



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109413
(43) 공개일자 2017년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 487/04 (2006.01) C07D 471/22 (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01) C07D 495/22 (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 471/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0033504

(22) 출원일자 2016년03월21일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

홍완표

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

윤준

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정순성

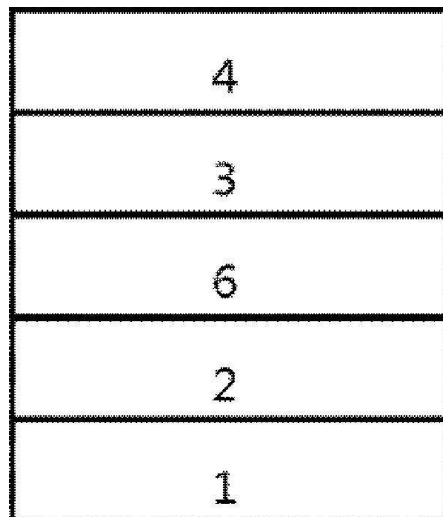
전체 청구항 수 : 총 12 항

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

(57) 요약

본 명세서는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 487/22 (2013.01)

C07D 495/22 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/5056 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

C09K 2211/1051 (2013.01)

(72) 발명자

박태운

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김연환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김동현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

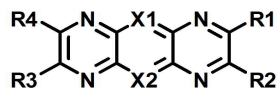
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

X1은 N 또는 CR이고,

X2는 N 또는 CR'이며,

단, X1 및 X2가 동시에 N이 아니고,

R 및 R'는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 치환 또는 비치환된 할로아릴기; 치환 또는 비치환된 시아노아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 N 함유 헤테로아릴기이고,

R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 시아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 할로알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 할로알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 아르알킬기; 치환 또는 비치환된 아르알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬실릴기; 치환 또는 비치환된 아릴실릴기; 치환 또는 비치환된 시아노아릴기; 치환 또는 비치환된 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 할로알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 할로아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이거나, 상기 R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

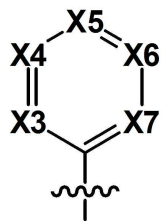
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 R 및 R'는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 시아노기; 할로아릴기; 또는 시아노아릴기인 것인 헤테로고리 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시되는 것인 헤테로고리 화합물:

[화학식 A]



상기 화학식 A에 있어서,

X3는 CH; CR5; 또는 N이고,

X4는 CH; CR6; 또는 N이며,

X5는 CH; CR7; 또는 N이고,

X6는 CH; CR8; 또는 N이며,

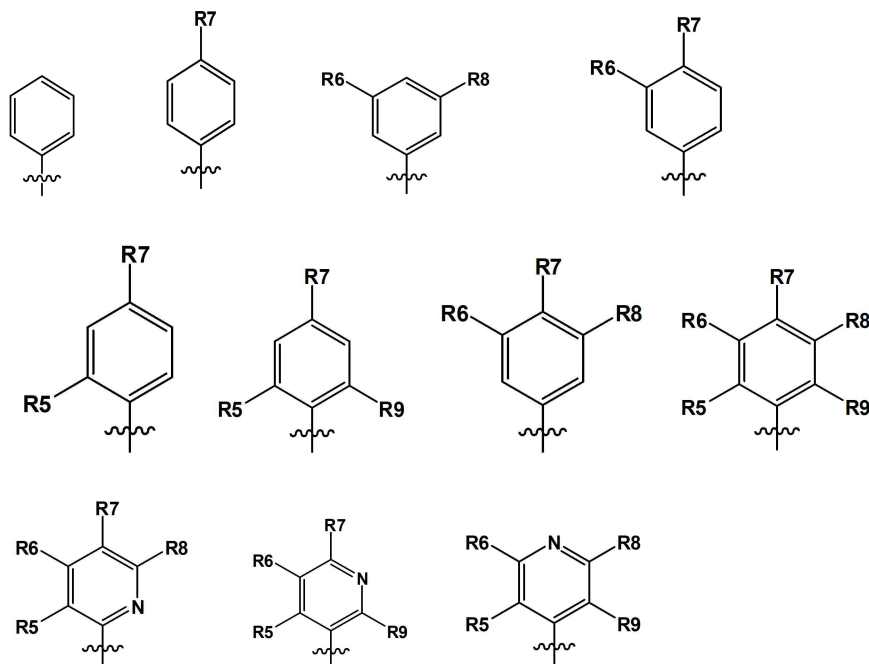
X7은 CH; CR9; 또는 N이고,

R5 내지 R9는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 시아노기; 알킬기; 할로알킬기; 알콕시기; 또는 할로알콕시기이며,

~~~~~는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 헤테로고리 화합물:



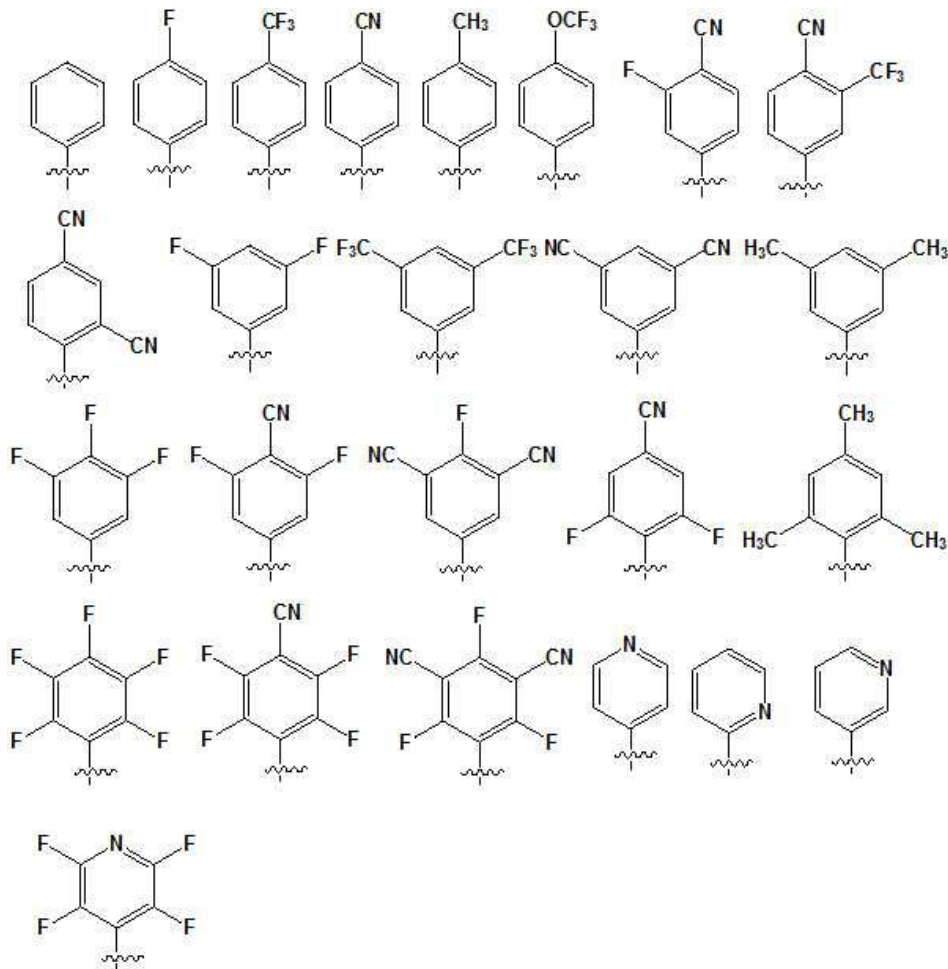
상기 구조식들에 있어서,

R5 내지 R9는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 시아노기; 알킬기; 할로알킬기; 알콕시기; 또는 할로알콕시기이고,

~~~~~는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 헤테로고리 화합물:



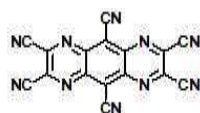
상기 구조식들에 있어서,  는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

청구항 6

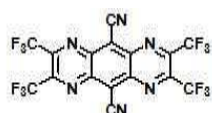
청구항 1에 있어서, 상기 R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 시아노기, 할로젠기 또는 할로알킬기로 치환 또는 비치환된 방향족 고리; 또는 시아노기로 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 형성하는 것인 헤테로고리 화합물.

청구항 7

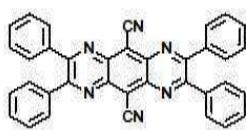
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 것인 헤테로고리 화합물:



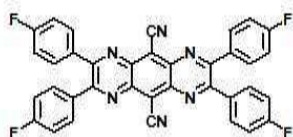
1



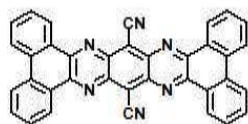
2



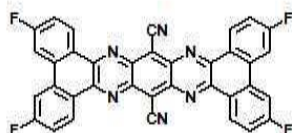
3



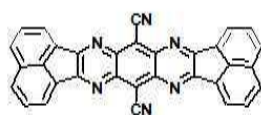
4



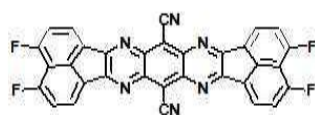
5



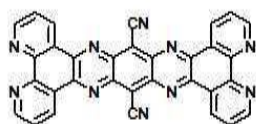
6



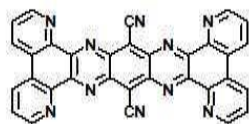
7



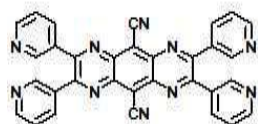
8



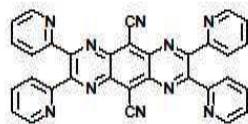
9



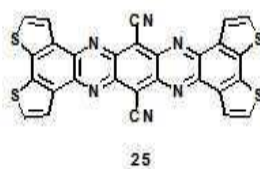
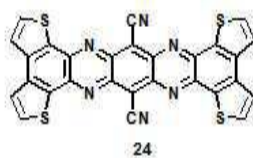
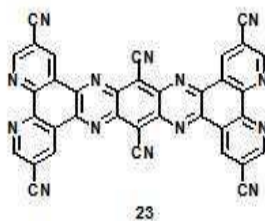
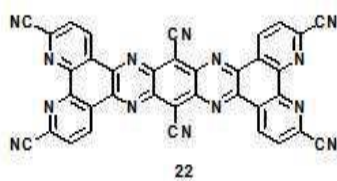
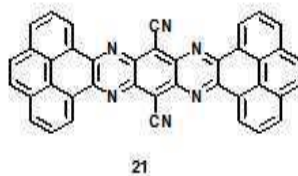
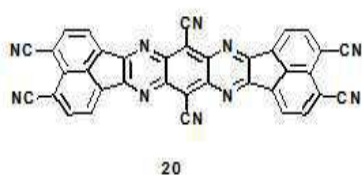
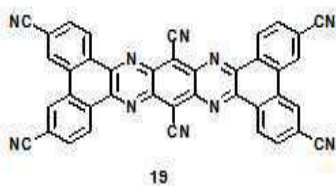
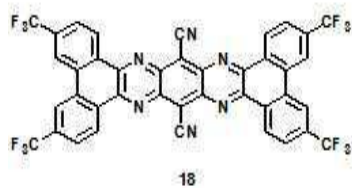
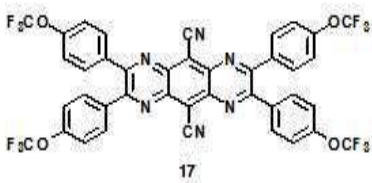
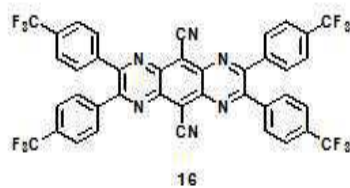
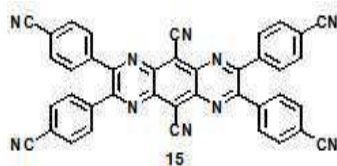
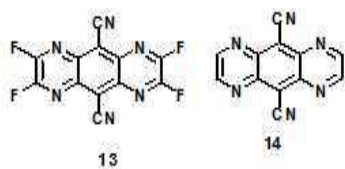
10

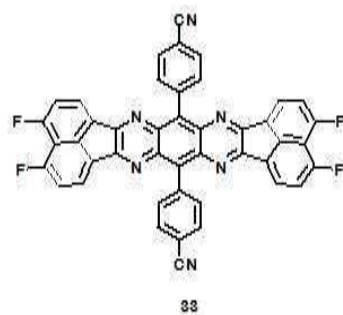
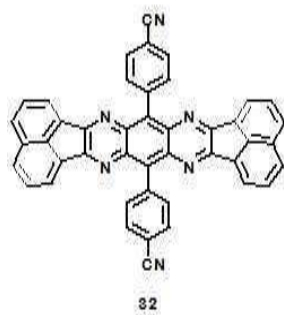
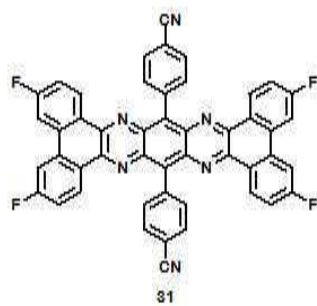
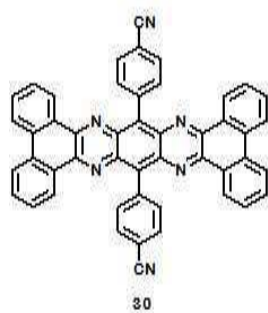
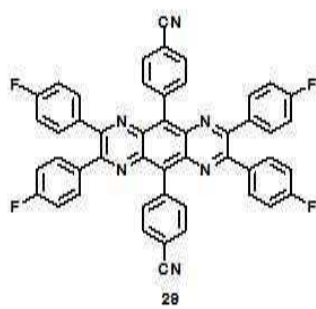
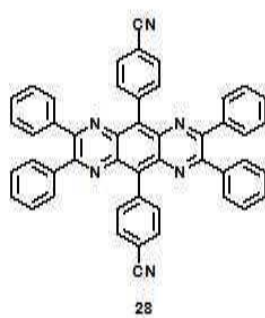
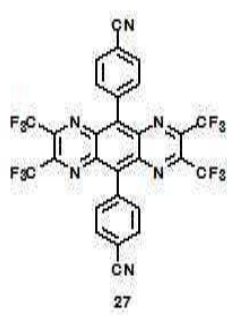
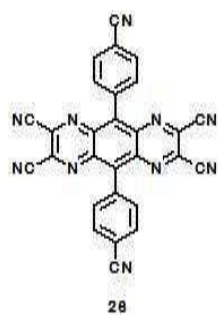


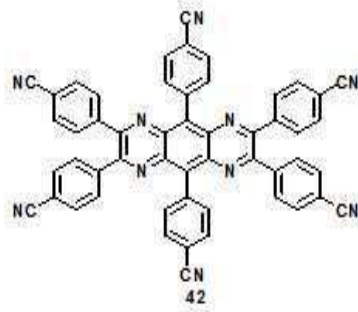
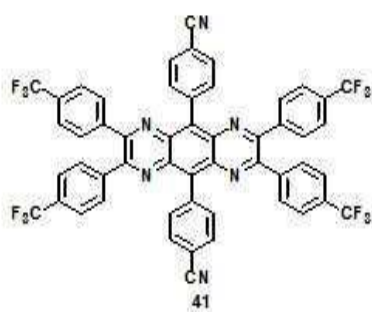
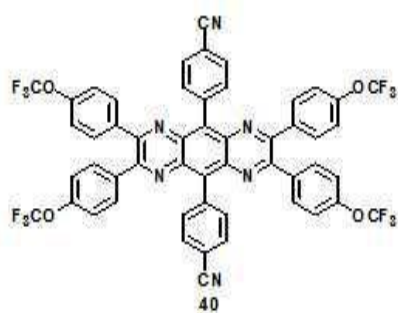
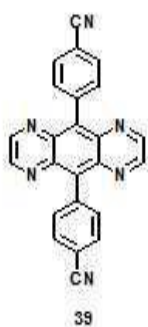
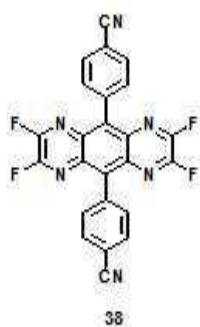
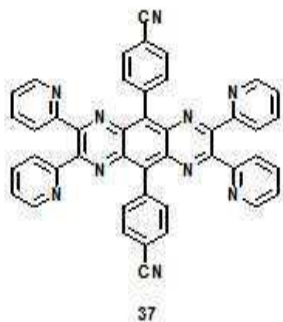
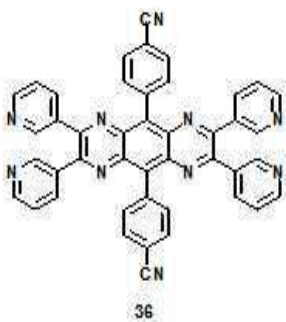
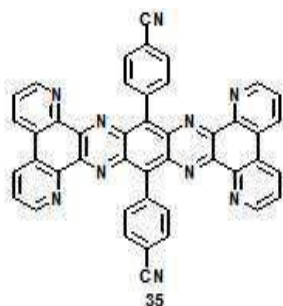
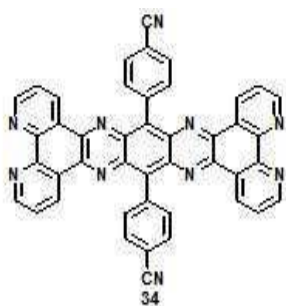
11

