



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월15일
 (11) 등록번호 10-1919222
 (24) 등록일자 2018년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 487/04 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
 C07D 307/91 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)
 C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C07D 487/04 (2013.01)
 C07D 209/82 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0020576

(22) 출원일자 2017년02월15일

심사청구일자 2017년02월15일

(65) 공개번호 10-2017-0095754

(43) 공개일자 2017년08월23일

(30) 우선권주장
 1020160017251 2016년02월15일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020150073073 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
 김민준
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 박대윤
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 정순성

전체 청구항 수 : 총 7 항

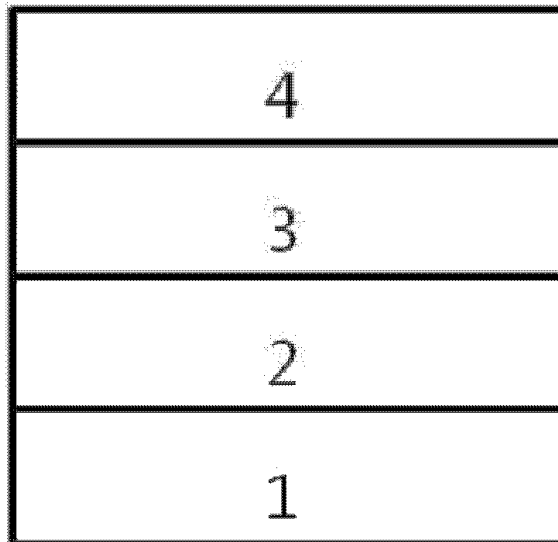
심사관 : 김용원

(54) 발명의 명칭 **헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자**

(57) 요약

본 명세서에는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 307/91 (2013.01)

C07D 333/76 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0059 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

C09K 2211/1092 (2013.01)

(72) 발명자

최민우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이정하

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

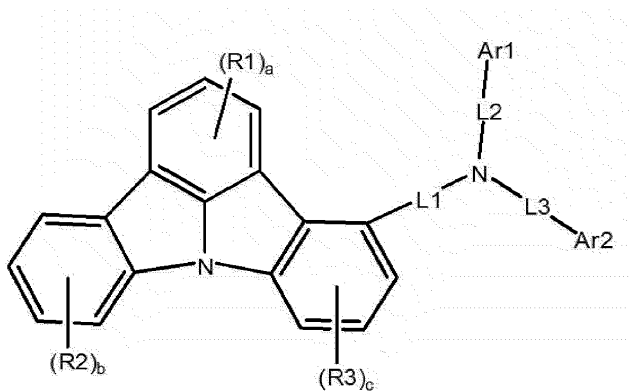
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 디벤조티오펜기, 디벤조퓨란기, 알킬기 또는 아릴기로 치환 또는 비치환된 플루오렌기, 스피로비플루오렌기, 또는 트리페닐렌기이고,

L1 내지 L3는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 또는 페닐렌기이며,

R1 내지 R3는 수소이고,

a 및 c는 3이고, b는 4이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

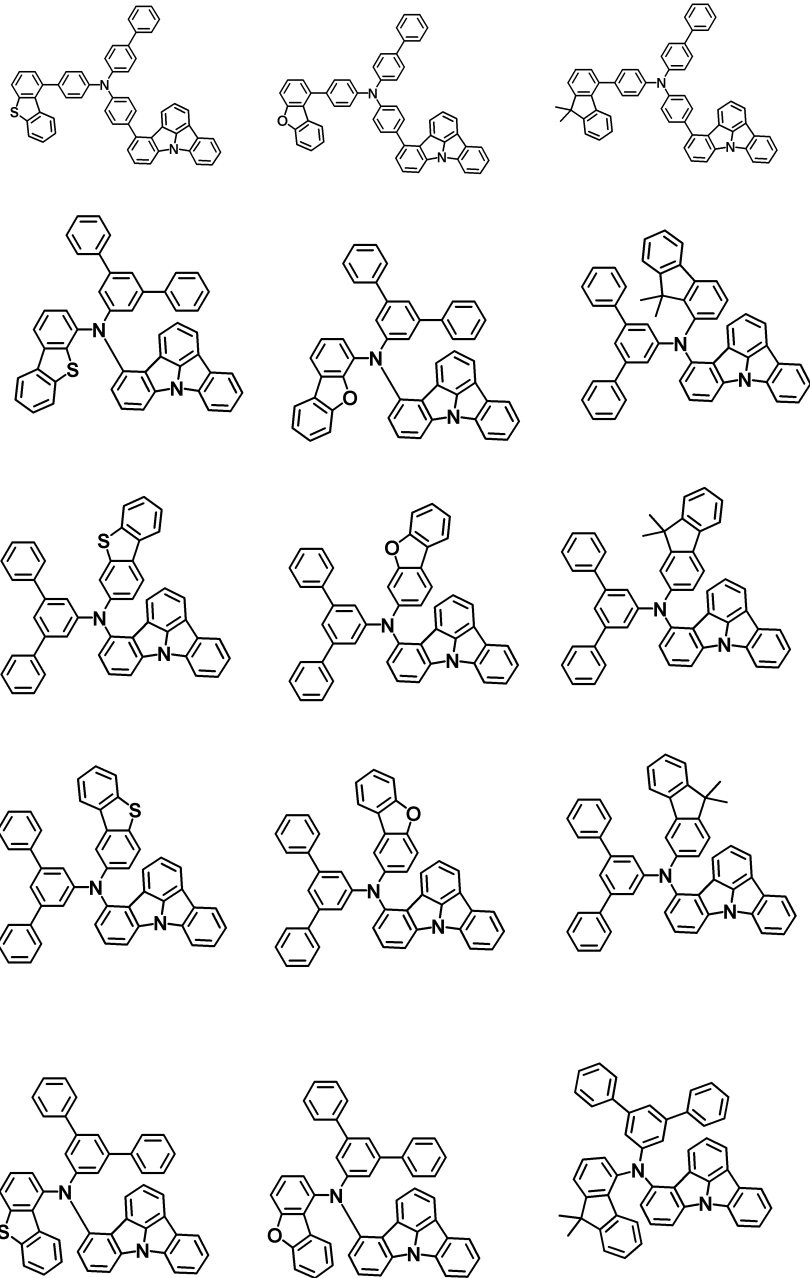
삭제

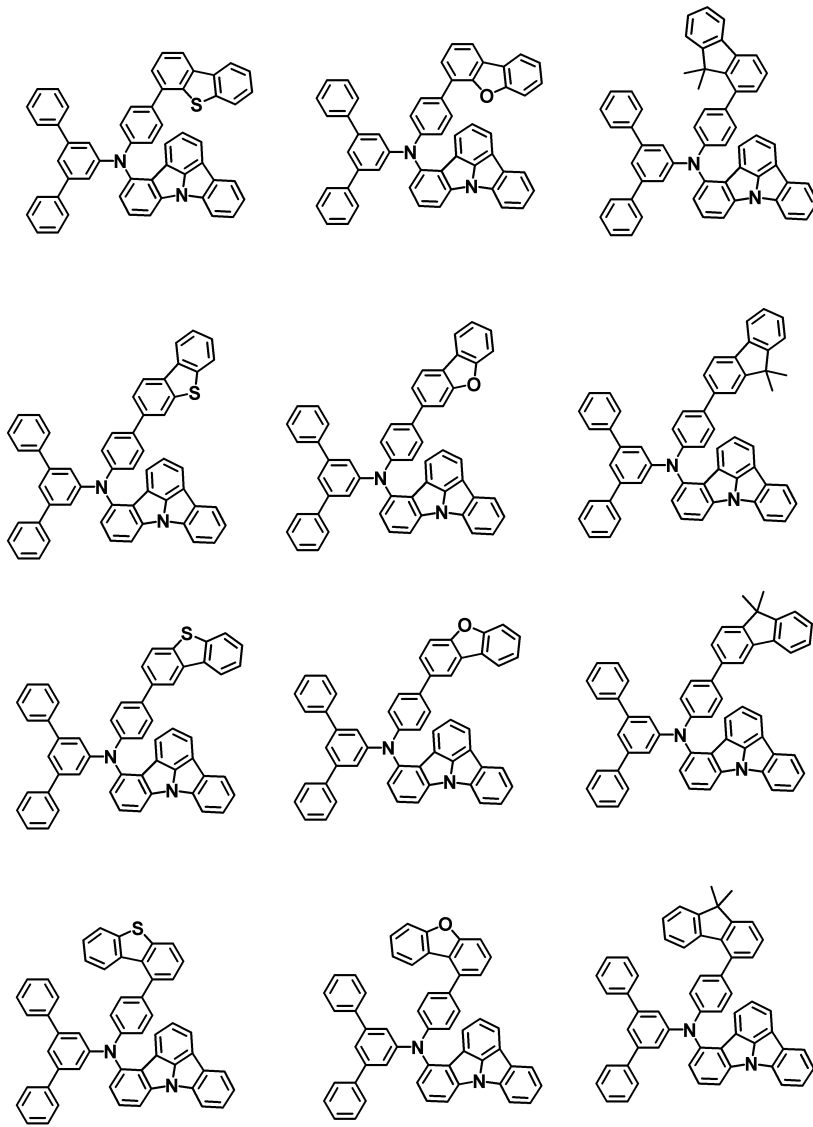
청구항 6

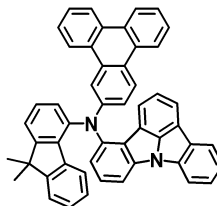
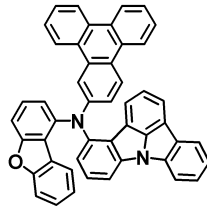
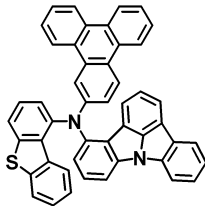
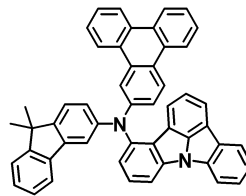
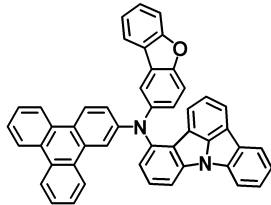
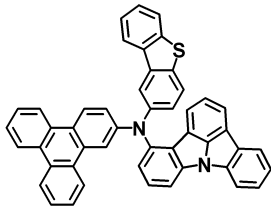
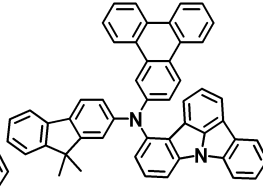
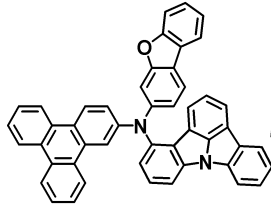
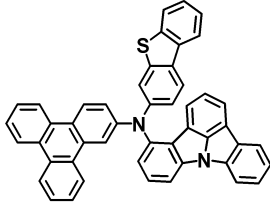
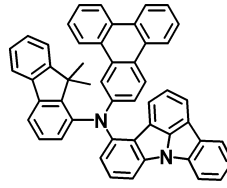
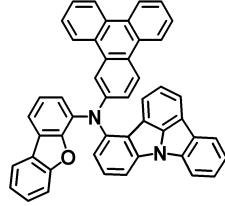
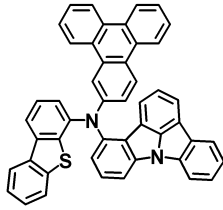
삭제

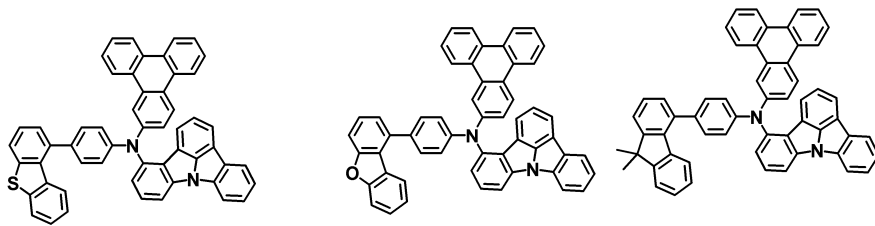
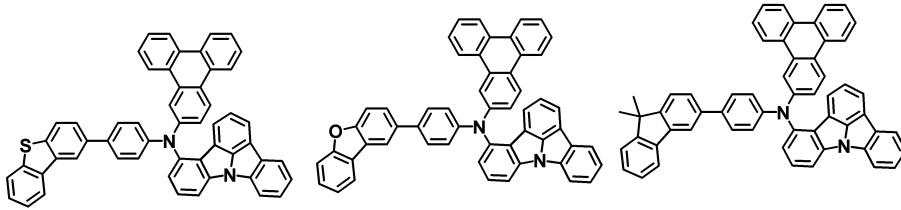
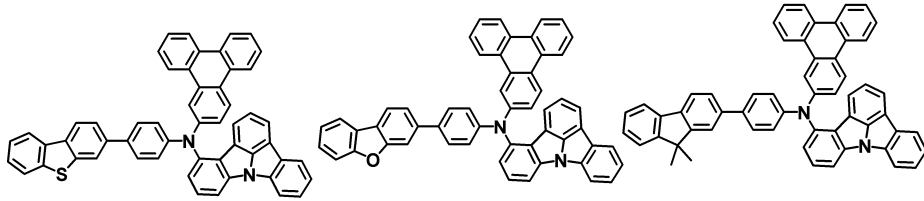
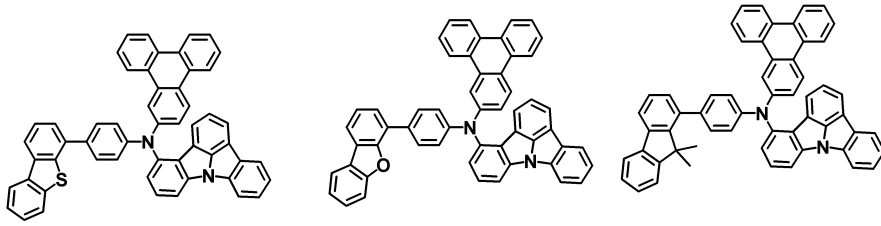
청구항 7

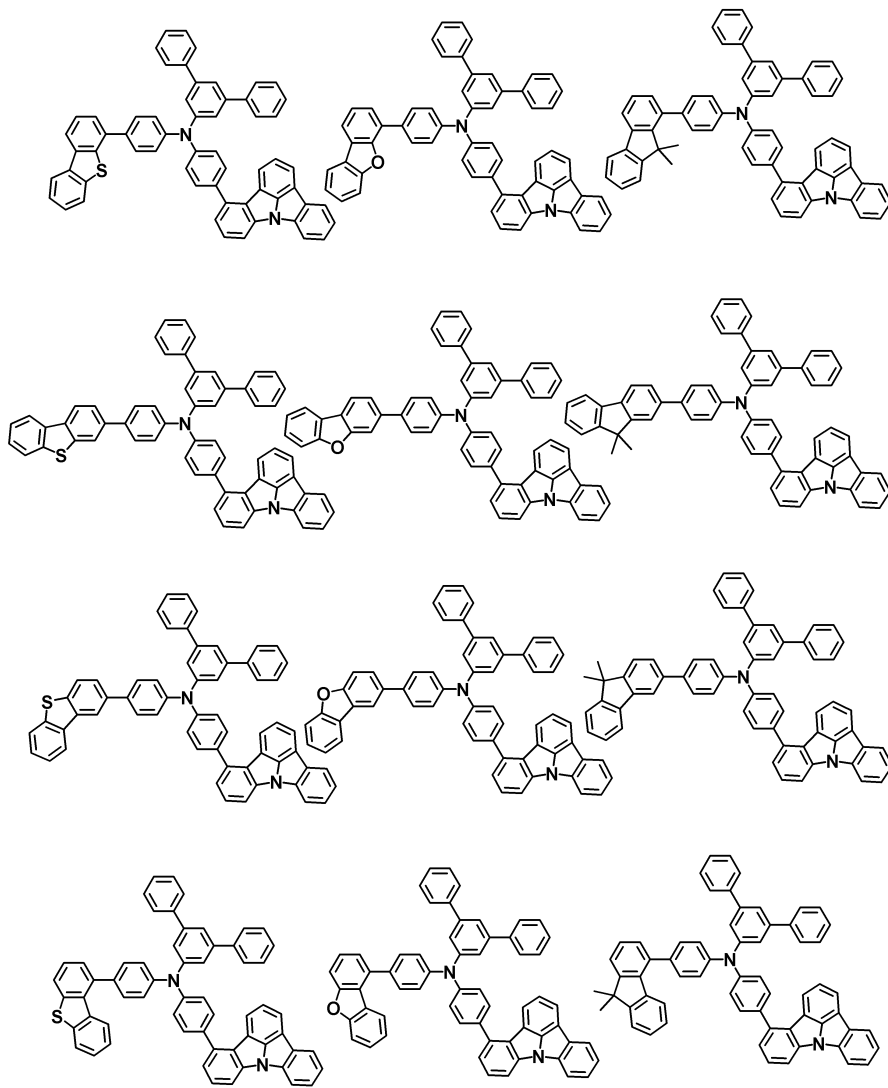
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물은 하기 구조식들에서 선택되는 것인 헤테로고리 화합물:

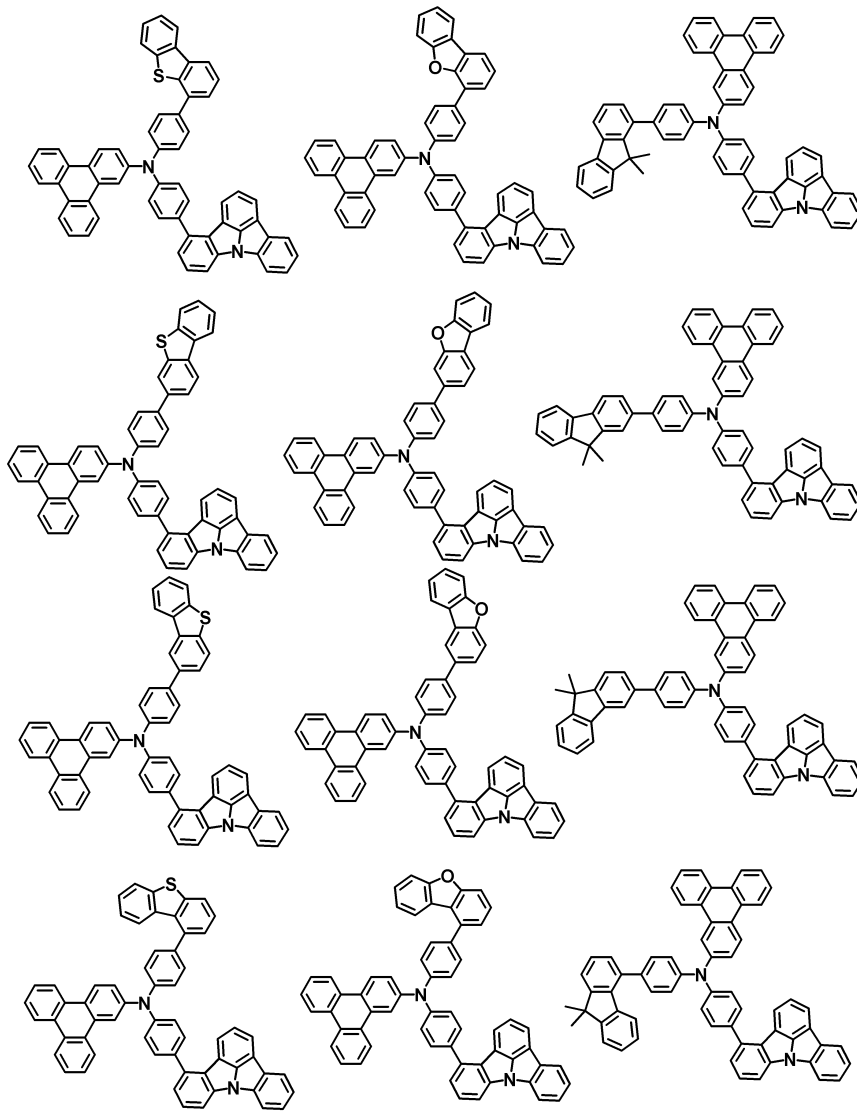


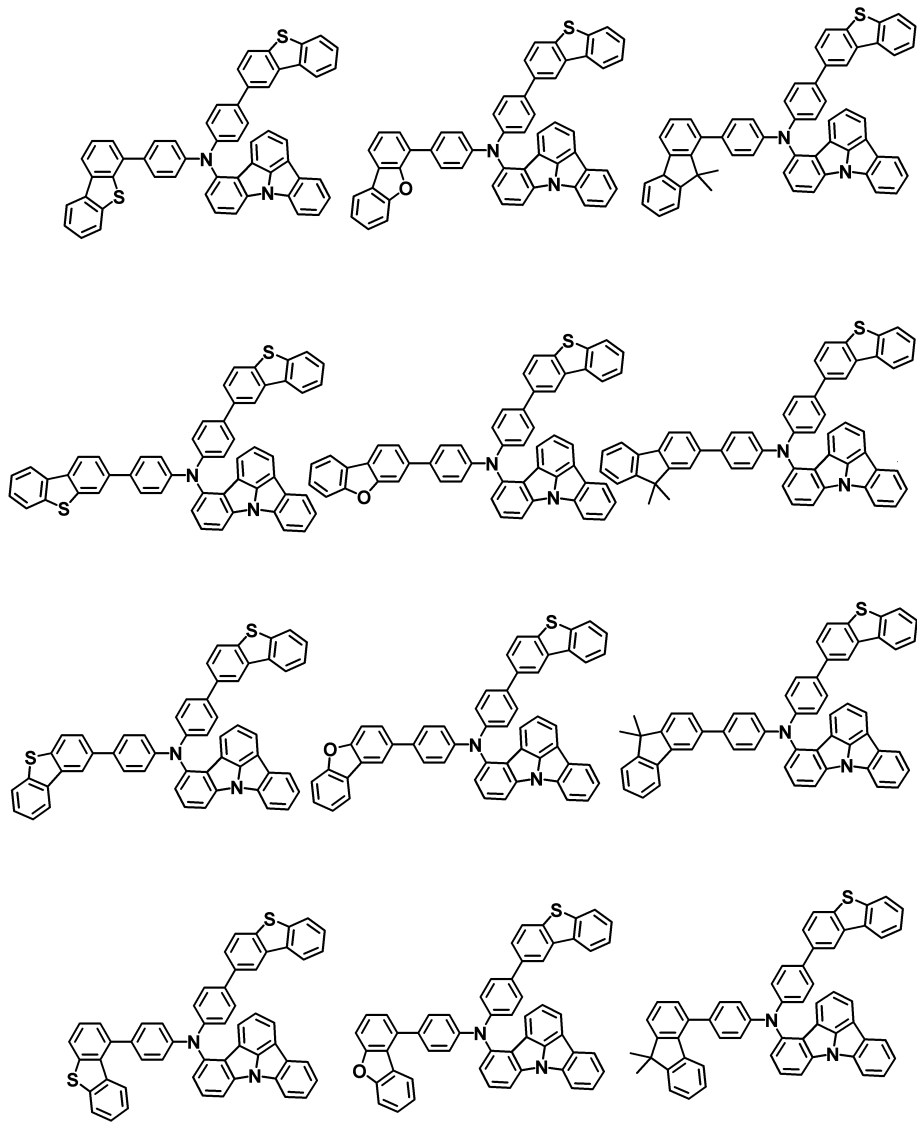


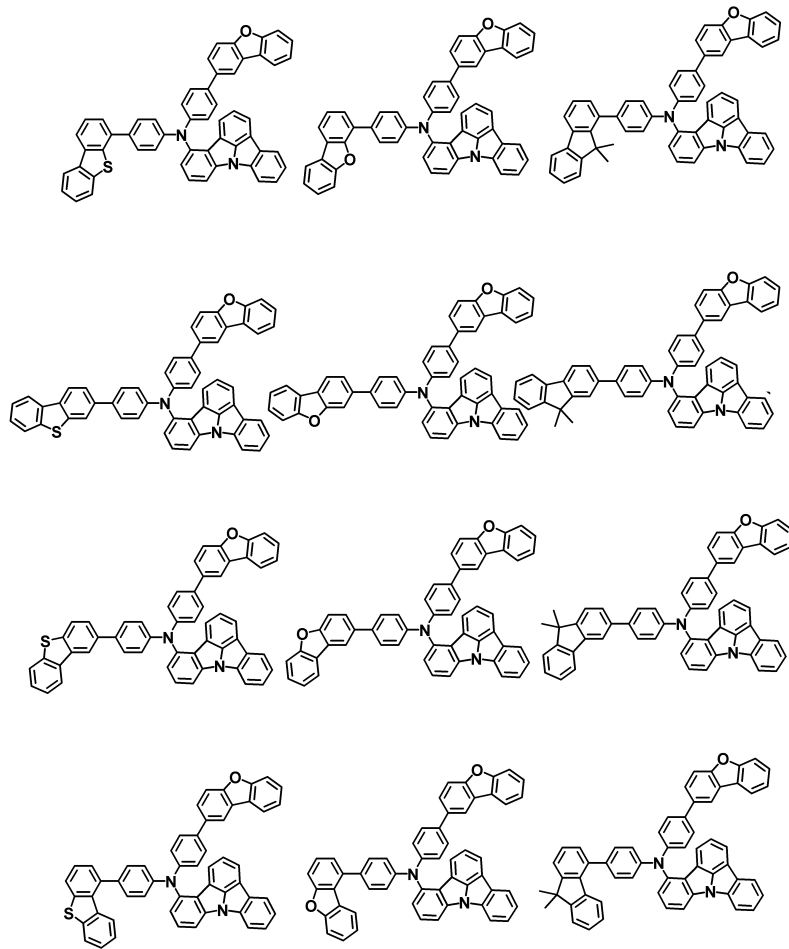


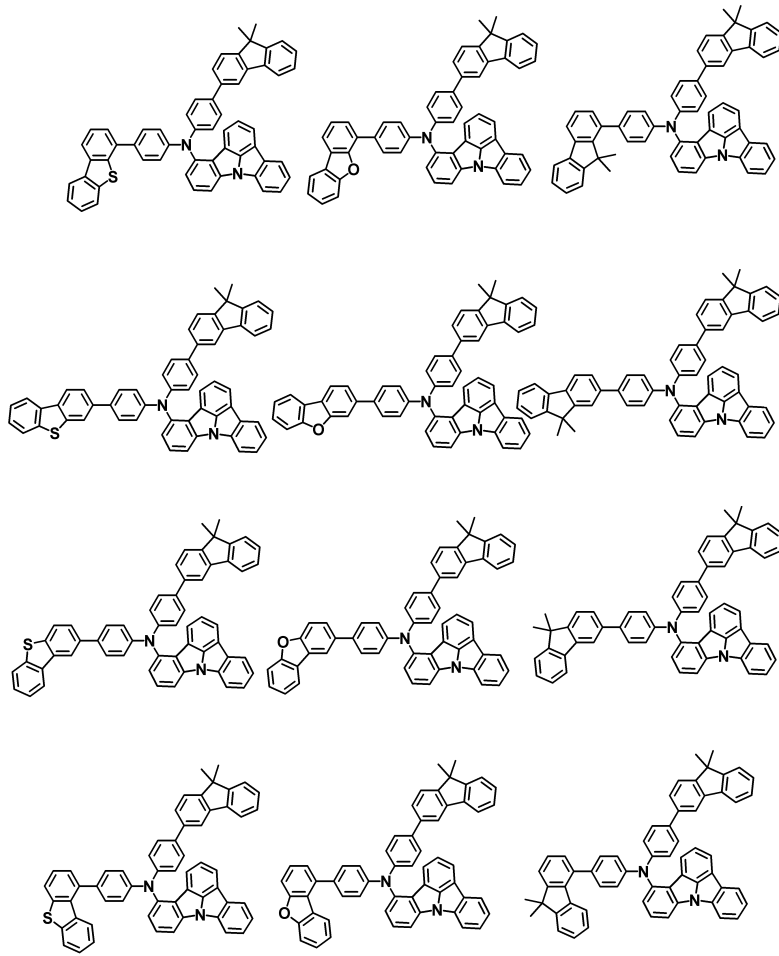


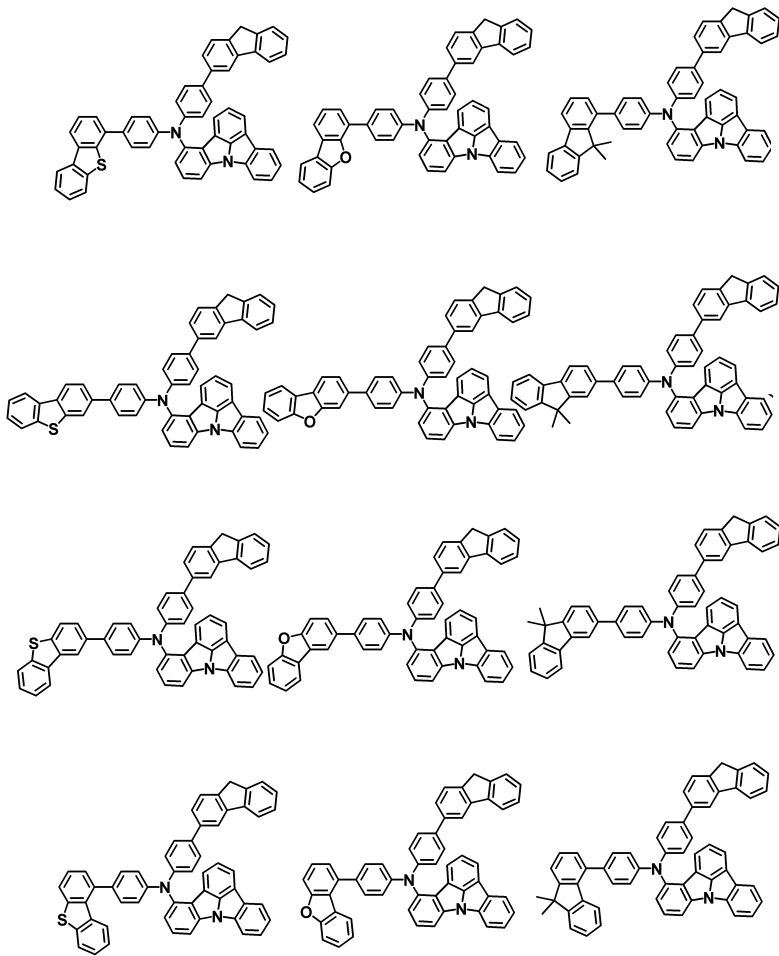


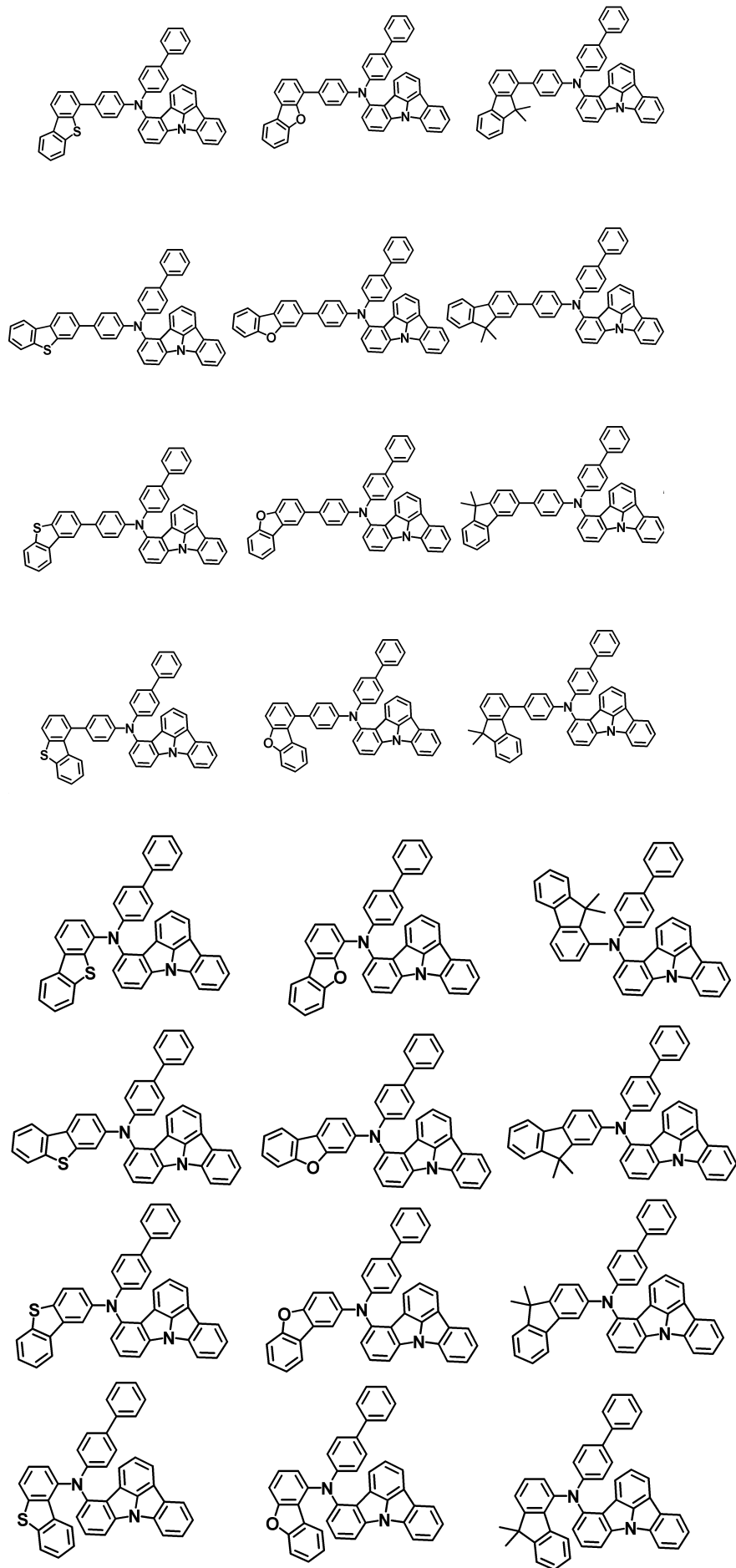


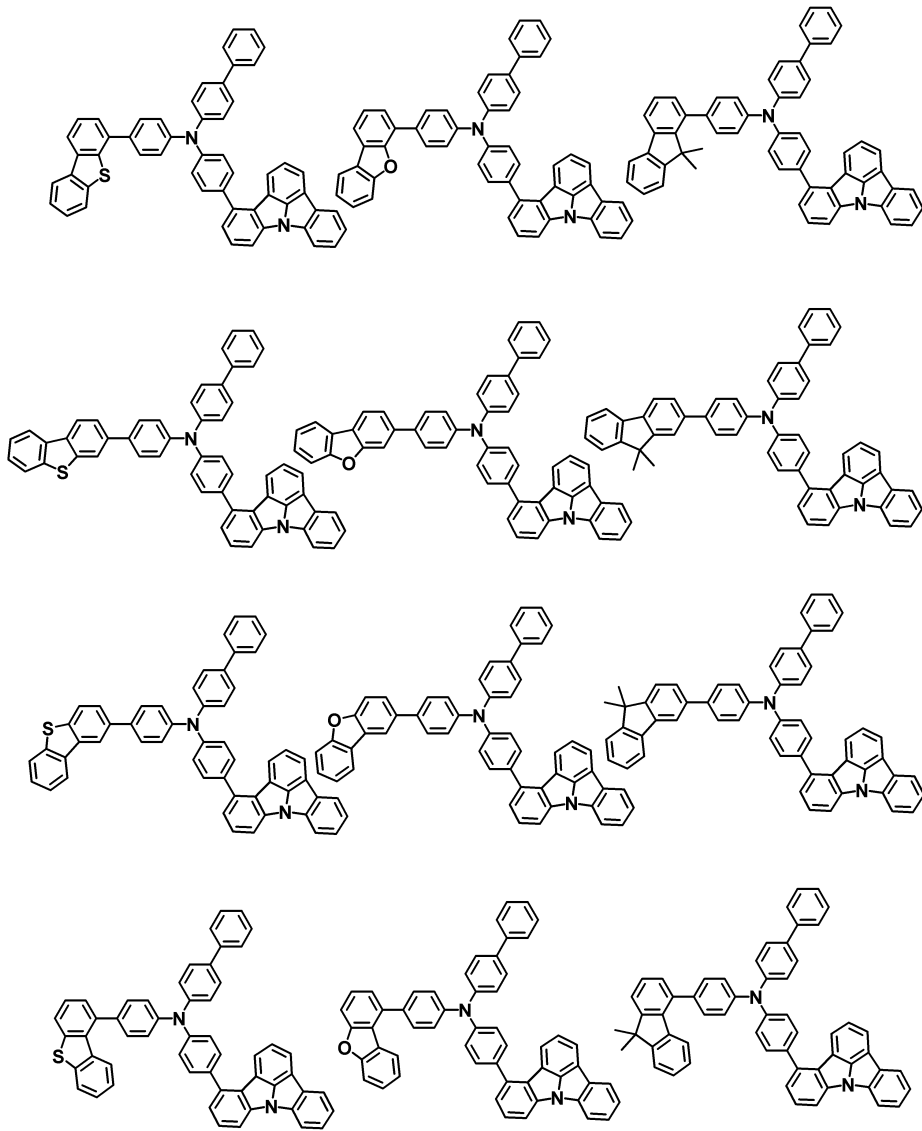


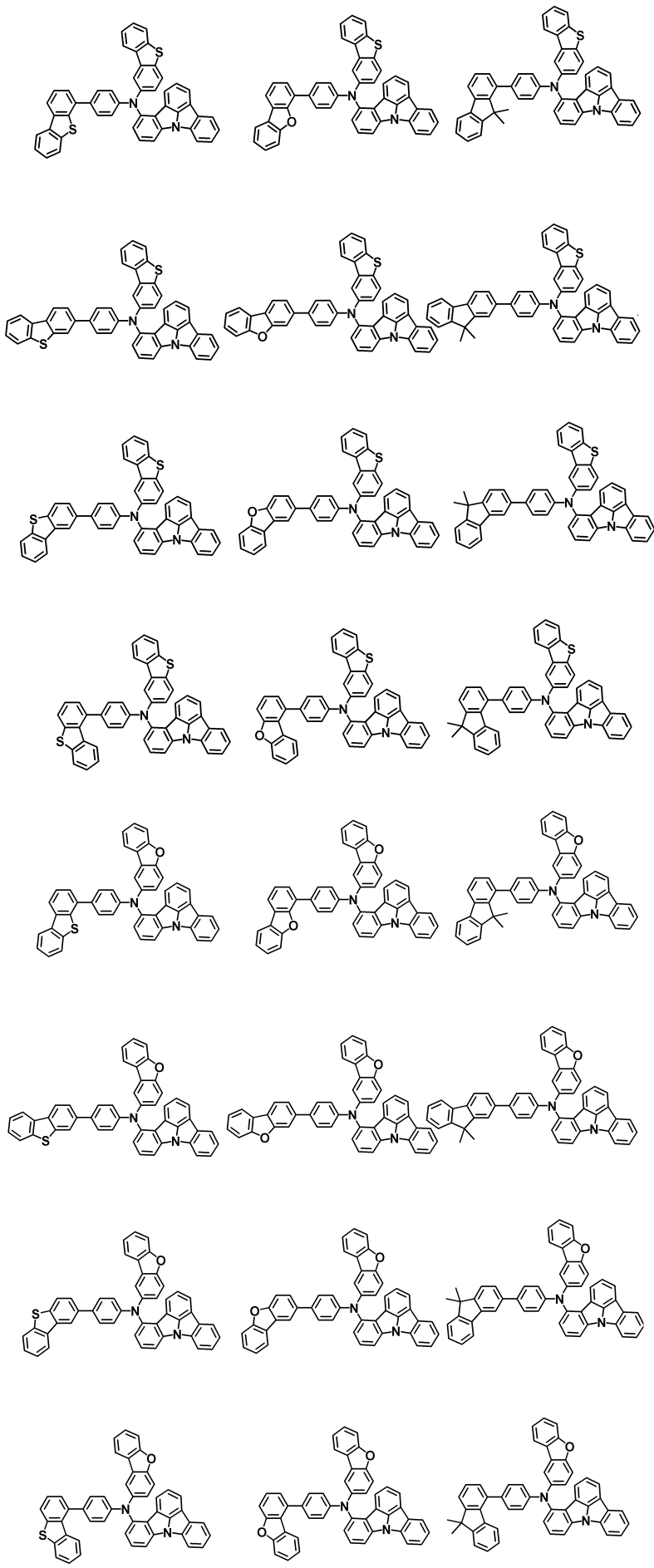


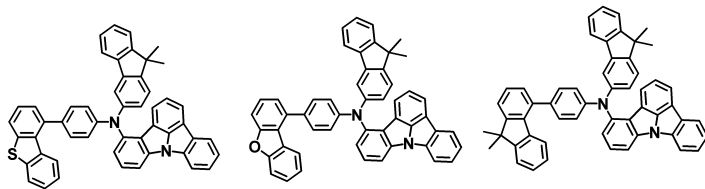
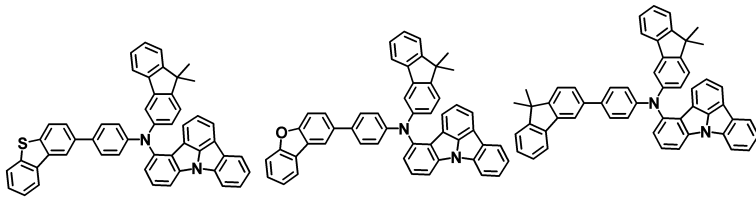
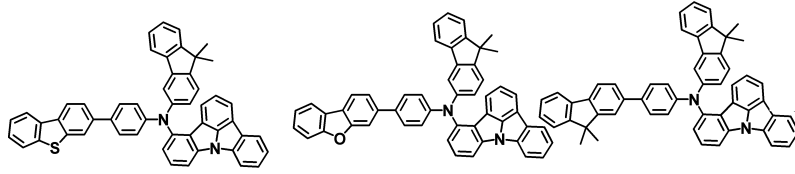
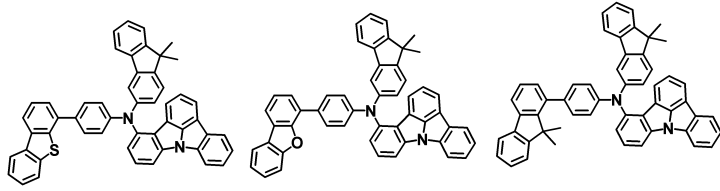


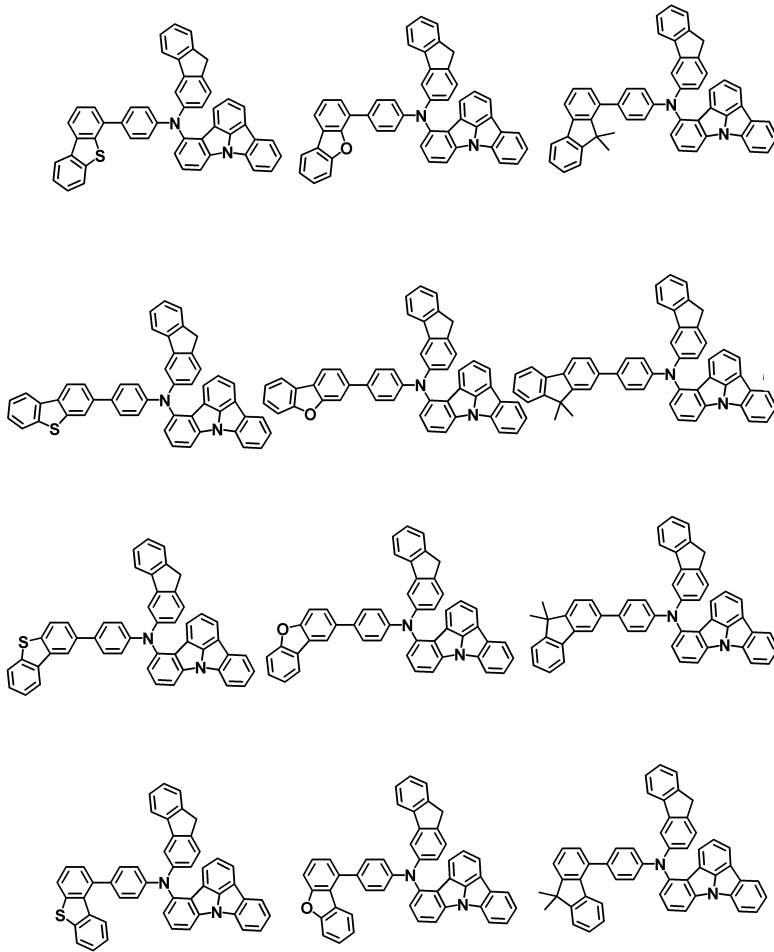












청구항 8

제1 전극; 상기 제 1전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 청구항 1 및 7 중 어느 한 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것이 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고, 상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 전자수송층 또는 전자주입층을 포함하고, 상기 전자수송층 또는 전자주입층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함 것인 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 전자 저지층을 포함하고, 상기 전자 저지층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 본 명세서는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [0002] 본 명세서는 2016년 2월 15일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2016-0017251호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용은 전부 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [0003] 전계 발광 소자는 자체 발광형 표시 소자의 일종으로서, 시야각이 넓고, 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다.
- [0004] 유기발광소자는 2개의 전극 사이에 유기박막을 배치시킨 구조를 가지고 있다. 이와 같은 구조의 유기발광소자에 전압이 인가되면, 2개의 전극으로부터 주입된 전자와 정공이 유기박막에서 결합하여 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 발하게 된다. 상기 유기박막은 필요에 따라 단층 또는 다층으로 구성될 수 있다.
- [0005] 유기박막의 재료는 필요에 따라 발광 기능을 가질 수 있다. 예컨대, 유기박막 재료로는 그 자체가 단독으로 발광층을 구성할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있고, 또는 호스트-도펀트계 발광층의 호스트 또는 도펀트 역할을 할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다. 그 외에도, 유기박막의 재료로서, 정공주입, 정공수송, 전자블록킹, 정공블록킹, 전자수송 또는 전자주입 등의 역할을 수행할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다.
- [0006] 유기 전계 발광 소자의 성능, 수명 또는 효율을 향상시키기 위하여, 유기박막의 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 2000-0051826

발명의 내용

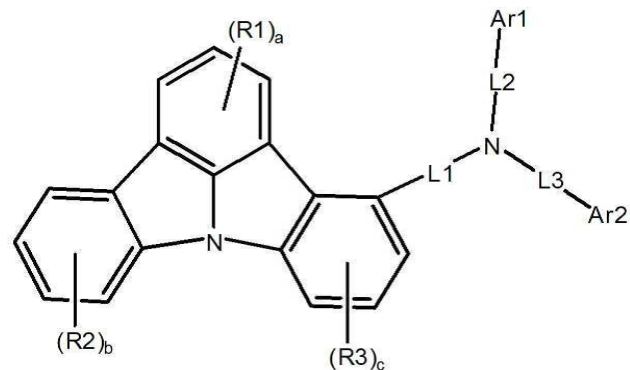
해결하려는 과제

- [0008] 본 명세서는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 출원은 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



- [0011]
- [0012] 상기 화학식 1에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아틸기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,
- [0013] L1 내지 L3는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 아틸렌기; 또는 치환

또는 비치환된 2가의 헤테로고리기이며,

[0014] R1 내지 R3는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

[0015] a 및 c는 0 내지 3의 정수이고, b는 0 내지 4의 정수이며, a 내지 c가 2 이상인 경우, 괄호 안의 치환기는 같거나 상이하다.

[0016] 또한, 본 출원은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 전술한 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 출원의 일 실시상태에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 전계 발광 소자에 사용되어, 유기 전계 발광 소자의 구동전압을 낮추고, 광효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 기관(1), 양극(2), 발광층(3), 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 전계 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 전자수송층(7) 및 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 전계 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 3은 반응식 1의 화학식 1-a의 GC/MS 스펙트럼이다.

도 4는 반응식 1의 화학식 1A의 GC/MS 스펙트럼이다.

도 5는 합성예 2의 화합물 2의 LC/MS 스펙트럼이다.

도 6은 합성예 6의 화합물 6의 LC/MS 스펙트럼이다.

도 7은 합성예 8의 화합물 8의 LC/MS 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0021] 본 명세서에서 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0023] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 포스핀옥사이드기; 실릴기; 알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 알콕시기; 아릴기; 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

[0024] 본 명세서에 있어서, 할로젠기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0025] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 50인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 시클로펜틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐,

2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸헵틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0026] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

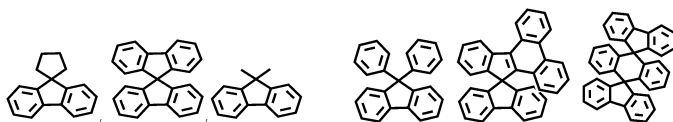
