



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월15일  
(11) 등록번호 10-1528241  
(24) 등록일자 2015년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0126910

(22) 출원일자 2007년12월07일

심사청구일자 2012년11월16일

(65) 공개번호 10-2009-0059849

(43) 공개일자 2009년06월11일

(56) 선행기술조사문헌

WO2007007463 A1

US20070243411 A1

JP2002069044 A

KR1020050107620 A

(73) 특허권자

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

신동우

서울특별시 강남구 언주로 332, 103동 1103호 (역삼동, 역삼푸르지오)

김명숙

경기도 수원시 영통구 영통로 232, 벽적골8단지아파트 802동 606호 (영통동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

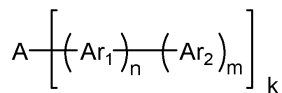
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 방향족 복소환 화합물, 이를 포함한 유기막을 구비한 유기발광 소자 및 상기 유기발광 소자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물 및 이를 구비한 유기 발광 소자, 상기 유기 발광 소자의 제조 방법에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중 A, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, n, m, 및 k에 대한 설명은 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극

(72) 발명자

**이태우**

서울특별시 송파구 백제고분로18길 30, 우성4차 아파트 108동 1405호 (잠실동)

**김유진**

경기도 수원시 영통구 동탄지성로488번길 22, 망포마을 벽산 e-village 104동 1105호 (망포동)

**한은실**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97, Display Device andProcessing Lab. (농서동, 삼성종합기술원)

**백운중**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97, 기숙사 A동 206호 (농서동, 삼성종합기술원)

**최유리**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97, 기숙사 (농서동, 삼성종합기술원)

**최병기**

경기 화성시 영통로27번길 35, 301동 1202호 (반월동, 신영통현대3차아파트)

**노태용**

경기도 군포시 광정로 119, 솔거아파트 723동 1601호 (산본동)

**권오현**

서울특별시 송파구 신천로 45, 장미아파트 22동 703호 (신천동)

**양하진**

경기도 용인시 기흥구 고매로34번길 31, 우림아파트 202동 703호 (고매동)

**손영목**

경기도 화성시 효행로 1075-10, 주공그린빌 1104동 902호 (진안동)

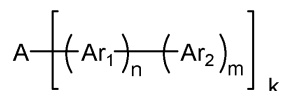
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

A는 치환 또는 비치환된 벤조[k]플루오란텐(benzo[k]fluoranthene) 또는 치환 또는 비치환된 크라이센(chrysene)이고;

Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌기이고;

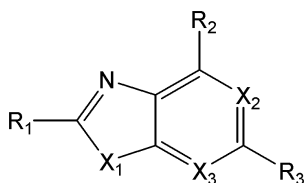
n은 0 내지 2의 정수이고;

Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 2를 갖는 말단기이며;

m은 1이고;

k는 2 내지 4이다;

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

X<sub>1</sub>은 N(R<sub>4</sub>) 또는 S이고;

X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, C(R<sub>5</sub>) 또는 N이고;

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나는, 상기 화학식 1 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과 결합 사이트이고, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹이고, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기이고,

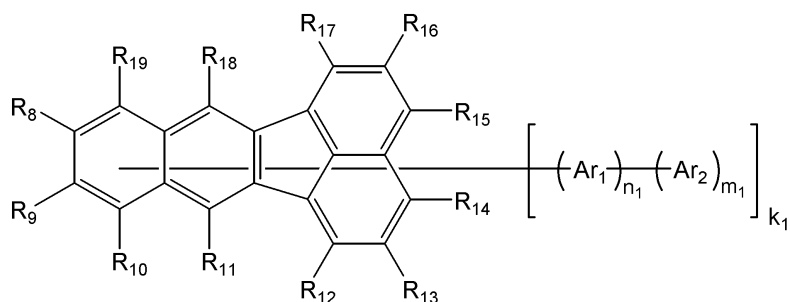
상기 치환된 벤조[k]플루오란텐, 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기 및 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기의 치환기는, 할로젠 원자, 히드록실기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알콕시기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알케닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알키닐기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴기 및 -N(Q<sub>1</sub>)(Q<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹 중에서 선택되고, 상기 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>할로알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>할로아릴기 및 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

하기 화학식 1a를 갖는 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물:

<화학식 1a>



상기 화학식 중,

R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중 k<sub>1</sub>개는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트이고;

R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기;

Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴렌기이고;

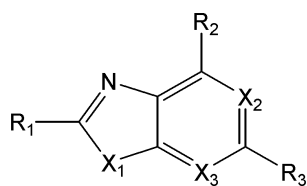
n<sub>1</sub>은 1 또는 2이고;

Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 2를 갖는 말단기이며;

m<sub>1</sub>은 1이고;

k<sub>1</sub>는 2이다;

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

X<sub>1</sub>은 N(R<sub>4</sub>) 또는 S이고;

X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, C(R<sub>5</sub>) 또는 N이고;

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나는, 상기 화학식 1 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과 결합 사이트이고, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹이고, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기이다.

청구항 3

삭제

**청구항 4**

제2항에 있어서,

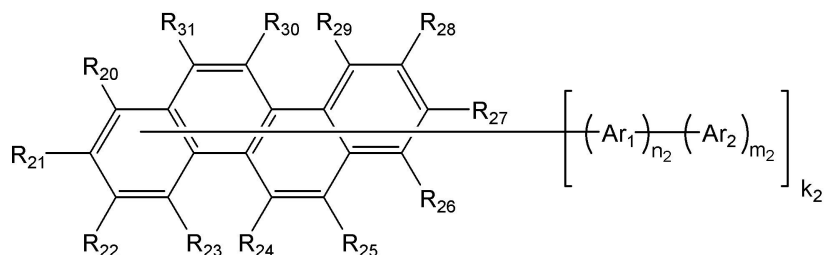
R<sub>11</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>18</sub> 중 하나 이상이 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트인 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

하기 화학식 1b를 갖는 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물:

<화학식 1b>



상기 화학식 중,

R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중 k<sub>2</sub>개는 Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트이고;

R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중 Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹이고, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기이고;

Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌기이고;

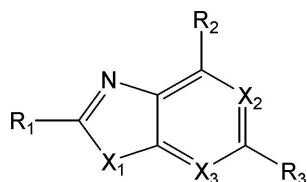
n<sub>2</sub>은 1 또는 2이고;

Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 2를 갖는 말단기이며;

m<sub>2</sub>은 1이고;

k<sub>2</sub>는 2이다;

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

X<sub>1</sub>은 N(R<sub>4</sub>) 또는 S이고;

X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, C(R<sub>5</sub>) 또는 N이고;

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나는, 상기 화학식 1 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과 결합 사이트이고, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과

의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹이고, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기이다.

**청구항 6**

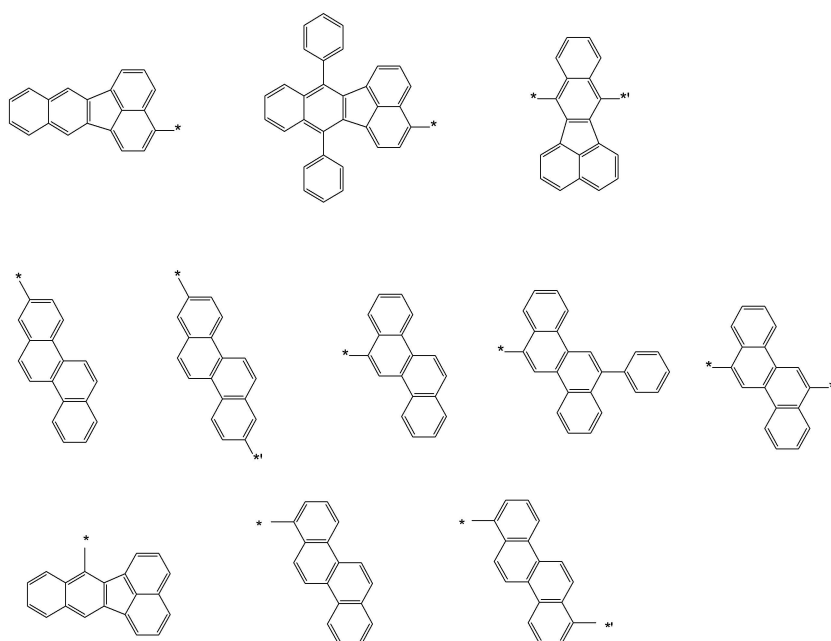
삭제

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 A가 하기 화학식 3으로 표시되는 구조들 중 하나를 갖는 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물:

<화학식 3>



상기 화학식 3 중, \* 및 \*'는, 서로 독립적으로, Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트를 나타낸 것이다.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

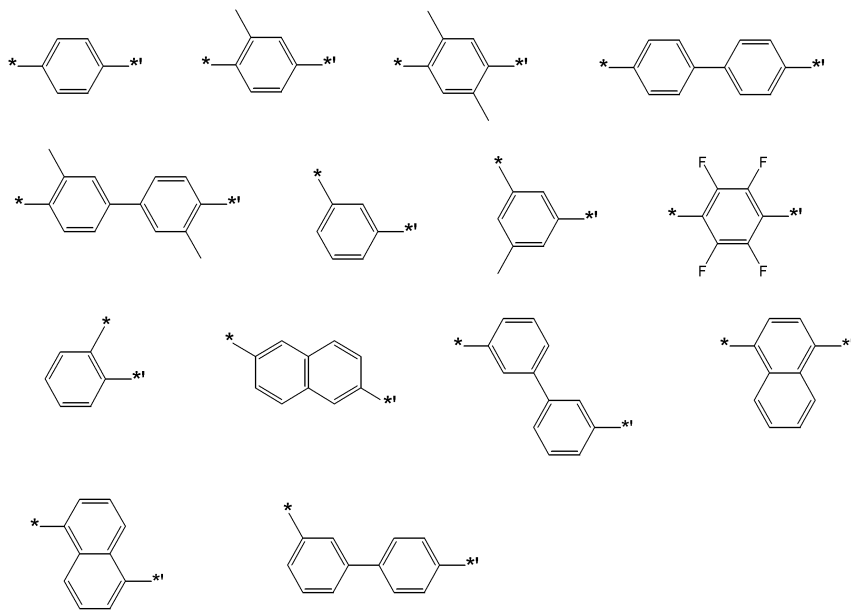
상기 Ar<sub>1</sub>은, 페닐렌(phenylene), 브르모페닐렌, 클로로페닐렌, 플루오로페닐렌, 시아노페닐렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬페닐렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알콕시페닐렌, 나프틸페닐렌, 디나프틸페닐렌, 나프틸렌(naphtylene), 브로모나프틸렌, 클로로나프틸렌, 플루오로나프틸렌, 시아노나프틸렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬나프틸렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알콕시나프틸렌, 페닐나프티렌, 디페닐나프틸렌 및 터페닐나프틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 n이 0이 아니고, -(Ar<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-이 하기 화학식 4로 표시되는 구조들 중 하나인 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물:

<화학식 4>



상기 화학식 4 중, \*는 A와의 결합 사이트를 나타낸 것이고, \*'은 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트를 나타낸 것이다.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제1항에 있어서,

화학식 2 중 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub>가 A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트인 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

화학식 2 중, X<sub>2</sub>와 X<sub>3</sub>가 서로 동일한 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물.

