



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0009370
(43) 공개일자 2015년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0083780

(22) 출원일자 2013년07월16일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066, 성균관대학교
내 (천천동)

(72) 발명자

김재홍

경기 수원시 영통구 인계로 219, 3동 711호 (매탄
동, 삼성1차아파트)

김명숙

경기 화성시 동탄문화센터로 38, 412동 1301호 (반송동, 솔빛마을서해그랑블아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

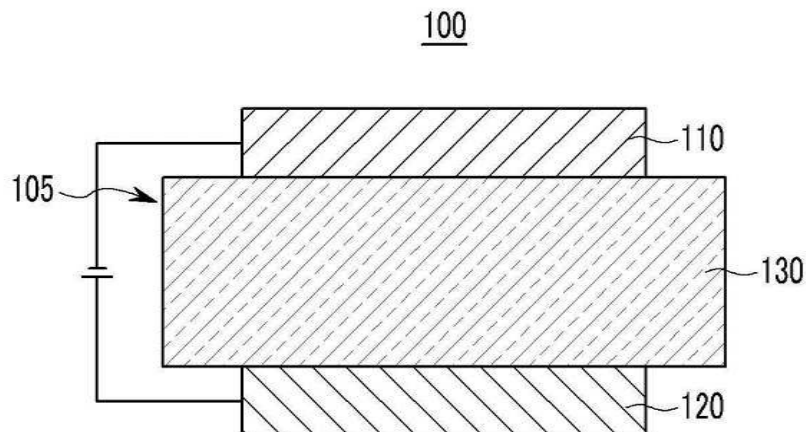
전체 청구항 수 : 총 19 항

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

(57) 요약

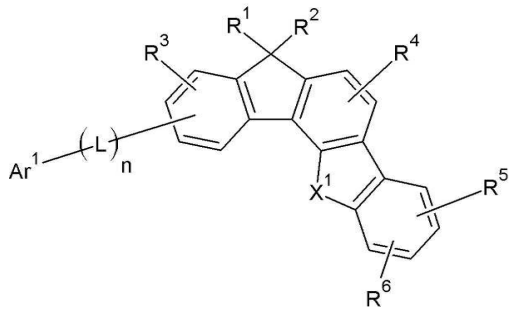
유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것으
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



로, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



(72) 발명자

김성욱

서울 동작구 사당로2가길 10-5, 201동 104호 (상도동, 현대아파트)

고삼일

경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

윤승수

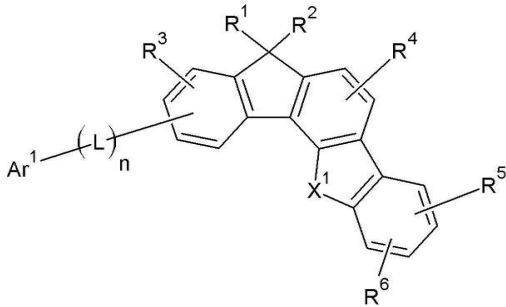
경기 수원시 장안구 서부로 2066, 화학과 (천천동, 성균관대학교자연과학캠퍼스)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 은 $-O-$, $-S-$, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고,

Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이거나, 서로 융합되어 고리를 형성하고,

R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

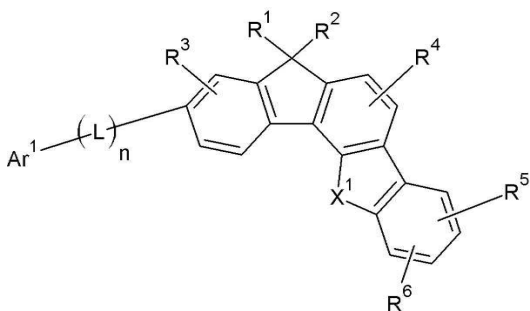
n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X^1 은 -O-, -S-, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고,

Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이거나, 서로 융합되어 고리를 형성하고,

R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

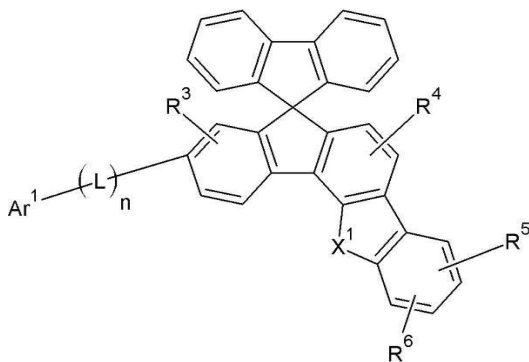
n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

X^1 은 -O-, -S-, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고,

Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고,

R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

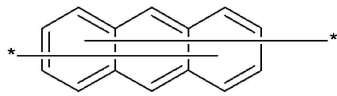
청구항 4

제1항에 있어서,

상기 n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

상기 L은 하기 화학식 4인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 4]



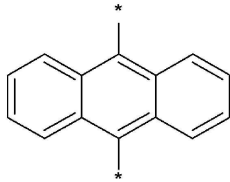
청구항 5

제1항에 있어서,

상기 n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

상기 L은 하기 화학식 5인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 5]



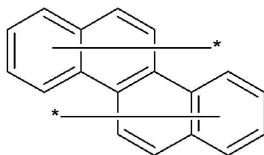
청구항 6

제1항에 있어서,

상기 n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

상기 L은 하기 화학식 6인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 6]



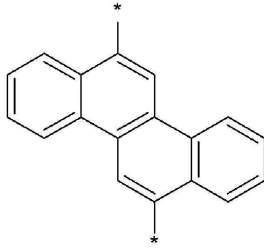
청구항 7

제1항에 있어서,

상기 n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

상기 L은 하기 화학식 7인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 7]



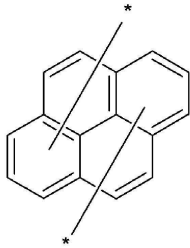
청구항 8

제1항에 있어서,

상기 n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

상기 L은 하기 화학식 8인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 8]



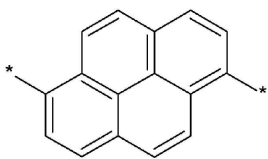
청구항 9

제1항에 있어서,

상기 n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이고,

상기 L은 하기 화학식 9인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[화학식 9]



청구항 10

제1항에 있어서,

상기 X^1 은 -S-인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 또는 치환 또는 비치환된 페난트레닐기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 Ar¹은,

실릴기, 시아노기, 중수소, 할로젠기, 또는 C1 내지 10 알킬기로 치환된 C6 내지 C30 아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

청구항 13

양극, 음극 및

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 한 층 이상의 유기박막층을 포함하고,

상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 제1항에 따른 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자.

