

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 1일 (01.03.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/038463 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 319/14 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 307/77 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 405/10 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009016

(22) 국제출원일: 2017년 8월 18일 (18.08.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0107181 2016년 8월 23일 (23.08.2016) KR
10-2017-0079106 2017년 6월 22일 (22.06.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 두산 (**DOOSAN CORPORATION**)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).

(72) 발명자: 손호준 (**SON, Hojun**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 김영배 (**KIM, Young Bae**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 김희문 (**KIM, Hoe Moon**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 배형찬 (**BAE, Hyungchan**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 한송이 (**HAN, Songie**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 박우재 (**PARK, Woo Jae**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 이용환 (**LEE, Yong Hwan**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 정안 (**HONESTY & JR PARTNERS INTELLECTUAL PROPERTY LAW GROUP**); 06103 서울시 강남구 선릉로 615, 5층, 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 역내 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).

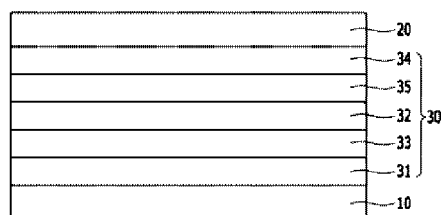
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescent device comprising same. The compound according to the present invention is used in an organic layer of an organic electroluminescent device, preferably, a light-emitting layer, an electron transport layer or an electron transport auxiliary layer, and can increase the luminous efficiency, driving voltage, and lifespan of the organic electroluminescent device.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층, 바람직하게는 발광층, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층에 사용됨에 따라 유기 전계 발광 소자의 발광 효율, 구동 전압, 수명 등을 향상시킬 수 있다.

WO 2018/038463 A1

명세서

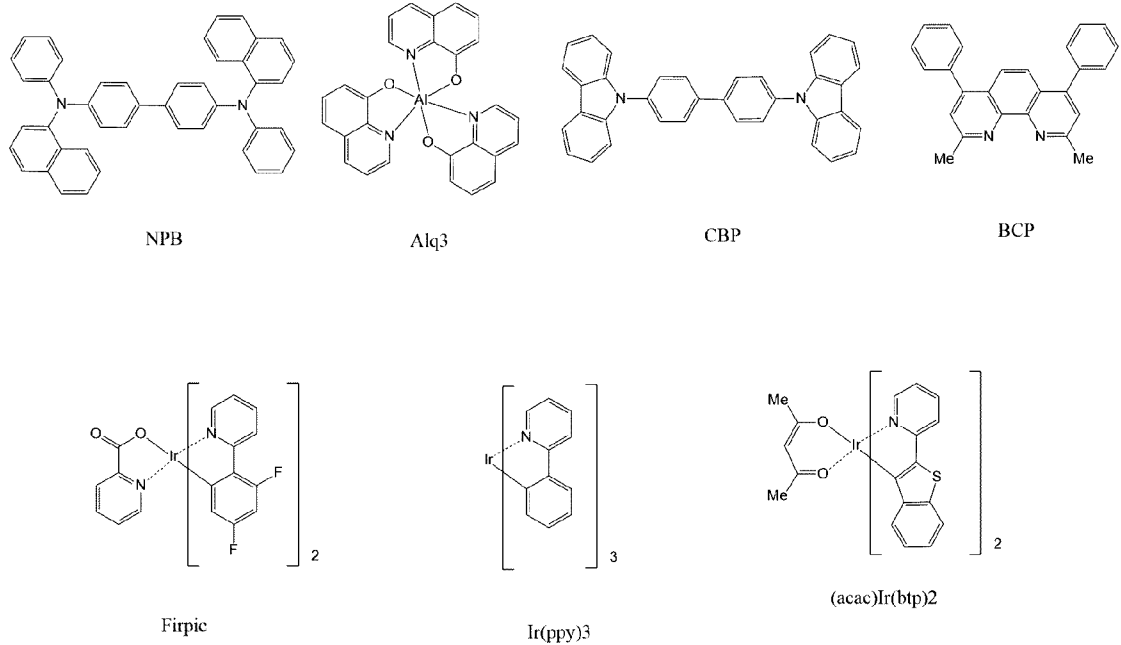
발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용될 수 있는 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1950년대 베르나소스(Bernanose)의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 하여, 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자에 대한 연구가 이어져 오다가, 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 전계 발광 소자가 제시되었다. 이후, 고효율, 고수명의 유기 전계 발광 소자를 만들기 위하여, 소자 내 각각의 특징적인 유기물층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [3] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어주면 양극에서는 정공이 유기물층으로 주입되고, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이때, 유기물층으로 사용되는 물질은 그 기능에 따라, 발광물질, 정공주입 물질, 정공수송 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [4] 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 물질과, 보다 나은 천연색을 구현하기 위한 노란색 및 주황색 발광 물질로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 물질로서 호스트/도펀트 계를 사용할 수 있다.
- [5] 도펀트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도펀트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도펀트로 나눌 수 있다. 이때, 인광 재료의 개발은 이론적으로 형광에 비해 4배까지 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에, 인광 도펀트 뿐만 아니라 인광 호스트 재료들에 대한 연구도 많이 진행되고 있다.
- [6] 현재까지 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층 재료로는 NPB, BCP, Alq₃ 등이 널리 알려져 있으며, 발광층 재료로는 안트라센 유도체들이 보고되고 있다. 특히, 발광층 재료 중 효율 향상 측면에서 장점을 가지고 있는 Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 청색(blue), 녹색(green), 적색(red)의 인광 도펀트 재료로 사용되고 있으며, 4,4-디카바졸리비페닐(4,4-dicarbazolybiphenyl, CBP)은 인광 호스트 재료로 사용되고 있다.