**청구항 13**

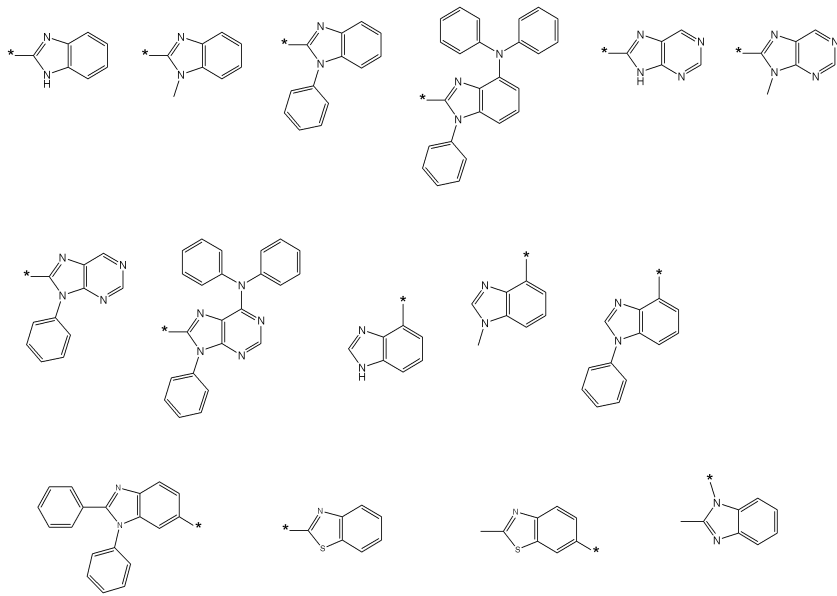
삭제

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 Ar<sub>2</sub>가 하기 화학식 5로 표시되는 구조들 중 하나인 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물:

<화학식 5>



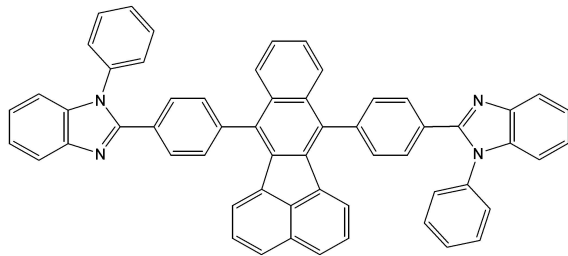
상기 화학식 5 중, \*는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트를 나타낸다.

청구항 15

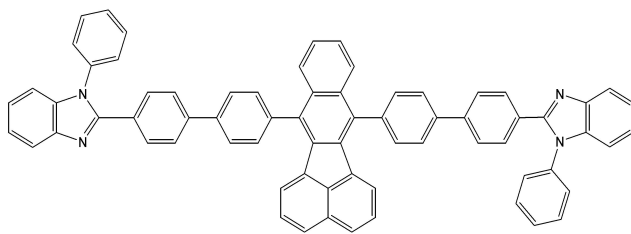
제1항에 있어서,

하기 화합물 7 내지 10, 16, 17, 23, 24, 25, 28, 30, 31, 33 및 34 중 하나인 것을 특징으로 하는 방향족 복소환 화합물:

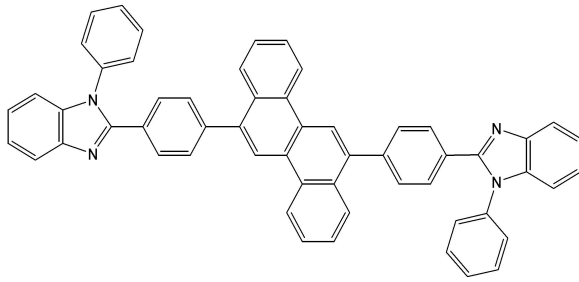
<화합물 7>



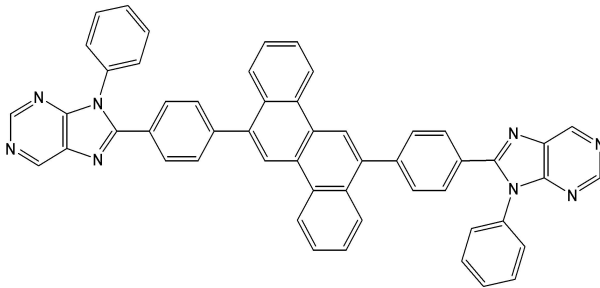
<화합물 8>



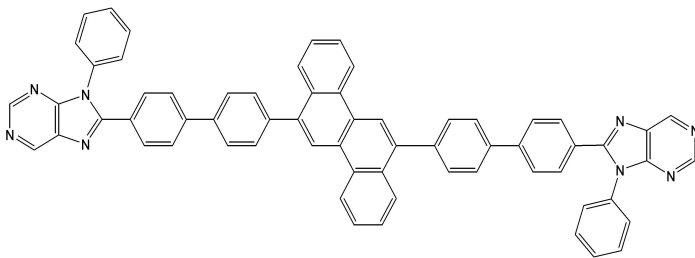
<화합물 9>



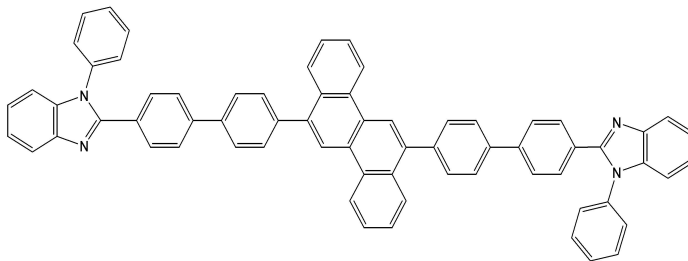
<화합물 10>



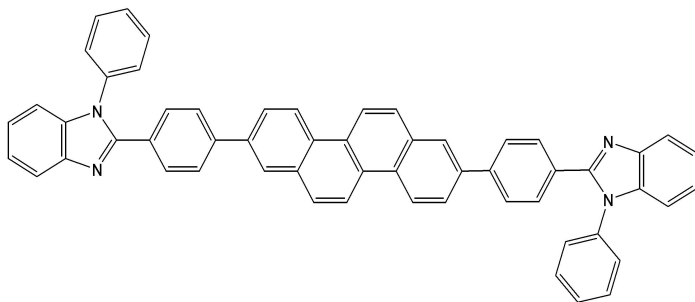
<화합물 16>



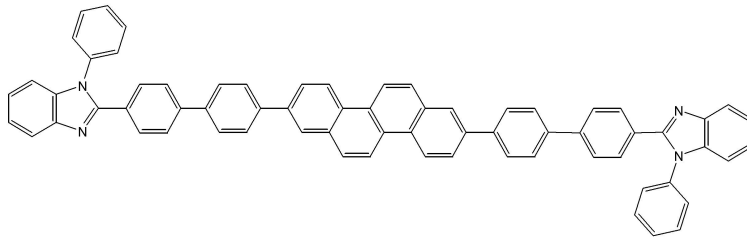
<화합물 17>



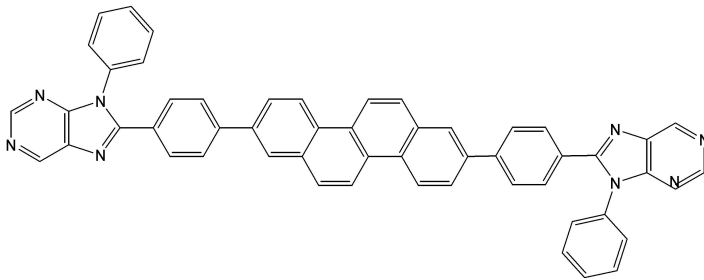
<화합물 23>



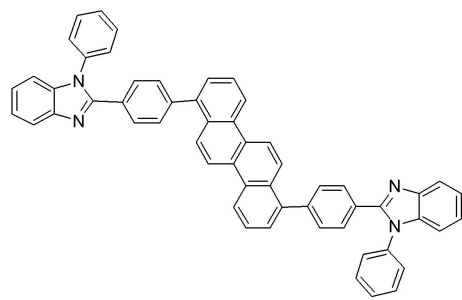
<화합물 24>



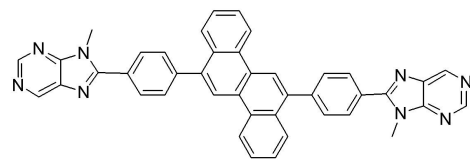
<화합물 25>



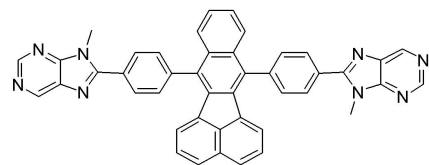
<화합물 28>



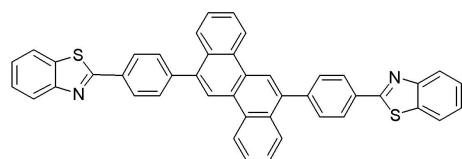
<화합물 30>



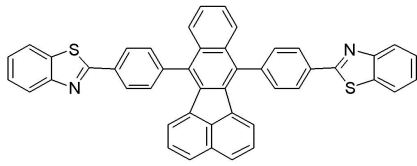
<화합물 31>



<화합물 33>



<화합물 34>



**청구항 16**

제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 제1항, 제2항, 제4항, 제5항, 제7항 내지 제9항, 제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 화합물을 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 유기막이 발광층, 전자 수송층, 정공 주입층, 정공 수송층 및 정공 저지층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 18**

제16항에 있어서,

상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층이 더 구비된 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 19**

기판 상부에 제1전극을 형성하는 단계;

상기 제1전극 상부에 제1항, 제2항, 제4항, 제5항, 제7항 내지 제9항, 제11항, 제12항, 제14항 및 제15항 중 어느 한 항의 방향족 복소환 화합물을 포함하는 유기막을 형성하는 단계; 및

상기 유기막 상부에 제2전극을 형성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자의 제조 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서,

상기 유기막 형성 단계를 진공 증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 스크린 프린팅법, 스프레이 프린팅법, 또는 열전사법을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자의 제조 방법.

