

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0007111
(43) 공개일자 2020년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/00 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/008 (2013.01)

C07F 5/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0080435

(22) 출원일자 2018년07월11일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)

(72) 발명자

사카모토, 나오야

일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 일본 연구소내

아카시, 노부타카

일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 일본 연구소내

(74) 대리인

특허법인 고려

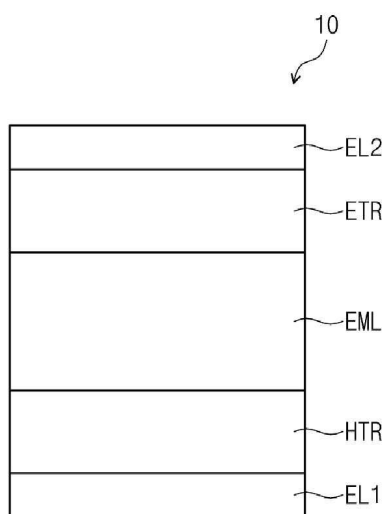
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 소자용 다환 화합물

(57) 요약

일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 제1 전극, 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역, 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역 및 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극을 포함하고, 발광층은 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함하여 높은 발광 효율을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5024 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역;

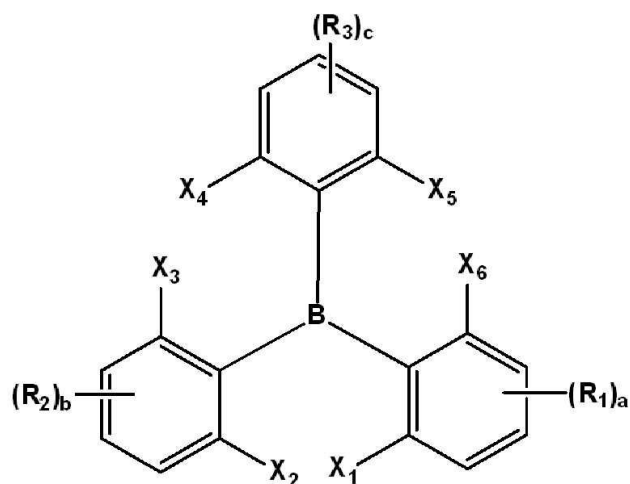
상기 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층;

상기 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역; 및

상기 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극; 을 포함하고,

상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

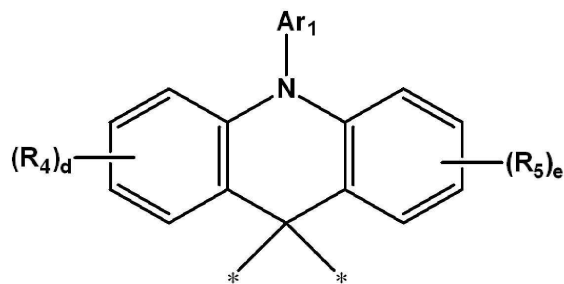
X₁ 내지 X₆는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

a 내지 c는 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이며,

X₁과 X₂, X₃와 X₄, 및 X₅와 X₆ 중 적어도 한 쌍은 하기 화학식 2로 표시되는 함질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

d 및 e 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이며,

Ar_1 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

청구항 2

제 1에 있어서,

상기 발광층은 지연 형광을 방출하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하는 지연 형광 발광층이고,

상기 도펀트는 상기 다환 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

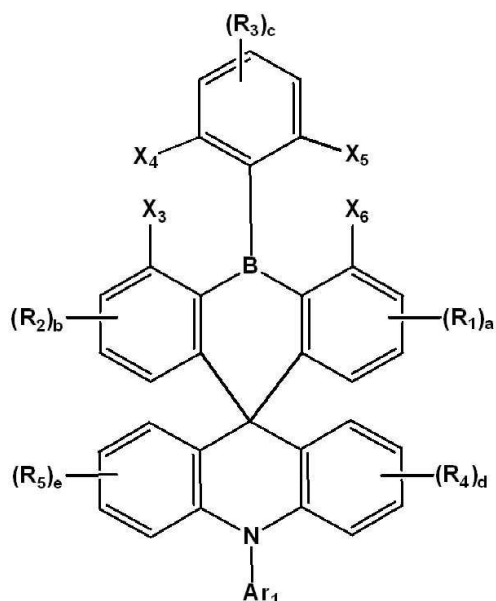
상기 발광층은 청색광을 방출하는 열활성 지연 형광 발광층인 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

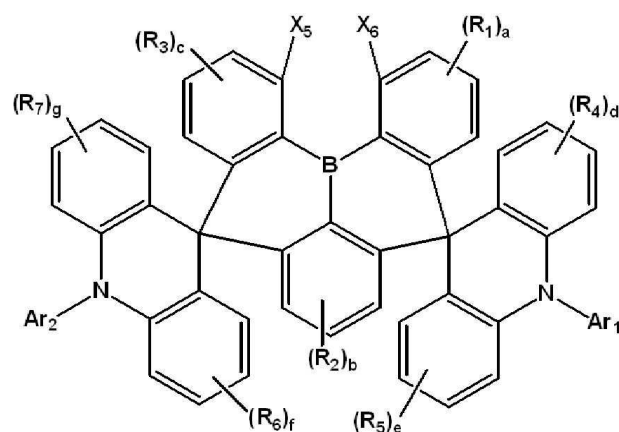
X₃ 내지 X₆, R₁ 내지 R₅, Ar₁, 및 a 내지 e는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 4로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

f 및 g는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고,

Ar₂는 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며,

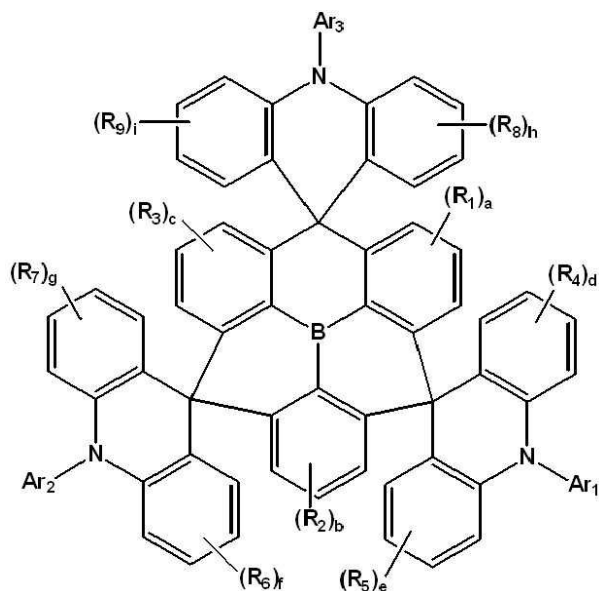
X_5 , X_6 , R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 5으로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

f 내지 i 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고,

Ar_2 및 Ar_3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며,

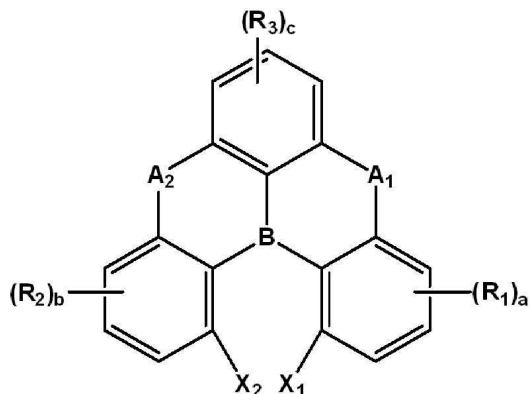
R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 8

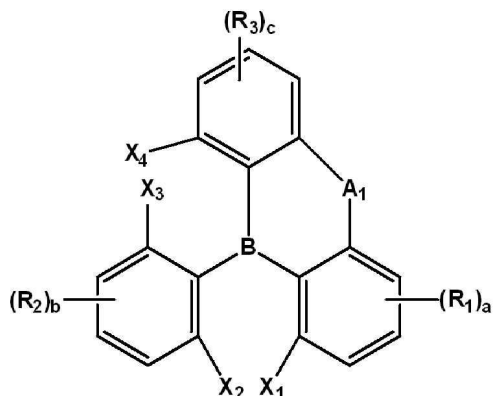
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 직접 결합, NR_{11} , 0, S, $\text{SiR}_{12}\text{R}_{13}$, 또는 $\text{CR}_{14}\text{R}_{15}$ 이고,

R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며,

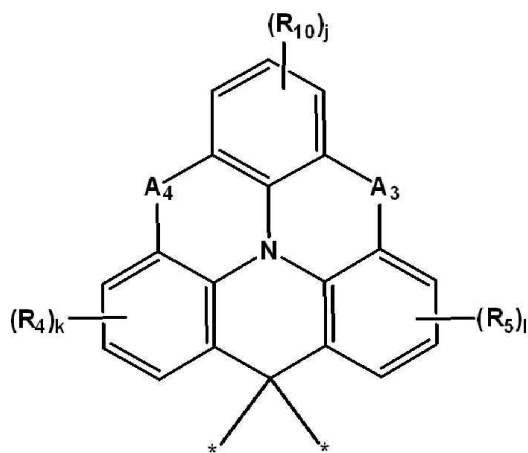
X_1 내지 X_4 , R_1 내지 R_3 , 및 a 내지 c 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 9

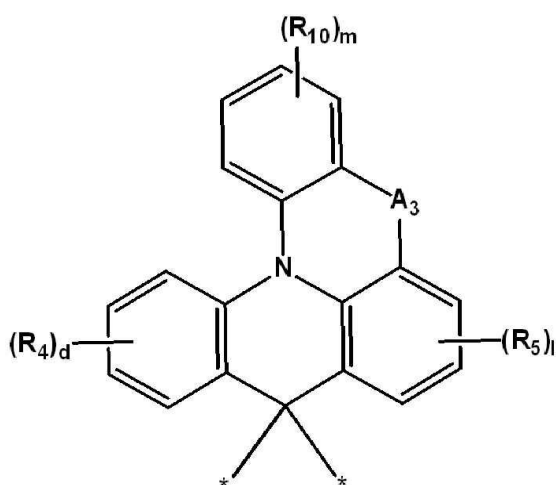
제 1항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1 및 2-2에서,

A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로 직접 결합, NR₁₇, O, S, SiR₁₈R₁₉, 또는 CR₂₀R₂₁이고,

R₁₀은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

j 내지 l은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고,

m은 0 이상 4 이하의 정수이고,

R₁₇ 내지 R₂₁은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며,

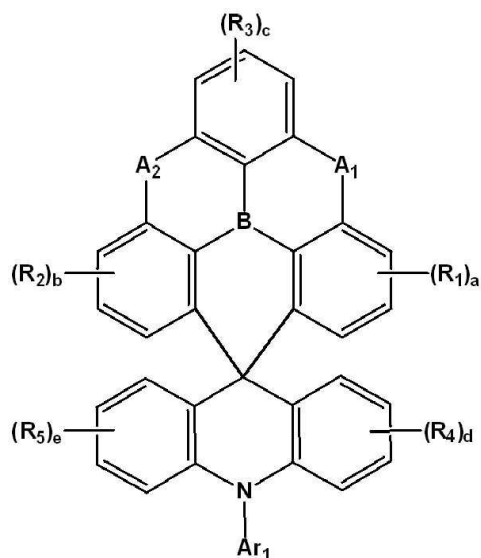
R₄, R₅, 및 d는 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 10

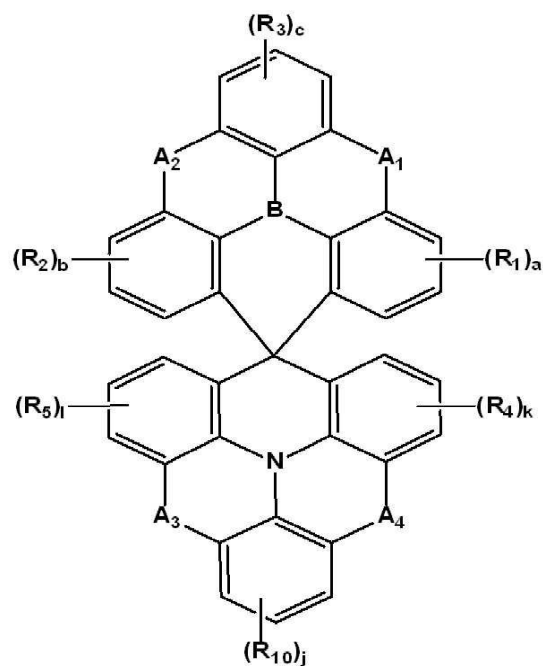
제 5항에 있어서,

상기 화학식 3은 하기 화학식 3-1 또는 3-2로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



상기 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서,

A₁ 내지 A₄는 각각 독립적으로 직접 결합, NR₂₃, O, S, SiR₂₄R₂₅, 또는 CR₂₆R₂₇이고,

R₁₀은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

j 내지 1은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고,

R₂₃ 내지 R₂₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며,

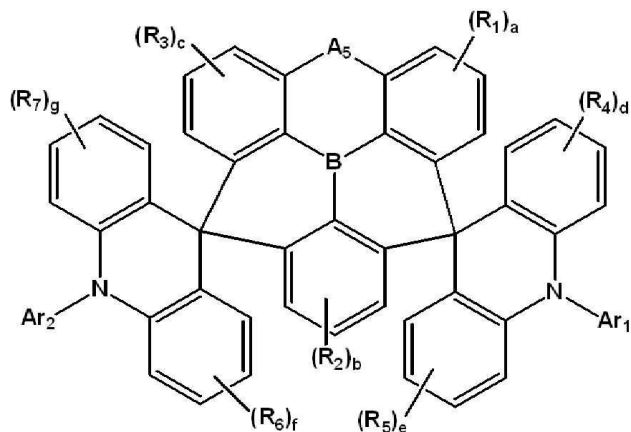
R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 11

제 6항에 있어서,

상기 화학식 4은 하기 화학식 4-1로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 4-1]



상기 화학식 4-1에서,

A_5 는 직접 결합, NR_{29} , O, S, $SiR_{30}R_{31}$, 또는 $CR_{32}R_{33}$ 이고,

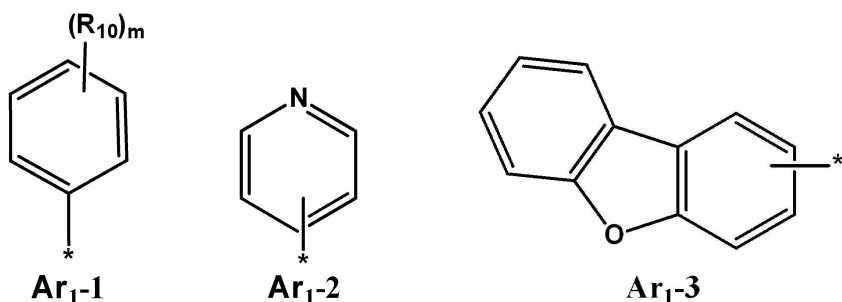
R_{29} 내지 R_{33} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며,

R_1 내지 R_7 , Ar_1 , Ar_2 , 및 a 내지 g 는 화학식 4에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 화학식 2의 Ar_1 은 하기 Ar_1-1 내지 Ar_1-3 중 어느 하나로 표시되는 유기 전계 발광 소자:



