



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0046124
(43) 공개일자 2010년05월06일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-0036846(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2010년04월21일
심사청구일자 2010년04월21일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2007-0117370
원출원일자 2007년11월16일
심사청구일자 2007년11월16일</p> | <p>(71) 출원인
삼성모바일디스플레이주식회사
경기도 용인시 기흥구 농서동 산24번지</p> <p>(72) 발명자
황석환
경기도 용인시 기흥구 농서동 산24
김영국
경기도 용인시 기흥구 농서동 산24
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
리엔목특허법인</p> |
|---|---|

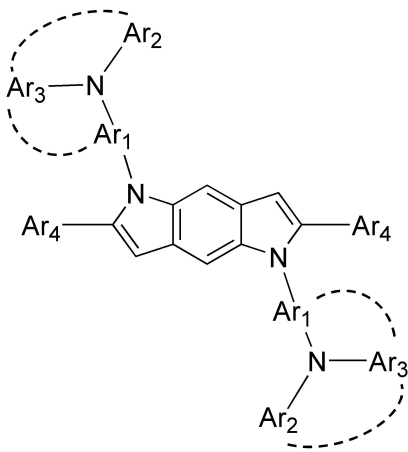
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 장치

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기식 중, 탄소수 6 내지 16의 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이며;

Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며;

Ar₄는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며;

Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

본 발명의 헤테로고리 화합물은 우수한 전기적 특성 및 전하수송 능력을 갖고 있어, 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로 유용하며, 이를 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 장치를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

(72) 발명자

곽윤현

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

고희주

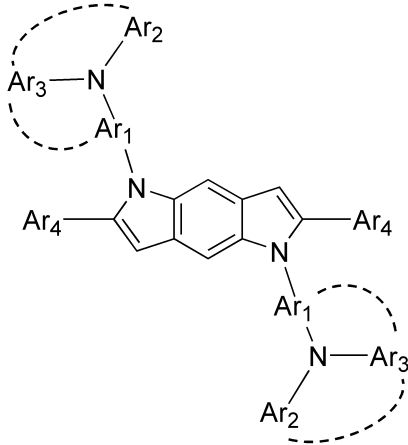
경기도 용인시 기흥구 농서동 산24

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기식에서,

Ar₁는 페닐렌기 또는 비페닐렌기이며;

Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 페닐기, 톨릴기, 비페닐기 및 나프틸기로 이루어진 군에서 선택되며;

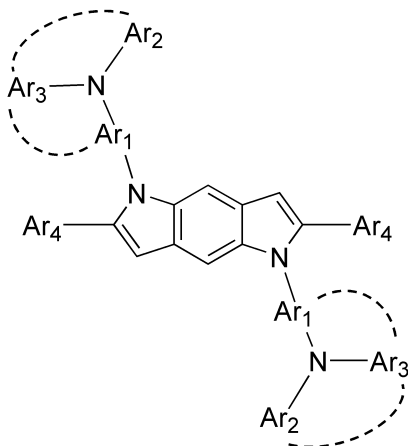
Ar₄는 피리디닐기 또는 플루오레닐기이며; 및

Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기식에서,

Ar₁는 페닐렌기 또는 비페닐렌기이며;

Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 피리디닐기 또는 플루오레닐기이며;

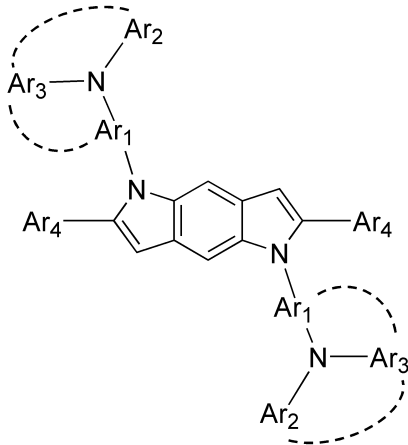
Ar₄는 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 나프틸페닐기, 피리디닐기 및 플루오레닐기로 이루어진 군에서 선택되며; 및

Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 3

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기식에서,

Ar₁는 나프틸렌기, 피리디닐렌기 및 플루오레닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며;

Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 피리디닐기 및 플루오레닐기로 이루어진 군에서 선택되며;

Ar₄는 페닐기, 톨릴기, 비페닐기, 나프틸기, 나프틸페닐기, 피리디닐기 및 플루오레닐기로 이루어진 군에서 선택되며; 및

Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 카바졸릴기를 형성하는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 5

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 전계 발광 장치에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 헤테로고리 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 유기막이 발광층이고 상기 헤테로고리 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 색순도가 및 전기적 안정성이 높은 헤테로고리 화합물과 이를 포함한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전계 발광 장치(electroluminescent device)는 자발광형 표시장치로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점이 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다. 이 유기 전계 발광 장치의 종류는 크게 발광층 (emitting layer)에 무기 화합물을 사용하는 무기 전계 발광 장치와 유기 화합물을 사용하는 유기 전계 발광 장치가 있고, 이 중에서 특히 유기 전계 발광 장치는 무기 전계 발광 장치에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 유기 전계 발광 장치는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 상기 애노드와 발광층 사이 또는 발광층과 캐소드 사이에 정공주입층 및/또는 정공수송층 및 전자주입층을 더 적층하여 애노드/정공수송층/유기 발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/유기 발광층/전자수송층/캐소드 등의 구조를 갖는다.

[0004] 상기 정공수송층 형성 재료로서 폴리페닐 화합물 또는 안트라센 유도체가 잘 알려져 있다 (미국 특허 제 6,596,415호 및 제6,465,115호). 그런데 지금까지 알려진 정공주입층 및/또는 정공수송층 형성 재료로 이루어진 유기 전계 발광 장치는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

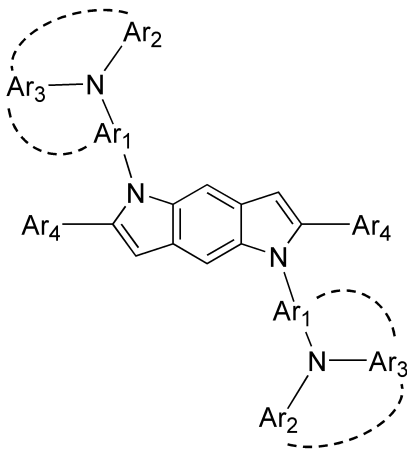
[0005] 이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높은 재료로서 또한 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 유기막 재료로서의 헤테로고리 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 헤테로고리 화합을 포함하는 유기막을 채용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

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

화학식 1



[0008]

[0009]

[0010]

[0011]

[0012]

[0013]

[0014]

상기식 중, Ar₁는 탄소수 6 내지 16의 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이며;

Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며;

Ar₄는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며; 및

Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

상기 다른 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 전계 발광 장치에 있어서, 상기 유기막이 상술한 헤테로고리 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치를 제공한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 유기막은 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막 또는 발광층일 수 있다.

발명의 효과

[0015]

본 발명에 따르는 헤테로고리 화합물은 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로 유용하며, 이를 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 장치를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016]

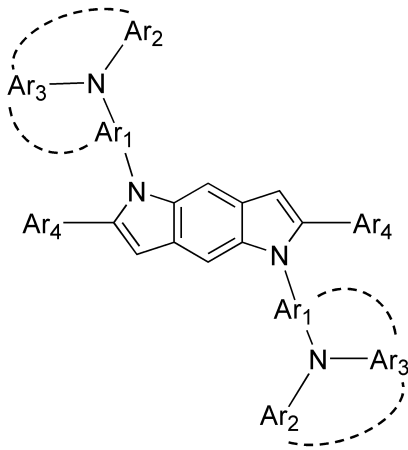
도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 전계 발광 장치의 구조를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물로서 하나의 벤젠 고리에 두 개의 피롤 고리가 축합되어 있는 신규한 구조의 화합물과, 상기 헤테로고리 화합물을 정공주입층, 정공수송층, 발광층 등의 유기막 형성 재료로 사용한 유기 전계 발광 장치를 제공한다.

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 상기식 중, Ar₁는 탄소수 6 내지 16의 치환 또는 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이며;

[0021] Ar₂ 및 Ar₃은, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며;

[0022] Ar₄는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며; 및

[0023] Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0024] Ar₁, Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄의 탄소수는, 상기 화학식 1 화합물이 적절한 분자량을 가짐으로써 용이하게 증착될 수 있도록, 4 내지 20에서 선택된다.

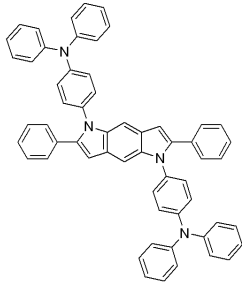
[0025] 화학식 1의 Ar₁으로서 적용되는 비치환된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌의 구체적인 예로는 페닐렌, 비페닐렌, 티오펜일렌, 피리디닐렌, 피롤릴렌 및 플루오레닐렌 등을 들 수 있다. 상기 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 중 하나 이상의 수소는 할로젠 원자, 시아노기, C1-C5의 알킬기, C1-C5의 알콕시기로 치환될 수 있다. 바람직하게는 Ar₁은 페닐렌 또는 비페닐렌에서 선택된다.

[0026] 화학식 1의 Ar₂, Ar₃ 및 Ar₄로서 적용되는 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소 원자수 6 내지 20개의 방향족 탄소 고리를 의미하며 상기 고리들은 쾨턴트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 비치환된 아릴기의 예로는 페닐, 비페닐, 트리페닐, 펜타페닐 등을 포함한다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소원자는 C1-C5의 알킬기, C1-C5의 알콕시기, C6-C14의 아릴기, C6-C20의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 아미노기, 시아노기 등으로 치환될 수 있다. 화학식 1에 적용될 수 있는 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 에틸페닐기, 비페닐기, 에틸비페닐기, 디메틸 o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐기, o-, m-, 및 p-톨릴기, 메틸기, 페녹시페닐기, 메스티릴기, (α, α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

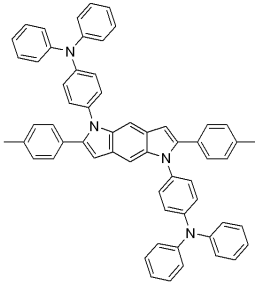
[0027] 화학식 1에 적용되는 비치환된 헤테로아릴기의 예는 푸라닐, 피리디닐, 티오펜일 등을 포함한다. 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 C1-C5의 알킬기 등으로 치환될 수 있다.

[0028] 화학식 1에 적용되는 비치환된 축합 다환기의 예는 펜타레닐기, 나프틸기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 안트라퀴놀일기, 플루오레닐기, 카바졸릴기 등을 포함한다. 상기 축합 다환기 중 하나 이상의 수소는 C1-C5의 알킬기, C1-C5의 알콕시기, C6-C14의 아릴기, C6-C20의 아릴옥시기, 할로젠 원자, 아미노기, 시아노기 등으로 치환될 수 있다. 화학식 1에 적용되는 축합 다환기의 구체적인 예로는 펜타레닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 9,9-디메틸플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 카바졸릴기, 9-페닐카바졸릴기 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

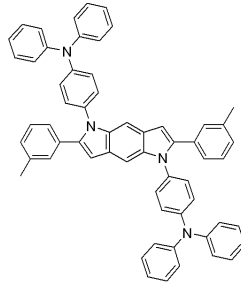
- [0029] 화학식 1에 적용되는 비치환된 아틸옥시기의 예는 페닐옥시기, 나프틸옥시기, 안트릴옥시기, 페난트릴옥시기 등을 포함한다. 상기 아틸옥시기 중 하나 이상의 수소는 C1-C5의 알킬기, C1-C5의 알콕시기, C6-C14의 아틸기, C6-C20의 아틸옥시기, 할로겐 원자, 아미노기, 시아노기 등으로 치환될 수 있다.
- [0030] 바람직한 Ar₂ 및 Ar₃은 예는 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 플루오레닐기 또는 카바졸릴기에서 선택되는 1 내지 3환의 고리 화합물, 및 이들 고리 화합물 중 1 내지 4개의 수소 원자가 C1-C4의 저급알킬, C1-C5의 저급알콕시, 시아노, 아미노, 페녹시, 페닐 또는 할로겐으로 치환된 고리 화합물을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는 Ar₂ 및 Ar₃는 페닐기, 톨릴기, 플루오로페닐기, 비페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 나프틸기, 페닐카바졸릴기, 및 디메틸플루오레닐기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0031] 바람직한 Ar₄의 예는 상기 1 내지 3환의 고리 화합물 및 페녹시기를 포함하며, 또한 이들은 1 내지 4개의 수소 원자가 C1-C4의 저급알킬, C1-C5의 저급알콕시, 시아노, 아미노, 페녹시, 페닐 또는 할로겐으로 치환될 수 있다. 더욱 바람직하게는 Ar₄는 페닐기, 톨릴기, 시아노페닐기, 플루오로페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 나프틸페닐기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0032] 상기 화학식 1에 있어서 Ar₁ 와 Ar₃ 또는 Ar₂ 와 Ar₃이 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, 바람직하게는 상기 고리는 카바졸릴기일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물들은 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로서의 기능을 가진다. 또한 화학식 1의 헤테로고리 화합물은 강직한 3환 구조를 화합물 중심에 가지고 있기 때문에 유리전이온도 (T_g)나 용점이 높아진다. 따라서 전계 발광시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속 전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가된다. 이러한 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물을 이용하여 제조된 유기 전계 발광 장치는 보존 시 및 구동 시의 내구성이 높다.
- [0034] 이하 본 발명의 상기 화학식 1로 표현되는 헤테로고리 화합물의 구체적인 예로서, 하기 구조식으로 표시되는 화합물 1 내지 183, 바람직하게는 화합물 1, 13, 25, 37, 49, 61, 73, 85 및 112를 들 수 있으나, 본 발명의 헤테로고리 화합물이 이들 화합물들로 한정되어서는 아니 된다:



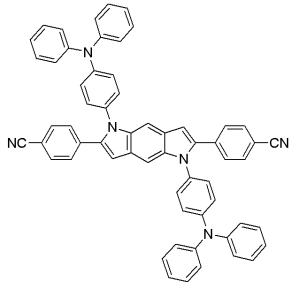
1



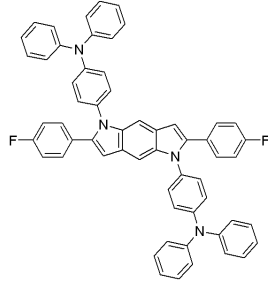
2



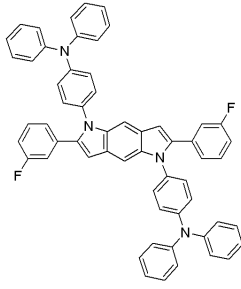
3



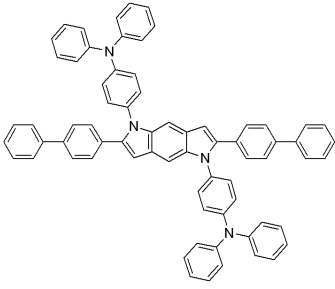
4



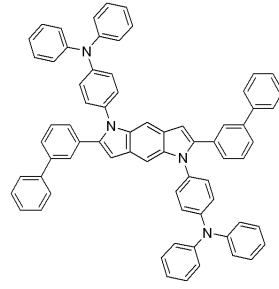
5



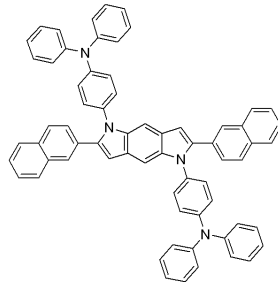
6



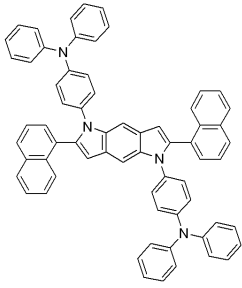
7



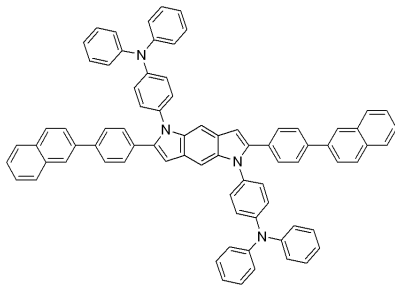
8



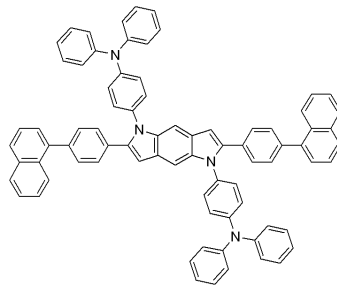
9



10

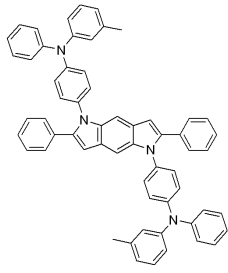


11

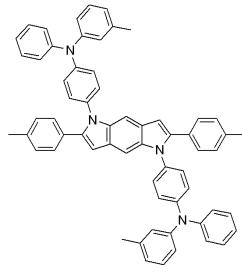


12

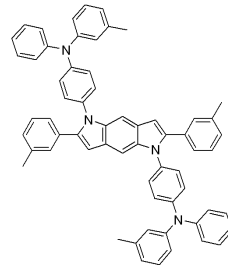
[0035]



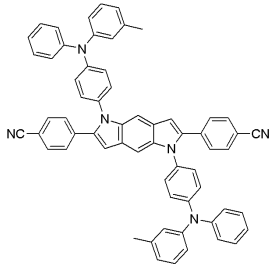
13



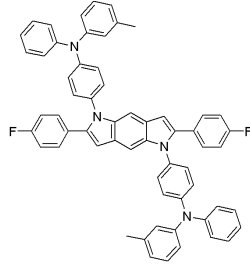
14



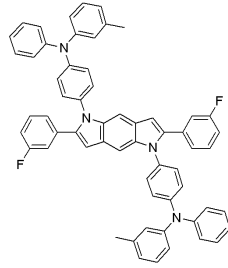
15



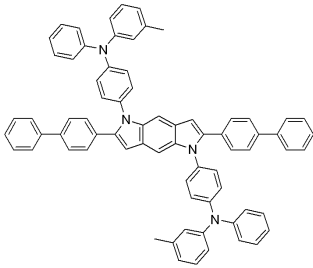
16



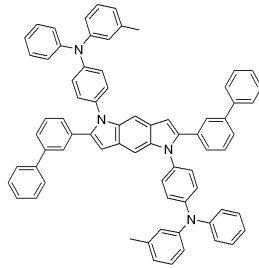
17



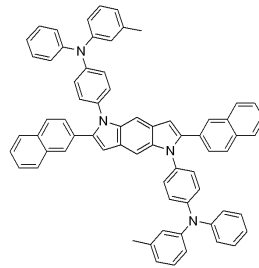
18



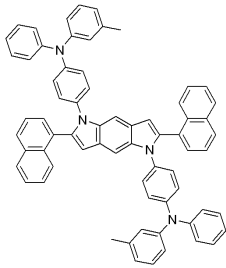
19



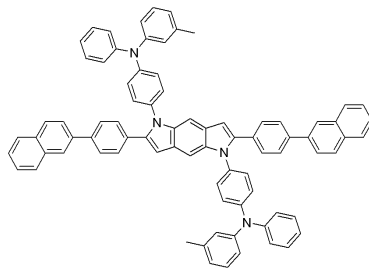
20



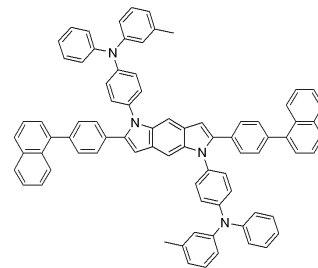
21



22

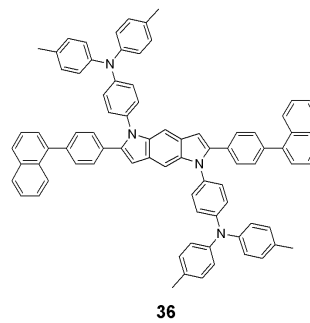
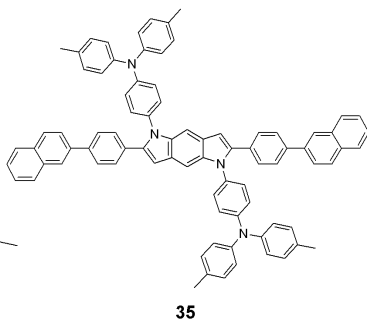
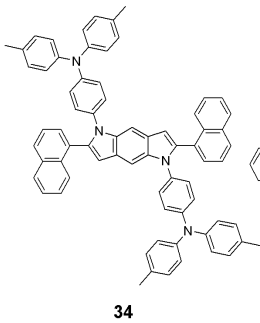
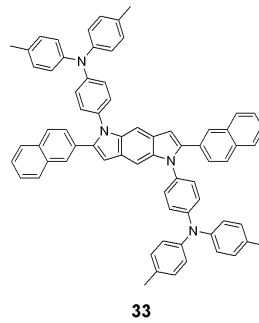
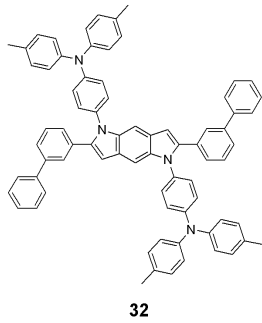
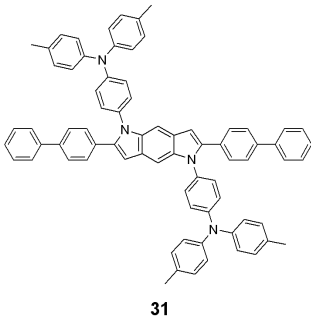
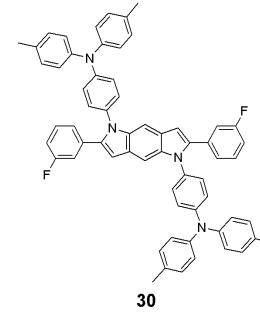
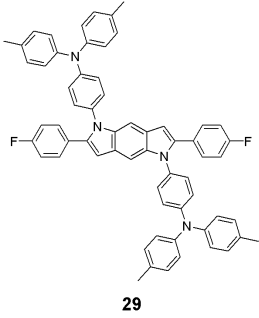
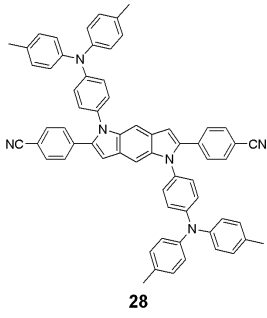
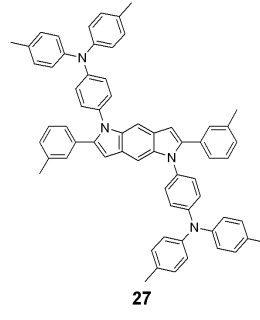
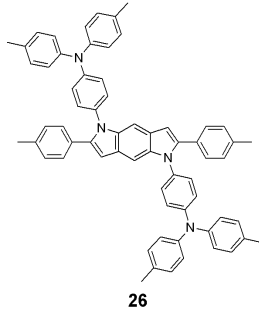
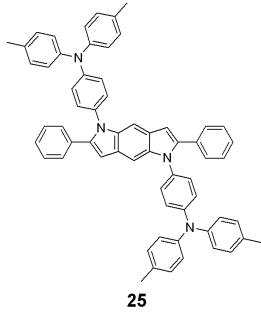


23

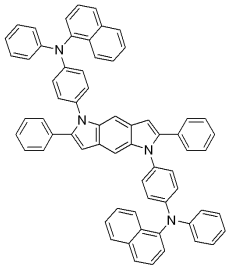


24

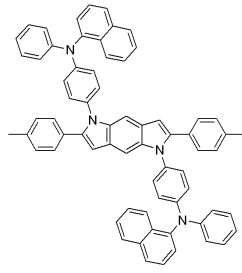
[0036]



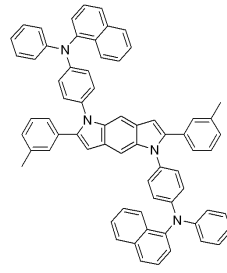
[0037]



