



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월20일
(11) 등록번호 10-1137385
(24) 등록일자 2012년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) C07D 403/10 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0080702
(22) 출원일자 2009년08월28일
심사청구일자 2009년08월28일
(65) 공개번호 10-2011-0023089
(43) 공개일자 2011년03월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090024431 A
KR100910150 B1

(73) 특허권자
삼성모바일디스플레이주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(72) 발명자
김영국
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
황석환
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

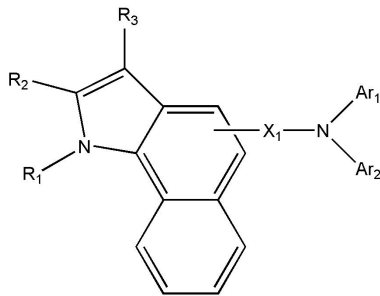
심사관 : 신창훈

(54) 발명의 명칭 **헤테로아릴아민 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자**

(57) 요약

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

[화학식 1]



상기식 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, X₁은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아틸렌기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아틸렌기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고, R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나낸다.

대표도 - 도1

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

곽윤현

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

정혜진

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

이중혁

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

임진오

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

이창호

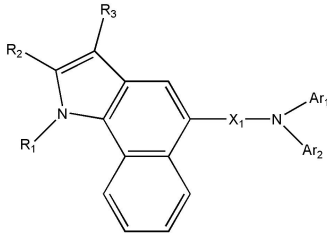
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

특허청구의 범위

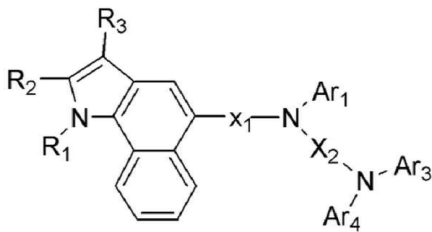
청구항 1

하기 화학식 2, 3, 5 또는 6으로 표시되는 화합물중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 헤테로 아릴 아민 화합물.

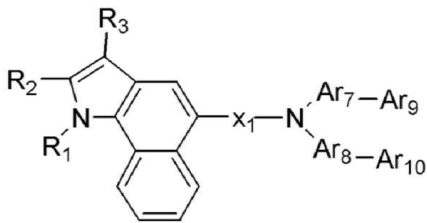
<화학식 2>



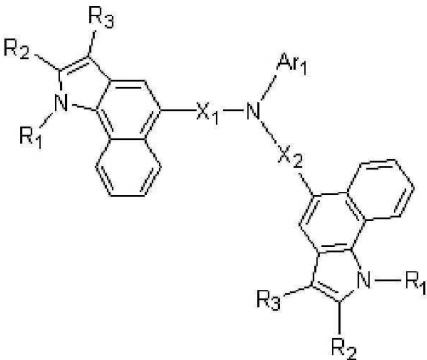
<화학식 3>



<화학식 5>



<화학식 6>



상기 화학식 2, 3, 5 또는 6에서 Ar₁ 내지 Ar₄, Ar₇ 내지 Ar₁₀은 서로 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기를 나타내고,

X₁ 및 X₂은 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 30의 헤테로아릴렌기 또는 탄소수 6 내지 30의 축합 다환기를 나타내고,

R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 탄소고리기, 탄소수 4 내지 60의 헤테로 아릴기, 탄소수 4 내지 60 헤

테로 고리기, 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고,

상기 아릴기, 헤테로아릴기, 축합 다환기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 알킬기, 알콕시기, 헤테로고리기중 하나 이상의 수소 원자는,

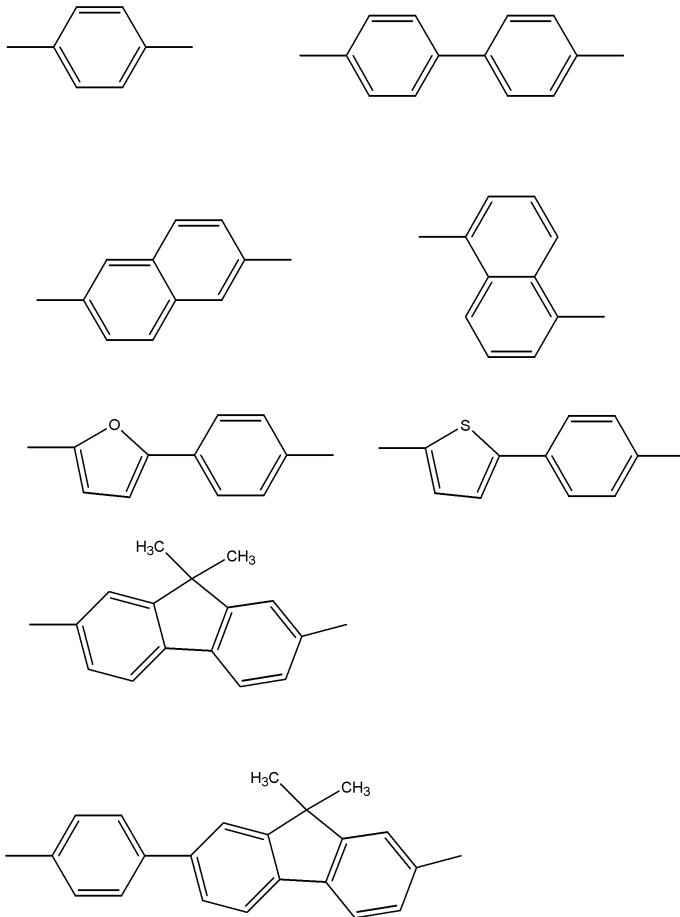
중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C10 알킬기, C1-C10 알콕시기, C2-C10 알케닐기, C2-C10 알키닐기, C6-C16 아릴기, 또는 C4-C16 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.

청구항 2

삭제

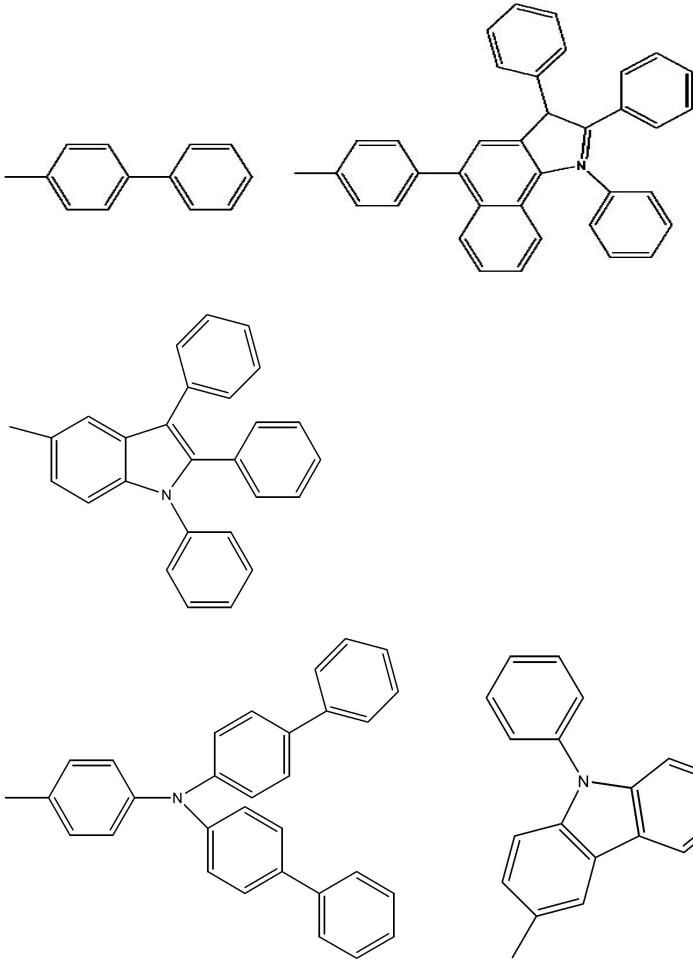
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 2, 3, 5 또는 6에서 X_1 및 X_2 가 하기 구조식으로 표시되는 2가의 유기 그룹인 것을 특징으로 하는 헤테로아릴아민 화합물.



청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 2, 3, 5 또는 6에서 Ar_1 내지 Ar_4 , Ar_7 내지 Ar_{10} 은 하기 구조식으로 표시되는 1가의 유기 그룹인 것을 특징으로 하는 헤테로아릴아민 화합물.

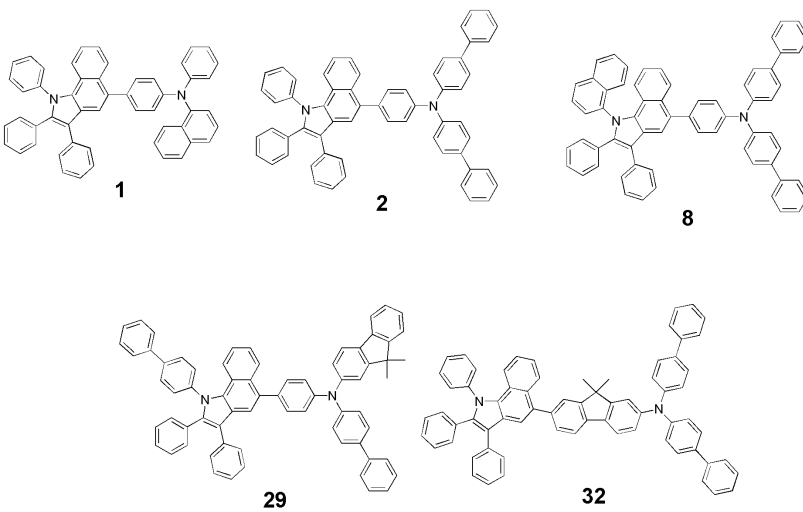


청구항 5

제1항에 있어서, 상기 화학식 2, 3, 5 또는 6에서 R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 페닐기, 4-플루오로페닐기, 나프탈렌기 또는 비페닐기인 것을 특징으로 하는 헤테로아릴아민 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식으로 표시되는 화합물중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로아릴아민 화합물.



청구항 7

제1전극, 제2전극 및 이들 사이에 개재된 유기막을 구비하는 유기 발광 소자에 있어서,
상기 유기막의 적어도 1층이 제1항, 제3항, 제4항, 제5항 또는 제6항중 어느 한 항의 헤테로아릴아민 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 유기막이,
정공주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 유기막이,
정공주입 및 정공수송을 동시에 갖는 단일막 또는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층이며,
상기 화학식 1의 헤테로아릴아민 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제7항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층, 정공수송층 및 발광층을 포함하며,
상기 정공주입층 또는 정공수송층이 상기 화학식 1의 헤테로아릴아민 화합물을 포함하며,
상기 발광층을 구성하는 녹색 발광층, 청색 발광층 및 흰색발광층중 적어도 하나의 발광층은 인광 화합물을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 유기막이 정공주입층, 정공수송층, 전자블록킹층, 발광층, 정공블록킹층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 16

삭제

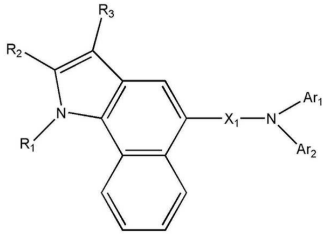
청구항 17

제7항의 유기 발광 소자를 구비하고,
상기 유기 발광 소자의 제1전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시 장치.

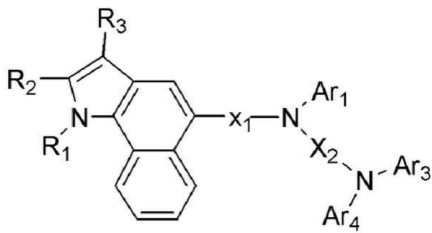
청구항 18

제7항에 있어서, 상기 유기 발광 소자의 한 층 또는 여러 층을 하기 화학식 2, 3, 5 또는 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 헤테로아릴아민 화합물을 사용한 습식공정으로 형성한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

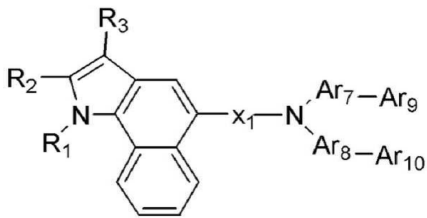
<화학식 2>



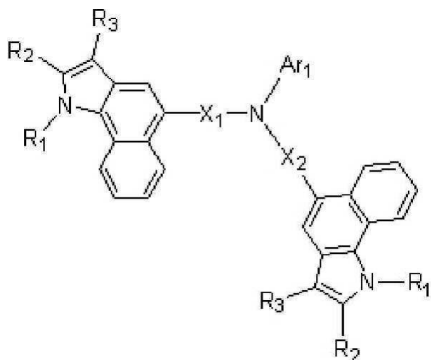
<화학식 3>



<화학식 5>



<화학식 6>



상기 화학식 2, 3, 5 또는 6에서 Ar₁ 내지 Ar₄, Ar₇ 내지 Ar₁₀은 서로 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기를 나타내고,

X₁ 및 X₂은 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 탄소수 4 내지 30의 헤테로아릴렌기 또는 탄소수 6 내지 30의 축합 다환기를 나타내고,

R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 탄소고리기, 탄소수 4 내지 60의 헤테로 아릴기, 탄소수 4 내지 60 헤테로 고리기, 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나타내고,

상기 아릴기, 헤테로아릴기, 축합 다환기, 아릴렌기, 헤테로아릴렌기, 알킬기, 알콕시기, 헤테로고리기중 하나 이상의 수소 원자는,

중수소 원자, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C10 알킬기, C1-C10 알콕시기, C2-C10 알케닐기, C2-C10 알키닐기, C6-C16 아릴기, 또는 C4-C16 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 헤테로아릴아민 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 갖고 있고 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료인 헤테로 고리를 포함한 아민 화합물과 이를 포함한 유기막을 채용한 유기 전계발광소자에 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/캐소드, 애노드/정공수송층/유기 발광층/전자수송층/캐소드 등의 구조를 갖는다.

