

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) . Int. Cl. <sup>8</sup> <i>C09K 11/06</i> (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년02월20일 10-0553752 2006년02월13일	
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0070988 2003년10월13일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0035569 2005년04월19일
(73) 특허권자	삼성에스디아이 주식회사 경기 수원시 영통구 신동 575		
(72) 발명자	이석종 경기도수원시권선구권선동1305번지대우아파트324동104호  김영국 경기도수원시팔달구영통동1019-23403호  김희연 경기도용인시기흥읍공세리428-5삼성SDI중앙연구소  황석환 경기도수원시팔달구망포동693번지현대1차아파트104동1701호  양승각 경기도수원시팔달구영통동황골마을주공아파트142동103호  도영락 서울특별시종로구무약동현대아파트108동501호  송주한 경기도수원시팔달구영통동산나무실건영아파트665동1404호		
(74) 대리인	리엔목특허법인 이해영		

**심사관 : 조한솔**

---

**(54) 이미다졸 고리 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자**

---

**요약**

본 발명은 이미다졸 고리 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 이미다졸 고리 함유 화합물은 청색 발광 특성 및 흘 전달 특성이 우수하며, 이는 청색 발광 재료로 사용하거나 또는 적색, 녹색, 청색, 백색 등과 같은 다양한 인광 또는 형광 도편트에 대하여 호스트로 사용할 수 있다. 이러한 카바졸 고리 함유 화합물을 채용한 유기 전계 발광 소자는 고효율 발광이 가능하며, 저소비전력 특성을 갖는다.

## 대표도

도 2

### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전계 발광 소자의 단면도이고,

도 2는 본 발명의 화합물 (I-1)에 대한 UV-Vis 스펙트럼 및 포토루미네스نس(Photoluminescence: PL) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 3은 본 발명의 화합물 (I-1)을 이용한 박막에 대한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 4는 본 발명의 화합물 (I-4)에 대한 UV-Vis 스펙트럼 및 포토루미네스نس(Photoluminescence: PL) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 5는 본 발명의 화합물 (I-4)을 이용한 박막에 대한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 화합물 (I-1) 및 (I-4)을 이용한 박막에 대한 PL 스펙트럼을 나타낸 것이고,

도 7은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 전압에 따른 휘도 변화를 나타낸 그래프이고,

도 9는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 효율 변화를 나타낸 그래프이고,

도 10은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 휘도에 따른 전력 효율 변화를 나타낸 그래프이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 이미다졸 고리 함유 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 청색 발광 용 호스트 화합물과 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

유기 전계 발광 소자는 일반적으로 기판 상부에 애노드가 형성되어있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기화합물로 이루어진 유기 박막들이다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL소자의 구동 원리는 다음과 같다.

상기 애노드 및 캐소드간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로서 화성이 형성된다. 이 때 여기상태가 일중항 여기상태 (차후 S1으로 언급)를 통하여 기저상태 (차후 S0으로 언급)로 떨어지면서 발광하는 것을 형광이라고 하며, 삼중항 여기상태 (차후 T1으로 언급)를 통하여 기저상태 (차후 S0으로 언급)로 떨어지면서

발광하는 것을 인광이라고 한다. 형광의 경우 일중항 여기상태의 확률이 25% (삼중항 상태 75%)이며 발광 효율의 한계가 있는 반면에 인광을 사용하면 삼중항 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다.

스핀-궤도 결합이 큰 Ir, Pt과 같은 무거운 원소를 중심에 같은 인광 색소인  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 과 PtOEP를 도판트로 사용하여 삼중항 상태(인광)에서도 효과적으로 빛을 내도록 함으로서 녹색과 적색의 고효율 유기 전계 발광 소자를 개발했다. 이 때, 호스트로서 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl)를 사용하였다.

그러나, 위의 유기 전계 발광 소자의 수명이 150시간 이하로 짧기 때문에 상업적 사용측면에서 볼 때 불충분하다. 이의 원인은 CBP의 유리전이온도가 110°C 이하로 낮고 결정화가 쉽게 일어나기 때문이다.

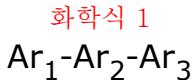
### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지 할 수 있는 재료로서, 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 및 인광 도판트에 적합한 호스트 물질을 제공하는 것이다.

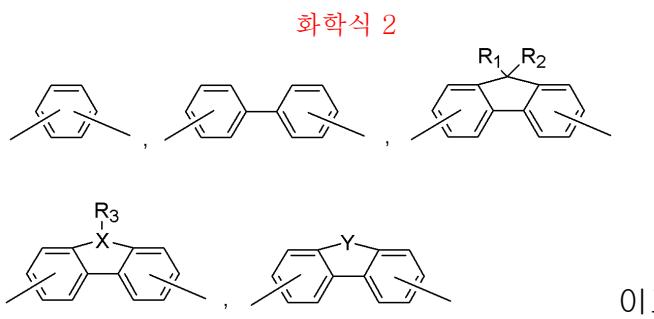
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 물질을 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸 고리 함유 화합물을 제공한다.



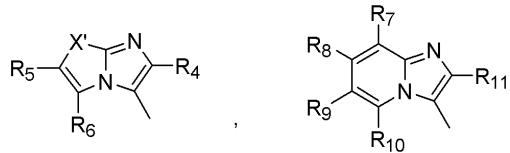
상기식중,  $\text{Ar}_2$ 는 하기 화학식 2로 표시되는 그룹중에서 선택되고,



$\text{Ar}_1$  및  $\text{Ar}_3$ 는 서로 독립적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 그룹중에서 선택되고, X는 질소(N), 봉소(B) 또는 인(P)을 나타내고, Y는 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)을 나타내며,

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ 은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 축합 다환기를 나타내고, 또는  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성 할 수 있고,

## 화학식 3



상기식중, x'은 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)을 나타내며,

R<sub>4</sub> 및 R<sub>11</sub>은 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴옥시기, 탄소수 5내지 30의 치환 또는 비치환 헤테로아릴기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 축합 다환기를 나타내고,

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 내지 R<sub>10</sub>은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 헤테로아릴기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 헤�테로아릴옥시기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 축합 다환기, 아미노기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 카르복실기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴카르복실기, 술폰산기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬술포닐기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴술포닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 또는 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 내지 R<sub>10</sub>중 인접한기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성한다.

본 발명의 두번째 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 상술한 카바졸 고리 함유 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 살펴보기로 한다.

본 발명에 따른 상술한 화학식 1로 표시되는 이미다졸 고리 함유 화합물은 청색 발광 특성 및 훌 전달 특성이 우수하며, 청색 발광 재료 및 인광, 형광 호스트 재료로서 유용하다.

상기 화학식 1에 있어서, R<sub>1</sub>와 R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub> 또는 R<sub>7</sub> 내지 R<sub>10</sub>중 인접된기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다. 이 때 상기 포화 또는 불포화 고리는 탄소수 2 내지 50의 탄소 고리 또는 헤테로고리일 수 있다.

