



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월22일
(11) 등록번호 10-1022649
(24) 등록일자 2011년03월09일

(51) Int. Cl.
C07D 403/08 (2006.01) C07D 209/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0077548
(22) 출원일자 2008년08월07일
심사청구일자 2008년08월07일
(65) 공개번호 10-2010-0018849
(43) 공개일자 2010년02월18일
(56) 선행기술조사문헌
US20010023029 A1
US20020028346 A1

(73) 특허권자
삼성모바일디스플레이주식회사
경기도 용인시 기흥구 농서동 산24번지
(72) 발명자
황석환
경기도 수원시 영통구 신동 575번지
김영국
경기도 수원시 영통구 신동 575번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

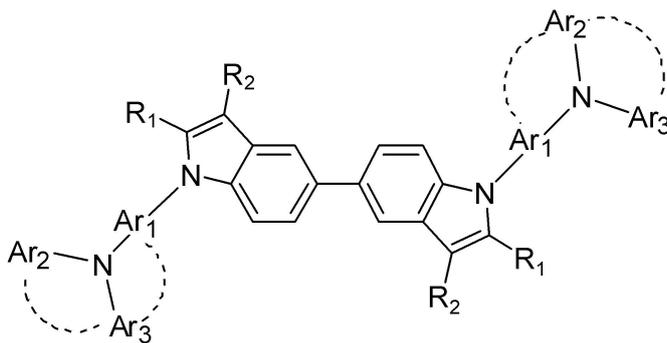
심사관 : 신창훈

(54) 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 장치

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 전계 발광 장치에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 식에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁ 및 R₂는 발명의 상세한 설명을 참조한다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖는바, 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 및 인광 유기 전계 발광 장치의 정공주입층, 정공수송층 및/또는 발광층 형성 재료로 유용하다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 장치는 고효율, 저전압, 고휘도를 가질 수 있다.

대표도 - 도1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판

(72) 발명자

곽윤현

경기도 수원시 영통구 신동 575번지

이정인

경기도 수원시 영통구 신동 575번지

오일수

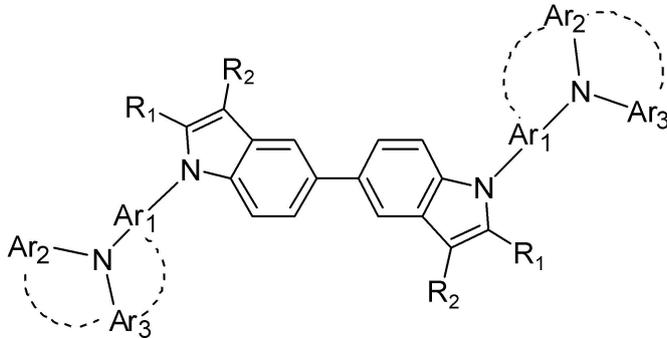
경기도 수원시 영통구 신동 575번지

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

<화학식 1>



상기 식에서,

Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기이고, 상기 치환된 아릴기, 치환된 헤테로고리 또는 치환된 축합 다환기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C₁-C₁₀의 알킬기, C₁-C₁₀의 알케닐기, C₁-C₁₀의 알키닐기, C₆-C₁₀의 아릴기, C₇-C₁₀의 아릴알킬기, C₂-C₁₀의 헤테로아릴기, 또는 C₃-C₁₀의 헤테로아릴알킬기로 치환된 것이며;

R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기이고, 상기 치환된 알킬기, 치환된 아릴기, 치환된 헤테로고리, 또는 치환된 축합 다환기는 하나 이상의 수소 원자가 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C₁-C₁₀의 알킬기, C₁-C₁₀의 알케닐기, C₁-C₁₀의 알키닐기, C₆-C₁₀의 아릴기, C₇-C₁₀의 아릴알킬기, C₂-C₁₀의 헤테로아릴기, 또는 C₃-C₁₀의 헤테로아릴알킬기로 치환된 것이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 또는 이들의 하나 이상의 수소가 C₁-C₄의 저급 알킬, C₁-C₅의 저급 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 또는 할로젠으로 치환된 것에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐, 메틸 페닐, 플루오로페닐, 시아노페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 카바졸릴, 플루오레닐기 또는 피레닐에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R₁ 및 R₂은, 각각 독립적으로, 메틸, 페닐, 나프틸, 비페닐, 플루오로페닐, 시아노페닐 또는 메틸페닐에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 5

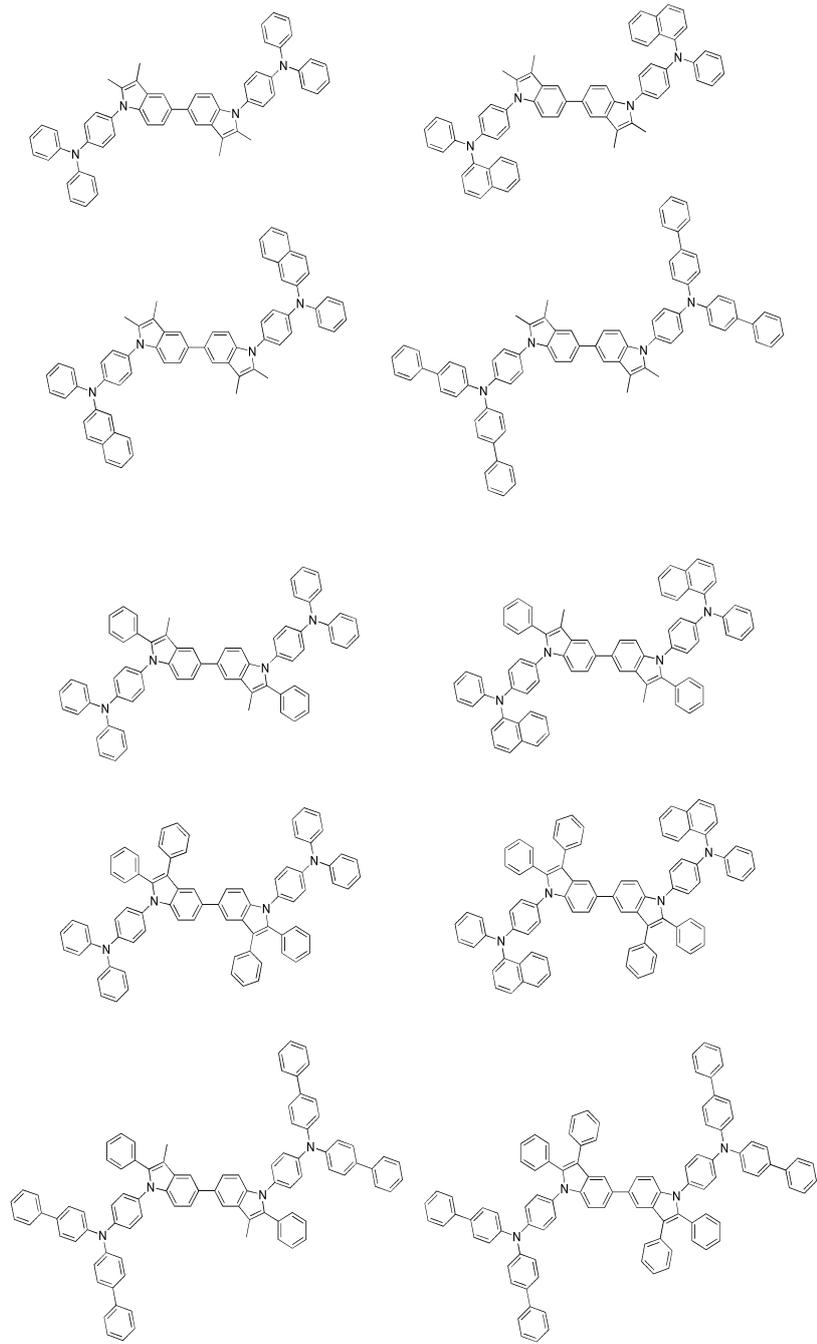
제1항에 있어서, Ar₁와 Ar₃ 또는 Ar₂와 Ar₃은 서로 연결되어 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서, Ar₁와 Ar₃ 또는 Ar₂와 Ar₃는 서로 연결되어 카바졸릴기를 형성하는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 구조식들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로고리 화합물:



청구항 8

제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 전계 발광 장치에

있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 유기막이 정공 주입층 또는 정공수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 발광층에서 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치

청구항 12

제8항의 유기 전계 발광 장치를 구비하고, 상기 유기 전계 발광 장치의 제1전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시 장치

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 헤테로고리 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기적 안정성과 높은 전하 수송 능력을 갖고 있으며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 헤테로고리 화합물과 이를 포함한 유기막을 채용한 유기 전계 발광 장치에 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 장치에는 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. 유기 전계 발광 장치는 일반적으로 애노드/유기 발광층/캐소드의 적층구조를 갖고, 상기 애노드와 발광층 사이 또는 발광층과 캐소드 사이에 정공주입 수송층 및 전자주입층을 더 적층하여 애노드/정공수송층/유기 발광층/캐소드 및, 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 유기 전계 발광 장치는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

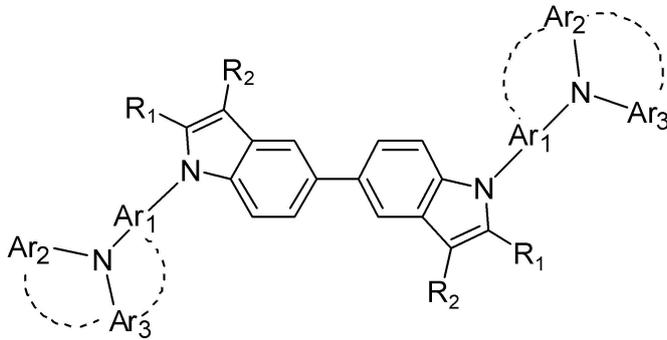
[0004] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료로서, 적색, 녹색, 청색, 백색 등의 모든 갈라의 형광 및 인광 유기 발광 장치에 적합한 유기막 형성 재료인 헤테로고리 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 헤테로고리 화합물을 포함한 유기막을 채용하여 고효율, 저전압, 고휘도를 갖는 유기 전계 발광 장치 및 이를 구비한 평판 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

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

화학식 1



[0007]

[0008] 상기 식에서, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,

[0009] R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 불소, 시아노, 아민기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내며,

[0010] Ar₁ 와 Ar₃, 또는 Ar₂ 와 Ar₃는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[0011] 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.

[0012] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 유기막은 정공주입층, 정공 수송층 또는 발광층일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 유기막은 발광층이며, 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물이 형광 또는 인광 호스트로 사용될 수 있다.

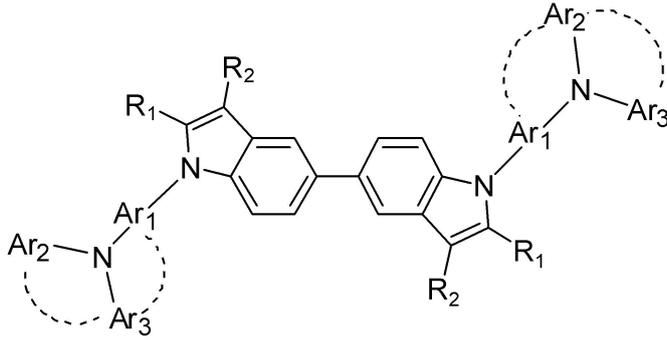
효과

[0014] 상기 화학식 1로 표시되는 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.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명에 따른 하기 화학식 1의 헤테로고리 화합물은 신규하게 분자 중심에 2개의 인돌기가 C5 위치를 통하여 서로 연결된 대칭형의 헤테로고리 화합물로서, 상기 헤테로고리 화합물은 유기 전계 발광 장치의 유기막 형성 재료로 이용될 수 있다.