청구항 14

제13항에서,

상기 유기박막층은 전자 주입층, 전자 수송층, 정공 주입층, 정공 수송층 또는 발광층인 것인 유기발광소자.

청구항 15

제13항에서,

상기 유기박막층은 전자 주입층, 또는 전자 수송층인 것인 유기발광소자.

청구항 16

제13항에서,

상기 유기박막층은 발광층인 것인 유기발광소자.

청구항 17

제13항에서,

상기 화합물은 발광층 내 호스트로 이용되는 것인 유기발광소자.

청구항 18

제13항에서,

상기 화합물은 발광층 내 청색 또는 흰색의 호스트로 이용되는 것인 유기발광소자.

청구항 19

제13항의 유기발광소자를 포함하는 표시장치.

명세서

기술분야

[0001] 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 유기 광전 소자, 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, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 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 에

너지 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 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 단위에서 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.

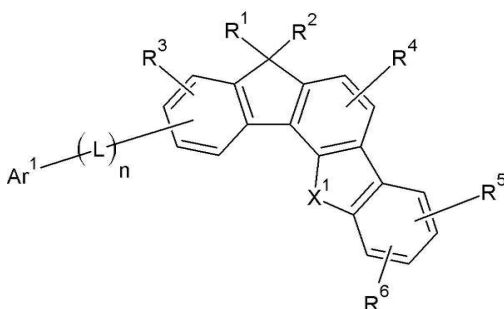
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 고효율, 장수명 등의 특성을 가지는 유기광전자소자를 제공할 수 있는 화합물을 제공하는 것이다.
- [0019] 상기 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, X^1 은 -O-, -S-, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고, Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이거나, 서로 융합되어 고리를 형성하고, R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치

환 또는 비치환된 실릴기이고, L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고, n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0024] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 한 층 이상의 유기박막층을 포함하고, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 전술한 본 발명의 일 구현예인 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물을 포함하는 유기광전자소자는 우수한 전기화학적 및 열적 안정성을 가지고 수명 특성이 우수하며, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가질 수 있다. 또한, 상기 화합물은 용액 공정에서 적합할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 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 발명이 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 C1 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 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0033] 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.

[0034] 상기 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.

[0035] 상기 알킬기는 구체적인 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

[0036] 본 명세서에서 "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미한다고, 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0037] 본 명세서에서 "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.

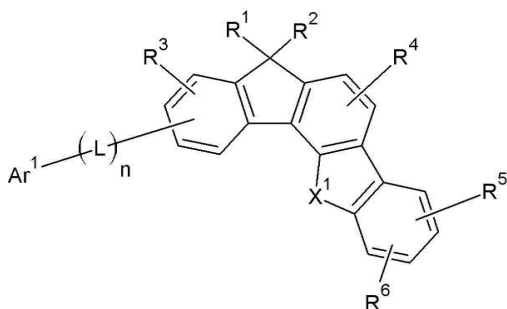
[0038] 보다 구체적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 및/또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인테닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 피롤리딘기, 치환 또는 비치환된 피라졸리딘기, 치환 또는 비치환된 이미다졸리딘기, 치환 또는 비치환된 트리아졸리딘기, 치환 또는 비치환된 옥사졸리딘기, 치환 또는 비치환된 티아졸리딘기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸리딘기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸리딘기, 치환 또는 비치환된 피리딘기, 치환 또는 비치환된 피리미딘기, 치환 또는 비치환된 피라지닌기, 치환 또는 비치환된 트리아지닌기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸리딘기, 치환 또는 비치환된 인돌기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리딘기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진기, 치환 또는 비치환된 아크리딘기, 치환 또는 비치환된 페나진기, 치환 또는 비치환된 페노티아진기, 치환 또는 비치환된 페녹사진기 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0039] 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 특성에도 유사할 수 있다.

[0040] 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 특성에도 유사할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공할 수 있다.

[0042] [화학식 1]

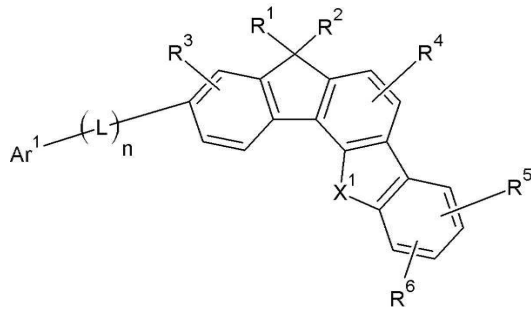


[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서, X^1 은 -O-, -S-, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고, Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이거나, 서로 융합되어 고리를 형성하고, R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고, L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고, n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0045] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 2]

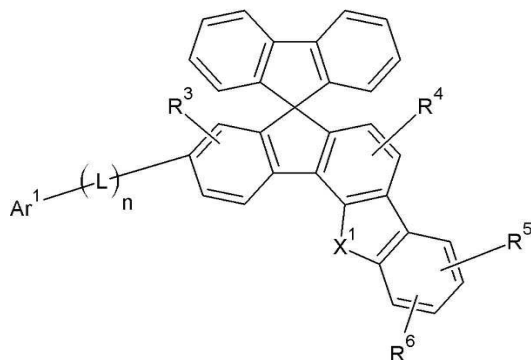


[0047]

[0048] 상기 화학식 2에서, X^1 은 -O-, -S-, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고, Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이거나, 서로 융합되어 고리를 형성하고, R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고, L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고, n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0049] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 유기광전소자용 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0050] [화학식 3]



[0051]

[0052] 상기 화학식 3에서, X^1 은 -O-, -S-, 또는 $-CR^aR^b-$ 이고, Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, R^a , R^b 및 R^3 내지 R^6 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고, L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고, n은 0 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0053] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물은 상기 화학식 1 내지 3과 같은 축합 화합물 코어를 포함하여 유리전 이온도 및 결정화 측면에서 개선된 화합물을 제공할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나로 표시되는 화합물은 다양한 치환기를 도입함으로써 다양한 에너지 밴드 갭을 갖는 화합물이 될 수 있다.

[0055] 상기 화합물의 치환기에 따라 적절한 에너지 준위를 가지는 화합물을 유기광전소자에 사용함으로써, 정공전달 능력 또는 전자전달 능력이 강화되어 효율 및 구동전압 면에서 우수한 효과를 가지고, 전기화학적 및 열적 안정성이 뛰어나 유기광전소자 구동시 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0056] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.

