

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2019/022499 A1

2019년 1월 31일 (31.01.2019) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: *C07D 401/10* (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008406
- (22) 국제출원일: 2018년 7월 25일 (25.07.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0096148 2017년 7월 28일 (28.07.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한미연 (HAN, Miyeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이동훈 (LEE, Dong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허정오 (HUH, Jungoh); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장분재 (JANG, Boonjae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허동욱 (HEO, Dong Uk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 양정훈 (YANG, Junghoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤희경 (YUN, Heekyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))



WO 2019/022499 A1

(54) Title: FLUORENE DERIVATIVE AND ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 플루오렌 유도체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

4
3
2
1

(57) Abstract: The present specification relates to a fluorene derivative of chemical formula 1 and an organic light emitting device comprising the same.

(57) 요약서: 본 명세서는 화학식 1의 플루오렌 유도체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 플루오렌 유도체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 2017년 7월 28일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2017-0096148호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 플루오렌 유도체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어 질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.
- [4] 상기와 같은 유기 발광 소자를 위한 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

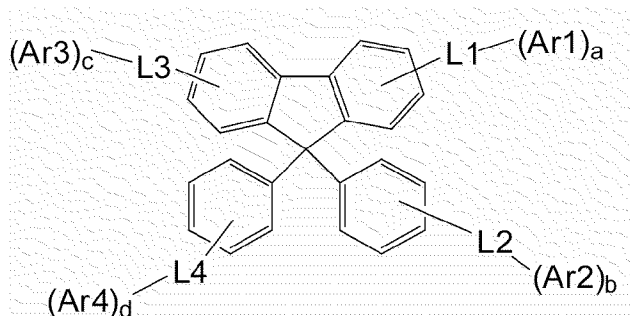
- [5] 본 명세서는 플루오렌 유도체 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체를 제공한다.

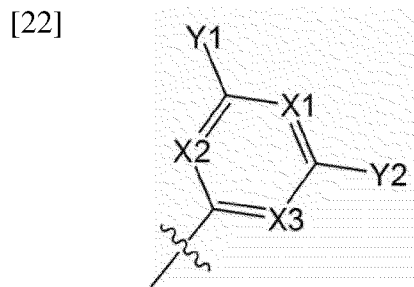
[7] [화학식 1]

[8]

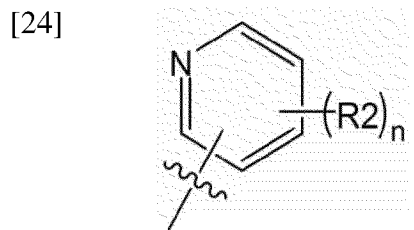



- [9] 상기 화학식 1에 있어서,
- [10] Ar1 및 Ar2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나 하기 화학식 2이고, Ar1 및 Ar2 중 적어도 하나는 화학식 2이고,

- [11] Ar3 및 Ar4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나, 하기 화학식 3이며, Ar3 및 Ar4 중 적어도 하나는 화학식 3이고,
- [12] L1 내지 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이고,
- [13] Ar1 및 Ar3는 코어구조의 대칭위치에 결합하며,
- [14] Ar2 및 Ar4는 코어구조의 대칭위치에 결합하고,
- [15] a 및 c는 0 내지 4의 정수이고,
- [16] b 및 d는 0 내지 5의 정수이고,
- [17] a가 복수일 경우, Ar1는 서로 같거나 상이하고,
- [18] b가 복수일 경우, Ar2는 서로 같거나 상이하고,
- [19] c가 복수일 경우, Ar3는 서로 같거나 상이하고,
- [20] d가 복수일 경우, Ar4는 서로 같거나 상이하고,
- [21] [화학식 2]



- [23] [화학식 3]



- [25] 상기 화학식 2 및 3에 있어서,
- [26]  는 화학식 1과 결합하는 부위이며,
- [27] X1 내지 X3는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 N 또는 CR1이고,
- [28] X1 내지 X3 중 둘 이상은 N이며,
- [29] R1, R2, Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,
- [30] n은 0 내지 4의 정수이고, 상기 n이 복수일 때, 상기 R2는 서로 같거나 상이하다.
- [31] 또한, 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기

화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체를 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [32] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 플루오렌 유도체는 유기 발광 소자의 유기물층의 재료로서 사용될 수 있고, 이를 사용함으로써 유기 발광 소자에서 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성의 향상이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 명세서의 일 실시상태에 따르는 유기 발광 소자를 도시한 것이다.
 [34] 도 2는 본 명세서의 일 실시상태에 따르는 유기 발광 소자를 도시한 것이다.
 [35] [부호의 설명]
 [36] 1: 기판
 [37] 2: 제1 전극
 [38] 3: 유기물층
 [39] 4: 제2 전극
 [40] 5: 발광층
 [41] 6: 전자주입 및 수송층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
 [43] 본 명세서는 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체를 제공한다.
 [44] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
 [45] 본 명세서에 있어서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
 [46] 본 명세서에 있어서 치환기의 예시들은 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
 [47] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치, 즉 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
 [48] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 니트릴기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 및 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되었거나 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환되거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된

치환기"는 아릴기로 치환된 아릴기, 헤테로아릴기로 치환된 아릴기, 아릴기로 치환된 헤테로고리기, 알킬기로 치환된 아릴기 등일 수 있다.

[49] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헵틸, 시클로펜틸메틸, 시클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헵틸, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[50] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하며, 구체적으로 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 3-메틸시클로펜틸, 2,3-디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 3-메틸시클로헥실, 4-메틸시클로헥실, 2,3-디메틸시클로헥실, 3,4,5-트리메틸시클로헥실, 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[51] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

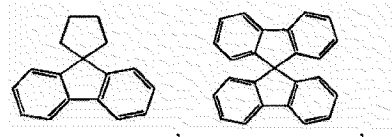
[52] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하며, 상기 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다.

[53] 상기 아릴기가 단환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

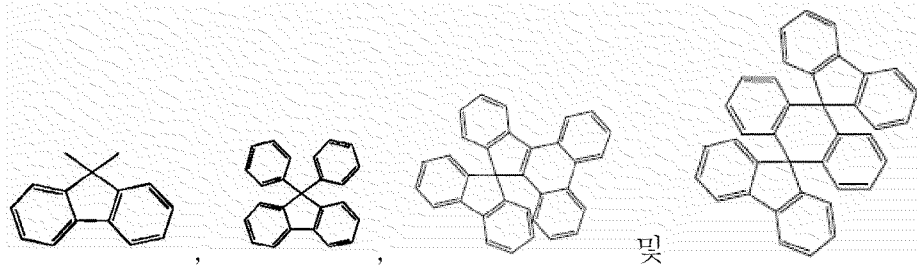
[54] 상기 아릴기가 다환식 아릴기인 경우 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 10 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적으로 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 트리페닐기, 파이레닐기, 페날레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[55] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[56] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,



[57]



등이 될 수

있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[58]

본 명세서에 있어서, 아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노아릴아민기, 치환 또는 비치환된 디아릴아민기, 또는 치환 또는 비치환된 트리아릴아민기가 있다. 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 단환식 아릴기일 수 있고, 다환식 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기가 2 이상을 포함하는 아릴아민기는 단환식 아릴기, 다환식 아릴기, 또는 단환식 아릴기와 다환식 아릴기를 동시에 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[59]

본 명세서에 있어서, 아릴옥시기, N-아릴알킬아민기, 및 N-아릴헤테로아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 구체적으로 아릴옥시기로는 페녹시기, p-토릴옥시기, m-토릴옥시기, 3,5-디메틸-페녹시기, 2,4,6-트리메틸페녹시기, p-tert-부틸페녹시기, 3-바이페닐옥시기, 4-바이페닐옥시기, 1-나프틸옥시기, 2-나프틸옥시기, 4-메틸-1-나프틸옥시기, 5-메틸-2-나프틸옥시기, 1-안트릴옥시기, 2-안트릴옥시기, 9-안트릴옥시기, 1-페난트릴옥시기, 3-페난트릴옥시기, 9-페난트릴옥시기 등이 있다.

[60]

본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하며, 상기 헤테로아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨라닐기, 피롤기, 이미다졸릴기, 티아졸릴기, 옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 피리딜기, 바이피리딜기, 피리미딜기, 트리아지닐기, 트리아졸릴기, 아크리딜기, 피리다지닐기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸리닐기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미딜기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀리닐기, 인돌릴기, 카바졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기, 벤조티아졸릴기, 벤조카바졸릴기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤리닐기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[61]

본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민기의 예로는 치환 또는 비치환된 모노헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 디헤테로아릴아민기, 또는 치환

또는 비치환된 트리헤테로아릴아민기가 있다. 상기 헤테로아릴기가 2 이상을 포함하는 헤테로아릴아민기는 단환식 헤테로아릴기, 다환식 헤테로아릴기, 또는 단환식 헤테로아릴기와 다환식 헤테로아릴기를 동시에 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 헤테로아릴아민기 중의 헤테로아릴기는 전술한 헤테로아릴기의 예시 중에서 선택될 수 있다.

[62] 본 명세서에 있어서, N-아릴헤테로아릴아민기 및 N-알킬헤테로아릴아민기 중의 헤테로아릴기의 예시는 전술한 헤테로아릴기의 예시와 같다.

[63] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 2가인 것을 제외하고, 아릴기의 정의와 같다.

[64] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌기는 2가인 것을 제외하고, 헤테로아릴기의 정의와 같다.

[65] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, 상기 R2기는 상기 L3 또는 L4와 결합하는 부위를 1번이라고 하였을 때, 2번 위치에 치환될 수 있다.

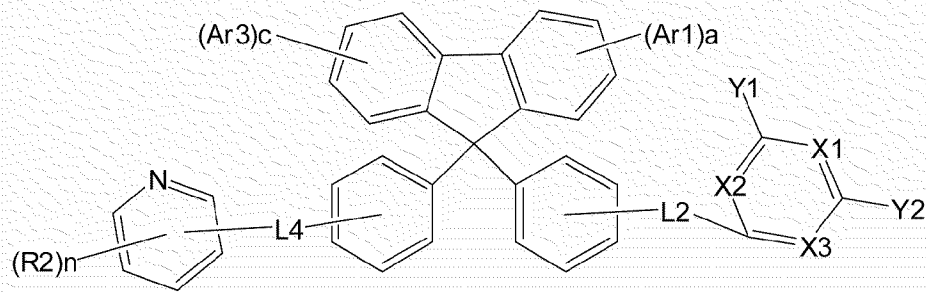
[66] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, 상기 R2기는 상기 L3 또는 L4와 결합하는 부위를 1번이라고 하였을 때, 3번 위치에 치환될 수 있다.

[67] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 3에 있어서, 상기 R2기는 상기 L3 또는 L4와 결합하는 부위를 1번이라고 하였을 때, 4번 위치에 치환될 수 있다.

[68] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체는 하기 화학식 A 및 B의 화합물 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

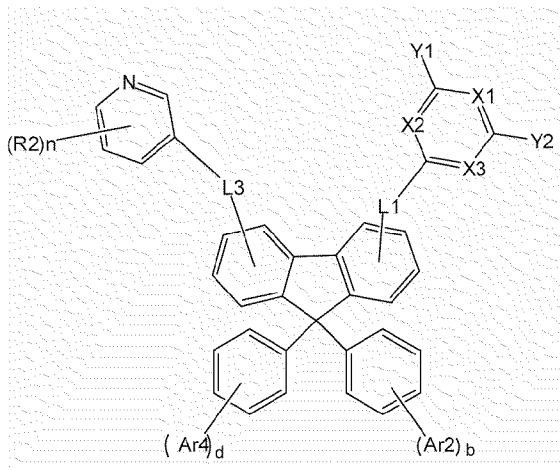
[69] [화학식 A]

[70]



[71] [화학식 B]

[72]

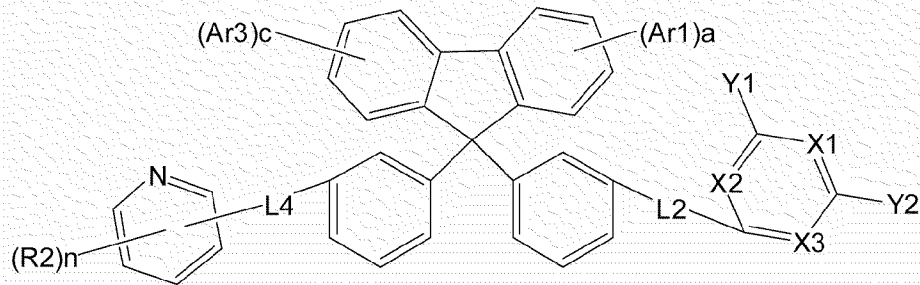


[73] 상기 화학식 A 및 B에 있어서, 상기 Ar1 내지 Ar4, R2, a 내지 d, X1 내지 X3, Y1, Y2, L1 내지 L4, 및 n의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[74] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체는 하기 화학식 1-1 내지 1-6의 화합물 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

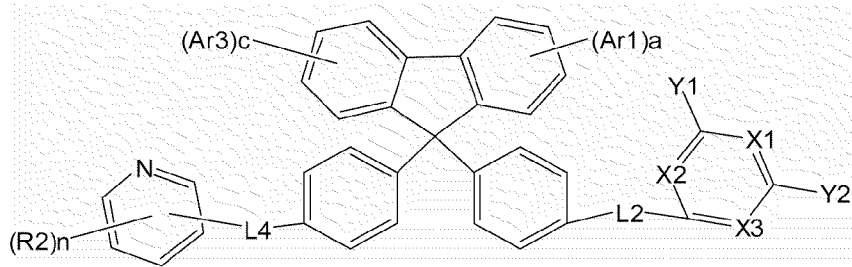
[75] [화학식 1-1]

[76]



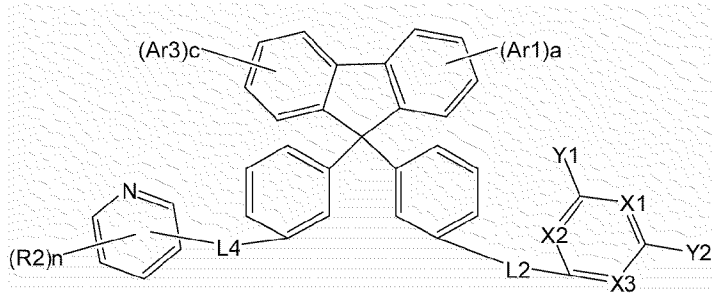
[77] [화학식 1-2]

[78]



