



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0024958
(43) 공개일자 2011년03월09일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07D 498/06 (2006.01)
C07D 209/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0083155
(22) 출원일자 2009년09월03일
심사청구일자 2009년09월03일

(71) 출원인

삼성모바일디스플레이주식회사

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24번지

(72) 발명자

김영국

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

황석환

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

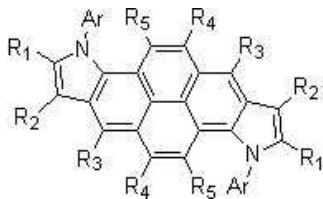
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다.

[화학식 1]



상기식중, Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기를 나타내고,

R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 비치환된 C₃-C₅₀ 탄소고리, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅중에서 인접된 치환기가 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

대 표 도 - 도1

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

곽윤현

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

정혜진

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

이종혁

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

임진오

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

고희주

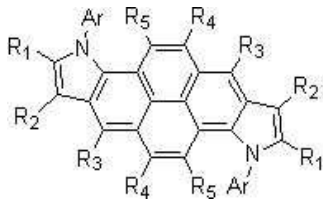
경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기식중, Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기를 나타내고,

R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C₃-C₅₀ 탄소고리, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅중에서 인접된 치환기가 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 Ar은,

페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 테페닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개가 치환된 상기 1 내지 3환의 아릴기인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂가,

메틸기;

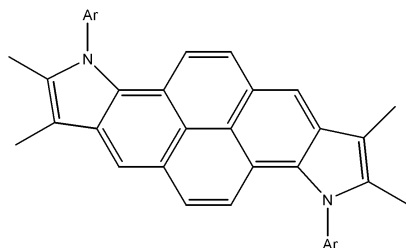
페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 테페닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기; 또는 이들 방향족 고리에 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 알콕시, 시아노, -N(R')(R'')(R' 및 R''은 서로에 관계없이 수소, C₁-C₂₀ 알킬, C₆-C₂₀ 아릴기, C₃-C₂₀ 헤테로아릴기중에서 선택됨), C₁-C₅ 알킬 페녹시, 페닐 및 할로겐 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 치환기가 치환된 상기 1 내지 3환의 아릴기인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이,

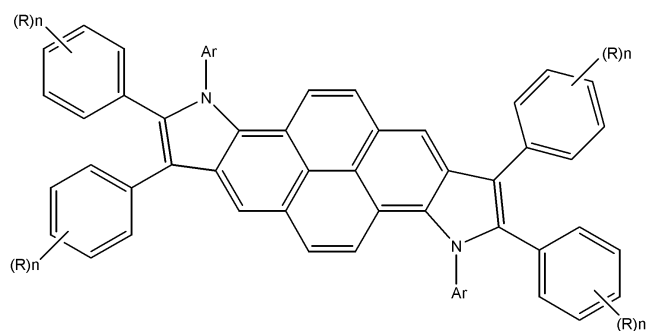
하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

<화학식 2>

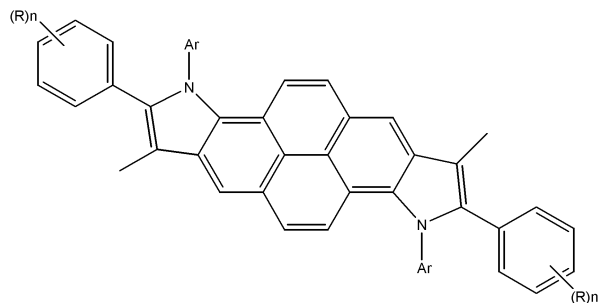


상기식중 Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기를 나타내고,

<화학식 3>



<화학식 4>



상기 화학식 3 및 4중 Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기를 나타내고,

R은 수소, 중수소, C₁-C₂₀ 알킬기, C₁-C₂₀ 알콕시기, C₁-C₂₀ 알콕시카르보닐기, C₆-C₂₀ 아릴기, C₆-C₂₀ 아릴옥시기, C₅-C₂₀ 아릴티오기, C₆-C₂₀ 아릴기로 치환된 아미노기, C₃-C₂₀ 탄소고리, C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, C₄-C₂₀ 헤테로고리, C₆-C₂₀ 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고, 또는 인접된 치환기가 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있고,

n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 2 내지 4에서 Ar는,

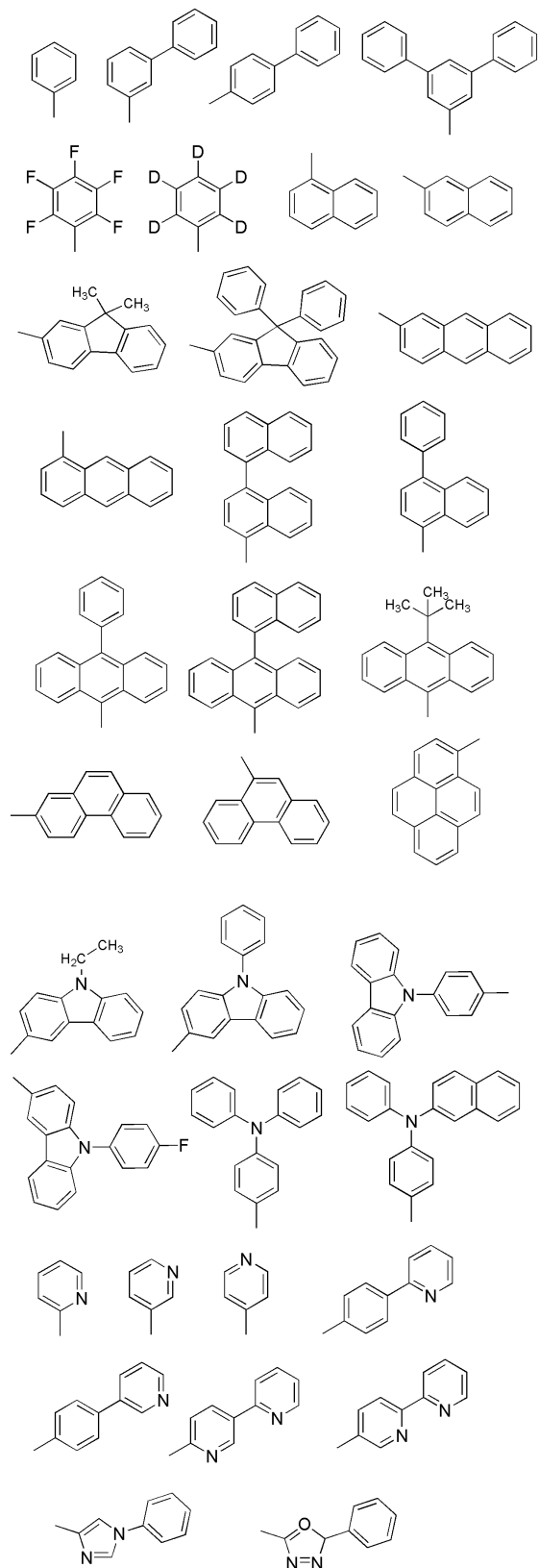
페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 및 할로젠 원소로 이루어진 군으

로부터 선택된 1 내지 3개가 치환된 상기 1 내지 3환의 아릴기인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 6

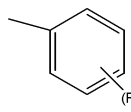
제4항에 있어서, 상기 화학식 2 내지 4에서 Ar는,

하기 구조식으로 표시되는 그룹중의 하나인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.



청구항 7

제4항에 있어서, 상기 화학식 3 또는 4에서

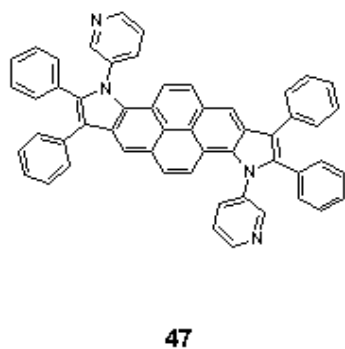
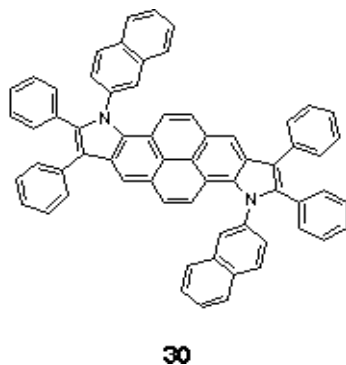
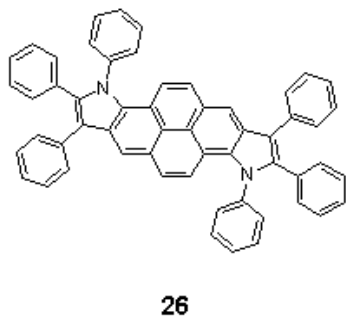
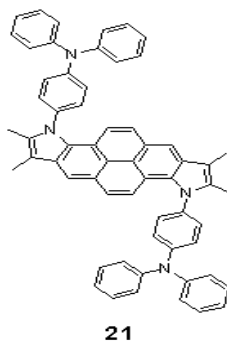
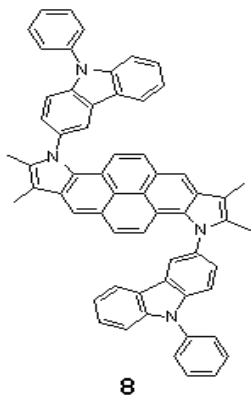
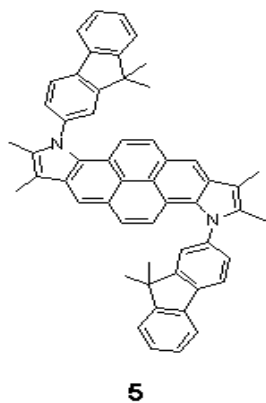


는 페닐기, 나프틸기, 또는 안트라세닐기 인 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이,

하기 화학식으로 표시되는 화합물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.



청구항 9

제1전극, 제2전극 및 이들 사이에 개재된 유기막을 구비하는 유기 발광 소자에 있어서,

상기 유기막의 적어도 1층이 제1항 내지 제8항중 어느 한 항의 헤테로고리 화합물을 포함한 것을 특징으로 하는

유기 발광 소자.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 유기막이,
전자주입층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 유기막이,
전자주입 및 전자수송을 동시에 갖는 단일막 또는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층이며,
상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하며,
상기 전자수송층 또는 전자주입층이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하며,
상기 발광층이 안트라센 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하며,
상기 전자주입층 또는 전자수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하며,
상기 발광층이 C₄-C₆₀ 아릴헤테로고리 화합물 또는 스티릴 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하며,
상기 전자주입층 또는 전자수송층이 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하며,
상기 발광층을 구성하는 녹색 발광층, 청색 발광층 및 흰색발광층중 적어도 하나의 발광층은 인광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층, 정공수송층, 전자블록킹층, 발광층, 정공블록킹층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 소자가 제1 전극/정공주입층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/제2 전극 또는 제1 전극/정공주입층/정공수송층/발광층 /전자수송층/전자주입층/제2 전극 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 18

제9항 내지 제17항 중 어느 한 항의 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 제1전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시 장치.