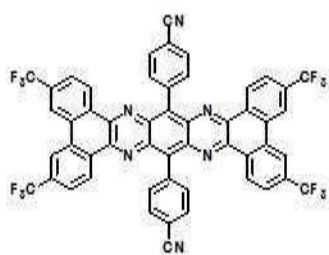


12

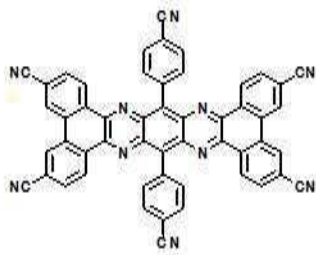




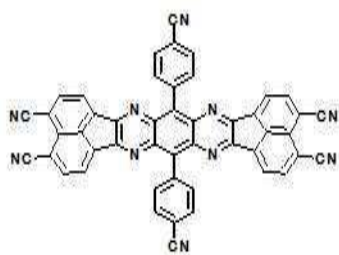




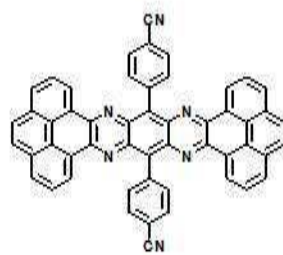
43



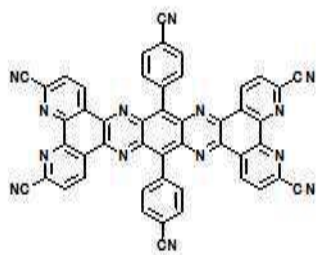
44



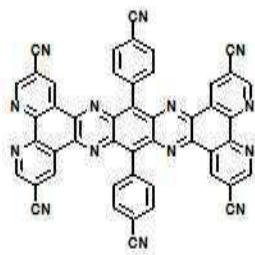
45



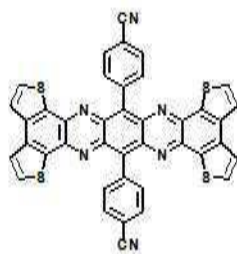
46



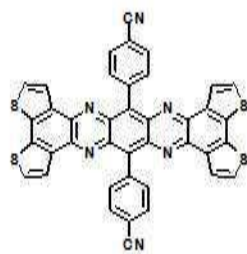
47



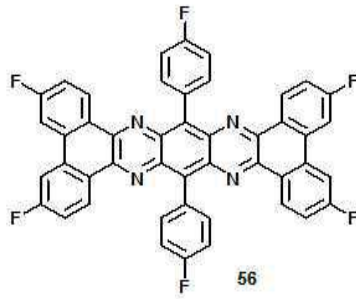
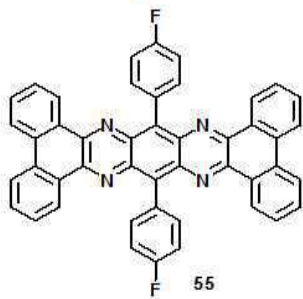
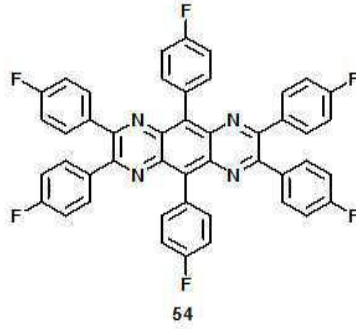
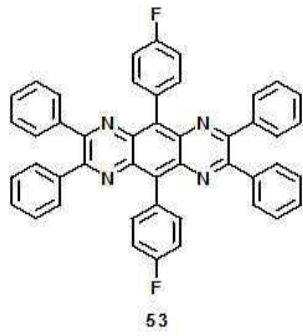
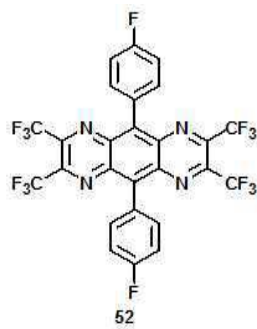
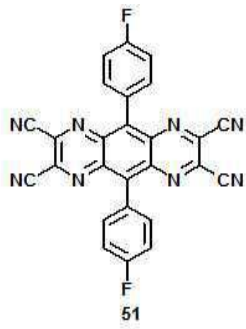
48

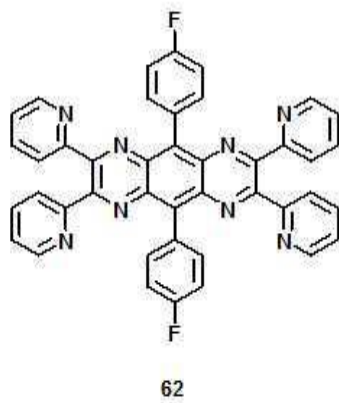
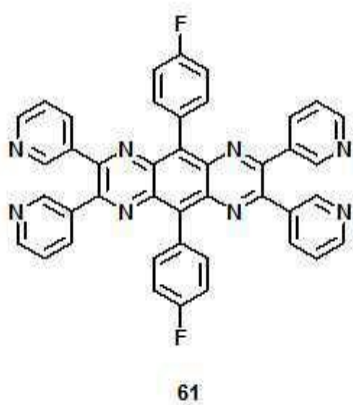
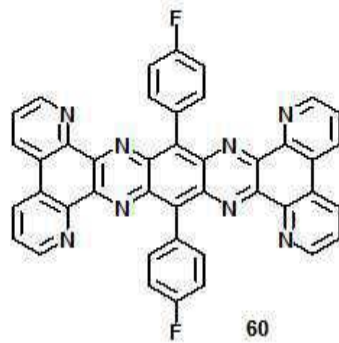
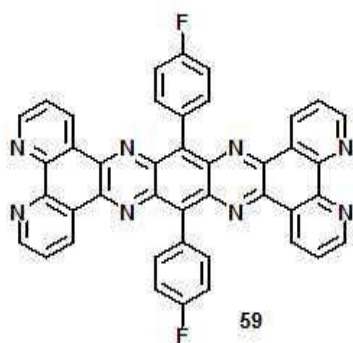
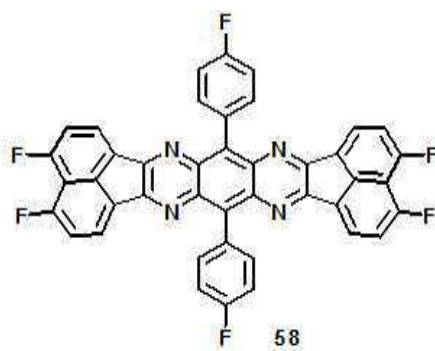
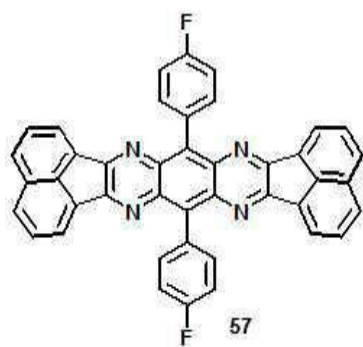


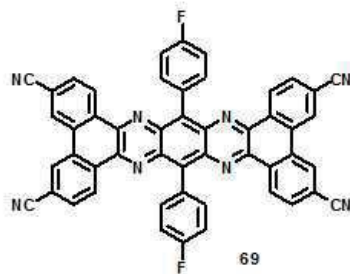
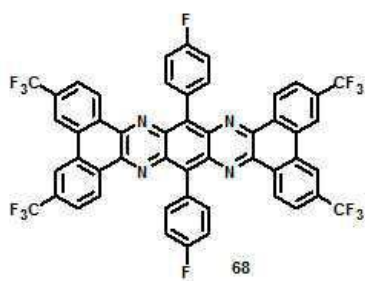
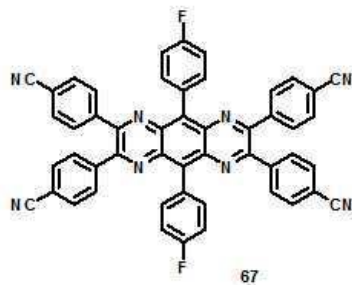
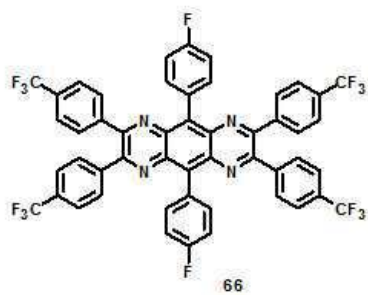
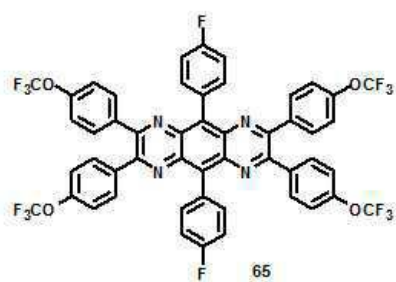
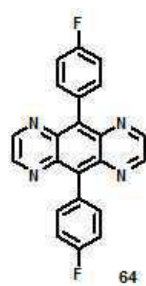
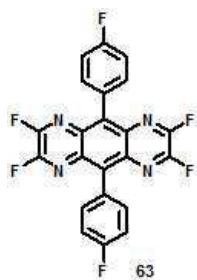
49

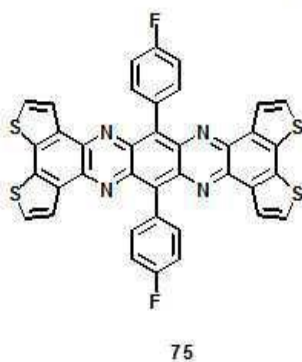
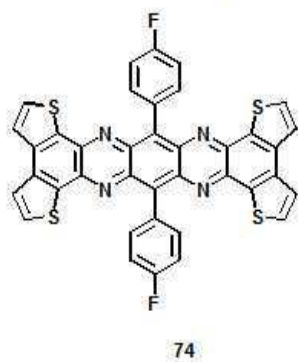
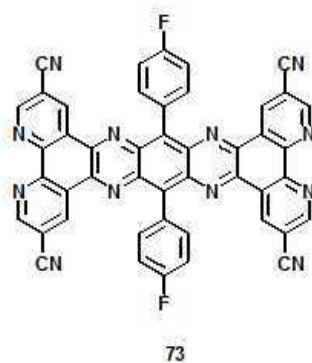
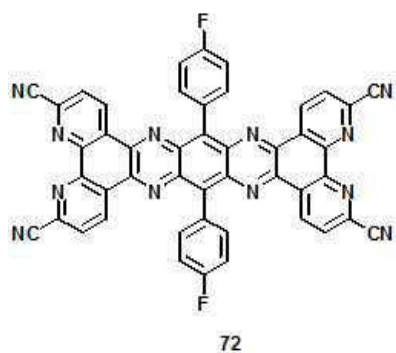
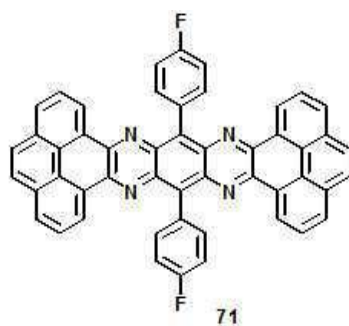
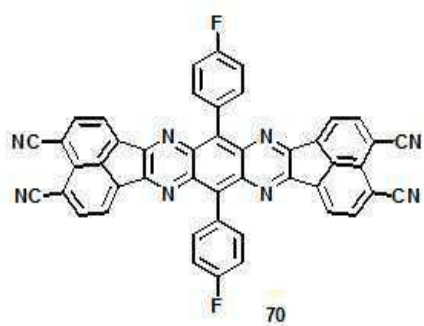


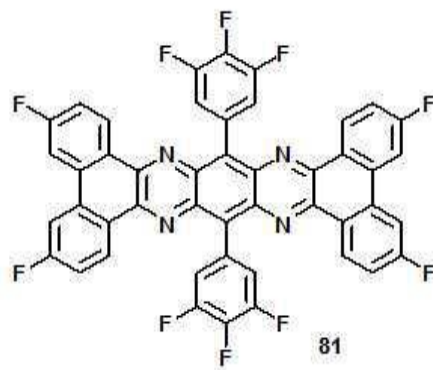
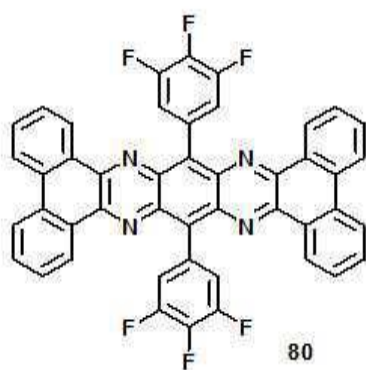
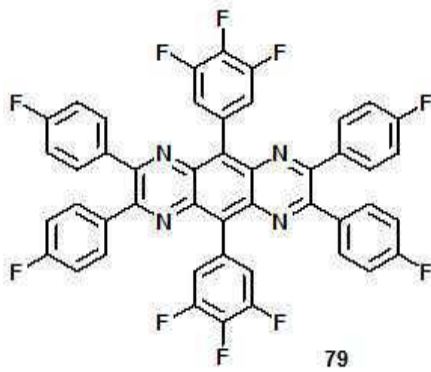
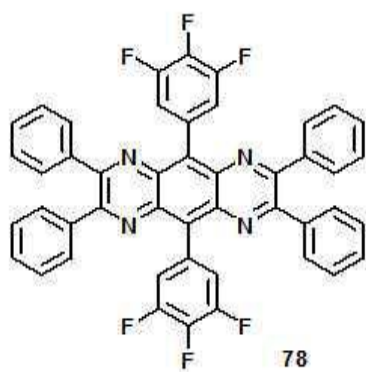
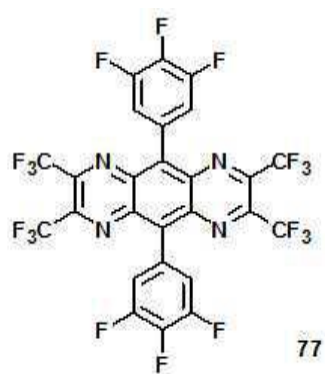
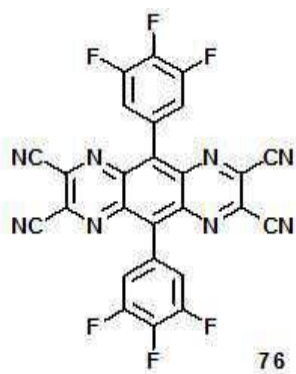
50

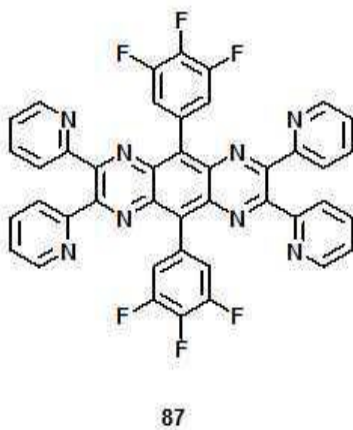
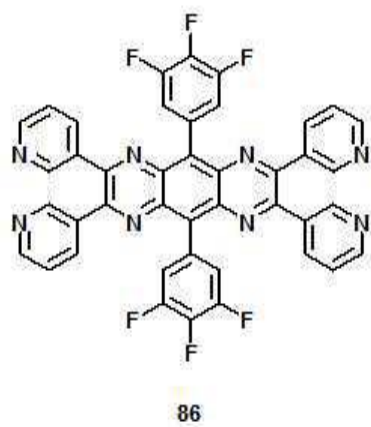
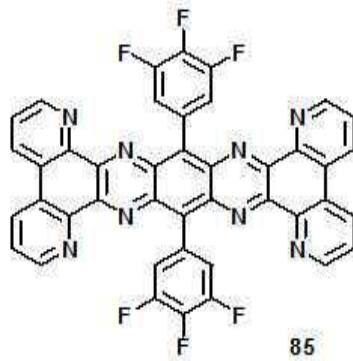
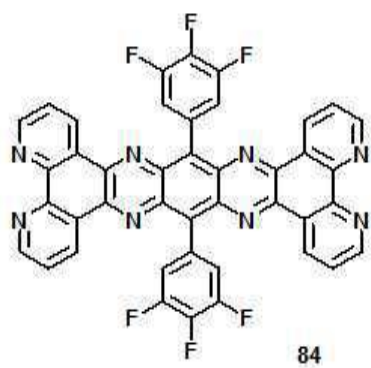
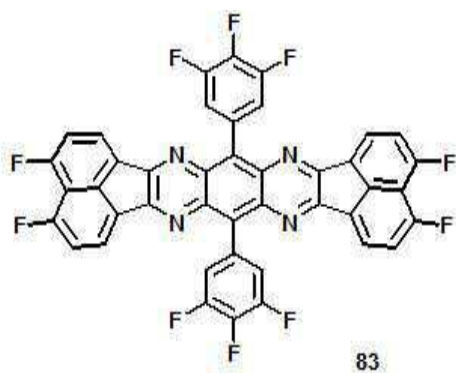
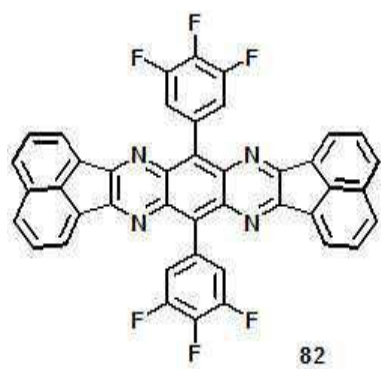


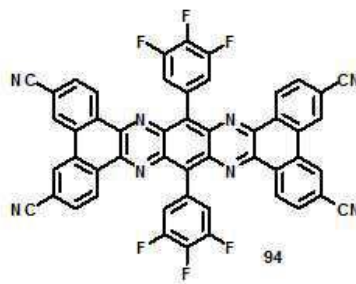
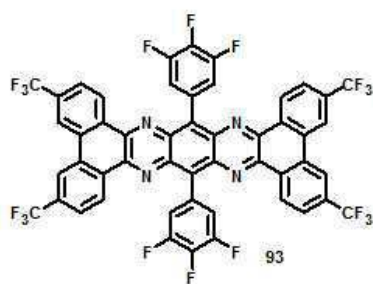
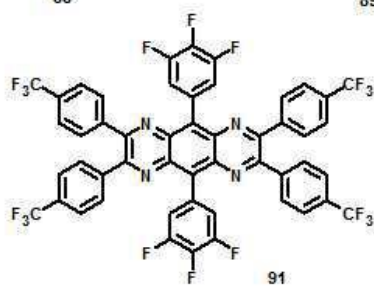
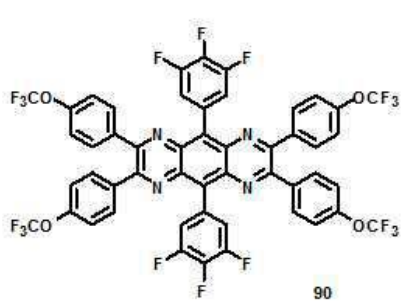
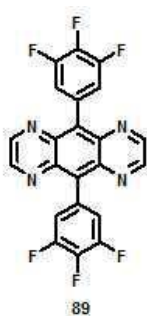
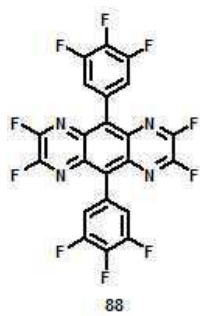