[0027] 본 명세서에 있어서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[0029] 본 명세서에서 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

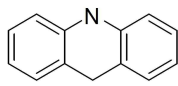
[0030] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 24인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

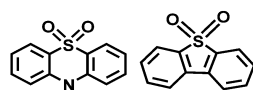
[0031] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.



[0032] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우, 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

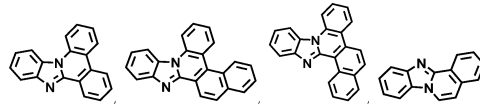
[0033] 본 명세서에 있어서, 헤테로고리기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se, Si 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 헤테로고리기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜닐기, 퓨라닐기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 트리아졸릴기, 피리딜기, 비

피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 아크리딜기, 하이드로아크리딜기(예컨대, ) , 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도피리미디닐기, 피리도피라지닐기, 피라지노피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 벤조티오펜닐기, 디벤조티오펜닐기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기; 벤조실롤기; 디벤조실롤기; 페난트롤리닐기(phenanthrolyl group), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기, 페노옥사지닐기, 및 이들의 축합구조 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 이외에도 헤테로



고리기의 예로서, 술포닐기를 포함하는 헤테로고리 구조, 예컨대, 등이 있다.

[0034] 본 명세서에 있어서, 상기 축합구조는 해당 치환기에 방향족 탄소수소 고리가 축합된 구조일 수 있다. 예컨대,



벤즈이미다졸의 축합고리로서
것은 아니다.

등이 될 수 있으나, 이에 한정되는

- [0035] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, "인접한" 기는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기 또는 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 벤젠고리에서 오쏘(ortho)위치로 치환된 2개의 치환기 및 지방족 고리에서 동일 탄소에 치환된 2개의 치환기는 서로 "인접한" 기로 해석될 수 있다.
- [0037] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로고리기이다.
- [0038] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로고리기이다.
- [0039] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기; 치환 또는 비치환된 비페닐기; 치환 또는 비치환된 터페닐기; 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기; 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기; 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기; 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기; 또는 치환 또는 비치환된 카바졸기이다.
- [0040] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 아릴기로 치환 또는 비치환된 페닐기; 아릴기로 치환 또는 비치환된 비페닐기; 아릴기로 치환 또는 비치환된 터페닐기; 아릴기로 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기; 아릴기로 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기; 아릴기로 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기; 아릴기로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기; 또는 아릴기로 치환 또는 비치환된 카바졸기이다.
- [0041] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐기로 치환 또는 비치환된 페닐기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 비페닐기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 터페닐기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기; 또는 페닐기로 치환 또는 비치환된 카바졸기이다.
- [0042] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Ar1 및 Ar2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐기로 치환 또는 비치환된 페닐기; 비페닐기; 터페닐기; 트리페닐렌기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 디메틸플루오렌기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기; 또는 페닐기로 치환 또는 비치환된 카바졸기이다.
- [0043] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L1은 직접결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 2가의 헤테로고리기이다.
- [0044] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L1은 직접결합; 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 2가의 헤테로고리기이다.
- [0045] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L1은 직접결합; 치환 또는 비치환된 페닐렌기; 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨라닐기; 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조티오펜기; 또는 치환 또는 비치환된 2가의 플루오레닐기이다.
- [0046] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L1은 직접결합; 알킬기로 치환 또는 비치환된 페닐렌기; 알킬기로 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨라닐기; 알킬기로 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조티오펜기; 또는 알킬기로 치환 또는 비치환된 2가의 플루오레닐기이다.
- [0047] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L1은 직접결합; 페닐렌기; 2가의 디벤조퓨라닐기; 2가의 디벤조티오펜기; 2가의 플루오레닐기; 2가의 디메틸플루오레닐기이다.
- [0048] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L2 및 L3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합 또는 치

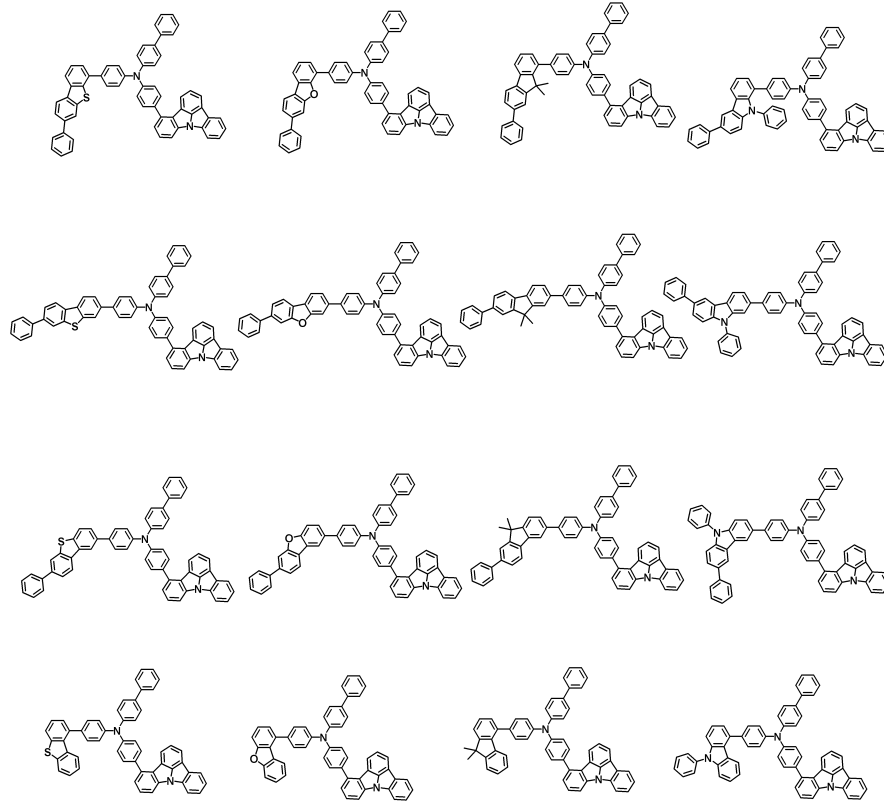
환 또는 비치환된 아릴렌기이다.