청구항 19

제9항 내지 제17항 중 어느 한 항의 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 한 층 또는 여러 층을 제1항의 헤테로고리 화합물을 사용한 습식공정으로 형성한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 구조를 가지는 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기적 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전계 발광 장치 (electroluminescent device)는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는 발광층의 재료에 따라 크게 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자가 있다.

[0004] 이 중에서 특히 유기 발광 소자는 무기 전계 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 유기 전계 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 상기 애노드와 발광층 사이 또는 발광층과 캐소드 사이에 정공주입층 및/또는 정공수송층 및 전자주입층을 더 적층하여 애노드/정공수송층/유기 발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/유기 발광층/전자수송층/캐소드 등의 구조를 갖는다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

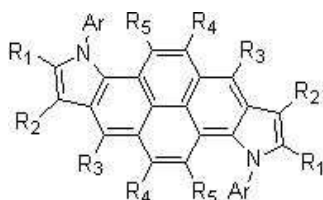
[0005] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료로서, 적색, 녹색, 청색, 백색 등의 모든 칼라의 형광 및 인광 유기 발광 소자에 적합한 유기막 형성 재료 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 유기막을 구비하여 보존시 및 구동시의 내구성이 우수하고, 고효율, 저전압 및 고휘도 특성을 나타내는 유기 발광 소자 및 이를 구비한 평판 표시 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] 상기식중, Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기를 나타내고,

[0011] R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₅₀ 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기,

치환 또는 비치환된 비치환된 C_3-C_{50} 탄소고리, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 중에서 인접된 치환기가 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0012] 본 발명의 다른 기술적 과제는 제1전극, 제2전극 및 이들 사이에 개재된 유기막을 구비하는 유기 발광 소자에 있어서,

[0013] 상기 유기막의 적어도 1층이 상술한 헤테로고리 화합물을 포함한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자에 의하여 이루어진다.

[0014] 본 발명의 또 다른 기술적 과제를 이루기 위하여, 상술한 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 제1 전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시장치를 제공한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 기술적 과제는 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 한 층 또는 여러 층을 상술한 헤테로고리 화합물을 사용한 습식공정으로 형성한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자에 의하여 이루어진다.

[0016] 상기 유기 발광 소자의 한 층 또는 여러 층은, 상술한 헤테로고리 화합물을 사용한 습식공정으로 형성할 수 있다.

효 과

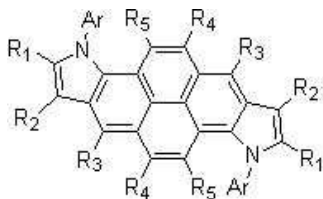
[0017] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 유리전이온도 또는 용점이 높아서 전계 발광시에 유기층과 금속 전극간에 발생하는 줄열에 대한 내열성 및 고온환경하에서의 내성이 증가하고, 전기적 특성 및 전하수송 능력이 우수하다. 따라서 이러한 헤테로고리 화합물은 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공 주입 특성 및 정공 전달 특성이 우수한 정공주입재료 및/또는 정공수송 재료로서 유용할 뿐만 아니라 발광층 재료로서 사용될 수 있다.

[0018] 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기막을 채용하면, 보존시 및 구동시의 내구성이 우수하고 플루오렌기의 도입으로 고효율, 저구동전압, 고휘도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공하며, 이 화합물은 유기 발광 소자의 유기막 형성재료로 사용가능하다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기식중, Ar은 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 아릴기로 치환된 아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 축합 다환기를 나타내고,

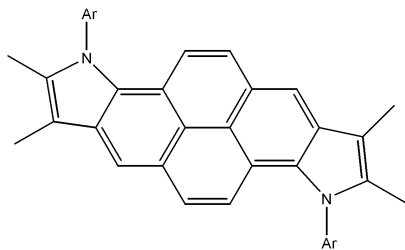
[0023] R_1 내지 R_5 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{50} 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 비치환된 C_3-C_{50} 탄소고리, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로고리, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 중에서 인접된 치환기가 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

- [0024] 상기 화학식에서, Ar은 각각 독립적으로 방향족환을 형성하는 6 내지 60 (바람직하게는 6 내지 18) 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환 아릴기 또는 치환 또는 방향족 환을 형성하는 4 내지 60 (바람직하게는 5 내지 20) 탄소 원자를 갖는 비치환 헤테로아릴기를 나타낸다.
- [0025] Ar로 표시되는 아릴기의 예는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트라세닐기, 2-안트라세닐기, 9-안트라세닐기, 1-펜안트릴기, 2-펜안트릴기, 3-펜안트릴기, 4-펜안트릴기, 9-펜안트릴기, 1-나프타세닐기, 2-나프타세닐기, 9-나프타세닐기, 1-피레닐기, 2-피레닐기, 4-피레닐기, 2-비페닐일기, 3-비페닐일기, 4-비페닐일기, p-터페닐-4-일기, p-터페닐-3-일기, p-터페닐-2-일기, m-터페닐-4-일기, m-터페닐-3-일기, 또는 m-터페닐-2-일기가 있다.
- [0026] Ar로 표시되는 헤테로아릴기의 예는 티오펜일기, 1-페닐티오펜일기, 1,4-디페닐티오펜일기, 벤즈티오펜일기, 1-페닐벤조티오펜일기, 1,8-디페닐벤조티오펜일기, 퓨릴기, 1-펜닐디벤조티오펜일기, 1,8-디페닐티오펜일기, 디벤조퓨라닐기, 1-페닐디벤조퓨라닐기, 1,8-디페닐디벤조퓨라닐기, 또는 벤조티아졸일기가 있다.
- [0027] R₁ 내지 R₅로 표시되는 아릴옥시기의 예는 페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 4-비페닐일옥시기, p-터페닐-4-일옥시기, p-톨일옥시기 등을 포함한다. 바람직한 예는 페닐옥시기 및 2-나프틸옥시기이다.
- [0028] R₁ 내지 R₅로 표시되는 아릴티오기의 예는 페닐티오기, 1-나프틸티오기, 2-나프틸티오기, 4-비페닐일티오기, p-터페닐-4-일티오기, p-톨일티오기 등을 포함한다. 바람직한 예는 페닐티오기 및 2-나프틸티오기이다.
- [0029] R₁ 내지 R₅로 표시되는 알콕시카르보닐기의 예는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, 이소-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기 등을 포함한다. 바람직한 예는 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기이다.
- [0030] R₁ 내지 R₅로 표시되는 아릴기에 의해 치환된 아미노기에서 아릴기의 예는 R₁로 표시되는 아릴기에서 설명된 것과 같은 예를 들 수 있다.
- [0031] 상기 화학식에서 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- [0032] 상술한 각 그룹들은 더 치환될 수 있고, 2 이상의 기가 존재하는 경우, 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 또한, 가능한 경우라면, 이들은 서로 연결되어 환을 형성할 수 있다.
- [0033] Ar, R₁ 내지 R₅의 각 기에 대한 치환기의 예는, 알킬기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 알킬기; 그 예는 메틸, 에틸, 이소-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 포함한다.); 알케틸기 (바람직하게는 2 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 8 탄소 원자를 갖는 알케틸기; 그 예는 비닐, 알릴, 2-부테닐, 3-펜테닐 등을 포함한다.); 알킬닐기 (바람직하게는 2 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 8 탄소 원자를 갖는 알킬닐기; 그 예는 3-펜테닐 등을 포함한다.); 아미노 기 (바람직하게는 0 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 0 내지 12 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 0 내지 6 탄소 원자를 갖는 아미노기; 그 예는 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디페닐아미노, 디벤질아미노 등을 포함한다.); 알콕시기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 8 탄소 원자를 갖는 알킬기; 그 예는 메톡시, 에톡시, 부톡시 등을 포함한다.); 아릴옥시기 (바람직하게는 6 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 6 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 6 내지 12 탄소 원자를 갖는 아릴옥시기; 그 예는 페닐옥시, 2-나프틸옥시 등을 포함한다.); 아실기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 아실기; 그 예는 아세틸, 벤조일, 포르민, 피발론일 등을 포함한다.); 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 2 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐기; 그 예는 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등을 포함한다.); 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 7 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 7 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 7 내지 10 탄소 원자를 갖는 아릴옥시카르보닐기; 그 예는 페닐옥시카르보닐 등을 포함한다.); 아실옥시기 (바람직하게는 2 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 10 탄소 원자를 갖는 아실옥시기; 그 예는 아세톡시, 벤조일옥시 등을 포함한다.); 아실아미노기 (바람직하게는 2 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 16 탄소

원자, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 10 탄소 원자를 갖는 아실아미노기; 그 예는 아세틸아미노, 벤조일아미노 등을 포함한다.); 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 2 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 2 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자를 갖는 알콕시카르보닐아미노기; 그 예는 메톡시카르보닐아미노 등을 포함한다.); 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 7 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 7 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 7 내지 12 탄소 원자를 갖는 아릴옥시카르보닐아미노기; 그 예는 페닐옥시카르보닐아미노 등을 포함한다.); 설포닐아미노기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 설포닐아미노기; 그 예는 메탄설포닐아미노, 벤젠설포닐아미노 등을 포함한다.); 설파모일기 (바람직하게는 0 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 0 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 0 내지 12 탄소 원자를 갖는 설파모일기; 그 예는 설파모일, 메틸설파모일, 디메틸설파모일, 페닐설파모일 등을 포함한다.); 카바모일기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 카바모일기; 그 예는 카바모일, 메틸카바모일, 디에틸카바모일, 페닐카바모일 등을 포함한다.); 알킬티오기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 알킬티오기; 그 예는 메틸티오, 에틸티오 등을 포함한다.); 아릴티오기 (바람직하게는 6 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 6 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 6 내지 12 탄소 원자를 갖는 아릴티오기; 그 예는 페닐티오 등을 포함한다.); 설포닐기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 설포닐기; 그 예는 메실, 토실 등을 포함한다.); 설피기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 설피기; 그 예는 메탄설피, 벤젠설피 등을 포함한다.); 우레이드(ureide)기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 우레이드기; 그 예는 우레이드, 메틸우레이드, 페닐우레이드 등을 포함한다.); 포스포릭아미드기 (바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 16 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 1 내지 12 탄소 원자를 갖는 포스포릭아미드기; 그 예는 디에틸포스포릭아미드, 페닐포스포릭아미드 등을 포함한다.); 히드록시기; 머캅토기; 할로겐 원자 (예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자); 시아노기; 설피기; 카르복실기; 니트로기; 히드록삼산 (hydroxamic acid)기; 설피노기; 히드라지노기; 이미노기; 헤테로시클릭기 (바람직하게는 1 내지 30 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 탄소 원자를 갖는 헤테로시클릭기; 헤테로 원자의 예는 질소 원자, 산소 원자, 황 원자; 헤테로시클릭기의 구체적인 예는 이미다졸일, 피리딘, 퀴놀일, 퓨릴, 티에닐, 피페리딘, 몰폴리노, 벤즈옥사졸일, 벤지미다졸일, 벤조티아졸일, 카바졸일 등을 포함한다.); 실릴기 (바람직하게는 3 내지 40 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3 내지 30 탄소 원자, 더 더욱 바람직하게는 3 내지 24 탄소 원자를 갖는 실릴기; 그 예는 트리메틸실릴, 트리페닐실릴 등을 포함한다.); 등을 포함한다. 이들 치환체는 더 치환될 있다. 또한, 둘 이상의 치환체가 있는 경우, 상기 치환체들이 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 또한, 가능한 경우라면, 서로 연결되어 환을 형성할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물은 하기 화학식 2 내지 4로 표시되는 화합물 중에서 선택된다.