[0057] 또한, 보다 구체적인 예를 들어, 상기 Ar^1 은 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환

또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 또는 치환 또는 비치환된 페난트레닐기일 수 있다.

[0058] 이러한 경우, 화합물의 정공 및/또는 전자 특성을 적절하게 조절할 수 있다.

[0059] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 Ar^1 은, 실릴기, 시아노기, 중수소, 할로젠기, 또는 C1 내지 10 알킬기로 치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

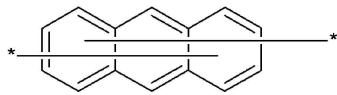
[0060] 또한, 상기 L을 선택적으로 조절하여 화합물 전체의 공액(conjugation) 길이를 결정할 수 있으며, 이로부터 삼중항(triplet) 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다. 이를 통해 유기광전소자에서 필요로 하는 재료의 특성을 구현해 낼 수 있다. 또한, 울소, 과라, 메타의 결합위치 변경을 통해서도 삼중항 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다.

[0061] 구체적인 예를 들어, 상기 L은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기일 수 있으며, 이러한 경우 상기 화합물은 적절한 정공 및 전자 특성을 가질 수 있다.

[0062] 상기 L의 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 페릴레닐기 등이 있다.

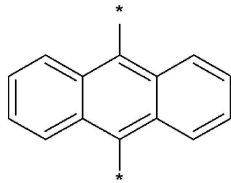
[0063] 보다 구체적인 예를 들어, 상기 L은 하기 화학식 4 내지 9 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 하기 화학식에서 * 표시는 연결 위치를 의미한다.

[0064] [화학식 4]



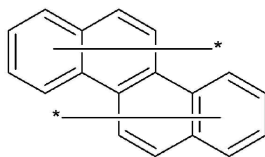
[0065]

[0066] [화학식 5]



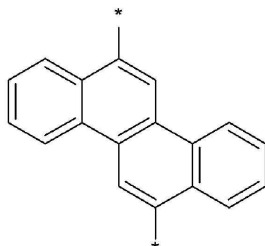
[0067]

[0068] [화학식 6]



[0069]

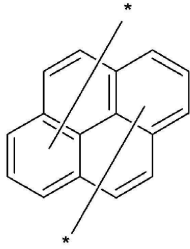
[0070] [화학식 7]



[0071]

[0072]

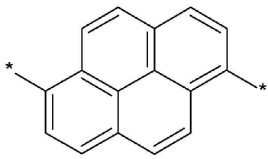
[화학식 8]



[0073]

[0074]

[화학식 9]



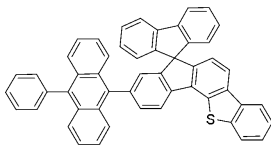
[0075]

[0076]

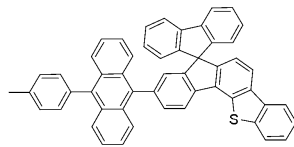
또한, 상기 X^1 은 -S-일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077]

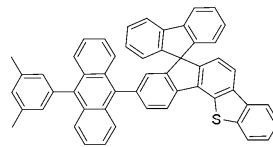
본 발명의 일 구현예에 따른 화합물의 구체적인 예는 다음과 같으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



1

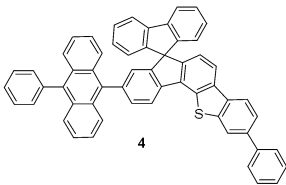


2

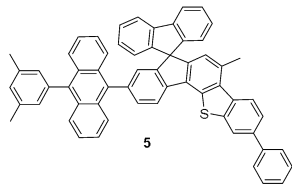


3

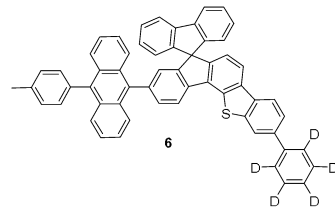
[0078]



4

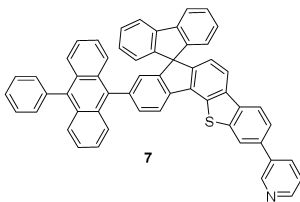


5

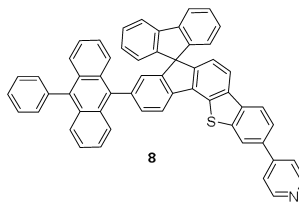


6

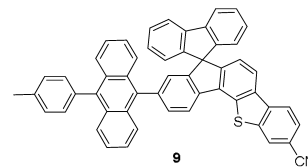
[0079]



7

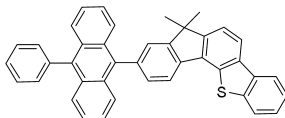


8

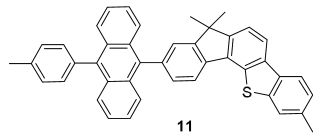


9

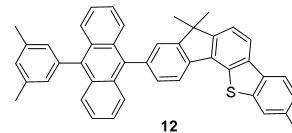
[0080]



10

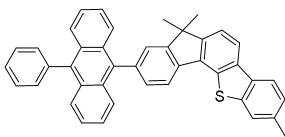


11

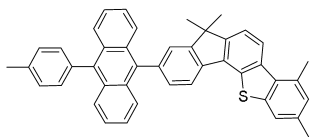


12

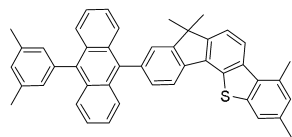
[0081]



13

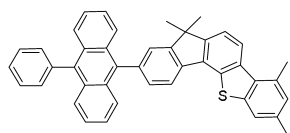


14

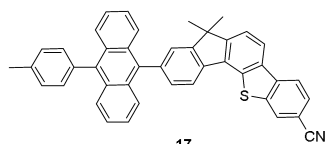


15

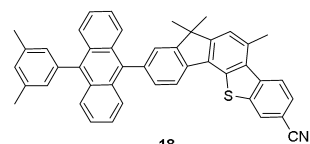
[0082]