상기 Ar_1-1 에서,

R_{10} 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

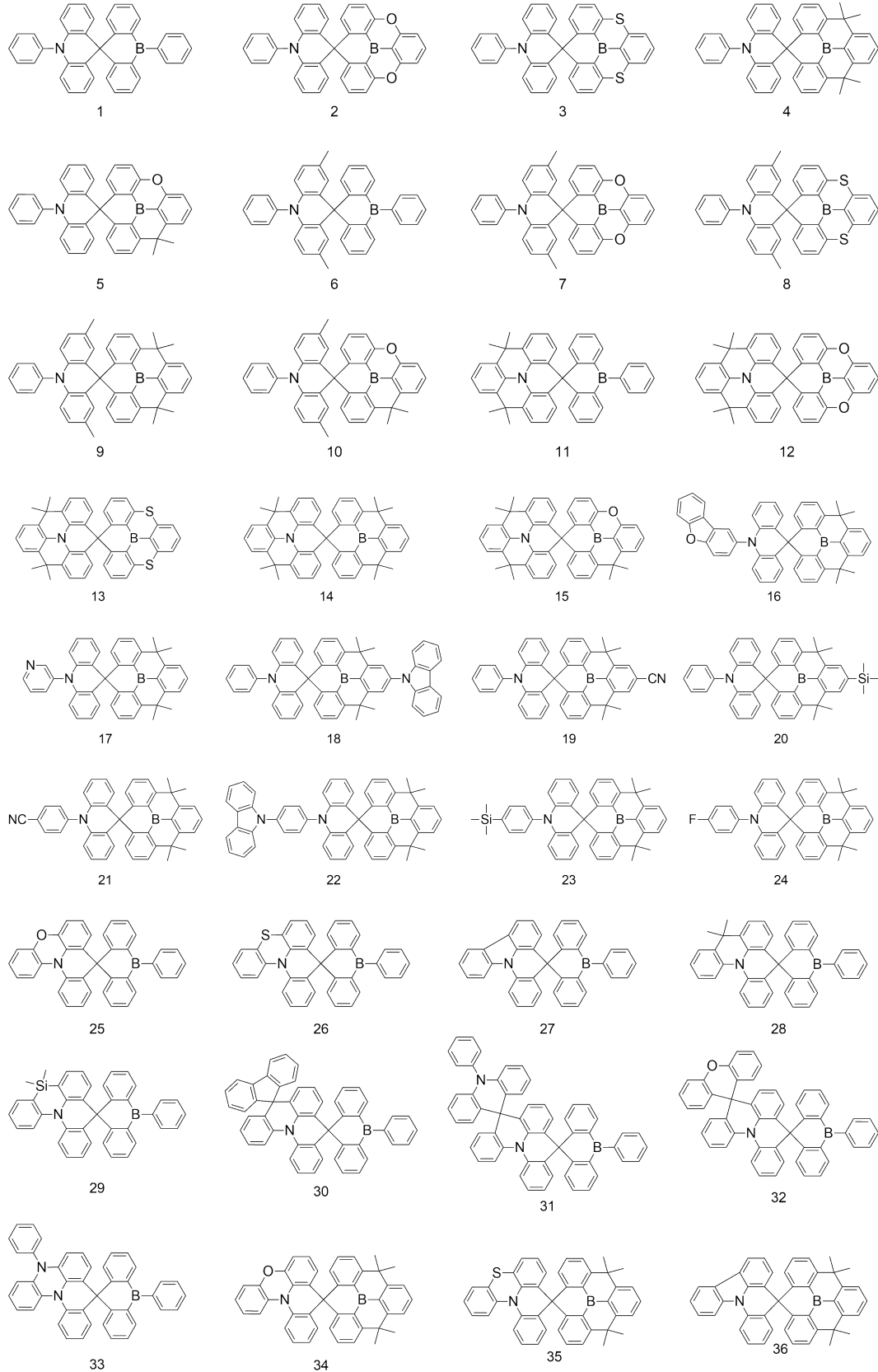
m 은 0 이상 4 이하의 정수이다.

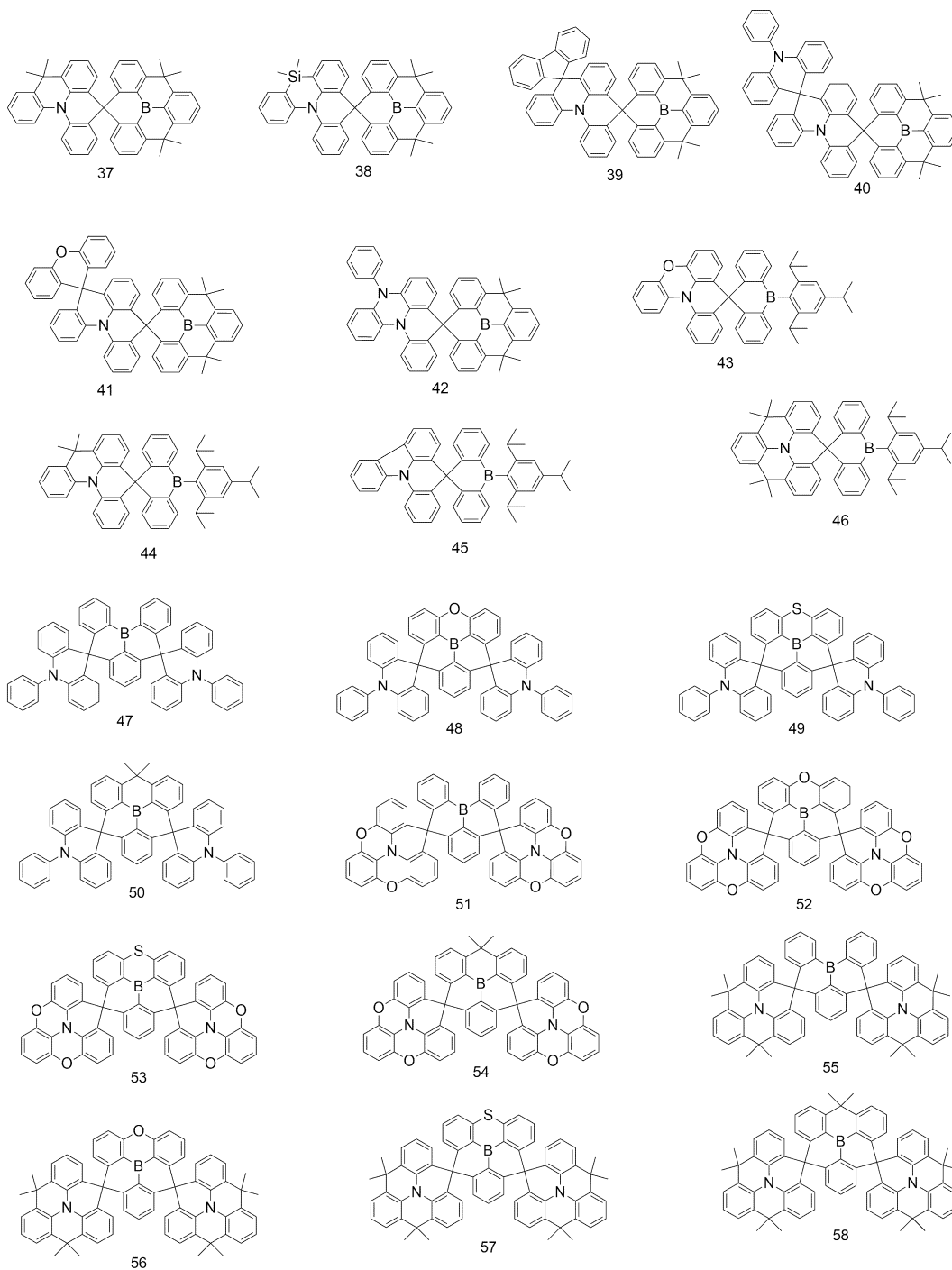
청구항 13

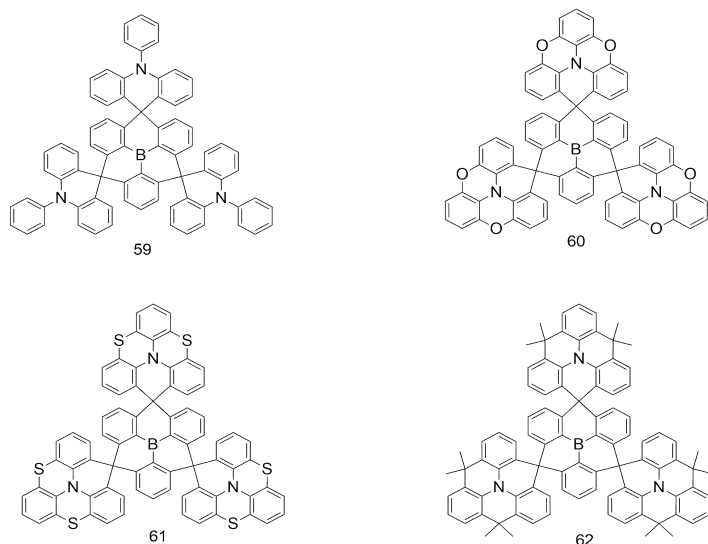
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 어느 하나인 유기 전계 발광 소자:

[화합물군 1]



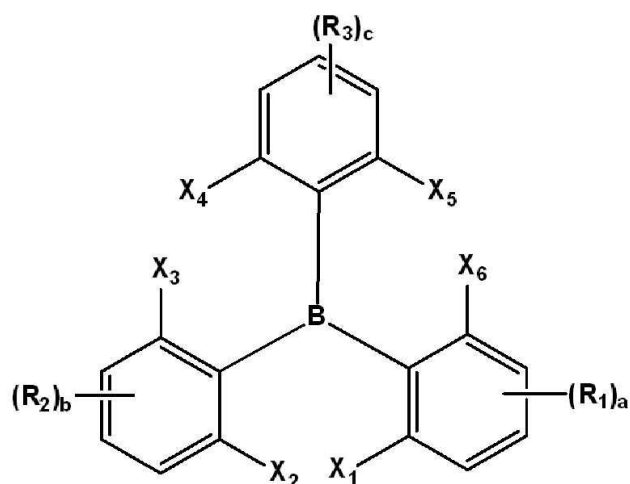




청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

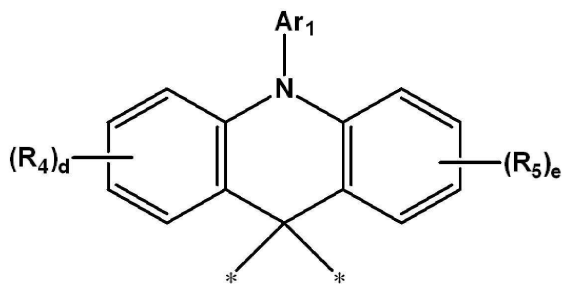
X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

a 내지 c 는 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이며,

X_1 와 X_2 , X_3 와 X_4 , 및 X_5 와 X_6 중 적어도 한 쌍은 하기 화학식 2로 표시되는 함질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

d 및 e 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이며,

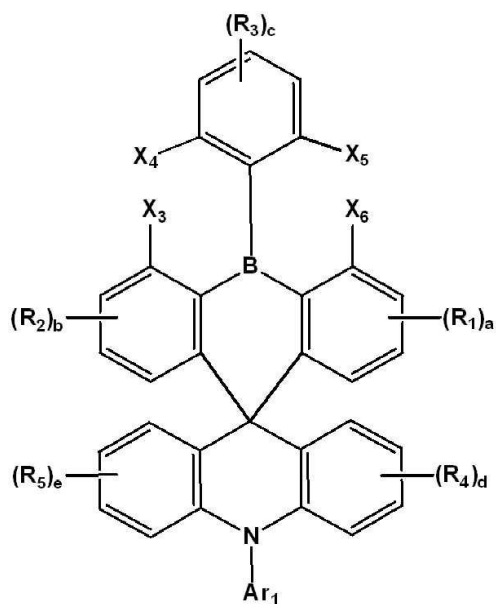
Ar_1 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

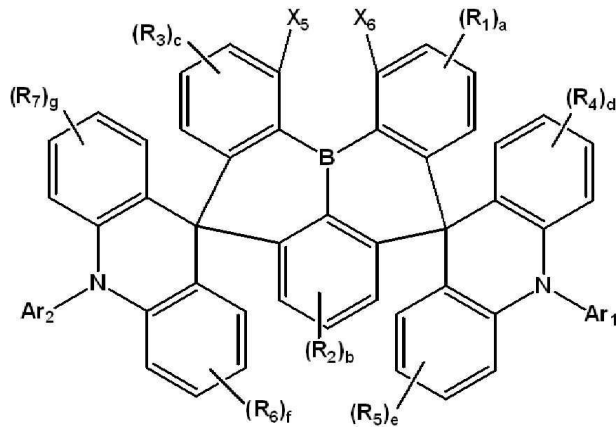
X_3 내지 X_6 , R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 16

제 13항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 4로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

f 및 g 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고,

Ar_2 는 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며,

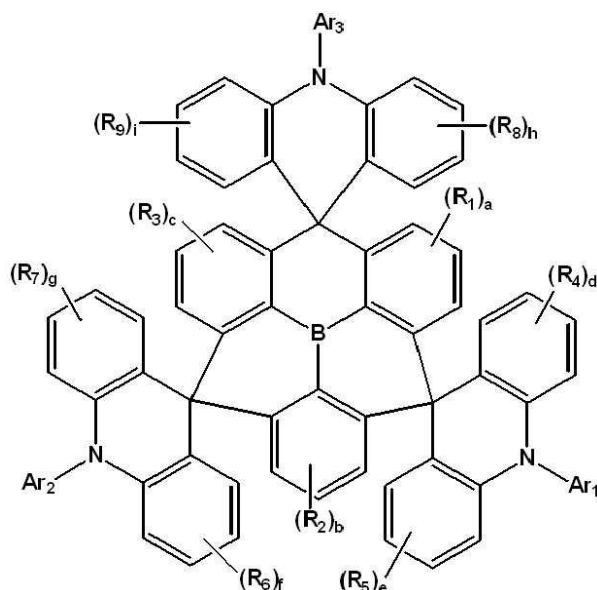
X_5 , X_6 , R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 17

제 13항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 5으로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고,

f 내지 i 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고,

Ar_2 및 Ar_3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며,

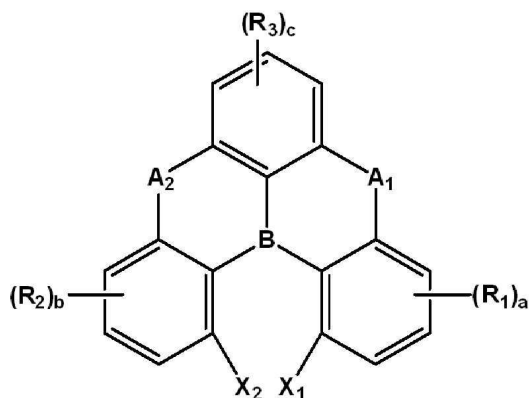
R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 18

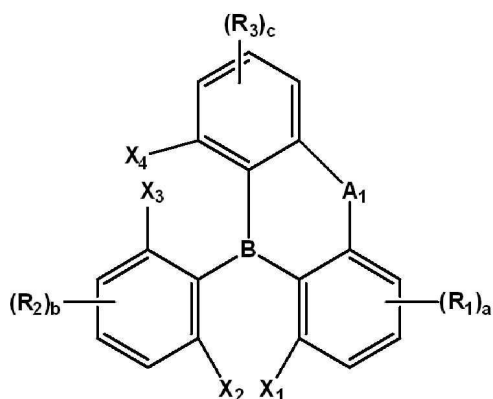
제 13항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 직접 결합, NR_{11} , O, S, $SiR_{12}R_{13}$, 또는 $CR_{14}R_{15}$ 이고,

R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며,

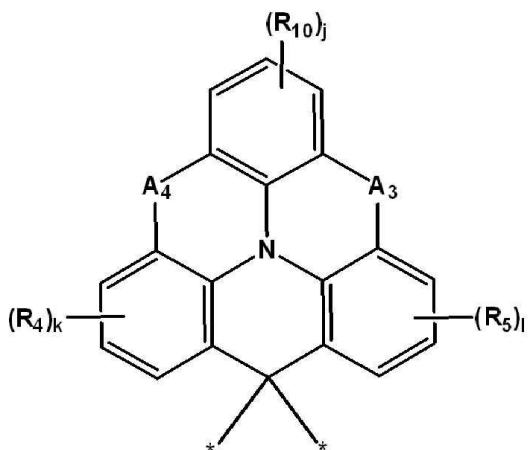
X_1 내지 X_4 , R_1 내지 R_3 , 및 a 내지 c 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 19

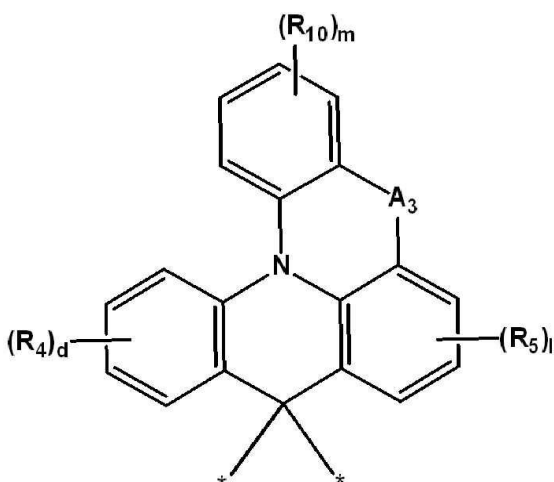
제 13항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1 및 2-2에서,

A_3 및 A_4 는 각각 독립적으로 직접 결합, NR_{17} , O, S, $SiR_{18}R_{19}$, 또는 $CR_{20}R_{21}$ 이고,

