



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0007162  
(43) 공개일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 221/18 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0064077

(22) 출원일자 2011년06월29일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

임진오

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

황석환

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

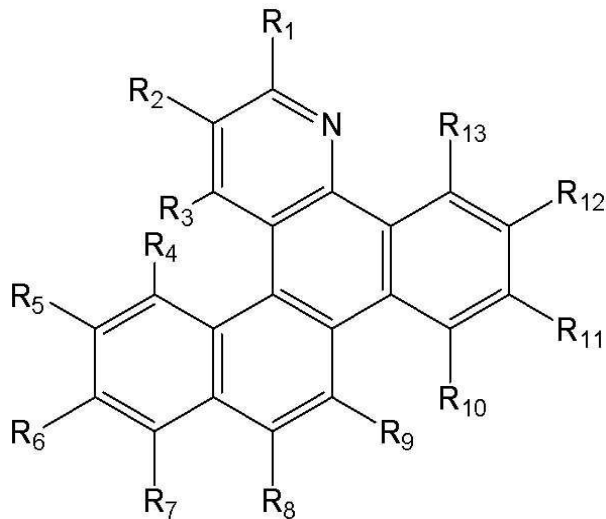
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 신규한 헤테로고리 화합물 및 이를 포함한 유기발광 소자

(57) 요약

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

<화학식 1>



상기 화학식에 대한 설명은 발명의 상세한 설명을 참조한다.

대표도 - 도1

|       |
|-------|
| 제2 전극 |
| 전자주입층 |
| 전자수송층 |
| 발광층   |
| 정공수송층 |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

(72) 발명자

**김영국**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

**정혜진**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

**한상현**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

**이보라**

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

**이중혁**

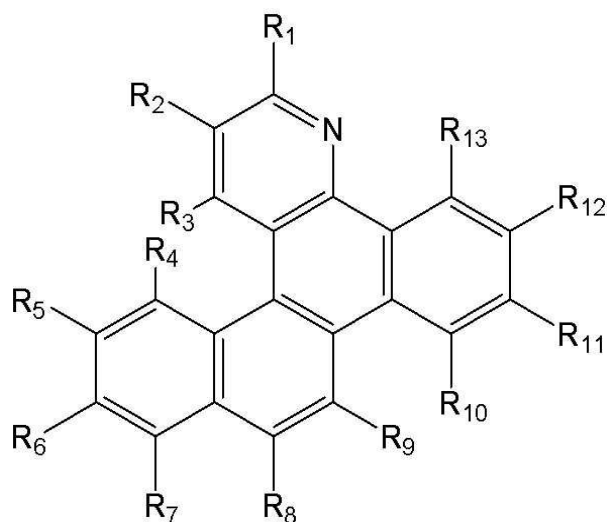
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 60의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 치환 또는 비치환된 알키닐기, 탄소수 3 내지 60의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 60의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 5 내지 60의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기로 치환된 아미노기, 탄소수 3 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이며,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기인 헤테로고리 화합물.

### 청구항 3

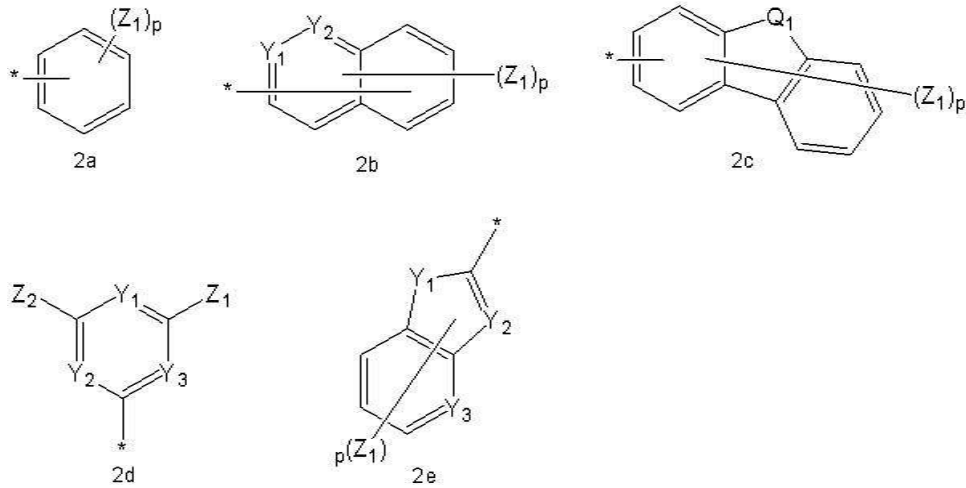
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 식 중, R<sub>3</sub> 내지 R<sub>7</sub> 및 R<sub>9</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 중수소인 헤테로고리 화합물.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 하기 화학식 2a 내지 2e 중 어느 하나인 헤테로고리 화합물:



상기 화학식 2a 내지 2e 중,

$Q_1$ 은  $-C(R_{14})(R_{15})-$ ,  $-N(R_{16})-$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 로 표시되는 연결기들이고;

$Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 는 서로 독립적으로,  $-N=$ ,  $-N(R_{17})-$  또는  $-C(R_{18})=$ 로 표시되는 연결기들이고;

$Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  및  $R_{18}$ 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;

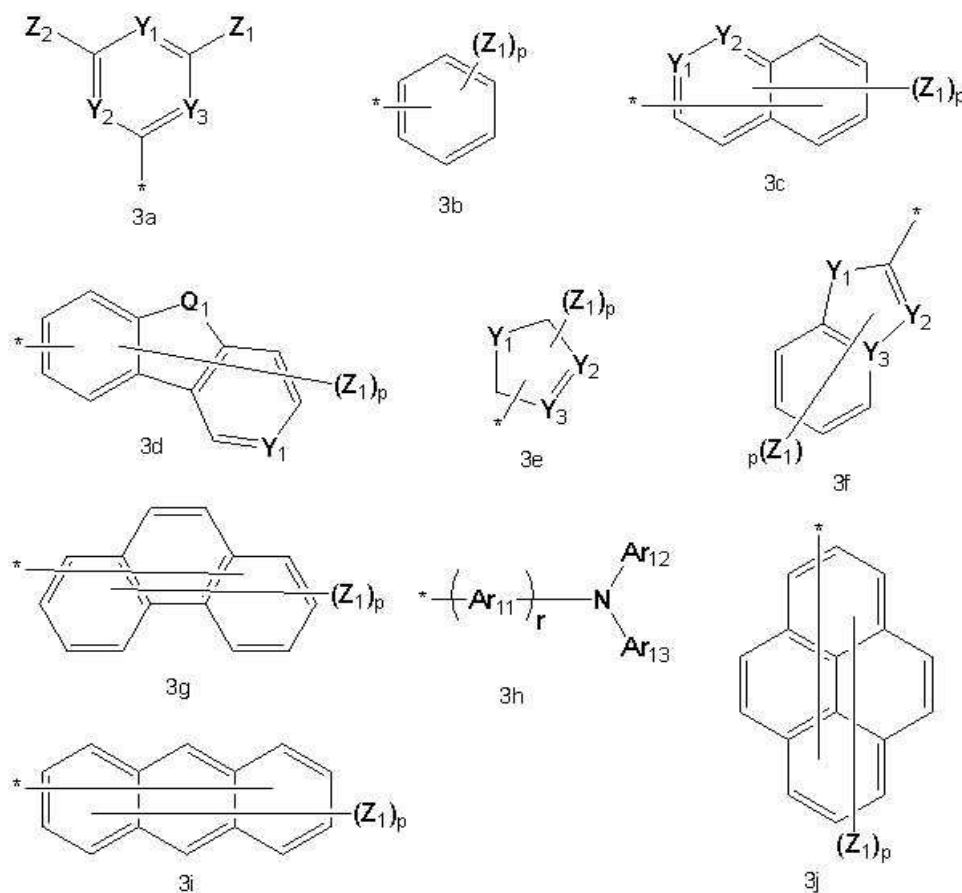
$p$ 는 1 내지 12의 정수이고;

$*$ 는 결합을 나타낸다.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 식 중,  $R_8$ 은 하기 화학식 3a 내지 3j 중 어느 하나인 헤테로 고리 화합물:



상기 화학식 3a 내지 3j 중,

$Q_1$ 은  $-C(R_{14})(R_{15})-$ ,  $-N(R_{16})-$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 로 표시되는 연결기들이고;

$Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 는 서로 독립적으로,  $-O-$ ,  $-N=$ ,  $-N(R_{17})-$  또는  $-C(R_{18})=$ 로 표시되는 연결기들이고;

$Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Ar_{12}$ ,  $Ar_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  및  $R_{18}$ 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;

$Ar_{11}$ 은 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 또는 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이고;

$p$ 는 1 내지 12의 정수이고;

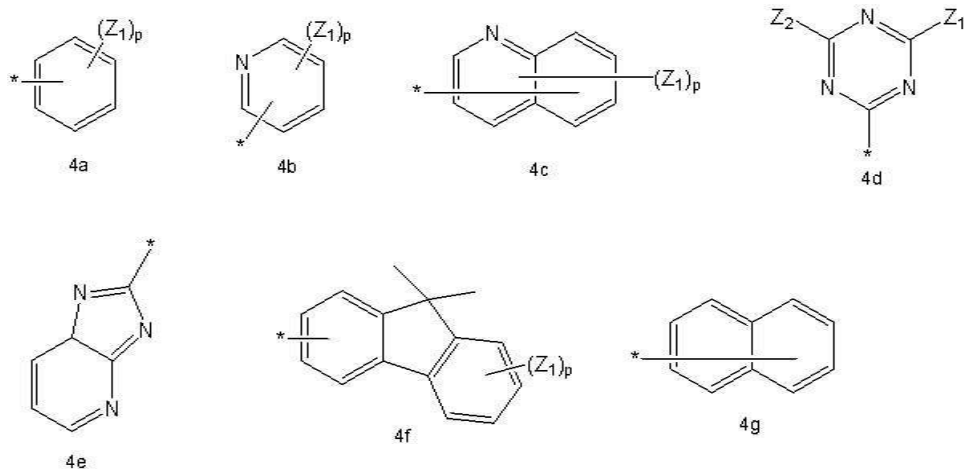
$r$ 은 0 내지 5의 정수이고;

$*$ 는 결합을 나타낸다.

## 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 하기 화학식 4a 내지 4g 중 어느 하나이거나, 또는 서로 결합하여 벤젠 고리를 형성하는 헤테로고리 화합물:



상기 화학식 4a 내지 4g 중,

$Z_1$  및  $Z_2$ 는 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;

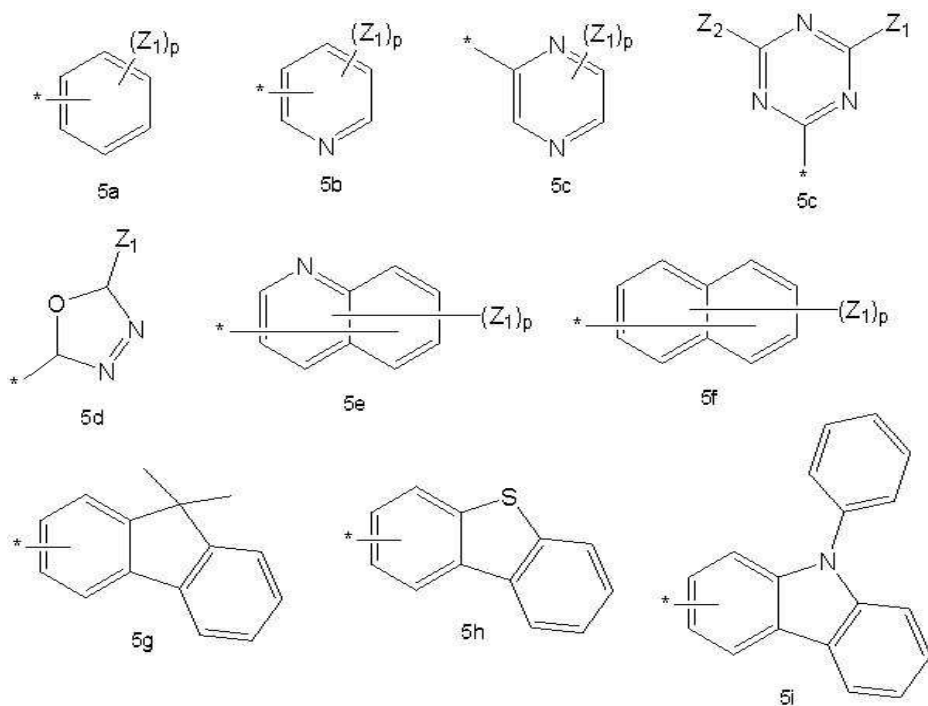
$p$ 는 1 내지 6의 정수이고;

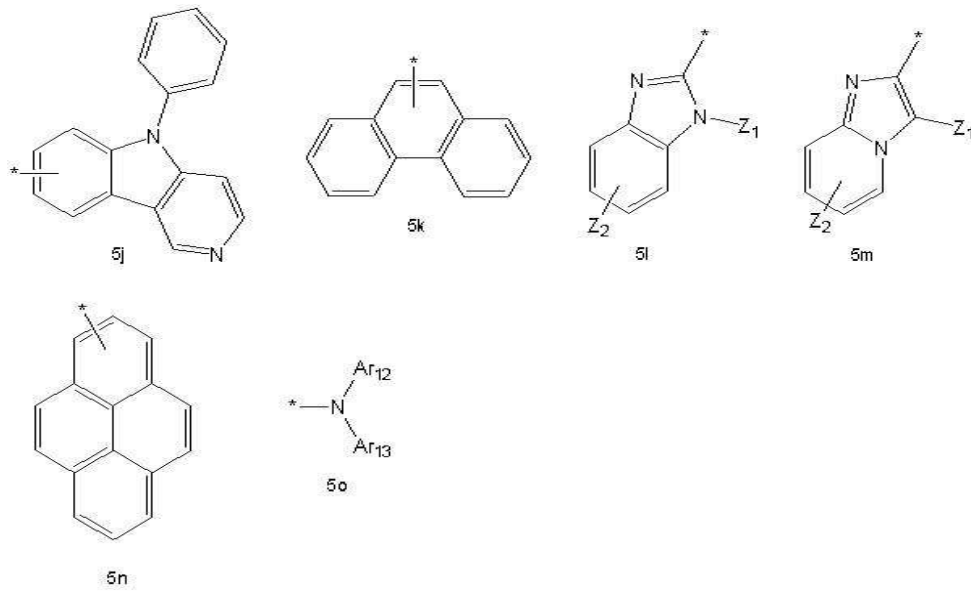
\*는 결합을 나타낸다.