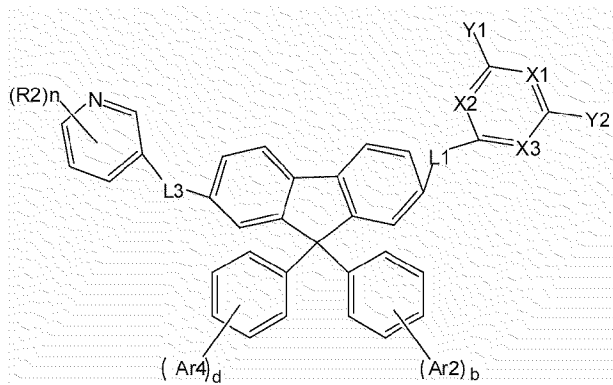
[79] [화학식 1-3]

[80]



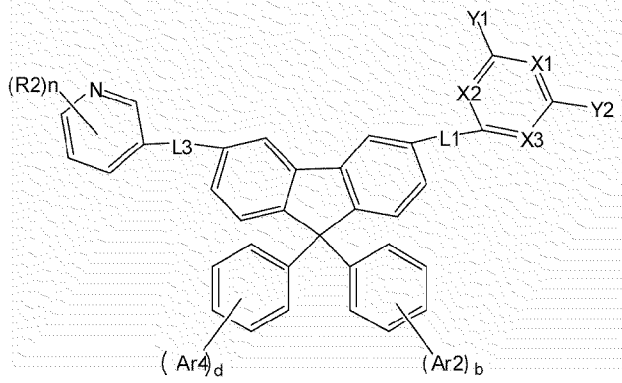
[81] [화학식 1-4]

[82]



[83] [화학식 1-5]

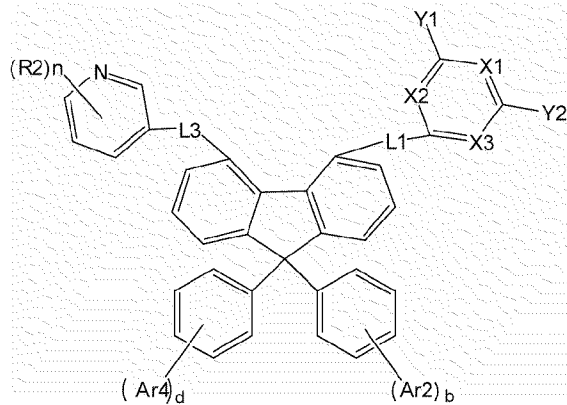
[84]



[85]

[화학식 1-6]

[86]



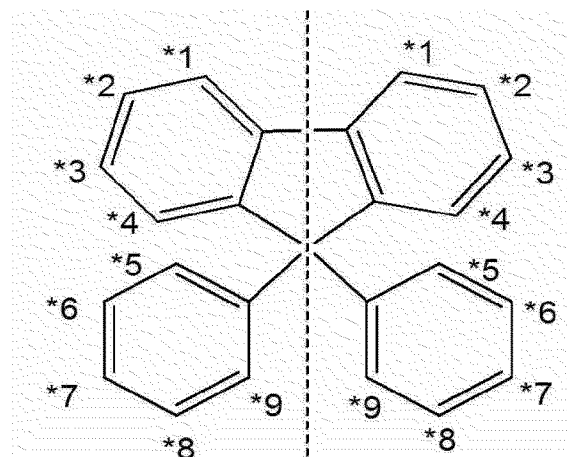
[87]

상기 화학식 1-1 내지 1-6에 있어서, 상기 Ar1 내지 Ar4, R1, R2, a 내지 d, X1 내지 X3, Y1, Y2, L1 내지 L4, 및 n의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

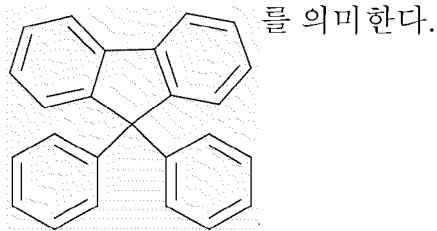
[88]

본 명세서에 있어서, "대칭위치"라 함은, 플루오렌 코어구조의 9번위치를 지나는 하기 점선을 중심으로, 거울상 대칭(reflection symmetry)을 이루는 위치를 말한다. 예컨대, 하기 구조식에서, 2개의 *1은 대칭위치이고, 마찬가지로 2개의 *2 내지 *9도 각각 대칭위치이다.

[89]



[90]



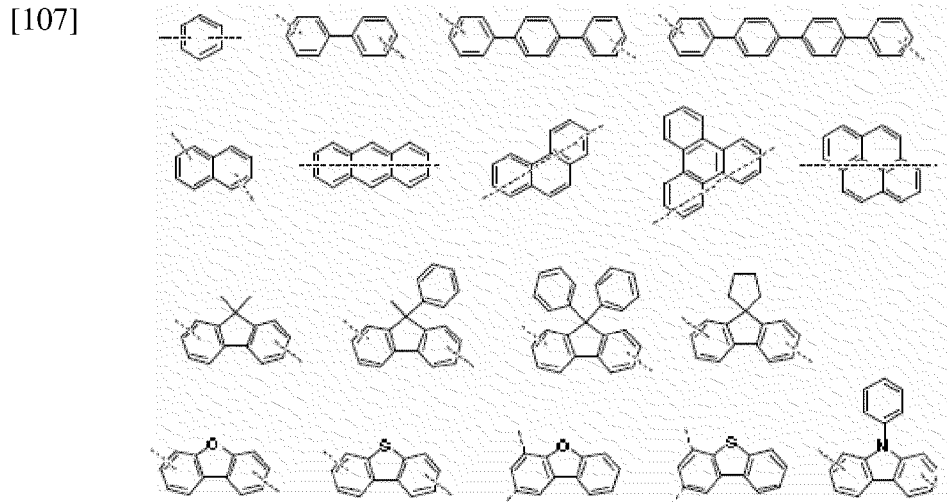
- [91] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 X1 내지 X3는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 N 또는 CR1이다.
- [92] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 X1 내지 X3 중 적어도 둘 이상은 N이다.
- [93] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 R1, R2, Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.
- [94] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 R1 및 R2는 수소이다.
- [95] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [96] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴기이다.
- [97] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.
- [98] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 비페닐기이다.
- [99] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 메틸기로 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 비페닐기이다.
- [100] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L1 내지 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이다.
- [101] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L1 내지 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 헤테로아릴렌기이다.
- [102] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 또는 페닐렌기이다.
- [103] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L3 및 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 비페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 페난트렌기,

알킬기로 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기, 또는 아릴기로 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기이다.

[104] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L3 및 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 페닐렌기, 비페닐릴렌기, 나프틸렌기, 페난트렌기, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환 또는 비치환된 2가의 플루오렌기이다.

[105] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L3 및 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 페닐렌기, 비페닐릴렌기, 나프틸렌기, 페난트렌기, 또는 2가의 디메틸플루오렌기이다.

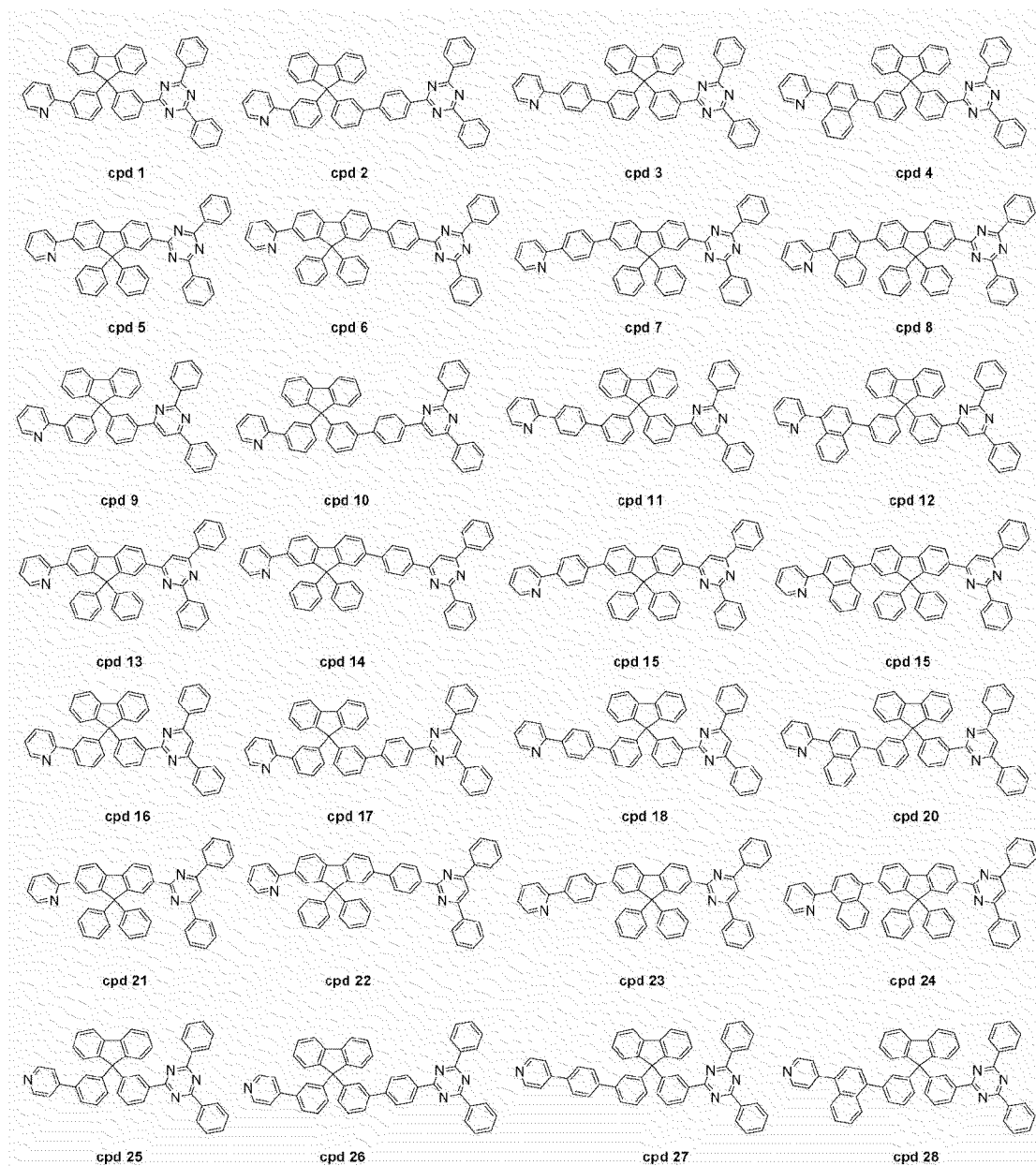
[106] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 L1 내지 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 치환기 중 어느 하나이다.



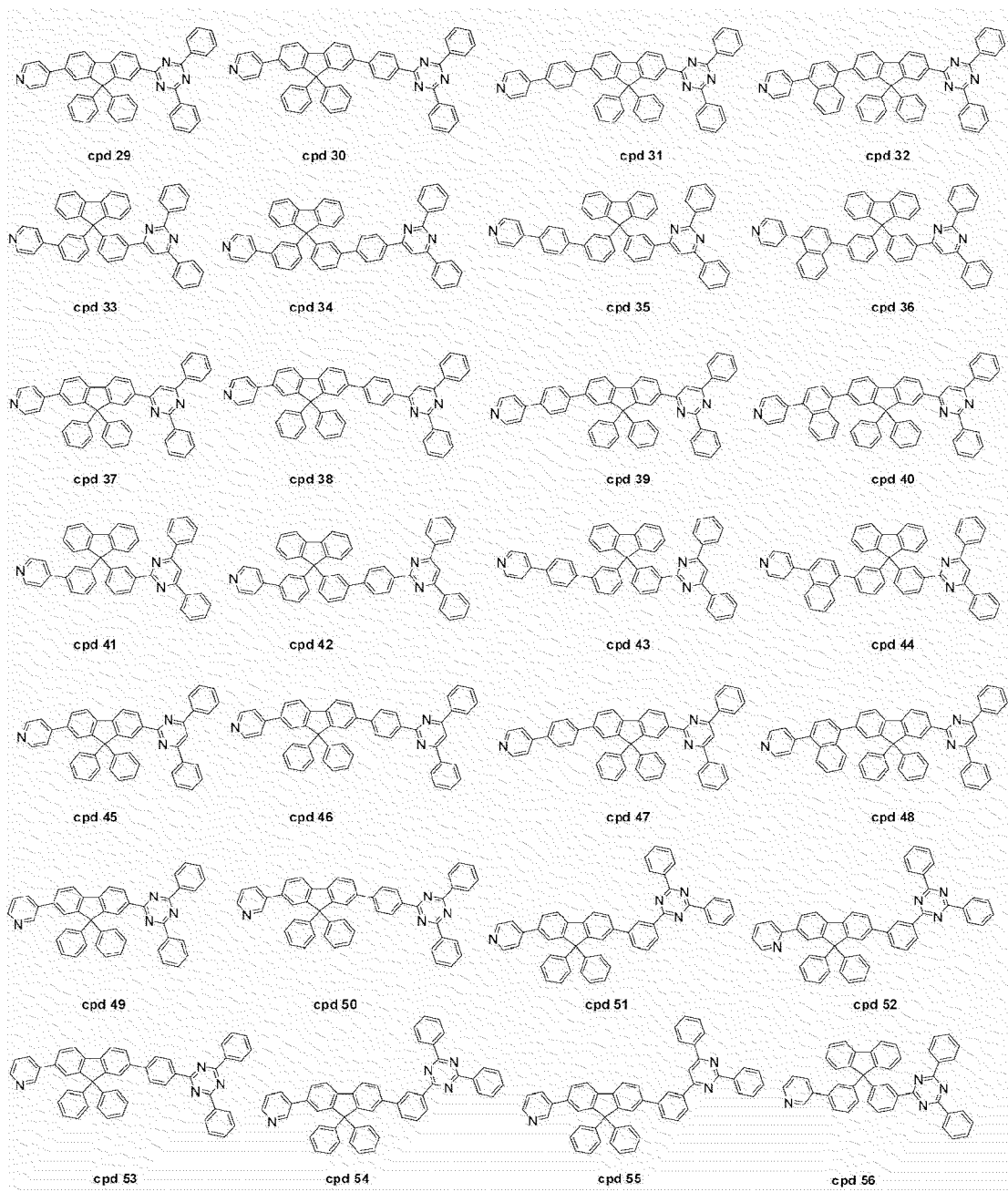
[108] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 2는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 트리아진기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 피리미딘기이다.

[109] 본 명세서의 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1의 플루오렌 유도체는 하기 화합물 중에서 선택될 수 있다.

