



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0141179
(43) 공개일자 2017년12월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 471/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 471/04 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0171500(분할)
(22) 출원일자 2017년12월13일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2016-0027273
원출원일자 2016년03월07일
심사청구일자 2016년03월07일

- (71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 축골길 21-32
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)
- (72) 발명자
권장혁
경기도 용인시 기흥구 용구대로2394번길 27 113동
103호
이주영
경기도 수원시 팔달구 일월로 18번길 4-26 꽃피버
들마을 코오롱아파트 172-1604
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

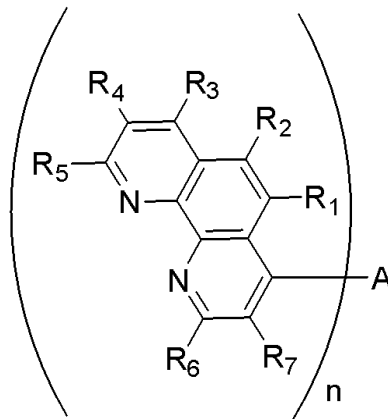
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치

(57) 요약

본 발명은 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0002 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H05B 33/14 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
H01L 2227/32 (2013.01)
H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자

김경우

서울특별시 동대문구 이문동 334-40번지 201번지

김경현

경기도 용인시 기흥구 동백2로 11길 어은목마을 벽
산블루밍 아파트 4205동 303호

문성윤

충청남도 천안시 서북구 부성8길 29 (두정동, 계룡
리슈빌아파트), 104동 1302호

이범성

경기도 화성시 탄요 1길 98 내뜰애 타운하우스29동
2호

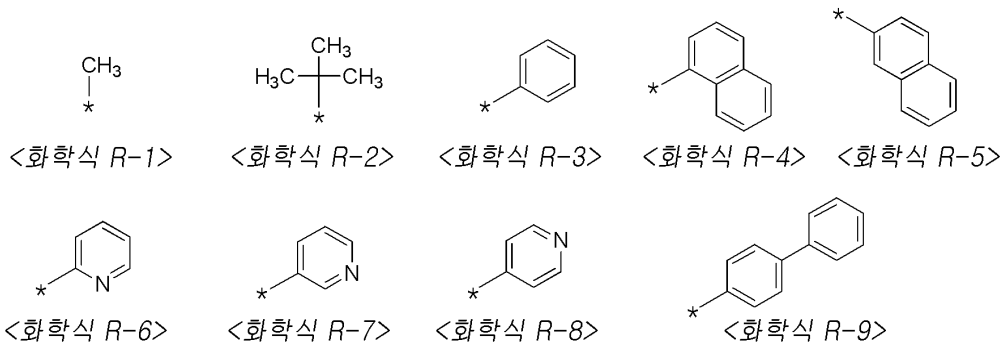
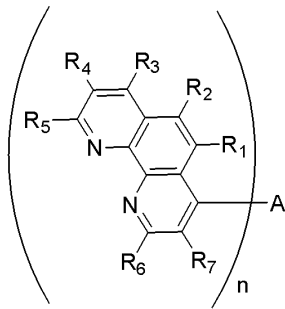
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

- (1) R₁, R₂, R₄ 및 R₇은 수소이고,
- (2) R₃ 및 R₅는 수소, 상기 화학식 R-1 내지 R-9 중 어느 하나로 선택되고,
- (3) R₆는 상기 화학식 R-1 내지 R-9 중 어느 하나로 선택되며,

상기 R₃, R₅ 및 R₆의 화학식 R-1 내지 R-9의 아릴기, 헤테로고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕시기 및 아릴옥시기 각각은 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 시아노기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기 및 C₇-C₂₀의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

- (4) A는 C₆-C₆₀의 아릴렌기; C₂-C₆₀의 헤테로고리기; C₁-C₅₀의 알킬렌기이고,

- (5) n은 2 내지 6의 정수이고, n개의 페난트롤린 골격은 각각 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있고,

상기 n개의 페난트롤린 골격이 각각 동일한 경우, R₃는 상기 화학식 R-1 내지 R-9 중 어느 하나로 선택되며,

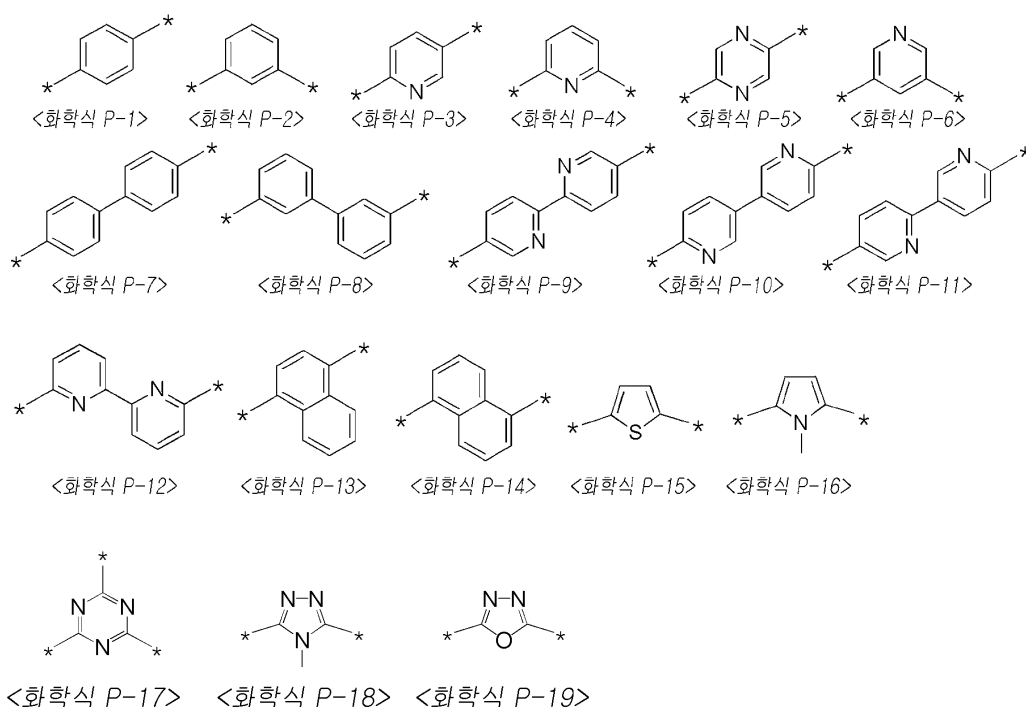
상기 화학식 R-1 내지 R-9에서 표시 *는 R-1 내지 R-9의 결합위치를 표시하고,

상기 A의 아릴렌기, 헤테로고리기, 알킬렌기 각각은 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기; 시아노기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기 및 C₇-C₂₀의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

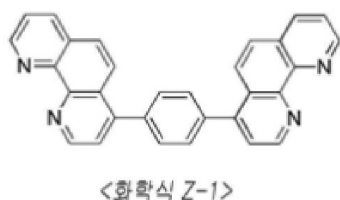
상기 화학식 1의 A는 하기 화학식 P-1 내지 P-19 중 하나로 표시되는 화합물.

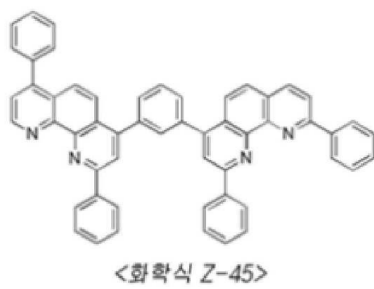
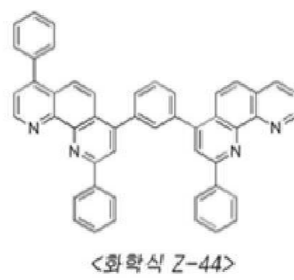
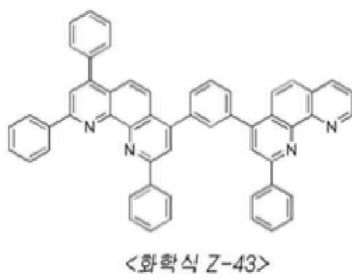
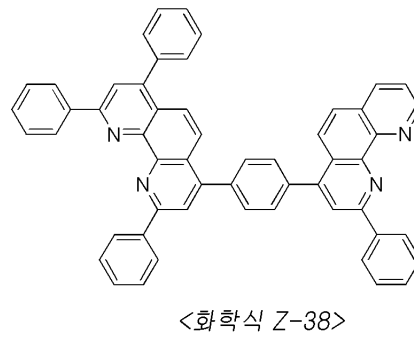
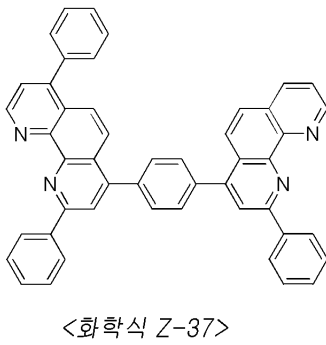
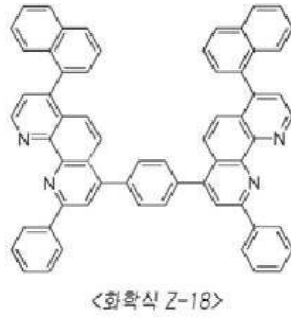
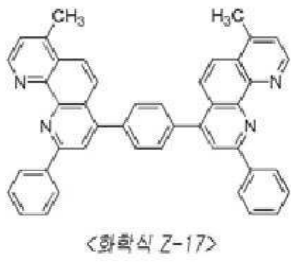
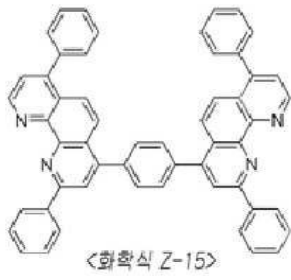


상기 화학식 P-1 내지 P-19에서 표시 *는 P-1 내지 P-19의 결합위치를 표시한다.

청구항 3

하기 화합물들 중 어느 하나로 선택된 화합물.