## 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 식 중,  $R_8$ 은 하기 화학식 5a 내지 5o 중 어느 하나인 헤테로 고리 화합물:





상기 화학식 5a 내지 5o 중,

$Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Ar_{12}$  및  $Ar_{13}$ 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;

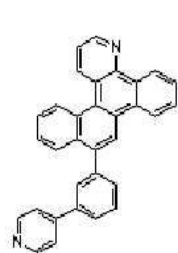
$p$ 는 1 내지 6의 정수이고;

$*$ 는 결합을 나타낸다.

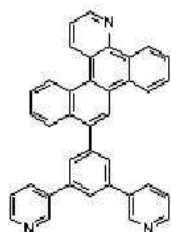
## 청구항 8

제 1 항에 있어서,

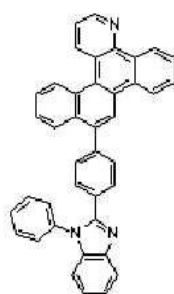
상기 화학식 1의 화합물이 하기 화합물들 중 어느 하나인 헤테로고리 화합물:



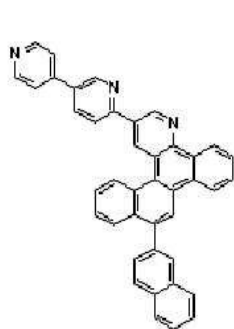
3



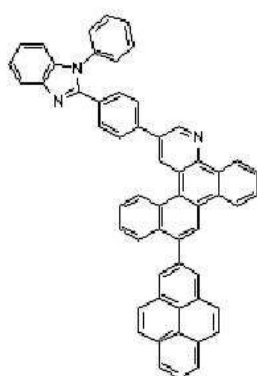
8



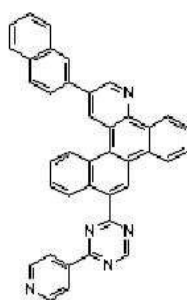
18



37



53



65

#### 청구항 9

제 1 전극;

제 2 전극; 및

상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 개재된 유기층을 구비한 유기 발광 소자로서,

상기 유기층이 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 헤테로고리화합물을 포함하는 제 1 층을 포함한 유기 발광 소자.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 층이 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 정공수송기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자주입층, 전자수송층인, 또는 전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층인 유기 발광 소자.

#### 청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 층이 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 정공수송기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층이고, 상기 제 1 층이 전하-생성 물질을 더 포함하는 유기 발광 소자.

#### 청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 유기층이 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입층 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이들 중 2 이상의 조합을 더 포함하는 유기 발광 소자.



### 청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층 또는 상기 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나가, 전하-생성 물질을 더 포함하는 유기 발광 소자.

### 청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 발광층이 호스트 및 도펀트를 포함하고, 상기 도펀트는 형광 도펀트 또는 인광 도펀트인 유기 발광 소자.

### 청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 인광 도펀트가 Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한 유기 금속 착체인 유기 발광 소자.

### 청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 전자 수송층이 전자 수송성 유기 물질 및 금속-함유 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

### 청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 금속-함유 물질이 Li 착체를 포함하는 유기 발광 소자.

### 청구항 18

제 9 항에 있어서,

상기 제 1 층이 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 헤테로고리화합물을 사용하여 습식 공정으로 형성되는 유기 발광 소자.

### 청구항 19

제 9 항의 유기 발광 소자를 구비하고,

상기 유기 발광 소자의 제 1 전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 평판 표시 장치.

## 명세서

## 기술분야

[0001] 화학식 1로 표시되는 헤테로 고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

## 배경기술

[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. 이 유기 전계 발광 소자의 종류는 크게 발광층 (emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 전계 발광 소자와 유기 화합물을 사용하는 유기 EL 소자가 있고, 이 중에서 특히 유기 EL 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/캐소드의 구조, 애노드/정공수송층/유기 발광층/전자수송층/캐소드 등의 구조를 갖는다.

[0003] 이러한 유기 발광층 재료로서 예를 들어, 안트라센 유도체 등이 알려져 있으나, 지금까지 알려진 유기 발광 재료를 포함한 유기 발광 소자는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 측면은 개선된 전기적 특성, 전하 수송 능력 및 발광 능력을 가지는 신규한 헤테로 고리 화합물을 제공하는 것이다.

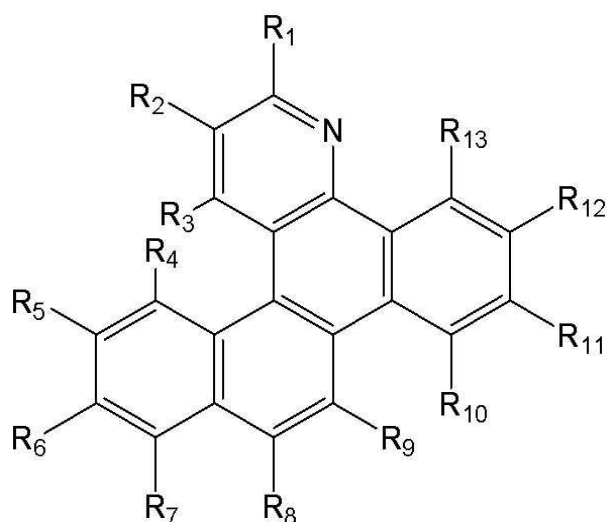
[0005] 본 발명의 다른 측면은 상기 헤테로 고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또다른 측면은 상기 유기 발광 소자를 구비한 평판 표시 장치를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물이 제공된다:

[0008] <화학식 1>



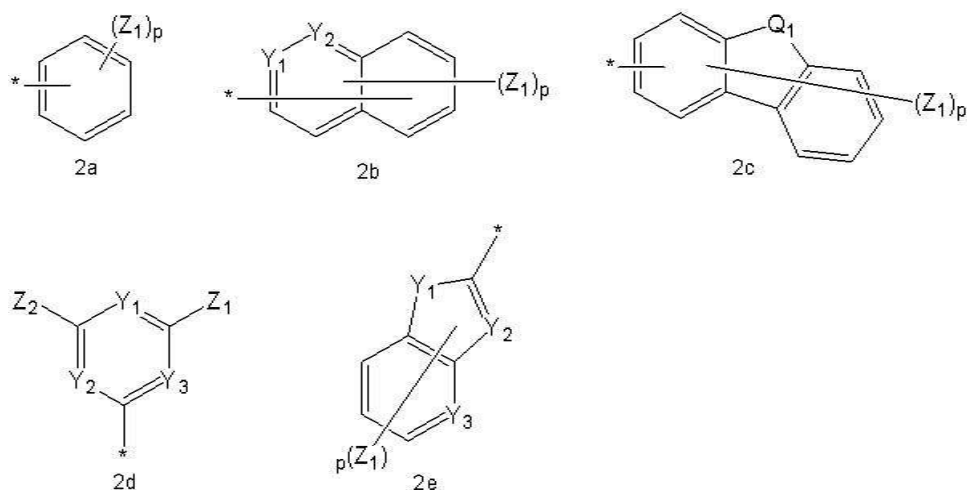
[0009]

[0010] 상기 화학식 1 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 60의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 치환 또는 비치환된 알킬닐기, 탄소수 3 내지 60의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 60의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 5 내지 60의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기로 치환된 아미노기, 탄소수 3 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기일 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중, R<sub>3</sub> 내지 R<sub>7</sub> 및 R<sub>9</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 중수소일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 하기 화학식 2a 내지 2e 중 어느 하나일 수 있다:



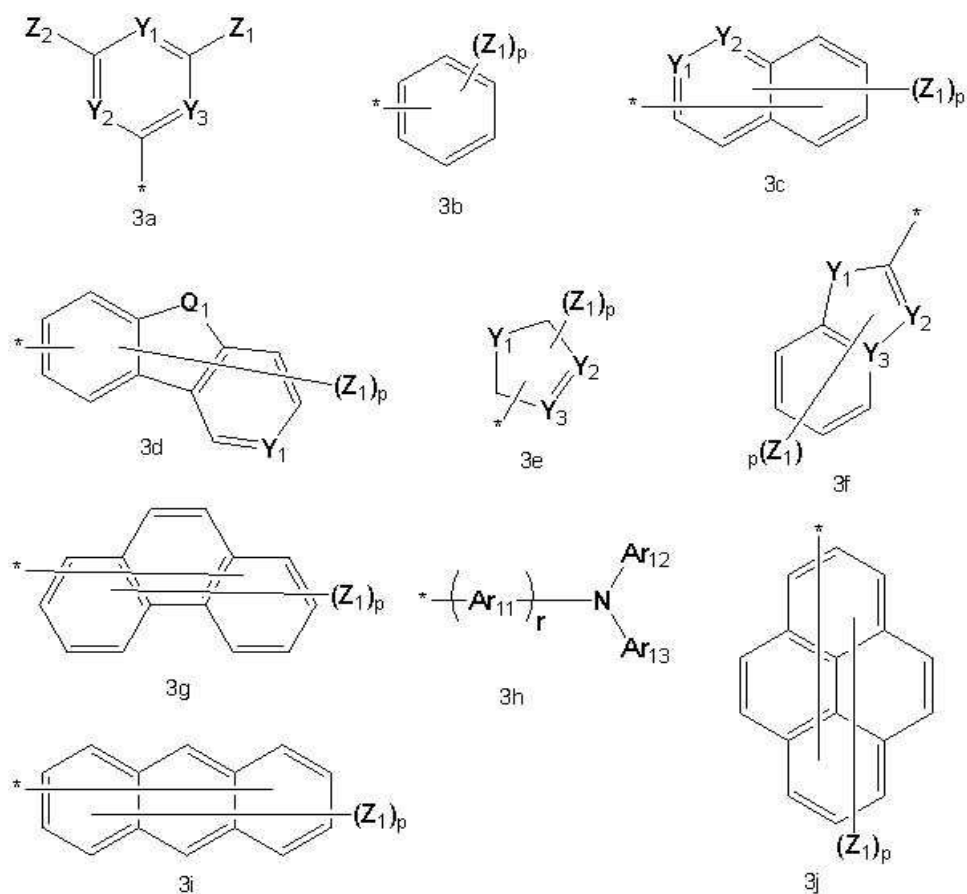
[0014]

[0015]

상기 화학식 2a 내지 2e 중,  $Q_1$ 은  $-C(R_{14})(R_{15})-$ ,  $-N(R_{16})-$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 로 표시되는 연결기들이고;  $Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 는 서로 독립적으로,  $-N=$ ,  $-N(R_{17})-$  또는  $-C(R_{18})=$ 로 표시되는 연결기들이고;  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  및  $R_{18}$ 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;  $p$ 는 1 내지 12의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0016]

본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중,  $R_8$ 은 하기 화학식 3a 내지 3j 중 어느 하나일 수 있다:



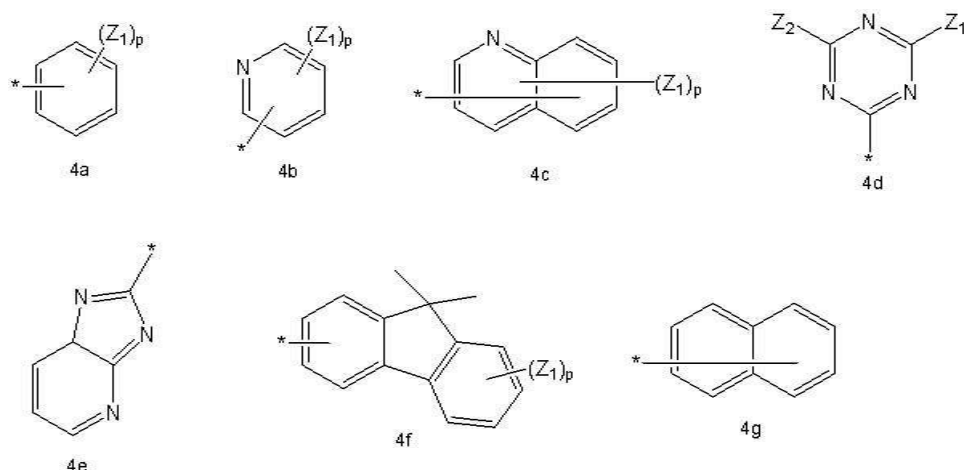
[0017]

