



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0110399
(43) 공개일자 2008년12월18일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0059101

(22) 출원일자 2007년06월15일

심사청구일자 2007년06월15일

(71) 출원인

삼성모바일디스플레이주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

신정환

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

양승각

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

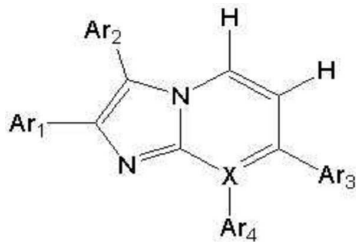
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 헤테로방향환 함유 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한유기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

[화학식 1]



상기 식 중, X는 N 또는 C를 나타내고, Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내고, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있다)

대표도 - 도1a

제2 전극
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(EML)
정공수송층(HTL)
정공주입층(HIL)
제1 전극
기판

(72) 발명자

김희연

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

이창호

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

교회주

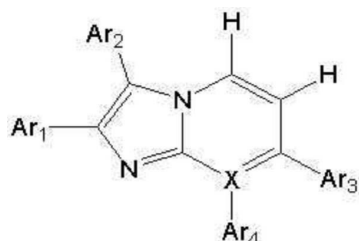
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물:

[화학식 1]



상기 식 중,

X는 N 또는 C를 나타내고;

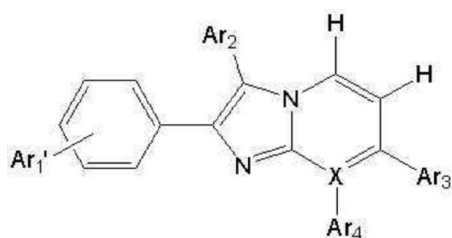
Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내고;

Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물:

[화학식 2]



상기 식 중,

X는 N 또는 C를 나타내고;

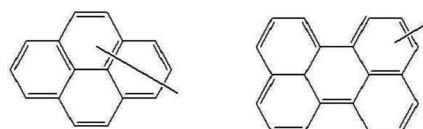
Ar₁'는 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내고;

Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비

치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar_4 는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar_3 및 Ar_4 는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

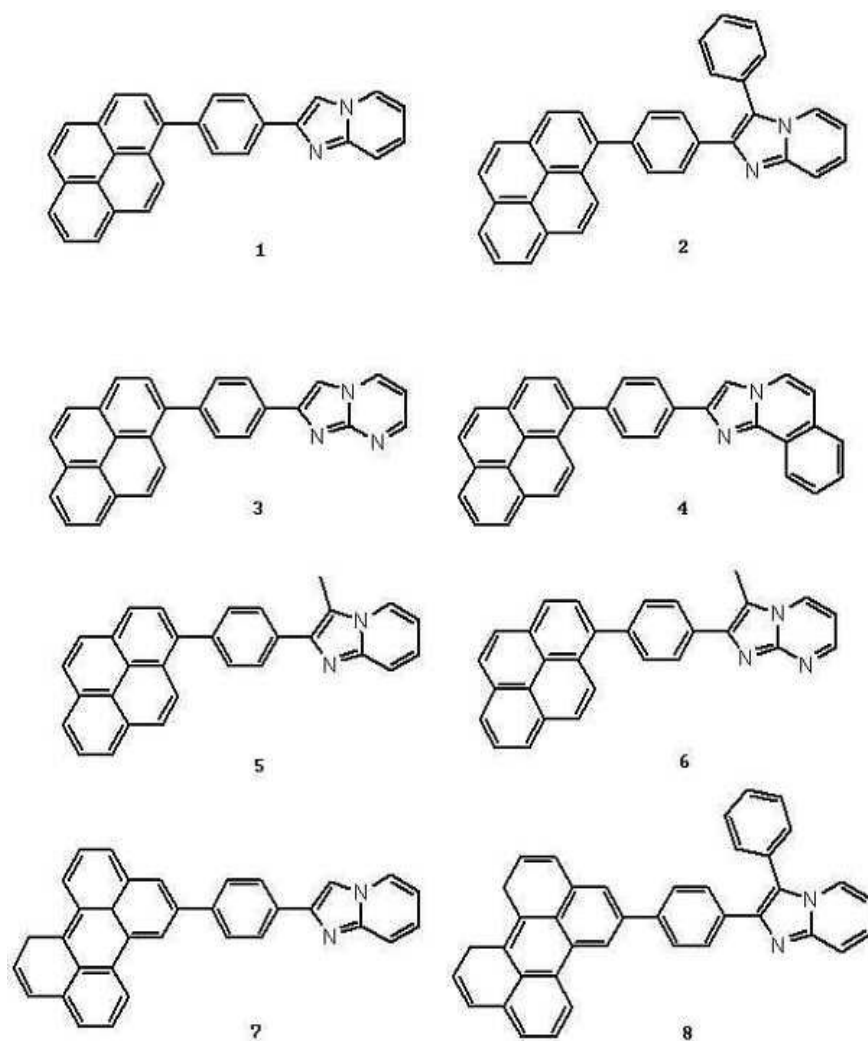
청구항 3

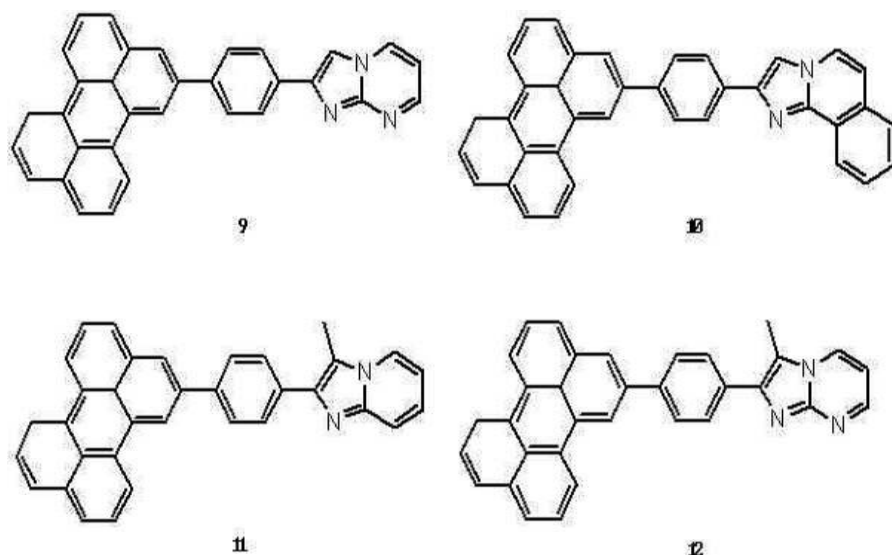
제2항에 있어서, Ar_1' 이 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물.



청구항 4

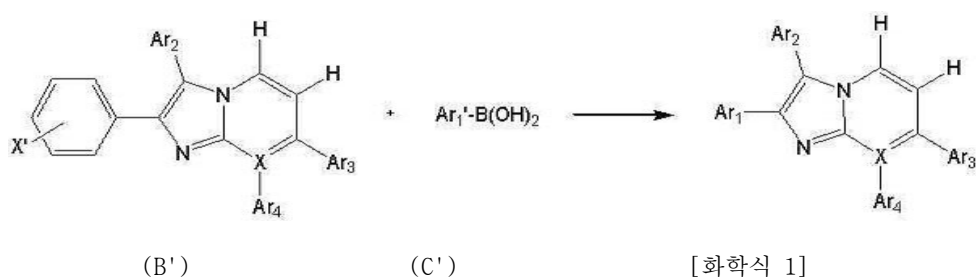
제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화합물 1 내지 12중 하나인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물.