[0003] 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 유기전계발광소자는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

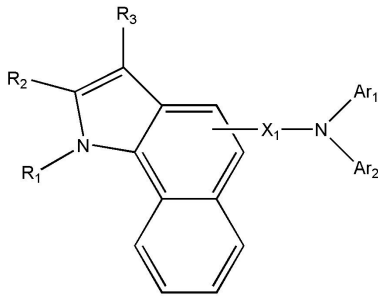
[0004] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료로서, 적색, 녹색, 청색, 백색 등의 모든 칼라의 형광 및 인광 유기 발광 소자에 적합한 유기막 형성 재료 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 유기막을 구비하여 보준시 및 구동시의 내구성이 우수하고, 고효율, 저전압 및 고휘도 특성을 나타내는 유기 발광 소자 및 이를 구비한 평판 표시 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로아릴아민 화합물을 제공한다.

[0007] [화학식 1]



[0008]

[0009] 상기식 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,

[0010] X₁은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,

[0011] R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기, 할로겐 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나낸다.

[0012] 본 발명의 다른 기술적 과제를 이루기 위하여,

[0013] 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이의 상기 헤테로아릴아민 화합물을 포함한 유기막을 구비한 발광소자를 제공한다.

[0014] 상기 유기막은 정공주입층, 정공수송층 또는 정공주입 및 정공수송을 동시에 갖는 단일막 또는 발광층일 수 있다.

[0015] 상기 본 발명의 또 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 상술한 바와 같이 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 제1 전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시 장치를 제공한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 과제는 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 한 층 또는 여러 층을 상술한 헤테로고리 화합물을 사용한 습식공정으로 형성한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자에 의하여 이루어진다.

[0017] 상기 유기 발광 소자의 한 층 또는 여러 층은, 상술한 헤테로고리 화합물을 사용한 습식공정으로 형성할 수 있다.

효 과

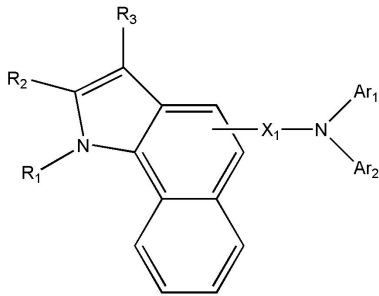
[0018] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아민 화합물은 전기적 특성 및 전하수송 능력이 우수하여 정공 주입 특성 및 정공 전달 특성이 우수한 정공주입재료 및/또는 정공수송 재료로서 유용할 뿐만 아니라 발광층 호스트 재료로서 사용될 수 있다.

[0019] 상기 화학식 1의 아민 화합물을 포함하는 유기막을 채용하면 효율, 구동전압, 휘도 및 수명 특성이 개선된 유기 발광 소자를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 제공하며, 이 화합물은 유기 발광 소자의 유기막 형성재료로 사용가능하다.

[0021] [화학식 1]



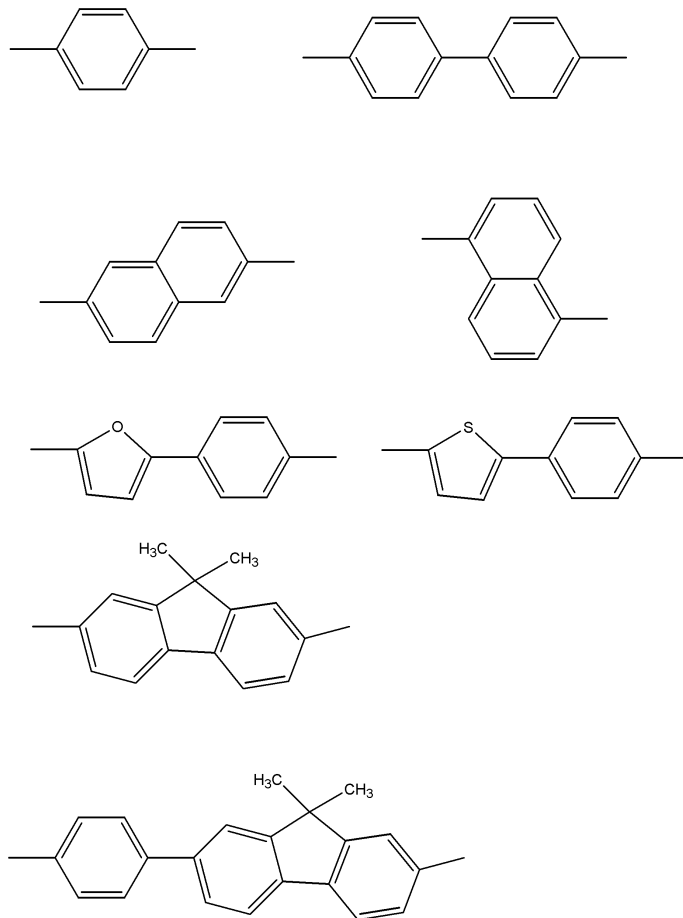
[0022]

[0023] 상기식 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,

[0024] X₁은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,

[0025] R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나낸다.

[0026] 상기 화학식 1에서 X₁은 링커(linker)로서, 이의 구체적인 예로서 하기 화학식으로 표시되는 2가의 유기 그룹이 사용될 수 있다.



[0027]

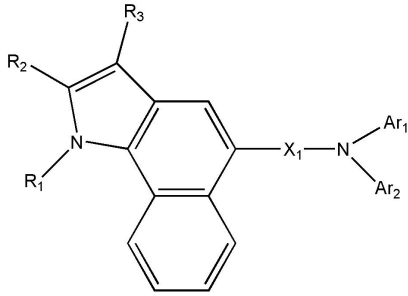
[0028] 상기 화학식 1에서 링커(linker)인 X₁이 인들의 페닐에 결합된 위치에 따라서 화학식 1의 화합물의 구체적인 적

용 분야가 상이해진다.

[0029] 상기 화학식 1의 아민 화합물은 보존시 및 구동시 내구성이 높고, 플루오렌기 등의 치환기를 도입하여 필름 상태의 분자막 상태가 개선되어 이를 유기막 형성재료로 이용하면 유기 발광 소자의 특성을 향상시킨다.

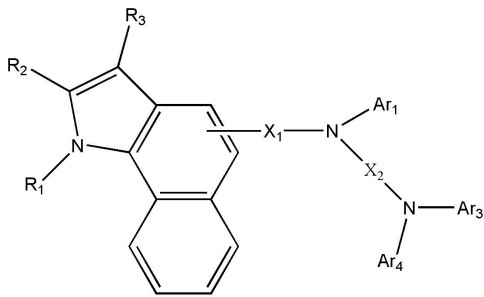
[0030] 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 아민 화합물은 하기 화학식 2 내지 6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0031] <화학식 2>



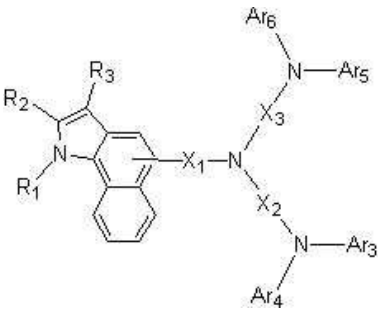
[0032]

[0033] <화학식 3>



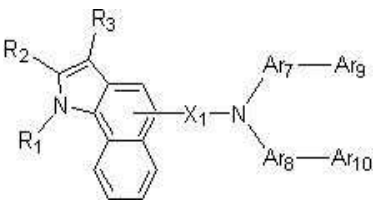
[0034]

[0035] <화학식 4>



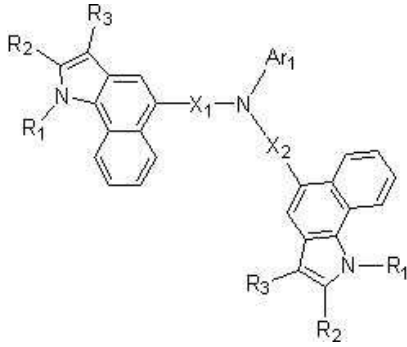
[0036]

[0037] <화학식 5>



[0038]

[0039] <화학식 6>



[0040]

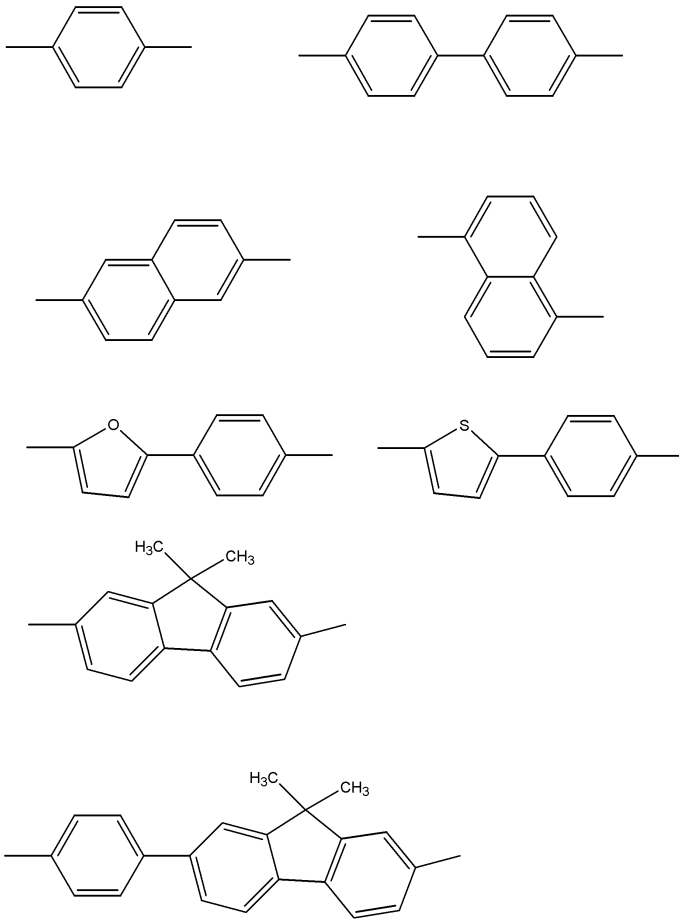
[0041] 상기식 중, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기, 또는 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,

[0042] X₁은 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기 또는 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 축합 다환기 등을 나타내고,

[0043] R₁, R₂, R₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 1 내지 50의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소수 6 내지 60의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 3 내지 50의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기, 탄소수 4 내지 60의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 탄소수 6 내지 60의 축합 다환기, 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록시기 또는 카르복실기를 나낸다.

[0044] 상기 화학식 1 내지 6에서 특히 화학식 2 내지 6에서 R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 아릴기이고, 구체적으로는 페닐기, 4-플루오로페닐기, 나프탈렌기 또는 비페닐기일 수 있다.

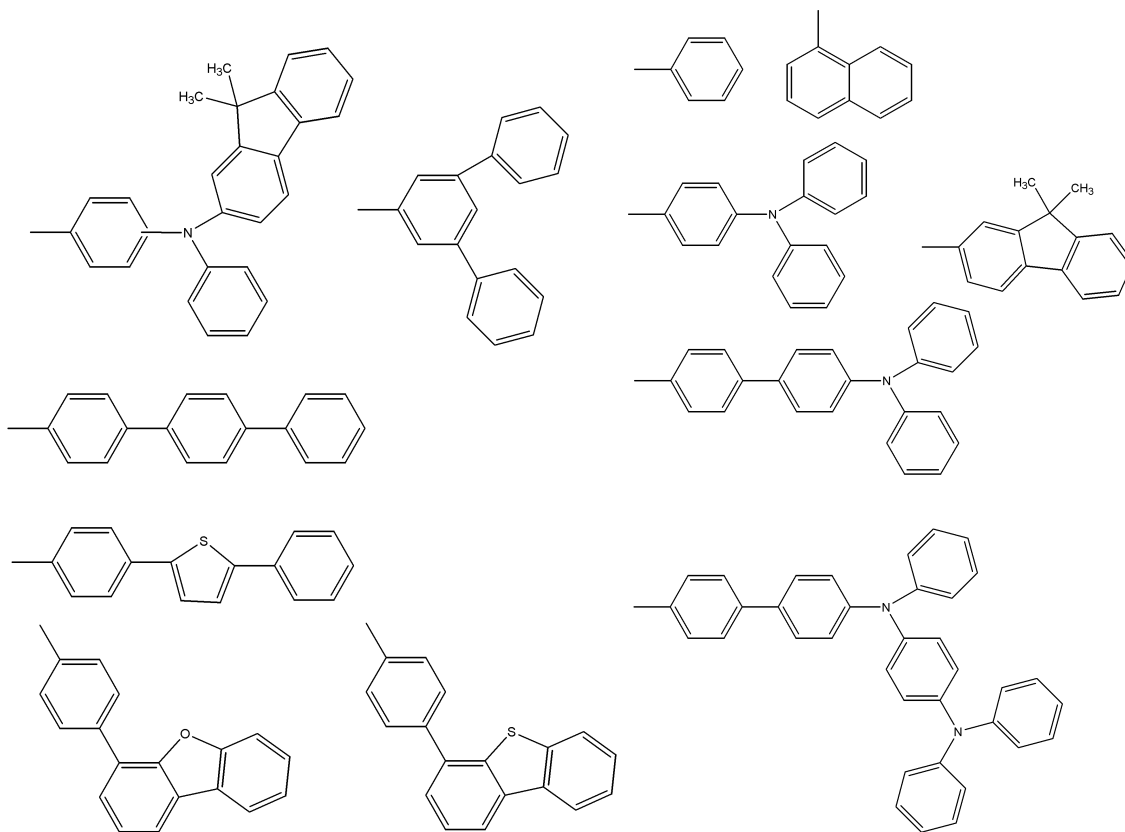
[0045] 상기 화학식 1 내지 6에서 특히 화학식 2 내지 6에서 X₁은 하기 구조식으로 표시되는 2개의 유기 그룹인 것이 바람직하다.