[0018]

상기 화학식 3a 내지 3j 중,  $Q_1$ 은  $-C(R_{14})(R_{15})-$ ,  $-N(R_{16})-$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 로 표시되는 연결기들이고;  $Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 는 서로 독립적으로,  $-O-$ ,  $-N=$ ,  $-N(R_{17})-$  또는  $-C(R_{18})=$ 로 표시되는 연결기들이고;  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Ar_{12}$ ,  $Ar_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,

R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고; Ar<sub>11</sub>은 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 또는 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이고; p는 1 내지 12의 정수이고; r은 0 내지 5의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

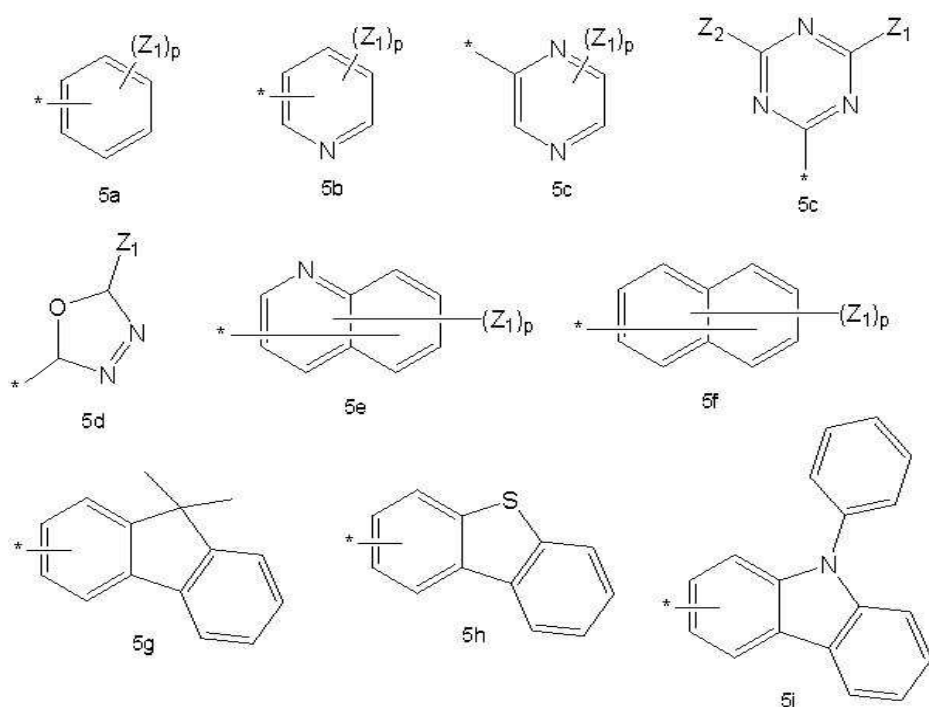
[0019] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 하기 화학식 4a 내지 4g 중 어느 하나이거나, 또는 서로 결합하여 벤젠 고리를 형성할 수 있다:



[0020]

[0021] 상기 화학식 4a 내지 4g 중, Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고; p는 1 내지 6의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중, R<sub>8</sub>은 하기 화학식 5a 내지 5o 중 어느 하나일 수 있다:

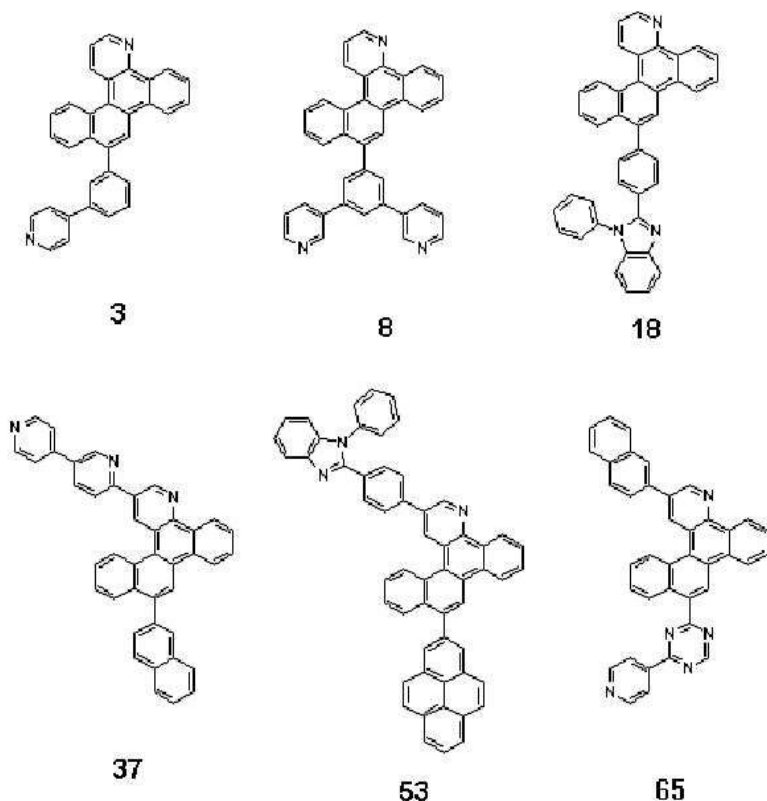


[0023]

[0024] 상기 화학식 5a 내지 5o 중, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Ar<sub>12</sub> 및 Ar<sub>13</sub>은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의

알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고; p는 1 내지 6의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0025] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 헤테로고리 화합물은 하기 화합물들 중 하나일 수 있다:



[0026]

[0027] 본 발명의 다른 측면에 따라, 제 1 전극; 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 개재된 유기층을 구비한 유기 발광 소자로서, 상기 유기층이 상기 헤테로고리화합물을 포함하는 제 1 층을 포함한 유기 발광 소자가 제공된다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 층은 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 정공수송기능을 동시에 갖는 기능층, 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층일 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 제 1 층이 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 정공수송기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층이고, 상기 제 1 층이 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 유기층이 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입층 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이들 중 2 이상의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층 또는 상기 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나가, 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하고, 상기 도펀트는 형광 도펀트 또는 인광 도펀트일 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한 유기 금속 착체일 수 있다.

[0034] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 전자 수송층은 전자 수송성 유기 물질 및 금속-함유 물질을 포함할 수 있다.

- [0035] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 금속-함유 물질이 Li 착체를 포함할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 발광 소자의 제 1 층은 상기 헤테로고리 화합물을 사용하여 습식 공정으로 형성될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 상기 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 제 1 전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 평판 표시 장치가 제공된다.

### 발명의 효과

- [0038] 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로고리 화합물은 우수한 발광 특성 및 전하 수송 능력을 가지고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 거의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 전자 주입 재료 또는 전자 수송 재료로 유용하며 특히 녹색, 청색, 흰색 형광 소자의 발광 재료로서 유용하며, 이를 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제작할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타낸 도면이다.

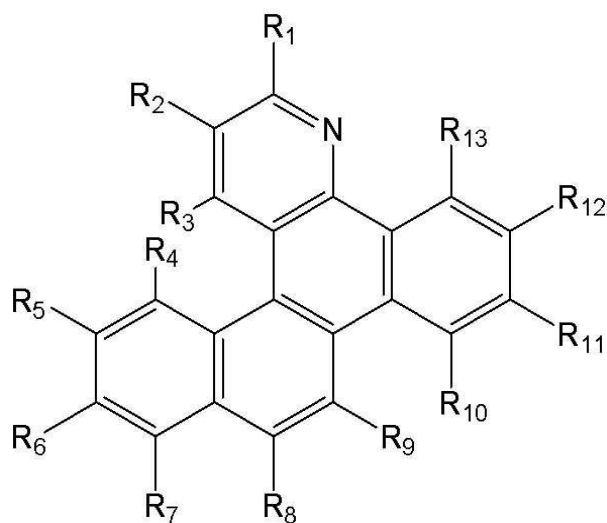
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 유기 발광층 재료로서 안트라센 유도체가 잘 알려져 있다. 예를 들면, 페닐안트라센의 2량체 또는 3량체의 화합물을 사용한 유기전계발광소자가 알려져 있지만 이러한 화합물을 이용한 소자는 공역계를 통해 연결된 안트라센을 2개 또는 3개 포함하고 있기 때문에 에너지 갭이 작아지고 청색발광의 색순도가 떨어지는 문제점이 있었다.
- [0041] 또한, 이러한 화합물은 산화되기 쉬운 약점이 있어서 불순물이 생기기 쉬워 정제면에서 어려운 점이 있었다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 1,9-위치가 나프탈렌으로 치환된 안트라센 화합물이나 페닐기의 m-위치에 아틸기가 치환된 디페닐안트라센 화합물을 이용한 유기발광소자가 알려져 있지만 발광효율이 낮은 단점이 있었다.
- [0042] 또한, 나프탈렌 치환된 모노안트라센 유도체를 사용한 유기발광소자가 알려져 있지만 발광효율이 1cd/A 정도로 낮아 실용적이지 못했다. 또한 페닐안트라센 구조를 갖는 화합물을 사용한 유기발광소자가 알려져 있지만 이러한 화합물은 m-위치가 아틸기로 치환되어 있기 때문에 내열성은 우수하나 발광효율 특성이 2cd/A 정도로 낮아 만족할 만한 수준에 이르지 못했다.

- [0043] 이하에서 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

- [0044] 본 발명의 일 측면에 따라, 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물이 제공된다:

- [0045] <화학식 1>



- [0046]
- [0047] 상기 화학식 1 중, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>13</sub>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 60의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 2 내지 60의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 탄소수 2 내지 60의 치환 또는 비치환된 알킬닐기,



탄소수 3 내지 60의 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기, 탄소수 1 내지 60의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴싸이오기, 탄소수 5 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 5 내지 60의 아릴기 또는 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기로 치환된 아미노기, 탄소수 3 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이며,  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 결합하여 방향족 고리를 형성할 수 있다.

[0048] 본 발명에 일 구현예에 따른 상기 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자용 발광 재료, 전자 수송 재료 또는 전자 주입 재료로서의 기능을 가진다. 상기 헤테로고리 화합물과 같이 분자 내 헤테로고리를 함유하는 화합물들은 헤테로환의 도입으로 유리전이온도(Tg)나 용점이 높다. 따라서 전계 발광시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가된다.

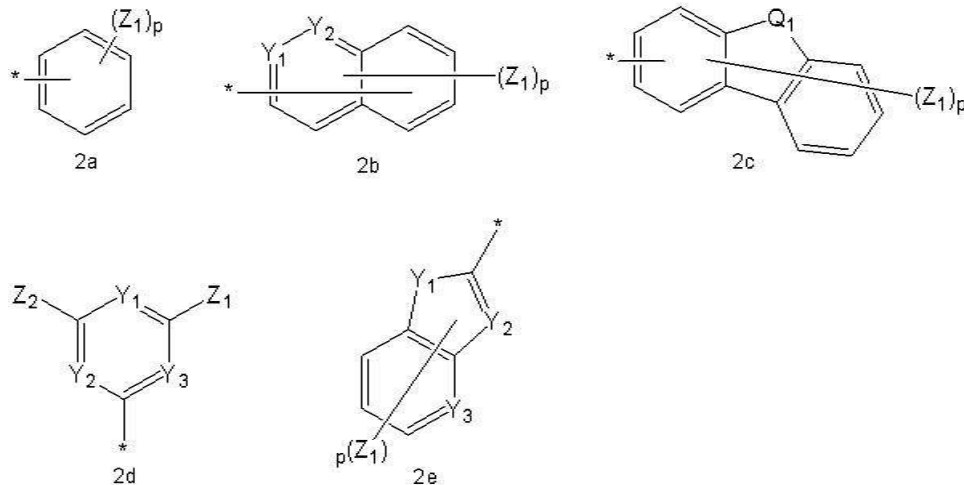
[0049] 본 발명에 일 구현예에 따른 상기 헤테로고리 화합물을 이용하여 제조된 유기 전계 발광 소자는 보존시 및 구동시의 내구성이 높다.

[0050] 상기 헤테로고리 화합물의 치환기에 대해서 좀 더 상세히 서술한다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 중,  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_3$ 은 각각 독립적으로, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중,  $R_3$  내지  $R_7$  및  $R_9$  내지  $R_{13}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 중수소일 수 있다.