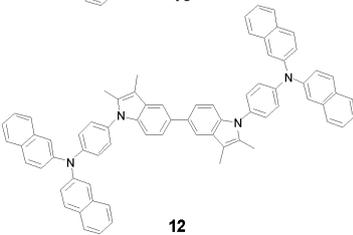
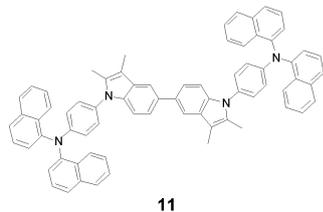
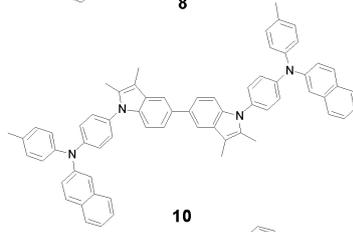
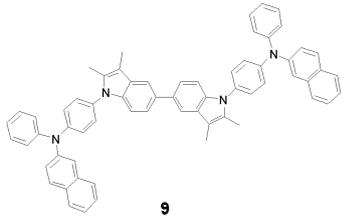
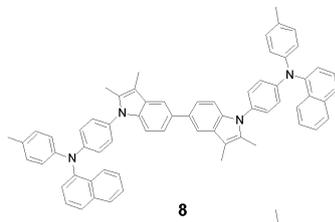
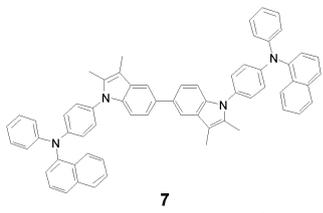
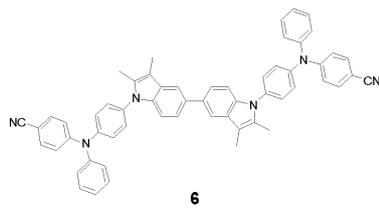
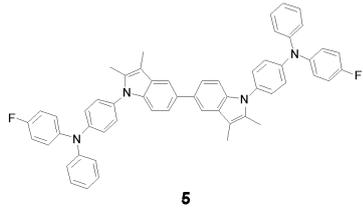
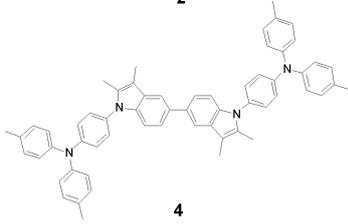
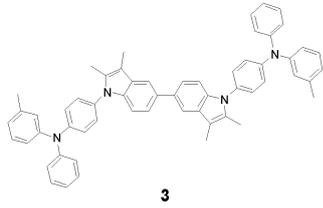
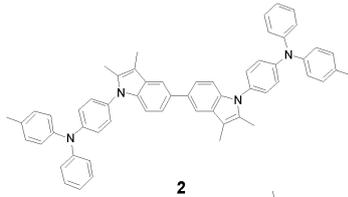
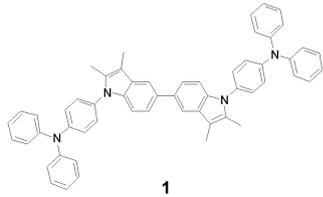
[0016] <화학식 1>



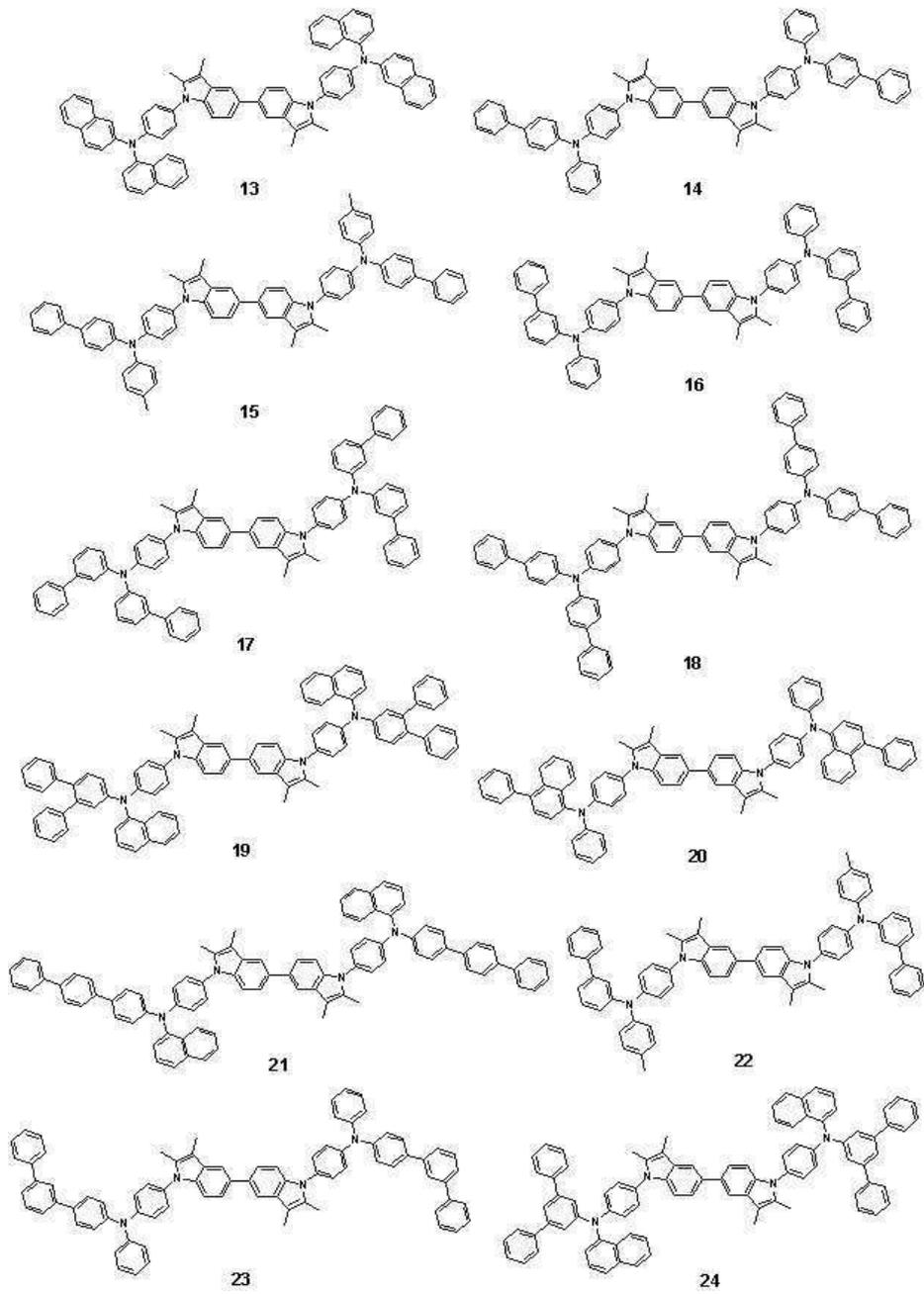
- [0017]
- [0018] 상기 식에서, Ar₁, Ar₂, 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타내고,
- [0019] R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 불소, 시아노, 아민기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타낸다.
- [0020] 상기 식에서, Ar₁, Ar₂, Ar₃, R₁ 또는 R₂로서 아릴 화합물, 헤테로고리 또는 축합 다환기가 치환되는 경우, 탄소수 21 이상의 치환기가 치환된다면 결과의 화학식 1의 화합물은 그 분자량이 너무 커서 증착이 힘들기 때문에, 아릴 화합물, 헤테로고리 화합물 또는 축합 다환기는 탄소수 20 이하의 치환기로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0021] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물들은 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로서의 기능을 가진다. 또한 화학식 1의 화합물은 인돌 구조를 화합물 내 적어도 2개 이상 가지고 있기 때문에 유리전이온도(Tg)나 용점이 높아진다. 따라서 화학식 1의 화합물은 전계 발광시에 있어서의 유기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극 간에서 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.
- [0022] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에서, 바람직하게는, Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃, 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다. 단, 이들 유기기가 Ar₁로서 도입되는 경우에는 2가의 연결기로서 도입된다.
- [0023] 구체적인 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃의 예를 들면, 페닐기, 에틸페닐기, 메틸비페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 또는 p-플루오로페닐기, 클로로페닐기, 시아노페닐기, 트리플루오로페닐기, 메톡시페닐기, o-, m- 또는 p-토릴기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α, α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐, 피레닐, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 펜타페닐기, 헥사페닐기, 카바졸릴기 등을 들 수 있다.
- [0024] 바람직하게는, 상기 Ar₁, Ar₂ 및 Ar₃는, 각각 독립적으로, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 비페닐기, 터페닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기에서 선택되는 1 내지 4환의 방향족 고리 또는 이들의 방향족 고리에 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₅ 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 및 할로젠 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개가 치환된 것이다.
- [0025] 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물에 있어서, Ar₁ 와 Ar₃ 또는 Ar₂ 와 Ar₃이 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있는데, 바람직하게는 Ar₁ 와 Ar₃ 또는 Ar₂ 와 Ar₃ 중 어느 하나는 카바졸릴기를 형성할 수 있다.
- [0026] R₁ 및 R₂는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는

비치환된 알콕시기, 불소, 시아노, 아민기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴옥시기, 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로고리, 또는 탄소수 4 내지 20의 치환 또는 비치환된 축합 다환기를 나타낸다.