R_{10} 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

j 내지 l 은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고,

m 은 0 이상 4 이하의 정수이고,

R_{17} 내지 R_{21} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며,

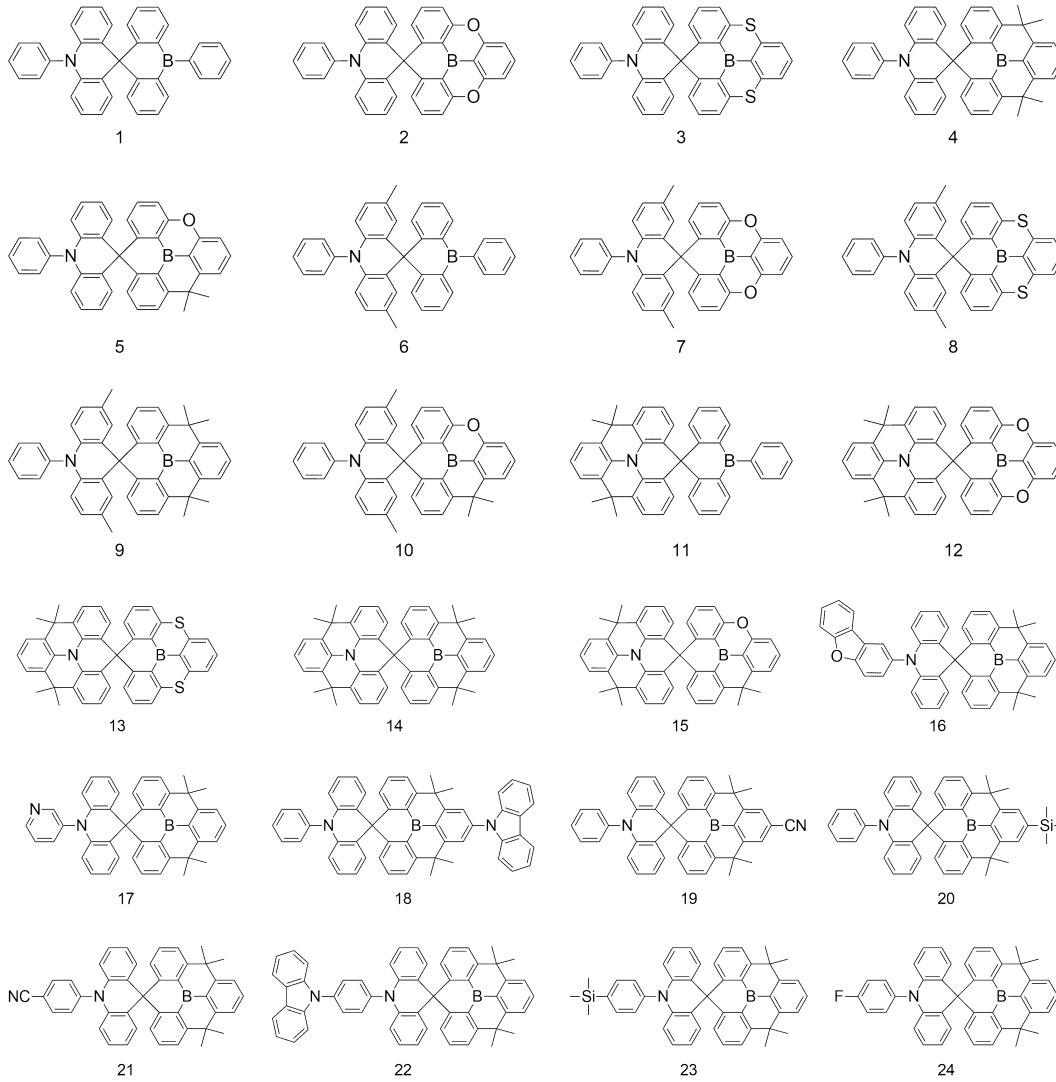
R₄, R₅, 및 d는 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

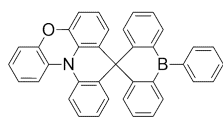
청구항 20

제 13항에 있어서,

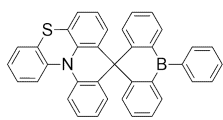
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 어느 하나인 다환 화합물:

[화합물군 1]

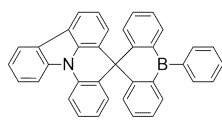




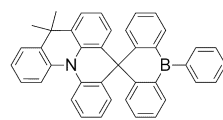
25



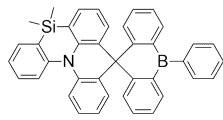
26



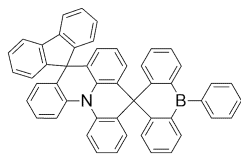
27



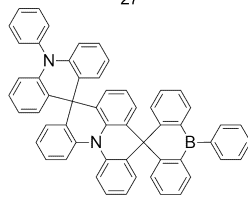
28



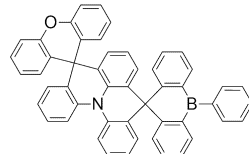
29



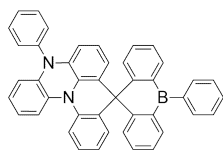
30



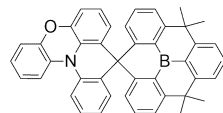
31



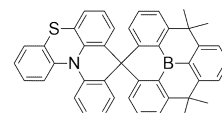
32



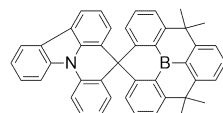
33



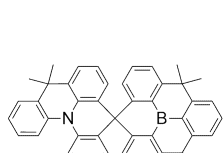
34



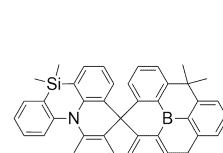
35



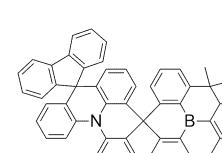
36



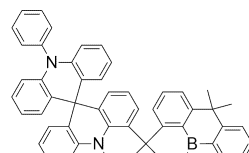
37



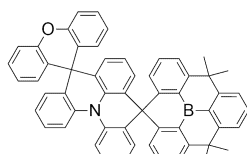
38



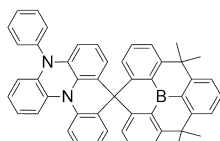
39



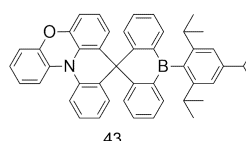
40



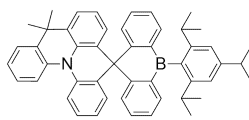
41



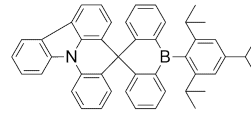
42



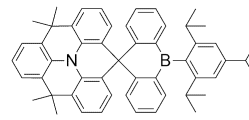
43



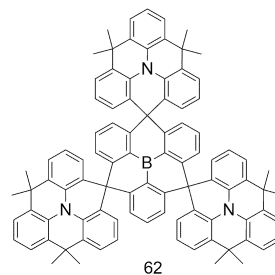
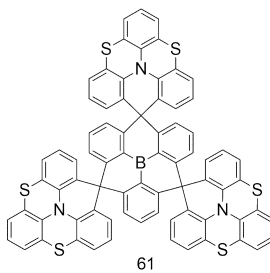
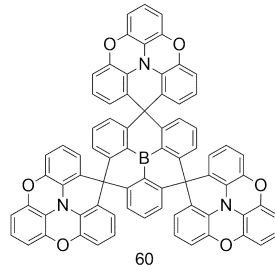
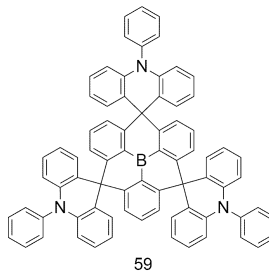
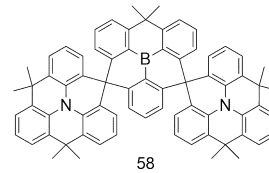
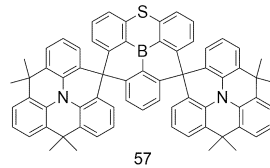
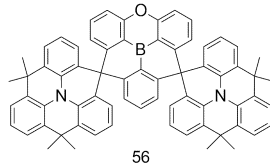
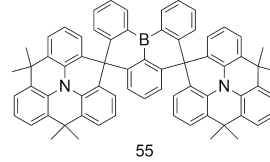
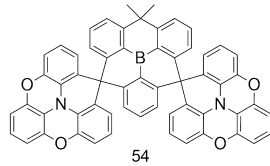
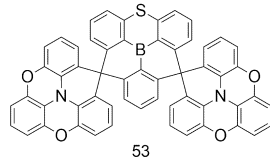
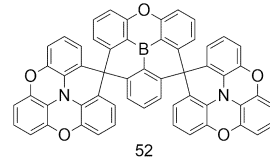
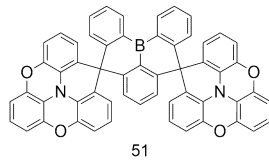
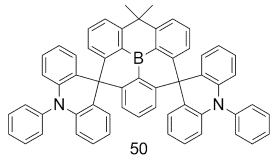
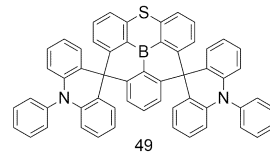
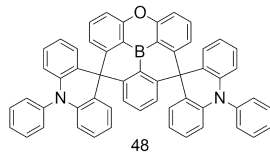
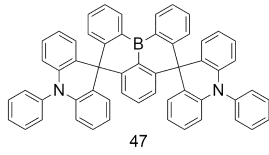
44



45



46



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 이에 사용되는 다환 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Electroluminescence Display)의 개발이 왕성하게 이루어져 왔다. 유기 전계 발광 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르고, 제1 전극 및 제2 전극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

[0003] 유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서는, 유기 전계 발광 소자의 저 구동 전압화, 고 발광 효율

화 및 장수명화가 요구되고 있으며, 이를 안정적으로 구현할 수 있는 유기 전계 발광 소자용 재료 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0004] 특히, 최근에는 고효율 유기 전계 발광 소자를 구현하기 위해 삼중항 상태의 에너지를 이용하는 인광 발광이나, 삼중항 여기자의 충돌에 의해 일중항 여기자가 생성되는 현상(Triplet-triplet annihilation, TTA)를 이용한 지연 형광 발광에 대한 기술이 개발되고 있으며, 지연 형광 현상을 이용한 열 활성화 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 재료에 대한 개발이 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

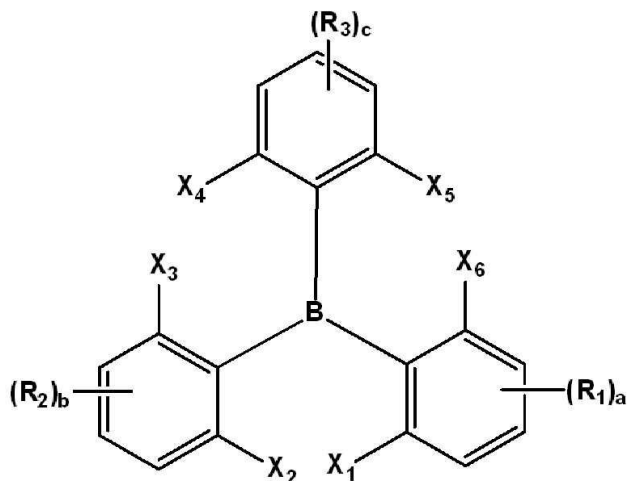
[0005] 본 발명의 목적은 장수명, 고효율의 유기 전계 발광 소자 및 이에 사용되는 다환 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 열활성 지연 형광 발광 재료를 포함하는 유기 전계 발광 소자 및 열활성 지연 형광 발광 재료로 사용되는 다환 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

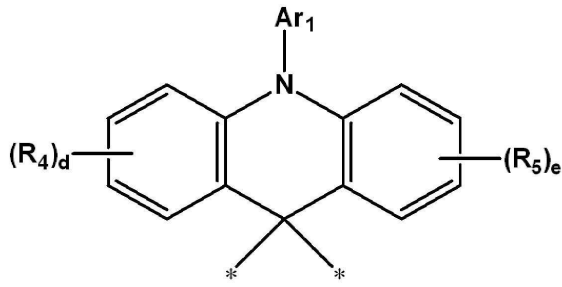
[0007] 본 발명의 일 실시예는 제1 전극, 제1 전극 상에 제공된 정공 수송 영역, 정공 수송 영역 상에 제공된 발광층, 발광층 상에 제공된 전자 수송 영역, 및 전자 수송 영역 상에 제공된 제2 전극을 포함하고, 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[0008] [화학식 1]



[0009] 화학식 1에서, X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, a 내지 c 는 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이며, X_1 과 X_2 , X_3 과 X_4 , 및 X_5 와 X_6 중 적어도 한 쌍은 하기 화학식 2로 표시되는 함질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] 화학식 2에서, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이며, Ar₁은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

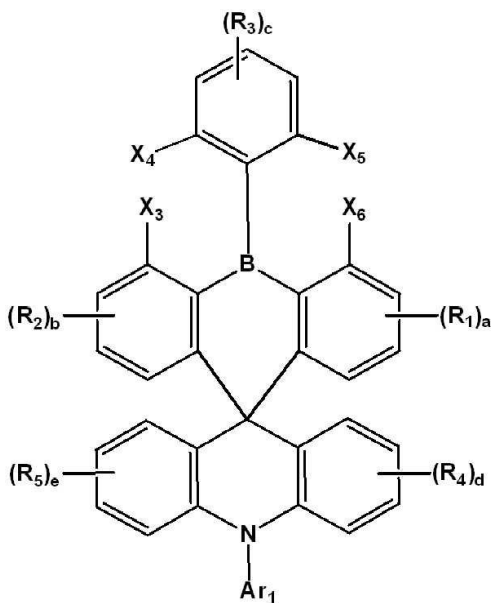
[0014] 발광층은 지연 형광을 방출하는 유기 전계 발광 소자일 수 있다.

[0015] 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하는 지연 형광 발광층이고, 상기 도펀트는 상기 다환 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자일 수 있다.

[0016] 발광층은 청색광을 방출하는 열활성 지연 형광 발광층인 유기 전계 발광 소자일 수 있다.

[0017] 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0018] [화학식 3]

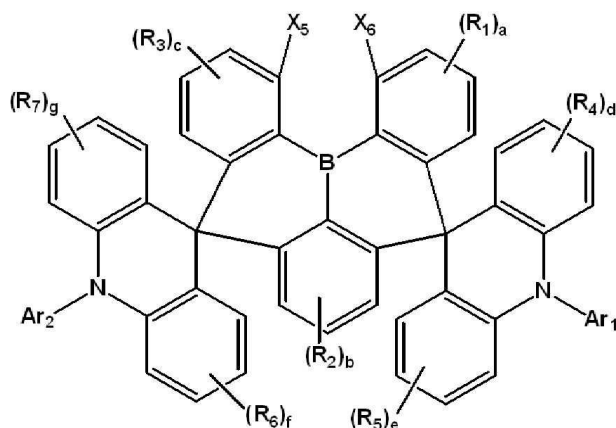


[0019]

[0020] 화학식 3에서, X₃ 내지 X₆, R₁ 내지 R₅, Ar₁, 및 a 내지 e는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0021] 화학식 1은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0022] [화학식 4]

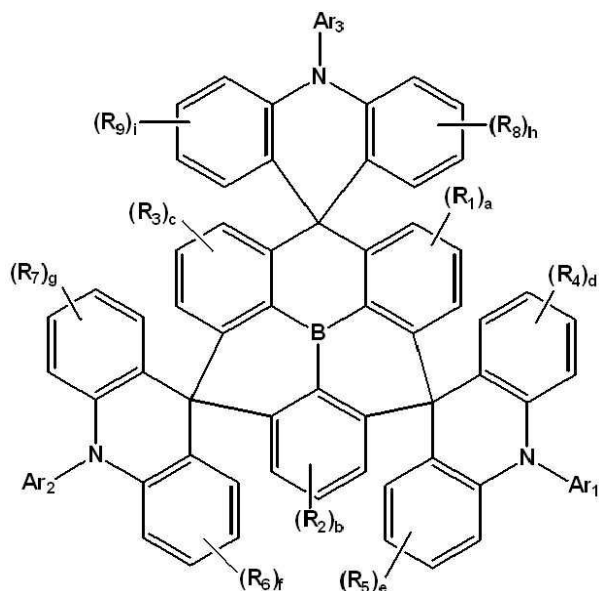


[0023]

[0024] 화학식 4에서, R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, f 및 g 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, Ar_2 는 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며, X_5 , X_6 , R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0025] 화학식 1은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0026] [화학식 5]

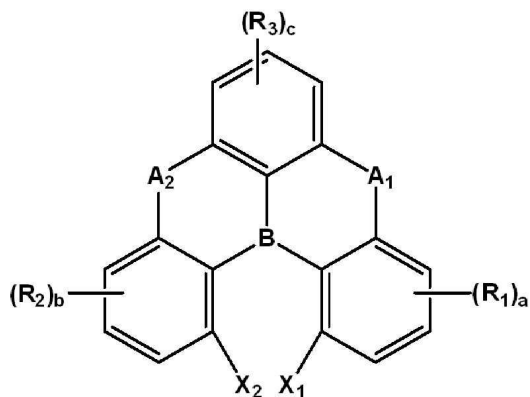


[0027]

[0028] 화학식 5에서, R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하고, f 내지 i 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, Ar_2 및 Ar_3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며, R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

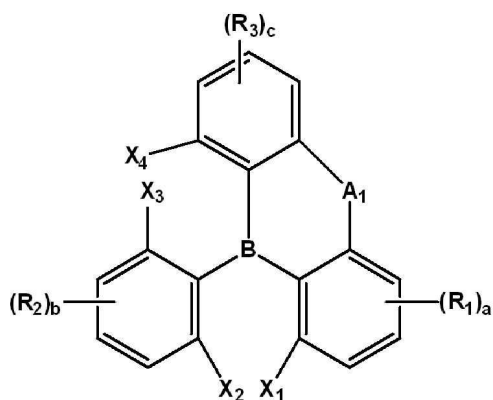
[0029] 화학식 1은 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표시될 수 있다.