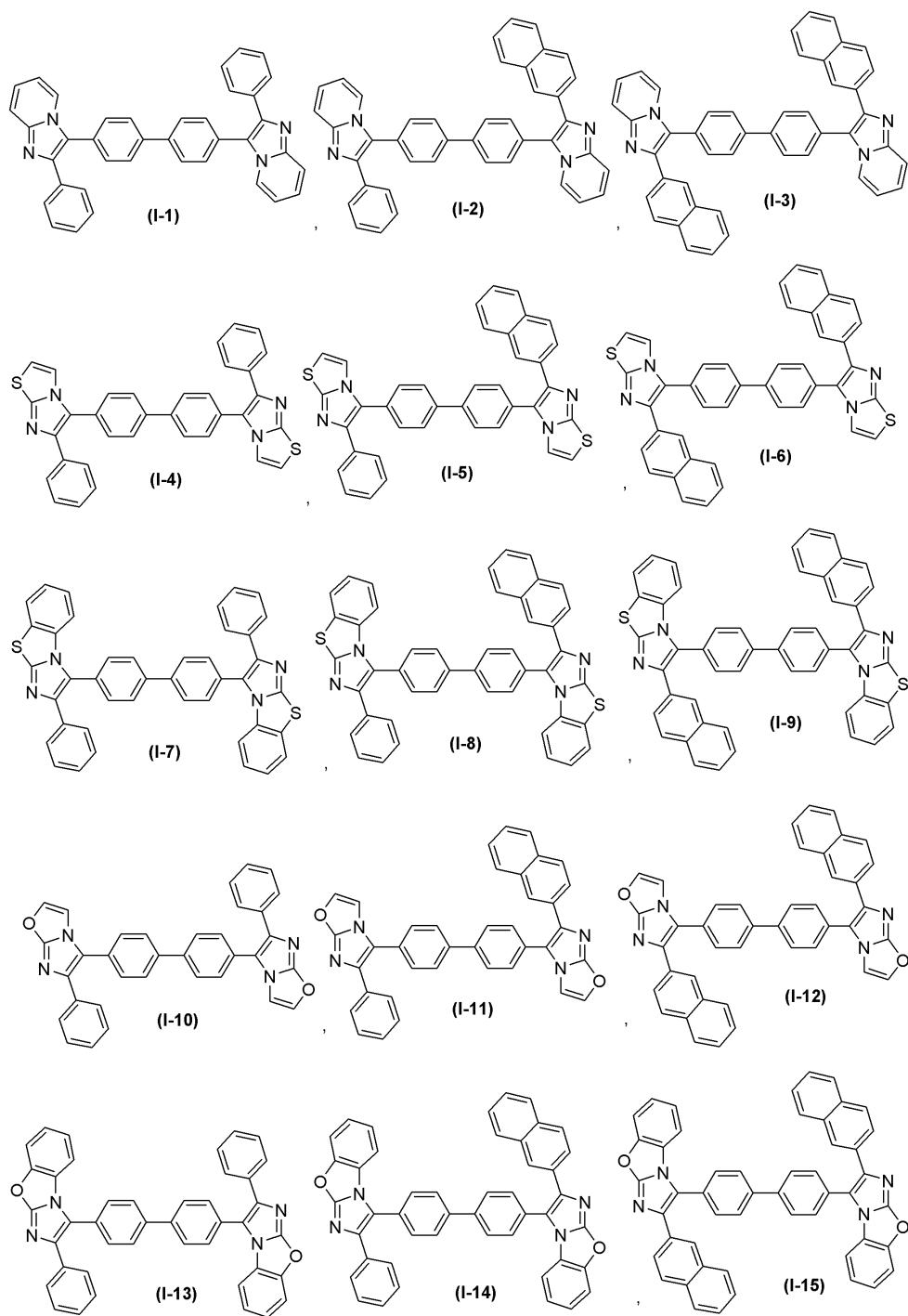
본 발명에 있어서, 상기 화학식 2에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 것이 바람직하다.

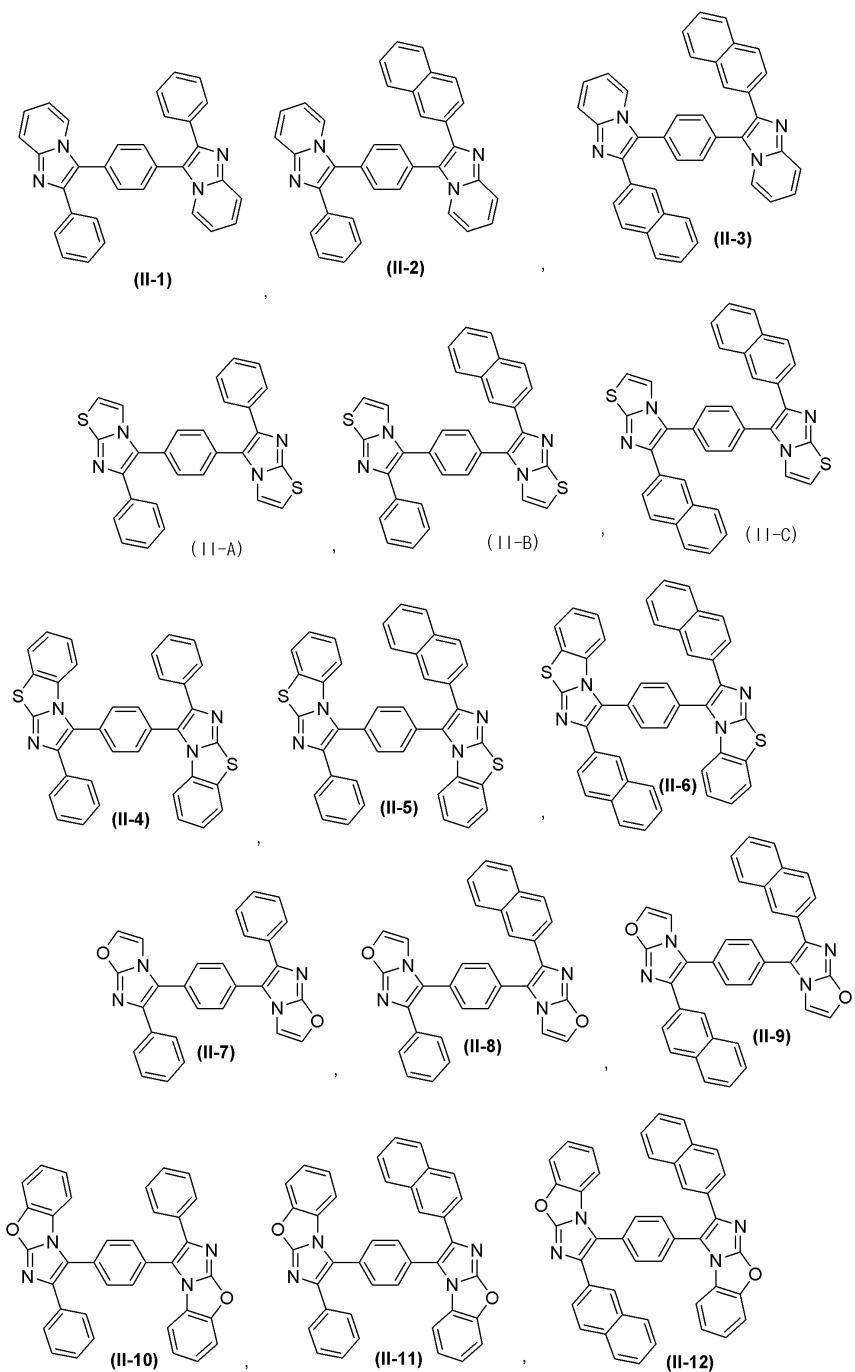
본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 화학식 2에서 X는 N이고, R<sub>3</sub>은 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 것이 바람직하다.