청구항 4

제 1 전극;

제 2 전극; 및

상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 위치하는 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층은 제 1항, 내지 제 3항 중 어느 한 항의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 유기물층의 전자주입층, 전자수송층, 정공저지층 및 발광층 중 적어도 하나의 층에 상기 화합물이 함유되며, 상기 화합물은 1종 단독 화합물 또는 2종 이상의 화합물을 혼합물의 성분으로서 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 또는 롤 투롤 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 7

제 4 항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부;를 포함하는 전자장치.

청구항 8

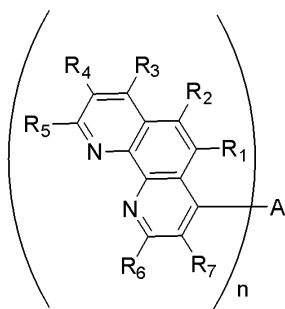
제 7 항에 있어서,

상기 유기전기소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나인 것을 특징으로 하는 전자장치.

청구항 9

하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

- (1) R_1 내지 R_7 은 수소이고,
- (2) A는 C_6-C_{60} 의 아릴렌기; C_2-C_{60} 의 헤테로고리기; C_1-C_{50} 의 알킬렌기이고,
- (3) n은 2 내지 6의 정수이고, n개의 페난트롤린 골격은 각각 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있으며, 상기 A의 아릴렌기, 헤테로고리기, 알킬렌기 각각은 중수소; 할로젠; C_1-C_{20} 의 알킬기; 시아노기; C_1-C_{20} 의 알콕실기; C_1-C_{20} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_6-C_{20} 의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20} 의 헤테로고리기; C_3-C_{20} 의 시클로알킬기 및 C_7-C_{20} 의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다.

[0003] 유기 발광 현상을 이용하는 유기전기소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물 층은 유기전기소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0004] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.

[0005] 헤테로원자를 포함하고 있는 헤테로 고리화합물의 경우 물질 구조에 따른 특성의 차이가 매우 커서 유기전기소자의 재료로 다양한 층에 적용되고 있다. 특히 환의 개수 및 fused 위치, 헤테로원자의 종류와 배열에 따라 밴드갭(HOMO, LUMO), 전기적 특성, 화학적 특성, 물성 등이 상이하다는 특징을 갖고 있어, 이를 이용한 다양한 유기전기소자의 층에 적용 개발이 진행되어 왔다.

[0006] 예를 들어, 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0012218호(2007.01.25)에는 이미다졸구조를 포함하는 헤테로 고리 화합물을 유기전기소자의 전자수송층에 적용한 실시예가 개시되어 있다. 현재에도 헤테로 고리화합물의 헤테로 원자 종류, 개수 및 위치에 대한 유기전기소자의 재료 개발이 활발히 진행되고 있다.

발명의 내용

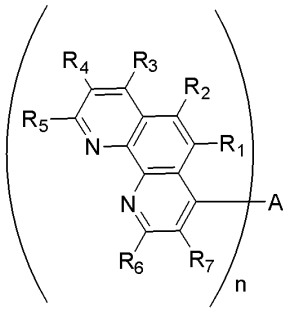
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 헤테로 고리화합물의 특성을 이용하여 소자의 구동전압을 낮추면서, 소자의 발광효율 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명 화합물을 이용함으로써 소자의 구동전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 소자의 발광 효율 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 화학식 1이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0015] 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0016] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0017] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.

[0018] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)이다.

[0019] 본 발명에 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수의 단일결합을 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 시클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

[0020] 본 발명에 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로젠알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로겐으로 치환된 알킬기를 의미한다.

[0021] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로알킬기"는 알킬기를 구성하는 탄소 원자 중 하나 이상이 헤테로 원자로 대체된 것을 의미한다.

[0022] 본 발명에 사용된 용어 "알켄일기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결

합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본 발명에 사용된 용어 "알콕실기", "알콕시기", 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명에 사용된 용어 "알켄옥실기", "알켄옥시기", "알켄일옥실기", 또는 "알켄일옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알켄일기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본 발명에 사용된 용어 "아릴옥실기" 또는 "아릴옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 아릴기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본 발명에 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일 고리 또는 다중 고리의 방향족을 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 방향족 고리를 포함한다. 예컨대, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라센일기, 플루오렌기, 스퀴아로플루오렌기, 스퀴아로바이플루오렌기일 수 있다.

[0028] 접두사 "아릴" 또는 "아르"는 아릴기로 치환된 라디칼을 의미한다. 예를 들어 아릴알킬기는 아릴기로 치환된 알킬기이며, 아릴알켄일기는 아릴기로 치환된 알켄일기이며, 아릴기로 치환된 라디칼은 본 명세서에서 설명한 탄소수를 가진다.

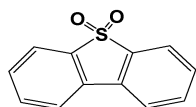
[0029] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕실카르보닐기의 경우 알콕실기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[0030] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로알킬"은 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 알킬을 의미한다. 본 발명에 사용된 용어 "헤테로아릴기" 또는 "헤테로아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 아릴기 또는 아릴렌기를 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 이웃한 작용기기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0031] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 헤테로지방족 고리 및 헤테로방향족 고리를 포함한다. 이웃한 작용기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타낸다.

[0033] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO₂를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.



[0034]

[0035] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "지방족"은 탄소수 1 내지 60의 지방족 탄화수소를 의미하며, "지방족고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족 탄화수소 고리를 의미한다.

[0036] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족고리 또는 탄소수 6 내지 60의 방향족고리 또는 탄소수 2 내지 60의 헤테로고리 또는 이들의 조합으로 이루어진 융합 고리를 말하며, 포화 또는 불포화 고리를 포함한다.

[0037] 전술한 헤테로화합물 이외의 그 밖의 다른 헤테로화합물 또는 헤테로라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

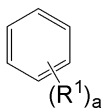
[0038] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "카르보닐"이란 -COR'로 표시되는 것이며, 여기서 R'은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지

20의 알켄일기, 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

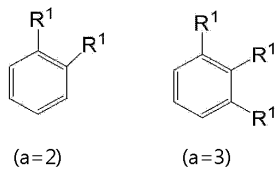
[0039] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "에테르"란 -R-O-R'로 표시되는 것이며, 여기서 R 또는 R'은 각각 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

[0040] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕실기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알켄일기, C₂~C₂₀의 알킨일기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.



[0042] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R¹은 부 존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R¹은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R¹은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, a가 4 내지 6의 정수인 경우 이와 유사한 방식으로 벤젠 고리의 탄소에 결합하며, 한편 벤젠 고리를 형성하는 탄소에 결합된 수소의 표시는 생략한다.



[0044] 도 2은 본 발명에 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[0045] 도 2을 참조하면, 본 발명에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(110)과 제 2전극(180) 사이에 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기물층을 구비한다. 이때, 제 1전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으며, 인버트형의 경우에는 제 1전극이 캐소드이고 제 2전극이 애노드일 수 있다.

[0047] 유기물층은 제 1전극(120) 상에 순차적으로 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함할 수 있다. 이때, 발광층(150)을 제외한 나머지 층들이 형성되지 않을 수 있다. 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층(151), 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0048] 또한, 미도시하였지만, 본 발명에 따른 유기전기소자는 제 1전극과 제 2전극 중 적어도 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 일면에 형성된 보호층 또는 광효율 개선층(Capping layer)을 더 포함할 수 있다.

[0049] 유기물층에 적용되는 본 발명에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 또는 광효율 개선층의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 화합물은 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)으로 사용될 수 있을 것이다.

[0050] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브(sub)-치환체의 조합도 아주 중요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 장수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.

[0051] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 전자수송층을 형성함으로써 각 유기물층 간의

에너지 레벨(level) 및 T1 값, 물질의 고유특성(mobility, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자는 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(120)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(180)으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0053] 또한, 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 롤투롤 공정, 닥터 블레이딩 공정, 스크린 프린팅 공정, 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

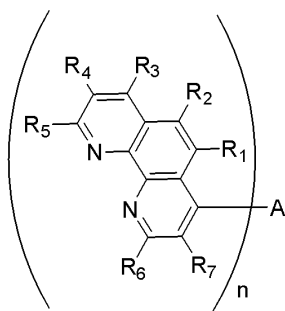
[0055] WOLED(White Organic Light Emitting Device)는 고해상도 실현이 용이하고 공정성이 우수한 한편, 기존의 LCD의 칼라필터 기술을 이용하여 제조될 수 있는 이점이 있다. 주로 백라이트 장치로 사용되는 백색 유기발광소자에 대한 다양한 구조들이 제안되고 특허화되고 있다. 대표적으로, R(Red), G(Green), B(Blue) 발광부들을 상호 평면적으로 병렬배치(side-by-side) 방식, R, G, B 발광층이 상하로 적층되는 적층(stacking) 방식이 있고, 청색(B) 유기발광층에 의한 전계발광과 이로부터의 광을 이용하여 무기형광체의 자발광(photo-luminescence)을 이용하는 색변환물질(color conversion material, CCM) 방식 등이 있는데, 본 발명은 이러한 WOLED에도 적용될 수 있을 것이다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 유기전기소자는 유기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.

[0057] 본 발명의 다른 실시예는 상술한 본 발명의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치를 포함할 수 있다. 이때, 전자장치는 현재 또는 장래의 유무선 통신단말일 수 있으며, 휴대폰 등의 이동 통신 단말기, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 전자장치를 포함한다.