청구항 5

이미다졸 유도체 (B')와 보론산 유도체 (C')를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법:



상기 반응식 중,

X는 N 또는 C를 나타내고;

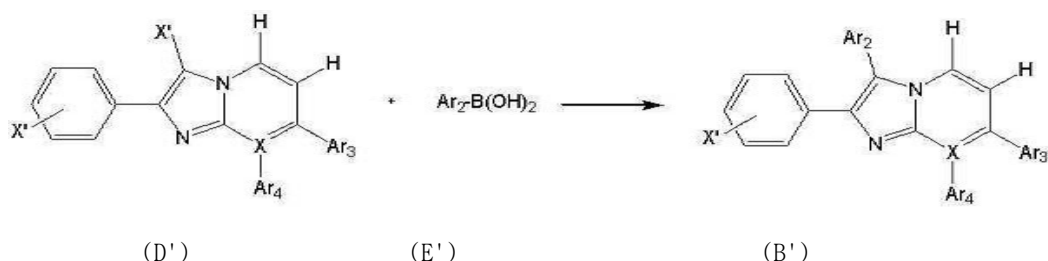
X'는 할로젠 원소를 나타내며;

Ar₁' 및 Ar₁은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내고;

Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 이미다졸 유도체 (B')의 Ar₂는 하기 이미다졸 유도체 (D')와 하기 보론산 유도체 (E')의 반응에 의해 도입되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법:



상기 반응식 중,

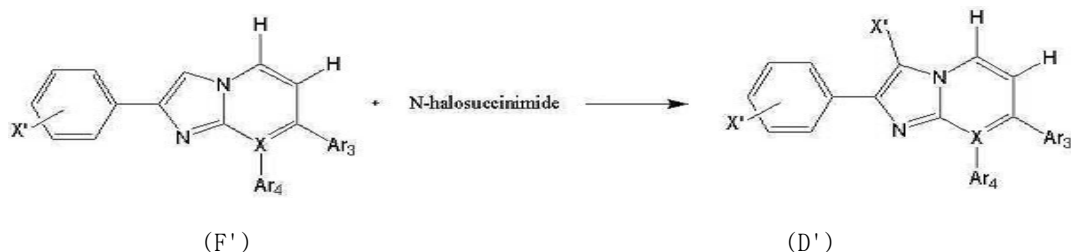
X는 N 또는 C를 나타내고;

X'는 동일하거나 다른 할로겐 원소를 나타내며;

Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 이미다졸 유도체 (D')는 하기 이미다졸 유도체 (F')와 N-할로숙신이미드 (N-halosuccinimide)의 반응에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법:



상기 반응식 중,

X는 N 또는 C를 나타내고;

X'는 동일하거나 다른 할로겐 원소를 나타내며;

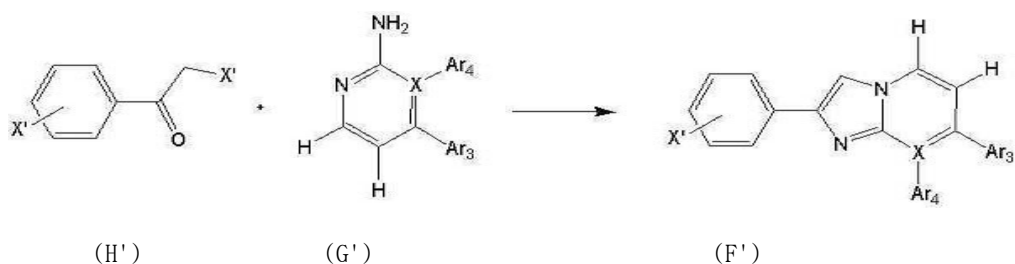
Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내며 (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다);

상기 N-할로숙신이미드는 N-아이오도숙신이미드, N-브로모숙신이미드 또는 N-클로로숙신이미드이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 이미다졸 유도체 (F')는 α-할로 케톤 유도체 (H')와 헤테로아릴아민 유도체 (G')의 반응

에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법:



상기 반응식 중,

X는 N 또는 C를 나타내고;

X'는 동일하거나 다른 할로젠 원소를 나타내며;

Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있다)

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 반응이 Pd(PPh₃)₄ 및 염기 존재하에서 실시되며, 반응 온도는 50℃ 내지 120℃인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 반응이 Pd(PPh₃)₄ 및 염기 존재하에서 실시되며, 반응 온도는 50℃ 내지 120℃인 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법.

청구항 11

제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 단층 또는 복수층의 유기막을 구비한 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 헤테로방향환 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유기막이 전자수송층 또는 전자주입층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 유기막이 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 소자가 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는 것을 특징으로

하는 유기 발광 소자.

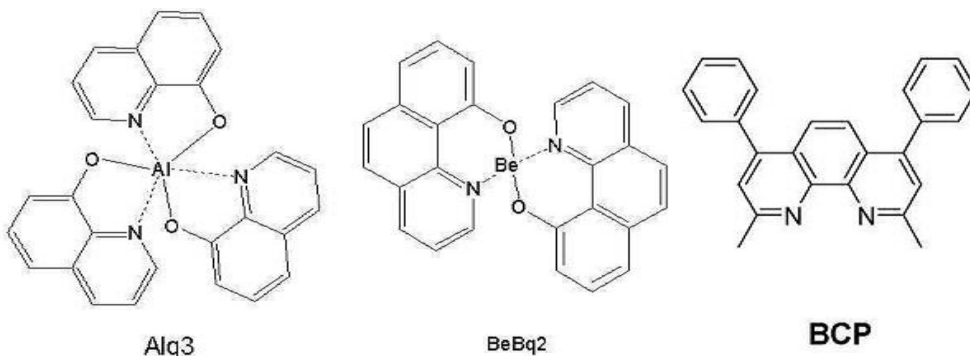
명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기적인 안정성과 높은 전자 수송 능력을 갖는 재료인 헤테로방향환 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함한 유기막을 채용한 유기 발광 소자에 관한 것이다.
- <4> 전계 발광 소자 (electroluminescent emitting device)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다. 상기 전계 발광 소자에는 발광층(emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 발광 소자(organic light emitting device : OLED)가 있는데, 유기 발광 소자는 무기 발광 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- <5> 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 발광층과 캐소드 사이에 정공저지층 또는 전자주입층을 추가로 더 적층하여 애노드/유기 발광층/정공저지층/캐소드, 애노드/유기 발광층/전자수송층/캐소드 또는 애노드/유기 발광층/정공저지층/전자주입층/캐소드 등의 구조를 가질 수 있다.
- <6> 전자수송재료로서 금속착물을 이용한 것들이 있으며 대표적인 예로는 Alq3, BeBq2, BCP 등이 있다. Alq3는 안정성은 우수하나 그 특성면에서 많은 개선이 필요하고, BeBq2 및 BCP의 경우는 분자간 방향족 고리의 스택킹(stacking)이 우수하여서 전자수송능력은 뛰어나지만 재료의 안정성이 떨어지는 것으로 알려져 있어 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.