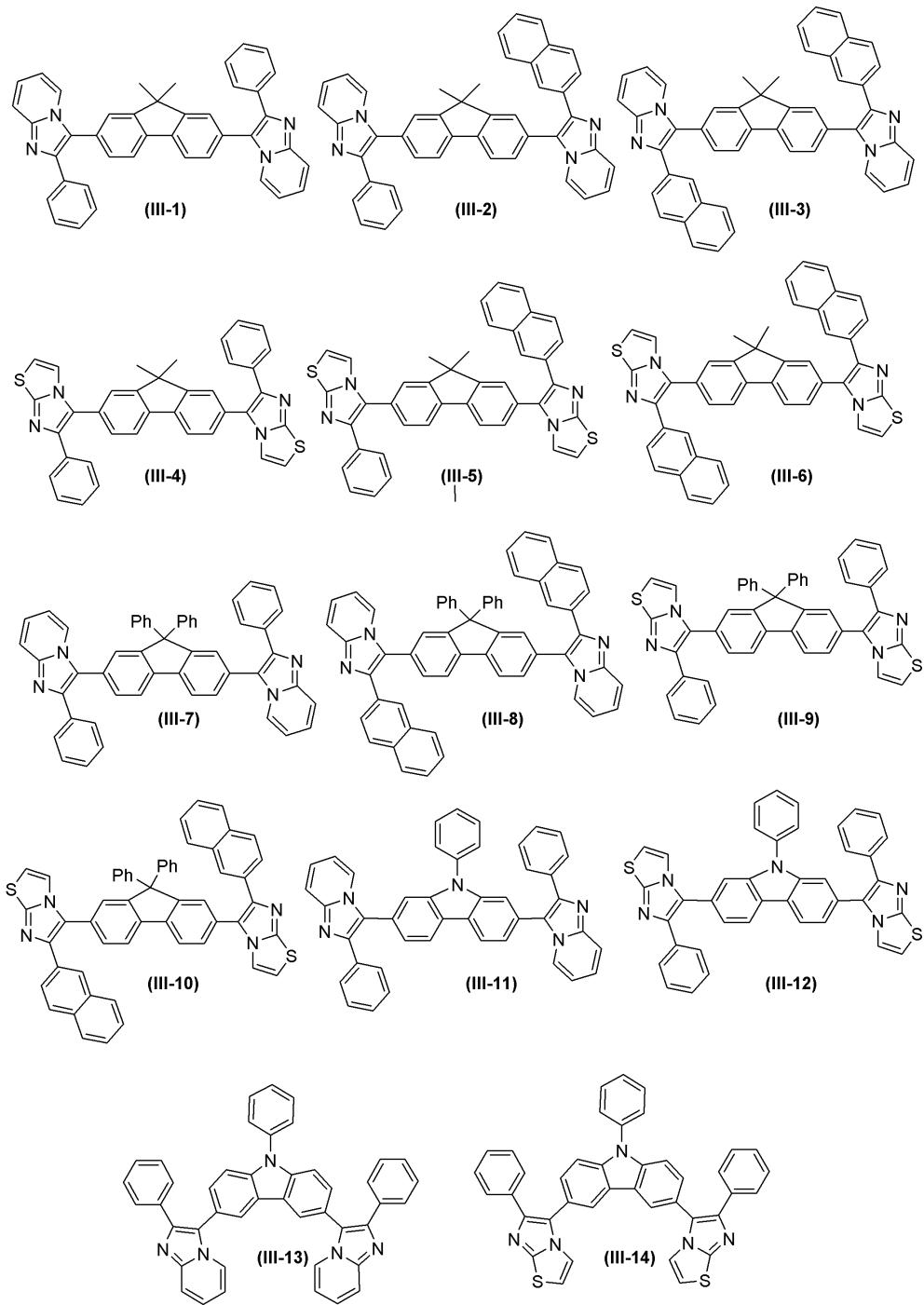
본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 화학식 3에서, R<sub>11</sub>은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, R<sub>7</sub> 내지 R<sub>10</sub>은 모두 수소인 것이 바람직하다.

본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 화학식 3에서, X'은 산소(O) 또는 황(S)이고, R<sub>4</sub>는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>은 서로 결합하여 탄소수 6 내지 30의 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 것이 바람직하다.

상기 화학식 1의 이미다졸 고리 함유 화합물의 구체적인 예로서, 하기 구조식으로 표시되는 화합물들을 들 수 있다.







이러한 이미다졸 고리 함유 화합물을 이용한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

도 1은 일반적인 유기 전계 발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다.

먼저 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드 전극을 형성한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석( $\text{SnO}_2$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 등을 사용한다.

상기 애노드 전극 상부에 홀 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스팍 코팅하여 홀 주입층(HIL)을 형성한다. 상기 홀 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB를 홀 주입층으로 사용할 수 있다.

상기 홀 주입층 상부에 홀 수송층 물질을 전공열 증착 또는 스펀 코팅하여 홀 수송층(HTL)을 형성한다. 상기 홀 수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 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( $\alpha$ -NPD)등이 사용된다.

이어서 상기 홀 수송층 상부에 발광층(EML)이 도입되며, 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 상기 화학식 1의 화합물을 단독 또는 호스트로 사용할 수 있다. 상기 화합물을 발광 호스트로 사용할 때 같이 사용되는 도판트의 경우 형광 도판트로는 이데미츠사 (Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105를 사용하며, 상기 인광 도편트로는 Ir(ppy)<sub>3</sub> (ppy는 페닐페리딘의 약어임)(녹색), (4,6-F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Irpic (참조문헌: Chihaya Adachi etc. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082-2084, 2001), PtOEP(platinum(II) octaethylporphyrin) 등을 사용한다.

상기 발광층 형성 방법은 발광층 재료에 따라 달라질 수 있고, 예를 들어 전공열 공증착법이 사용된다.

상기 도편트의 함량은 발광층 형성재료 100 중량부 (즉, 호스트인 화학식 1의 화합물과 도편트의 총중량 100 중량부)를 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량부, 특히 0.5 ~ 12 중량부인 것이 바람직하다. 만약 도편트의 함량이 0.1 중량부 미만이면 부가에 따른 효과가 미미하고 20 중량부를 초과하면 인광이나 형광 모두 다 농도 켄칭(quenching)과 같은 농도 소광이 일어나 바람직하지 못하다.