[0030] [화학식 1-1]



[0031]

[0032] [화학식 1-2]

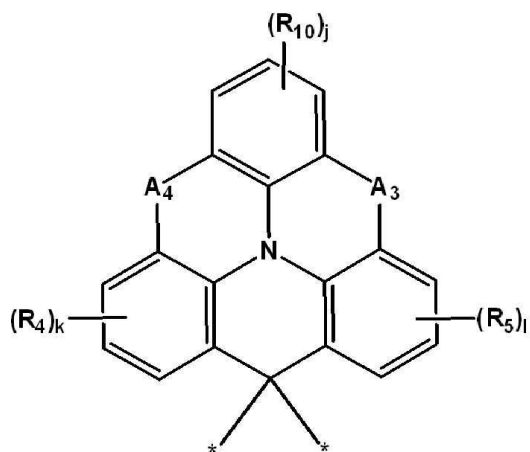


[0033]

[0034] 화학식 1-1 및 1-2에서, A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 직접 결합, NR₁₁, O, S, SiR₁₂R₁₃, 또는 CR₁₄R₁₅이고, R₁₁ 내지 R₁₅는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이며, X₁ 내지 X₄, R₁ 내지 R₃, 및 a 내지 c는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

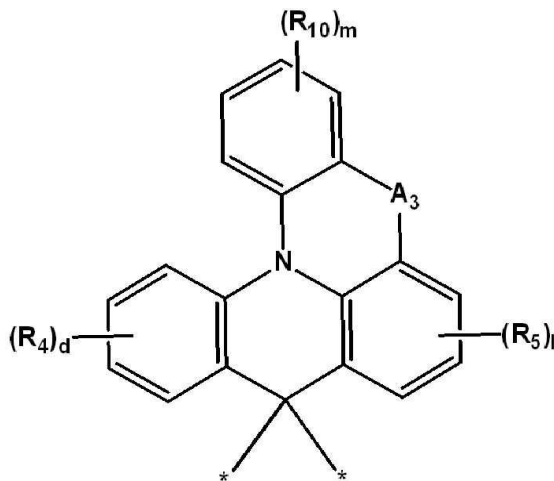
[0035] 화학식 2는 하기 화학식 2-1 또는 2-2로 표시될 수 있다.

[0036] [화학식 2-1]



[0037]

[0038] [화학식 2-2]

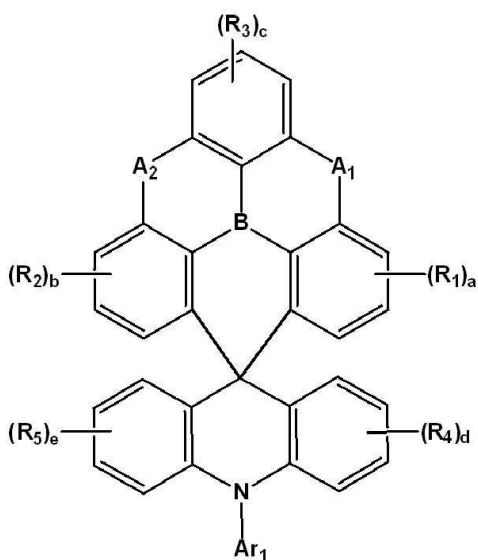


[0039]

[0040] 화학식 2-1 및 2-2에서, A_3 및 A_4 는 각각 독립적으로 직접 결합, NR_{17} , O, S, $SiR_{18}R_{19}$, 또는 $CR_{20}R_{21}$ 이고, R_{10} 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, j 내지 l 은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고, m 은 0 이상 4 이하의 정수이고, R_{17} 내지 R_{21} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며, R_4 , R_5 , 및 d 는 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

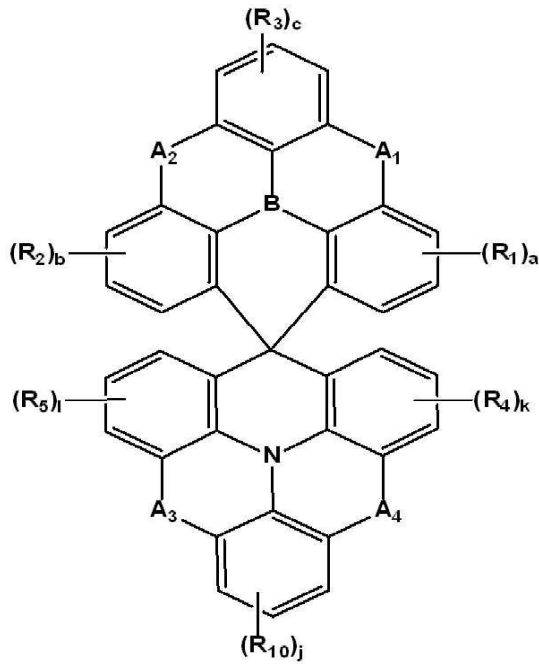
[0041] 화학식 3은 하기 화학식 3-1 또는 3-2로 표시될 수 있다.

[0042] [화학식 3-1]



[0043]

[0044] [화학식 3-2]

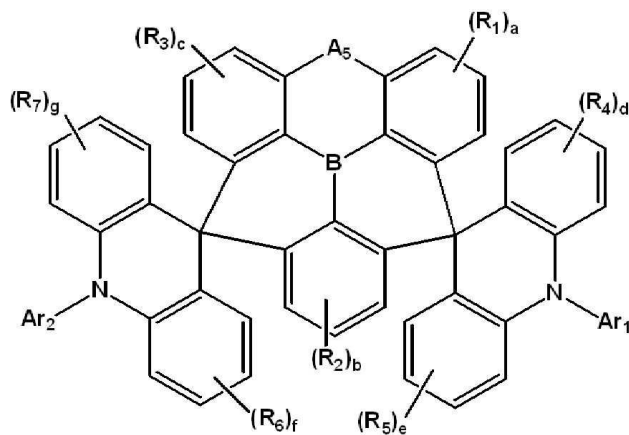


[0045]

[0046] 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서, A₁ 내지 A₄는 각각 독립적으로 직접 결합, NR₂₃, O, S, SiR₂₄R₂₅, 또는 CR₂₆R₂₇이고, R₁₀은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, j 내지 l은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고, R₂₃ 내지 R₂₇은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며, R₁ 내지 R₅, Ar₁, 및 a 내지 e는 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[0047] 화학식 4은 하기 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

[0048] [화학식 4-1]

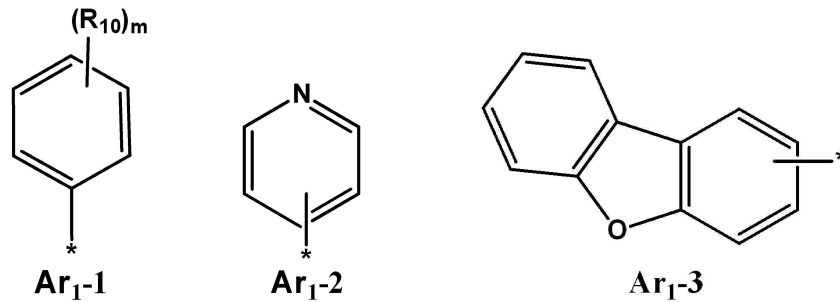


[0049]

[0050] 화학식 4-1에서, A₅는 직접 결합, NR₂₉, O, S, SiR₃₀R₃₁, 또는 CR₃₂R₃₃이고, R₂₉ 내지 R₃₃는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴

기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하며, R_1 내지 R_7 , Ar_1 , Ar_2 , 및 a 내지 g 는 화학식 4에서 정의한 바와 동일하다.

[0051] 화학식 2의 Ar_1 은 하기 Ar_1-1 내지 Ar_1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.



[0052]

[0053] Ar_1-1 에서, R_{10} 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, m 은 0 이상 4 이하의 정수이다.

[0054] 본 발명의 일 실시예는 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 제공한다.

발명의 효과

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 고효율 및 장수명을 얻을 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 유기 전계 발광 소자의 수명과 효율을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0059] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0060] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 이하, 도 1 내지 도 3을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 대하여 설명한다.

[0061] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 순차적으로 적층된 제1 전극(EL1), 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 전자 수송 영역(ETR) 및 제2 전극(EL2)을 포함할 수 있다.

- [0062] 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 서로 마주하고 배치되며, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2) 사이에는 복수의 유기층들이 배치될 수 있다. 복수의 유기층들은 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 및 전자 수송 영역(ETR)을 포함할 수 있다. 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)는 발광층(EML)에 상술한 일 실시예의 다환 화합물을 포함할 수 있다.
- [0063] 한편, 도 2는 도 1과 비교하여, 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)을 포함하고, 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL) 및 전자 수송층(ETL)을 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 단면도를 나타낸 것이다. 또한, 도 3은 도 1과 비교하여 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 및 전자 저지층(EBL)을 포함하고, 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL), 전자 수송층(ETL), 및 정공 저지층(HBL)을 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 단면도를 나타낸 것이다.
- [0064] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 제1 전극(EL1)은 도전성을 갖는다. 제1 전극(EL1)은 금속 합금 또는 도전성 화합물로 형성될 수 있다. 제1 전극(EL1)은 애노드(anode)일 수 있다.
- [0065] 제1 전극(EL1)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제1 전극(EL1)이 투과형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다. 제1 전극(EL1)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 예시된 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다. 예를 들어, 제1 전극(EL1)은 ITO/Ag/ITO의 복수의 층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 정공 수송 영역(HTR)은 제1 전극(EL1) 상에 제공된다. 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 정공 버퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0067] 정공 수송 영역(HTR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 또는 정공 수송층(HTL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 정공 주입 물질과 정공 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송 영역(HTR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)으로부터 차례로 적층된 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 정공 주입층(HIL)/정공 버퍼층, 정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 또는 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/전자 저지층(EBL)의 구조를 가질 수 있으나, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 정공 수송 영역(HTR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0070] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 주입층(HIL)은 공지의 정공 주입 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 주입층(HIL)은 트리페닐아민 함유 폴리테트라케톤(TPAPEK), 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라키스(펜타플루오로페닐)붕산염(PPBI), N, N'-디페닐-N, N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴-아미노)-페닐]-페닐-4, 4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4, 4', 4''-트리스(3-메틸 페닐 페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), N, N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민(α -NPD), 4,4',4''-트리스(N,N 디페닐 아미노) 트리페닐아민(TDATA), 4,4',4''-트리스(N,N-2-나프틸 페닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA), 폴리아닐린/도데실 벤젠 설포산(PANI/DBSA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/캄페실폰산(PANI/CSA), 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트)(PANI/PSS), 또는 HAT-CN(dipyrazino[2,3-f: 2',3'-h] quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile) 등을 포함할 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 수송층(HTL)은 공지의 정공 수송 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송층(HTL)은 1,1-비스[(디-4-트릴아미노)페닐]시클로헥산(TAPC), N-페닐카르바졸(N-Phenyl carbazole), 폴리비닐카르바졸(Polyvinyl carbazole) 등의 카르바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), 4,4',4''-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA), 또는 N,N'-디(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘(NPB), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민(α -NPD) 등을 포함할 수 있다. 하

지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0072] 한편, 정공 수송 영역(HTR)은 전자 저지층(EBL)을 더 포함하고, 전자 저지층(EBL)은 정공 수송층(HTL)과 발광층(EML) 사이에 배치될 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 전자 수송 영역(ETR)으로부터 정공 수송 영역(HTR)으로의 전자 주입을 방지하는 역할을 하는 층이다.
- [0073] 전자 저지층(EBL)은 당 기술분야에 알려진 일반적인 재료를 포함할 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diiphenyl-benzidine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMTPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 또는 mCP 등을 포함할 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 전자 저지층(EBL)은 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물을 포함할 수 있다.
- [0074] 정공 수송 영역(HTR)의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 100Å 내지 약 5000Å일 수 있다. 정공 주입층(HIL)의 두께는, 예를 들어, 약 30Å 내지 약 1000Å이고, 정공 수송층(HTL)의 두께는 약 30Å 내지 약 1000Å 일 수 있다. 예를 들어, 전자 저지층(EBL)의 두께는 약 10Å 내지 약 1000Å일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR), 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL) 및 전자 저지층(EBL)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0075] 정공 수송 영역(HTR)은 앞서 언급한 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하 생성 물질을 더 포함할 수 있다. 전하 생성 물질은 정공 수송 영역(HTR) 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다. 전하 생성 물질은 예를 들어, p-도펀트(dopant)일 수 있다. p-도펀트는 퀴논(quinone) 유도체, 금속 산화물 및 시아노(cyano)기 함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, p-도펀트의 비제한적인 예로는, TCNQ(Tetracyanoquinodimethane) 및 F4-TCNQ(2,3,5,6-tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) 등과 같은 퀴논 유도체, 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 앞서 언급한 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL) 외에, 정공 버퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 정공 버퍼층은 발광층(EML)에서 방출되는 광의 파장에 따른 공진 거리를 보상하여 광 방출 효율을 증가시킬 수 있다. 정공 버퍼층에 포함되는 물질로는 정공 수송 영역(HTR)에 포함될 수 있는 물질을 사용할 수 있다.
- [0077] 발광층(EML)은 정공 수송 영역(HTR) 상에 제공된다. 발광층(EML)의 두께는 예를 들어, 약 100 Å 이상 600 Å 이하일 수 있다. 발광층(EML)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0078] 발광층(EML)은 적색광, 녹색광, 청색광, 백색광, 황색광, 시안광 중 하나를 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 형광 발광 물질 또는 인광 발광 물질을 포함할 수 있다.
- [0079] 일 실시예에서, 발광층(EML)은 형광 발광층일 수 있다. 예를 들어, 발광층(EML)에서 방출된 광 중 일부는 열활성 지연 형광 발광(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)에 의한 것일 수 있다. 구체적으로, 발광층(EML)은 열활성 지연 형광 발광하는 발광 성분을 포함하는 것일 수 있으며, 일 실시예에서, 발광층(EML)은 청색광을 방출하는 열활성 지연 형광 발광하는 발광층일 수 있다.
- [0080] 본 명세서에서, *는 연결되는 위치를 의미한다.
- [0081] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된"은 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 아민기, 실릴기, 붕소기, 포스핀 옥사이드기, 포스핀 설파이드기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 바이페닐기는 아릴기로 해석될 수도 있고, 페닐기로 치환된 페닐기로 해석될 수도 있다.
- [0082] 본 명세서에서, "인접하는 기와 결합하여 고리를 형성"한다는 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하는 것을 의미할 수 있다. 탄화수소 고리는 지방족 탄화수소 고리 및 방향족 탄화수소 고리를 포함한다. 헤테로 고리는 지방족 헤테로 고리 및 방향족 헤테로 고리를 포함한다. 탄화수소 고리 및 헤테로 고리는 단환 또는 다환일 수 있다. 또한, 인접하는 기와 결합하여

형성된 고리는 다른 고리와 연결되어 스피로 구조를 형성하는 것일 수도 있다.