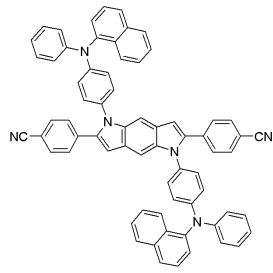
37



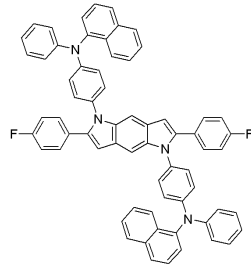
38



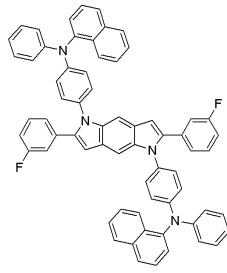
39



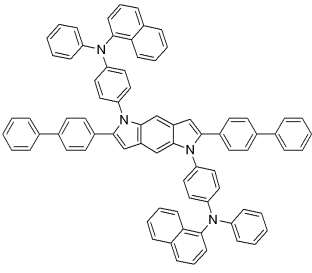
40



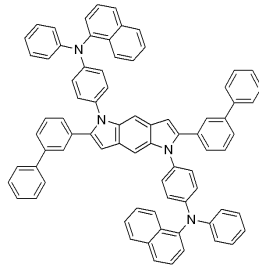
41



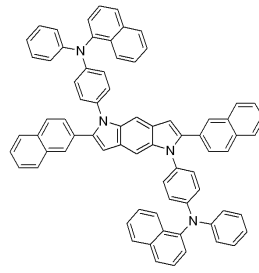
42



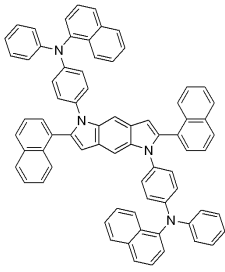
43



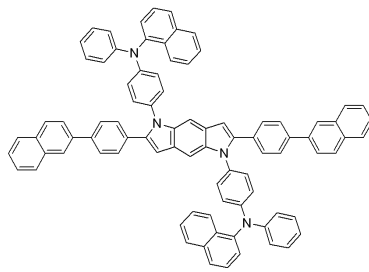
44



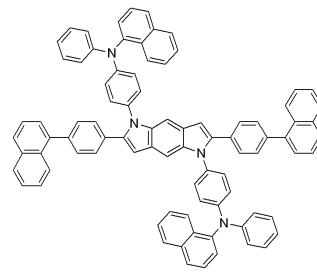
45



46

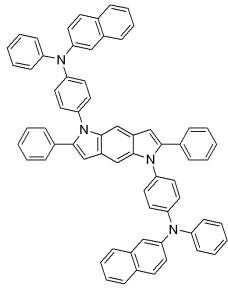


47

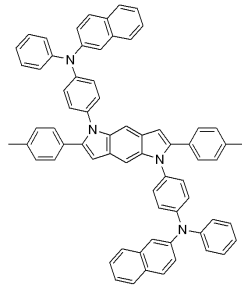


48

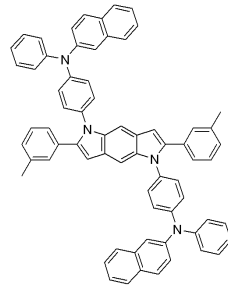
[0038]



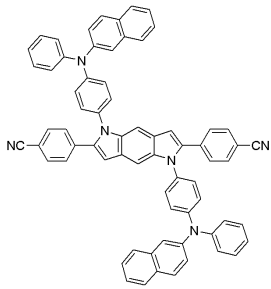
49



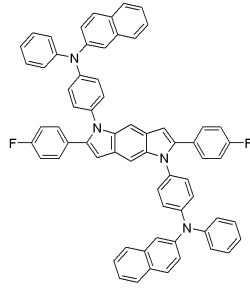
50



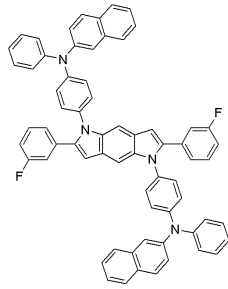
51



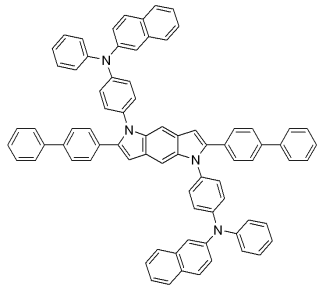
52



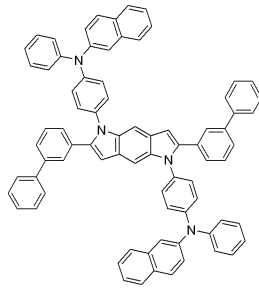
53



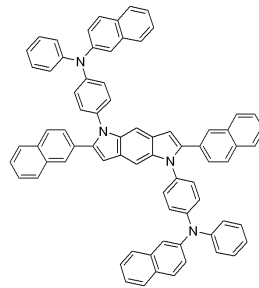
54



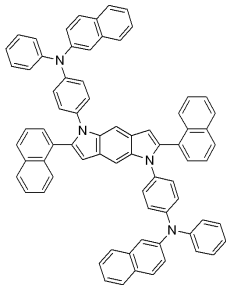
55



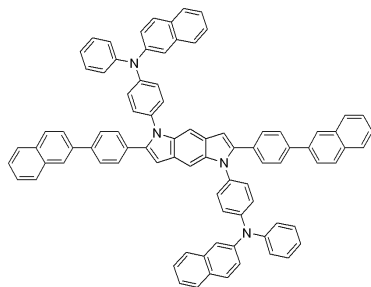
56



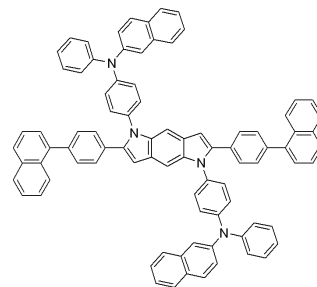
57



58

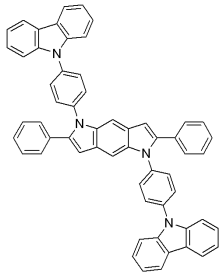


59

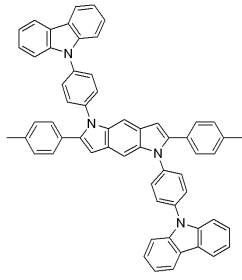


60

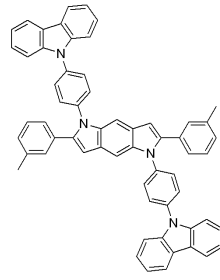
[0039]



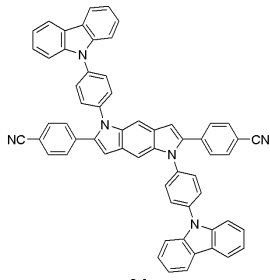
61



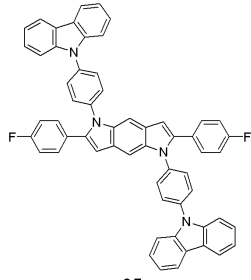
62



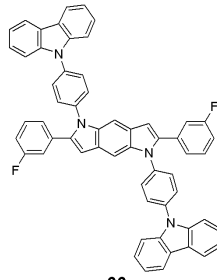
63



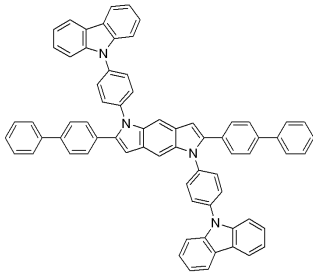
64



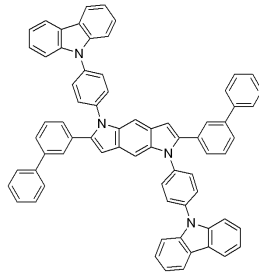
65



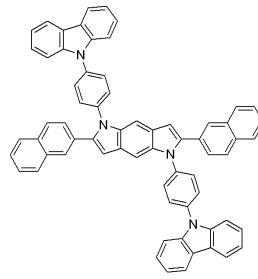
66



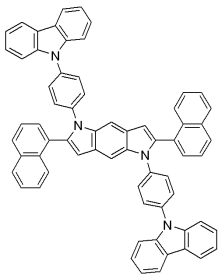
67



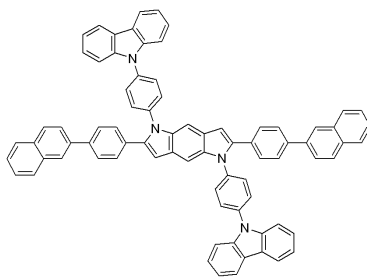
68



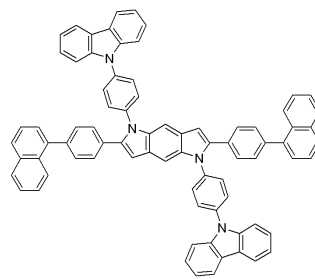
69



70

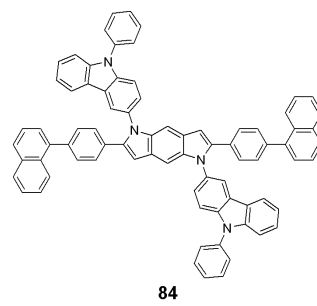
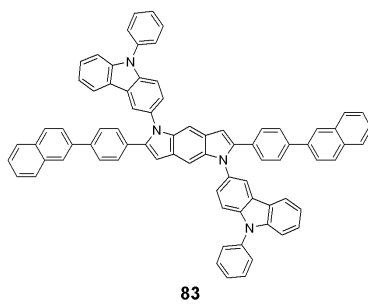
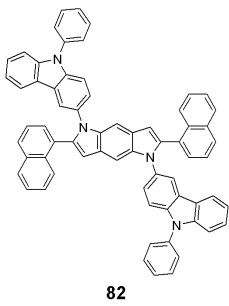
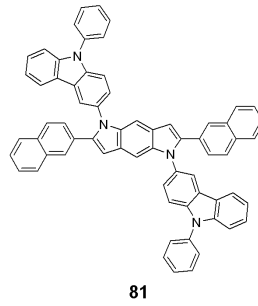
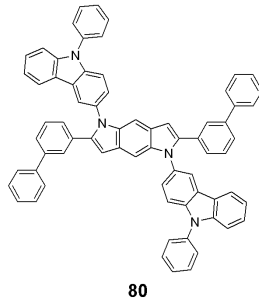
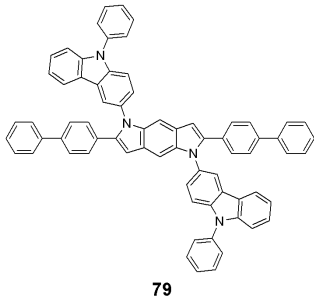
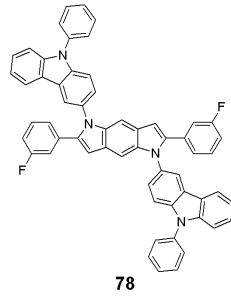
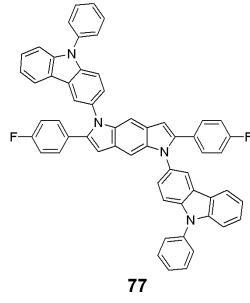
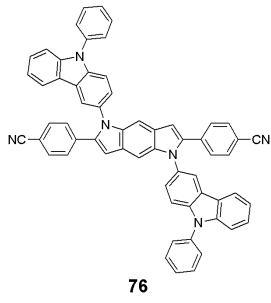
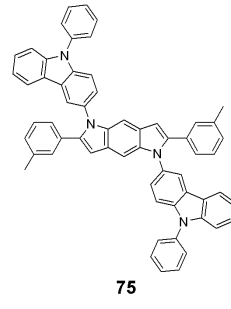
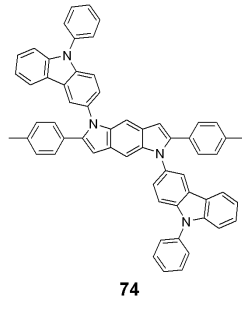
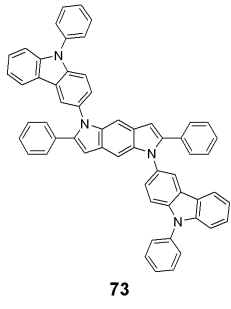


71

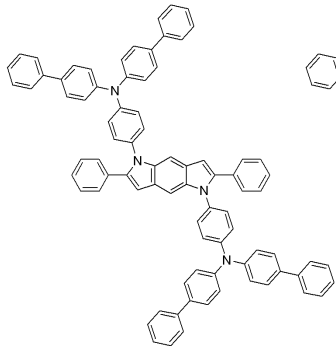


72

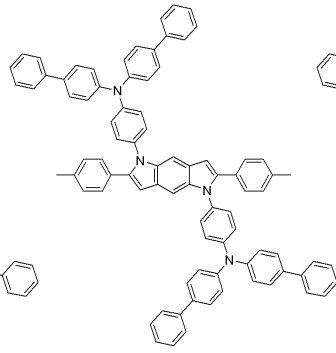
[0040]



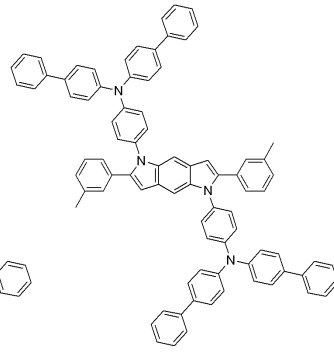
[0041]