발광층위에 전공증착 방법, 또는 스펀 코팅방법으로서 전자 수송층(ETL)을 형성한다. 전자 수송층 재료로서는 특별히 제한되지는 않으며 Alq3를 이용할 수 있다. 그리고, 발광층에 인광 도판트와 함께 사용할 경우에는 삼중향 여기자 또는 홀이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 추가로 홀 블로킹 물질을 전공열 증착하여 홀 블로킹 층을 형성한다. 이 때 홀 블로킹 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자 수송 능력을 가지면서 발광화합물보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 Balq, BCP 등이 사용된다. 또한 전자 수송층위에 전자 주입층(EIL)이 선택적으로 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 상기 전자 주입층 형성물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 그리고 나서, 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 전공열 증착하여 캐소드 전극을 형성함으로써 유기 EL소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리듐(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등이 이용된다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 전계발광 소자는 애노드 전극, 홀주입층, 홀수송층, 발광층, 홀 블로킹 층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 전극에 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

#### 합성예 1: 화합물 (I-1)의 합성

##### 1) 중간체 A의 합성

브로모아세토페논 1.99g (10 mmol)을 디메톡시에탄(DME) (50mL)에 녹이고 2-아미노페리딘 (1g, 10mmol)을 고체상태에서 가한 후 상온에서 5시간 교반후 12시간 환류시켰다. 상기 반응 혼합물의 용매를 감압 증류하여 제거한 후 디클로로메탄 (60mL)을 가하여 녹이고 10% 탄산나트륨 용액을 이용하여 반응 혼합물을 pH 10으로 조절하였다. 이어서, 상기 결과물로부터 디클로로메탄층을 분리하고 남아있는 수용액층을 디클로로메탄(50mL)를 사용하여 두번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 A를 1.26g (수율 65%)을 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ (ppm) 8.1 (d, 1H), 8.03-7.90 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.51-7.40 (m, 2H), 7.39-7.27 (m, 1H), 7.21-7.08 (m, 1H), 1.43 (dd, 1H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) δ (ppm) 145.7, 145.7, 133.7, 128.7, 128.6, 127.9, 126.0, 124.5, 117.4, 112.3, 108.1

##### 2) 중간체 B의 합성

중간체 A 400mg (2mmol)을 페리딘 (10mL)에 녹이고 요오드 (760mg, 3mmol)을 가한 후 50°C에서 5시간 교반하였다. 위용액에 포화 옥살리산 용액으로 반응을 중지시킨 다음 디클로로메탄 (10mL)으로 세번 추출하였다. 모아진 유기층을 마

그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 B를 462mg (수율 72%)을 얻었다.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  (ppm) 8.2 (d, 1H), 8.12–8.02 (m, 2H), 7.60 (d, 1H), 7.54–7.44 (m, 2H), 7.43–7.34 (m, 1H), 7.28–7.19 (m, 1H), 6.91 (d, 1H)

### 3) 중간체 C의 합성

브로모아세토페논 6g (50mmol)을 DME (250mL)에 녹이고 2-아미노티아졸 (10g, 50mmol)을 고체상태에서 가한 후 상온에서 5시간 교반후 12시간 환류시켰다. 용매를 김압 증류하여 제거한 후 디클로로메탄 (250mL)을 가하여 녹인 후 10% 소디움카보네이트 용액으로 pH 10으로 맞춘 다음 디클로로메탄층을 분리하고 남아있는 수용액층을 디클로로메탄 (200mL)를 사용하여 두번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 C를 8.4g (수율 84%)을 얻었다.

### 4) 중간체 D의 합성

중간체 C 1g (5 mmol)을 피리딘 (15mL)에 녹이고 요오드 (1.9g, 7.5mmol)을 가한 후  $50^\circ\text{C}$ 에서 5시간 교반한다. 위용액에 포화 옥살리산 용액으로 반응을 중지시킨 다음 디클로로메탄 (20mL)으로 세번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 D를 1.1g (수율 73%)을 얻었다.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 8.00 (d, 2H), 7.47–7.42 (m, 7H), 7.37–7.32 (m, 1H), 6.90 (s, 1H)

### 5) 중간체 E의 합성

4,4'-디브로모바이페닐 4.5g (14.4mmol)을 THF (40mL)에 녹인 후  $-78^\circ\text{C}$ 에서 노르말헥산에 녹아 있는 2.5몰 노르말부틸리튬 (15mL, 36mmol)을 방울씩 적가한 후 2시간 교반하였다. 트리메틸 보레이트 (8.1mL, 72mmol)를 위의 반응액에 넣은 다음 같은 온도에서 3시간 상온에서 12시간 교반하였다. 12몰 염산 수용액으로 pH 1로 맞추고 상온에서 2시간 교반하였다. 4몰 NaOH 수용액으로 pH 14로 맞춘 후 디에틸 에테르 50mL씩 3번 추출한다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 E를 흰색 고체로 1.7g (수율 49%)을 얻었다.

### 6) 화합물 (I-1)의 합성

중간체 B 2.4g (7.5mmol), 중간체 E 605mg (2.5mmol)을 THF 20mL에 녹인 후 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐 (115mg, 0.1mmol)을 가하고  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.5g, 25mmol)를 15mL의 증류수에 녹인 수용액을 가하고  $75^\circ\text{C}$ 에서 12시간 교반하였다. 상기 반응 혼합물의 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 에틸아세테이트 30mL 씩 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 (I-1)를 1g (수율 72%) 얻었다. 얻어진 화합물을 승화정제장치를 이용 1 torr 질소압력하  $320^\circ\text{C}$ 에서 승화정제하여 흰색 고체를 얻었다. 구조는  $^1\text{H}$  NMR로 확인 하였다:

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  (ppm) 8.07 (d, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.72 (dd, 6H), 7.59 (d, 4H), 7.34–7.21 (m, 8H), 6.79 (dd, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)  $\delta$  (ppm) 144.8, 142.3, 140.4, 133.6, 131.1, 128.8, 128.2, 128.1, 127.9, 127.6, 125.3, 123.2, 120.6, 117.0, 112.6

상기 합성 예 1에 따라 얻은 화합물 (I-1)을  $\text{CHCl}_3$ 에 0.2mM 농도로 묽혀서 UV 스펙트럼을 얻고 최대흡수파장 333nm를 관찰하였다. 그리고 화합물 (I-1)을  $\text{CHCl}_3$ 에 10mM 농도로 묽혀서 333nm에서 포토루미네스نس(Photoluminescence: PL) 특성을 조사하여 425nm에서 최대 발광을 관찰하였다 (도 2). 이 때의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 CIE(x,y) : 0.1606, 0.0581 를 얻었다.

또한, 유리기판(1.0T, 50mm x 50mm)위에 화합물(I-1)을 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 고분자와 15:1 중량비로 클로로포름에 녹인다음 스핀코팅하여 박막을 형성하고 PL 특성을 측정하여 442nm에서 최대 발광을 관찰하였고(도 3), 이 때의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 CIE(x,y) : 0.1633, 0.1598를 얻었다.

또한, UV 흡수 스펙트럼 및 이온화 퍼텐셜 측정기인 AC-2를 통해서 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지준위 5.81eV 와 LUMO(Lowest Occupied Molecular Orbital) 에너지준위 2.65eV를 얻었다.