[0058] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0059] [화학식 1]



[0060]

[0061] 상기 화학식 1에서,

[0062] (1) R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 동일하거나 상이하며,

[0063] 수소; 중수소; 삼중수소; 할로젠; 시아노기; 나이트로기; C₆-C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리기; C₃-C₆₀의 지방족고리와 C₆-C₆₀의 방향족고리의 융합고리; C₁-C₅₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₁-C₃₀의 알콕실기; 및 C₆-C₃₀의 아릴옥시기; -La-N(Ra)(Rb)로 이루어진 군에서 선택되고,

[0064] 상기 La는 단일결합; C₆₋₆₀의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; C_{3-C60}의 지방족고리와 C_{6-C60}의 방향족고리의 융합고리; 및 C_{2-C60}의 헤테로고리; 로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 Ra 및 Rb는 서로 독립적으로 C_{6-C60}의 아릴기; 플루오렌일기; C_{3-C60}의 지방족고리와 C_{6-C60}의 방향족고리의 융합고리; 및 O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_{2-C60}의 헤테로고리;로 이뤄진 군에서 선택되며; R₁ 내지 R₇은 이웃한 기끼리 서로 결합하여 단환 또는 다환의 고리를 형성할 수 있으며, 고리를 형성하지 않는 R₁ 내지 R₇은 상기에서 정의된 것과 동일하고,

[0065] 상기 R₁ 내지 R₇의 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리, 융합고리, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕시기, 아릴옥시기 및 상기 La의 아릴렌기, 플루오렌일렌기, 융합고리, 헤테로고리 각각은 중수소; 할로젠; C_{1-C20}의 알킬기 또는 C_{6-C20}의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_{1-C20}의 알킬싸이오기; C_{1-C20}의 알콕실기; C_{1-C20}의 알킬기; C_{2-C20}의 알켄일기; C_{2-C20}의 알킨일기; C_{6-C20}의 아릴기; 중수소로 치환된 C_{6-C20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_{2-C20}의 헤테로고리; C_{3-C20}의 시클로알킬기; C_{7-C20}의 아릴알킬기; 및 C_{8-C20}의 아릴알켄일로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

[0066] (2) A는 C_{6-C60}의 아릴렌기; C_{2-C60}의 헤테로고리; C_{1-C50}의 알킬렌기이고,

[0067] (3) n은 2 내지 6의 정수이고, n개의 페난트롤린 골격은 각각 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

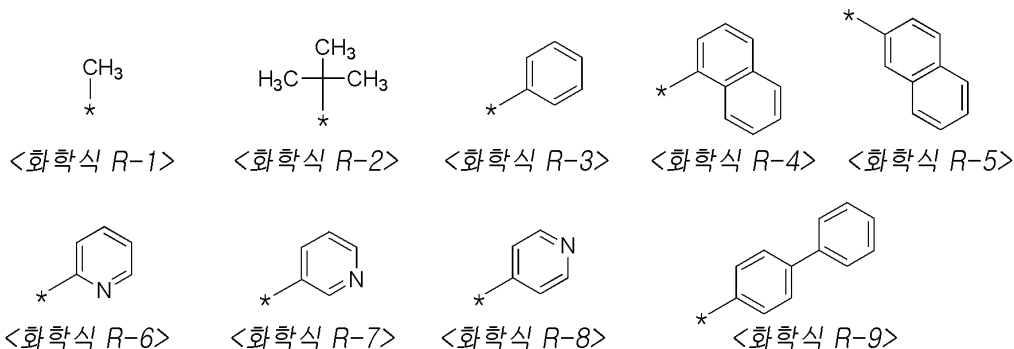
[0068] 상기 A의 아릴렌기, 헤테로고리, 알킬렌기 각각은 중수소; 할로젠; C_{1-C20}의 알킬기 또는 C_{6-C20}의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_{1-C20}의 알킬싸이오기; C_{1-C20}의 알콕실기; C_{1-C20}의 알킬기; C_{2-C20}의 알켄일기; C_{2-C20}의 알킨일기; C_{6-C20}의 아릴기; 중수소로 치환된 C_{6-C20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_{2-C20}의 헤테로고리; C_{3-C20}의 시클로알킬기; C_{7-C20}의 아릴알킬기; 및 C_{8-C20}의 아릴알켄일로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

[0069] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R₅ 및 R₆는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, 부틸기, 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 피리딘기 동일 수 있다.

[0070] 여기서, 상기 아릴기인 경우 탄소수는 6~60, 바람직하게는 탄소수 6~40, 보다 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기일 수 있으며, 상기 헤테로고리인 경우 탄소수는 2~60, 바람직하게는 탄소수 2~30, 보다 바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로고리일 수 있으며, 상기 알킬기인 경우 탄소수는 1~50, 바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 탄소수 1~20, 특히 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기일 수 있다.

[0071] 상기 전술한 아릴기 또는 아릴렌기일 경우, 구체적으로 아릴기 또는 아릴렌기는 서로 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 페난트릴기 또는 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기 또는 페난트릴렌기 동일 수 있다.

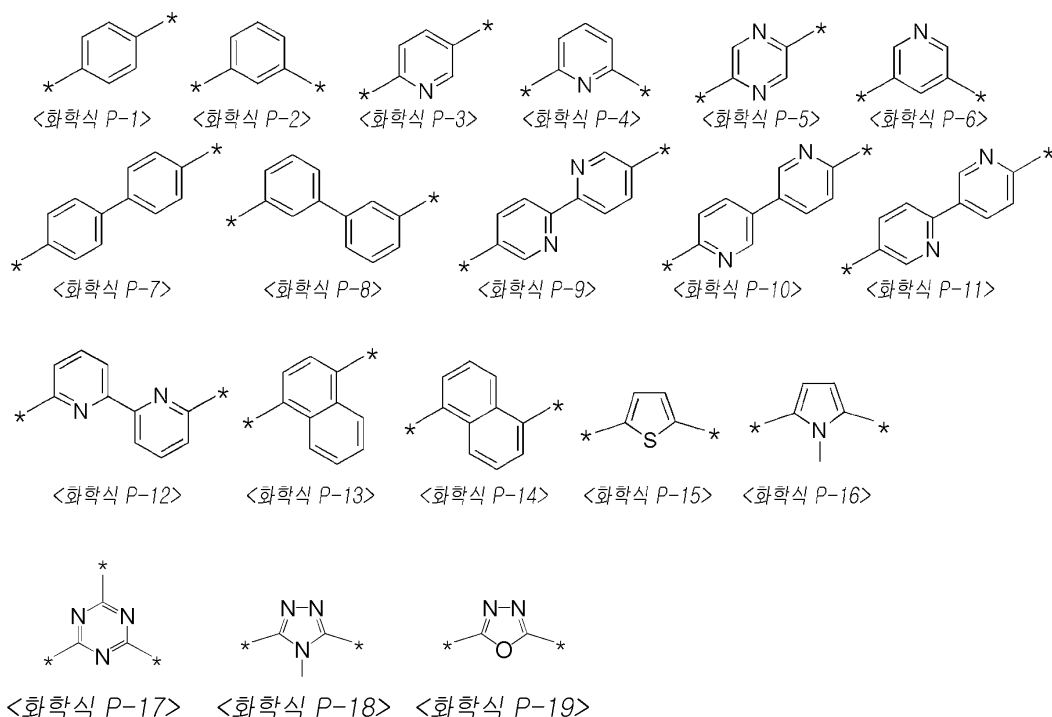
[0072] 자세하게는, 상기 화학식 1에서 R₅ 및 R₆는 하기 화학식 R-1 내지 R-9 중 하나로 표시될 수 있다.



[0073]

[0074] 상기 화학식 R-1 내지 R-9에서 표시 *는 R-1 내지 R-9의 결합위치를 표시한다.

[0075] 또한, 화학식 1의 A는 하기 화학식 P-1 내지 P-19 중 하나로 표시될 수 있다.



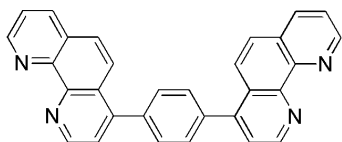
[0076]

[0077]

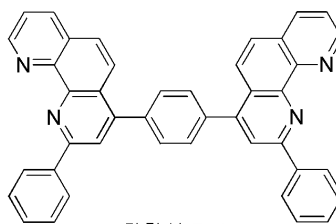
[0078] 상기 화학식 P-1 내지 P-19에서 표시 *는 P-1 내지 P-19의 결합위치를 표시한다.

[0079] 한편, 상술한 바와 같이 A가 P-1 내지 P-19와 같이 분자량이 작은 물질로 이루어짐으로써, A를 포함하는 화학식 1을 이용한 화합물의 합성이 용이할 수 있다. 또한, A가 P-1 내지 P-19와 같이 고리와 고리에 연결된 결가지들이 거의 동일 평면에 위치하는 물질로 이루어짐으로써, A를 포함하는 화학식 1을 이용한 화합물의 패킹(packing)이 용이하다. 따라서, A를 포함하는 화학식 1을 이용한 화합물을 증착할 경우, 증착 특성이 우수할 수 있다. 자세하게는, A를 포함하는 화학식 1을 이용한 화합물의 패킹(packing)이 용이함으로써, 다양한 증착방법을 이용하여 화합물을 증착할 때, 증착된 화합물의 치밀도(packing density)가 향상되고, 표면의 거칠기가 저감될 수 있다.

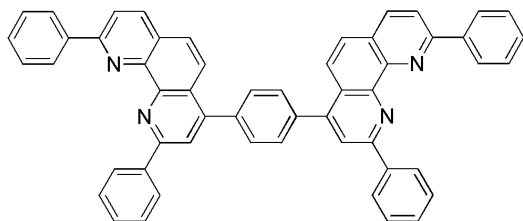
[0080] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물들 중 어느 하나일 수 있으며, 하기 화합물에만 한정하는 것은 아니다.