**발명의 설명**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 방향족 복소환 화합물, 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 발광 특성을 가지며, 유기 발광 소자 적용시, 저구동 전압, 고효율, 고휘도, 고색순도 및 장수명을 제공할 수 있는 방향족 복소환 화합물, 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자 및 상기 유기 발광 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

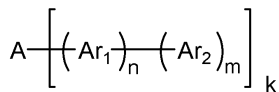
[0002] 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Diode : OLED)는 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

- [0003] 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.
- [0004] 유기 발광 소자에 사용하는 물질은 유기막의 제조 방법에 따라 진공 증착성 물질과 용액 도포성 물질로 나눌 수 있다. 진공 증착성 물질은, 일반적으로 500℃ 이하에서 10<sup>-6</sup> torr 이상의 증기압을 가질 수 있어야 하며, 주로 중량 평균 분자량 1200 이하의 저분자 물질인 것이 바람직하다. 용액 도포성 물질로는 용제에 대한 용해성이 높아서 용액으로 제조 가능하여야 하며 주로 방향족 또는 복소환을 포함한다.
- [0005] 진공 증착 방법을 사용하여 유기 발광 소자를 사용할 경우 진공 시스템의 사용으로 제조 비용이 증가하며, 천연 색 디스플레이용 픽셀을 제조하기 위해 웨도우 마스크를 사용할 경우 고해상도의 픽셀을 제조하기 어렵다. 이에 반해 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스핀 코팅과 같은 용액 도포법의 경우에는 유기막 제조가 용이하고 제조 비용이 저렴하며 웨도우 마스크를 사용할 경우보다 상대적으로 우수한 해상도를 얻을 수 있다.
- [0006] 그러나, 용액 도포법에 사용할 수 있는 물질들의 경우 일반적으로, 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.
- [0007] 일본 특허 공개번호 제1999-003782호에는 발광층에 사용될 수 있는 화합물로서 2 개의 나프틸기로 치환된 안트라센이 개시되어 있다. 그러나, 상기 화합물은 용제 용해성이 미흡할 뿐만 아니라 이를 채용한 유기 발광 소자의 특성 등은 만족할 만한 수준에 이르지 못하였다.
- [0008] 그러므로, 유기 발광 소자에 사용할 수 있는 화합물로서 유기막 형성 방법에 관계없이 우수한 열 안정성 및 발광 특성을 갖는 유기막을 형성할 수 있는 화합물 개발이 요구된다.

**발명의 내용**

[0009] 본 발명의 제1태양은, 하기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 제공한다:

[0010] <화학식 1>



[0011]

[0012] 상기 화학식 1 중,

[0013] A는 치환 또는 비치환된 벤조[k]플루오란텐(benzo[k]fluoranthene) 또는 치환 또는 비치환된 크라이센(chrysene)이고;

[0014] Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>아릴렌기이고;

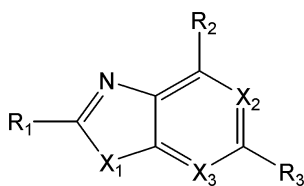
[0015] n은 0 내지 6의 정수이고;

[0016] Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 2를 갖는 말단기이며;

[0017] m은 1 내지 6의 정수이고;

[0018] k는 1 내지 4의 정수이다;

[0019] <화학식 2>



[0020]

[0021] 상기 화학식 2 중,

[0022] X<sub>1</sub>은 N(R<sub>4</sub>), S, Se 또는 Te이고;

[0023] X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, C(R<sub>5</sub>) 또는 N이고;

[0024] 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나는 상기 화학식 1 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과 결합 사이트이고, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹이고, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기이다.

[0025] 본 발명의 제2태양은, 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자를 제공한다.

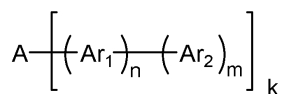
[0026] 본 발명의 제3태양은, 기관 상부에 제1전극을 형성하는 단계; 상기 제1전극 상부에 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 포함하는 유기막을 형성하는 단계; 및 상기 유기막 상부에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함하는 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0027] 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물은 우수한 발광 특성을 가지며, 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자는 저구동 전압, 고휘도, 고효율, 고색순도 및 장수명을 가질 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0028] 본 발명을 따르는 방향족 복소환 화합물은, 하기 화학식 1로 표시된다.

[0029] <화학식 1>



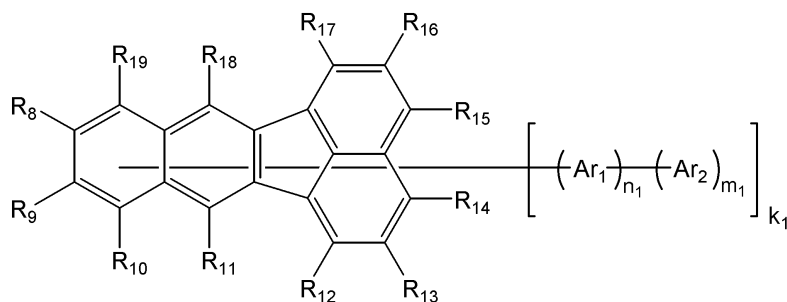
[0030]

[0031] 상기 화학식 1 중, A는 치환 또는 비치환된 벤조[k]플루오란텐(benzo[k]fluoranthene) 또는 치환 또는 비치환된 크라이센(chrysene)이다.

[0032] 이와 같은 A는 열안정성과 광학 효율을 향상시키는 역할을 한다. 이와 같은 A를 포함한 상기 방향족 복소환 화합물은 우수한 발광 특성을 가질 수 있으며, 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자의 구동 시 열화가 방지되어 장수명을 가질 수 있다.

[0033] 상기 A를 보다 구체적으로 표시할 경우, 본 발명을 따르는 방향족 복소환 화합물은 하기 화학식 1a로 표시될 수 있다:

[0034] <화학식 1a>



[0035]

[0036] 상기 화학식 1a 중, n<sub>1</sub>은 1 내지 6의 정수이고, m<sub>1</sub>은 1 내지 6의 정수이고, k<sub>1</sub>는 1 내지 4의 정수이며, Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>에 대한 설명은 후술하는 바를 참조한다. 한편, R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중 k개는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트를 나타낸다. 한편, R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기,

니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹일 수 있다. 이 때, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기일 수 있다.

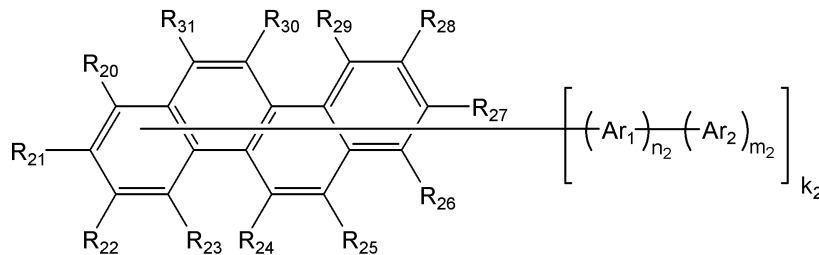
[0037] 상기 R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중, Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는 화학식 1a를 갖는 방향족 복소환 화합물의 용해성 및 비정질(amorphous) 특성을 증가시켜 필름 형성 능력을 향상시키는 역할을 한다.

[0038] 바람직하게, 상기 화학식 1a 중, 상기 R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중 k개는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트이고, R<sub>8</sub> 내지 R<sub>19</sub> 중 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기일 수 있다.

[0039] 보다 바람직하게, 상기 화학식 1a 중, R<sub>11</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>18</sub> 중 하나 이상이 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트일 수 있다.

[0040] 본 발명을 따르는 방향족 복소환 화합물은 하기 화학식 1b로 표시될 수 있다:

[0041] <화학식 1b>



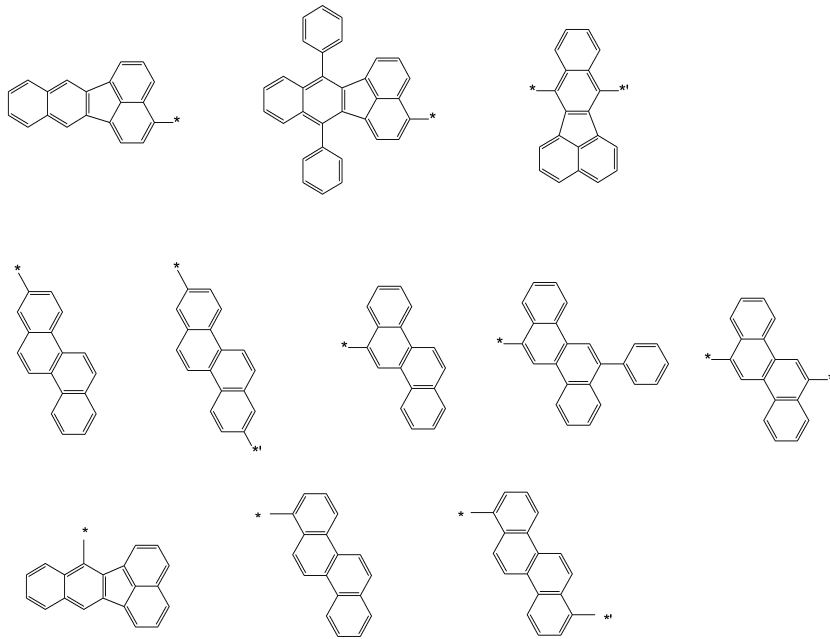
[0042] 상기 화학식 1b 중, n<sub>2</sub>은 0 내지 6의 정수이고, m<sub>2</sub>은 1 내지 6의 정수이고, k<sub>2</sub>는 1 내지 4의 정수이며, Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>에 대한 설명은 후술하는 바를 참조한다. 한편, R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중 k개는 Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트이고, R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중 Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹이고, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>아릴기이다.

[0044] 상기 R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중, Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트가 아닌 나머지는 화학식 1b를 갖는 방향족 복소환 화합물의 용해성 및 비정질(amorphous) 특성을 증가시켜 필름 형성 능력을 향상시키는 역할을 한다.

[0045] 바람직하게, 상기 R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중 k개는 Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트이고, R<sub>20</sub> 내지 R<sub>31</sub> 중 Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기일 수 있다.

[0046] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1 중, A는 하기 화학식 3으로 표시되는 구조들 중 하나를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0047] <화학식 3>



[0048]

[0049] 상기 화학식 3 중, \* 및 \*'는, 서로 독립적으로, Ar<sub>1</sub> 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트를 나타낸 것이다.

[0050] 상기 화학식 1 중, Ar<sub>1</sub>은 A와 Ar<sub>2</sub> 사이에 존재하는 연결기로서, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>아릴렌기일 수 있다.

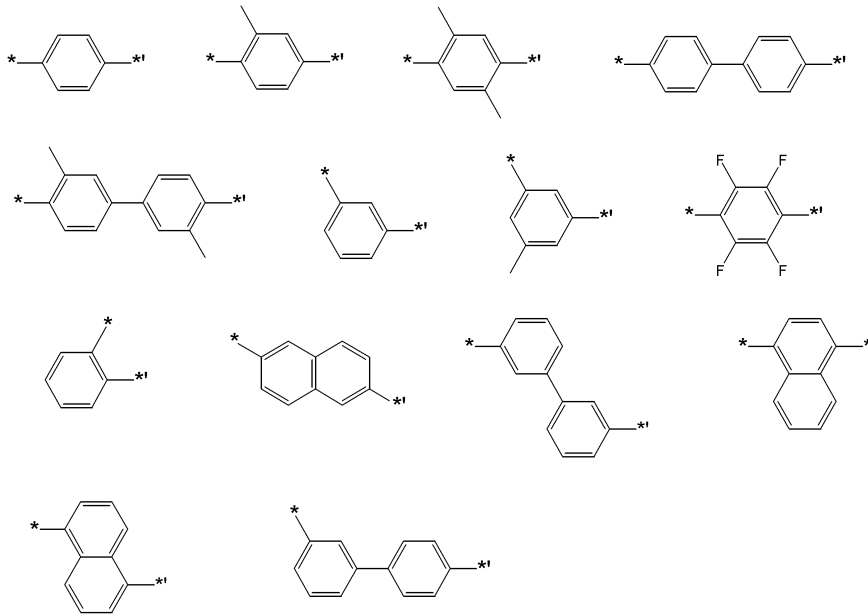
[0051] 상기 Ar<sub>1</sub>은 비정질성을 증가시키는 역할을 한다. 이와 같은 Ar<sub>1</sub>을 포함할 경우, 상기 방향족 복소환 화합물은 우수한 발광 특성을 가지며, 장수명을 가질 수 있다.