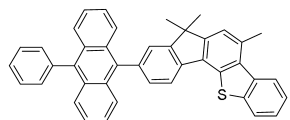
16



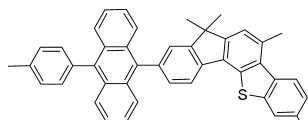
17



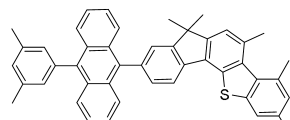
18



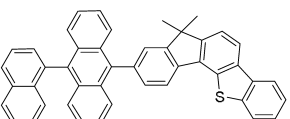
19



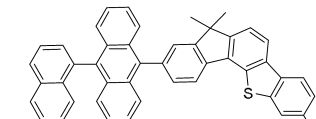
20



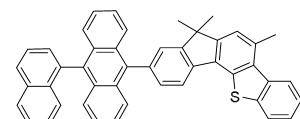
21



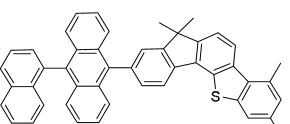
22



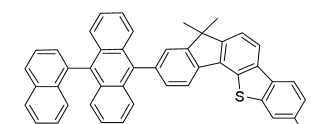
23



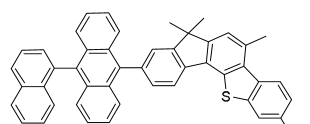
24



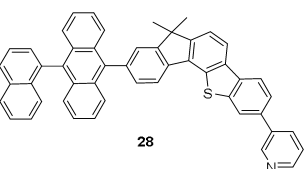
25



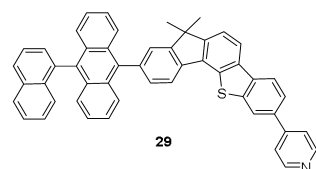
26



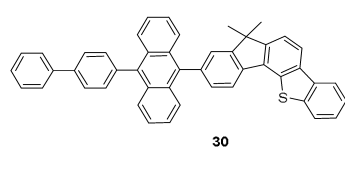
27



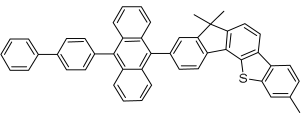
28



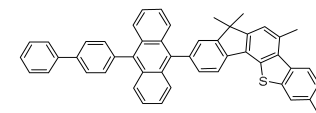
29



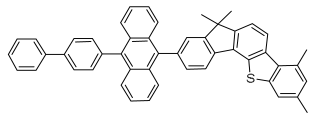
30



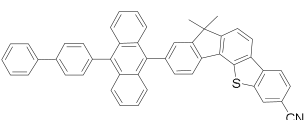
31



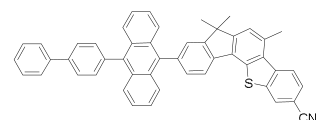
32



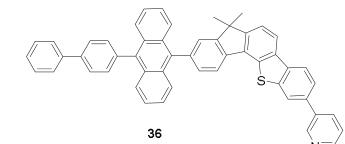
33



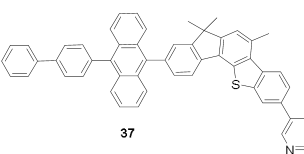
34



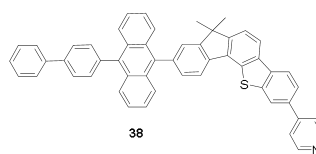
35



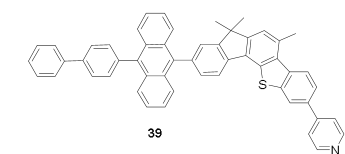
36



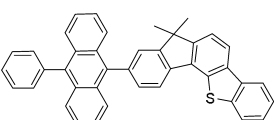
37



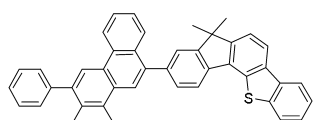
38



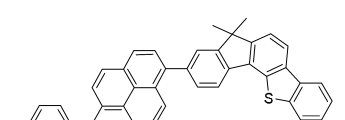
39



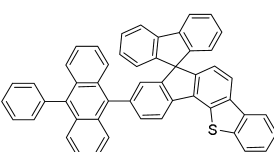
40



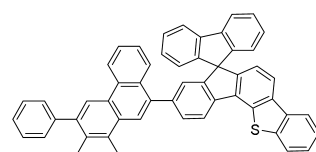
41



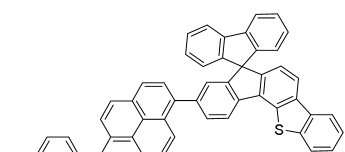
42



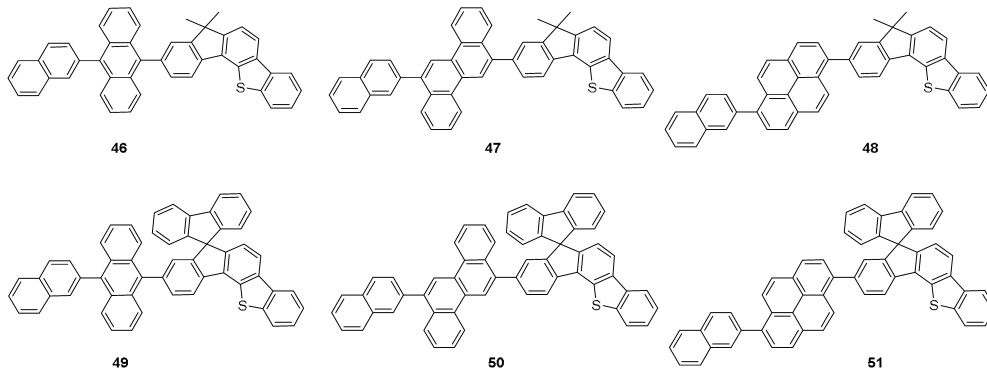
43



44



45



본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 한 층 이상의 유기박막층을 포함하고, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 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 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물을 포함하는 유기발광소자의 단면도이다.

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.

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/Ca와 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 음극으로 알루미늄 등과 같은 금속전극을 사용할 수 있다.

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.

도 2를 참조하면, 도 2는 유기박막층(105)으로서 전자 수송층을 포함하는 발광층(230)과 정공 수송층(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.

도 3을 참조하면, 도 3은 유기박막층(105)으로서 전자 수송층(150), 발광층(130) 및 정공 수송층(140)이 존재하는 3층형 유기발광소자(300)로서, 상기 유기박막층(105)에서 발광층(130)은 독립된 형태로 되어 있고, 전자수송성이나 정공수송성이 우수한 막(전자 수송층(150) 및 정공 수송층(140))을 별도의 층으로 쌓은 형태를 나타내고 있다.

[0106] 도 4를 참조하면, 도 4는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 발광층(130), 정공 수송층(140) 및 정공주입층(170)이 존재하는 4층형 유기발광소자(400)로서, 상기 정공주입층(170)은 양극으로 사용되는 IT0와의 접합성을 향상시킬 수 있다.