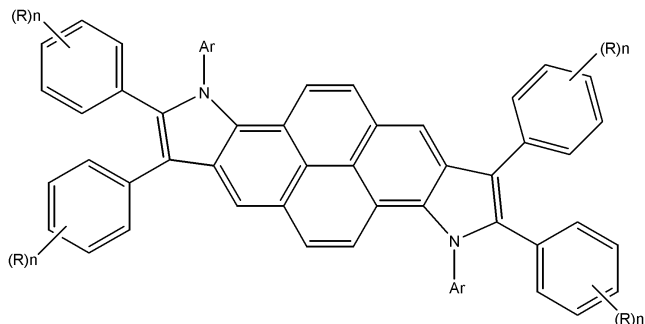
[0035] <화학식 2>



[0036]

[0037] 상기식중 Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₅-C₅₀ 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기를 나타내고,

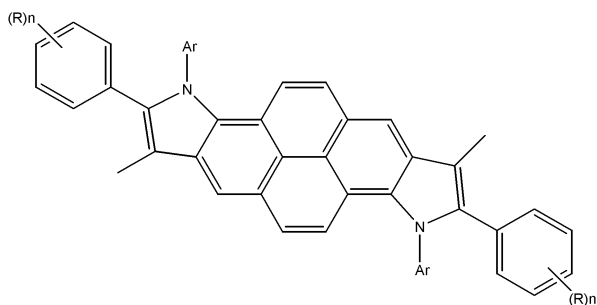
[0038] <화학식 3>



[0039]

[0040]

<화학식 4>



[0041]

[0042]

상기 화학식 3 및 4중 Ar은 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{50} 아릴기로 치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{60} 축합 다환기를 나타내고,

[0043]

R은 수소, 중수소, C_1-C_{20} 알킬기, C_1-C_{20} 알콕시기, C_1-C_{20} 알콕시카르보닐기, C_6-C_{20} 아릴기, C_6-C_{20} 아릴옥시기, C_5-C_{20} 아릴티오기, C_6-C_{20} 아릴기로 치환된 아미노기, C_3-C_{20} 탄소고리, C_4-C_{20} 헤테로아릴기, C_4-C_{20} 헤테로고리, C_6-C_{20} 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고, 또는 인접된 치환기가 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있고,

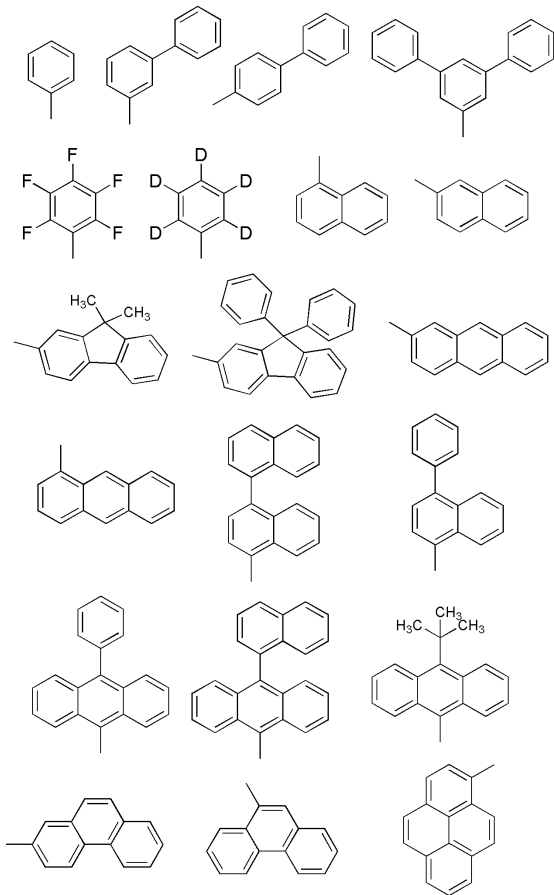
[0044]

n은 1 내지 5의 정수이다.

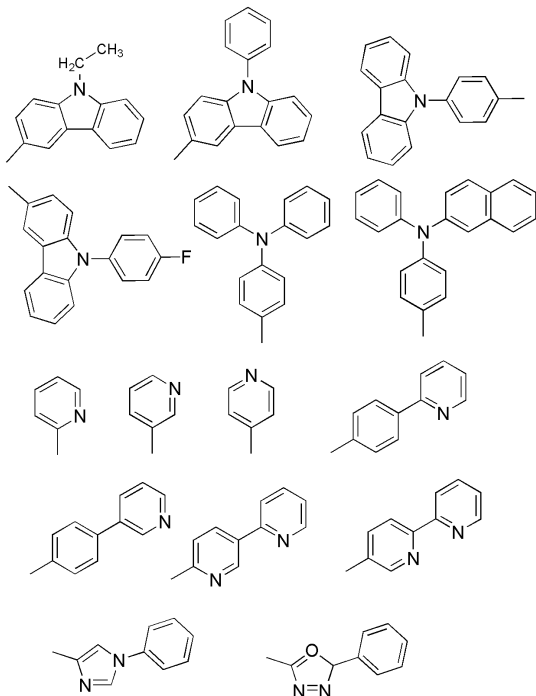
[0045]

일실시예에 따르면, 상기 화학식 2 내지 4에서 Ar, Ar_1 및 Ar_2 는, 서로 독립적으로 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 및 할로젠 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개가 치환된 상기 1 내지 3환의 아릴기일 수 있다.

[0046] 상기 화학식 1, 특히 화학식 2 내지 4에서 Ar는, 하기 구조식으로 표시되는 그룹중의 하나일 수 있다.



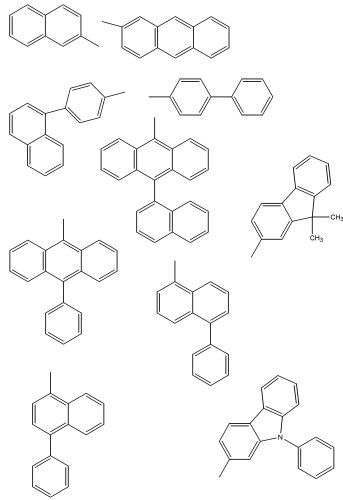
[0047]



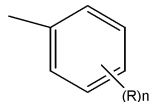
[0048]

[0049] 또한 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₅는 서로에 관계없이 하기 구조식으로 표시되는 1가의 유기 그룹일 수 있다.

[0050]



[0051]



[0052]

상기 화학식 3 또는 4에서

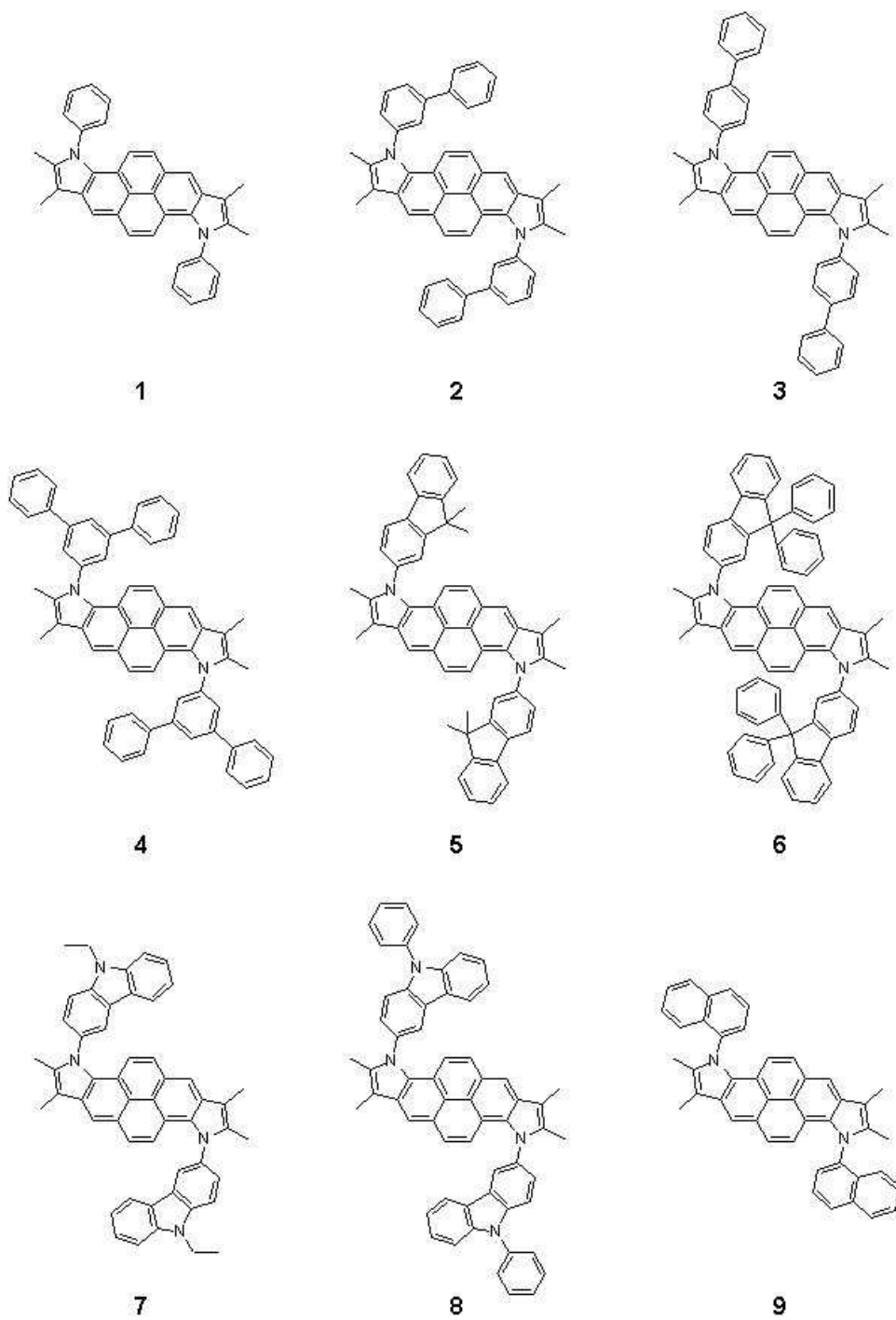
[0053]

상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은, 유기막 형성재료 특히 전자주입 재료, 전자수송 재료 및/또는 발광 재료로서의 기능을 가진다.