[0052] 바람직하게, 상기 Ar<sub>1</sub>은, 페닐렌(phenylene), 브르모페닐렌, 클로로페닐렌, 플루오로페닐렌, 시아노페닐렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬페닐렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알콕시페닐렌, 나프틸페닐렌, 디나프틸페닐렌, 나프틸렌(naphthylene), 브로모나프틸렌, 클로로나프틸렌, 플루오로나프틸렌, 시아노나프틸렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬나프틸렌, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알콕시나프틸렌, 페닐나프티렌, 디페닐나프틸렌 및 터페닐나프틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1 중, -(Ar<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-은 하기 화학식 4로 표시되는 구조들 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0054]

<화학식 4>



[0055]

[0056]

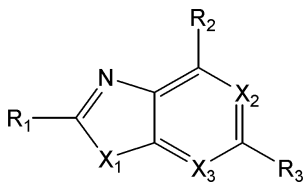
상기 화학식 4 중, \*는 A와의 결합 사이트를 나타낸 것이고, \*'은 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트를 나타낸 것이다.

[0057]

상기 화학식 1 중, Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 2를 갖는 말단기이다.

[0058]

<화학식 2>



[0059]

[0060]

상기 화학식 2를 갖는 말단기는 전자 친화 특성을 갖는 바, 우수한 전자 수송 특성을 가질 수 있다. 따라서, 본 발명을 따르는 화학식 1을 갖는 방향족 복소환 화합물은 우수한 전자 수송 특성을 가질 수 있다.

[0061]

상기 화학식 2 중, X<sub>1</sub>은 N(R<sub>4</sub>), S, Se 또는 Te이고, X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, C(R<sub>5</sub>) 또는 N일 수 있다. 바람직하게, 상기 X<sub>2</sub>와 X<sub>3</sub>는 서로 동일하다.

[0062]

한편, 상기 화학식 2 중, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나는 상기 화학식 1 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과 결합 사이트이고, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로 표시되는 그룹일 수 있다. 이때, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기이다.

[0063]

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중, A 또는 Ar<sub>2</sub>와의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 화학식 1을 갖는 방향족 복소환 화합물의 용해성 및 비정질(amorphous) 특성을 증가시켜 필름 형성 능력을 향상시키는 역할을 한다.

[0064]

바람직하게, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 하나는 A 또는 Ar<sub>1</sub>과 결합 사이트이고, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>5</sub> 중 A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트가 아닌 나머지는, 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 히드록실기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)로

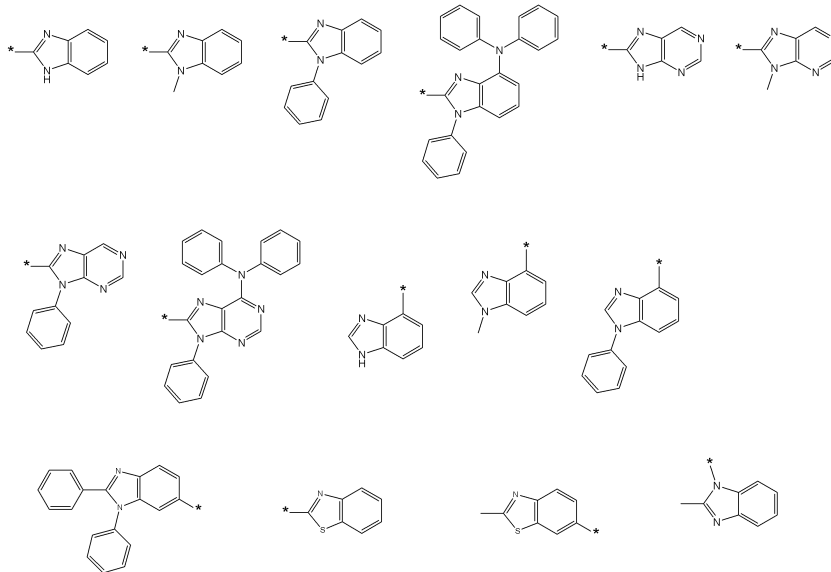
표시되는 그룹일 수 있다. 이 때, 상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴기일 수 있다.

[0065] 보다 바람직하게, 화학식 2 중 R<sub>1</sub> 또는 R<sub>2</sub>가, A 또는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트일 수 있다.

[0066] 한편, 화학식 2 중, X<sub>1</sub>은 N(R<sub>4</sub>) 또는 S이고, X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, C(R<sub>5</sub>) 또는 N인 것이 바람직하다.

[0067] 보다 구체적으로, 상기 Ar<sub>2</sub>는 하기 화학식 5로 표시되는 구조들 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0068] <화학식 5>



[0069] 상기 화학식 5 중, \*는 Ar<sub>1</sub>과의 결합 사이트를 나타낸다.

[0070] 상기 화학식 1 중, m은 1 내지 6의 정수, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이고, k는 1 내지 4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub>알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알콕시기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알케닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알키닐기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>헤테로아릴기, 또는 -N(Q<sub>1</sub>)(Q<sub>2</sub>)로 표시되는 화학식으로 치환될 수 있다. 이 때, 상기 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알킬기, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>할로알킬기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>아릴기, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>할로아릴기 및 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0072] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>알콕시기의 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있다. 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0073] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알케닐기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 탄소 이중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌 등이 있다. 이들 알케닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0074] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>알키닐기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 탄소 삼중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 아세틸렌, 프로필렌, 페닐아세틸렌, 나프틸아세틸렌, 이소프로필아세틸렌, t-부틸아세틸렌, 디페닐아세틸렌 등이 있다. 이들 알키닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한

알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

[0076] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 탄소 원자수 6 내지 30개의 카보 사이클릭 방향족 시스템을 의미하며, 상기 하나 이상의 고리들은 서로 융합되거나, 단일 결합 등을 통하여 연결 될 수 있다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.

[0077] 본 명세서에서, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴기의 예로는 페닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬페닐기(예를 들면, 에틸페닐기), 할로페닐기(예를 들면, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기), 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플 루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>비페닐기, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알콕시비페닐기, o-, m-, 및 p-톨릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α, α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노 페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 할로나프틸기(예를 들면, 플루오로나프 톨기), C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬나프틸기(예를 들면, 메틸나프틸기), C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알콕시나프틸기(예를 들면, 메톡시나프틸기), 시아 노나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀 일기, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페틸레닐 기, 클로로페틸레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로 네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기 등을 들 수 있다. 이들은 상기 알킬기에 대한 치환기와 마찬가지로 치환될 수 있음은 물론이다.

[0078] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>아릴렌기는 상기 아릴기와 유사한 구조를 갖는 2가 연결기로서, 이의 예로는 페 닐렌기, 나프틸렌기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 아릴렌기 중 하나 이상의 수소 원자는 상 술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

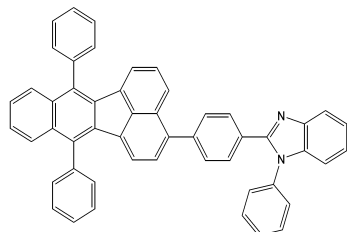
[0079] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>60</sub>헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1 개 이상의 헤테로원자를 포함하 고 나머지 고리원자가 C인 하나 이상의 방향족 고리로 이루어진 시스템을 의미하며, 상기 하나 이상의 방향족 고리들은 서로 융합되거나, 단일 결합 등을 통하여 연결될 수 있다. 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소원 자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0080] 본 명세서에서, 비치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>헤테로아릴기의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트 리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일 기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등을 들 수 있다. 이들은 상기 알킬기의 치환기와 마찬가지로 치환 될 수 있음은 물론이다.

[0081] 본 명세서에 있어서, 비치환된 C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>싸이클로알킬기는 고리 시스템을 갖는 알킬기를 가리키며, 비치환된 C<sub>5</sub>- C<sub>60</sub>싸이클로알케닐기는 고리 시스템을 갖는 알케닐기를 가리킨다. 상기 싸이클로알킬기 및 싸이클로알케닐기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

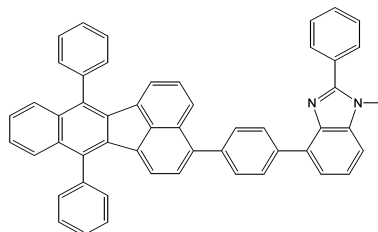
[0082] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물은 하기 화합물 1 내지 35 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0083] <화합물 1>



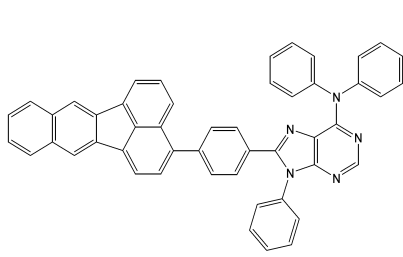
[0084]

<화합물 2>

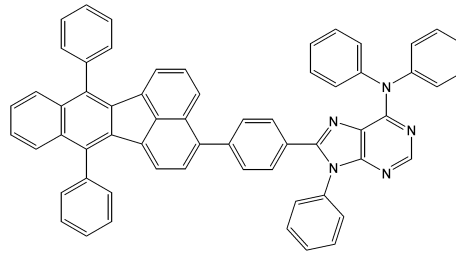


[0085] <화합물 3>

<화합물 4>



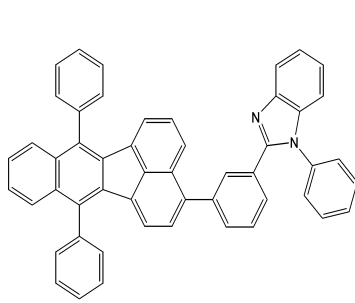
[0086]



[0087]

<화합물 5>

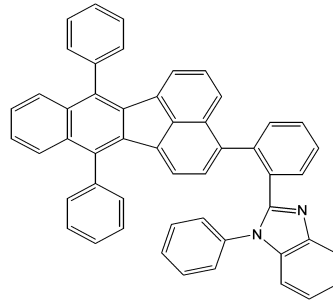
<화합물 6>



[0088]

[0089]