[0107] 도 5를 참조하면, 도 5는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 전자 수송층(150), 발광층(130), 정공 수송층(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.

[0108] 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 화합물을 포함한다.

[0109] 특히 상기 화합물은 상기 발광층(130, 230)에 사용될 수 있고, 이때 발광층 내에서 녹색(green)의 인광 도펀트 재료로 사용될 수 있다.

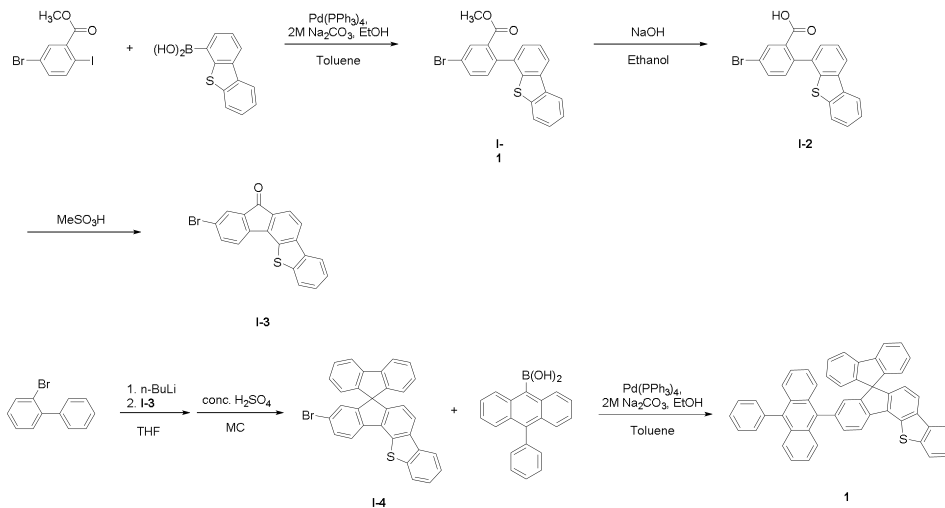
[0110] 상기에서 설명한 유기발광소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금 및 이온도금과 같은 건식성막법; 또는 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.

[0111] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

[0112] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0113] (유기광전자소자용 화합물의 제조)

[0114] 합성예 1: 화합물 1의 합성



[0115]

[0116] 중간체 I-1의 합성

[0117] Methyl 5-bromo-2-iodobenzoate 3g(1eq, 8.80mmol)과 dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid 2.21g(1.1eq, 9.68mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 410mg(0.04eq, 0.35mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. Toluene 70ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 30ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 13ml(3eq, 26.4mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 필터 후 용매를 증발시킨다. 이후 컬럼크로마토그래피를 통하여 중간체 I-1 (methyl 5-bromo-2-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)benzoate) 3.5g(수율=75%)을 얻었다.

[0118] $^1\text{H-NMR}$: 8.18(m, 3H), 7.76(t, 2H), 7.53(t, 1H), 7.45(m, 2H), 7.38(d, 1H), 7.27(d, 1H), 3.55(s, 3H).

APCI-MS (m/z) : 397[M⁺]

[0119] 중간체 I-2의 합성

[0120] 중간체 I-1 3.5g(1eq, 8.81mmol)을 반응용기에 넣고 Ethyl alcohol 50ml를 넣어 준다. 그리고 Sodium hydroxide 1.06g(3eq, 26.43mmol)을 넣어 준 후 90℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 이후 Hydrochloride(concentration) 천천히 적가하였다. 반응 종료 후 Ethyl ether로 추출한 다음 건조시켜 중간체 I-2 (5-bromo-2-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)benzoic acid) 3g(수율=89%)을 얻었다.

[0121] ¹H-NMR : 8.17(m, 3H), 7.76(d, 2H), 7.47(m, 3H), 7.36(d, 1H), 7.22(d, 1H). APCI-MS (m/z) : 383[M⁺]

[0122] 중간체 I-3의 합성

[0123] 중간체 I-2 3g(1eq, 7.82mmol)을 넣은 용기에 MeSO₃H(Methanesulfonic acid) 100ml를 넣어준 후 30℃에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 얼음을 넣은 비커에 반응 용액을 붓고 교반 시킨 후 filter하고 나온 고체 생성물을 NaHCO₃(Sodium bicarbonate) 수용액으로 다시 washing하며 교반 시킨 후 filter하여 중간체 I-3 (9-bromo-7H-benzo[b]fluoreno[3,4-d]thiophen-7-one) 2.6g(수율=90%)을 얻었다.

[0124] ¹H-NMR : 8.20(d, 1H), 8.16(d, 1H), 7.94(d, 1H), 7.80(s, 1H), 7.79(d, 1H), 7.70(d, 1H), 7.58(m, 3H). APCI-MS (m/z) : 365[M⁺]

[0125] 중간체 I-4의 합성

[0126] 2-Bromobiphenyl 1.74g(1.05eq, 7.47mmol)를 플라스크에 넣고 THF 150ml를 첨가하여 녹였다. -78℃에서 n-BuLi(1.6M) 4.67ml(1.05eq, 7.47mmol)을 서서히 적가하였다. 30분 교반 후, 중간체 I-3 2.6g(1eq, 7.11mmol)을 첨가하였다. 상온에서 5시간 교반시켰다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 추출한 다음 용매를 건조시킨 후 반응 용기에 넣어MC로 녹여준 후 황산(H₂SO₄)을 천천히 적가시킨다. 반응 용액을 Dichloromethane으로 추출한 다음 컬럼크로마토그래피를 통하여 중간체 I-4 (9-bromospiro[benzo[b]fluoreno[3,4-d]thiophene-7,9'-fluorene]) 2.1g(수율=60%)를 얻었다.