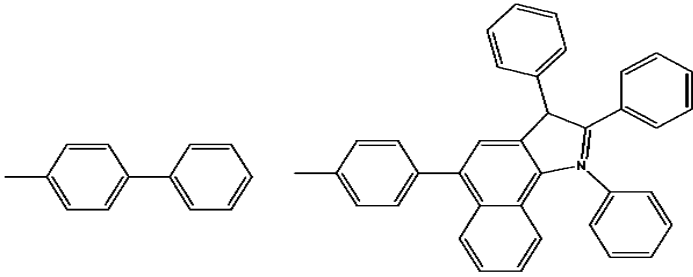
[0046]

[0047]

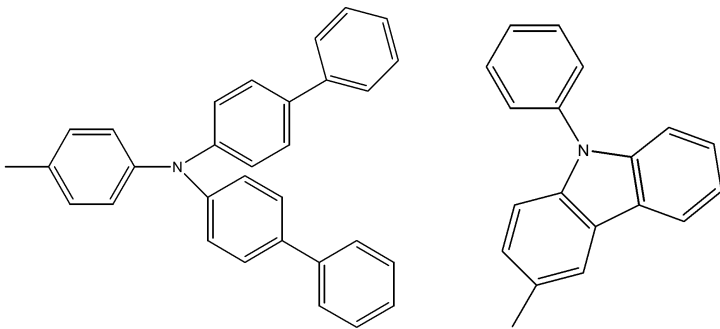
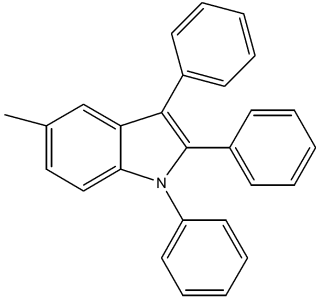
또한 상기 화학식 1 내지 6에서 특히 화학식 2 내지 6에서 Ar_1 , Ar_2 는 서로에 관계없이 하기 구조식으로 표시되는 1가의 유기 그룹일 수 있다.



[0048]



[0049]



[0050]

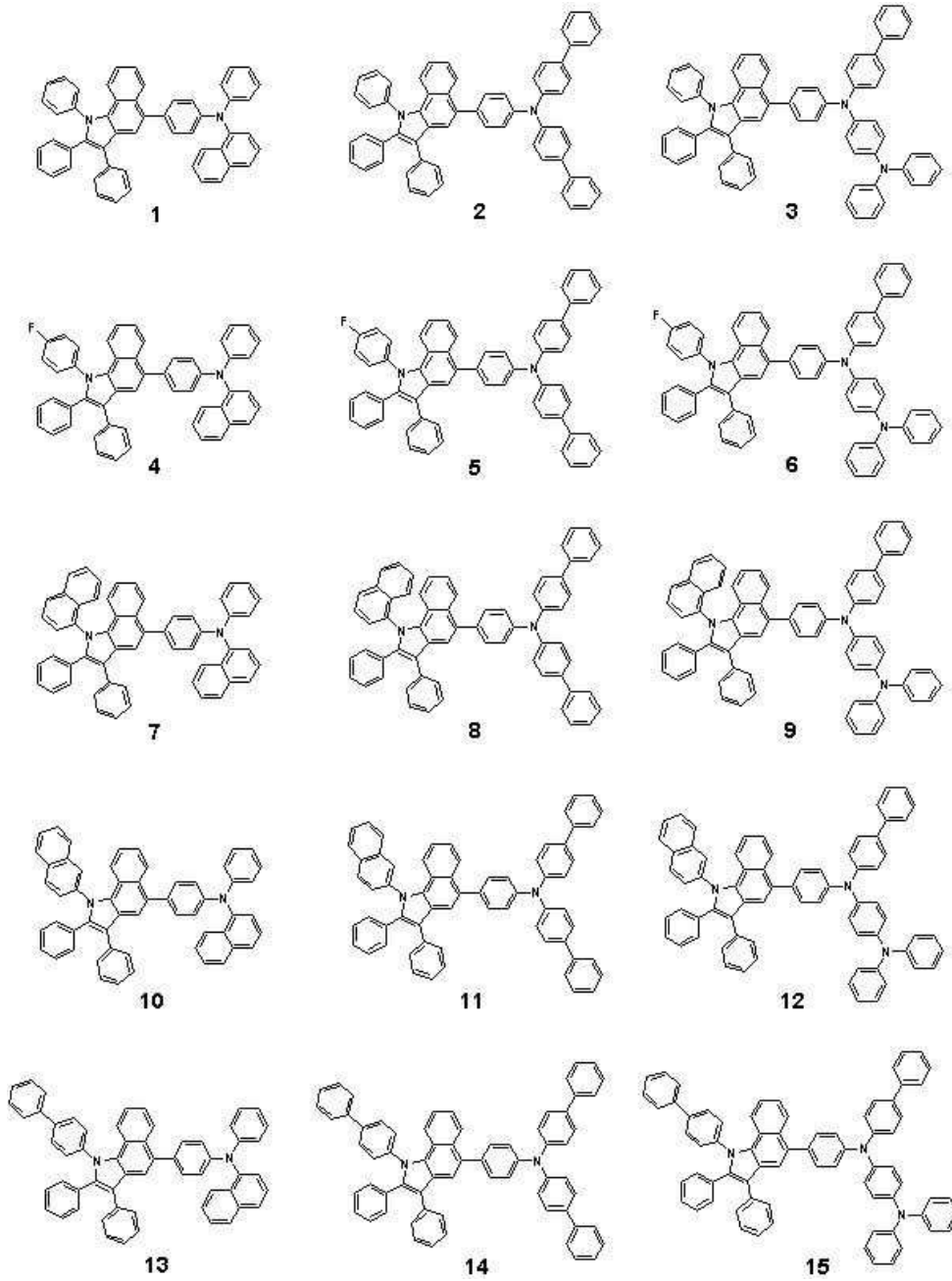
[0051]

상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물은 유기막 형성재료 특히 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로서의 기능을 가진다.

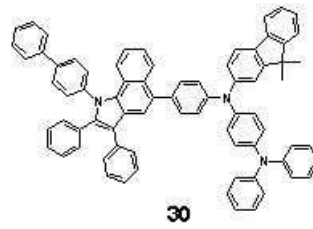
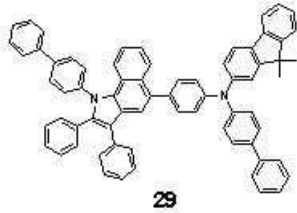
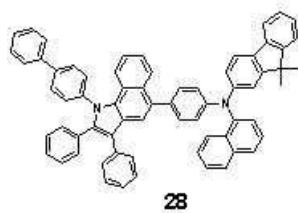
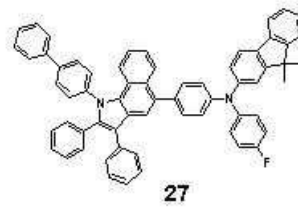
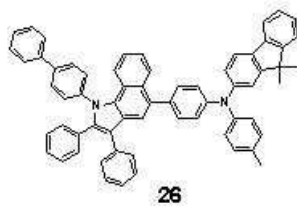
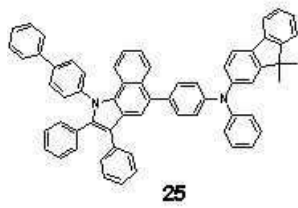
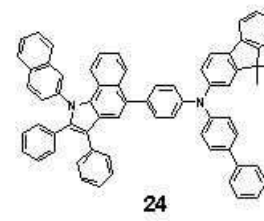
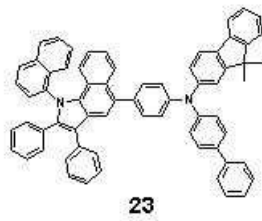
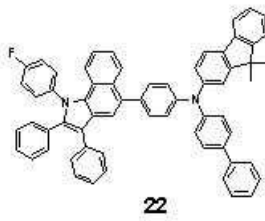
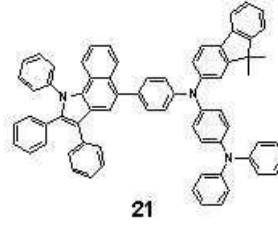
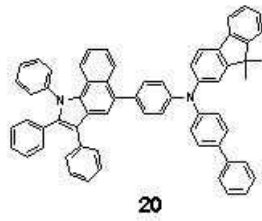
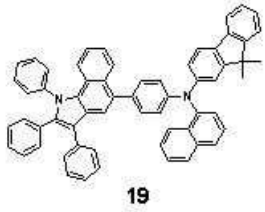
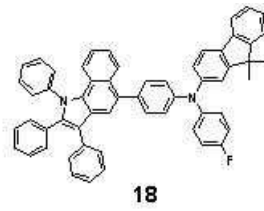
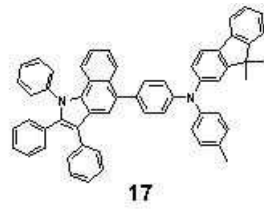
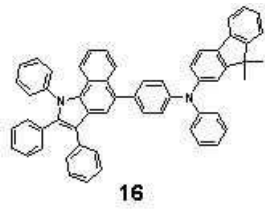
[0052]

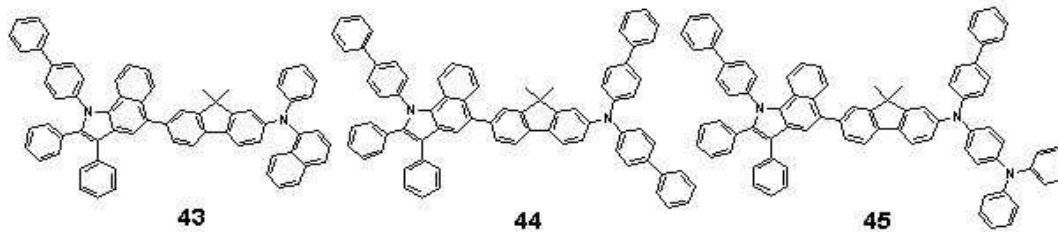
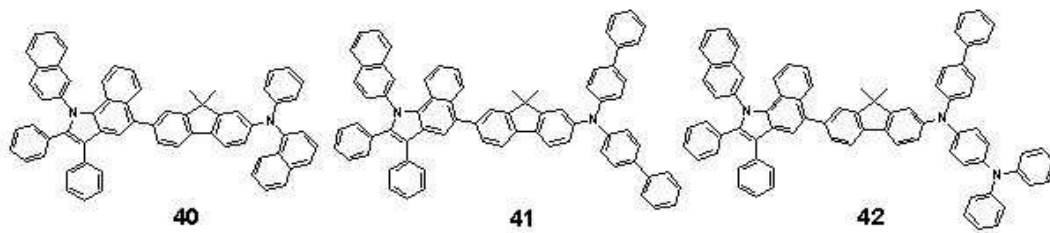
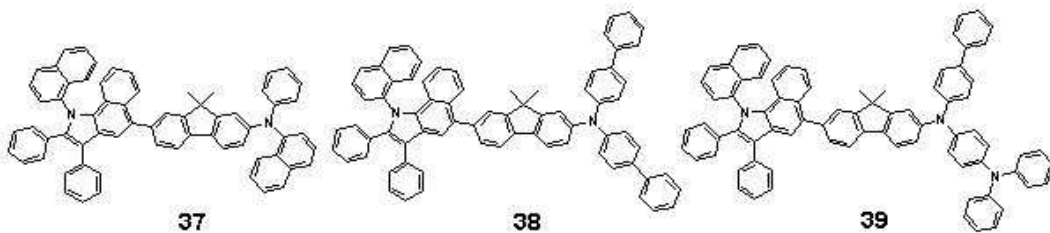
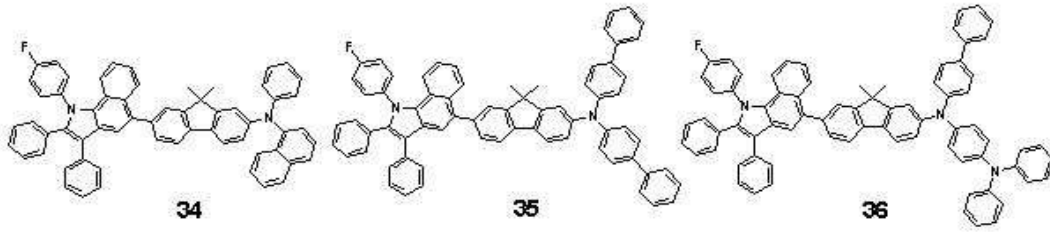
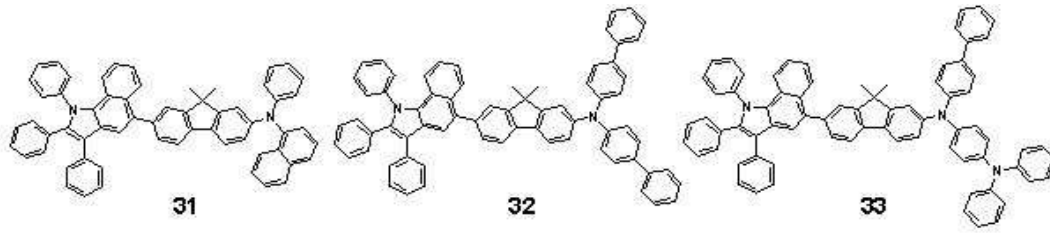
또한 화학식 1의 분자내 인돌기를 함유하는 화합물들은 인돌기의 도입으로 유리전이온도(Tg)나 용점이 높다. 따라서 전계 발광시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가된다. 이러한 아민 화합물을 이용하여 제조된 유기 전계 발광 소자는 보존시 및 구동시의 내구성이 높다.

[0053] 상기 화학식 1의 화합물의 예로서 하기 화합물을 들 수 있다.