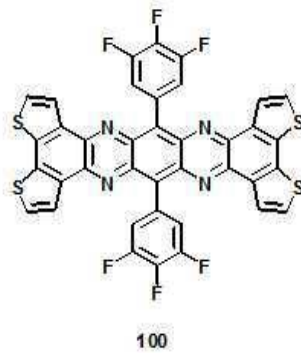
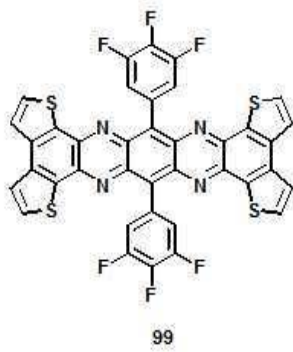
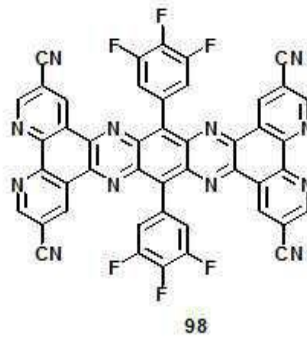
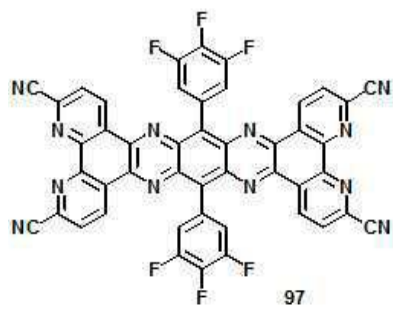
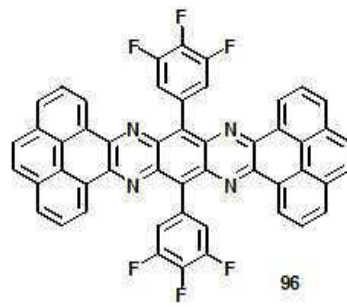
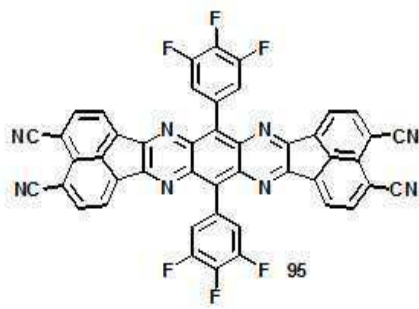


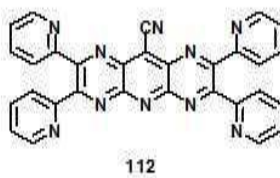
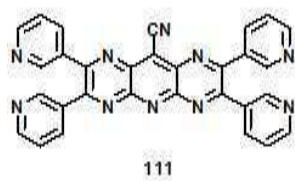
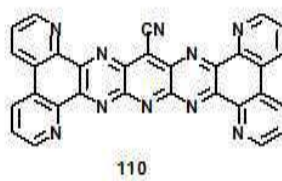
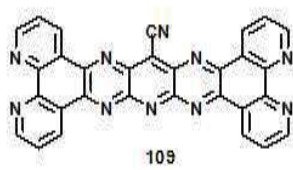
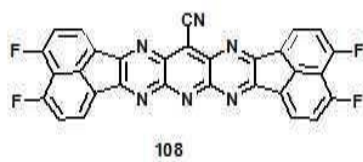
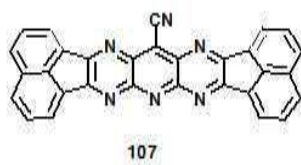
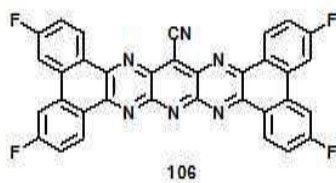
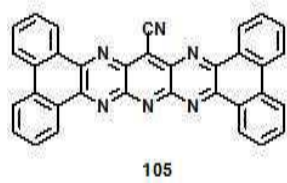
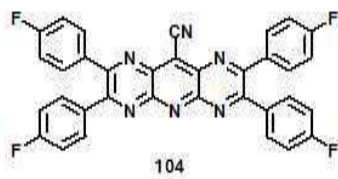
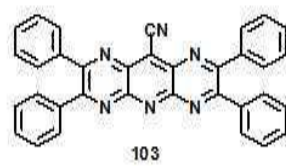
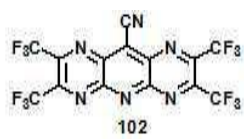
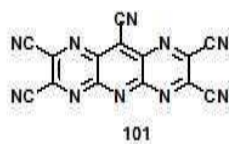


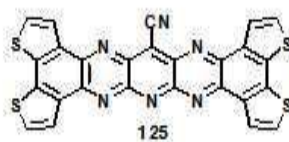
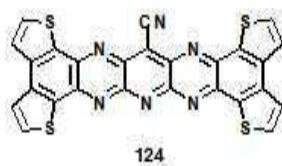
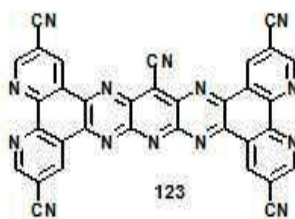
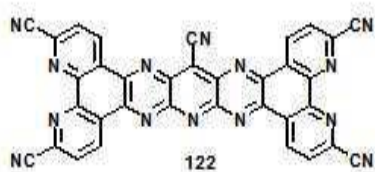
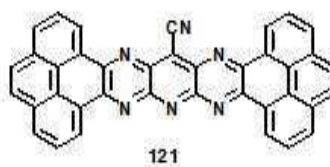
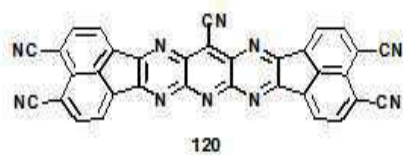
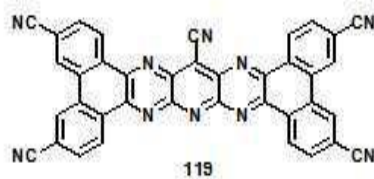
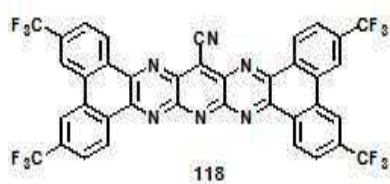
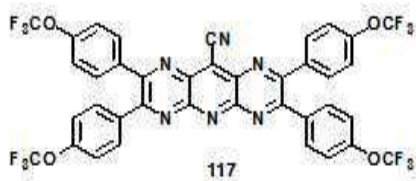
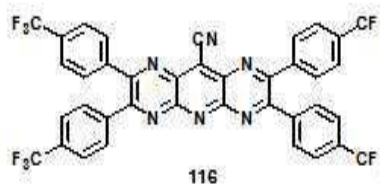
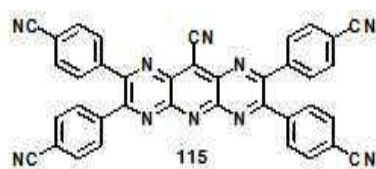
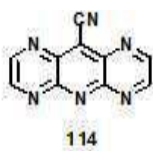
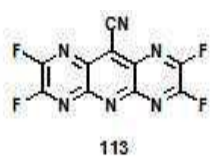


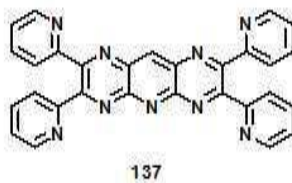
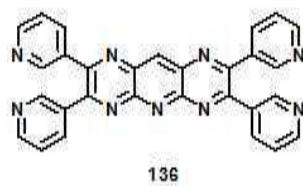
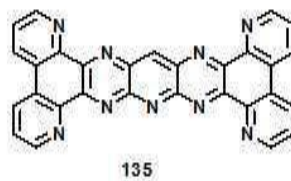
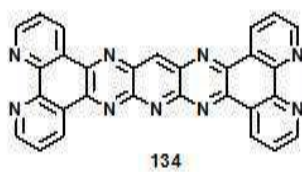
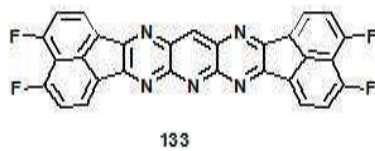
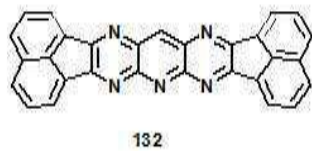
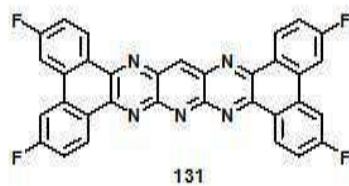
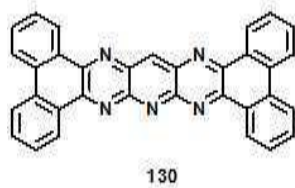
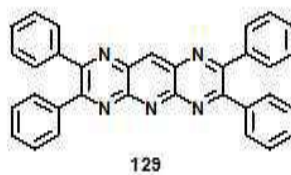
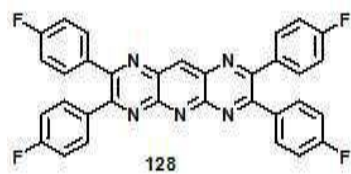
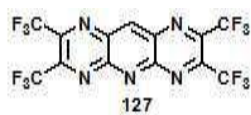
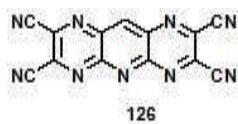


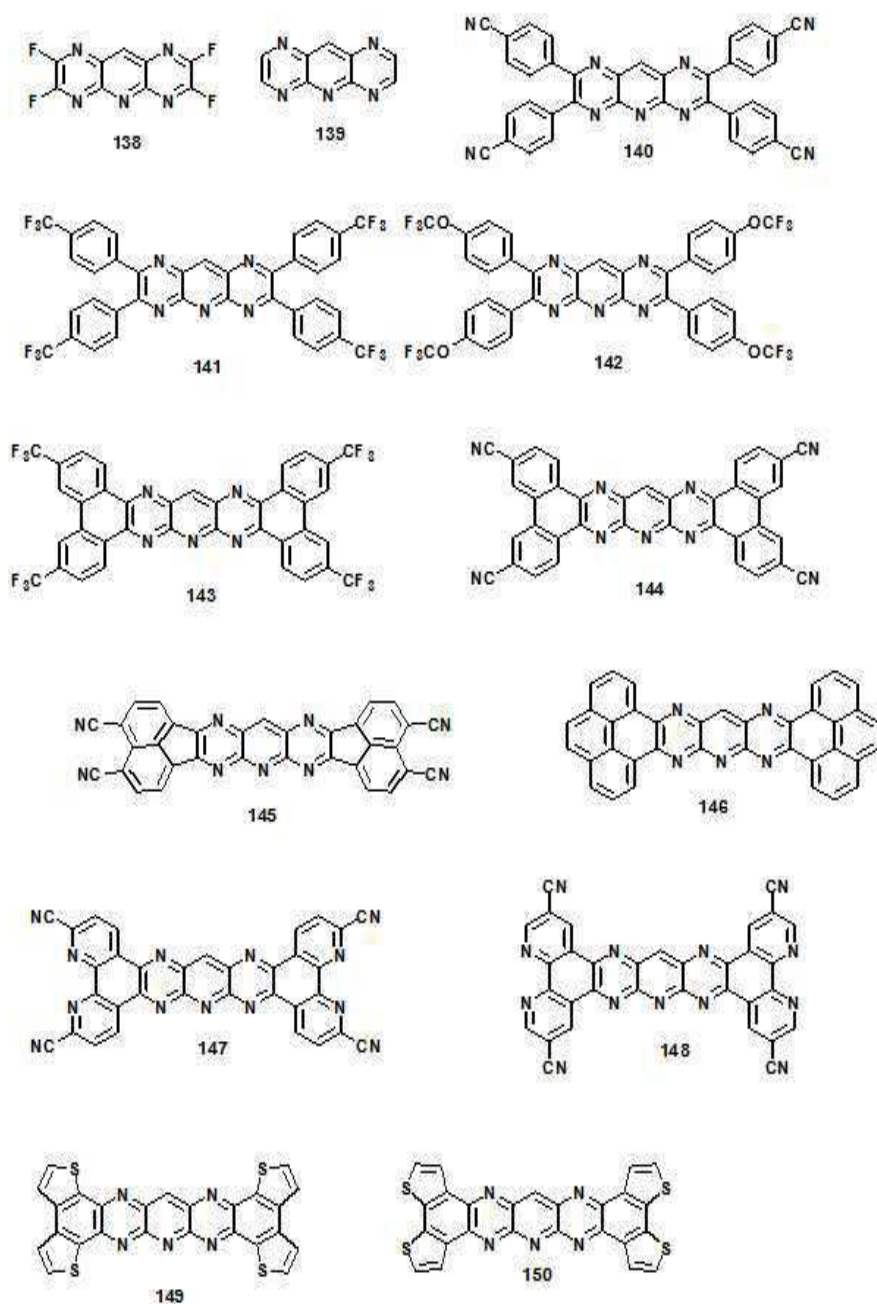












청구항 8

제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 7 중 어느 하나의 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공버퍼층, 정공수송층 및 전자억제층 중 하나를 포함하고, 정공주입층, 정공버퍼층, 정공수송층 또는 전자억제층이 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 정공주입층, 정공버퍼층, 정공수송층 또는 전자억제층은 상기 헤테로고리 화합물로만 이루어진 것인 유기 발광 소자.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 정공주입층, 정공버퍼층, 정공수송층 또는 전자억제층은 상기 헤테로고리 화합물을 각 층의 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%로 포함하는 것인 유기 발광 소자.

청구항 12

청구항 8에 있어서, 상기 유기물층은 2층 이상의 발광층을 포함하고, 상기 2층의 발광층 사이에 구비된 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하는 전하생성층(charge generation layer)을 더 포함하는 것인 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0003] 상기와 같은 유기 발광 소자를 위한 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국 특허 출원 공개 제2004-0251816호

발명의 내용

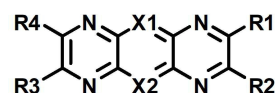
해결하려는 과제

[0005] 본 명세서는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0007] [화학식 1]



[0008]
[0009] 상기 화학식 1에 있어서,

[0010] X1은 N 또는 CR이고,

[0011] X2는 N 또는 CR'이며,

[0012] 단, X1 및 X2가 동시에 N이 아니고,

[0013] R 및 R'는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 치환 또는 비치환된 할로아릴기; 치환 또는 비치환된 시아노아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 N 함유 헤테로아릴기이고,

[0014] R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 할로알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 할로알콕시기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 아릴알킬기; 치환 또는 비치환된 아르알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬실릴기; 치환 또는 비치환된 아릴실릴기; 치환 또는 비치환된 시아노아릴기; 치환 또는 비치환된 알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 할로알킬아릴기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 할로아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리가거나, 상기 R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다.

[0015] 또한, 본 명세서의 일 실시상태는 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 명세서에 기재된 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 유기물층의 재료로서 사용될 수 있다. 적어도 하나의 실시상태에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자에서 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 본 명세서에 기재된 화합물은 정공주입, 정공수송, 정공주입과 정공수송, 발광, 전자수송, 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 헤테로고리 화합물은 바람직하게는 발광층, 전자수송 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있다. 또한, 보다 바람직하게는 본 명세서에 기재된 헤테로고리 화합물은 정공주입, 정공수송, 전자억제층 또는 전하생성층의 재료로 사용하는 경우 저전압, 고효율 및/또는 장수명의 특성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 기관(1), 양극(2), 정공수송층(6), 발광층(3), 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 전자수송층(8) 및 음극(4)로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 3은 기관(1), 양극(2) 및 음극(4)를 포함하고, 양극과 음극 사이에, 정공주입층(5a, 5b), 정공수송층(6a, 6b), 발광층(3a, 3b) 및 전자수송층(8a, 8b)를 포함하는 유닛을 2개 포함하고, 상기 유닛들 사이에 전하생성층(9)이 구비된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 4는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 4의 HPLC 분석 데이터를 나타낸 도이다.

도 5는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 4의 Mass 분석 데이터를 나타낸 도이다.

도 6는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 16의 HPLC 분석 데이터를 나타낸 도이다.

도 7는 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화합물 16의 Mass 분석 데이터를 나타낸 도이다.

도 8은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 구동전압에 따른 전류밀도를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0019] 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.

[0020] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 피라지노퀴나졸린 코어 구조를 통해 안정성을 높이는 등의 전자 상태를 최적화하거나, 분자의 입체 구조를 변화시킴으로써 결정화를 억제하는 등 박막상태를 변화시킬 수 있으므로, 유기 발광 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 즉, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 높은 전자 수용성을 가짐과 동시에 양호한 박막을 형성할 수 있기 때문에 저전압 구동이 가능하고, 장수명의 유기 발광 소자를 제공하는 것이 가능하다.

[0021] 상기 치환기들의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0022] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 시아노기; 알콕시기; 할로알콕시기; 아

틸옥시기; 알킬기; 할로알킬기; 시클로알킬기; 알케닐기; 할로아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 할로알킬아릴기; 아릴기; 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 바이페닐기일 수 있다. 즉, 바이페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

[0023] 본 명세서에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0024] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 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, 시클로헵틸메틸, 시클로헥틸메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0025] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 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.

[0026] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 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, 알콕시기는 특별히 한정되지 않는으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알콕시기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알콕시기의 탄소수는 1 내지 6이다. 상기 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, 프로톡시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 펜틸옥시기, iso-아밀옥시기, 헥실옥시기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

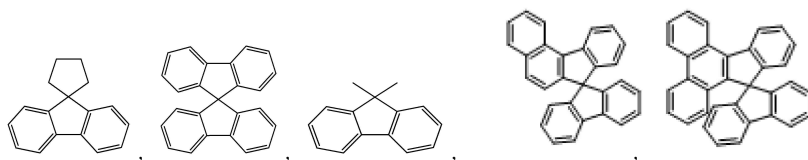
[0028] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 콰이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 트리페닐렌기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0030] 본 명세서에 있어서, "인접한" 기는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 가깝게 위치한 치환기, 또는 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 벤젠고리에서 오르토(ortho)위치로 치환된 2개의 치환기 및 지방족 고리에서 동일 탄소에 치환된 2개의 치환기는 서로 "인접한" 기로 해석될 수 있다.