[0049] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, L2 및 L3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합 또는 페닐렌기이다.

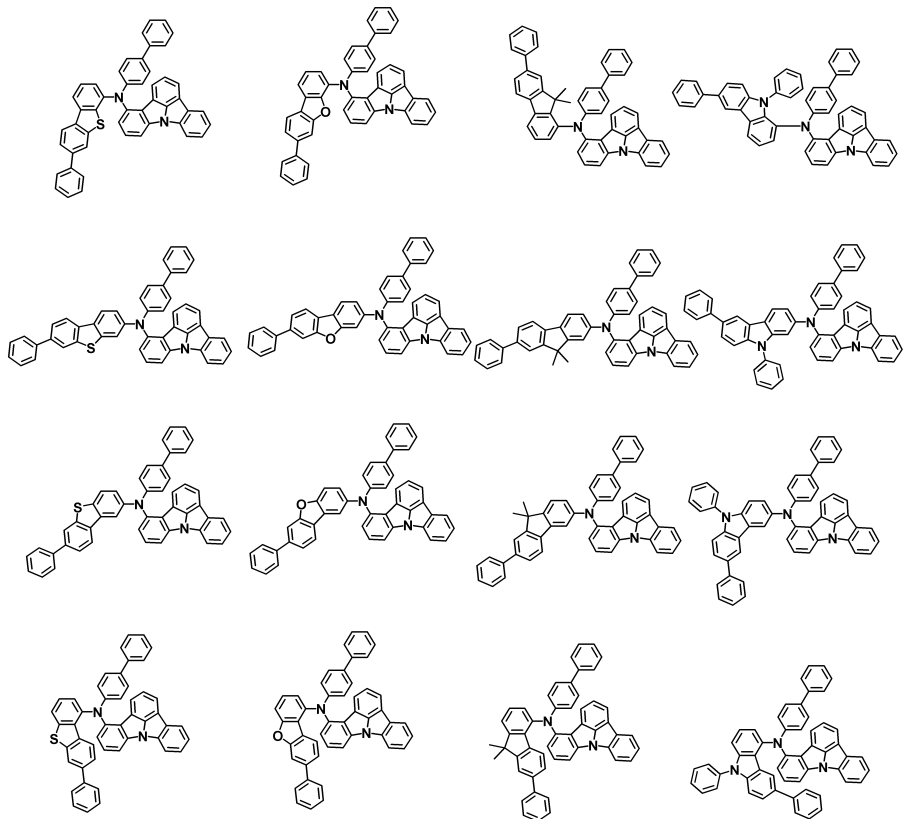
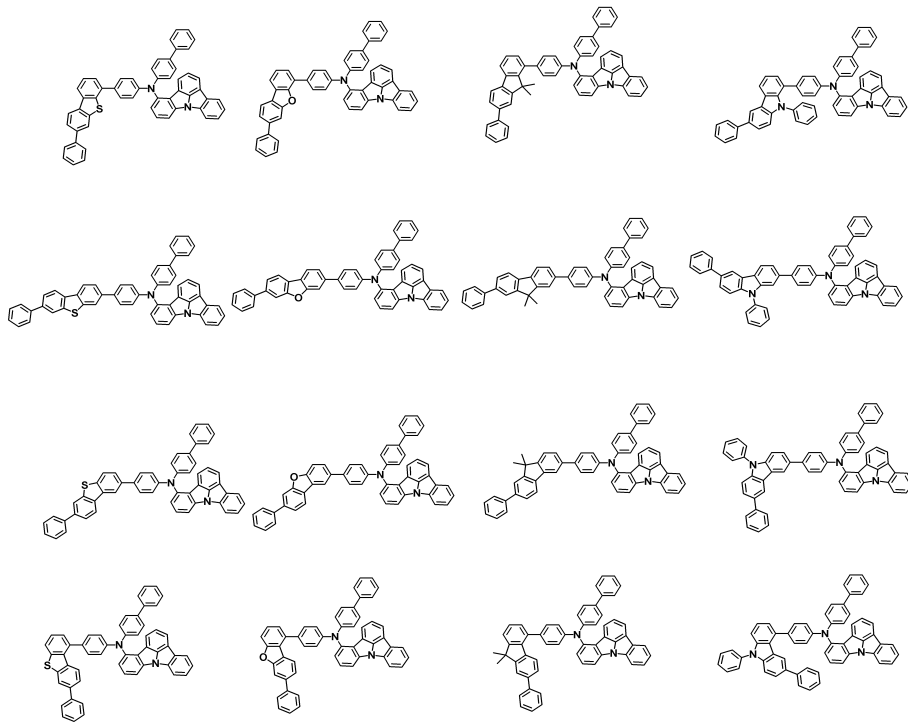
[0050] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R1 내지 R3는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 중수소이다.

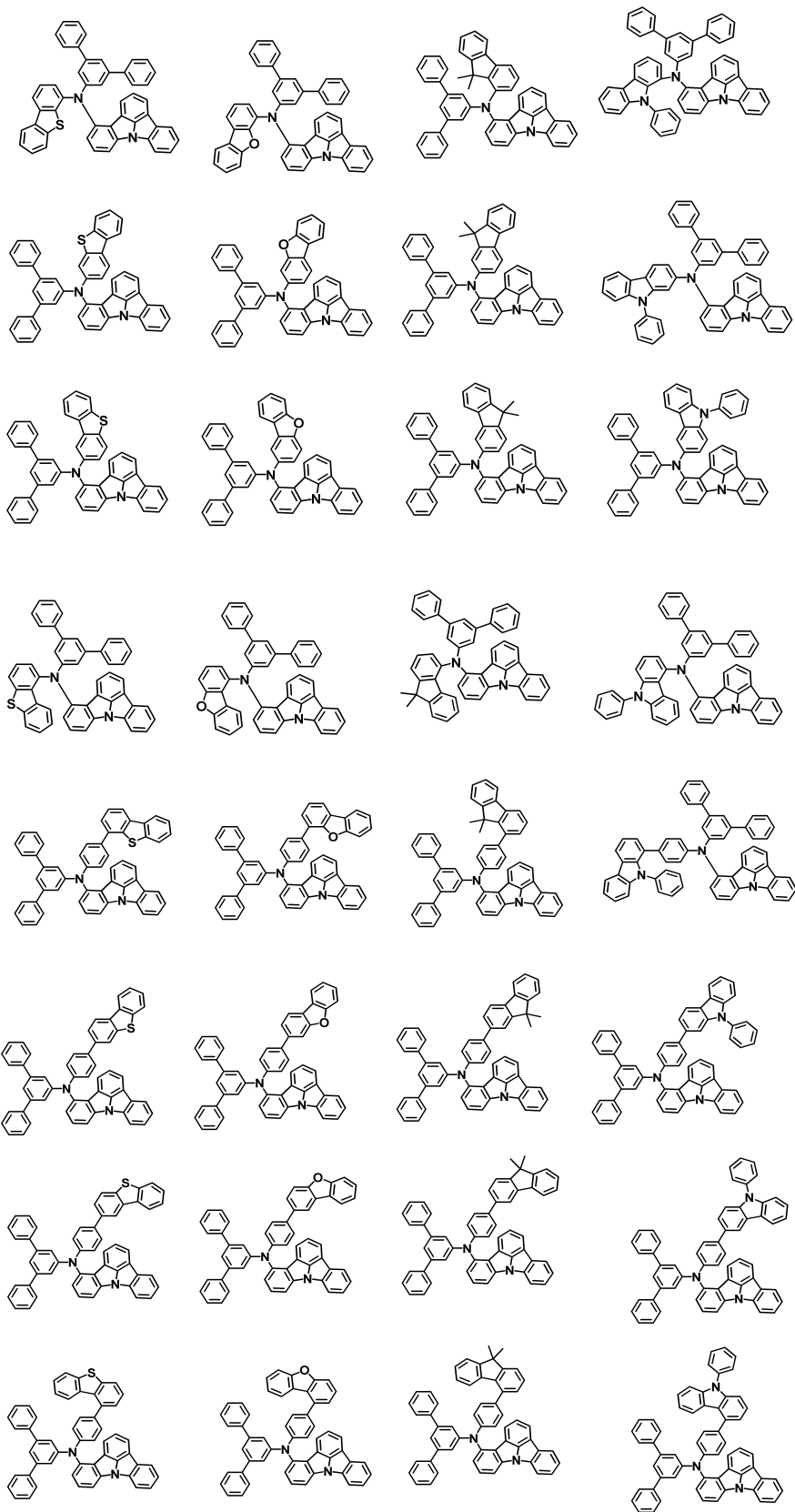
[0051] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, R1 내지 R3는 수소이다.

[0052] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나이다.



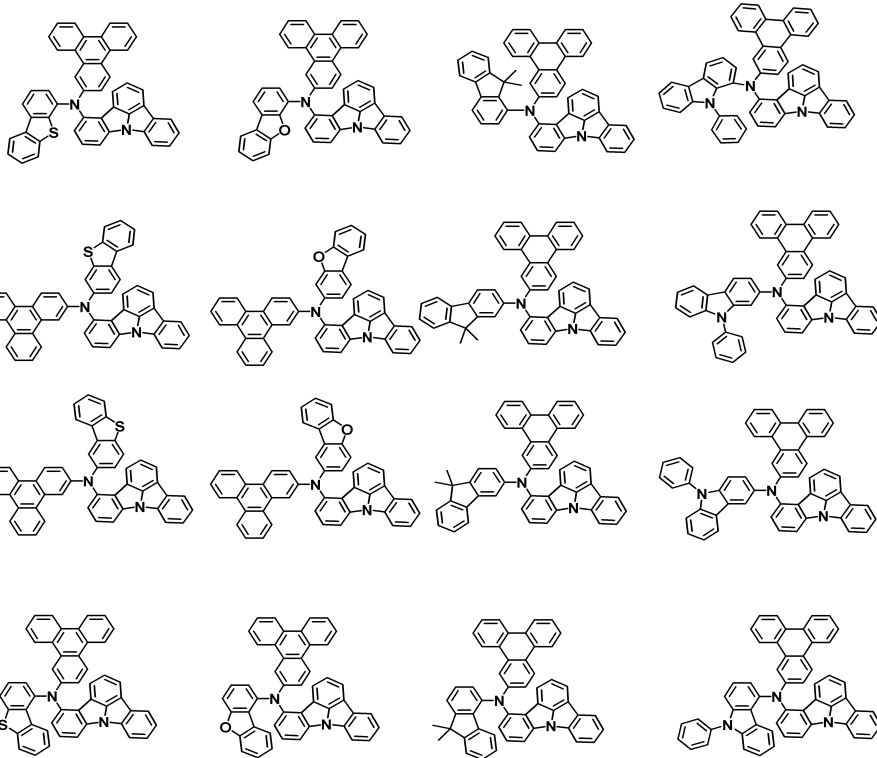
[0053]



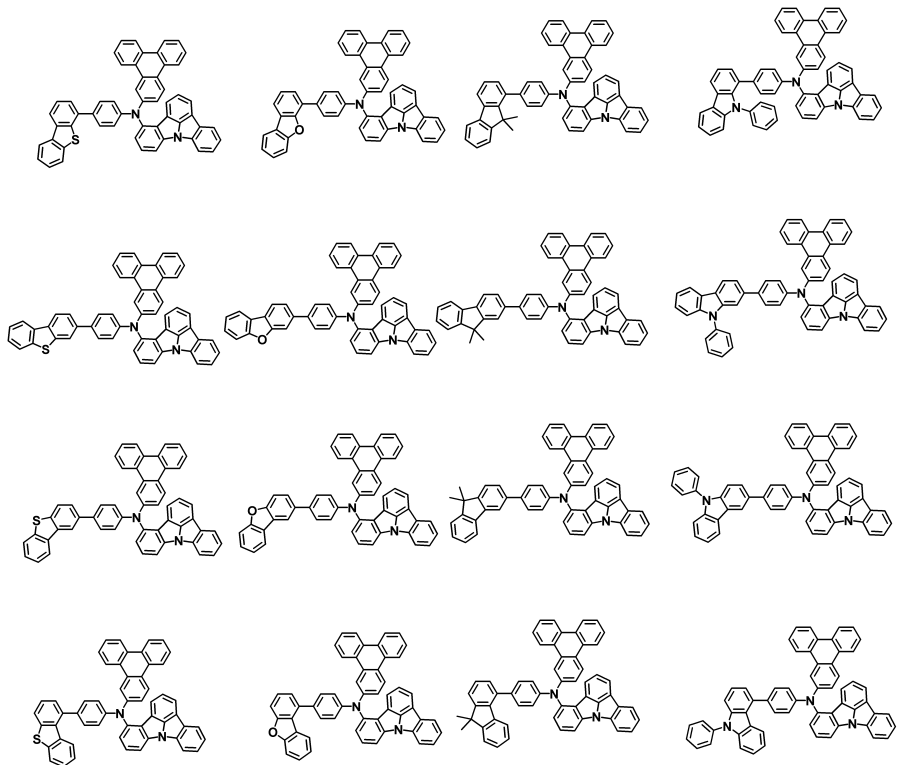


[0056]

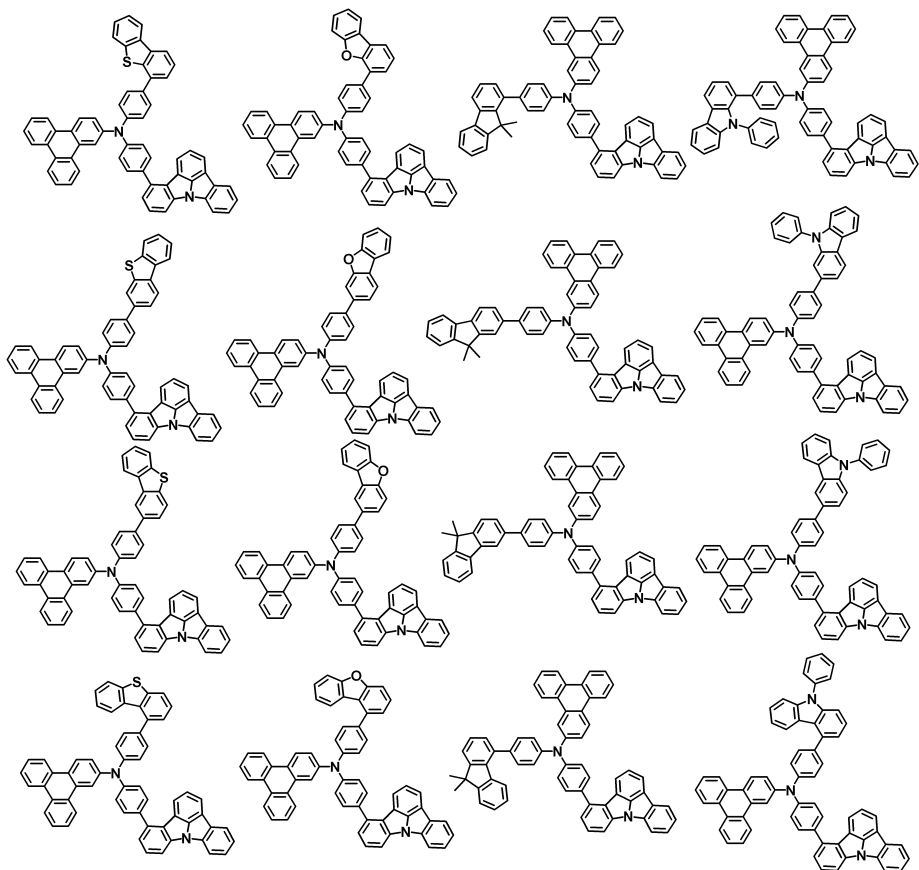
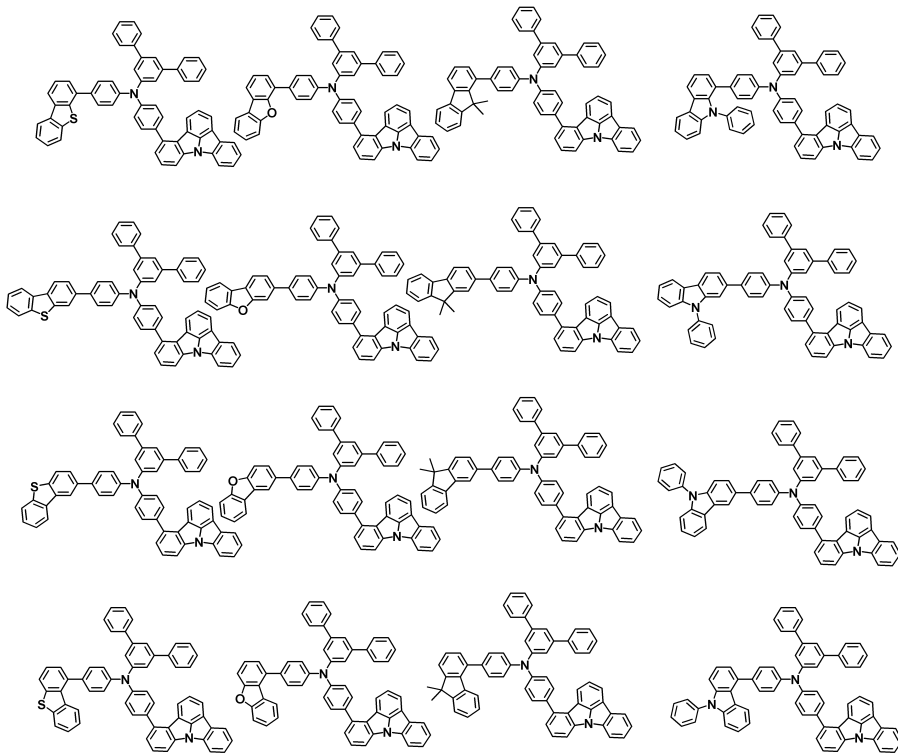
[0057]