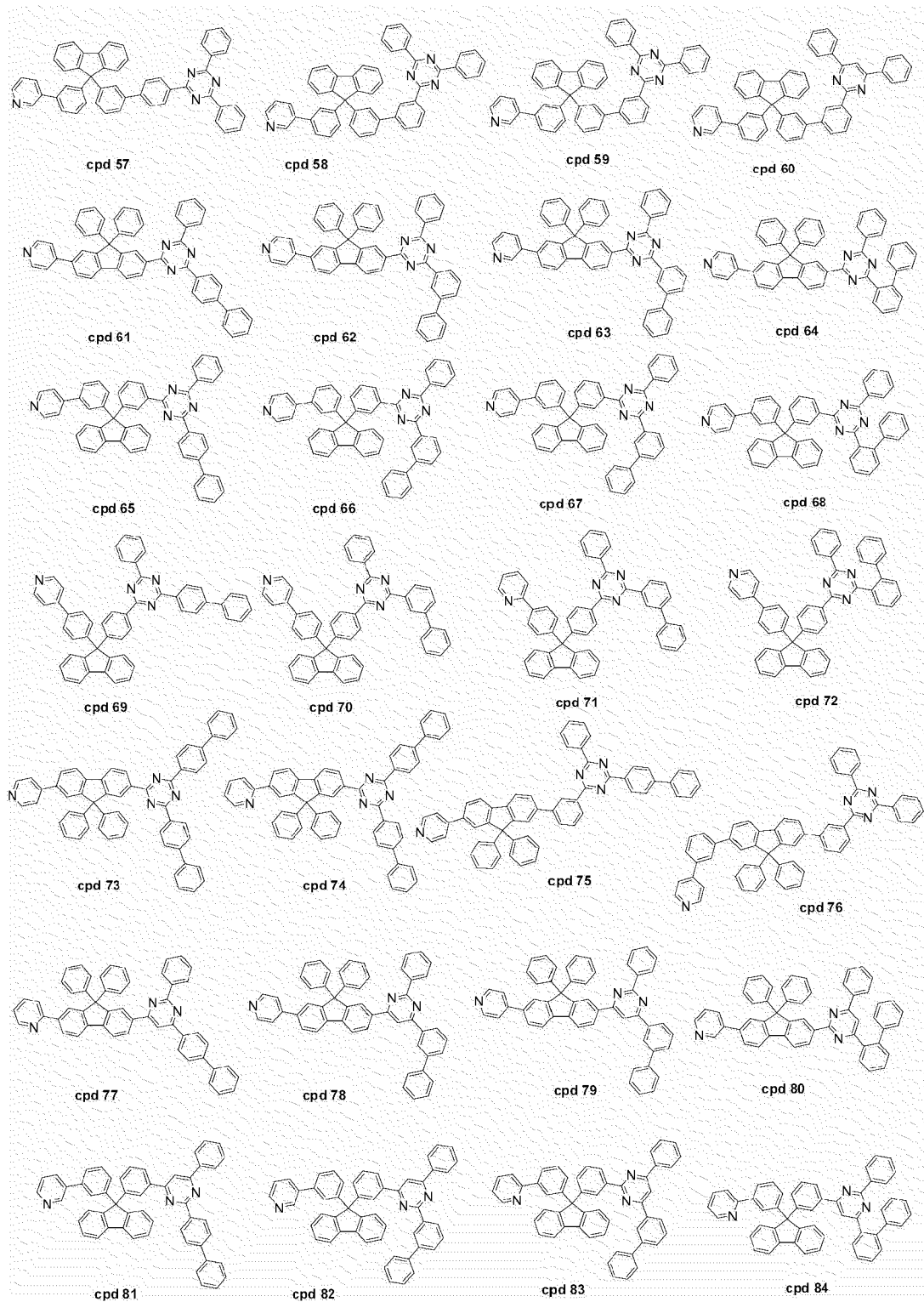
[110]



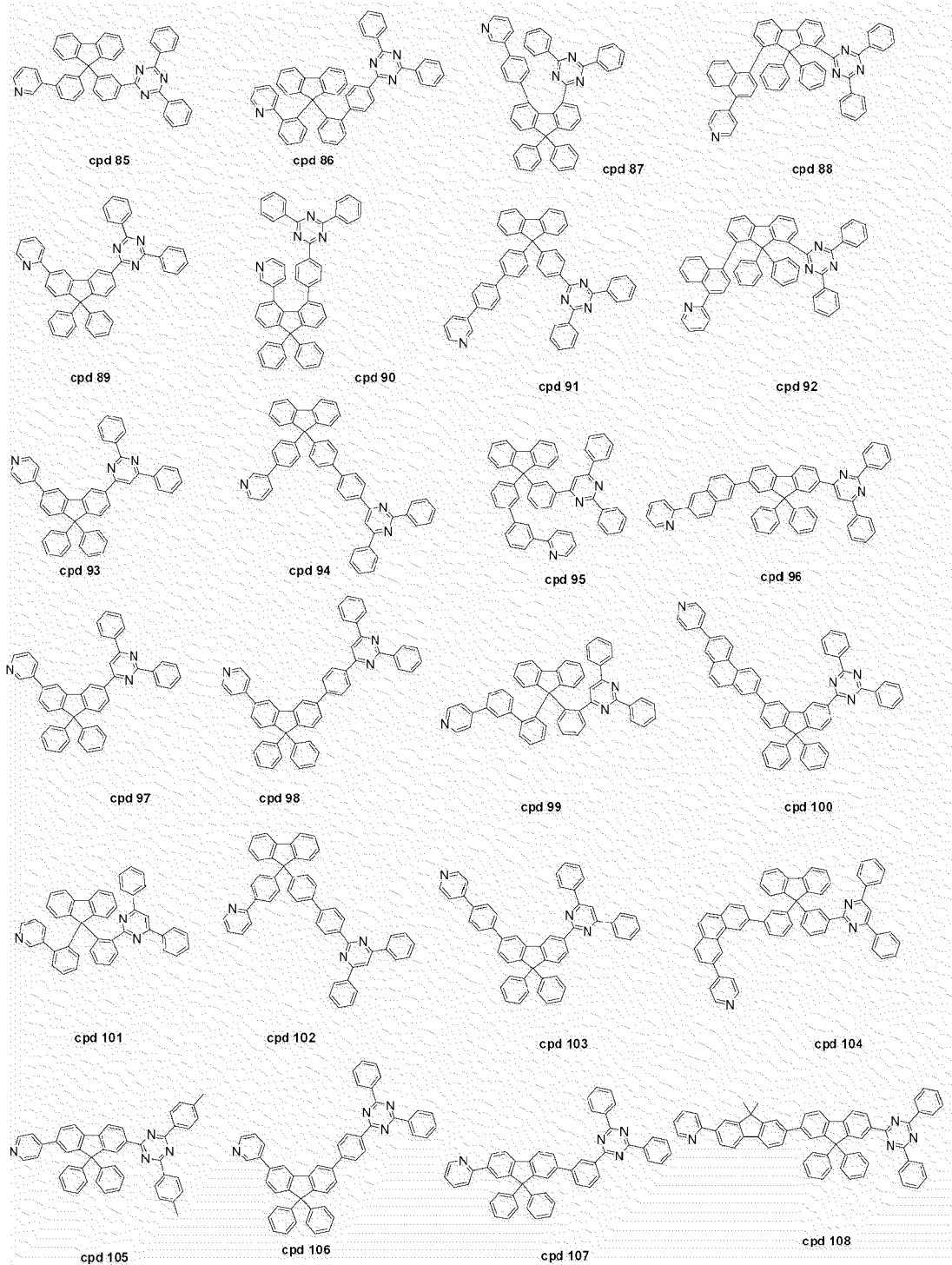
[111]



[112]



[113]



[114] 본 발명에 따른 유기발광소자는 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 발광층을 포함하고; 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[115] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 전극은 애노드; 상기 제2 전극은 캐소드일 수 있다.

[116] 본 발명의 유기 발광 소자는 전술한 화합물을 이용하여 한 층 이상의

유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기 발광 소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

- [117] 본 발명의 유기 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다.
- [118] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 수송층을 포함하고, 상기 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 수송층은 상기 화학식 1의 플루오렌 유도체를 포함할 수 있다.
- [119] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 전자조절층을 포함하고, 상기 전자조절층은 상기 화학식 1의 플루오렌 유도체를 포함할 수 있다.
- [120] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고, 상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 화학식 1의 플루오렌 유도체를 포함할 수 있다.
- [121] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 정공조절층을 포함하고, 상기 정공조절층은 상기 화학식 1의 플루오렌 유도체를 포함할 수 있다.
- [122] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 화학식 1의 플루오렌 유도체를 포함할 수 있다.
- [123] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물과 LiQ를 함께 사용할 수 있다.
- [124] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물은 LiQ와 함께 사용할 수 있고, 상기 화학식 1의 화합물과 LiQ를 함께 사용한 유기물층의 앞 또는 뒤로 다른 정공수송층 물질을 사용할 수 있다.
- [125] 본 명세서의 일 실시상태에 따르면, 상기 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 수송층은 상기 화학식 1의 화합물과 LiQ를 3:7 내지 7:3의 중량비로 함께 사용할 수 있다.
- [126] 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1에 나타낸 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [127] 도 1에는 기판(1) 위에 제1 전극(2), 유기물층(3), 및 제2 전극(4)가 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다.
- [128] 도 2에는 기판(1) 위에 제1 전극(2), 발광층(5), 전자주입 및 수송층(6) 및 제2 전극(4)가 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 전자주입과 전자수송을 동시에 하는 층 중 적어도 한 층을 포함하고, 상기 층들 중 적어도 한 층이 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.
- [129] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층을

포함하는 유기물층 및 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수도 있다.

- [130] 상기 제1 전극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)화합물의](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [131] 상기 제2 전극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [132] 상기 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입 받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리화합물의 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [133] 상기 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [134] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [135] 상기 플루오렌 유도체의 제조 방법 및 이를 포함하는 유기 발광 소자의 제조는

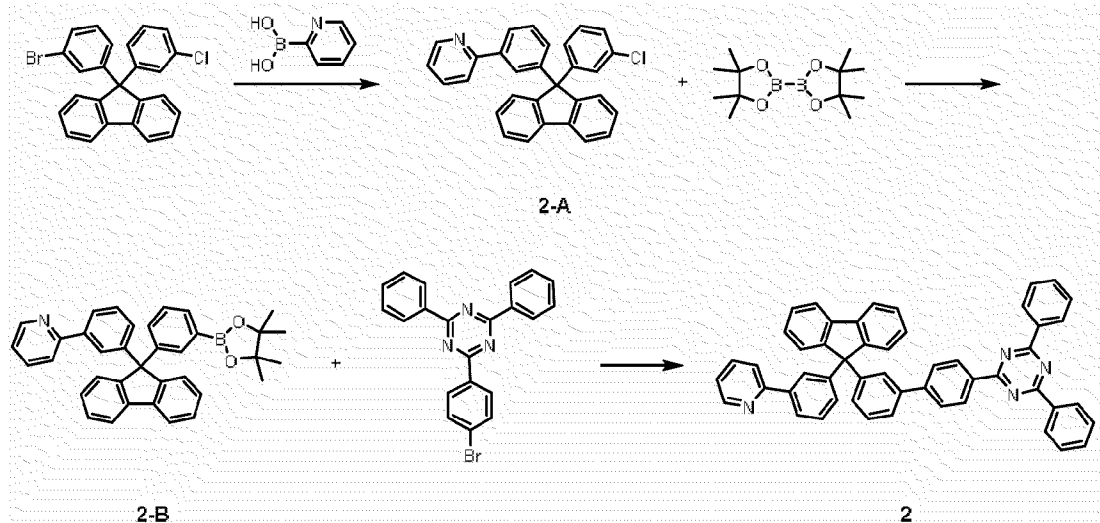
이하 제조예 및 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 제조예 및 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것이며, 본 명세서의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[136] 제조예

[137] 제조예 1: 화합물 2의 제조

[138]



[139] 질소 기류 하에서, 상기 9-(3-브로모페닐)-9-(3-클로로페닐)-9H-플루오렌(20 g, 46.3 mmol), 2-피리딜 보론산 (5.7 g, 46.3 mmol) 및 포타슘 카보네이트(potassium carbonate)(12.8 g, 92.6 mmol)를 테트라하이드로퓨란 (THF)(200 mL)에 넣고 가열 교반하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium)(0)(1.6 g, 1.39 mmol)을 투입하고, 2시간 동안 추가 가열 교반을 진행하였다. 상온으로 냉각한 다음 에탄올 슬러리 정제를 진행하여 상기 화합물 2-A(19 g, 수율 95%)를 제조하였다.

[140] MS: $[M+H]^+ = 430$

[141] 질소 기류하에서, 상기 화합물 2-A(21 g, 44.1 mmol),

비스(피나코라토)다이보론(Bis(pinacolato)diboron)(12.3 g, 48.5 mmol) 및 포타슘 아세테이트(potassium acetate)(8.6 g, 88.2 mmol)를 다이옥산(Dioxane) (200 mL)에 넣고 가열 교반하였다. 비스(다이벤질리덴아세톤)팔라듐

(Bis(dibenzylideneacetone)palladium)(0)(0.76 g, 1.32 mmol) 및

트라이시클로헥실포스핀(0.74 g, 2.64 mmol)을 투입하고, 4시간 동안 추가 가열 교반을 진행하였다. 상온으로 냉각한 다음 에탄올 슬러리 정제를 진행하여 상기 화합물 2-B(28 g, 수율 94%)를 제조하였다.