#### 합성예 2: 화합물(I-4)의 합성

중간체 D 2.45g (7.5mmol), 중간체 E 605mg (2.5mmol)을 THF 20mL에 녹인 후 테트라카스트리페닐포스핀팔라듐 (115mg, 0.1mmol)을 가하고  $K_2CO_3$  (3.5g, 25mmol)를 15mL의 증류수에 녹인 수용액을 가하고 75°C에서 12시간 교반하였다. 상기 반응 혼합물의 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 에틸아세테이트 30mL 씩 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물(I-4)를 1g (수율 77%) 얻었다. 구조는  $^1H$  NMR로 확인하였다.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz) δ (ppm) 7.75 (d, 4H), 7.66 (dd, 4H), 7.55 (d, 4H), 7.45 (d, 2H), 7.33–7.24 (m, 6H), 6.85 (d, 2H)

상기 합성예 2에 따라 얻은 화합물(I-4)을  $CHCl_3$ 에 0.2mM 농도로 묽혀서 UV 스펙트럼을 얻고 최대흡수파장 336nm를 관찰하였다. 그리고 화합물(I-4)을  $CHCl_3$ 에 10mM 농도로 묽혀서 336nm에서 PL 특성을 측정하여 430nm에서 최대 발광을 관찰하였다(도 4). 이 때의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 CIE(x,y) : 0.1645, 0.0671로 나타났다.

또한, 유리기판(1.0T, 50mm x 50mm)위에 화합물 I-1을 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA) 고분자와 15:1 혼합중량비로 클로로포름에 녹인다음 스핀코팅하여 박막을 형성하고 PL 특성을 측정하여 443nm에서 최대 발광을 관찰하였고(도 5), 이 때의 색순도는 NTSC 색좌표계에서 CIE(x,y) : 0.1794, 0.1828를 얻었다.

형광호스트 상기 화합물(I-1) 95 중량부 및 화합물(I-4) 95 중량부 각각을 청색 형광 도판트인 IDE105(Idemitsu사) 5 중량부와 혼합하고, 이들을 각각 이용하여 박막을 형성하고 이 박막의 PL 특성을 측정하였다. 그리고 이와 동일한 조건에서 청색 형광호스트인 IDE140(Idemitsu사)과 비교하였다(도 6). 이 때 최대 발광파장 444nm에서 화합물(I-1) 및(I-4)가 IDE140보다 훨씬 큰 세기를 나타냄을 알 수 있었다.

또한, UV 흡수 스펙트럼 및 이온화 퍼텐셜 측정기인 AC-2를 통해서 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위 5.76eV 와 LUMO(Lowest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위 2.66eV를 얻었다.

#### 실시예 1: 유기 전계 발광 소자의 제작

애노드는 코닝(corning)  $15\Omega/cm^2$  ( $1200\text{\AA}$ ) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수물속에서 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다.

상기 기판 상부에 IDE406을 진공 증착하여 홀주입층을  $600\text{\AA}$  두께로 형성하였다. 이어서 상기 홀 주입층 상부에 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, NPB)을  $300\text{\AA}$ 의 두께로 진공 증착하여 홀 수송층을 형성하였다.

상기 홀 수송층 상부에 화합물(I-1)을 진공 증착하여  $200\text{\AA}$ 의 두께로 발광층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에  $Alq_3$ 를 진공 증착하여  $250\text{\AA}$  두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자수송층 상부에  $LiF 10\text{\AA}$ (전자 주입층)과 Al 3000 $\text{\AA}$ (애노드)을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 도 1에 도시한 바와 같은 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자의 발광 휘도, 발광효율, 색좌표 특성을 조사하였다.

그 결과, 상기 유기 전계 발광 소자는 도 7 내지 10에 나타난 바와 같이 직류 전압 5.5V에서 발광 휘도 501cd/m<sup>2</sup>, 발광 효율 1.49cd/A, 색좌표 (0.168, 0.178)로 순도 특성이 양호한 청색 발광이 얻어졌다.

### 발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 이미다졸 고리 함유 화합물은 청색 발광 특성 및 훌륭한 전달 특성이 우수하며, 이는 청색 발광 재료로 사용하거나 또는 적색, 녹색, 청색, 백색 등과 같은 다양한 인광 또는 형광 도편트에 대하여 호스트로 사용할 수 있다. 이러한 화합물을 채용한 유기 전계 발광 소자는 고효율 발광이 가능하며, 저소비전력 특성을 갖는다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

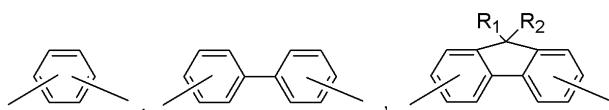
하기 화학식 1로 표시되는 이미다졸 고리 함유 화합물:

[화학식 1]



상기식중,  $\text{Ar}_2$ 는 하기 화학식 2로 표시되는 그룹중에서 선택되고,

[화학식 2]

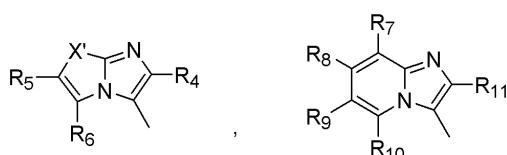


이고,

$\text{Ar}_1$  및  $\text{Ar}_3$ 는 서로 독립적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 그룹중에서 선택되고, X는 질소(N), 봉소(B) 또는 인(P)을 나타내고, Y는 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)을 나타내며,

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ 은 서로 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴옥시기, 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 축합 다환기를 나타내고, 또는  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성 할 수 있고,

[화학식 3]



상기식중, X'은 산소(O), 황(S) 또는 셀레늄(Se)을 나타내며,

$R_4$  및  $R_{11}$ 은 서로 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴옥시기, 탄소수 5내지 30의 치환 또는 비치환 헤테로아릴기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 축합 다환기를 나타내고,

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  내지  $R_{10}$ 은 서로 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환 아릴옥시기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 헤�테로아릴기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 헤테로아릴옥시기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환 축합 다환기, 아미노기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 카르복실기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬카르복실기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴카르복실기, 술폰산기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬술포닐기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴술포닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 또는  $R_5$ 와  $R_6$ ,  $R_7$  내지  $R_{10}$ 중 인접한 기는 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성한다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 2에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 것을 특징으로 하는 이미다졸 고리 함유 화합물.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 2에서 X는 N이고,  $R_3$ 은 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 것을 특징으로 하는 이미다졸 고리 함유 화합물.