[0031]

상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,



및 등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032]

본 명세서에 있어서, 헤테로고리기는 이종원자로 N, O, S, Si 및 Se 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 카르볼린기, 아세나프토크놀살린기, 인데노퀴나졸린, 인데노이소퀴놀린기, 인데노퀴놀린기, 피리도인돌기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴놀살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨란기, 디벤조퓨란기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페녹사지닐기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 상기 헤테로고리기는 지방족 헤테로고리기와 방향족 헤테로고리기를 포함한다.

[0033]

본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 아릴옥시기, 알킬아릴기, 할로아릴기, 할로알킬아릴기, 아릴실릴기, 시아노아릴기 중의 아릴기는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0034]

본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 할로알킬기, 할로알킬아릴기, 알킬실릴기 중 알킬기는 전술한 알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0035]

본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0036]

본 명세서에 있어서, 할로알콕시기 중 알콕시기는 전술한 알콕시기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[0037]

본 명세서에 있어서, 할로알킬기, 할로알콕시기, 할로알킬아릴기 및 할로아릴기는 각각 할로젠으로 치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬아릴기 및 아릴기를 의미한다.

[0038]

본 명세서에 있어서, 시아노아릴기는 1개 이상의 시아노기로 치환된 아릴기를 의미한다.

[0039]

본 명세서에 있어서, 알킬실릴기는 알킬기로 치환된 실릴기를 의미하고, 아릴실릴기는 아릴기로 치환된 실릴기를 의미하는 것으로서, $-SiR_{100}R_{101}R_{102}$ 로 표시될 수 있으며, 여기서 R_{100} , R_{101} 및 R_{102} 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기이다. 여기서, 알킬기 및 아릴기는 전술한 알킬기 및 아릴기에 관한 설명이 각각 적용될 수 있다.

[0040]

본 명세서에 있어서, 고리는 치환 또는 비치환된 탄화수소고리; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 의미한다.

[0041]

본 명세서에 있어서, 탄화수소고리는 방향족, 지방족 또는 방향족과 지방족의 축합고리일 수 있으며, 상기 1가가 아닌 것을 제외하고 상기 시클로알킬기 또는 아릴기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[0042]

본 명세서에 있어서, 방향족고리는 단환 또는 다환일 수 있으며, 1가가 아닌 것을 제외하고 상기 아릴기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[0043]

본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 상기 헤테로고리는 단환 또는 다환일 수 있으며, 방향족, 지방족 또는 방향족과 지방족의 축합고리일 수 있으며, 1가가 아닌 것을 제외하고 상기 헤테로아릴기 또는 헤테로고리기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[0044]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R 및 R'는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 시아노기; 할로아릴기; 또는 시아노아릴기이다.

[0045] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R 및 R'는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 시아노기; 할로페닐기; 또는 시아노페닐기이다.

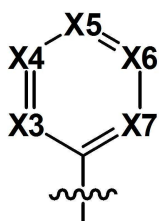
[0046] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R 및 R'는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 시아노기; 플루오로페닐기; 트리플루오로페닐기 또는 시아노페닐기이다.

[0047] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 할로젠기; 또는 할로알킬기이다.

[0048] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 시아노기; 플루오로기; 또는 트리플루오로메틸기이다.

[0049] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 A로 표시된다.

[0050] [화학식 A]



[0051]

[0052] 상기 화학식 A에 있어서,

[0053] X3는 CH; CR5; 또는 N이고,

[0054] X4는 CH; CR6; 또는 N이며,

[0055] X5는 CH; CR7; 또는 N이고,

[0056] X6는 CH; CR8; 또는 N이며,

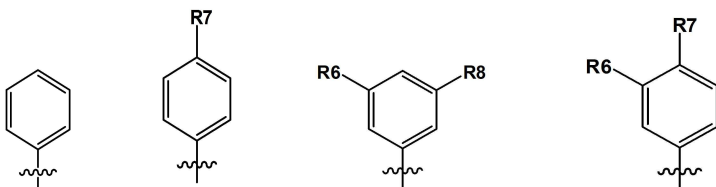
[0057] X7은 CH; CR9; 또는 N이고,

[0058] R5 내지 R9는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 중수소; 할로젠기; 시아노기; 알킬기; 할로알킬기; 알콕시기; 또는 할로알콕시기며,

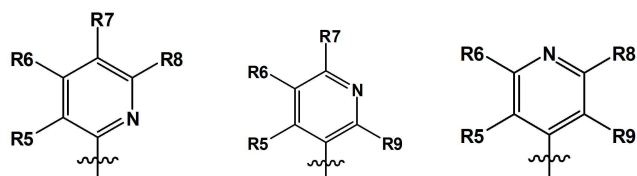
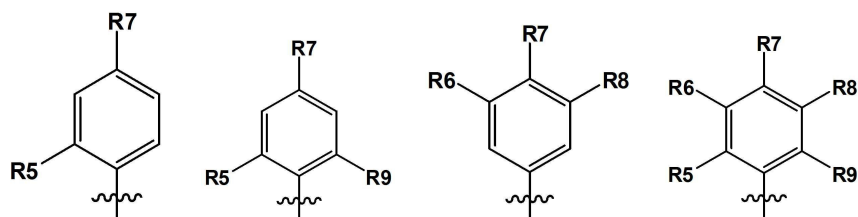
[0059]  는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

[0060] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 A에 있어서, R5 내지 R9는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 플루오로기; 시아노기; CH₃; CF₃; OCH₃; 또는 OCF₃이다.

[0061] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나이다.



[0062]

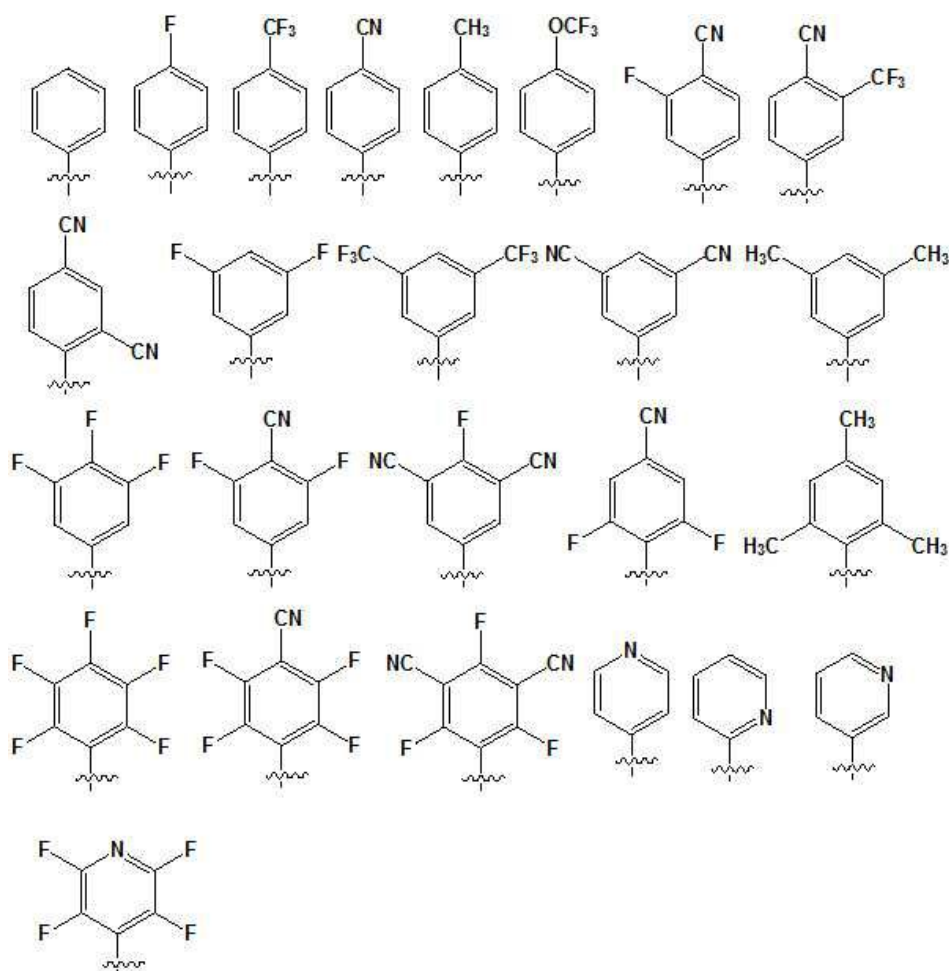


[0065] 상기 구조식들에 있어서,

[0066] R5 내지 R9의 정의는 상기 화학식 A의 정의와 동일하다.

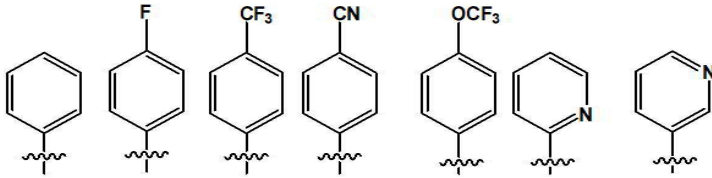
[0067] 는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

[0068] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나이다.



[0070] 상기 구조식들에 있어서, 는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

[0071] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나이다.



[0072]

[0073]

상기 구조식들에 있어서,  는 상기 화학식 1에 연결되는 부위이다.

[0074]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 고리; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 형성한다.

[0075]

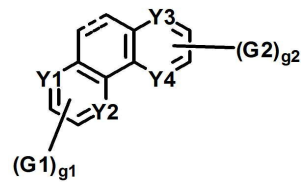
본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 시아노기, 할로젠기 또는 할로알킬기 치환 또는 비치환된 방향족 고리; 또는 시아노기로 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 형성한다.

[0076]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 하기 화학식 a 내지 e로 표시되는 고리를 형성한다.

[0077]

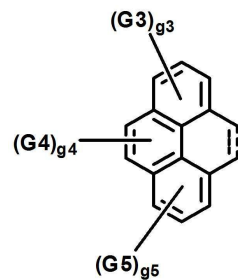
[화학식 a]



[0078]

[0079]

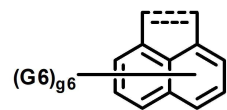
[화학식 b]



[0080]

[0081]

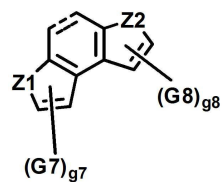
[화학식 c]



[0082]

[0083]

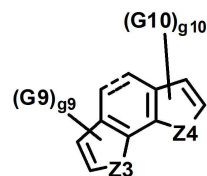
[화학식 d]



[0084]

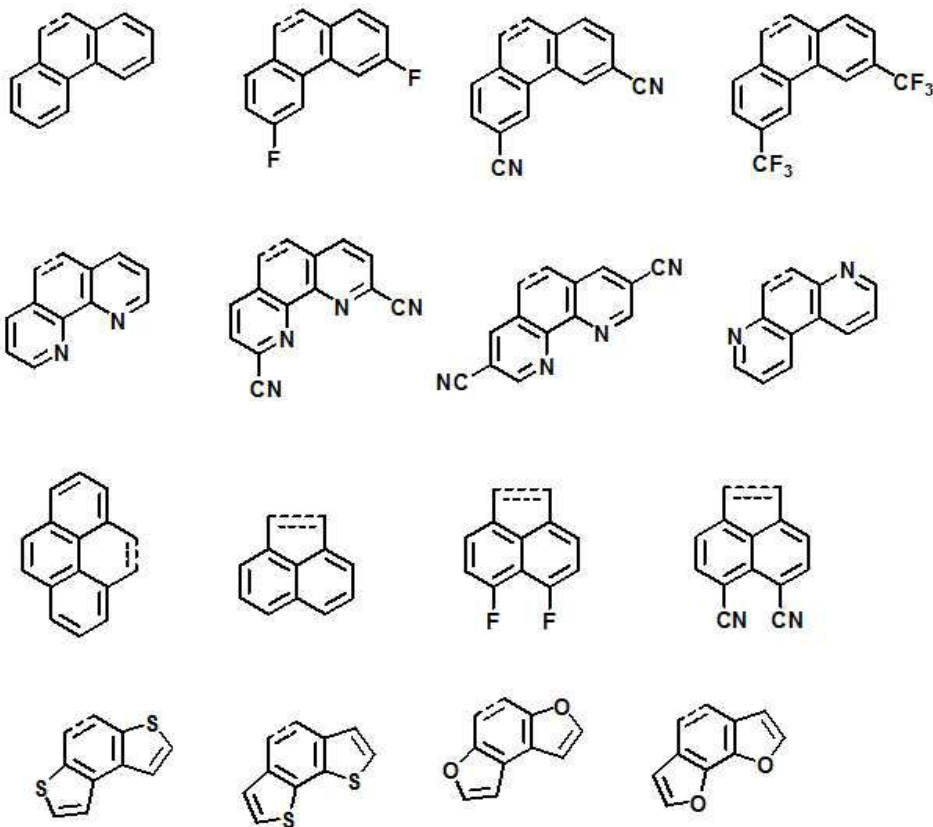
[0085]

[화학식 e]



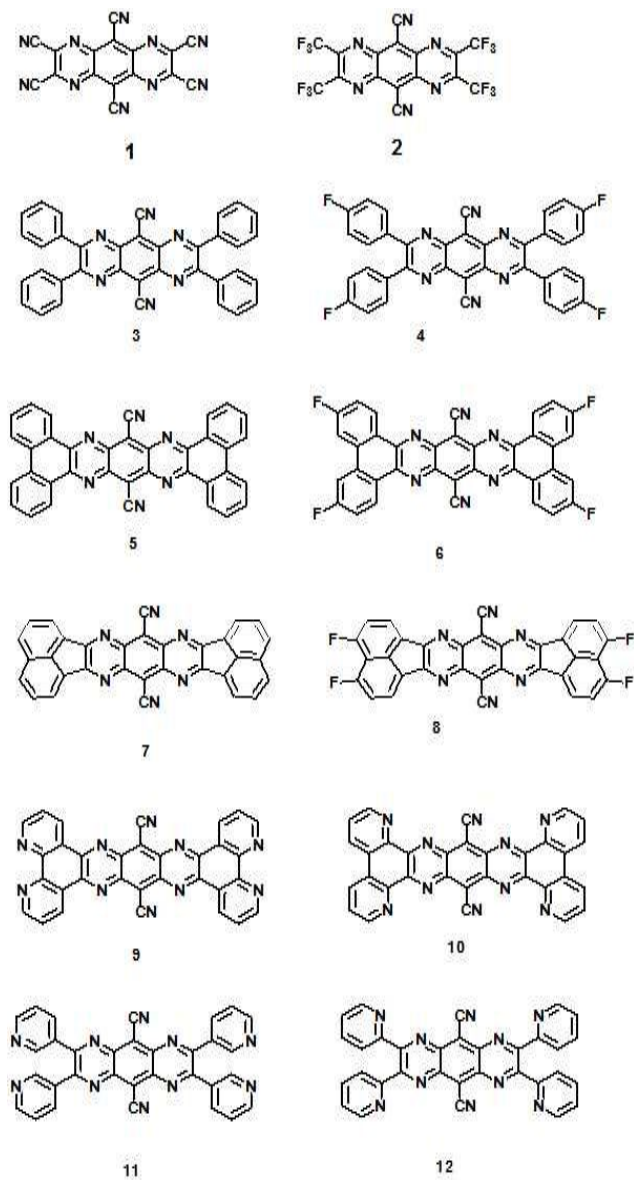
[0086]

- [0087] 상기 화학식 a 내지 e에 있어서,
- [0088] Y1은 CR101 또는 N이고, Y2는 CR102 또는 N이며, Y3는 CR103 또는 N이고, Y4는 CR104 또는 N이며,
- [0089] Z1 내지 Z4는 S 또는 O이고,
- [0090] G1 내지 G10 및 R101 내지 R104는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 시아노기; 또는 할로알킬기이며,
- [0091] g1, g2, g4 및 g7 내지 g10은 각각 1 또는 2이고,
- [0092] g3 및 g5는 각각 1 내지 3의 정수이며,
- [0093] g6은 1 내지 6의 정수이고,
- [0094] g1 내지 g10이 각각 복수인 경우, 복수의 괄호 내의 구조는 서로 같거나 상이하며,
- [0095] ----는 상기 화학식 1에 결합되는 부위를 의미한다.
- [0096] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 G1 내지 G10 및 R101 내지 R104는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 플루오로기; 또는 시아노기; 트리플루오로메틸기이다.
- [0097] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, R1과 R2 및 R3와 R4 중 적어도 하나는 서로 결합하여 하기 구조식들 중에서 선택되는 어느 하나이다.

