



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0078438
(43) 공개일자 2013년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0147391
(22) 출원일자 2011년12월30일
심사청구일자 2013년02월07일

(71) 출원인
제일모직주식회사
경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
(72) 발명자
홍진석
경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직
류동완
경기도 용인시 수지구 신봉동 LG빌리지 502동
1203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

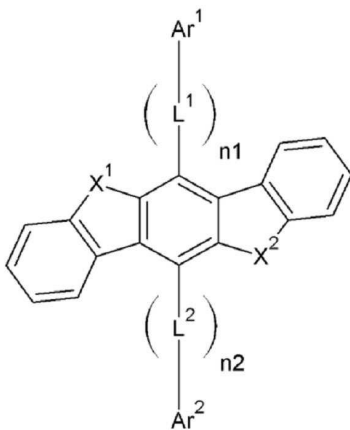
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치

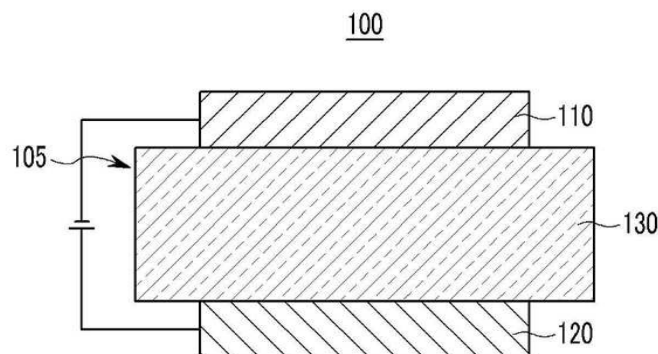
(57) 요약

유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공하여, 우수한 전기화학적 및 열적 안정성으로 수명 특성이 우수하고, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가지는 유기발광소자를 제조할 수 있다.

[화학식 1]



대표도 - 도1



(72) 발명자

신지훈

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

이한일

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

장유나

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

정성현

경기도 군포시 산본2동 주공 11단지 아파트 1101동
1212호

조영경

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

채미영

경기 의왕시 고천동 332-2 제일모직

허달호

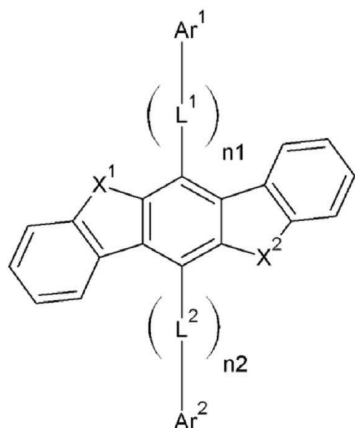
경기 수원시 팔달구 화서1동 42-17 미성하이츠빌
102동 401호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 및 X^2 는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$ 또는 $-S(O_2)-$ 이고,

L^1 및 L^2 은 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기이고,

$n1$ 및 $n2$ 은 독립적으로 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

Ar^1 및 Ar^2 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

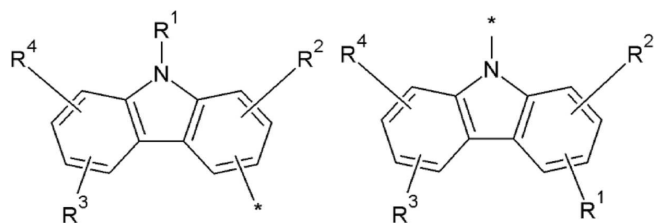
상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 2] [화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,

R^1 내지 R^3 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,

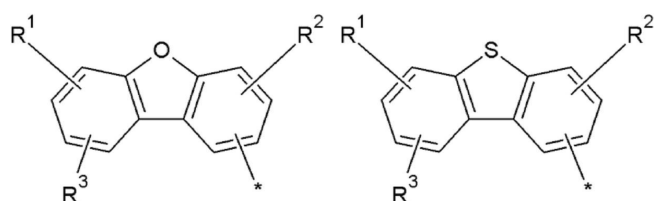
*는 상기 화학식 1의 L^1 또는 L^2 에 결합하는 위치를 나타낸다.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 4 또는 5인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 4] [화학식 5]



상기 화학식 4 및 5에서,

R^1 내지 R^3 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,

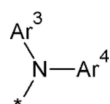
*는 상기 화학식 1의 L^1 또는 L^2 에 결합하는 위치를 나타낸다.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 6인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,

*는 상기 화학식 1의 L¹ 또는 L²에 결합하는 위치를 나타낸다.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 테트라졸릴기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사다리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 싸이아트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤조트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 피리다지닐기, 치환 또는 비치환된 퓨리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 프탈라지닐기, 치환 또는 비치환된 나프피리디닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페난트롤리닐기, 치환 또는 비치환된 페나지닐기 또는 이들의 조합인 것은 유기광전자소자용 화합물.

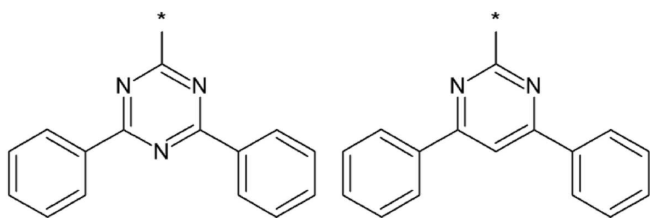
청구항 7

제2항에 있어서,

상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 하기 화학식 7 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 치환기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

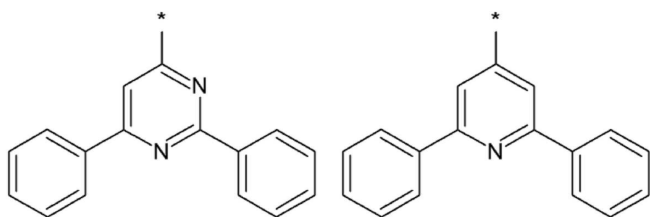
[화학식 7]

[화학식 8]

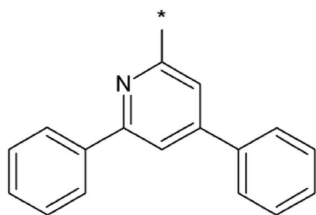


[화학식 9]

[화학식 10]



[화학식 11]



청구항 8

제5항에 있어서,

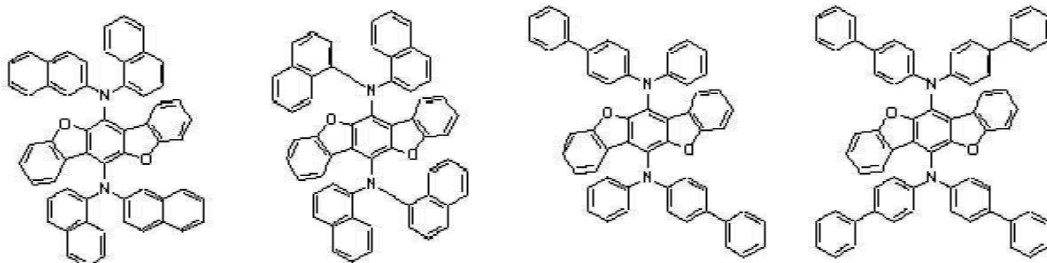
상기 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페틸레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는 이들의 조합이다.

청구항 9

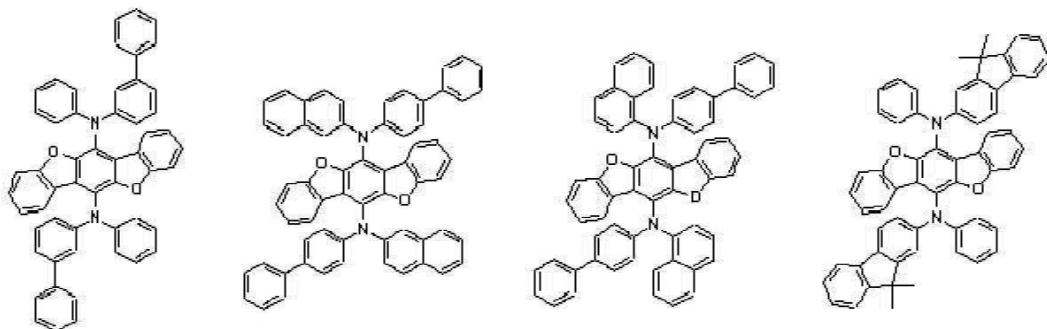
제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 A-1 내지 A-138 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기광전자소자용 화합물.

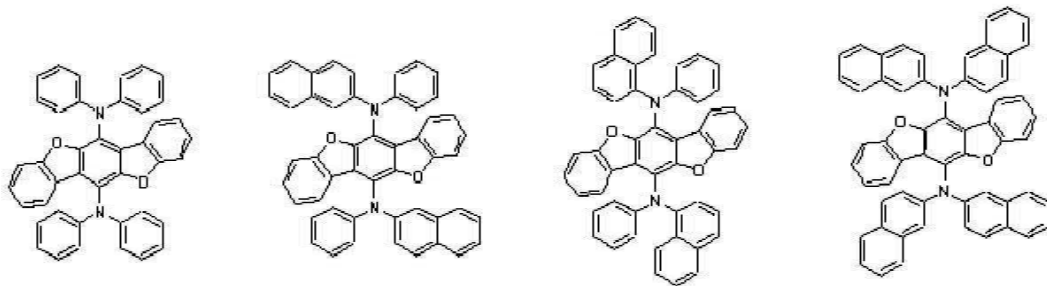
[화학식 A-1] [화학식 A-2] [화학식 A-3] [화학식 A-4]



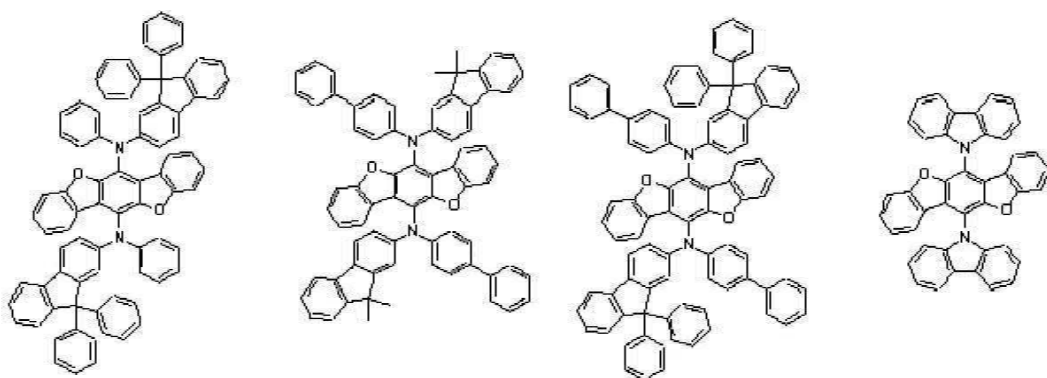
[화학식 A-5] [화학식 A-6] [화학식 A-7] [화학식 A-8]



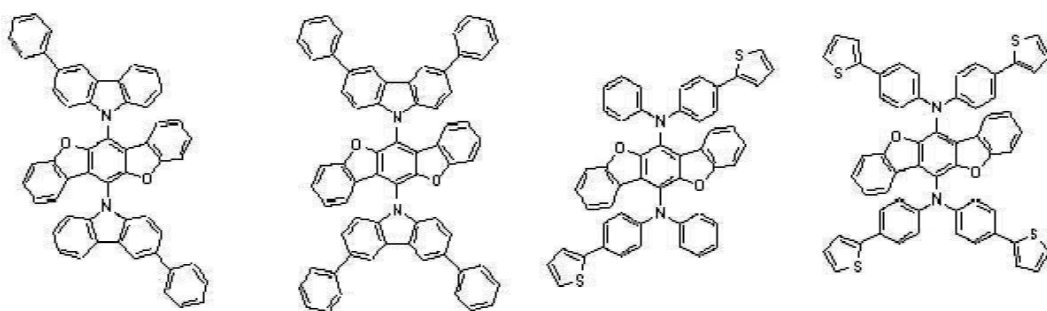
[화학식 A-9] [화학식 A-10] [화학식 A-11] [화학식 A-12]



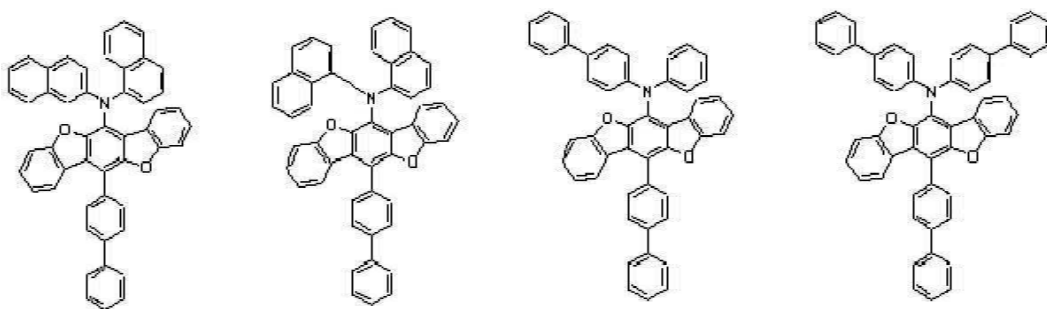
[화학식 A-13] [화학식 A-14] [화학식 A-15] [화학식 A-16]



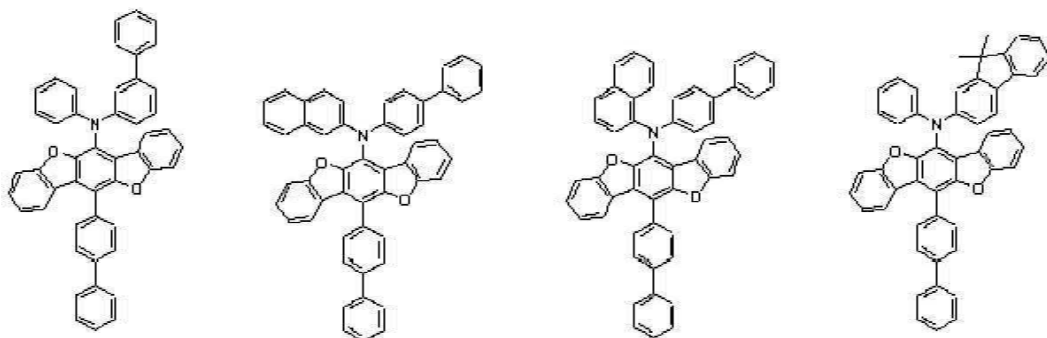
[화학식 A-17] [화학식 A-18] [화학식 A-19] [화학식 A-20]



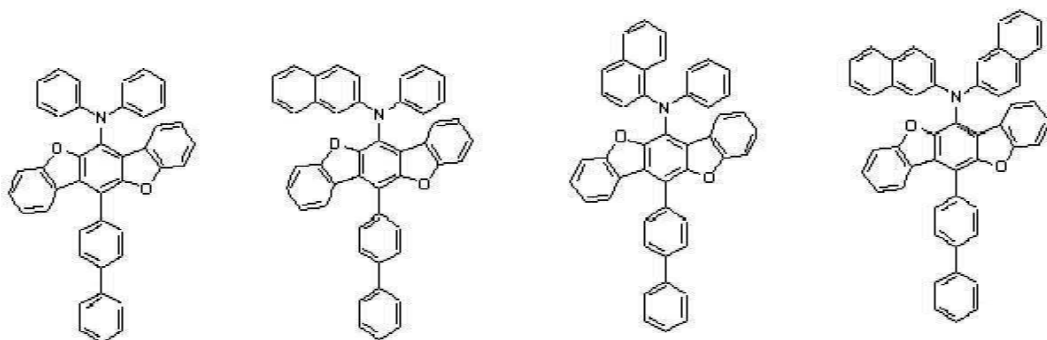
[화학식 A-21] [화학식 A-22] [화학식 A-23] [화학식 A-24]



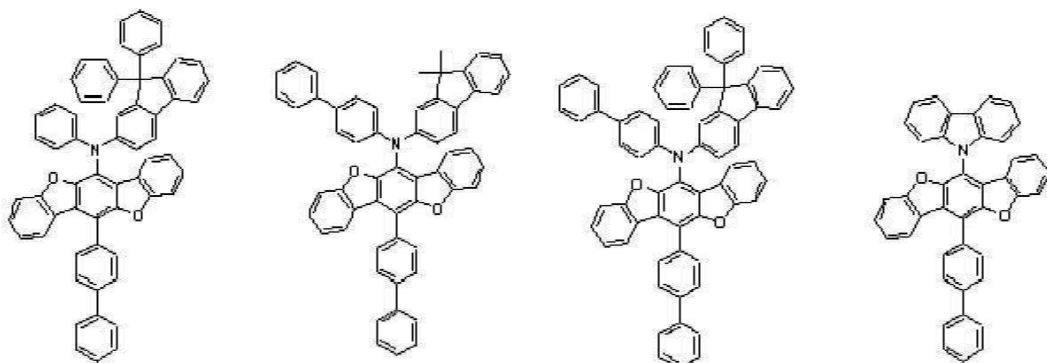
[화학식 A-25] [화학식 A-26] [화학식 A-27] [화학식 A-28]



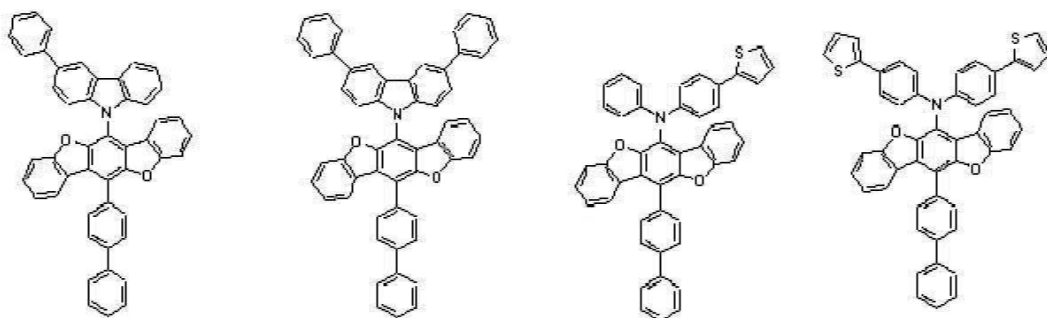
[화학식 A-29] [화학식 A-30] [화학식 A-31] [화학식 A-32]



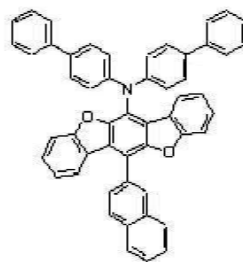
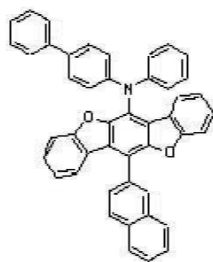
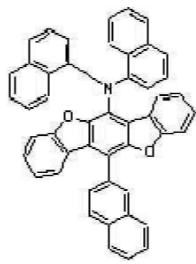
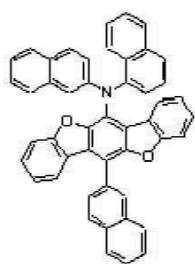
[화학식 A-33] [화학식 A-34] [화학식 A-35] [화학식 A-36]



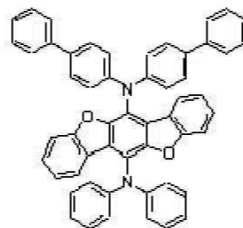
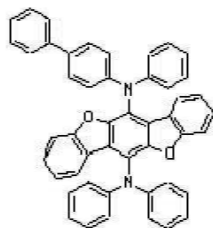
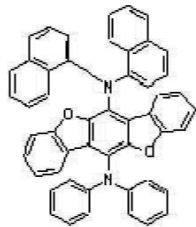
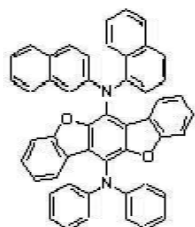
[화학식 A-37] [화학식 A-38] [화학식 A-39] [화학식 A-40]



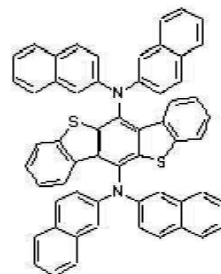
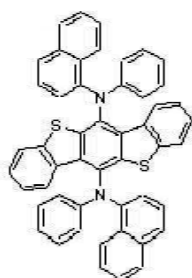
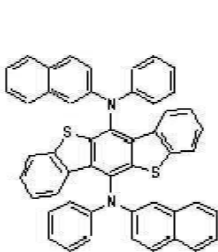
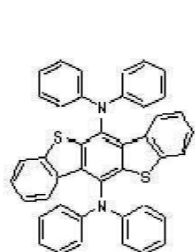
[화학식 A-41] [화학식 A-42] [화학식 A-43] [화학식 A-44]



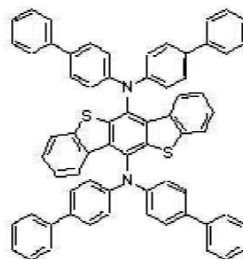
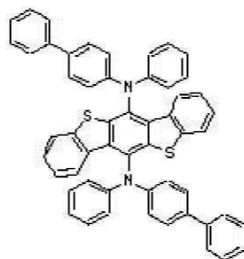
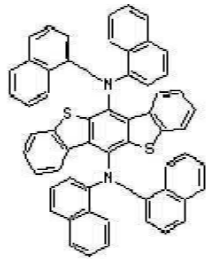
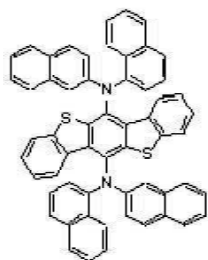
[화학식 A-45] [화학식 A-46] [화학식 A-47] [화학식 A-48]



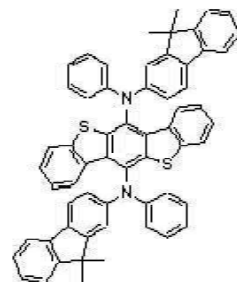
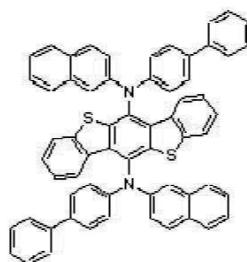
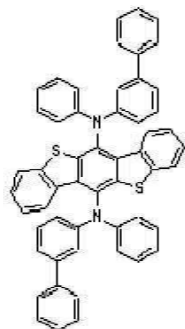
[화학식 A-49] [화학식 A-50] [화학식 A-51] [화학식 A-52]



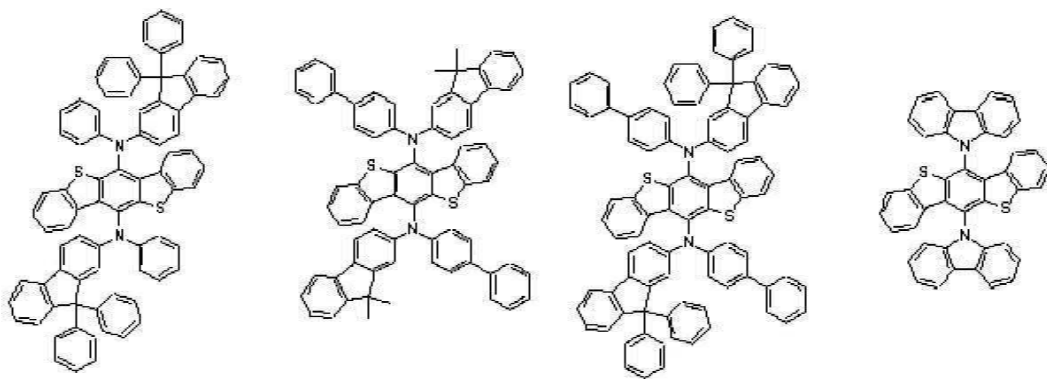
[화학식 A-53] [화학식 A-54] [화학식 A-55] [화학식 A-56]