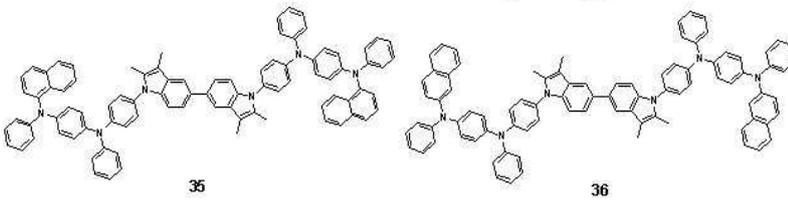
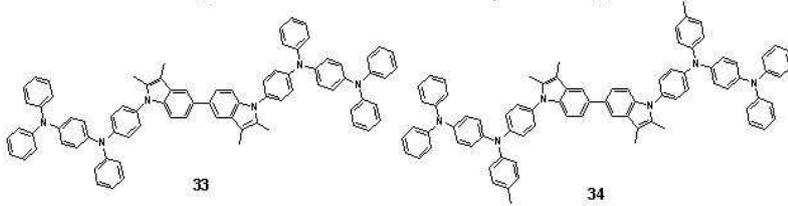
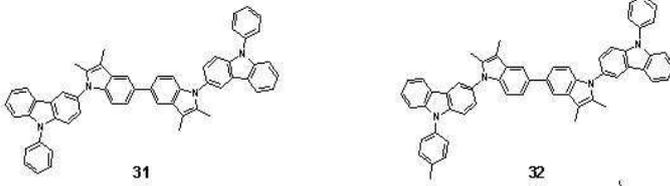
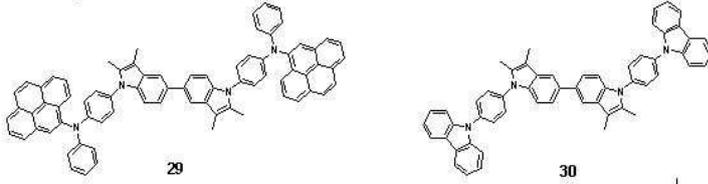
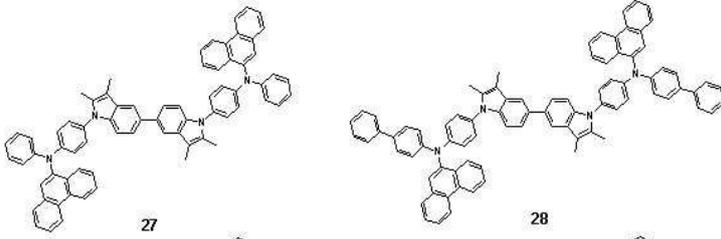
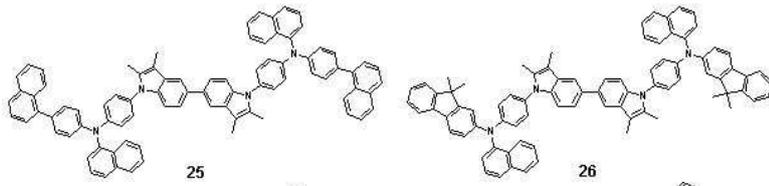
- [0027] 바람직하게는, 상기 R₁ 및 R₂은, 각각 독립적으로, 수소, 메틸, 페닐, 나프틸, 비페닐, 플루오로페닐, 시아노페닐, 메틸페닐 등 일수 있다.
- [0028] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C₁-C₁₀의 알킬기, C₁-C₁₀의 알케닐기, C₁-C₁₀의 알키닐기, C₆-C₁₀의 아릴기, C₇-C₁₀의 아릴알킬기, C₂-C₁₀의 헤테로아릴기, 또는 C₃-C₁₀의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 알콕시기의 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등이 있고, 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [0030] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 방향족 탄소 고리를 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [0031] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴옥시기의 예로는 페닐옥시, 나프틸렌옥시, 디페닐옥시 등이 있다. 상기 아릴옥시기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [0032] 본 발명에서 사용하는 비치환된 헤테로고리는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소이며 탄소수가 4 내지 30인 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미한다. 상기 헤테로고리 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [0033] 상기 헤테로고리의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸릴기, 인돌일기 등을 들 수 있다.
- [0034] 이하 본 발명의 상기 화학식 1로 표현되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 구조식으로 표현되는 화합물 1 내지 144를 들 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표현되는 화합물이 이들 화합물들로 한정되어서는 아니 된다.



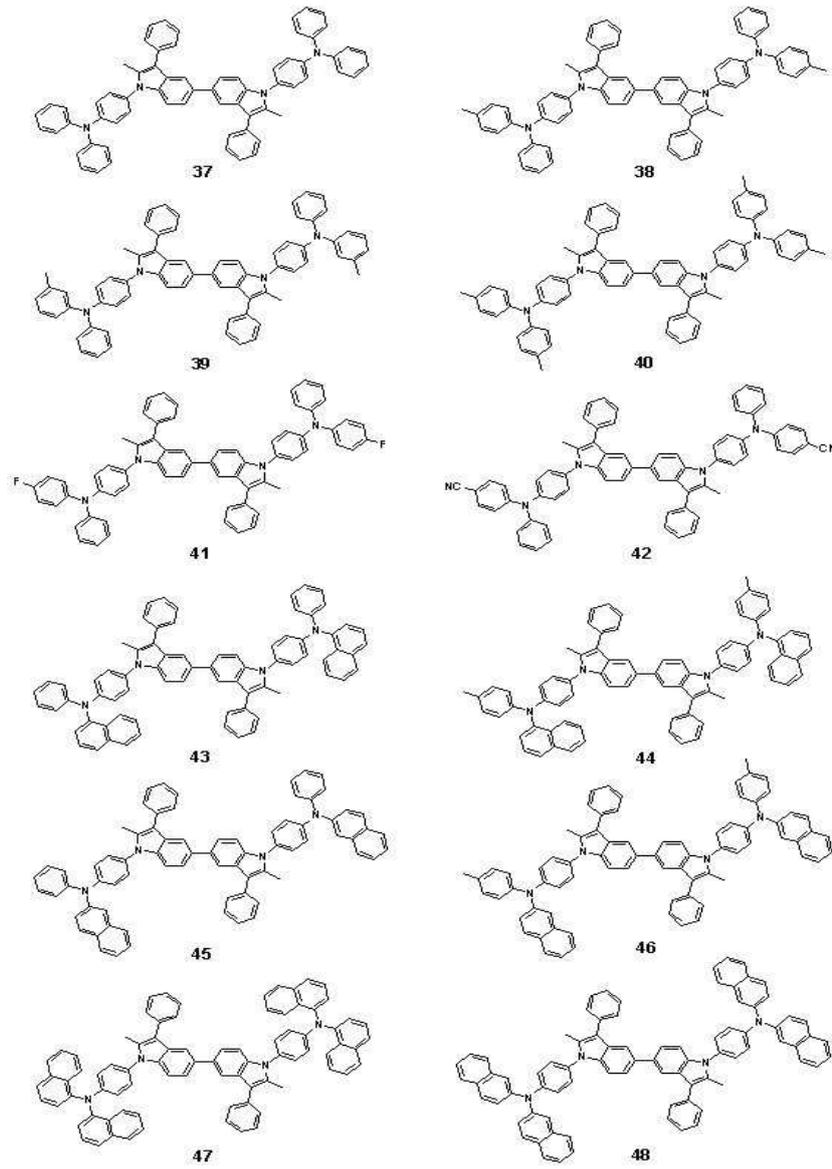
[0035]



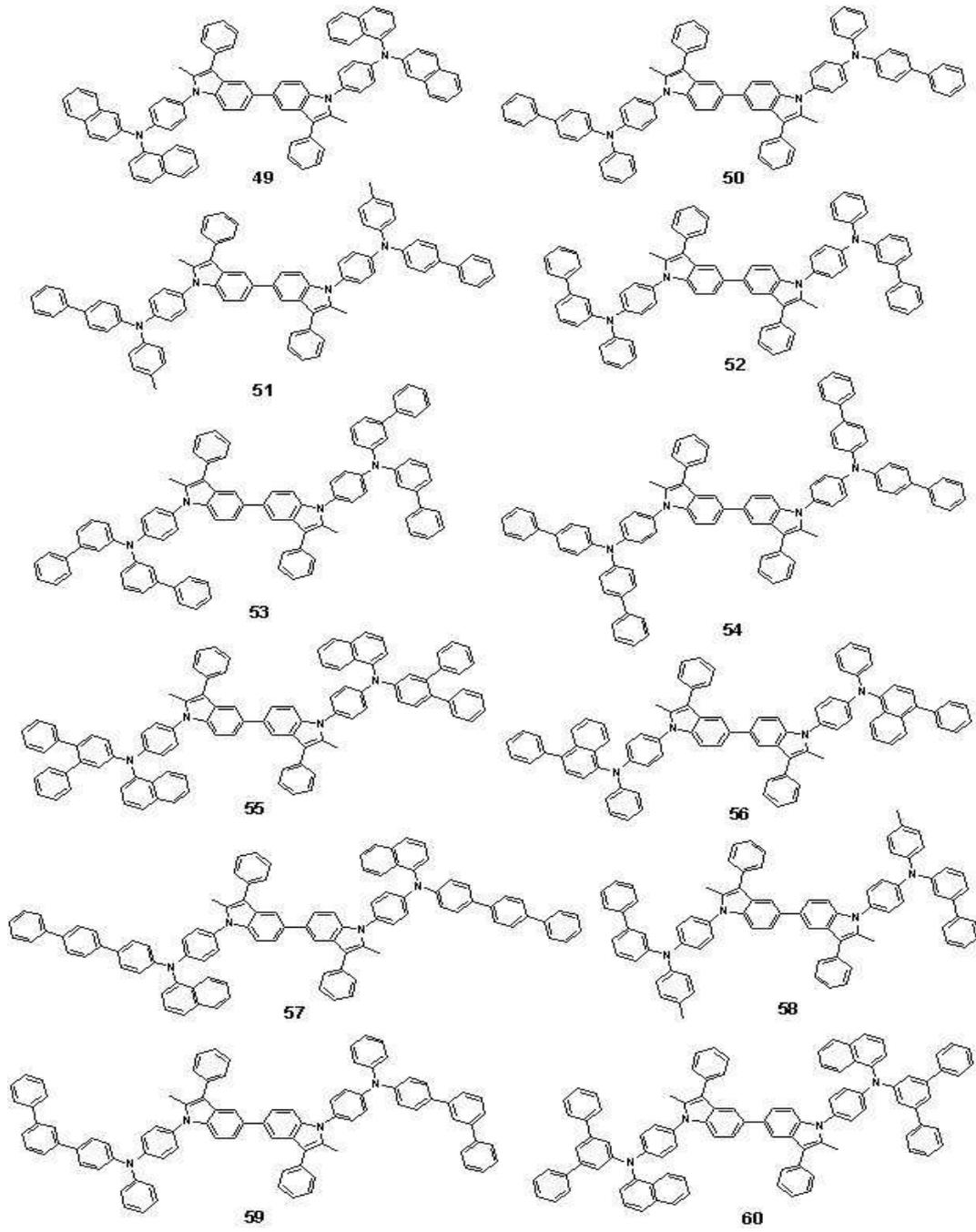
[0036]



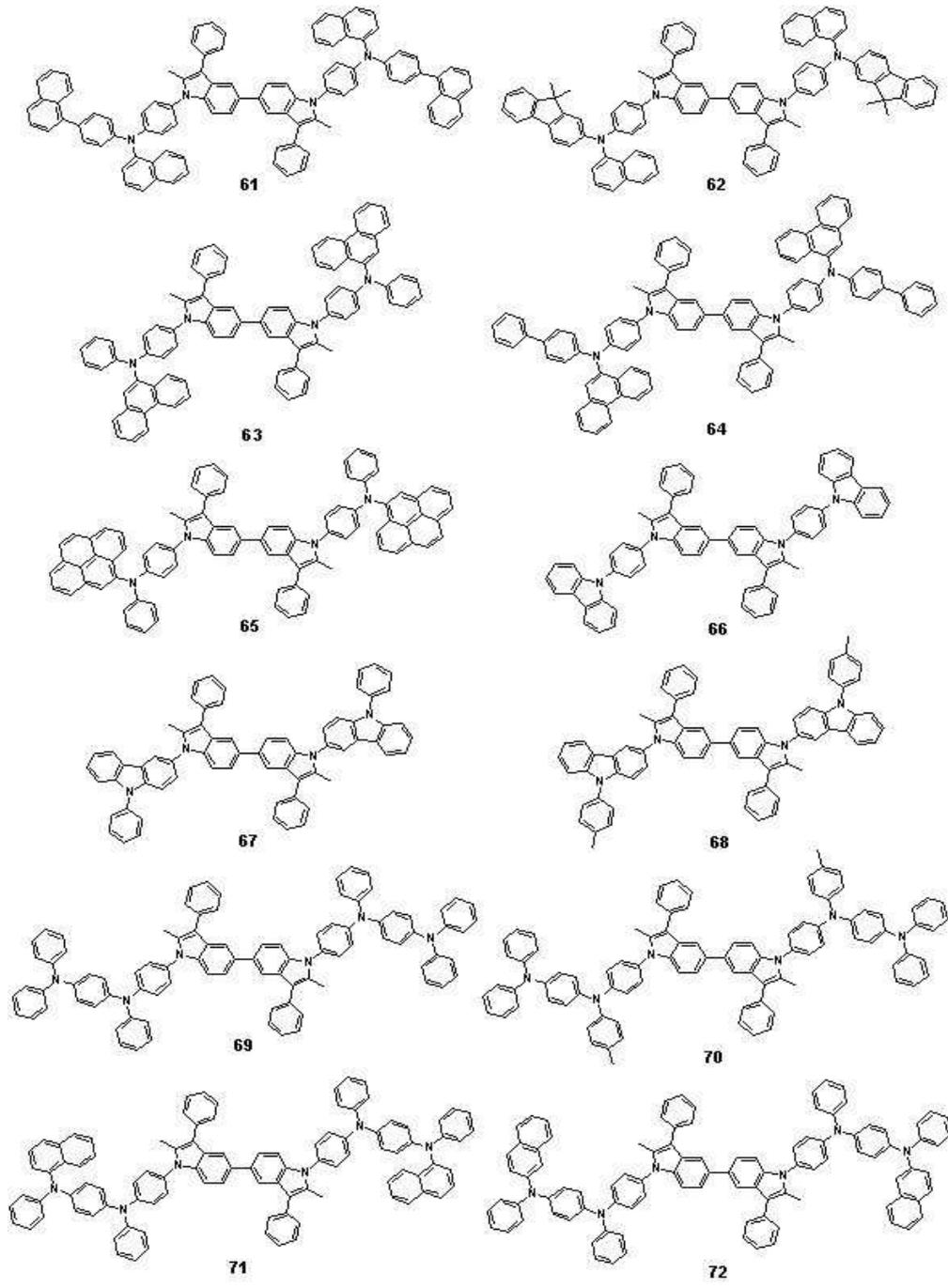
[0037]