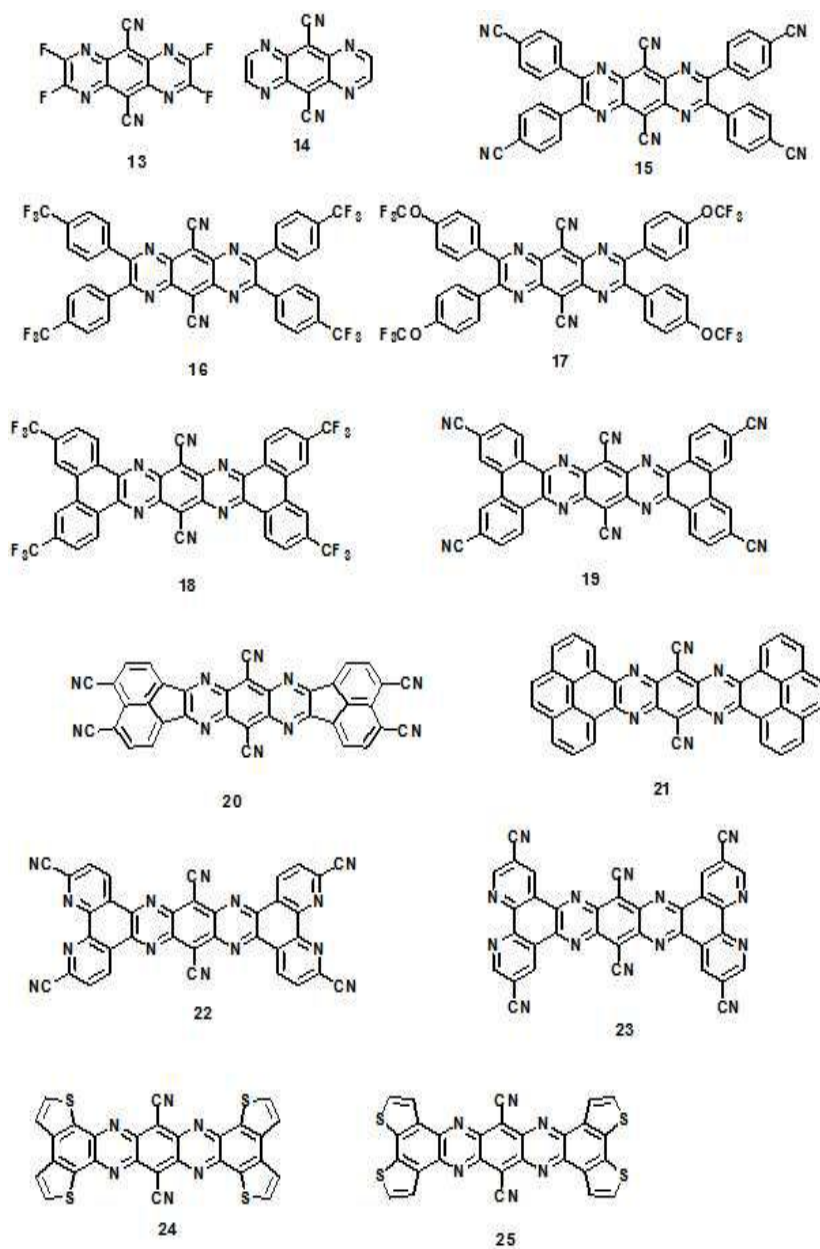


- [0098]
- [0099] 상기 구조식들에 있어서, ----는 상기 화학식 1에 결합되는 부위를 의미한다.

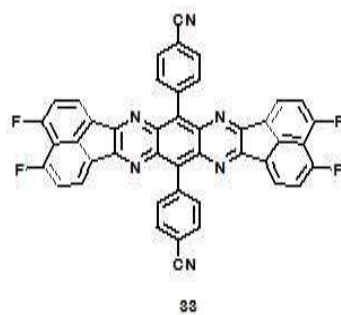
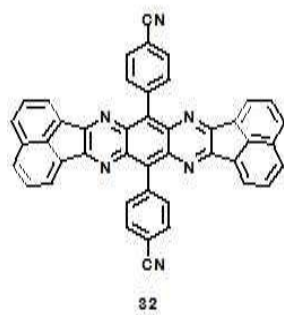
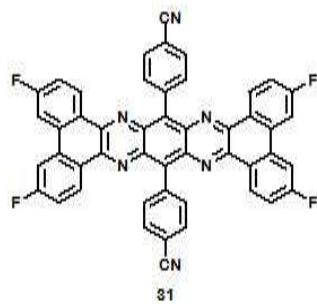
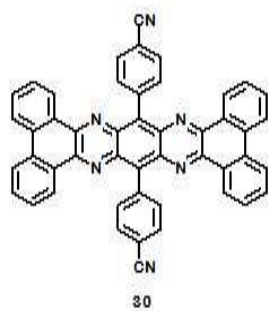
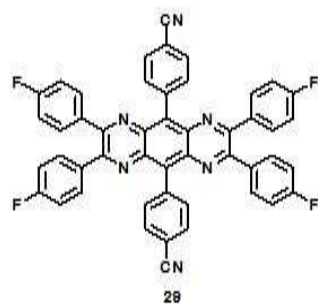
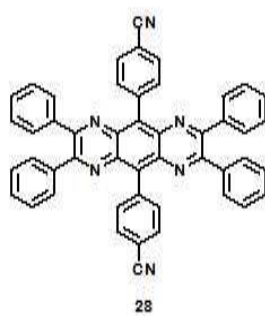
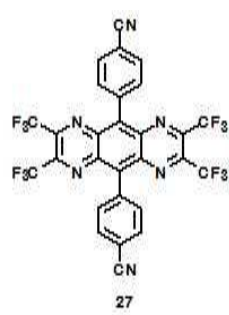
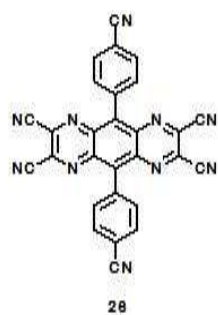
[0100] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중에서 선택되는 어느 하나이다.



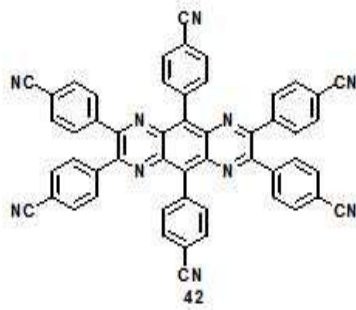
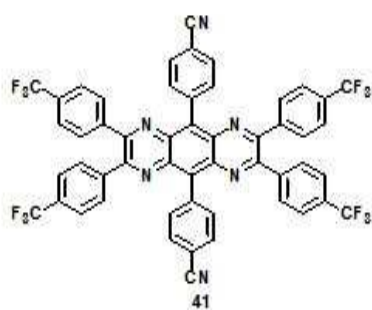
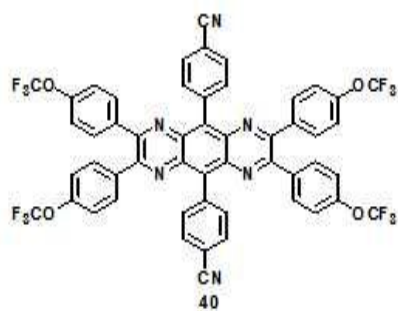
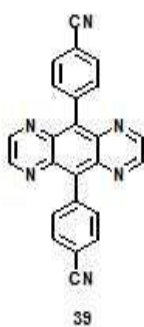
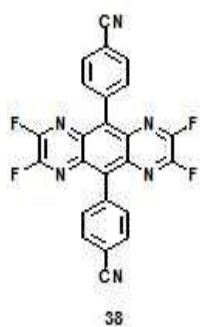
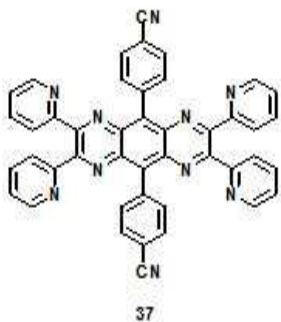
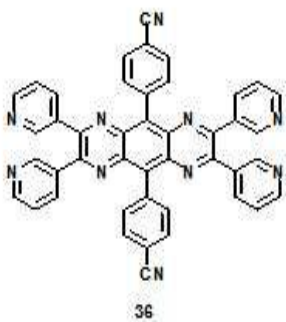
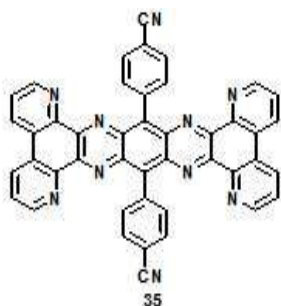
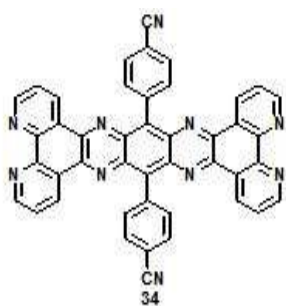
[0101]



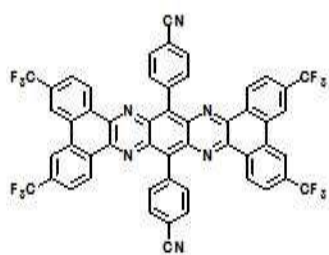
[0102]



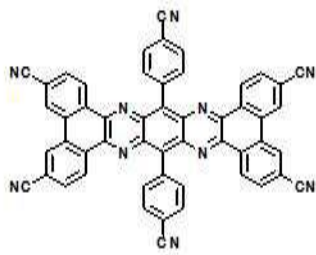
[0103]



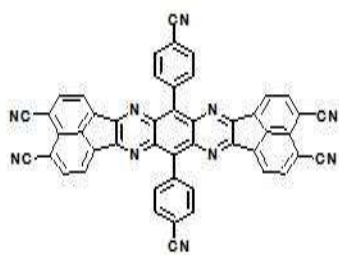
[0104]



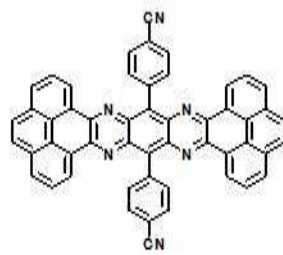
43



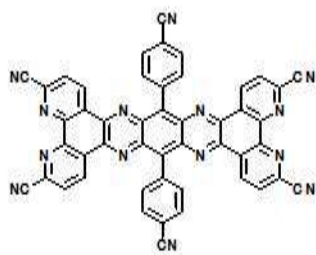
44



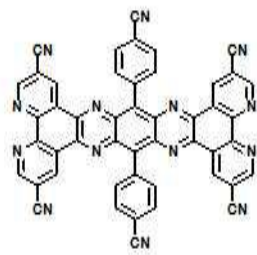
45



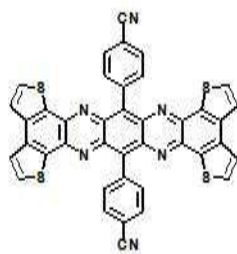
46



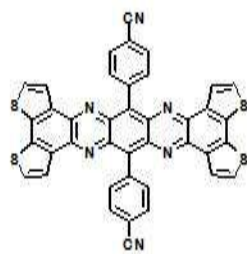
47



48

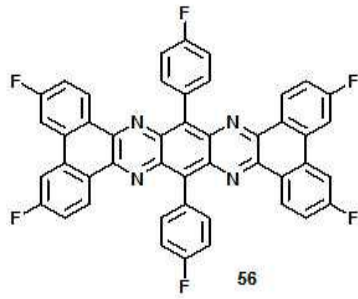
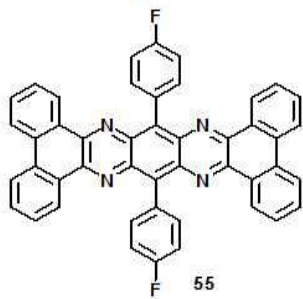
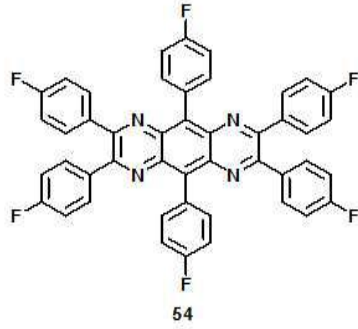
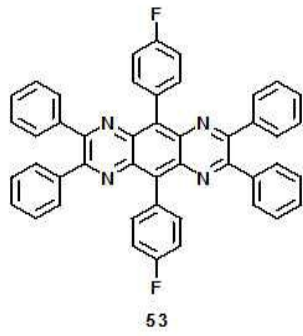
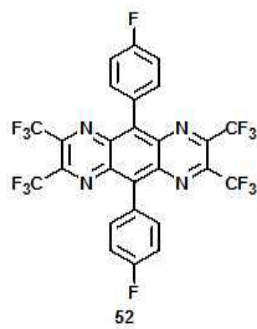
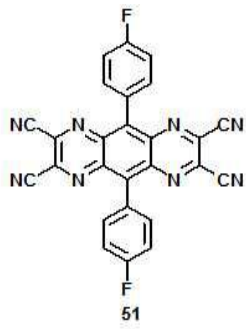


49

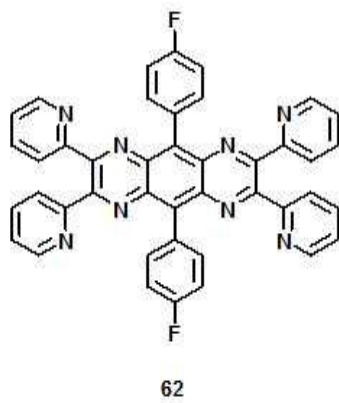
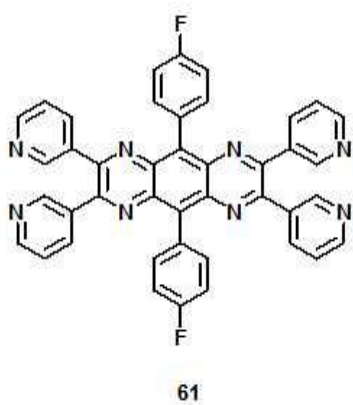
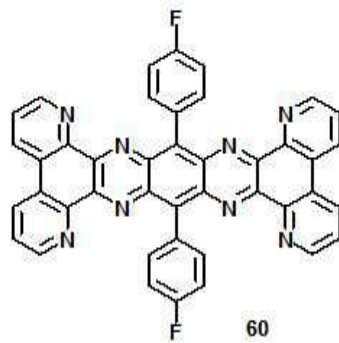
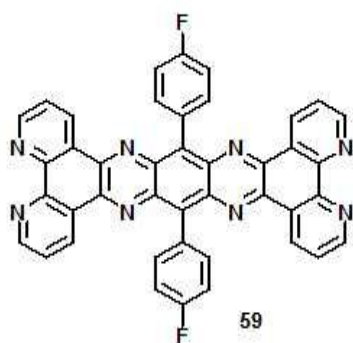
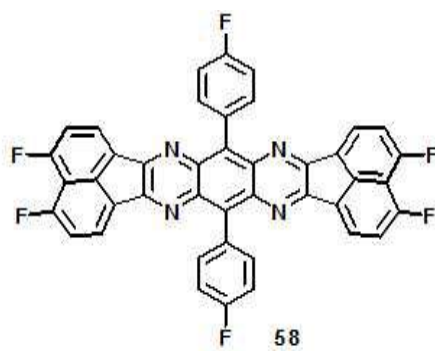
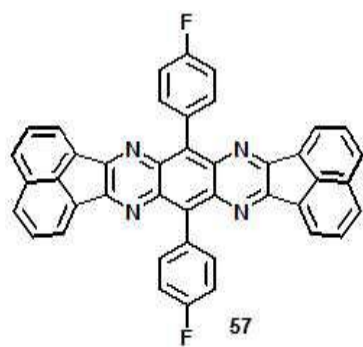


50

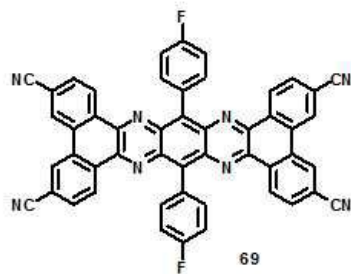
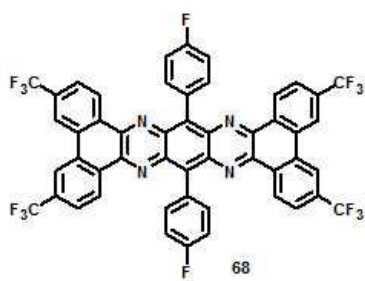
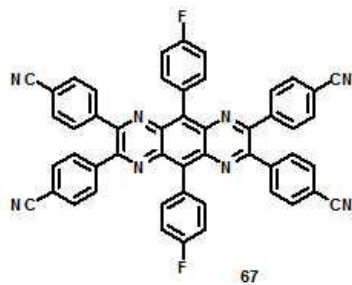
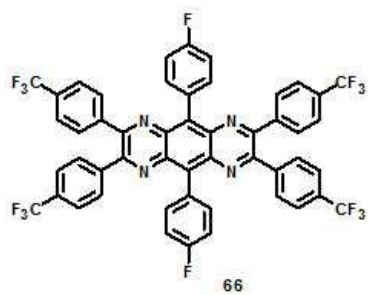
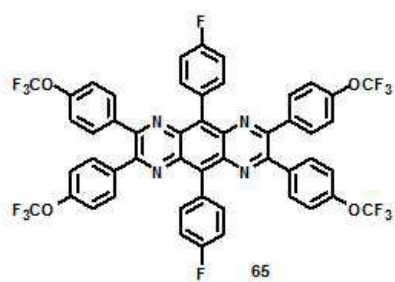
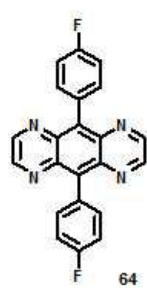
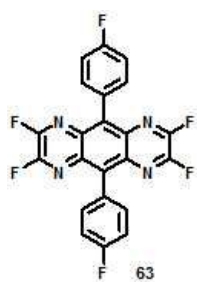
[0105]



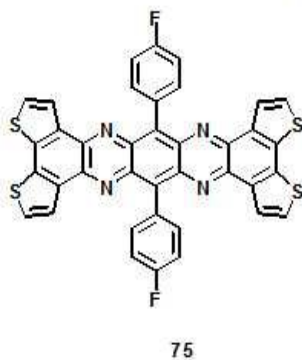
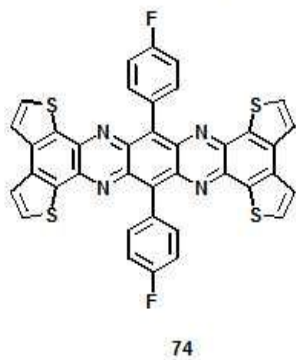
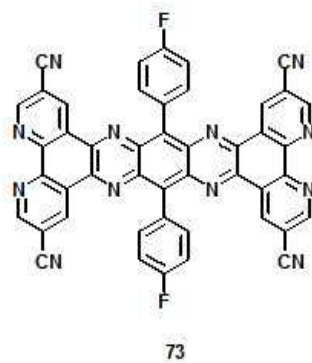
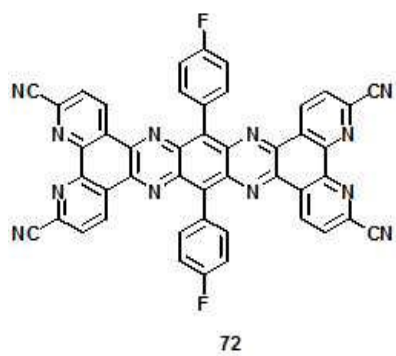
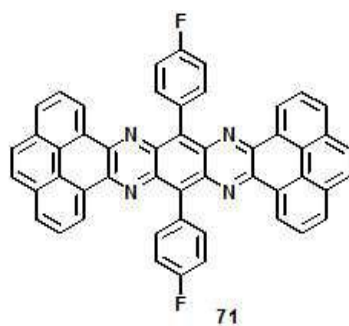
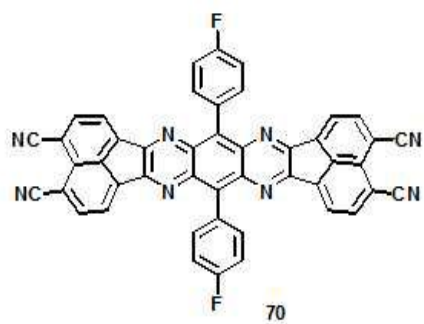
[0106]