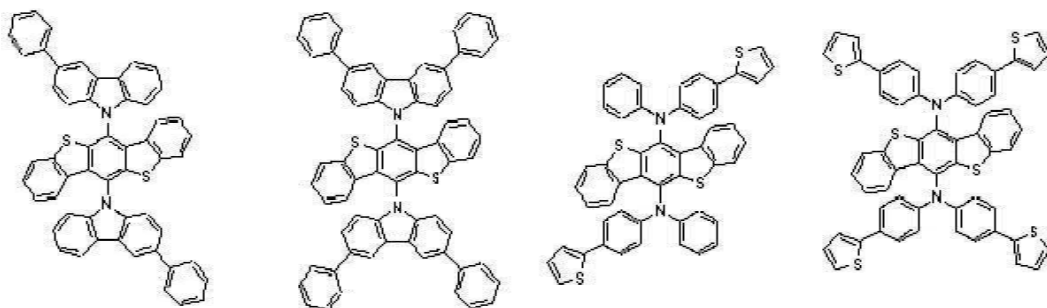
[화학식 A-57] [화학식 A-58] [화학식 A-59] [화학식 A-60]



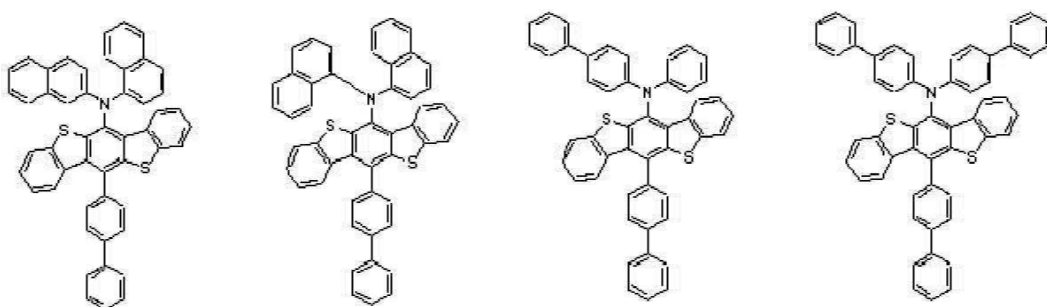
[화학식 A-61] [화학식 A-62] [화학식 A-63] [화학식 A-64]



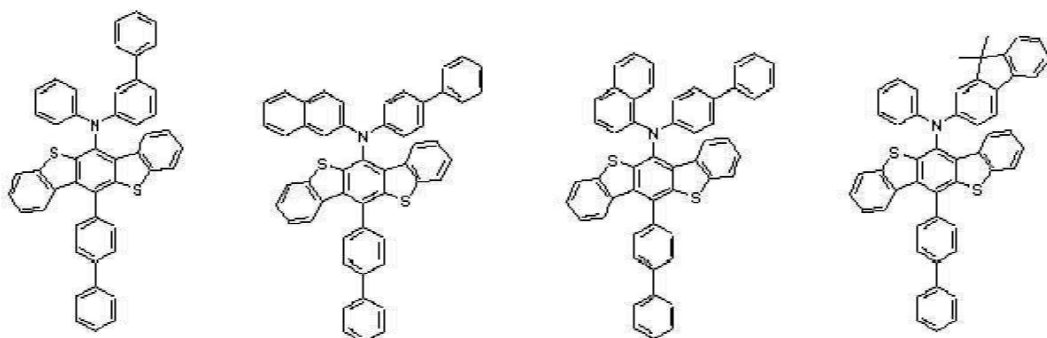
[화학식 A-65] [화학식 A-66] [화학식 A-67] [화학식 A-68]



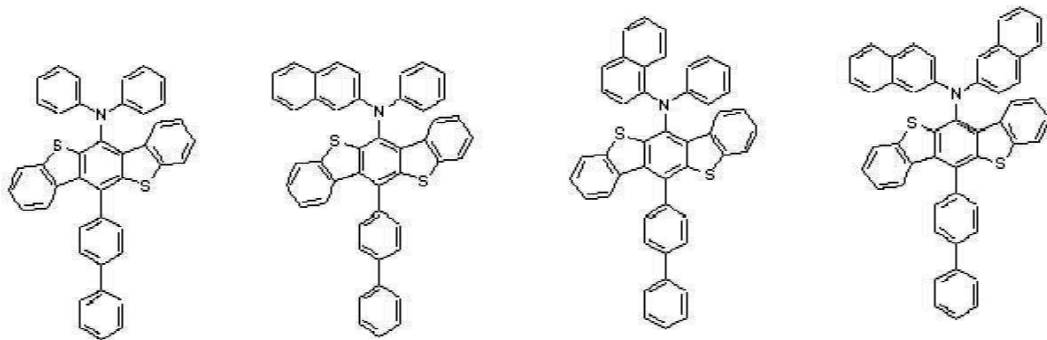
[화학식 A-69] [화학식 A-70] [화학식 A-71] [화학식 A-72]



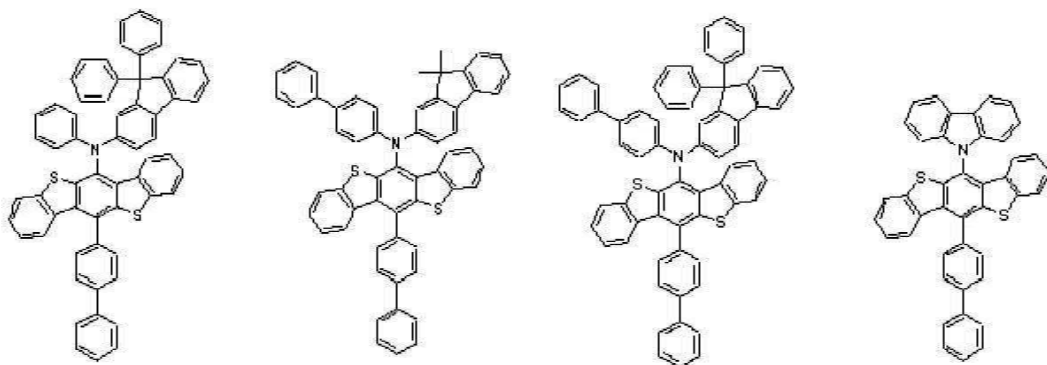
[화학식 A-73] [화학식 A-74] [화학식 A-75] [화학식 A-76]



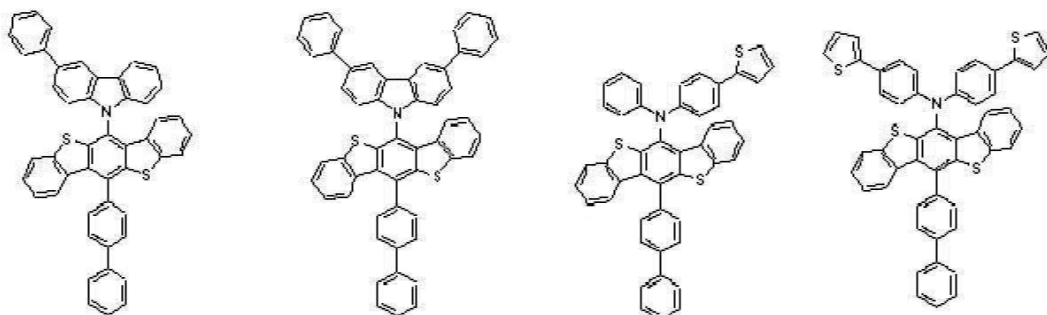
[화학식 A-77] [화학식 A-78] [화학식 A-79] [화학식 A-80]



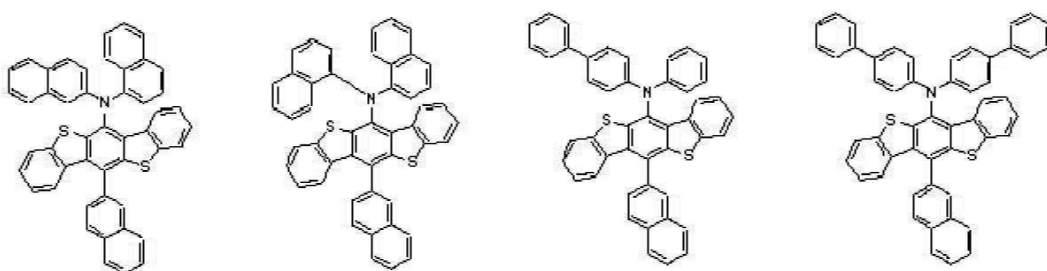
[화학식 A-81] [화학식 A-82] [화학식 A-83] [화학식 A-84]



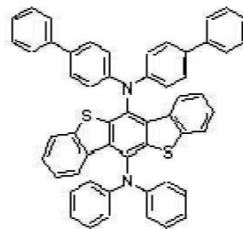
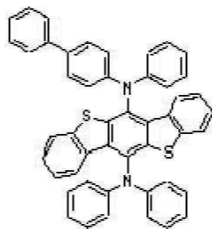
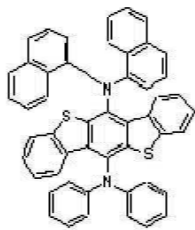
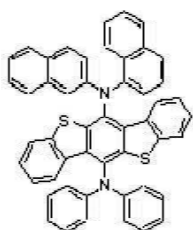
[화학식 A-85] [화학식 A-86] [화학식 A-87] [화학식 A-88]



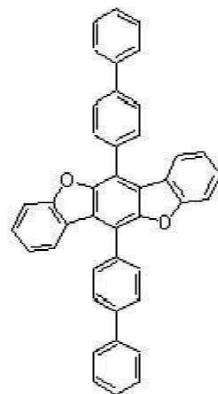
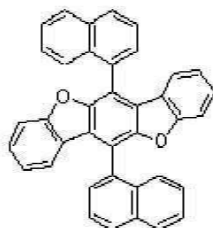
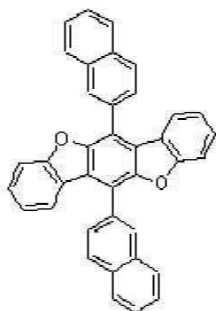
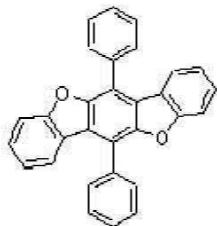
[화학식 A-89] [화학식 A-90] [화학식 A-91] [화학식 A-92]



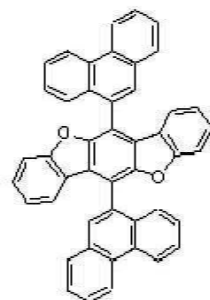
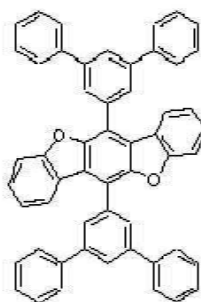
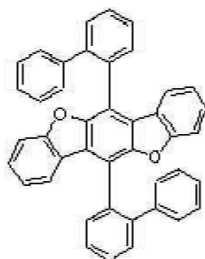
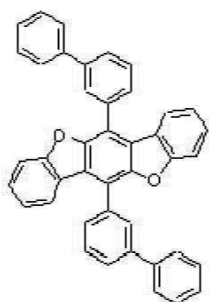
[화학식 A-93] [화학식 A-94] [화학식 A-95] [화학식 A-96]



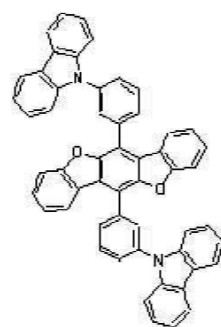
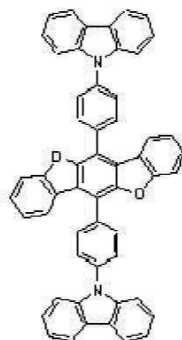
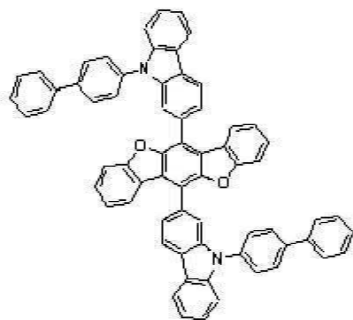
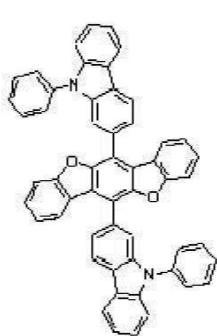
[화학식 A-97] [화학식 A-98] [화학식 A-99] [화학식 A-100]



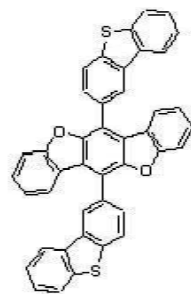
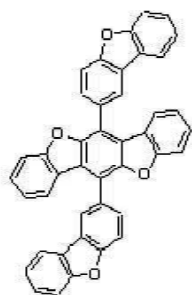
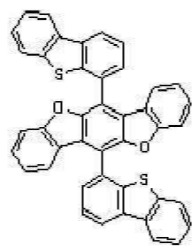
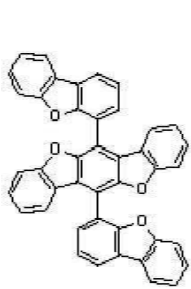
[화학식 A-101] [화학식 A-102] [화학식 A-103] [화학식 A-104]



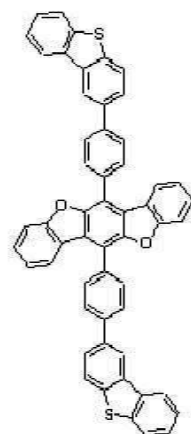
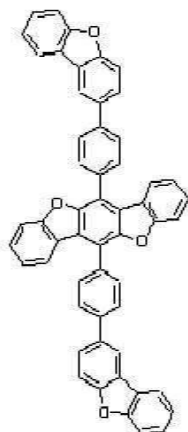
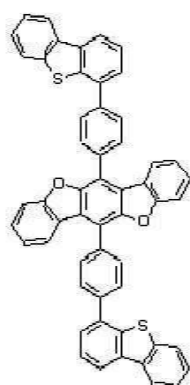
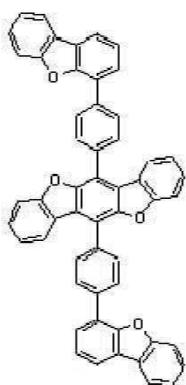
[화학식 A-105] [화학식 A-106] [화학식 A-107] [화학식 A-108]



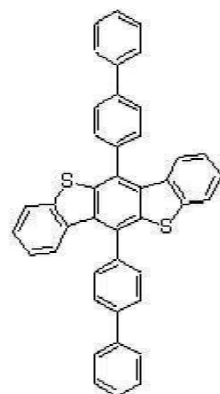
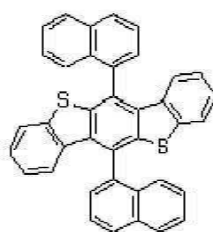
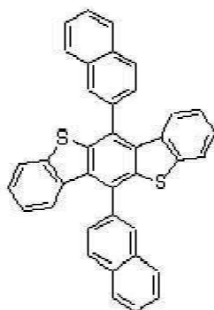
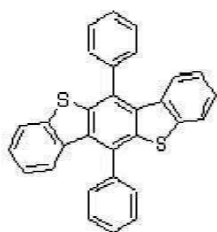
[화학식 A-109] [화학식 A-110] [화학식 A-111] [화학식 A-112]



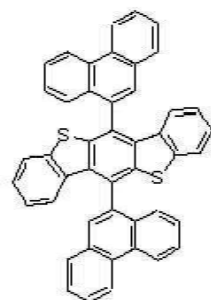
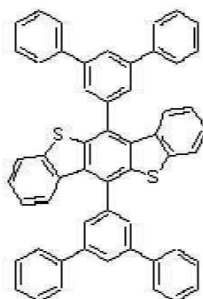
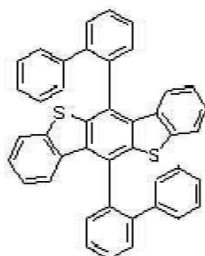
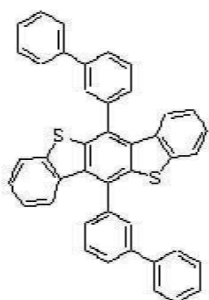
[화학식 A-113] [화학식 A-114] [화학식 A-115] [화학식 A-116]



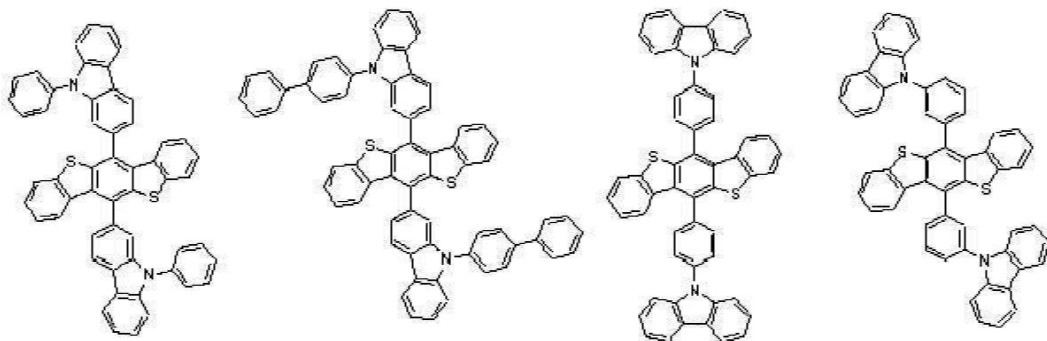
[화학식 A-117] [화학식 A-118] [화학식 A-119] [화학식 A-120]



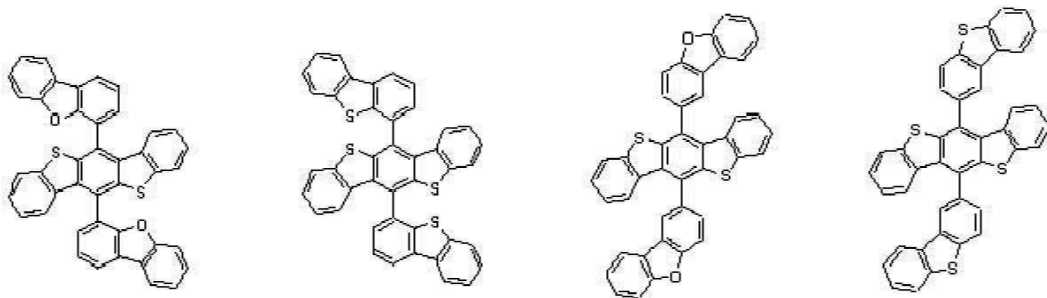
[화학식 A-121] [화학식 A-122] [화학식 A-123] [화학식 A-124]



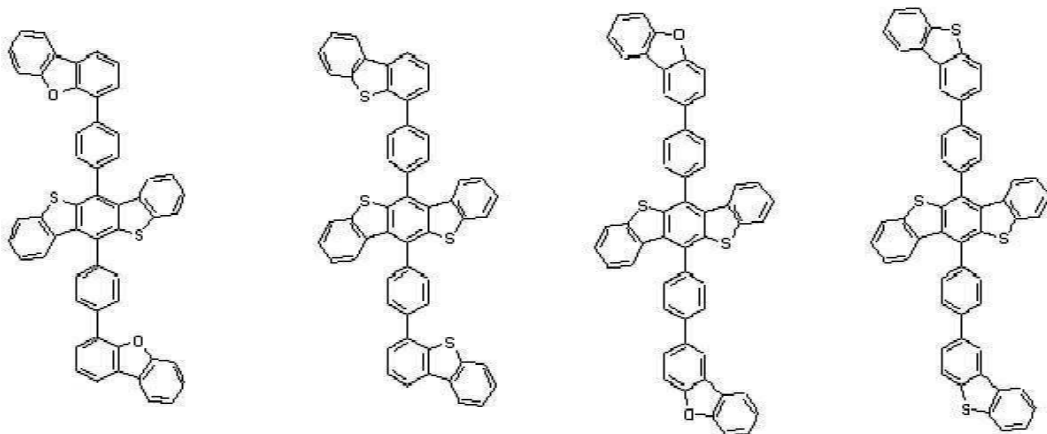
[화학식 A-125] [화학식 A-126] [화학식 A-127] [화학식 A-128]



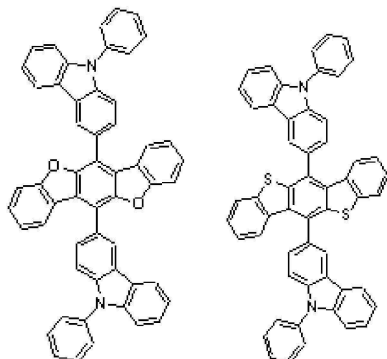
[화학식 A-129] [화학식 A-130] [화학식 A-131] [화학식 A-132]



[화학식 A-133] [화학식 A-134] [화학식 A-135] [화학식 A-136]



[화학식 A-137] [화학식 A-138]

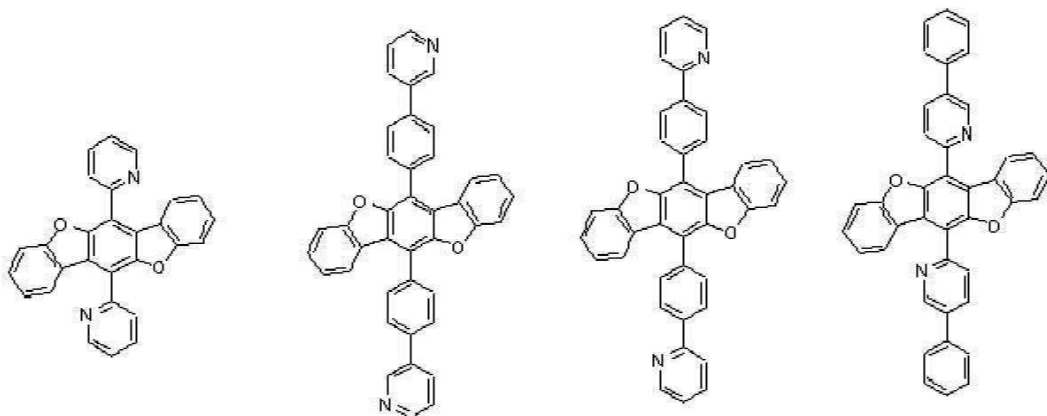


청구항 10

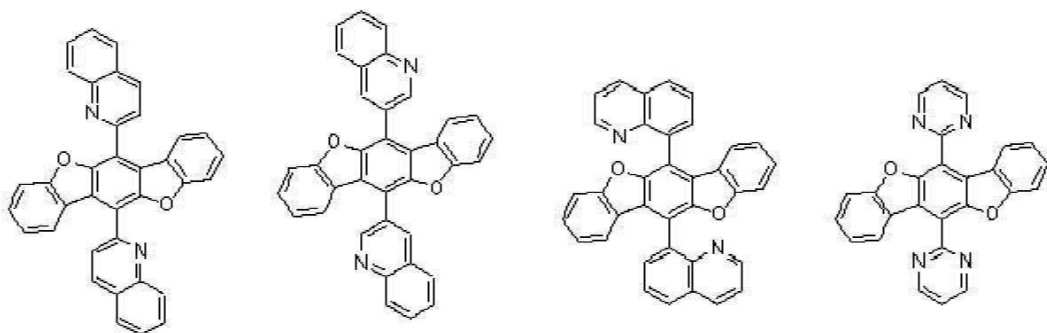
제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 B-1 내지 B-24 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기광전자소자용 화합물.