## 청구항 4.

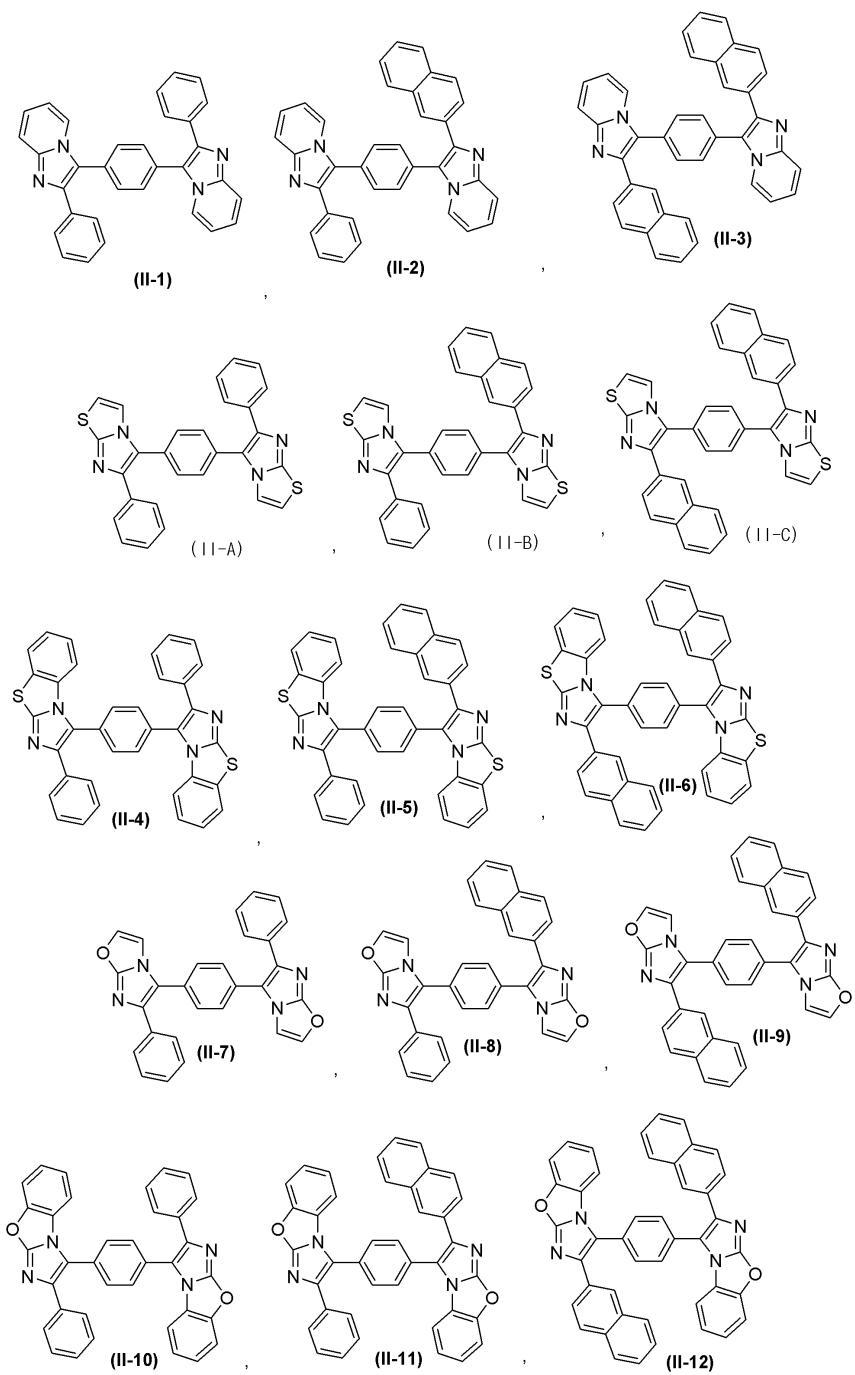
제1항에 있어서, 상기 화학식 3에서,  $R_{11}$ 은 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,  $R_7$  내지  $R_{10}$ 은 모두 수소인 것을 특징으로 하는 이미다졸 고리 함유 화합물.

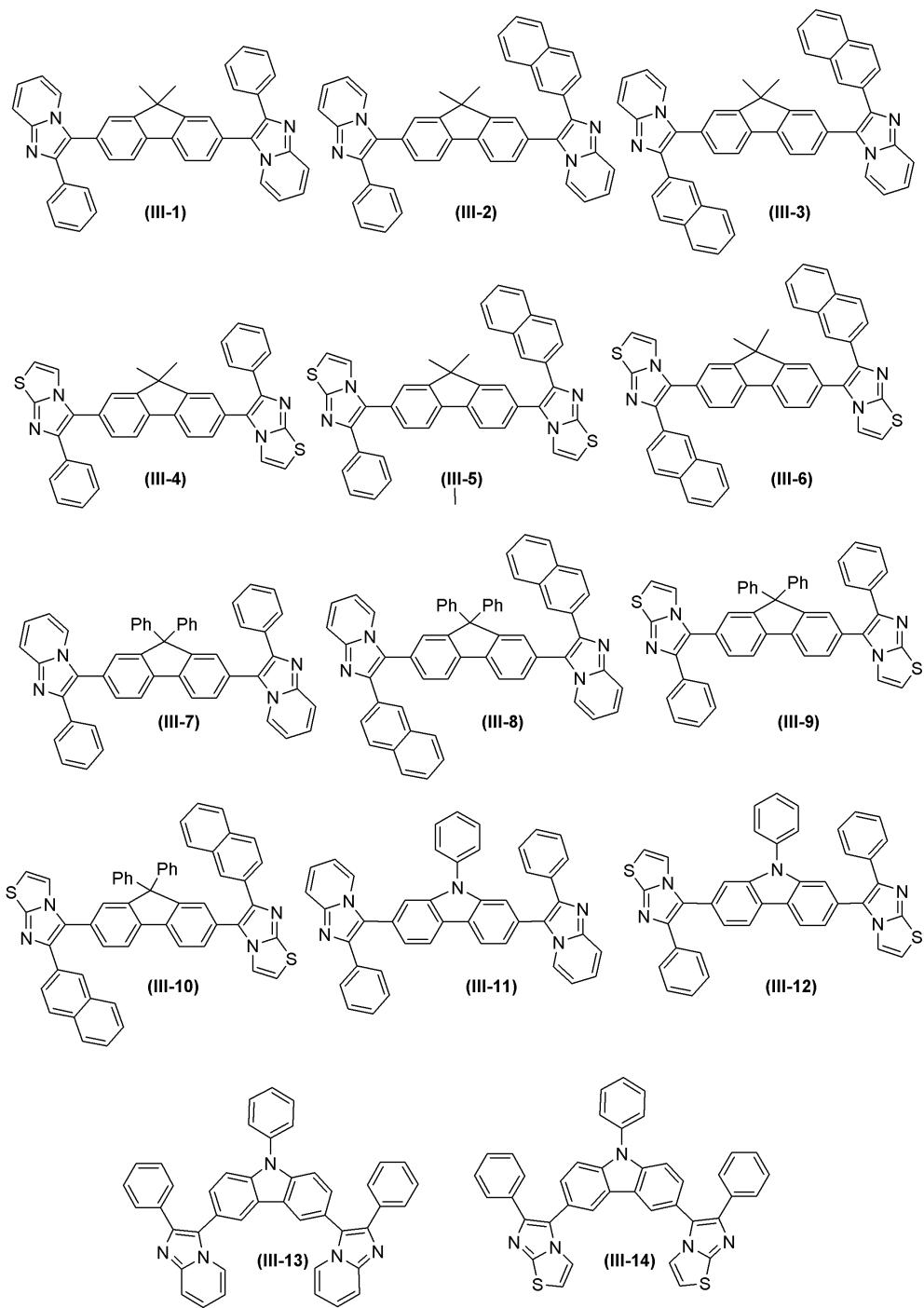
## 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화학식 3에서, X'은 산소(O) 또는 황(S)이고,  $R_4$ 는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,  $R_5$ 와  $R_6$ 은 서로 결합하여 탄소수 6 내지 30의 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 이미다졸 고리 함유 화합물.