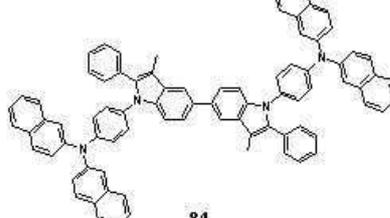
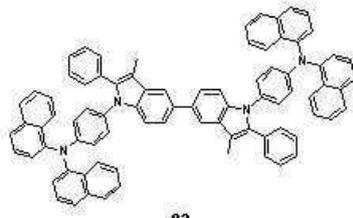
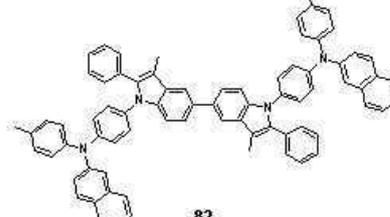
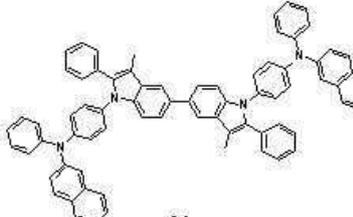
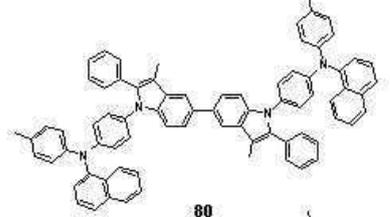
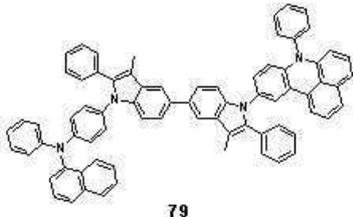
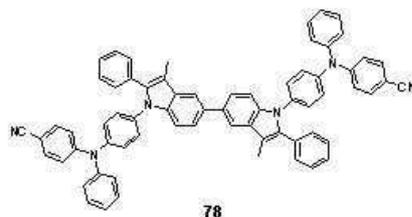
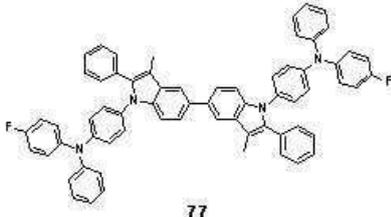
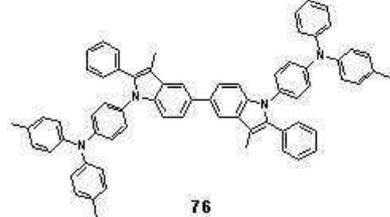
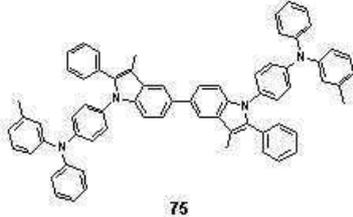
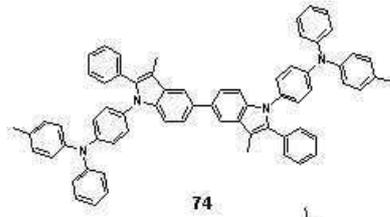
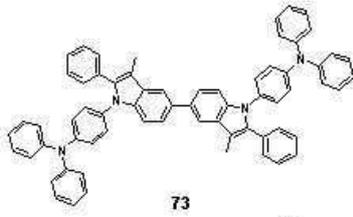
[0038]



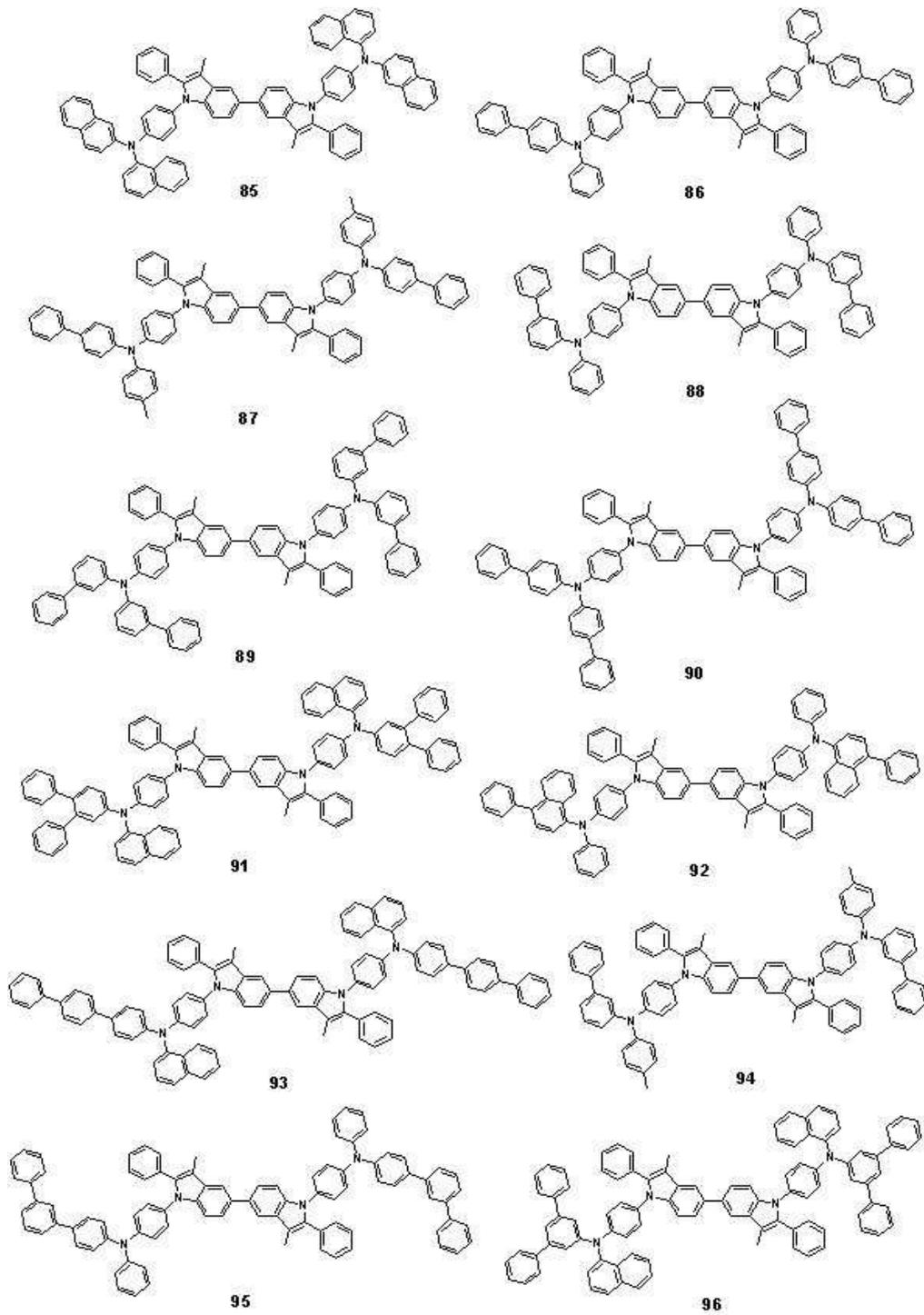
[0039]



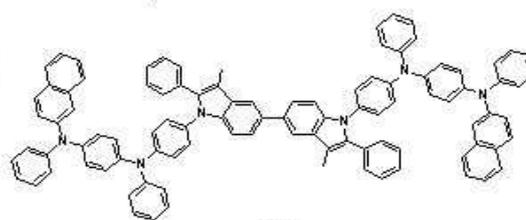
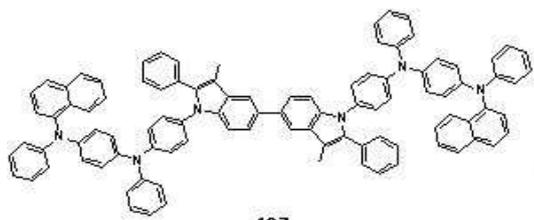
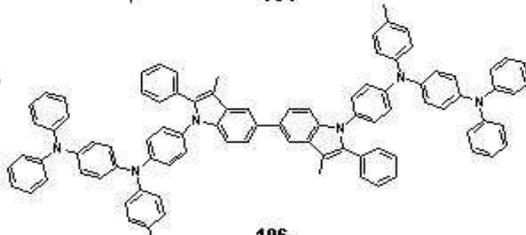
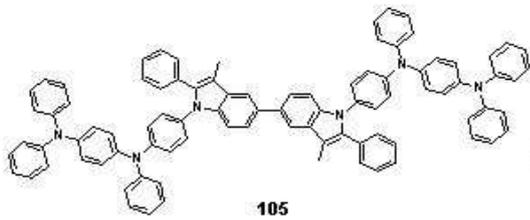
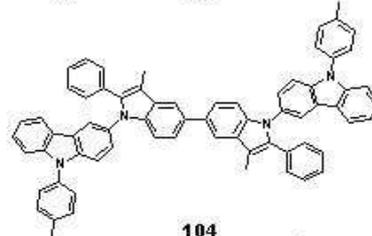
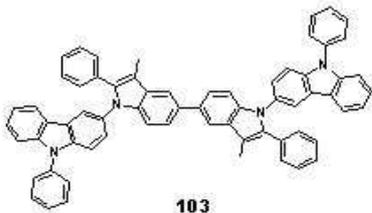
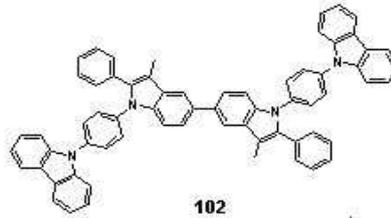
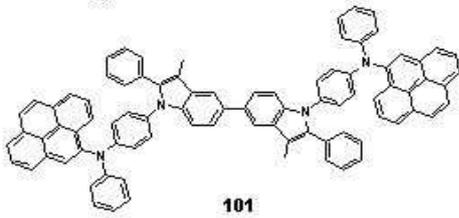
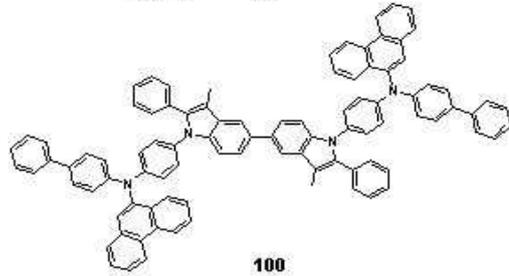
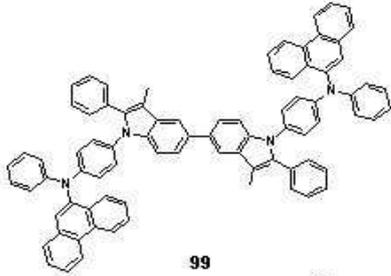
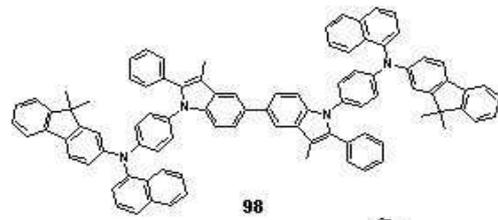
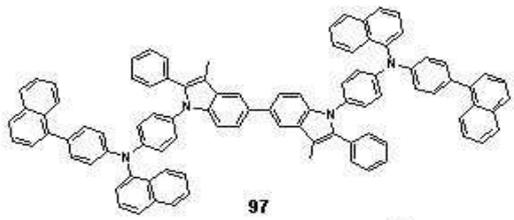
[0040]