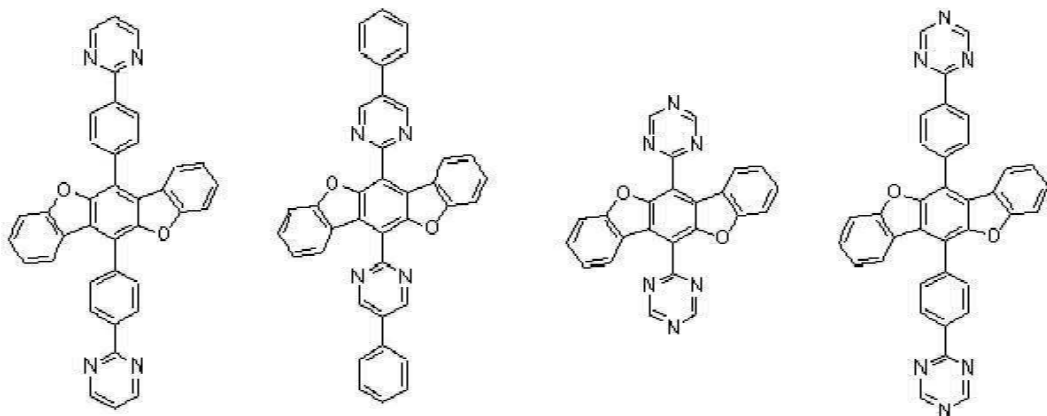
[화학식 B-1] [화학식 B-2] [화학식 B-3] [화학식 B-4]



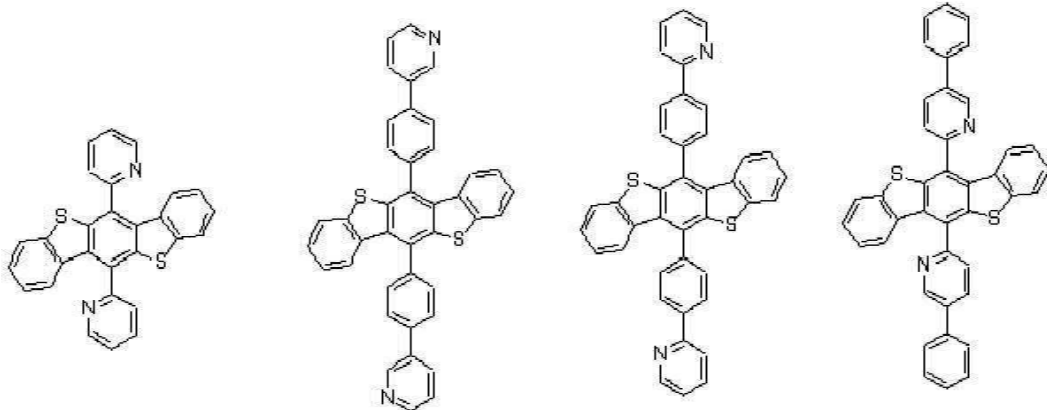
[화학식 B-5] [화학식 B-6] [화학식 B-7] [화학식 B-8]



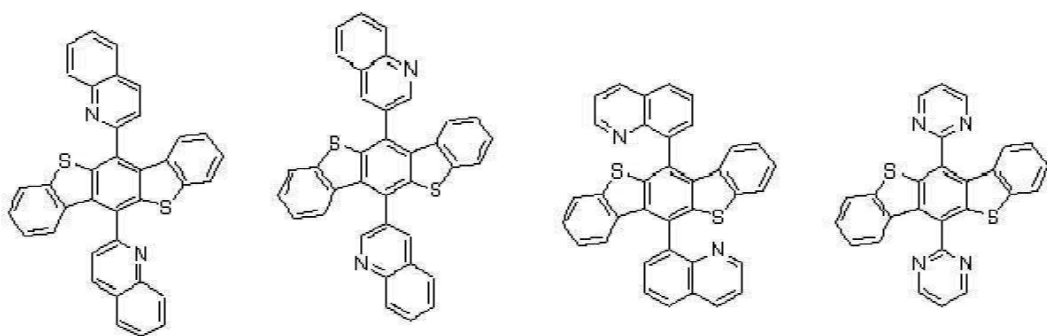
[화학식 B-9] [화학식 B-10] [화학식 B-11] [화학식 B-12]



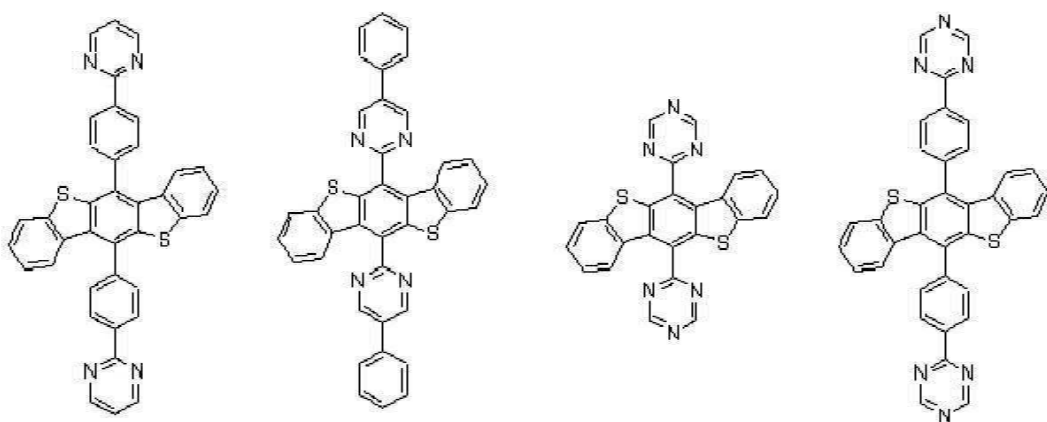
[화학식 B-13] [화학식 B-14] [화학식 B-15] [화학식 B-16]



[화학식 B-17] [화학식 B-18] [화학식 B-19] [화학식 B-20]



[화학식 B-21] [화학식 B-22] [화학식 B-23] [화학식 B-24]



청구항 11

제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 3중항 여기에너지(T1) 2.0eV 이상인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자는, 유기광전소자, 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기 감광체 드럼 및 유기메모리소자로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 13

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서,

상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 상기 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 유기박막층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기발광소자.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 포함되는 것인 유기발광소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 인광 또는 형광 호스트 재료로서 사용되는 것인 유기발광소자.

청구항 17

제13항의 유기발광소자를 포함하는 표시장치.

명세서

기술분야

[0001] 수명, 효율, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 유기광전자소자를 제공할 수 있는 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기광전자소자(organic optoelectronic device)라 함은 정공 또는 전자를 이용한 전극과 유기물 사이에서의 전하 교류를 필요로 하는 소자를 의미한다.

[0003] 유기광전자소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exciton)이 형성되고 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자소자이다.

[0004] 둘째는 2 개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 정공 또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 동작하는 형태의 전자소자이다.

[0005] 유기광전자소자의 예로는 유기광전소자, 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체 드럼(organic photoconductor drum), 유기트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 한다.

- [0006] 특히, 유기발광소자(organic light emitting diode, OLED)는 최근 평판 디스플레이(flat panel display)의 수요가 증가함에 따라 주목받고 있다. 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다.
- [0007] 이러한 유기발광소자는 유기발광재료에 전류를 가하여 전기에너지를 빛으로 전환시키는 소자로서 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 기능성 유기물 층이 삽입된 구조로 이루어져 있다. 여기서 유기물층은 유기발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.
- [0008] 이러한 유기발광소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공(hole)이, 음극에서는 전자(electron)가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만나 재결합(recombination)에 의해 에너지가 높은 여기자를 형성하게 된다. 이때 형성된 여기자가 다시 바닥상태(ground state)로 이동하면서 특정한 파장을 갖는 빛이 발생하게 된다.
- [0009] 최근에는, 형광 발광물질뿐 아니라 인광 발광물질도 유기발광소자의 발광물질로 사용될 수 있음이 알려졌으며, 이러한 인광 발광은 바닥상태(ground state)에서 여기상태(excited state)로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항 여기자가 삼중항 여기자로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메카니즘으로 이루어진다.
- [0010] 상기한 바와 같이 유기발광소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.
- [0011] 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.
- [0012] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율과 안정성을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.
- [0013] 유기발광소자가 전술한 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 발광 재료 중 호스트 및/또는 도판트 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하며, 아직까지 안정하고 효율적인 유기발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다. 이와 같은 재료 개발의 필요성은 전술한 다른 유기광전자소자에서도 마찬가지이다.
- [0014] 또한, 저분자 유기발광소자는 진공 증착법에 의해 박막의 형태로 소자를 제조하므로 효율 및 수명성능이 좋으며, 고분자 유기 발광 소자는 잉크젯(Inkjet) 또는 스핀코팅(spin coating)법을 사용하여 초기 투자비가 적고 대면적화가 유리한 장점이 있다.
- [0015] 저분자 유기발광소자 및 고분자 유기발광소자는 모두 자체발광, 고속응답, 광시야각, 초박형, 고화질, 내구성, 넓은 구동온도범위 등의 장점을 가지고 있어 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있다. 특히 기존의 LCD(liquid crystal display)와 비교하여 자체발광형으로서 어두운 곳이나 외부의 빛이 들어와도 시안성이 좋으며, 백라이트가 필요 없어 LCD의 1/3수준으로 두께 및 무게를 줄일 수 있다.
- [0016] 또한, 응답속도가 LCD에 비해 1000배 이상 빠른 마이크로 초 단위여서 잔상이 없는 완벽한 동영상 구현할 수 있다. 따라서, 최근 본격적인 멀티미디어 시대에 맞춰 최적의 디스플레이로 각광받을 것으로 기대되며, 이러한 장점을 바탕으로 1980년대 후반 최초 개발 이후 효율 80배, 수명 100배 이상에 이르는 급격한 기술발전을 이루어 왔고, 최근에는 40인치 유기발광소자 패널이 발표되는 등 대형화가 급속히 진행되고 있다.
- [0017] 대형화를 위해서는 발광 효율의 증대 및 소자의 수명 향상이 수반되어야 한다. 이때, 소자의 발광 효율은 발광층 내의 정공과 전자의 결합이 원활히 이루어져야 한다. 그러나, 일반적으로 유기물의 전자 이동도는 정공 이동도에 비해 느리므로, 발광층 내의 정공과 전자의 결합이 효율적으로 이루어지기 위해서는, 효율적인 전자 수송층을 사용하여 음극으로부터의 전자 주입 및 이동도를 높이는 동시에, 정공의 이동을 차단할 수 있어야 한다.
- [0018] 또한, 수명 향상을 위해서는 소자의 구동시 발생하는 줄열(Joule heat)로 인해 재료가 결정화되는 것을 방지하여야 한다. 따라서, 전자의 주입 및 이동성이 우수하며, 전기화학적 안정성이 높은 유기 화합물에 대한 개발이 필요하다.

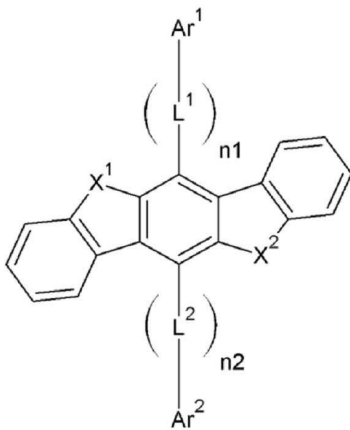
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 정공 주입 및 수송 역할 또는 전자 주입 및 수송역할을 할 수 있고, 적절한 도펀트와 함께 발광 호스트로서의 역할을 할 수 있는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.
- [0020] 수명, 효율, 구동전압, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 유기발광소자 및 이를 포함하는 표시장치를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

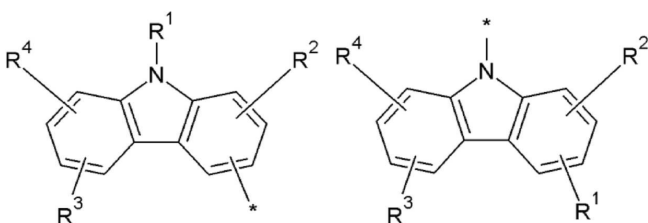
- [0021] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.
- [0022] [화학식 1]



- [0023]
- [0024] 상기 화학식 1에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$ 또는 $-S(O)_2-$ 이고, L^1 및 L^2 은 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기이고, $n1$ 및 $n2$ 은 독립적으로 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이고, Ar^1 및 Ar^2 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기이다.
- [0025] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기일 수 있다.

- [0026] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3일 수 있다.

- [0027] [화학식 2] [화학식 3]

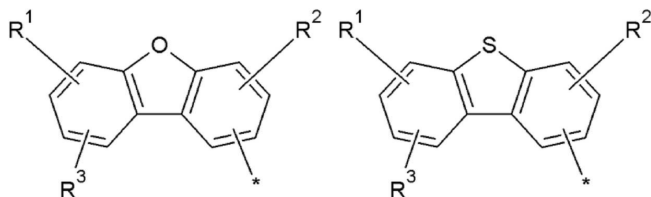


- [0028]
- [0029] 상기 화학식 2 및 3에서, R^1 내지 R^3 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환

또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, *는 상기 화학식 1의 L¹ 또는 L²에 결합하는 위치를 나타낸다.

[0030] 상기 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 하기 화학식 4 또는 5일 수 있다.

[0031] [화학식 4] [화학식 5]

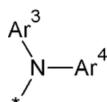


[0032]

[0033] 상기 화학식 4 및 5에서, R¹ 내지 R³는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, *는 상기 화학식 1의 L¹ 또는 L²에 결합하는 위치를 나타낸다.

[0034] 상기 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 하기 화학식 6일 수 있다.

[0035] [화학식 6]



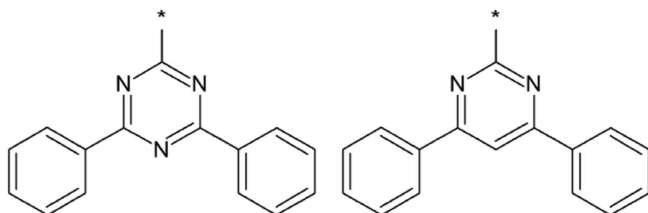
[0036]

[0037] 상기 화학식 6에서, Ar³ 및 Ar⁴는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, *는 상기 화학식 1의 L¹ 또는 L²에 결합하는 위치를 나타낸다.

[0038] 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 테트라졸릴기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사다리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 싸이아트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤조트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 피리다지닐기, 치환 또는 비치환된 퓨리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 프탈라지닐기, 치환 또는 비치환된 나프피리디닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페난트롤리닐기, 치환 또는 비치환된 페나지닐기 또는 이들의 조합일 수 있다.

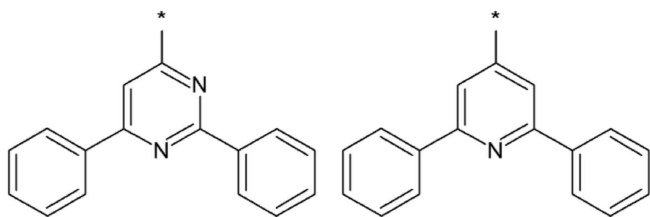
[0039] 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 하기 화학식 7 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 치환기일 수 있다.

[0040] [화학식 7] [화학식 8]



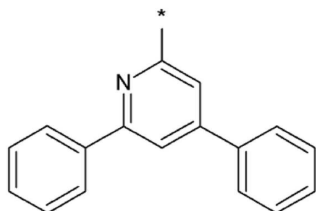
[0041]

[0042] [화학식 9] [화학식 10]



[0043]

[0044] [화학식 11]

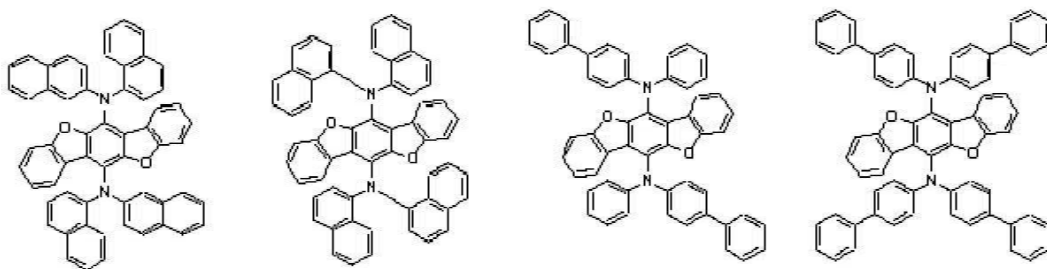


[0045]

[0046] 상기 Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리스에닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페틸레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜일기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는 이들의 조합일 수 있다.

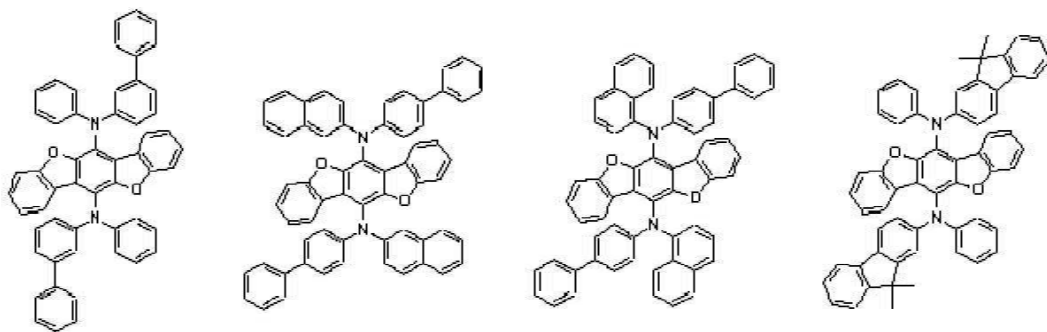
[0047] 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 A-1 내지 A-138 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0048] [화학식 A-1] [화학식 A-2] [화학식 A-3] [화학식 A-4]



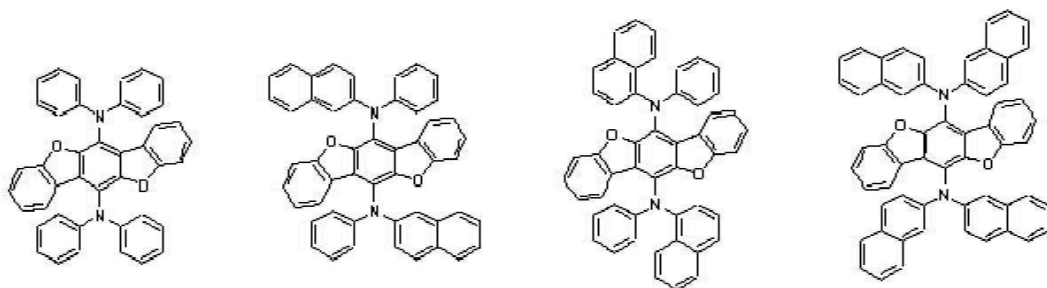
[0049]

[0050] [화학식 A-5] [화학식 A-6] [화학식 A-7] [화학식 A-8]



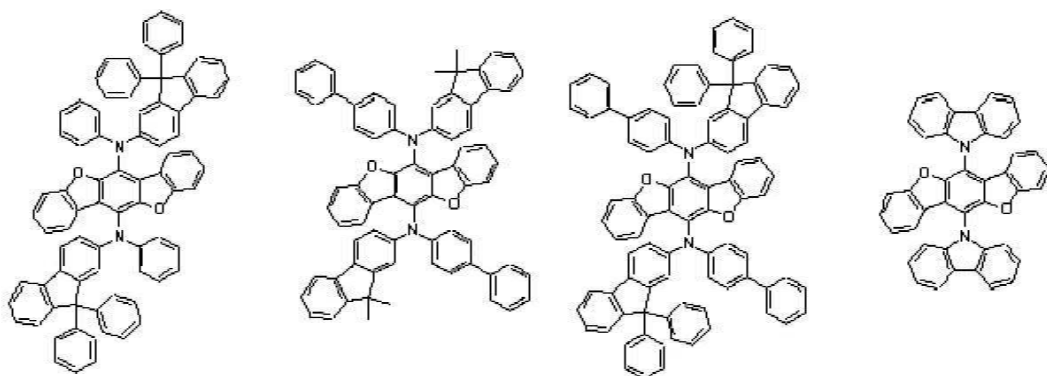
[0051]

[0052] [화학식 A-9] [화학식 A-10] [화학식 A-11] [화학식 A-12]



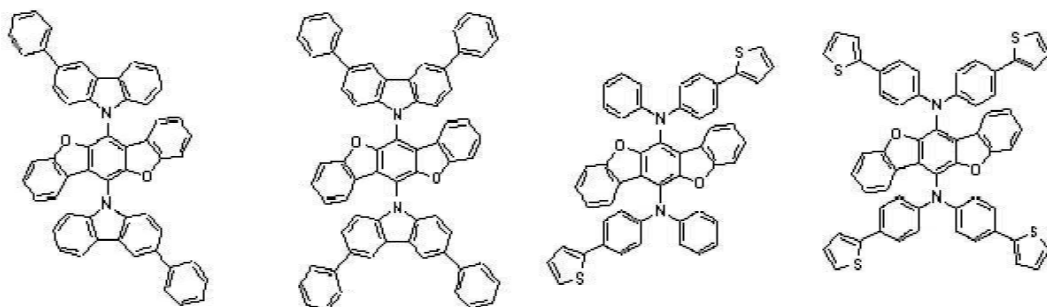
[0053]

[0054] [화학식 A-13] [화학식 A-14] [화학식 A-15] [화학식 A-16]



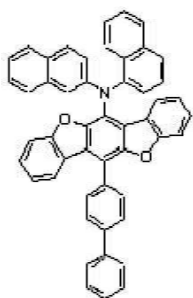
[0055]

[0056] [화학식 A-17] [화학식 A-18] [화학식 A-19] [화학식 A-20]

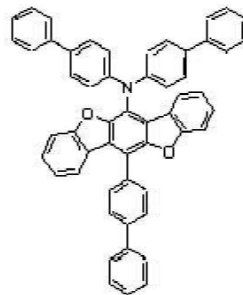
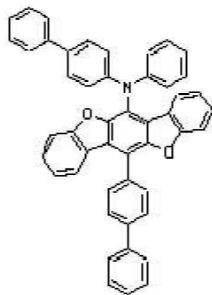
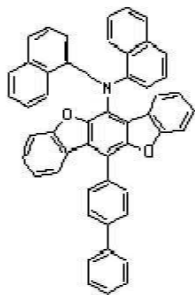


[0057]

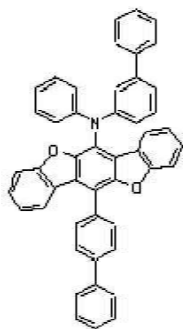
[0058] [화학식 A-21] [화학식 A-22] [화학식 A-23] [화학식 A-24]



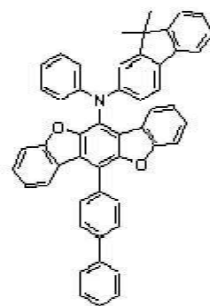
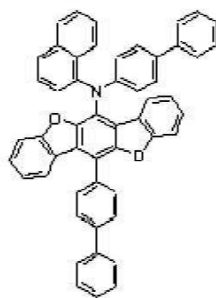
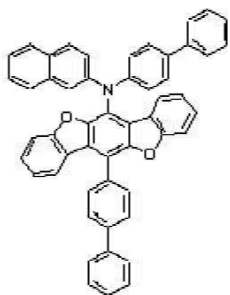
[0059]