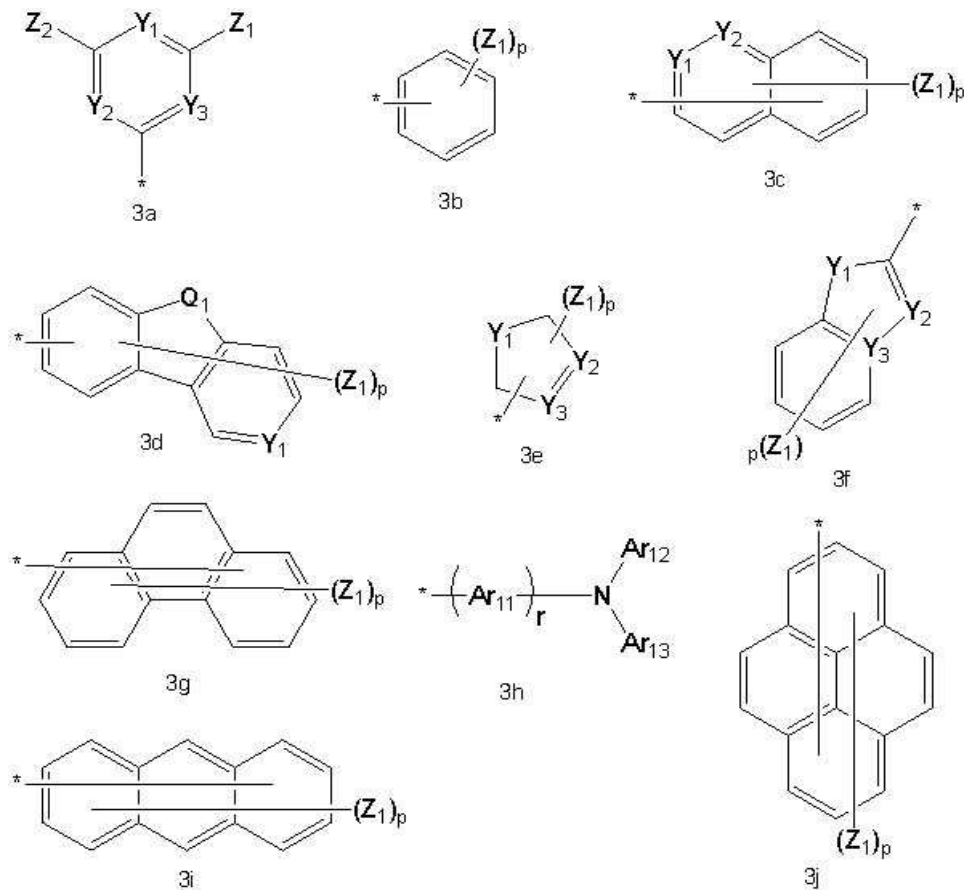
[0053] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 하기 화학식 2a 내지 2e 중 어느 하나일 수 있다:



[0054]

[0055] 상기 화학식 2a 내지 2e 중,  $Q_1$ 은  $-C(R_{14})(R_{15})-$ ,  $-N(R_{16})-$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 로 표시되는 연결기들이고;  $Y_1$ ,  $Y_2$  및  $Y_3$ 는 서로 독립적으로,  $-N=$ ,  $-N(R_{17})-$  또는  $-C(R_{18})=$ 로 표시되는 연결기들이고;  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  및  $R_{18}$ 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;  $p$ 는 1 내지 12의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0056] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중,  $R_8$ 은 하기 화학식 3a 내지 3j 중 어느 하나일 수 있다:



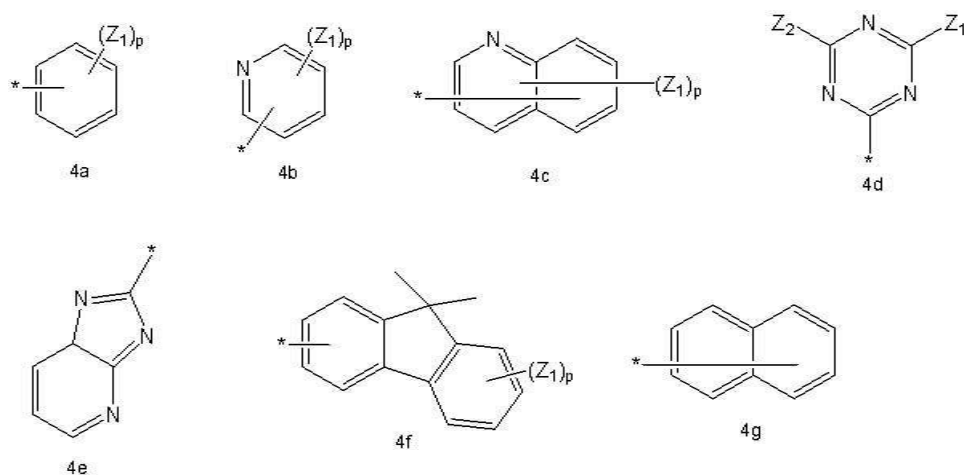
[0057]

[0058]

상기 화학식 3a 내지 3j 중, Q<sub>1</sub>은 -C(R<sub>14</sub>)(R<sub>15</sub>)-, -N(R<sub>16</sub>)-, -S- 또는 -O-로 표시되는 연결기들이고; Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> 및 Y<sub>3</sub>는 서로 독립적으로, -O-, -N=, -N(R<sub>17</sub>)- 또는 -C(R<sub>18</sub>)=로 표시되는 연결기들이고; Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Ar<sub>12</sub>, Ar<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub>은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고; Ar<sub>11</sub>은 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬렌기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 또는 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이고; p는 1 내지 12의 정수이고; r은 0 내지 5의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0059]

본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 하기 화학식 4a 내지 4g 중 어느 하나이거나, 또는 서로 결합하여 벤젠 고리를 형성할 수 있다:



[0060]

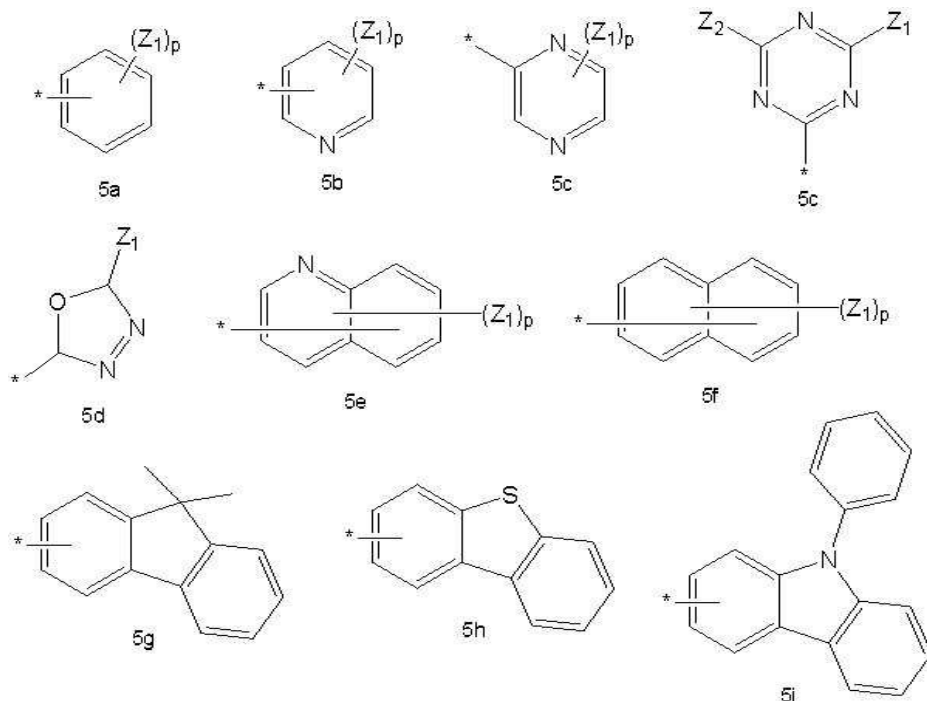
[0061]

상기 화학식 4a 내지 4g 중, Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄



소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기 이고;  $p$ 는 1 내지 6의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0062] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1 식 중,  $R_8$ 은 하기 화학식 5a 내지 5o 중 어느 하나일 수 있다:



[0063]

[0064] 상기 화학식 5a 내지 5o 중,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Ar_{12}$  및  $Ar_{13}$ 은 서로 독립적으로, 수소 원자, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기 또는 카르복시기이고;  $p$ 는 1 내지 6의 정수이고; \*는 결합을 나타낸다.

[0065] 이하, 본 발명의 화학식들에서 사용된 그룹 중 대표적인 그룹의 정의를 살펴보면 다음과 같다 (치환기를 한정하는 탄소 수는 비제한적인 것으로서 치환기의 특성을 제한하지는 않는다).

[0066] 상기 화학식에서, 비치환된 탄소수 1 내지 60의 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 있고, 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 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 6 내지 16의 아릴기, 또는 탄소수 4 내지 16의 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.

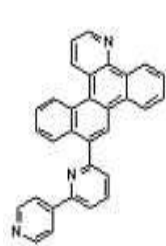
[0067] 상기 화학식에서, 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐기는 상기 비치환된 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 하나 이상의 탄소 이중결합을 함유하고 있는 것을 의미한다. 예로서는 에테닐, 프로페닐, 부테닐 등이 있다. 이들 비치환된 알케닐기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 치환된 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0068] 상기 화학식에서, 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐기는 상기 정의된 바와 같은 알킬기의 중간이나 맨 끝단에 하나 이상의 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 치환된 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

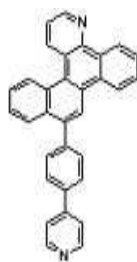
[0069] 상기 화학식에서, 비치환된 탄소수 3 내지 60의 사이클로알킬기는 탄소 수 3 내지 60의 고리 형태의 알킬기를 의미하며, 상기 사이클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 탄소수 1 내지 60의 알킬기의 치환기와 동

일한 치환기로 치환 가능하다.

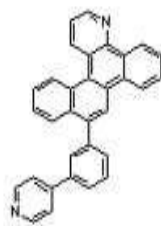
- [0070] 상기 화학식에서, 탄소수 1 내지 60의 비치환된 알콕시기란 -OA(여기서, A는 상술한 바와 같은 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기임)의 구조를 갖는 그룹으로서, 이의 비제한적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로필옥시, 부톡시, 펜톡시, 등을 들 수 있다. 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0071] 상기 화학식 중, 비치환된 탄소수 5 내지 60의 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 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 탄소수 1 내지 60의 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0072] 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 60의 아릴기의 예로는 페닐기, 탄소수 1 내지 10의 알킬페닐기(예를 들면, 에틸페닐기), 할로페닐기(예를 들면, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기), 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, 탄소수 1 내지 10의 알킬비페닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시비페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 할로나프틸기(예를 들면, 플루오로나프틸기), 탄소수 1 내지 10의 알킬나프틸기(예를 들면, 메틸나프틸기), 탄소수 1 내지 10의 알콕시나프틸기(예를 들면, 메톡시나프틸기), 시아로나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안틸기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리스레닐기, 에틸-크리스레닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네틸기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기 등을 들 수 있다.
- [0073] 상기 화학식 중, 탄소수 3 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 탄소수 4 내지 60의 헤테로아릴기의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리다닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 디벤조싸이오펜기 등을 들 수 있다. 또한 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 탄소수 1 내지 60의 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0074] 상기 화학식 중, 탄소수 5 내지 60의 비치환된 아릴옥시기란 -OA<sub>1</sub>으로 표시되는 그룹으로서, 이 때 A<sub>1</sub>은 상기 탄소수 5 내지 60의 아릴기이다. 상기 아릴옥시기의 예로는 페녹시기 등을 들 수 있다. 상기 아릴 옥시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 탄소수 1 내지 60의 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0075] 상기 화학식 중, 탄소수 5 내지 60의 비치환된 아릴싸이오기는 -SA<sub>1</sub>으로 표시되는 그룹으로서, 이 때 A<sub>1</sub>은 상기 탄소수 5 내지 60의 아릴기이다. 상기 아릴싸이오기의 예로는 벤젠싸이오기, 나프틸싸이오기 등을 들 수 있다. 상기 아릴싸이오기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 탄소수 1 내지 60의 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0076] 상기 화학식 중, 비치환된 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기란, 하나 이상의 방향족 고리 및 하나 이상의 비방향족 고리가 서로 융합된 2 이상의 고리를 포함한 치환기 또는 고리내에 불포화기를 가지나 공액 구조를 가지지 못하는 치환기를 가리키는 것으로서, 상기 축합 다환기는 전체적으로는 방향성을 가지지 못한다는 점에서 아릴기 또는 헤테로아릴기와 구별된다.
- [0077] 이하 본 발명의 상기 화학식 1로 표현되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화합물 1 내지 65를 들 수 있다. 그러나 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로고리 화합물이 이들 화합물들로 한정되어서는 안 된다.