[142] MS: $[M+H]^+ = 546$

[143] 질소 기류 하에서, 화합물 2-B(28 g, 41.4 mmol),

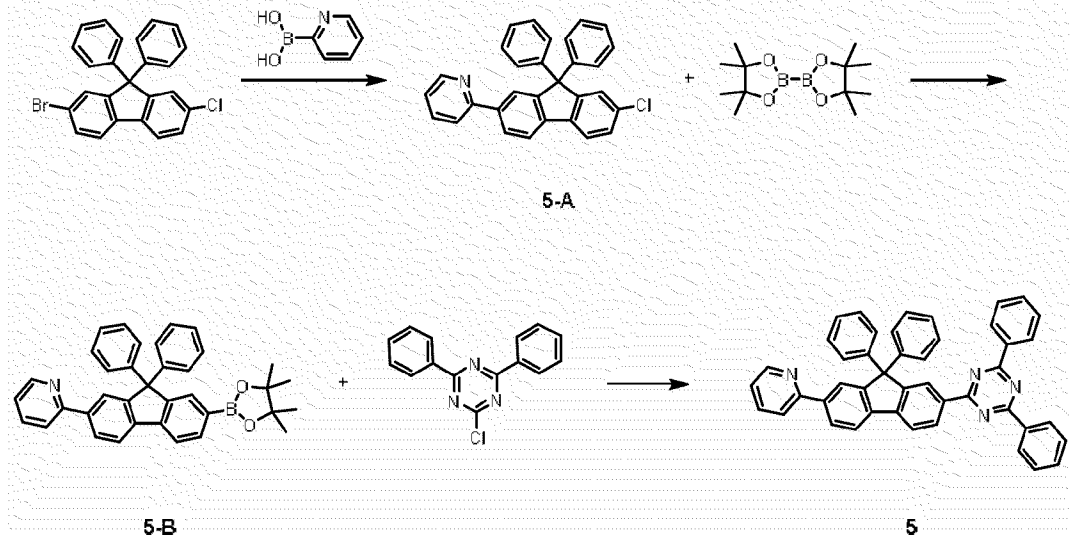
2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(16.1 g, 41.4 mmol) 및 포타슘 카보네이트(potassium carbonate)(11.4 g, 82.8 mmol)를 테트라하이드로퓨란

(THF)(200 mL)에 넣고 가열 교반하였다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (Tetrakis(triphenylphosphine)palladium)(0) (1.44 g, 1.24 mmol)을 투입하고, 3시간 동안 추가 가열 교반을 진행하였다. 상온으로 냉각한 다음 에탄올 슬러리 정제를 진행하여 상기 화합물 2(25 g, 수율 93%)을 제조하였다.

[144] MS: $[M+H]^+ = 651$

[145] 제조예 2: 화합물 5의 제조

[146]



[147] 9-(3-브로모페닐)-9-(3-클로로페닐)-9H-플루오렌 대신 2-브로모-7-클로로-9,9-디페닐-9H-플루오렌 을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 2-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 5-A를 제조하였다.

[148] MS: $[M+H]^+ = 430$

[149] 화합물 2-A 대신 화합물 5-A를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 2-B의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 5-B를 제조하였다.

[150] MS: $[M+H]^+ = 522$

[151] 화합물 2-B 대신 화합물 5-B를 사용하고

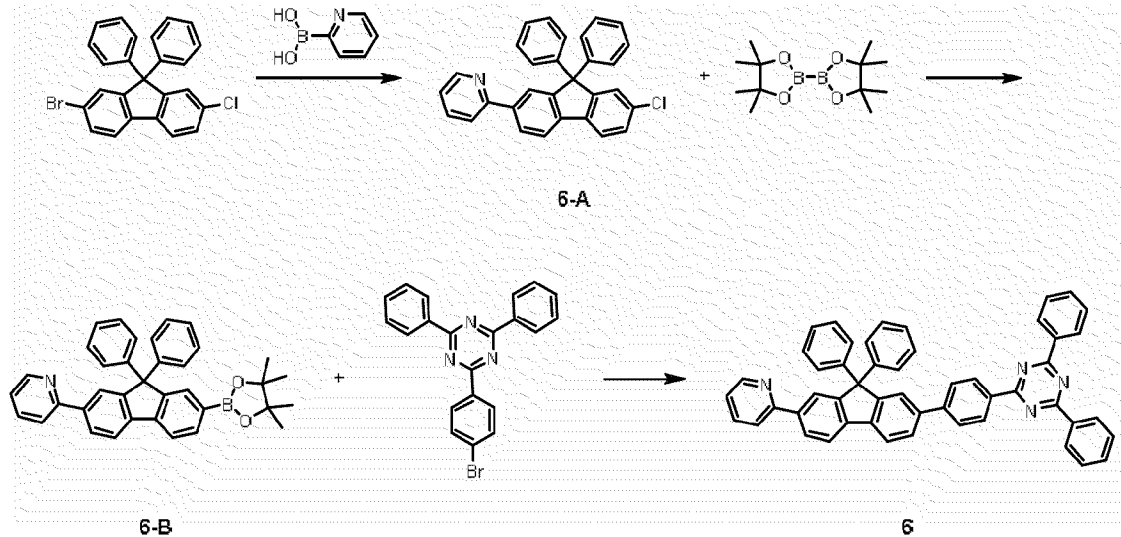
2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신

2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 2의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 5를 제조하였다.

[152] MS: $[M+H]^+ = 627$

[153] 제조예 3: 화합물 6의 제조

[154]



[155]

2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 5의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 6을 제조하였다.

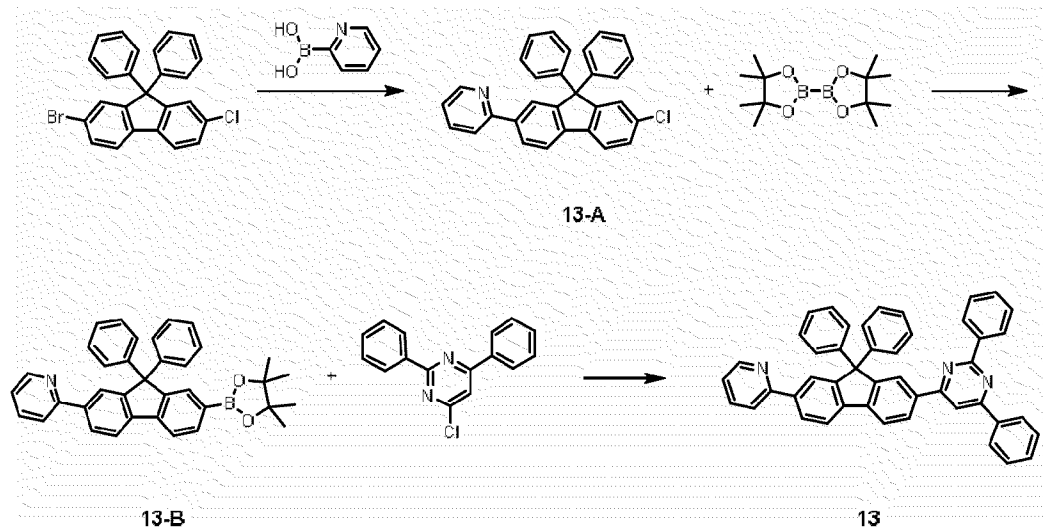
[156]

MS: $[M+H]^+ = 703$

[157]

제조예 4: 화합물 13의 제조

[158]



[159]

2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 4-클로로-2,6-디페닐피리미딘을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 5의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 13을 제조하였다.

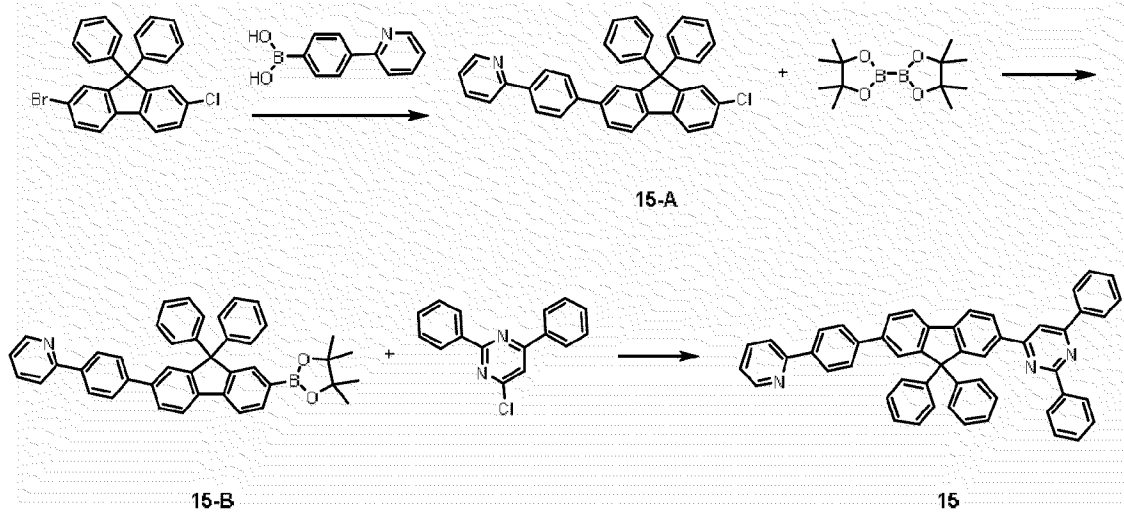
[160]

MS: $[M+H]^+ = 626$

[161]

제조예 5: 화합물 15의 제조

[162]



[163] 2-피리딜 보론산 대신 (4-(피리딘-2-일)페닐)보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 5-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 15-A를 제조하였다.

[164] MS: $[M+H]^+ = 506$

[165] 화합물 5-A 대신 화합물 15-A를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 5-B의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 15-B를 제조하였다.

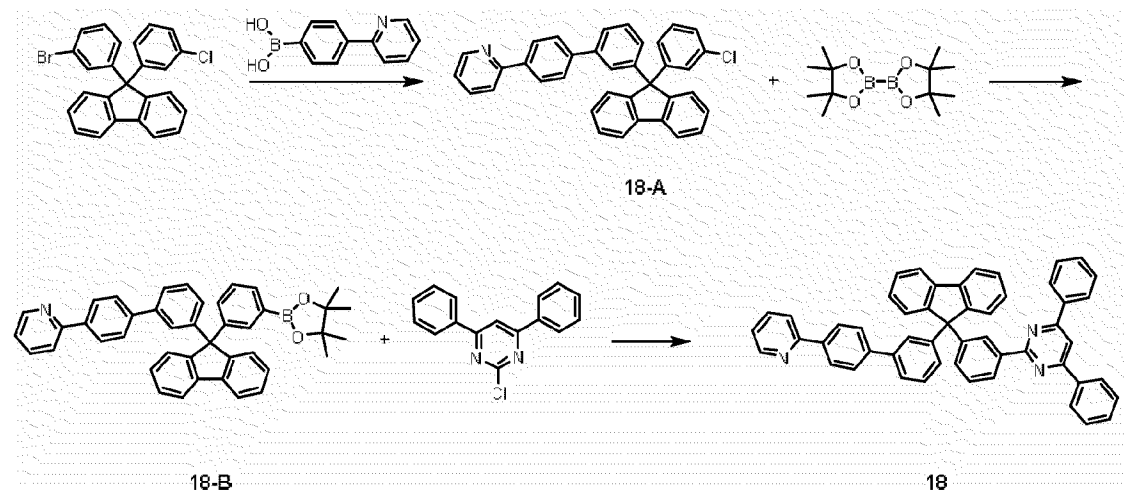
[166] MS: $[M+H]^+ = 598$

[167] 화합물 5-B 대신 화합물 15-B를 사용하고 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 4-클로로-2,6-디페닐피리미딘을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 5의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 15를 제조하였다.

[168] MS: $[M+H]^+ = 702$

[169] 제조예 6: 화합물 18의 제조

[170]



[171] 2-브로모-7-클로로-9,9-디페닐-9H-플루오렌 대신 9-(3-브로모페닐)-9-(3-클로로페닐)-9H-플루오렌을 사용한 것을 제외하고는 화합물 15-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 18-A를 제조하였다.

[172] MS: $[M+H]^+ = 506$

[173] 화합물 15-A 대신 화합물 18-A를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 15-B의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 18-B를 제조하였다.

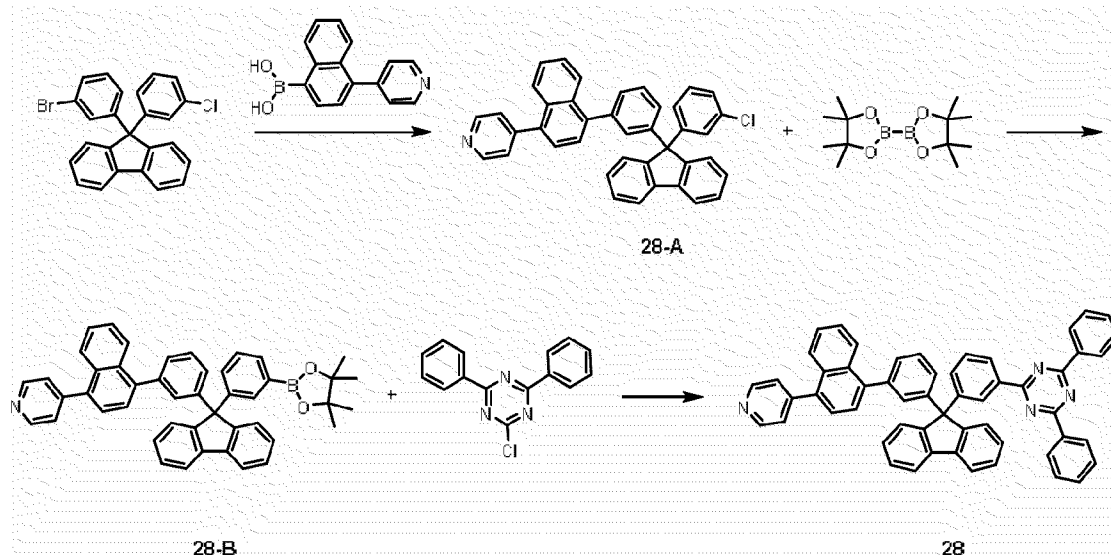
[174] MS: $[M+H]^+ = 598$

[175] 화합물 15-B 대신 화합물 18-B를 사용하고 4-클로로-2,6-디페닐피리미딘 대신 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 15의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 18을 제조하였다.

[176] MS: $[M+H]^+ = 702$

[177] 제조예 7: 화합물 28의 제조

[178]



[179] (4-(피리딘-2-일)페닐)보론산 대신 (4-(피리딘-4-일)나프탈렌-1-일)보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 18-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 28-A를 제조하였다.

[180] MS: $[M+H]^+ = 556$

[181] 화합물 18-A 대신 화합물 28-A를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 18-B의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 28-B를 제조하였다.