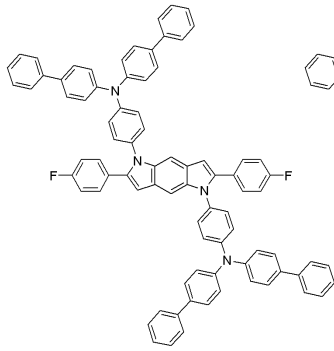
85



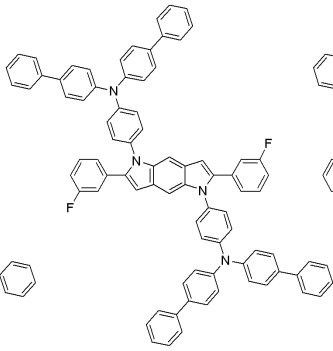
86



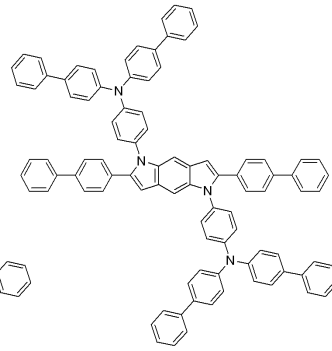
87



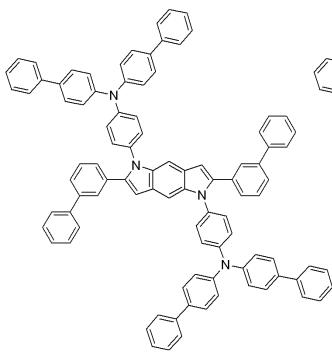
88



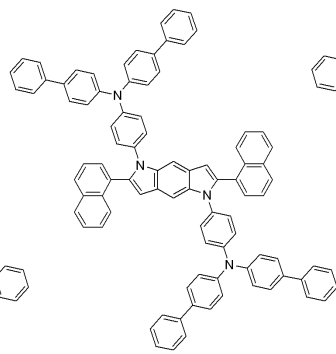
89



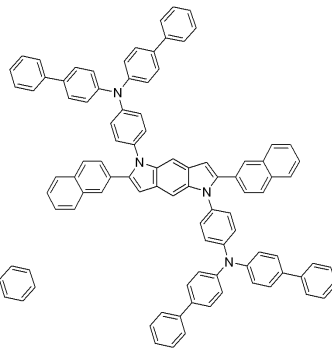
90



91

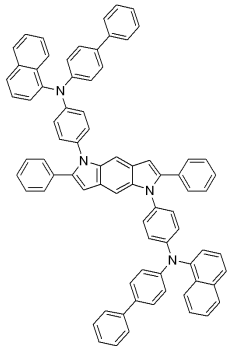


92

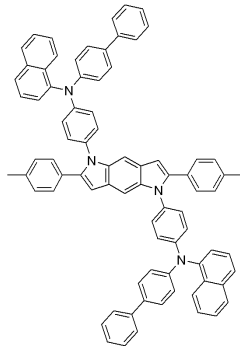


93

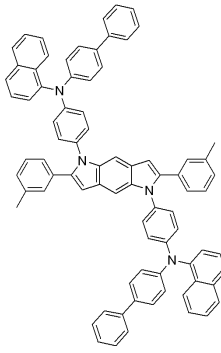
[0042]



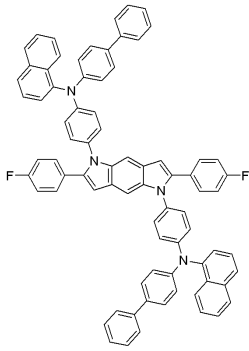
94



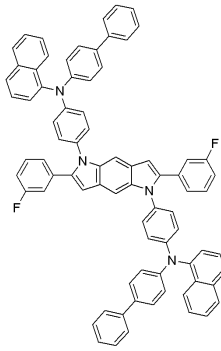
95



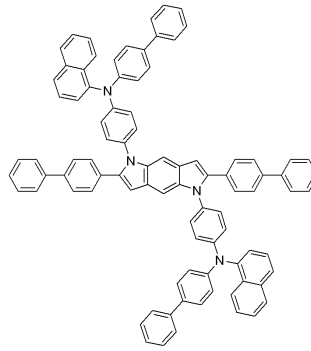
96



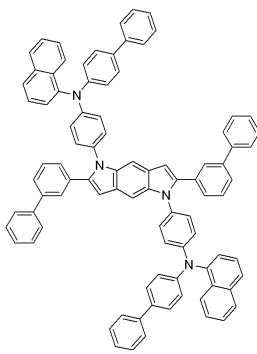
97



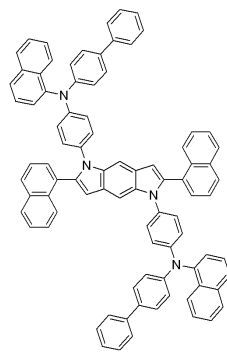
98



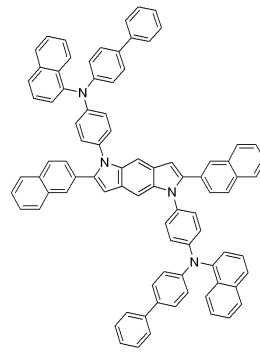
99



100

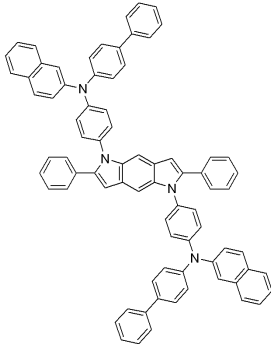


101

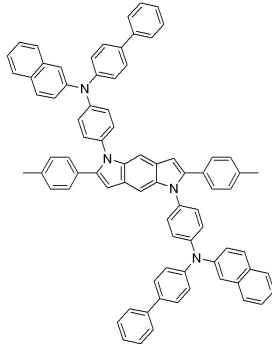


102

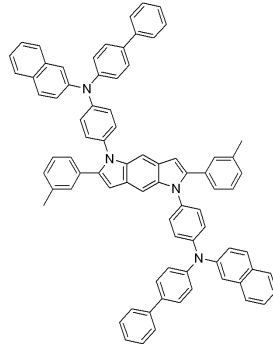
[0043]



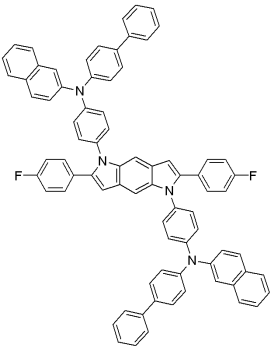
103



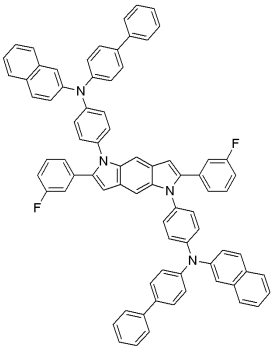
104



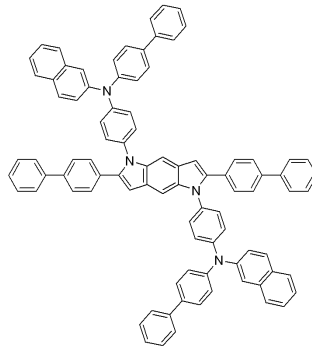
105



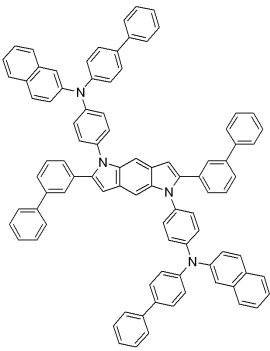
106



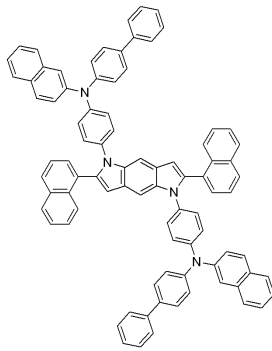
107



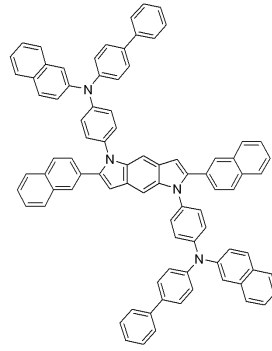
108



109

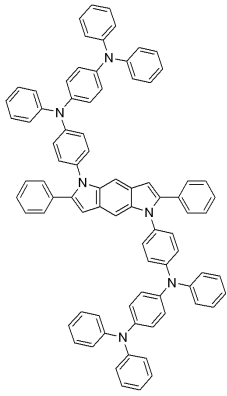


110

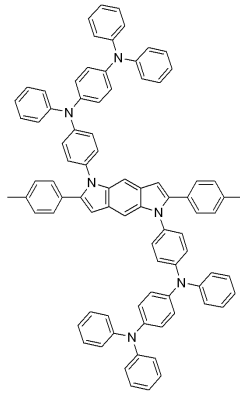


111

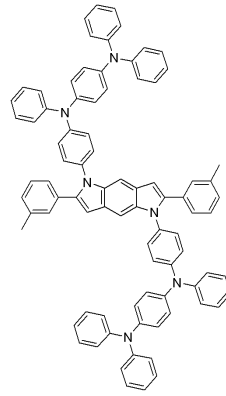
[0044]



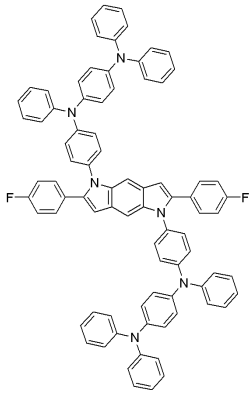
112



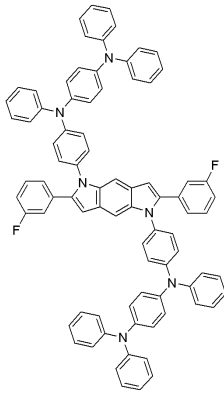
113



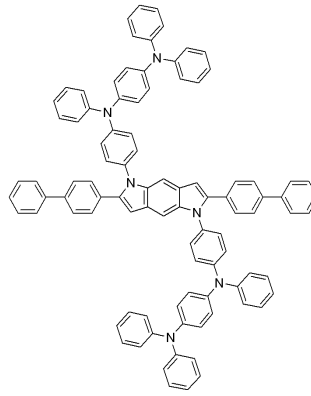
114



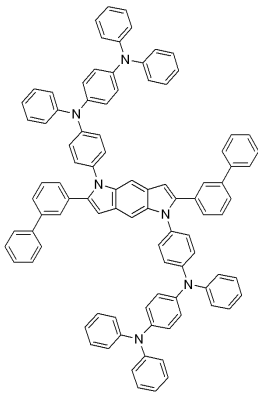
115



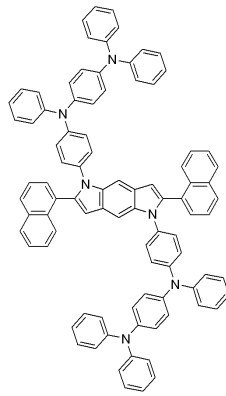
116



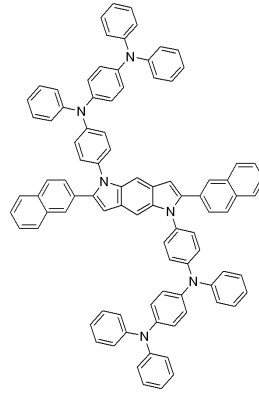
117



118

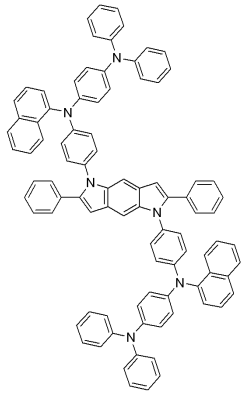


119

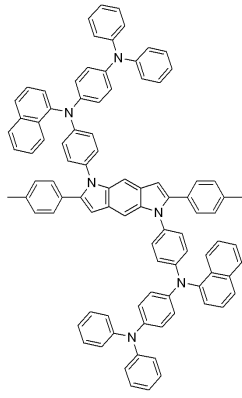


120

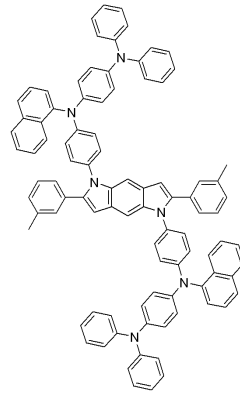
[0045]