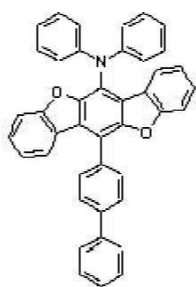
[0060] [화학식 A-25] [화학식 A-26] [화학식 A-27] [화학식 A-28]



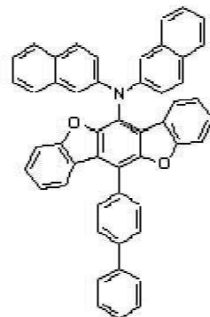
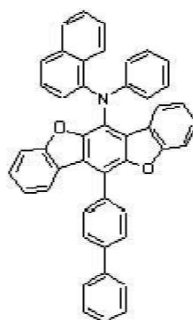
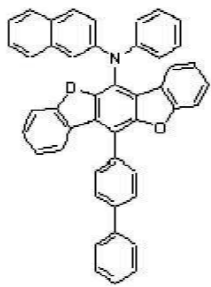
[0061]



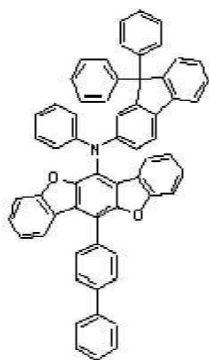
[0062] [화학식 A-29] [화학식 A-30] [화학식 A-31] [화학식 A-32]



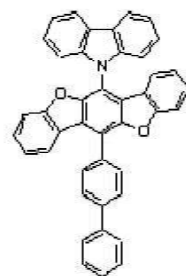
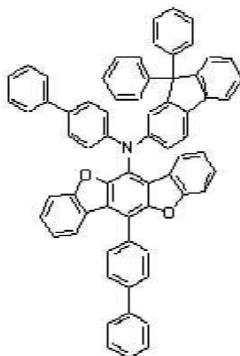
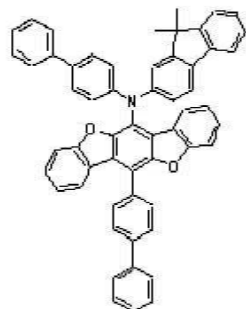
[0063]



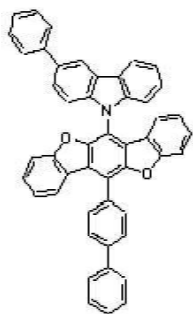
[0064] [화학식 A-33] [화학식 A-34] [화학식 A-35] [화학식 A-36]



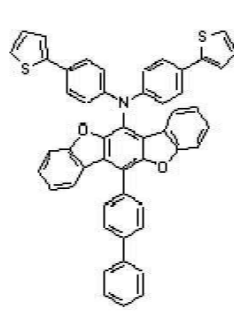
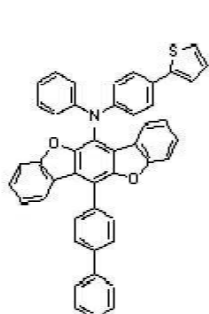
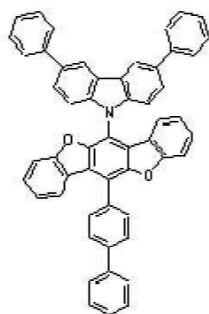
[0065]



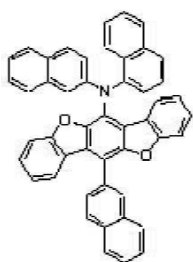
[0066] [화학식 A-37] [화학식 A-38] [화학식 A-39] [화학식 A-40]



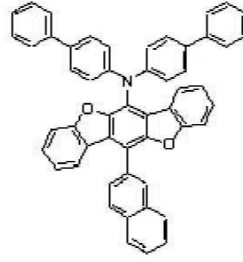
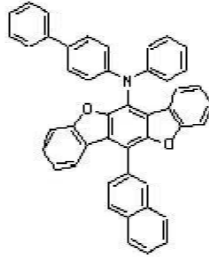
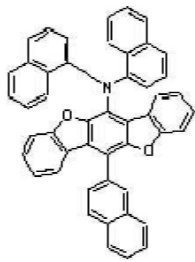
[0067]



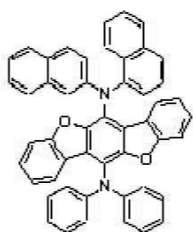
[0068] [화학식 A-41] [화학식 A-42] [화학식 A-43] [화학식 A-44]



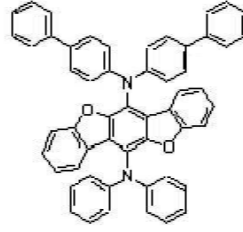
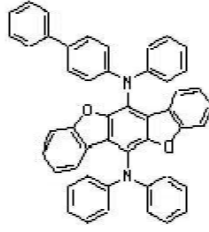
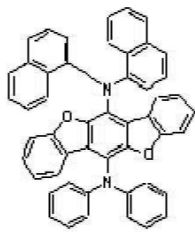
[0069]



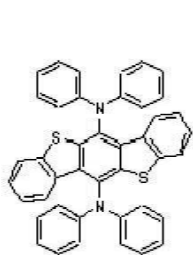
[0070] [화학식 A-45] [화학식 A-46] [화학식 A-47] [화학식 A-48]



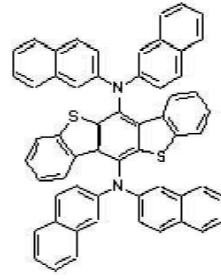
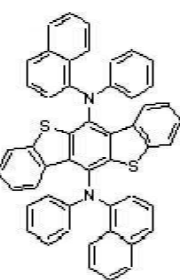
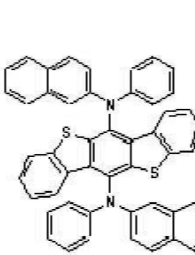
[0071]



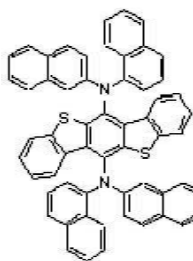
[0072] [화학식 A-49] [화학식 A-50] [화학식 A-51] [화학식 A-52]



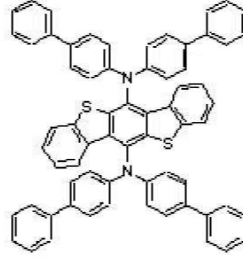
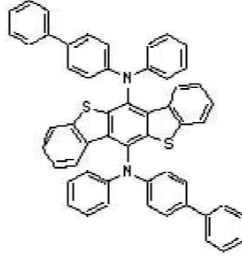
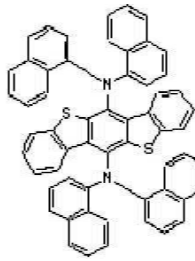
[0073]



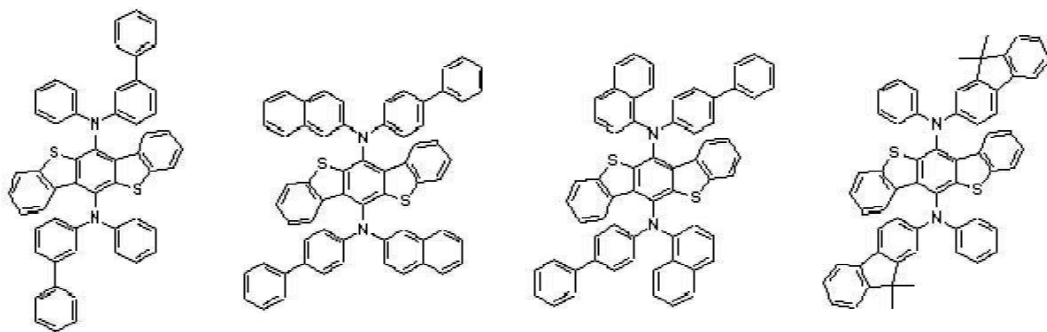
[0074] [화학식 A-53] [화학식 A-54] [화학식 A-55] [화학식 A-56]



[0075]

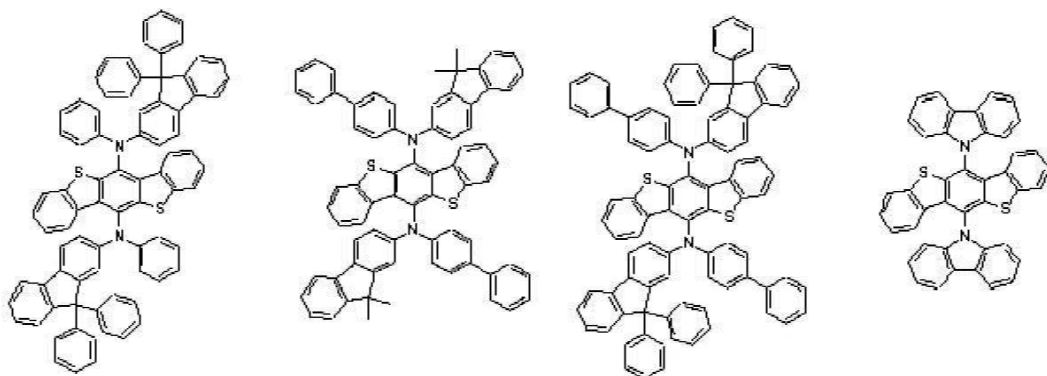


[0076] [화학식 A-57] [화학식 A-58] [화학식 A-59] [화학식 A-60]



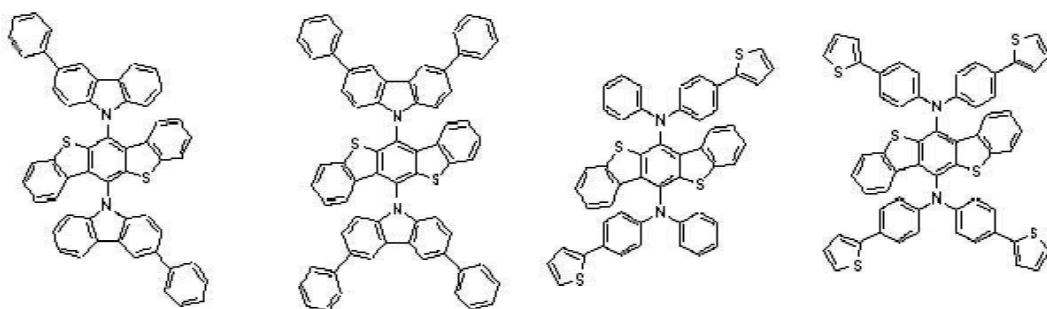
[0077]

[0078] [화학식 A-61] [화학식 A-62] [화학식 A-63] [화학식 A-64]



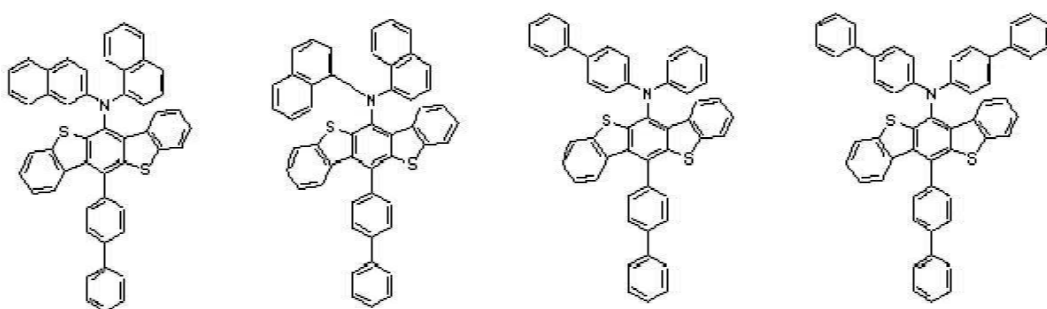
[0079]

[0080] [화학식 A-65] [화학식 A-66] [화학식 A-67] [화학식 A-68]



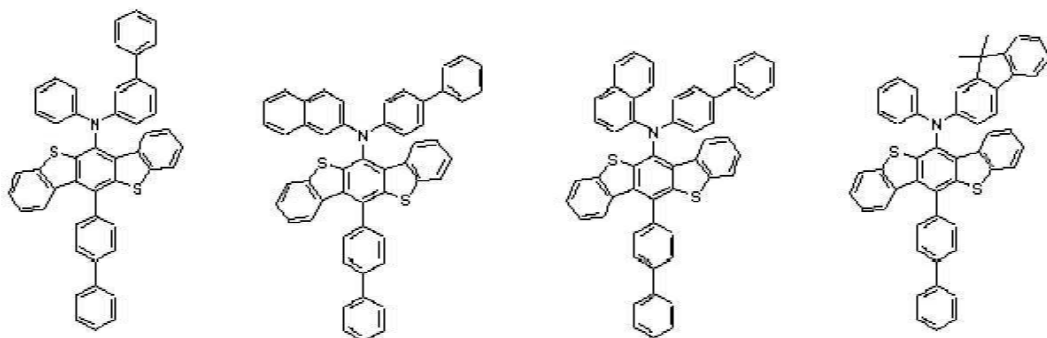
[0081]

[0082] [화학식 A-69] [화학식 A-70] [화학식 A-71] [화학식 A-72]



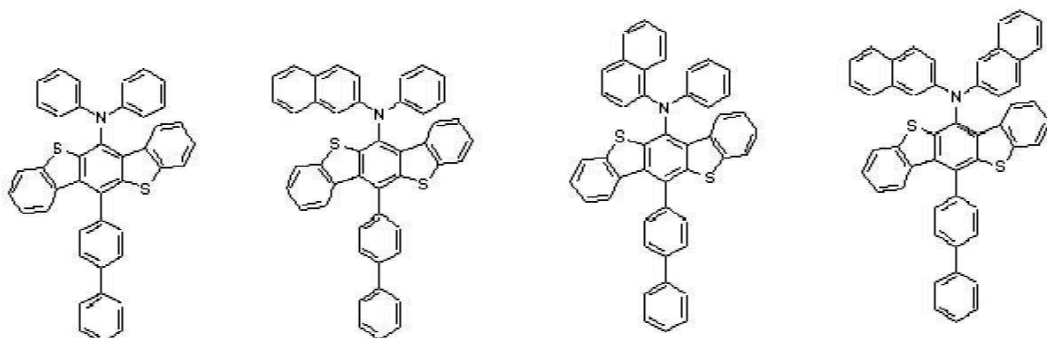
[0083]

[0084] [화학식 A-73] [화학식 A-74] [화학식 A-75] [화학식 A-76]



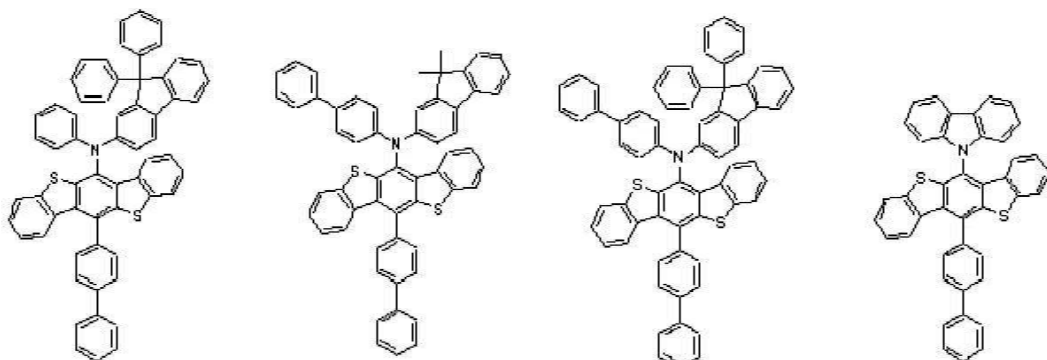
[0085]

[0086] [화학식 A-77] [화학식 A-78] [화학식 A-79] [화학식 A-80]



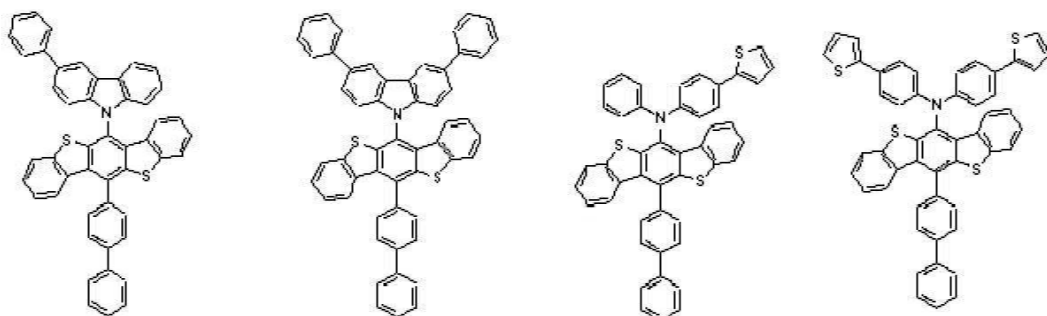
[0087]

[0088] [화학식 A-81] [화학식 A-82] [화학식 A-83] [화학식 A-84]



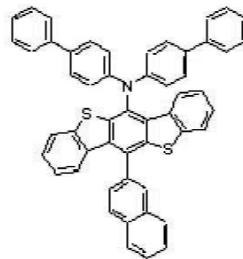
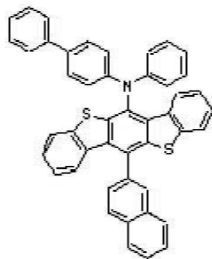
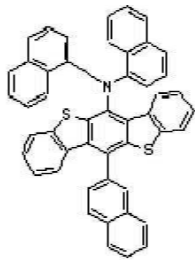
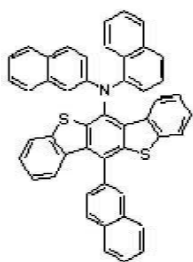
[0089]

[0090] [화학식 A-85] [화학식 A-86] [화학식 A-87] [화학식 A-88]



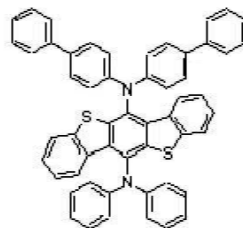
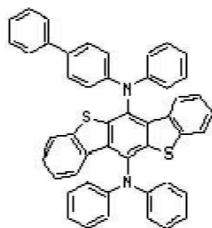
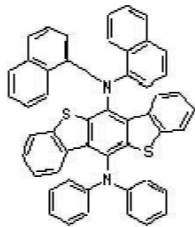
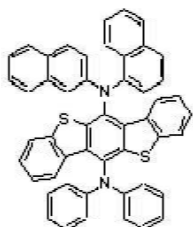
[0091]

[0092] [화학식 A-89] [화학식 A-90] [화학식 A-91] [화학식 A-92]



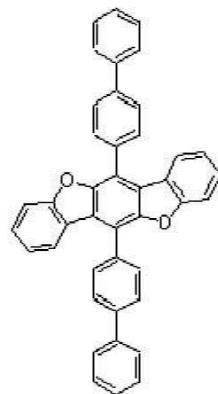
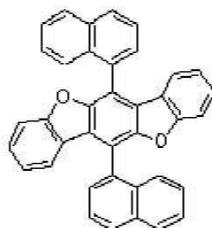
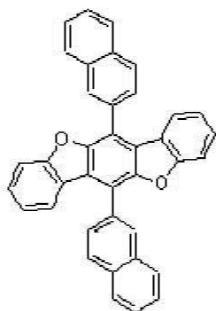
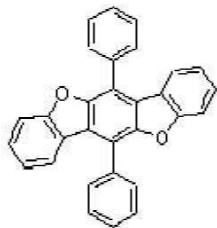
[0093]

[0094] [화학식 A-93] [화학식 A-94] [화학식 A-95] [화학식 A-96]



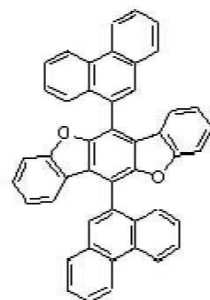
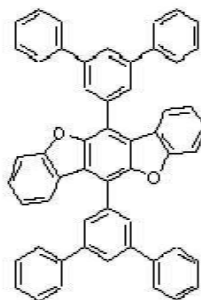
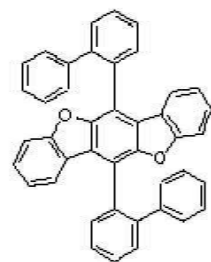
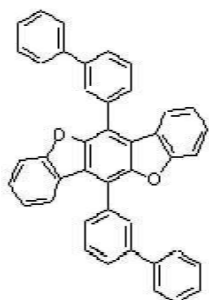
[0095]

[0096] [화학식 A-97] [화학식 A-98] [화학식 A-99] [화학식 A-100]



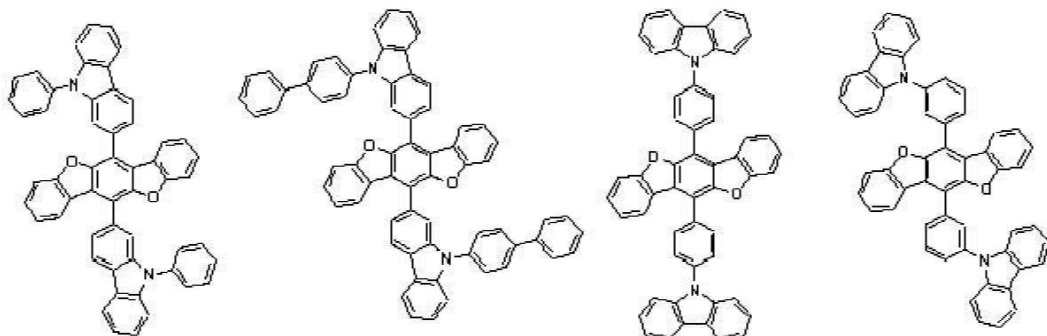
[0097]

[0098] [화학식 A-101] [화학식 A-102] [화학식 A-103] [화학식 A-104]



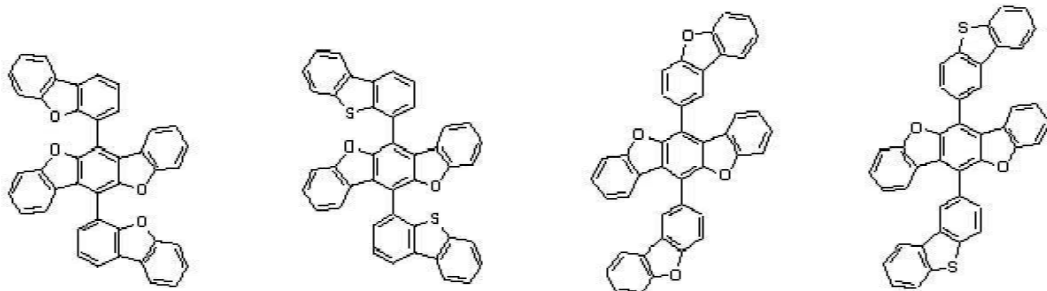
[0099]

[0100] [화학식 A-105] [화학식 A-106] [화학식 A-107] [화학식 A-108]