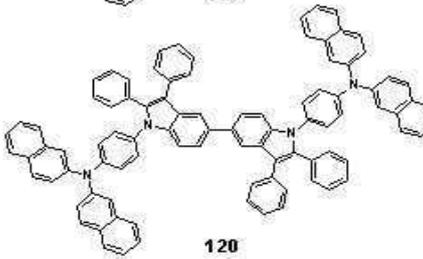
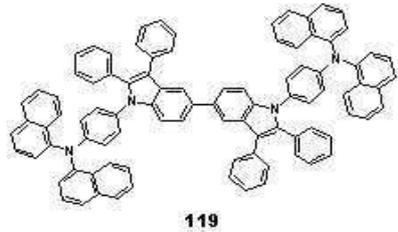
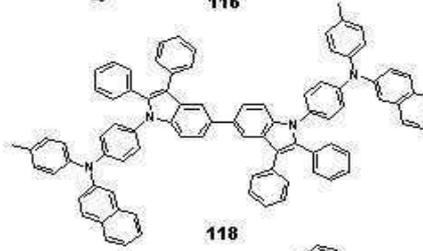
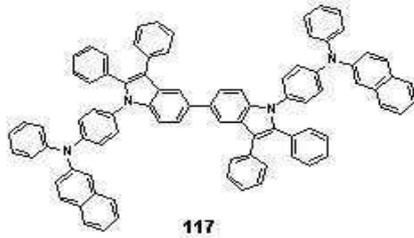
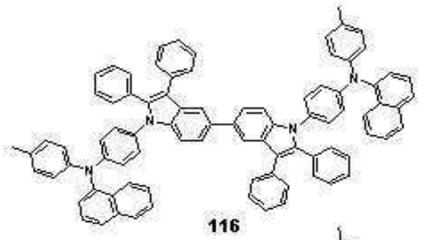
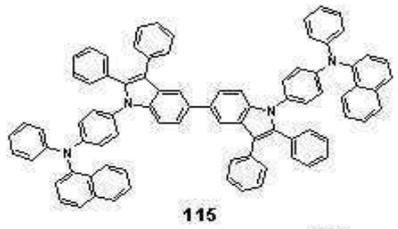
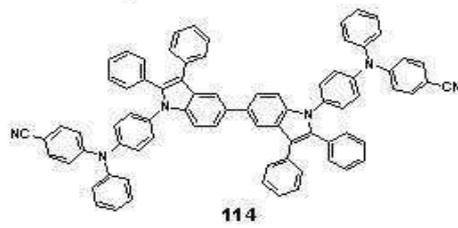
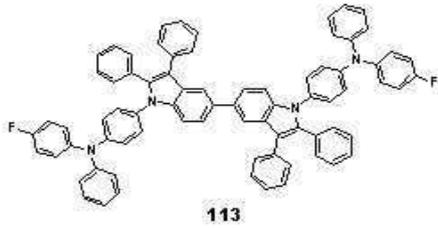
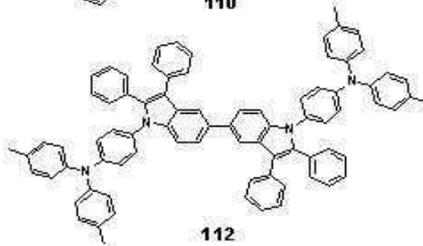
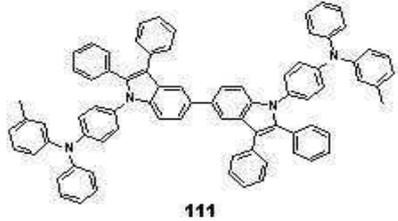
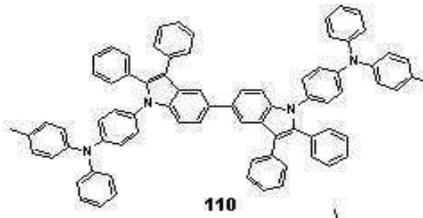
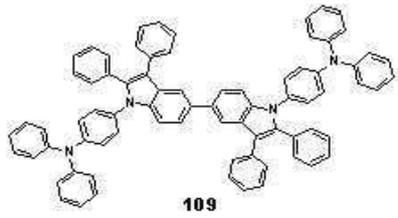
[0041]



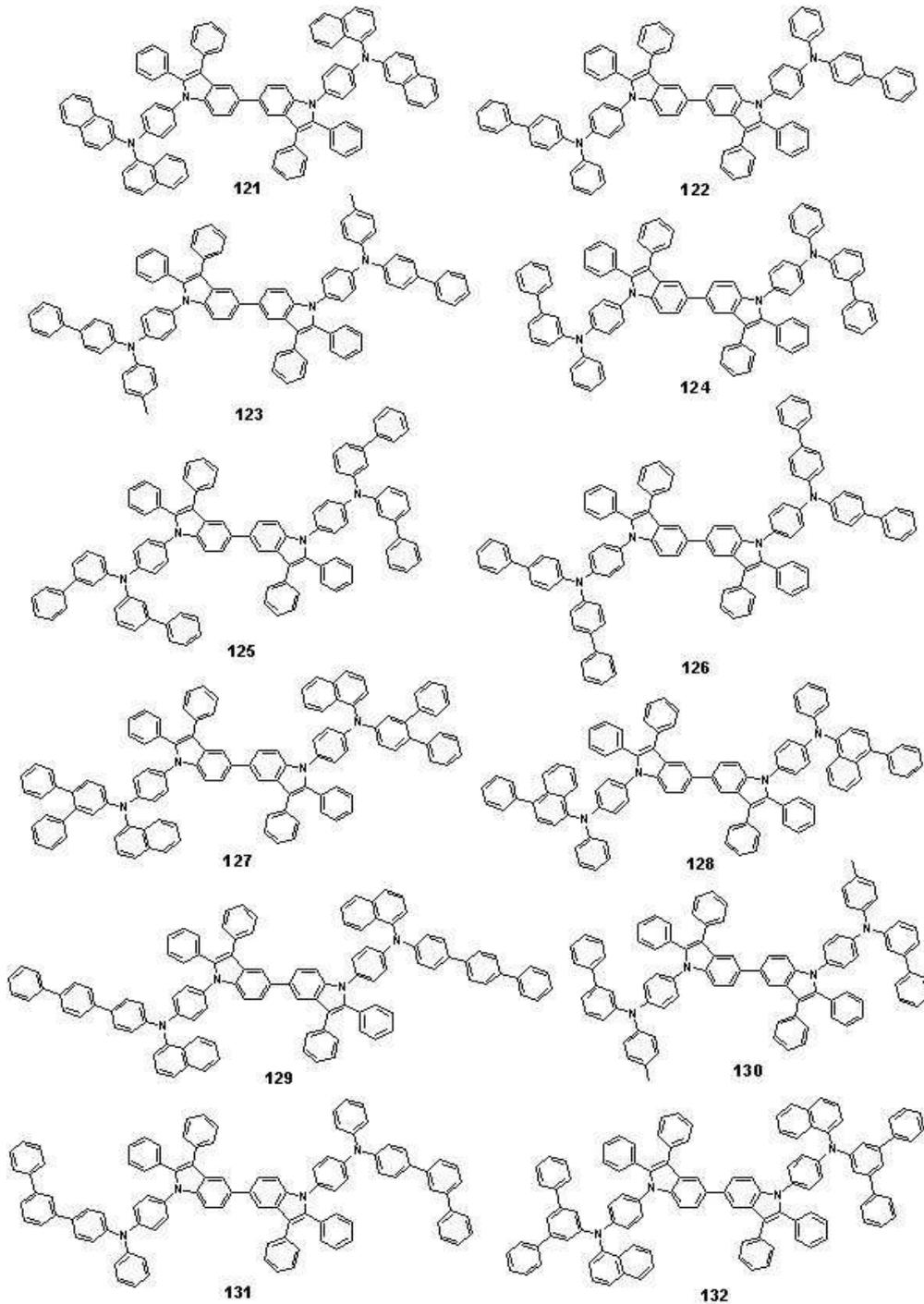
[0042]