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 구조식으로 표시되는 화합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이미다졸 고리 함유 화합물.





### 청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 카바졸 고리 함유 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 9.

제7항에 있어서, 상기 발광층이 가시영역의 인광 또는 형광 도편트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 10.

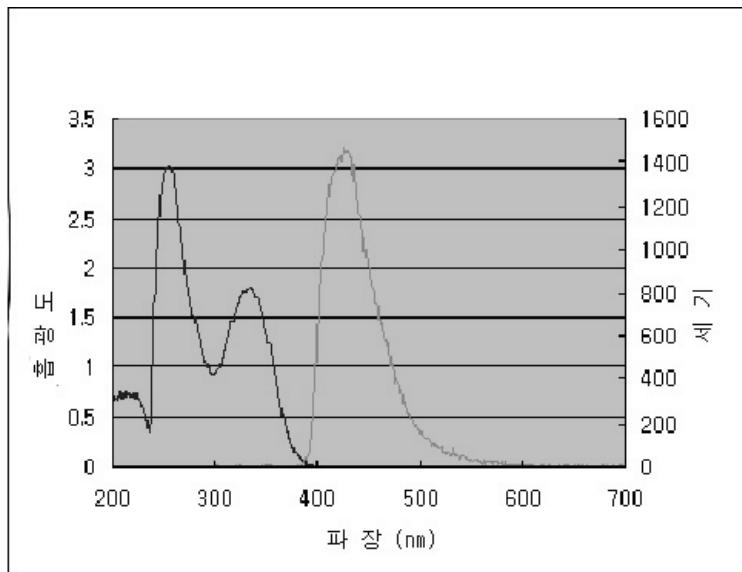
제7항에 있어서, 상기 유기막이 홀 주입층 또는 홀 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