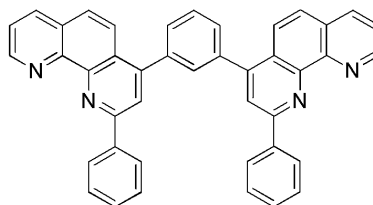
<화학식 Z-1>



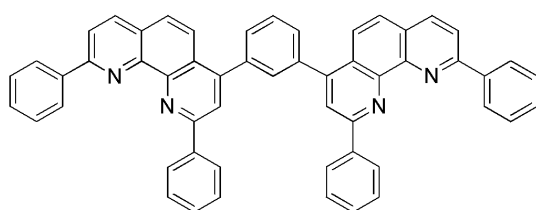
<화학식 Z-2>



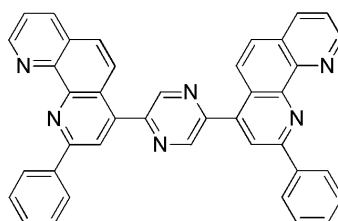
<화학식 Z-3>



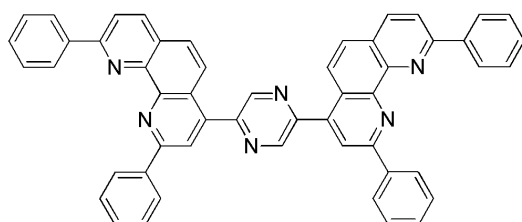
<화학식 Z-4>



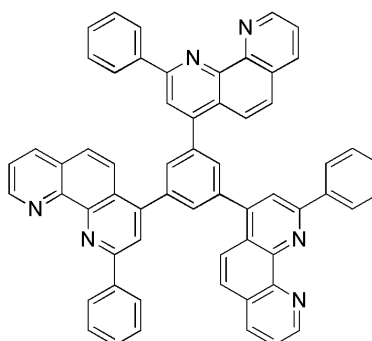
<화학식 Z-5>



<화학식 Z-6>

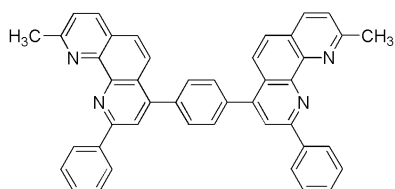


<화학식 Z-7>

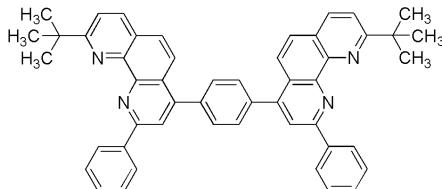


<화학식 Z-8>

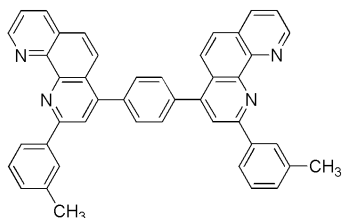
[0081]



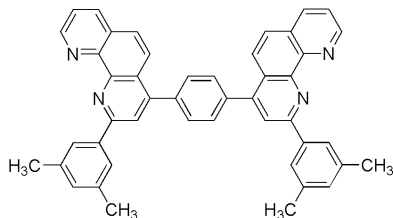
<화학식 Z-9>



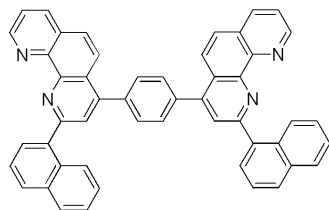
<화학식 Z-10>



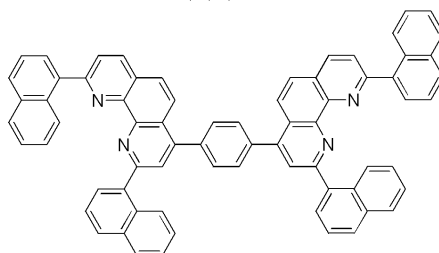
<화학식 Z-11>



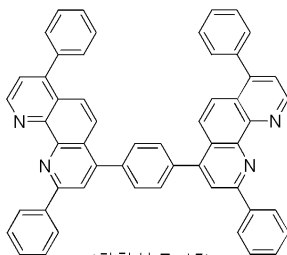
<화학식 Z-12>



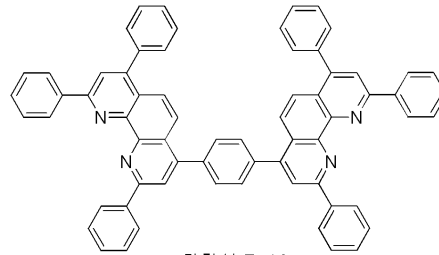
<화학식 Z-13>



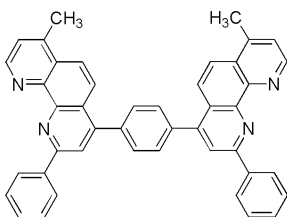
<화학식 Z-14>



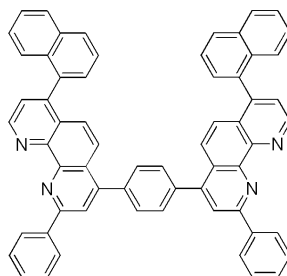
<화학식 Z-15>



<화학식 Z-16>

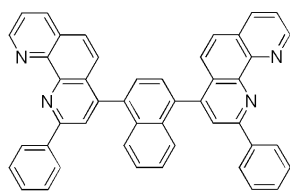


<화학식 Z-17>

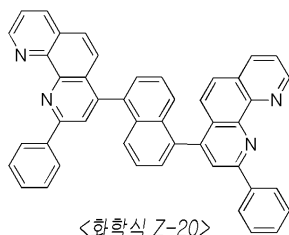


<화학식 Z-18>

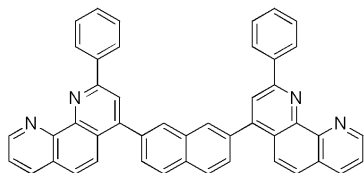
[0082]



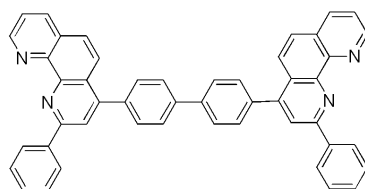
<화학식 Z-19>



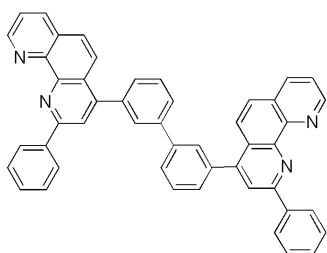
<화학식 Z-20>



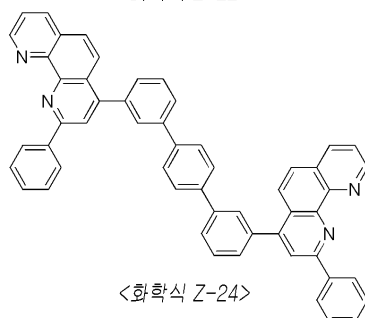
<화학식 Z-21>



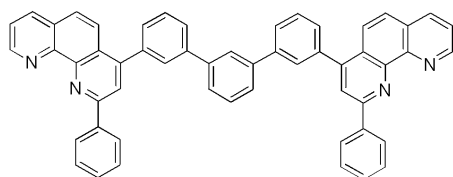
<화학식 Z-22>



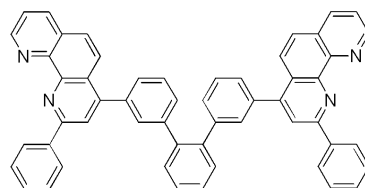
<화학식 Z-23>



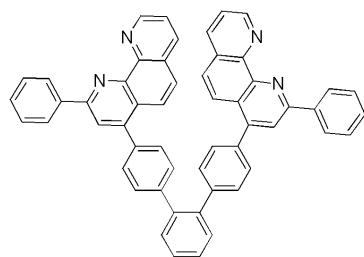
<화학식 Z-24>



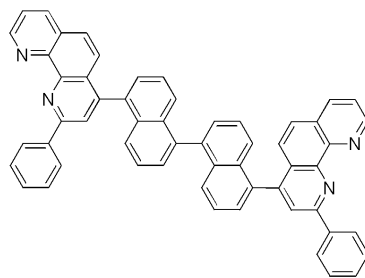
<화학식 Z-25>



<화학식 Z-26>

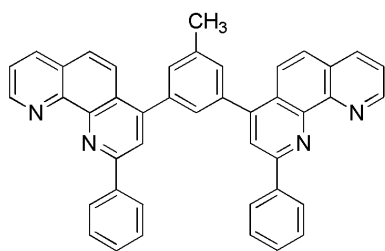


<화학식 Z-27>

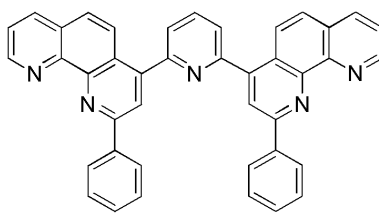


<화학식 Z-28>

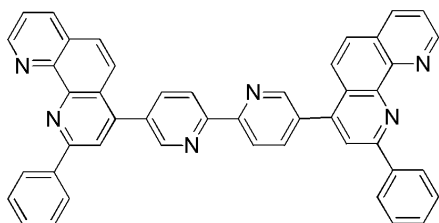
[0083]



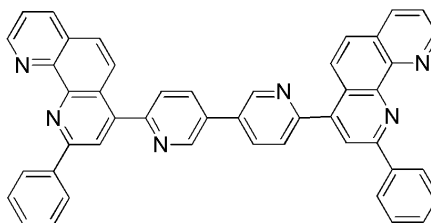
<화학식 Z-29>



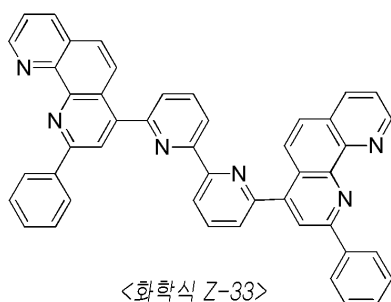
<화학식 Z-30>



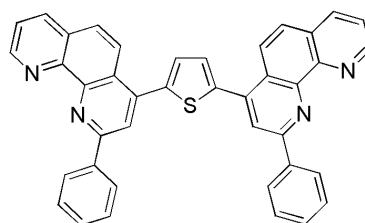
<화학식 Z-31>



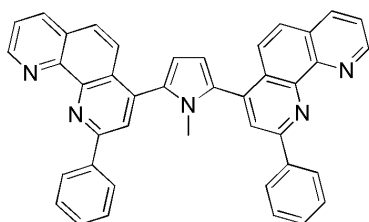
<화학식 Z-32>



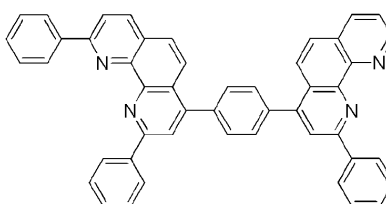
<화학식 Z-33>



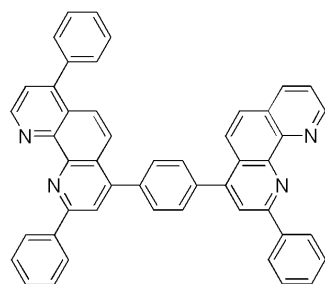
<화학식 Z-34>



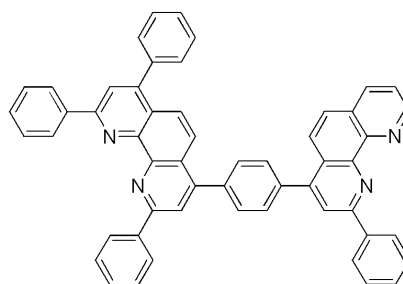
<화학식 Z-35>



<화학식 Z-36>



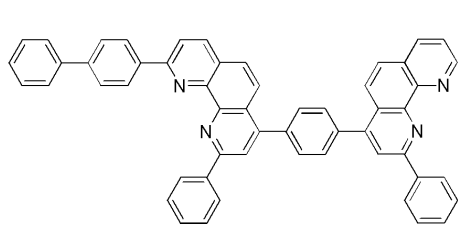
<화학식 Z-37>



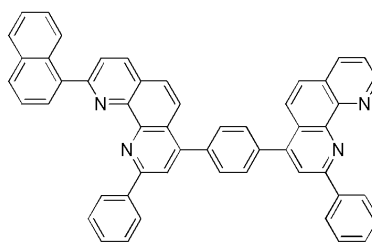
<화학식 Z-38>

[0084]