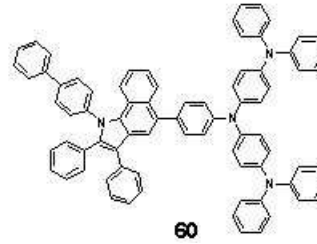
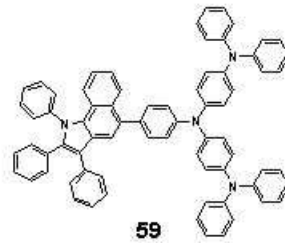
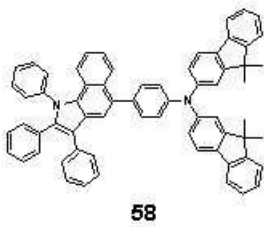
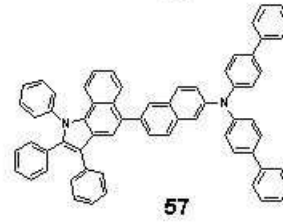
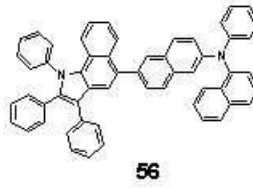
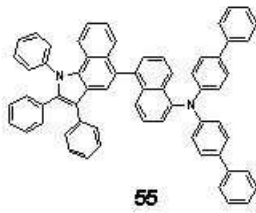
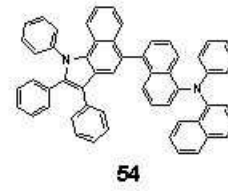
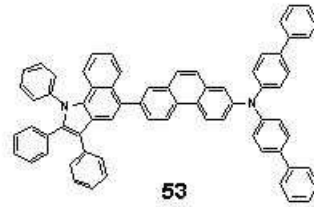
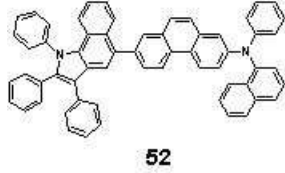
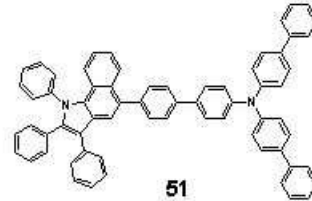
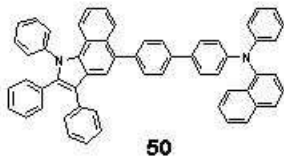
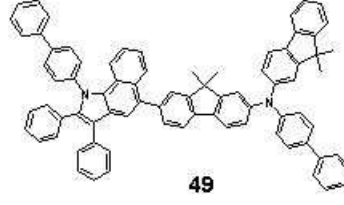
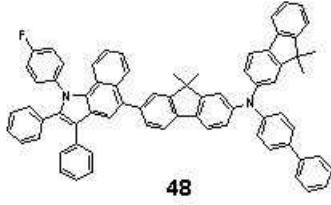
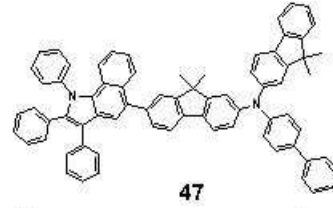
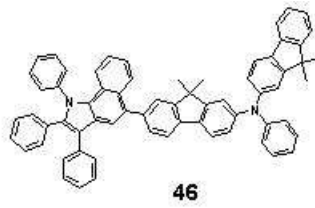


[0054]

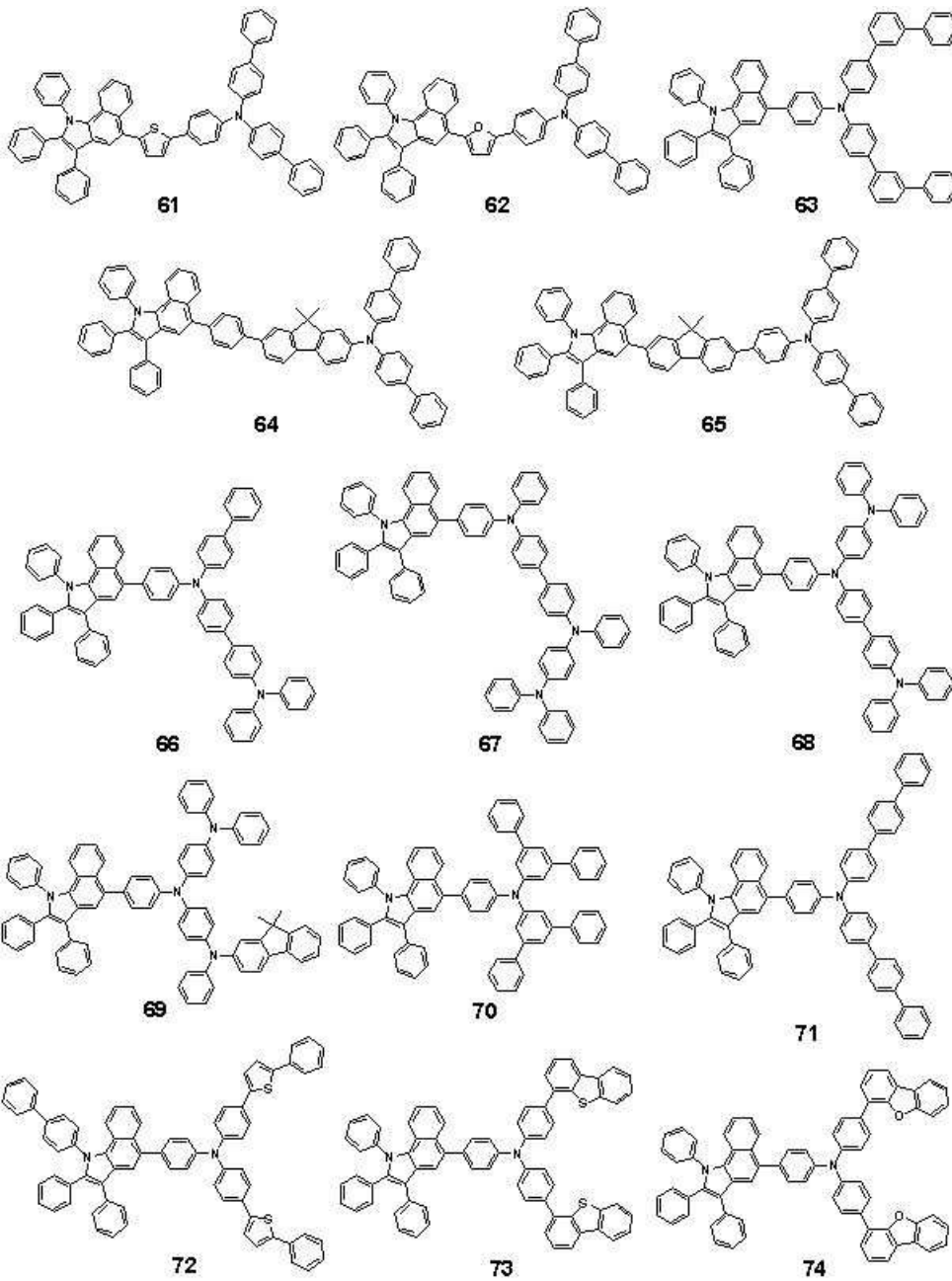




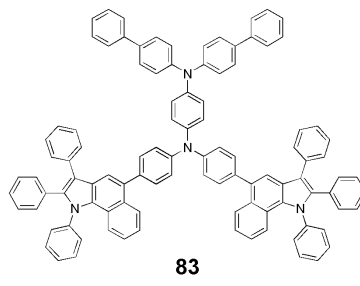
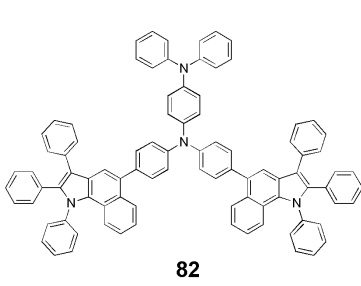
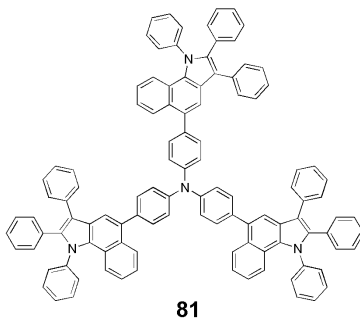
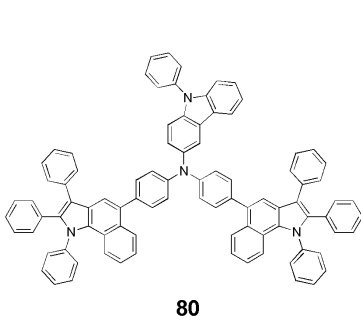
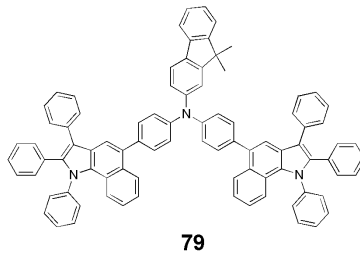
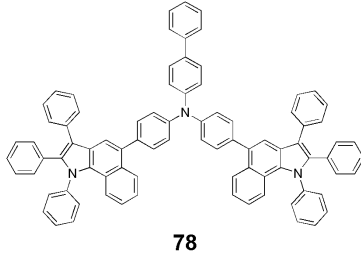
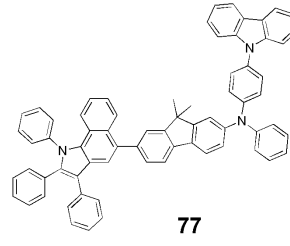
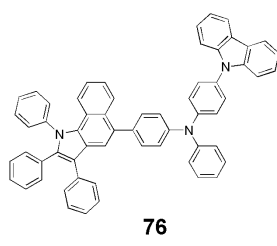
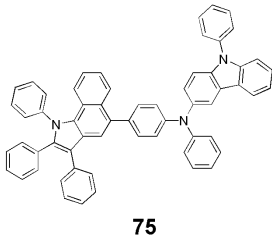
[0055]



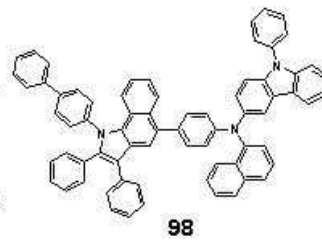
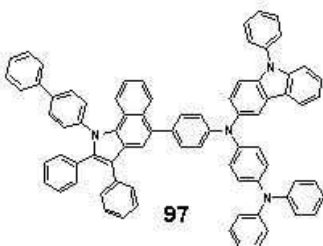
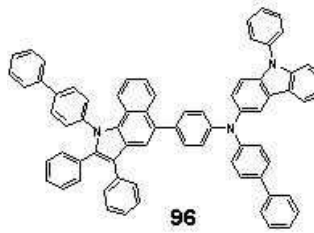
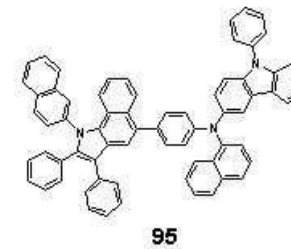
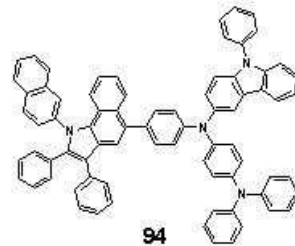
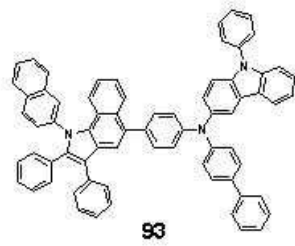
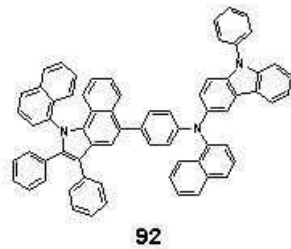
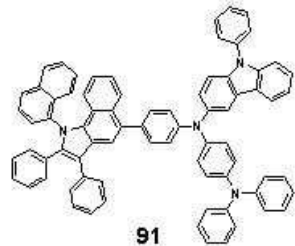
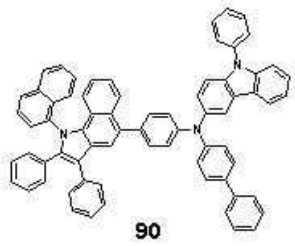
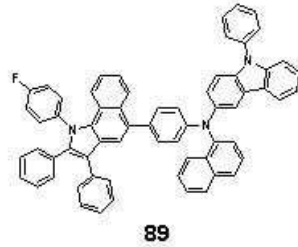
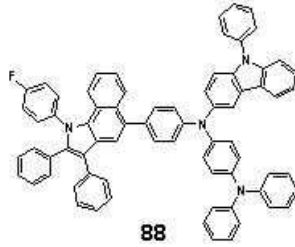
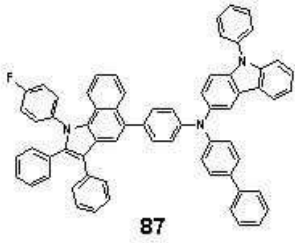
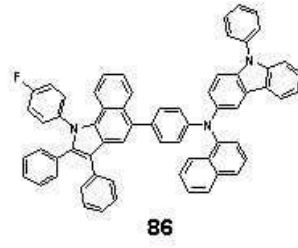
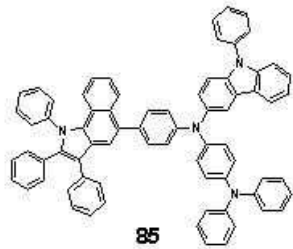
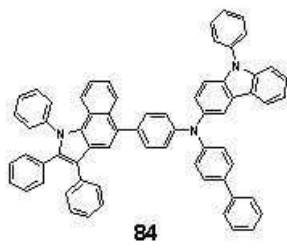
[0056]