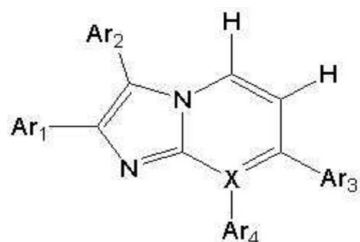
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 전자수송능력이 우수하고 뛰어난 안정성을 가지는 헤테로방향환 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 상기 본 발명의 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제1태양은,
- <10> 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물을 제공한다:

화학식 1



<11>

<12>

상기 식 중,

<13>

X는 N 또는 C를 나타내며;

<14>

Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내고;

<15>

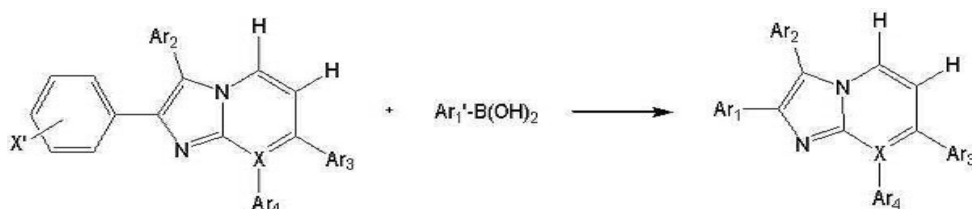
Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

<16>

상기 본 발명의 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제2태양은,

<17>

이미다졸 유도체 (B')와 보론산 유도체 (C')를 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 제조 방법을 제공한다:



<18>

<19>

(B')

(C')

[화학식 1]

<20>

상기 반응식 중,

<21>

X는 N 또는 C를 나타내고,

<22>

X'는 할로겐 원소를 나타내며,

<23>

Ar₁' 및 Ar₁은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로 고리기를 나타내고,

<24>

Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₂₀ 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬아미노기,

치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar_4 는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar_3 및 Ar_4 는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

<25> 상기 본 발명의 또다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 제3태양은,

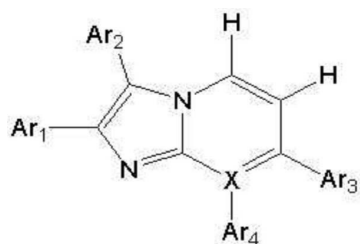
<26> 제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 단층 또는 복수층의 유기막을 구비한 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로방향환 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

<27> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

<28> 본 발명에 따른 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물은 우수한 안정성 및 전자수송 능력을 가지는 바, 유기막 형성 재료로 유효하게 사용되어, 저전압, 장수명의 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

<29> 상기 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

<30> [화학식 1]



<31>

<32> 상기 식 중,

<33> X는 N 또는 C를 나타내고,

<34> Ar_1 은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 나타내고,

<35> Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 나타낸다. (단, X가 N인 경우 Ar_4 는 비공유전자쌍을 나타내며, X가 C인 경우 Ar_3 및 Ar_4 는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있다)

<36> 본 발명의 화학식에서 포함된 페닐기의 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C_1-C_{20} 의 알킬기, C_1-C_{20} 의 알케닐기, C_1-C_{20} 의 알키닐기, C_6-C_{20} 의 아릴기, C_7-C_{20} 의 아릴알킬기, C_2-C_{20} 의 헤테로아릴기, 또는 C_3-C_{20} 의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

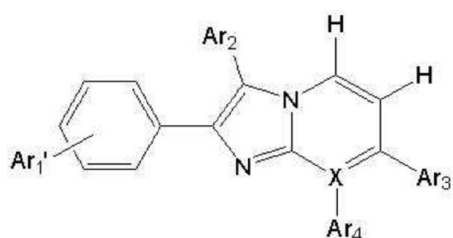
<37> 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 20개의 방향족 탄소 고리를 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등을 포함한다. 상기 아릴기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 페닐기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

<38> 본 발명의 화학식에서 사용되는 비치환된 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 그룹으로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 페닐기의 경우와 마찬가지로 치환

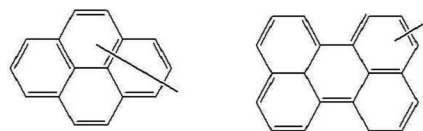
가능하다.

- <39> 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 C_1-C_{20} 의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 페닐기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- <40> 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 C_1-C_{20} 의 알콕시기의 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등이 있고, 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 페닐기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- <41> 상술한 그룹 이외의 다른 그룹은 당업자에게 통용된 의미로 해석되어진다.
- <42> 보다 상세하게 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

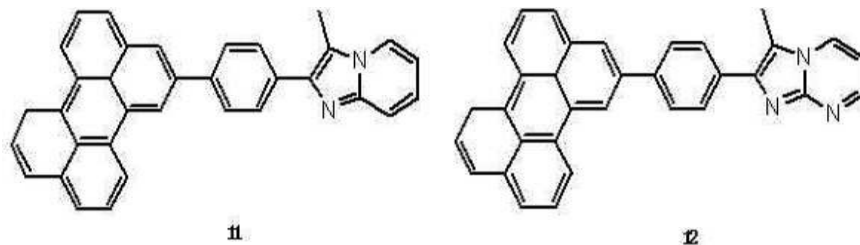
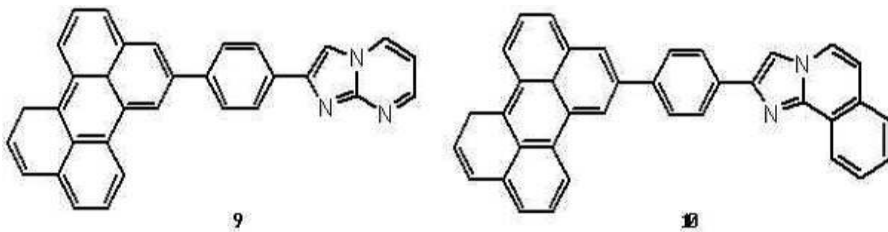
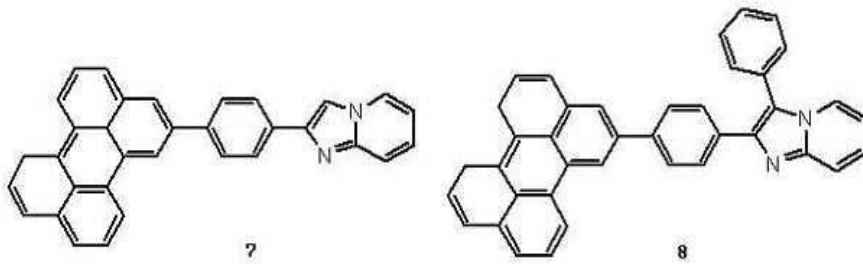
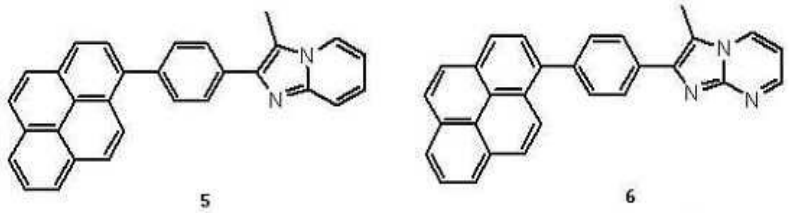
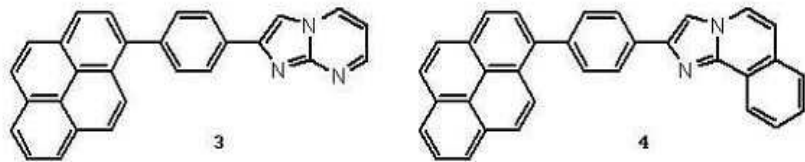
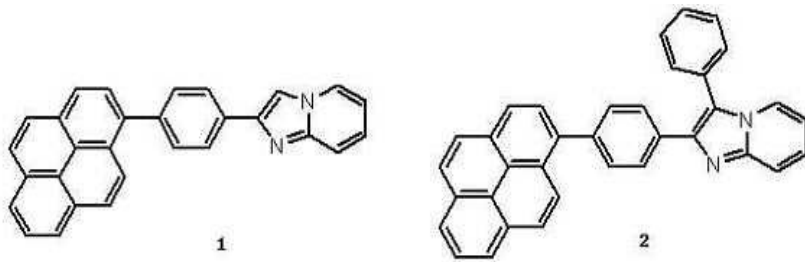
화학식 2



- <43>
- <44> 상기 식 중,
- <45> Ar_1' 는 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 나타내고,
- <46> X, Ar_2 , Ar_3 및 Ar_4 는 상기 언급한 바와 같다.
- <47> 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 2의 Ar_1' 는 하기 화합물 중 어느 하나이다.