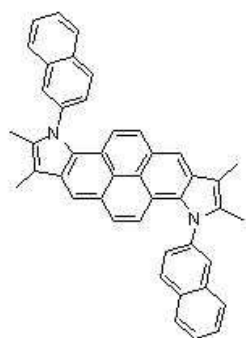
[0054]

또한 화학식 1의 화합물은 분자내 헤테로고리기의 도입으로 유리전이온도(Tg)나 용점이 높다. 따라서 전계 발광 시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가된다. 이러한 헤테로고리 화합물을 이용하여 제조된 유기 전계 발광 소자는 보존시 및 구동시의 내구성이 높다.

[0055] 상기 화학식 1의 화합물의 예로서 하기 화합물을 들 수 있다.



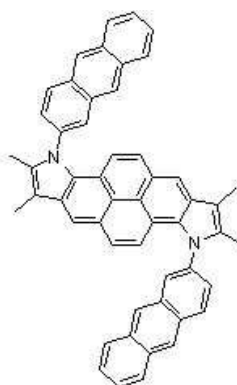
[0056]



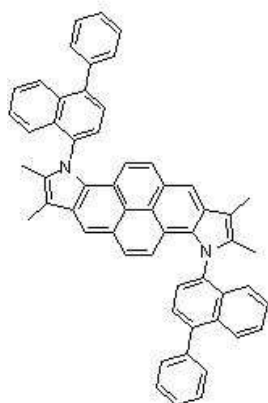
10



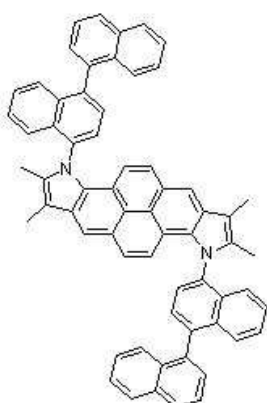
11



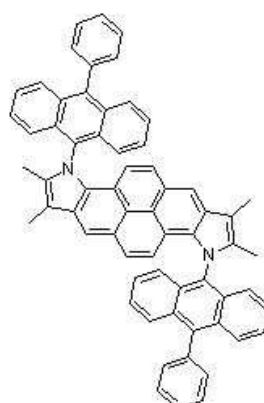
12



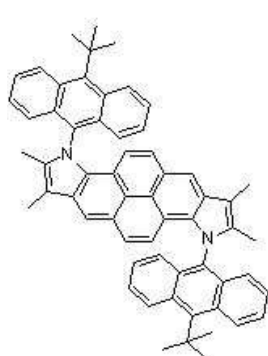
13



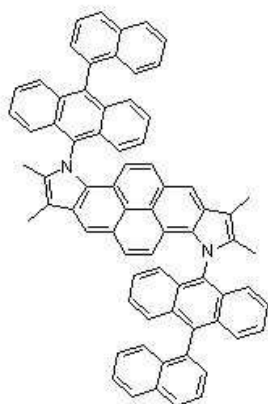
14



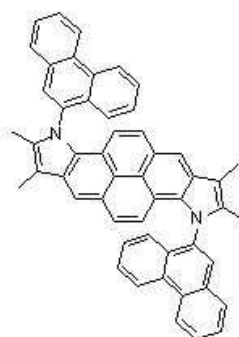
15



16

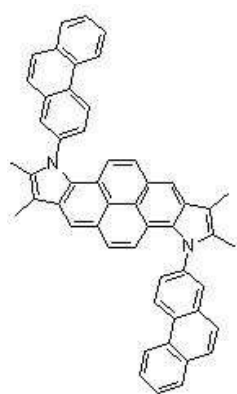


17

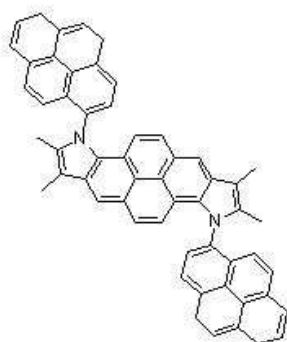


18

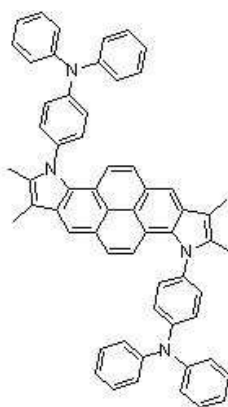
[0057]



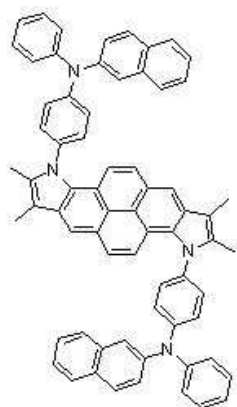
19



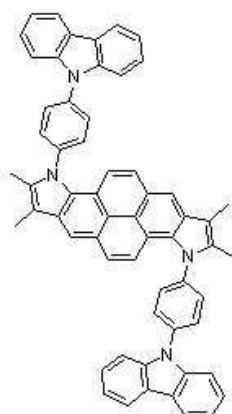
20



21



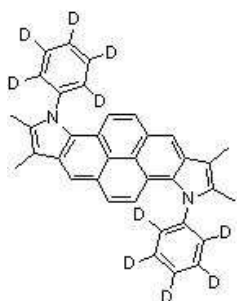
22



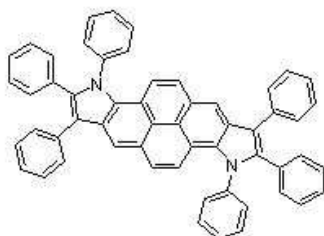
23



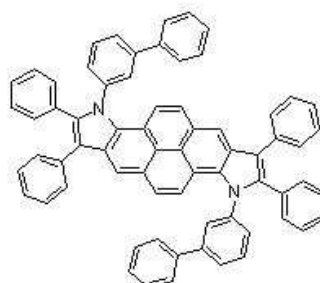
24



25

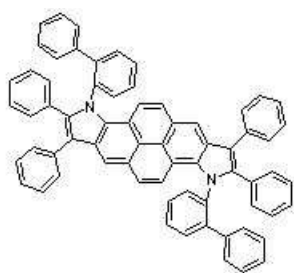


26

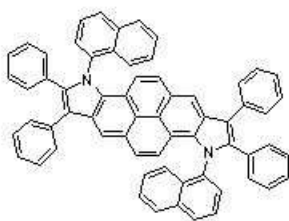


27

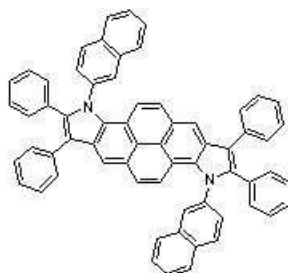
[0058]



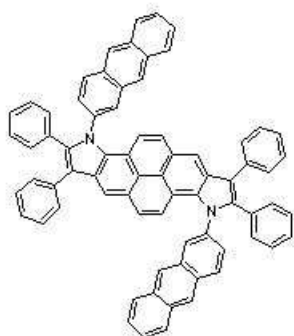
28



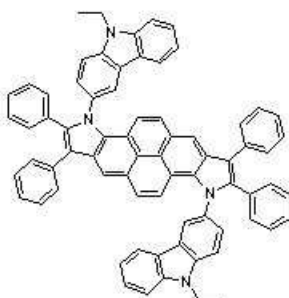
29



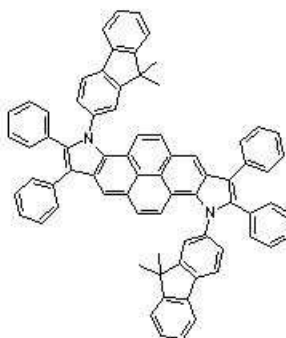
30



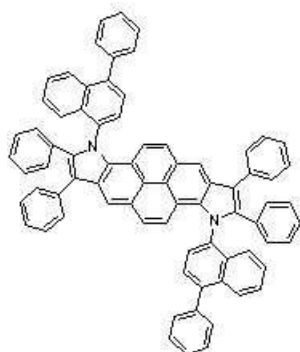
31



32



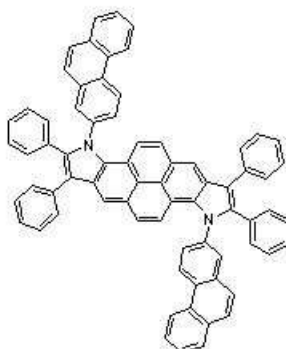
33



34

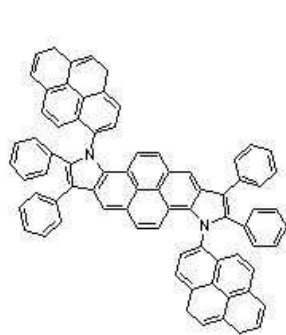


35

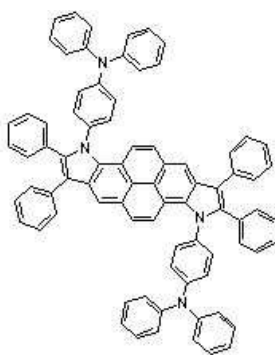


36

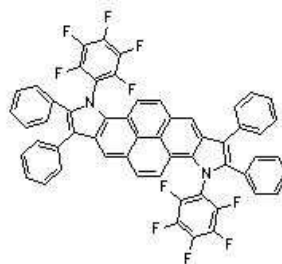
[0059]