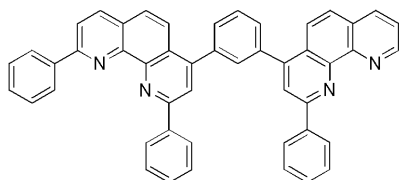
[0085]



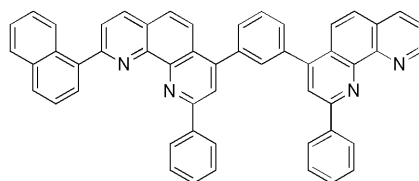
<화학식 Z-39>



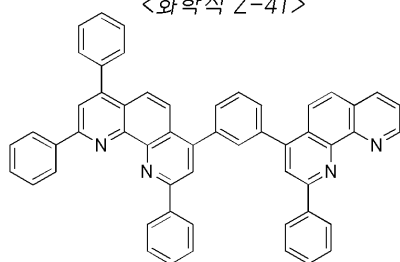
<화학식 Z-40>



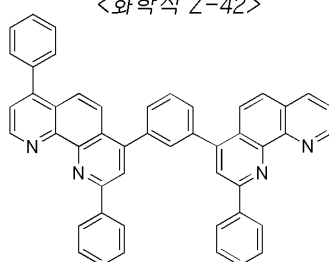
<화학식 Z-41>



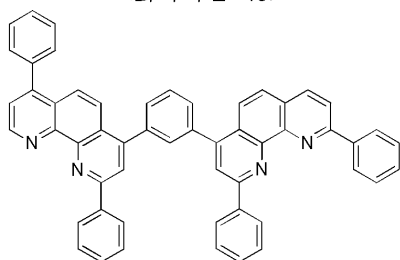
<화학식 Z-42>



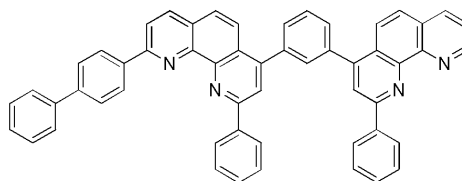
<화학식 Z-43>



<화학식 Z-44>

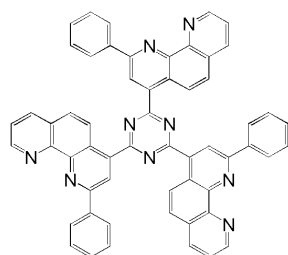


<화학식 Z-45>

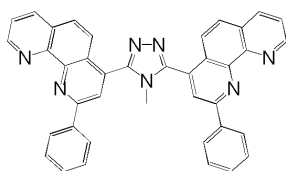


<화학식 Z-46>

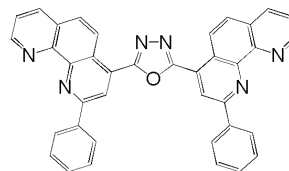
[0086]



<화학식 Z-47>



<화학식 Z-48>



<화학식 Z-49>

[0087]

[0088]

다른 실시예로서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기전기소자용 화합물을 제공한다.

[0089]

또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기전기소자를 제공한다.

[0090]

이때, 유기전기소자는 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제2전극 사이에 위치하는 유기물층을 포함할 수 있으며, 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나의 층에 함유될 수 있을 것이다. 특히 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자수송층 또는 전자주입층에 포함될 수 있다.

[0091] 즉, 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 또는 전자주입층의 재료로 사용될 수 있다. 특히 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자수송층의 재료로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기물층에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 하나를 포함하는 유기전기소자를 제공하고, 보다 구체적으로, 상기 유기물층에 상기 개별 화학식(Z-1 내지 Z-49)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0092] 또 다른 실시예에서, 상기 유기물층의 상기 정공주입층, 상기 정공수송층, 상기 발광보조층, 상기 발광층, 상기 전자수송층 및 상기 전자주입층 중 적어도 하나의 층에, 상기 화합물이 단독으로 함유되거나, 상기 화합물이 서로 다른 2종 이상의 조합으로 함유되거나, 상기 화합물이 다른 화합물과 2종 이상의 조합으로 함유된 것을 특징으로 하는 유기전기소자를 제공한다. 다시 말해서, 각각의 층에는 화학식 1에 해당하는 화합물이 단독으로 포함될 수 있고, 2종 이상의 화학식 1의 화합물들의 혼합물이 포함될 수 있으며, 청구항 1항 내지 4항의 화합물과, 본 발명에 해당하지 않는 화합물과의 혼합물이 포함될 수 있다. 여기서 본 발명에 해당하지 않는 화합물은 단일의 화합물일 수 있고, 2종 이상의 화합물들일 수도 있다. 이때 상기 화합물이 다른 화합물과 2종 이상의 조합으로 함유될 경우 다른 화합물은 각 유기물층의 이미 알려진 화합물일 수도 있고, 앞으로 개발될 화합물 등일 수 있다. 이때 상기 유기물층에 함유된 화합물은 동종의 화합물로만 이루어질 수도 있지만, 화학식 1로 표시되는 이종의 화합물이 2이상 혼합된 혼합물일 수도 있다.

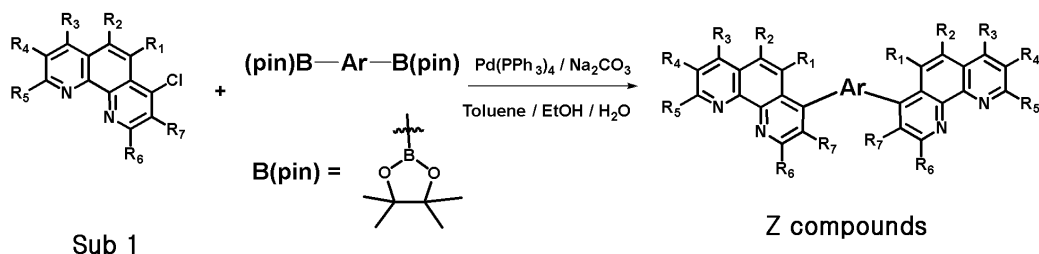
[0093] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 제 1전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0094] 이하에서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성에 및 유기전기소자의 제조에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0095] [합성예]

[0096] 본 발명에 따른 최종 화합물(final products)은 하기 반응식 1과 같이 하기 Sub 1을 이용하여 합성되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0097] <반응식 1>

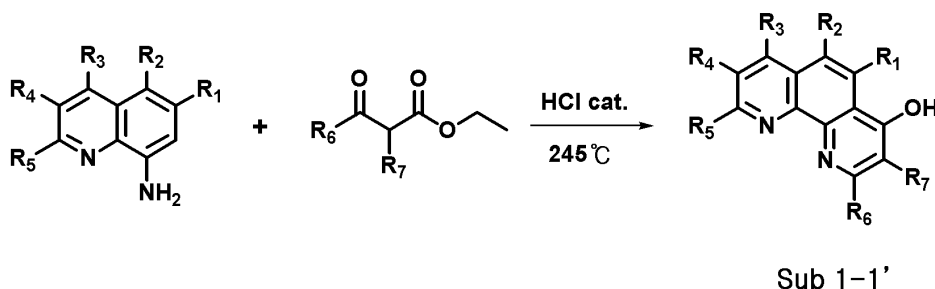


[0098]

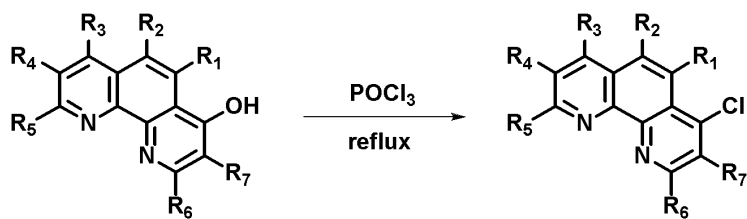
[0099] I. Sub 1의 합성 예시

[0100] 본 발명에 따른 Sub 1은 최종 화합물을 합성하는 데 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 Sub 1의 합성법은 J. Proc. R. Soc. N. S. W. 1938, 71, 462 의 논문 및 미국 공개문헌 2014-0011835에 기재된 합성법을 사용하였으며, 그 대표 반응식은 하기 반응식 2와 같다.

[0101] <반응식 2>



[0102]

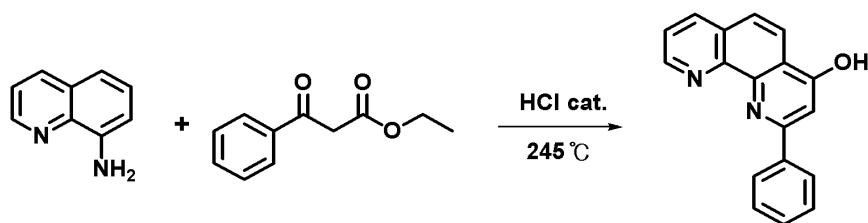


Sub 1-1'

Sub 1

Sub 1-1의 합성 예시

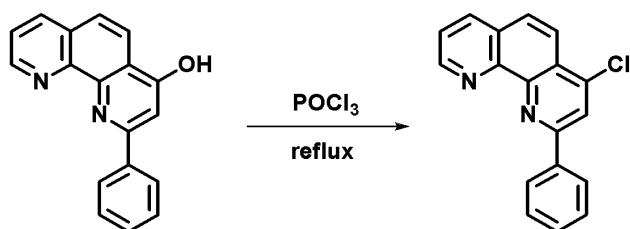
(1) Sub 1-1'1 합성



Sub 1-1'-1

출발물질인 quinolin-8-amine(10.0 g, 69.4 mmol)과 ethyl 3-oxo-3-phenylpropanoate(13.3 g, 69.4 mmol) 혼합물에 1N HCl을 넣고 120 °C에서 24 시간 동안 교반하였다. 상온으로 식히고 toluene을 넣어 농축하였다. 같은 방법을 2회 더 반복하고 diphenyl ether(20 mL)에 녹여 260 °C에서 diphenyl ether(70 mL)가 든 반응기에 천천히 첨가하였다. 30분 후 상온으로 식히고 Hexane이 든 플라스크에 천천히 부었다. 용액을 제거하고 남은 물질을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물 Sub 1-1'1인 2-phenyl-1,10-phenanthroline-4-ol(5.7 g, 30 %)을 얻었다.