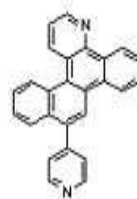
1



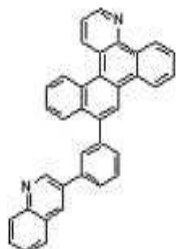
2



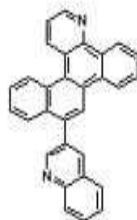
3



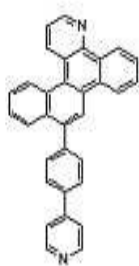
4



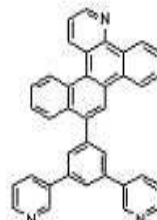
5



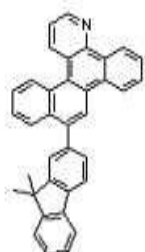
6



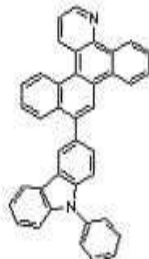
7



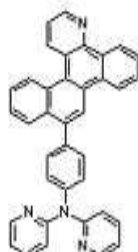
8



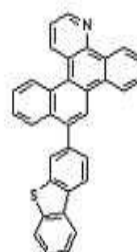
9



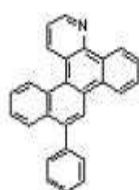
10



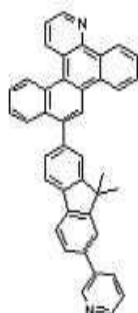
11



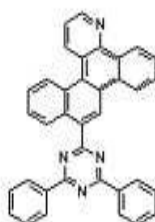
12



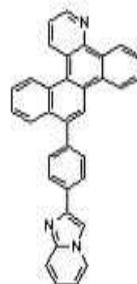
13



14

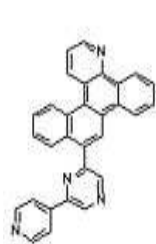


15

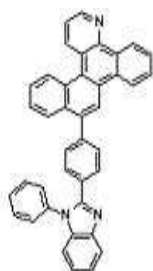


16

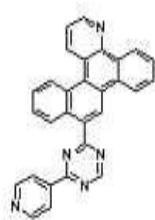
[0078]



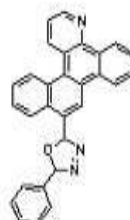
17



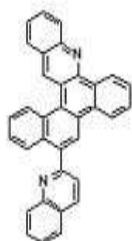
18



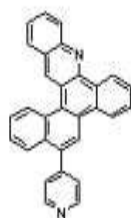
19



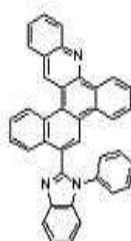
20



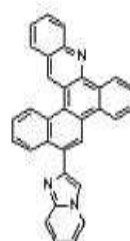
21



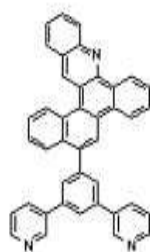
22



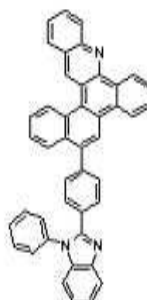
23



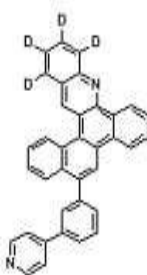
24



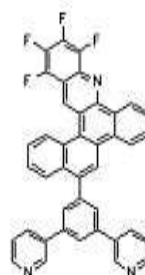
25



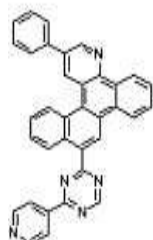
26



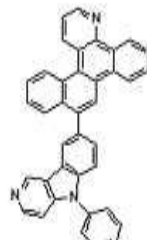
27



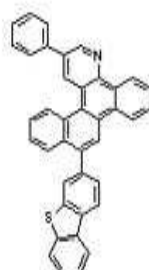
28



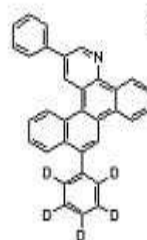
29



30

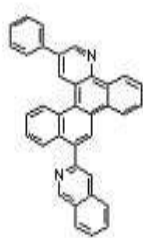


31

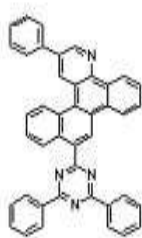


32

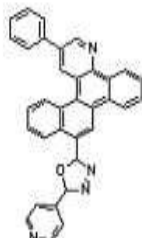
[0079]



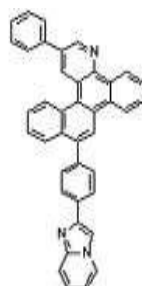
33



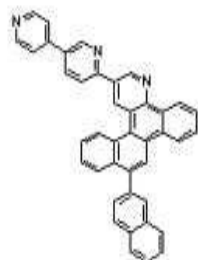
34



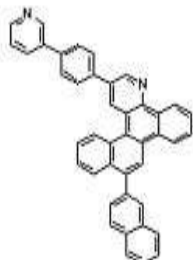
35



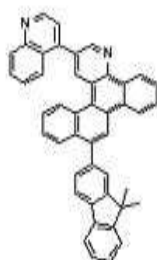
36



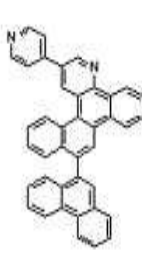
37



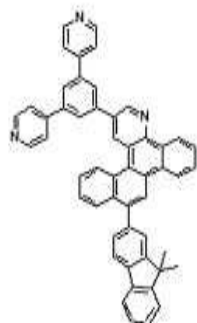
38



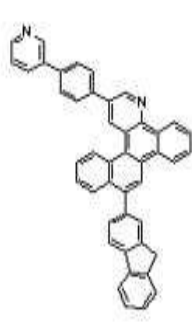
39



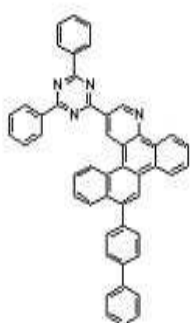
40



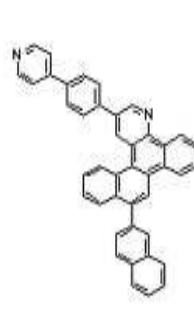
41



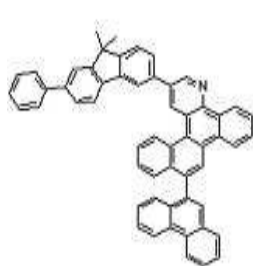
42



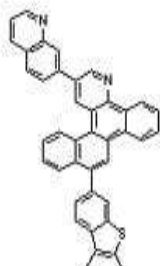
43



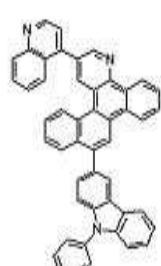
44



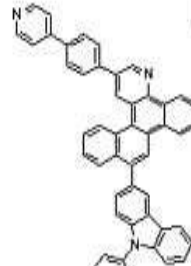
45



46

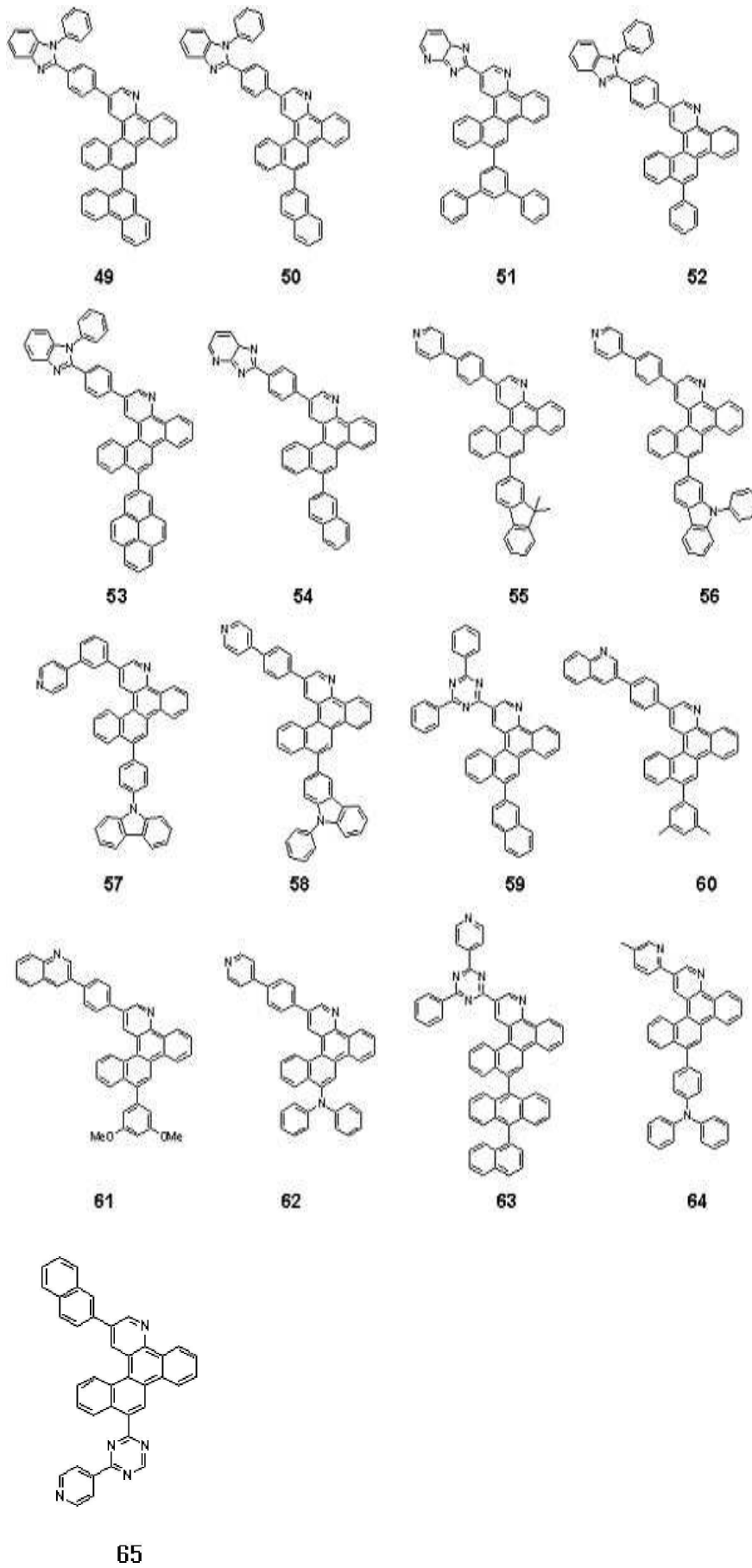


47



48

[0080]



[0081]

[0082]

[0083] 본 발명의 일 구현예 따른 유기 발광 소자는 제 1 전극; 제 2 전극; 및 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 개



재된 유기층을 구비하며, 상기 유기층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 제 1 층을 포함한다.

[0084] 상기 헤테로고리 화합물을 포함한 제 1 층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 전자 주입층, 전자 수송층, 또는 전자 주입 기능 및 전자 수송 기능을 동시에 갖는 기능층일 수 있다.

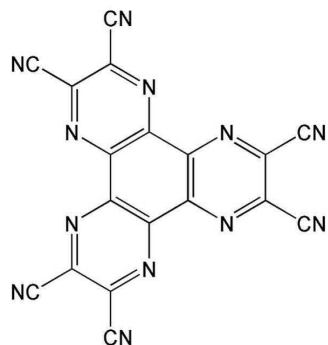
[0085] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 층이 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 정공수송기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층이고, 상기 제 1 층이 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다.

[0086] 상기 전하-생성 물질에 관하여는 후술한다.

[0087] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 주입층 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층, 전자 주입층 또는 이들 중 2 이상의 조합을 더 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층 또는 상기 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층 중 적어도 하나는, 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로고리 화합물, 공지된 정공 주입 재료 및 공지된 정공 수송 재료 외에, 막의 전도율 등을 향상시키기 위하여 전하-생성 물질을 더 포함할 수 있다. 더 포함될 수 있는 상기 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하고, 상기 도펀트는 형광 도펀트 또는 인광 도펀트일 수 있으며, 상기 인광 도펀트는 Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0088] 상기 전하-생성 물질은 예를 들면, p-도펀트일 수 있다. 상기 p-도펀트의 비제한적인 예로는, 테트라사이아노퀴논다이메테인(TCNQ) 및 2,3,5,6-테트라플루오로-테트라사이아노-1,4-벤조퀴논다이메테인(F4TCNQ) 등과 같은 퀴논 유도체; 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물; 및 하기 화합물 100 등과 같은 시아노기-함유 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0089] <화합물 100>

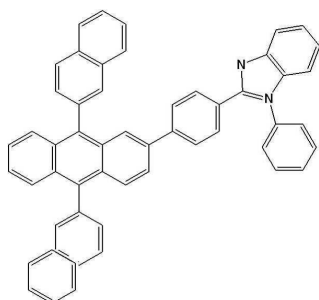


[0090]

[0091] 상기 정공 주입층, 상기 정공 수송층 또는 상기 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층이 상기 전하-생성 물질을 더 포함할 경우, 상기 전하-생성 물질은 상기 층들 중에 균일하게 분산되거나, 또는 불균일하게 분포되어 있을 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.