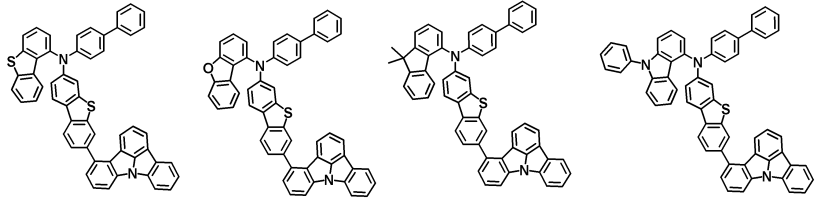
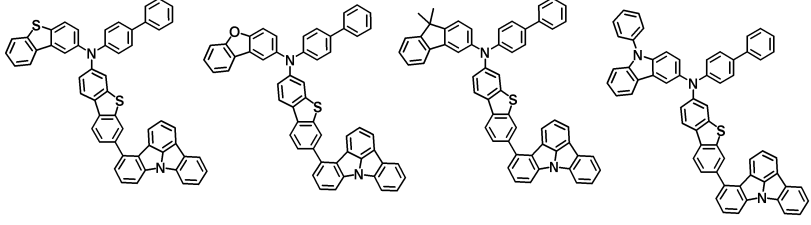
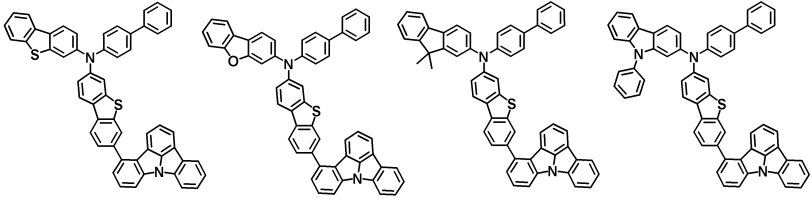
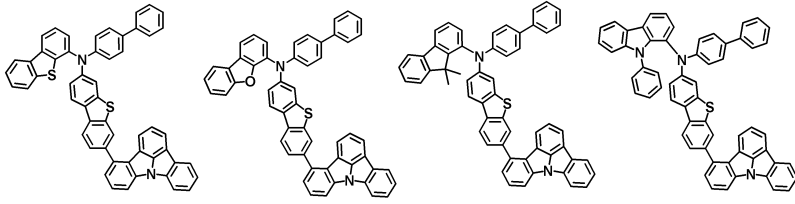


[0058]

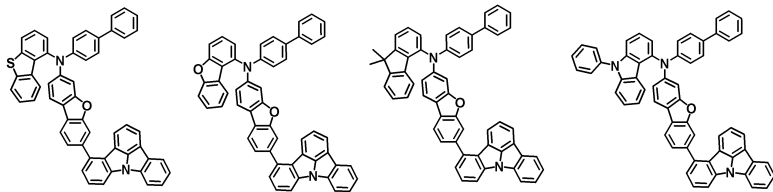
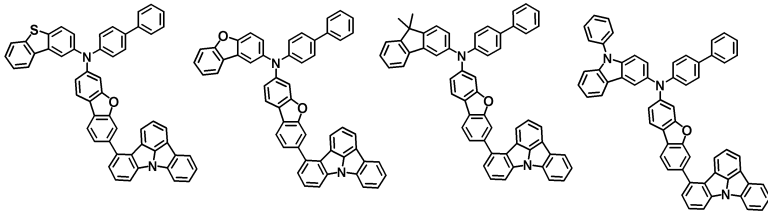
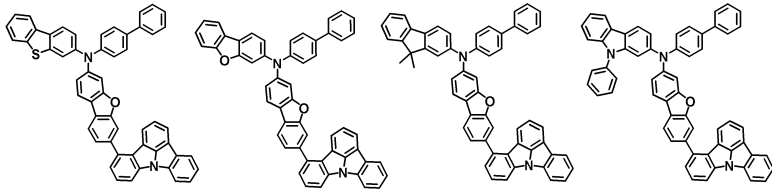
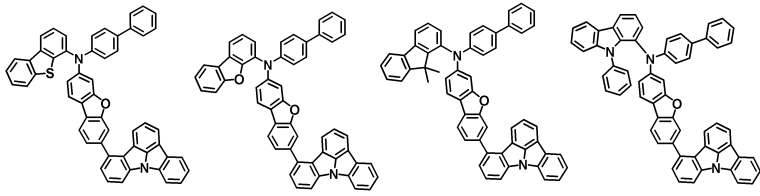


[0059]

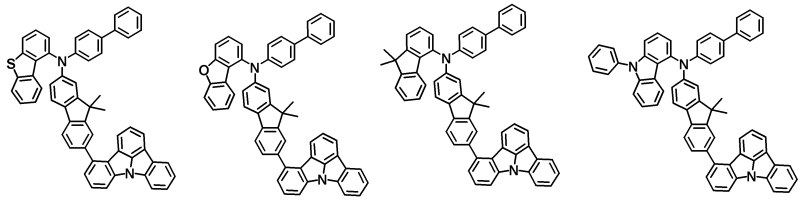
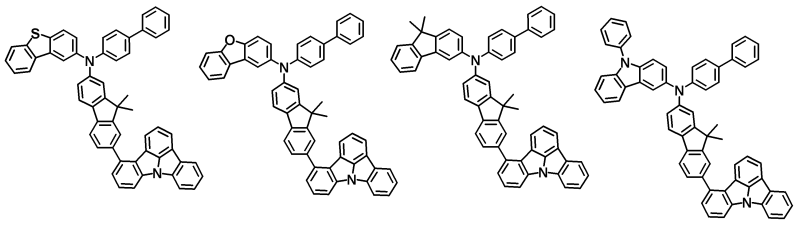
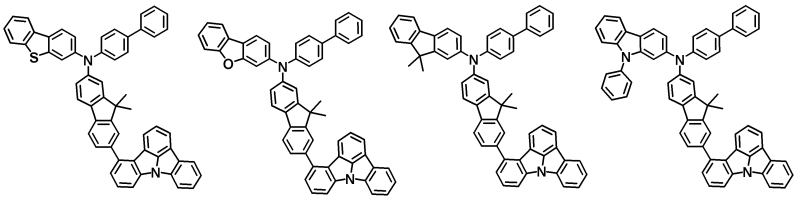
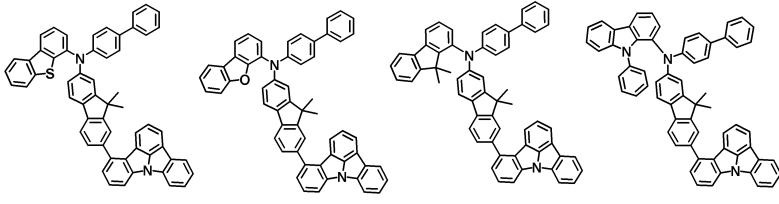




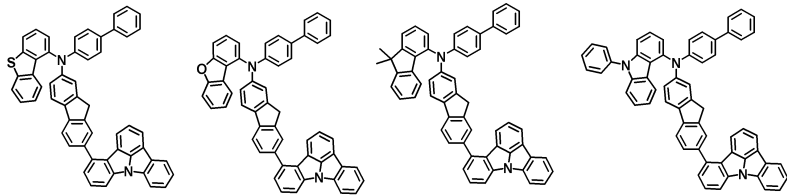
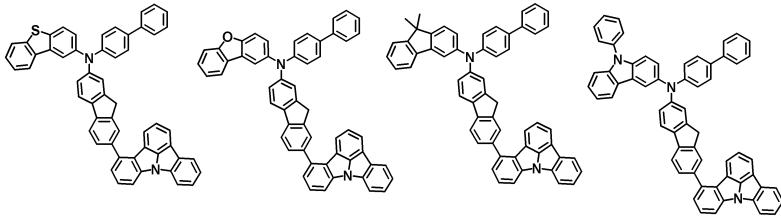
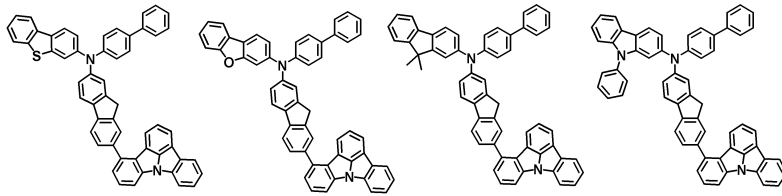
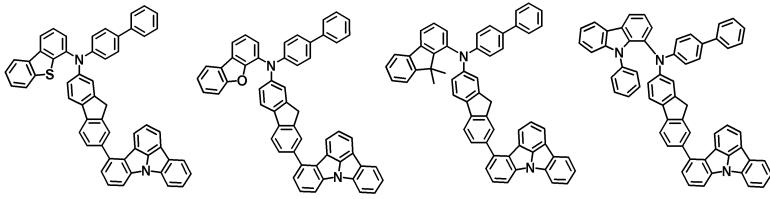
[0062]



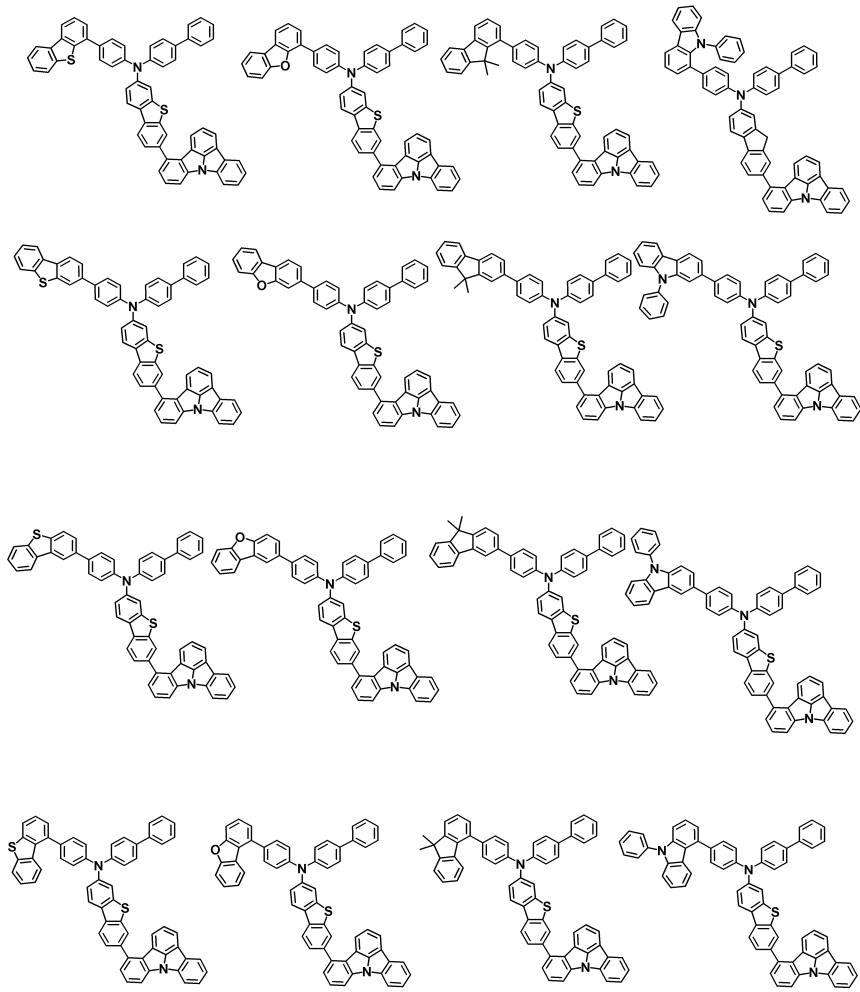
[0063]



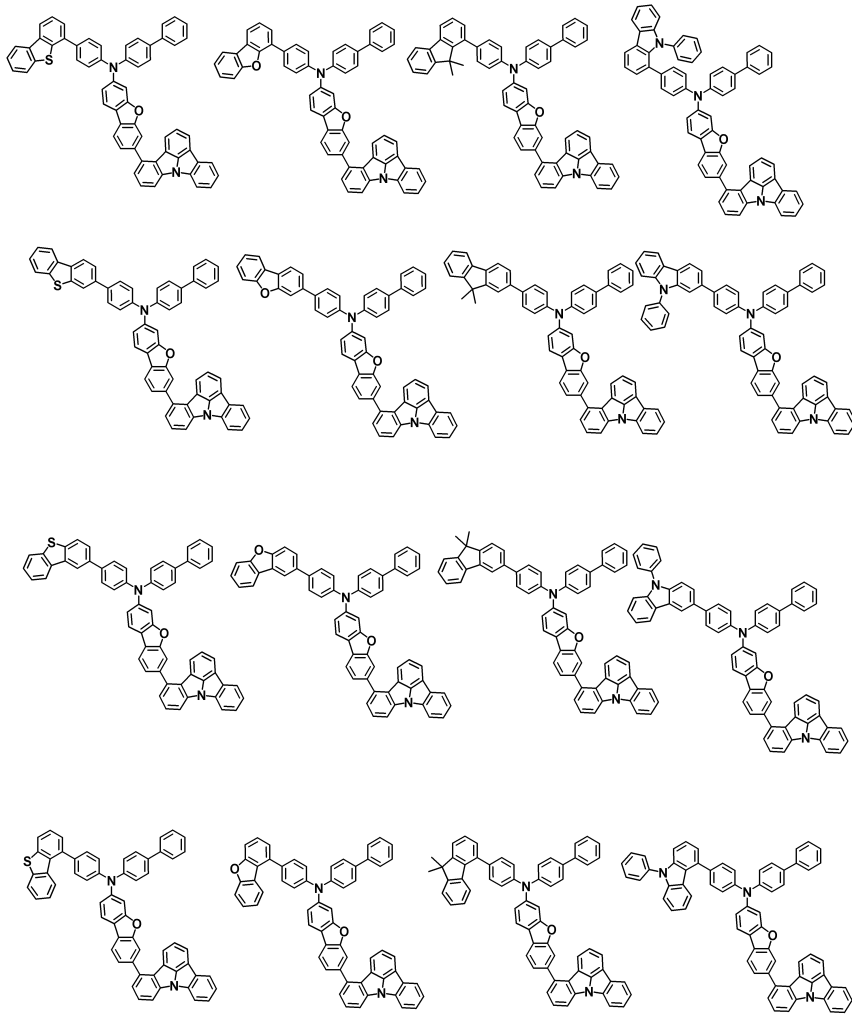
[0064]

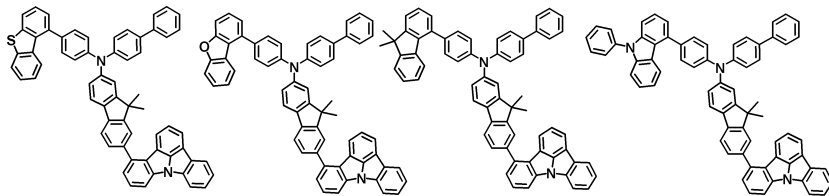
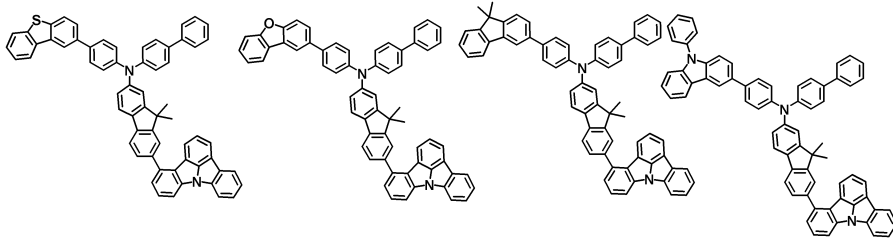
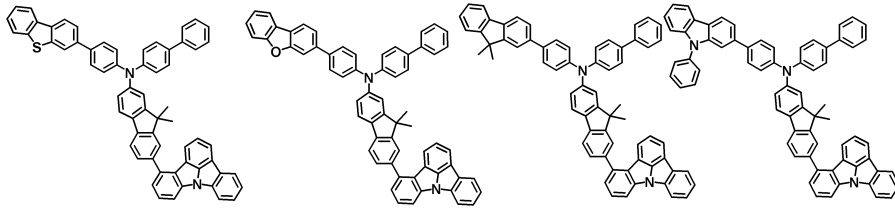
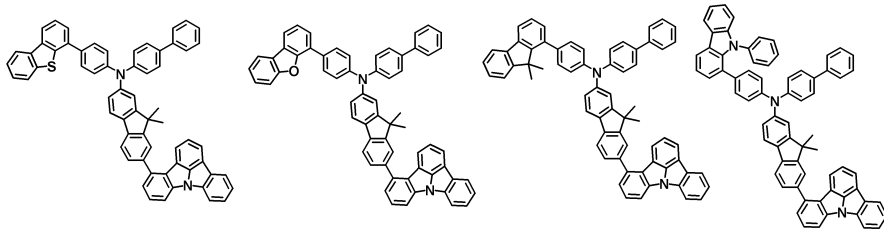


[0065]

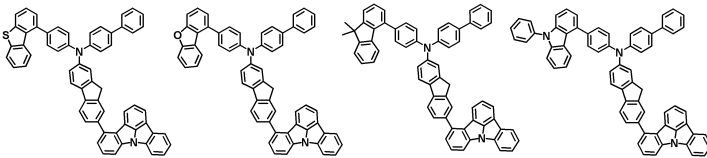
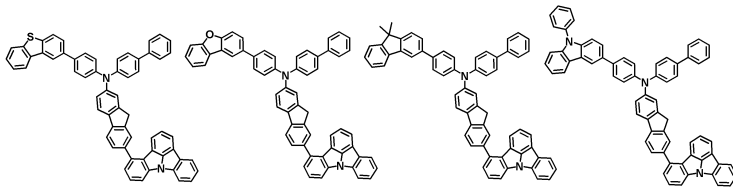
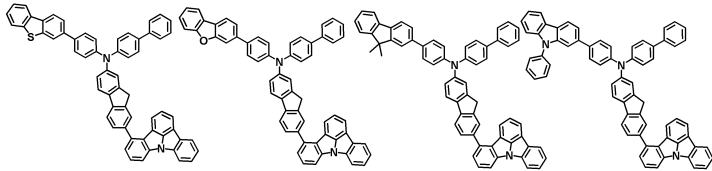
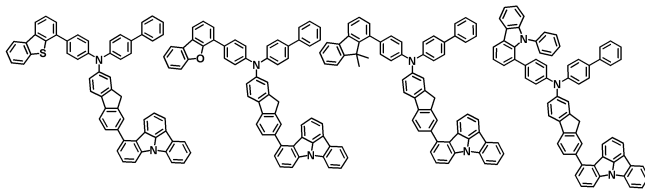