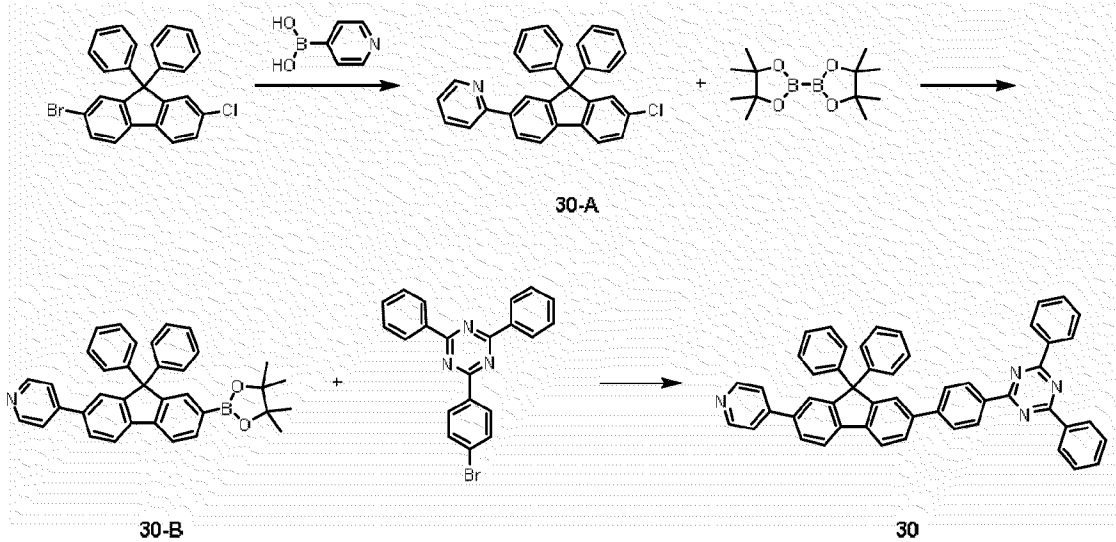
[182] MS: $[M+H]^+ = 648$

[183] 화합물 18-B 대신 화합물 28-B를 사용하고 2-클로로-4,6-디페닐피리미딘 대신 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 18의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 28을 제조하였다.

[184] MS: $[M+H]^+ = 753$

[185] 제조예 8: 화합물 30의 제조

[186]



[187] 2-피리딜 보론산 대신 4-피리딜 보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 6-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 30-A를 제조하였다.

[188] MS: $[M+H]^+ = 430$

[189] 화합물 6-A 대신 화합물 30-A를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 6-B의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 30-B를 제조하였다.

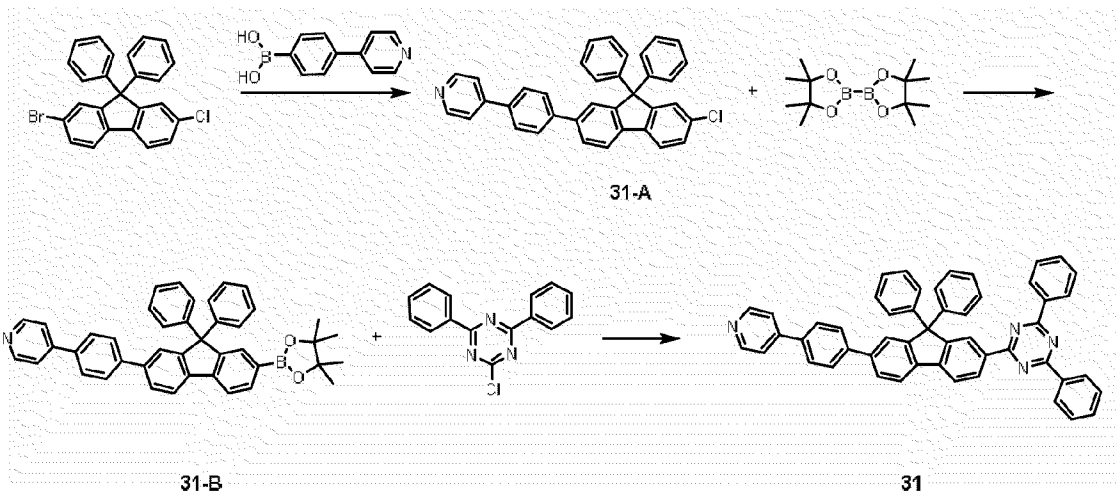
[190] MS: $[M+H]^+ = 522$

[191] 화합물 6-B 대신 화합물 30-B를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 6의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 30을 제조하였다.

[192] MS: $[M+H]^+ = 703$

[193] 제조예 9: 화합물 31의 제조

[194]



[195] (4-(피리딘-2-일)페닐)보론산 대신 (4-(피리딘-4-일)페닐)보론산을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 15-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 31-A를 제조하였다.

[196] MS: $[M+H]^+ = 506$

[197] 화합물 15-A 대신 화합물 31-A를 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 15-B의

제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 31-B를 제조하였다.

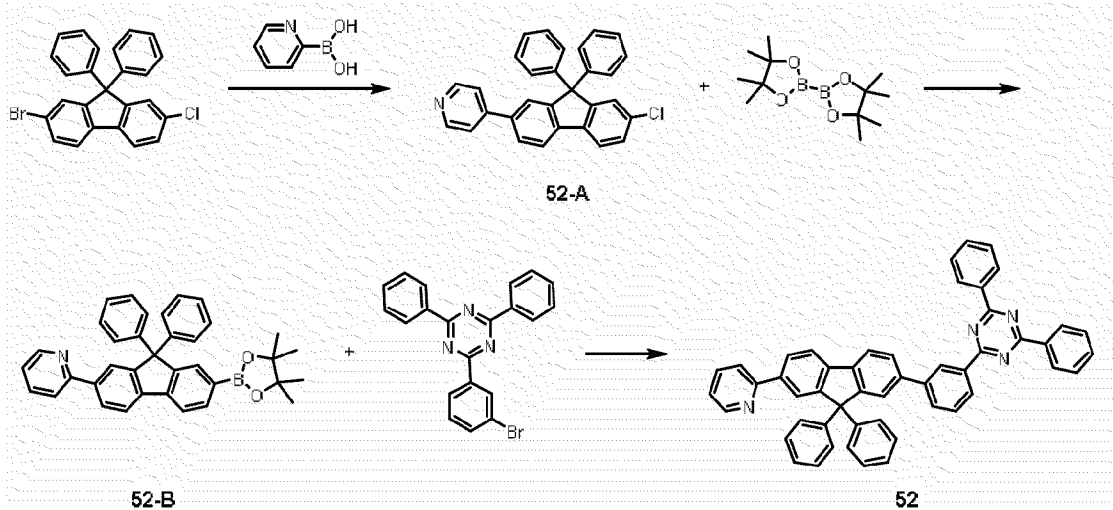
[198] MS: $[M+H]^+ = 598$

[199] 화합물 5-B 대신 화합물 15-B를 사용하고 4-클로로-2,6-디페닐피리미딘 대신 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 15의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 31을 제조하였다.

[200] MS: $[M+H]^+ = 703$

[201] 제조예 10: 화합물 52의 제조

[202]

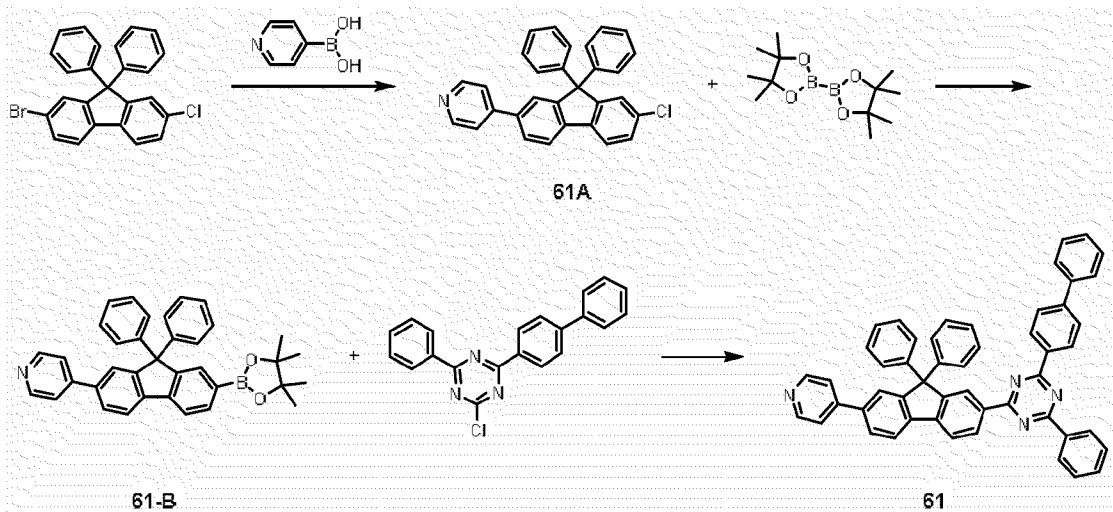


[203] 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용하는 것을 제외하고는, 화합물 5의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 52를 제조하였다.

[204] MS: $[M+H]^+ = 703$

[205] 제조예 11: 화합물 61의 제조

[206]

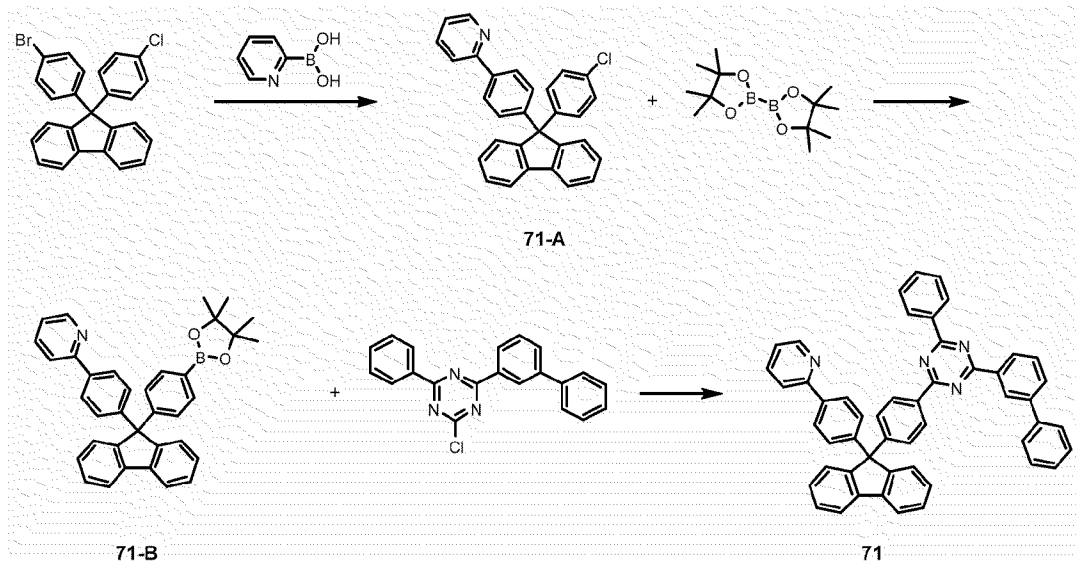


[207] 2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 30의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 61을 제조하였다.

[208] MS: $[M+H]^+ = 703$

[209] 제조예 12: 화합물 71의 제조

[210]



[211] 9-(3-브로모페닐)-9-(3-클로로페닐)-9H-플루오렌 대신

9-(4-브로모페닐)-9-(4-클로로페닐)-9H-플루오렌을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 2-A의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 71-A를 제조하였다.

[212] MS: $[M+H]^+ = 430$

[213] 화합물 2-A 대신 화합물 71-A를 사용한 것을 제외하고는, 화합물 2-B의 제조와 동일한 방법으로 상기 화합물 71-B를 제조하였다.

[214] MS: $[M+H]^+ = 522$

[215] 화합물 2-B 대신 화합물 71-B를 사용하고

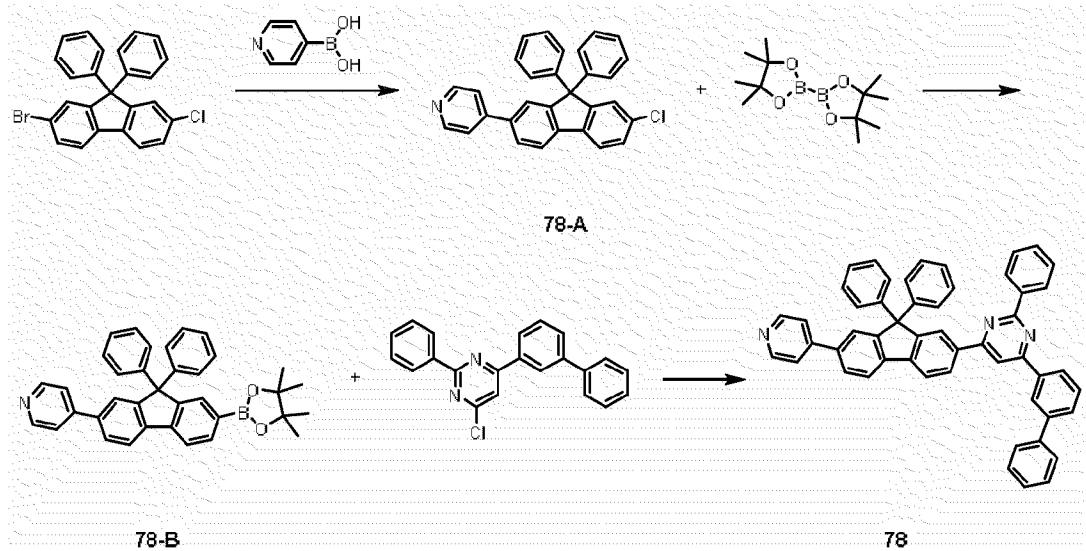
2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신

2-([1,1'-비페닐]-3-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 2의 제조와 동일한 방법으로 화합물 71을 제조하였다.

[216] MS: $[M+H]^+ = 703$

[217] 제조예 13: 화합물 78의 제조

[218]

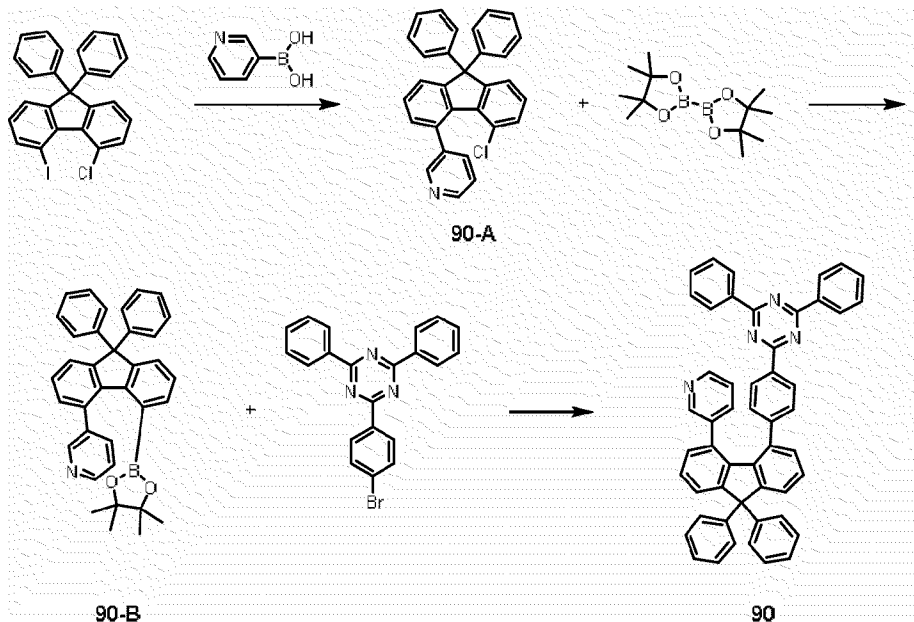


[219] 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신 4-([1,1'-비페닐]-3-일)-6-클로로-2-페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 61의 제조와 동일한 방법으로 화합물 78을 제조하였다.