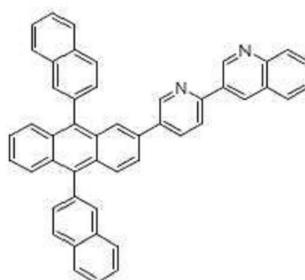
[0092] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 전자 수송층은 전자 수송성 유기 화합물 및 금속-함유 물질을 포함할 수 있다. 상기 전자 수송성 유기 화합물의 비제한적인 예로는, ADN(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센); 및 하기 화합물 101 및 102와 같은 안트라센계 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] <화합물 101>



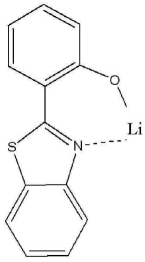
[0094]

<화합물 102>



[0095] 상기 금속-함유 물질은 Li 착체를 포함할 수 있다. 상기 Li 착체의 비제한적인 예로는, 리튬 퀴놀레이트(LiQ) 또는 하기 화합물 103 등을 들 수 있다:

[0096] <화합물 103>



[0097]

[0098] 한편, 상기 제 1 전극은 애노드이고, 상기 제 2 전극은 캐소드일 수 있는데, 이와 반대의 경우도 물론 가능하다.

[0099] 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는, 제 1 전극/정공 주입층/발광층/제 2 전극, 제 1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/제 2 전극 또는 제 1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제 2 전극 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 유기 발광 소자는 제 1 전극/정공 주입층 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층/발광층/전자 수송층/제 2 전극 또는 제 1 전극/정공 주입층 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 기능층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제 2 전극 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 유기 발광 소자는 제 1 전극/정공 수송층/발광층/전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층/제 2 전극, 제 1 전극/정공 주입층/발광층/전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층/제 2 전극, 또는 제 1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자주입 및 전자수송기능을 동시에 갖는 기능층/제 2 전극 구조를 가질 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는 전면 발광형, 배면 발광형 등 다양한 구조로 적용 가능하다.

[0101] 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다. 도 1의 유기 발광 소자는 기판, 제 1 전극 (애노드), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 제 2 전극 (캐소드)를 구비하고 있다.

[0102] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제 1 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제 1 전극을 형성한다. 상기 제 1 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, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제 1 전극용 물질로는 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO), Al, Ag, Mg 등을 이용할 수 있으며, 투명 전극 또는 반사 전극으로 형성될 수 있다.

[0103] 다음으로, 상기 제 1 전극 상부에 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

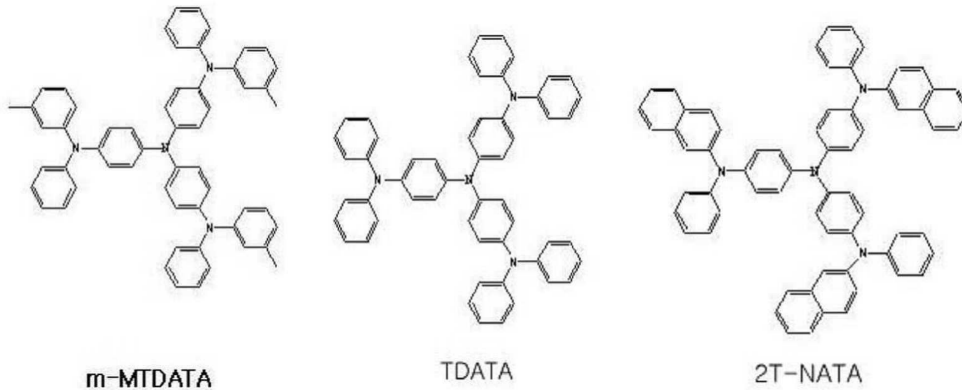
[0104] 진공 증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10<sup>-8</sup> 내지 10<sup>-3</sup> torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec의 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0105] 스핀 코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 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.

[0106] 상기 정공 주입층 물질로는 전술한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물을 사용할 수 있거나 또는, 공지된 정공 주입층 재료를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 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, 2T-NATA, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠설폰산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설폰산))



트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonicacid:폴리아닐린/캄페르술폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리아닐린)/폴리(4-스티렌술포네이트))등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

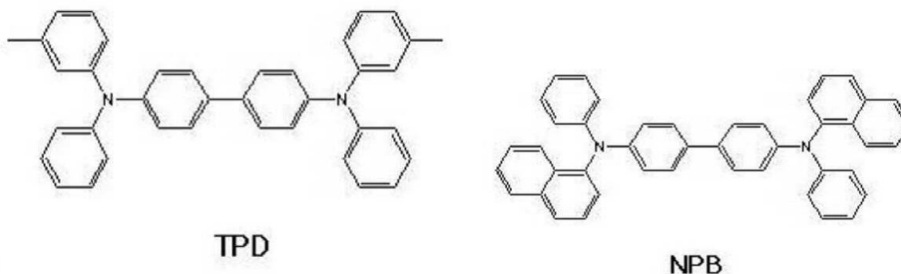


[0107]

[0108] 상기 정공 주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 구동전압 상승없이, 우수한 정공주입 특성을 얻을 수 있다.

[0109] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 진공 증착법, 스핀 코팅법, 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 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0110] 상기 정공 수송층 물질은 전술한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 헥테로 고리 화합물을 사용할 수 있거나 또는 공지된 정공 수송층 물질을 이용할 수 있는데, 예를 들면, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, NPB, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 등의 방향족 축합환을 갖는 아민 유도체 등을 사용할 수 있다.



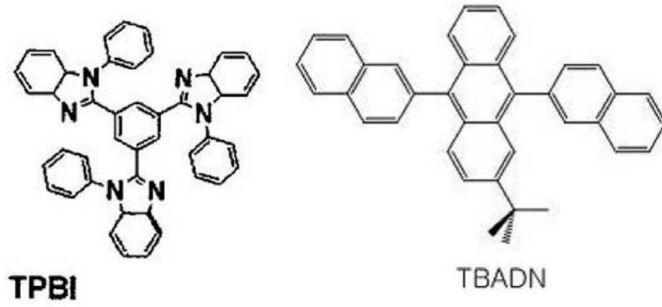
[0111]

[0112] 상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동전압 상승없이 우수한 정공수송 특성을 얻을 수 있다.

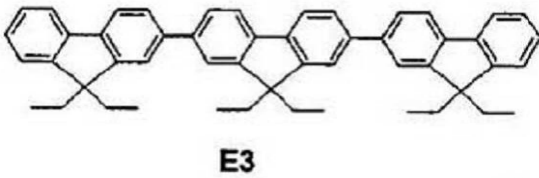
[0113] 다음으로 상기 정공 수송층 상부에 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0114] 상기 발광층은 전술한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 헥테로 고리 화합물을 포함할 수 있다. 상기 발광층은 공지된 다양한 발광 물질을 이용하여 형성할 수 있는데, 공지의 호스트 및 도펀트를 이용하여 형성할 수도 있다. 상기 도펀트의 경우, 공지의 형광 도펀트 및 공지의 인광 도펀트를 모두 사용할 수 있다.

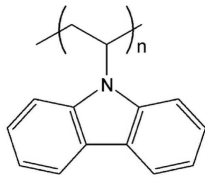
[0115] 예를 들어, 공지의 호스트로는 Alq<sub>3</sub>, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(폴리(n-비닐카바졸)), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), TCTA, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일) 안트라센), E3, DSA(디스티릴 아릴렌) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0116]



[0117]



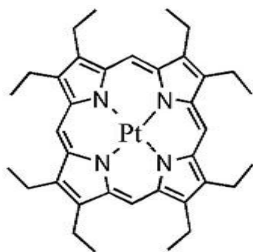
[0118]

[0119]

PVK

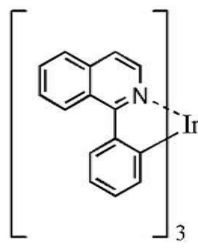
[0120]

한편, 공지된 적색 도펀트로서 PtOEP, Ir(piq)<sub>3</sub>, Btp<sub>2</sub>Ir(acac), DCJTB 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



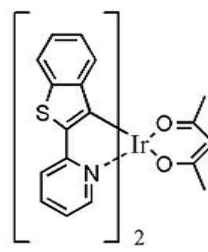
**PtOEP**

[0121]

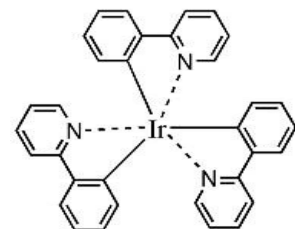


**Ir(piq)<sub>3</sub>**

[0122]

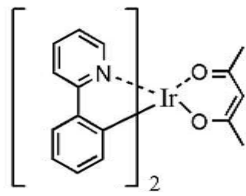


**Btp<sub>2</sub>Ir(acac)**

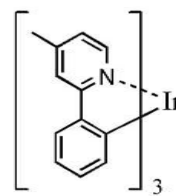


**Ir(ppy)<sub>3</sub>**

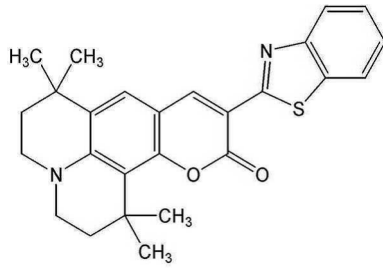
[0123]



**Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)**

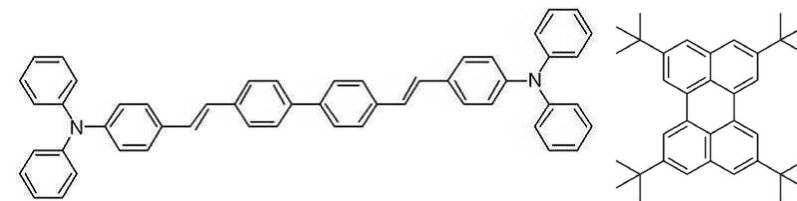
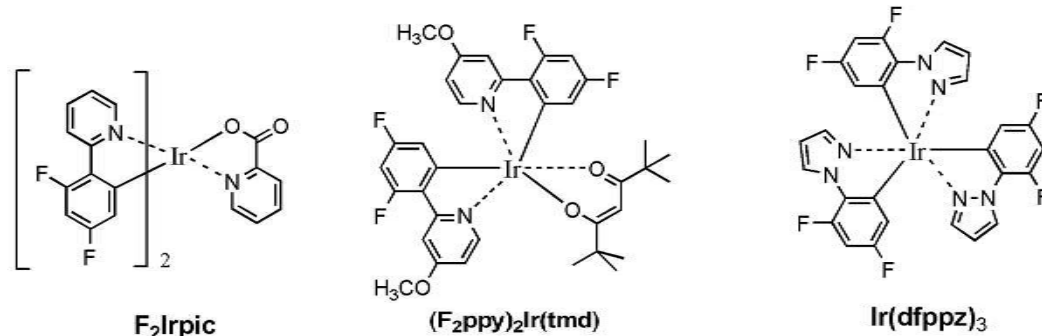


**Ir(mpyp)<sub>3</sub>**



C545T

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



DPAVBi

TBP

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.

상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동전압 상승없이 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

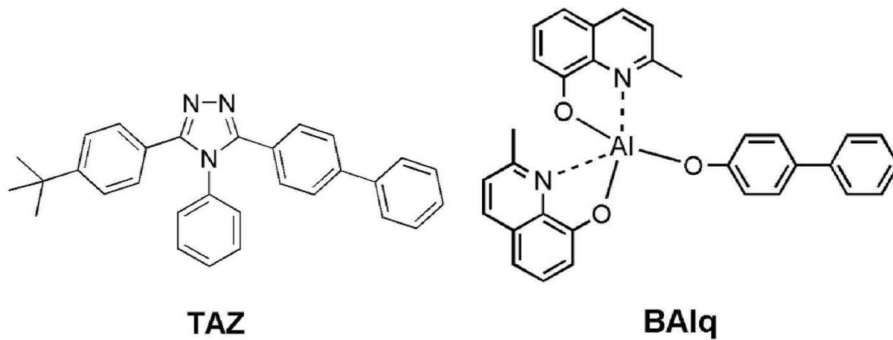
발광층이 인광 도펀트를 포함할 경우, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공 저지층 (HBL)을 발광층 상부에 형성할 수 있다 (도 1에는 미도시됨). 이 때 사용할 수 있는 정공 저지층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 공지된 정공 저지층 물질 중에서 임의로 선택하여 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, Balq, BCP 등을 이용할 수 있다.

상기 정공 저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공 저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공 저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

다음으로 전자 수송층(ETL)을 진공 증착법, 또는 스핀 코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공 증착법 및 스핀 코팅법에 의해 전자 수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

상기 전자 수송층 물질은 전술한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로 고리 화합물일 수 있다. 또는 공지된 전자 수송층 형성 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 이의 예로는, 퀴놀린 유도체, 특히

트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄( $\text{Alq}_3$ ), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0136]

[0137] 상기 전자 수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자 수송층의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 우수한 전자수송특성을 얻을 수 있다.

[0138] 또한 전자 수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자 주입층 (EIL) 이 적층될 수 있다.

[0139] 전자 주입층으로서는 전술한 바와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로 고리 화합물, 또는 LiF, NaCl, CsF,  $\text{Li}_2\text{O}$ , BaO 등과 같은 전자 주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자 주입층의 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택된다.