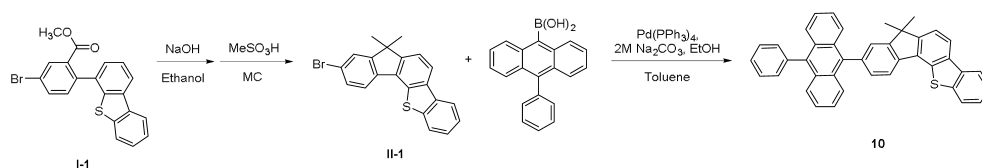
[0127] ¹H-NMR : 8.16(d, 1H), 7.90(m, 5H), 7.64(d, 1H), 7.51(m, 2H), 7.42(t, 2H), 7.12(t, 2H), 6.94(s, 1H), 6.84(d, 1H), 6.78(d, 2H). APCI-MS (m/z) : 501[M⁺]

[0128] 화합물 1 의 합성

[0129] 중간체 I-4 2.1g(1eq, 4.19mmol)과 9-phenylanthracen-10-ylboronic acid 1.59g(1.03eq, 4.34mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 200mg(0.04eq, 0.17mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소 가스를 채운다. Toluene 60ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 30ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 6.4ml(3eq, 12.57mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 Celite를 통한 filter 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 1 (9-(10-phenylanthracen-9-yl)spiro[benzo[d]fluoreno[4,3-b]thiophene-7,9'-fluorene]) 1.72g(수율=61%)을 얻었다.

[0130] ¹H-NMR : 8.31(d, 1H), 8.20(d, 1H), 8.05(m, 2H), 7.77(d, 2H), 7.65(t, 4H), 7.60(m, 3H), 7.53(m, 3H), 7.46(t, 2H), 7.33(t, 4H), 7.27(d, 2H), 7.15(t, 2H), 6.95(m, 4H). APCI-MS (m/z) : 675[M⁺]

합성예 2: 화합물 10 의 합성



중간체 II-1의 합성

중간체 I-1 6g(1eq, 15.1mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. THF 120ml를 넣고 Methylmagnesium chloride(3.0M) 12.5ml(2.5eq, 37.7mmol)을 천천히 적가하였다. 반응 용액을 Ethyl acetate로 추출하고, 반응물을 플라스크에 넣고 MC로 녹인 후 MeSO3H(Methanesulfonic acid)를 서서히 적가시켰다. 반응 종료 후 Dichloromethane으로 추출하고 컬럼크로마토그래피를 통하여 중간체 II-1 (9-bromo-7,7-dimethyl-7H-benzo[b]fluoreno[3,4-d]thiophene) 4g(수율=70%)을 얻었다.

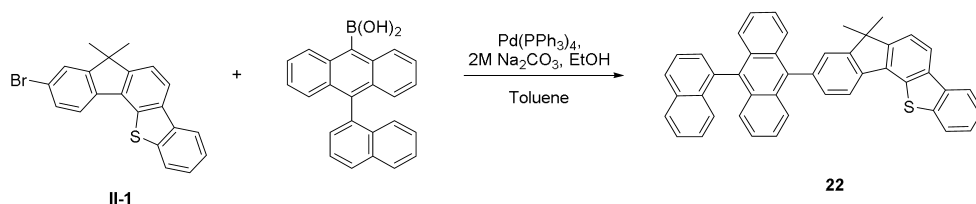
¹H-NMR : 8.22(d, 1H), 8.19(d, 1H), 7.96(d, 1H), 7.82(d, 1H), 7.64(t, 2H), 7.56(d, 1H), 7.51(m, 2H), 1.57(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 379[M⁺]

화합물 10 의 합성

중간체 II-1 4g(1eq, 10.5mmol) 과 9-phenylanthracen-10-ylboronic acid 3.23g(1.03eq, 10.86mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 485mg(0.04eq, 0.42mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. Toluene 80ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 40ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 16ml(3eq, 31.5mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 Celite를 통한 filter 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 10 (7,7-dimethyl-9-(10-phenylanthracen-9-yl)-7H-benzo[d]fluoreno[4,3-b]thiophene) 4g(수율=70%)을 얻었다.

¹H-NMR : 8.28(d, 1H), 8.22(t, 2H), 8.01(d, 1H), 7.82(d, 2H), 7.74(t, 2H), 7.60(m, 10H), 7.36(m, 4H), 1.64(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 553[M⁺]

합성예 3: 화합물 22 의 합성



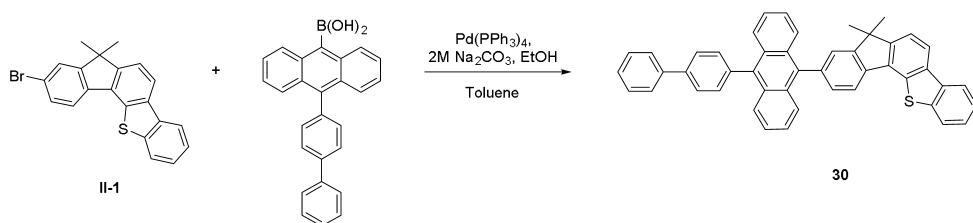
화합물 22 의 합성

중간체 II-1 4g(1eq, 10.5mmol) 과 10-(naphthalen-1-yl)anthracen-9-ylboronic acid 3.85g(1.05eq, 11.03mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 485mg(0.04eq, 0.42mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. Toluene 80ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 40ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 16ml(3eq, 31.6mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 Celite를 통한 filter 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 22 (7,7-dimethyl-9-(10-(naphthalen-1-yl)anthracen-9-yl)-7H-benzo[d]fluoreno[4,3-b]thiophene) 4.4g(수율=70%)을 얻었다.

¹H-NMR : 8.25(m, 3H), 8.08(m, 3H), 7.95(d, 1H), 7.88(d, 2H), 7.76(t, 3H), 7.67(t, 2H), 7.60(t, 2H), 7.50(m, 6H), 7.36(m 2H), 1.70(s, 6H). APCI-MS (m/z) : 603[M⁺]

[0144]

합성에 4: 화합물 30 의 합성



[0145]

[0146]

화합물 30 의 합성

[0147]

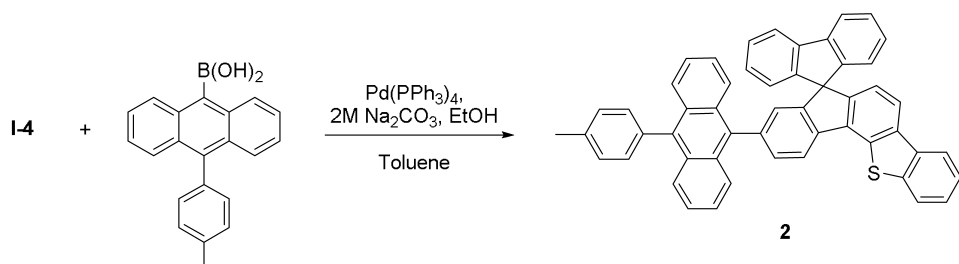
중간체 II-1 4g(1eq, 10.5mmol) 과 10-(biphenyl-4-yl)anthracen-9-ylboronic acid 4.12g(1.05eq, 11.07mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 485mg(0.04eq, 0.42mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. Toluene 80ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 40ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 16ml(3eq, 31.6mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 Celite를 통한 filter 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 30 (9-(10-(biphenyl-4-yl)anthracen-9-yl)-7,7-dimethyl-7H-benzo[d]fluoreno[4,3-b]thiophene) 4.32g(수율=65%)을 얻었다.