- <48>
- <49> 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물은 하기 화합물 1 내지 12로 표시될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



<50>

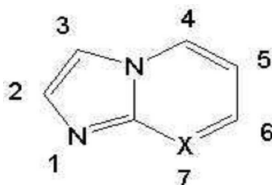
<51>

<52>

상기 본 발명에 따른 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물의 치환기의 위치에 대해 하기 화학식을 참조하여 살펴본다.

<53>

본 발명의 발명자들은 치환이 가능한 2 내지 7의 위치 중, 놀랍게도 위치 4 및 5는 치환되지 않고 수소를 가지는 것이 분자간 스택킹을 잘 돕고, 전자수송 능력을 현저히 높인다는 것을 발견하였다.

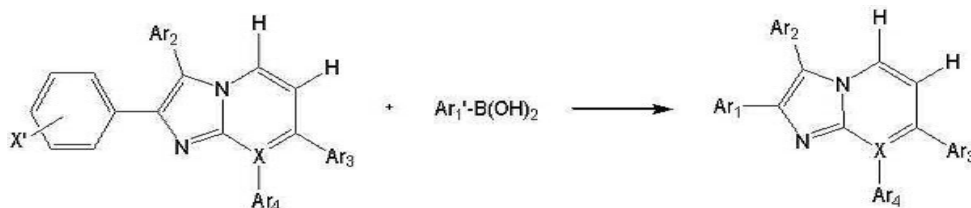


<54>

<55> 상기 헤테로 방향환 화합물은 전자수송층 및 전자주입층의 재료뿐만 아니라 발광층의 재료로도 사용할 수 있으며, 이와 같이 발광소자에 적용할 경우 장수명 및 고효율의 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

<56> 본 발명에 따른 화학식 1의 유기 발광 소자용 헤테로방향환 화합물은 다음의 반응식 1에 의해 제조될 수 있다.

반응식 1



<57>

<58> (B') (C') [화학식 1]

<59> 상기 반응식 1에서, (B') 및 (C')는 각각 이미다졸 유도체 및 보론산 유도체이다.

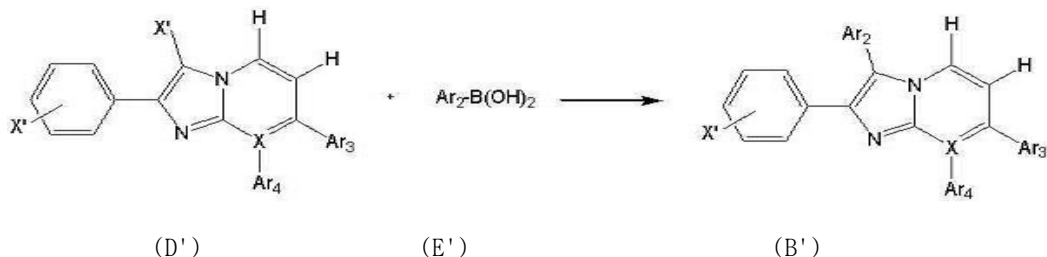
<60> 상기 반응식 1에서, Ar1' 및 Ar1은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C7-C20 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 C6-C20 헤테로아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C2-C20 헤테로 고리기를 나타내고, X, Ar2, Ar3 및 Ar4는 상기 언급한 바와 같으며, X'는 할로겐 원소로서 예를 들어, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 등을 들 수 있다.

<61> 상기 반응은 Pd(PPh3)4 및 염기 존재하에서 실시되며, 반응 온도는 50℃ 내지 120℃인 것이 바람직하다. 상기 반응 온도 범위에서 반응이 최적으로 진행되기 때문이다.

<62> 염기의 예로서, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 탄산수소나트륨 등을 들 수 있다.

<63> 상기 반응식 1에서, 상기 이미다졸 유도체 (B')의 Ar2는 다음의 반응식 2에서와 같이 하기 이미다졸 유도체 (D')와 하기 보론산 유도체 (E')의 반응에 의해 도입될 수 있다.

반응식 2



<64>

<65> (D') (E') (B')

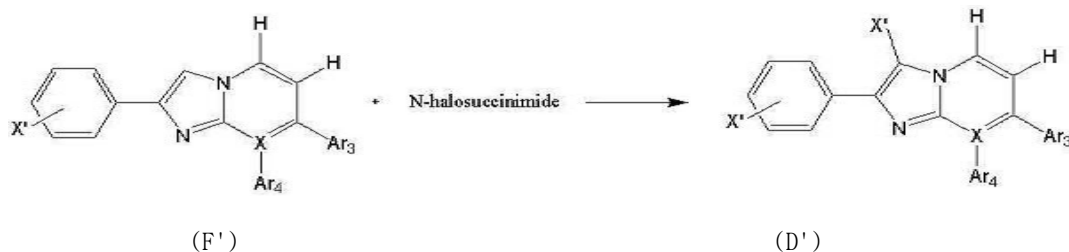
<66> 상기 반응식 2에서, Ar2, Ar3 및 Ar4는 상기 언급한 바와 같으며, X가 C인 경우 Ar3 및 Ar4는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있고, X가 N인 경우 Ar4는 비공유전자쌍을 나타내며, X'는 동일하거나 다른 할로겐 원소로서, 예를 들어, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 등을 들 수 있다.

<67> 상기 반응식 2는 Pd(PPh3)4 및 염기 존재하에서 실시되며, 반응 온도는 50℃ 내지 120℃인 것이 바람직하다. 상기 반응 온도 범위에서 반응이 최적으로 진행되기 때문이다.

<68> 상기 반응식 2에서, 상기 이미다졸 유도체 (D')는 다음의 반응식 3에서와 같이 하기 이미다졸 유도체 (F')와 N-

할로숙신이미드 (N-halosuccinimide)의 반응에 의해 생성될 수 있다.

반응식 3

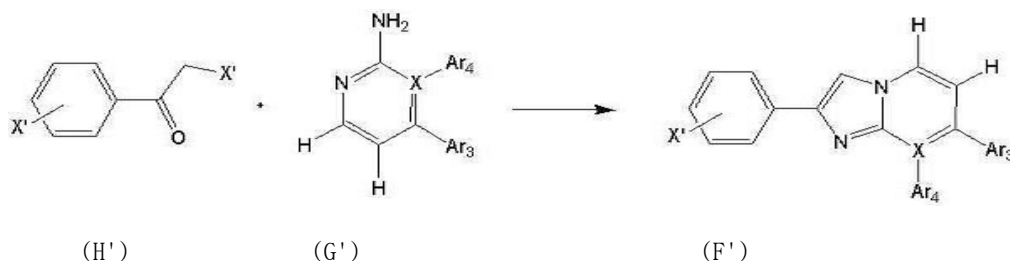


상기 반응식 3에서, Ar₃ 및 Ar₄는 상기 언급한 바와 같으며, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있고, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X'는 동일하거나 다른 할로젠 원소로서, 예를 들어, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드 등을 들 수 있다.

상기 N-할로숙신이미드는 할로겐화에 사용되는 시약으로서, 예를 들어 N-아이오도숙신이미드, N-브로모숙신이미드 또는 N-클로로숙신이미드 등을 들 수 있다.

상기 반응식 3에서, 상기 이미다졸 유도체 (F')는 다음의 반응식 4에서와 같이 α-할로 케톤 유도체 (H')와 헤테로아릴아민 유도체 (G')의 반응에 의해 생성될 수 있다.