(2) Sub 1-1의 합성



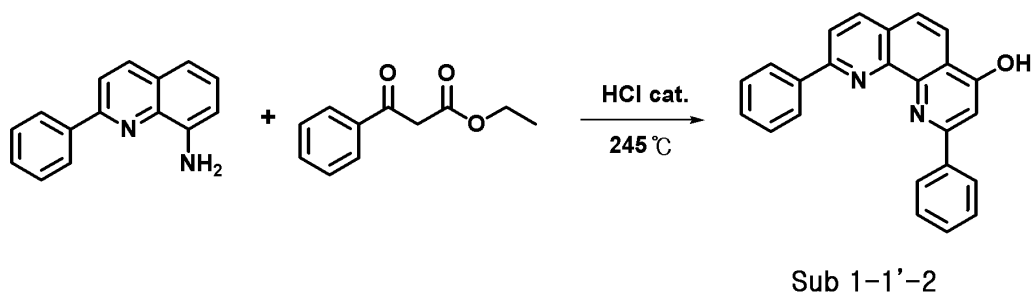
Sub 1-1'-1

Sub 1-1

상기 합성에서 얻어진 Sub 1-1'1 (3.4 g, 12.5 mmol)가 든 반응기에 POCl₃(30 mL)를 천천히 넣고 4 시간 동안 환류시켰다. 상온으로 식히고 얼음이 든 플라스크에 천천히 붓고 포화 NH₄OH 수용액으로 중화하였다. 디클로로메탄으로 추출하고 MgSO₄로 건조하였다. 여과하고 농축한 후 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 또는 디클로로메탄과 에틸아세테이트로 재결정하여 생성물 Sub 1-1인 4-chloro-2-phenyl-1,10-phenanthroline (2.9 g, 80%)를 얻었다.

Sub 1-2의 합성 예시

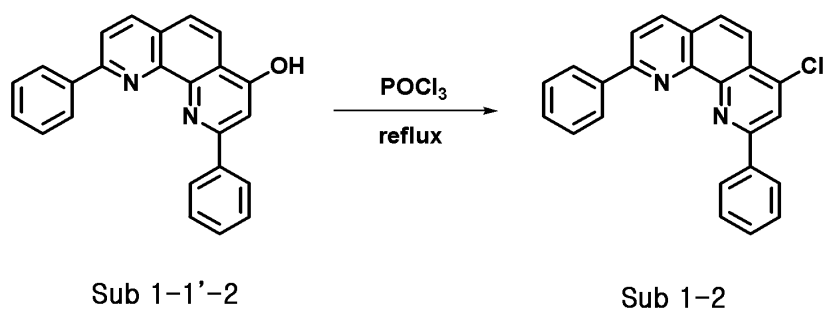
[0112] (1) Sub 1-1'2 합성



[0113]

[0114] 2-phenylquinolin-8-amine (13.0 g, 59.0 mmol) ethyl 3-oxo-3-phenylpropanoate(11.3 g, 59.0 mmol), 1N HCl 을 상기 Sub 1-1'1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-1'2인 2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline-4-ol (6.58 g, 32%)을 얻었다.

[0116] * (2) Sub 1-2 합성

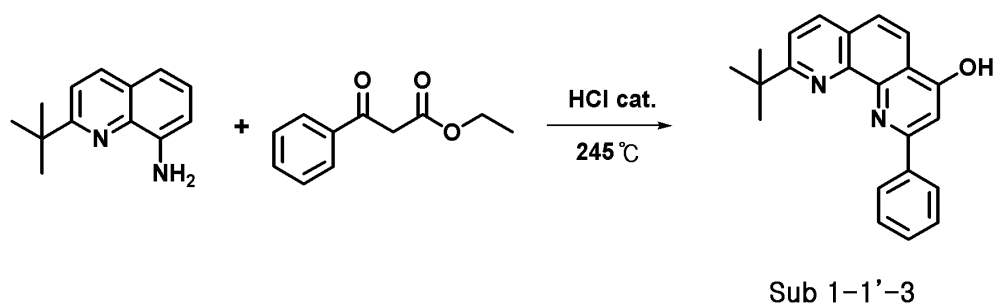


[0117]

[0118] Sub 1-1'2 (4.5 g, 12.9 mmol), POCl₃(31 mL)를 상기 Sub 1-1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-2인 4-chloro-2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline (3.7 g, 78 %)를 얻었다.

[0119] Sub 1-3의 합성 예시

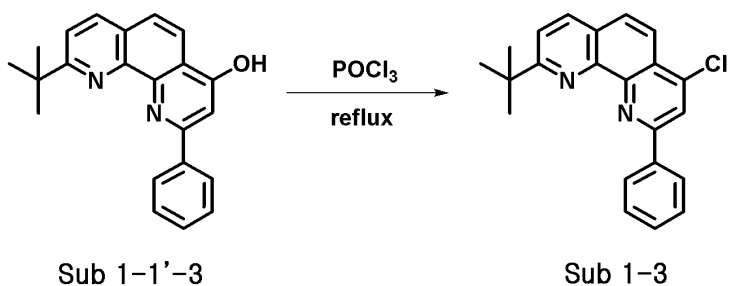
[0120] (1) Sub 1-1'3 합성



[0121]

[0122] 2-(tert-butyl)quinolin-8-amine (13.0 g, 64.9 mmol), ethyl 3-oxo-3-phenylpropanoate(12.5 g, 64.9 mmol), 1N HCl을 상기 Sub 1-1'1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-1'3인 9-(tert-butyl)-2-phenyl-1,10-phenanthroline-4-ol (6.4 g, 30%)을 얻었다.

[0123] (2) Sub 1-3 합성

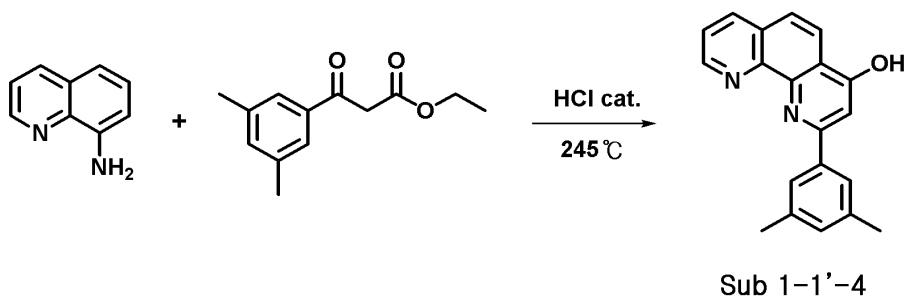


[0124]

[0125] Sub 1-1'3 (4.5 g, 13.7 mmol), POCl₃(33 mL) 를 상기 Sub 1-1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-3인 4-chloro-2,9-diphenyl-1,10-phenanthroline (3.9 g, 82%)를 얻었다.

[0126] Sub 1-4의 합성 예시

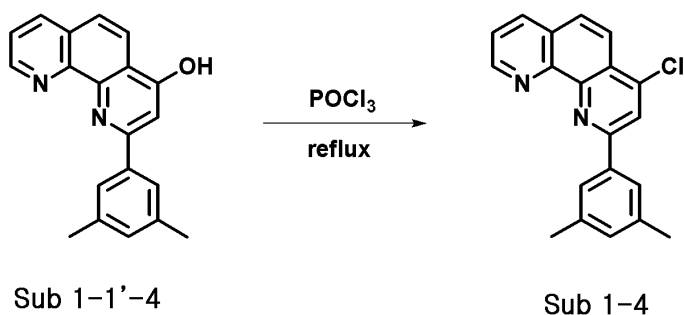
[0127] (1) Sub 1-1'4 합성



[0128]

[0129] quinolin-8-amine (13.0 g, 90.2 mmol) ethyl 3-(3,5-dimethylphenyl)-3-oxopropanoate (19.9 g, 90.2 mmol), 1N HCl 을 상기 Sub 1-1'1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-1'4인 2-(3,5-dimethylphenyl)-1,10-phenanthroline-4-ol (8.4 g, 31%)을 얻었다.

[0130] (2) Sub 1-4 합성

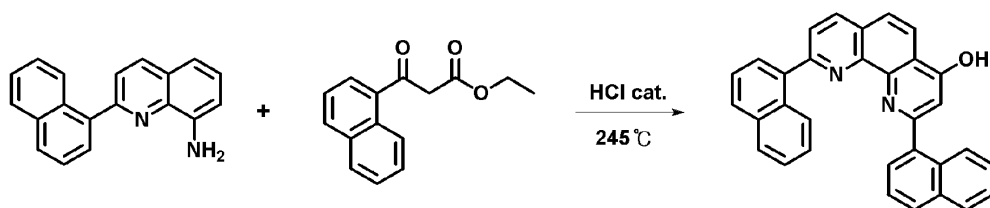


[0131]

[0132] Sub 1-1'4 (4.5 g, 15 mmol), POCl₃(36 mL) 를 상기 Sub 1-1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-4인 4-chloro-2-(3,5-dimethylphenyl)-1,10-phenanthroline (3.8 g, 79%)를 얻었다.