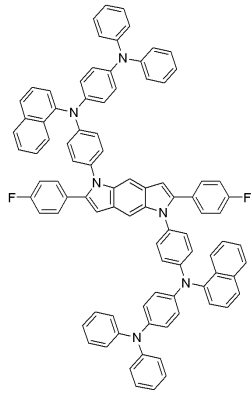
121



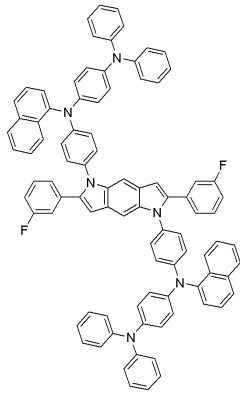
122



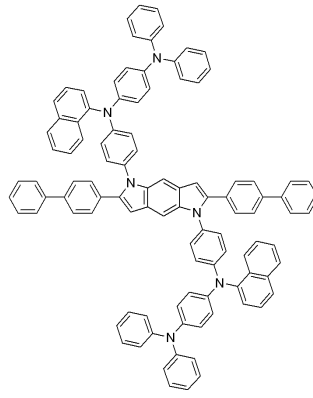
123



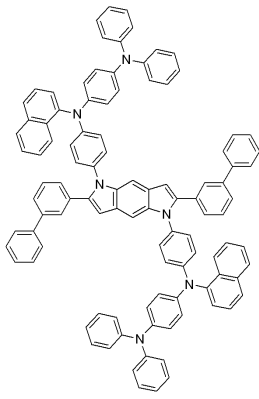
124



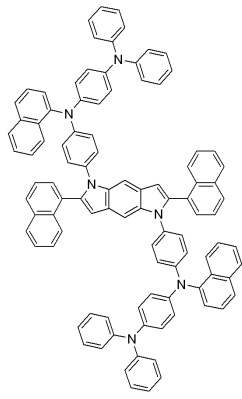
125



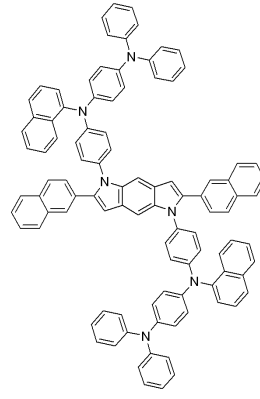
126



127

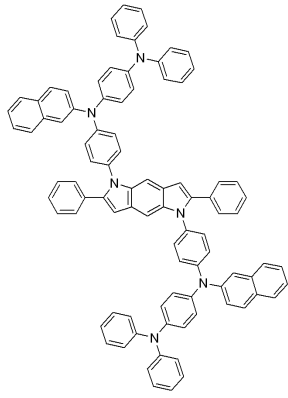


128

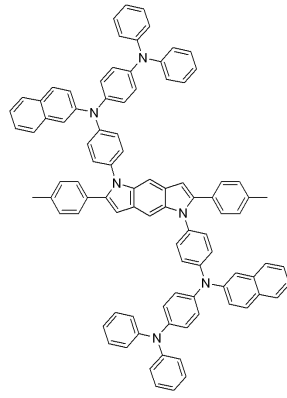


129

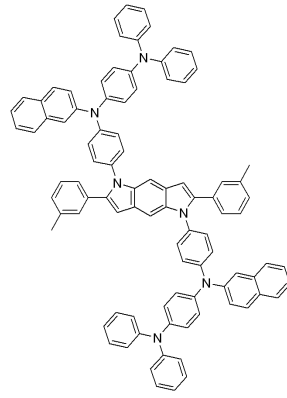
[0046]



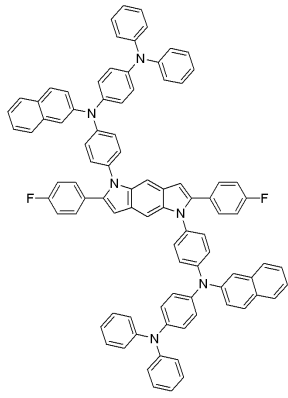
130



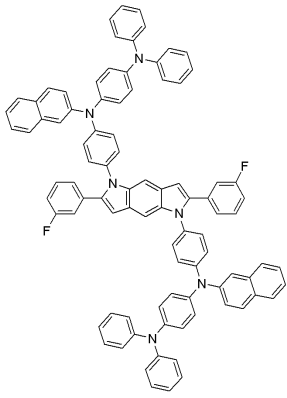
131



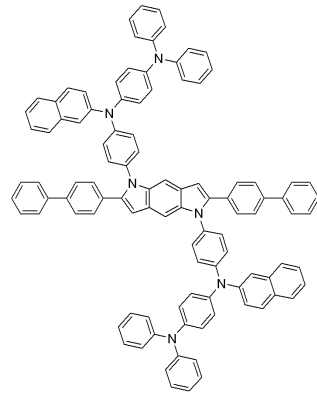
132



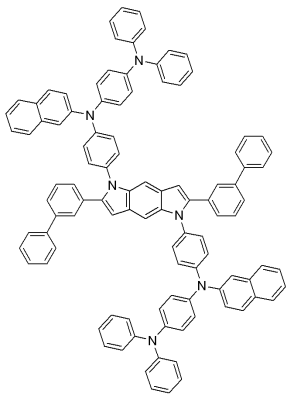
133



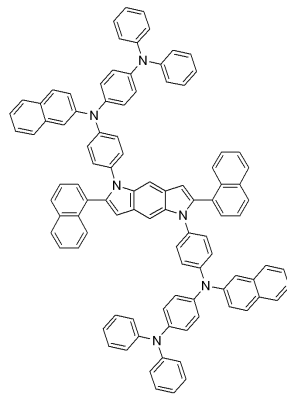
134



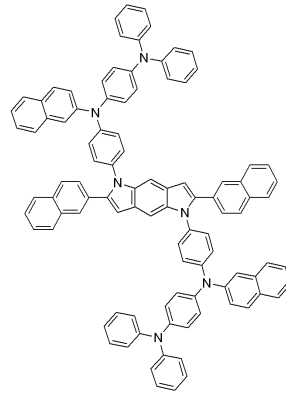
135



136

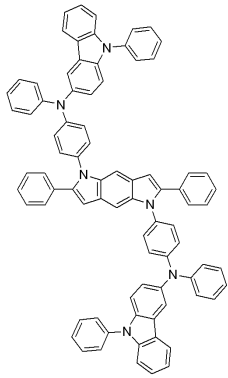


137

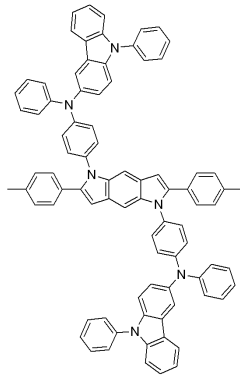


138

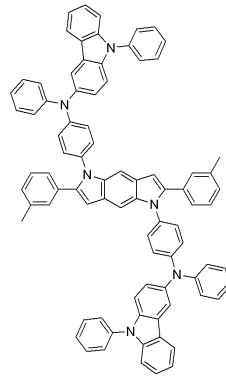
[0047]



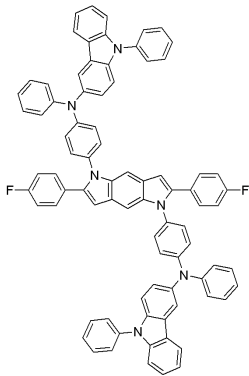
139



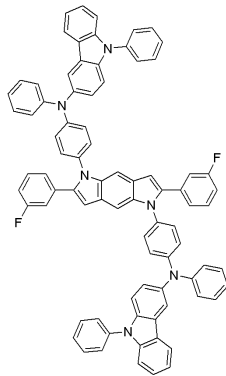
140



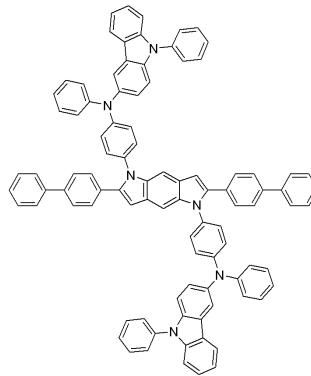
141



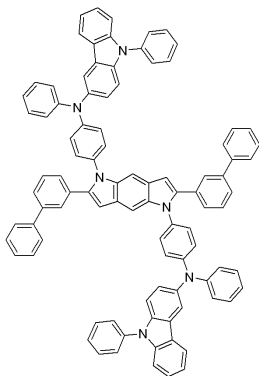
142



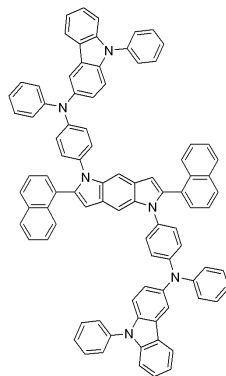
143



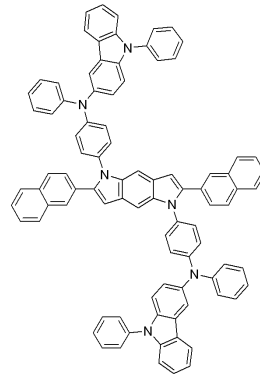
144



145

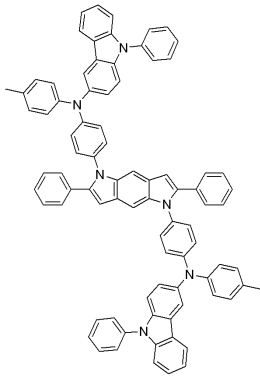


146

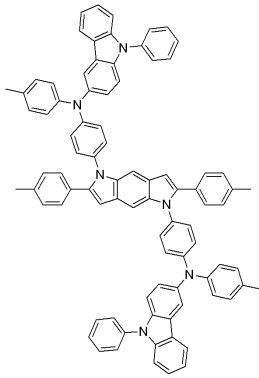


147

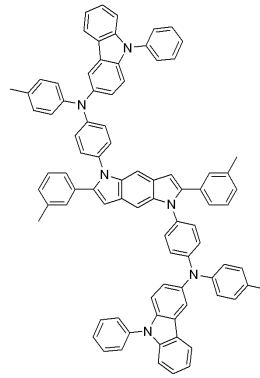
[0048]



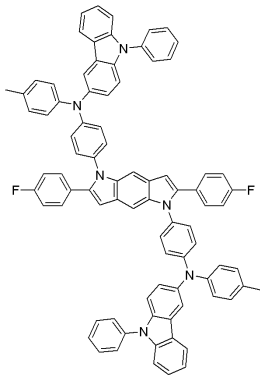
148



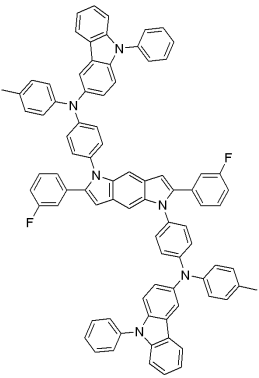
149



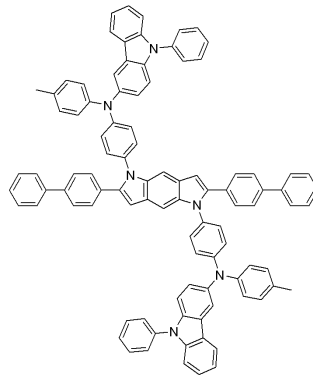
150



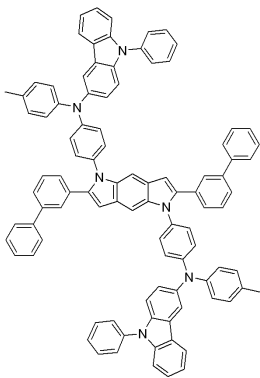
151



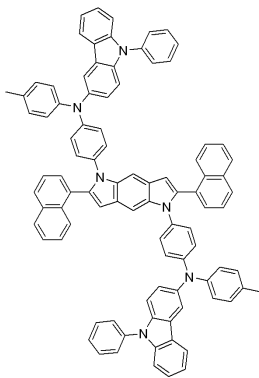
152



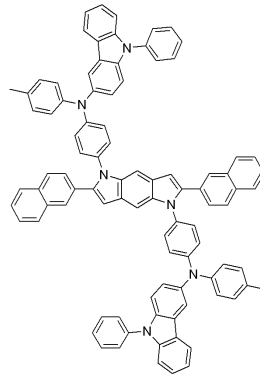
153



154

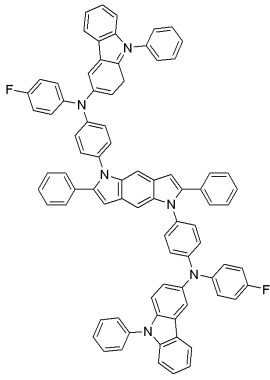


155

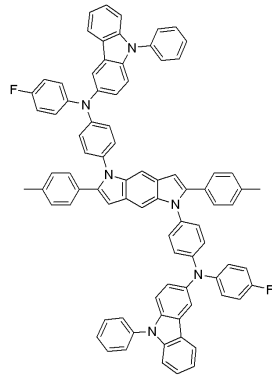


156

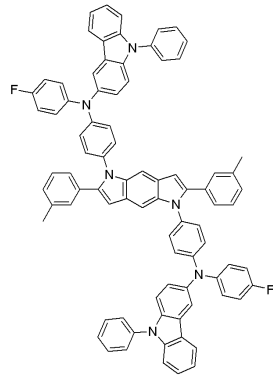
[0049]



