



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0087987

(43) 공개일자

2014년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 407/12 (2006.01)

C07D 409/12 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2013-0092556

(22) 출원일자

2013년08월05일

심사청구일자

없음

(30) 우선권주장

1020120158651 2012년12월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인

제일모직주식회사

경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)

(72) 발명자

이한일

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

정성현

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

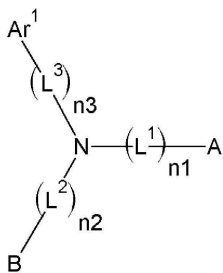
전체 청구항 수 : 총 19 항

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

(57) 요약

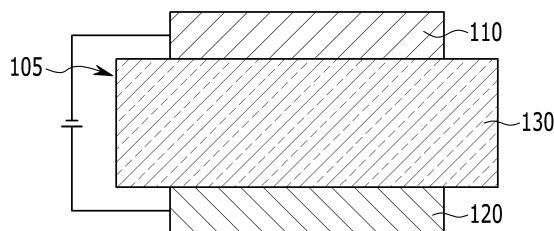
유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



대표도 - 도1

100



(72) 발명자

채미영

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

강의수

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

김윤환

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

김준석

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

류동완

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

유동규

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이승재

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

장유나

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

조영경

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

허달호

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

홍진석

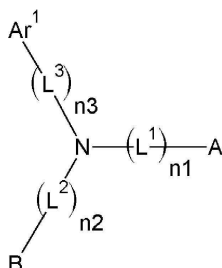
경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar¹는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고,

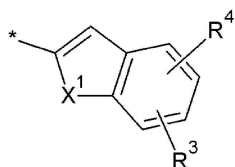
L¹ 내지 L³은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

n1 내지 n3은 서로 독립적으로, 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

A는 하기 화학식 A-2이고,

B는 하기 화학식 A-2, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다:

[화학식 A-2]



상기 화학식 A-2에서,

X¹은 -O- 또는 -S-이고,

R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

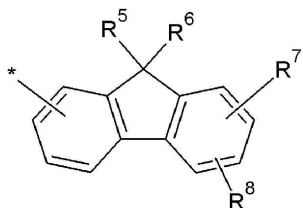
상기 B는 하기 화학식 A-2인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은 하기 화학식 B-1인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 B-1]



상기 화학식 B-1에서,

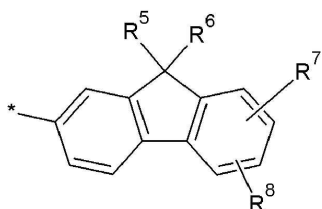
R⁵ 내지 R⁸은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은 하기 화학식 B-2인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 B-2]



상기 화학식 B-2에서,

R⁵ 내지 R⁸은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시

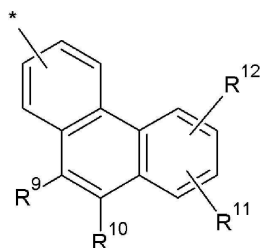
카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은 하기 화학식 B-3인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 B-3]



상기 화학식 B-3에서,

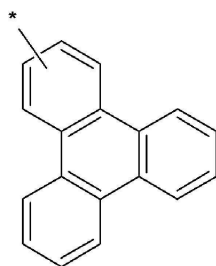
R⁹ 내지 R¹²은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은 하기 화학식 B-4인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 B-4]

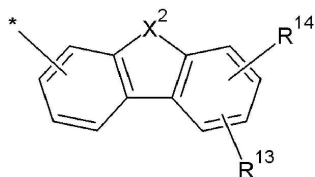


청구항 7

제1항에 있어서,

상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-5인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 B-5]



상기 화학식 B-5에서,

X^2 는 -O-, -S- 또는 NR^1 이고,

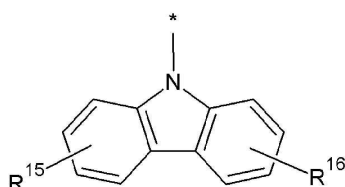
R^{13} , R^{14} , 및 R^1 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-6인 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 B-6]



상기 화학식 B-6에서,

R^{15} 및 R^{16} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은 치환 또는 비치환된 바이페닐기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 A 및 B는 상기 화학식 A-2로 표시되는 치환기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 화학식 A-2에서, 상기 R³ 및 R⁴는 수소인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 700 이하의 분자량을 가지는 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 600 이하의 분자량을 가지는 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 14

제1항에 있어서,

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

청구항 15

서로 마주하는 양극과 음극, 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 적어도 한 층의 유기층을 포함하고,

상기 유기층은 제1항에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 유기층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 유기발광소자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 포함되는 것인 유기발광소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

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

청구항 19

제15항의 유기발광소자를 포함하는 표시장치.

명세서

기술분야

[0001] 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기광전자소자(organic optoelectric 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 바닥상태에서 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

종으며, 고분자 유기발광소자는 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. 이를 위해 안정하고 효율적인 유기발광소자용 유기물층 재료의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

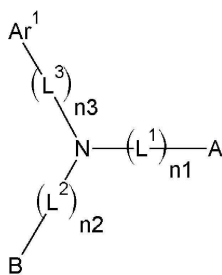
[0018] 고효율, 장수명 등의 특성을 가지는 유기광전자소자를 제공할 수 있는 유기광전자소자용 화합물을 제공하는 것이다.

[0019] 상기 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서, 각각의 치환기의 정의는 하기 "발명을 실시하기 위한 구체적인 내용"에 기재된 바와 같다.

[0024] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 서로 마주하는 양극과 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 적어도 한 층의 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 상기 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자를 제공한다.

[0025] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 상기 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 유기광전자소자는 우수한 전기화학적 및 열적 안정성을 가지고 수명 특성이 우수하며, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 이용하여 제조될 수 있는 유기발광소자에 대한 다양한 구현예들을 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

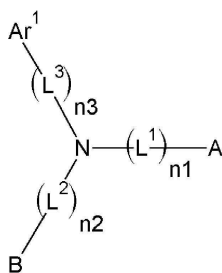
[0028] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0029] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 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.
- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0032] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.
- [0033] 알킬기는 C1 내지 C20인 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자가 포함되는 것을 의미하며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0034] 상기 알킬기는 구체적인 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [0035] "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미하고, 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0036] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.
- [0037] 보다 구체적으로, 치환 또는 비치환된 아릴기 및/또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기는, 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 페릴레닐기, 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 퀴놀살리닐기, 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 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0038] 본 명세서에서, 정공 특성이란, HOMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 양극에서 형성된 정공의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다. 보다 구체적으로, 전자를 밀어내는 특성 과도 유사할 수 있다.
- [0039] 또한 전자 특성이란, LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다. 보다 구체적으로 전자를 당기는 특성과도 유사할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공할 수 있다.

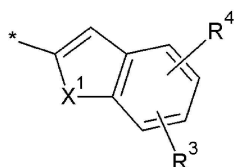
[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 상기 화학식 1에서, Ar^1 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, L^1 내지 L^3 은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고, $n1$ 내지 $n3$ 은 서로 독립적으로, 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이고, A는 하기 화학식 A-2이고, B는 하기 화학식 A-2, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

[0044] [화학식 A-2]



[0045]

[0046] 상기 화학식 A-2에서, X^1 은 -O- 또는 -S-이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

[0047] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 인데노 구조를 포함하는 치환기를 포함하는 아민기를 코어 구조로 가질 수 있다. 이러한 코어 구조의 경우, Ar^1 의 구조에서 정공특성을 나타낼 수 있는 치환기를 아민기 코어와 합쳐지면서 전자 또는 정공을 쉽게 흐를 수 있는 구조를 가질 수 있다. 또한 인데노 구조의 치환기는 비공유 전자 쌍을 가지고 있는 구조로서 전자 또는 정공의 흐름을 좋게 하며 분자량이 작아 증착용소재로서 적합하다. 일반적으로 증착용 소재의 경우 분자량이 1000이 넘게 되면 열안정성 문제를 유발할 수 있다. 또한, Ar^1 에 치환될 구조의 경우 전자(파이 결합이 풍부함, 전자 주개 그룹)를 풍부하게 가지고 있는 것으로 특징으로 하며 아민을 사이로 인데노 구조의 치환기는 Ar^1 의 전자를 끌어오기 좋은 구조로(withdraw group) 되어 있어 화합물 내 전자 편중화를 막을 수 있어, 결과적으로 소자의 고효율, 장수명을 달성할 수 있다.

[0048] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물은 코어 부분과 코어 부분에 치환된 치환기에 다양한 또 다른 치환기를 도입함으로써 다양한 에너지 밴드 갭을 갖는 화합물이 될 수 있다.

[0049] 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.

[0050] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 및/또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는, 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 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 퀴놀살리닐기, 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 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0051] 또한, 상기 L^1 내지 L^3 를 선택적으로 조절하여 화합물 전체의 공액(conjugation) 길이를 결정할 수 있으며, 이로부터 삼중항(triplet) 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다. 이를 통해 유기광전자소자에서 필요로 하는 재료의 특성을 구현해 낼 수 있다. 또한, 올소, 파라, 메타의 결합위치 변경을 통해서도 삼중항 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다.

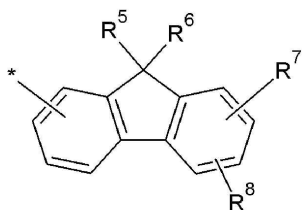
[0052] 상기 L^1 내지 L^3 의 구체적인 예로는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기, 치환 또는 비치환된 페난트릴렌기, 치환 또는 비치환된 피레닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 페틸레닐기 등이다.