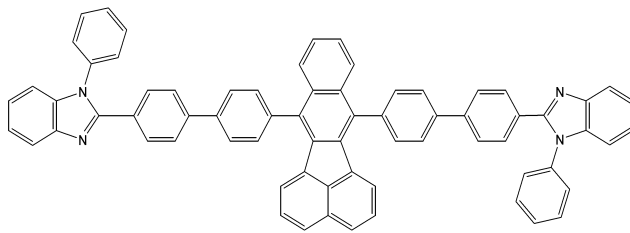
<화합물 7>



[0090]

[0091]

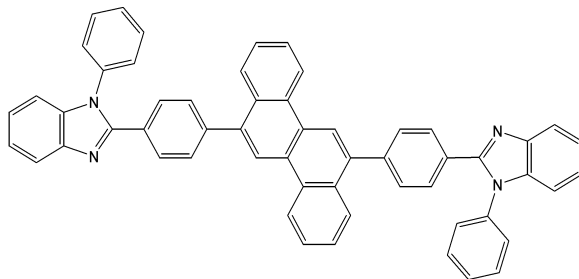
<화합물 8>



[0092]

[0093]

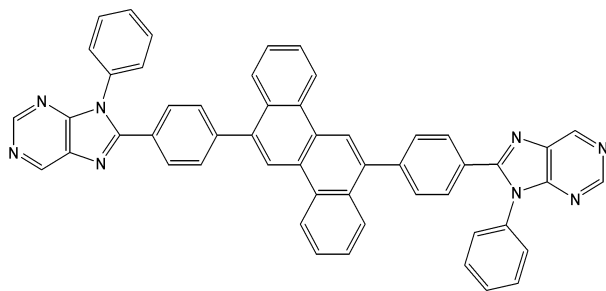
<화합물 9>



[0094]

[0095]

<화합물 10>

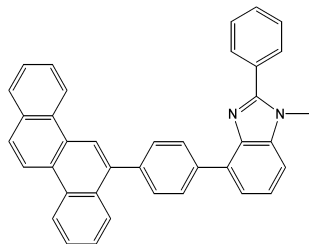
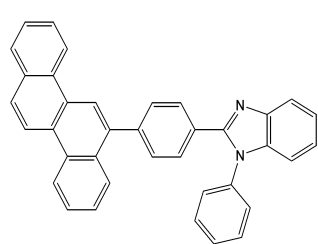


[0096]

[0097]

<화합물 11>

<화합물 12>

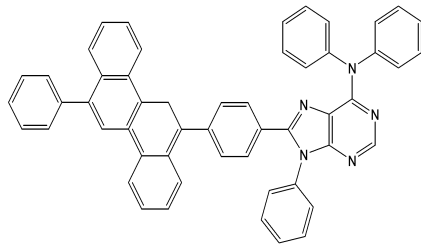
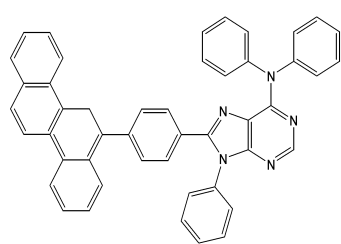


[0098]

[0099]

<화합물 13>

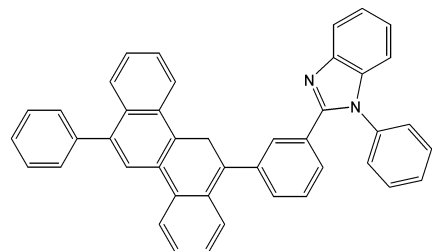
<화합물 14>



[0100]

[0101]

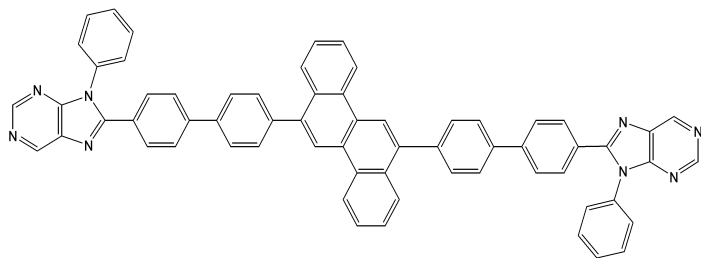
<화합물 15>



[0102]

[0103]

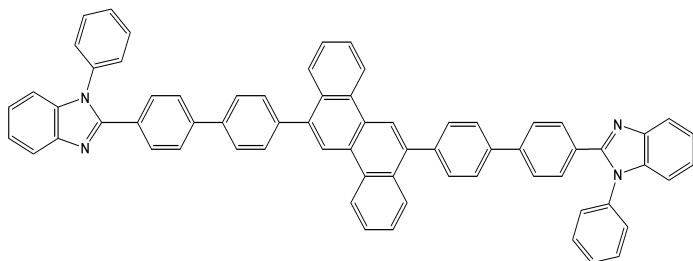
<화합물 16>



[0104]

[0105]

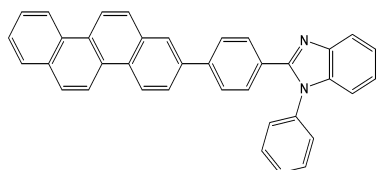
<화합물 17>



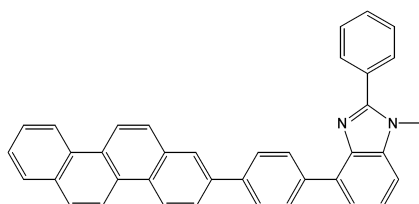
[0106]

[0107]

<화합물 18>



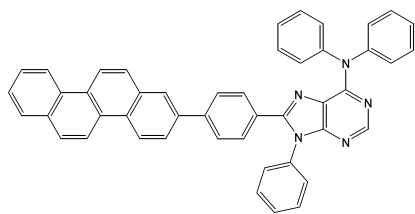
<화합물 19>



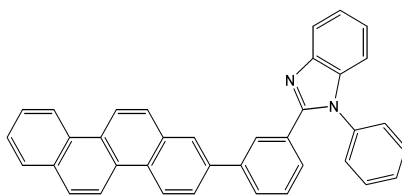
[0108]

[0109]

<화합물 20>



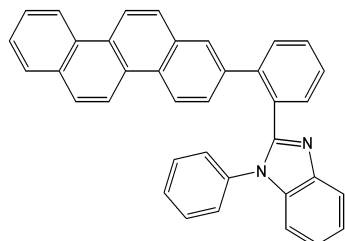
<화합물 21>



[0110]

[0111]

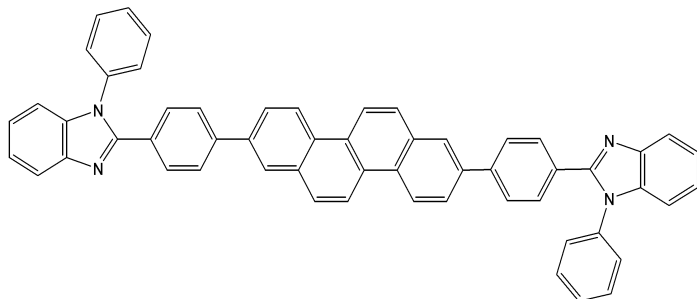
<화합물 22>



[0112]

[0113]

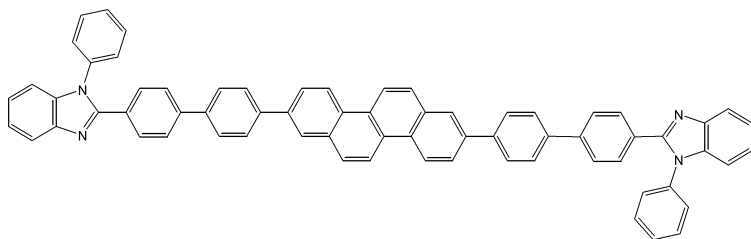
<화합물 23>



[0114]

[0115]

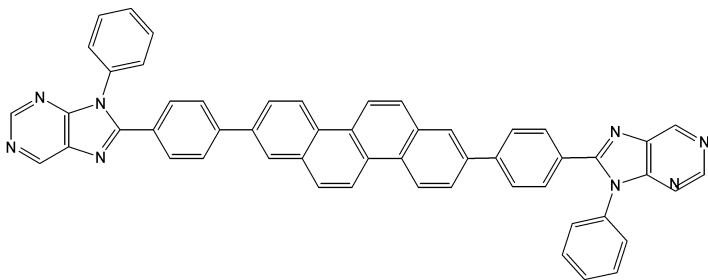
<화합물 24>



[0116]

[0117]

<화합물 25>

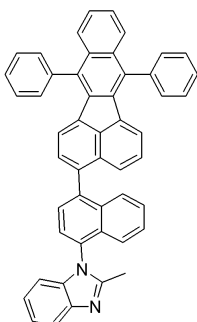
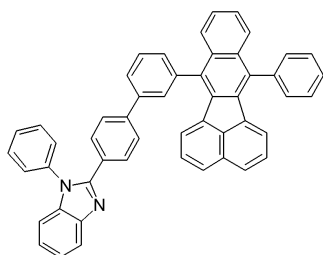


[0118]

[0119]

<화합물 26>

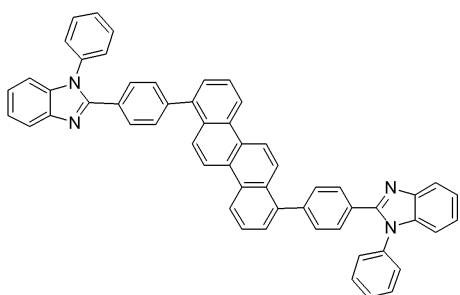
<화합물 27>



[0120]

[0121]

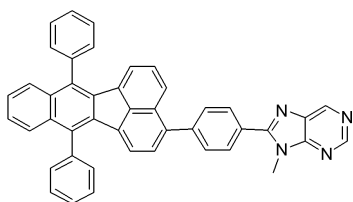
<화합물 28>



[0122]

[0123]

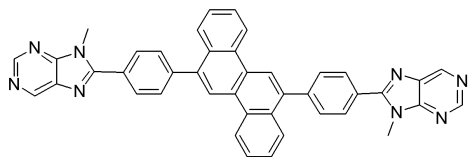
<화합물 29>



[0124]

[0125]

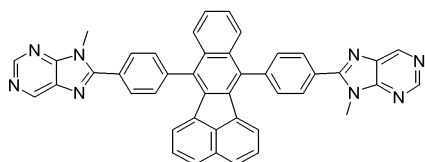
<화합물 30>



[0126]

[0127]

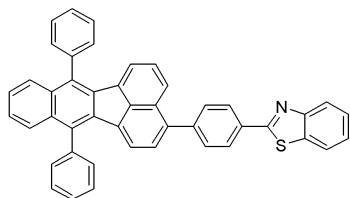
<화합물 31>



[0128]

[0129]

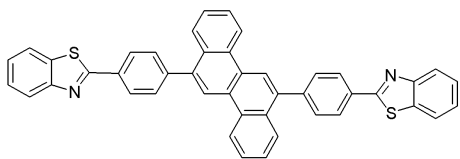
<화합물 32>



[0130]

[0131]

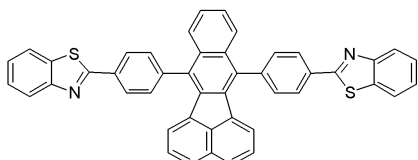
<화합물 33>



[0132]

[0133]

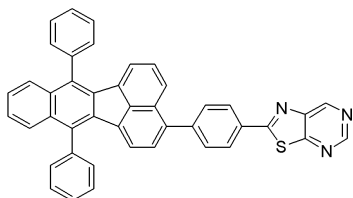
<화합물 34>



[0134]

[0135]

<화합물 35>



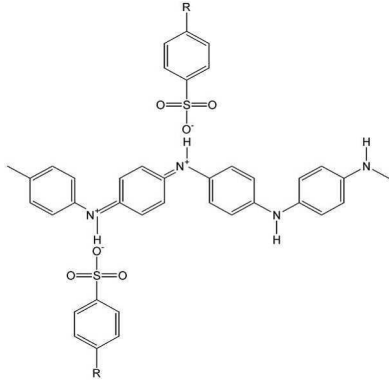
[0136]

[0137] 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 방향족 복소환 화합물은 통상의 유기 합성 방법을 이용하여 합성될 수 있다.