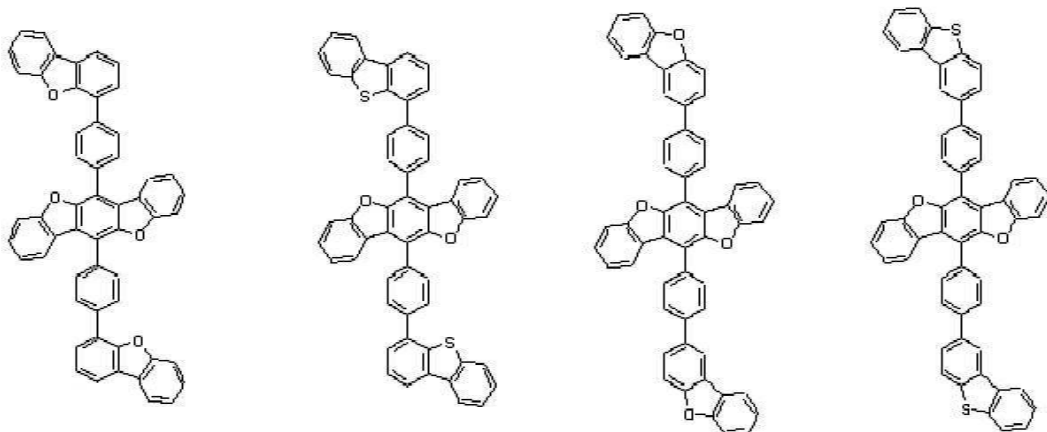
[0101]

[0102] [화학식 A-109] [화학식 A-110] [화학식 A-111] [화학식 A-112]



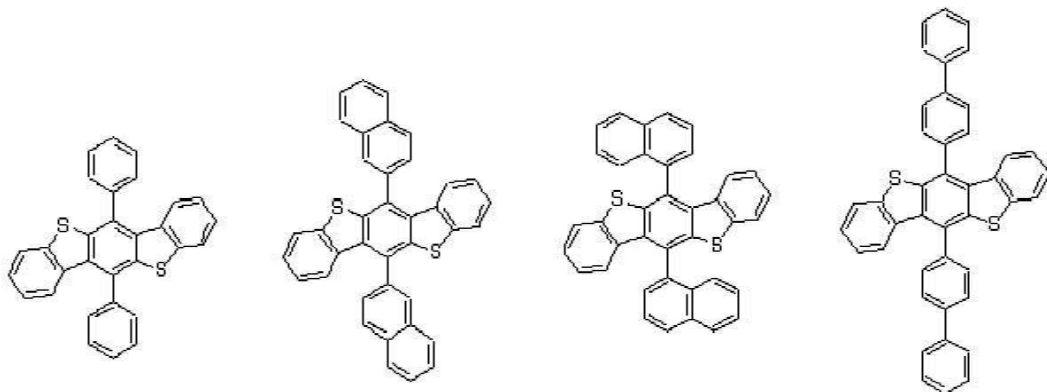
[0103]

[0104] [화학식 A-113] [화학식 A-114] [화학식 A-115] [화학식 A-116]



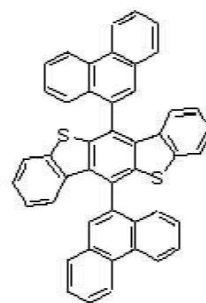
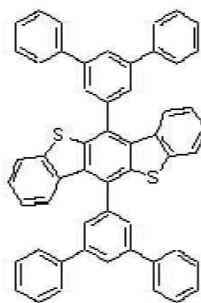
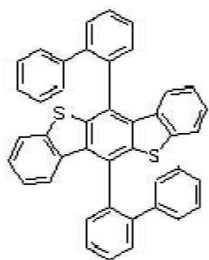
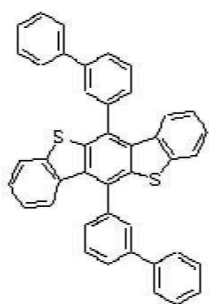
[0105]

[0106] [화학식 A-117] [화학식 A-118] [화학식 A-119] [화학식 A-120]



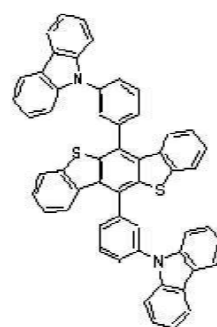
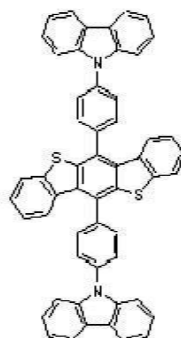
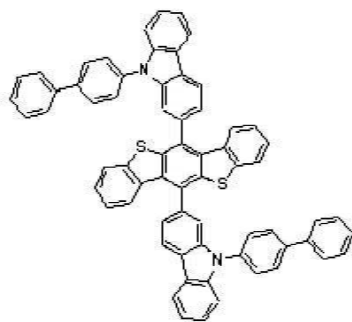
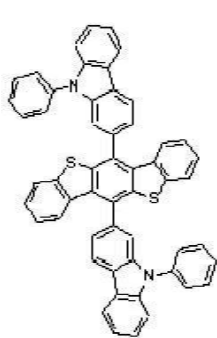
[0107]

[0108] [화학식 A-121] [화학식 A-122] [화학식 A-123] [화학식 A-124]



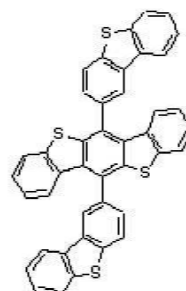
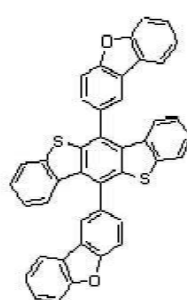
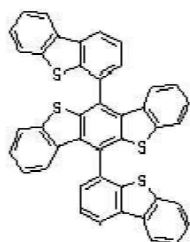
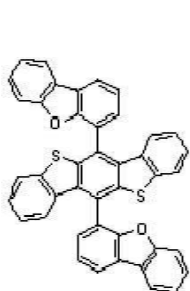
[0109]

[0110] [화학식 A-125] [화학식 A-126] [화학식 A-127] [화학식 A-128]



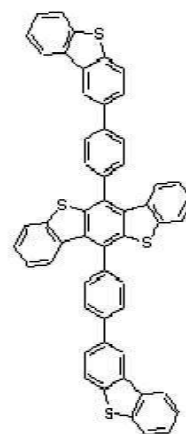
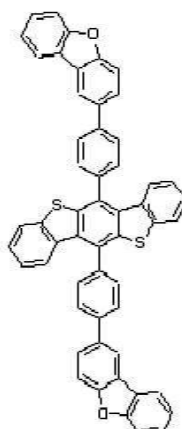
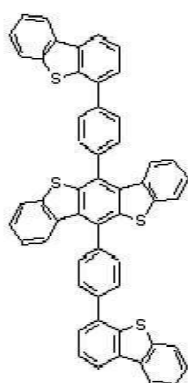
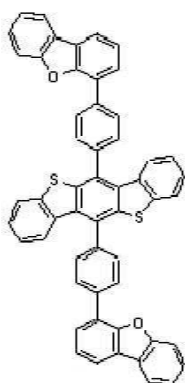
[0111]

[0112] [화학식 A-129] [화학식 A-130] [화학식 A-131] [화학식 A-132]



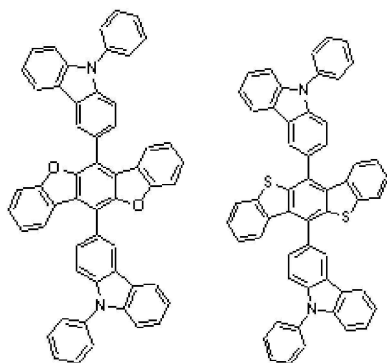
[0113]

[0114] [화학식 A-133] [화학식 A-134] [화학식 A-135] [화학식 A-136]



[0115]

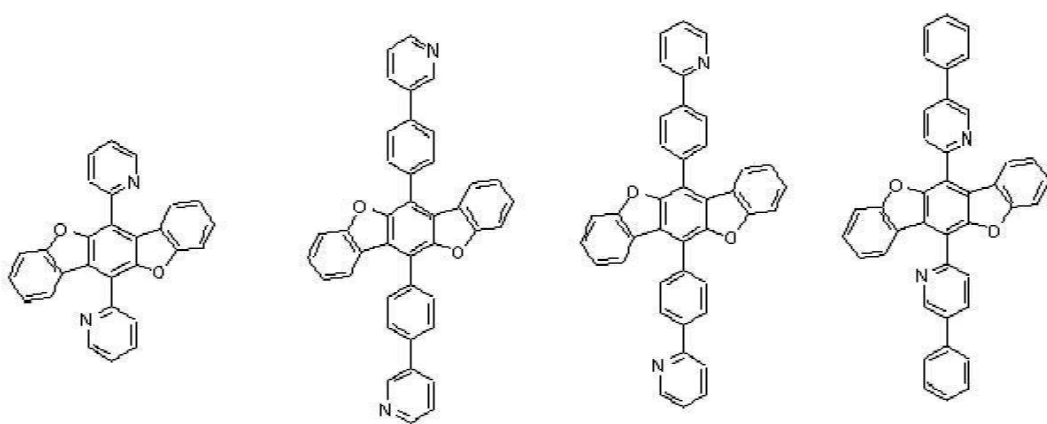
[0116] [화학식 A-137] [화학식 A-138]



[0117]

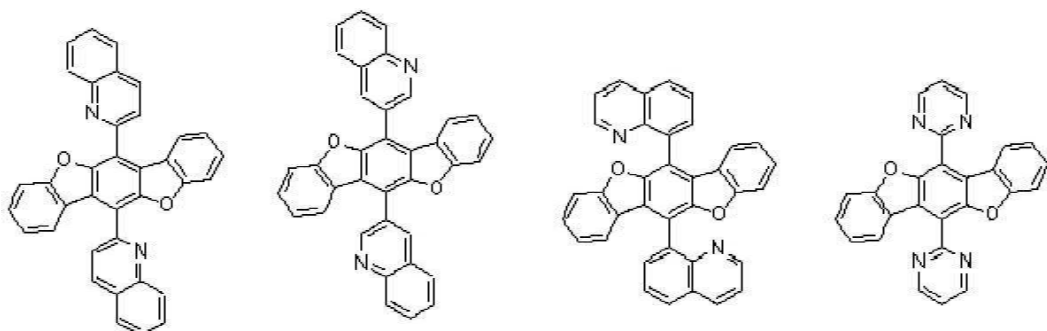
[0118] 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 B-1 내지 B-24중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0119] [화학식 B-1] [화학식 B-2] [화학식 B-3] [화학식 B-4]



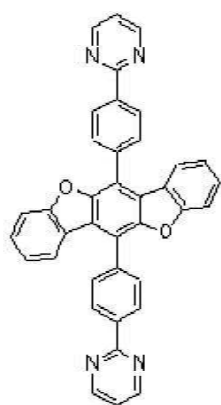
[0120]

[0121] [화학식 B-5] [화학식 B-6] [화학식 B-7] [화학식 B-8]

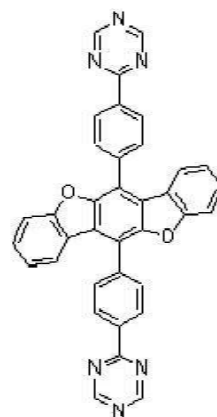
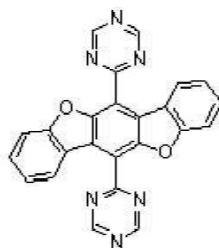
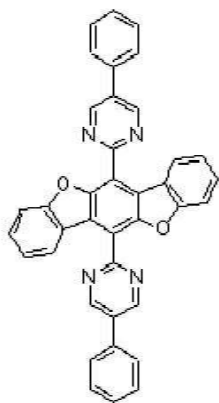


[0122]

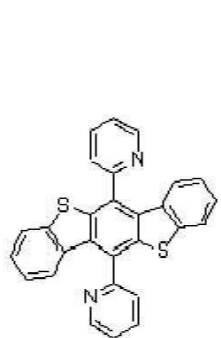
[0123] [화학식 B-9] [화학식 B-10] [화학식 B-11] [화학식 B-12]



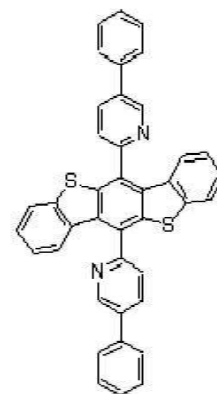
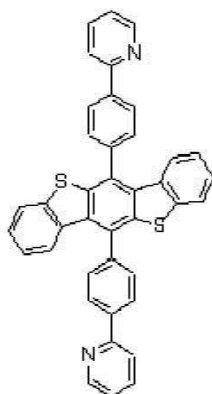
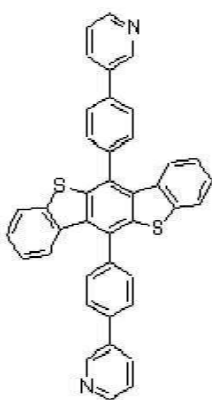
[0124]



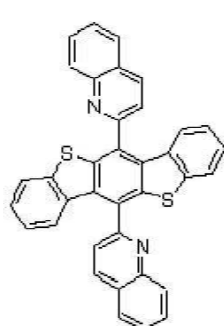
[0125] [화학식 B-13] [화학식 B-14] [화학식 B-15] [화학식 B-16]



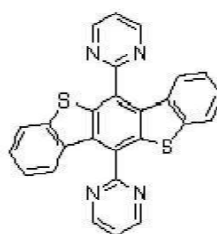
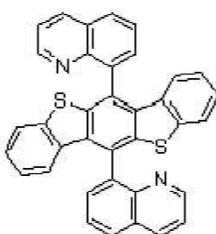
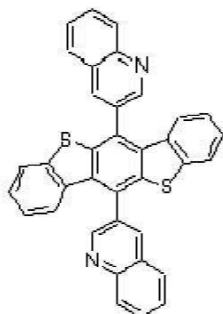
[0126]



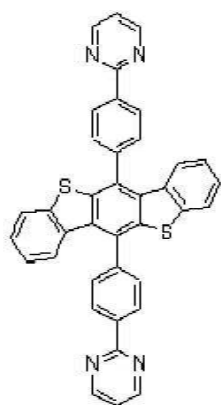
[0127] [화학식 B-17] [화학식 B-18] [화학식 B-19] [화학식 B-20]



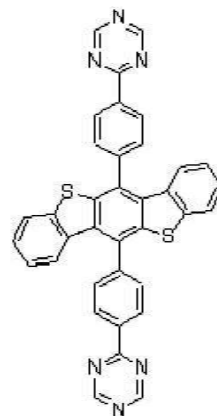
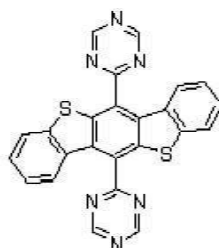
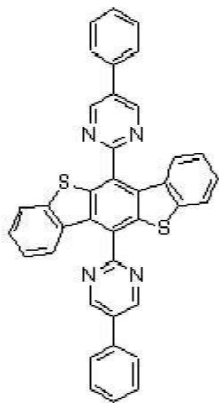
[0128]



[0129] [화학식 B-21] [화학식 B-22] [화학식 B-23] [화학식 B-24]



[0130]



- [0131] 상기 유기광전자소자용 화합물은 3중항 여기에너지(T1) 2.0eV 이상일 수 있다.
- [0132] 상기 유기광전자소자는, 유기광전소자, 유기발광소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기 감광체 드럼 및 유기메모리소자로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0133] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 전술한 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자를 제공한다.
- [0134] 상기 유기박막층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0135] 상기 유기광전자소자용 화합물은 정공수송층 또는 정공주입층 내에 포함될 수 있다.
- [0136] 상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 포함될 수 있다.
- [0137] 상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 인광 또는 형광 호스트 재료로서 사용될 수 있다.
- [0138] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0139] 높은 정공 또는 전자 수송성, 막 안정성 열적 안정성 및 높은 3중항 여기에너지를 가지는 화합물을 제공할 수 있다.
- [0140] 이러한 화합물은 발광층의 정공 주입/수송 재료, 호스트 재료, 또는 전자 주입/수송 재료로 이용될 수 있다. 이를 이용한 유기광전자소자는 우수한 전기화학적 및 열적 안정성을 가지게 되어 수명 특성이 우수하고, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

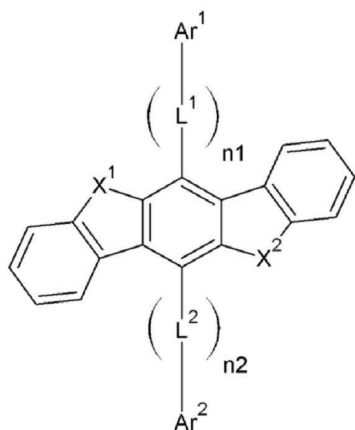
- [0141] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 이용하여 제조될 수 있는 유기발광소자에 대한 다양한 구현예들을 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0142] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0143] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [0144] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다.
- [0145] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0146] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

- [0147] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.
- [0148] "알케닐렌(alkenylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐렌(alkynylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [0149] 알킬기는 C1 내지 C20인 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.
- [0150] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0151] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [0152] "방향족기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.
- [0153] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0154] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3 개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.
- [0155] 본 명세서에서 카바졸계 유도체라함은 치환 또는 비치환된 카바졸릴기의 질소원자가 질소가 아닌 헤테로 원자로 치환된 구조를 의미한다. 구체적인 예를 들어, 디벤조퓨란(디벤조퓨라닐기), 디벤조티오펜(디벤조티오펜닐기) 등 이다.
- [0156] 본 명세서에서, 정공 특성이란, HOMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 양극에서 형성된 정공의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.
- [0157] 또한 전자 특성이란, LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.
- [0158] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물은 두 개의 카바졸계 유도체가 융합된 코어에 전자 특성을 가지는 치환기 및/또는 정공 특성을 가지는 치환기를 포함할 수 있다.
- [0159] 상기 코어에는 정공 특성을 가지는 치환기 및/또는 전자 특성을 가지는 치환기를 포함하여, 전체 화합물의 HOMO 및 LUMO 레벨을 필요에 따라 적절히 조절할 수 있어, 다양한 에너지 레벨을 가지는 유기광전자소자용 화합물을 제조할 수 있다.
- [0160] 상기 코어 구조는 유기광전자소자의 발광 재료, 정공주입재료 또는 정공수송재료로 이용될 수 있다. 특히 발광 재료에 적합할 수 있다.
- [0161] 또한, 상기 유기광전자소자용 화합물은 코어 부분과 코어 부분에 치환된 치환기에 다양한 또 다른 치환기를 도입함으로써 다양한 에너지 밴드 갭을 갖는 화합물이 될 수 있다.
- [0162] 상기 화합물의 치환기에 따라 적절한 에너지 준위를 가지는 화합물을 유기광전자소자에 사용함으로써, 정공전달 능력 또는 전자전달 능력이 강화되어 효율 및 구동전압 면에서 우수한 효과를 가지고, 전기화학적 및 열적 안정성이 뛰어나 유기광전자소자 구동시 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0163] 이러한 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물일 수 있다.

[0164] [화학식 1]



[0165]

[0166] 상기 화학식 1에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 $-S-$, $-O-$, $-S(O)-$ 또는 $-S(O)_2-$ 이고, L^1 및 L^2 은 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기이고, $n1$ 및 $n2$ 은 독립적으로 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이고, Ar^1 및 Ar^2 은 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기이다.

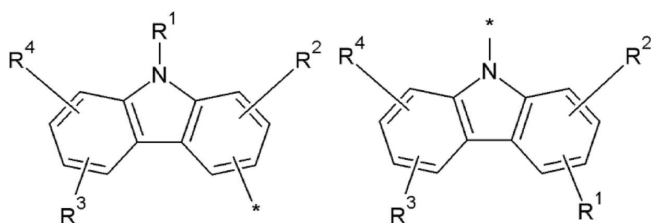
[0167] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기일 수 있다.

[0168] 이러한 치환기로 인해 상기 유기광전자소자용 화합물은 발광, 정공 또는 전자 특성; 막 안정성; 열적 안정성 및 높은 3중항 여기에너지(T1)를 가질 수 있다.

[0169] 또한, 상기 치환기의 조절로 화합물의 구조를 벌크하게 제조할 수 있으며, 이로 인해 결정화도를 낮출 수 있다. 화합물의 결정화도가 낮아지게 되면 소자의 수명이 길어질 수 있다.

[0170] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3일 수 있다.

[0171] [화학식 2] [화학식 3]

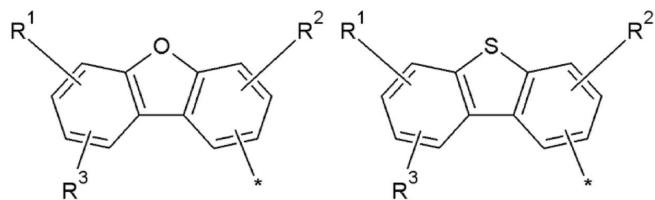


[0172]

[0173] 상기 화학식 2 및 3에서, R^1 내지 R^3 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, *는 상기 화학식 1의 L^1 에 결합하는 위치를 나타낸다.

[0174] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 4 또는 5일 수 있다. 이러한 경우, 화합물의 정공 이동도가 증가될 수 있다.

[0175] [화학식 4] [화학식 5]

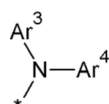


[0176]

[0177] 상기 화학식 4 및 5에서, R^1 내지 R^3 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, *는 상기 화학식 1의 L^1 에 결합하는 위치를 나타낸다.

[0178] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 하기 화학식 6일 수 있다.

[0179] [화학식 6]



[0180]

[0181] 상기 화학식 6에서, Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, *는 상기 화학식 1의 L^1 에 결합하는 위치를 나타낸다.

[0182] 상기 L^1 및 L^2 을 선택적으로 조절하여 화합물 전체의 공액(conjugation) 길이를 결정할 수 있으며, 이로부터 T_g 를 높이고 에너지 레벨을 조절하는 효과를 얻을 수 있다.

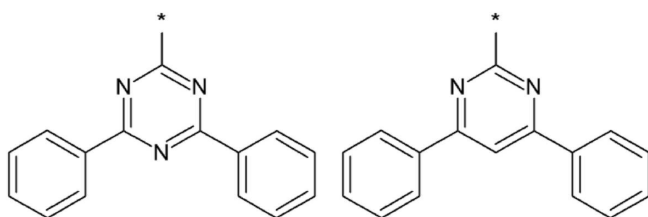
[0183] 상기 L^1 및 L^2 의 구체적인 예로는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기, 치환 또는 비치환된 페난트릴렌기, 치환 또는 비치환된 피레닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 티오펜기, 퓨란기 등이다.

[0184] 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 보다 구체적으로 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 테트라졸릴기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 싸이아트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤조트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 피리다지닐기, 치환 또는 비치환된 퓨리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 프탈라지닐기, 치환 또는 비치환된 나프피리디닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페난트롤리닐기, 치환 또는 비치환된 페나지닐기 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0185] 보다 구체적으로, 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 하기 화학식 7 내지 11 중 어느 하나로 표시되는 치환기일 수 있다.