반응식 4



상기 반응식 4에서, Ar₃ 및 Ar₄는 상기 언급한 바와 같고, X가 C인 경우 Ar₃ 및 Ar₄는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소고리를 형성할 수 있고, X가 N인 경우 Ar₄는 비공유전자쌍을 나타내며, X'는 동일하거나 다른 할로젠 원소를 나타낸다.

본 발명에 따른 유기 발광 소자는 제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 단층 또는 복수층의 유기막을 구비하되, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 헤테로방향환 화합물을 포함할 수 있다.

본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 구조는 매우 다양하다. 상기 제1전극과 제2전극 사이에 유기막으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 유기막으로서 더 포함할 수 있다. 이와 같은 유기막은 전술한 바와 같은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로방향환 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자 중, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로방향환 화합물을 포함하는 유기막은 전자수송층 또는 전자주입층일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

보다 구체적으로, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 일 구현에는 도 1a 및 도 1b를 참조한다.

도 1a의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖고, 도 1b의 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/정공저지층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 갖는다. 이때, 상기 전자수송층 또는 전자주입층이 상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물을 포함할 수 있음은 물론이다.

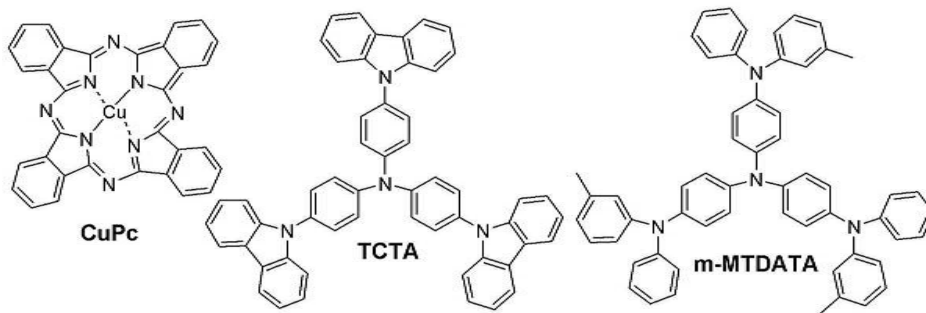
이하, 상술한 적층 구조를 갖는 유기 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 (양극) 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링에 의하여 형성하고 제1전극인 애노드(Anode)로 사용한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용

하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석 (ITO), 산화인듐아연 (IZO), 산화주석 (SnO_2), 산화아연 (ZnO) 등을 사용한다.

<83>

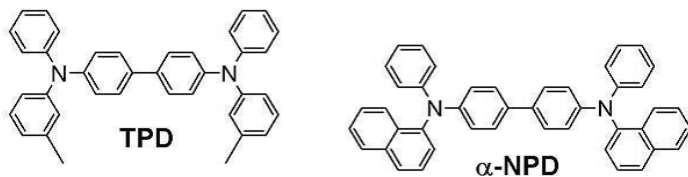
상기 애노드 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅한다. 상기 정공 주입층 물질로는 예를 들어, CuPc, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly (4-styrene- sulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)), 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



<84>

<85>

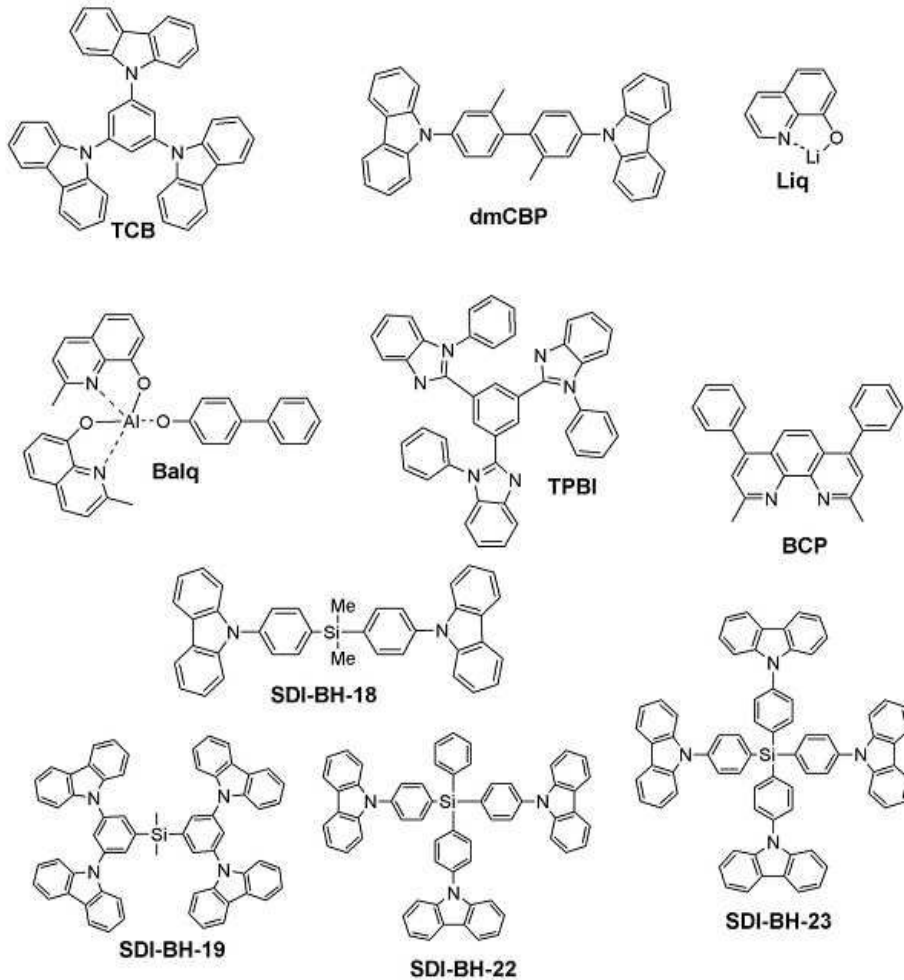
정공 주입층 상부에 정공 수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공 수송층을 형성한다. 상기 정공 수송층 물질은 예를 들면, 1,3,5-트리카바졸릴벤젠, 4,4'-비스카바졸릴비페닐, 폴리비닐카바졸, m-비스카바졸릴페닐, 4,4'-비스카바졸릴-2,2'-디메틸비페닐, 4,4',4''-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민, 1,3,5-트리(2-카바졸릴페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(2-카바졸릴-5-메톡시페닐)벤젠, 비스(4-카바졸릴페닐)실란, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘 (α -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(NPB), 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민)(poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylamine) (TFB) 또는 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-co-비스-N,N-페닐-1,4-페닐렌디아민(poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-(4-butylphenyl-bis-N,N-phenyl-1,4-phenylenediamin) (PFB) 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



<86>

<87>

이어서 정공 수송층 상부에 발광층이 도입되며 발광층 재료는 특별히 제한되지 않고 4,4'-비스카바졸릴비페닐 (CBP),TCB, TCTA, SDI-BH-18, SDI-BH-19, SDI-BH-22, SDI-BH-23, dmCBP, Liq, TPBI, Balq, BCP 등을 호스트로 사용할 수 있으며, 도판트의 경우 형광 도판트로서는 이데미츠 (Idemitsu)사에서 구입 가능한 IDE102, IDE105나 인광 도판트로서는 잘 알려진 녹색 인광 도판트인 Ir(ppy)₃, 청색 인광 도판트인 (4,6-F2ppy)₂Irpic 등이 공동 진공열증착될 수 있다.



<88>

<89>

도핑농도는 특별히 제한되지는 않으나 통상적으로 0.5 ~ 12 중량 %로 사용한다. 발광층위에 전자 수송층이 진공증착 방법, 또는 스핀 코팅방법으로서 박막을 형성할 수 있다.