[0148]

¹H-NMR : 8.25(m, 3H), 8.01(d, 1H), 7.847(m, 9H), 7.60(m, 9H), 7.40(m, 4H), 1.61(s, 5H), 1.53(s, 1H).
APCI-MS (m/z) : 629[M⁺]

[0149]

합성에 5: 화합물 2 의 합성



[0150]

[0151]

화합물 2 의 합성

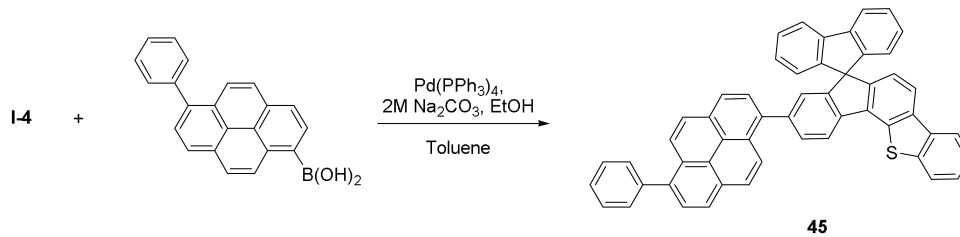
[0152]

중간체 I-4 2.1g(1eq, 4.19mmol)과 10-(p-tolyl)anthracen-9-ylboronic acid 1.35g(1.03eq, 4.34mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 200mg(0.04eq, 0.17mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. Toluene 60ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 30ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 6.4ml(3eq, 12.57mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 Celite를 통한 filter 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 2 (9-(10-(p-tolyl)anthracen-9-yl)spiro[benzo[b]fluoreno[3,4-d]thiophene-7,9'-fluorene]) 1.54g(수율=53%)을 얻었다.

[0153]

¹H-NMR : 8.43(1H, d), 8.12(2H, m), 8.06(2H, d), 7.96(3H, m), 7.90(2H, m), 7.64(2H, d), 7.52(16H, m), 5.54(1H, s), 2.44(3H, s). APCI-MS (m/z) : 689[M⁺]

[0154] **합성에 6: 화합물 45 의 합성**



[0155]

[0156] 화합물 45 의 합성

[0157] 중간체 I-4 2.1g(1eq, 4.19mmol)과 (6-phenylpyren-1-yl)boronic acid 1.39g(1.03eq, 4.34mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 200mg(0.04eq, 0.17mmol)을 반응용기에 넣고 진공 건조한 후 질소가스를 채운다. Toluene 60ml를 위 플라스크에 넣어 화합물들을 녹인 뒤 Ethanol 30ml와 2.0M Sodium carbonate 수용액 6.4ml(3eq, 12.57mmol)를 첨가하고 120℃에서 3시간 동안 환류시키며 교반시킨다. 반응 종료 후 증류수로 Washing 및 Ethyl acetate로 유기층을 추출한다. Magnesium sulfate로 건조시켜 Celite를 통한 filter 후 컬럼크로마토그래피를 통하여 화합물 45 (9-(6-phenylpyren-1-yl)spiro[benzo[b]fluorene[3,4-d]thiophene-7,9'-fluorene]) 1.85g(수율=63%)을 얻었다.

[0158] ¹H-NMR : 8.54(1H, d), 8.39(1H, m), 8.23(4H, m), 8.09(2H, m), 8.03(6H, m), 7.88(2H, m), 7.69(2H, m), 7.54(5H, m), 7.45(7H, m). APCI-MS (m/z) : 699[M⁺]

[0159] **(유기발광소자의 제조)**

[0160] **실시예 1**

[0161] 애노드는 코닝(corning) 15Ω/cm² (1200 Å) ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.7mm크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0162] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 공지의 물질인 2-TNATA를 진공 증착하여 600 Å 두께로 형성한 후, 이어서 정공수송성 화합물로서 정공수송 물질인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, NPB)을 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[0163] 상기 정공수송층 상부에 공지의 청색 형광 호스트로 화합물 1과 청색 형광 도펀트로 공지의 화합물인 4,4'-bis[2-(4-(N,N-diphenylamino)phenyl)vinyl]biphenyl 이하, DPAVBi)를 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 300Å의 두께로 발광층을 형성하였다.

[0164] 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층으로 Alq3를 300 Å의 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로겐화알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 10Å의 두께로 증착하고, Al를 3000 Å (음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기발광소자를 제조 하였다.

[0165] **실시예 2**

[0166] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 2를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.

[0167] **실시예 3**

[0168] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 10을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.

- [0169] **실시예 4**
- [0170] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 18을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.
- [0171] **실시예 5**
- [0172] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 22를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.
- [0173] **실시예 6**
- [0174] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 27을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.
- [0175] **실시예 7**
- [0176] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 30을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.
- [0177] **실시예 8**
- [0178] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 화합물 48을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.
- [0179] **비교예 1**
- [0180] 발광층 형성시 상기 화합물 1 대신 공지의 청색 형광 호스트인 9,10-di-naphthalene-2-yl-anthracene(이하, DNA)을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기발광소자를 제작했다.
- [0181] **(유기발광소자의 성능 측정)**
- [0182] 상기 실시예 1 내지 8과 비교예 1에서 제조된 각각의 유기발광소자에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 휘도 변화, 효율, 수명 등을 측정하였다. 구체적인 측정방법은 다음과 같고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다
- [0183] 1) 전압 변화에 따른 전류 밀도의 변화 측정
- [0184] 각각의 유기발광소자에 대해, 전압을 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 전류 밀도를 측정하였다.
- [0185] 2) 전압 변화에 따른 휘도 변화 측정
- [0186] 각각의 유기발광소자에 대해, 전압을 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 휘도를 측정하였다.
- [0187] 3) 발광효율 및 전력 효율의 측정
- [0188] 상기 "1) 전압 변화에 따른 전류 밀도의 변화 측정" 및 "2) 전압 변화에 따른 휘도 변화 측정"에서 측정된 휘도 값과 전류 밀도 및 전압(V)을 이용하여 발광 효율 및 전력 효율을 계산하였고, 그 결과를 각각 표 1에 정리하였다.