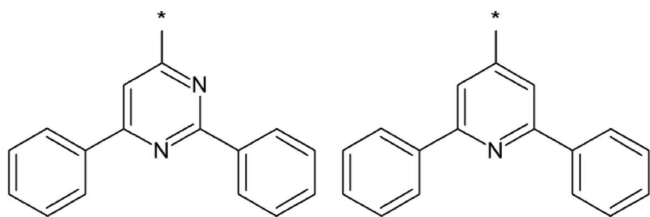
[0186] [화학식 7]

[화학식 8]



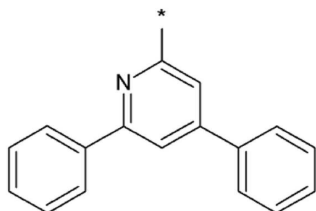
[0187]

[0188] [화학식 9] [화학식 10]



[0189]

[0190] [화학식 11]



[0191]

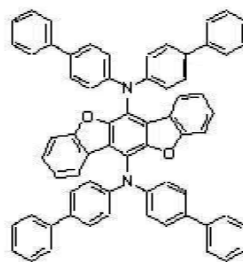
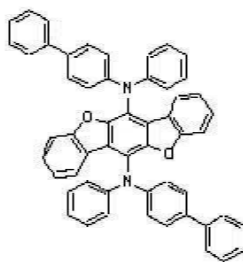
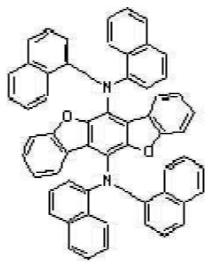
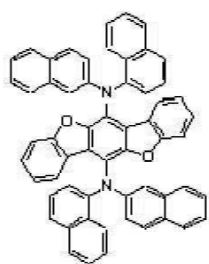
[0192] 보다 구체적으로 상기 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기는 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 페난트레닐기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 스피로-플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 터페닐기, 치환 또는 비치환된 파이레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0193] 보다 구체적으로 정공 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 디벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜릴기, 치환 또는 비치환된 인돌카바졸릴기 등이다.

[0194] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 상기 화학식 6일 수 있으며, 상기 화학식 6에서, Ar^3 및 Ar^4 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리스세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜릴기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜릴기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는 이들의 조합일 수 있다.

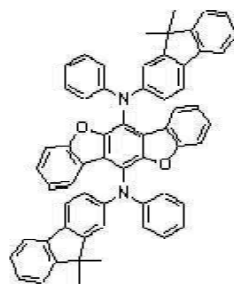
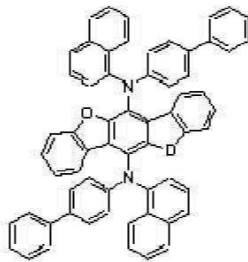
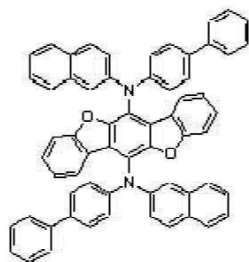
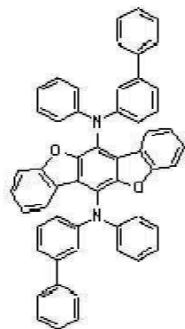
[0195] 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 A-1 내지 A-138중 어느 하나로 표시될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0196] [화학식 A-1] [화학식 A-2] [화학식 A-3] [화학식 A-4]



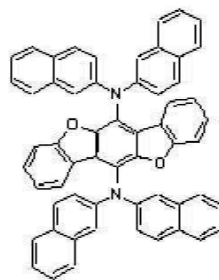
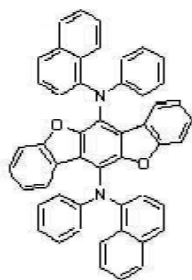
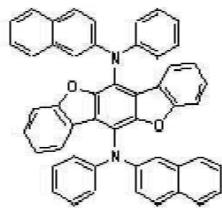
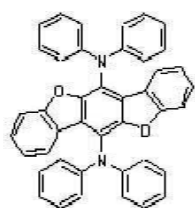
[0197]

[0198] [화학식 A-5] [화학식 A-6] [화학식 A-7] [화학식 A-8]



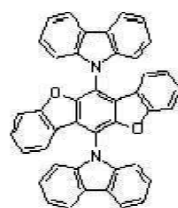
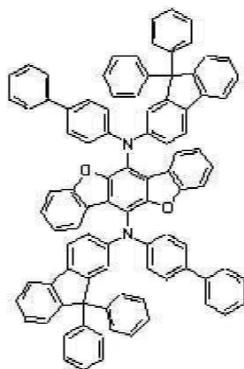
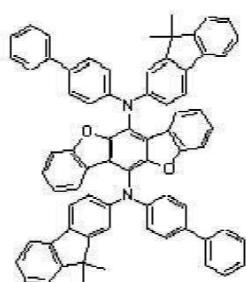
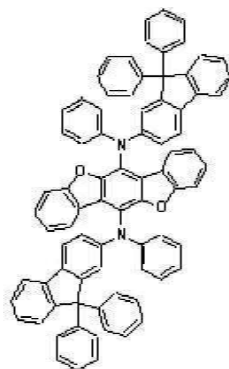
[0199]

[0200] [화학식 A-9] [화학식 A-10] [화학식 A-11] [화학식 A-12]



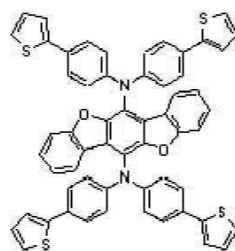
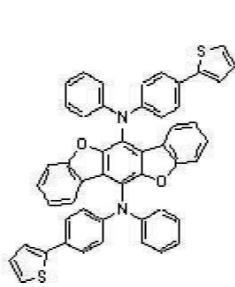
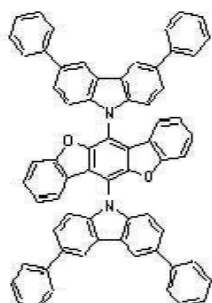
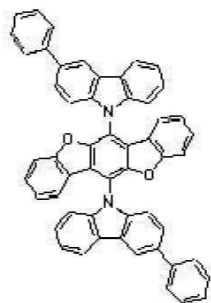
[0201]

[0202] [화학식 A-13] [화학식 A-14] [화학식 A-15] [화학식 A-16]



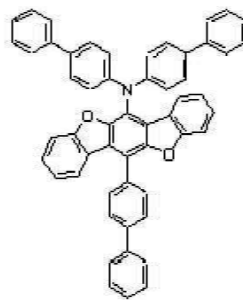
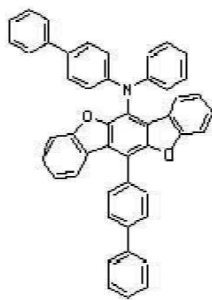
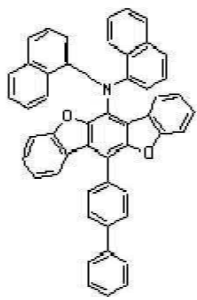
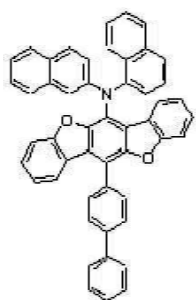
[0203]

[0204] [화학식 A-17] [화학식 A-18] [화학식 A-19] [화학식 A-20]



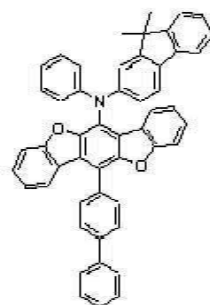
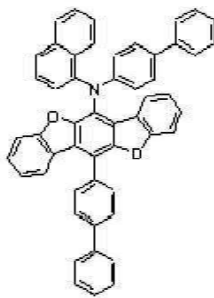
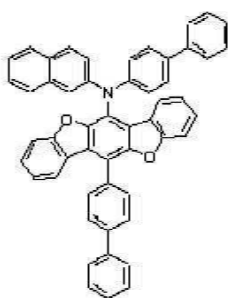
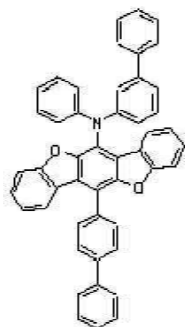
[0205]

[0206] [화학식 A-21] [화학식 A-22] [화학식 A-23] [화학식 A-24]



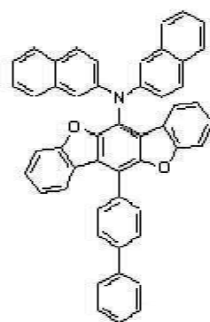
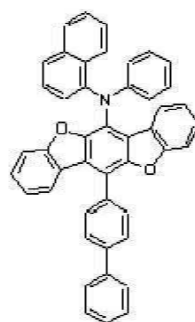
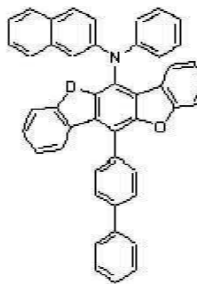
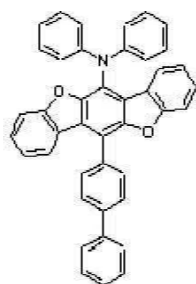
[0207]

[0208] [화학식 A-25] [화학식 A-26] [화학식 A-27] [화학식 A-28]



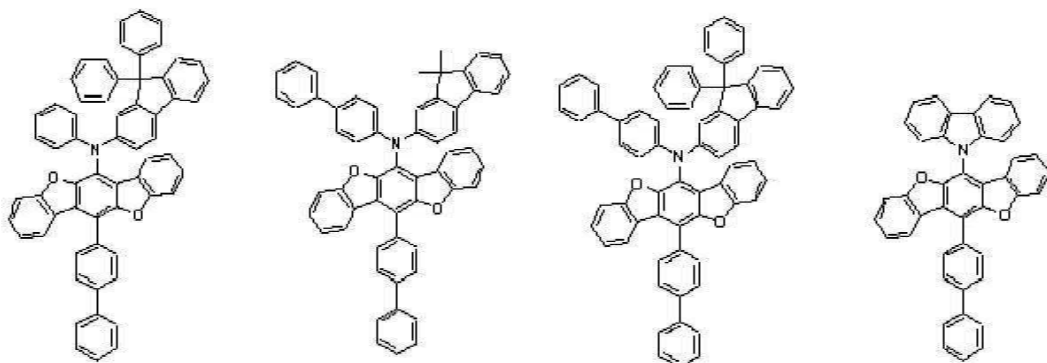
[0209]

[0210] [화학식 A-29] [화학식 A-30] [화학식 A-31] [화학식 A-32]



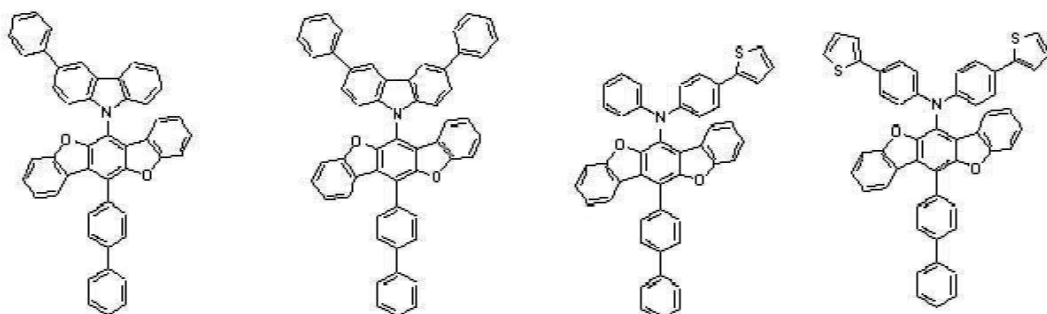
[0211]

[0212] [화학식 A-33] [화학식 A-34] [화학식 A-35] [화학식 A-36]



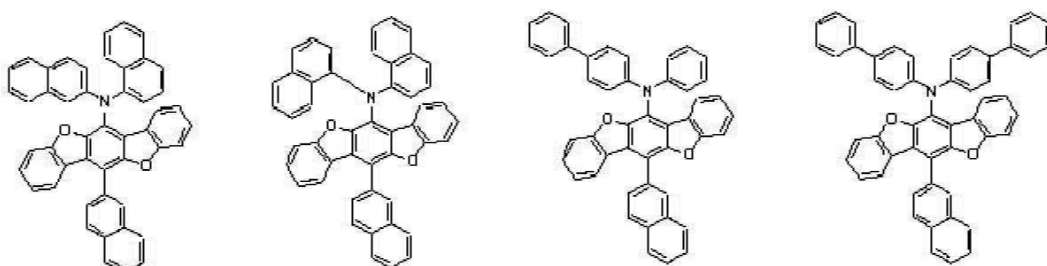
[0213]

[0214] [화학식 A-37] [화학식 A-38] [화학식 A-39] [화학식 A-40]



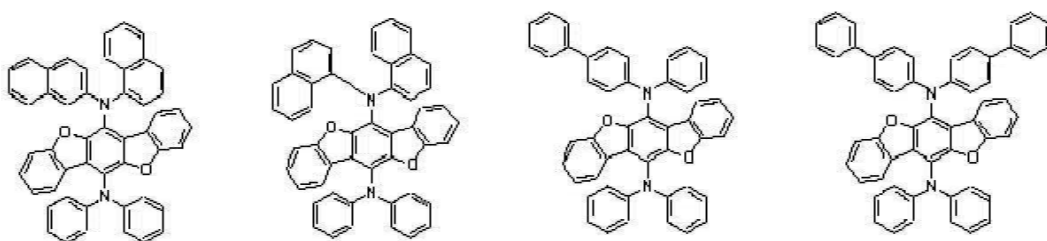
[0215]

[0216] [화학식 A-41] [화학식 A-42] [화학식 A-43] [화학식 A-44]



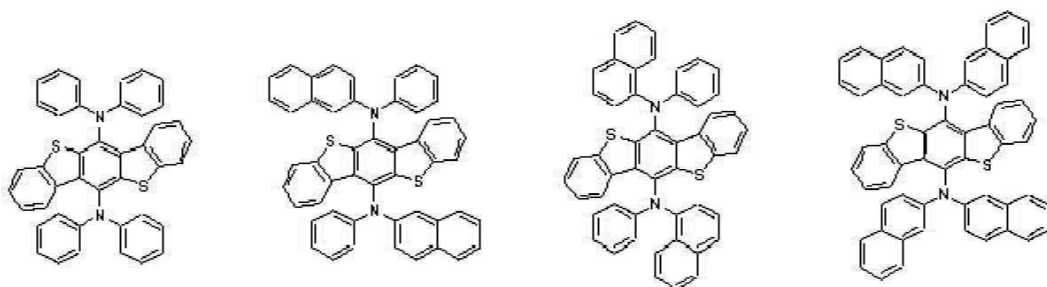
[0217]

[0218] [화학식 A-45] [화학식 A-46] [화학식 A-47] [화학식 A-48]



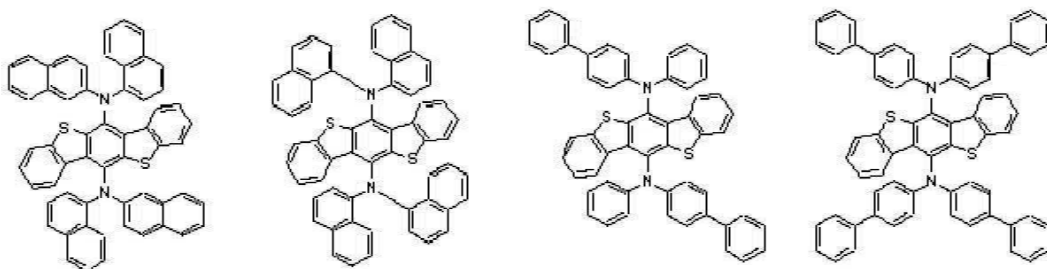
[0219]

[0220] [화학식 A-49] [화학식 A-50] [화학식 A-51] [화학식 A-52]



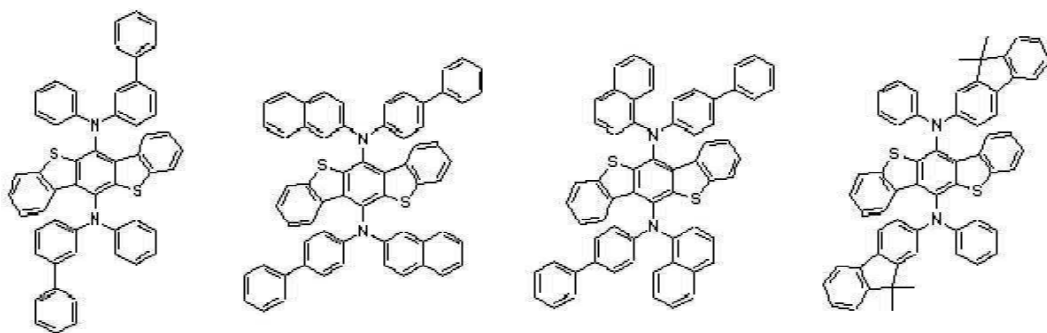
[0221]

[0222] [화학식 A-53] [화학식 A-54] [화학식 A-55] [화학식 A-56]



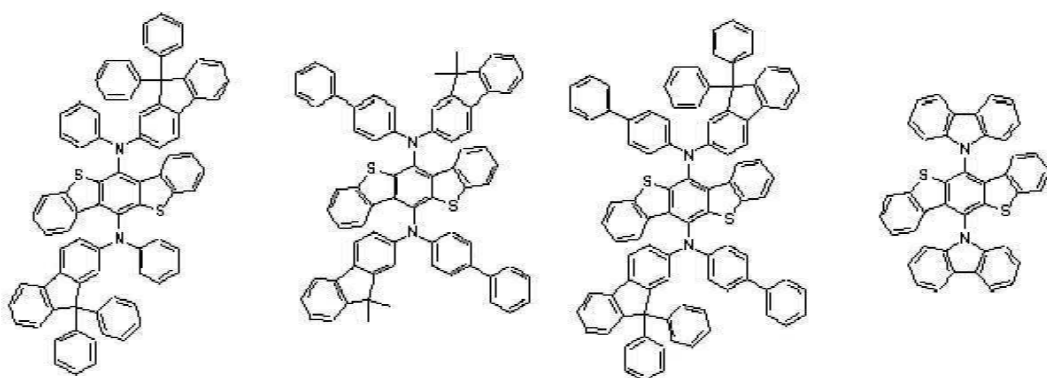
[0223]

[0224] [화학식 A-57] [화학식 A-58] [화학식 A-59] [화학식 A-60]



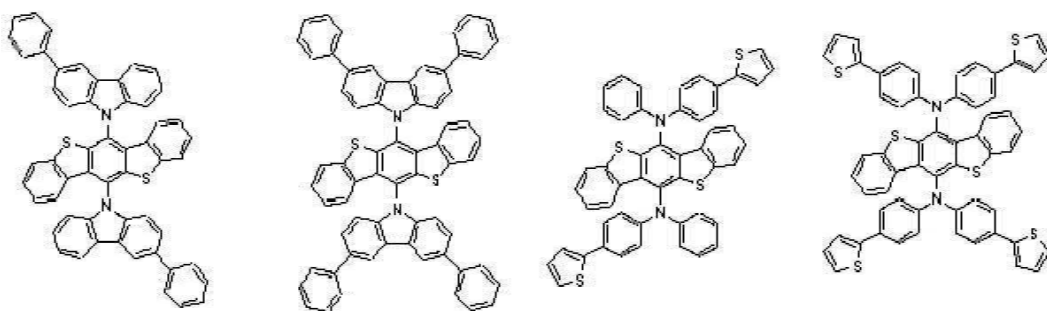
[0225]

[0226] [화학식 A-61] [화학식 A-62] [화학식 A-63] [화학식 A-64]



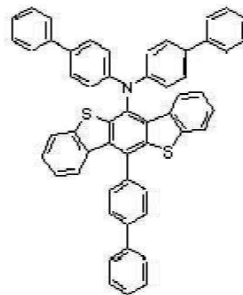
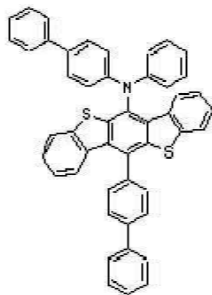
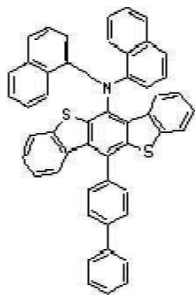
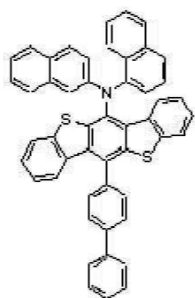
[0227]

[0228] [화학식 A-65] [화학식 A-66] [화학식 A-67] [화학식 A-68]



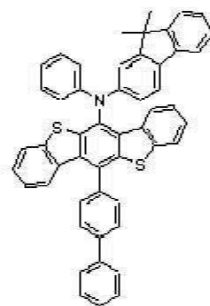
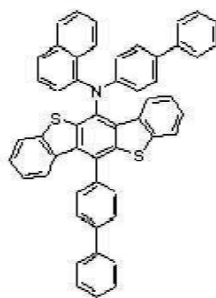
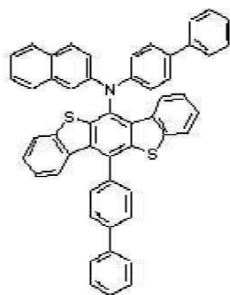
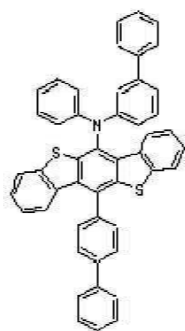
[0229]

[0230] [화학식 A-69] [화학식 A-70] [화학식 A-71] [화학식 A-72]



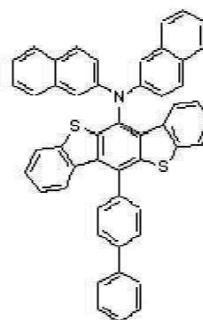
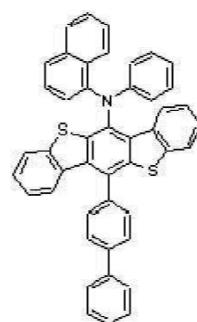
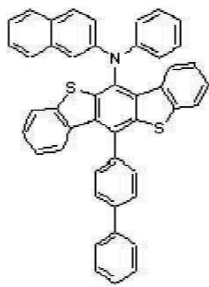
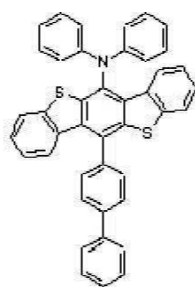
[0231]

[0232] [화학식 A-73] [화학식 A-74] [화학식 A-75] [화학식 A-76]



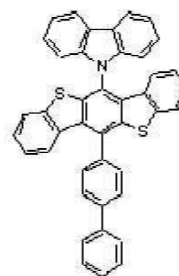
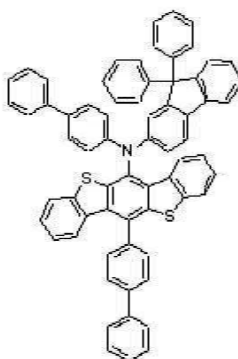
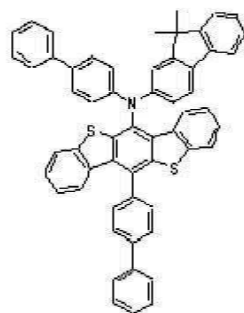
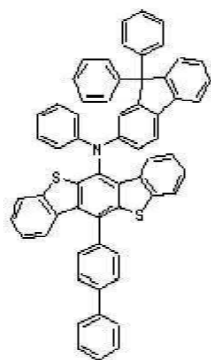
[0233]

[0234] [화학식 A-77] [화학식 A-78] [화학식 A-79] [화학식 A-80]



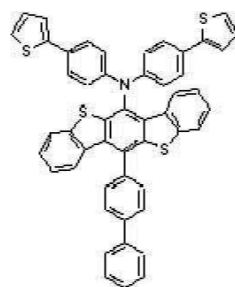
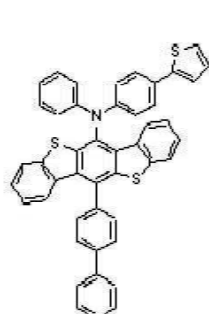
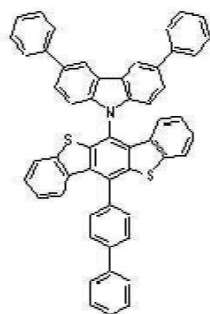
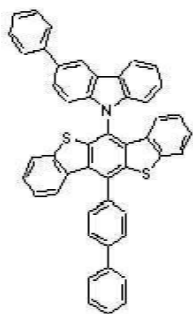
[0235]