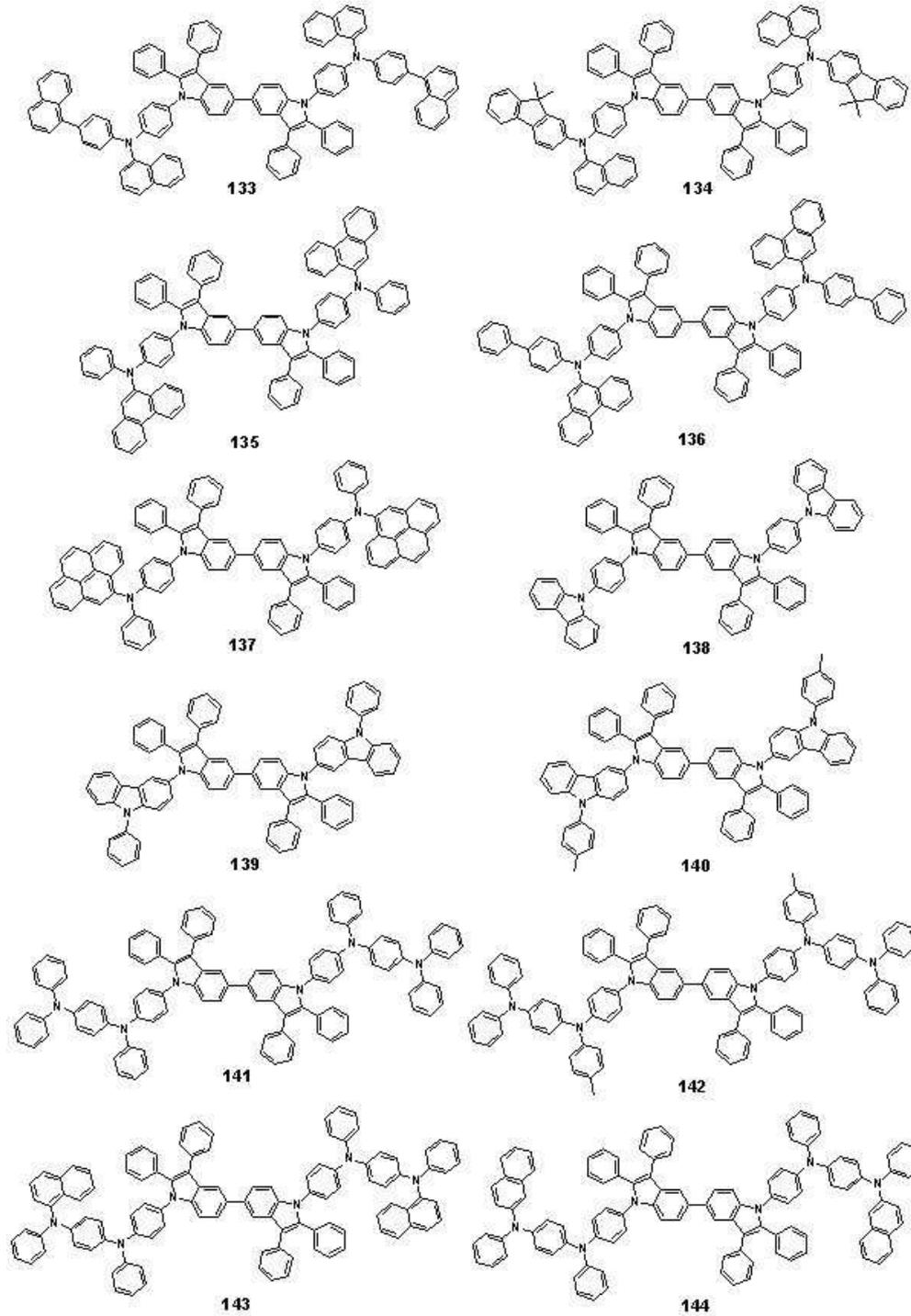
[0043]



[0044]



[0045]



[0046]

[0047]

본 발명의 또 다른 기술적 과제는 제1전극 및 제2전극 사이에 위치하는 유기막을 구비하는 유기 전계 발광 장치에 있어서, 상기 유기막이 상술한 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 장치에 의하여 이루어진다. 상기 화학식 1의 화합물들은 정공주입 특성 및 정공전달 특성이 우수한 정공수송 재료로서 유용하며, 이밖에 청색, 녹색, 적색 형광 및 인광 소자의 호스트 재료로서 사용될 수 있다.

[0048]

본 발명의 유기 전계 발광 장치에 대하여 살펴보면, 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 함유하는 유기막은 정공주입층, 정공수송층 또는 발광층일 수 있고, 정공주입 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막일 수 있다. 또는 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함한 유기막은 발광층일 수도 있다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색, 녹색 또는 적색의 형광 또는 인광 재료의 호스트 재료로서 사용될 수 있다.

[0049]

바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 정공주입층 또는 정공수송층이다.

[0050]

전술한 바와 같은 유기 발광 장치는 필요에 따라, 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층,

전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상의 층을 더 구비할 수 있고, 필요에 따라서는 상기 유기층들을 2층의 유기층으로 형성하는 것도 가능하다.

- [0051] 예를 들어, 본 발명을 따르는 유기 발광 장치는 제1전극/정공주입층/발광층/제2전극, 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/제2전극 또는 제1전극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 유기 전계 발광 장치는 제1전극/정공주입 기능 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막/발광층/전자수송층/제2전극 또는 제1전극/정공주입 기능 및 정공수송 기능을 동시에 갖는 단일막/발광층/전자수송층/전자주입층/제2전극 구조를 가질 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따르는 유기 전계 발광 장치는 전면 발광형, 배면 발광형 등 다양한 구조로 적용 가능하다.
- [0053] 이하, 본 발명을 따르는 유기 전계 발광 장치의 제조 방법을 도 1에 도시된 유기 전계 발광 장치를 참조하여, 살펴보기로 한다. 도 1의 유기 전계 발광 장치는 기관, 제1전극(애노드), 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 제2전극(캐소드)를 구비하고 있다.
- [0054] 먼저 기관 상부에 높은 일함수를 갖는 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1전극을 형성한다. 상기 제1전극은 애노드 (Anode) 또는 캐소드 (cathode)일 수 있다. 여기에서 기관으로는 통상적인 유기 전계 발광 장치에서 사용되는 기관을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관이 바람직하다. 제1전극용 물질로는 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), Al, Ag, Mg 등을 이용할 수 있으며, 투명 전극 또는 반사 전극으로 형성될 수 있다.
- [0055] 다음으로, 상기 제1전극 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공주입층(HIL)을 형성할 수 있다.
- [0056] 진공증착법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 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, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- [0057] 스펀코팅법에 의하여 정공주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공주입층의 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.
- [0058] 상기 정공주입층 물질로는 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용할 수 있다. 또는, 공지된 정공주입층 물질을 사용할 수도 있는데, 예를 들면, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠술포산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄퍼술포산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly (4-styrene-sulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)) 등을 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 정공주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공주입층의 두께가 10000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0060] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의하여 정공수송층을 형성하는 경우, 그 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0061] 상기 정공수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다. 또는, 공지된 정공수송층 물질을 이용할 수도 있는데, 예를 들면, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(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-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다.

- [0062] 상기 정공수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0063] 다음으로 상기 정공수송층 상부에 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층 (EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0064] 상기 발광층은 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 특히, 화학식 1로 표시되는 화합물은 호스트로서 사용될 수 있다. 상기 발광층은 공지된 다양한 발광 물질을 이용하여 형성할 수 있는데, 공지의 호스트 및 도펀트를 이용하여 형성할 수도 있다. 상기 도펀트의 경우, 공지의 형광 도펀트 및 공지의 인광 도펀트를 모두 사용할 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 호스트로서는 Alq₃, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 또는 DSA(디스티릴 아릴렌), IDE215(이데미쯔사) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 도펀트의 경우, 형광 도펀트로는 이데미쯔사 (Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105, IDE118를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로는 Ir(ppy)₃ (ppy는 페닐피리딘의 약어임)(녹색), (4,6-F₂ppy)₂Irpic (참조문헌: Chihaya Adachi etc. Appl. Phys. Lett., 79, 2082-2084, 2001), 코비온사의 TEB002, PtOEP(platinum(II) octaethylporphyrin), 하기 화학식 3를 갖는 화합물(대한민국 특허 공개번호 2005-0078472 참조), Firpic, UDC사의 적색 인광 도펀트인 RD 61 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 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 0.1 중량부 미만이면 도펀트 부가에 따른 효과가 미미하고 20 중량부를 초과하면 인광이나 형광 모두 다 농도 켄칭(quenching)과 같은 농도 소광이 일어나 바람직하지 못하다.
- [0068] 상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0069] 발광층이 인광 도펀트를 포함할 경우, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공저지층(HBL)을 발광층 상부에 형성할 수 있다 (도 1에는 도시되지 않음). 이때 사용할 수 있는 정공저지층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 공지된 정공저지층 물질 중에서 임의로 선택하여 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료, Ba1q, BCP 등을 이용할 수 있다.
- [0070] 상기 정공저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0071] 다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스펀코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.
- [0072] 상기 전자수송층 물질은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 전자수송층 형성 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq₃), TAZ 등과 같은 공지의 재료를 이용할 수 있다.
- [0073] 상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.
- [0074] 또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층 (EIL)이 적층될 수 있다.
- [0075] 전자주입층으로서 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공

주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0076] 상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 90Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0077] 마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2전극을 형성할 수 있다. 상기 제2전극은 캐소드 또는 애노드로 사용될 수 있다. 상기 제2전극 형성용 물질로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한, 전면 발광 장치를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투명 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0078] 본 발명을 따르는 유기 전계 발광 장치는 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 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.

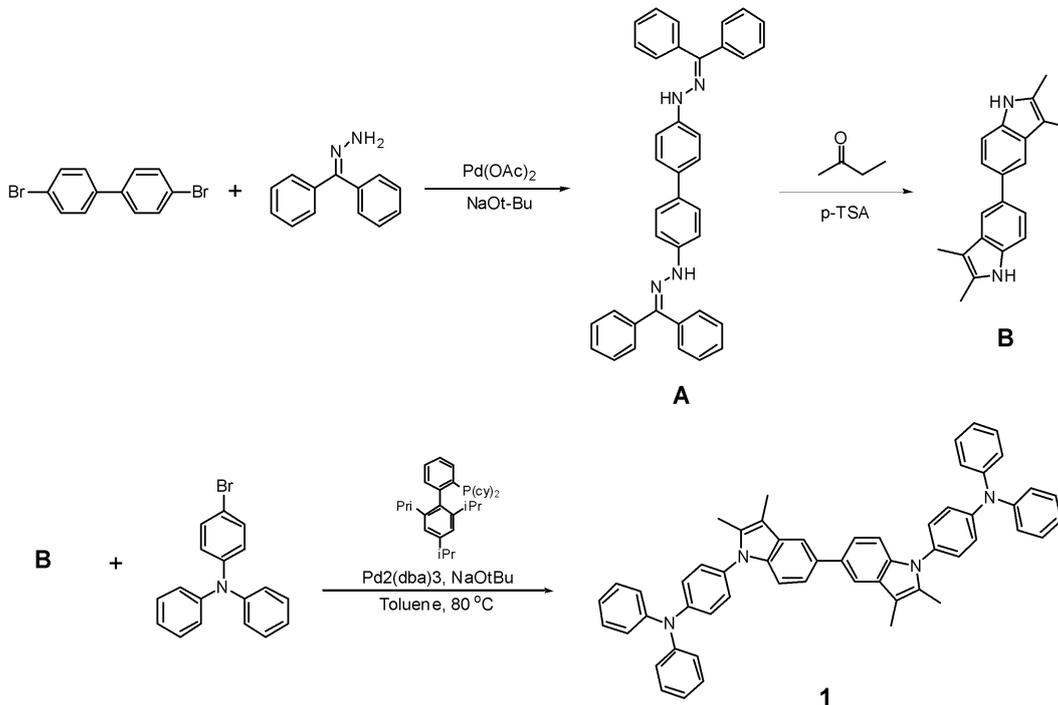
[0079] 이하에서, 본 발명을 따르는 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물의 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0080] <실시예>

[0081] 합성예 1: 화합물 1의 제조

[0082] 하기 화학 반응식 1의 반응 경로를 거쳐 화합물 1을 합성하였다.

[0083] <반응식 1>



[0084] (1) 중간체 A의 합성

[0085] 디브로모 비페닐 31.2 g(0.10 mole) 및 벤조페논 히드라존 43.2 g (0.22 mole)을 톨루엔 400 mL에 녹인 후, 여기에 Pd(OAc)₂ 1.12 g (5.0 mole %), 포스핀 리간드 2.6 g (5.5 mole), NaOtBu 28.8 g (0.30 mole)을 가한 후 질소 분위기에서 12 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후, 실온에서 반응용액에 염화메틸렌을 가하고 셀라이트로 여과한 다음, 에틸에테르(50 mL)로 세 번 추출하였다. 유기층을 모아 마그네슘 설페이트로 건조하고, 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 A를 흰색 고체로 4.21g

(수율 85%)을 얻었다.

[0087] ^1H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.52-7.63 (m, 8H), 7.46 (d, 4H), 7.27-7.35 (m, 10H), 7.12 (d, 4H); ^{13}C NMR (CD₂CL₂, 100 MHz) δ (ppm) 190.8, 133.2, 132.5, 130.5, 129.8, 129.3, 128.2, 128.0, 127.2, 126.5, 113.3.