[0053] 보다 구체적으로, 상기 L^1 내지 L^3 은 서로 독립적으로, 페닐렌기일 수 있다. 상기 L^1 내지 L^3 가 페닐렌기인 경우, 상기 페닐렌기를 기준으로 양측 코어 부분은 오쏘, 메타 또는 파라로 결합될 수 있다.

[0054] 상기 B는 하기 화학식 A-2일 수 있다. 상기 화학식 A-2는 비공유 전자쌍을 가지고 있어 전자 또는 정공의 흐름을 좋게 할 수 있어서 고효율의 소자를 만들기 유리하다. 또한, 일반적으로 사용하는 디벤조퓨란 또는 디벤조싸이오펜에 비해 분자량이 작아 증착소재로서 유리할 수 있다. 그리고 상기 Ar^1 에 편중된 전자(파이결합, 전자 주개 그룹)를 상기 화학식 A-2의 치환체(withdraw group)가 화합물 전체에 고르게 분포하게 함으로서 고효율/장수명의 소자를 만들 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 유기광전자소자용 화합물이 두 개의 인데노 구조를 포함하는 경우, 전자를 고르게 분포할 수 있다.

[0055] 보다 구체적으로, 상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-1일 수 있다.

[0056] [화학식 B-1]



[0057]

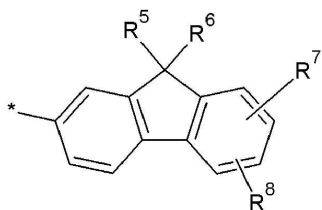
[0058] 상기 화학식 B-1에서, R^5 내지 R^8 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3

내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

[0059] 이러한 경우, 화학식 B-1과 같은 플루오렌기의 경우 가운데 탄소(C)가 이중결합 없이 이루어진 구조여서 파이결합이 끊어진다. 이 때문에 정공을 형성하기 용이해져 아민(N)을 중심으로 한 인데노 구조의 치환체와 조화를 이룰 수 있다. 전자 또는 정공을 잘 전달하기 위해서는 정공을 잘 형성할 수 있는 치환체와 전자를 잘 형성하는 치환체가 잘 어울려야 하는데 상기 플루오렌기가 정공을 잘 형성할 수 있는 치환체 이다. 또한 플루오렌이 포함된 화합물의 경우 소자의 고효율 및 구동전압 측면에서 특성을 개선할 수 있다.

[0060] 구체적인 예를 들어, 상기 Ar¹은 하기 화학식 B-2일 수 있다.

[0061] [화학식 B-2]



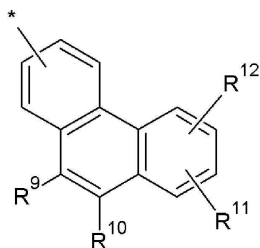
[0062]

[0063] 상기 화학식 B-2에서, R⁵ 내지 R⁸은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

[0064] 상기 화학식 B-2로 표시되는 치환기는 합성이 용이할 수 있는 위치로 코어인 아민 질소와 결합할 수 있다.

[0065] 보다 구체적으로, 상기 Ar¹은 하기 화학식 B-3일 수 있다.

[0066] [화학식 B-3]



[0067]

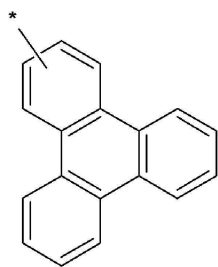
[0068] 상기 화학식 B-3에서, R⁹ 내지 R¹²은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지

C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

[0069] 상기 화학식 B-3과 같은 페난스렌기가 존재하는 경우, 보다 낮은 HOMO 레벨을 달성할 수 있다. 또한, 상기 페난스렌(B-2)기는 페닐기 3개가 껍싸여 정공을 형성하기 용이한 구조로 알려져 있다. 그리고 플루오렌(B-1)기에 비해 열안정성(페닐기 모두 공명구조를 이룸)이 뛰어나다.

[0070] 보다 구체적으로 상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-4일 수 있다.

[0071] [화학식 B-4]

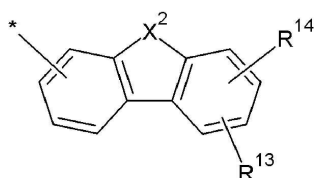


[0072]

[0073] 보다 구체적으로, 페난스렌(화학식 B-2)기보다 더 낮은 HOMO레벨이 필요할 경우 트리페닐렌(화학식 B-3)기를 도입하여 이를 조절 할 수 있다. 상기 트리페닐렌기는 페닐기가 3개 모여있어 풍부한 전자(donor group)를 제공할 수 있으며 전자를 끌어갈 수 있는 구조(withdraw group, 예를 들어, 인데노 치환체)와 결합되는 경우 정공을 형성하기 용이한 구조일 수 있다. 그리고 플루오렌기에 비해 열안정성(페닐기 모두 공명구조를 이룸)이 뛰어나다.

[0074] 보다 구체적으로, 상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-5일 수 있다.

[0075] [화학식 B-5]



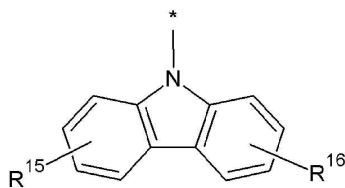
[0076]

[0077] 상기 화학식 B-5에서, X^2 는 -O-, -S- 또는 NR' 이고, R' , R^{13} 및 R^{14} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

[0078] 정공 또는 전자 수송 능력이 좋은 상기 화학식 B-5를 사용했을 경우 고효율 소자를 만들 수 있다.

[0079] 보다 구체적으로, 상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-6일 수 있다.

[0080] [화학식 B-6]



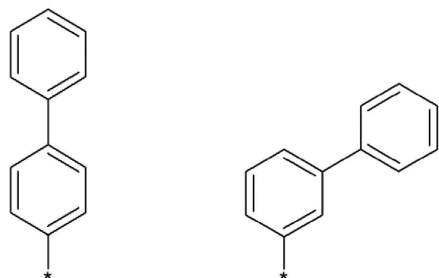
[0081]

[0082] 상기 화학식 B-6에서, R^{15} 및 R^{16} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이다.

[0083] 상기 화학식 B-6과 같은 카바졸기의 경우 아민(N)을 중심으로 파이결합이 끊어져 정공을 형성하기 유리하며, 비공유 전자쌍을 가지고 있어 정공수송능력 또한 뛰어나다. 또한, 상기 화학식 B-6과 같은 카바졸기는 정공수송능력이 전자수송 능력에 비해 매우 뛰어나므로 소자에 적용 시 정공수송층이나 정공수송층의 보조층 또는 정공 특성을 가지는 호스트로 이용하면 고효율 저전압 소자를 구현할 수 있다.

[0084] 보다 구체적으로, 상기 Ar^1 은 치환 또는 비치환된 바이페닐기일 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 상기 Ar^1 은 하기 화학식 B-7 또는 B-8일 수 있다.

[0085] [화학식 B-7] [화학식 B-8]



[0086]

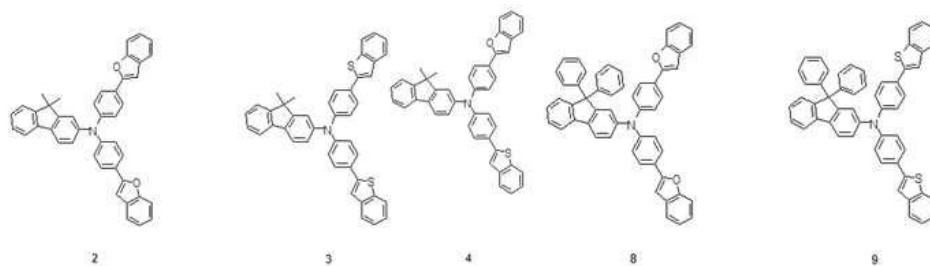
[0087] 보다 단순한 구조의 B-7 및/또는 B-8 치환기는 열적, 전기적 안정성이 뛰어나 고수명 소자를 구현하기에 적합하다.

[0088] 구체적인 예를 들어, 상기 A 및 B는 상기 화학식 A-2로 표시될 수 있다. 즉, 코어인 아민기에 화학식 A-2로 표시되는 치환기가 동시에 존재하는 경우, 정공 또는 전자수송이 뛰어난 화학식 A-2의 존재로 인해 소자의 구동전압이 낮아지며 효율이 상승할 수 있다. 또한 상기 화학식 A-2는 분자구조가 단순하여 열적, 전기적 안정성이 뛰어나다.

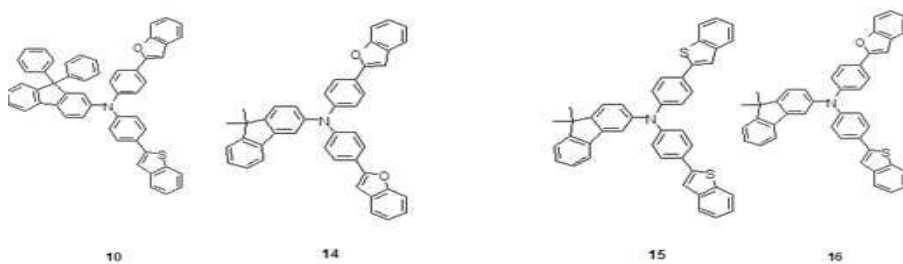
[0089] 상기 화학식 A-2에서, 상기 R^3 및 R^4 는 수소일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0090] 상기 유기광전자소자용 화합물은 700이하의 분자량을 가질 수 있다. 보다 구체적으로 600이하의 분자량을 가질 수 있다. 이러한 경우, 소자 제조시에 낮은 온도에서 증착이 가능하기에 증착이 용이하며, 열적 안정성이 증가할 수 있다. 이로부터 소자의 안정성이 개선될 수 있다.