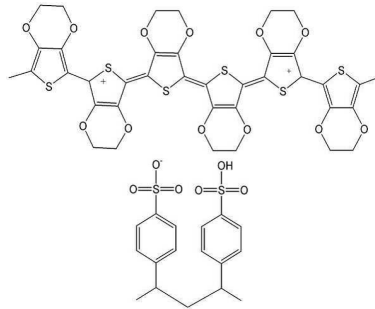
[0138] 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물은 유기 발광 소자의 유기막에 포함될 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 발광 소자는 제1전극, 제2전극 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 구비되며 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 포함한 유기막을 구비한다.

[0139] 이 때, 상기 유기막은 발광층, 정공 주입층, 정공 지지층, 전자 수송층 또는 정공 수송층일 수 있다.

- [0140] 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 포함한 유기막은 공지된 다양한 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 진공 증착법 또는 스핀 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 스크린 프린팅법, 캐스트법, LB법, 스프레이 프린팅법 등과 같은 용액 도포법을 이용할 수 있다. 또한, 도너 필름에 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 포함한 유기막을 전술한 바와 같은 진공 증착법 또는 용액 도포법을 이용하여 형성한 다음, 이를 제1전극 등이 형성된 기판에 열전사시키는 열전사법을 이용할 수도 있다. 이 중, 용액 도포법을 이용할 경우 유기막의 안정성이 떨어지는 종래의 유기 발광 소자의 경우와 달리, 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물은 우수한 용해성과 열 안정성을 가지면서도 안정한 유기막의 형성이 가능하므로, 저구동 전압, 고효율 및 고휘도를 갖는 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.
- [0141] 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1전극과 제2전극 사이에 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구현예는 도 1a, 1b 및 1c를 참조한다. 도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극으로 이루어진 구조를 갖는다. 또한, 도 1c의 유기 발광 소자는 제1전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/정공 저지층/전자 수송층/전자 주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이 때, 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층 또는 전자 수송층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소환 화합물을 포함할 수 있다.
- [0142] 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1c에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- [0143] 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<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.
- [0144] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0145] 진공 증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10<sup>-8</sup> 내지 10<sup>-3</sup>torr, 증착 속도 0.01 내지 100Å/sec의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0146] 스핀 코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공 주입층의 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.
- [0147] 상기 정공 주입층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 방향족 복소환 화합물일 수 있다. 또는, 공지된 정공 주입 물질일 수 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 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/캄퍼술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등과 같은 공지된 정공주입 물질을 사용할 수 있다.



Pani/DBSA



PEDOT/PSS

[0148]

[0149]

[0150] 상기 정공 주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압의 저하없이 만족스러운 정도의 정공 주입 특성을 얻을 수 있다.

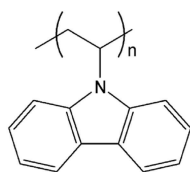
[0151] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의하여 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택된다.

[0152] 상기 정공 수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1을 갖는 방향족 복소환 화합물일 수 있다. 또는, 공지된 정공 수송 물질일 수 있다. 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 정공 수송 물질을 사용할 수 있다.

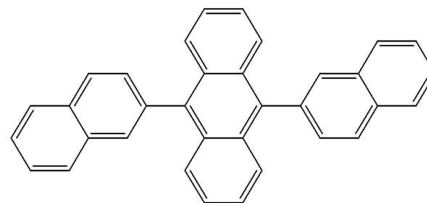
[0153] 상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 800Å일 수 있다. 상기 정공 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0154] 상기 정공 수송층 상부에 진공 증착법, 스핀 코팅법, 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.

[0155] 상기 발광층은 전술한 바와 같이 본 발명을 따르는 화학식 1의 방향족 복소환 화합물을 포함할 수 있다. 이때, 화학식 1의 방향족 복소환 화합물을 도펀트로서 사용하여, 적합한 공지의 호스트 재료와 함께 사용될 수 있으며, 공지의 도펀트 재료를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1의 방향족 복소환 화합물을 호스트로서 사용할 수도 있다. 한편, 상기 화학식 1의 방향족 복소환 화합물을 단독으로 사용하는 것도 가능하다. 호스트 재료의 경우, 예를 들면, Alq3 또는 CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 또는 PVK(폴리(n-비닐카바졸)), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



PVK

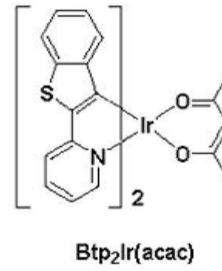
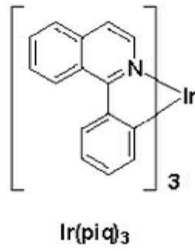
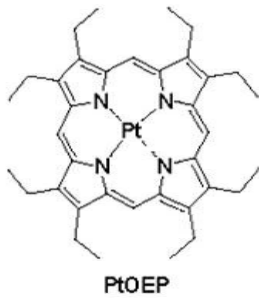


ADN

[0156]

[0157]

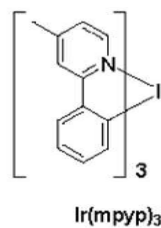
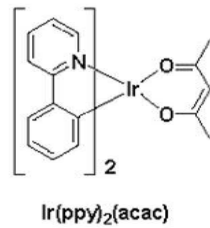
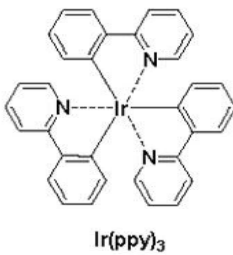
[0158] 한편, 공지된 적색 도펀트로서 PtOEP, Ir(piq)3, Btp2Ir(acac), DCJTb 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0159]

[0160]

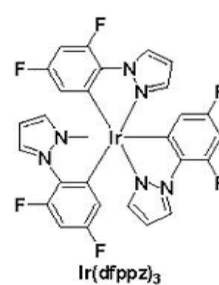
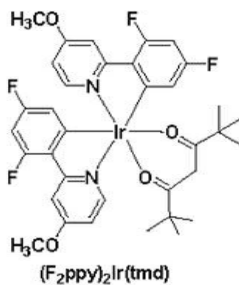
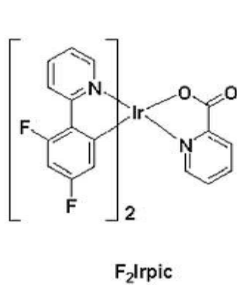
또한, 공지된 녹색 도펀트로서, Ir(ppy)<sub>3</sub> (ppy = 페닐피리딘), Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), Ir(mppy)<sub>3</sub>, C545T 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



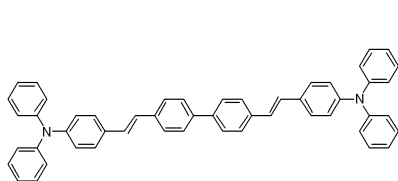
[0161]

[0162]

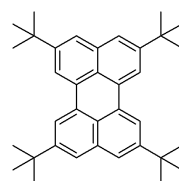
한편, 공지된 청색 도펀트로서, F<sub>2</sub>Irpic, (F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(tmd), Ir(dfppz)<sub>3</sub>, ter-플루오렌(fluorene), 4,4'-비스(4-디페닐아미노스타일) 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-터-부틸 페릴렌 (TBP) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0163]



DPAVBi



TBP

[0164]

[0165]

[0166]

도펀트와 호스트를 함께 사용하는 경우, 도펀트의 도핑 농도는 특별히 제한 되지 않으나 통상적으로 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 상기 도펀트의 함량은 0.01 ~ 15 중량부이다.

[0167]

상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 우수한 발광 특성을 나타낼 수 있다.

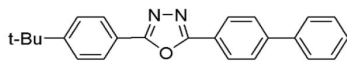
[0168]

발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여, 상기 정공 수송층과 발광층 사이에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 정공 저지층(HBL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 정공 저지층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중

에서 선택된다. 상기 정공 저지 재료로는 전술한 바와 같은 화학식 1의 방향족 복소화 화합물을 사용할 수 있다. 또는, 공지의 정공 저지 재료도 사용할 수 있는데, 이의 예로는, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 등을 들 수 있다.

[0169] 상기 정공 저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 우수한 정공 저지 특성을 얻을 수 있다.

[0170] 다음으로 전자 수송층(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 전자 수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 방향족 복소화 화합물을 이용할 수 있다. 또는, 공지의 전자 수송 물질인, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0171]

TAZ

[0172]

[0173] 상기 전자 수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 150Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0174] 또한 전자 수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자 주입층(EIL)이 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다.

[0175] 상기 전자 주입층 형성 재료로는 전술한 바와 같은 화학식 1의 방향족 복소화 화합물을 이용할 수 있다. 또는, LiF, NaCl, CsF, Li2O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0176] 상기 전자 주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 50Å일 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 저하없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0177] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드(Cathode)로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 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.

[0178] 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법의 일 구현예는, 제1전극을 형성하는 단계, 상기 제1전극 상부에 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소화 화합물을 포함한 유기막을 형성하는 단계; 및 상기 유기막 상부에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함한다. 이 때, 상기 유기막은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층 또는 전자 수송층일 수 있다. 한편, 상기 유기 발광 소자의 제조 방법은, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 형성하는 단계를, 필요에 따라 더 포함할 수 있다.

[0179] 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소화 화합물을 포함한 유기막 형성 단계는, 예를 들면, 진공 증착법 또는 스핀 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 스크린 프린팅법, 캐스트법, LB법, 스프레이 프린팅법 등과 같은 용액 도포법을 이용하여 수행될 수 있다. 또한, 도너 필름에 상기 화학식 1로 표시되는 방향족 복소화 화합물을 포함한 유기막을 전술한 바와 같은 진공 증착법 또는 용액 도포법을 이용하여 형성한 다음, 이를 제1전극 등이 형성된 기판에 열전사시키는 열전사법을 이용하여 수행될 수도 있다.