<90>

한편, 발광층에 인광 도판트를 함께 사용할 경우, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 추가로 정공 저지 물질을 진공열 증착하여 정공 저지층을 형성할 수 있다. 이때 사용할 수 있는 정공 저지층 재료는 특별히 제한되지는 않으나, 전자 수송 능력을 가지면서 발광화합물보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP등이 있다.

<91>

정공 저지층 위에 전자수송층이 진공 증착 방법 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 전자 수송층 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 금속 착물 및/또는 공지의 재료인 Alq3등을 이용할 수 있다.

<92>

또한 전자 수송층 위에 전자 주입층이 적층될 수 있다. 상기 전자 주입층의 재료는 예를 들어, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<93>

그리고, 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공열 증착하여 캐소드 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한 전극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 캐소드 전극에, 필요에 따라 한 층 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 발광 소자는 애노드 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

<94>

이하에서, 본 발명을 따르는 화합물 1 내지 4로 표시되는 헤테로 방향환 화합물의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<95>

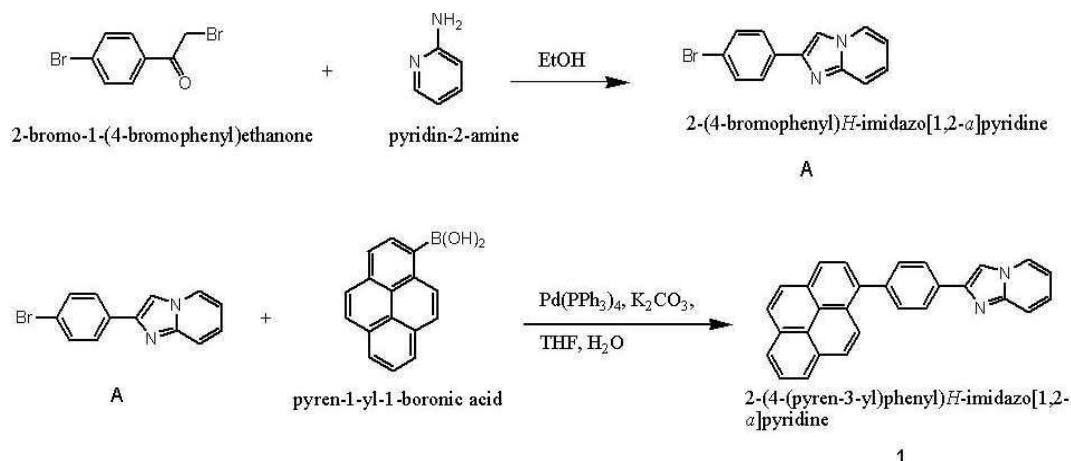
실시예

<96>

실시예 1 : 헤테로방향환 함유 화합물의 합성

<97> 하기 반응식 5의 경로에 따라 화합물 1을 합성하였다.

반응식 5



<99>

<100> 화합물 A (2-(4-브로모페닐)H-이미다조[1,2-a]피리딘 (2-(4-bromophenyl)H-imidazo[1,2-a]pyridine))의 합성

<101> 2-브로모-1-(4-브로모-페닐)-에탄논 10g과 피리딘-2-아민 3.4g을 에탄올 50mL에 녹이고 환류 온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 생성된 백색 고체를 여과하고 에탄올과 에틸에테르로 씻어 주어 표제의 화합물 A를 5g 얻었다.

<102> 화합물 1 (2-(4-(피렌-3-일)페닐)H-이미다조[1,2-a]피리딘 (2-(4-(pyren-3-yl)phenyl)H-imidazo[1,2-a]pyridine))의 합성

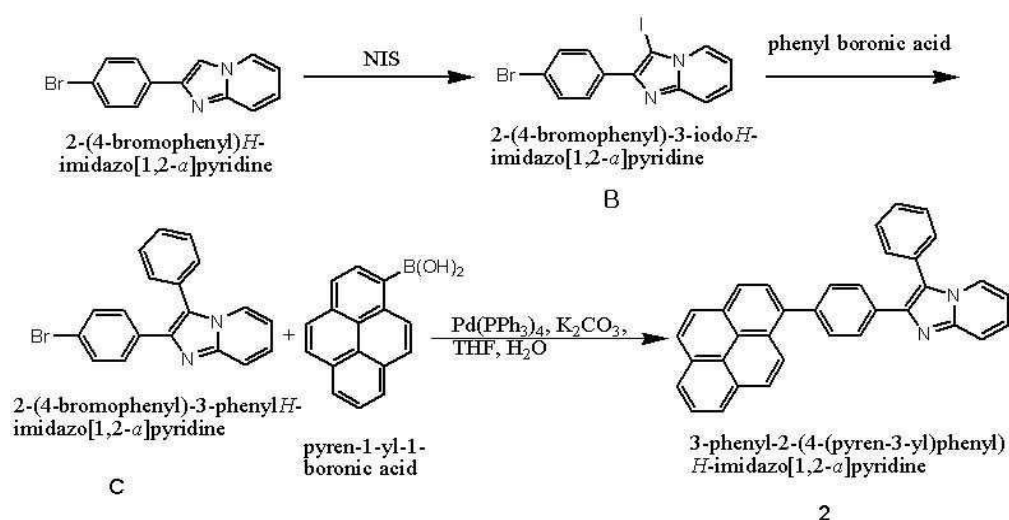
<103> 화합물 A 5g, 피렌-1-일-1-보론산 4.5g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.46g, 탄산칼륨 6g을 테트라히드로퓨란 80mL과 물 80mL에 녹인 후, 환류온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 유기층을 따로 분리하고, 물층은 디클로로메탄 80mL으로 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘술포드로 건조시키고 용매를 증발시켜 조생성물을 얻었고 실리카겔관 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 1을 5.5g 얻었다.

<104> ^1H NMR(DMSO- d_6 , 400MHz) δ (ppm) 8.56(1H, d), 8.51(1H, s), 8.36(1H, d), 8.31(1H, d), 8.28(1H, d), 8.22~8.18(6H, m), 8.10~8.05(2H, m), 7.70(2H, d), 7.61(1H, d), 7.26(1H, t), 6.91(1H, t)

<105> 실시예 2 : 헤테로방향환 함유 화합물의 합성

<106> 하기 반응식 6의 경로에 따라 화합물 2를 합성하였다.

반응식 6



<107>

<108> 화합물 B (2-(4-브로모페닐)-3-아이오도H-이미다조[1,2-a]피리딘

(2-(4-bromophenyl)-3-iodoH-imidazo[1,2- α]pyridine))의 합성

<109> 화합물 A(상기 합성에 1 참조) 5g과 N-아이오도숙신이미드 4.12g을 아세토니트릴 용매에 녹여 상온에서 1시간 동안 교반한 후 클로로포름 100ml을 가하고 10% 수산화나트륨 수용액으로 씻어 준 다음 티오황산 나트륨(sodium thiosulfate) 포화 수용액과 물로 씻어준 후 무수 황산마그네슘으로 건조하여 여과한 후 용매를 제거하였다. 얻어진 고체를 메탄올로 씻고 여과하여 화합물 B를 5.8g 얻었다.

<110> **화합물 C (2-(4-브로모페닐)-3-페닐H-이미다조[1,2- α]피리딘 (2-(4-bromophenyl)-3-phenylH-imidazo[1,2- α]pyridine))의 합성**

<111> 화합물 B 5.8g, 페닐보론산 1.8g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 335mg, 탄산칼륨 10g을 테트라히드로퓨란 80mL과 물 80mL에 녹인 후, 환류온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 유기층을 따로 분리하고, 물층은 디클로로메탄 80mL로 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘술포이트로 건조하고 용매를 증발하여 조생성물을 얻고 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 C를 2.9g 얻었다.