[0236] [화학식 A-81] [화학식 A-82] [화학식 A-83] [화학식 A-84]



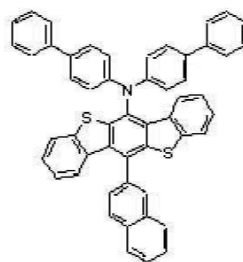
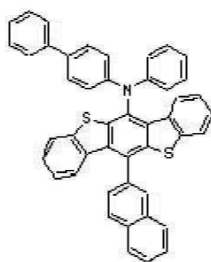
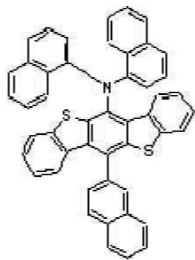
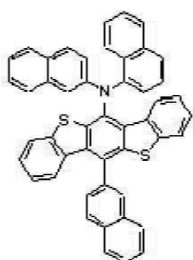
[0237]

[0238] [화학식 A-85] [화학식 A-86] [화학식 A-87] [화학식 A-88]



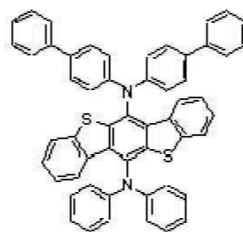
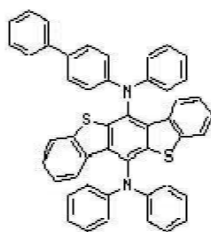
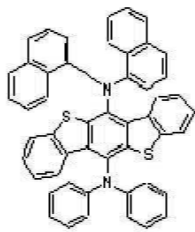
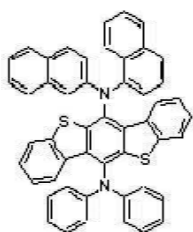
[0239]

[0240] [화학식 A-89] [화학식 A-90] [화학식 A-91] [화학식 A-92]



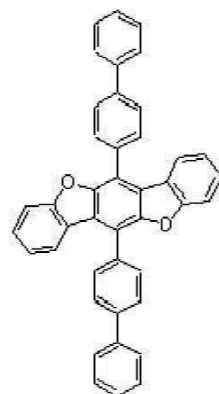
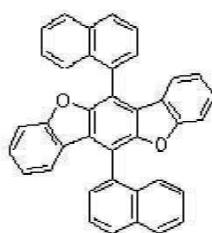
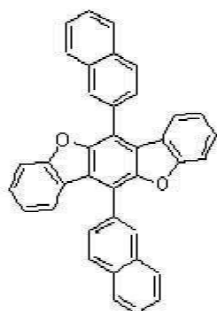
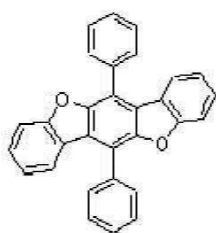
[0241]

[0242] [화학식 A-93] [화학식 A-94] [화학식 A-95] [화학식 A-96]



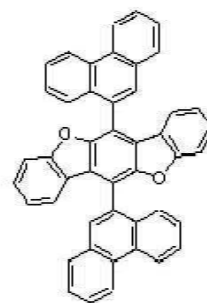
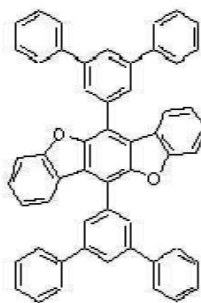
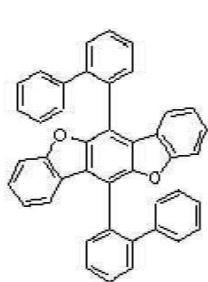
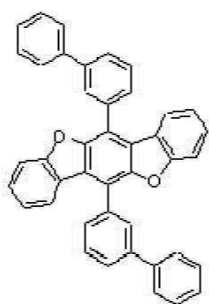
[0243]

[0244] [화학식 A-97] [화학식 A-98] [화학식 A-99] [화학식 A-100]



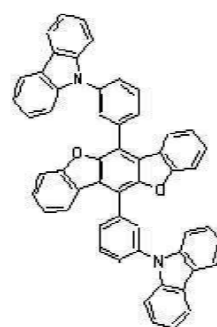
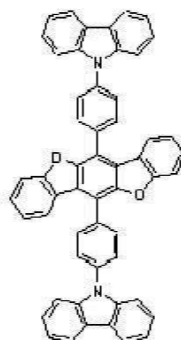
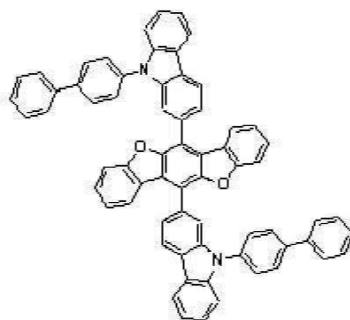
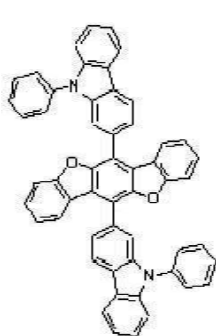
[0245]

[0246] [화학식 A-101] [화학식 A-102] [화학식 A-103] [화학식 A-104]



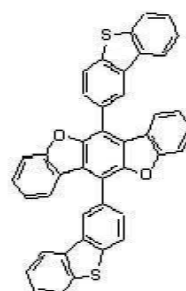
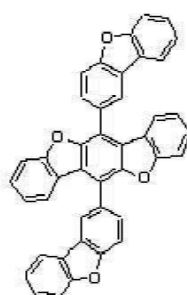
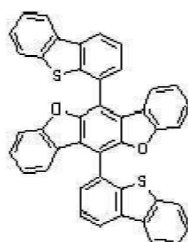
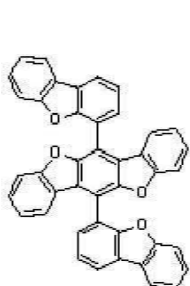
[0247]

[0248] [화학식 A-105] [화학식 A-106] [화학식 A-107] [화학식 A-108]



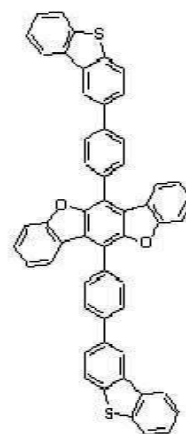
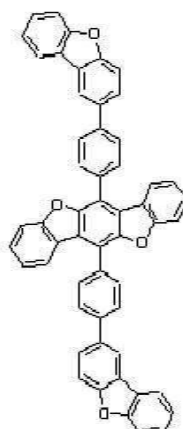
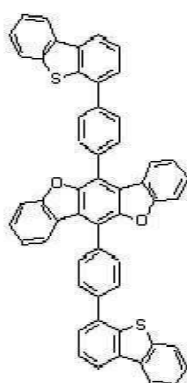
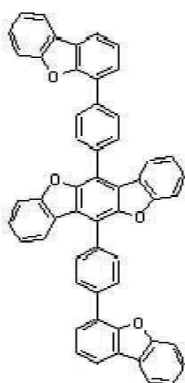
[0249]

[0250] [화학식 A-109] [화학식 A-110] [화학식 A-111] [화학식 A-112]



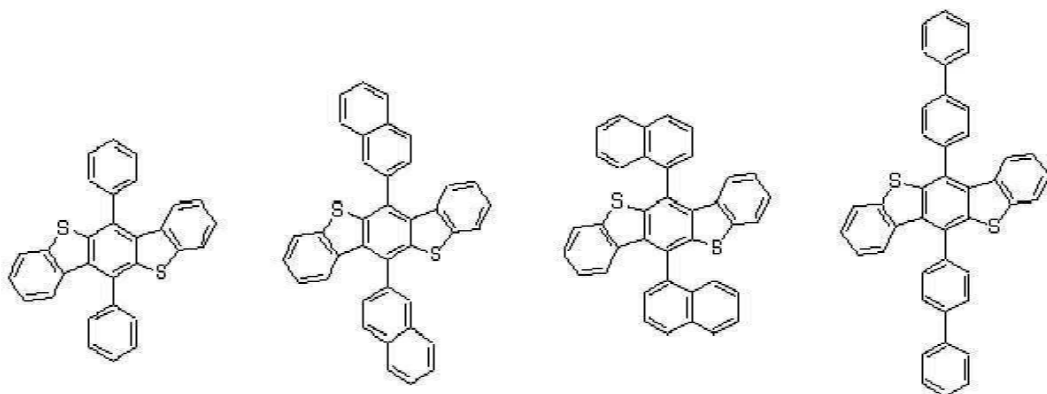
[0251]

[0252] [화학식 A-113] [화학식 A-114] [화학식 A-115] [화학식 A-116]



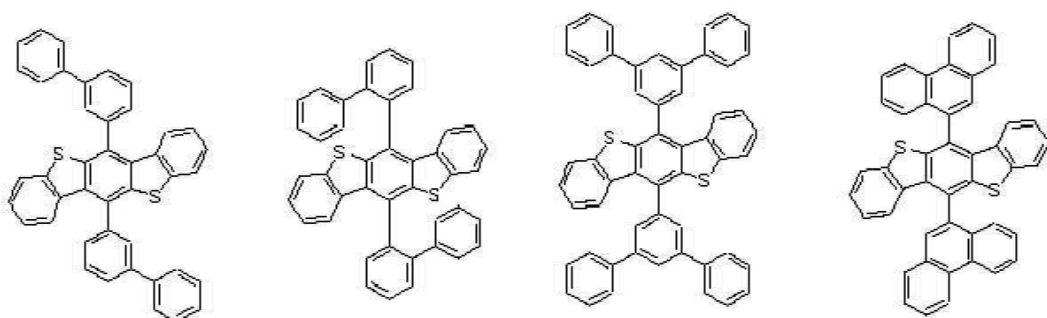
[0253]

[0254] [화학식 A-117] [화학식 A-118] [화학식 A-119] [화학식 A-120]



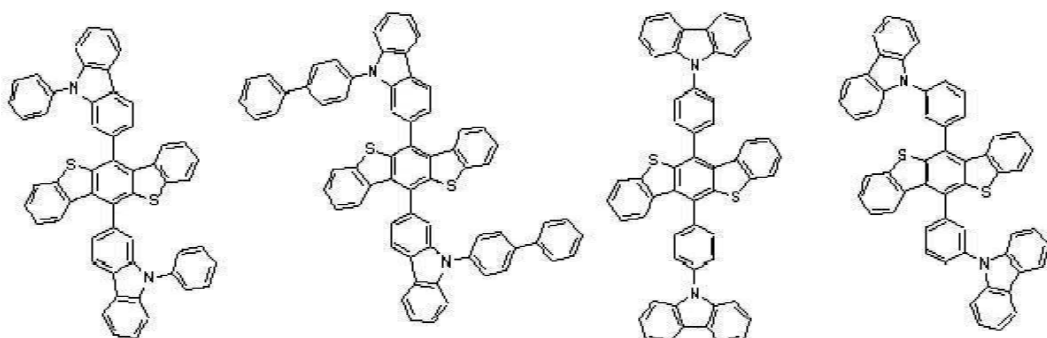
[0255]

[0256] [화학식 A-121] [화학식 A-122] [화학식 A-123] [화학식 A-124]



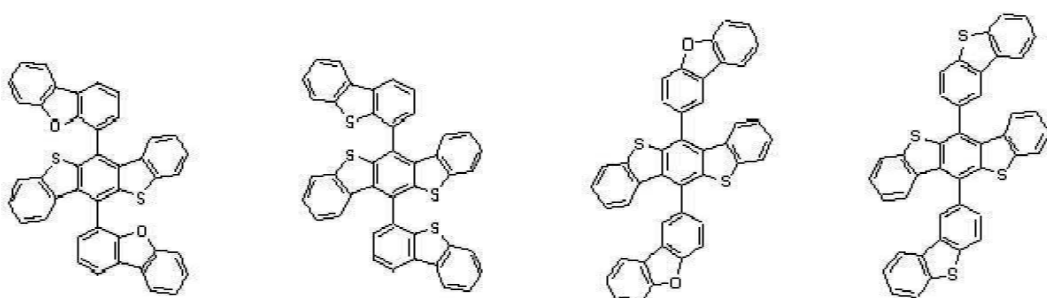
[0257]

[0258] [화학식 A-125] [화학식 A-126] [화학식 A-127] [화학식 A-128]



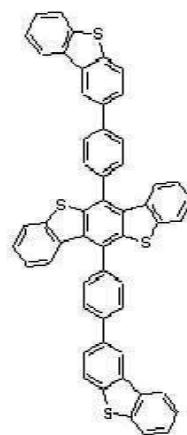
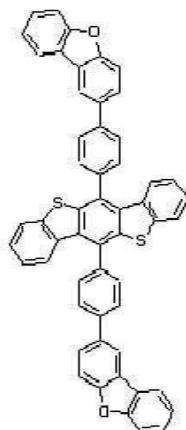
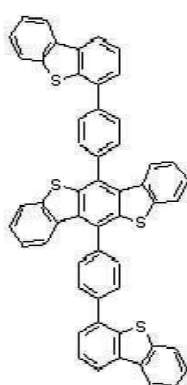
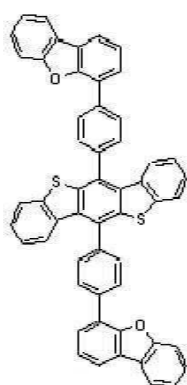
[0259]

[0260] [화학식 A-129] [화학식 A-130] [화학식 A-131] [화학식 A-132]



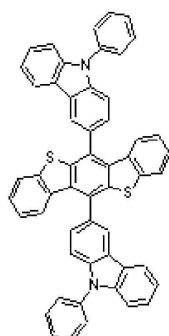
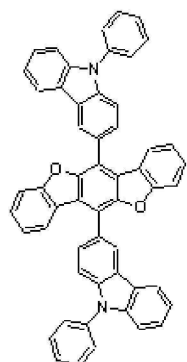
[0261]

[0262] [화학식 A-133] [화학식 A-134] [화학식 A-135] [화학식 A-136]



[0263]

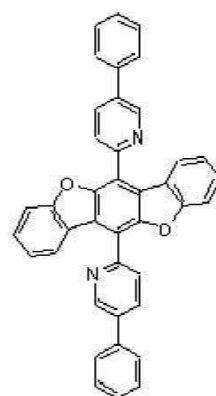
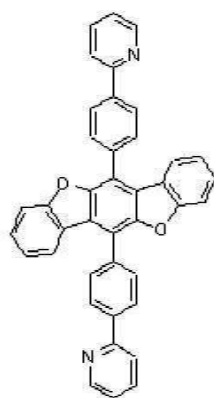
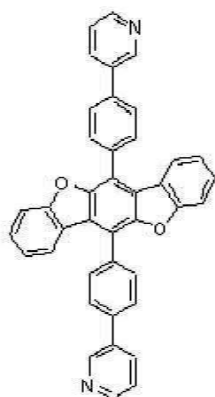
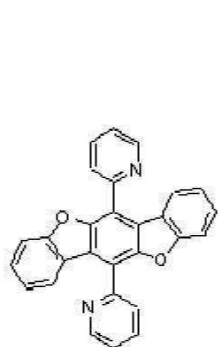
[0264] [화학식 A-137] [화학식 A-138]



[0265]

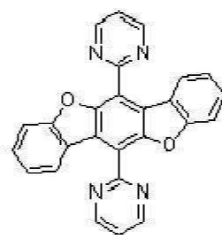
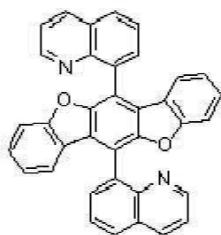
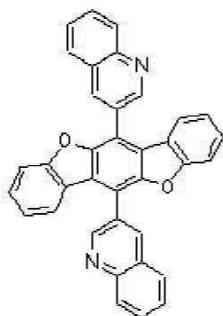
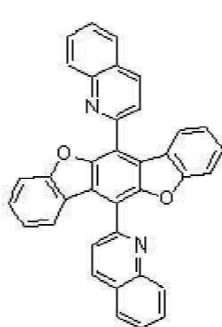
[0266] 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 B-1 내지 B-24 중 어느 하나로 표시될 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0267] [화학식 B-1] [화학식 B-2] [화학식 B-3] [화학식 B-4]



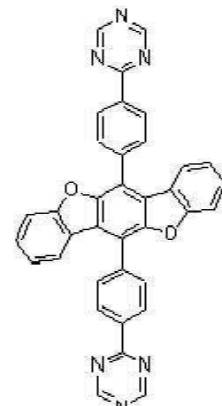
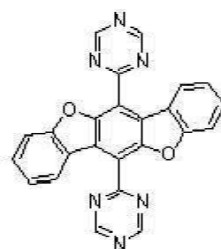
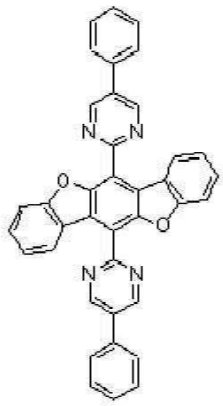
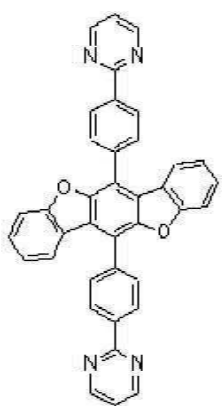
[0268]

[0269] [화학식 B-5] [화학식 B-6] [화학식 B-7] [화학식 B-8]



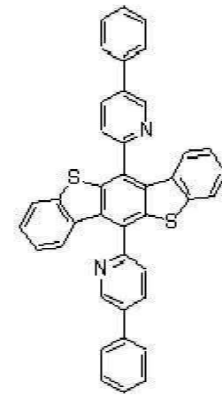
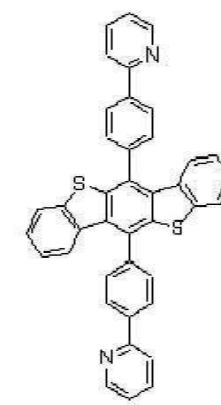
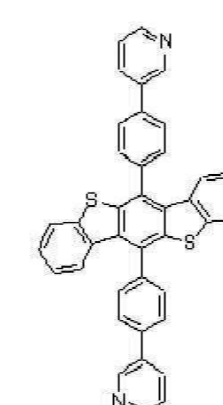
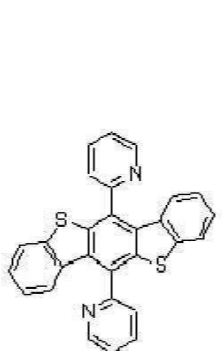
[0270]

[0271] [화학식 B-9] [화학식 B-10] [화학식 B-11] [화학식 B-12]



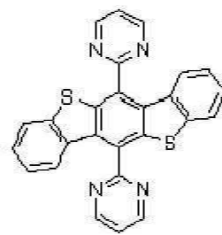
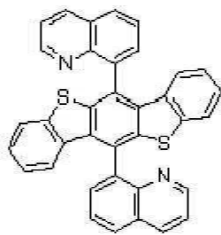
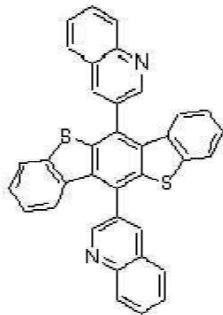
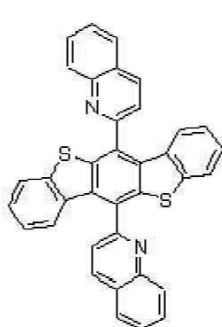
[0272]

[0273] [화학식 B-13] [화학식 B-14] [화학식 B-15] [화학식 B-16]



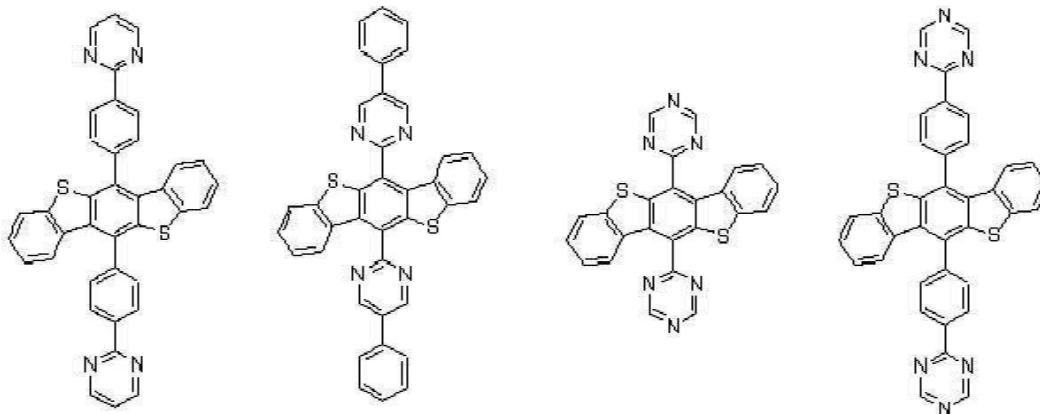
[0274]

[0275] [화학식 B-17] [화학식 B-18] [화학식 B-19] [화학식 B-20]



[0276]

[0277] [화학식 B-21] [화학식 B-22] [화학식 B-23] [화학식 B-24]



[0278]

[0279] 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물이 전자특성, 정공특성 양쪽을 모두 요구하는 경우에는 상기 전자 특성을 가지는 작용기를 도입하는 것이 유기발광소자의 수명 향상 및 구동 전압 감소에 효과적이다.

[0280] 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물은 최대 발광 파장이 약 320 내지 500 nm 범위를 나타내고, 3중항 여기에너지(T1)가 2.0 eV 이상, 보다 구체적으로 2.0 내지 4.0 eV 범위인 것으로, 높은 3중항 여기 에너지를 가지는 호스트의 전하가 도판트에 잘 전달되어 도판트의 발광효율을 높일 수 있고, 재료의 호모(HOMO)와 루모(LUMO) 에너지 준위를 자유롭게 조절하여 구동전압을 낮출 수 있는 이점이 있기 때문에 호스트 재료 또는 전하수송재료로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[0281] 뿐만 아니라, 상기 유기광전자소자용 화합물은 광활성 및 전기적인 활성을 갖고 있으므로, 비선형 광학소재, 전극 재료, 변색재료, 광 스위치, 센서, 모듈, 웨이브 가이드, 유기 트랜지스터, 레이저, 광 흡수체, 유전체 및 분리막(membrane) 등의 재료로도 매우 유용하게 적용될 수 있다.

[0282] 상기와 같은 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 화합물은 유리전이온도가 90℃ 이상이며, 열분해온도가 400℃ 이상으로 열적 안정성이 우수하다. 이로 인해 고효율의 유기광전소자의 구현이 가능하다.

[0283] 상기와 같은 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 화합물은 발광, 또는 전자 주입 및/또는 수송역할을 할 수 있으며, 적절한 도판트와 함께 발광 호스트로서의 역할도 할 수 있다. 즉, 상기 유기광전자소자용 화합물은 인광 또는 형광의 호스트 재료, 청색의 발광도판트 재료, 또는 전자수송 재료로 사용될 수 있다.

[0284] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물은 유기박막층에 사용되어 유기광전자소자의 수명 특성, 효율 특성, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성을 향상시키며, 구동전압을 낮출 수 있다.