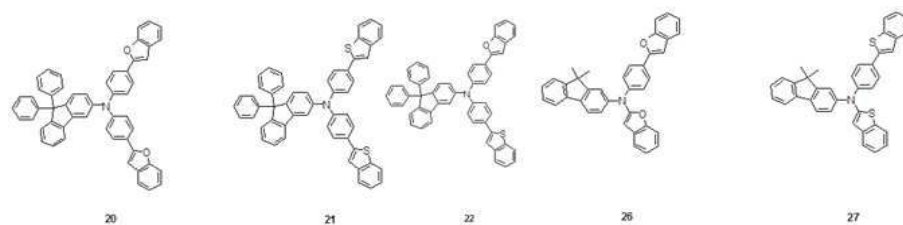
[0091] 구체적 본 발명의 일 구현예의 예시로 하기 화합물 등이 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.



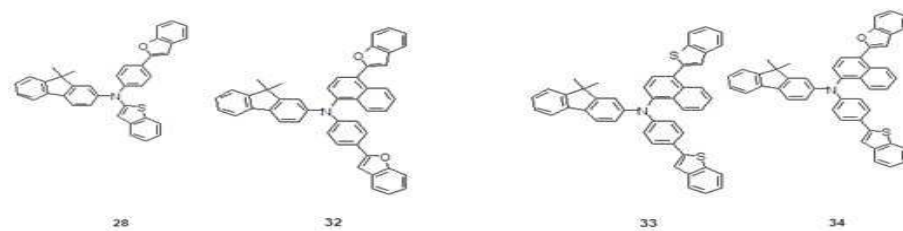
[0092]



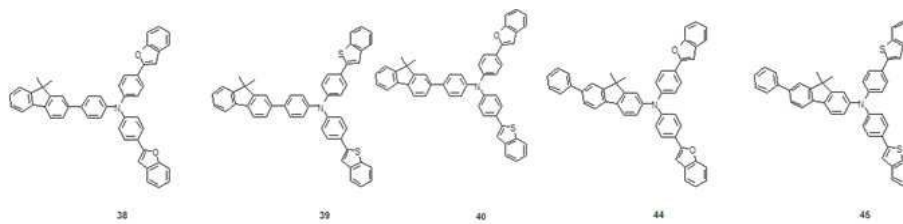
[0093]



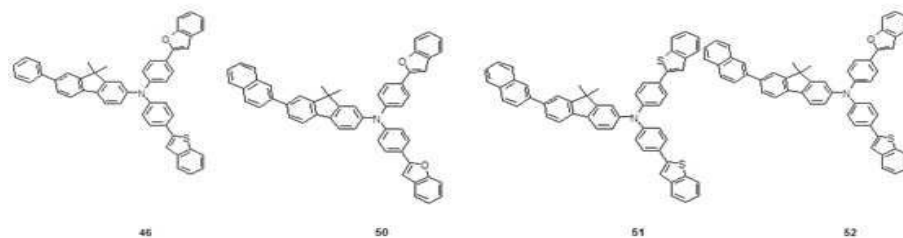
[0094]



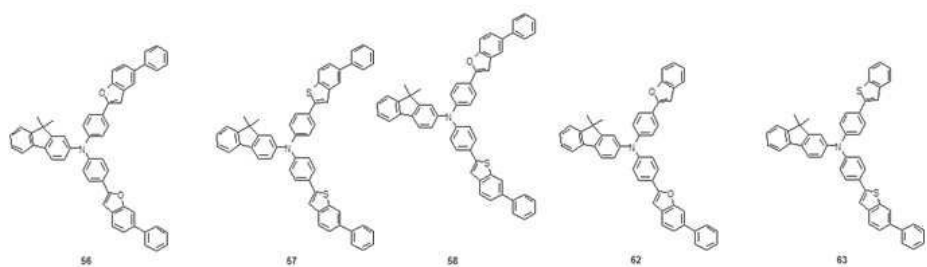
[0095]



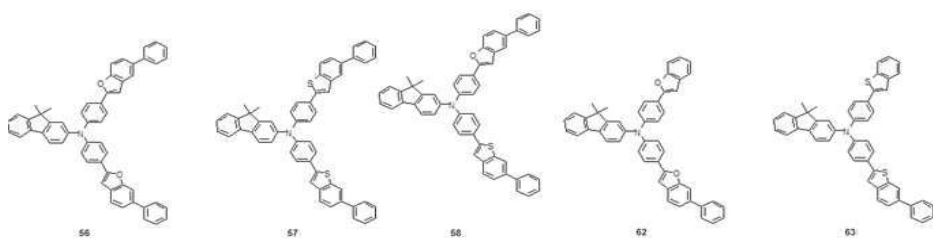
[0096]



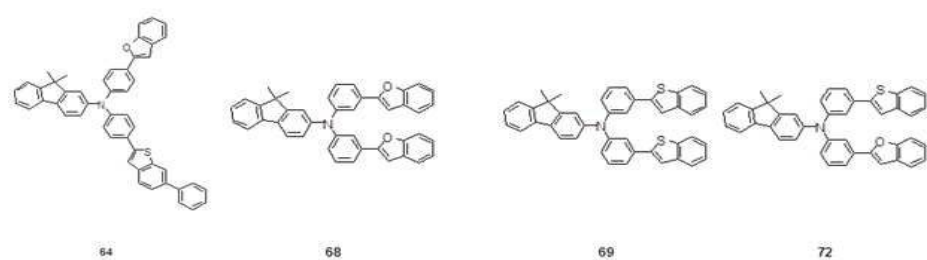
[0097]



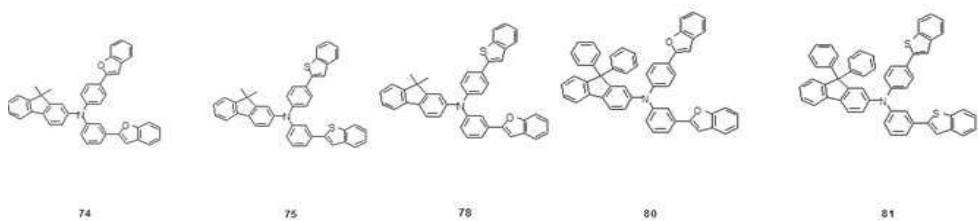
[0098]



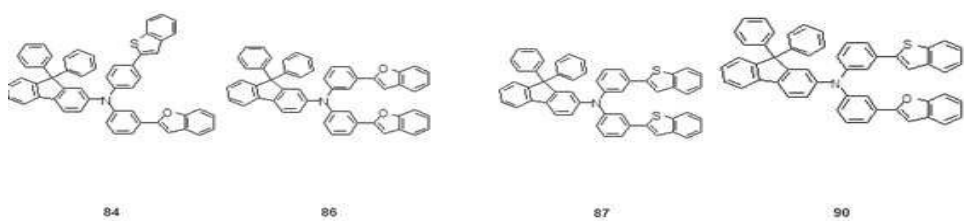
[0099]



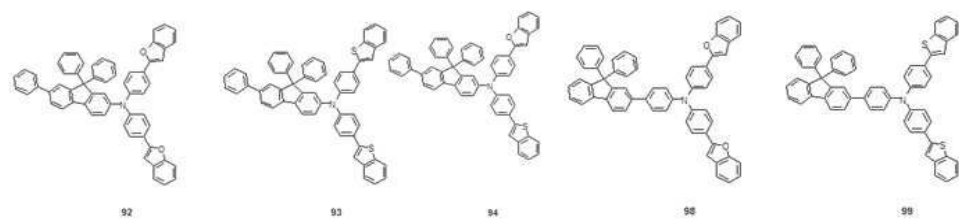
[0100]



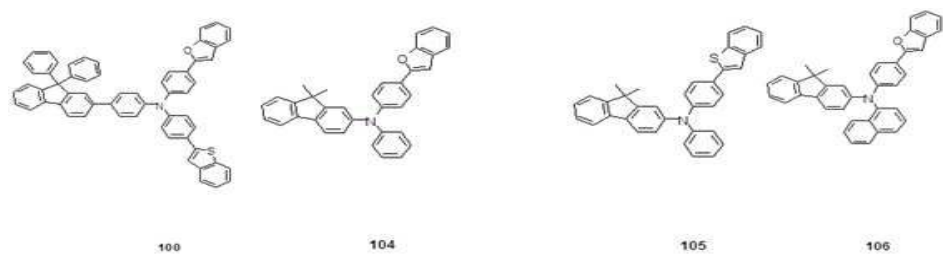
[0101]



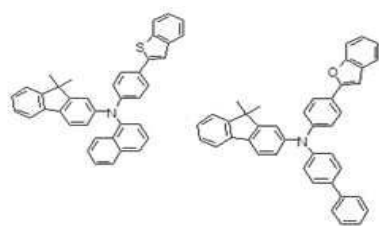
[0102]