[0066]

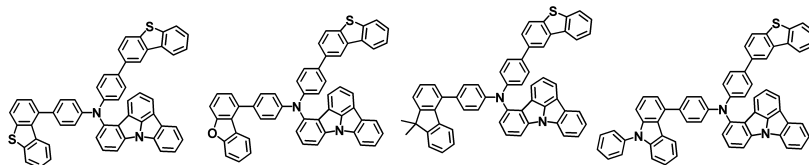
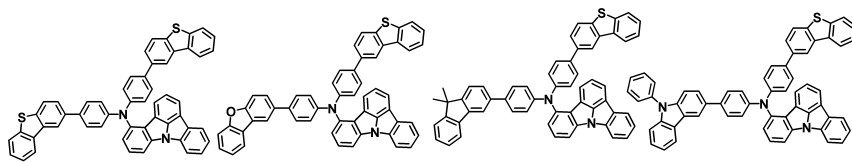
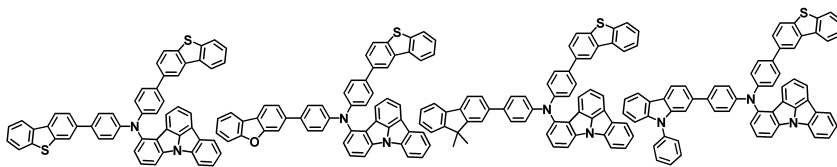
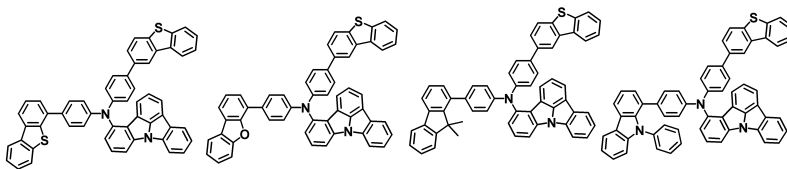




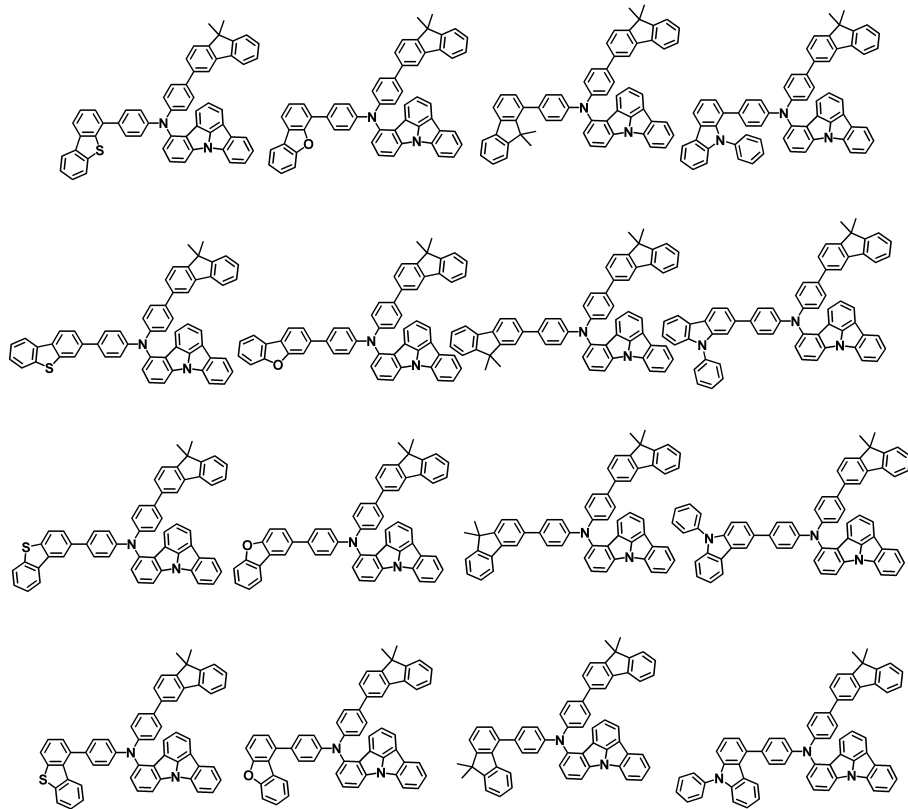
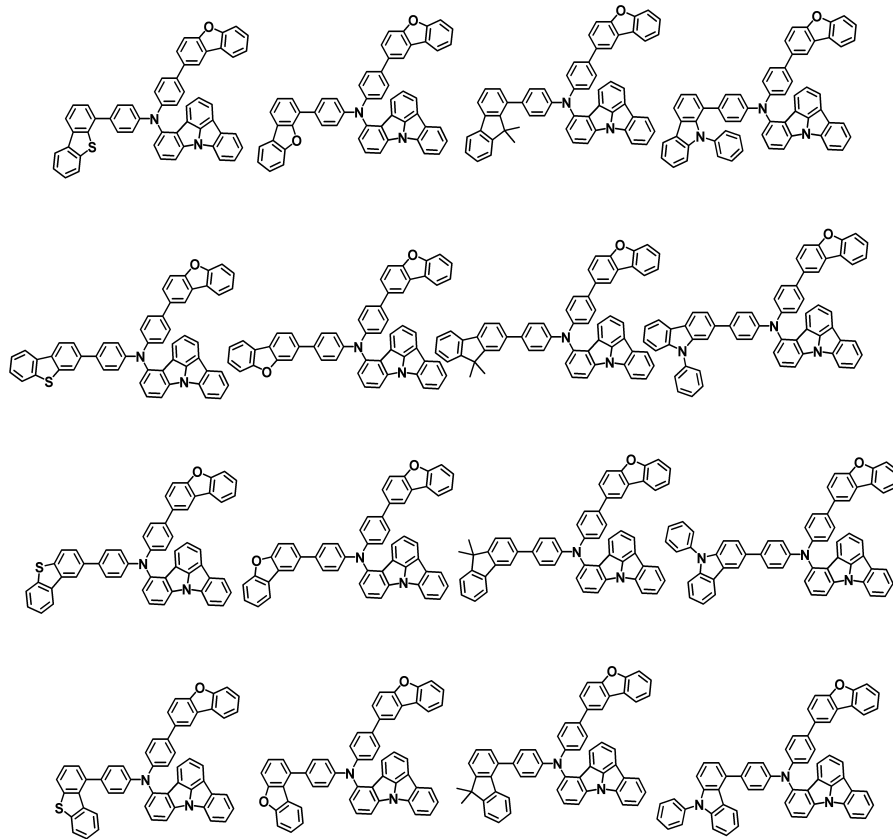
[0068]

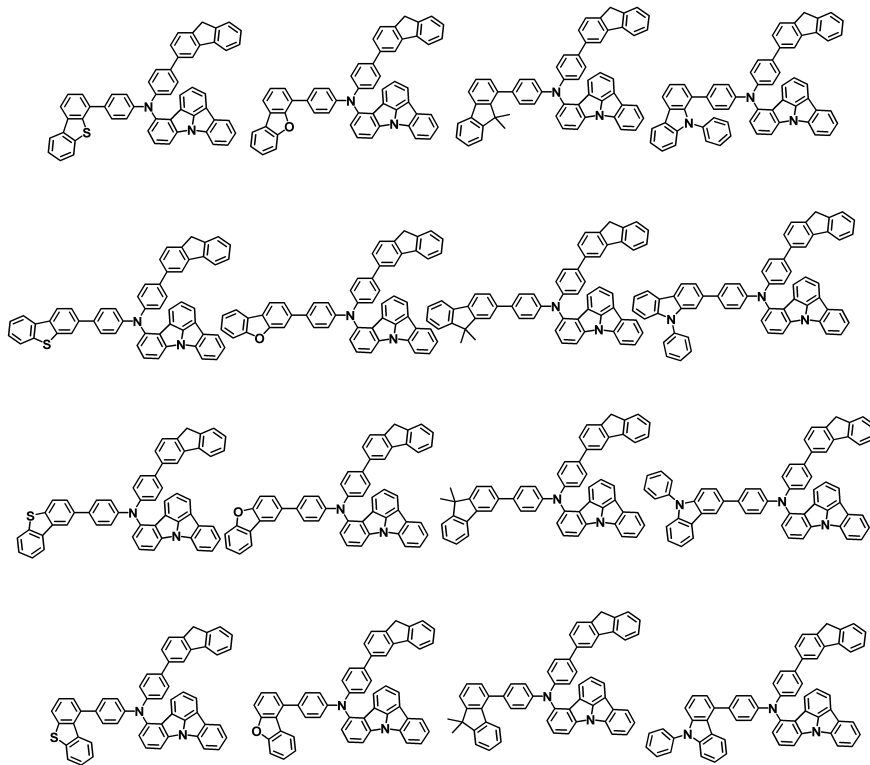


[0069]

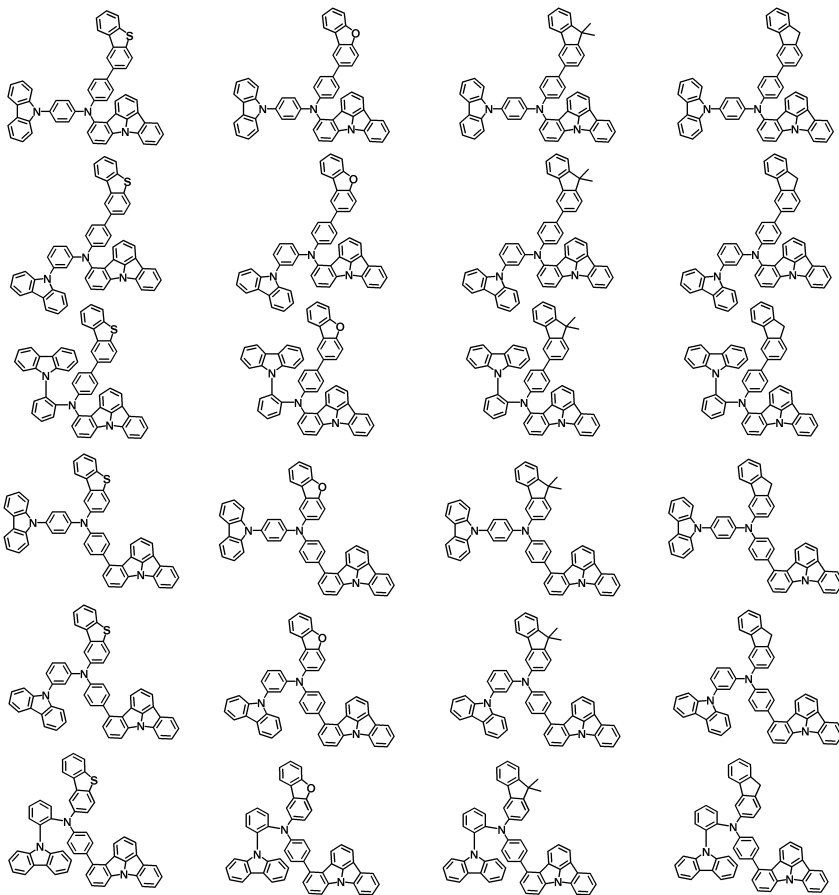


[0070]

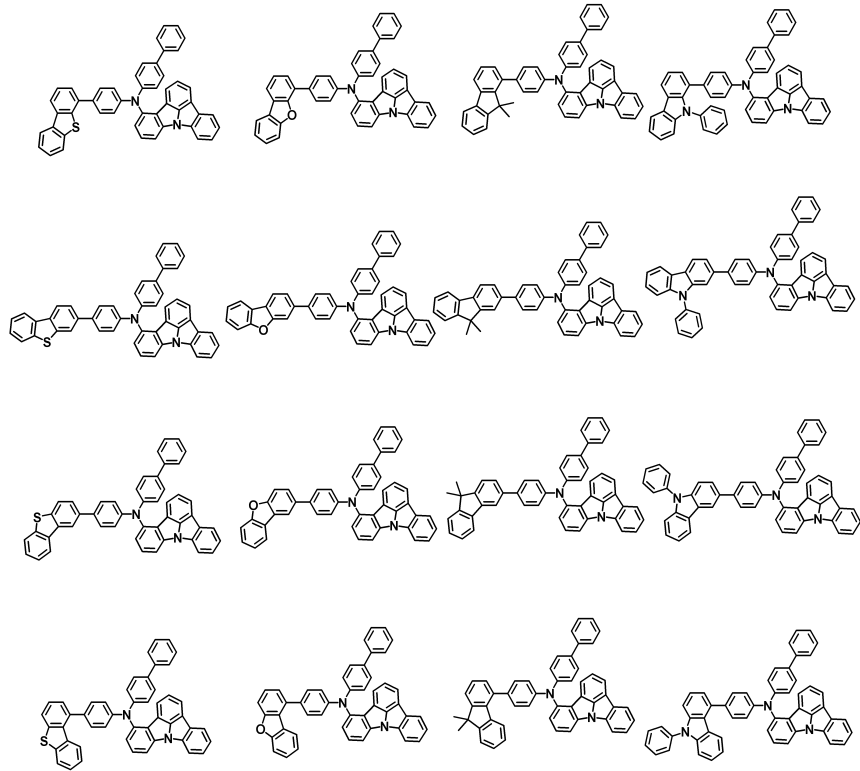




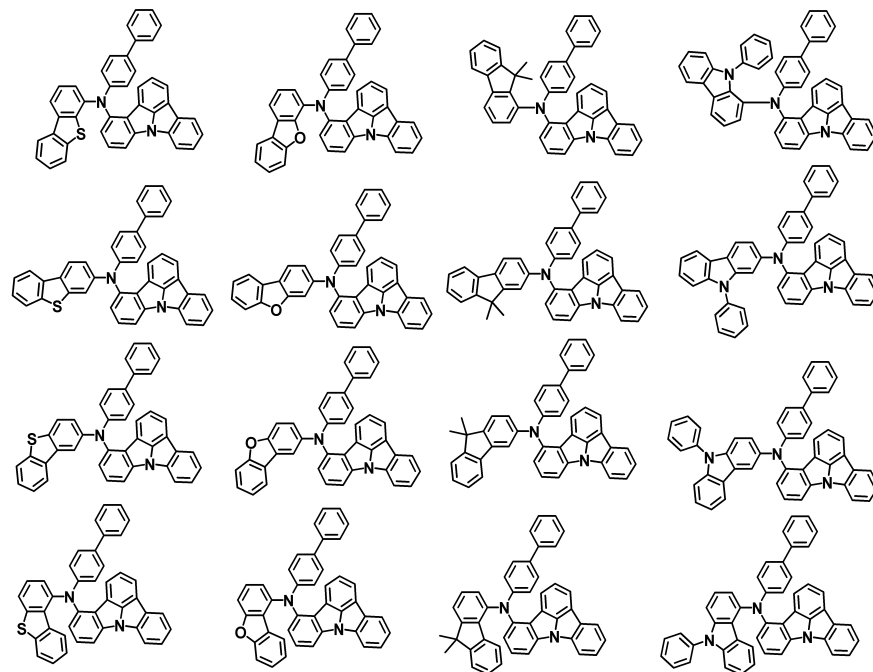
[0073]



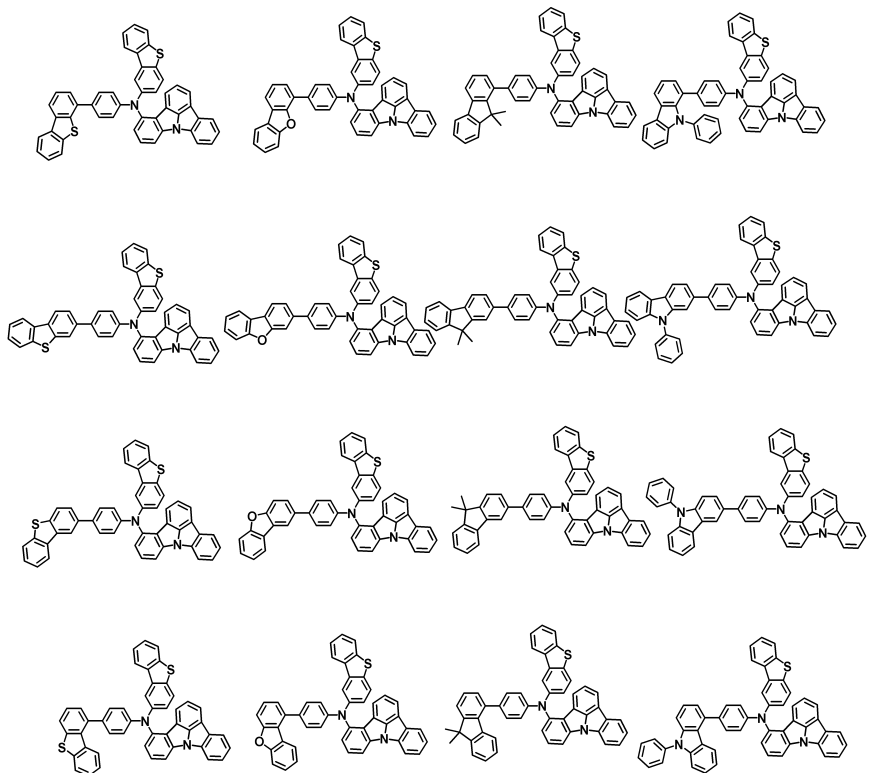
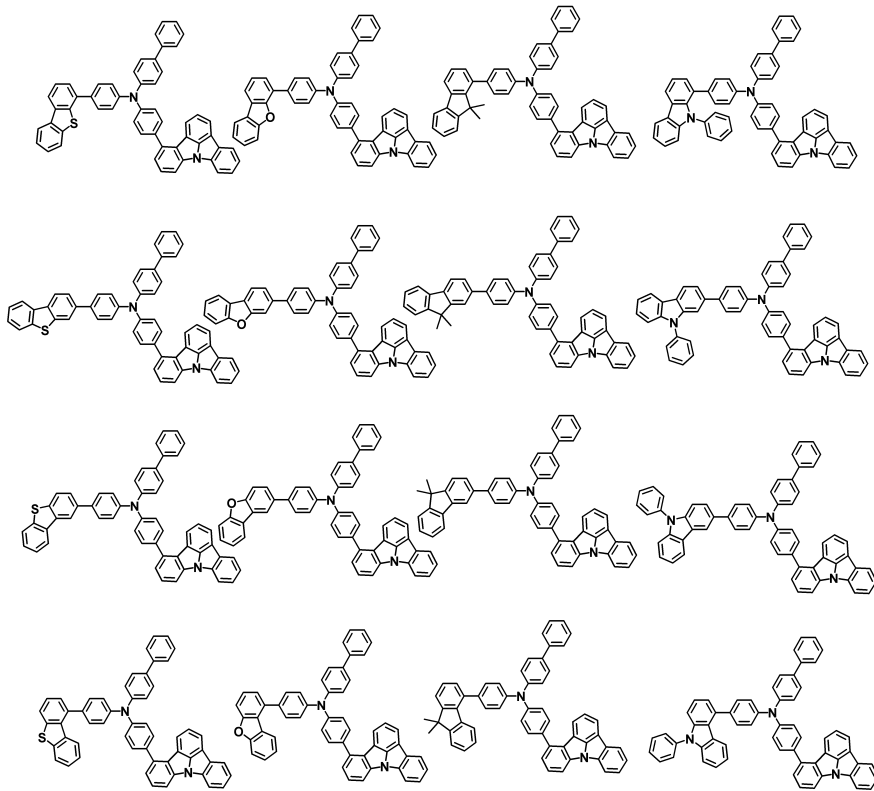
[0074]