[0133] Sub 1-5의 합성 예시

[0134] (1) Sub 1-1'5 합성

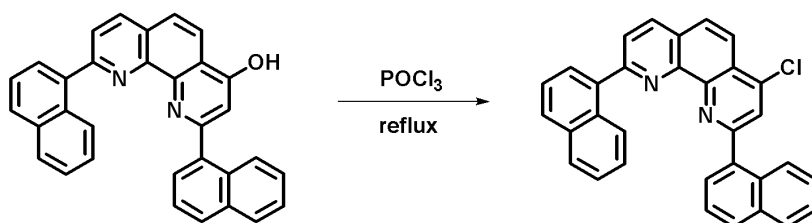


Sub 1-1'-5

[0135]

[0136] 2-(naphthalen-1-yl)quinolin-8-amine (13.0 g, 48.1 mmol) ethyl 3-(naphthalen-1-yl)-3-oxopropanoate (11.7 g, 48.1 mmol), 1N HCl 을 상기 Sub 1-1'1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-1'5인 2,9-di(naphthalen-1-yl)-1,10-phenanthroline-4-ol (6.5 g, 30%)을 얻었다.

[0137] (2) Sub 1-5 합성



Sub 1-1'-5

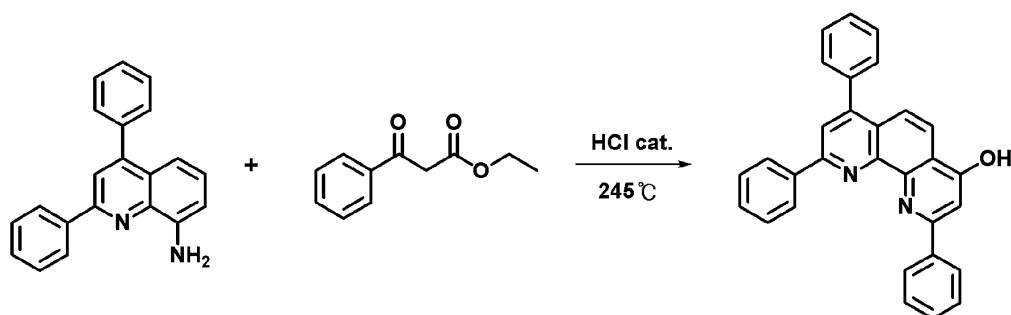
Sub 1-5

[0138]

[0139] Sub 1-1'5 (4.5 g, 10.0 mmol), POCl₃(24 mL) 를 상기 Sub 1-1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-5인 4-chloro-2,9-di(naphthalen-1-yl)-1,10-phenanthroline (3.7 g, 78%)를 얻었다.

[0140] Sub 1-6의 합성 예시

[0141] (1) Sub 1-1'6 합성

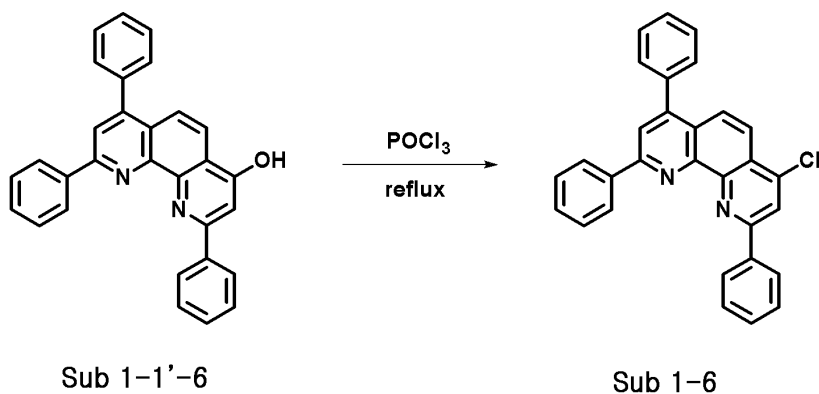


Sub 1-1'-6

[0142]

[0143] 2,4-diphenylquinolin-8-amine (13.0 g, 43.9 mmol) ethyl 3-oxo-3-phenylpropanoate (8.43 g, 43.9 mmol), 1N HCl 을 상기 Sub 1-1'1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-1'6인 2,7,9-triphenyl-1,10-phenanthroline-4-ol (5.8 g, 31%)을 얻었다.

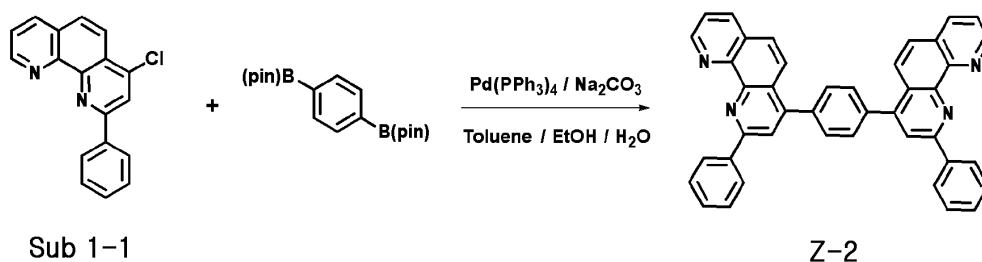
(2) Sub 1-6 합성



Sub 1-1'6 (4.5 g, 10.6 mmol), POCl₃(25 mL) 를 상기 Sub 1-1의 합성법과 동일하게 진행하여 Sub 1-6인 4-chloro-2,7,9-triphenyl-1,10-phenanthroline (3.8 g, 80%)를 얻었다.

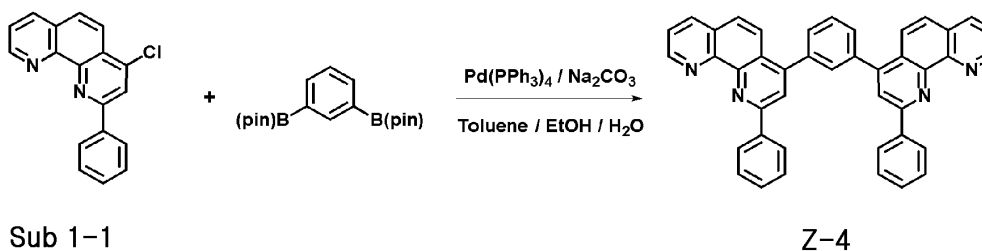
II. Product 합성

1. Z-2의 합성예



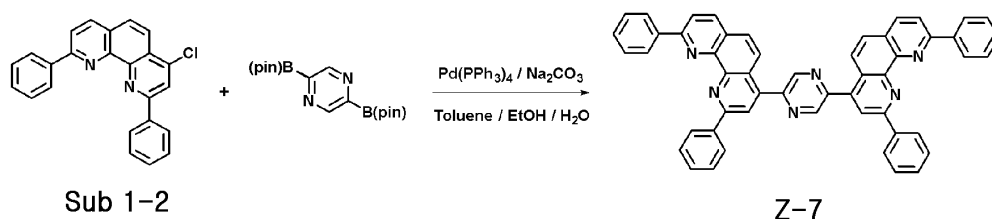
1,4-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (3.0 g, 9.1 mmol) 과 Sub 1-1 (5.3 g, 18.2 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.05 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.6 g, 90.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (158/105/53 mL) 을 반응 플라스크에 넣은 후 질소 대기 상태에서 20 시간 동안 환류시켰다. 상온으로 식히고 층 분리를 한 후 물층을 디클로로메탄으로 추출하였고, 얻어진 유기층을 MgSO₄로 건조, 여과, 농축한 후 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 생성물 Z-2 (4.4 g, 82%)를 얻었다.

2. Z-4의 합성예



1,3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (3.0 g, 9.1 mmol) 과 Sub 1-1 (5.3 g, 18.2 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.05 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.6 g, 90.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (158/105/53 mL) 을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-4 (4.21 g, 79%)를 얻었다.

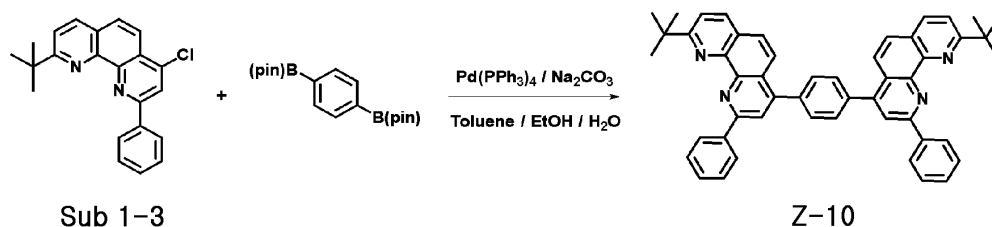
[0154] 3. Z-7의 합성예



[0155]

[0156] 2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrazine (3.0 g, 9.0 mmol), Sub 1-2(6.63g, 18.1mmol), Pd(PPh₃)₄(1.04g, 0.9mmol), Na₂CO₃ (9.6g, 90.4mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (157/104/52 mL) 을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-7 (5.7 g, 84%)를 얻었다.

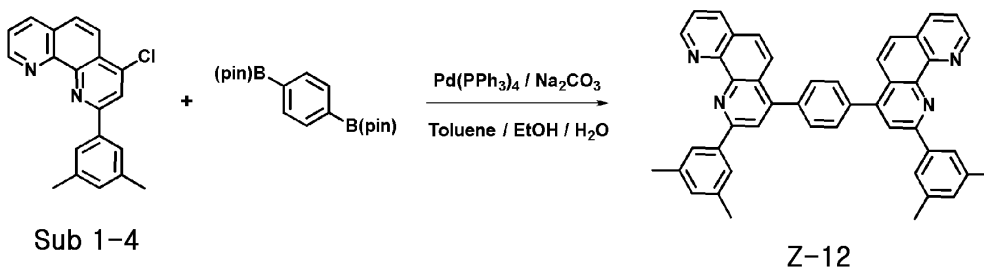
[0157] 4. Z-10의 합성예



[0158]

[0159] 1,4-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (3.0 g, 9.1 mmol) 과 Sub 1-3 (5.3 g, 18.2 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.05 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.6 g, 90.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (158/105/53 mL)을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-10 (5.02 g, 79%)를 얻었다.