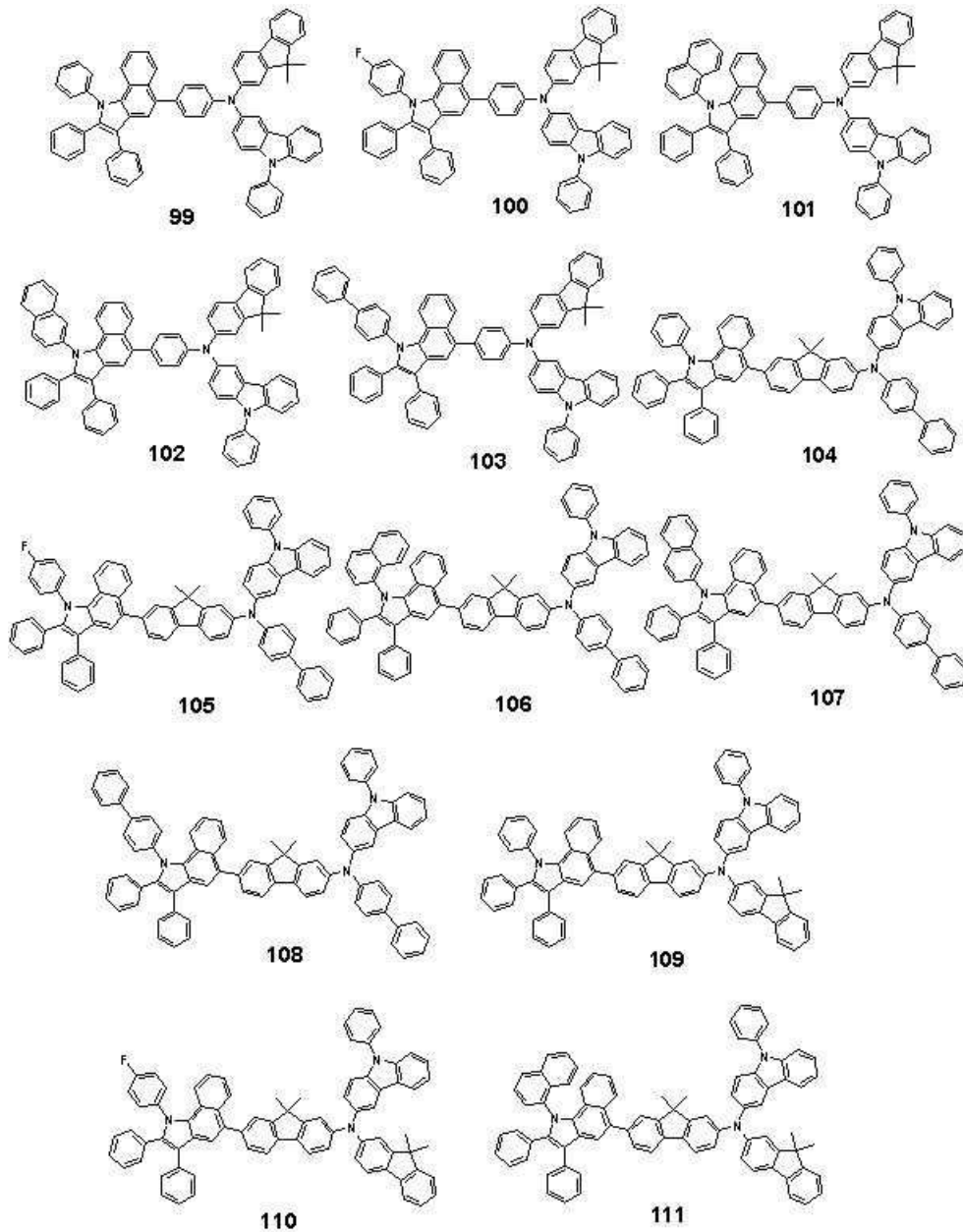
[0057]



[0058]



[0059]



[0060]

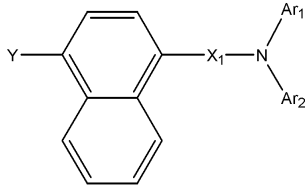
[0061] 특히 상기 화학식 1의 화합물은 화합물 1, 화합물 2, 화합물 8, 화합물 29, 화합물 32, 화합물 58, 화합물 81, 화합물 84, 또는 화합물 99인 것이 바람직하다.

[0062] 이하, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아민 화합물의 합성 과정을 살펴 보기로 한다.

[0063] 이하, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 아민 화합물의 합성 과정을 살펴 보기로 한다.

[0064] 먼저 하기 화학식 7의 아민 화합물에 벤조페논 히드라존, 소듐부톡사이드, 팔라듐 디아세테이트 및 2-디사이클로헥실포스피노-2',4',6'-트리이소프로필비페닐을 부가 및 혼합하고 이를 열처리하여 하기 화학식 8의 화합물을 얻을 수 있다.

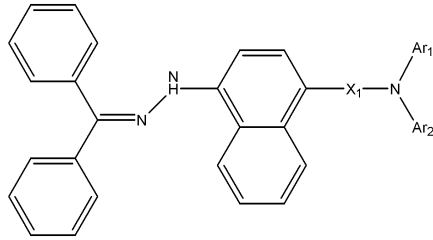
[0065] [화학식 7]



[0066]

[0067] 상기식중, X₁, Ar₁, Ar₂는 화학식 1에서 정의된 바와 동일하고, Y는 할로겐 원자로서 브롬, 요오드 또는 염소이다.

[0068] [화학식 8]



[0069]

[0070] 상기식중, X₁, Ar₁, Ar₂는 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.

[0071] 상기 벤조페논 히드라존의 함량은 화학식 7의 아민 화합물 1몰에 대하여 1.05 내지 1.2몰인 것이 바람직하고, 상기 소듐부톡사이드의 함량은 화학식 4의 아민 화합물 1몰에 대하여 1.2 내지 1.5몰인 것이 바람직하다. 그리고 팔라듐디아세테이트 및 2-디사이클로헥실포스피노-2',4',6'-트리이소프로필비페닐은 각각 화학식 4의 아민 화합물 1몰을 기준으로 하여 0.02 내지 0.05몰 및 0.02 내지 0.05몰인 것이 바람직하다.

[0072] 상기 열처리온도는 80 내지 100℃인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 상기 범위를 벗어나면 화학식 8의 화합물의 수율이 감소될 수 있다.

[0073] 상기 화학식 8의 화합물에 p-톨루엔술포산 모노하이드레이트, 벤질페닐케톤 및 용매를 부가하고 이를 열처리한다.

[0074] 상기 반응이 완결되면, 반응 결과물을 워크업(work-up)하여 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 얻을 수 있다.

[0075] 상기 반응을 위한 열처리온도는 60 내지 100℃인 것이 바람직하다. 만약 열처리온도가 상기 범위를 벗어나면 화학식 1의 아민 화합물의 수율이 감소될 수 있다.

[0076] 상기 p-톨루엔술포산 모노하이드레이트의 함량은 화학식 8의 화합물 1몰에 대하여 1.5 내지 2.0몰이고, 벤질페닐케톤의 함량은 화학식 8의 화합물 1몰에 대하여 1.5 내지 2.0몰인 것이 바람직하다.

[0077] 또한 본 발명은 제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 발광 소자를 제공하며, 상기 유기막은 상술한 화학식 1의 아민 화합물을 포함한다.

[0078] 상기 화학식 1의 아민 화합물을 함유하는 유기막은 정공주입층 또는 정공수송층일 수 있고, 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막일 수 있으며, 바람직하게는 정공수송층에 사용된다. 또한 상기 화학식 1의 아민 화합물이 발광층의 형광 또는 인광 호스트로 사용될 수도 있다.

[0079] 한편, 상기 제1전극은 애노드이고, 상기 제2전극은 캐소드일 수 있는데, 이와 반대의 경우도 물론 가능하다.

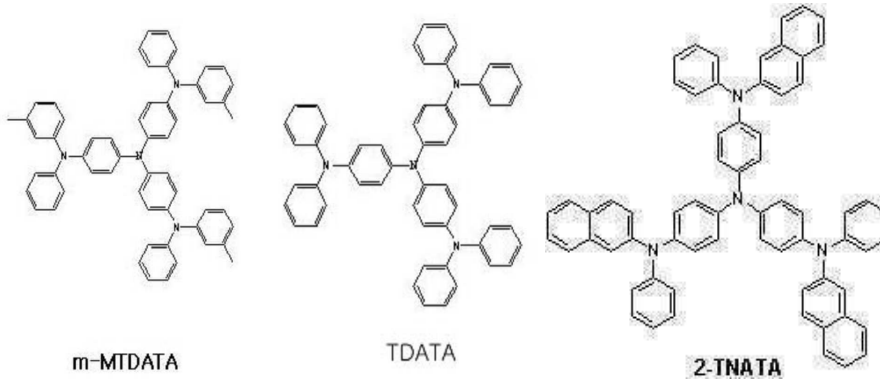
[0080] 본 발명의 유기 발광 소자는 도 1에 도시된 제1전극인 애노드(Anode), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(Cathode) 구조의 배면발광 장치뿐만 아니라, 전면발광 장치 등 다양한 구조의 유기 전계 발광 장치의 구조로도 가능하며, 필요에 따라 한층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.

[0081] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따르는 유기 발광 소자는 제1전극/정공주입층/발광층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자

주입층/제2전극 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 유기 전계 발광 장치는 제1전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막/발광층/전자수송층/제2전극 또는 제1전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극의 구조를 가질 수 있다.

- [0082] 상기 화학식 1의 화합물들은 정공 주입 특성 및 정공 전달 특성이 우수한 정공주입/수송재료로서 특히 정공 수송 재료로서 유용하며, 이밖에 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 소자의 호스트 재료로서 사용될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자는 유기막이 정공주입층, 정공수송층 및 발광층을 포함하며, 상기 정공주입층 또는 정공수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함하며, 상기 발광층이 아릴아민 화합물을 포함할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 유기 발광 소자는 유기막으로서 정공주입층, 정공수송층 및 발광층을 포함하며, 상기 정공주입층 또는 정공수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함하며, 상기 발광층이 스티릴 화합물을 포함한다.
- [0085] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 유기 발광 소자는 유기막으로서 정공주입층, 정공수송층 및 발광층을 포함하며, 상기 정공주입층 또는 정공수송층이 상기 화학식 1의 아민 화합물을 포함하며, 상기 발광층을 구성하는 녹색 발광층, 청색 발광층 및 흰색발광층중 적어도 하나의 발광층은 인광 화합물을 포함한다.
- [0086] 또한 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면 상술한 유기 발광 소자를 구비하고 유기 발광 소자의 하나 이상의 층이 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용하여 습식 공정으로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0087] 본 발명을 따르는 유기 발광 장치의 제조 방법은 공지의 다양한 방법을 사용하여 제조될 수 있으므로, 본 명세서에서는 생략하기로 한다.
- [0088] 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, 기관 측에 구비된 제1전극은 화소 전극으로서 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 상기 유기 전계 발광 장치는 양면으로 화면을 표시할 수 있는 평판 표시 장치에 구비될 수 있다.
- [0089] 도 1을 참조하여, 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴 보면 다음과 같다.
- [0090] 먼저 제1전극 상부에 유기막을 형성한다.
- [0091] 상기 제1전극은 전도성이 우수한 금속, 예를 들면, 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), 칼슘(Ca)-알루미늄(Al), 알루미늄(Al)-ITO, ITO, IZO 등을 이용하여 반사 전극으로 구비될 수 있다. 이와는 달리, 전술한 바와 같이 전도성이 우수한 금속을 이용하여 투명 전극으로 구비될 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다. 상기 제1전극은 애노드 또는 캐소드일 수 있다.
- [0092] 상기 유기막은 정공주입층, 정공수송층, 버퍼층, 전자블록킹층, 발광층, 정공블록킹층, 전자수송층 및 전자수송층중에서 선택된 하나 이상이 적층된 구조일 수 있다.
- [0093] 도 1에는 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자수송층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 유기막이 도시되어 있다.
- [0094] 정공 주입층은 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 공지된 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0095] 진공증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10^{-8} 내지 10^{-3} torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0096] 스펀코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0097] 상기 정공 주입층 물질로는 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 이용할 수 있다. 또는, 공지된 정공 주입 재료를 사용할 수도 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, 2-TNATA, Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid: 폴리아닐린/도데실벤젠술포산), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid: 폴리아닐린/캄퍼술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate): 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트))등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



[0098]

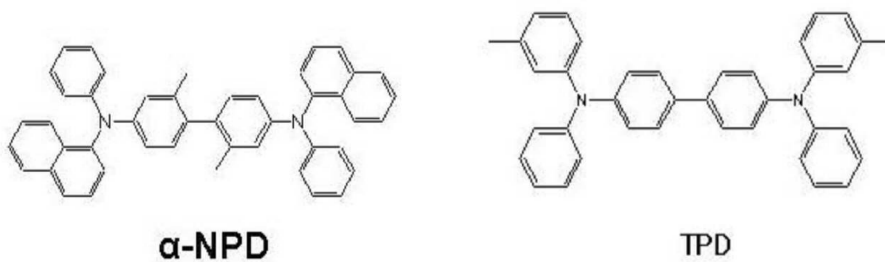
[0099] 상기 정공 주입층의 두께는 약 100 Å 내지 10000 Å, 바람직하게는 100 Å 내지 1000 Å일 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 상기 범위를 만족하면 구동전압 상승없이 우수한 정공 특성을 확보할 수 있다.

[0100] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀팅법에 의하여 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

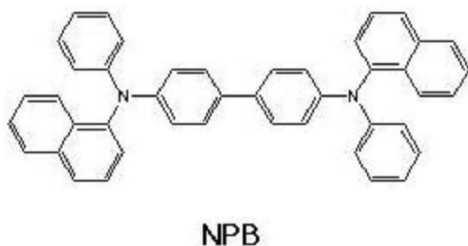
[0101] 상기 정공 수송층을 이루는 물질은 상술한 바와 같이 화학식 1의 아민 화합물을 이용할 수 있다.