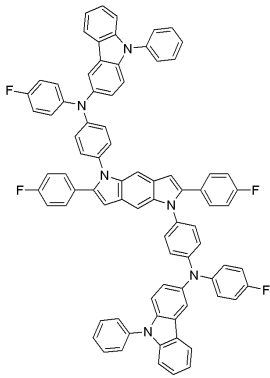
157



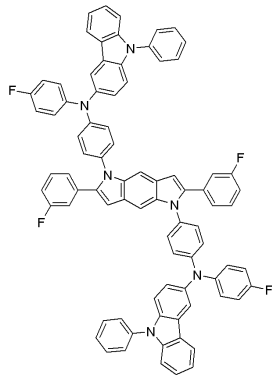
158



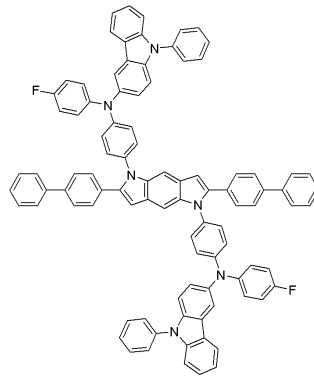
159



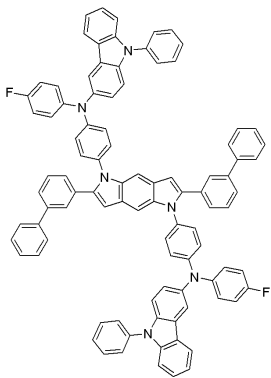
160



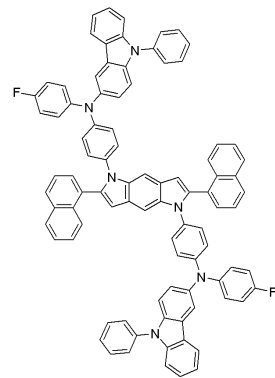
161



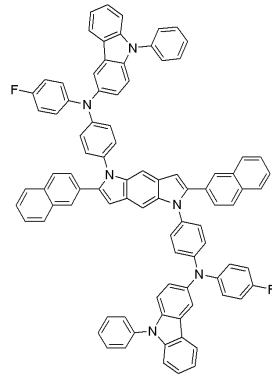
162



163

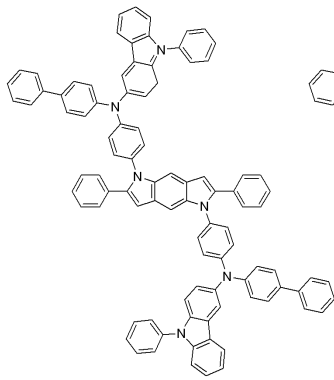


164

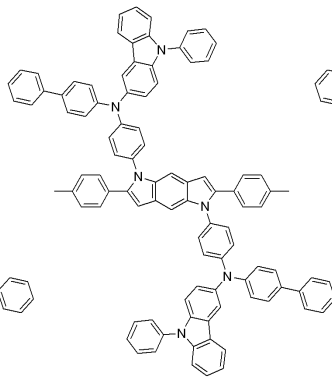


165

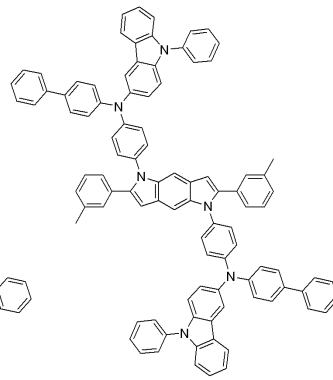
[0050]



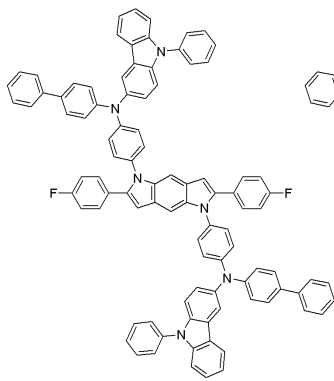
166



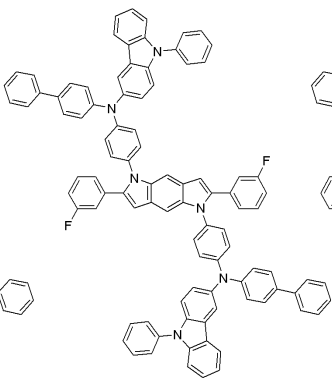
167



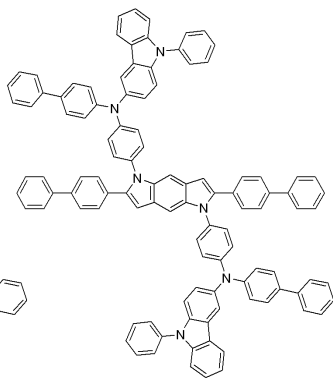
168



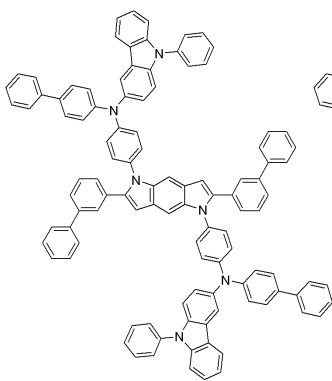
169



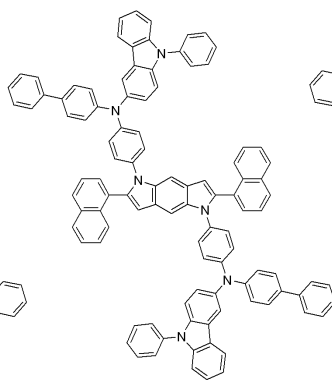
170



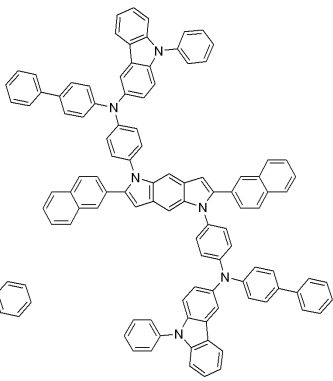
171



172

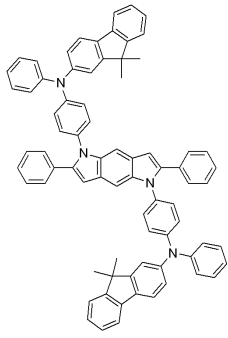


173

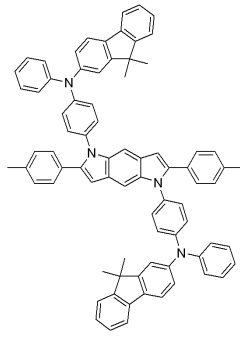


174

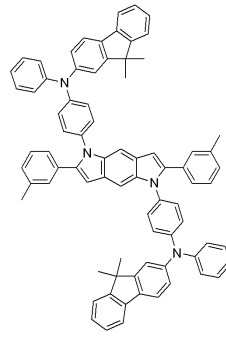
[0051]



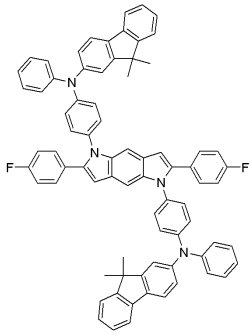
175



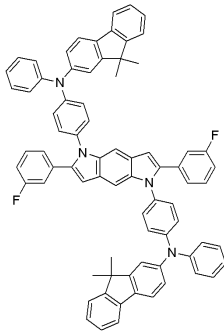
176



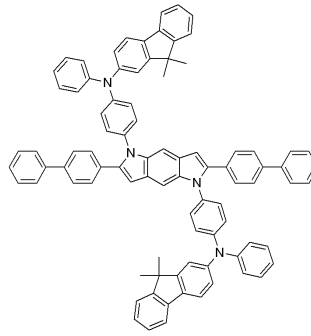
177



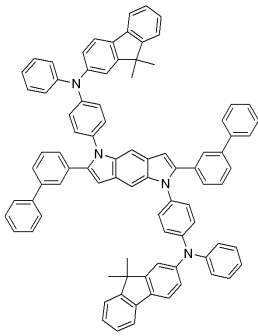
178



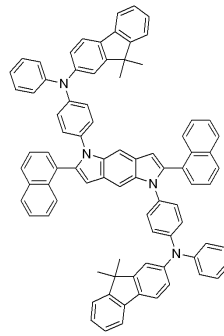
179



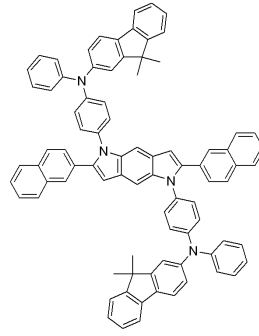
180



181



182



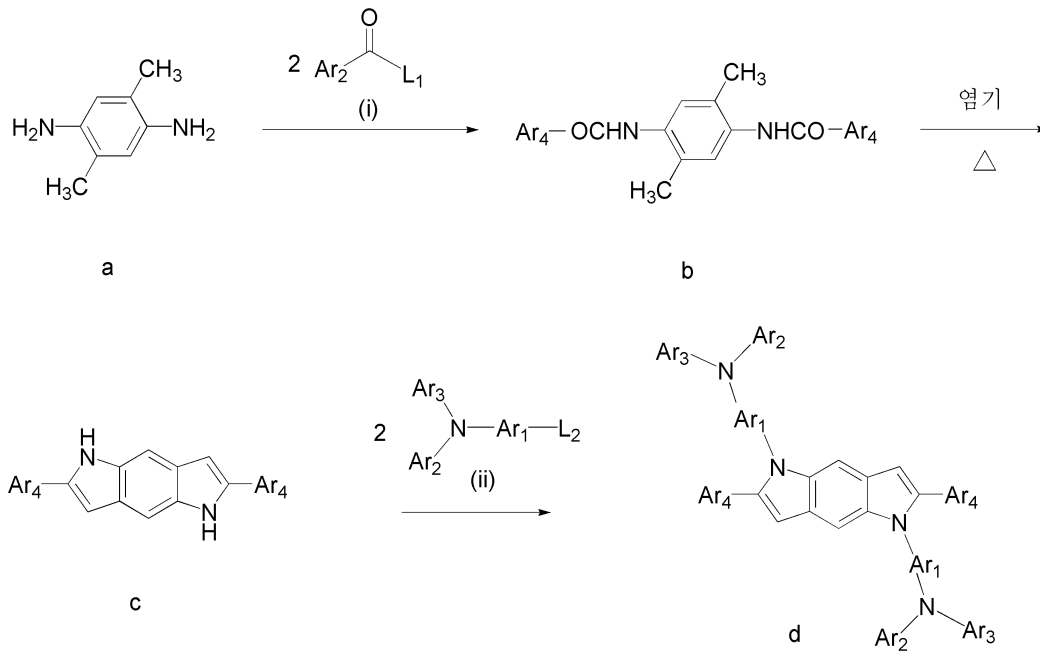
183

[0052]

[0053]

이하, 본 발명에 따른 헤테로고리 화합물의 제조 방법에 대하여 구체적으로 하기 반응식 1의 예를 들어 설명하나, 이는 본 발명의 헤테로고리 화합물을 제조하기 위한 일 예일 뿐, 그 제조가 반응식 1의 방법에 한정되지 않음은 물론이다.