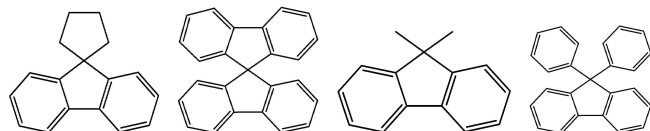
[0083] 본 명세서에서, "인접하는 기"는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기 또는 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 인접한 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 1,2-디메틸벤젠(1,2-dimethylbenzene)에서 2개의 메틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있고, 1,1-디에틸시클로펜테인(1,1-diethylcyclopentene)에서 2개의 에틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있다.

[0084] 본 명세서에서, 할로겐 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자가 있다.

[0085] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 1 이상 50 이하, 1 이상 30 이하, 1 이상 20 이하, 1 이상 10 이하 또는 1 이상 6 이하이다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, i-부틸기, 2-에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 시클로펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-에틸헥실기, 2-부틸헥실기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 2,2-디메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-부틸헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기, 2-에틸옥틸기, 2-부틸옥틸기, 2-헥실옥틸기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 아다만틸기, 2-에틸데실기, 2-부틸데실기, 2-헥실데실기, 2-옥틸데실기, n-운데실기, n-도데실기, 2-에틸도데실기, 2-부틸도데실기, 2-헥실도데실기, 2-옥틸도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, 2-에틸헥사데실기, 2-부틸헥사데실기, 2-헥실헥사데실기, 2-옥틸헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 2-에틸이코실기, 2-부틸이코실기, 2-헥실이코실기, 2-옥틸이코실기, n-헨이코실기, n-도코실기, n-트리코실기, n-테트라코실기, n-펜타코실기, n-헥사코실기, n-헵타코실기, n-옥타코실기, n-노나코실기, 및 n-트리아콘틸기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0086] 본 명세서에서, 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미한다. 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 아릴기의 고리 형성 탄소수는 6 이상 30 이하, 6 이상 20 이하, 또는 6 이상 15 이하일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 바이페닐기, 터페닐기, 쿼터페닐기, 퀴크페닐기, 섹시페닐기, 트리페닐에닐기, 피레닐기, 벤조 플루오란테닐기, 크리스레닐기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0087] 본 명세서에서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수도 있다. 플루오레닐기가 치환되는 경우의 예시는 하기와 같다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.



[0088]

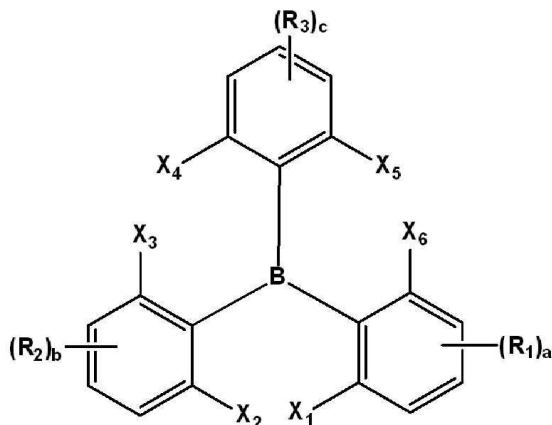
[0089] 본 명세서에서, 헤테로아릴기는 이종 원소로 O, N, P, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기일 수 있다. 헤테로아릴기의 고리 형성 탄소수는 2 이상 30 이하 또는 2 이상 20 이하이다. 헤테로아릴기는 단환식 헤테로아릴기 또는 다환식 헤테로아릴기일 수 있다. 다환식 헤테로아릴기는 예를 들어, 2환 또는 3환 구조를 갖는 것일 수 있다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 페녹사질기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, N-아릴카바졸기, N-헤테로아릴카바졸기, N-알킬카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 티에노티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기, 디벤조실롤기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0090] 본 명세서에서, 실릴기는 알킬 실릴기 및 아릴 실릴기를 포함한다. 실릴기의 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0091] 본 명세서에서, 아민기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 이상 30 이하일 수 있다. 아민기는 알킬 아민기 및 아릴 아민기를 포함할 수 있다. 아민기의 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 트리페닐아민기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0092] 일 실시예에서, 발광층(EML)은 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함한다.

[0093] [화학식 1]



[0094]

[0095] 화학식 1에서, X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

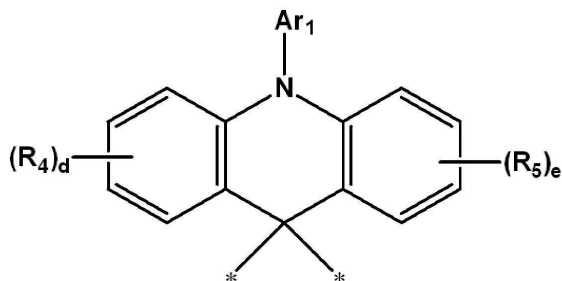
[0096] 화학식 1에서, R_1 내지 R_3 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0097] 한편, R_1 내지 R_3 는 붕소기를 포함하지 않는다. R_1 내지 R_3 이 붕소기를 포함하는 경우, 분자 안정성이 저하되므로 소자에 적용되는 경우, 발광층의 전하 밸런스가 저하될 수 있다.

[0098] a, b, 및 c는 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이다. 한편, a가 2 이상일 경우, 복수의 R_1 은 서로 동일하거나 상이하고, b가 2 이상일 경우, 복수의 R_2 는 서로 동일하거나 상이하며, c가 2 이상일 경우, 복수의 R_3 은 서로 동일하거나 상이하다.

[0099] 화학식 1에서, X_1 와 X_2 , X_3 와 X_4 , 및 X_5 와 X_6 중 적어도 한 쌍은 하기 화학식 2로 표시되는 함질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0100] [화학식 2]



[0101]

[0102] 화학식 2에서, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0103] 화학식 2에서, d 및 e는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. 한편, d가 2 이상일 경우, 복수의 R_4 는 서로

로 동일하거나 상이하고, e가 2 이상일 경우, 복수의 R_5 는 서로 동일하거나 상이하다.

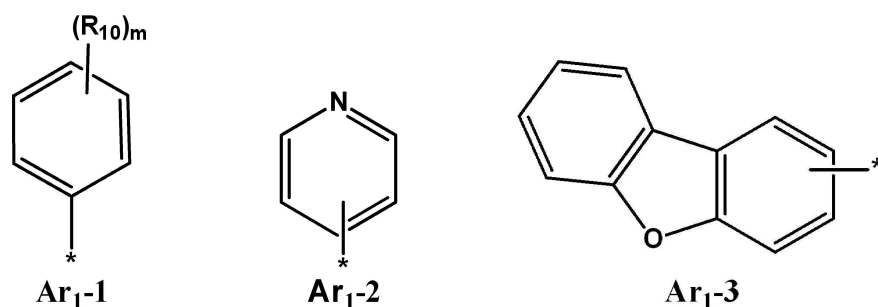
[0104] 본 발명에 따른 다환 화합물은 화학식 1로 표시되는 전자 수용부(electron acceptor)와 화학식 2로 표시되는 전자 공여부(electron donor)가 하나 이상의 스피로 결합을 형성하므로 고온 내구성이 우수하여 고온 조건 하에서도 열분해가 쉽게 일어나지 않아 소자의 장수명에 기여할 수 있다.

[0105] 또한, 본 발명에 따른 다환 화합물은 붕소를 포함하는 6각 고리가 2개의 벤젠 고리와 축합된 전자 수용부와 질소를 포함하는 6각 고리와 2개의 벤젠 고리가 축합된 전자 공여부가 직교한 형태로 고정된 구조를 갖는다. 이에 따라, 본 발명에 따른 다환 화합물은 HOMO와 LUMO가 분리되어 전자 공여부가 전자 수용부가 각각 효과적으로 기능할 수 있어 열활성 지연 형광 발광 재료로 적합하며, 강직한(rigid) 구조를 지니기 때문에 반치폭이 50nm 내지 60nm로 작아져 소자의 고효율화에 기여할 수 있다.

[0106] 화학식 2에서, Ar_1 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

[0107] 일 실시예에서, 화학식 2의 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0108] 일 실시예에서, 화학식 2의 Ar_1 은 하기 화학식 Ar_1-1 내지 Ar_1-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.



[0109]

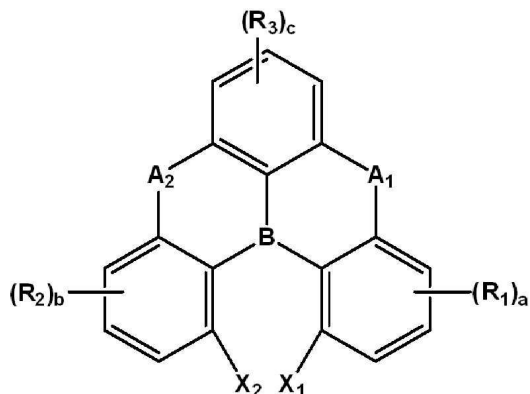
[0110] Ar_1-1 에서, R_{10} 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0111] Ar_1-1 에서, m은 0 이상 4 이하의 정수이고, 한편, m이 2 이상인 경우, 복수의 R_{10} 은 서로 동일하거나 상이하다.

[0112] 일 실시예에서, 화학식 1의 X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로 인접하는 기와 결합하여 붕소를 포함하는 6각 고리를 형성할 수 있다.

[0113] 일 실시예에서, 화학식 1의 X_1 내지 X_6 중 어느 하나 이상이 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하는 경우, 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0114] [화학식 1-1]



[0115]

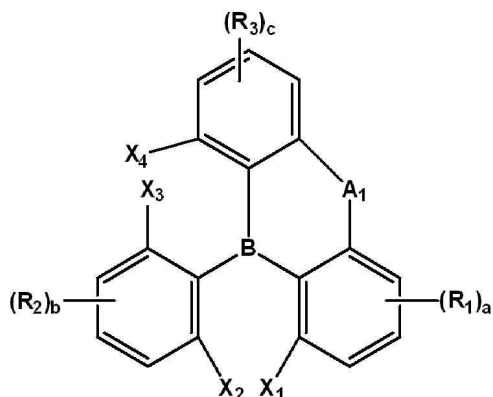
[0116] 화학식 1-1에서, A_1 및 A_2 는 각각 독립적으로 직접 결합, NR_{11} , 0, S, $SiR_{12}R_{13}$, 또는 $CR_{14}R_{15}$ 일 수 있다.

[0117] 화학식 1-1에서, R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있으며, R_1 내지 R_3 , 및 a 내지 c 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[0118] 화학식 1-1에서, X_1 과 X_2 는 화학식 2로 표시되는 합질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0119] 일 실시예에서, 화학식 1의 X_1 내지 X_6 중 어느 하나가 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하는 경우, 화학식 1은 하기 화학식 1-2로 표시될 수 있다.

[0120] [화학식 1-2]



[0121]

[0122] 화학식 1-2에서, A_1 는 직접 결합, NR_{11} , 0, S, $SiR_{12}R_{13}$, 또는 $CR_{14}R_{15}$ 일 수 있다.

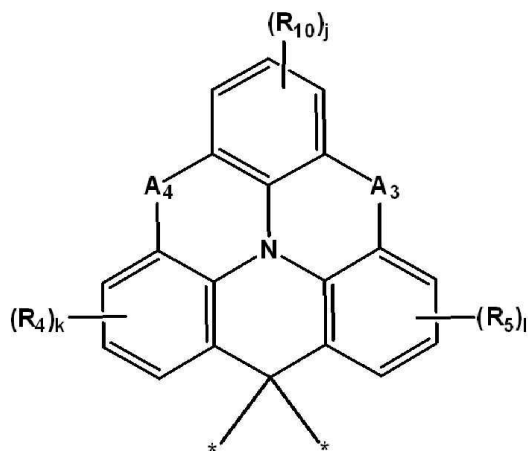
[0123] 화학식 1-2에서, R_{11} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있으며, 화학식 1-2에서, X_1 내지 X_4 , R_1 내지 R_3 , 및 a 내지 c 는 화학식 1에서 정의한 바와 동일하다.

[0124] 화학식 1-2에서, X_1 과 X_2 , 및 X_3 와 X_4 중 적어도 한 쌍은 화학식 2로 표시되는 합질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0125] 일 실시예에서, 화학식 2의 d 및 e 가 1 이상인 경우, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 인접하는 기와 결합하여 질소를 포함하는 6각 고리를 형성할 수 있다.

[0126] 일 실시예에서, 화학식 2의 R_4 및 R_5 가 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하는 경우, 화학식 2는 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

[0127] [화학식 2-1]



[0128]

[0129] 화학식 2-1에서, A_3 및 A_4 는 각각 독립적으로 직접 결합, NR_{17} , O, S, $SiR_{18}R_{19}$, 또는 $CR_{20}R_{21}$ 일 수 있다.

[0130] 화학식 2-1에서, R_{10} 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

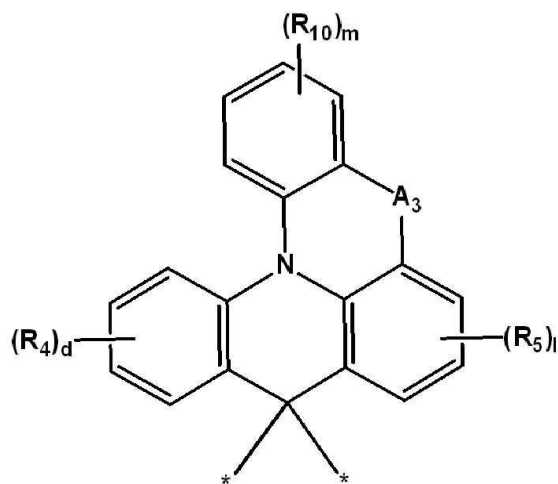
[0131] 화학식 2-1에서, j 내지 1은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고, 한편, j가 2 이상일 경우, 복수의 R_{10} 은 서로 동일하거나 상이하고, k가 2 이상일 경우, 복수의 R_4 는 서로 동일하거나 상이하고, l이 2 이상일 경우, 복수의 R_5 는 서로 동일하거나 상이하다. 한편, 화학식 2-1의 k 및 l은 각각 화학식 2의 d 및 e 보다 하나 작은 정수이며, 예를 들어, d 및 e가 1인 경우, k 및 l은 0이다.

[0132] 화학식 2-1에서, R_{17} 내지 R_{21} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0133] 화학식 2-1에서, R_4 및 R_5 는 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0134] 일 실시예에서, 화학식 2의 R_5 가 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하는 경우, 화학식 2는 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[0135] [화학식 2-2]



[0136]

[0137] 화학식 2-2에서, A₃는 직접 결합, NR₁₇, O, S, SiR₁₈R₁₉, 또는 CR₂₀R₂₁일 수 있다.

[0138]

화학식 2-2에서, R₁₀은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0139]

화학식 2-2에서, l은 0 이상 3 이하의 정수이고, 한편, l이 2 이상일 경우, 복수의 R₅는 서로 동일하거나 상이하다. 한편, 화학식 2-2의 l은 각각 화학식 2의 e 보다 하나 작은 정수이며, 예를 들어, e가 1인 경우, l은 0이다.

[0140]

화학식 2-2에서, m은 0 이상 4 이하의 정수이고, 한편, m이 2 이상일 경우, 복수의 R₁₀은 서로 동일하거나 상이하다.