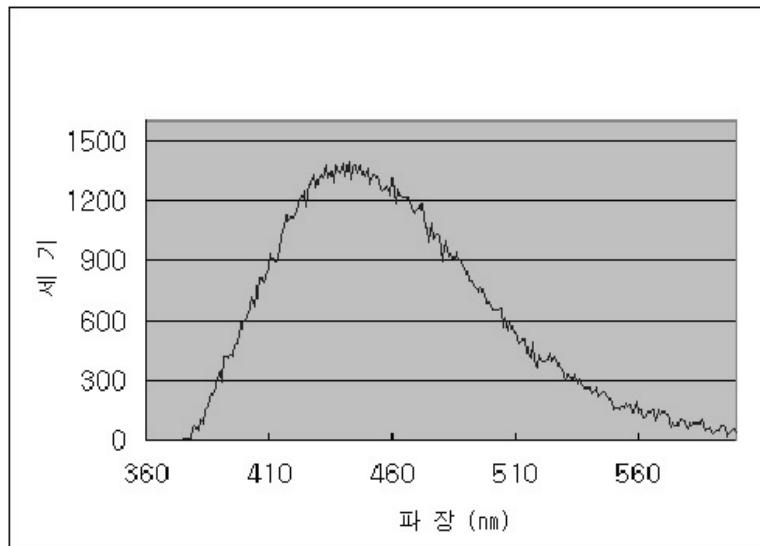
도면1

캐소드
EIL
ETL
HBL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

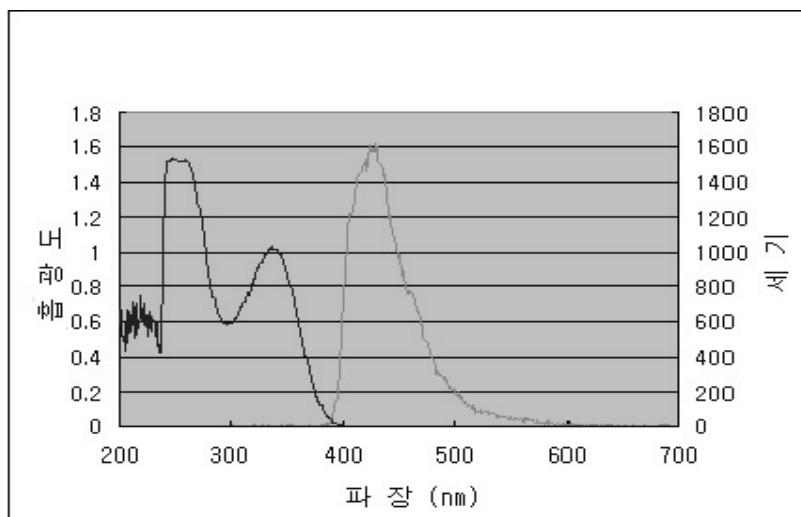
도면2



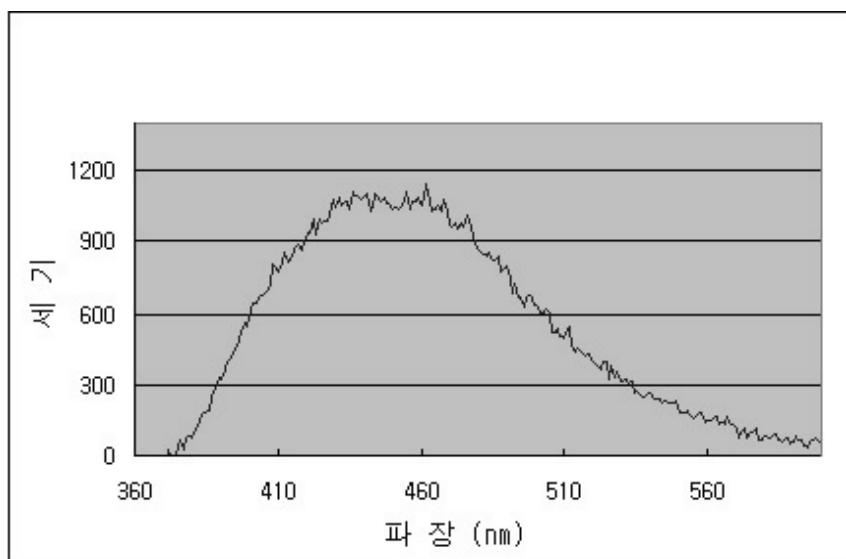
도면3



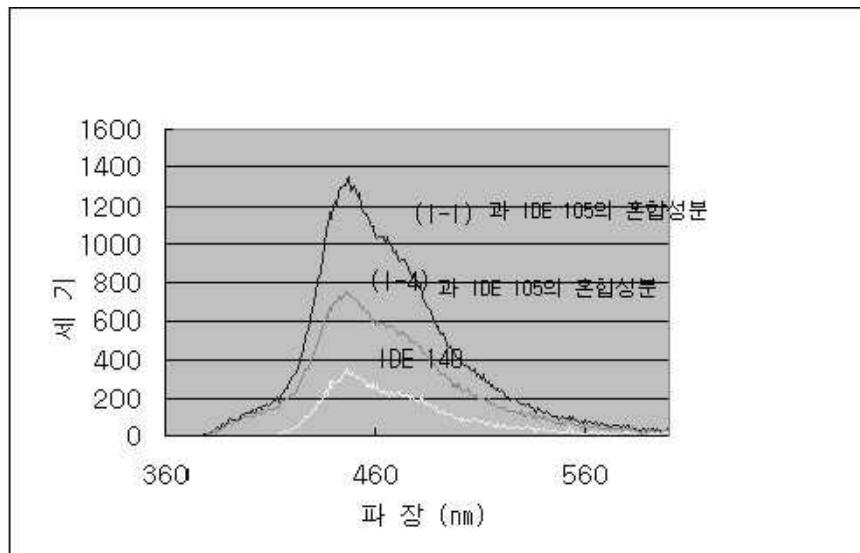
도면4



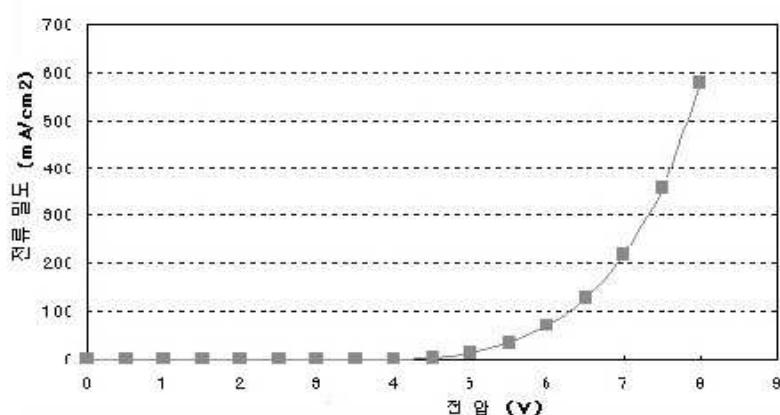
도면5



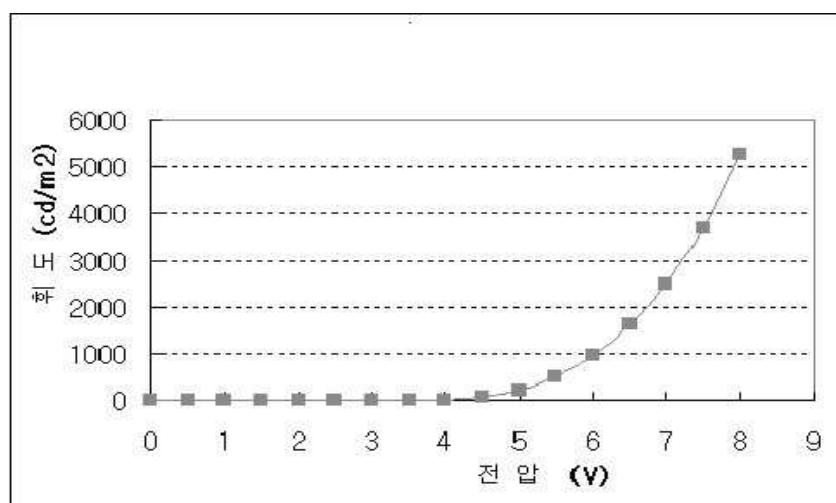
도면6



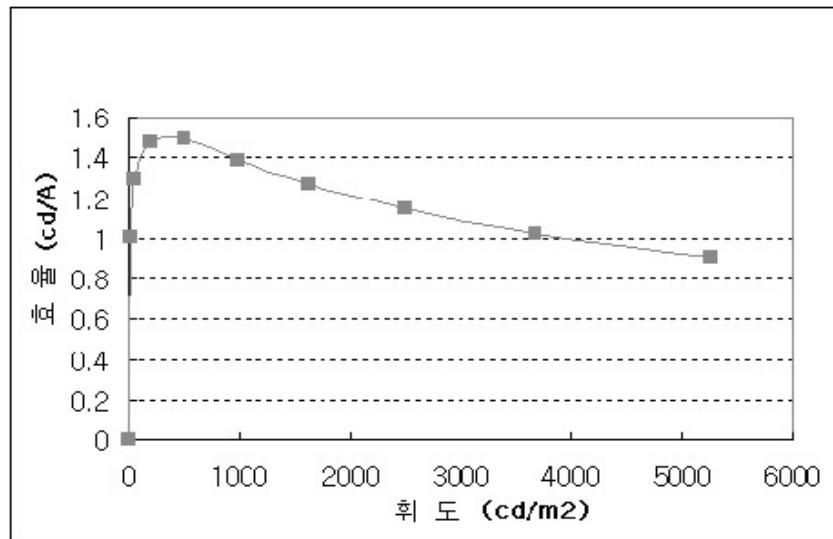
도면7



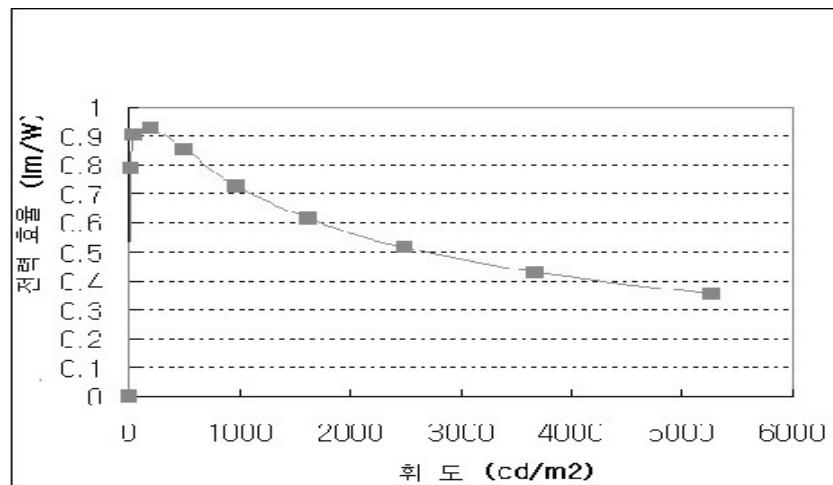
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	含咪唑环的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR100553752B1</a>	公开(公告)日	2006-02-20
申请号	KR1020030070988	申请日	2003-10-13
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	LEE SEOKJONG 이석종 KIM YOUNGKOOK 김영국 KIM HEEYEON 김희연 HWANG SEOKHWAN 황석환 YANG SEUNGGAK 양승각 DO YOUNGRAG 도영락 SONG JOOHAN 송주한		
发明人	이석종 김영국 김희연 황석환 양승각 도영락 송주한		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D471/04 C07D513/04 C07D519/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1033 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/104 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C07D519/00		
代理人(译)	李 , 杨HAE		
其他公开文献	KR1020050035569A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

本发明提供含咪唑环的化合物和使用其的有机电致发光器件。根据本发明的含咪唑环的化合物具有优异的蓝光发射性能和空穴传输性能，并且可以用作蓝色发光材料或用作各种磷光或荧光掺杂剂如红色，绿色，蓝色的主体，那里。采用这种含咪唑环化合物的有机电致发光器件能够高效发光并具有低功耗特性。 2