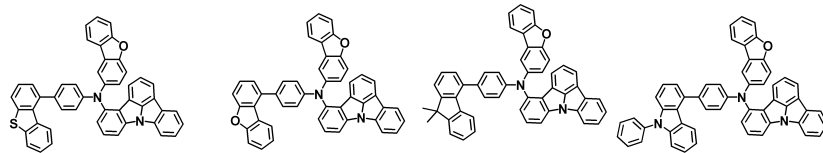
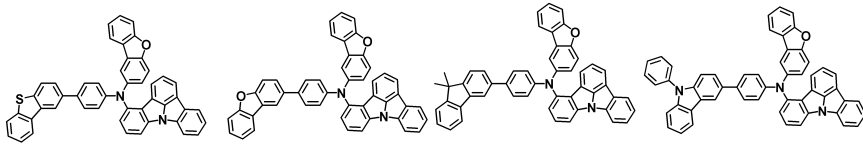
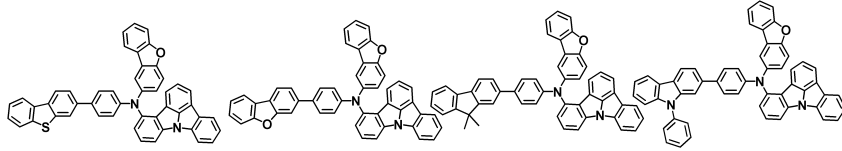
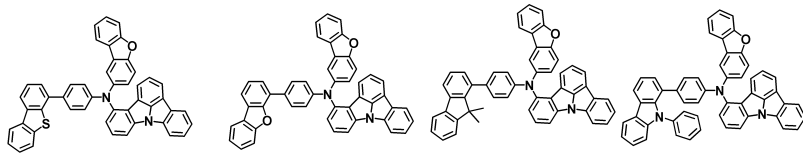


[0075]

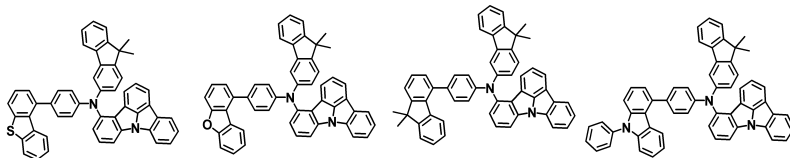
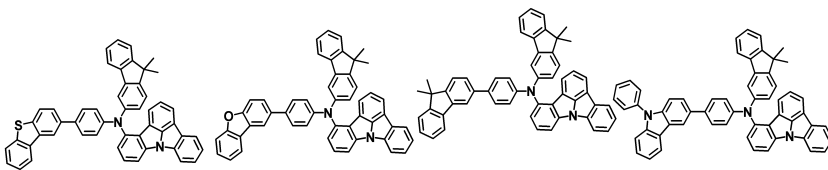
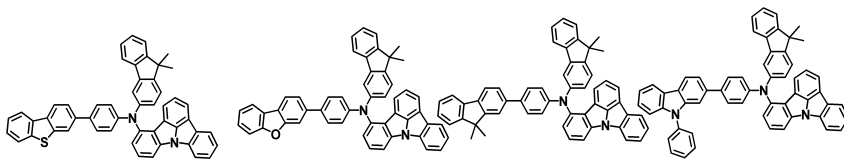
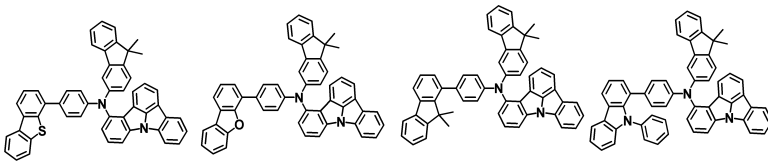


[0076]

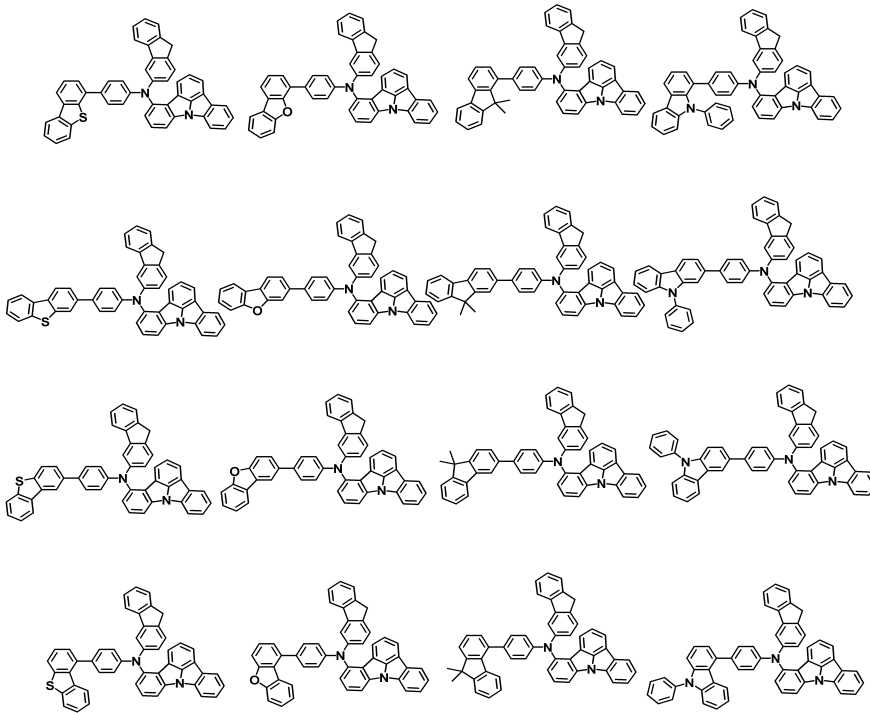




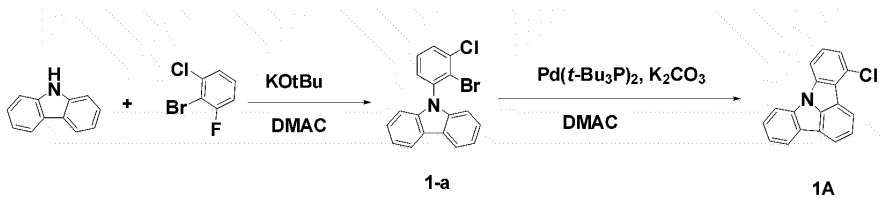
[0079]



[0080]



[0081]
 [0082] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물은 후술하는 제조방법으로 제조될 수 있다.
 [0083] [반응식 1]



[0084]
 [0085] 1) 화학식 1-a의 제조
 [0086] 9H-카바졸 100.00 g (1.0 eq), KOtBu 100.74 g (1.5 eq)을 DMF(디메틸포름아마이드, Dimethylformamide) 1L에 넣고 가열하며 교반했다. 환류가 시작 할 때 2-브로모-1-클로로-3-플루오로벤젠 149.33 g (1.2 eq) 을 넣어 주었다. 5시간 후반응이 종료되면 반응물을 물에 부어서 결정을 떨어트리고 여과했다. 여과한 고체를 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 제거하고 이를 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제했다. 화학식 1-a을 186.97 g (수율 88 %) 얻었다. [M+2H]= 356
 [0087] 2) 화학식 1A의 제조
 [0088] 화학식 1-a 186.97 g (1.0 eq) 에 Pd(t-Bu₃P)₂ 1.34 g (0.005 eq), K₂CO₃ 145.58 g (2.00 eq) 을 다이메틸아세트아마이드 (Dimethylacetamide) 1L에 넣고 환류하여 교반했다. 3시간 후 반응물을 물에 부어서 결정을 떨어트리고 여과했다. 여과한 고체를 에틸 아세테이트에 완전히 녹인 후 물로 씻어주고 생성물이 녹아있는 용액을 감압 농축하고 컬럼크로마토그래피를 이용하여 정제했다. 화학식 1A을 117.34 g (수율 81 %) 얻었다. [M]=275
 [0089] 또한, 본 명세서에는 상기 전술한 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
 [0090] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
 [0091] 본 명세서에서 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
 [0092] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른

구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0093] 본 출원의 유기 전계 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 대표 적인 예로서, 유기 전계 발광 소자는 유기물층으로서 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 전계 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기층을 포함할 수 있다.
- [0094] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층의 두께는 1Å 내지 1000Å이다.
- [0095] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다.
- [0096] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고, 상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다.
- [0097] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자수송층 또는 전자주입층을 포함하고, 상기 전자수송층 또는 전자주입층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다.
- [0098] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자저지층 또는 정공저지층을 포함하고, 상기 전자저지층 또는 정공저지층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다.
- [0099] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자저지층을 포함하고, 상기 전자저지층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다.
- [0100] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 전계 발광 소자는 제1 전극;상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 발광층; 상기 발광층과 상기 제1 전극 사이, 또는 상기 발광층과 상기 제2 전극 사이에 구비된 2층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 2층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다.
- [0101] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 2층 이상의 유기물층은 전자수송층, 전자주입층, 전자 수송과 전자주입을 동시에 하는 층 및 정공저지층으로 이루어진 군에서 2 이상이 선택될 수 있다.
- [0102] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 2층 이상의 전자수송층을 포함하고, 상기 2층 이상의 전자수송층 중 적어도 하나는 상기 헥테로고리 화합물을 포함한다. 구체적으로 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 헥테로고리 화합물은 상기 2층 이상의 전자수송층 중 1층에 포함될 수도 있으며, 각각의 2층 이상의 전자수송층에 포함될 수 있다.
- [0103] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 헥테로고리 화합물이 상기 각각의 2층 이상의 전자수송층에 포함되는 경우, 상기 헥테로고리 화합물을 제외한 다른 재료들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0104] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함하는 유기물층 이외에 아틸아미노기, 카바졸릴기 또는 벤조카바졸릴기를 포함하는 헥테로고리 화합물을 포함하는 정공주입층 또는 정공수송층을 더 포함한다.
- [0105] 또 하나의 실시상태에 있어서, 유기 전계 발광 소자는 기관 상에 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 전계 발광 소자일 수 있다.
- [0106] 또 하나의 실시상태에 있어서, 유기 전계 발광 소자는 기관 상에 음극, 1층 이상의 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 전계 발광 소자일 수 있다.
- [0107] 예컨대, 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 도 1 및 2에 예시되어 있다.
- [0108] 도 1은 기관(1), 양극(2), 발광층(3), 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 전계 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 헥테로고리 화합물은 상기 발광층(3)에 포함될 수 있다.
- [0109] 도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 전자수송층(7) 및 음극(4)이 순차적으로 적층된 유기 전계 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서 상기 헥테로고리 화합물은 상기 정공주입층(5), 정공 수송층(6), 발광층(3) 및 전자 수송층(7) 중 1층 이상에 포함될 수 있다.
- [0110] 이와 같은 구조에 있어서, 상기 헥테로고리 화합물은 상기 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 중 1층 이상에 포함될 수 있다.

- [0111] 본 출원의 유기 전계 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 본 출원의 화합물, 즉 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0112] 상기 유기 전계 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.
- [0113] 본 출원의 유기 전계 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 상기 헤테로고리 화합물, 즉 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0114] 예컨대, 본 출원의 유기 전계 발광 소자는 기판 상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시킴으로써 제조할 수 있다. 이 때 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 전계 발광 소자를 만들 수 있다.
- [0115] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 전계 발광 소자를 만들 수도 있다 (국제 특허 출원 공개 제 2003/012890호). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이다.
- [0118] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.
- [0119] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0120] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0121] 상기 정공 주입 물질로는 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.
- [0122] 상기 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl)

화합물; BA1q; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤즈사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0124] 상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 화합물, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0125] 상기 전자 수송 물질로는 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.

[0126] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀸논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌 테트라카복실산, 프레오레닐리텐 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 합질소 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

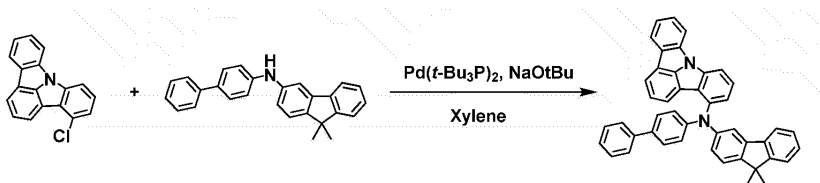
[0127] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0128] 상기 정공저지층은 정공의 음극 도달을 저지하는 층으로, 일반적으로 정공주입층과 동일한 조건으로 형성될 수 있다. 구체적으로 옥사다리아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트릴린 유도체, BCP, 알루미늄 착물 (aluminum complex) 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0129] 본 명세서에 따른 유기 전계 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0130] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 출원의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 출원의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0131] 합성예 1. 화합물 1

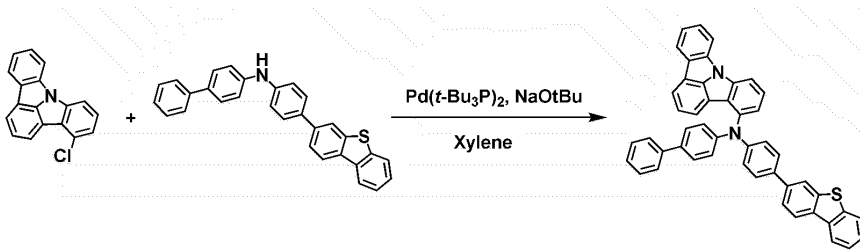


[0132]

[0133] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), N-([1,1'-비페닐]-4-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-3-아민 11.19 g (1.1 eq), NaOtBu 6.98 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트리 식

힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 1을 18.55 g (수율 85 %) 얻었다. [M+H]=601

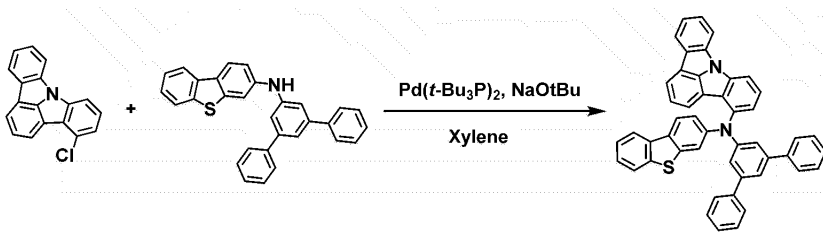
[0134] 합성예 2. 화합물 2



[0135]

[0136] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), N-(4-(디벤조[b,d]티오펜-3-일)페닐)-[1,1'-비페닐]-4-아민 11.19 g (1.1 eq), NaOtBu 6.98 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 2를 20.10 g (수율 83 %) 얻었다. [M+H]=667

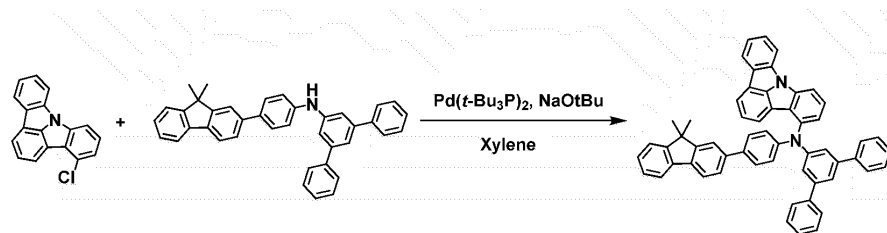
[0137] 합성예 3. 화합물 3



[0138]

[0139] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), N-([1,1':3',1''-터페닐]-5'-일)디벤조[b,d]티오펜-3-아민 11.19 g (1.1 eq), NaOtBu 6.98 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 3을 19.61 g (수율 81 %) 얻었다. [M+H]=667

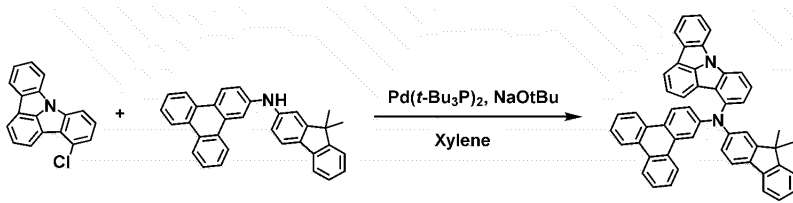
[0140] 합성예 4. 화합물 4



[0141]

[0142] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), N-(4-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)페닐)-[1,1':3',1''-터페닐]-5'-아민 11.19 g (1.1 eq), NaOtBu 6.98 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 4를 21.06 g (수율 77 %) 얻었다. [M+H]=753

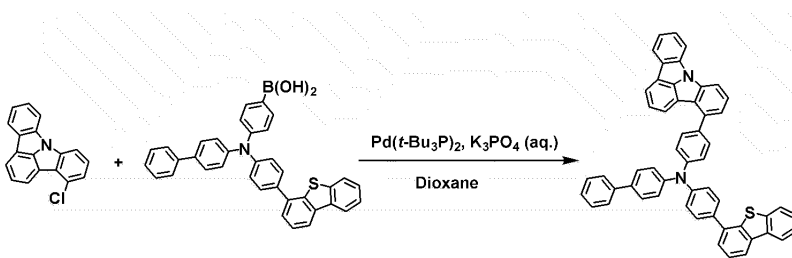
[0143] 합성예 5. 화합물 5



[0144]