[0141]

화학식 2-2에서, R₁₇ 내지 R₂₁은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

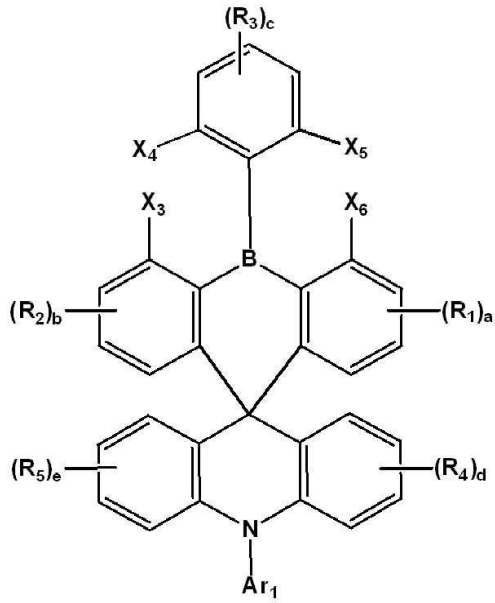
[0142]

화학식 2-1에서, R₄, R₅, 및 d는 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0143]

일 실시예에서, 화학식 1은 화학식 2로 표시되는 함질소 화합물과 하나의 스피로 결합을 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 화학식 1은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0144] [화학식 3]

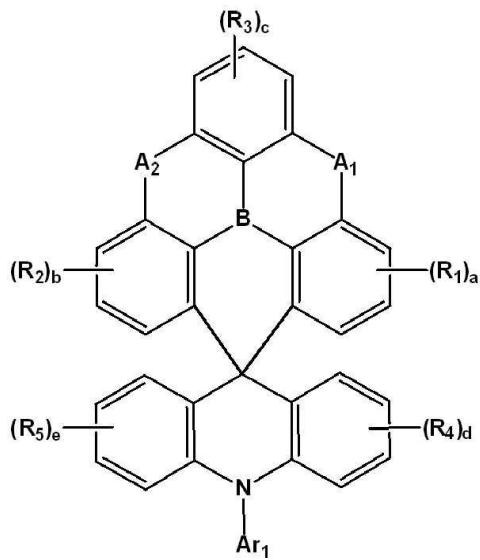


[0145]

[0146] 화학식 3에서, X_3 내지 X_6 , R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

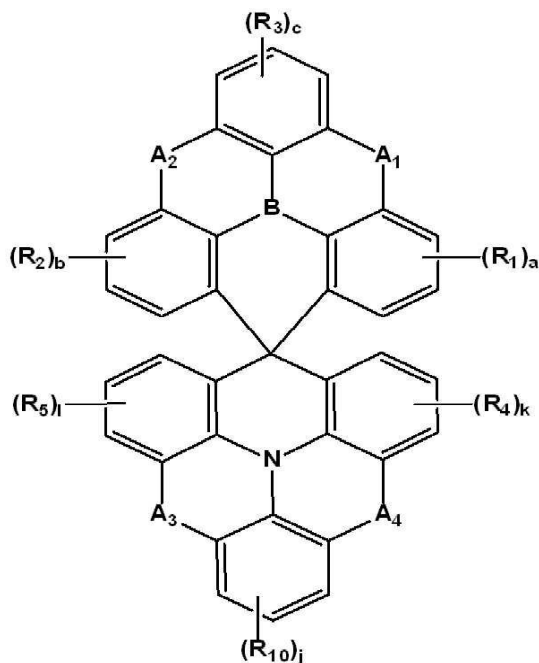
[0147] 일 실시예에서, 화학식 3은 하기 화학식 3-1 또는 3-2로 표시될 수 있다.

[0148] [화학식 3-1]



[0149]

[0150] [화학식 3-2]



[0151]

[0152] 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서, A₁ 내지 A₄는 각각 독립적으로 직접 결합, NR₂₃, O, S, SiR₂₄R₂₅, 또는 CR₂₆R₂₇일 수 있다.

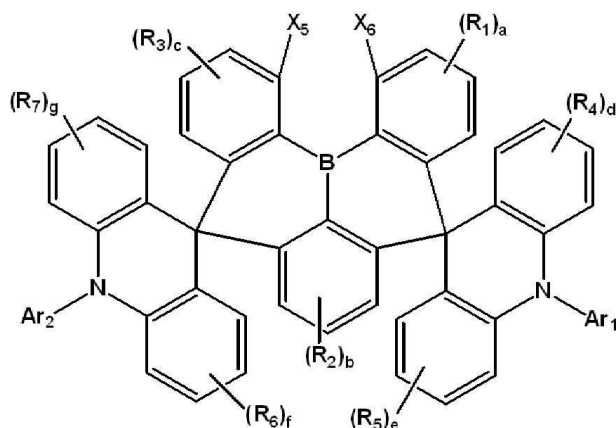
[0153] 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서, R₁₀은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0154] 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서, j 내지 l은 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이고, 한편, j가 2 이상일 경우, 복수의 R₁₀은 서로 동일하거나 상이하고, k가 2 이상일 경우, 복수의 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, l이 2 이상일 경우, 복수의 R₅는 서로 동일하거나 상이하다. 한편, 화학식 2-1의 k 및 l은 각각 화학식 2의 d 및 e 보다 하나 작은 정수이며, 예를 들어, d 및 e가 1인 경우, k 및 l은 0이다.

[0155] 화학식 3-1 및 화학식 3-2에서, R₂₃ 내지 R₂₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있고, R₁ 내지 R₅, Ar₁, 및 a 내지 e는 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[0156] 일 실시예에서, 화학식 1은 화학식 2로 표시되는 합질소 화합물과 두 개의 스피로 결합을 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 화학식 1은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0157] [화학식 4]



[0158]

[0159] 화학식 4에서, R_6 및 R_7 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

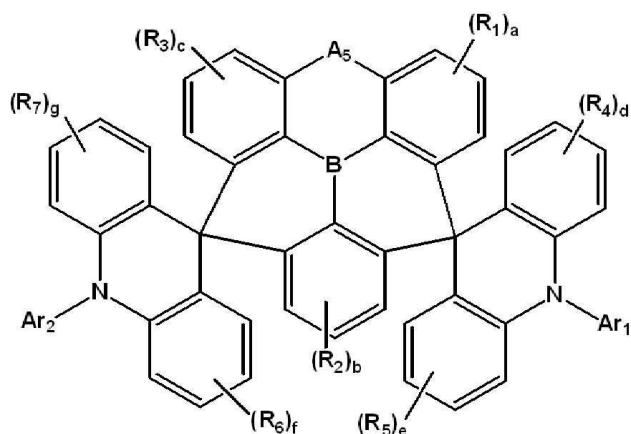
[0160] 화학식 4에서, f 및 g 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, 한편, f 가 2 이상일 경우, 복수의 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, g 가 2 이상일 경우, 복수의 R_7 은 서로 동일하거나 상이하다.

[0161] 화학식 4에서, Ar_2 는 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0162] 화학식 4에서, X_5 , X_6 , R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

[0163] 일 실시예에서, 화학식 4는 하기 화학식 4-1로 표시될 수 있다.

[0164] [화학식 4-1]



[0165]

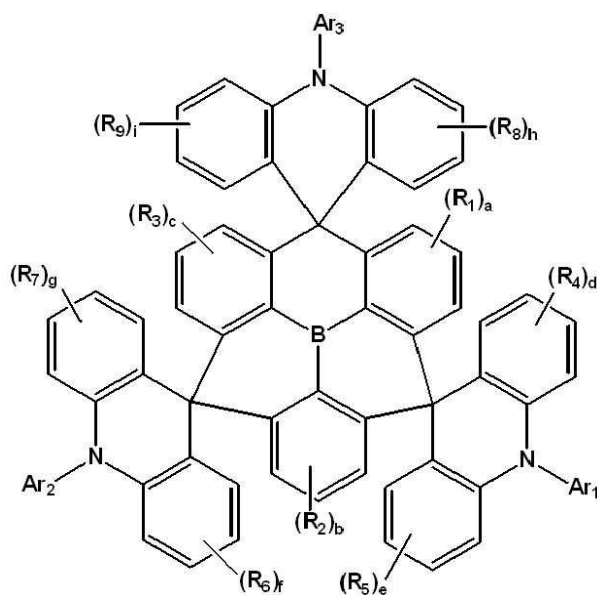
[0166] 화학식 4-1에서, A_5 는 직접 결합, NR_{29} , O, S, $SiR_{30}R_{31}$, 또는 $CR_{32}R_{33}$ 일 수 있다.

[0167] 화학식 4-1에서, R_{29} 내지 R_{33} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있고, R_1 내지 R_7 , Ar_1 , Ar_2 , 및 a 내지 g 는 화학식 4에서 정의한 바와 동일하다.

[0168] 일 실시예에서, 화학식 1은 화학식 2로 표시되는 함질소 화합물과 세 개의 스피로 결합을 형성할 수 있다. 일

실시예에서, 화학식 1은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[화학식 5]



화학식 5에서, R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

화학식 5에서, f 내지 i 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이고, 한편, f 가 2 이상일 경우, 복수의 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, g 가 2 이상일 경우, 복수의 R_7 은 서로 동일하거나 상이하고, h 가 2 이상일 경우, 복수의 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, i 가 2 이상일 경우, 복수의 R_9 은 서로 동일하거나 상이하다.

화학식 5에서, Ar_2 및 Ar_3 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있으며, R_1 내지 R_5 , Ar_1 , 및 a 내지 e 는 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 동일하다.

화학식 1로 표시되는 일 실시예의 다환 화합물은 지연 형광 발광 재료일 수 있다. 일 실시예의 다환 화합물은 열활성 지연 형광(Thermally Activated Delayed Fluorescence) 재료일 수 있다.

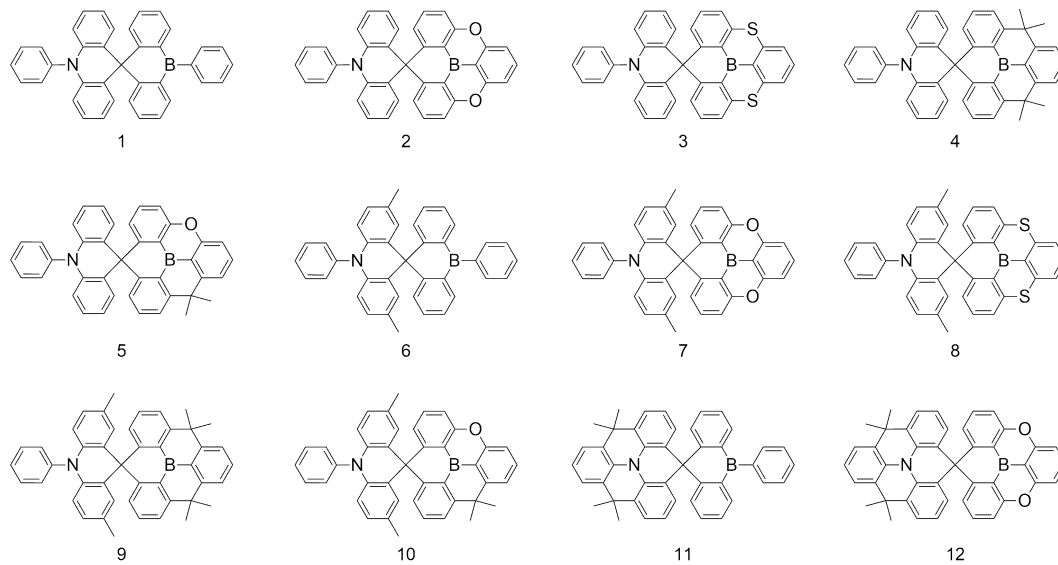
화학식 1로 표시되는 일 실시예의 다환 화합물은 일중항 에너지 준위(S_1)와 삼중항 에너지 준위(T_1) 차이의 절대값(ΔE_{ST})이 0.2eV 이하일 수 있다. 예를 들어, $S_1-T_1=0.2$ eV 일 수 있다.

예를 들어, 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 일중항 에너지 준위(S_1)와 삼중항 에너지 준위(T_1) 차이가 작아 열활성 지연 형광 발광 재료로 사용될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 열활성 지연 형광 발광하는 청색광 발광 재료로 사용될 수 있다. 다만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 일 실시예의 다환 화합물은 녹색광 또는 적색광을 발광하는 열활성 지연 형광 재료일 수 있다.

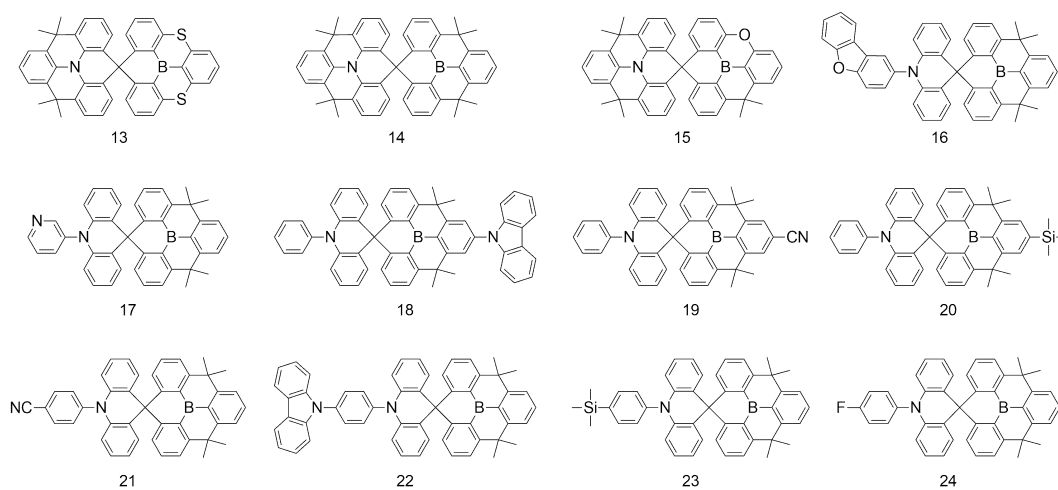
화학식 1로 표시되는 일 실시예의 다환 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[0178]

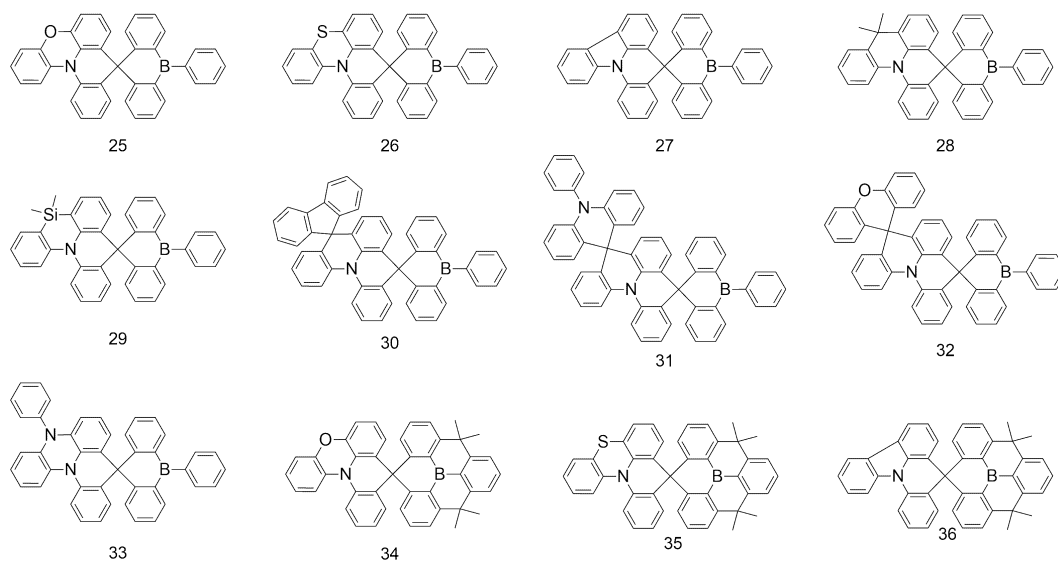
[화합물군 1]