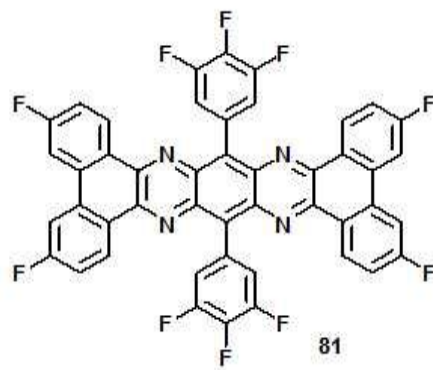
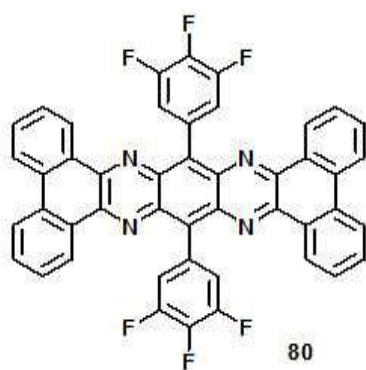
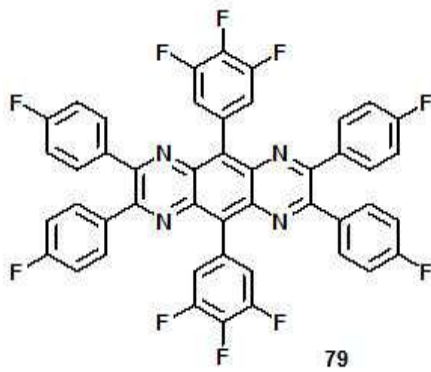
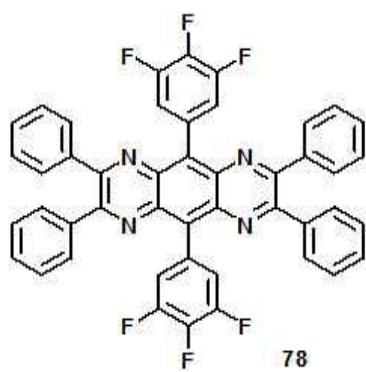
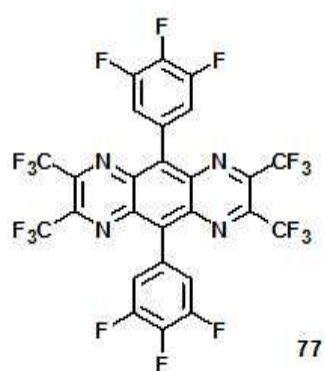
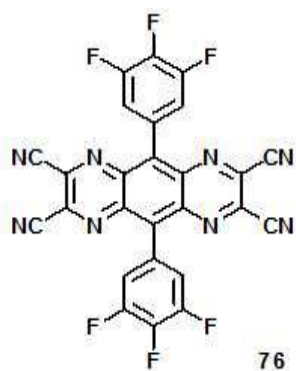
[0107]



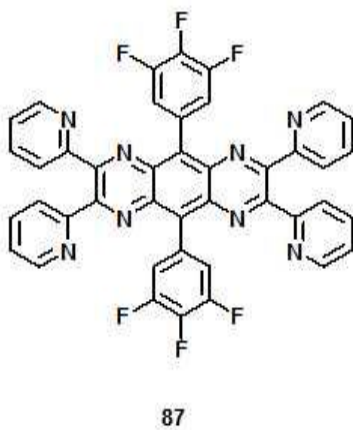
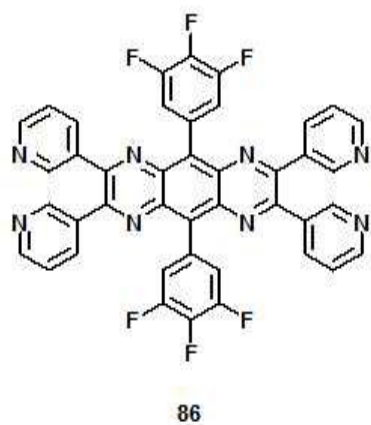
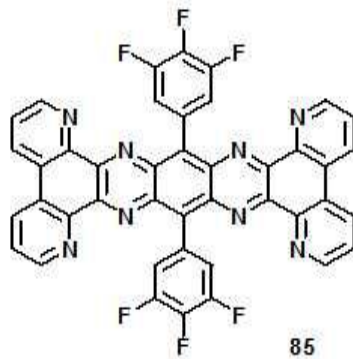
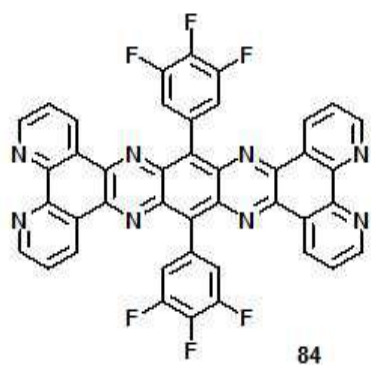
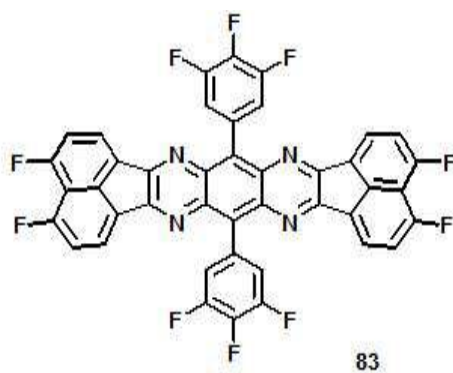
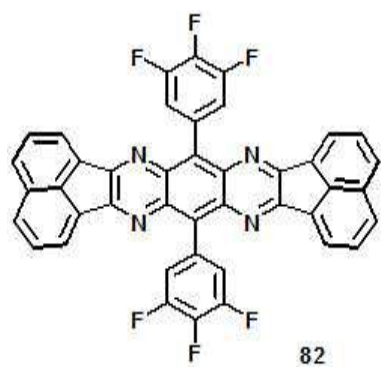
[0108]



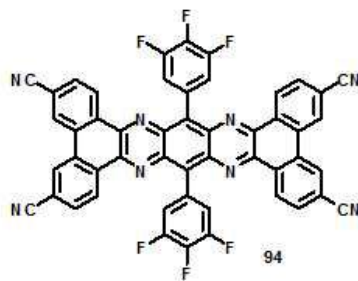
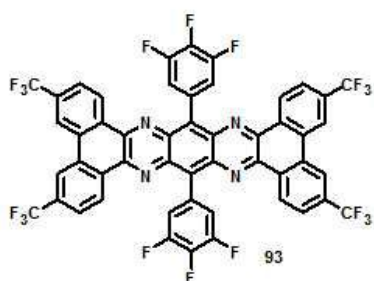
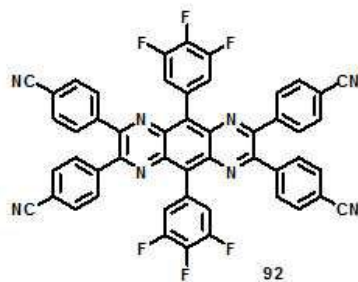
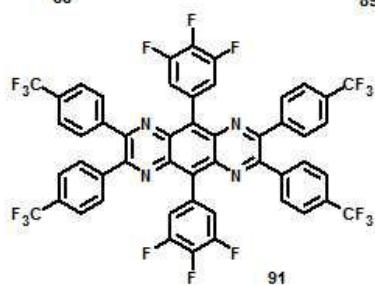
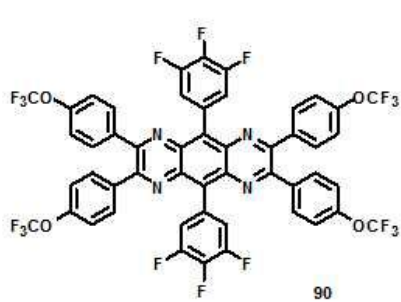
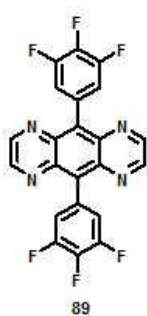
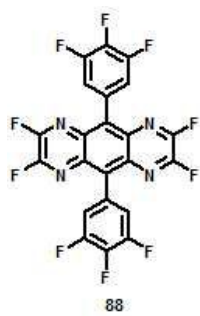
[0109]



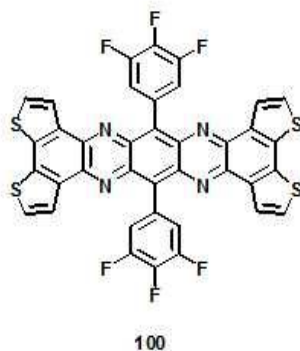
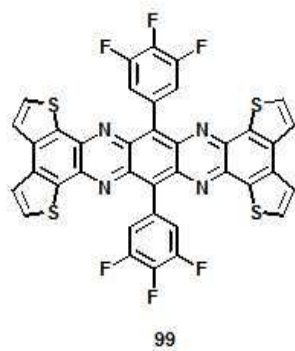
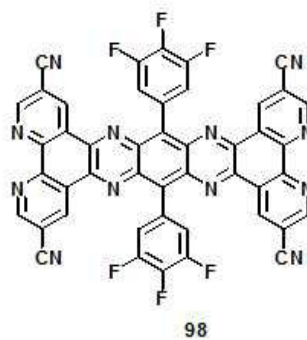
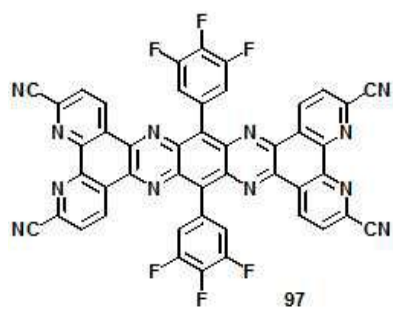
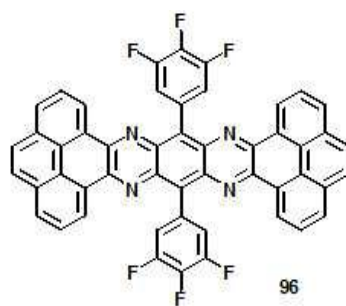
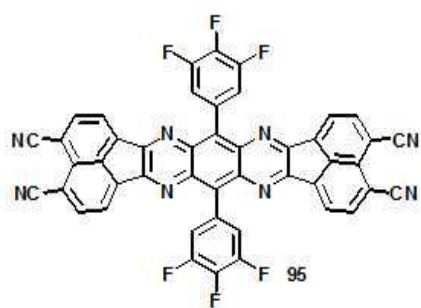
[0110]



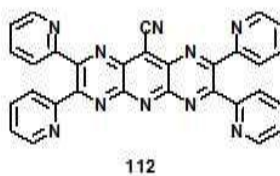
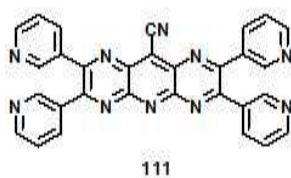
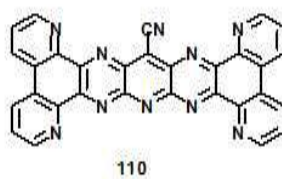
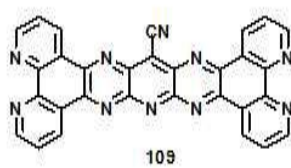
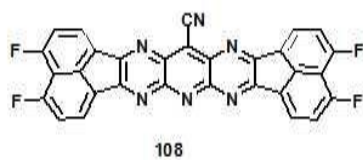
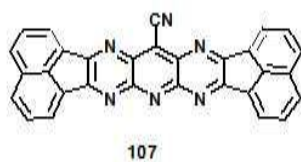
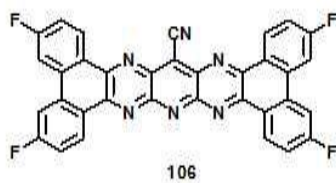
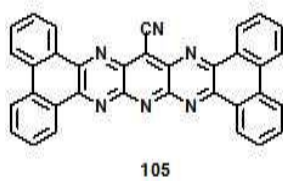
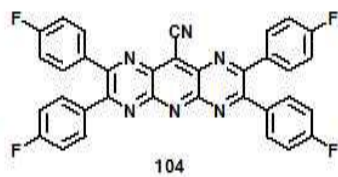
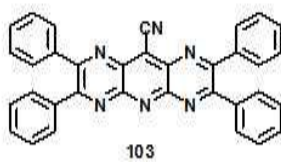
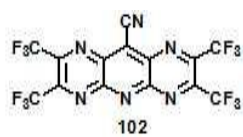
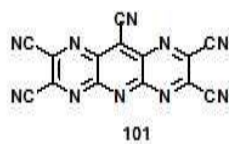
[0111]



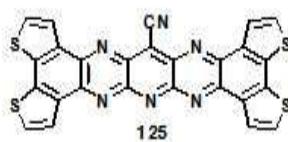
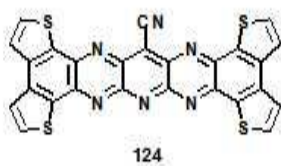
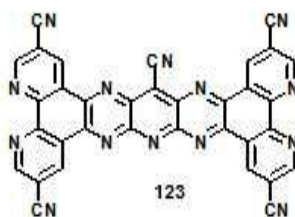
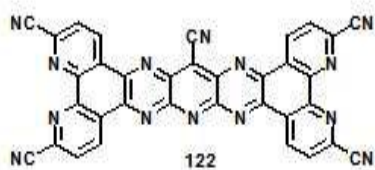
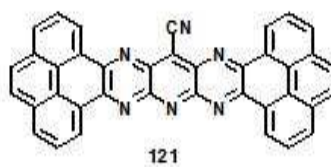
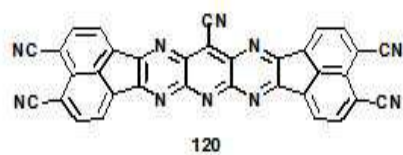
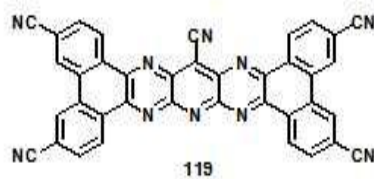
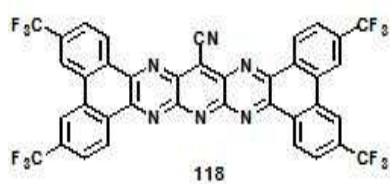
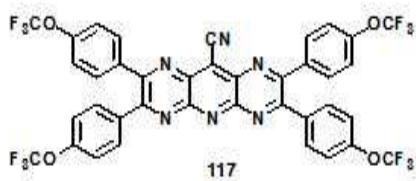
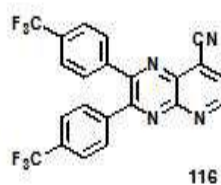
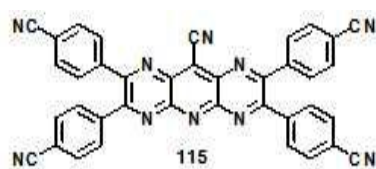
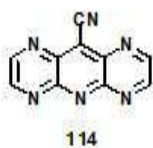
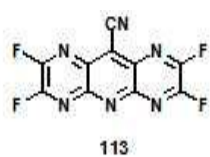
[0112]



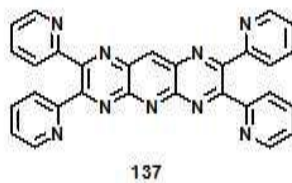
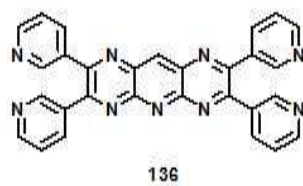
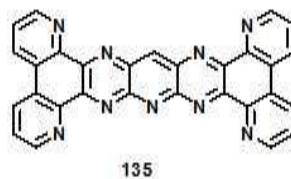
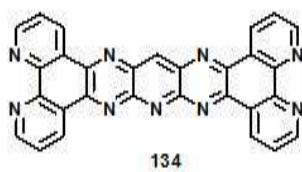
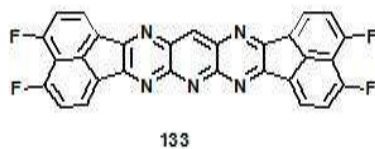
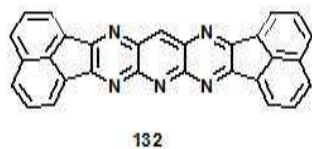
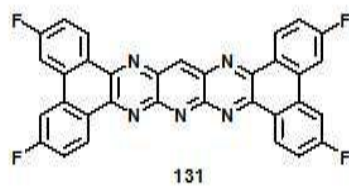
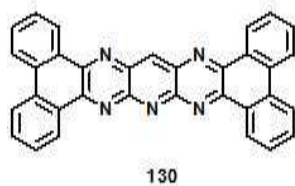
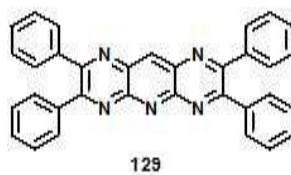
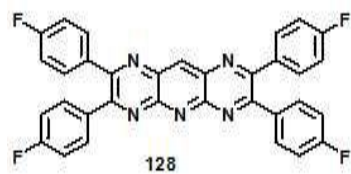
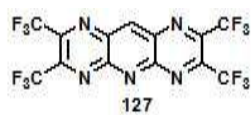
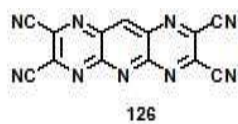
[0113]