[0088] (2) 중간체 B의 합성

[0089] 상기 얻어진 중간체 A 10.8 g (20.0 mmole) 및 p-톨루엔술폰산 1수화물 15.2 g (80.0 mmole)을 메틸에틸케톤 150 mL에 넣고 15 시간 동안 질소 분위기에서 환류 교반 하였다. 반응 종료 후 물을 가하고 염화메틸렌 150 mL로 세 차례 추출하였다. 유기층을 모아 마그네슘 설페이트로 건조하고, 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 B를 연갈색 고체로 3.7 g (수율 65 %)을 얻었다.

[0090] ^1H NMR (DMSO-d₆, 400MHz) δ (ppm) 11.6 (s, 2H), 7.23-7.45 (m, 6H), 2.39, (s, 3H), 2.30 (s, 3H); ^{13}C NMR (DMSO-d₆, 100MHz) δ (ppm) 127.5, 126.7, 122.7, 122.3, 121.5, 120.6, 116.7, 109.9, 11.1, 8.9.

[0091] (3) 화합물 1의 합성

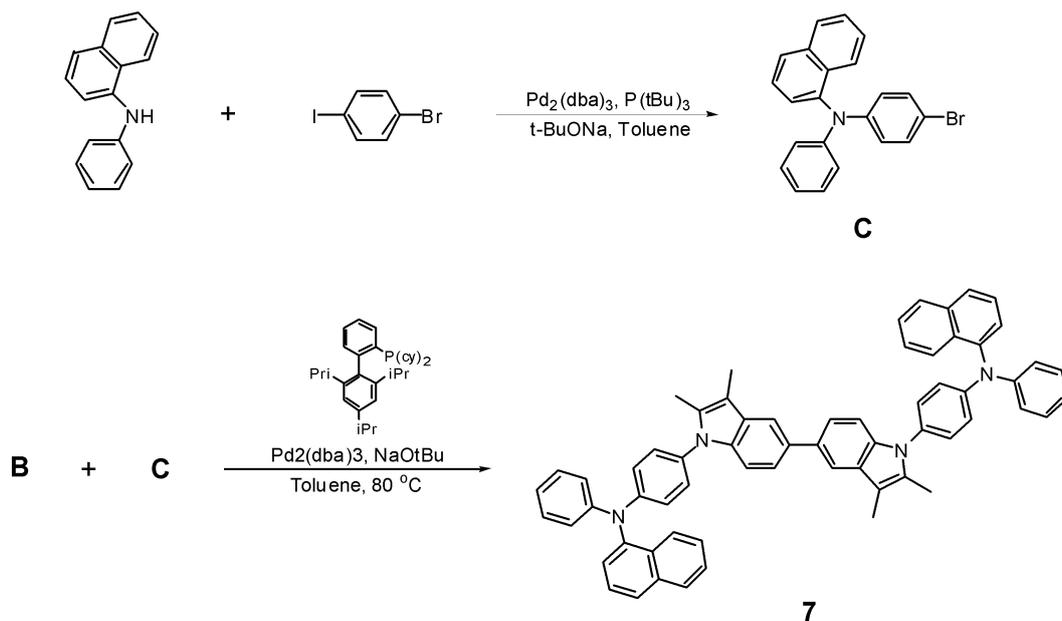
[0092] 중간체 B 3.64 g (12.0 mmole)과 4-브로모페닐-디페닐 아민 8.56 g (26.4 mmole), Pd₂dba₃ 220 mg (2.0 mole %), 포스핀 리간드 95 mg (2.0 mole %), NaOtBu 3.46 g(36.0 mmole)를 톨루엔 80 mL에 넣고 8시간 동안 질소 분위기에서 환류 교반하였다. 반응 종료 후 물을 가하고 염화메틸렌 200 mL로 두 차례 추출하였다. 유기층을 모아 마그네슘 설페이트로 건조하고, 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1을 흰색 고체로 6.0 g (수율 65 %)을 얻었다.

[0093] ^1H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.80 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.38-7.53 (m, 10H), 7.1-7.27 (m, 18H), 6.90 (t, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.24 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD₂C12, 100MHz) δ (ppm) 147.9, 147.6, 136.5, 135.3, 134.1, 133.5, 129.2, 128.5, 126.4, 126.1, 124.3, 122.1, 122.0, 116.6, 109.6, 107.5, 11.0, 8.9. 127.5, 126.7, 122.7, 122.3, 121.5, 120.6, 116.7, 109.9, 11.1, 8.9.

[0094] 합성예 2. 화합물 7의 제조

[0095] 하기 화학 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 7을 합성하였다.

[0096] <반응식 2>



[0097]

[0098] (1) 중간체 C의 합성

[0099] 1-나프틸-페닐아민 6.58 g (30.0 mmole), 4-브로모요오도벤젠 12.7 g (45.0 mmole)을 톨루엔 150 mL 에 녹인

후, 여기에 Pd₂dba₃ 550 mg (2.0 mole%), 포스핀 리간드 300 mg (2.0 mole%), NaOtBu 4.32 g (45.0 mole)을 가한 후 질소 분위기에서 4 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후, 실온에서 물을 가하고 염화메틸렌 200 mL로 두 차례 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘 설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 C를 연노랑 고체로 4.7g (수율 42 %)을 얻었다.

[0100] ¹H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.63 (d, 2H), 7.01-7.30 (m, 8H), 6.35-6.62 (m, 6H); ¹³C NMR (CD₂CL₂, 100 MHz) δ (ppm) 142.0, 141.6, 140.6, 134.2, 132.7, 129.4, 128.3, 126.2, 125.6, 124.6, 123.7, 123.4, 121.3, 120.7, 118.7, 117.5, 109.4.

[0101] (2) 화합물 7의 합성

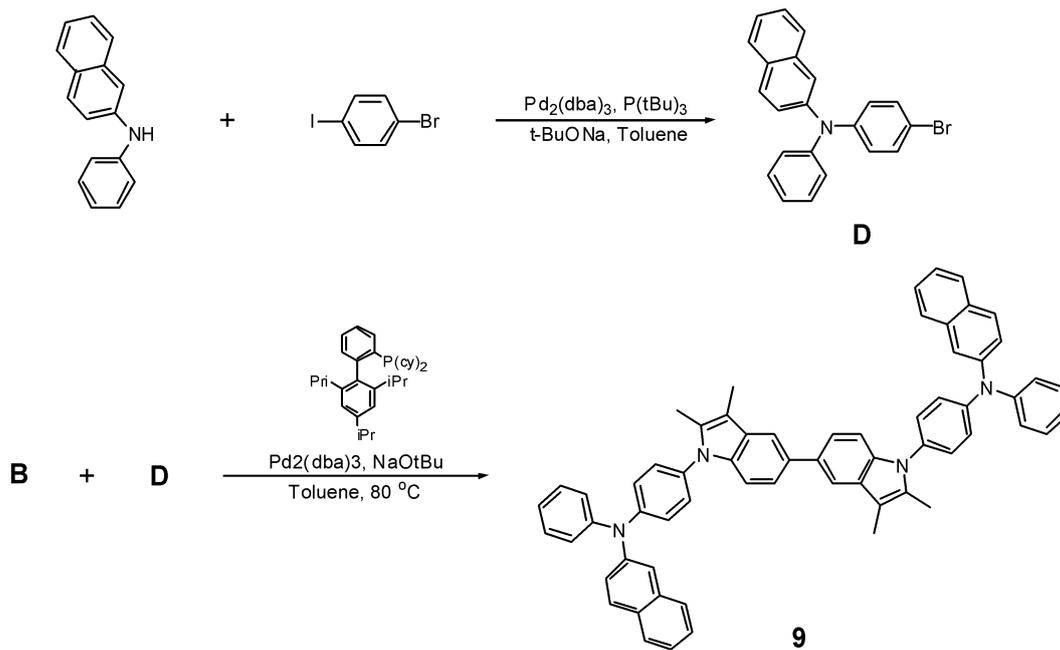
[0102] 4-브로모페닐-디페닐 아민 대신 중간체 C를 사용한 것을 제외하고 상기 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 7을 합성하였다. 수율 68 %.

[0103] ¹H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 8.10 (d, 2H), 7.91 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.1-7.55 (m, 28H), 6.90 (t, 2H), 2.31 (s, 6H), 2.21 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂C12, 100MHz) δ (ppm) 147.7, 147.4, 143.2, 136.5, 135.3, 134.7, 133.4, 131.4, 131.2, 129.2, 129.0, 128.5, 128.4, 127.4, 126.8, 126.5, 126.4, 126.2, 124.1, 122.4, 122.3, 121.4, 121.3, 116.4, 109.7, 107.8, 11.2, 8.9.

[0104] 합성예 3. 화합물 9의 제조

[0105] 하기 화학 반응식 3의 반응 경로를 거쳐 화합물 9를 합성하였다.

[0106] <반응식 3>



[0107]

[0108] (1) 중간체 D의 합성

[0109] 화합물 C의 합성과 유사한 방법으로 화합물 D를 합성하였다. 수율 45 %.

[0110] ¹H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.51-7.44 (m, 2H), 7.01-7.23 (m, 8H), 6.35-6.76 (m, 6H); ¹³C NMR (CD₂CL₂, 100 MHz) δ (ppm) 142.6, 141.6, 140.4, 133.5, 132.7, 129.4, 127.8, 126.6, 126.4, 125.0, 124.5, 123.7, 122.9, 121.5, 121.1, 117.5, 117.0, 107.4.

[0111] (2) 화합물 9의 합성

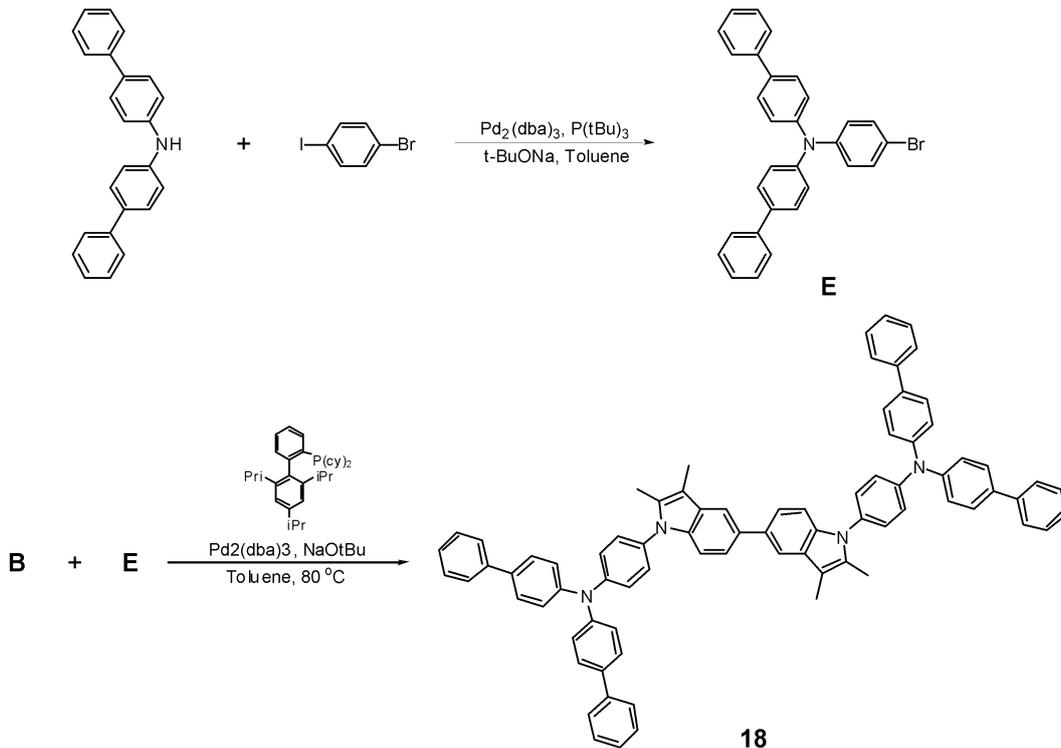
[0112] 4-브로모페닐-디페닐 아민 대신 중간체 D를 사용한 것을 제외하고 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 9를 합성하였다. 수율 73 %.