[0103]

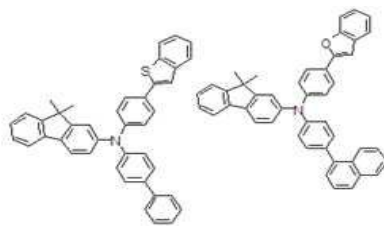


[0104]



108

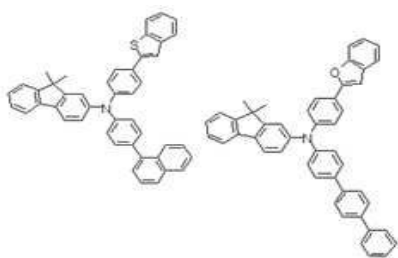
110



111

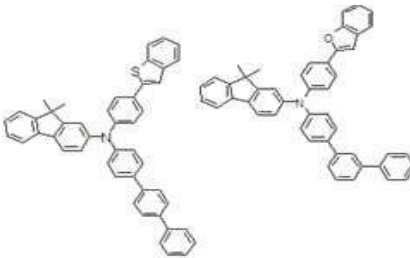
112

[0105]



114

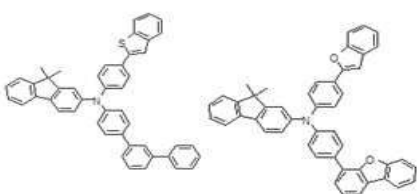
116



117

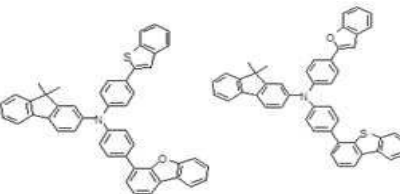
118

[0106]



120

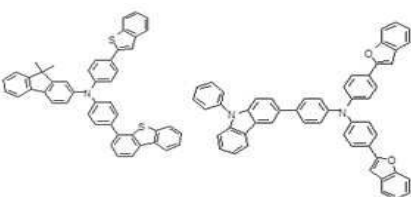
122



123

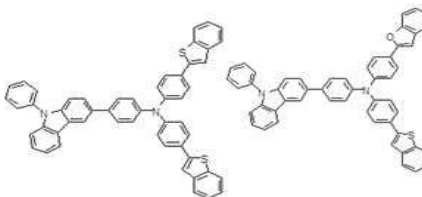
124

[0107]



126

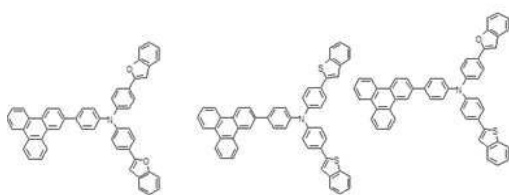
128



129

130

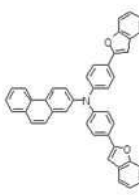
[0108]



134

135

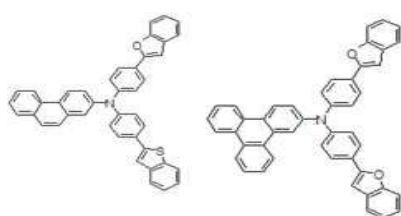
136



140

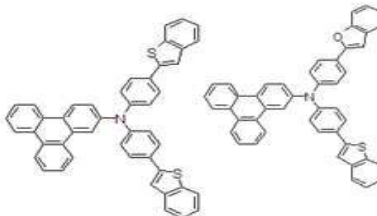
141

[0109]



142

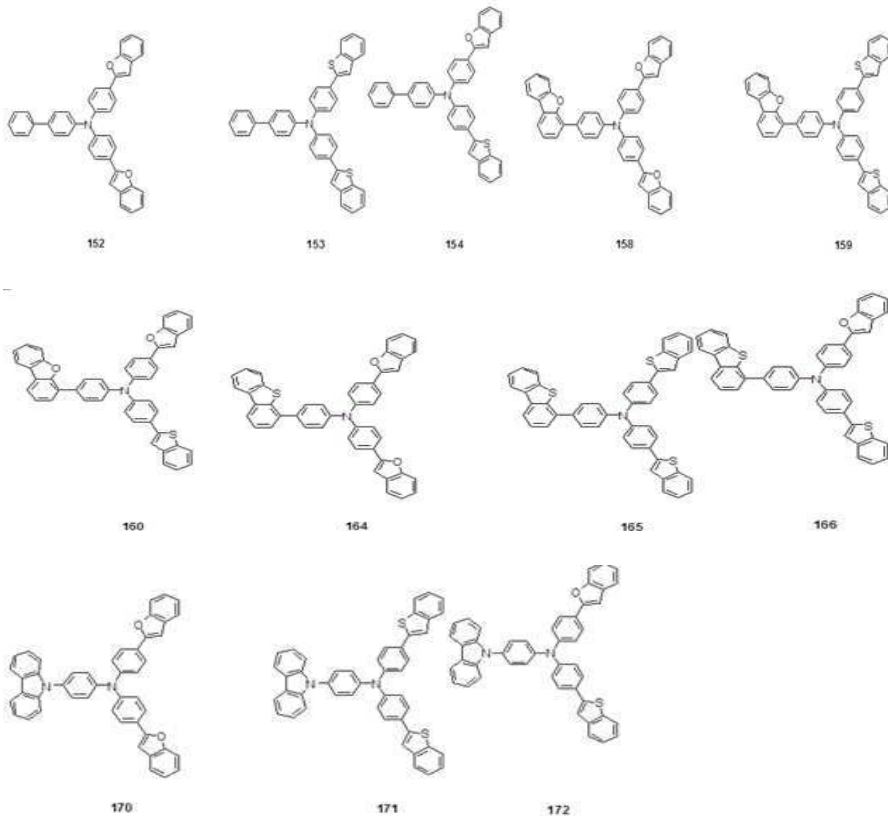
146



147

148

[0110]



본 발명의 다른 일 구현예에서는, 서로 마주하는 양극과 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 적어도 한 층의 유기층을 포함하고, 상기 유기층은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 것인 유기광전자소자를 제공한다.

상기 유기광전자소자용 화합물은 유기박막층에 사용되어 유기광전자소자의 수명 특성, 효율 특성, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성을 향상시키며, 구동전압을 낮출 수 있다.

상기 유기박막층은 구체적으로, 발광층일 수 있다.

상기 유기광전자소자는 유기발광소자, 유기 광전 소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기 감광체 드럼 또는 유기메모리소자일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 유기광전자소자는 유기발광소자일 수 있다. 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 유기발광소자의 단면도이다.

도 1 또는 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자(100 및 200)는 양극(120), 음극(110) 및 이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 1층의 유기박막층(105)을 포함하는 구조를 갖는다.

상기 양극(120)은 양극 물질을 포함하며, 이 양극 물질로는 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일 함수가 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.

상기 음극(110)은 음극 물질을 포함하여, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일 함수가 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.

[0122] 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.

[0123] 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(230)은 전자 수송층의 기능을 하며, 정공 수송층(140)은 IT0와 같은 투명전극과의 접합성 및 정공수송성을 향상시키는 기능을 한다. 또한, 본 발명의 일 구현예에서는 도1 또는 도2에서 유기박막층(105)으로서 추가로 전자 수송층, 전자주입층, 정공주입층 등을 더 포함할 수 있다.

[0124] 상기 도 1 또는 도 2에서 상기 유기박막층(105)을 이루는 발광층(130, 230), 정공 수송층(140) 또는 도시하지는 않았지만 포함될 수 있는 전자 수송층, 전자 주입층, 정공 주입층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 유기발광소자용 화합물을 포함한다.

[0125] 특히 상기 유기발광소자용 화합물은 상기 발광층(130, 230)에 사용될 수 있고, 이때 발광층 내에서 녹색(green)의 인광 도펀트 재료로 사용될 수 있다.

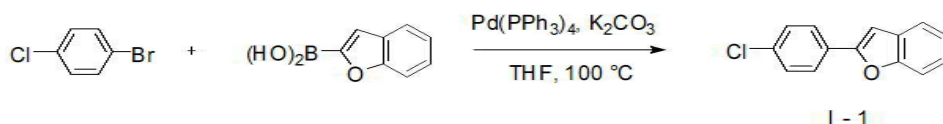
[0126] 상기에서 설명한 유기발광소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금 및 이온도금과 같은 건식성막법; 또는 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.

[0127] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

[0128] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0129] (유기발광소자용 화합물의 제조)

[0130] 합성예 1: 중간체 I-1의 제조

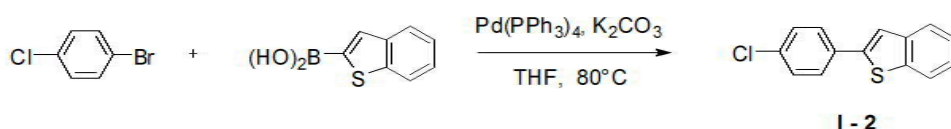


[0131] 질소 환경에서 1-브로모-4-클로로벤젠(53.7 g, 280.7 mmol)을 테트라히드로퓨란(THF) 0.5 L에 녹인 후, 여기에 2-벤조퓨라닐 보로닉 에시드(50.0 g, 308.7 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(16.2 g, 14.0 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘 카보네이트(82.7 g, 561.4 mmol)를 넣고 100 °C에서 47시간 동안 가열하여 환류 시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(DCM)으로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(flash column chromatography)로 분리 정제하여 화합물 I-1(50.8 g, 79 %)을 얻었다.