[0102] 본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 화학식 1의 아민 화합물이 발광층 또는 정공 주입층 형성재료로 사용되는 경우에는 정공 수송층이 공지된 정공 수송 물질 중에서 선택된 물질을 이용하여 형성할 수 있다.

[0103] 상기 정공 수송 물질의 구체적인 예로서, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, NPB, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPB) 등의 방향족 축합환을 갖는 아민 유도체 등을 사용할 수 있다. 이 중, 예를 들면, TCTA의 경우, 정공 수송 역할 외에도, 발광층으로부터 엑시톤이 확산되는 것을 방지하는 역할도 수행할 수 있다.



[0104]



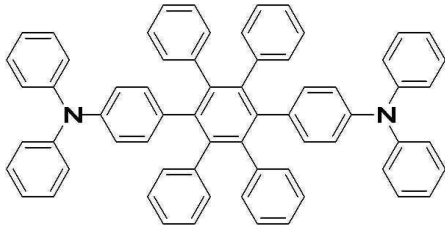
[0105]

[0106]

[0107] 상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다.

[0108] 상기 정공 수송층의 두께가 상기 범위일 때 실질적인 구동전압 상승없이 양호한 정공수송 특성이 확보될 수 있다.

[0109] 상기 정공 수송층 상부에는 전자 블록킹층이 선택적으로 형성될 수도 있다. 상기 전자 블록킹층은 전자가 정공 수송층 등으로 이동하는 것을 저지하는 역할을 하는 것으로서, 예를 들면, 하기 화학식으로 표시되는 화합물 (TATT)을 포함할 수 있다:



TATT

[0110]

[0111]

[0112] 상기 전자 블록킹층의 두께는 50 내지 200 Å일 수 있다. 상기 전자 저지층의 두께가 상기 범위일 때, 실질적인 구동 전압 상승없이 전자 블록킹 특성이 양호하다.

[0113] 이어서, 상기 전자 블록킹층 상부에 발광층을 형성한다. 이 때, 상기 발광층은 상술한 바와 같이 화학식 1의 아민 화합물을 이용할 수 있다.

[0114] 상기 발광층은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성한다.

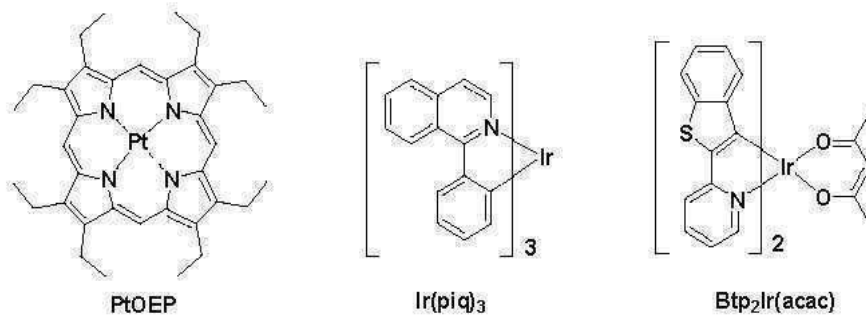
[0115] 상기 발광층을 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0116] 만약 본 발명의 화학식 1의 아민 화합물이 정공주입층 또는 정공수송층 형성시 사용된다면 발광층 형성시 유기 발광 소자에서 일반적으로 사용되는 발광 재료로 사용가능하다.

[0117] 상기 일반적으로 사용되는 발광 재료는 예를 들어, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 헤테로 고리 화합물은 호스트 또는 도펀트로서 사용될 수 있다. 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 헤테로 고리 화합물 외에, 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.

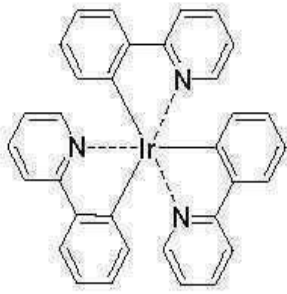
[0118] 예를 들어, 호스트로서는 Alq₃, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), 또는 DSA(디스티릴아릴렌) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 한편, 공지된 적색 도펀트로서 PtOEP, Ir(piq)₃, Btp₂Ir(acac), DCJTb 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

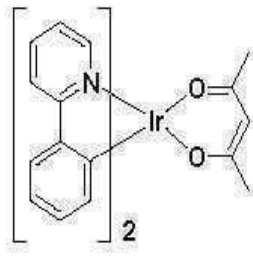


[0120]

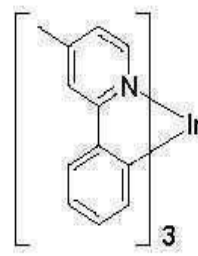
[0121] 또한, 공지된 녹색 도펀트로서, Ir(ppy)₃ (ppy = 페닐피리딘), Ir(ppy)₂(acac), Ir(mppy)₃, C545T 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



Ir(ppy)₃

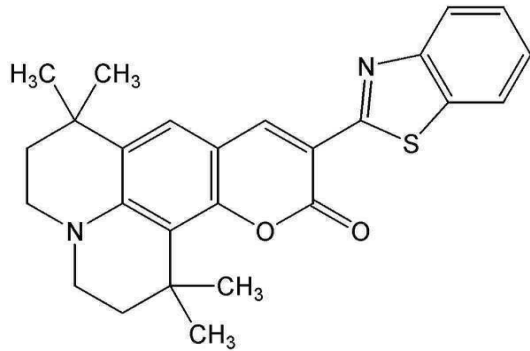


Ir(ppy)₂(acac)



Ir(mpyp)₃

[0122]



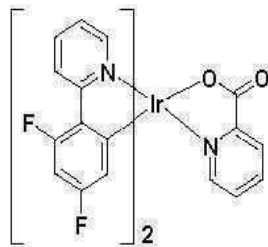
C545T

[0123]

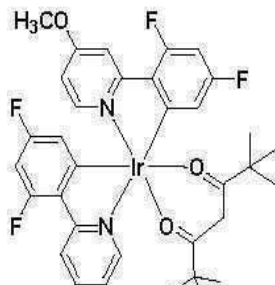
[0124]

[0125]

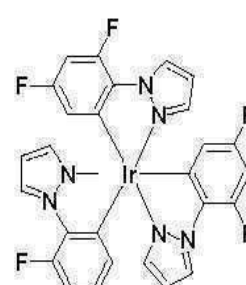
한편, 공지된 청색 도펀트로서, F₂Irpic, (F₂ppy)₂Ir(tmd), Ir(dfppz)₃, ter-플루오렌(fluorene), 4,4'-비스(4-디페닐아미노스타릴) 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-*t*-부틸 페틸렌 (TBP) 등을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



F₂Irpic

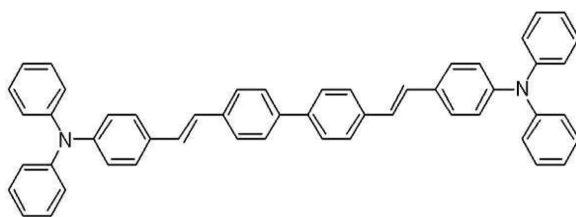


(F₂ppy)₂Ir(tmd)

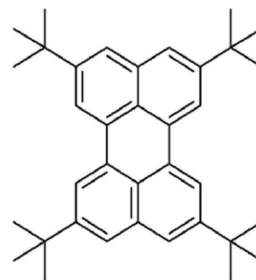


Ir(dfppz)₃

[0126]



DPAVBi



TBP

[0127]

[0128]

[0129]

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 만족하

면, 농도 소광 현상이 실질적으로 방지될 수 있다.

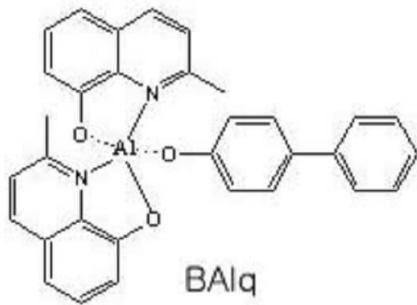
[0130] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동전압 상승없이 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

[0131] 발광층이 인광 도펀트를 포함할 경우, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 상술한 바와 같이 정공 블록킹층(HBL)을 발광층 상부에 형성할 수 있다 (도 1에는 미도시됨). 이 때 사용할 수 있는 정공 블록킹층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 공지된 정공 블록킹층 물질 중에서 임의로 선택하여 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, bis(2-methyl-8-quinolato)-(p-phenylphenolato)-aluminum (Balq), bathocuproine(BCP), tris(N-arylbenzimidazole)(TPBI) 등을 이용할 수 있다.

[0132] 상기 정공 블록킹층의 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.

[0133] 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.

[0134] 상기 정공블록킹층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 전자 수송층(ETL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 전자 수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다. 전자 수송 물질은 특별히 제한되지는 않으며 이의 예로는, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq₃), TAZ, Balq 등과 같은 공지의 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

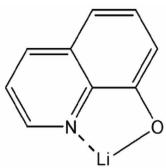


[0135]

[0136] 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.

[0137] 또한 전자 수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자 주입층 (EIL) 이 적층될 수 있다.

[0138] 상기 전자 주입층 형성 재료로는 BaF₂, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO, Liq 등의 물질을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



Liq

[0139]

[0140] 상기 전자 주입층의 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

- [0141] 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.
- [0142] 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 형성용 물질로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기 전도성 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.
- [0143] 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.
- [0144] 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 하나 이상의 층은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 사용하여 증착 방법으로 형성될 수 있거나, 또는 용액으로 제조된 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물을 코팅하는 습식 방법으로도 형성될 수 있다.
- [0145] 본 발명의 유기 발광 소자는 다양한 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, 기판측에 구비된 제1전극은 화소 전극으로서 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0146] 또한 상기 유기 발광 소자는 양면으로 화면을 표시할 수 있는 평판 표시장치에 구비될 수 있다.
- [0147] 이하, 본 발명의 화학식들에서 사용된 그룹 중 대표적인 그룹의 정의를 살펴보면 다음과 같다.
- [0148] 상기 화학식에서, 비치환된 C₁-C₅₀ 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, 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알콕시기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₆-C₁₆ 아릴기, 또는 C₄-C₁₆ 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.
- [0149] 상기 화학식에서, 비치환된 C₃-C₅₀ 탄소고리는 탄소 수 3 내지 50의 고리 형태의 알킬기를 의미하며, 상기 탄소 고리기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₅₀ 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0150] 상기 화학식에서, 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로고리는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 4 내지 60의 고리 형태의 알킬기를 의미하며, 상기 헤테로고리기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₅₀ 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0151] 상기 화학식에서, 탄소수 1 내지 50의 비치환된 알콕시기란 -OA(여기서, A는 상술한 바와 같은 비치환된 C₁-C₅₀ 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 마찬가지로의 치환기로 치환가능하다.
- [0152] 상기 화학식 중, 비치환된 C₆-C₆₀ 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 C₁-C₅₀ 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.
- [0153] 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀ 아릴기의 예로는 페닐기, C₁-C₁₀ 알킬페닐기(예를 들면, 에틸페닐기), 할로페닐기(예를 들면, o-, m- 및 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기), 시아노페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로메톡시페닐

기, 비페닐기, 할로비페닐기, 시아노비페닐기, C₁-C₁₀ 알킬비페닐기, C₁-C₁₀ 알콕시비페닐기, o-, m-, 및 p-토릴기, o-, m- 및 p-쿠메닐기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α, α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 인데닐기, 나프틸기, 할로나프틸기(예를 들면, 플루오로나프틸기), C₁-C₁₀ 알킬나프틸기(예를 들면, 메틸나프틸기), C₁-C₁₀ 알콕시나프틸기(예를 들면, 메톡시나프틸기), 시아노나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 페나레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀일기, 메틸안트라닐기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 크리세닐기, 에틸-크리세닐기, 피세닐기, 페릴레닐기, 클로로페릴레닐기, 펜타페닐기, 펜타세닐기, 테트라페닐레닐기, 헥사페닐기, 헥사세닐기, 루비세닐기, 코로네닐기, 트리나프틸레닐기, 헵타페닐기, 헵타세닐기, 피란트레닐기, 오바레닐기 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0154] 상기 화학식 중, 탄소수 4 내지 60의 비치환된 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 2 이상의 고리를 가질 경우, 이들은 서로 융합되거나, 단일 결합 등을 통하여 연결될 수 있다. 비치환된 C₄-C₆₀ 헤테로아릴기의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일기, 인돌일기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0155] 또한 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 C₁-C₅₀ 알킬기의 치환기와 동일한 치환기로 치환 가능하다.

[0156] 상기 화학식 중, 비치환된 C₆-C₆₀ 축합 다환기란, 하나 이상의 방향족 고리 및/또는 하나 이상의 비방향족 고리가 서로 융합된 2 이상의 고리를 포함한 치환기를 가리키는 것으로서, 상술한 바와 같은 아릴기 또는 헤테로아릴기의 예 중 일부 이상은 상기 축합 다환기에 포함될 수 있다.