[0140] 상기 전자 주입층의 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.

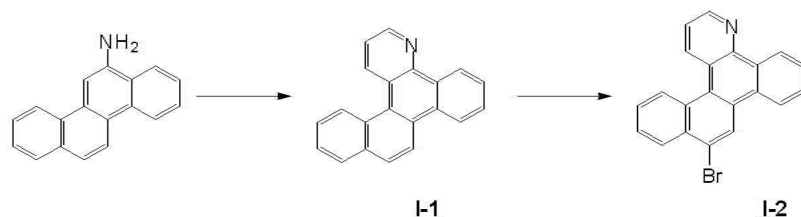
[0141] 마지막으로 전자 주입층 상부에 진공 증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제 2 전극을 형성할 수 있다. 상기 제 2 전극은 캐소드 또는 애노드로 사용될 수 있다. 상기 제 2 전극 형성을 위한 물질로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, 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 제 1 전극은 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 제 1 층은 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로고리 화합물을 사용하여 증착 방법으로 형성될 수 있거나, 또는 용액으로 제조된 본 발명의 일 구현예에 따른 헤테로고리 화합물을 코팅하는 습식 방법으로도 형성될 수 있다.

[0144] 이하에서, 본 발명을 화합물 3, 8, 18, 37, 53 및 65의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0145] [실시예]



[0146]

[0147] **합성예 1. 화합물 3의 합성**

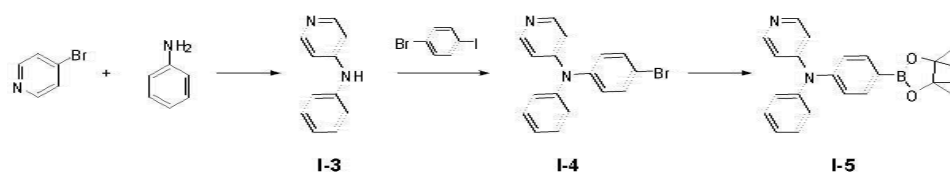
[0148] 중간체 I-1의 합성

[0149] 6-Aminochrysene 2.43g (10mmol) 과 1,3-프로판 다이올 760mg (10mmol)을 메시틸렌(mesitylene) 10ml에 녹였다. 상기 용액에  $\text{IrCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.240g (0.4mmol), BINAP (2,2 '-bis-diphenylphosphino-1,1 '-binaphtyl) 36mg (0.6mmol) 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.064g (0.6mmol)을 가하고 170℃에서 15시간 동안 교반하였다. 여액을 농축하고 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 I-1 2.56g 수율 92%)를 얻었다. 생성된 화합물은 LC/MS로 확인하였다.

[0150]  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}$  계산치: 279.1; 실측치 [M+1] 280.1

[0151] 중간체 I-2의 합성

[0152] 중간체 I-1 4.19 g (15.0 mmol) 을 디클로로메탄 100 ml 에 녹인 후, 0 ℃에서 브롬 ( $\text{Br}_2$ ) 1.75 ml (15.0 mmol) 을 천천히 적가한다. 반응액을 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응액에 물 60 mL 와 티오황산나트륨 20 % 수용액 30 ml 를 가하고 디클로로메탄 80 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하고 디클로로메탄/헥산 용액으로 재결정하여 중간체 I-2 3g (수율 56 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{BrN}$  계산치: 357.0; 실측치 [M+1] 358.0



[0153]

[0154] 중간체 I-3의 합성

[0155] 4-Bromopyridine 3.16 g (20.0 mmol), 아닐린 2.79 g (30.0 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  0.37 g(0.4 mmol),  $\text{PtBu}_3$  0.08 g (0.4 mmol) 그리고  $\text{KOtBu}$  2.88 g (30.0 mmol) 톨루엔 60 ml 에 녹인 후 85 ℃ 에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 식힌 후, 물 50 mL 와 디에틸에테르 50 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 I-3 1.49 g (수율 88 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}$  계산치: 170.1; 실측치 [M+1] 171.1

[0156] 중간체 I-4의 합성

[0157] 중간체 I-3 2.55 g (15.0 mmol), 4-브로모요오도벤젠 2.83 g (10.0 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  0.18 g(0.2 mmol),  $\text{PtBu}_3$  0.04 g (0.4 mmol) 그리고  $\text{KOtBu}$  1.44 g (15.0 mmol) 톨루엔 40 ml 에 녹인 후 85 ℃ 에서 4 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 식힌 후, 물 30 mL 와 디에틸에테르 30 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 I-4 2.04 g (수율 63 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BrN}_2$  계산치: 324.0; 실측치 [M+1] 325.0

[0158] 중간체 I-5의 합성

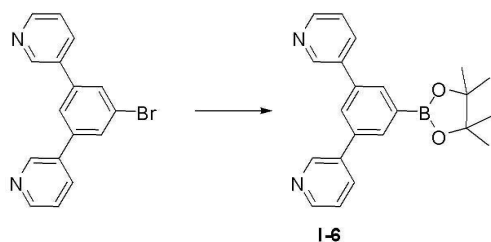
[0159] 중간체 I-4 3.25 g (10.0 mmol), Bis(pinacolato)diborone 2.54 g (10.0 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$  0.36 g (0.5 mmol) 그리고 KOAc 2.94 g (30.0 mmol) 을 DMSO 40 ml 에 녹인 후 80 °C 에서 6 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 식힌 후, 물 50 mL 와 디에틸에테르 50 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 I-5 2.97 g (수율 80 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{O}_2$  계산치: 372.2; 실측치 [M+1] 373.2

[0160] **화합물 3 의 합성**

[0161] 중간체 I-2 1.79 g (5.0 mmol), 중간체 I-5 1.86 g (5.0 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  0.29 g (0.25 mmol), 그리고  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2.07 g (15.0 mmol) 을 THF/H<sub>2</sub>O (2/1) 혼합용액 30 ml 에 녹인 후 70 °C에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 식힌 후, 물 50 mL 와 디에틸에테르 50 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 3 1.49 g (수율 69 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_2$  계산치: 432.1626; 실측치 [M+1] 437.1626

[0162]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 9.59-9.54 (m, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.90-8.89 (d, 1H), 8.83 (d, 1H), 8.75-8.74 (d, 2H), 8.69-8.67 (m, 1H), 8.25-8.23 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 7.88-7.86 (d, 1H), 7.84-7.81 (m, 2H), 7.71-7.67 (m, 2H), 7.60-7.58 (m, 1H), 7.55-7.53 (d, 2H), 7.42-7.40 (dd, 1H), 7.36-7.32 (t, 1H), 7.19-7.15 (t, 1H)

[0163] **합성예 2. 화합물 8의 합성**



[0164]

[0165] 중간체 I-6의 합성

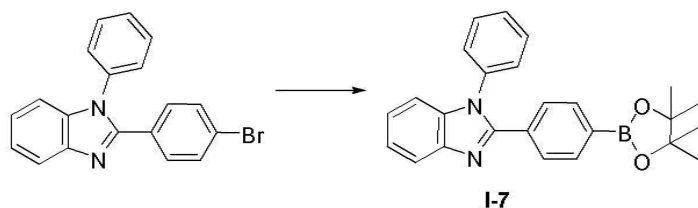
[0166] 중간체 I-5 의 합성과 동일한 방법으로 3,3'-(5-bromo-1,3-phenylene)dipyridine 을 사용하여 중간체 I-6 2.86 g (수율 80 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{O}_2$  계산치: 358.2; 실측치 [M+1] 359.2

[0167] **화합물 8의 합성**

[0168] 화합물 3의 합성과 동일한 방법으로 중간체 I-2와 중간체 I-6을 사용하여 화합물 8을 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.  $\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{N}_3$  계산치: 509.1892; 실측치 [M+1] 510.1892

[0169]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 9.59-9.54 (m, 1H), 8.95 (m, 3H), 8.90-8.89 (d, 1H), 8.83-8.80 (d, 1H), 8.72-8.66 (m, 3H), 8.40-8.38 (d, 1H), 8.10-8.08 (m, 3H), 8.04 (s, 2H), 7.90-7.89 (d, 1H), 7.84-7.80 (m, 2H), 7.71-7.67 (t, 1H), 7.50-7.46 (dd, 2H), 7.42-7.39 (dd, 1H), 7.25-7.21 (t, 1H))

[0170] **합성예 3. 화합물 18의 합성**



[0171]

[0172] 중간체 I-7의 합성



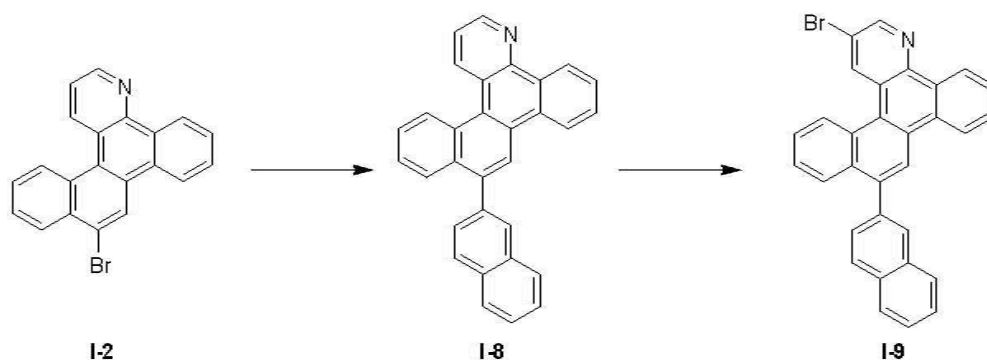
[0173] 중간체 I-5 의 합성과 동일한 방법으로 2-(4-브로모페닐)-1-페닐-벤조이미다졸 을 사용하여 중간체 I-7 3.09 g (수율 78 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $C_{25}H_{25}BN_2O_2$  계산치: 396.3; 실측치 [M+1] 397.3

[0174] **화합물 18의 합성**

[0175] 화합물 3의 합성과 동일한 방법으로 중간체 I-2와 중간체 I-7을 사용하여 화합물 18 1.93 g (수율 71 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.  $C_{40}H_{25}N_3$  계산치: 547.6466; 실측치 [M+1] 548.6466

[0176]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 9.59-9.54 (m, 1H), 9.09 (s, 1H), 8.90-8.89 (d, 1H), 8.83-8.82 (m, 2H), 8.71-8.67 (m, 1H), 8.20-8.17 (d, 2H), 7.85-7.82 (m, 5H), 7.80-7.78 (d, 1H), 7.71-7.66 (dd, 2H), 7.57-7.52 (m, 2H), 7.44-7.37 (m, 4H), 7.30 (t, 1H), 7.24-7.21 (t, 1H), 7.16-7.13 (t, 1H)

[0177] **합성예 4. 화합물 37의 합성**

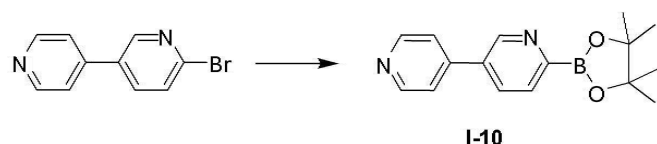


[0178] **중간체 I-8의 합성**

[0180] 중간체 I-2 1.79 g (5.0 mmol), 2-naphtalene boronic acid 0.85 g (5.0 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  0.29 g (0.25 mmol), 그리고  $K_2CO_3$  2.07 g (15.0 mmol) 을 THF/ $H_2O$  (2/1) 혼합용액 30 ml 에 녹인 후 70 °C에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응액을 상온으로 식힌 후, 물 50 mL 와 디에틸에테르 50 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 I-8 1.78 g (수율 88 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $C_{31}H_{19}N$  계산치: 405.2; 실측치 [M+1] 406.2

[0181] **중간체 I-9의 합성**

[0182] 중간체 I-8 6.08 g (15.0 mmol) 을 디클로로메탄 100 ml 에 녹인 후, 0 °C에서 브롬 ( $Br_2$ ) 1.75 ml (15.0 mmol) 을 천천히 적가한다. 반응액을 상온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응액에 물 60 mL 와 티오황산나트륨 20 % 수용액 30 ml 를 가하고 디클로로메탄 80 mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하고 디클로로메탄/헥산 용액으로 재결정하여 중간체 I-9 3.77g (수율 52 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS를 통해 확인하였다.  $C_{31}H_{18}BrN$  계산치: 483.1; 실측치 [M+1] 484.1