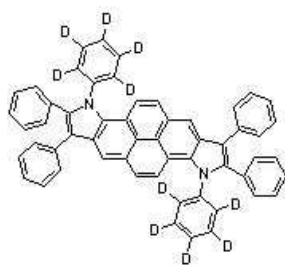
37



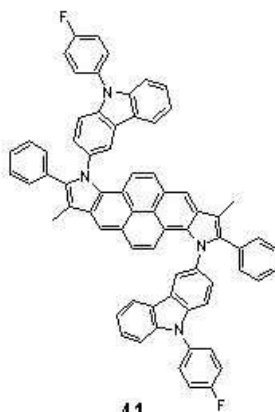
38



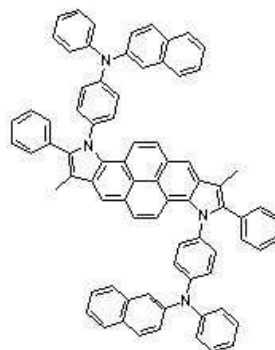
39



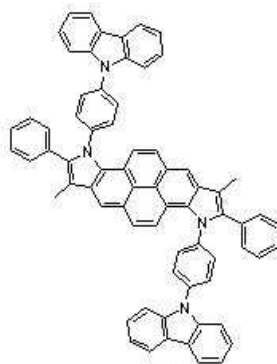
40



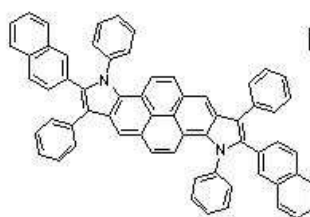
41



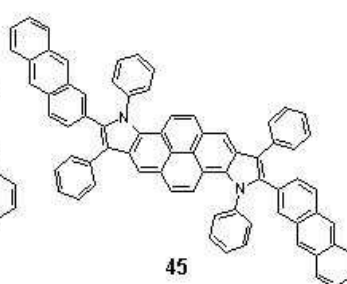
42



43

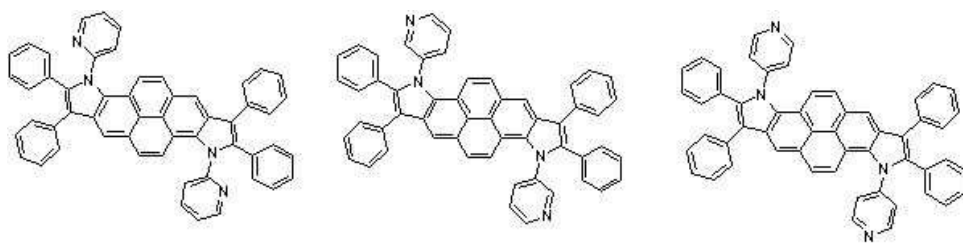


44



45

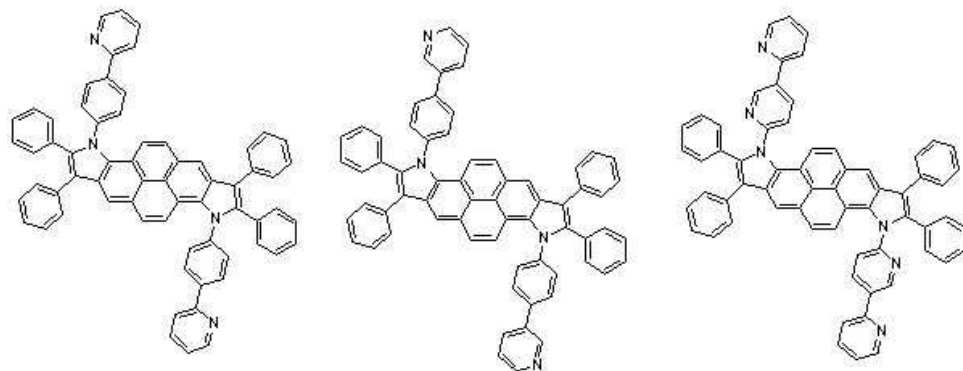
[0060]



46

47

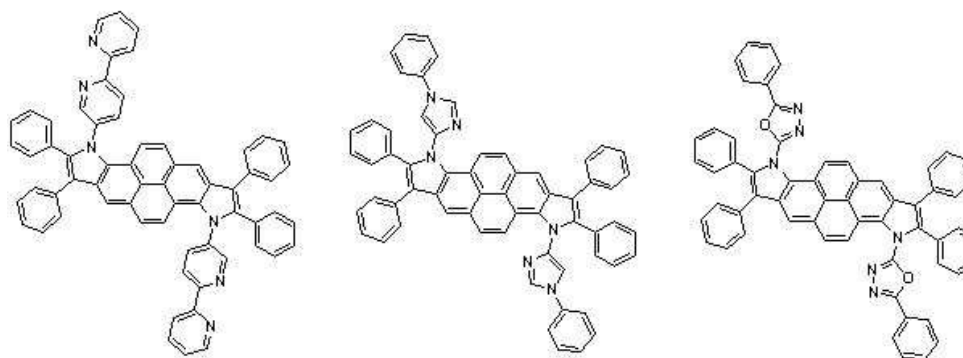
48



49

50

51



52

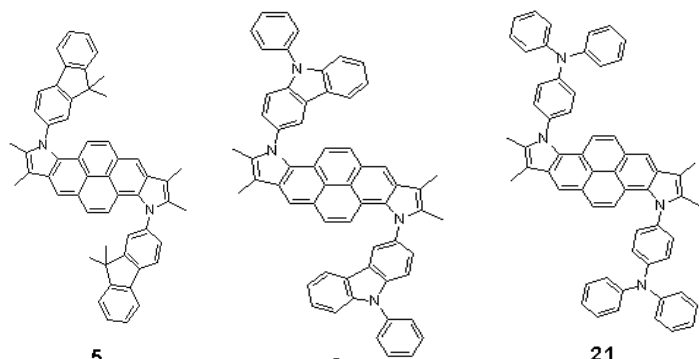
53

54

[0061]

[0062]

특히 상기 화학식 1의 화합물은 화합물 5, 화합물 8, 화합물 21, 화합물 26, 화합물 30 또는 화합물 47인 것이 바람직하다.

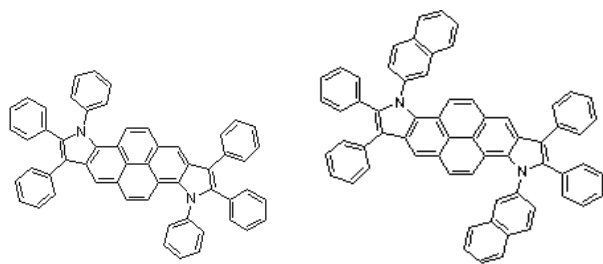


5

8

21

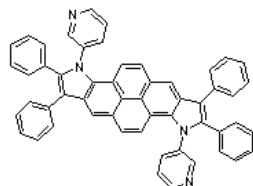
[0063]



26

30

[0064]

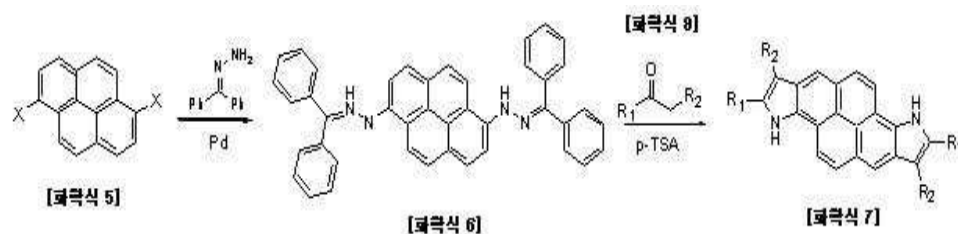


47

[0065]

[0066]

이하, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물의 합성 과정을 살펴 보기로 한다. 화학식 1의 헤테로고리 화합물은 일실시예로서 하기 화학식 5의 헤테로고리 화합물을 들어 그 합성방법을 살펴보면 다음과 같다.



[0067]

[0068]

상기식중, X는 할로젠 원자이고, R₁, R₂은 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0069]

상기 반응식에 나타난 바와 같이, 화학식 5의 화합물에 벤조페논 히드라존, 소듐부톡사이드, 팔라듐 디아세테이트 및 2-디사이클로헥실포스피노-2',4',6'-트리이소프로필비페닐을 부가 및 혼합하고 이를 열처리하여 하기 화학식 6의 화합물을 얻을 수 있다.

[0070]

상기 벤조페논 히드라존의 함량은 화학식 5의 화합물 1몰에 대하여 1.05 내지 1.2몰인 것이 바람직하고, 상기 소듐부톡사이드의 함량은 화학식 5의 화합물 1몰에 대하여 1.2 내지 1.5몰인 것이 바람직하다. 그리고 팔라듐 디아세테이트 및 2-디사이클로헥실포스피노-2',4',6'-트리이소프로필비페닐은 각각 화학식 5의 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.02 내지 0.05몰 및 0.02 내지 0.05몰인 것이 바람직하다.

[0071]

상기 열처리온도는 80 내지 100℃인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 상기 범위를 벗어나면 화학식 6의 화합물의 수율이 감소될 수 있다.

[0072]

이어서, 상기 화학식 6의 화합물을 p-톨루엔술포산 모노하이드레이트 및 화학식 8의 화합물과 혼합하고 이를 열처리하여 화학식 7의 화합물을 얻을 수 있다.

[0073]

상기 반응이 완결되면, 반응 결과물을 워크업(work-up)하여 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물중의 하나인 화학식 7의 화합물을 얻을 수 있다.

[0074]

상기 반응을 위한 열처리온도는 60 내지 100℃인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 상기 범위를 벗어나면 화학식 8의 화합물의 수율이 감소될 수 있다.

[0075]

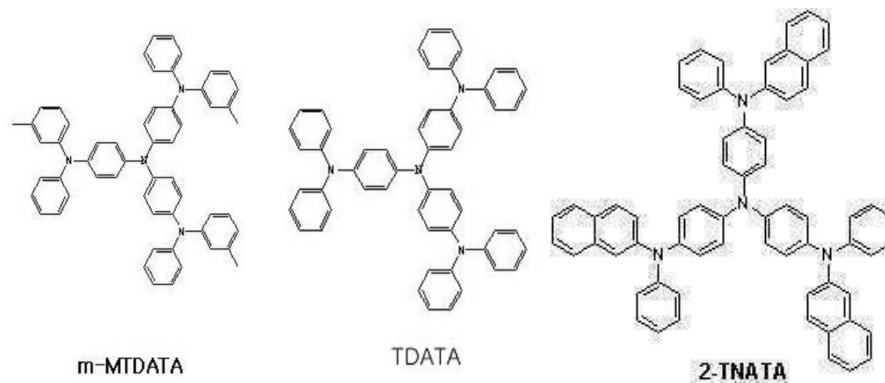
상기 p-톨루엔술포산 모노하이드레이트의 함량은 화학식 6의 화합물 1몰에 대하여 1.5 내지 2.0몰이고, 화학식

8의 화합물의 함량은 화학식 6의 화합물 1몰에 대하여 1.5 내지 2.0몰인 것이 바람직하다. 여기에서 화학식 8의 화합물의 일례로서 벤질페닐케톤을 들 수 있다.