[0180] 이하에서, 본 발명의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 합성에 및 실시예로 한정되

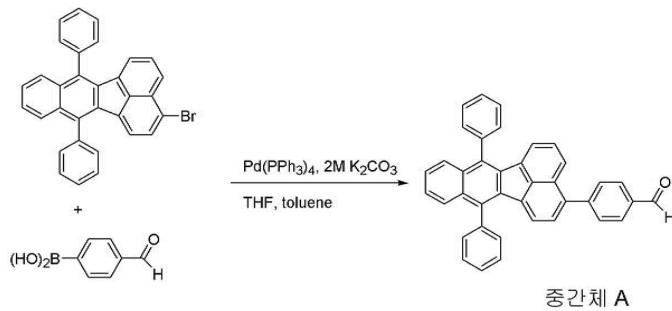
는 것은 아니다.

[0181] [실시예]

[0182] **합성예 1**

[0183] 하기 반응식 1 및 2의 반응 경로에 따라 화합물 1을 합성하였다:

**반응식 1**

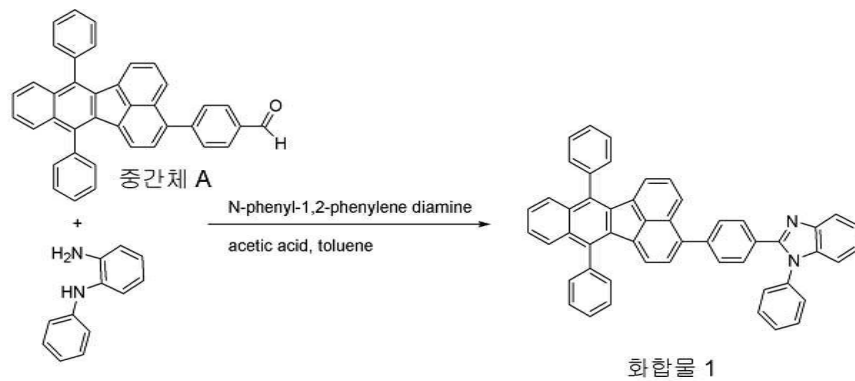


[0184]

[0185] 중간체 A의 합성

[0186] THF (10 ml)에 4-브로모-7,12-디페벤조[k]플루오란텐 1 g(2.1 mmol)을 녹였다. 이어서, 4-포밀페닐보론산 310 mg(2.1 mmol), 테트라키스 트라이페닐포스핀 팔라듐 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 119 mg (0.1 mmol) 및 2M 탄산칼륨 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 수용액 1.3 ml를 각각 톨루엔 10 ml 용해시켜 첨가하고, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 용매를 증발시켜 제거하였다. 이어서, 에틸아세테이트를 200 ml 및 물 200 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하고 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 중간체 A로 표시되는 화합물을 1.1 g (수율 93 %) 얻었다.

**반응식 2**



[0187]

[0188] 화합물 1의 합성

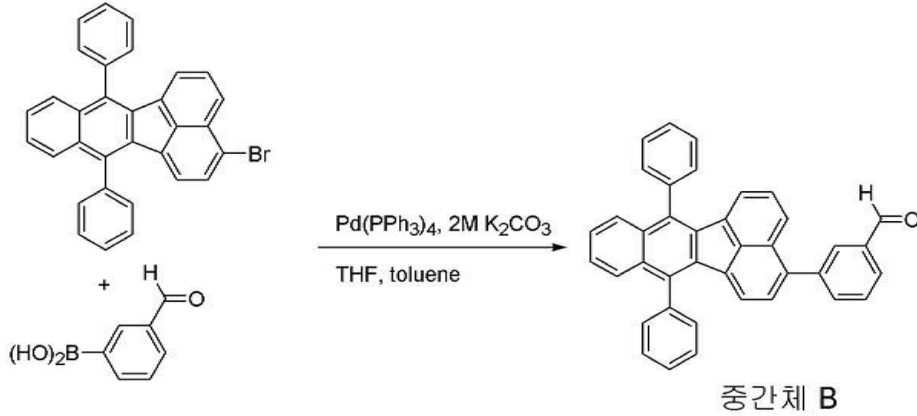
[0189] 중간체 A(682 mg, 1.3 mmol)와 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(247 mg, 1.3 mmol)을 톨루엔 8 ml와 초산 2 ml에 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 에틸아세테이트를 500 ml 및 물 200 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하고 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 화합물 1로 표시되는 화합물을 850 mg (수율 97 %) 얻었다.

[0190] 상기 화합물 1을 NMR 및 MS로 확인한 결과는 다음과 같다:

[0191] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, ppm) : 7.9 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 7.7-7.2 (m, 28H), 6.6 (d, 2H); MS [M+H] 673

[0192] **합성예 2**  
 [0193] 하기 반응식 3 및 4의 반응 경로에 따라 화합물 5를 합성하였다:

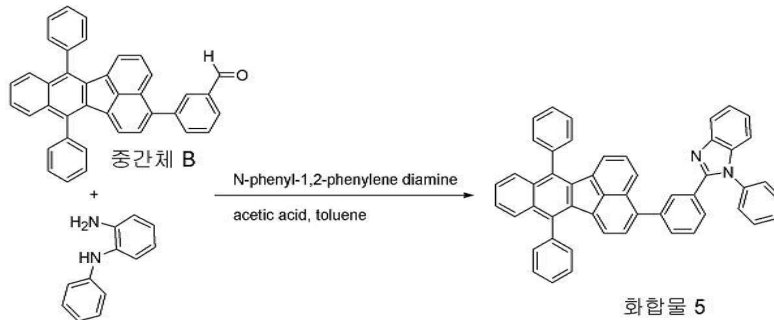
**반응식 3**



[0194]  
 [0195] 중간체 B의 합성

[0196] THF (20 ml)에 4-브로모-7,12-디페벤조[k]플루오란텐 2.5 g(5.2 mmol)을 녹였다. 이어서, 3-포밀페닐 보론산 778 mg(5.2 mmol), 테트라키스 트라이페닐포스핀 팔라듐 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 300 mg (0.26 mmol) 및 2M 탄산칼륨 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 수용액 3.2 ml를 각각 톨루엔 20 ml 용해시켜 첨가하고, 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완결된 후 용매를 증발시켜 제거하였다. 이어서, 에틸아세테이트를 500 ml 및 물 500 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하고 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 중간체 B로 표시되는 화합물을 1.2 g (수율 34 %) 얻었다.

**반응식 4**



[0197]  
 [0198] 화합물 5의 합성

[0199] 중간체 B(937 mg, 1.8 mmol)와 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(340 mg, 1.8 mmol)을 톨루엔 12 ml와 초산 2 ml에 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 에틸아세테이트를 500 ml 및 물 200 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하고 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 화합물 5로 표시되는 화합물을 1.0 g (수율 80 %) 얻었다.

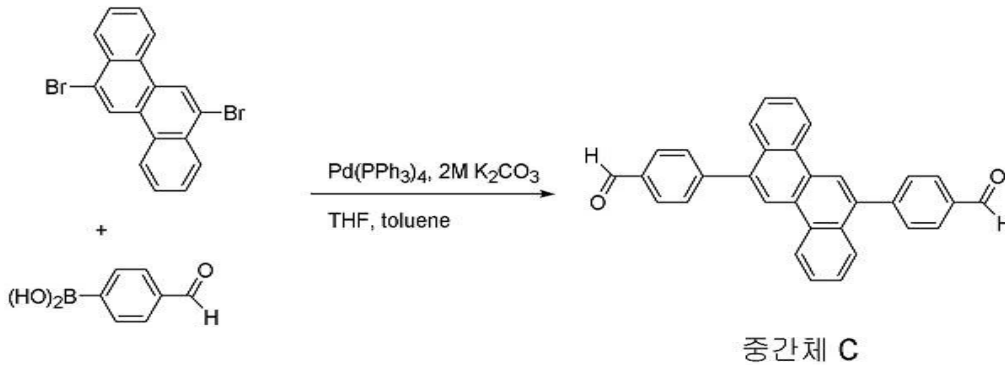
[0200] 상기 화합물 5를 NMR 및 MS로 확인한 결과는 다음과 같다:

[0201] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, ppm) : 7.9 (d, 1H), 7.7-7.1 (m, 29H), 6.6-6.5 (m, 2H); MS [M+H] 673

**합성예 3**

[0203] 하기 반응식 5 및 6의 반응 경로에 따라 화합물 9를 합성하였다:

**반응식 5**



[0204]

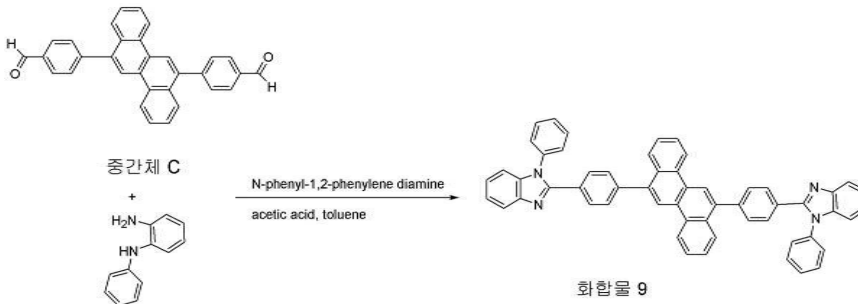
[0205]

중간체 C의 합성

[0206]

THF (32 ml)에 2,8-디브로모크라이센 1.8 g(4.7 mmol)을 녹였다. 이어서, 4-포밀페닐보론산 1.75 g(11.7 mmol), 테트라키스 트라이페닐포스핀 팔라듐 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 269 mg (0.2 mmol) 및 2M 탄산칼륨 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 수용액 12 ml를 각각 톨루엔 16 ml 용해시켜 첨가하고, 24시간 동안 환류시켰다. 이어서, 실온으로 냉각하고 얻어진 고체를 여과하고 에탄올과 에테르로 씻은후 중간체 C로 표시되는 화합물을 1.9 g (수율 93 %) 얻었다.

**반응식 6**



[0207]

[0208]

화합물 9의 합성

[0209]

중간체 C(1.0 g, 2.3 mmol)와 N-페닐-1,2-페닐렌디아민(848 mg, 4.6 mmol)을 톨루엔 12 ml와 초산 2 ml에 넣고 24시간 동안 환류시켰다. 에틸아세테이트를 500 ml 및 물 500 ml를 각각 첨가하여 세척한 후, 유기층을 수거하고 무수 마그네슘설페이트로 건조시켰다. 이어서, 실리카크로마토그래피로 분리하여 화합물 9로 표시되는 화합물을 700 mg (수율 43 %) 얻었다.