[0145] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)트리페닐렌-2-아민 11.19 g (1.1 eq), NaOtBu 6.98 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 자일렌(Xylene) 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 5를 18.14 g (수율 74 %) 얻었다. [M+H]=675

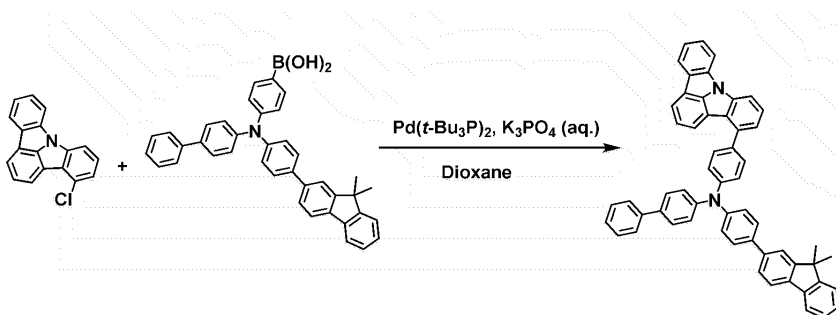
[0146] 합성예 6. 화합물 6



[0147]

[0148] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), (4-([1,1'-비페닐]-4-일(4-(디벤조[b,d]티오펜-4-일)페닐)아미노)페닐)보론산 6.13 g (1.1 eq), 물 40ml 에 녹인 K₃PO₄ 15.43 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 디옥산 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 6을 21.85 g (수율 81 %) 얻었다. [M+H]=743

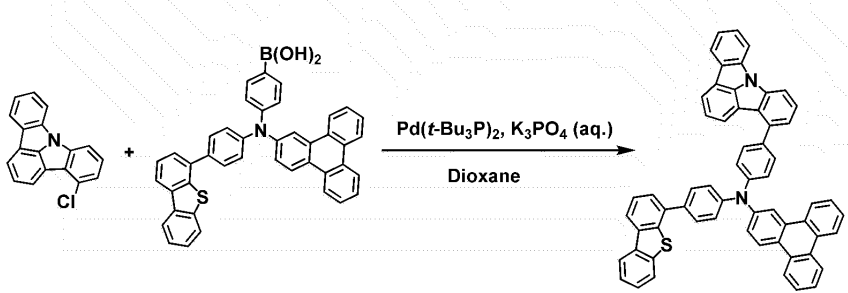
[0149] 합성예 7. 화합물 7



[0150]

[0151] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), (4-([1,1'-비페닐]-4-일(4-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)페닐)아미노)페닐)보론산 6.13 g (1.1 eq), 물 40ml 에 녹인 K₃PO₄ 15.43 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 디옥산 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 7을 21.88 g (수율 80 %) 얻었다. [M+H]=753

[0152] 합성예 8. 화합물 8



[0153]

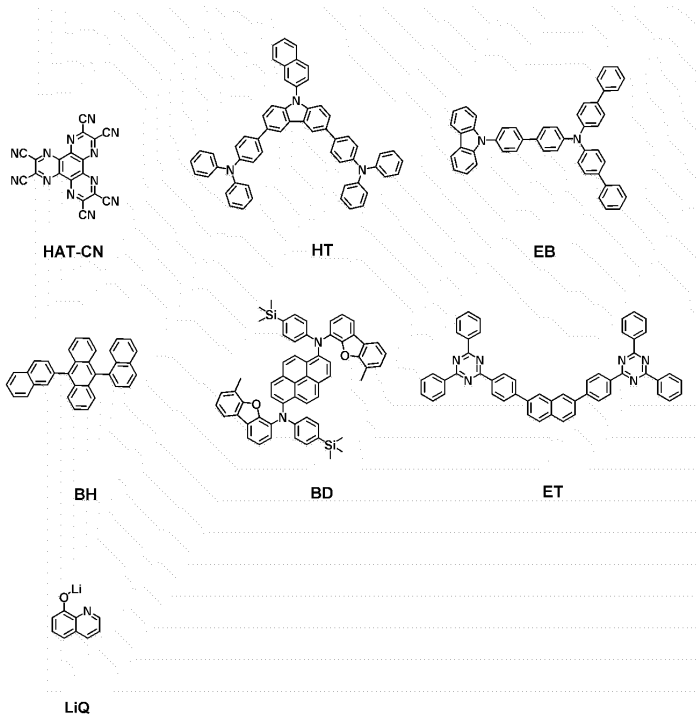
[0154] 화학식 1A 10.0 g (1.0 eq), (4-((4-(디벤조[b,d]티오펜-4-일)페닐)(트리페닐렌-2-일)아미노)페닐)보론산 25.24 g (1.1 eq), 물 40ml 에 녹인 K₃PO₄ 15.43 g (2.0 eq), Pd(t-Bu₃P)₂ 0.09 g (0.005 eq) 를 Dioxane 90 ml 에 녹여 환류하여 교반했다. 1 시간 후 반응이 종료되면 감압하여 용매를 제거했다. 이 후 CHCl₃에 완전히 녹여 물로 씻어주고 다시 감압하여 용매를 50% 정도 제거했다. 다시 환류 상태에서 에틸 아세테이트 를 넣어주며 결정을 떨어트려 식힌 후 여과했다. 이를 컬럼크로마토그래피하여 화합물 8을 24.92 g (수율 84 %) 얻었다. [M+H]=817

[0155]

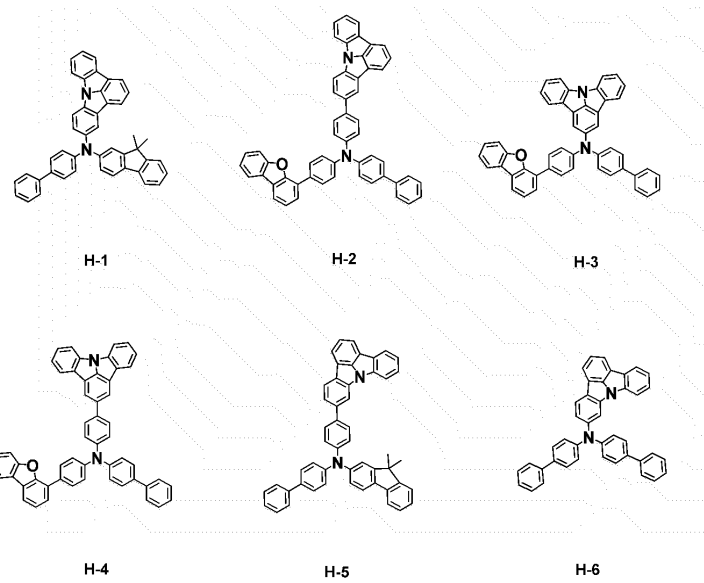
<비교예>

[0156]

ITO(indium tin oxide)가 1,000Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀러포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 화학식의 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexaazatriphenylene; HAT-CN)를 150Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 상기 정공 주입층 위에 정공을 수송하는 물질인 하기 화합물 HT(1150Å)를 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공 수송층 위에 막 두께 150Å으로 하기 화합물 EB를 진공 증착하여 전자 저지층을 형성하였다. 이어서, 상기 전자 저지층 위에 막 두께 30Å으로 아래와 같은 BH와 BD를 25:1의 중량비로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 위에 상기 화합물 ET과 상기 화합물 LiQ(Lithium Quinolate)를 1:1의 중량비로 진공증착하여 360Å의 두께로 전자 주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자 주입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å두께로 리튬플로라이드(LiF)와 2,000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4~ 0.7Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플로라이드는 0.3Å/sec, 알루미늄은 2 Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 2 × 10⁻⁷ ~5 × 10⁻⁶ torr를 유지하여, 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.



[0157]



[0158]

[0159] <실험예 1-1>

[0160] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 1을 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0161] <실험예 1-2>

[0162] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 2를 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0163] <실험예 1-3>

[0164] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 3을 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0165] <실험예 1-4>

- [0166] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0167] <실험예 1-5>
- [0168] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 5를 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0169] <실험예 1-6>
- [0170] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 6을 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0171] <실험예 1-7>
- [0172] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 7을 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0173] <실험예 1-8>
- [0174] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 화합물 8을 사용한 것을 제외하고는 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0175] <비교예 1>
- [0176] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 H-1의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0177] <비교예 2>
- [0178] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 H-2의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0179] <비교예 3>
- [0180] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 H-3의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0181] <비교예 4>
- [0182] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 H-4의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0183] <비교예 5>
- [0184] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 H-5의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0185] <비교예 6>
- [0186] 상기 비교예에서 화합물 EB 대신 상기 H-6의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예와 동일한 방법으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.
- [0187] 실험예 1-1 내지 1-8 및 비교예 1 내지 6 에 의해 제작된 유기 전계 발광 소자에 전류를 인가하였을 때, 전압, 전류밀도, 휘도, 색좌표 및 수명을 측정하고 그 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다. T95은 휘도가 초기휘도(650nit)에서 95%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

표 1

	전자저지층	전압 V (@10mA/cm ²)	효율 cd/A (@10mA/cm ²)	발광색	T95
[0188] 실험예 1-1	화합물 1	3.82	5.35	청 색	211
실험예 1-2	화합물 2	3.79	5.35	청 색	215
실험예 1-3	화합물 3	3.85	5.29	청 색	210

실험예 1-4	화합물 4	3.88	5.25	청 색	204
실험예 1-5	화합물 5	3.71	5.45	청 색	225
실험예 1-6	화합물 6	3.73	5.41	청 색	240
실험예 1-7	화합물 7	3.75	5.38	청 색	234
실험예 1-8	화합물 8	3.69	5.47	청 색	230
비교예 1	H-1	4.20	4.84	청 색	161
비교예 2	H-2	4.15	4.90	청 색	166
비교예 3	H-3	4.26	4.67	청 색	175
비교예 4	H-4	4.23	4.74	청 색	177
비교예 5	H-5	4.06	5.03	청 색	187
비교예 6	H-6	4.10	4.96	청 색	179

[0189] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본원 발명의 화합물을 전자 저지층으로 사용하여 제조된 유기 전계 발광 소자의 경우에 유기 전계 발광 소자의 효율, 구동전압 및/또는 안정성 면에서 우수한 특성을 나타낸다.

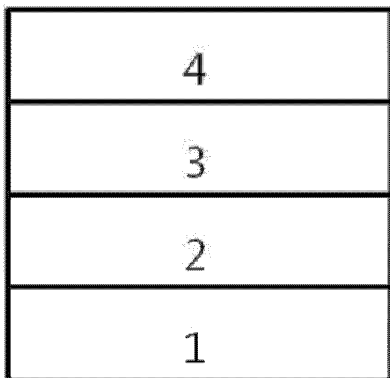
[0190] 본원발명의 코어는 비교예 1 내지 6 의 화합물을 전자 저지층으로 사용하여 제조된 유기 전계 발광 소자보다 저전압, 고효율 및 장수명의 특성을 보인다. 전압은 5~10%정도 낮아지며 효율은 10%이상 높아졌다. 기존의 인들로 [3,2,1-jk]카바졸 의 2번, 10번, 11번에 연결된 아민의 방향을 본 발명의 화합물 처럼 입체장애가 많은 방향(4번)으로 연결 하고 컨쥬게이션이 끊어지는 방향으로 연결시 효율 상승, 전압 감소, 장수명의 특성을 보이는 것으로 코어 인들로[3,2,1-jk]카바졸 자체의 안정성도 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 코어와 아민이 연결된 부분이 많이 꺾여 있기에 열 안정성에 있어도 우수한 장점을 갖고 있다.

부호의 설명

- [0191]
- 1: 기관
 - 2: 양극
 - 3: 발광층
 - 4: 음극
 - 5: 정공주입층
 - 6: 정공수송층
 - 7: 전자수송층

도면

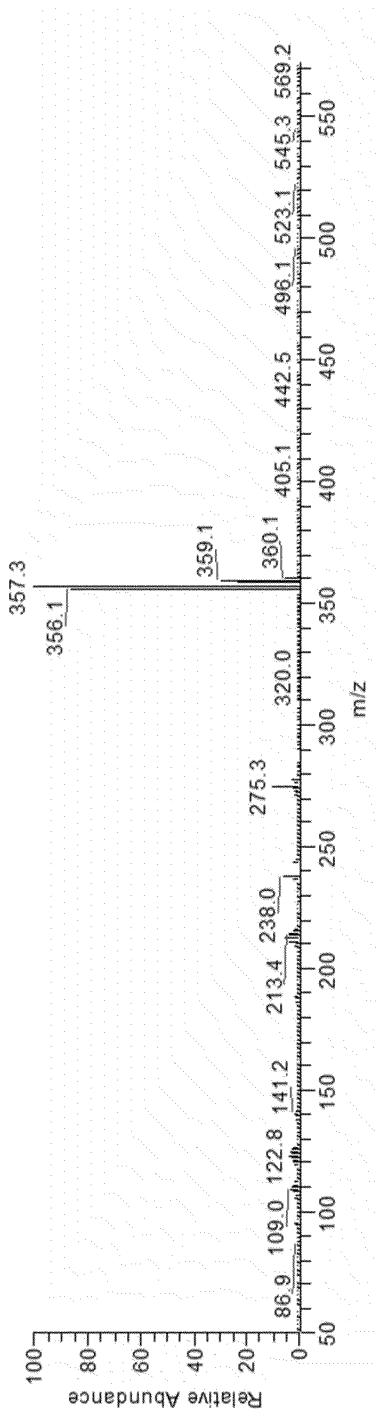
도면1



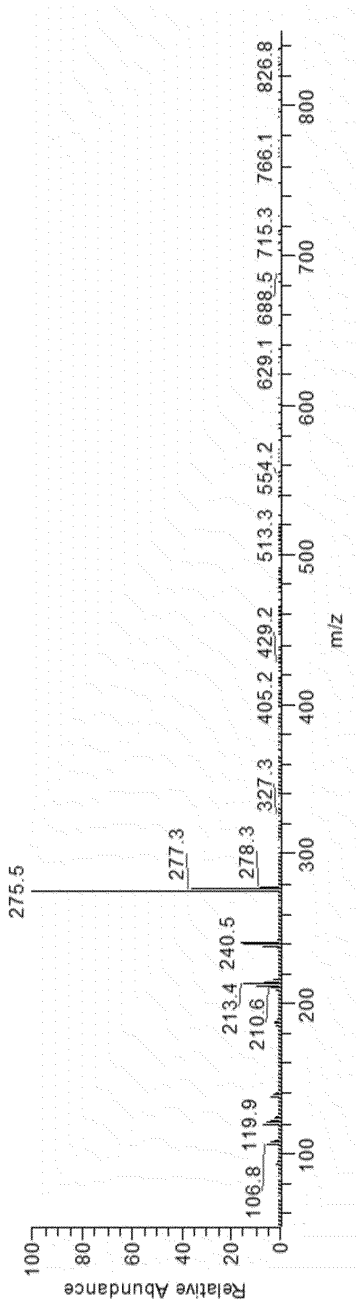
도면2

4
7
3
6
5
2
1

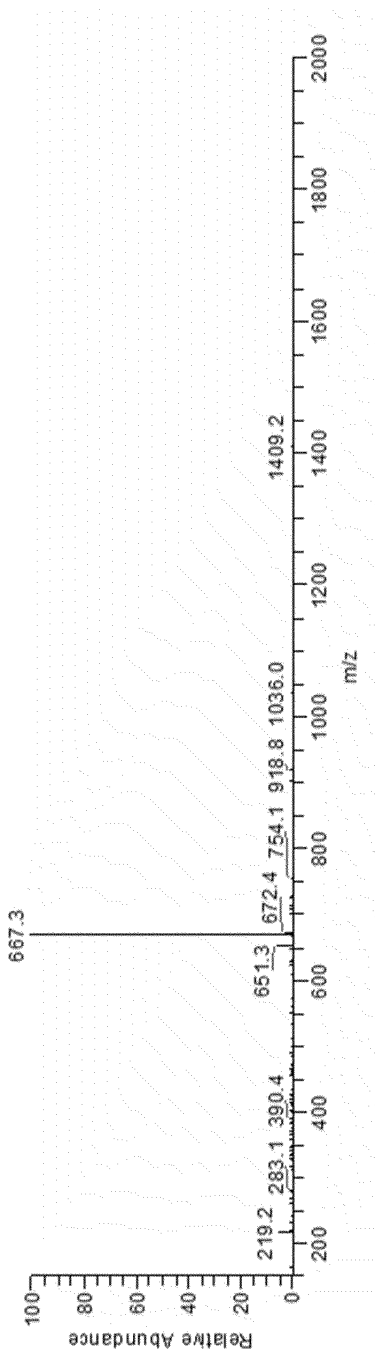
도면3



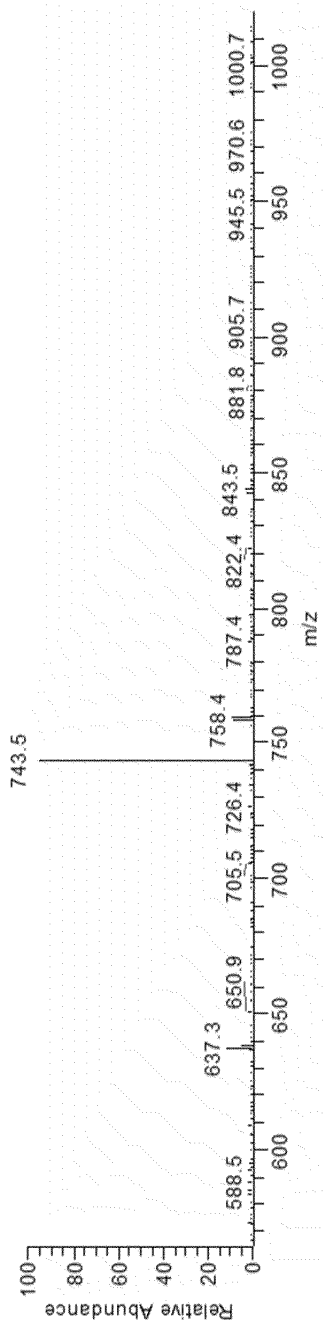
도면4



도면5



도면6



도면7