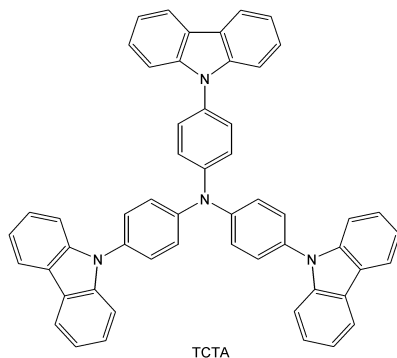
- [0076] 본 발명은 또한 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 형성된 유기막의 적어도 1층이 상술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함한 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0077] 상기 헤테로고리 화합물은 단독 또는 혼합물의 성분으로 포함된다.
- [0078] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 전자 주입층 또는 전자 수송층일 수 있으며, 전자 주입 기능 및 전자 수송 기능을 모두 갖는 단일막일 수도 있다. 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 발광층일 수도 있다. 이 때, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 청색, 녹색 또는 적색의 형광 또는 인광 재료의 호스트 재료로서 사용될 수 있다.
- [0079] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 전자주입층 또는 전자수송층이다.
- [0080] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 유기막은 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하며, 상기 전자주입층 또는 전자수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하며, 상기 발광층은 안트라센 화합물을 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 다른 일실시예에 따르면, 상기 유기막은 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하며, 상기 전자주입층 또는 전자수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하며, 상기 발광층은 C₄-C₆₀ 아틸헤테로고리 화합물 또는 스티릴 화합물을 포함할 수 있다.
- [0082] 한편, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드일 수 있는데, 이와 반대의 경우도 물론 가능하다.
- [0083] 상술한 바와 같은 유기 발광 소자는 필요에 따라, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 블록킹층, 발광층, 정공 블록킹층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 하나 이상의 층을 더 구비할 수 있고, 필요에 따라서는 상기 유기층들을 2층의 유기층으로 형성하는 것도 가능하다.
- [0084] 예를 들어, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1 전극/정공 주입층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/제2 전극 또는 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2 전극 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 유기 발광 소자는 제1 전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막 /발광층/전자 수송층/제2 전극 또는 제1 전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2 전극 구조를 가질 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따르는 유기 발광 소자는 전면 발광형, 배면 발광형 등 다양한 구조로 적용 가능하다.
- [0086] 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다.
- [0087] 도 1의 유기 발광 소자는 기판, 제1 전극 (애노드), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2 전극 (캐소드)를 구비하고 있다.
- [0088] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1 전극을 형성한다.
- [0089] 상기 제1 전극은 애노드 (Anode) 또는 캐소드 (cathode)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. 제1 전극용 물질로는 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), Al, Ag, Mg 등을 이용할 수 있으며, 투명 전극 또는 반사 전극으로 형성될 수 있다.
- [0090] 다음으로, 상기 제1 전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0091] 진공증착법에 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 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100 Å/sec, 막 두께는 통상 10 Å 내지 5 μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0092] 스프인코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 주입층의 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.

[0093] 상기 정공 주입층 물질로는 공지된 정공 주입 재료를 사용하며, 예를 들면, 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA [4,4',4''-tris (3-methylphenylphenylamino) triphenylamine], NPB(N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine)), TDATA, 2-TNATA, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠설폰산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르설폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트))등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



[0094]



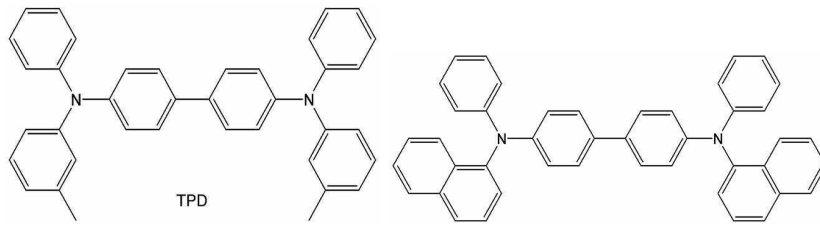
[0095]

[0096] 상기 정공 주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 상기 범위를 만족하면 구동전압 상승없이 우수한 정공 특성을 확보할 수 있다.

[0097] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 진공증착법, 스프인코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스프인코팅법에 의하여 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택된다.

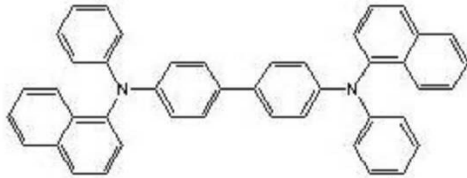
[0098] 상기 정공 수송층 물질은 공지된 정공 수송 물질 중에서 선택된 물질을 이용하여 형성할 수 있다.

[0099] 공지된 정공수송물질의 구체적인 예로서, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, NPB, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), 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 등이 사용된다.



TPD

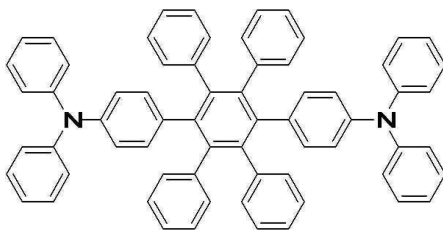
α -NPD



NPB

상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공 수송층의 두께가 상기 범위일 때 실질적인 구동전압 상승없이 양호한 정공수송 특성이 확보될 수 있다.

상기 정공 수송층 상부에는 전자 블록킹층이 선택적으로 형성될 수도 있다. 상기 전자 블록킹층은 전자가 정공 수송층 등으로 이동하는 것을 저지하는 역할을 하는 것으로서, 예를 들면, 하기 화학식으로 표시되는 화합물(TATT)을 포함할 수 있다:



TATT

상기 전자 블록킹층의 두께는 50 내지 200 Å일 수 있다. 상기 전자 블록킹층의 두께가 상기 범위일 때, 실질적인 구동 전압 상승없이 전자 블록킹 특성이 양호하다.

이어서, 상기 결과물 상부에 발광층을 형성한다. 이 때 발광층은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

상기 발광층은 본 발명에 따른 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 이용하여 형성할 수 있다. 여기에서 화학식 1의 헤테로고리 화합물은 발광층은 호스트로서 사용될 수 있다.

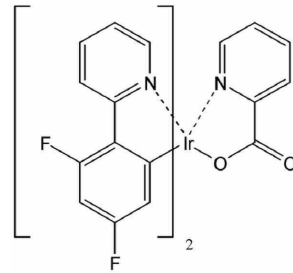
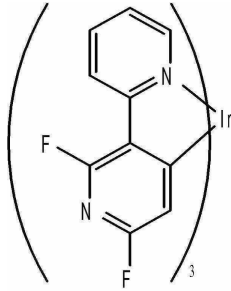
만약 본 발명의 화학식 1의 헤테로고리 화합물이 전자수송층 또는 전자주입층 형성시 사용된다면 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 발광층 형성시 유기 발광 소자에서 일반적으로 사용되는 발광 재료로 사용가능하다.

상기 일반적으로 사용되는 발광 재료로는 공지의 호스트 및 도펀트를 이용하여 형성할 수도 있다. 상기 도펀트의 경우, 공지의 형광 도펀트 및 공지의 인광 도펀트를 모두 사용할 수 있다.

예를 들어, 호스트로서는 Alq₃, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(폴리(n-비닐카바졸)), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), 또는 DSA(디스티릴아릴렌) 등을 사용할 수 있고, 이밖에도 아릴헤테로고리 화합물, 대칭 또는 비대칭의 구조를 가지는 안트라센 화합물, 스티릴안트라센 화합물, 대칭 또는 비대칭의 구조를 가지는 피렌 화합물, 스피로플루오렌 화합물, 플루오렌 화합물 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

도펀트로서 형광도펀트 또는 인광 도펀트를 모두 사용할 수 있는데, 상기 형광 도펀트로는 스티릴 화합물, 아릴 헤테로고리 화합물, 스티릴헤테로고리 화합물, 아미노피렌 화합물 등을 사용할 수 있다. 그리고 상기 인광 도펀

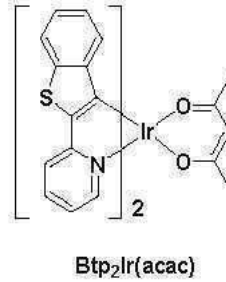
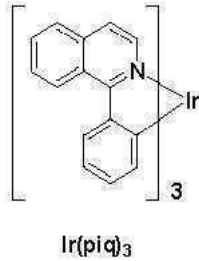
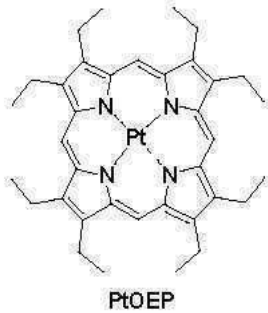
트로는 Ir(ppy)_3 (ppy는 페닐피리딘의 약어임)(녹색), PtOEP(platinum(II) octaethylporphyrin), 하기 화학식으로 표시되는 화합물 A, F_2Irpic , UDC사의 적색 인광 도펀트인 RD 61 또는 Ir, Ru, Pd, Pt, Os, Re 등을 중심 금속으로 가지는 금속착체 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



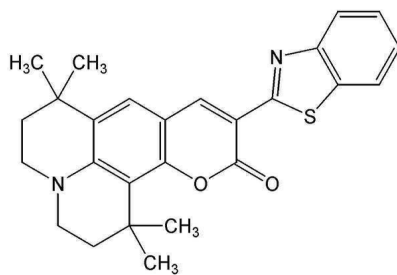
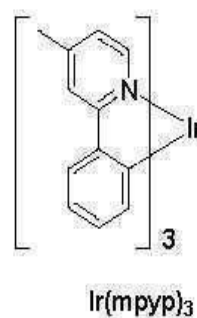
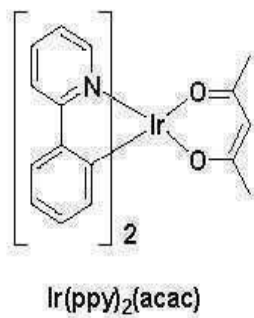
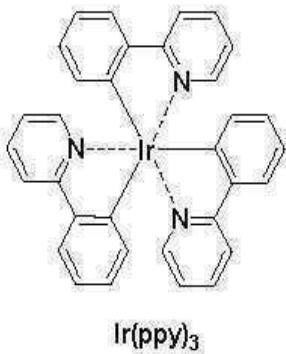
화합물 A

F_2Irpic

도펀트에 대하여 부연설명하면, 공지된 적색 도펀트로서 PtOEP, Ir(ppy)_3 , $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$, DCJTb 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

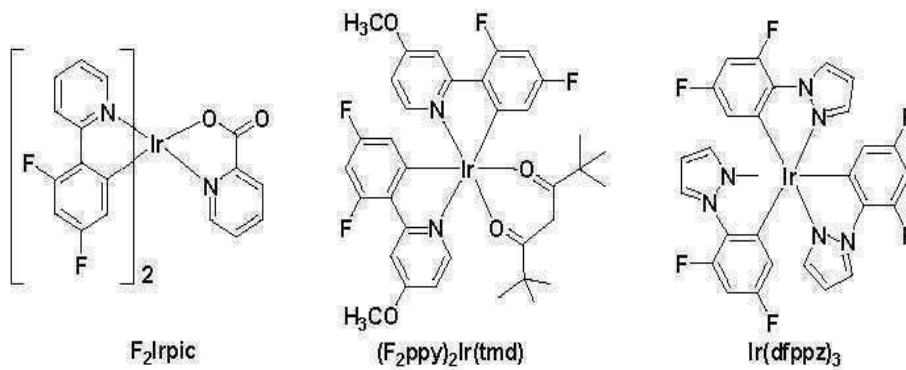


또한, 공지된 녹색 도펀트로서, Ir(ppy)_3 (ppy = 페닐피리딘), $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$, Ir(mppy)_3 , C545T 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