[0157] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

[0158] **합성예 1: 중간체 1의 합성**

[0159] 2-브로모비페닐 7g (30mmol), 4-아미노비페닐 7.62g (45mmol), t-BuONa 4.3g (45mmol), Pd₂(dba)₃ 0.55g (0.6mmol) 그리고 P(t-Bu)₃ 0.12g (0.6mmol)을 톨루엔 100mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 100mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘술페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 1을 8.77g(수율 91%) 얻었으며, 생성된 화합물은 HR-MS (High Resolution Mass Spectrometry, 고해상도 질량분석법)를 통해 확인하였다. C₂₄H₁₉N 계산치: 321.1517; 실측치 321.1519

[0160] **합성예 2: 중간체 2의 합성**

[0161] 상기의 중간체 1의 합성과 동일한 방법으로 2-브로모비페닐 대신 2-브로모-9,9'-디메틸플루오렌을 반응시켜 중간체 2를 87%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. C₂₇H₂₃N 계산치: 361.1830; 실측치 361.1835

[0162] **합성예 3: 중간체 3의 합성**

[0163] 상기의 중간체 2의 합성과 동일한 방법으로 4-아미노비페닐 대신 2-아미노-9,9'-디메틸플루오렌을 반응시켜 중간체 3을 85%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. C₃₀H₂₇N 계산치: 401.2143; 실측치 401.2148

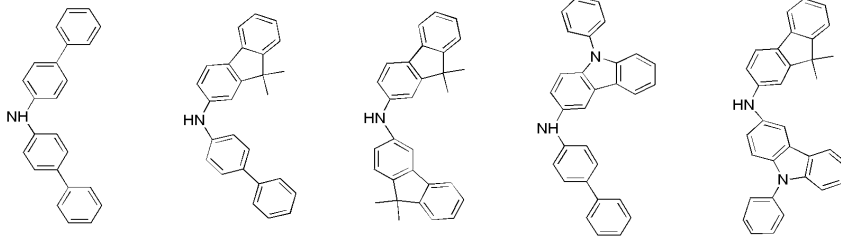
[0164] **합성예 4: 중간체 4의 합성**

[0165] 상기의 중간체 1의 합성과 동일한 방법으로 2-브로모비페닐 대신 3-요오도-9-페닐-9H-카바졸을 반응시켜 중간체 4를 81%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. C₃₀H₂₂N₂ 계산치: 410.1783; 실측치 410.1787

[0166] **합성예 5: 중간체 5의 합성**

[0167] 상기의 중간체 2의 합성과 동일한 방법으로 4-아미노비페닐 대신 3-요오도-9-페닐-9H-카바졸을 반응시켜 중간체

3을 80%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{33}H_{26}N_2$ 계산치: 450.2096; 실측치 450.2100



[0168]

[0169]

중간체 1 중간체 2 중간체 3 중간체 4 중간체 5

[0170]

합성예 6: 중간체 6의 합성

[0171]

1-브로모-4-나프탈렌 보론산 5g (20mmol), 1,4-디요오도 벤젠 6.6g (20mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 1.04g (0.9mmol) 그리고 K_2CO_3 5.5g (40mmol) 을 100mL 의 THF/ H_2O (2:1) 혼합용액에 녹이고 80℃에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 600ml로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 6을 6.5g(수율 79%) 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{16}H_{10}BrI$ 계산치: 407.9011; 실측치 407.9015

[0172]

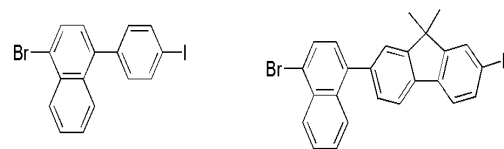
합성예 7: 중간체 7의 합성

[0173]

1-브로모-4-나프탈렌 보론산 5g (20mmol), 2,7-디요오도-9,9'-디메틸플루오렌 8.92g (20mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 1.04g (0.9mmol) 그리고 K_2CO_3 5.5g (40mmol) 을 100mL 의 THF/ H_2O (2:1) 혼합용액에 녹이고 80℃에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 600ml로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 7을 7.9g(수율 75%) 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{25}H_{18}BrI$ 계산치: 523.9637; 실측치 523.9642

[0174]

[0175]



중간체 6 중간체 7

[0176]

합성예 8: 중간체 8의 합성

[0177]

나프탈렌-2-페닐아민 4.38g (20mmol), 중간체 6 12.3 g(30mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol), $Pd_2(dba)_3$ 0.36g (0.4mmol) 그리고 $P(t-Bu)_3$ 0.08g (0.4mmol)을 톨루엔 100mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 100mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 8을 8.8g(수율 88%) 얻었으며, 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{32}H_{22}BrN$ 계산치: 499.0936; 실측치 499.0940

[0178]

합성예 9: 중간체 9의 합성

[0179]

상기의 중간체 1 6.43g (20mmol), 중간체 6 12.3g (30mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol), $Pd_2(dba)_3$ 0.36g (0.4mmol) 그리고 $P(t-Bu)_3$ 0.08g(0.4mmol)을 톨루엔 100mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 100mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 9를 7.7g (수율 64%) 얻었으며, 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{40}H_{28}BrN$ 계산치: 601.1405; 실측치 601.1409

[0180] **합성예 10: 중간체 10의 합성**

[0181] 상기의 중간체 9의 합성과 동일한 방법으로 중간체 1 대신 중간체 2를 반응시켜 중간체 10을 61%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{43}H_{32}BrN$ 계산치: 641.1718; 실측치 641.1722

[0182] **합성예 11: 중간체 11의 합성**

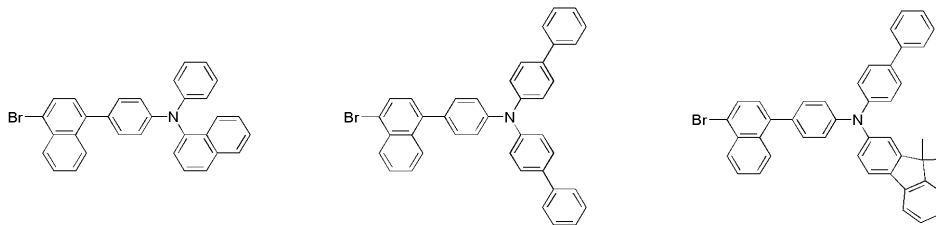
[0183] 상기의 중간체 9의 합성과 동일한 방법으로 중간체 1 대신 중간체 3을 반응시켜 중간체 11을 58%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{46}H_{36}BrN$ 계산치: 681.2031; 실측치 681.2035

[0184] **합성예 12: 중간체 12의 합성**

[0185] 상기의 중간체 9의 합성과 동일한 방법으로 중간체 1 대신 중간체 4를 반응시켜 중간체 12를 63%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{46}H_{31}BrN_2$ 계산치: 690.1671; 실측치 690.1675

[0186] **합성예 13: 중간체 13의 합성**

[0187] 상기의 중간체 9의 합성과 동일한 방법으로 중간체 1 대신 중간체 5를 반응시켜 중간체 13을 60%의 수율로 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{49}H_{35}BrN_2$ 계산치: 730.1984; 실측치 730.1988



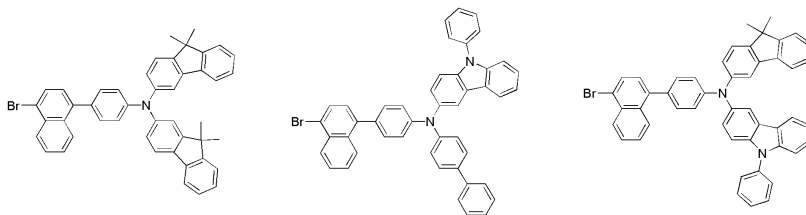
[0188]

[0189]

중간체 8

중간체 9

중간체 10



[0190]

[0191]

중간체 11

중간체 12

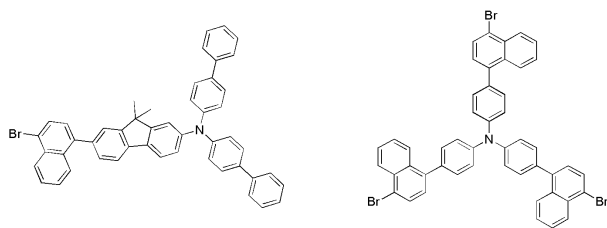
중간체 13

[0192] **합성예 14: 중간체 14의 합성**

[0193] 상기의 중간체 1 6.43g (20mmol), 중간체 7 15.7g (30mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol), $Pd_2(dba)_3$ 0.36g (0.4mmol) 그리고 $P(t-Bu)_3$ 0.08g (0.4mmol)을 톨루엔 100mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 100mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 14를 8.91g (수율 62%) 얻었으며, 생성된 화합물은 HR-MS (High Resolution Mass Spectrometry, 고해상도 질량분석법)를 통해 확인하였다. $C_{49}H_{36}BrN$ 계산치: 717.2031; 실측치 717.2035

[0194] **합성예 15: 중간체 15의 합성**

[0195] 1-브로모-4-나프탈렌 보론산 15.05g (60mmol), Tris-4-브로모페닐아민 12.5g (10mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 1.73g (1.5mmol) 그리고 K_2CO_3 6.22g (45mmol)을 100mL의 THF/ H_2O (2:1) 혼합용액에 녹이고 80°C에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 600mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 15를 4.47g (수율 52%) 합성하였고 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. $C_{48}H_{30}Br_3N$ 계산치: 856.9928; 실측치 856.9932



[0196]

[0197] 중간체 14

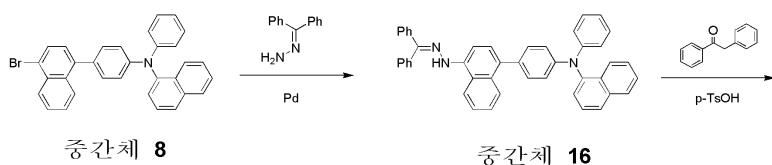
 중간체 15

[0198] **합성예 16: 중간체 16의 합성**

[0199] 중간체 8 10g (20 mmol), 벤조페논 하이드라존 5.1 g (26 mmol), t-BuONa 2.88g (30mmol), Pd(OAc)₂ 0.09g (0.4mmol) 그리고 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl 0.19 g (0.4 mmol)을 톨루엔 60 mL에 녹인 후 90 °C에서 3시간 교반하였다. 상온으로 식힌 반응물에 증류수를 가하고 디에틸에테르 100 mL로 2번, 디클로로메탄 100 mL로 1번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 여과한 후 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 16을 11.2 g(수율 91 %) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. C₄₅H₃₃N₃ 계산치: 615.2674; 실측치 615.2678

[0200] **합성예 17: 중간체 17의 합성**

[0201] 중간체 16 6.15g (10 mmol), p-toluenesulfonic acid monohydrate 3.8g (20 mmol) 그리고 벤질페닐케톤 2.94g (15 mmol) 의 혼합물에 에탄올 40 mL 와 톨루엔 60 mL 를 가한 후 110 °C에서 24시간 교반하였다. 상온으로 식힌 반응물에 증류수를 가하고 디에틸에테르 100 mL로 2번, 디클로로메탄 100 mL로 2번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 여과한 후 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 17을 4.41g(수율 72 %) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS를 통해 확인하였다. C₄₆H₃₂N₂ 계산치: 612.2565; 실측치 612.2569



[0202]

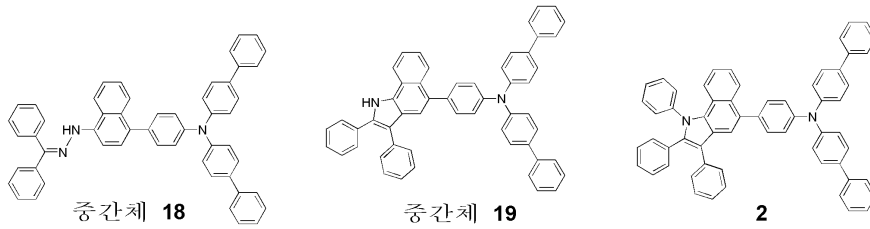
[0203] **합성예 18 : 화합물 1의 합성**

[0204] 상기의 중간체 17 3.06g (5mmol), 브로모벤젠 0.94g (6mmol), t-BuONa 1.44g (15mmol), Pd₂(dba)₃ 183mg (0.2mmol) 그리고 P(t-Bu)₃ 40mg (0.2mmol)을 톨루엔 30mL에 녹인 후 90°C에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 40mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1을 2.65g (수율 77%) 얻었으며 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0205] C₅₂H₃₆N₂ 계산치: 688.2878; 실측치 688.2882;

[0206] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.49 (d, 1H), 8.23-8.21 (m, 2H), 7.85 (d, 1H), 7.71-7.25 (m, 24H), 7.15 (dd, 2H), 6.82 (dt, 1H), 6.56 (dd, 2H), 6.33 (d, 1H), 6.17 (d, 2H)

[0207] **합성예 19: 화합물 2의 합성**



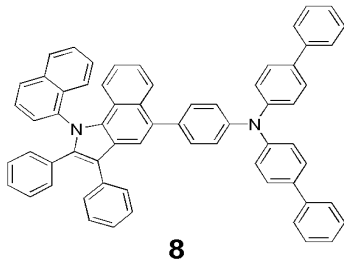
[0208]

[0209] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 9 를 반응시켜 중간체 18 과 중간체 19를 순서대로 합성하였고 중간체 19를 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 2를 70% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0210] $C_{60}H_{42}N_2$ 계산치: 790.3348; 실측치 790.3352;

[0211] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.25-8.19 (m, 2H), 7.78-7.72 (m, 3H), 7.70-7.63 (m, 6H), 7.58-7.24 (m, 25H), 7.16-7.11 (dd, 2H), 6.87-6.81 (m, 4H)

[0212] **합성예 20: 화합물 8의 합성**



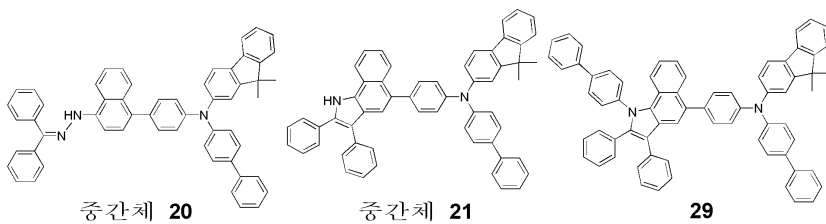
[0213]

[0214] 상기의 화합물 2의 합성과 동일한 방법으로 중간체 19를 1-브로모나프탈렌 과 반응시켜 화합물 8을 72% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0215] $C_{64}H_{44}N_2$ 계산치 840.3504; 실측치 840.3508;

[0216] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.44 (d, 1H), 8.25-8.19 (m, 2H), 7.78-7.72 (m, 3H), 7.70-7.61 (m, 6H), 7.55 (t, 2H), 7.48-7.25 (m, 27H), 6.48-6.41 (m, 3H)