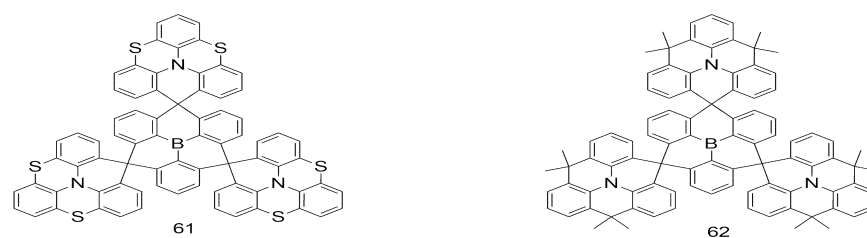
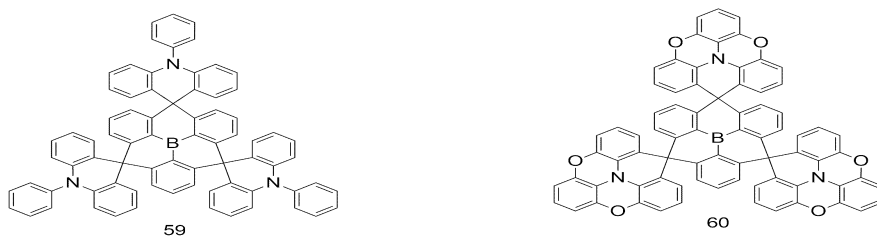
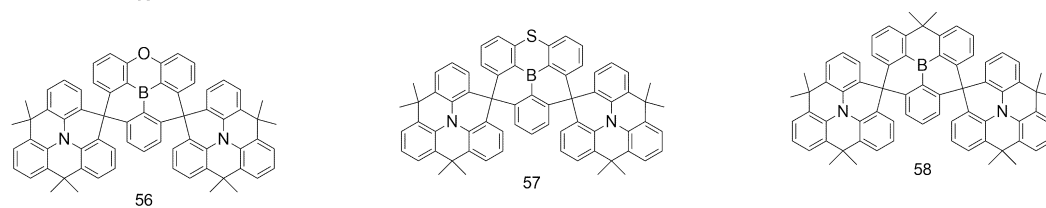
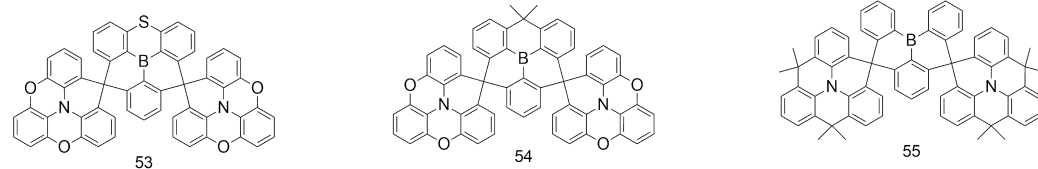
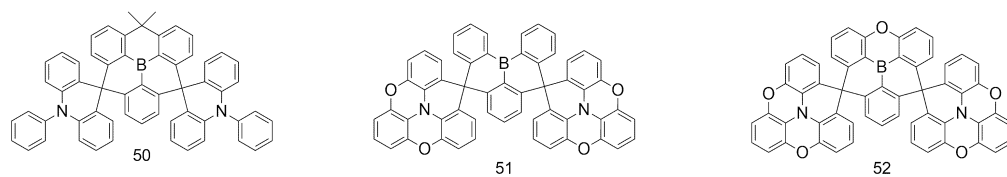
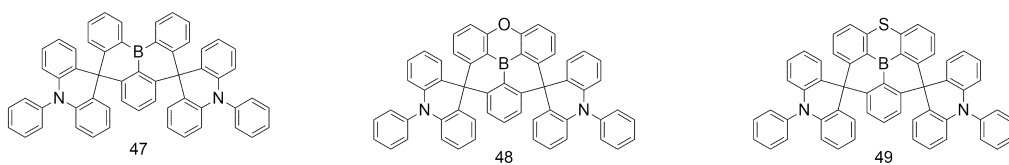
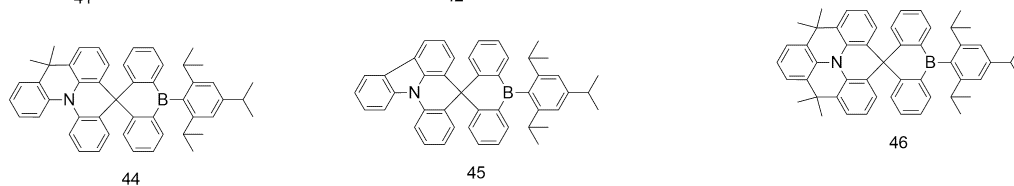
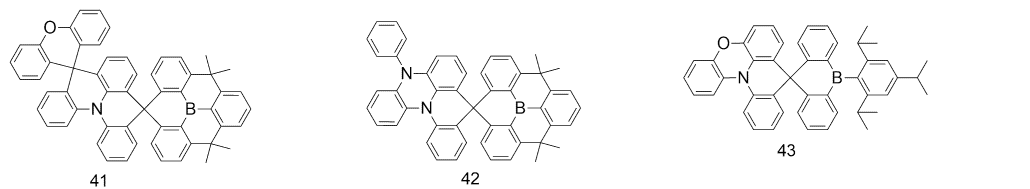
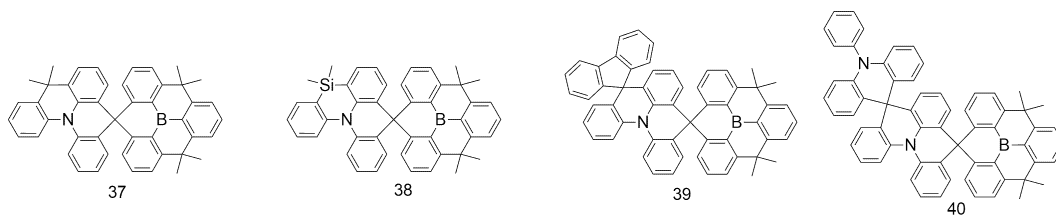
[0179]



[0180]



[0181]



[0182]

[0183]

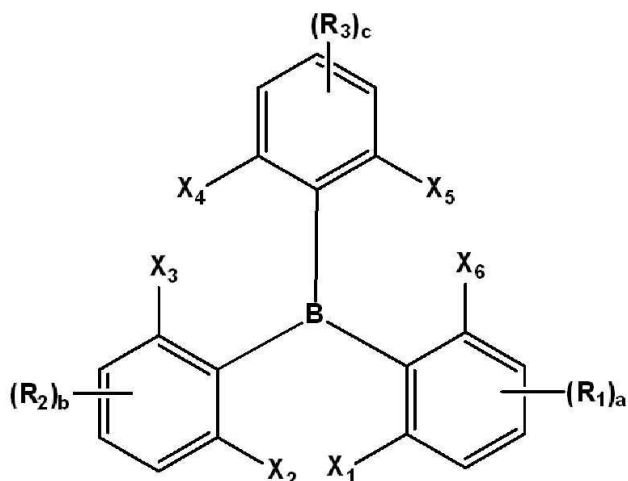
[0184]

- [0185] 상술한 화학식 1로 표시된 다환 화합물은 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에 사용되어 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명을 개선시킬 수 있다. 구체적으로, 상술한 화학식 1로 표시된 다환 화합물은 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 발광층(EML)에 사용되어 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 수명을 개선시킬 수 있다.
- [0186] 일 실시예에서, 발광층(EML)은 호스트 및 도펀트를 포함하며, 호스트는 지연 형광 발광용 호스트이고, 도펀트는 지연 형광 발광용 도펀트일 수 있다. 한편, 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 다환 화합물은 발광층(EML)의 도펀트 재료로 포함될 수 있다. 예를 들어, 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 다환 화합물은 TADF 도펀트로 사용되는 것일 수 있다.
- [0187] 한편, 일 실시예에서 발광층(EML)은 공지의 호스트 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서 발광층(EML)은 호스트 재료로, Alq_3 (tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(n-vinylcabazole), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene), DPEPO (bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide), CP1 (Hexaphenyl cyclotriphosphazene), UGH2 (1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene), DPSiO_3 (Hexaphenylcyclotrisiloxane), DPSiO_4 (Octaphenylcyclotetrasiloxane), 또는 PPF (2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzofuran) 등을 포함할 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니며, 제시된 호스트 재료 이외에 공지의 지연 형광 발광 호스트 재료가 포함될 수 있다.
- [0188] 한편, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 발광층(EML)은 공지의 도펀트 재료를 더 포함할 수 있다. 일 실시예에서 발광층(EML)은 도펀트로 스티릴 유도체(예를 들어, 1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazolyl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4'-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVB), 페렌 및 그 유도체(예를 들어, 2, 5, 8, 11-Tetra-t-butylperylene(TBP)), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1, 1-dipyrene, 1, 4-dipyrenylbenzene, 1, 4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene) 등의 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBP)) 등을 포함할 수 있다.
- [0189] 다시 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 전자 수송 영역(ETR)은 발광층(EML) 상에 제공된다. 전자 수송 영역(ETR)은, 전자 저지층, 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0190] 전자 수송 영역(ETR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0191] 예를 들어, 전자 수송 영역(ETR)은 전자 주입층(EIL) 또는 전자 수송층(ETL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 전자 주입 물질과 전자 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 전자 수송 영역(ETR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)으로부터 차례로 적층된 전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL), 정공 저지층/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL) 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 수송 영역(ETR)의 두께는 예를 들어, 약 100 Å 내지 약 1500 Å인 것일 수 있다.
- [0192] 전자 수송 영역(ETR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0193] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함할 경우, 예를 들어 전자 수송 영역(ETR)은 Alq_3 (Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine, 2-(4-(N-phenylbenzoimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene, TPBi(1,3,5-tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benzene), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Bebq2(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate), ADN(9,10-di(naphthalene-2-

yl)anthracene) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0194] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함하는 경우 전자 수송층(ETL)들의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들어 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 전자 수송층(ETL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0195] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 예를 들어, LiF, LiQ (Lithium quinolate), Li₂O, BaO, NaCl, CsF, Yb와 같은 란타넘족 금속, 또는 RbCl, RbI, KI와 같은 할로젠화 금속 등이 사용될 수 있으나 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 유기 금속염은 에너지 밴드 갭 (energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetonate) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다.
- [0196] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함하는 경우 전자 주입층(EIL)들의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.
- [0197] 전자 수송 영역(ETR)은 앞서 언급한 바와 같이, 정공 저지층을 포함할 수 있다. 정공 저지층은 예를 들어, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 및 Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0198] 제2 전극(EL2)은 전자 수송 영역(ETR) 상에 제공된다. 제2 전극(EL2)은 도전성을 갖는다. 제2 전극(EL2)은 금속 합금 또는 도전성 화합물로 형성될 수 있다. 제2 전극(EL2)은 캐소드(cathode)일 수 있다. 제2 전극(EL2)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제2 전극(EL2)DL 투과형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다.
- [0199] 제2 전극(EL2)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 예시된 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.
- [0200] 도시하지는 않았으나, 제2 전극(EL2)은 보조 전극과 연결될 수 있다. 제2 전극(EL2)이 보조 전극과 연결되면, 제2 전극(EL2)의 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0201] 유기 전계 발광 소자(10)에서, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)에 각각 전압이 인가됨에 따라 제1 전극(EL1)으로부터 주입된 정공(hole)은 정공 수송 영역(HTR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동되고, 제2 전극(EL2)으로부터 주입된 전자가 전자 수송 영역(ETR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동된다. 전자와 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 여기자(exciton)을 생성하며, 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.
- [0202] 유기 전계 발광 소자(10)가 전면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 반사형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 유기 전계 발광 소자(10)가 배면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 반사형 전극일 수 있다.
- [0203] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 전술한 다환 화합물을 발광층 재료로 사용하여, 개선된 발광 효율 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0204] 본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 제공한다.

[0205] [화학식 1]



[0206]

[0207] 화학식 1에서, X_1 내지 X_6 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0208]

화학식 1에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0209]

한편, R_1 내지 R_3 은 붕소기를 포함하지 않는다. R_1 내지 R_3 이 붕소기를 포함하는 경우, 분자 안정성이 저하되어 발광층의 전하 밸런스가 저하될 수 있다.

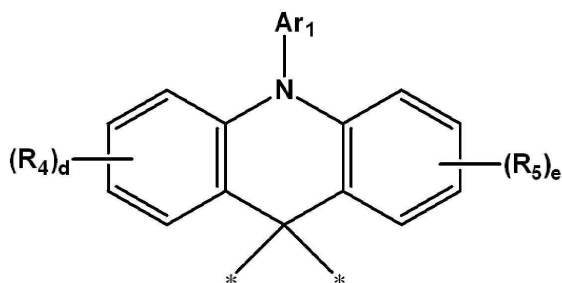
[0210]

a , b , 및 c 는 각각 독립적으로 0 이상 3 이하의 정수이다. 한편, a 가 2 이상일 경우, 복수의 R_1 은 서로 동일하거나 상이하고, b 가 2 이상일 경우, 복수의 R_2 는 서로 동일하거나 상이하며, c 가 2 이상일 경우, 복수의 R_3 은 서로 동일하거나 상이하다.

[0211]

화학식 1에서, X_1 와 X_2 , X_3 와 X_4 , 및 X_5 와 X_6 중 적어도 한 쌍은 하기 화학식 2로 표시되는 합질소 화합물과 스피로 결합을 형성한다.

[0212] [화학식 2]



[0213]

[0214] 화학식 2에서, R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아민기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 티올기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0215]

화학식 2에서, d 및 e 는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. 한편, d 가 2 이상일 경우, 복수의 R_4 는 서로

로 동일하거나 상이하고, e가 2 이상일 경우, 복수의 R₅는 서로 동일하거나 상이하다.

[0216] 상기 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 다환 화합물에 대하여는 상술한 일 실시예의 유기 전계 발광 소자에서 설명한 다환 화합물에 대한 설명이 동일하게 적용될 수 있다.

[0217] 일 실시예에 따른 다환 화합물은 전술한 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0218] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0219] [실시예]

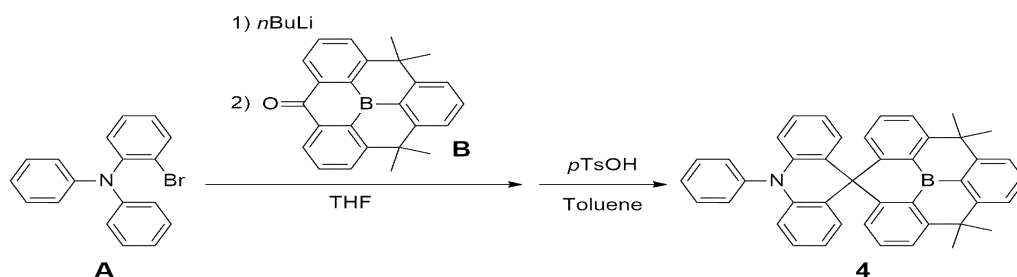
[0220] 1. 다환 화합물의 합성

[0221] 먼저, 본 실시 형태에 따른 다환 화합물의 합성 방법에 대해서, 화합물 4, 화합물 14, 화합물 49, 및 화합물 50의 합성 방법을 예시하여 구체적으로 설명한다. 또한, 이하에 설명하는 다환 화합물의 합성법은 일 실시예로서, 본 발명의 실시형태에 따른 다환 화합물의 합성법이 하기의 실시예에 한정되지 않는다.

[0222] (화합물 4의 합성)

[0223] 일 실시예에 따른 다환 화합물 4는 예를 들어 하기 반응식 1에 의해 합성될 수 있다.

[0224] [반응식 1]



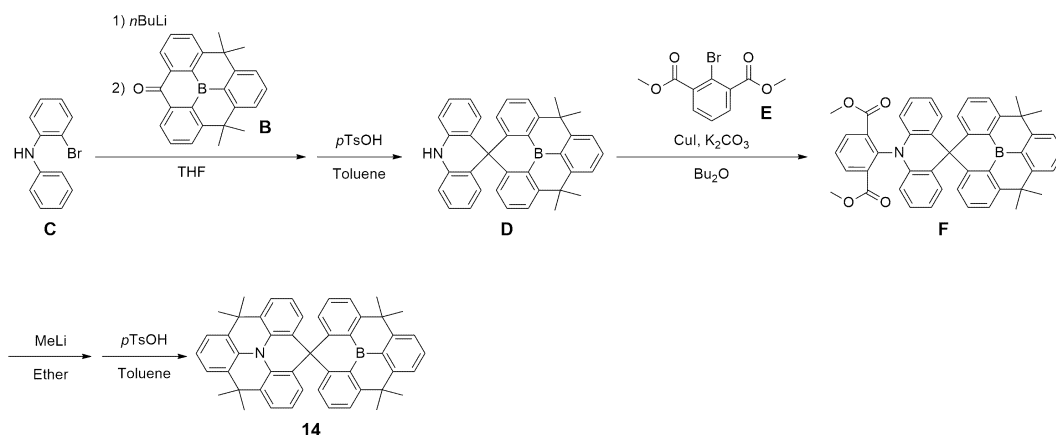
[0225]

[0226] Ar분위기하, 500 mL의 3구 Flask에, A (5.00 g)를 넣고, 탈수 THF (70 mL)에 용해해, -78° C로 *n*-Butyllithium (*n*BuLi, 1.6 M in hexane, 9.6 mL)를 적하하였다. -78° C로 1시간교반 한 후, B (5.37 g)의 THF 용액 (70 mL)를 적하하여, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반 했다. 물을 더해 CH₂Cl₂로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO₄로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 Toluene (50 mL)에 용해해, *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate (pTsOH, 8.8 g)를 더하고, 80° C로 6시간 가열 교반했다. 반응 후, 생성한 침전을 여취하여, 재결정으로 정제하고, 화합물 4를 5.33 g (수율 60%) 얻었다. FAB-MS 측정으로 측정된 목적물의 분자량은 575이었다. 이 결과로부터 목적물이 화합물 4인 것을 확인할 수 있었다.