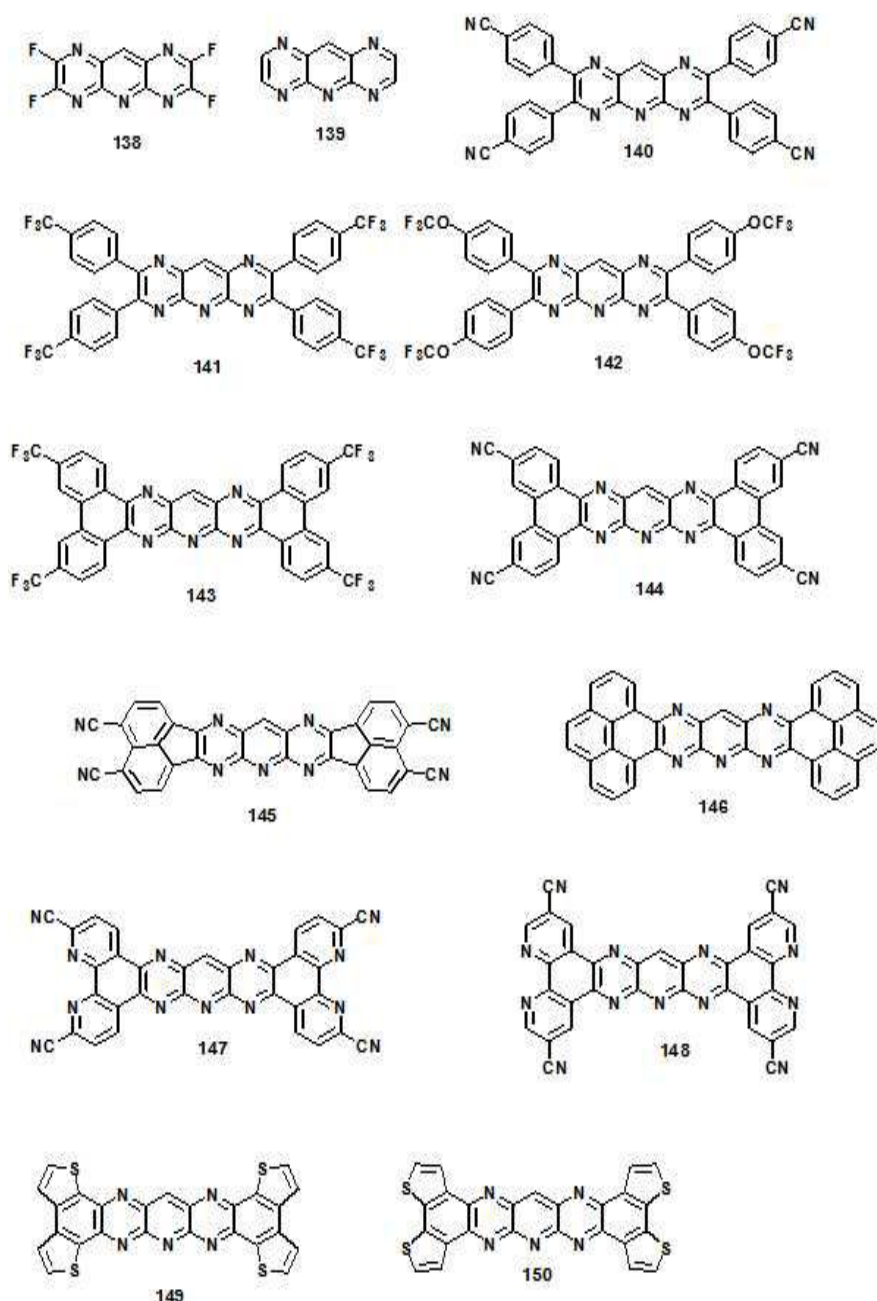
[0114]



[0115]



[0116]



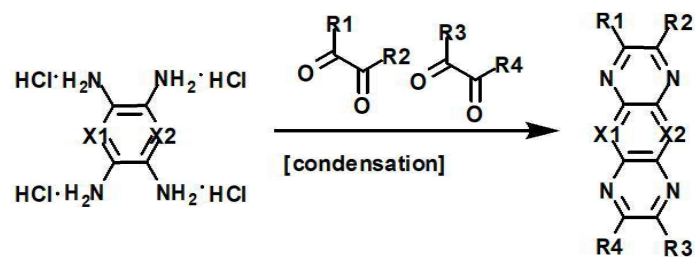
[0117]

[0118]

본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 당기술분야에 알려져 있는 재료와 반응 조건을 이용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 하기 반응식 1, 문헌 [Macromolecules 2013, 46, 2141], 또는 국제 특허 공개 제 2015-067336호에 기재된 합성법을 참고하여 제조할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0119]

[반응식 1]



[0120]

[0121]

상기 반응식 1에 있어서, X1, X2 및 R1 내지 R4의 정의는 상기 화학식 1과 동일하다.

- [0122] 또한, 본 명세서에서는 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0123] 본 명세서의 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 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.
- [0124] 본 명세서의 유기 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 명세서의 유기 발광 소자는 유기물층으로서 발광층 외에, 정공주입층, 정공버퍼층, 정공수송층, 전자억제층, 정공억제층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 한 층을 더 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기층을 포함할 수 있다.
- [0125] 일 예에 따르면, 상기 유기 발광 소자는 기판 상에 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 다른 예에 따르면, 상기 유기 발광 소자는 기판 상에 음극, 1층 이상의 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 발광 소자일 수 있다.
- [0126] 본 명세서의 유기 발광 소자는 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 즉 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다.
- [0127] 예컨대, 본 명세서의 유기 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 발광 소자를 만들 수 있다.
- [0128] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 유기 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.
- [0129] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수도 있다 (국제 특허 출원 공개 제 2003/012890호). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이다.
- [0131] 또 하나의 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.
- [0132] 상기 유기 발광 소자는 예컨대 하기와 같은 적층 구조를 가질 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0133] (1) 양극/정공수송층/발광층/음극
- [0134] (2) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/음극
- [0135] (3) 양극/정공주입층/정공버퍼층/정공수송층/발광층/음극
- [0136] (4) 양극/정공수송층/발광층/전자수송층/음극
- [0137] (5) 양극/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극
- [0138] (6) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/음극
- [0139] (7) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극
- [0140] (8) 양극/정공주입층/정공버퍼층/정공수송층/발광층/전자수송층//음극
- [0141] (9) 양극/정공주입층/정공버퍼층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층 /음극
- [0142] (10) 양극/ 정공수송층/전자억제층/발광층/전자수송층/ 음극
- [0143] (11) 양극/ 정공수송층/전자억제층/발광층/전자수송층/전자주입층 /음극
- [0144] (12) 양극/정공주입층/정공수송층/전자억제층/발광층/전자수송층/음극

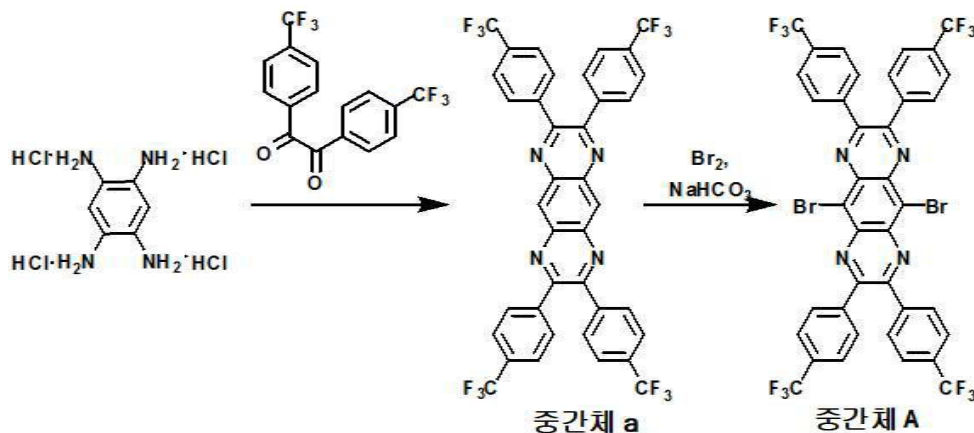
- [0145] (13) 양극/정공주입층/정공수송층/전자억제층/발광층/전자수송층/전자주입 층/음극
- [0146] (14) 양극/정공수송층/발광층/정공억제층/전자수송층/음극
- [0147] (15) 양극/정공수송층/발광층/ 정공억제층/전자수송층/전자주입층/음극
- [0148] (16) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/ 정공억제층/전자수송층/음극
- [0149] (17) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/ 정공억제층/전자수송층/전자주입 층/음극
- [0150] 예컨대, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1 및 2에 예시되어 있다.
- [0151] 도 1은 기관(1), 양극(2), 정공수송층(6), 발광층(3), 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화합물은 상기 정공수송층에 포함될 수 있다.
- [0152] 도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 발광층(3), 전자수송층(8) 및 음극(4)로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화합물은 상기 정공주입층 또는 정공수송층에 포함될 수 있다.
- [0153] 양극(2)은 정공을 주입하는 전극으로 일함수가 높은 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 또는 ZnO(Zinc Oxide) 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 양극(2)이 반사 전극일 경우에 양극(2)은 ITO, IZO 또는 ZnO 중 어느 하나로 이루어진 층 하부에 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 니켈(Ni) 중 어느 하나로 이루어진 반사층을 더 포함할 수 있다.
- [0154] 정공주입층(5)은 양극(2)으로부터 발광층(3)으로 정공의 주입을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. 정공주입층(5)은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 정공주입층(5)은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물만으로 이루어질 수도 있으나, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 당기술분야에 알려져 있는 다른 정공주입층 재료에 혼합 또는 도핑된 상태로 존재할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 정공주입층의 100%를 차지할 수도 있으나, 0.1 내지 50 중량%로 도핑될 수도 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 인테노플루오렌 구조를 갖는 유도체로, 전자 수용 능력이 뛰어나, 소비전력을 개선하고 구동 전압을 낮출 수 있다. 정공주입층(5)의 두께는 1 내지 150nm일 수 있다. 여기서, 상기 정공주입층(5)의 두께가 1nm 이상이면, 정공 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 150nm 이하이면, 정공주입층(5)의 두께가 너무 두꺼워 정공의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다. 그외 정공주입층 재료로는 당기술분야에 알려져 있는 정공 주입 재료를 사용할 수 있다. 예컨대, 정공주입층 재료로서 CuPc(copper phthalocyanine), PEDOT(poly(3,4)-ethylenedioxythiophene), PANI(polyaniline) 및 NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenyl benzidine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0155] 정공수송층(6)은 정공의 수송을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. 정공수송층(6)은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 정공수송층(6)은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물만으로 이루어질 수도 있으나, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 당기술분야에 알려져 있는 다른 정공수송층 재료에 혼합 또는 도핑된 상태로 존재할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 정공수송층의 100%를 차지할 수도 있으나, 0.1 내지 50 중량%로 도핑될 수도 있다. 그외 정공수송층 재료로는 당기술분야에 알려져 있는 정공 수송 재료를 사용할 수 있다. 예컨대, 정공수송층(6)은 NPD(N,N-dinaphthyl-N,N'-diphenylbenzidine), TPD(N,N'-bis-(3-methylphenyl)-N,N'-bis-(phenyl)-benzidine), s-TAD 및 MTDATA(4,4',4"- Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)-triphenylamine)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 예컨대 정공수송층 재료로서 트라이아졸 유도체, 옥사다이아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알케인 유도체, 피라졸린 유도체 및 피라졸론 유도체, 페닐렌다이아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스타이릴안트라센 유도체, 플루오렌온 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 실라제인 유도체, 폴리실레인계, 아닐린계 공중합체, 도전성 고분자 올리고머(특히 싸이오펜 올리고머) 등을 들 수 있다.
- [0156] 정공주입층과 정공수송층 사이에 추가로 정공버퍼층이 구비될 수 있다. 정공버퍼층은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있고, 그외 당기술분야에 알려져 있는 정공 주입 또는 수송 재료를 포함될 수 있다. 정공버퍼층이 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 경우에도 역시, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물만으로 이루어질 수도 있으나, 다른 호스트 물질에 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물이 혼합 또는 도핑된 상태로 이루어질 수도 있다.

- [0157] 정공수송층과 발광층 사이에 전자억제층이 구비될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물 또는 당기술분야에 알려져 있는 재료가 사용될 수 있다.
- [0158] 상기 발광층(3)은 적색, 녹색 및/또는 청색을 발광할 수 있으며, 인광 물질 또는 형광 물질로 이루어질 수 있다. 발광층 재료는 당기술분야에 공지된 것들을 사용할 수 있다. 발광 호스트 재료로는 CBP(carbazole biphenyl) 또는 mCP(1,3-bis(carbazol-9-yl))이 사용될 수 있으나, 이에만 한정된 것은 아니다.
- [0159] 발광층(3)이 적색 발광을 하는 경우, 발광 도펀트로는 PIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(acac)(bis(1-phenylquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(tris(1-phenylquinoline)iridium), PtOEP(octaethylporphyrin platinum)와 같은 인광 물질이나, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 같은 형광 물질이 사용될 수 있으나, 이에만 한정된 것은 아니다. 발광층(3)이 녹색 발광을 하는 경우, 발광 도펀트로는 Ir(ppy)3(fac tris(2-phenylpyridine)iridium)와 같은 인광 물질이나, Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)와 같은 형광 물질이 사용될 수 있으나, 이에만 한정된 것은 아니다. 발광층(3)이 청색 발광을 하는 경우, 발광 도펀트로는 (4,6-F₂ppy)₂Irpic와 같은 인광 물질이나, spiro-DPVBi, spiro-6P, 디스틸벤젠(DSB), 디스트릴아릴렌(DSA), PFO계 고분자, PPV계 고분자와 같은 형광 물질이 사용될 수 있으나, 이에만 한정된 것은 아니다.
- [0160] 전자수송층과 발광층 사이에 정공억제층이 구비될 수 있으며, 당기술분야에 알려져 있는 재료가 사용될 수 있다.
- [0161] 전자수송층(8)은 전자의 수송을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BALq, SALq와 같은 당기술분야에 알려진 재료가 사용될 수 있다. 상기 전자수송층(8)의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자수송층(8)의 두께가 1nm 이상이면, 전자 수송 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자수송층(8)의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0162] 상기 전자주입층은 전자의 주입을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. Alq3(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), PBD, TAZ, spiro-PBD, BALq 또는 SALq과 같은 당기술분야에 알려져 있는 유기물이나 착체 또는 금속화합물로 이루어질 수 있다. 금속화합물로는 금속 할로겐화물이 사용될 수 있으며, 예컨대 LiQ, LiF, NaF, KF, RbF, CsF, FrF, BeF₂, MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂ 및 RaF₂ 등이 사용될 수 있다. 상기 전자주입층의 두께는 1 내지 50nm일 수 있다. 여기서, 상기 전자주입층의 두께가 1nm 이상이면, 전자 주입 특성이 저하되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있고, 50nm 이하이면, 전자주입층의 두께가 너무 두꺼워 전자의 이동을 향상시키기 위해 구동전압이 상승되는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0163] 상기 음극(4)은 전자 주입 전극으로, 일함수가 낮은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), 은(Ag) 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있다. 여기서, 음극(4)은 유기전계발광소자가 전면 또는 양면발광구조일 경우, 빛을 투과할 수 있을 정도로 얇은 두께로 형성할 수 있으며, 유기전계발광소자가 배면발광구조일 경우, 빛을 반사시킬 수 있을 정도로 두껍게 형성할 수 있다.
- [0164] 또 하나의 실시상태에 따르면 상기 유기물층은 2층 이상의 발광층을 포함하고, 상기 2층의 발광층 사이에 구비된 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 전하생성층(charge generation layer)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 발광층 중 하나는 청색을 발광하고, 다른 하나는 노란색 발광을 하도록 함으로써 백색 발광을 하는 유기 발광 소자를 제작할 수 있다. 상기 발광층과 양극 또는 음극 사이, 상기 발광층과 전하생성층 사이에는 전술한 정공주입층, 정공버퍼층, 정공수송층, 전자억제층, 정공억제층, 전자수송층, 전자주입층과 같은 1층 이상의 유기물층이 더 포함될 수 있다. 도 3은 기관(1), 양극(2) 및 음극(4)를 포함하고, 양극과 음극 사이에, 정공주입층(5a, 5b), 정공수송층(6a, 6b), 발광층(3a, 3b) 및 전자수송층(8a, 8b)를 포함하는 유닛을 2개 포함하고, 상기 유닛들 사이에 전하생성층(9)이 구비된 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.
- [0165] 본 명세서에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0166] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자 외에도 유기 태양 전지 또는 유기 트랜지스터에 포함될 수 있다.
- [0167] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자의 제조는 이하 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것이며, 본 명세서의 범위가 이들에 의하여 한정되는

것은 아니다.

[0168] 제조예 1. 화합물 16의 제조

[0169] 1) 중간체 A의 제조

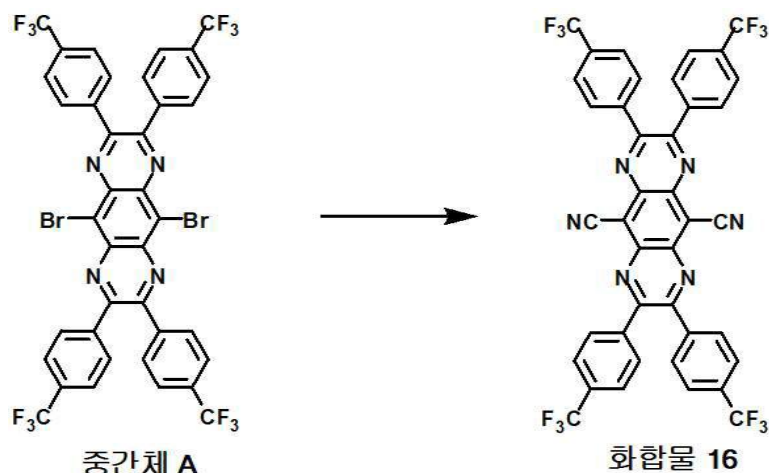


[0170]

[0171] 1,2-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)에탄-1,2-다이온 7.90g (22.8mmol)과 1,2,4,5-벤젠테트라아민 테트라하이드로클로라이드염 3.3g (11.6mmol)을 800ml의 아세트산으로 녹이고, 질소 조건에서 24시간 환류 교반하였다. 냉각 후, 감압 증류하여 아세트산을 제거하고, 냉각 후, 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 추가로 증류수, 소듐카보네이트 용액 및 브라인 (brine) 용액으로 세척하였다. 다음으로, 무수황산나트륨으로 건조 및 여과하여 중간체 a 5.3g (60.0%) 얻었다.