[0133] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₁₄H₉ClO: 228.0342, found: 228.

[0134] Elemental Analysis: C, 74 %; H, 4 %

[0135] 합성예 2: 중간체 I-2의 제조

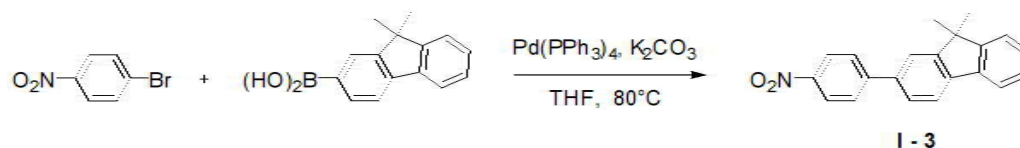


[0136] 질소 환경에서 1-브로모-4-클로로벤젠(48.9 g, 255.3 mmol)을 THF 0.5 L에 녹인 후, 여기에 벤조티오펜-2-일-보로닉 에시드(50.0 g, 280.9 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8.85 g, 7.66 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘 카보네이트(75.2 g, 510.6 mmol)를 넣고 80 °C에서 17시간 동안 가열하여 환류 시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 I-2(61.3 g, 98 %)을 얻었다.

[0138] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₁₄H₉ClS: 224.0113, found: 224.

[0139] Elemental Analysis: C, 69 %; H, 4 %

[0140] **합성예 3: 중간체 I-3의 제조**



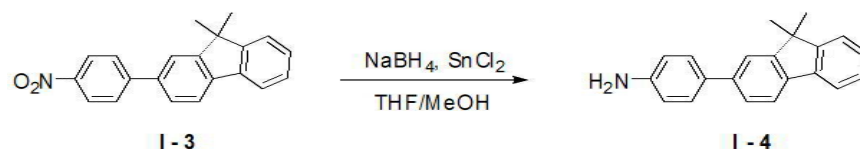
[0141]

[0142] 질소 환경에서 1-브로모-4-니트로벤젠(50 g, 247.5 mmol)을 THF 0.5 L에 녹인 후, 여기에 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일-보로닉 에시드(70.7 g, 297.0 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8.58 g, 7.43 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘 카보네이트(72.9 g, 495.0 mmol)를 넣고 80 °C에서 21시간 동안 가열하여 환류 시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 I-3(78.1 g, 82 %)을 얻었다.

[0143] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₂₁H₁₇NO₂: 315.1259, found: 315.

[0144] Elemental Analysis: C, 80 %; H, 5 %

[0145] **합성예 4: 중간체 I-4의 제조**



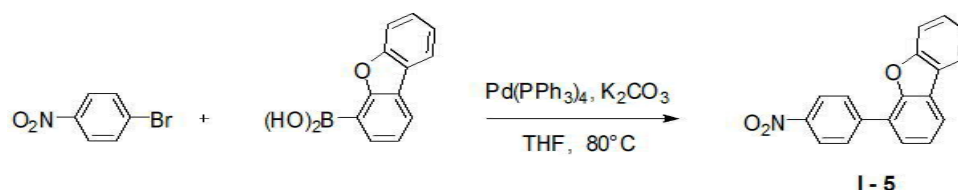
[0146]

[0147] 질소 환경에서 I-3(30 g, 95.1 mmol)을 THF 0.3 L에 녹인 후, 메탄올 0.3 L를 넣고 0°C로 냉각하였다. 여기에 소듐 보로 하이드라이드(36.0 g, 951 mmol)를 넣은 후, 틴(II) 클로라이드(90.2 g, 475.5 mmol)을 넣고 상온에서 2시간 반응시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 에틸아세테이트(EA)로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 I-4(14.9 g, 55 %)를 얻었다.

[0148] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₂₁H₁₉N: 285.1517, found: 285.

[0149] Elemental Analysis: C, 88 %; H, 7 %

[0150] **합성예 5: 중간체 I-5의 제조**



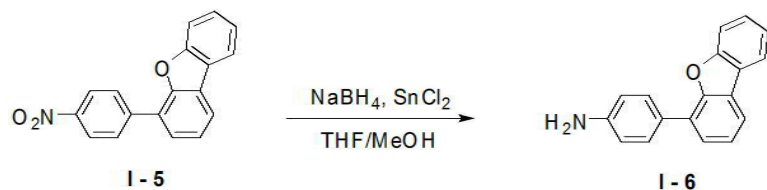
[0151]

[0152] 질소 환경에서 1-브로모-4-니트로벤젠(50 g, 247.5 mmol)을 THF 0.6 L에 녹인 후, 여기에 디펜조퓨란-4-일-보로닉 에시드(63.0 g, 297.0 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(8.58 g, 7.43 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘 카보네이트(72.9 g, 495.0 mmol)를 넣고 80 °C에서 24시간 동안 가열하여 환류 시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 I-5(53.7 g, 75 %)을 얻었다.

[0153] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₁₈H₁₁NO₃: 289.0739, found: 289.

[0154] Elemental Analysis: C, 75 %; H, 4 %

합성예 6:중간체 I-6의 제조

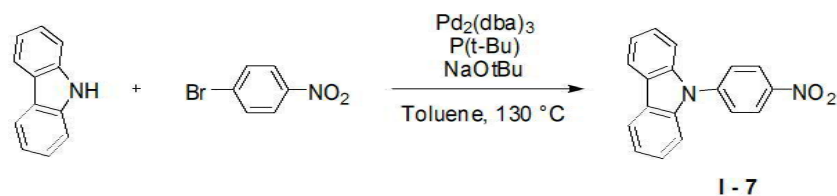


질소 환경에서 I-5(30 g, 103.7 mmol)을 THF 0.3 L에 녹인 후, 메탄올 0.3 L를 넣고 0℃로 냉각하였다. 여기에 소듐 보로하이드라이드(39.2 g, 1,037 mmol)를 넣은 후, 틴(II) 클로라이드(98.3 g, 518.5 mmol)을 넣고 상온에서 3시간 반응시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 EA로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 I-6(14.0 g, 52 %)를 얻었다.

HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₁₈H₁₃N₁O: 259.0997, found: 259.

Elemental Analysis: C, 83 %; H, 5 %

합성예 7:중간체 I-7의 제조

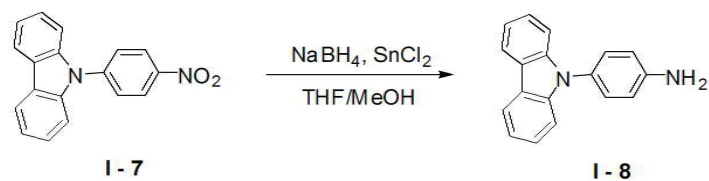


질소 환경에서 카바졸(50 g, 299.0 mmol)을 톨루엔 0.5 L에 녹인 후, 여기에 1-브르모-4-니트로벤젠(60.4 g, 299.0 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(tris(diphenylideneacetone)dipalladium)(o)(8.24 g, 8.97 mmol), 트리스-테르 부틸포스핀(tris-tert butylphosphine)(7.26 g, 35.9 mmol) 그리고 소듐 터트-부톡사이드(sodium tert-butoxide)(34.5 g, 358.8 mmol)을 순차적으로 넣고 130 °C에서 46시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 I-7(74.1 g, 86 %)을 얻었다.

HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₁₈H₁₂N₂O₂: 288.0899, found: 288.

Elemental Analysis: C, 75 %; H, 4 %

합성예 8:중간체 I-8의 제조

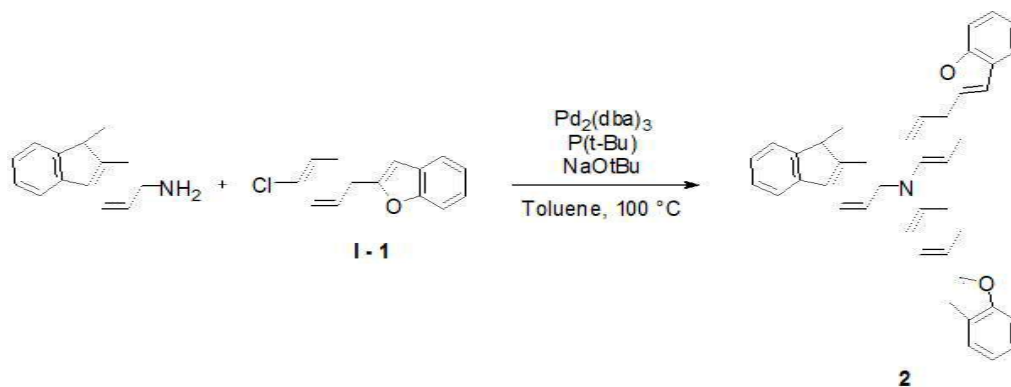


질소 환경에서 I-7(30 g, 104.1 mmol)을 THF 0.3 L에 녹인 후, 메탄올 0.3 L를 넣고 0℃로 냉각하였다. 여기에 소듐 보로하이드라이드(39.4 g, 1,041 mmol)를 넣은 후, 틴(II) 클로라이드(98.7 g, 520.5 mmol)을 넣고 상온에서 3시간 반응시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 EA로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 I-6(11.6 g, 43 %)를 얻었다.

HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₁₈H₁₄N₂: 258.1157, found: 258.

Elemental Analysis: C, 84 %; H, 5 %

[0170] 실시예 1: 화합물 2의 제조



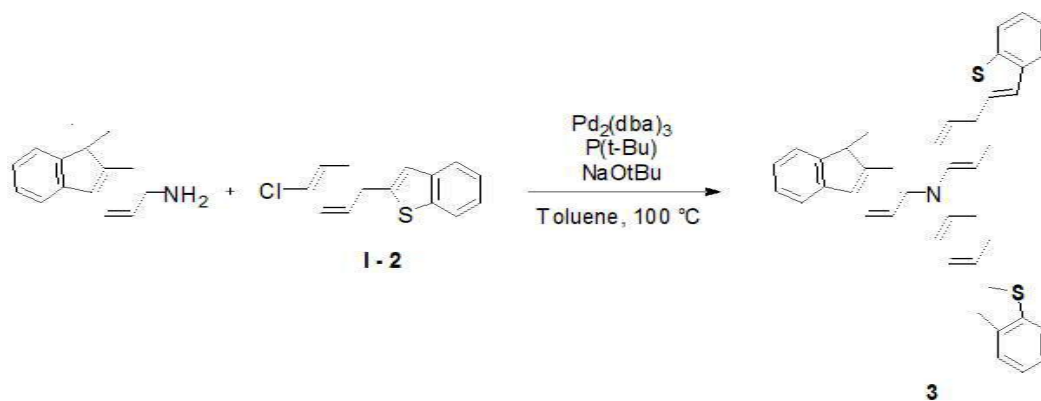
[0171]

[0172] 질소 환경에서 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민(15.5 g, 74.1 mmol)을 톨루엔 0.35 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-1(50.8 g, 222.2 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(2.0 g, 2.22 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀 (1.80 g, 4.23 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(15.7 g, 162.9 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 3일 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1(37.4 g, 85 %)을 얻었다.

[0173] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₃H₃₁N₂O₂: 593.2355, found: 593.

[0174] Elemental Analysis: C, 87 %; H, 5 %

[0175] 실시예 2: 화합물 3의 제조



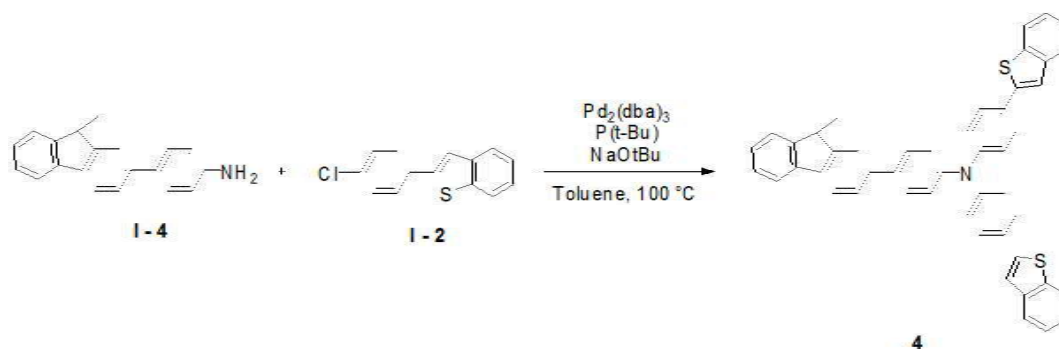
[0176]

[0177] 질소 환경에서 9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민(19.4 g, 92.9 mmol)을 톨루엔 0.35 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(50 g, 204.3 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(2.55 g, 2.79 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀 (2.26 g, 11.1 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(19.6 g, 204.4 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 25시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 3(54.0 g, 93 %)을 얻었다.

[0178] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₃H₃₁NS₂: 625.1898, found: 625.

[0179] Elemental Analysis: C, 83 %; H, 5 %

[0180] 실시예 3: 화합물 4의 제조



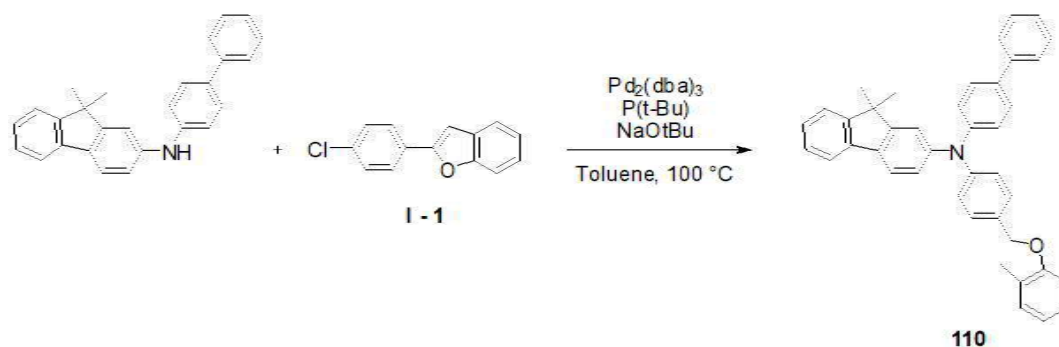
[0181]

[0182] 질소 환경에서 중간체 I-4(10 g, 35.0 mmol)을 톨루엔 0.15 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(18.9 g, 77.1 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(0.96 g, 1.05 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀(0.85 g, 4.2 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(7.41 g, 77.1 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 22시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 5(20.9 g, 85 %)을 얻었다.

[0183] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₉H₃₅NS₂: 701.2211, found: 701.

[0184] Elemental Analysis: C, 84 %; H, 5 %

[0185] 실시예 4: 화합물 110의 제조



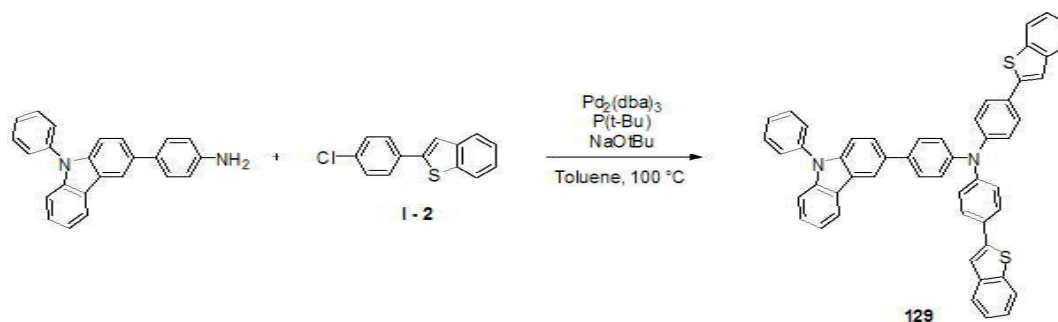
[0186]

[0187] 질소 환경에서 N-(비페닐-4-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민(10 g, 27.7 mmol)을 톨루엔 0.1 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-1(13.9 g, 60.9 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(0.76 g, 0.83 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀(0.67 g, 3.32 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(5.85 g, 60.9 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 13시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 110(13.9 g, 91 %)을 얻었다.

[0188] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₁H₃₁NO: 553.2406, found: 553.

[0189] Elemental Analysis: C, 89 %; H, 6 %

[0190] 실시예 5: 화합물 129의 제조



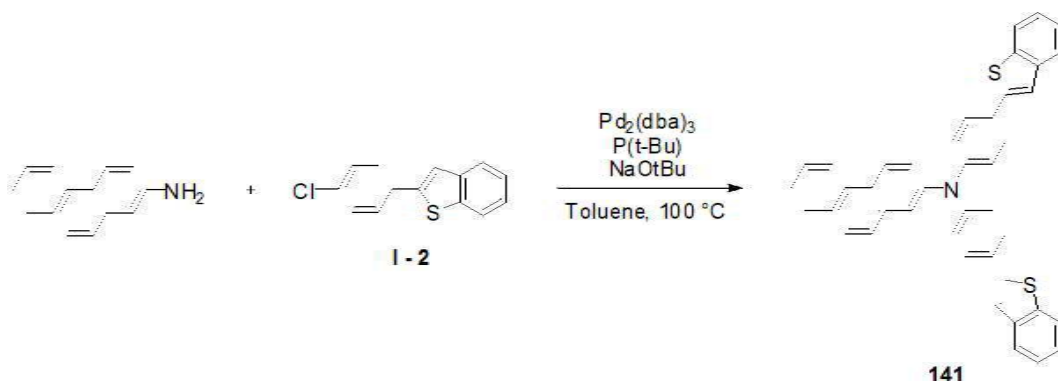
[0191]

[0192] 질소 환경에서 4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)아닐린(10 g, 29.9 mmol)을 톨루엔 0.1 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(16.1 g, 65.8 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(0.82 g, 0.90 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀 (0.73 g, 3.59 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(6.32 g, 65.8 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 17시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 129(19.8 g, 88 %)을 얻었다.

[0193] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₅₂H₃₄N₂S₂: 750.2163, found: 750.