[0210]

상기 화합물 9를 NMR 및 MS로 확인한 결과는 다음과 같다:

[0211]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz, ppm) : 8.8 (d, 2H), 8.6 (s, 2H), 8.0-7.3 (m, 32H); MS [M+H] 765

[0212]

평가예 1 : 화합물의 발광 특성 평가 (용액 상태)

[0213]

상기 화합물 1, 5, 및 9의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 평가함으로써, 각 화합물의 발광 특성을 평가하였다. 먼저, 화합물 1을 톨루엔에 0.2mM의 농도로 희석시켜, 시마즈 유브이-350 스펙트로메터(Shimadzu UV-350 Spectrometer)를 이용하여, UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이를 화합물 5 및 9에 대하여 반복하였다. 한편, 화합물 1을 톨루엔에 10mM 농도로 희석시켜, 제논(Xenon) 램프가 장착되어 있는 ISC PC1 스펙트로플로로메터 (Spectrofluorometer)를 이용하여, PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 이를 화합물 5 및 9에 대하여 반복하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 특히, 화합물 1 및 5의 UV 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼은 각각 도 2 및 도 3에 나타내었다:

**표 1**

[0214]

화합물 No.	흡수 파장(nm)	PL 파장(nm)
1	402	445
5	398	437
9	302	425

[0215]

**실시예 1**

[0216]

화합물 1을 전자 수송층 재료로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/ $\alpha$ -NPD(750Å)/DPAVBi (5wt%)+AND (350Å)/화합물 1(180Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å).

[0217]

애노드는  $15\Omega/\text{cm}^2$  (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 ITO 애노드 상부에,  $\alpha$ -NPD를 증착 속도 1Å/sec로서 750Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성한 다음, 상기 정공 수송층 상부에 DPAVBi(4,4'-비스(4-디페닐아미노스타릴) 비페닐)와 ADN(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센)을 각각 증착 속도 5Å/sec와 30Å/sec로서 350Å의 두께로 진공 증착하여 발광층(DPAVBi의 함량은 5wt%임)을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 화합물 1을 180Å의 두께로 진공 증착하여 전자 수송층을 형성한 다음, 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 1이라 한다.

[0218]

**실시예 2**

[0219]

실시예 1 중, 화합물 1 대신 화합물 5를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 이를 샘플 2라 한다.

[0220]

**실시예 3**

[0221]

실시예 1 중, 화합물 1 대신 화합물 9를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 이를 샘플 3이라 한다.

[0222]

**비교예 1**

[0223]

실시예 1 중, 화합물 1 대신 Alq3를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 이를 샘플 A라 한다.

[0224]

**평가예 2**

[0225]

샘플 1 내지 3 및 A에 대하여, PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 구동전압, 전류밀도, 휘도를 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다:

**표 2**

[0226]

샘플 No.	Turn on 구동 전압(V)	1000cd/m <sup>2</sup> 에서의 전류밀도 (mA/cm <sup>2</sup> )	1000cd/m <sup>2</sup> 에서의 전압(V)
1	3.4	24	5.6
2	3.4	22	5.8
3	3.6	20	6.0
A	3.8	15	8.0

[0227]

**실시예 4**

[0228]

화합물 1을 발광층의 도펀트로 사용하고 ADN를 발광층의 호스트로 사용하여, 다음과 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자를 제작하였다: ITO/ $\alpha$ -NPD(750Å)/화합물 1(5wt%)+ADN(350Å)/Alq3(180Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å).

[0229]

애노드는  $15\Omega/\text{cm}^2$  (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 ITO 애노드 상부에,  $\alpha$ -NPD를 증착 속도 1Å/sec로서 750Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성한 다음, 상기 정공 수송층 상부에 상기 화합물 1과 AND(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센)을 각각 증착 속도 5Å/sec와 30Å/sec로서 350Å의 두께로 진공 증착하여 발광층을 형성하였다. 이 후, 상기 발광층 상부에 Alq3를 180Å의 두께로 진공 증착하여 전자 수송층을 형성한 다음, 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å(전자주입층)과 Al 2000Å(캐소드)을 순차적으로 진공 증착하여, 도 1a에 도시된 바와 같은 유기 발광 소자를 제조하였다. 이를 샘플 4라 한다.

[0230]

**실시예 5**

[0231]

실시예 1 중, 화합물 1 대신 화합물 5를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 이를 샘플 5라 한다.

[0232]

**실시예 6**

[0233]

실시예 1 중, 화합물 1 대신 화합물 9를 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1의 유기 발광 소자의 제조 방법과 동일한 방법을 이용하여 유기 발광 소자를 제작하였다. 이를 샘플 6이라 한다.

[0234]

**평가예 3**

[0235]

샘플 4 내지 6에 대하여, PR650 (Spectroscan) Source Measurement Unit.를 이용하여 구동전압, 휘도, 효율을 각각 평가하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 특히 샘플 4의 전기적 효율 곡선을 도 4에 나타내었다:

**표 3**

[0236]

샘플 No.	Turn on 구동 전압(V)	최고 효율(cd/A)	1000cd/m <sup>2</sup> 에서의 전압(V)
4	3.6	4.24	7.8
5	3.8	2.82	7.4
6	3.8	1.90	7.6

**도면의 간단한 설명**

[0237]

도 1a 내지 1c는 각각, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 구조를 간략하게 나타낸 단면도이고;

[0238]

도 2는 본 발명의 일 구현예인 화합물 1의 용액 중 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이고,

[0239]

도 3은 본 발명의 일 구현예인 화합물 5의 용액 중 UV 흡수 스펙트럼 및 PL(Photoluminescence) 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이고,

[0240]

도 4는 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현예의 전압-효율 특성을 나타낸 그래프이다.

도면

도면1a

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극

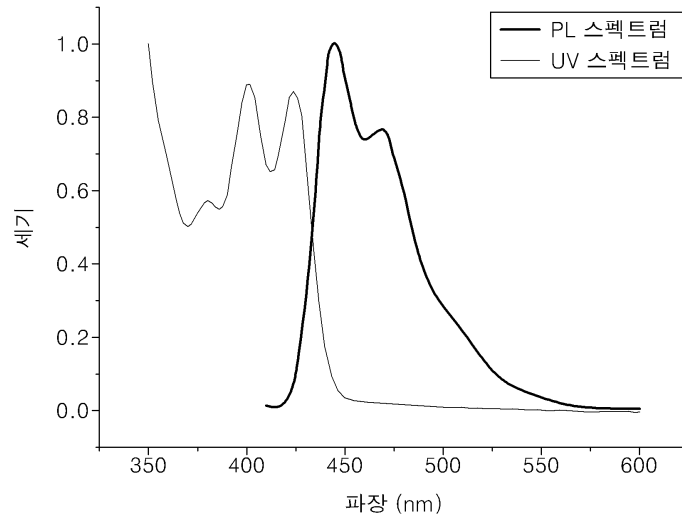
도면1b

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

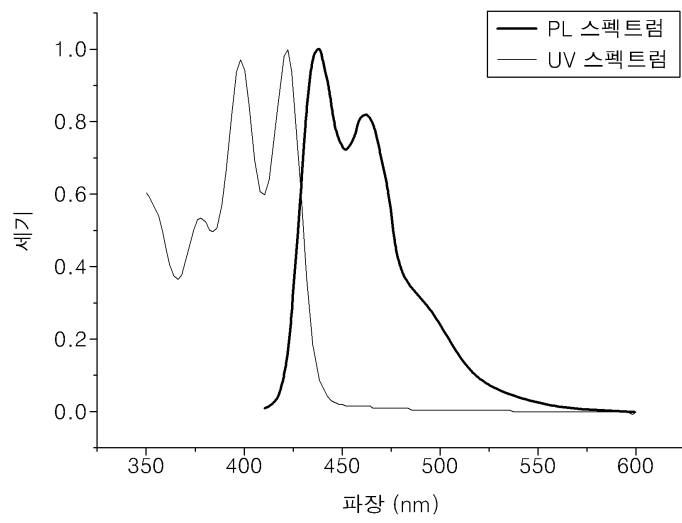
도면1c

제2전극
전자주입층
전자수송층
정공지지층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

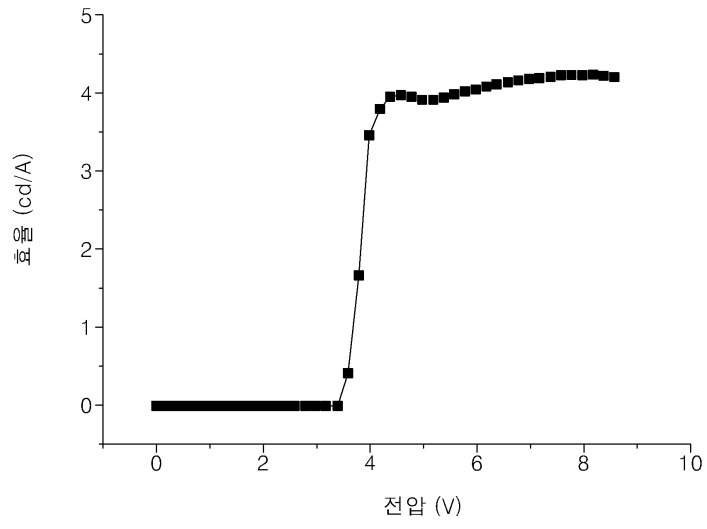
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	具有芳香族杂环化合物的有机发光装置，含有该芳香族杂环化合物的有机薄膜，		
公开(公告)号	<a href="#">KR101528241B1</a>	公开(公告)日	2015-06-15
申请号	KR1020070126910	申请日	2007-12-07
[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	SHIN DONG WOO 신동우 KIM MYEONG SUK 김명숙 LEE TAE WOO 이태우 KIM YU JIN 김유진 HAN EUN SIL 한은실 PAEK WOON JUNG 백운중 CHOI YU RI 최유리 CHOI BYOUNG KI 최병기 NOH TAE YONG 노태용 KWON O HYUN 권오현 YANG HAA JIN 양하진 SON YOUNG MOK 손영목		
发明人	신동우 김명숙 이태우 김유진 한은실 백운중 최유리 최병기 노태용 권오현 양하진 손영목		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/50 C07D235/08 C07D277/66 C07D473/00 C07D473/34 C07D513/04 C09B57/00 C09B57/10 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/308		
	KR1020090059849A		

摘要(译)

目的：芳香杂环化合物提供确保优异的发光性能，并具有驱动电压低、亮度高、效率高、纯度高、寿命长的有机发光device.constitution：芳香杂环化合物具有结构由化学式1表示的。在化学式1中，A是取代或未取代或取代或未取代benzokfluoranthene屈；AR1为取代或未取代的c5-c12芳群；n是一个整数0-6；AR2是由化学式2表示的终端组；m是一个整数1-6；K为1~4的整数。在化学公式2，X1为N ( R4 )，S和Se或Te；X2和X3是独立C ( R5 ) 或N；一个如是一个或AR1的化学公式1和其他不含一个或AR1是氢、卤素、氰基、硝基、羟基链接网站链接的网站，取代或未取代的C1-C20烷基、取代或未取代的C2-C20链烯基、取代或未取代的C2-C20炔基、取代或未取代的c5-c20环烷基、取代或未取代的c5-c20再组，取代或未取代的c5-c20芳基、取代或未取代的杂芳基或C 2 - C30 N ( Z1 ) ( Z2 )，其中Z1和Z2分别独立地为氢，取代或未取代的C1-C20烷基或芳基取代或未取代的c5-c20。Ò韩国知识产权局2009年

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
제1전극