[0217] **합성예 19: 화합물 29의 합성**



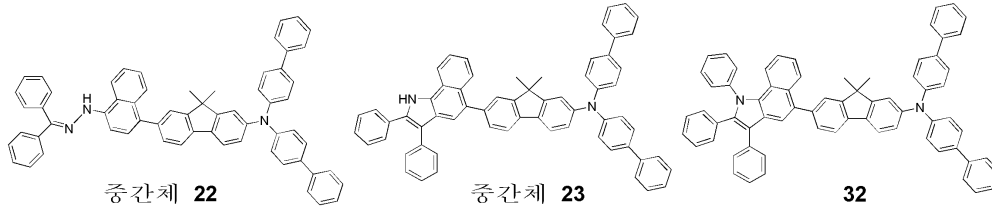
[0218]

[0219] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 10을 반응시켜 중간체 20과 중간체 21을 합성하였고 중간체 21을 4-브로모바이페닐과 반응시켜 화합물 29를 70% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0220] $C_{60}H_{50}N_2$ 계산치 906.3974; 실측치 906.3978;

[0221] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.25-8.21 (m, 2H), 7.98 (d, 1H), 7.76 (d, 2H), 7.70-7.62 (m, 4H), 7.60-7.53 (m, 5H), 7.47-7.20 (m, 21H), 7.05 (d, 1H), 6.95 (t, 1H), 6.79 (d, 2H), 6.64-6.59 (m, 4H), 6.53 (d, 1H), 1.96 (s, 6H)

[0222] **합성예 20: 화합물 32의 합성**



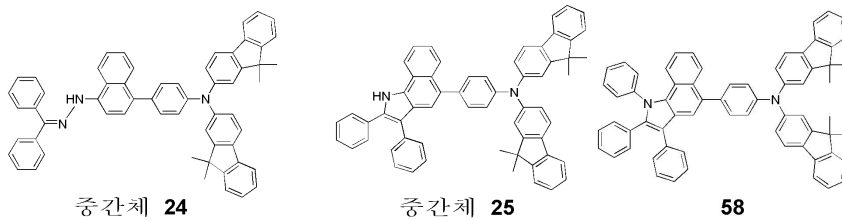
[0223]

[0224] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 14를 반응시켜 중간체 22와 중간체 23을 합성하였고 중간체 23을 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 32를 65% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0225] $C_{69}H_{50}N_2$ 계산치 906.3974; 실측치 906.3978;

[0226] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.25-8.18 (m, 2H), 7.76-7.72 (m, 3H), 7.69-7.62 (m, 4H), 7.60-7.25 (m, 22H), 7.22 (s, 1H), 7.13-7.03 (m, 6H), 6.96 (d, 1H), 6.83 (d, 4H), 6.73 (d, 1H), 1.98 (s, 6H)

[0227] **합성예 21: 화합물 58의 합성**



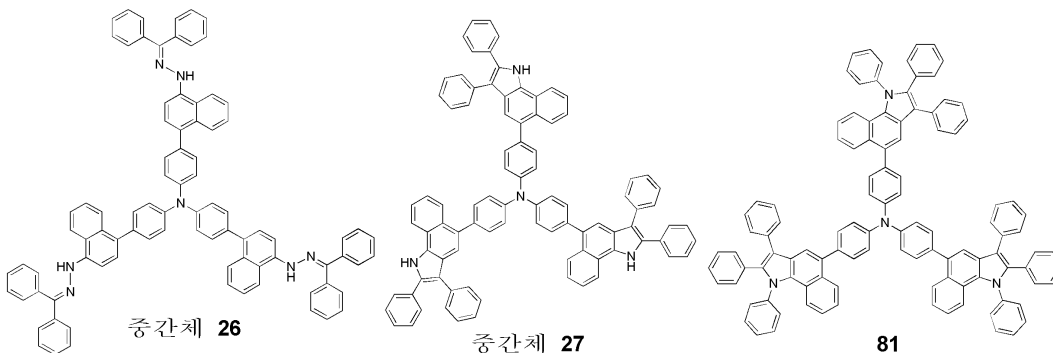
[0228]

[0229] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 11을 반응시켜 중간체 24 와 25를 합성하였고 중간체 25를 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 58를 69% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다. $C_{66}H_{50}N_2$ 계산치 870.3974; 실측치 870.3978;

[0230] 1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.24-8.21 (m, 2H), 7.98 (d, 2H), 7.72-7.65 (m, 4H), 7.60-7.20 (m, 20H), 7.13 (d, 2H), 7.06 (d, 2H), 6.95 (t, 2H), 6.78 (d, 2H), 6.72 (d, 2H), 1.97 (s, 12H)

[0231] **합성예 22: 화합물 81의 합성**

[0232]



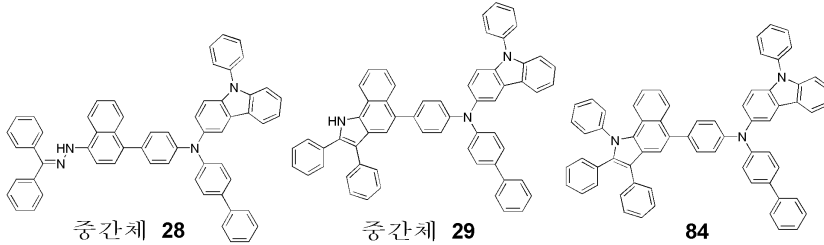
[0233]

[0234] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 15를 반응시켜 중간체 26 과 27을 합성하였고 중간체 27을 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 81를 73% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0235] C₁₀₄H₇₂N₄ 계산치 1424.5757; 실측치 1424.5761;

[0236] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.25-8.20 (m, 3H), 7.72-7.65 (m, 3H), 7.55 (t, 3H), 7.52-7.25 (m, 57H), 7.11-7.05 (m, 3H), 6.93 (d, 3H)

[0237] **합성예 23: 화합물 84의 합성**



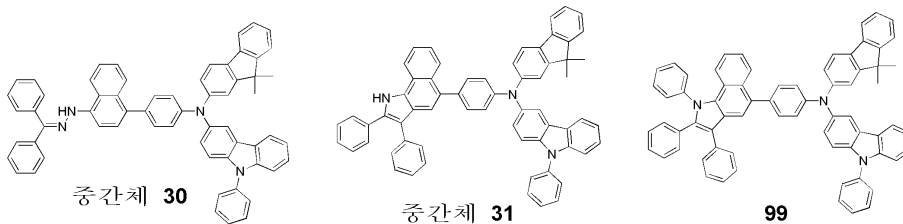
[0238]

[0239] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 12를 반응시켜 중간체 28 과 29를 합성하였고 중간체 29를 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 84를 71% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

[0240] C₆₆H₄₅N₃ 계산치 879.3613; 실측치 879.3617;

[0241] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.25-8.20 (m, 2H), 7.93 (d, 1H), 7.76 (d, 2H), 7.71-7.64 (m, 4H), 7.69-7.25 (m, 30H), 7.05 (d, 2H), 6.86-6.79 (m, 4H)

[0242] **합성예 24: 화합물 99의 합성**



[0243]

[0244] 상기의 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 중간체 8 대신 중간체 13을 반응시켜 중간체 30 과 31을 합성하였고 중간체 31을 브로모벤젠과 반응시켜 화합물 99를 62% 수율로 합성하였다. 생성된 화합물은 HR-MS와 NMR을 통해 확인하였다.

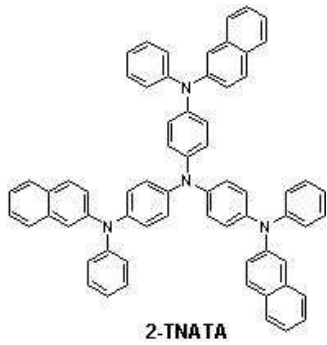
[0245] C₆₉H₄₉N₃ 계산치 919.3926; 실측치 919.3930;

[0246] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.24-8.20 (m, 2H), 7.98 (d, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.71-7.65 (m, 2H), 7.60-7.20 (m, 30H), 7.14 (d, 1H), 7.05 (d, 2H), 6.95 (t, 1H), 6.79 (d, 2H), 6.72 (d, 1H), 1.95 (s, 6H)

[0247] **실시예 1**

[0248] 애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (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.

[0249] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 하기 화학식으로 표시되는 2-TNATA를 진공 증착하여 600Å 두께로 형성한 후, 이어서 정공수송성 형성재료로서 화합물 1을 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.



[0250]

[0251] 상기 정공수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq₃와 녹색 형광 도펀트인 C545T를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

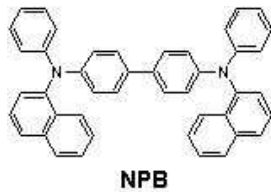
[0252] 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층으로 Alq₃를 300Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000Å(음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조 하였다.

[0253] 실시예 2-9

[0254] 정공수송층 형성재료로서 화합물 2, 화합물 8, 화합물 29, 화합물 32, 화합물 58, 화합물 81, 화합물 84 및 화합물 99를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0255] 비교예 1

[0256] 정공수송층 형성시 상기 화합물 1 대신 공지의 물질인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, NPB)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.



[0257]

[0258] 상기 실시예 1-9 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 발광 소자의 구동전압, 휘도, 색좌표 및 발광효율을 전류밀도 50mA/cm²에서 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0259] [표 1]

[0260]

	정공수송재료	구동전압(V)	휘도(cd/m ²)	색좌표	발광효율 (cd/A)
실시예 1	화합물 1	6.45	8340	(0.310,0.643)	16.68
실시예 2	화합물 2	6.47	8120	(0.311,0.642)	16.24
실시예 3	화합물 8	6.48	8096	(0.309,0.642)	16.19
실시예 4	화합물 29	6.45	8620	(0.310,0.642)	17.24
실시예 5	화합물 32	6.43	8590	(0.311,0.641)	17.18
실시예 6	화합물 58	6.54	7920	(0.311,0.641)	15.84
실시예 7	화합물 81	6.82	7624	(0.312,0.643)	15.24
실시예 8	화합물 84	6.49	8132	(0.310,0.642)	16.26
실시예 9	화합물 99	6.79	7842	(0.312,0.642)	15.68
비교예 1	NPB	7.45	6102	(0.309,0.642)	12.2

[0261] 본 발명에 의한 화학식 1의 구조를 가지는 아민계 화합물들을 정공수송재료로 유기전계발광장치에 사용한 결과, 모두가 공지의 물질인 NPB와 비교해서 구동전압이 1V 이상 낮아졌으며 효율이 대폭 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내었고 특히 수명개선 효과가 탁월하여 실시예 1 내지 9의 경우 비교예 1 대비 수명이 100% 이상 향상되는 결과를 나타내었다. 대표 수명 결과를 요약하여 아래의 표 1에 나타내었다.

[0262] 상기 실시예 1-9 및 비교예 1에 따라 제작된 유기 발광 소자의 반감수명을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0263] [표 2]

[0264]

	정공주입재료	반감수명 (hr @100mA/cm ²)
실시예 1	화합물 1	520 hr
실시예 2	화합물 2	541 hr
실시예 3	화합물 8	523 hr
실시예 4	화합물 29	532 hr
실시예 5	화합물 32	548 hr
실시예 6	화합물 58	517 hr
실시예 7	화합물 81	487 hr
실시예 8	화합물 84	521 hr
실시예 9	화합물 99	498 hr
비교예 1	NPB	237 hr

[0265] 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 실시예 1-9의 유기 발광 소자는 비교예 1의 경우와 비교하여 반감수명이 향상되었다.

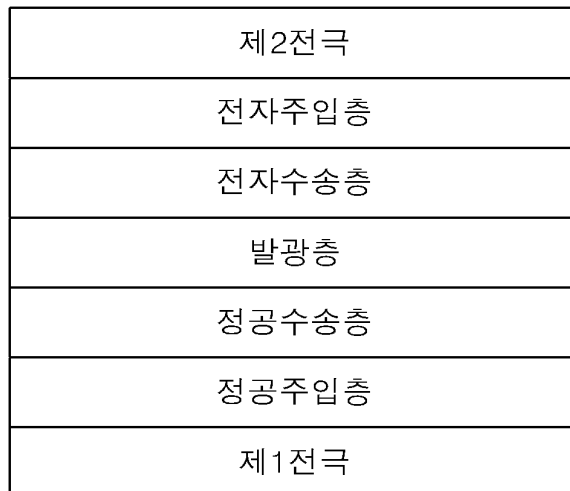
[0266] 상기에서 본 발명의 바람직한 제조예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0267] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 개략적인 구성을 나타내는 도면이다.

도면

도면1



专利名称(译)	杂芳胺化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR101137385B1	公开(公告)日	2012-04-20
申请号	KR1020090080702	申请日	2009-08-28
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
[标]发明人	KIM YOUNG KOOK 김영국 HWANG SEOK HWAN 황석환 KWAK YOON HYUN 광윤현 JUNG HYE JIN 정혜진 LEE JONG HYUK 이종혁 LIM JIN O 임진오 LEE CHANG HO 이창호		
发明人	김영국 황석환 광윤현 정혜진 이종혁 임진오 이창호		
IPC分类号	C09K11/06 C07D C09K C07D403/14 C07D403/10		
CPC分类号	C07D409/04 C07D209/86 C07D405/14 C07D405/04 C07D409/14 C07D209/60 C07D209/88		
其他公开文献	KR1020110023089A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的实施方案涉及杂芳基胺化合物，其中：Ar 1和Ar 2各自独立地选自取代和未取代的C 6 -C 60芳基，取代和未取代的C 4 -C 60杂芳基，和取代和未取代的C 6 -C 60稠合多环基团；X 1选自取代和未取代的C 6 -C 30亚芳基，取代和未取代的C 4 -C 30亚杂芳基，和取代和未取代的C 6 -C 30稠合多环基团；和有机发光器件，包括杂芳基胺化合物。使用杂芳基胺化合物的有机发光器件具有高效率，低驱动电压，高亮度和长寿命。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극