[0054] [반응식 1]



[0055]

[0056]

먼저, 5-디메틸-1,4-페닐렌디아민 (a) 및 (i)의 화합물을 반응시킴으로써 중간체 (b)를 제조한다. 상기 화합물 (i)에 있어서 L₁은 이탈기로서 예를 들어, 클로로, 브로모 또는 안하이드라이드에서 선택될 수 있다. 그런 다음 얻어진 중간체 (b)를 염기의 존재하에서 고온 고압에서 고리화 반응을 수행하여 중간체 (c)를 제조한다. 이어서 화합물 (ii)를 적절한 촉매의 존재하에서 반응함으로써 최종적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 (d)를 얻을 수 있다. 한편 상기식에서 Ar₁ 와 Ar₃ 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0057]

본 발명을 따르는 유기 발광 전계 발광 장치는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 적어도 유기막을 포함하되, 상기 유기막이 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다.

[0058]

본 발명을 따르는 유기 전계 발광 장치의 구조는 매우 다양하다. 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 함유하는 상기 유기막은 정공주입층, 정공수송층 또는 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막일 수 있으며 바람직하게는 정공주입층이다.

[0059]

본 발명의 유기 전계 발광 장치는 도 1에 도시된 애노드(Anode), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(Cathode) 구조의 배면 발광 유기 전계 발광 장치뿐만 아니라, 전면 발광 장치 등 다양한 구조의 유기 전계 발광 장치의 구조가 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

[0060]

상기 화학식 1의 화합물들은 정공주입 특성 및 정공수송 특성이 우수하여 정공관련층 재료, 특히 정공주입층 재료로서 유용하며, 이밖에 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 소자의 호스트 재료로서 사용될 수 있다. 상기 화학식 1을 이를 이용한 유기 전계 발광 장치는 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 특성을 갖는다.

[0061]

이하, 본 발명을 따르는 유기 전계 발광 장치의 제조 방법을 도 1에 도시된 유기 전계 발광 장치를 참조하여 설명한다.

[0062]

먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드(Anode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전계 발광 장치에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 제1전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0063]

다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

- [0064] 상기 정공주입층 재료로는 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 사용할 수 있으며, 기타 정공주입층 재료로서 사용되는 공지의 물질이 선택될 수 있다. 공지의 물질로서, 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.
- [0065] 상기 정공주입층은 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여, 형성할 수 있다.
- [0066] 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 50 내지 500°C, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5 μ m 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0067] 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80°C 내지 200°C의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0068] 정공수송층 역시 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있으며, 진공증착법 및 스펀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위 중에서 선택된다.
- [0069] 상기 정공수송층 재료는 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 사용할 수 있으며, 또한 정공수송층 재료로 사용되는 공지의 물질이 선택될 수 있다. 공지의 물질로서, 예를 들면, 공지의 N-페닐카르바졸, 폴리비닐 카르바졸 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다.
- [0070] 상기 정공주입층 및 정공수송층 상부로는 각 컬러별 발광층을 형성할 수 있다. 상기 발광층 재료는 특별히 제한되지 않으며 공지의 재료, 공지의 호스트 재료 및 도펀트 재료 중에서 임의로 선택된 물질을 발광층 재료로 사용할 수 있다. 특히, 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 소자의 호스트 재료의 경우, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 사용할 수도 있고, 또한 기타 공지의 물질을 사용할 수 있다.
- [0071] 적색 발광층에는 예를 들면, DCM1, DCM2, Eu(thenoyltrifluoroacetone)₃ (Eu(TTA)₃, 부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸 줄로리디-9-에닐)-4H-피란){butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran: DCJTb} 등이 사용될 수 있다. 한편, Alq₃에 DCJTb와 같은 도펀트를 도핑하거나, Alq₃와 루브렌을 공증착하고 도펀트를 도핑하여 형성할 수도 있으며, 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐 (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) (CBP)에 BTPIr 또는 RD 61과 같은 도펀트를 도핑할 수도 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다.
- [0072] 녹색 발광층에는 예를 들면, 쿠마린 6 (Coumarin 6), C545T, 퀴나크리돈(Quinacridone), Ir(ppy)₃ 등이 사용될 수 있다. 한편, CBP에 Ir(ppy)₃를 도펀트로 사용하거나, 호스트로서 Alq₃에 도펀트로서 쿠마린계 물질을 사용할 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다. 상기 쿠마린계 도펀트의 구체적인 예로서 C314S, C343S, C7, C7S, C6, C6S, C314T, C545T가 있다.
- [0073] 청색 발광층에는, 예를 들면, 옥사디아졸 다이머 염료 (oxadiazole dimer dyes(Bis-DAPOXP)), 스피로 화합물 (spiro compounds) (Spiro-DPVBi, Spiro-6P), 트리아릴아민 화합물 (triarylamine compounds), 비스(스티릴)아민 (bis(styryl) amine) (DPVBi, DSA), 화합물(A)Flpic, CzTT, Anthracene, TPB, PPCP, DST, TPA, OXD-4, BBOT, AZM-Zn, 나프탈렌 모이어티를 함유하고 있는 방향족 탄화수소 화합물인 BH-013X (이데미츠사) 등이 다양하게 사용될 수 있다. 한편, IDE140 (상품명, 이데미츠사 제품)에 도펀트로서 IDE105 (상품명, 이데미츠사 제품)를 사용할 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다.

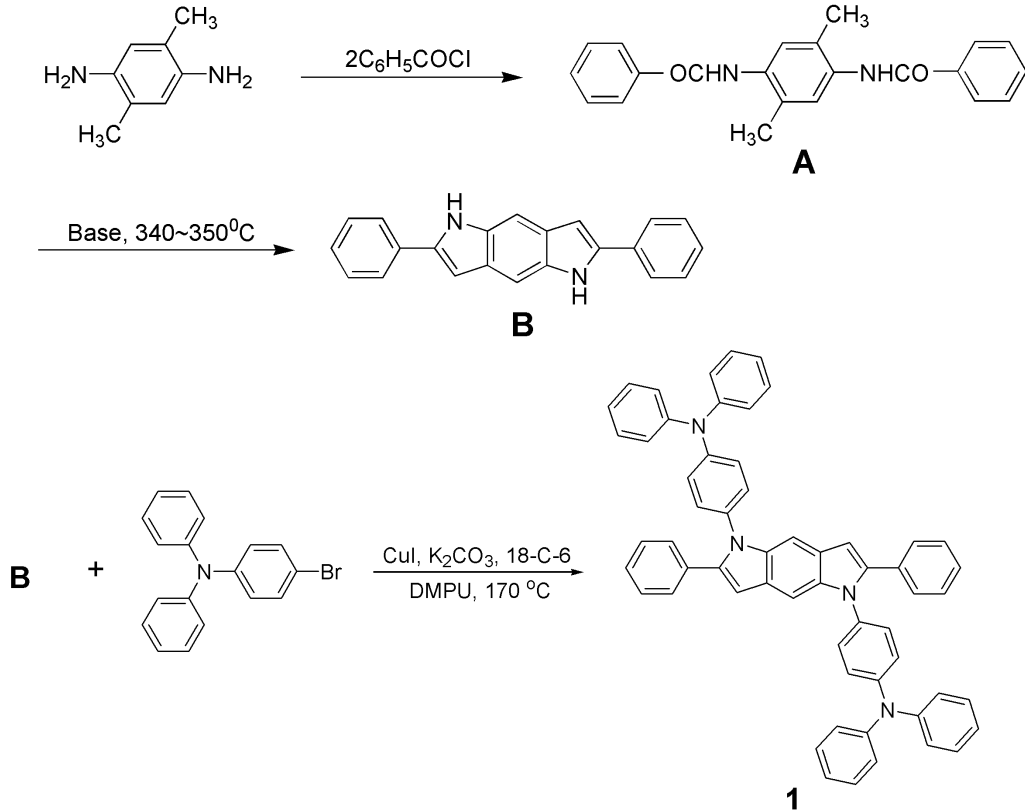
- [0074] 상기 발광층의 두께는 200Å 내지 500Å, 바람직하게는 300Å 내지 400Å인 것이 바람직하다. 한편, R, G, B 영역의 각각의 발광층들의 두께는 서로 동일하거나, 상이할 수 있다. 만약 발광층의 두께가 200Å 미만인 경우에는 수명이 감소하고, 500Å을 초과하는 경우에는 구동전압 상승폭이 높아져서 바람직하지 못하다.
- [0075] 발광층은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여, 형성할 수 있으며, 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의하여 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0076] 상기 발광층 위에 정공저지용 물질을 진공 증착, 또는 스퍼 코팅하여 정공저지층 (도시하지 않음)을 선택적으로 형성할 수 있다. 이때 사용하는 정공저지층용 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송 능력을 가지면서 발광 화합물 보다 높은 이온화 퍼텐셜을 가져야 하며 대표적으로 bis(2-methyl-8-quinolato)- (p-phenylphenolato)-aluminum (Balq), bathocuproine(BCP), tris(N-aryl benzimidazole)(TPBI)등이 사용된다.
- [0077] 정공저지층의 두께는 30Å 내지 60Å, 바람직하게는 40Å 내지 50Å인 것이 바람직하다. 정공저지층의 두께가 30Å 미만인 경우에는 정공저지 특성을 잘 구현하지 못하고, 50Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승될 수 있는 문제점이 있기 때문이다.
- [0078] 정공저지층은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여, 형성할 수 있으며, 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의하여 정공저지층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0079] 상기 발광층 또는 정공저지층 상부에 전자수송 물질을 진공 증착 또는 스퍼 코팅하여 전자수송층을 선택적으로 형성한다. 전자수송 물질은 특별히 제한되지는 않으며 Alq3 등을 이용할 수 있다.
- [0080] 상기 전자수송층의 두께는 100Å 내지 400Å, 바람직하게는 250Å 내지 350Å일 수 있다. 상기 전자수송층(240)의 두께가 100Å 미만인 경우에는 전자수송 속도가 과도하여 전하균형이 깨질 수 있으며, 400Å를 초과하는 경우에는 구동전압이 상승될 수 있다는 문제점이 있기 때문이다.
- [0081] 전자수송층은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여, 형성할 수 있으며, 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의하여 전자수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0082] 상기 발광층, 정공저지층 또는 전자수송층 상부에 전자주입층(250)을 진공 증착법 또는 스퍼 코팅법을 이용하여 형성될 수 있다. 상기 전자주입층(250) 형성 재료로서는 BaF₂, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 전자주입층의 두께는 2Å 내지 10Å, 바람직하게는 2Å 내지 5Å일 수 있다. 이 중, 2Å 내지 4Å가 특히 적합한 두께이다. 상기 전자주입층의 두께가 2Å 미만인 경우에는 효과적인 전자주입층으로서 역할을 못할 수 있고, 상기 전자주입층의 두께가 10Å 초과하는 경우에는 구동전압이 높아질 수 있다는 문제점이 있기 때문이다.
- [0084] 상기 전자주입층은 진공증착법, 스퍼코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여, 형성할 수 있으며, 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의하여 전자주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0085] 이어서, 상기 전자주입층 상부에 제2전극용 물질을 증착하여 제2전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 장치가 완성된다.
- [0086] 상기 제2전극용 물질로는 도전성이 우수한 투명한 금속 산화물인 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO)등이 사용될 수 있다. 또는, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), 칼슘(Ca)-알루미늄(Al) 등을 박막으로 형성함으로써 반사형 전극, 반투명 전극, 또는 투명 전극으로 다양하게 형성할 수 있다. 상기 제2전극을 이루는 물질은 상기 예시된 금속 및 금속의 조합에 한정되는 것은 아님은 물론이다.
- [0087] 상기 제1전극 및 제2전극은 각각 애노드 및 캐소드로서의 역할을 할 수 있으며, 그 반대도 물론 가능하다.
- [0088] 이하에서, 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물의 합성에 및 유기 전계 발광 장치의 제조에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0089] <실시예>

[0090] **합성예 1: 화합물 1의 제조**

[0091] 하기 화학 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 1을 합성하였다:

[0092] [반응식 2]



[0093]

[0094] (1) 중간체 A의 합성

[0095] 2,5-디메틸-1,4-페닐렌디아민 10g(73.4mmol)을 디클로로메탄 50ml에 녹인 후 트리에틸아민 25ml를 첨가하였다. 결과의 반응 용액을 얼음 베스(ice bath) 하에서 냉각시키고, 여기에 벤조일 클로라이드 17ml(0.147mol)를 적하하고 30°C에서 1 시간 교반하였다. 결과의 반응 용액에서 용매를 제거하고 DMF에서 재결정하였다. 얻어진 결정을 아세톤으로 세척하면서 여과하여 중간체 A를 흰색 고체로서 23.4g 얻었다(수율 93%).

[0096] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.15 (s, 2H), 7.95-7.41 (m, 10H), 7.29 (s, 2H) 2.28 (s, 6H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 165.2, 134.4, 133.5, 131.9, 128.6, 127.5, 126.3, 121.2, 13.8.