[220] MS: $[M+H]^+ = 702$

[221] 제조예 14: 화합물 90 제조

[222]



[223] 9-(4-브로모페닐)-9-(4-클로로페닐)-9H-플루오렌 대신 4-클로로-5-아이오도-9,9-디페닐-9H-플루오렌을 사용하고 2-피리디닐 보론산 대신 3-피리디닐 보론산을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 71-A의 제조와 동일한 방법으로 화합물 90-A를 제조하였다.

[224] MS: $[M+H]^+ = 430$

[225] 화합물 71-A 대신 화합물 90-A를 사용한 것을 제외하고는, 화합물 71-B의 제조와 동일한 방법으로 화합물 90-B를 제조하였다.

[226] MS: [M+H]⁺ = 522

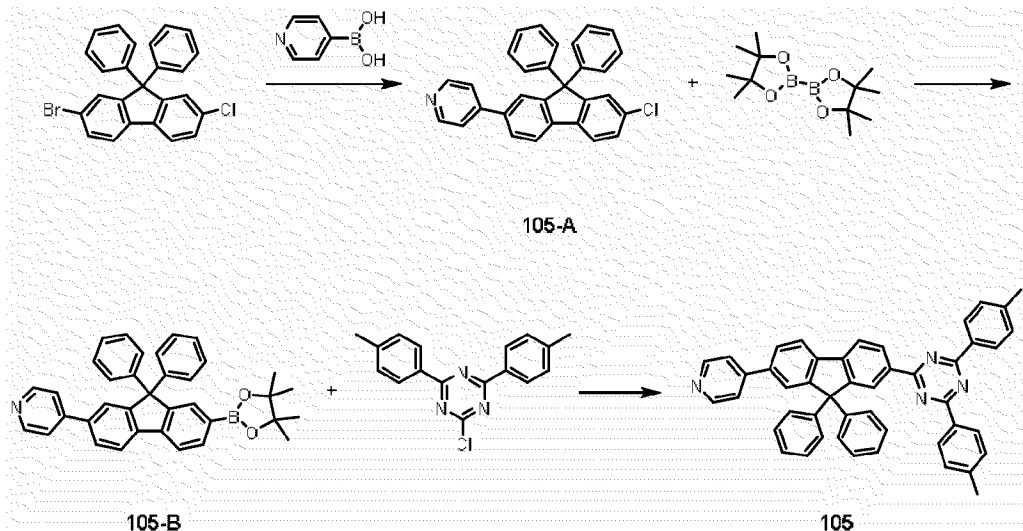
[227] 2-((1,1'-비페닐)-3-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진 대신

2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 71의 제조와 동일한 방법으로 화합물 90을 제조하였다.

[228] MS: [M+H]⁺ = 703

[229] 제조예 15: 화합물 105 제조

[230]



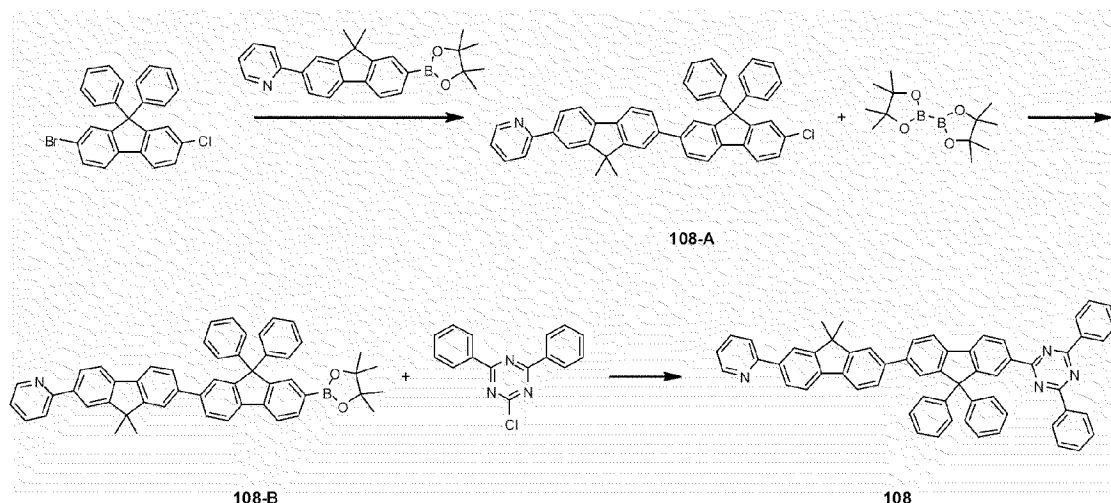
[231] 2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신

2-클로로-4,6-디-p-톨릴-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 30의 제조와 동일한 방법으로 화합물 105를 제조하였다.

[232] MS: [M+H]⁺ = 655

[233] 제조예 16: 화합물 108 제조

[234]

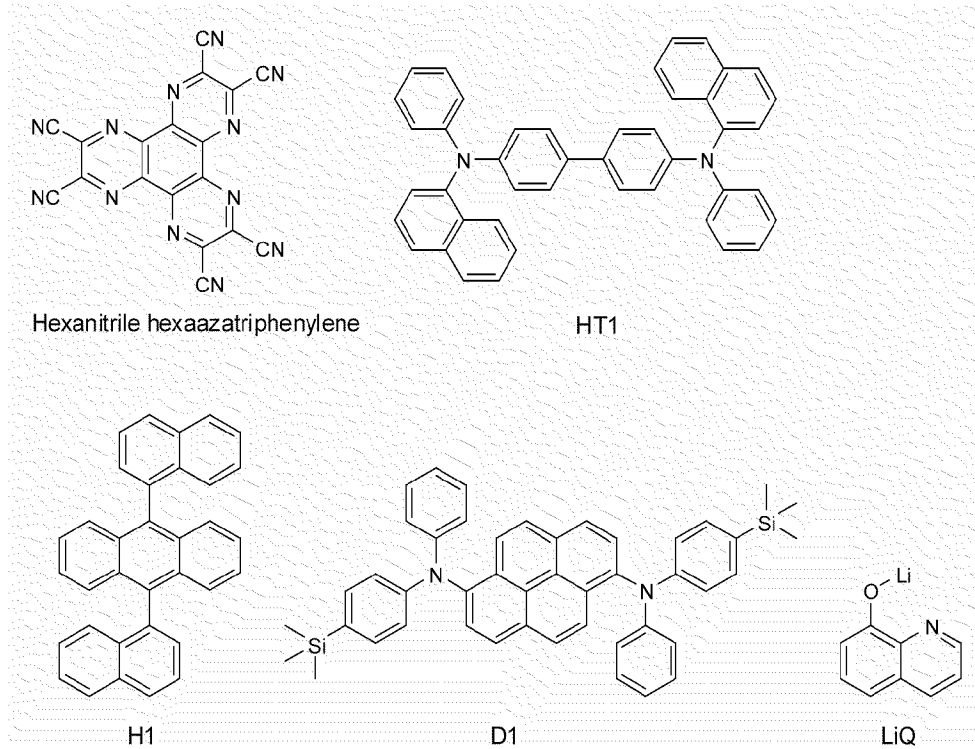


[235] 2-피리딜 보론산 대신

2-(9,9-디메틸-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로렌-2-일)-9H-플루오렌-2-일) 피리딘을 사용한 것을 제외하고는, 화합물 5-A의 제조와 동일한 방법으로 화합물 108-A를 제조하였다.

- [236] MS: $[M+H]^+ = 622$
- [237] 화합물 5-A 대신 화합물 108-A를 사용한 것을 제외하고는, 화합물 5-B의 제조와 동일한 방법으로 화합물 108-B를 제조하였다.
- [238] MS: $[M+H]^+ = 714$
- [239] 화합물 5-B 대신 화합물 108-B를 사용한 것을 제외하고는, 화합물 5의 제조와 동일한 방법으로 화합물 108을 제조하였다.
- [240] MS: $[M+H]^+ = 819$
- [241] 실시예
- [242] 실시예 1
- [243] ITO(인듐주석산화물)가 1000Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판(corning 7059 glass)을, 분산제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 세제는 Fischer Co.의 제품을 사용하였으며, 증류수는 Millipore Co. 제품의 필터(Filter)로 2차 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30 분간 세척한 후, 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후 이소프로필알콜, 아세톤, 및 메탄올 용제 순서로 초음파 세척을 하고 건조시켰다.
- [244] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitriphenylene)을 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 하기 HT1(400 Å)을 진공증착한 후 발광층으로 하기 H1(호스트)과 하기 D1(도판트)를 중량비 95:5로 300Å의 두께로 진공 증착하였다. 상기 발광층 위에 제조예 1에서 제조한 화합물 1와 LiQ를 7:3 내지 3:7의 중량비로 진공증착하여 350Å의 두께로 전자 주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자 주입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께로 리튬플로라이드(LiF)와 2,000Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하여 유기발광소자를 제조하였다.
- [245] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 ~ 0.7Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플로라이드는 0.3Å/sec, 알루미늄은 2Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는 $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ torr를 유지하여, 유기 발광 소자를 제작하였다. 상기의 과정에서 사용된 화합물은 하기와 같다.

[246]



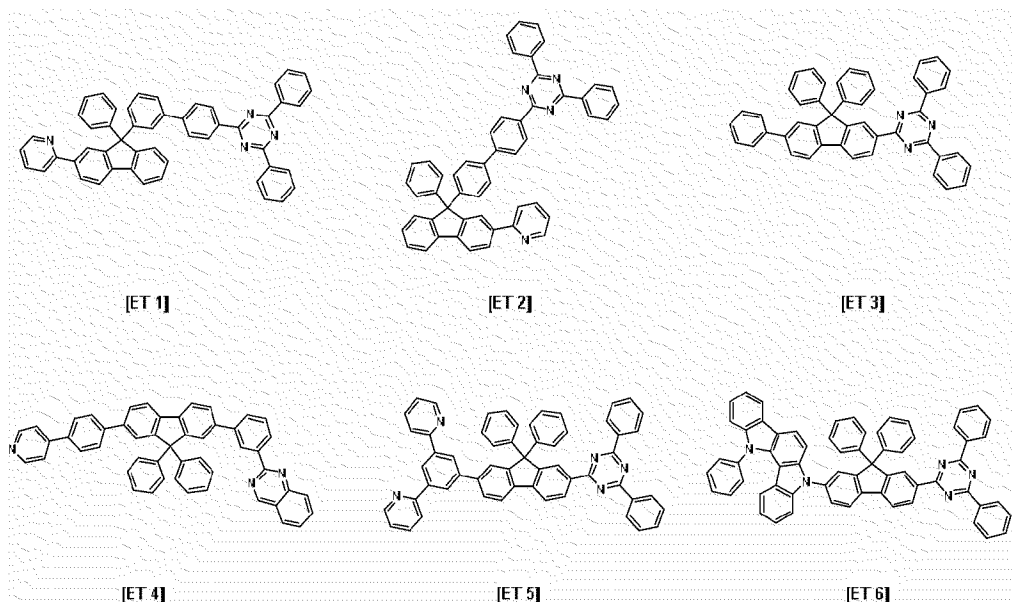
[247] 실시예 2 내지 16

[248] 전자 주입 및 수송층의 화합물을 하기 표 1에 기재된 바와 같은 제조예에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 유기발광소자를 제조하였다.

[249] 비교예 1 내지 6

[250] 전자 주입 및 수송층의 화합물을 하기 표 1에 기재된 바와 같은 제조예에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 유기발광소자를 제조하였다. 하기 표 1에서, [ET 1] 내지 [ET 6]의 화합물은 하기와 같다.

[251]



- [252] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 발광 소자를 10 mA/cm^2 의 전류밀도에서 구동전압과 발광 효율을 측정하였고, 20 mA/cm^2 의 전류밀도에서 초기 휘도 대비 97%가 되는 시간(LT97)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[253] [표1]

	화합물	전압(V)	전류효율 (cd/A)	색좌표(x,y)	Life Time(97% at 20 mA/cm ²)
실시예 1	화합물 2	3.85	5.21	(0.134, 0.126)	172
실시예 2	화합물 5	3.81	5.06	(0.134, 0.126)	230
실시예 3	화합물 6	3.83	5.27	(0.134, 0.126)	196
실시예 4	화합물 13	3.80	5.47	(0.134, 0.126)	200
실시예 5	화합물 15	3.87	5.33	(0.134, 0.126)	199
실시예 6	화합물 18	3.88	5.22	(0.134, 0.127)	191
실시예 7	화합물 28	3.91	5.06	(0.134, 0.126)	186
실시예 8	화합물 30	3.84	5.30	(0.134, 0.126)	187
실시예 9	화합물 31	3.79	5.22	(0.134, 0.126)	198
실시예 10	화합물 52	3.75	5.73	(0.134, 0.126)	171
실시예 11	화합물 61	3.83	5.19	(0.134, 0.126)	185
실시예 12	화합물 71	3.88	5.27	(0.134, 0.126)	190
실시예 13	화합물 78	3.79	5.67	(0.134, 0.126)	198
실시예 14	화합물 90	3.74	5.19	(0.134, 0.126)	183
실시예 15	화합물 105	3.84	5.26	(0.134, 0.127)	200
실시예 16	화합물 108	3.88	5.18	(0.134, 0.127)	228
비교예 1	[ET 1]	4.46	3.89	(0.134, 0.127)	110
비교예 2	[ET 2]	4.57	3.87	(0.135, 0.127)	121
비교예 3	[ET 3]	4.39	3.88	(0.135, 0.126)	97
비교예 4	[ET 4]	4.65	3.60	(0.134, 0.126)	113
비교예 5	[ET 5]	4.70	3.75	(0.134, 0.126)	123