[0183] **중간체 I-10의 합성**

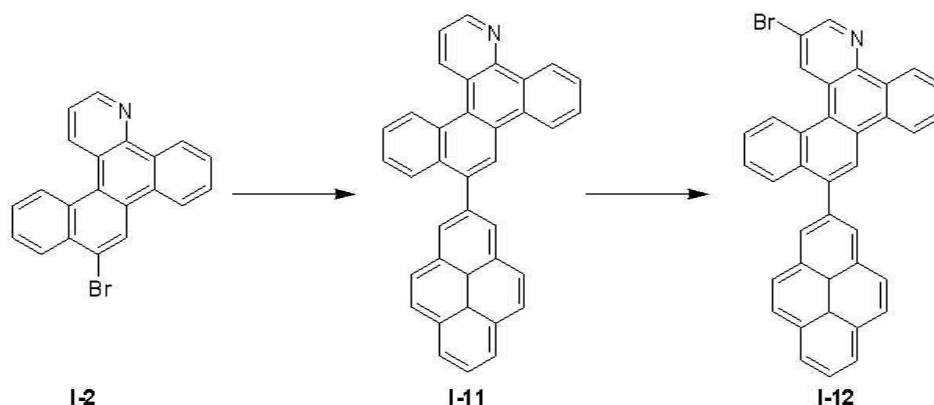
[0185] 중간체 I-5 의 합성과 동일한 방법으로 6-bromo-3,4'-bipyridine 을 사용하여 중간체 I-10 2.28 g (수율 81 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $C_{16}H_{19}BN_2O_2$  계산치: 282.2; 실측치 [M+1] 283.2

[0186] **화합물 37의 합성**

[0187] 화합물 3의 합성과 동일한 방법으로 중간체 I-2와 중간체 I-7을 사용하여 화합물 37 2.09 g (수율 75 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.  $C_{41}H_{25}N_3$  계산치: 559.2048; 실측치 [M+1] 560.2048

[0188]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 9.78-9.74 (m, 1H), 9.68 (s, 1H), 9.38 (d, 1H), 9.16 (d, 1H), 9.12 (s, 1H), 8.75-8.71 (m, 1H), 8.67-8.65 (m, 2H), 8.32-8.30 (d, 1H), 8.21-8.19 (d, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.05-8.03 (d, 1H), 8.00-7.98 (d, 1H), 7.88-7.81 (m, 6H), 7.73-7.69 (t, 1H), 7.60-7.52 (m, 2H), 7.43-7.41 (d, 2H), 7.19-7.15 (t, 1H)

[0189] **합성예 5. 화합물 53의 합성**



[0190]

[0191] 중간체 I-11의 합성

[0192] 중간체 I-8과 같은 방법으로 2-naphtalene boronic acid 대신 2-pyrene boronic acid 를 사용하여 중간체 I-11 1.87 g (수율 78 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $C_{37}H_{23}N$  계산치: 481.2; 실측치 [M+1] 482.2

[0193] 중간체 I-12의 합성

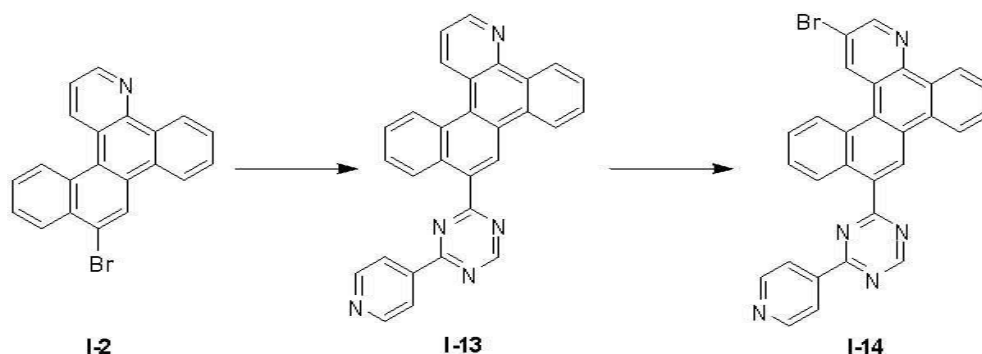
[0194] 중간체 I-9 와 같은 방법으로 중간체 I-11을 사용하여 중간체 I-12 4.62g (수율 55 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS를 통해 확인하였다.  $C_{37}H_{22}BrN$  계산치: 559.1; 실측치 [M+1] 560.1

[0195] **화합물 53의 합성**

[0196] 화합물 3의 합성과 동일한 방법으로 중간체 I-7과 중간체 I-12를 사용하여 화합물 53 2.61 g (수율 70 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.  $C_{56}H_{33}N_3$  계산치: 747.2674; 실측치 [M+1] 748.2674

[0197]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 9.78-9.73 (m, 1H), 9.14 (s, 1H), 9.09 (s, 1H), 9.04 (s, 1H), 8.75-8.70 (m, 1H), 8.49-8.47 (d, 1H), 8.41 (s, 2H), 8.23-8.21 (d, 2H), 8.16-8.14 (m, 2H), 8.10-8.02 (m, 4H), 7.96-7.94 (d, 2H), 7.85-7.78 (m, 4H), 7.73-7.69 (t, 1H), 7.66-7.64 (d, 1H), 7.57-7.52 (m, 2H), 7.44-7.35 (m, 4H), 7.32-7.28 (t, 1H), 7.25-7.21 (t, 2H)

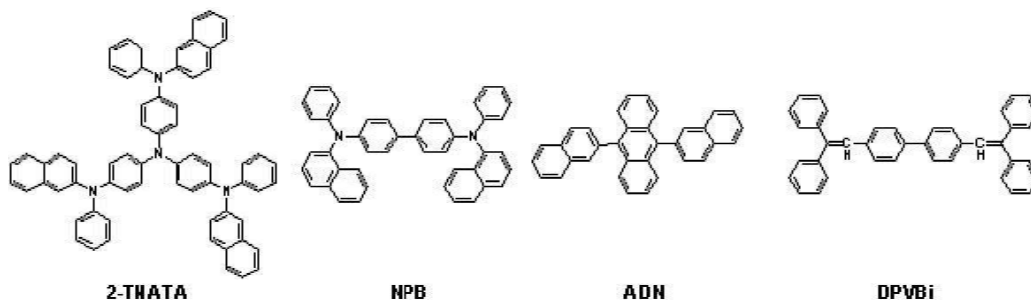
[0198] **합성예 6. 화합물 65의 합성**



[0199]



- [0200] 중간체 I-13의 합성
- [0201] 중간체 I-8과 같은 방법으로 2-naphtalene boronic acid 대신 2-(pyridine-4-yl)-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3,5-tetrazine 을 사용하여 중간체 I-13 1.54 g (수율 71 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS 를 통해 확인하였다.  $C_{29}H_{17}N_5$  계산치: 435.1; 실측치 [M+1] 436.1
- [0202] 중간체 I-14의 합성
- [0203] 중간체 I-9 와 같은 방법으로 중간체 I-13을 사용하여 중간체 I-14 4.78g (수율 62 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 LC-MS를 통해 확인하였다.  $C_{29}H_{16}BrN_5$  계산치: 513.1; 실측치 [M+1] 514.1
- [0204] **화합물 65의 합성**
- [0205] 화합물 3의 합성과 동일한 방법으로 중간체 I-4와 2-naphtalene boronic acid를 사용하여 화합물 65 2.16 g (수율 77 %)을 얻었다. 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다.  $C_{39}H_{23}N_5$  계산치: 561.1953; 실측치 [M+1] 562.1953
- [0206]  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 9.78-9.74 (m, 1H), 9.68 (s, 1H), 9.49 (s, 1H), 9.13 (s, 1H), 9.05-9.04 (m, 2H), 8.91-8.88 (m, 1H), 8.83-8.81 (m, 2H), 8.70-8.68 (d, 1H), 8.35-8.34 (m, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.01-7.97 (t, 2H), 7.90-7.80 (m, 5H), 7.64-7.58 (dd, 2H), 7.53-7.49 (m, 1H)
- [0207] **실시예 1**
- [0208] 애노드는 코닝(corning) 15 $\Omega$ /cm<sup>2</sup> (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.
- [0209] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 공지의 물질인 2-TNATA를 진공 증착하여 600Å 두께로 형성한 후, 이어서 정공수송성 화합물로서 공지의 물질인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.



- [0210]
- [0211] 상기 정공수송층 상부에 공지의 청색 형광 호스트로 공지의 화합물인 9,10-di-naphthalene-2-yl-anthracene (이하, ADN)을 사용하고, 청색 형광 도펀트로 공지의 화합물인 1,4-bis-(2,2-diphenylvinyl)biphenyl (이하, DPVBi)를 중량비 98: 2로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.
- [0212] 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층으로 본 발명의 화합물 3을 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로겐화 알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å(음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조 하였다.
- [0213] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 6.20 V, 발광 휘도 2187 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효율은 4.37 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 215 시간이었다.
- [0214] **실시예 2**
- [0215] 전자수송층 형성시 상기 화합물 3 대신 화합물 8을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.
- [0216] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 6.38 V, 발광 휘도 2295 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효

율은 4.53 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 226 시간이었다.

### [0217] 실시예 3

[0218] 전자수송층 형성시 상기 화합물 3 대신 화합물 18을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0219] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 6.46 V, 발광 휘도 2005 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효율은 4.67 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 235 시간이었다.

### [0220] 실시예 4

[0221] 전자수송층 형성시 상기 화합물 3 대신 화합물 37을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0222] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 6.24 V, 발광 휘도 2443 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효율은 4.86 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 221 시간이었다.

### [0223] 실시예 5

[0224] 전자수송층 형성시 상기 화합물 3 대신 화합물 53을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0225] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 6.18 V, 발광 휘도 2758 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효율은 5.51 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 275 시간이었다.

### [0226] 실시예 6

[0227] 전자수송층 형성시 상기 화합물 3 대신 화합물 65를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0228] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 6.45 V, 발광 휘도 2682 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효율은 5.36 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 242 시간이었다.

### [0229] 비교예 1

[0230] 전자수송층 형성시 상기 화합물 3 대신 공지의 물질인 Alq<sub>3</sub>을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 EL 소자를 제작했다.

[0231] 상기 소자는 전류 밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 구동 전압 7.85 V, 발광 휘도 1560 cd/m<sup>2</sup>의 고휘도를 나타냈으며, 발광 효율은 3.12 cd/A, 반감수명은 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 113 시간이었다.

[0232] 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물들을 전자수송 재료로 사용하고, 또한 전자 수송층 재료로 유기 전계 발광 장치에 사용한 결과, 모두가 공지의 물질인 Alq<sub>3</sub>와 비교해서 구동전압이 1 V 이상 낮아졌으며 효율이 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내었고 휘도 및 수명개선 효과가 탁월하다.

[0233] 각 실시예의 소자 특성 및 수명 결과를 요약하여 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

|       | 전자수송재료 | 구동전압<br>(V) | 전류밀도<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 휘도<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 효율<br>(cd/A) | 발광색 | 반감수명<br>(hr @10<br>0mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|--------|-------------|-------------------------------|----------------------------|--------------|-----|------------------------------------------|
| 실시예 1 | 화합물 3  | 6.20        | 50                            | 2,187                      | 4.37         | 청색  | 215 hr                                   |
| 실시예 2 | 화합물 8  | 6.38        | 50                            | 2,295                      | 4.53         | 청색  | 226 hr                                   |

|       |                  |      |    |       |      |    |        |
|-------|------------------|------|----|-------|------|----|--------|
| 실시예 3 | 화합물 18           | 6.46 | 50 | 2,005 | 4.67 | 청색 | 235 hr |
| 실시예 4 | 화합물 37           | 6.24 | 50 | 2,443 | 4.89 | 청색 | 221 hr |
| 실시예 5 | 화합물 53           | 6.18 | 50 | 2,758 | 5.51 | 청색 | 275 hr |
| 실시예 6 | 화합물 65           | 6.45 | 50 | 2,682 | 5.36 | 청색 | 242 hr |
| 비교예 1 | Alq <sub>3</sub> | 7.85 | 50 | 1,560 | 3.12 | 청색 | 113 hr |

[0235] 본 발명에 대해 상기 합성예 및 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

## 도면

### 도면1

|       |
|-------|
| 제2 전극 |
| 전자주입층 |
| 전자수송층 |
| 발광층   |
| 정공수송층 |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

|                |                                                                                                                                                                |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 新型杂环化合物和含有它们的有机发光器件                                                                                                                                            |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020130007162A</a>                                                                                                                               | 公开(公告)日 | 2013-01-18 |
| 申请号            | KR1020110064077                                                                                                                                                | 申请日     | 2011-06-29 |
| [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         | LIM JIN O<br>임진오<br>HWANG SEOK HWAN<br>황석환<br>KIM YOUNG KOOK<br>김영국<br>JUNG HYE JIN<br>정혜진<br>HAN SANG HYUN<br>한상현<br>LEE BO RA<br>이보라<br>LEE JONG HYUK<br>이종혁 |         |            |
| 发明人            | 임진오<br>황석환<br>김영국<br>정혜진<br>한상현<br>이보라<br>이종혁                                                                                                                  |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06 C07D221/18 H01L51/50                                                                                                                                 |         |            |
| CPC分类号         | C07D401/14 C07D401/12 H01L51/0072 H01L51/0067 H01L51/5072 H01L51/0061 C07D401/10 C07D221/18 Y10S428/917 C09K2211/181                                           |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                      |         |            |

#### 摘要(译)

本发明涉及包含下述化学式1表示的杂环化合物的有机发光器件及包含其的有机层：关于003c# 化学式10 03e# 图像存在（专业参考）化学式的描述本发明的细节。

|       |
|-------|
| 제2 전극 |
| 전자주입층 |
| 전자수송층 |
| 발광층   |
| 정공수송층 |
| 정공주입층 |
| 제1전극  |