[0097] (2) 중간체 B의 합성

[0098] 중간체 A 4.5g (12mmol)과 포타슘 t-부톡사이드 13.5g(120mmol)을 충분히 분쇄 교반한 혼합물을 고압반응기 (autoclave)에 넣고, 340~350°C, 5MPa에서 2 시간 반응시켰다. 상기 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 상온으로 식히고, 생성된 타르상을 분쇄, 중화시킨 후 증류수로 세척하면서 여과하고 건조시켰다. 얻어진 조생성물을 속 실텀(soxhlet) 장치에서 아세톤을 사용하여 2 일간 정제하여 중간체 B를 흰색 고체로서 0.94g 얻었다(수율 21%).

[0099] ¹H NMR (DMSO-d₆, 400MHz) δ (ppm) 11.0, (s, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.44 (t, 6H), 7.27 (t, 2H), 6.89 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 100MHz) δ (ppm) 137.9, 134.6, 132.6, 128.7, 127.0, 126.9, 124.7, 99.3, 97.8.

[0100] (3) 화합물 1의 합성

[0101] 중간체 B 3.08g(10mmol)과 4-브로모트리페닐아민 9.73g(30mmol)을 DMPU(1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-

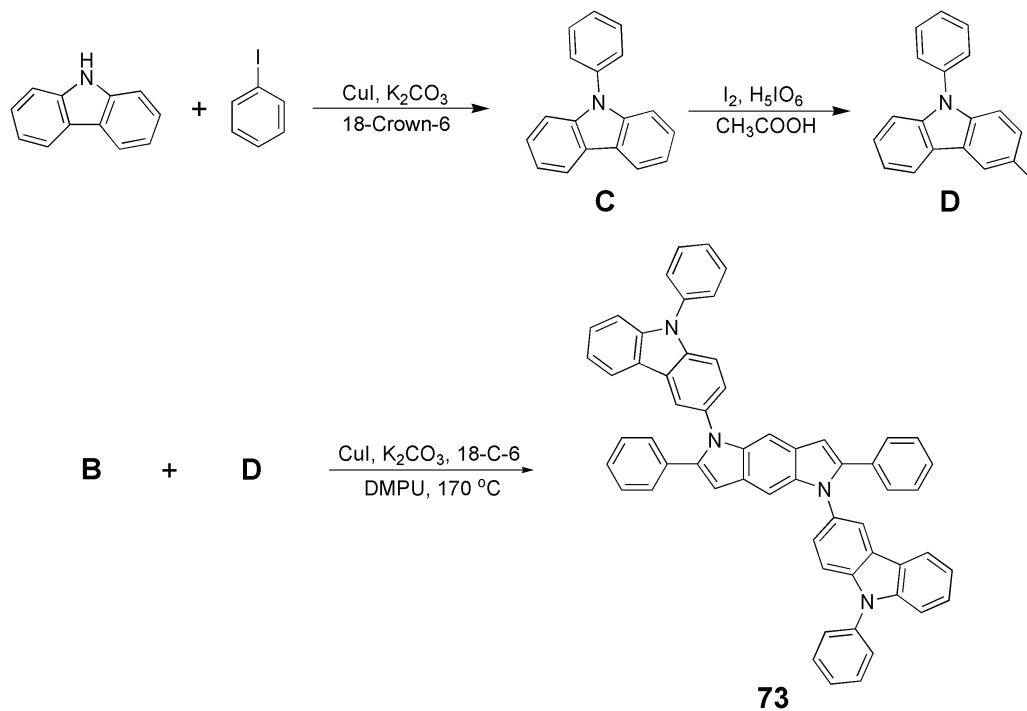
(1H)-pyrimidinone) 50ml에 넣은 후, 여기에 CuI 0.761g(4mmol), 탄산칼륨(K₂CO₃) 11.057g(80mmol), 18-크라운-6(18-Crown-6) 0.1g(4mmol)을 가하였다. 그리고 나서 170°C에서 20 시간 교반한 후 상온으로 냉각하였다. 결과의 혼합 용액 중 용매를 감압증류하여 제거하고, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄 100ml를 가하여 녹인 후 물을 가하여 수회 세척하였다. 결과의 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 조생성물(crude product)을 얻고, 이를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 1을 고체로서 3.74g 얻었다(수율 47%).

[0102] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 400MHz) δ (ppm) 7.91 (d, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.38-7.08 (m, 38H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100MHz) δ (ppm) 129.7, 129.3, 129.0, 128.6, 127.2, 126.4, 125.2, 124.5, 124.1, 123.5, 123.1, 122.2, 103.2, 100.4, 99.3, 98.3.

[0103] **합성예 2. 화합물 73의 제조**

[0104] **하기 화학 반응식 3의 반응 경로를 거쳐 화합물 73을 합성하였다:**

[0105] **[반응식 3]**



[0106]

(1) 중간체 C의 합성

[0107]

[0108] 카바졸 16.7g(100mmol), 요오도벤젠 26.5g(130mmol), CuI 1.9g(10mmol), 탄산칼륨(K₂CO₃) 138g(1mol), 및 18-크라운-6(18-crown-6) 530mg(2mmol)을 DMPU (1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-(1H)-pyrimidinone) 500ml에 녹인 후 170°C에서 8 시간 동안 가열하였다. 반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 상온으로 식히고, 고체물질을 여과하여 여과액에 암모니아수 소량을 첨가한 후 디에틸에테르 300ml 로 3회 세척하였다. 결과의 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압 건조하여 조생성물을 얻고, 이를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 C를 흰색 고체로서 22g 얻었다(수율 90%).

[0109] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 2H), 7.58-7.53 (m, 4H), 7.46-7.42 (m, 1H), 7.38 (d, 4H), 7.30-7.26 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 141.0, 137.9, 130.0, 127.5, 127.3, 126.0, 123.5, 120.4, 120.0, 109.9.

[0110] (2) 중간체 D의 합성

[0111] 중간체 C 2.433g(10mmol)을 80% 아세트산 100ml에 넣은 후, 여기에 요오드(I₂) 1.357g(5.35mmol)과 오르토-페리

오디닉산(H₅IO₆) 0.333g(1.46mmol)을 고체상태에서 가한 후, 질소분위기에서 80℃, 2 시간 교반하였다.

[0112] 반응 종료 후, 디에틸에테르 50ml로 3회 추출하였다. 유기층을 모아 마그네슘 설페이트로 건조하고, 용매를 증발하여 얻어진 조생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 D를 흰색 고체로서 3.23g 얻었다(수율 87%).

[0113] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 8.43 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.61-7.75 (m, 2H), 7.51-7.43 (m, 3H), 7.41-7.35 (m, 2H), 7.27 (dd, 1H), 7.14 (d, 1H)

[0114] (3) 화합물 73의 합성

[0115] 중간체 B 3.08g (10mmol)과 중간체 D 11.1g (30mmol)을 DMPU 50ml에 넣은 후, 여기에 CuI 0.761g(4mmol), 탄산칼륨(K₂CO₃)11.057g(80mmol), 18-크라운-6 0.1g(4mmol)을 가하였다. 그리고 나서 170°C에서 20 시간 교반한 후 상온으로 냉각하고 용매를 감압증류하여 제거하였다. 결과의 잔류물을 디클로로메탄 100ml로 녹인 후, 물을 가하여 수회 세척하였다. 결과의 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후, 이를 감압 건조하여 조생성물을 얻고, 이를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 분리정제하여 화합물 73을 연노란색 고체로서 3.32g 얻었다(수율 42%).

[0116] ¹H NMR (CD₂Cl₂, 400MHz) δ (ppm) 8.22 (d, 2H), 7.70 (d, 4H), 7.68-6.81 (m, 32H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 100MHz) δ (ppm) 130.4, 129.6, 128.9, 128.7, 128.5, 128.3, 128.0, 127.2, 127.0, 126.8, 126.2, 125.1, 124.6, 124.2, 123.8, 121.8, 121.2, 120.5, 120.1, 110.4, 110.1, 103.2, 99.5, 98.5, 98.2

[0117] **실시예 1. 유기 전계 발광 장치의 제작**

[0118] 애노드로서 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm × 50mm × 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0119] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 화합물 1을 진공 증착하여 600Å 두께로 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[0120] 상기 정공수송층 상부에 공지의 청색 형광 호스트인 IDE215 (이데미츠사)와 공지의 청색 형광 도펀트인 IDE118 (이데미츠사)을 중량비 98:2로 동시 증착하여 200Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

[0121] 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층으로 Alq₃를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 전자주입층으로 LiF를 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 장치를 제조하였다.

[0122] 얻어진 장치는 전류밀도 100mA/cm²에서 구동전압 6.95V, 발광 휘도 7,781cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.144, 0.241)이고 발광 효율은 7.78cd/A이었다.

[0123] **실시예 2. 유기 전계 발광 장치의 제작**

[0124] 정공주입층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 73을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 전계 발광 장치를 제작했다.

[0125] 얻어진 장치는 전류밀도 100mA/cm²에서 구동전압 7.82V, 발광 휘도 6,932cd/m²의 고휘도를 나타냈고, 색좌표는 (0.143, 0.242)이고 발광 효율은 6.93cd/A이었다.

[0126] **비교예 1. 유기 전계 발광 장치의 제작**

[0127] 정공주입층 형성시 상기 화합물 1 대신 4,4'-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민(이하, 2-TNATA)를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 전계 발광 장치를 제작했다.

[0128] 얻어진 장치는 전류밀도 100mA/cm²에서 구동전압 7.757V, 발광 휘도 6,219cd/m²를 나타냈고, 색좌표는 (0.145, 0.243)로 거의 동일했으며 발광효율은 6.22cd/A이었다.

[0129] 상기 실시예 1 및 2 및 비교예 1의 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0130]

	구동전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	발광 휘도 (cd/m ²)	발광 효율 (cd/A)	색좌표 (x, y)
실시예 1	6.95	100	7,781	7.78	0.144, 0.243
실시예 2	7.28	100	6,932	6.93	0.143, 0.242
비교예 1	7.75	100	6,219	6.22	0.143, 0.243

[0131]

본 발명에 의한 화학식 1의 구조를 가지는 화합물들을 공지의 물질인 2-TNATA와 비교한 결과, 모두가 2-TNATA 대비 동등 이상의 우수한 I-V-L 특성을 나타내었다. 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2 모두 효율이 향상된 고효율, 저전압, 고휘도의 특성을 나타냄을 알 수 있다. 한편, 실시예 1 및 실시예 2의 화합물은 비교예 1의 화합물보다 우수한 수명 특성을 나타내었다.

[0132]

본 발명에 의한 화학식 1의 구조를 가지는 화합물들을 정공주입층 형성재료로 유기전계발광장치에 사용한 결과, 우수한 정공주입 및 정공수송 능력을 바탕으로 한 저전압, 고효율, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 장치를 제작할 수 있었다. 이와 같이, 본 발명의 헤테로고리 화합물은 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로 유용하며, 이를 이용하여 고효율, 저전압, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 장치를 제작할 수 있다.

[0133]

상기한 실시예들은 예시적인 것에 불과한 것으로, 당해 기술분야의 통상을 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 하기의 특허청구범위에 기재된 발명의 기술적 사상에 의해 정해져야만 할 것이다.

도면

도면1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

专利名称(译)	杂环化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020100046124A	公开(公告)日	2010-05-06
申请号	KR1020100036846	申请日	2010-04-21
[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	HWANG SEOK HWAN 황석환 KIM YOUNG KOOK 김영국 KWAK YOON HYUN 박윤현 KO HEE JOO 고희주		
发明人	황석환 김영국 박윤현 고희주		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07D487/04		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088		
其他公开文献	KR100970399B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供下述通式(1)所示的杂环化合物,在该式中,C6-C16取代或未取代的亚芳基或亚杂芳基和;Ar2和Ar3各自独立地为6所取代的碳原子数至20的或未被取代的芳基取代的,碳原子数4~20的或无取代的杂芳基,或表示取代或未取代的通风是具有6至20个碳原子数稠合的环;Ar4中碳原子的取代或未取代的6~20的芳基,具有取代或未取代的芳基为6~20个碳原子氧基,具有4-20个碳原子的取代或未取代的杂芳基,或具有6-20个碳原子的取代或未取代的稠合多环基团;Ar1和Ar3,或Ar2和Ar3可以彼此连接以形成环。本发明它具有优良的电性能和电荷传输能力,红,绿,蓝,空穴注入材料,的杂环化合物作为空穴传输材料和/或适合的白色等所有颜色的荧光和磷光装置的发光材料是有用并可用于制造高效,低电压,高亮度,长寿命的有机电致发光器件。

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판