[0194] Elemental Analysis: C, 83 %; H, 5 %

[0195] 실시예 6: 화합물 141의 제조



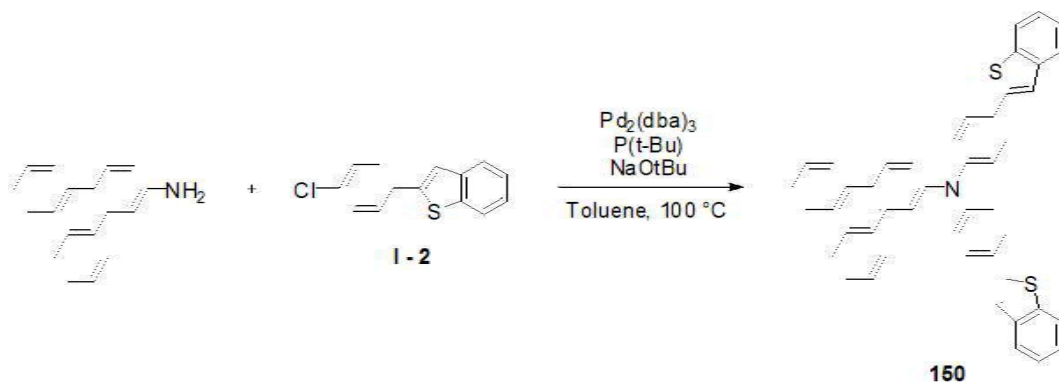
[0196]

[0197] 질소 환경에서 페난트렌-2-아민(10 g, 51.7 mmol)을 톨루엔 0.15 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(27.9 g, 113.8 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(1.42 g, 1.55 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀(1.26 g, 6.2 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(10.9 g, 113.8 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 23시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 141(30.9 g, 98 %)을 얻었다.

[0198] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₂H₂₇NS₂: 609.1585, found: 609.

[0199] Elemental Analysis: C, 83 %; H, 4 %

[0200] 실시예 7: 화합물 150의 제조



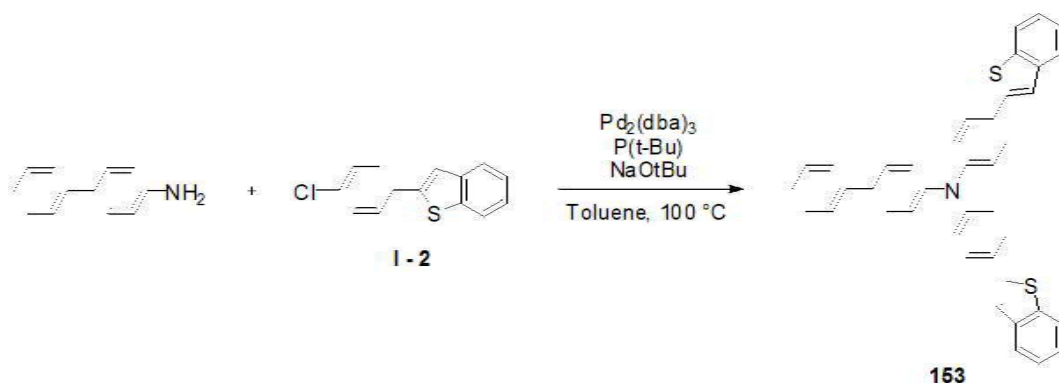
[0201]

[0202] 질소 환경에서 트리페닐렌-2-아민 (10 g, 41.1 mmol)을 톨루엔 0.16 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(22.1 g, 90.4 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(1.13 g, 1.23 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀(1.0 g, 4.93 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(8.69 g, 90.4 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 21시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO_4 로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 150(25.2 g, 93 %)을 얻었다.

[0203] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{NS}_2$: 659.1742, found: 659.

[0204] Elemental Analysis: C, 84 %; H, 4 %

[0205] 실시예 8: 화합물 153의 제조



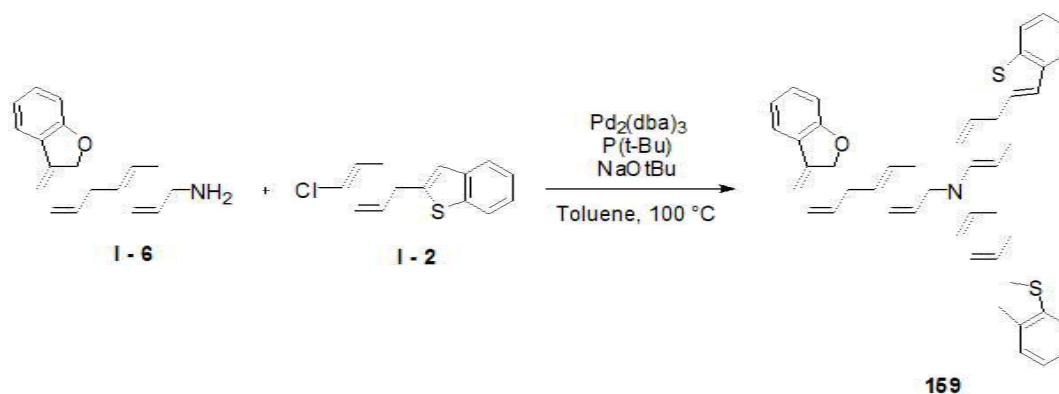
[0206]

[0207] 질소 환경에서 비페닐-4-아민(10 g, 59.1 mmol)을 톨루엔 0.16 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(31.8 g, 130.0 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(1.62 g, 1.77 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀(1.43 g, 7.09 mmol) 그리고 소듐 tert-부톡사이드(12.5 g, 130.0 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 14시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO_4 로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 153(33.2 g, 96 %)을 얻었다.

[0208] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{NS}_2$: 585.1585, found: 585.

[0209] Elemental Analysis: C, 82 %; H, 5 %

[0210] 실시예 9: 화합물 159의 제조



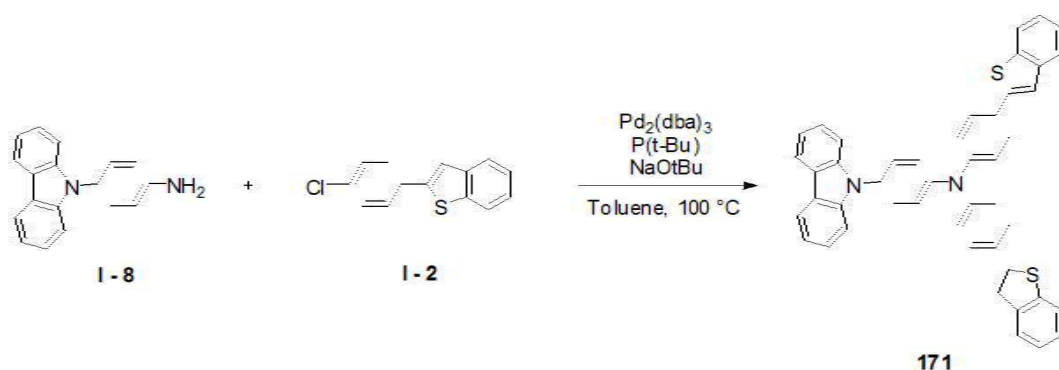
[0211]

[0212] 질소 환경에서 중간체 I-6(10 g, 38.6 mmol)을 톨루엔 0.15 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(20.8 g, 84.8 mmol), 트리스(디페닐리덴아세톤)디팔라듐(o)(1.06 g, 1.16 mmol), 트리스-tert 부틸포스핀(0.94 g, 4.63 mmol) 그리고 소듐 터트-부톡사이드(8.15 g, 84.8 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 16시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 DCM로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 플래쉬 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 159(22.2 g, 96 %)을 얻었다.

[0213] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₆H₂₉NOS₂: 675.1691, found: 675.

[0214] Elemental Analysis: C, 82 %; H, 4 %

[0215] 실시예 10: 화합물 171의 제조



[0216]

[0217] 질소 환경에서 중간체 I-8(10 g, 38.7 mmol)을 toluene 0.16 L에 녹인 후, 여기에 중간체 I-2(20.8 g, 85.2 mmol), tris(diphenylideneacetone)dipalladium(o)(1.06 g, 1.16 mmol), tris-tert butylphosphine(0.94 g, 4.64 mmol) 그리고 sodium tert-butoxide(8.19 g, 85.2 mmol)을 순차적으로 넣고 100 °C에서 18시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 dichloromethane(DCM)로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 화합물 171(23.5 g, 90 %)을 얻었다.

[0218] HRMS (70 eV, EI⁺): m/z calcd for C₄₆H₃₀N₂S₂: 674.1850, found: 674.

[0219] Elemental Analysis: C, 82 %; H, 4 %

[0220] (유기발광소자의 제조)

[0221] 실시예 11: 유기발광소자의 제조 (블루 공통층)

[0222] ITO(Indium tinoxide)가 1500 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척

이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송 시간 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'-비스[N-[4-{N,N-비스(3-메틸페닐)아미노}-페닐]-N-페닐아미노]비페닐(4,4'-bis[N-[4-{N,N-bis(3-methylphenyl)amino}-phenyl]-N-phenylamino]biphenyl: DNTPD)를 진공 증착하여 600 Å 두께의 정공 주입층을 형성하였다. 이어서 실시예 1에서 제조된 화합물 2를 사용하여 진공 증착으로 300 Å 두께의 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층 상부에 9,10-디-(2-나프틸)안트라센(9,10-di-(2-naphthyl)anthracene: AND)을 호스트로 사용하고 도판트로 2,5,8,11-테트라(tert-부틸)페릴렌(2,5,8,11-tetra(tert-butyl)perylene: TBPe)를 3중량 %로 도핑하여 진공 증착으로 250 Å 두께의 발광층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3를 진공 증착하여 250 Å 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 상기 전자 수송층 상부에 LiF 10 Å과 Al 1000 Å을 순차적으로 진공 증착하여 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 제조하였다.