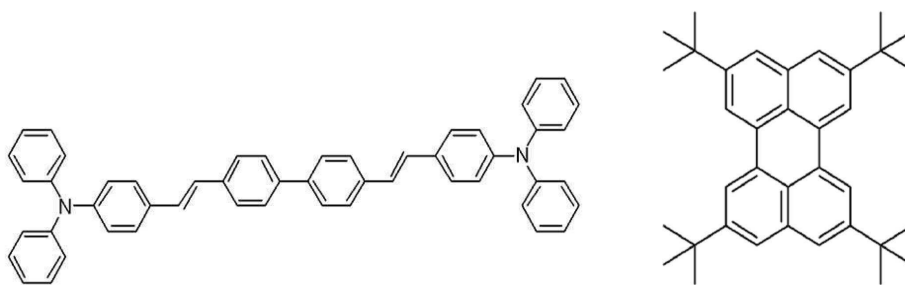


C545T

[0122] 한편, 공지된 청색 도펀트로서, F_2Irpic , $(F_2ppy)_2Ir(tmd)$, $Ir(dfppz)_3$, *ter*-플루오렌(*fluorene*), 4,4'-비스(4-디페닐아미노스타릴) 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-*tert*-부틸 페틸렌 (TBP) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0123]



[0124]

[0125]

DPAVBi

TBP

[0126] 상기 도펀트의 함량은 발광층 형성재료 100 중량부 (즉, 호스트와 도펀트의 총중량은 100중량부로 함)를 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량부, 특히 0.5 ~ 12 중량부인 것이 바람직하다. 도펀트의 함량이 상기 범위를 만족하면, 농도 소광 현상이 실질적으로 방지될 수 있다.

[0127] 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.

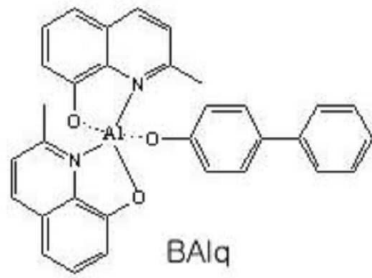
[0128] 발광층이 인광 도펀트를 포함할 경우, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공 블록킹층 (HBL)을 발광층 상부에 형성할 수 있다 (도 1에는 미도시됨). 이 때 사용할 수 있는 정공 블록킹층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 공지된 정공 블록킹층 물질 중에서 임의로 선택하여 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, bis(2-methyl-8-quinolato)-(p-phenylphenolato)-aluminum (Balq), bathocuproine(BCP), tris(N-arylbenzimidazole)(TPBI) 등을 이용할 수 있다.

[0129] 상기 정공 블록킹층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공블록킹층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공블록킹 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공블록킹층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0130] 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 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0131] 상기 전자수송층 물질은 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 이용할 수 있고, 또는 공지된 전자 수송층 형성 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다.

[0132] 공지된 전자 수송 물질은 특별히 제한되지는 않으며 이의 예로는, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq_3), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



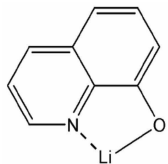
[0133]

[0134] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0135] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층 (EIL)이 적층될 수 있다.

[0136] 상기 전자 주입층 형성 재료로는 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 사용하거나 또는 공지된 전자 주입 형성재료를 이용할 수 있다.

[0137] 상기 공지된 전자주입재료로는 BaF₂, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0138]

[0139] 상기 전자주입층의 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0140] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 90Å일 수 있다. 상기 전자 주입층의 두께가 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동전압 상승없이 우수한 전자주입 특성을 얻을 수 있다.

[0141] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2 전극을 형성할 수 있다. 상기 제2 전극은 캐소드 또는 애노드로 사용될 수 있다. 상기 제2 전극 형성에 사용되는 물질로는 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 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투명 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0142] 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 다양한 형태의 평판 표시 장치, 예를 들면 수동 매트릭스 유기 발광 표시 장치 및 능동 매트릭스 유기 발광 표시 장치에 구비될 수 있다. 특히, 능동 매트릭스 유기 발광 표시 장치에 구비되는 경우, 기판 측에 구비된 제1전극은 화소 전극으로서 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자는 양면으로 화면을 표시할 수 있는 평판 표시 장치에 구비될 수 있다.

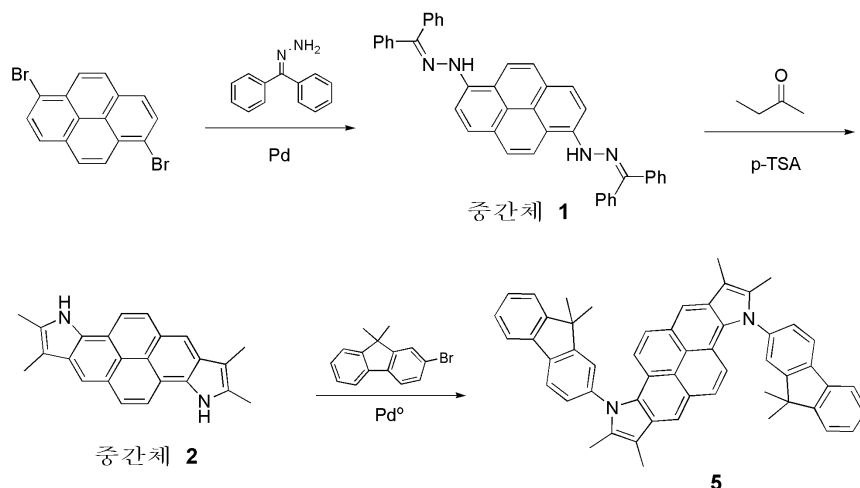
[0143] 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 하나 이상의 층은 상기 화학식 1의 화합물을 사용하여 증착 방법으로 형성될 수 있거나, 또는 용액으로 제조된 화학식 1의 화합물을 코팅하는 습식 방법으로도 형성될 수 있다.

[0144] 이하에서, 본 발명을 화합물 5, 8, 21, 26, 30, 47의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0145] 이하, 본 발명의 화학식들에서 사용된 그룹 중 대표적인 그룹의 정의를 살펴보면 다음과 같다.

- [0146] 상기 화학식에서, 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기는 선형 및 분지형일 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노나닐, 도데실 등을 들 수 있다. 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알콕시기, C_2-C_{10} 알케닐기, C_2-C_{10} 알키닐기, C_6-C_{16} 아릴기, 또는 C_4-C_{16} 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.
- [0147] 상기 화학식에서, 비치환된 C_3-C_{50} 탄소고리는 탄소 수 3 내지 50의 고리 형태의 알킬기를 의미하며, 상기 탄소 고리기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0148] 상기 화학식에서, 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로고리는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 4 내지 60의 고리 형태의 알킬기를 의미하며, 상기 헤테고리기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0149] 상기 화학식에서, 탄소수 1 내지 50의 비치환된 알콕시기란 -OA(여기서, A는 상술한 바와 같은 비치환된 C_1-C_{50} 알킬기임)의 구조를 갖는 그룹으로서, 이의 비제한적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로필옥시, 부톡시, 펜톡시, 등을 들 수 있다. 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0150] 상기 화학식 중, 비치환된 C_6-C_{60} 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 2 이상의 고리를 가질 수 경우, 서로 융합되거나, 단일 결합 등을 통하여 연결될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 안트라세닐과 같은 방향족 시스템을 포함한다. 또한, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0151] 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기의 예로는 페닐기, C_1-C_{10} 알킬페닐기(예를 들면, 에틸페닐기), 할로페닐기(예를 들면, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기), 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, C_1-C_{10} 알킬비페닐기, C_1-C_{10} 알콕시비페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α , α -디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 할로나프틸기(예를 들면, 플루오로나프틸기), C_1-C_{10} 알킬나프틸기(예를 들면, 메틸나프틸기), C_1-C_{10} 알콕시나프틸기(예를 들면, 메톡시나프틸기), 시아로나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀릴기, 메틸안트릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네릴기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기 등을 들 수 있다.
- [0152] 상기 화학식 중, 탄소수 4 내지 60의 비치환된 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 2 이상의 고리를 가질 경우, 이들은 서로 융합되거나, 단일 결합 등을 통하여 연결될 수 있다. 비치환된 C_4-C_{60} 헤테로아릴기의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등을 들 수 있다. 또한 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C_1-C_{50} 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0153] 상기 화학식 중, 비치환된 C_6-C_{60} 축합 다환기란, 하나 이상의 방향족 고리 및/또는 하나 이상의 비방향족 고리가 서로 융합된 2 이상의 고리를 포함한 치환기를 가리키는 것으로서, 상술한 바와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기의 예 중 일부 이상은 상기 축합 다환기에 포함될 수 있다.
- [0154] 이하, 본 발명을 하기 합성예 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 합성예 및 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[0155] 합성예 1: 화합물 5의 합성



[0156]

[0157] 중간체 1의 합성

[0158] 1,6-디브로모파이렌 3.6 g (10 mmol), 벤조페논 하이드라존 2.15 g (11 mmol), t-BuONa 1.44g (15mmol), Pd(OAc)₂ 45mg (0.2mmol) 그리고 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl 95mg (0.2 mmol)을 톨루엔 30 mL에 녹인 후 90 °C에서 3시간 교반하였다. 상온으로 식힌 반응물에 증류수를 가하고 디에틸에테르 80 mL로 2번, 디클로로메탄 80 mL로 1번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 여과한 후 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 1을 5.5g(수율 93 %) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS(High Resolution Mass Spectroscopy)를 통해 확인하였다.

[0159] C₄₂H₃₀N₄ 계산치: 590.2470; 실측치: 590.2473

[0160] 중간체 2의 합성

[0161] 중간체 1 5.9 g (10 mmol), p-toluenesulfonic acid monohydrate 3.8 g (20 mmol)의 혼합물에 메틸에틸케톤 50mL 를 가한 후 110 °C에서 24시간 교반하였다. 상온으로 식힌 반응물에 증류수를 가하고 디에틸에테르 80 mL로 2번, 디클로로메탄 80 mL로 2번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 여과한 후 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 2를 2.4g (수율 71 %) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.