[0172] 다음으로, 상기에서 얻어진 중간체 a 5.3g (7.0mmol)을 클로로포름 200ml에 녹이고, 소듐바이카보네이트 1.2g (13.7mmol) 투입하였다. 0 ℃로 반응 용액을 냉각하고, 브로민 2.2g (14.0mmol)을 적가하고, 12시간 간격으로 브로민 2.2g과 소듐바이카보네이트 1.2g을 2회 투입하였다. 반응 종료 후, 200ml의 10% 나트륨 티오 설페이트 (Na₂S₂O₃) 용액을 천천히 투입하였다. 다음으로 물과 클로로포름으로 추출하고, 무수황산나트륨으로 건조 및 여과하였다. 클로로포름을 감압 증류한 후, 아세토니트릴로 재결정하여 3.20g의 중간체 A를 얻었다.

[0173] 2) 화합물 16의 제조



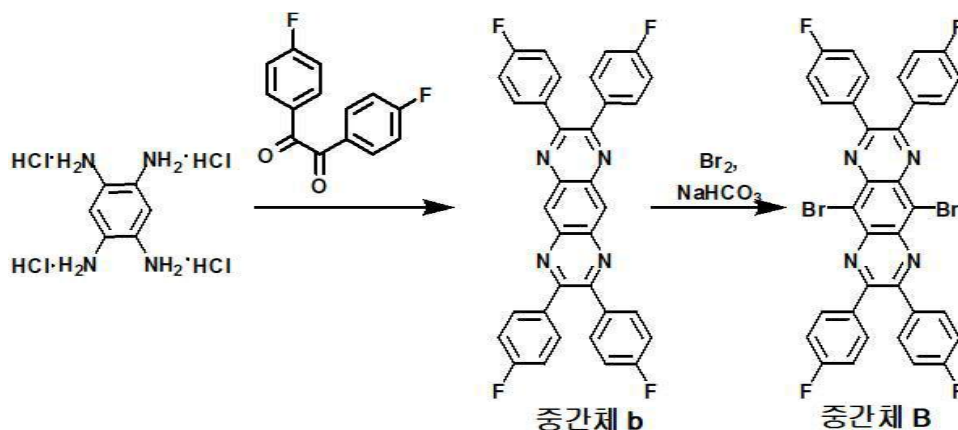
[0174]

[0175] 아르곤 조건에서 상기에서 얻은 중간체 A 3.20 g (3.5 mmol)에 시안화구리 (CuCN) 1.1 g (12 mmol)을 첨가하고 N-메틸-2-피롤리디논 (N-methyl-2-pyrrolidinone) (20mL)를 투입하여 교반하였다. 그 후 180℃까지 가열하여 24 시간 교반하였다. 실온으로 냉각한후 암모니아수 60 mL를 첨가하여 교반한후 발생한 결정을 여과 채취하였다. 여과 채취된 결정을 물 100 mL으로 2회 리슬러리 하고, 그 후 에탄올 100 mL으로 리슬러리를 행하였다. 얻어진 결정을 진공건조기로 감압건조하여 화합물16 1.0 g (1.2mmol, 35%)을 얻었다.

[0176] 도 6은 상기 제조에 1에 의하여 제조된 화합물 16의 HPLC 분석 데이터를 나타낸 도이며, 도 7은 상기 제조에 1에 의하여 제조된 화합물 16의 Mass 분석 데이터를 나타낸 도이다. 도 7에서 상기 화합물 16의 피크가 M/Z=808에서 확인되었다.

[0177] 제조예 2. 화합물 4의 제조

[0178] 1) 중간체 B의 제조

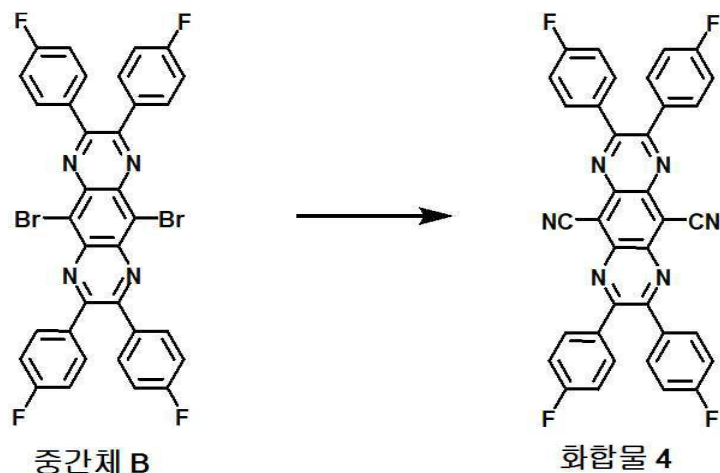


[0179]

[0180] 1,2-비스(4-플루오로페닐)에탄-1,2-다이온 5.60g (22.8mmol)과 1,2,4,5-벤젠테트라아민 테트라하이드로클로라이드염 3.3g (11.6mmol)을 800ml의 아세트산으로 녹이고, 질소 조건에서 24시간 환류 교반하였다. 냉각 후, 감압 증류하여 아세트산을 제거하고, 냉각 후, 물과 디클로로메탄으로 추출하고, 추가로 증류수, 소듐카보네이트 용액 및 브라인 (brine) 용액으로 세척하였다. 다음으로, 무수황산나트륨으로 건조 및 여과하여 중간체 b 4.4g을 (68.0%) 얻었다.

[0181] 다음으로, 상기에서 얻어진 중간체 b 3.9g (7.0mmol)을 클로로포름 200ml에 녹이고, 소듐바이카보네이트 1.2g을 (13.7mmol) 투입하였다. 0 ℃로 반응 용액을 냉각하고, 브로민 2.2g (14.0mmol)을 적가하고, 12시간 간격으로 브로민 2.2g과 소듐바이카보네이트 1.2g을 2회 투입하였다. 반응 종료 후, 200ml의 10% 나트륨 티오 설페이트 (Na₂S₂O₃) 용액을 천천히 투입하였다. 다음으로 물과 클로로포름으로 추출하고, 무수황산나트륨으로 건조 및 여과하였다. 클로로포름을 감압 증류한 후, 아세토니트릴로 재결정하여 2.60g의 중간체 B를 얻었다.

[0182] 2) 화합물 4의 제조



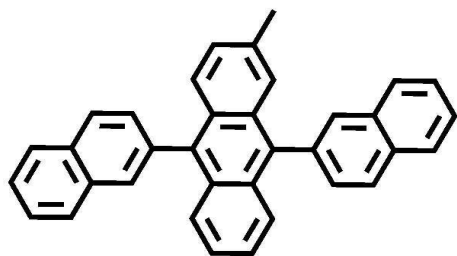
[0183]

[0184] 아르곤 조건에서 상기에서 얻은 중간체 B 2.50 g (3.5 mmol)에 시안화구리 (CuCN) 1.1 g (12 mmol)을 첨가하고 N-메틸-2-피롤리디논 (N-methyl-2-pyrrolidinone) (20mL)를 투입하여 교반하였다. 그 후 180° C까지 가열하여 24시간 교반하였다. 실온으로 냉각한후 암모니아수 60 mL를 첨가하여 교반한후 발생한 결정을 여과 채취하였다. 여과 채취된 결정을 물 100 mL으로 2회 리슬러리 하고, 그 후 에탄올 100 mL으로 리슬러리를 행하였다. 얻어진 결정을 진공건조기로 감압건조하여 화합물4 0.8 g (1.2mmol, 38%)을 얻었다. 도 4은 상기 제조예 2에 의하여 제조된 화합물 4의 HPLC 분석 데이터를 나타낸 도이며, 도 5은 상기 제조예 2에 의하여 제조된 화합물 4의 Mass 분석 데이터를 나타낸 도이다. 도 7에서 상기 화합물 4의 피크가 M/Z=608에서 확인되었다.

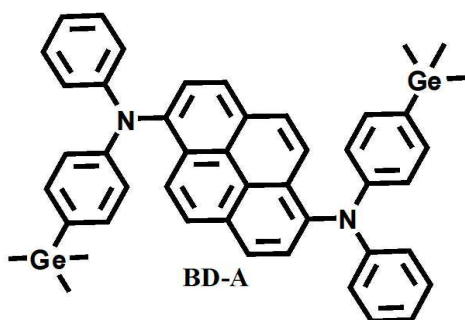
[0185] 실시예 1

[0186] ITO(인듐 주석 산화물) 유리의 발광 면적이 3mm × 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔

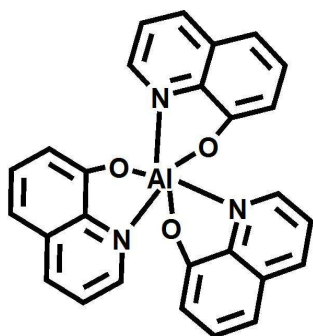
버에 장착한 후 기본 압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 양극인 ITO 상에 정공주입층으로 HT-1을 100Å의 두께로 형성하되 화합물 16을 25 중량%의 도핑농도로 도핑하였다. 이어서, 정공수송층으로 HT-1을 600Å의 두께로 형성하고, 발광층으로 호스트인 MADN에 도펀트인 BD-A를 중량비가 40:2가 되도록 증착하고, 전자수송층으로 Alq₃를 300Å의 두께로 형성하고 전자주입층으로 LiF를 10Å의 두께로 형성하고, 음극으로 Al을 800Å의 두께로 순차적으로 형성하여 유기 발광 소자를 제작하였다.



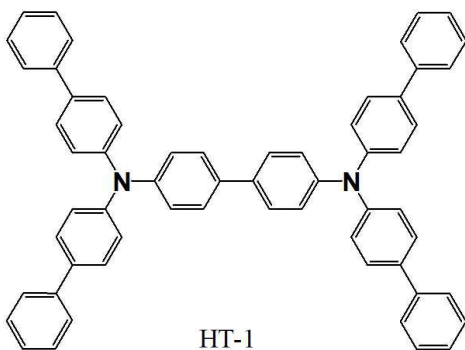
MADN



BD-A



Alq₃



HT-1

실시예 2

상기 실시예 1에서 화합물 16 대신 화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 유기 발광 소자를 제작하였다.

비교예 1

상기 실시예 1에서 화합물 16 대신 하기 화합물 HAT-CN을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 유기 발광 소자를 제작하였다.

- [0195] 비교예 2
- [0196] 상기 실시예 1에서 화합물 16을 사용하지 않는 것을 제외하고는 동일하게 유기 발광 소자를 제작하였다.
- [0197] 상기 실시예 1, 2, 비교예 1 및 2에서 제작한 유기 발광 소자의 구동 전압, 전류밀도, 전류효율, 전력효율 및 휘도를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

| | | | | | | | |
|--------|-------|----------------|-------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------------------|
| [0198] | | 정공주입층
도핑 재료 | 구동전압
(V) | 전류밀도
(mA/cm ²) | 전류효율
(cd/A) | 전력효율
(lm/W) | 휘도
(cd/m ²) |
| | 실시예 1 | 화합물 16 | 4.42 | 10 | 60.04 | 42.674 | 6004 |
| | 실시예 2 | 화합물 4 | 4.71 | 10 | 54.09 | 36.078 | 5409 |
| | 비교예 1 | HAT-CN | 5.8 | 10 | 50.08 | 27.126 | 5008 |
| | 비교예 2 | - | 6.8 | 10 | 47.86 | 22.111 | 4786 |

- [0199] 상기 표 1에서, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 정공주입층의 도핑 재료로 사용하는 유기 발광소자는 비교예 1 및 2의 유기 발광 소자에 비하여, 구동전압이 낮고, 전류효율, 전력 효율 및 휘도가 높다는 것을 알 수 있었다.

- [0200] 도 8은 본 명세서의 일 실시상태에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 구동전압에 따른 전류밀도를 나타낸 도이며, 도 8에서 상기 실시예 1 및 2는 비교예 1과 비교하여, 구동전압이 낮고, 효율이 우수함을 알 수 있다.

부호의 설명

- [0201] 1: 기판
- 2: 양극
- 3, 3a, 3b: 발광층
- 4: 음극
- 5, 5a, 5b: 정공주입층
- 6, 6a, 6b: 정공수송층
- 8, 8a, 8b: 전자수송층

도면

도면1

| |
|---|
| 4 |
| 3 |
| 6 |
| 2 |
| 1 |

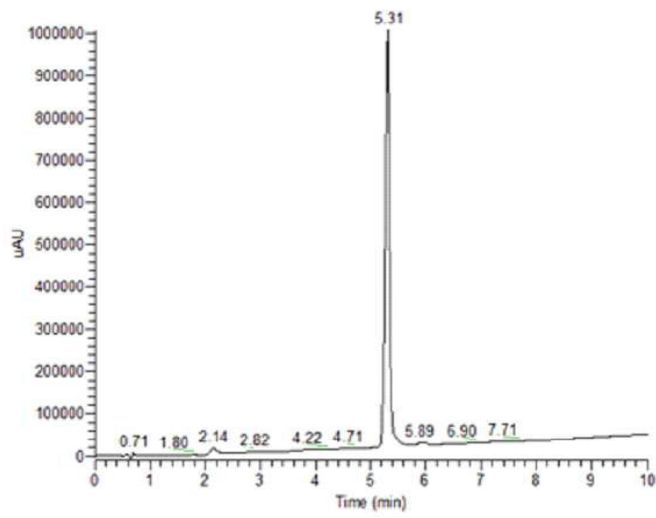
도면2

| |
|---|
| 4 |
| 8 |
| 3 |
| 6 |
| 5 |
| 2 |
| 1 |

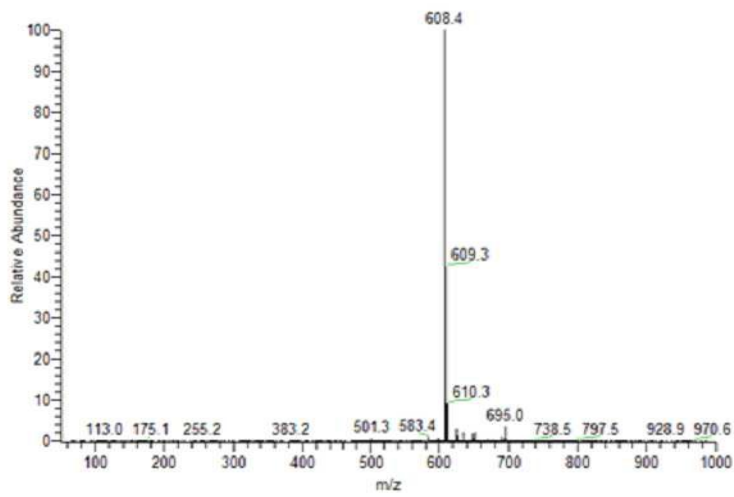
도면3

| |
|----|
| 4 |
| 8b |
| 3b |
| 6b |
| 5b |
| 9 |
| 8a |
| 3a |
| 6a |
| 5a |
| 2 |
| 1 |

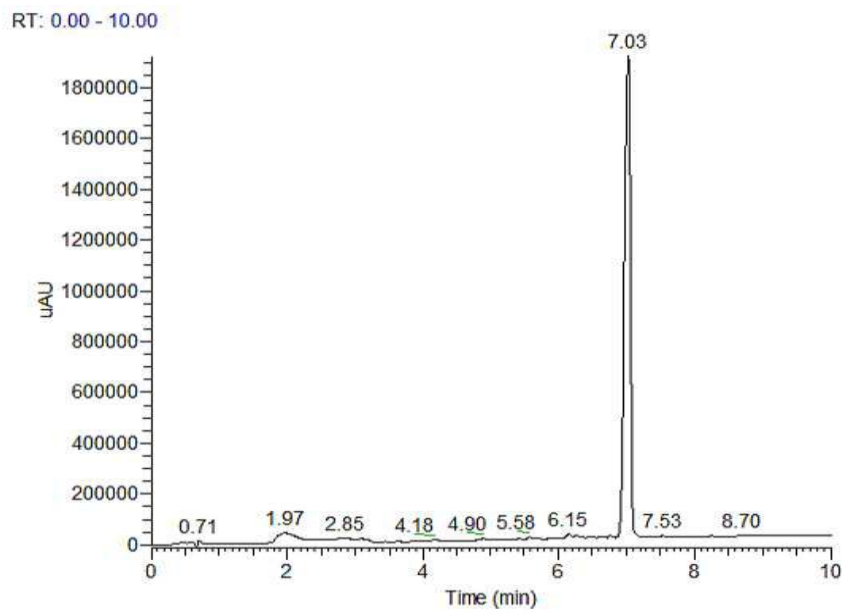
도면4



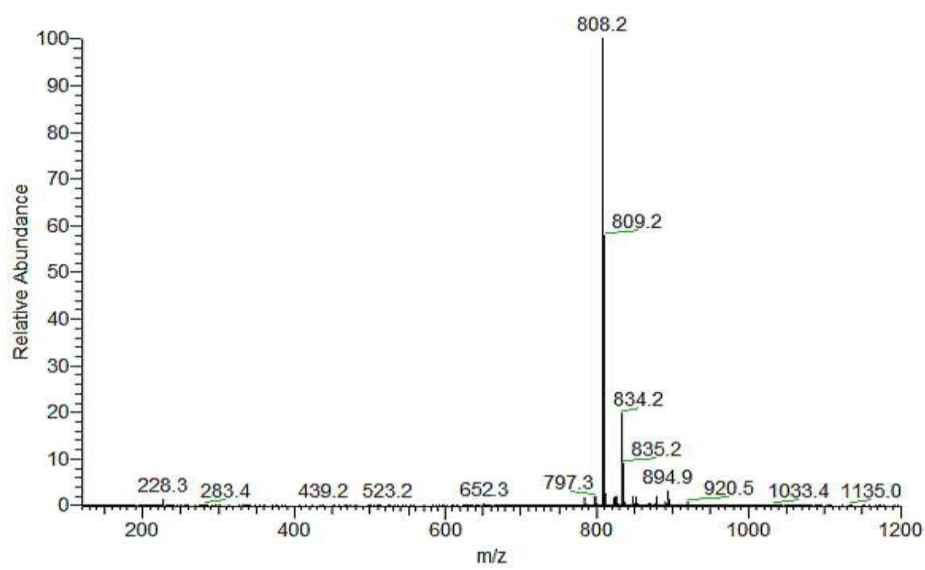
도면5



도면6



도면7



도면8