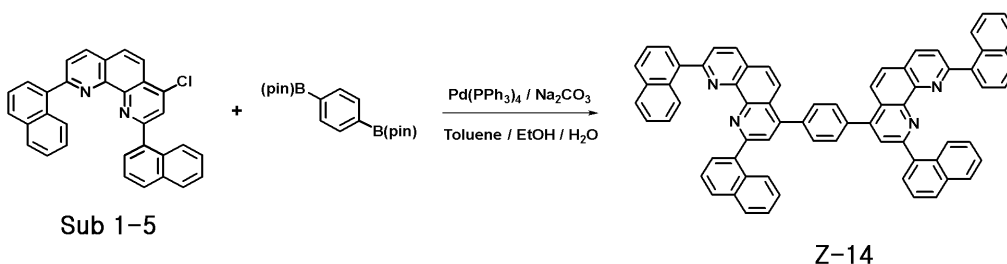
[0160] 5. Z-12의 합성예



[0161]

[0162] 1,4-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (3.0 g, 9.1 mmol) 과 Sub 1-4 (5.8 g, 18.2 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.05 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.6 g, 90.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (158/105/53 mL)을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-12 (4.73 g, 81%)를 얻었다.

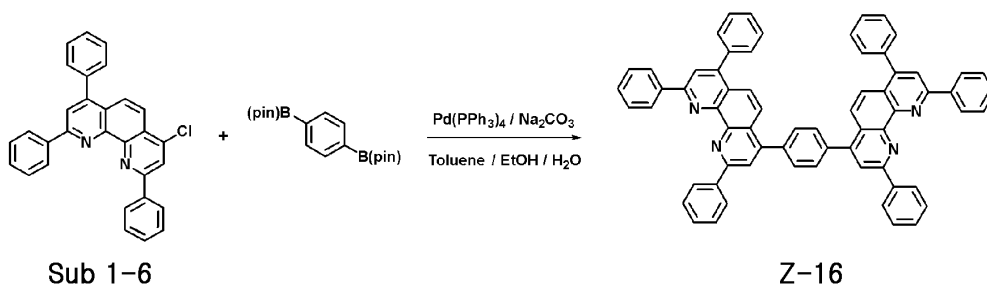
[0163] 6. Z-14의 합성예



[0164]

[0165] 1,4-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (3.0 g, 9.1 mmol) 과 Sub 1-5 (8.5 g, 18.2 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.05 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.6 g, 90.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (158/105/53 mL)을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-14 (6.57 g, 77%)를 얻었다.

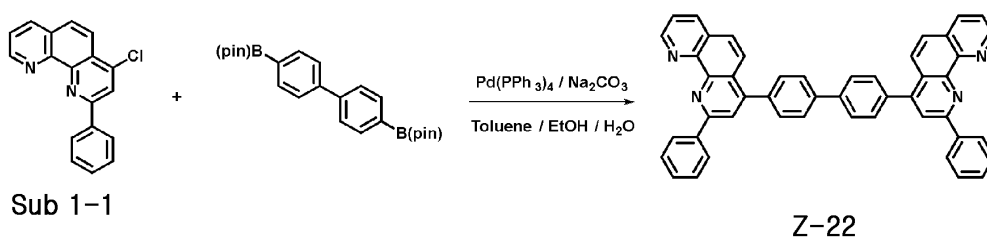
[0166] 7. Z-16의 합성예



[0167]

[0168] 1,4-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (3.0 g, 9.1 mmol) 과 Sub 1-6 (8.1 g, 18.2 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.05 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.6 g, 90.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (158/105/53 mL)을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-16 (6.72 g, 83%)를 얻었다.

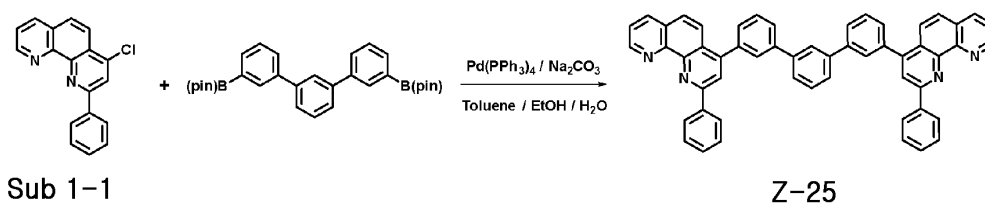
[0169] 8. Z-22의 합성예



[0170]

[0171] 4,4'-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1'-biphenyl (3.0 g, 7.4 mmol) 과 Sub 1-1 (4.3 g, 14.8 mmol), Pd(PPh₃)₄(0.85 g, 0.74 mmol), Na₂CO₃ (7.83 g, 73.9 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (128/85/43 mL)을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-22 (4.01 g, 82%)를 얻었다.

[0172] 9. Z-25의 합성예



[0173]

[0174] 3,3''-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,1':3',1''-terphenyl (4.5 g, 9.33 mmol) 과 Sub 1-1 (5.43 g, 18.7 mmol), Pd(PPh₃)₄(1.08 g, 0.9 mmol), Na₂CO₃ (9.9 g, 93.3 mmol)의 toluene/H₂O/EtOH (162/108/54 mL)을 상기 Z-2의 합성법과 동일하게 진행하여 생성물 Z-25 (5.45 g, 79%)를 얻었다.

[0175] 한편, 상기에서는 화학식 1로 표시되는 본 발명의 예시적 합성예를 설명하였지만, 이들은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응, Suzuki cross-coupling 반응, PPh₃-mediated reductive cyclization 반응 (J. Org. Chem. 2005, 70, 5014.), Intramolecular acid-induced cyclization 반응 (J. mater. Chem. 1999, 9, 2095.), Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (Org. Lett. 2011, 13, 5504), Grignard 반응 및 Cyclic Dehydration 반응 등에 기초한 것으로 구체적인 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 1에 정의된 다른 치환기 (R1 내지 R7, A)가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0176] 유기전기소자의 제조평가

[0177] [실시예 1] 적색 유기발광소자

[0178] 본 발명의 화합물을 전자수송층 및 전자주입층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 50 nm의 ITO층(양극) 상에 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile(HATCN로 약기함)막과 1,1'-bis[(di4-tolylamino)phenyl]cyclohexane(TAPC로 약기함)막을 진공증착하여 75 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 정공주입층 상에 정공수송 화합물로서 HATCN과 TAPC막을 50 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층 상부에 Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium complex(Bebq2)를 호스트로, Iridium(III)bis(4-methyl-2-(3,5-dimethylphenyl)quinolinato-N,C2)acetylacetonate(Ir(mphmq)2(acac))를 도판트로 하여 95:5 중량으로 도핑한 혼합물을 15nm 두께로 진공증착하여 적색 발광층을 증착하였다. 이어서, 전자수송층으로 상기 본 발명의 화합물 Z-4를 55 nm 두께로 성막하였다. 이후, 본 발명의 화합물 Z-4를 호스트로 리튬(Li)을 도판트로 하여 95:5 중량으로 도핑한 혼합물을 5 nm 두께로 진공증착하여 전자주입층을 증착하였다. 이어서 Al을 100 nm의 두께로 증착하여 음극으로 사용함으로써 유기발광소자를 제조하였다.

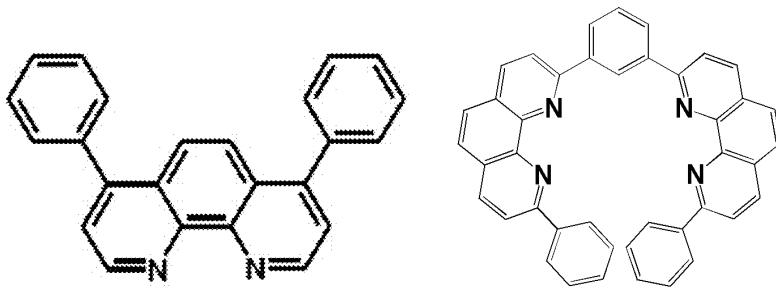
[0179] [실시예 2] 적색 유기발광소자

[0180] 본 발명의 실시예 1에 따른 화합물 Z-4 대신 본 발명의 화합물인 Z-2를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0181] [비교예 1] 내지 [비교예 2]

[0182] 전자수송층의 물질로 본 발명의 실시예 1에 따른 화합물 Z-4 대신 하기 표 4에 기재된 비교화합물 1 내지 비교화합물 2 중 하나를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0183] <비교화합물 1> <비교화합물 2>



[0184]

[0185] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 2에 의해 제조된 유기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 코니카 미놀타(Konica minolta)사의 CS-2000으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 그 측정 결과 1,000 cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 1 및 표 2와 같다.

표 1

	화합물	Voltage (V)	Power Efficiency (lm/W)	External Quantum Efficiency (%)	Lifetime T(95)	CIE	
						x	y
비교예 (1)	비교화합물1	3.7	32	25.5	13	0.646	0.351
실시예 (1)	화합물 Z-2	2.7	45.9	28	130	0.646	0.351
실시예 (2)	화합물 Z-4	2.9	40.2	26.4	95	0.646	0.353

표 2

	화합물	Voltage (V)	Power Efficiency (lm/W)	CIE	
				x	y

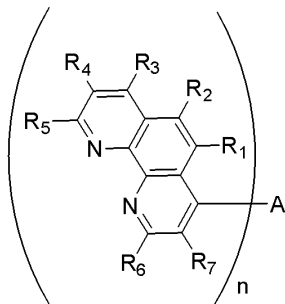
[0187]

비교예(2)	비교화합물2	2.9	42.0	0.643	0.355
실시예(1)	화합물 Z-2	2.7	45.9	0.646	0.351
실시예(2)	화합물 Z-4	2.9	40.2	0.646	0.353

- [0188] 표 1의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예들에 따른 화합물을 전자수송층의 재료로 사용한 소자가 비교화합물 1보다 발광 효율과 수명이 현저히 개선되었으며, 구동전압이 낮아진 것을 알 수 있다.
- [0189] 또한, 표 2의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예들에 따른 화합물을 전자수송층의 재료로 사용한 소자가 비교화합물 2보다 power efficiency가 다소 높으며, 본 발명의 실시예 1에 따른 화합물을 전자수송층의 재료로 사용한 소자가 비교화합물 2보다 구동전압이 낮은 것을 알 수 있다.
- [0190] 아울러, 전술한 소자 제작의 평가 결과에서는 본 발명의 화합물을 전자수송층 및 전자주입층에 적용한 소자 특성을 설명하였으나, 본 발명의 화합물을 정공주입층과, 정공수송층, 발광보조층, 발광층 등의 다른 모두 층에 적용하여 사용될 수 있다.
- [0191] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2

100