[0189] 4) 수명 측정

[0190] 제조된 유기발광장치에 대해 폴라로닉스 수명 측정 시스템을 사용하여, 시간 경과에 따른 휘도의 감소를 측정하여 초기 휘도 대비 1/2로 휘도가 감소된 시점을 반감수명으로 하여 측정하였다.

표 1

[0191]

	발광재료	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	발광색	반감수명 (hr @100mA/cm ²)
실시예 1	화합물 1	6.4	50	2,462	4.9	청색	245hr
실시예 2	화합물 2	6.5	50	2,564	5.1	청색	262hr
실시예 3	화합물 10	6.3	50	2,431	4.8	청색	258hr
실시예 4	화합물 18	6.4	50	2,643	5.2	청색	271hr
실시예 5	화합물 22	6.1	50	2,574	5.1	청색	253hr
실시예 6	화합물 27	6.2	50	2,460	4.9	청색	248hr
실시예 7	화합물 30	6.1	50	2,687	5.3	청색	263hr
실시예 8	화합물 48	6.3	50	2,634	5.2	청색	255hr
비교예 1	DNA	8.2	50	1,590	3.1	청색	124hr

[0192] 본 발명의 실시예 화합물들을 청색 발광층의 호스트 재료로 사용한 결과, 모두가 공지의 물질인 DNA와 비교해서 구동전압이 개선되고 효율이 향상된 우수한 특성을 나타내었고, 구체적으로 수명이 대폭 향상되는 결과를 나타내었다.

[0193] 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.

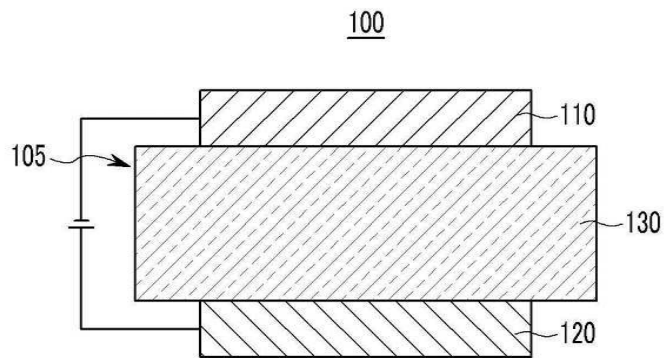
부호의 설명

[0194]

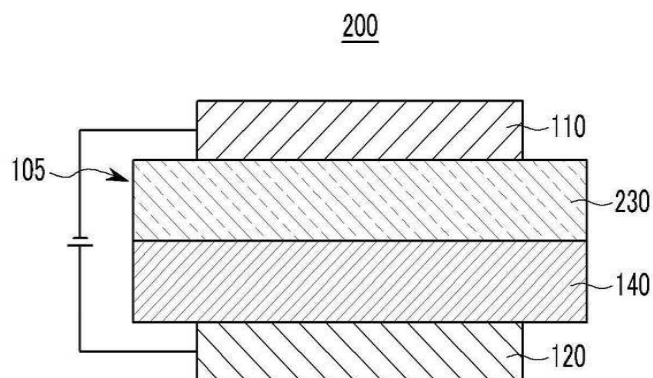
100 : 유기발광소자 110 : 음극
 120 : 양극 105 : 유기박막층
 130 : 발광층 140 : 정공 수송층
 150 : 전자 수송층 160 : 전자주입층
 170 : 정공주입층 230 : 발광층 + 전자 수송층

도면

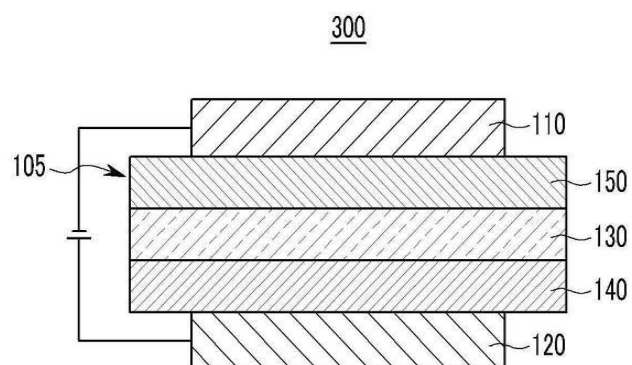
도면1



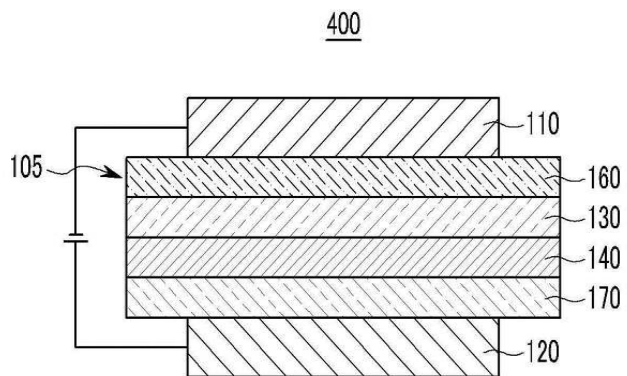
도면2



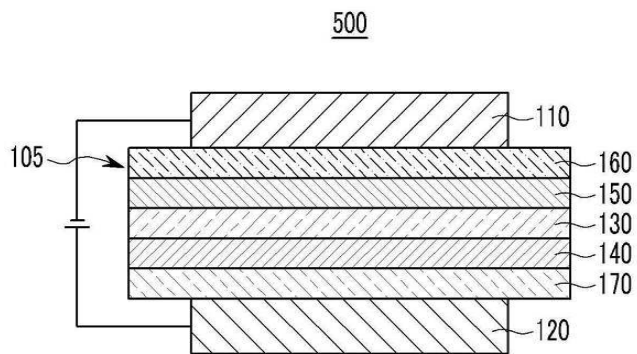
도면3



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	KR1020150009370A	公开(公告)日	2015-01-26
申请号	KR1020130083780	申请日	2013-07-16
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司 成均馆大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 韩国成均馆大学学术交流		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司 韩国成均馆大学学术交流		
[标]发明人	KIM JAE HONG 김재홍 KIM MYEONG SUK 김명숙 KIM SOUNG WOOK 김성욱 KHO SAM IL 고삼일 YOON SEUNG SOO 윤승수		
发明人	김재홍 김명숙 김성욱 고삼일 윤승수		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/76 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0074 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L51/5016 C07D333/76 H01L51/0059 H01L51/0068 H01L51/5012 H01L51/5024 H01L51/5072 H01L51/5092		
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]