[0162] C₂₄H₂₀N₂ 계산치: 336.1626; 실측치: 336.1628

[0163] 화합물 5의 합성

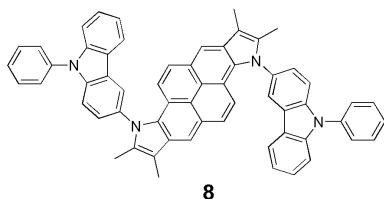
[0164] 질소 하에서, 상기의 중간체 2 2.35g (7.0mmol), 2-브로모-9,9-디메틸플루오렌 2.29g (8.4mmol), t-BuONa 2.01g (21mmol), Pd₂(dba)₃ 130mg (0.14mmol) 그리고 P(t-Bu)₃ 28mg (0.14mmol)을 톨루엔 30mL에 녹인 후 90 °C에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 5를 3.5g(수율 69%) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0165] C₅₄H₄₄N₂ 계산치: 720.3504;

[0166] 실측치: 720.3509; ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.22 (t, 2H), 6.95 (t, 2H), 6.36 (d, 2H), 6.01 (dd, 2H), 2.29 (s,

6H), 2.22 (s, 6H), 1.85 (s, 12H)

[0167] **합성예 2: 화합물 8의 합성**



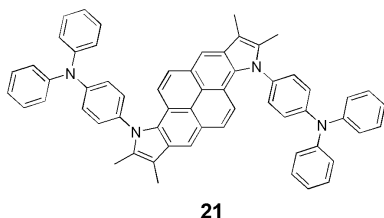
[0168]

[0169] 상기의 화합물 5의 합성과 동일한 방법으로 9,9'-디메틸-2-브로모플루오렌 대신 3-요오도-9-페닐카바졸로 반응시켜 화합물 8을 72%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0170] $C_{60}H_{42}N_4$ 계산치: 818.3409; 실측치: 818.3411;

[0171] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.13 (m, 4H), 8.05 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.48 (m, 10H), 7.32 (m, 10H), 6.63 (dd, 2H), 2.29 (s, 6H), 2.22 (s, 6H)

[0172] **합성예 3: 화합물 21의 합성**



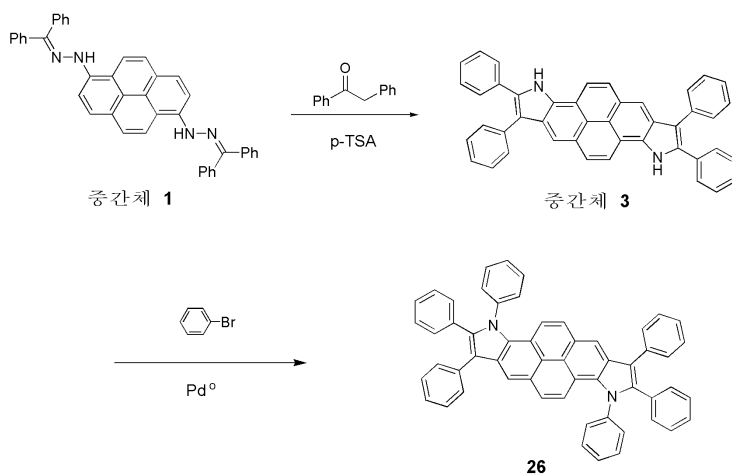
[0173]

[0174] 상기의 화합물 5의 합성과 동일한 방법으로 9,9'-디메틸-2-브로모플루오렌 대신 4-브로모트리페닐아민을 반응시켜 화합물 21을 78%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0175] $C_{60}H_{46}N_4$ 계산치: 822.3722; 실측치: 822.3725;

[0176] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.13 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.42 (d, 4H), 7.30 (m, 10H), 6.62 (t, 4H), 6.10 (d, 4H), 5.69 (d, 8H), 2.29 (s, 6H), 2.22 (s, 6H)

[0177] **합성예 4: 화합물 26의 합성**



[0178]

[0179] 중간체 3의 합성

[0180] 중간체 1 5.9 g (10 mmol), p-toluenesulfonic acid monohydrate 3.44 g (20 mmol) 그리고 벤질페닐케톤 3.92 g (20 mmol) 의 혼합물에 에탄올 40 mL 와 톨루엔 20 mL 를 가한 후 110 °C에서 24시간 교반하였다. 상온으로 식힌 반응물에 증류수를 가하고 디에틸에테르 60 mL로 2번, 디클로로메탄 60 mL로 2번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 여과한 후 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 3을 7.92 g (수율 66 %) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{60}H_{46}N_4$ 계산치: 822.3722; 실측치: 822.3725

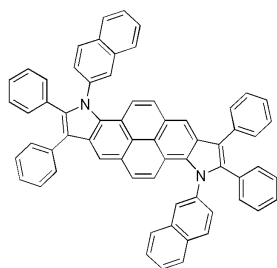
[0181] 화합물 26의 합성

[0182] 상기의 화합물 5의 합성과 동일한 방법으로 중간체 2 대신 중간체 3을 사용하여 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 26을 82% 의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0183] $C_{56}H_{36}N_2$ 계산치 736.2878; 실측치: 736.2880;

[0184] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.15 (d, 2H), 8.10 (d, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.57-7.25 (m, 26H), 7.05 (d, 4H)

[0185] 합성예 5: 화합물 30의 합성



30

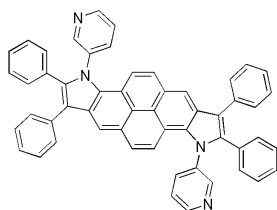
[0186]

[0187] 상기의 화합물 26의 합성과 동일한 방법으로 브로모벤젠 대신 2-브로모나프탈렌을 사용하여 화합물 30을 86% 의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0188] $C_{64}H_{40}N_2$ 계산치: 836.3191; 실측치: 836.3193;

[0189] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.15 (d, 2H), 8.10 (d, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.57-7.25 (m, 30H)

[0190] 합성예 6: 화합물 47의 합성



47

[0191]

[0192] 상기의 화합물 26의 합성과 동일한 방법으로 브로모벤젠 대신 2-브로모피리딘을 사용하여 화합물 47을 76% 의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0193] $C_{54}H_{34}N_4$ 계산치: 738.2783; 실측치: 738.2788;

[0194] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.74 (m, 2H), 8.31 (m, 2H), 8.19 (d, 2H), 8.14 (d, 2H), 7.972 (s, 2H), 7.57-7.24 (m, 22H), 7.08-7.05 (m, 2H)

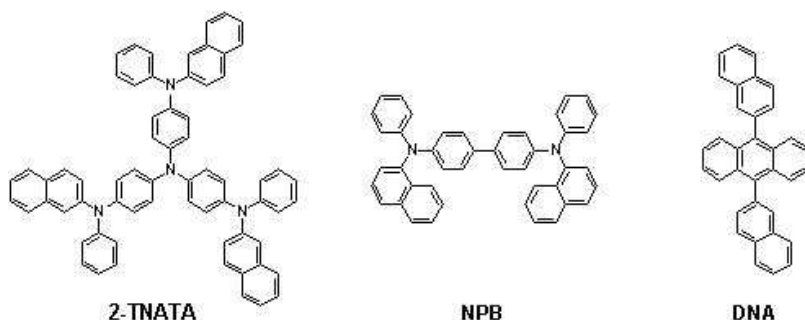
[0195] 실시예 1

[0196] 애노드는 코닝 (corning) $15\Omega cm^2$ (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm ⅳ 50mm ⅳ 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0197] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 2-TNATA를 진공 증착하여 600Å 두께로 형성한 후, 이어서 4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[0198] 상기 정공수송층 상부에 청색 형광 호스트인 9,10-di-naphthalene-2-yl-anthracene (이하, "DNA")과 청색 형광 도펀트로 화합물 5를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

[0199] 이어서 상기 발광층 상부에 Alq_3 를 전자수송층으로 300Å 두께로 증착하고, LiF를 전자주입층으로 10Å 두께로 증착하고, Al를 3000Å의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.



[0200]

[0201] 실시예 2

[0202] 발광층 형성시 화합물 5 대신 화합물 8을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0203] 실시예 3

[0204] 발광층 형성시 화합물 5 대신 화합물 21을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0205] 실시예 4

[0206] 발광층 형성시 화합물 5 대신 화합물 26를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0207] 실시예 5

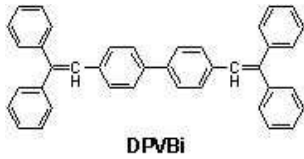
[0208] 발광층 형성시 화합물 5 대신 화합물 30을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0209] 실시예 6

[0210] 발광층 형성시 화합물 12 대신 화합물 47를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0211] 비교예 1

[0212] 발광층 형성시 상기 화합물 12 대신 공지의 청색 형광 도펀트인 1,4-bis-(2,2-diphenylvinyl)biphenyl(이하, DPVBi)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.



[0213]

[0214] 상기 실시예 1-6 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 발광 소자의 구동전압, 휘도, 색좌표 및 발광효율을 전류밀도 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 측정하였고, 반감수명을 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0215] [표 1]

[0216]

	발광재료	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm^2)	휘도 (cd/m^2)	효율 (cd/A)	발광색	반감수명 (hr @ $100\text{mA}/\text{cm}^2$)
실시예 1	화합물 5	6.57	50	2,350	4.7	청색	240 hr
실시예 2	화합물 8	6.76	50	2,654	5.31	청색	256 hr
실시예 3	화합물 21	6.54	50	3,110	6.22	청록색	198 hr
실시예 4	화합물 26	6.42	50	2,963	5.93	청색	258 hr
실시예 5	화합물 30	6.62	50	3,256	6.51	청색	236 hr
실시예 6	화합물 47	6.21	50	1,835	3.67	청색	157 hr
비교예 1	DPVBi	7.85	50	1,560	3.12	청색	113 hr

[0217] 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물들을 발광층 형성재료로 이용한 유기 발광 소자는, DPVBi와 비교해서 구동전압 특성이 개선되고 발광효율이 매우 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내었고 특히 수명개선 효과가 탁월하여 실시예 1 내지 6의 경우 비교예 1 대비 수명이 매우 향상되는 결과를 나타내었다.

[0218] 상기에서 본 발명의 바람직한 제조예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0219] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광 장치의 개략적인 구성을 나타내는 도면이다.

도면

도면1

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

专利名称(译)	杂环化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020110024958A	公开(公告)日	2011-03-09
申请号	KR1020090083155	申请日	2009-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
[标]发明人	KIM YOUNG KOOK 김영국 HWANG SEOK HWAN 황석환 KWAK YOON HYUN 박윤현 JUNG HYE JIN 정혜진 LEE JONG HYUK 이종혁 LIM JIN O 임진오 KO HEE JOO 고희주		
发明人	김영국 황석환 박윤현 정혜진 이종혁 임진오 고희주		
IPC分类号	C09K11/06 C07D498/06 C07D209/24		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 H01L51/0067 C09K2211/1029 H01L51/0061 H01L51/5048 H01L51/5092 C07D487/06 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0058 C09K2211/1044 H01L51/5016		
其他公开文献	KR101097314B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供杂环化合物以确保优异的电稳定性和电荷转移能力，并且由于高玻璃化转变温度或熔点而增加对有机层和金属电极之间产生的热的抵抗力。组成：杂环化合物具有由化学式1表示的结构。有机发光显示装置包括第一电极，第二电极和插入在第一和第二电极之间的有机层。至少一层有机层具有杂环化合物。有机层是电子注入层或电子传输层。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극