[0227] (화합물 14의 합성)

[0228] 일 실시예에 따른 다환 화합물 14는 예를 들어 하기 반응식 2에 의해 합성될 수 있다.

[0229] [반응식 2]



[0230]

[0231] Ar분위기하, 500 mL의 3구 Flask에, C (5.00 g)를 넣고, 탈수 THF (100 mL)에 용해해, -78°C 로 nBuLi (1.6 M in hexane, 12.6 mL)를 적하하였다. -78°C 로 1시간 교반한 후, B (7.01 g)의 THF 용액 (100 mL)를 적하하여, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 Toluene (100 mL)에 용해해, pTsOH (11.5 g)를 더하고, 80°C 로 6시간 가열 교반했다. 반응 후, 생성한 침전을 여취하여, 재결정으로 정제 하고, 중간체 D를 6.24 g (수율 62%) 얻었다. FAB-MS측정으로 측정된 중간체 D의 분자량은 499였다.

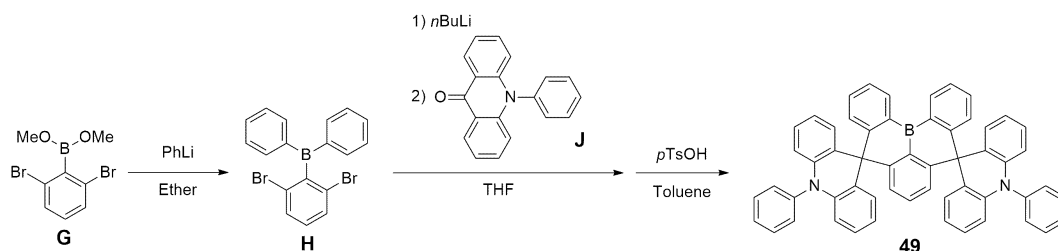
[0232] Ar분위기하, 500 mL의 3구 Flask에, D (5.00 g), E (2.73 g), Copper(I) iodide (CuI , 0.19 g), Potassium carbonate (K_2CO_3 , 2.76 g)를 넣고, Dibutyl ether (Bu_2O , 100 mL)에 용해해, 150°C 로 48시간 가열 교반했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 silica gel column chromatography로 정제 해, 중간체 F를 5.26 g (수율 76%) 얻었다. FAB-MS측정으로 측정된 F의 분자량은 691이었다.

[0233] Ar분위기하, 500 mL의 3구 Flask에, F (5.00 g)를 넣고, 탈수 Diethyl ether (100 mL)에 용해해, -78°C 로 Methyllithium (MeLi , 1.0 M in Diethyl ether, 28.9 mL)를 적하하였다. -78°C 로 1시간 교반한 후, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반 했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 Toluene (100 mL)에 용해해, pTsOH (6.9 g)를 더하고, 80°C 로 6시간 가열 교반했다. 반응 후, 생성한 침전을 여취하여, 재결정으로 정제 하고, 화합물 14를 2.61 g (수율 55%) 얻었다. FAB-MS 측정으로 측정된 목적물의 분자량은 655이었다. 이 결과로부터 목적물이 화합물 14인 것을 확인할 수 있었다.

[0234] (화합물 49의 합성)

[0235] 일 실시예에 따른 다환 화합물 49는 예를 들어 하기 반응식 3에 의해 합성될 수 있다.

[0236] [반응식 3]



[0237]

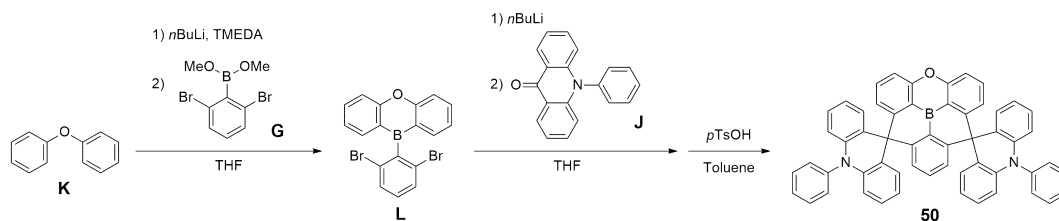
[0238] Ar분위기하, 1 L의 3구 Flask에, G (10.00 g)를 넣고, 탈수 Diethyl ether (200 mL)에 용해해, -78°C 로 Phenyllithium (PhLi , 1.0 M in cyclohexane-diethyl ether, 65.0 mL)를 적하하였다. -78°C 로 1시간교반 한 후, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 silica gel column chromatography로 정제 해, 중간체 H를 8.45 g (수율 65%) 얻었다. FAB-MS측정으로 측정된 H의 분자량은, 399였다.

[0239] Ar분위기하, 500 mL의 3구 Flask에, H (5.00 g)를 넣고, 탈수 THF (100 mL)에 용해해, -78°C 로 nBuLi (1.6 M in hexane, 15.6 mL)를 적하하였다. -78°C 로 1시간교반 한 후, J (6.78 g)의 THF 용액 (100 mL)를 적하하여, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 Toluene (70 mL)에 용해해, pTsOH (11.0 g)를 더하고, 80°C 로 6시간 가열 교반했다. 반응 후, 생성한 침전을 여취하여, 재결정으로 정제 하고, 화합물 49를 3.65 g (수율 39%) 얻었다. FAB-MS 측정으로 측정된 목적물의 분자량은 748이었다. 이 결과로부터 목적물이 화합물 49인 것을 확인할 수 있었다.

[0240] (화합물 50의 합성)

[0241] 일 실시예에 따른 다환 화합물 50는 예를 들어 하기 반응식 4에 의해 합성될 수 있다.

[0242] [반응식 4]



[0243]

[0244] Ar분위기하, 1 L의 3구 Flask에, K (5.00 g)를 넣고, 탈수 THF (200 mL)에 용해해, N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine (TMEDA, 8.8 mL)를 더한 후, -78°C 로 nBuLi (1.6 M in hexane, 36.7 mL)를 적하하였다. -78°C 로 1시간 교반한 후, G (9.04 g)의 THF 용액 (60 mL)를 적하하여, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 silica gel column chromatography로 정제 해, 중간체 L를 8.15 g (수율 67%) 얻었다. FAB-MS측정으로 측정된 L의 분자량은 413이었다.

[0245]

Ar분위기하, 500 mL의 3구 Flask에, L (5.00 g)를 넣고, 탈수 THF (100 mL)에 용해해, -78°C 로 nBuLi (1.6 M in hexane, 15.1 mL)를 적하하였다. -78°C 로 1시간 교반한 후, J (6.55 g)의 THF 용액 (100 mL)를 적하하여, 서서히 실온으로 되돌리면서 16시간 교반했다. 물을 더해 CH_2Cl_2 로 추출하여 유기층을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후, 용매를 감압유거 했다. 얻어진 조생성물을 Toluene (70 mL)에 용해해, pTsOH (11.5 g)를 더하고, 80°C 로 6시간 가열 교반했다. 반응 후, 생성한 침전을 여취하여, 재결정으로 정제 하고, 화합물 50을 3.22 g (수율 35%) 얻었다. FAB-MS 측정으로 측정된 목적물의 분자량은 762이었다. 이 결과로부터 목적물이 화합물 50인 것을 확인할 수 있었다.

[0246] 2. 다환 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제작 및 평가

[0247] (유기 전계 발광 소자의 제작)

[0248] 일 실시예의 다환 화합물을 발광층에 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자를 아래의 방법으로 제조하였다. 상술한 화합물 4, 화합물 14, 화합물 49, 및 화합물 50의 다환 화합물을 발광층 재료로 사용하여 실시예 1 내지 실시예 4의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 하기에서는 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 비교예 4에서 발광층에 사용된 화합물을 나타내었다.

표 1

[0249]

실시예 화합물	
비교예 화합물	

[0250] 실시예 및 비교예의 유기 전계 발광 소자는 아래의 방법으로 제조 하였다.

- [0251] 유리 기판 상에 두께 1500Å의 ITO를 패터닝한 후, 초순수로 세척하고 UV 오존 처리를 10분간 실시하였다. 그 후, 100Å 두께로 HAT-CN을 증착하고, α-NPD를 두께 800Å로 증착하고, mCP를 50Å 두께로 증착하여 정공 수송 영역을 형성하였다.
- [0252] 다음으로, 발광층 형성시 일 실시예의 다환 화합물 또는 비교예 화합물과 DPEPO를 18:82의 비율로 공증착하여 두께 200Å의 층을 형성하였다. 다음으로 DPEPO를 이용하여 100Å 두께의 층을 형성하였다. 즉, 공증착하여 형성된 발광층은 실시예 1 내지 실시예 4에서는 각각 화합물 4, 14, 49, 및 50을 DPEPO와 혼합하여 증착하였고, 비교예 1 내지 비교예 4에서는 비교예 화합물 X-1, X-2, X-3, 및 X-4를 DPEPO와 혼합하여 증착하였다.
- [0253] 발광층 상에 TPBi로 두께 300Å의 층을 형성하고, LiF로 두께 5Å의 층을 형성하여 전자 수송 영역을 형성하였다. 다음으로, 알루미늄(Al)으로 두께 1000Å의 제2 전극을 형성하였다.
- [0254] 실시예에서, 정공 수송 영역, 발광층, 전자 수송 영역, 및 제2 전극은 진공 증착 장치를 이용하여 형성하였다.
- [0255] (유기 전계 발광 소자의 특성 평가)
- [0256] 실시예 및 비교예에 따른 유기 전계 발광 소자의 특성을 평가하기 위하여 최대 발광 파장(nm) 및 외부 양자 수율(%)을 측정하였다. 하마마츠 포토닉스 제 C9920-11 휘도 배향 특성 측정 장치를 이용하여 측정하였다.

표 2

구분	발광층 도펀트	최대 발광파장 (nm)	외부 양자 수율 (%)
실시예 1	화합물 4	465	15
실시예 2	화합물 14	468	16
실시예 3	화합물 49	470	15
실시예 4	화합물 50	460	13
비교예 1	비교예 화합물 X-1	480	8
비교예 2	비교예 화합물 X-2	488	7
비교예 3	비교예 화합물 X-3	495	5
비교예 4	비교예 화합물 X-4	482	5

- [0258] 표 2를 참조하면, 일 실시예의 다환 화합물을 발광층의 도펀트 물질로 사용한 실시예 1 내지 실시예 4의 유기 전계 발광 소자는 비교예 1 내지 비교예 4와 비교하여 높은 외부 양자 효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 일 실시예의 다환 화합물을 발광층의 도펀트 물질로 사용한 실시예 1 내지 실시예 4의 유기 전계 발광 소자는 비교예 1 내지 비교예 4와 비교하여 발광 파장이 470nm 이하로 심청색을 발광하는 것을 확인할 수 있다.
- [0259] 표 2의 결과를 참조하면, 실시예 화합물들은 심청색 발광 영역에서 높은 발광 효율을 나타내므로 고효율의 열활성 지연 형광 재료로 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0260] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자의 경우 상술한 일 실시예의 다환 화합물을 발광층에 포함하여 상대적으로 단파장인 심청색광을 구현할 수 있으며, 동시에 높은 발광 효율을 나타낼 수 있다.
- [0261] 실시예와 비교하여, 비교예 화합물 X-1 및 X-2는 전자 공여부와 전자 수용부가 스피로 결합을 형성하지 않으므로 전자 공여부와 전자 수용부가 직교한 형태를 가지지 못한다. 따라서, 비교예 1 및 2의 유기 전계 발광 소자는 실시예들에 비하여 낮은 외부 양자 효율을 나타내었다.
- [0262] 비교예 3에 사용된 비교예 화합물 X-3은 전자 공여부와 전자 수용부가 스피로 결합을 형성하고 있으나, 비교예 3의 유기 전계 발광 소자는 실시예들에 비하여 낮은 외부 양자 효율을 나타내었다. 이는 비교예 화합물 X-3이 전자 공여부와 전자 수용부에서 아진고리와 축합환을 형성하므로 분자안정성이 저하되고, 발광층의 전하밸런스가 저하되어 유기 전계 발광 소자의 외부 양자 효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.
- [0263] 또한, 비교예 4에 사용된 비교예 화합물 X-4는 전자 공여부와 전자 수용부가 스피로 결합을 형성하고 있으나, 비교예 4의 유기 전계 발광 소자는 실시예들에 비하여 낮은 외부 양자 효율을 나타내었다. 이는 비교예 화합물 X-4가 보틸기를 분쇄내에 포함하므로 분자안정성이 저하되고, 발광층의 전하밸런스가 저하되어 유기 전계 발광 소자의 외부 양자 효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.
- [0264] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당

기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

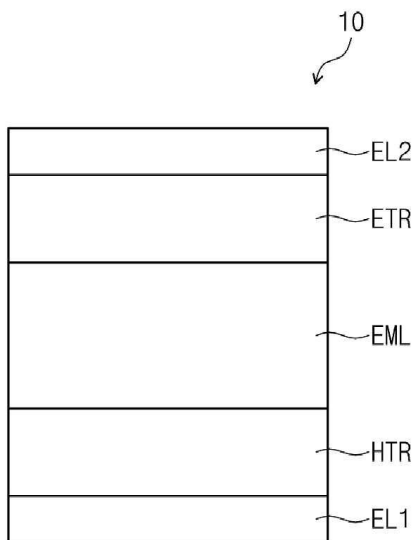
[0265] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

부호의 설명

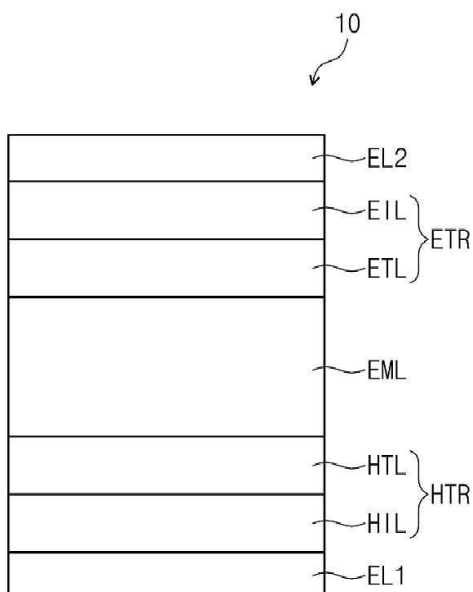
[0266] 10 : 유기 전계 발광 소자 EL1 : 제1 전극
EL2 : 제2 전극 HTR : 정공 수송 영역
EML : 발광층 ETR : 전자 수송 영역

도면

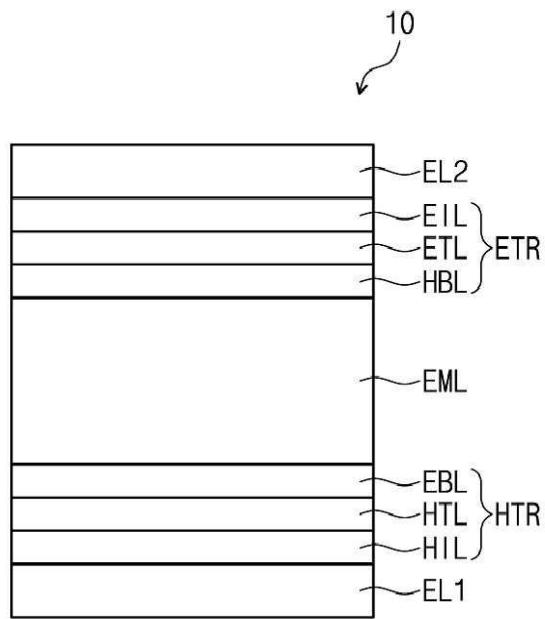
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	有机电致发光器件和用于有机电致发光器件的多环化合物		
公开(公告)号	KR1020200007111A	公开(公告)日	2020-01-22
申请号	KR1020180080435	申请日	2018-07-11
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
发明人	사카모토, 나오야 아카시, 노부타카		
IPC分类号	H01L51/00 C07F5/02 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/008 C07F5/02 H01L51/5024 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/0067		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一个实施方案的有机电致发光元件包括第一电极，设置在第一电极上的空穴传输区，设置在空穴传输区上的发光层，设置在发光层上的电子传输区以及设置在发光层上的第二电极。电子传输区。发光层包含由化学式1表示的多环化合物，并且可以表现出高发光效率。