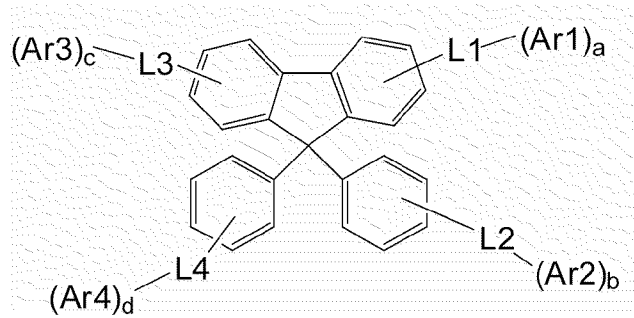
비교예 6	[ET 6]	4.68	3.66	(0.134, 0.127)	119
-------	--------	------	------	----------------	-----

- [254] 상기 표 1에 있어서, 본 발명의 화학식 1의 화합물을 유기 발광 소자의 전자 주입 및 조절층으로 사용한 실시예 1 내지 16의 화합물은, 비교예 1 내지 6의 화합물에 비하여, 낮은 구동전압 및 높은 효율 그리고 장 수명 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 특히, 비교예 1 및 2를 보면 알 수 있듯이 헤테로아릴기(Heteroaryl group)와 피리딘기(pyridine group)가 본 원의 발명과 같이 플루오렌기(fluorene group)의 양 쪽에 대칭으로 붙은 경우보다, 비대칭으로 붙은 경우 J-V 특성이 안 좋아지며 전압이 뜨고 효율과 수명이 낮은 것을 확인하였다. 그리고 피리딘기(pyridine group)가 없는 비교예 3의 경우, 피리딘기(pyridine group)가 있는 본 발명의 화학식 1의 구조를 갖는 화합물에 비해 현저히 낮은 수명을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 플루오렌기(fluorene group)에 결합된 헤테로아릴기(Heteroaryl group)가 트리아진(triazine) 혹은 피리미딘(pyrimidine)이 아닌 다른 헤테로기(hetero group)인 경우, 비교예 4와 같이 본 발명의 화학식 1의 구조를 갖는 화합물과 비교하여 높은 구동전압 및 낮은 효율을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 비교예 5의 경우와 같이 피리딘기(pyridine group)가 2개 이상 치환된 물질의 경우, 본 발명의 화학식 1의 구조를 갖는 화합물과 비교하였을 때 현저히 높은 구동전압 및 낮은 효율을 나타내는 것을 확인하였으며, 마지막으로 비교예 6과 같은 bulky한 헤테로기가 결합되어 있을 경우 본 원의 발명보다 높은 구동전압 및 낮은 효율을 보이는 것으로 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 플루오렌 유도체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Ar1 및 Ar2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나 하기 화학식 2이고, Ar1 및 Ar2 중 적어도 하나는 화학식 2이고,

Ar3 및 Ar4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소이거나, 하기 화학식 3이며, Ar3 및 Ar4 중 적어도 하나는 화학식 3이고,

L1 내지 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이고,

Ar1 및 Ar3는 코어구조의 대칭위치에 결합하며,

Ar2 및 Ar4는 코어구조의 대칭위치에 결합하고,

a 및 c는 0 내지 4의 정수이고,

b 및 d는 0 내지 5의 정수이고,

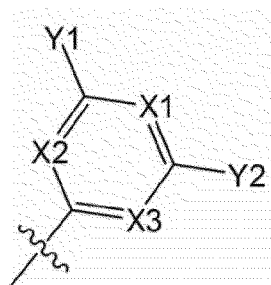
a가 복수일 경우, Ar1는 서로 같거나 상이하고,

b가 복수일 경우, Ar2는 서로 같거나 상이하고,

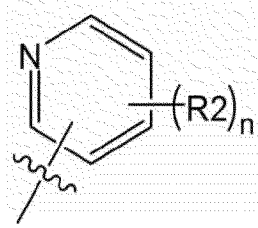
c가 복수일 경우, Ar3는 서로 같거나 상이하고,

d가 복수일 경우, Ar4는 서로 같거나 상이하고,


[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에 있어서,

는 화학식 1과 결합하는 부위이며,

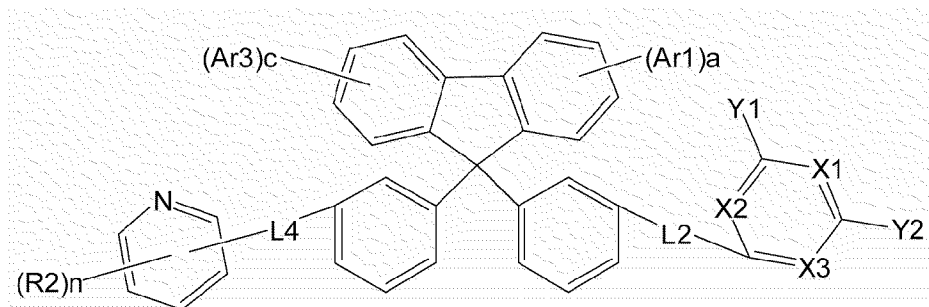
X1 내지 X3는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 N 또는 CR1이고,
X1 내지 X3 중 둘 이상은 N이며,

R1, R2, Y1 및 Y2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소,
치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는
비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된
헤테로아릴기이며,

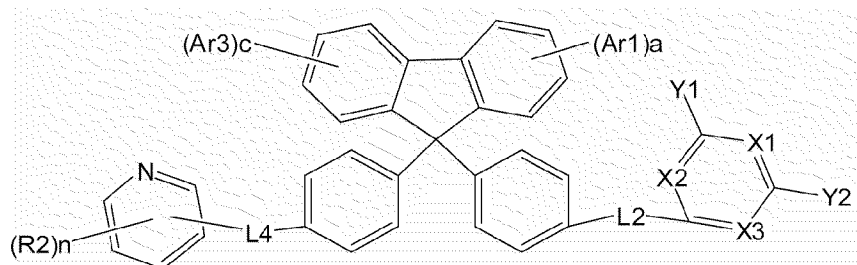
n은 0 내지 4의 정수이고, 상기 n이 복수일 때, 상기 R2는 서로 같거나
상이하다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-6인
것인 플루오렌 유도체:

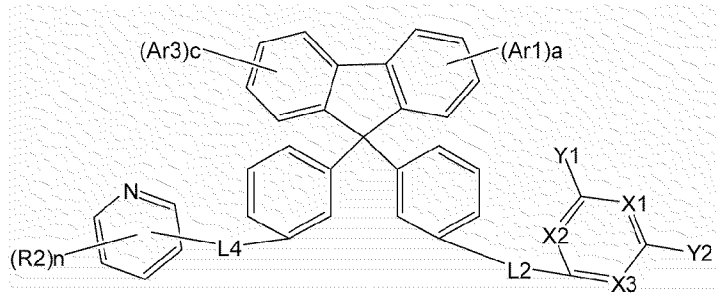
[화학식 1-1]



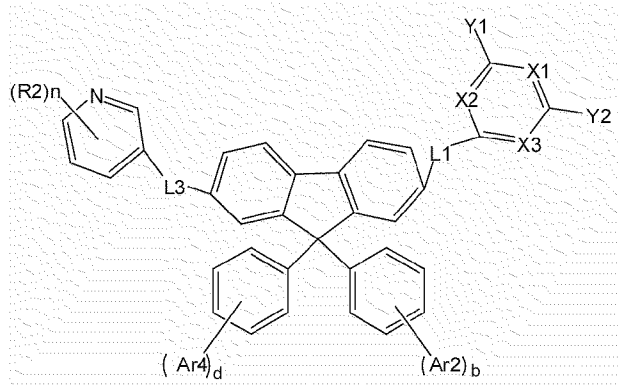
[화학식 1-2]



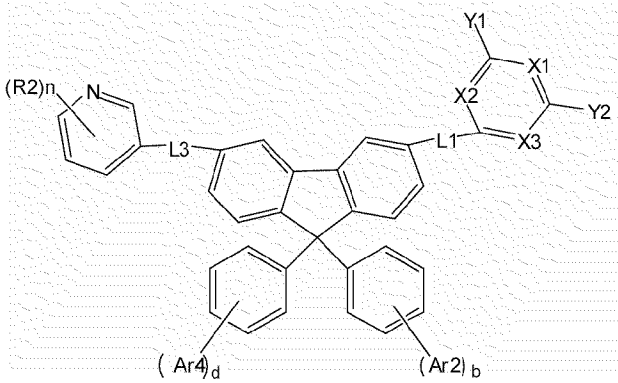
[화학식 1-3]



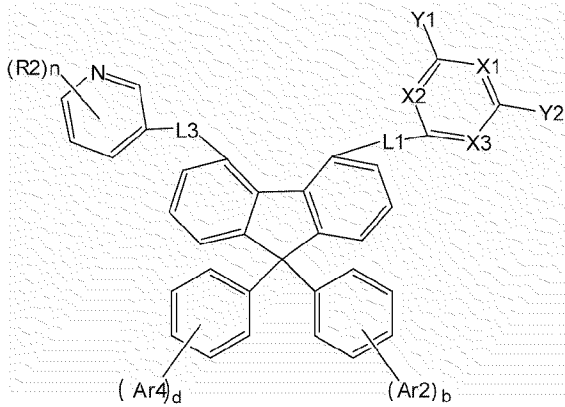
[화학식 1-4]



[화학식 1-5]



[화학식 1-6]