<112> **화합물 2 (3-페닐-2-(4-(피렌-3-일)페닐)H-이미다조[1,2- α]피리딘 (3-phenyl-2-(4-(pyren-3-yl)phenyl)H-imidazo[1,2- α]pyridine))의 합성**

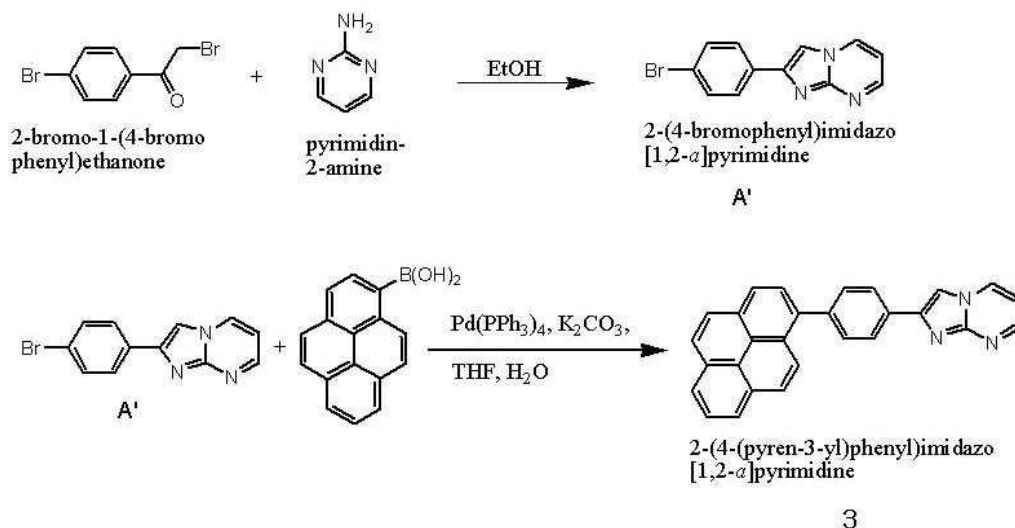
<113> 화합물 C 2.9g, 피렌-1-일-1-보론산 2.0g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 1.03g, 탄산칼륨 13g을 테트라히드로퓨란 40mL과 물 40mL에 녹인 후, 환류온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 유기층을 따로 분리하였고, 물층은 디클로로메탄 40mL로 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘술포이트로 건조시키고 용매를 증발시켜 조생성물을 얻었고 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 2를 3.0g 얻었다.

<114> ^1H NMR(DMSO- d_6 , 400MHz) d (ppm) 8.24~8.13(4H, m), 8.07(2H, s), 8.01~7.97(4H, m), 7.89(2H, d), 7.73(1H, d), 7.57(7H, br s), 7.22(1H, t), 6.74(1H, t)

<115> **실시예 3 : 헤테로방향환 함유 화합물의 합성**

<116> 하기 반응식 7의 경로에 따라 화합물 3을 합성하였다.

반응식 7



<117> **화합물 A' (2-(4-브로모페닐)이미다조[1,2- α]피리미딘 (2-(4-bromophenyl)imidazo[1,2- α]pyrimidine))의 합성**

<119> 2-브로모-1-(4-브로모-페닐)-에탄논 10g과 피리미딘-2-아민 3.4g을 에탄올 50mL에 녹이고 환류 온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 생성된 백색 고체를 여과하고 에탄올과 에틸에테르로 씻어 주어 화합물 A'를 4.7g 얻었다.

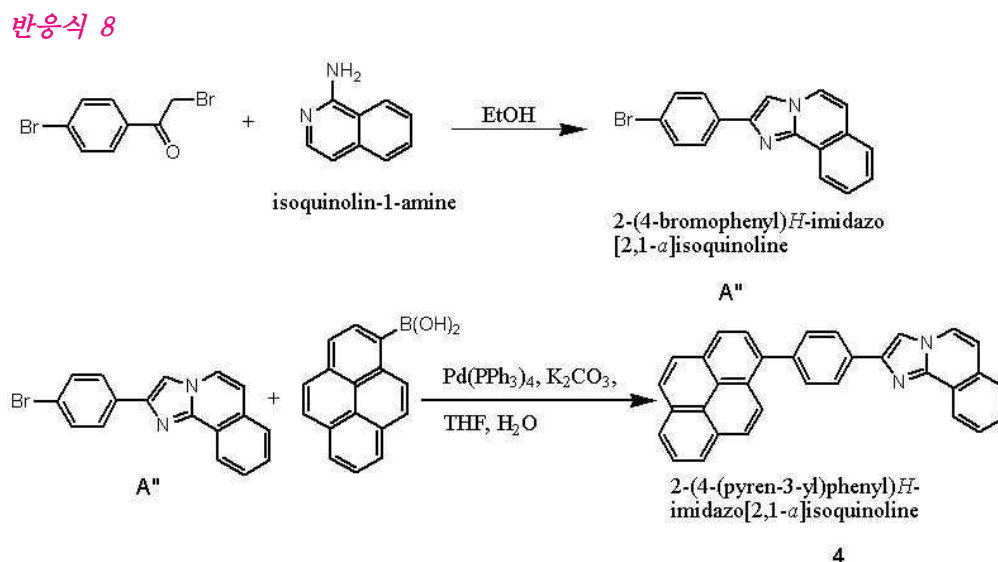
<120> **화합물 3 (2-(4-(피렌-3-일)페닐)이미다조[1,2- α]피리미딘 (2-(4-(pyren-3-yl)phenyl)imidazo[1,2- α]pyrimidine))의 합성**

<121> 화합물 A' 3.3g, 피렌-1-일-1-보론산 3g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.7g, 탄산칼륨 8g을 테트라히드로퓨란 70mL과 물 70mL에 녹인 후, 환류 온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 유기층에 생성된 고체 생성물을 여과하고 물과 테트라히드로퓨란으로 씻어주어 화합물 3을 2.7g 얻었다.

<122> ^1H NMR(DMSO- d_6 , 400MHz) d (ppm) 9.01(1H, dd), 8.56(1H, q), 8.51(1H, s), 8.39(1H, d), 8.32(2H, q), 8.25~8.19(6H, m), 8.10(2H, t), 7.75(2H, d), 7.09(1H, dd)

<123> **실시예 4 : 헤테로방향환 함유 화합물의 합성**

<124> 하기 반응식 8의 반응 경로에 따라 화합물 4를 합성하였다.



<125>

<126> **화합물 A' 2-(4-브로모페닐)-H-이미다조[2,1-a]이소퀴놀린 (2-(4-bromophenyl)-H-imidazo[2,1-a]isoquinoline)의 합성**

<127> 2-브로모-1-(4-브로모-페닐)-에탄은 7.7g과 이소퀴놀린-1-아민 4g을 에탄올 100mL에 녹이고 환류온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 생성된 백색 고체를 여과하고 에탄올과 에틸에테르로 씻어 주어 화합물 A'를 6.7g 얻었다.

<128> **화합물 4 (2-(4-(피렌-3-일)페닐)-H-이미다조[2,1-a]이소퀴놀린 (2-(4-(pyren-3-yl)phenyl)-H-imidazo[2,1-a]isoquinoline)의 합성**

<129> 화합물 A' 3.94g, 피렌-1-일-1-보론산 3g, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.7g, 탄산칼륨 8g을 테트라히드로퓨란 70mL과 물 70mL에 녹인 후, 환류온도에서 18시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 후 유기층을 따로 분리하고, 물층은 디클로로메탄 70mL로 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘술포이트로 건조시켰고 용매를 증발시켜 조생성물을 얻었고 실리카겔판 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 4을 3.7g 얻었다.