[0113] ^1H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.76-7.80 (m, 6H), 7.65 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.20-7.46 (m, 28H), 7.10 (t, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.29 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD₂C12, 100MHz) δ (ppm) 147.5, 146.8, 145.1, 136.4, 134.7, 134.4, 133.4, 132.5, 130.3, 129.4, 129.2, 129.1, 128.6, 127.6, 127.0, 126.3, 124.8, 124.7, 124.6, 123.7, 123.5, 121.3, 121.0, 116.5, 109.7, 108.0, 11.1, 8.9.

[0114] 합성예 4. 화합물 18의 제조

[0115] 하기 화학 반응식 4의 반응 경로를 거쳐 화합물 18을 합성하였다.

[0116] <반응식 4>



[0117]

[0118] (1) 중간체 E의 합성

[0119] 화합물 C의 합성과 유사한 방법으로 화합물 E를 합성하였다. 수율 52 %.

[0120] ^1H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.18-7.48 (m, 16H), 6.35-6.52 (m, 6H); ^{13}C NMR (CD₂CL2, 100 MHz) δ (ppm) 140.6, 140.5, 136.6, 132.7, 131.0, 129.0, 128.3, 127.4, 127.2, 123.7, 122.0, 117.5.

[0121] (2) 화합물 18의 합성

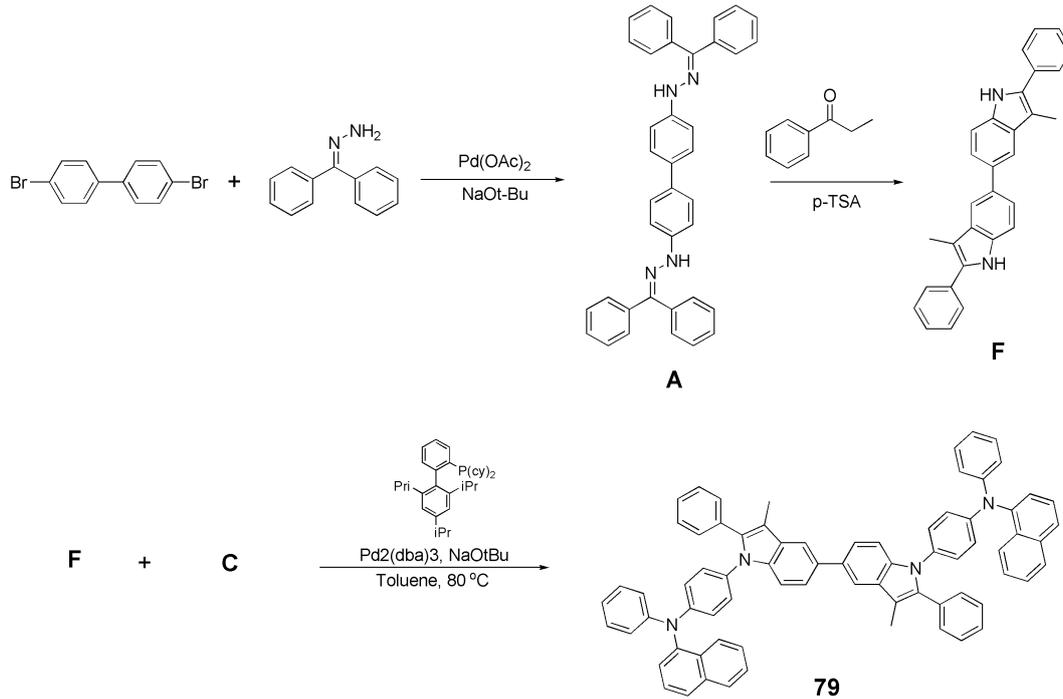
[0122] 4-브로모페닐-디페닐 아민 대신 중간체 E를 사용한 것을 제외하고 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 18을 합성하였다. 수율 69 %.

[0123] ^1H NMR (CD₂C12, 400MHz) δ (ppm) 7.56-7.80 (m, 8H), 7.42-7.50 (m, 8H), 7.16-7.38 (m, 30H), 7.06-7.10 (m, 4H), 2.39 (s, 6H), 2.30 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD₂C12, 100MHz) δ (ppm) 146.5, 145.4, 138.4, 134.2, 133.4, 132.5, 130.3, 129.5, 129.1, 129.0, 128.4, 127.3, 126.3, 124.2, 124.0, 123.2, 121.2, 116.4, 109.3, 108.2, 11.1, 9.0.

[0124] 합성예 5. 화합물 79의 제조

[0125] 하기 화학 반응식 5의 반응 경로를 거쳐 화합물 79를 합성하였다.

[0126] <반응식 5>



[0127]

[0128] (1) 중간체 F의 합성

[0129] 중간체 A 10.8 g (20.0 mmole) 과 p-톨루엔술폰산 1수화물 15.2 g (80.0 mmole), 페닐에틸케톤 6.7 g (50.0 mmole)을 에탄올 200 mL에 넣고 15 시간 동안 질소 분위기에서 환류 교반 하였다. 반응 종료 후, 물을 가하고 염화메틸렌 150 mL로 세 차례 추출하였다. 유기층을 모아 마그네슘 설페이트로 건조하고, 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 B를 연갈색 고체로 1.9 g (수율 67 %)을 얻었다.

[0130] ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400MHz) δ (ppm) 11.2 (s, 2H), 7.43-7.48 (m, 4H), 7.20-7.40 (m, 12H), 2.30 (s, 6H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100MHz) δ (ppm) 136.5, 135.0, 132.2, 130.4, 129.2, 128.5, 124.3, 123.2, 119.9, 119.5, 112.2, 10.8.

[0131] (2) 화합물 79의 합성

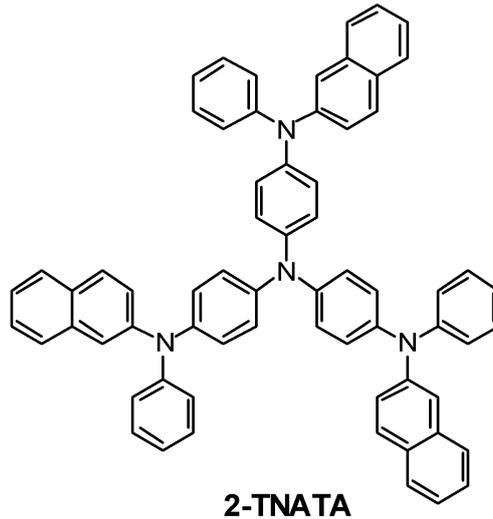
[0132] 중간체 B 및 4-브로모페닐-디페닐 아민 대신, 각각, 중간체 F 및 중간체 C를 이용한 것을 제외하고, 화합물 1의 합성과 동일한 방법으로 화합물 79를 합성하였다. 수율 71 %.

[0133] ^1H NMR (CD $_2$ C12, 400MHz) δ (ppm) 7.91-7.95 (m, 6H), 7.81 (d, 2H), 7.47-7.58 (m, 6H), 7.28-7.44 (m, 16H), 7.23 (t, 4H), 6.96-7.10 (m, 14 H) 2.48 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD $_2$ C12, 100MHz) δ (ppm) 132.2, 132.1, 131.1, 130.7, 129.6, 129.2, 128.6, 128.5, 127.9, 127.3, 127.1, 126.7, 126.5, 126.4, 126.2, 124.1, 122.4, 122.3, 122.2, 121.5, 117.9, 110.5, 9.5.

[0134] 실시예 1: 유기 전계 발광 장치의 제조

[0135] 애노드로서 코닝(corning)사의 15 Ω /cm 2 (1200Å) ITO 유리 기판을 50mm \times 50mm \times 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0136] 상기 기판 상부에 하기의 구조식의 4,4'-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]트리페닐아민 (이하, 2-TNATA)을 진공 증착하여 600Å 두께로 정공주입층을 형성하였다. 이어서 정공수송성 화합물로서 합성에 1에서 얻어진 화합물 1을 300Å 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.



- [0137]
- [0138] 상기 정공수송층 상부에 공지의 녹색 형광 호스트인 Alq₃와 공지의 녹색 형광 도펀트인 C545T를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.
- [0139] 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.
- [0140] 상기 유기 전계 발광 장치는 전류밀도 50 mA/cm²에서 구동전압 7.12V, 발광 휘도 7,640 cd/m²의 고휘도를 나타내었고, 색좌표는 (0.310, 0.644)이고 발광효율은 15.28 cd/A이었다.
- [0141] 실시예 2: 유기 전계 발광 장치의 제조
- [0142] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 7을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 전계 발광 장치를 제작했다.
- [0143] 얻어진 유기 전계 발광 장치는 전류밀도 50 mA/cm²에서 구동전압 6.98V, 발광 휘도 8,891 cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.310, 0.643)이고 17.78 cd/A의 높은 발광 효율을 나타내었다.
- [0144] 실시예 3: 유기 전계 발광 장치의 제조
- [0145] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 9를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 전계 발광 장치를 제작했다.
- [0146] 얻어진 유기 전계 발광 장치는 전류밀도 50 mA/cm²에서 구동전압 7.17V, 발광 휘도 8,596 cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.309, 0.642)이고, 발광 효율은 17.19 cd/A 이었다.
- [0147] 실시예 4: 유기 전계 발광 장치의 제조
- [0148] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 18을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 전계 발광 장치를 제작했다.
- [0149] 얻어진 유기 전계 발광 장치는 전류밀도 50 mA/cm²에서 구동전압 7.472V, 발광 휘도 7,472 cd/m²의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.310, 0.642)이고, 발광 효율은 14.94cd/A 이었다.
- [0150] 비교예 1: 유기 전계 발광 장치의 제조
- [0151] 정공수송층 형성시 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 전계 발광 장치를 제작했다.
- [0152] 얻어진 유기 전계 발광 장치는 전류밀도 50 mA/cm²에서 구동전압 7.45V, 발광 휘도 6,102 cd/m²를 나타냈고, 색좌표는 (0.309, 0.642)로 거의 동일했으며 발광 효율은 12.2 cd/A이었다.
- [0153] 본 발명에 의한 화학식 1의 구조를 가지는 화합물들을 정공수송 재료로 유기 전계 발광 장치에 사용한 결과, 모두가 공지의 물질인 NPB와 비교해서 구동전압이 낮아졌으며 효율이 대폭 향상된 우수한 I-V-L 특성을 나타내었

었다. 이와 같이, 본 발명에 따르면 우수한 정공주입 및 정공수송 능력을 바탕으로 한 저전압, 고효율, 고휘도, 장수명의 유기 전계 발광 장치를 제작할 수 있다.

[0154] 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.

도면의 간단한 설명

[0155] 도 1은 본 발명의 일 구현에 따른 유기 전계 발광 장치의 구조를 나타낸 도면이다.

도면

도면1

캐소드
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
애노드
기판