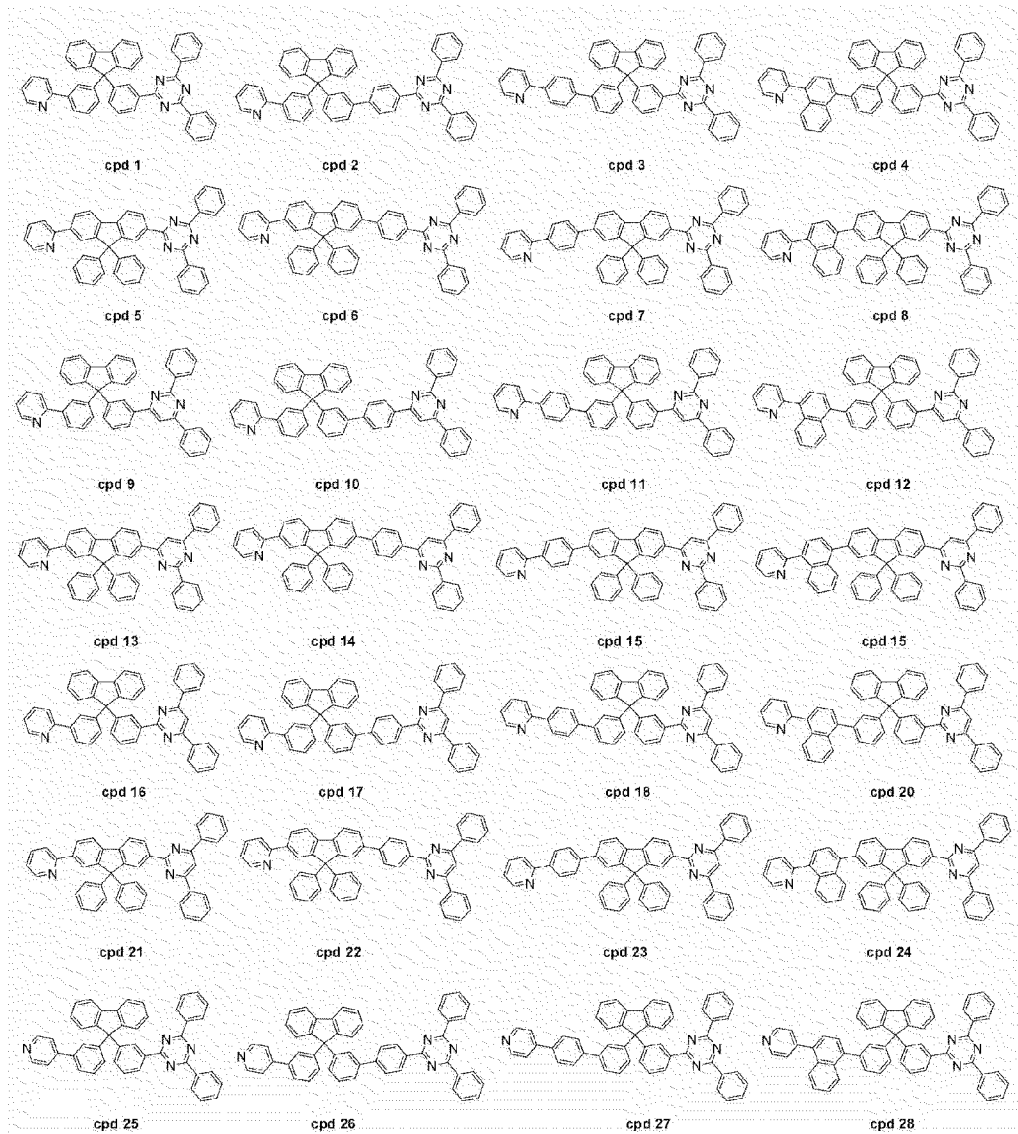


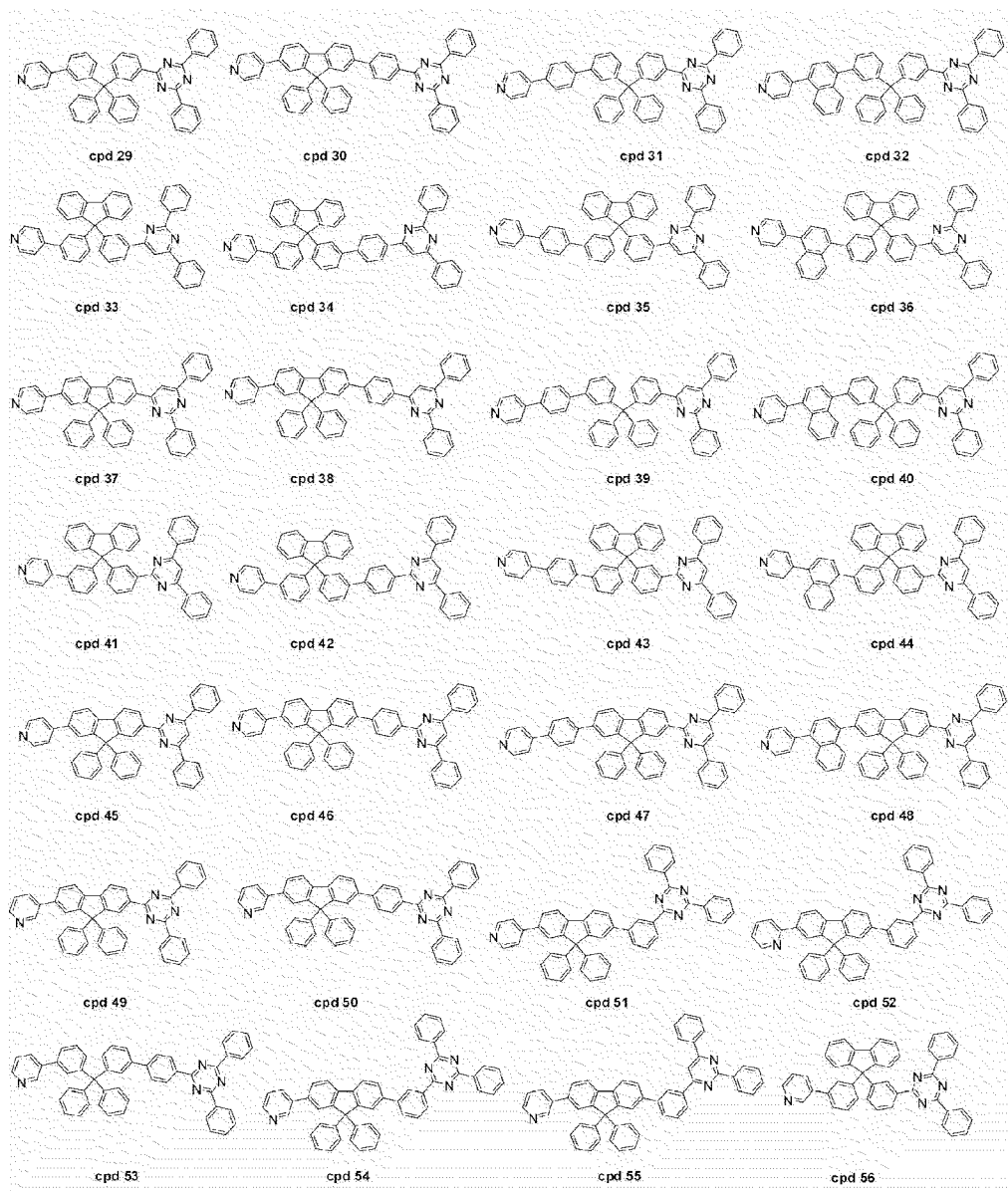
상기 화학식 1-1 내지 1-6에 있어서, 상기 Ar1 내지 Ar4, R2, L1 내지 L4, X1 내지 X3, Y1, Y2, a 내지 d 및 n은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

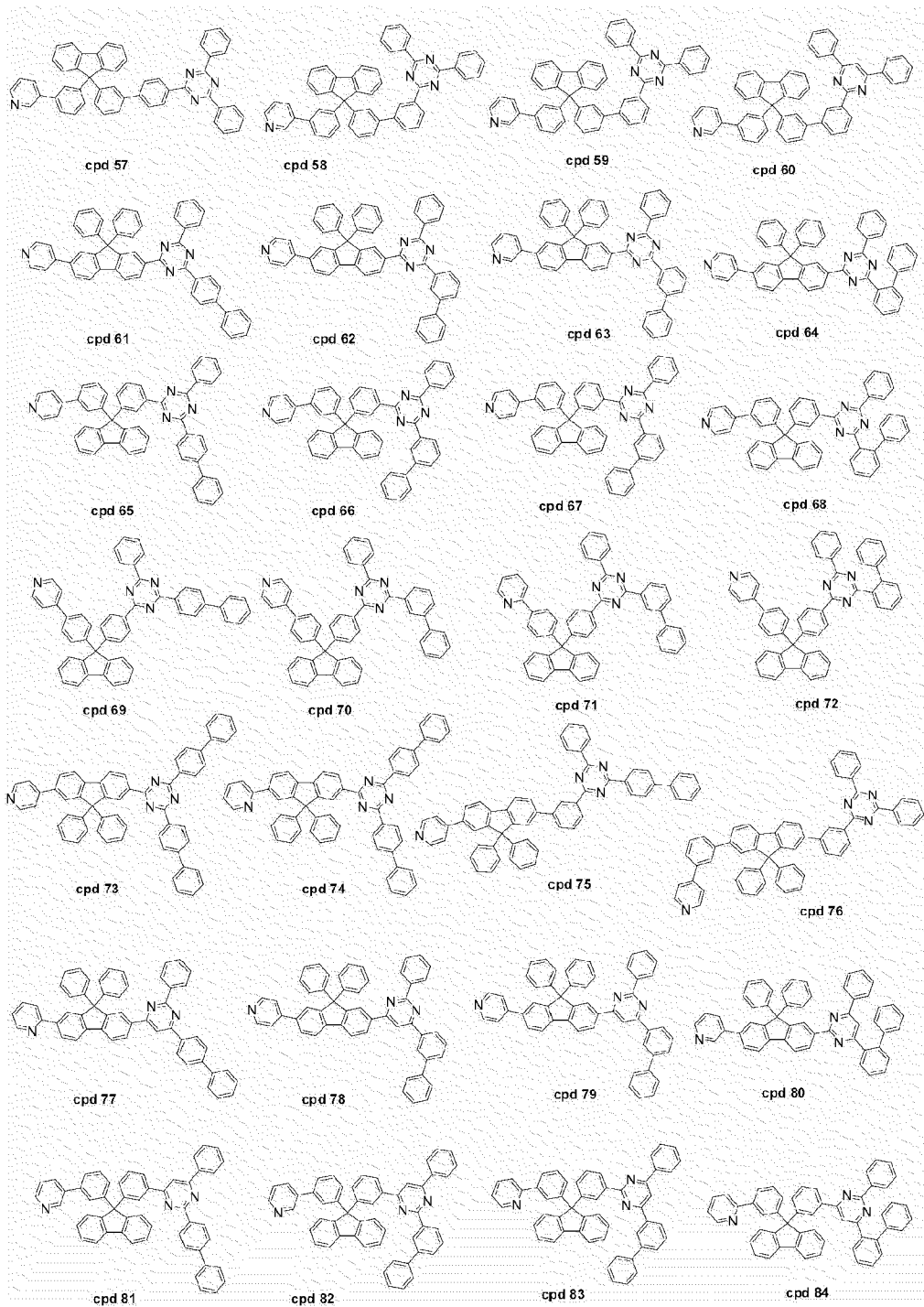
[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 L1 내지 L4는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 직접결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 단환 또는 다환의 헤테로 아릴렌기인 것인 플루오렌 유도체.

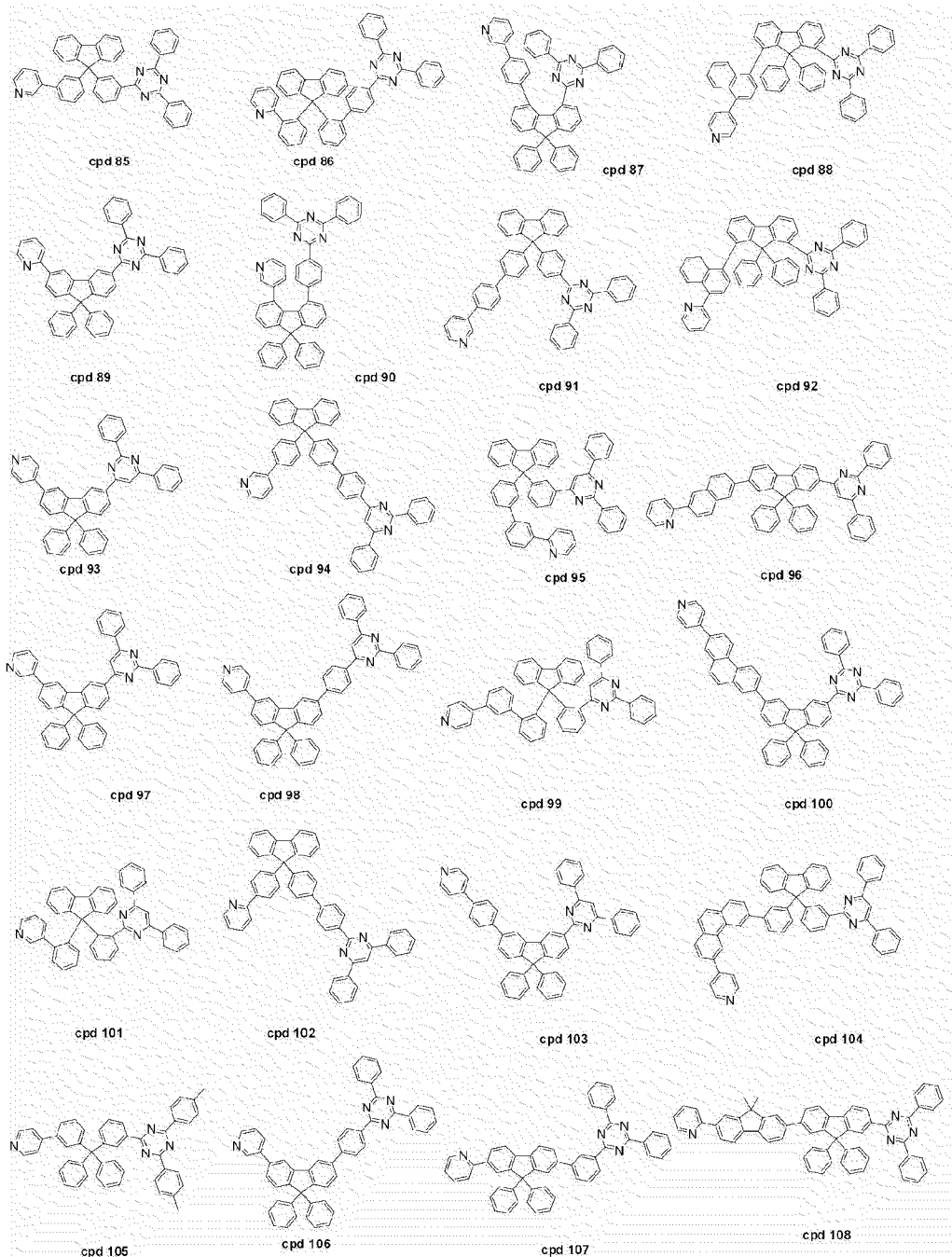
[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 트리아진기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 피리미딘기인 플루오렌 유도체.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나인 것인 플루오렌 유도체:





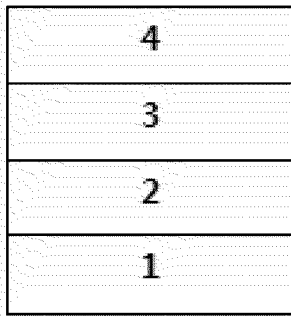




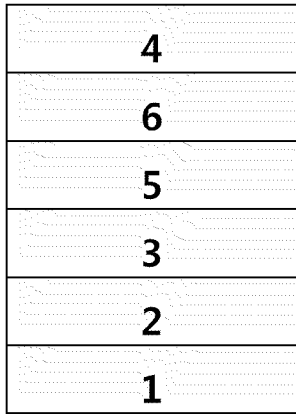
- [청구항 6] 제1 전극; 상기 제1 전극에 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 구비된 1층 또는 2층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항의 플루오렌 유도체를 포함하는 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 플루오렌 유도체를 포함하는 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층 또는 정공수송층을 포함하고, 상기 정공주입층 또는 정공수송층은 상기 플루오렌 유도체를 포함하는 것인 유기 발광 소자.

- [청구항 9] 청구항 6에 있어서, 상기 유기물층은 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 수송층을 포함하고, 상기 전자주입층, 전자수송층, 또는 전자주입 및 수송층은 상기 플루오렌 유도체를 포함하는 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 10] 청구항 6에 있어서, 상기 유기물층은 전자조절층을 포함하고, 상기 전자조절층은 상기 플루오렌 유도체를 포함하는 것인 유기 발광 소자.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 401/10(2006.01)i, C07D 251/24(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 401/10; C07C 13/567; C07D 251/24; C07D 487/04; C09K 11/06; H01L 51/00; H01L 51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN Express (Registry, Caplus) & Keywords: organic light emitting, fluorene, triazine, pyridine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0009019 A (CS ELSOLAR CO., LTD.) 22 January 2014 See abstract; claims 1, 4, 6, 8.	1-10
X	KR 10-2012-0031684 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 04 April 2012 See claims 1, 4-6, 9.	1-10
A	JP 2009-182088 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 13 August 2009 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2012-0092908 A (SFC CO., LTD.) 22 August 2012 See the entire document.	1-10
PX	KR 10-2017-0113342 A (LG CHEM, LTD.) 12 October 2017 See claims 3-5.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 OCTOBER 2018 (31.10.2018)

Date of mailing of the international search report

31 OCTOBER 2018 (31.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008406

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0009019 A	22/01/2014	KR 10-1540053 B1 KR 10-1600434 B1 KR 10-2015-0066509 A	29/07/2015 09/03/2016 16/06/2015
KR 10-2012-0031684 A	04/04/2012	NONE	
JP 2009-182088 A	13/08/2009	NONE	
KR 10-2012-0092908 A	22/08/2012	KR 10-1840313 B1	21/03/2018
KR 10-2017-0113342 A	12/10/2017	KR 10-1850243 B1 WO 2017-171376 A1	23/04/2018 05/10/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 401/10(2006.01)i, C07D 251/24(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 401/10; C07C 13/567; C07D 251/24; C07D 487/04; C09K 11/06; H01L 51/00; H01L 51/50 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus) & 키워드: 유기발광, 플루오렌, 트리아진, 피리딘		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0009019 A ((주)씨에스엘솔라) 2014.01.22 요약; 청구항 1, 4, 6, 8 참조.	1-10
X	KR 10-2012-0031684 A (롬엔드하스전자재료코리아유한회사) 2012.04.04 청구항 1, 4-6, 9 참조.	1-10
A	JP 2009-182088 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 2009.08.13 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2012-0092908 A (에스에프씨 주식회사) 2012.08.22 전체 문헌 참조.	1-10
PX	KR 10-2017-0113342 A (주식회사 엘지화학) 2017.10.12 청구항 3-5 참조.	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌	“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌	
국제조사의 실제 완료일 2018년 10월 31일 (31.10.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 10월 31일 (31.10.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김유림 전화번호 +82-42-481-3516	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0009019 A	2014/01/22	KR 10-1540053 B1 KR 10-1600434 B1 KR 10-2015-0066509 A	2015/07/29 2016/03/09 2015/06/16
KR 10-2012-0031684 A	2012/04/04	없음	
JP 2009-182088 A	2009/08/13	없음	
KR 10-2012-0092908 A	2012/08/22	KR 10-1840313 B1	2018/03/21
KR 10-2017-0113342 A	2017/10/12	KR 10-1850243 B1 WO 2017-171376 A1	2018/04/23 2017/10/05