<130> ^1H NMR(DMSO- d_6 , 400MHz) d (ppm) 8.59(1H, d), 8.56(1H, s), 8.41(1H, d), 8.40(1H, d), 8.34(1H, d), 8.32(1H, d), 8.27~8.19(6H, m), 8.13~8.10(2H, m), 7.91(1H, d), 7.75(2H, d), 7.72~7.66(2H, m), 7.31(1H, d)

<131> 이하 실시예 1 및 3에서 합성한 화합물 1 및 3을 이용하여 유기발광소자를 제작하였다.

<132> **실시예 5**

<133> m-MTDATA(750Å)/α-NPD(150Å)/DSA(300Å):TBPe(3%)/화합물1(200Å)/LiF(80Å)/Al(3000Å)

<134> 애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 m-MTDATA를 진공 증착하여 정공 주입층을 750Å 두께로 형성하였다. 이어서 상기 정공 주입층 상부에 α-NPD를 150Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층

상부에 DSA를 호스트로 하고 도판트로써 TBPe를 3% 사용하여 이를 진공 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 화합물 1을 진공 증착하여 200Å두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 80Å (전자 주입층)과 Al 3000Å (음극 전극)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도면 1a에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<실시예 6>

m-MTDATA(750Å)/α-NPD(150Å)/DSA(300Å):TBPe(3%)/화합물2(200Å)/LiF(80Å)/Al(3000Å)

에노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 m-MTDATA를 진공 증착하여 정공 주입층을 750Å두께로 형성하였다. 이어서 상기 정공 주입층 상부에 α-NPD를 150Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층 상부에 DSA를 호스트로 하고 도판트로써 TBPe를 3% 사용하여 이를 진공 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 화합물2를 진공 증착하여 200Å두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 80Å (전자 주입층)과 Al 3000Å (음극 전극)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도면 1a에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

<비교예>

m-MTDATA(750Å)/α-NPD(150Å)/DSA(300Å):TBPe(3%)/Alq3(200Å)/LiF(80Å)/A

l(3000Å)

에노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수 물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다. 상기 기판 상부에 m-MTDATA를 진공 증착하여 정공 주입층을 750Å두께로 형성하였다. 이어서 상기 정공 주입층 상부에 α-NPD를 150Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성한 후, 이 정공 수송층 상부에 DSA를 호스트로 하고 도판트로써 TBPe를 3% 사용하여 이를 진공 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 200Å두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 80Å (전자 주입층)과 Al 3000Å (음극 전극)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도면 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.

<평가예>

상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 대하여 전류-전압 특성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었고 관련 그래프를 도 2에 도시하였다. 상기 전류-전압 특성 평가에는 Keithley를 사용하였다.

또한, 실시예, 비교예 1 및 비교예에 대하여 수명 특성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다. 수명 평가에는 맥사이언스사의 폴라로닉스를 사용하였다.

표 1

	전자 수송층 재료(200Å)	구동전압(100mA/cm ² 에서)	수명(100mA/cm ² 에서 휘도 반감기)
실시예 1	화합물 1	6.0 V	200 시간
실시예 2	화합물 3	8.4 V	210 시간
비교예	Alq3	9.5 V	440 시간

발명의 효과

본 발명에 따른 헤테로방향환 화합물은 전자 수송 능력 및 안정성이 우수하여 유기막 형성 재료로 유효하게 사용되어, 저전압의 유기 발광 소자를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a 및 도 1b는 일반적인 유기 발광 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

<2> 도 2는 실시예 및 비교예의 전류-전압 특성을 도시한 도면이다.

도면

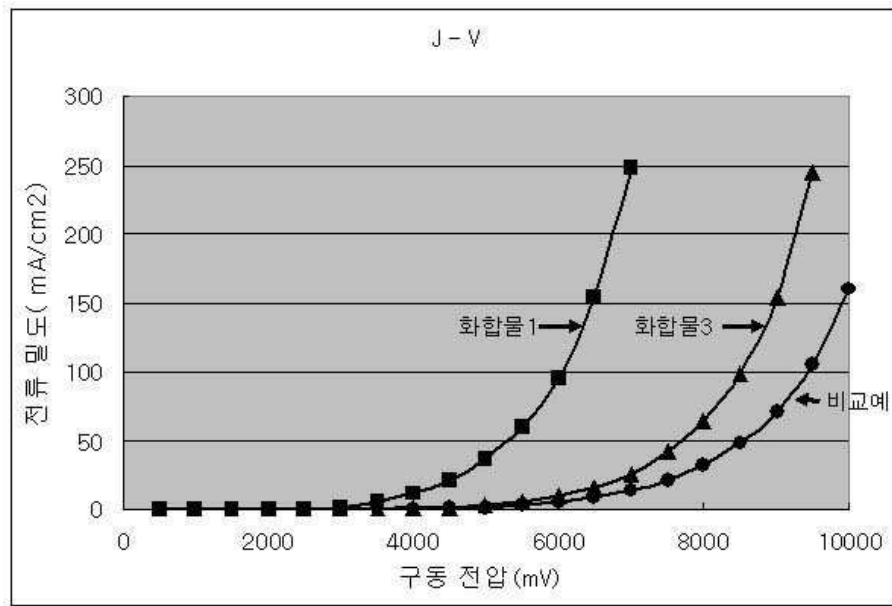
도면1a

제2 전극
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(EML)
정공수송층(HTL)
정공주입층(HIL)
제1 전극
기판

도면1b

제2 전극
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
정공저지층(HBL)
발광층(EML)
정공수송층(HTL)
정공주입층(HIL)
제1 전극
기판

도면2



专利名称(译)	含杂芳环的化合物，其制备方法和使用该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	KR1020080110399A	公开(公告)日	2008-12-18
申请号	KR1020070059101	申请日	2007-06-15
[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	SHIN JUNG HAN 신정한 YANG SEUNG GAK 양승각 KIM HEE YEON 김희연 LEE CHANG HO 이창호 KO HEE JOO 고희주		
发明人	신정한 양승각 김희연 이창호 고희주		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07D471/04 H01L51/0054 H01L51/0072 H01L51/5048 C07D487/04 H01L2251/308		
其他公开文献	KR101030007B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下面的化学式1表示的用于有机发光器件的异方向环化合物，其制造方法，以及使用其的有机发光器件：[化学式1]中的x表示等式N或C.并且Ar 1表现出取代或未取代的苯基，取代或未取代的C 6 -C 20芳基，取代或未取代的C 7 -C 20芳烷基，取代或非取代的 - 取代的C 7 -C 20芳基烷氧基，取代或未取代的C 6 -C 20芳基氨基，取代或未取代的C 6 -C 20杂芳基氨基或取代或未取代的C 2 -C 20杂环基团Ar 2和Ar 3和Ar 4分别表现出氢原子，氰基，羟基，硝基基团，卤素原子，取代或未取代的苯基，取代或未取代的C 1 -C 20烷基，取代或未取代的C 1 -C 20烷氧基，取代或未取代的C 6 -C 20芳基，取代或未取代的C 7 -C 20芳基烷基，取代或未取代的C 2 -C 20烷基烷氧基，取代或未取代的C 7 -C 20芳基烷氧基，取代的或未取代的C 6 -C 20芳基氨基，取代或未取代的C 1 -C 20烷基氨基，取代或未取代的C 6 -C 20杂芳基氨基或取代或未取代的C 2 -C 20杂环基。（但是，Ar 4是非共用电子对，X是N.在X是C的情况下，Ar 3和Ar 4结合，饱和或不饱和的碳环可以是形成）

제2 전극
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(EML)
정공수송층(HTL)
정공주입층(HIL)
제1 전극
기판