의 제작 및 평가**

<83> 25mmX75mmX1.1mm 두께의 ITO 투명 전극 부착 유리 기판을 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 5분간 실시한 후, UV 오존 세정을 30분간 실시하였다. 세정 후의 투명 전극 라인 부착 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하고, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면상에 상기 투명 전극을 덮도록 하여 정공주입재료인 m-TDATA를 저항 가열 증착에 의해 성막하였다. 그 위에 정공수송재료인 NPD를 동일한 증착 방법에 의해 성막하였다. 그리고 그 위에 발광층으로 Alq3를 30nm 두께로 증착 후, 합성된 화학식 2의 화합물을 전자수송재료로 30nm를 성막하였다. 그 위에 Li막을 성막 속도 1.5Å/sec:1Å/min로 막 두께 10nm의 막을 형성, 이 Li막상에 Al을 증착시켜 막 두께 130nm의 금속 음극을 형성하여 유기전기발광소자를 제작했다. 평가 결과를 표 2에 나타냈다.

<84> (비교예 3) 소자 2-2의 제작 및 평가

<85> 실시예 2에 있어서 화학식 2의 화합물 대신에 Alq3 화합물을 이용한 점 외에는 동일하게 하여 유기 전기 소자를 제작했다. 평가 결과를 표 2에 나타냈다.

<86> 측정 평가 및 결과

<87> 제작된 소자에 있어서 EL 스펙트럼을 비롯한 인가 전압에 따른 전류 밀도의 변화 및 CIE 값 그리고 휘도, 발광 효율, 전력 효율 등의 초기효율과 관련하여 측정 장비로 Photo-Research사의 PR650을 사용하였고, 이 때 전원으로서는 Keithley 237 장비를 이용하였다. 재료의 에너지 레벨은 UV-Vis 분광광도계(Cary 100 conc)와 Princeton Applied Research사의 273A 장비를 이용하여 계산하였다.

<88> 도 2와 표 1의 결과로부터 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 전자주입/수송층에 이용함으로써 기존의 전자주입/수송재료인 Alq3 및 화학식 5의 전자주입/수송재료에 비해 월등히 우수한 전류밀도를 갖게 됨을 확인할 수 있다.

<89> 표 2는 기존의 전자 수송재료인 Alq3와의 유기전기발광소자 제작을 통한 성능 비교 결과이다. 상기한 바와 같이 제작된 본 발명의 유기전기발광소자에 따르면 본 발명의 헤테로고리 화합물을 전자수송층 재료로 사용하였을 때 종래의 전자수송층 재료와 비교시 제작된 소자의 특성 평가를 통해 고효율에 필수적인 고전류밀도가 확보됨을 확인할 수 있다. 따라서 저전압으로 고휘도, 고효율의 발광을 기대할 수 있다.

<90> (표 1)

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
Injection[V] (2-layer 소자)	1.6	2.0	2.0
LUMO [-eV]	2.7	2.6	2.9
구동전압 [v] (2-layer 소자) (@ 100 mA/cm <sup>2</sup> )	7.6	10.6	10.6

<92> (표 2)

	실시예 2	비교예 3
$\lambda_{max}$ (EL) [nm] (@ 50mA/cm <sup>2</sup> )	520	520
Turn on Voltage [V]	2.4	2.6
Current Density [mA/cm <sup>2</sup> ]	@ 100	@ 100
$\lambda_{max}$ (EL) [nm]	520	520
CIE Value	0.31, 0.53	0.31, 0.52
Luminance [cd/m <sup>2</sup> ]	4,473	4,362
E.E [cd/A]	4.47	4.36
P.E [lm/W]	1.23	1.31

**발명의 효과**

<94> 본 발명에 따르면, 본 발명의 헤테로고리 화합물을 유기전기발광소자의 유기 화합물층 중 1층 이상에, 특히 전자수송층에 이용함으로써 전류밀도의 특성이 크게 향상되어 저전압에서도 고효율의 유기전기발광소자를 얻는 것



专利名称(译)	杂环化合物，包括其的有机电致发光器件的材料，以及有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020080012411A</a>	公开(公告)日	2008-02-12
申请号	KR1020060073152	申请日	2006-08-03
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
[标]发明人	KIM KEE YONG 김기용 KIM SANG DONG 김상동 KIM SE HUN 김세훈		
发明人	김기용 김상동 김세훈		
IPC分类号	C09K11/06 C07D251/00		
CPC分类号	C07D251/00 C09K11/06 C09K2211/1059 H01L51/0071 H01L51/50		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及由以下化学式1表示的杂环化合物的材料和有机电致发光器件以及包含该材料的有机电致发光器件。在本发明的杂环化合物的有机电致发光器件的有机化合物层的第一层或更多层中，可以改善电流密度的性质，并且可以从中获得高效率的有机电致发光器件。特别是在电子传输层中使用低电压。(化学式1)有机电致发光器件，杂环化合物和电子传输材料。