[0285] 이에 따라 본 발명의 일 구현예는 상기 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 유기광전자소자를 제공한다. 이때, 상기 유기광전자소자라 함은 유기광전소자, 유기발광소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼, 유기 메모리 소자 등을 의미한다. 특히, 유기 태양 전지의 경우에는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물이 전극이나 전극 버퍼층에 포함되어 양자 효율을 증가시키며, 유기 트랜지스터의 경우에는 게이트, 소스-드레인 전극 등에서 전극 물질로 사용될 수 있다.

[0286] 이하에서는 유기발광소자에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0287] 본 발명의 다른 일 구현예는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0288] 상기 유기광전자소자용 화합물을 포함할 수 있는 유기박막층으로는 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 층을 포함할 수 있는 바, 이 중에서 적어도 어느 하나의 층은 본 발명에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함한다. 특히, 정공수송층 또는 정공주입층에 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기광전자소자용 화합물이 발광층 내에 포함되는 경우 상기 유기광전자소자용 화합물은 인광 또는 형광호스트로서 포함될 수 있고, 특히, 형광 청색 도판트 재료로서 포함될 수 있다.

[0289] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 유기발광소자의 단면도이다.

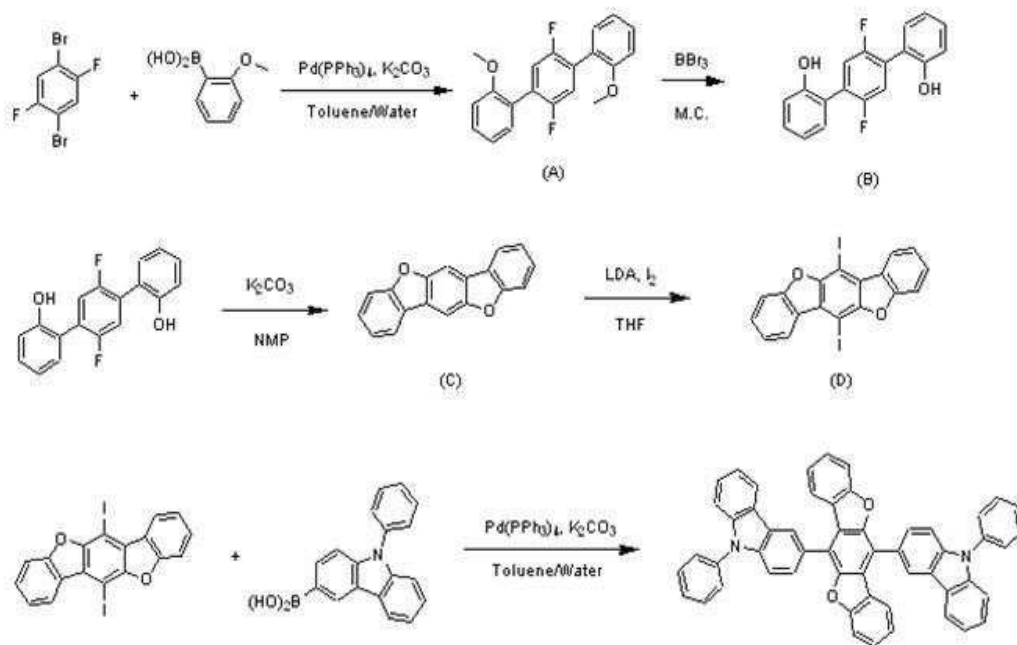
- [0290] 도 1 내지 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자(100, 200, 300, 400 및 500)는 양극(120), 음극(110) 및 이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 1층의 유기박막층(105)을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0291] 상기 양극(120)은 양극 물질을 포함하며, 이 양극 물질로는 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물을 들 수 있고, ZnO와 Al 또는 SnO₂와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합을 들 수 있고, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](polyethylenedioxythiophene: PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 양극으로 ITO(indium tin oxide)를 포함하는 투명전극을 사용할 수 있다.
- [0292] 상기 음극(110)은 음극 물질을 포함하여, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Ca, LiF/Al 및 BaF₂/Ca과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 음극으로 알루미늄 등과 같은 금속전극을 사용할 수 있다.
- [0293] 먼저 도 1을 참조하면, 도 1은 유기박막층(105)으로서 발광층(130)만이 존재하는 유기발광소자(100)를 나타낸 것으로, 상기 유기박막층(105)은 발광층(130)만으로 존재할 수 있다.
- [0294] 도 2를 참조하면, 도 2는 유기박막층(105)으로서 전자수송층을 포함하는 발광층(230)과 정공수송층(140)이 존재하는 2층형 유기발광소자(200)를 나타낸 것으로, 도 2에 나타난 바와 같이, 유기박막층(105)은 발광층(230) 및 정공 수송층(140)을 포함하는 2층형일 수 있다. 이 경우 발광층(130)은 전자 수송층의 기능을 하며, 정공 수송층(140)은 ITO와 같은 투명전극과의 접합성 및 정공수송성을 향상시키는 기능을 한다.
- [0295] 도 3을 참조하면, 도 3은 유기박막층(105)으로서 전자수송층(150), 발광층(130) 및 정공수송층(140)이 존재하는 3층형 유기발광소자(300)로서, 상기 유기박막층(105)에서 발광층(130)은 독립된 형태로 되어 있고, 전자수송성이나 정공수송성이 우수한 막(전자수송층(150) 및 정공수송층(140))을 별도의 층으로 쌓은 형태를 나타내고 있다.
- [0296] 도 4를 참조하면, 도 4는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 발광층(130), 정공수송층(140) 및 정공주입층(170)이 존재하는 4층형 유기발광소자(400)로서, 상기 정공주입층(170)은 양극으로 사용되는 ITO와의 접합성을 향상시킬 수 있다.
- [0297] 도 5를 참조하면, 도 5는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 전자수송층(150), 발광층(130), 정공수송층(140) 및 정공주입층(170)과 같은 각기 다른 기능을 하는 5개의 층이 존재하는 5층형 유기발광소자(500)를 나타내고 있으며, 상기 유기발광소자(500)는 전자주입층(160)을 별도로 형성하여 저전압화에 효과적이다.
- [0298] 상기 도 1 내지 도 5에서 상기 유기박막층(105)을 이루는 전자 수송층(150), 전자 주입층(160), 발광층(130, 230), 정공 수송층(140), 정공 주입층(170) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 유기광전자소자용 화합물을 포함한다. 이 때 상기 유기광전자소자용 화합물은 상기 전자 수송층(150) 또는 전자 주입층(160)을 포함하는 전자수송층(150)에 사용될 수 있으며, 그중에서도 전자수송층에 포함될 경우 정공 차단층(도시하지 않음)을 별도로 형성할 필요가 없어 보다 단순화된 구조의 유기발광소자를 제공할 수 있어 바람직하다.
- [0299] 또한, 상기 유기광전자소자용 화합물이 발광층(130, 230) 내에 포함되는 경우 상기 유기광전자소자용 화합물은 인광 또는 형광호스트로서 포함될 수 있으며, 또는 형광 청색 도펀트로서 포함될 수 있다.
- [0300] 상기에서 설명한 유기발광소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금 및 이온도금과 같은 건식성막법; 또는 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.
- [0301] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.
- [0302] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0303] (유기광전자소자용 화합물의 제조)

[0304] 실시예 1: 화합물 A-9의 합성

[0305] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 A-9의 화합물을 하기 반응식 1과 같은 경로를 통해 합성하였다.

[0306] [반응식 1]



[0307]

[0308] 제1단계: 중간체 생성물(A)의 합성

[0309] 2-메톡시페닐 보론산 10.0 g (65.8 mmol), 1,4-디브로모-2,5-디플루오로벤젠 8.52 g (31.34 mmol) 및 탄산칼륨 12.99 g (94.01 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.72 g (0.63 mmol) 을 톨루엔 130 mL, 증류수 65 mL에 현탁시킨 후 12 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 상기 반응액을 디클로로메탄으로 추출하고 실리카겔로 분리한 후 감압 증류 하고, 실리카 컬럼으로 분리하여 중간체 생성물 (A) 6.65 g (수율: 65 %)를 수득하였다.

[0310] 제2단계: 중간체 생성물(B)의 합성

[0311] 상기 중간체 생성물 (A) 6.65 g (20.37 mmol)과 디클로로메탄 130 mL 에 현탁하고 -78℃에서 1M BBr₃ CH₂Cl₂ 47.84 mL (47.84 mmol) 을 천천히 넣는다. -78℃에서 30분 교반 후 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 NaHCO₃ 수용액으로 퀀칭하고 디클로로메탄으로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리하고 실리카겔로 분리하여 중간체 생성물 (B) 4.92 g (수율: 81 %)을 수득하였다.

[0312]

[0313] 제3단계: 중간체 생성물 (C)의 합성

[0314] 상기 중간체 생성물 (B) 4.92 g (16.5 mmol), 탄산칼륨 5.02 g (36.3 mmol)과 NMP 70 mL 을 넣는다. 12시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 실리카겔로 분리하여 중간체 생성물 (C) 3.54 g (수율: 83 %)을 수득하였다.

[0315]

[0316] 제4단계: 중간체 생성물(D)의 합성

[0317] 상기 중간체 생성물 (C) 3.54 g (13.8 mmol)과 THF 30 mL 에 현탁하고 0 °C에서 2.0M LDA (리튬 디이소프로필 아미드) THF 20.7 mL (41.4 mmol) 용액을 천천히 넣는다. 0 °C에서 30분 교반 후 I₂ 21.03 g (82.8 mmol) 을 빨리 넣는다. 상온에서 1시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 Na₂SO₃ 수용액으로 퀀칭하고 디클로로메탄과 노말 헥산으로 재결정 후 유기 용매를 제거하면 중간체 생성물 (D) 6.19 g (수율: 88 %)을 수득하였다.

[0318]

[0319] 제5단계: 화학식 A-9의 화합물 합성

[0320] 상기 중간체 화합물 (D) 10.0 g (19.6 mmol) 과 바이페닐페닐아민 7.30 g (43.1 mmol), NaO(t-Bu) 4.52 g (47.04 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.36 g (0.39 mmol) 을 톨루엔 100 ml 에 현탁 시킨 후 P(t-Bu)₃ 0.29 mL (1.18 mmol) 를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카겔로 분리하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화학식 A-9의 합성물 10.1 g (수율: 87 %)을 수득하였다.

[0321] 실시예 2: 화합물 A-14의 합성

[0322] 상기 중간체 화합물 (D) 10.0 g (19.6 mmol) 과 바이페닐디메틸플루오렌아민 15.58 g (43.1 mmol), NaO(t-Bu) 4.52 g (47.04 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.36 g (0.39 mmol) 을 톨루엔 100 ml 에 현탁 시킨 후 P(t-Bu)₃ 0.29 mL (1.18 mmol) 를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카겔로 분리하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화학식 A-9의 합성물 13.5 g (수율: 70 %)을 수득하였다.

[0323] 실시예 3: 화합물 A-16의 합성

[0324] 상기 중간체 화합물 (D) 10.0 g (19.6 mmol) 과 카바졸 7.21 g (43.1 mmol), NaO(t-Bu) 4.52 g (47.04 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.36 g (0.39 mmol) 을 톨루엔 100 ml 에 현탁 시킨 후 P(t-Bu)₃ 0.29 mL (1.18 mmol) 를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카겔로 분리하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화학식 A-16의 합성물 10.2 g (수율: 88 %)을 수득하였다.

[0325] 실시예 4: 화합물 A-103의 합성

[0326] 상기 중간체 화합물 (D) 10.0 g (19.6 mmol) 과 1,3-디페닐벤젠-5-보로닉에스터 15.36 g (43.1 mmol), K₂CO₃ 6.21 g (47.04 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.45 g (0.39 mmol) 을 톨루엔 100 ml 를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카겔로 분리하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화학식 A-103의 합성물 11.4 g (수율: 81 %)을 수득하였다.

[0327] 실시예 5: 화합물 A-110의 합성

[0328] 상기 중간체 화합물 (D) 10.0 g (19.6 mmol) 과 4-디벤조티오펜보론산 9.83 g (43.1 mmol), K₂CO₃ 6.21 g (47.04 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.45 g (0.39 mmol) 을 톨루엔 100 ml 를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카겔로 분리하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화학식 A-103의 합성물 10.8 g (수율: 88 %)을 수득하였다.

[0329] 실시예 6: 화합물 A-137의 합성

[0330] 상기 중간체 화합물 (D) 6.19 g (12.14 mmol) 과 N-페닐카바졸-3-보론산 7.67 g (26.71 mmol) 및 탄산칼륨 6.71 g (48.56 mmol), 테트라키스-(트라이페닐포스핀)팔라듐(0) 0.28 g (0.24 mmol) 을 톨루엔 100 ml, 증류수 50 ml에 현탁 시킨 후 12 시간 동안 환류 교반하였다. 반응 종료 후 상기 반응액을 디클로로메탄으로 추출하고 실리카겔로 분리한 후 감압 증류하고, 실리카 컬럼으로 분리하여 화학식 A-137의 화합물 8.1 g (수율: 90 %)를 수득하였다.

[0331] 실시예 7: 화합물 B-3의 합성

[0332] 상기 중간체 화합물 (D) 10.0 g (19.6 mmol) 과 4-페닐-2-피리딜보론산 8.58 g (43.1 mmol), K_2CO_3 6.21 g (47.04 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.45 g (0.39 mmol) 을 톨루엔 100 ml 를 넣고 12 시간 동안 환류 교반하였다. 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔로 분리한다. 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카겔 컬럼으로 분리하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 화학식 A-9의 합성물 9.8 g (수율: 89 %)을 수득하였다.

[0333] (유기발광소자의 제조)

[0334] 실시예 8: 유기광전소자의 제조

[0335] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å의 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송 시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극을 양극으로 사용하여 ITO 기판 상부에 4,4'-bis[N-[4-{N,N-bis(3-methylphenyl)amino}-phenyl]-N-phenylamino]biphenyl (DNTPD)를 진공 증착하여 600Å두께의 정공 주입층을 형성하였다. 이어서 실시예 1에서 제조된 화합물을 사용하여 진공 증착으로 300Å 두께의 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에 9,10-di-(2-naphthyl)anthracene(ADN)을 호스트로 사용하고 도판트로 2,5,8,11-tetra(tert-butyl)perylene(TBPe)를 3중량%로 도핑하여 진공 증착으로 250 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

[0336] 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 250Å 두께의 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 10Å과 Al 1000Å을 순차적으로 진공 증착하여 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 제조하였다.

[0337] 상기 유기발광소자는 5층의 유기박막층을 가지는 구조로 되어 있으며, 구체적으로

[0338] Al(1000Å)/LiF(10Å)/Alq3(250Å)/EML[ADN:TBPe=97:3](250 Å)/HTL(300Å)/DNTPD (600Å)/ITO(1500Å)의 구조로 제작하였다.

[0339] 실시예 9

[0340] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 실시예 2를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0341] 실시예 10

[0342] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 실시예 3를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0343] 실시예 11

[0344] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 실시예 4를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0345] 실시예 12

[0346] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 실시예 5를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0347] 실시예 13

[0348] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 실시예 6을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0349] 실시예 14

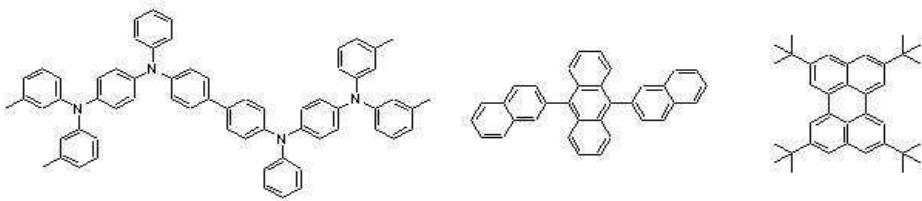
[0350] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 실시예 7을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0351] 비교예 1

[0352] 상기 실시예 8에서, 실시예 1 대신 N,N'-비스- (1-나프탈레닐)-N,N'-비스-페닐-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민 (NPB, N,N'-Bis- (1-naphthalenyl)-N,N'-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0353] 상기 유기발광소자 제작에 사용된 DNTPD, ADN 및 TBPe의 구조는 아래와 같다.

[0354] [DNTPD] [ADN] [TBPe]



[0355]

[0356] (유기발광소자의 성능 측정)

[0357] 상기 실시예 8 내지 14 에서 제조된 각각의 유기발광소자에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 휘도변화 및 발광효율을 측정하였다. 구체적인 측정방법은 하기과 같고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다

[0358] (1) 전압변화에 따른 전류밀도의 변화 측정

[0359] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0 V 부터 10 V까지 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.

[0360] (2) 전압변화에 따른 휘도변화 측정

[0361] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0 V 부터 10 V까지 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 그때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.

[0362] (3) 발광효율 측정

[0363] 상기(1) 및 (2)로부터 측정된 휘도와 전류밀도 및 전압을 이용하여 동일 전류밀도(10 mA/cm^2)의 전류 효율(cd/A) 및 전류 효율(lm/W)을 계산하였다.

표 1

[0364]

소 자	정공 수송층에 사용한 화합물	전압(V)	색(EL color)	효율(cd/A)	효율(lm/W)
실시예 8	A-9	5.9	Blue	5.5	2.9
실시예 9	A-14	5.7	Blue	5.7	3.1
실시예 10	A-16	5.8	Blue	5.8	3.1
실시예 11	A-103	6.0	Blue	6.0	3.1
실시예 12	A-110	6.5	Blue	5.2	2.5
실시예 13	A-137	5.5	Blue	6.0	3.4
실시예 14	B-3	5.9	Blue	5.0	2.7
비교예 1	NPB	7.1	Blue	4.9	2.2

[0365] 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 8 내지 14의 소자가 비교예 1의 소자에 비해 구동 전압은 낮고 효율은 우수한 것을 알 수 있었다.

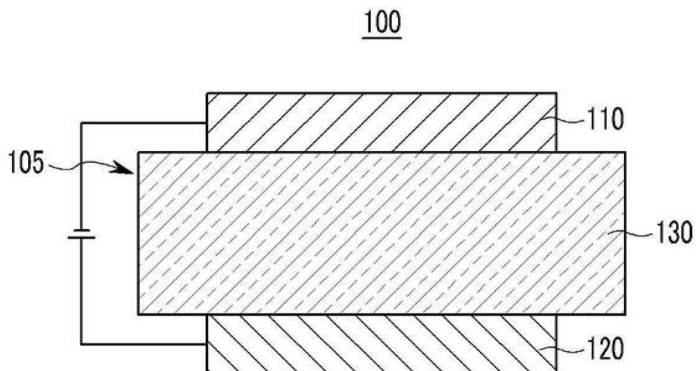
[0366] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

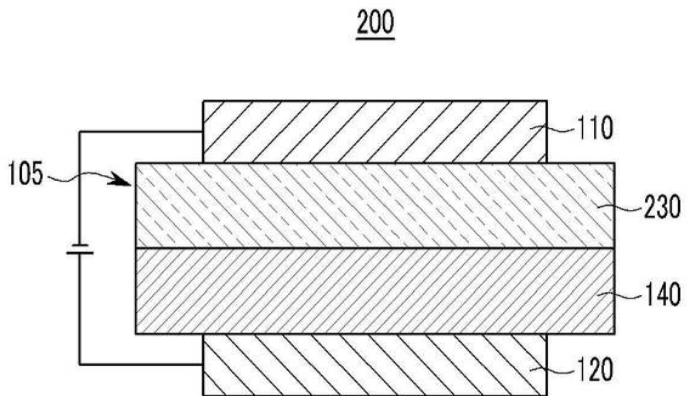
[0367] 100 : 유기발광소자 110 : 음극
120 : 양극 105 : 유기박막층
130 : 발광층 140 : 정공 수송층
150 : 전자수송층 160 : 전자주입층
170 : 정공주입층 230 : 발광층 + 전자수송층

도면

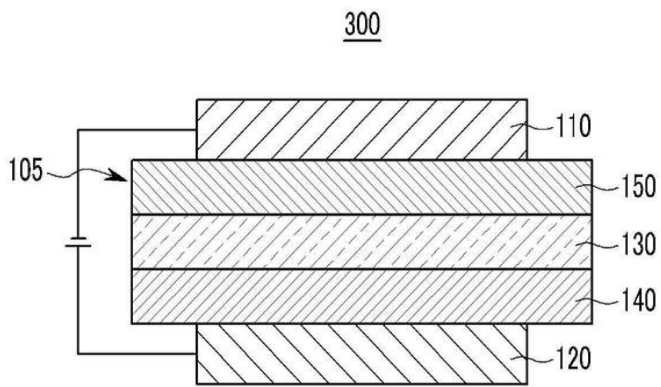
도면1



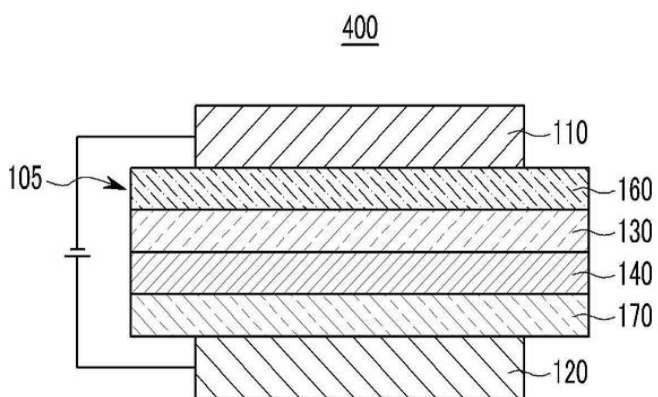
도면2



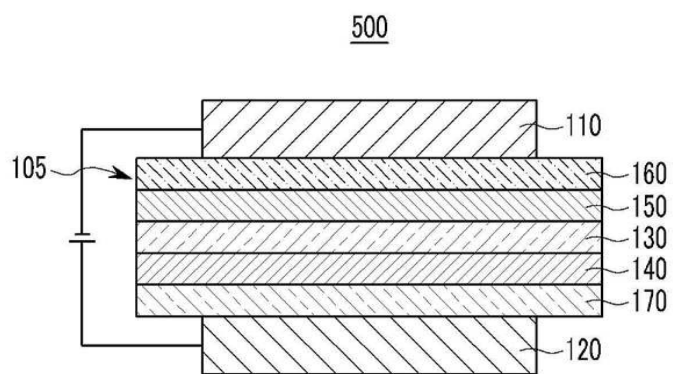
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	标题：用于有机光电子器件的化合物，包括其的有机发光器件，以及包含有机发光器件的表		
公开(公告)号	KR1020130078438A	公开(公告)日	2013-07-10
申请号	KR1020110147391	申请日	2011-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织有限公司		
[标]发明人	HONG JIN SEOK 흥진석 RYU DONG WAN 류동완 SHIN JI HUN 신지훈 LEE HANILL 이한일 JANG YUNA 장유나 JUNG SUNG HYUN 정성현 JO YOUNGKYOUNG 조영경 CHAE MI YOUNG 채미영 HUH DAL HO 허달호		
发明人	흥진석 류동완 신지훈 이한일 장유나 정성현 조영경 채미영 허달호		
IPC分类号	C09K11/06 C07D493/04 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5016 Y02E10/549		
其他公开文献	KR101507002B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供由以下化学式1表示的用于有机光电组件的化合物作为包括用于有机光电组件的化合物的显示装置，以及包括该化合物的有机发光装置和有机发光装置。寿命特性优异，具有优异的电化学热稳定性。可以制造在低驱动电压下具有高发光效率的有机发光装置。[化学式1]图像的存在（专业参考）。

100