[0223] 상기 유기발광소자는 5층의 유기박막층을 가지는 구조로 되어 있으며, 구체적으로 Al (1000 Å) / LiF (10 Å) / Alq3 (250 Å) / EML [AND : TBPe = 97 : 3] (250 Å) / HTL (300 Å) / DNTPD (600 Å) / ITO (1500 Å)의 구조로 제작하였다.

[0224]

[0225] 실시예 12

[0226] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 2를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0227] 실시예 13

[0228] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 3을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0229] 실시예 14

[0230] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 4를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0231] 실시예 15

[0232] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 5를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0233] 실시예 16

[0234] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 6을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0235] 실시예 17

[0236] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 7을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0237] 실시예 18

[0238] 상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 8을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조

하였다.

실시예 19

상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 9를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

실시예 20

상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 실시예 10을 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

비교예 1

상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 NPB를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다. 상기 NPB의 구조는 하기에 기재되어 있다.

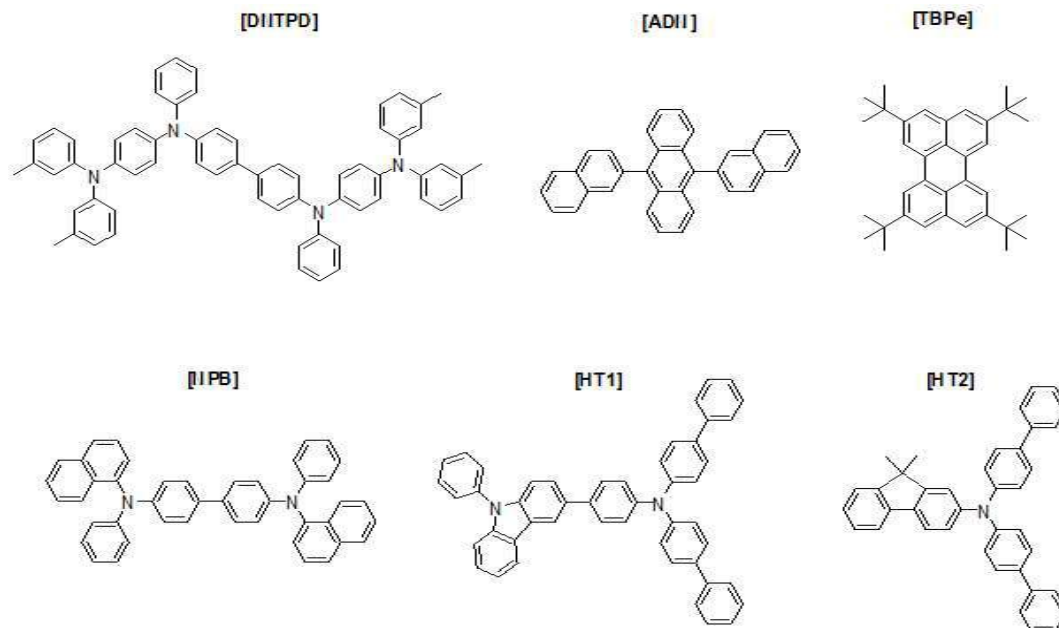
비교예 2

상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 HT1를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다. 상기 HT1의 구조는 하기에 기재되어 있다.

비교예 3

상기 실시예 11에서, 실시예 1 대신 HT2를 사용한 점을 제외하고는 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다. 상기 HT2의 구조는 하기에 기재되어 있다.

상기 유기발광소자 제작에 사용된 DNTPD, AND, TBPe, NPB, HT1 및 HT2의 구조는 하기와 같다.



(유기발광소자의 성능 측정)

[0252] 상기 실시예 11 내지 20과 비교예 1 내지 3에서 제조된 각각의 유기발광소자에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 휘도변화 및 발광효율을 측정하였다. 구체적인 측정방법은 하기과 같고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다

[0253] (1) 전압변화에 따른 전류밀도의 변화 측정

[0254] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0V 부터 10V 까지 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.

[0255] (2) 전압변화에 따른 휘도변화 측정

[0256] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0V 부터 10V 까지 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 그때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.

[0257] (3) 발광효율 측정

[0258] 상기(1) 및 (2)로부터 측정된 휘도와 전류밀도 및 전압을 이용하여 동일 전류밀도(10 mA/cm^2)의 전류 효율 (cd/A) 을 계산하였다.

표 1

소자	정공 수송층에 사용된 화합물	전압 (V)	색 (EL color)	효율 (cd/A)	반감 수명 (h) At 1000 cd/m^2
실시예 11	2	5.0	Blue	6.4	1,340
실시예 12	3	5.2	Blue	6.7	900
실시예 13	4	6.2	Blue	6.0	1,600
실시예 14	110	6.5	Blue	6.1	1,500
실시예 15	129	5.5	Blue	6.5	1,200
실시예 16	150	6.7	Blue	6.0	1,450
실시예 17	141	6.5	Blue	6.2	1,400
실시예 18	153	6.5	Blue	5.5	1,800
실시예 19	159	4.8	Blue	6.6	1,500
실시예 20	171	6.5	Blue	5.7	1,500
비교예 1	NPB	7.1	Blue	4.9	1,250
비교예 2	HT1	6.6	Blue	5.7	1,340
비교예 3	HT2	6.5	Blue	6.0	1,300

[0260] 상기 표 1의 결과에 따르면 플루오렌 치환기가 포함된 실시예 11 내지 14의 경우 효율이 비교예 1 내지 2와 비교했을 때 효율이 크게 상승됨을 알 수 있다. 비교예 3의 경우 플루오렌 치환기를 가지고 있어서 비교예 중에서 효율이 가장 높을것로 보아 플루오렌 치환기가 효율을 크게 상승함을 알 수 있다. 실시예 11 내지 20의 경우 전체적으로 비교예 1 내지 3과 비교했을 때 구동전압이 낮아짐을 알 수 있다. 이를 통해 인데노 치환기가 구동전압을 낮춘다는 것을 유추할 수 있다. 그리고 가장 간단한 구조가 사용된 실시예 18의 경우 반감수명이 가장 높을 것로 보아 간단한 구조가 소자수명에 어느정도 기여함을 알 수 있다. 이를 바탕으로 우수한 정공 주입 및 정공 전달 능력을 가지는 저전압, 고효율, 고휘도, 장수명의 유기발광소자를 제작할 수 있었다.

[0261] 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.

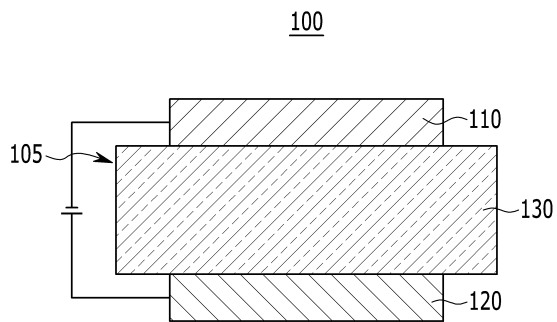
부호의 설명

[0262]

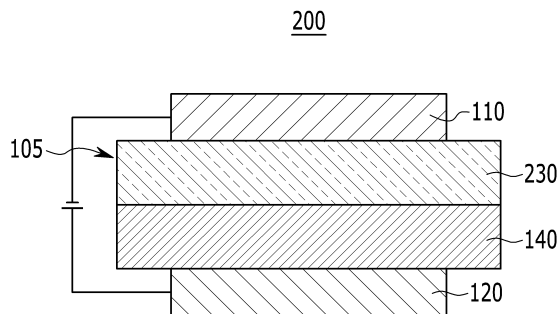
100 : 유기발광소자 110 : 음극
 120 : 양극 105 : 유기박막층
 130 : 발광층 140 : 정공 수송층
 150 : 전자수송층 160 : 전자주입층
 170 : 정공주입층 230 : 발광층 + 전자수송층

도면

도면1



도면2



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	KR1020140087987A	公开(公告)日	2014-07-09
申请号	KR1020130092556	申请日	2013-08-05
[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	LEE HAN ILL 이한일 JUNG SUNG HYUN 정성현 CHAE MI YOUNG 채미영 KANG EUI SU 강의수 KIM YOUN HWAN 김윤환 KIM JUN SEOK 김준석 RYU DONG WAN 류동완 RYU DONG KYU 유동규 LEE SEUNG JAE 이승재 JANG YU NA 장유나 JO YOUNG KYOUNG 조영경 HUH DAL HO 허달호 HONG JIN SEOK 홍진석		
发明人	이한일 정성현 채미영 강의수 김윤환 김준석 류동완 유동규 이승재 장유나 조영경 허달호 홍진석		
IPC分类号	C09K11/06 C07D407/12 C07D409/12 H01L51/50		

CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1029 C09K2211/1007 C09K2211/1092 H05B33/14 C09K2211/1088 C09K2211/1014 C09K11/06 H01L51/0058 C07D407/12 C07D409/12 H01L27/3209 H01L51/0069 H01L51/5016
优先权	1020120158651 2012-12-31 KR
外部链接	Espacenet

摘要(译)

本发明涉及用于有机光电子器件的化合物，包括该化合物的有机发光器件，以及包括该有机发光器件的显示器件。 [化学式1]

100