[7]



[8] 그러나 종래의 유기물층 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮아 열적 안정성이 매우 좋지 않기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 수명 측면에서 만족할 만한 수준이 되지 못하고 있다. 따라서, 성능이 뛰어난 유기물층 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

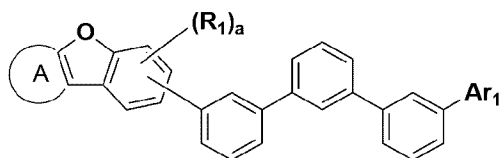
[9] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 유기 전계 발광 소자의 효율, 수명 및 안정성 등을 향상시킬 수 있는 신규 화합물 및 상기 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[10] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[11] [화학식 1]

[12]

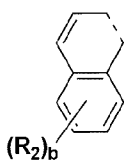


[13] 상기 화학식 1에서,

[14] A 는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되고;

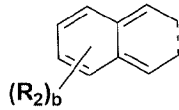
[15] [화학식 2]

[16]



[17] [화학식 3]

[18]



[19] 점선은 축합이 이루어지는 부분을 의미하며;

[20] a는 0 내지 3의 정수이고;

[21] b는 0 내지 4의 정수이며;

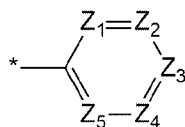
[22] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알킬닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 5 내지 7개의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₃₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 30개의 헤테로아릴기, C₁~C₃₀의 알킬옥시기, C₆~C₃₀의 아릴옥시기, C₁~C₃₀의 알킬실릴기, C₅~C₃₀의 아릴실릴기, C₁~C₃₀의 알킬보론기, C₆~C₃₀의 아릴보론기, C₆~C₃₀의 아릴포스파닐기, C₆~C₃₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₃₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R₁ 및 R₂ 각각이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며,

[23] 상기 R₁ 및 R₂의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알킬닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스파닐기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₆₀의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

[24] Ar₁은 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며;

[25] [화학식 4]

[26]



[27] 상기 화학식 4에서,

[28] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

[29] Z₁ 내지 Z₅는 각각 독립적으로 N 또는 C(R₃)이나, 상기 Z₁ 내지 Z₅ 중 적어도 하나는 N이며;

[30] R₃은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알킬닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의

헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고, 상기 R_3 이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

- [31] 상기 R_3 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [32] 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [33] 본 발명에서의 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [34] 본 발명에서의 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [35] 본 발명에서의 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [36] 본 발명에서의 “아릴”은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소만을 포함(예를 들어, 탄소수는 8 내지 60개일 수 있음)하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)를 갖는 1가 치환기도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸,

페난트릴, 안트릴, 플루오레닐 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에서의 “�테로아릴”은 핵원자수 5 내지 60개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, P, S 및 Se 중에서 선택된 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소 외에 N, O, P, S 및 Se 중에서 선택된 헤테로 원자를 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)를 갖는 1가 그룹도 포함하는 것으로 해석된다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(벤조thiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리; 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

- [37] 본 발명에서의 “아릴옥시”는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 5 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [38] 본 발명에서의 “알킬옥시”는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'은 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함하는 것으로 해석한다. 이러한 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [39] 본 발명에서의 “아릴아민”은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [40] 본 발명에서의 “시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [41] 본 발명에서의 “헤테로시클로알킬”은 핵원자수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [42] 본 발명에서의 “알킬실릴”은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, “아릴실릴”은 탄소수 5 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [43] 본 발명에서의 “축합 고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

발명의 효과

[44] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 열적 안정성, 정공 수송, 정공 주입 성능, 전자 수송 및 전자 주입 성능이 우수하고, 발광층으로 인광 특성이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료로 이용될 수 있다.

[45] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 신규 화합물을 특히, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층의 재료로 사용할 경우, 종래 물질에 비해 우수한 발광성능, 낮은 구동전압, 높은 효율 및 장수명을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있고, 나아가 성능 및 수명이 크게 향상된 풀 칼라 디스플레이 패널도 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[46] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

[47] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

[48] 10: 양극 20: 음극

[49] 30: 유기층 31: 정공 수송층

[50] 32: 발광층 33: 정공 수송 보조층

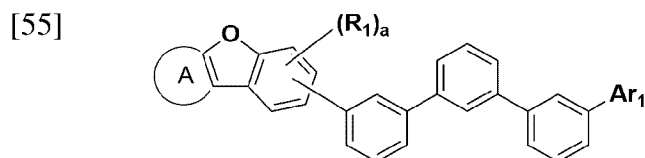
[51] 34: 전자 수송층 35: 전자 수송 보조층

[52] 36: 전자 주입층 37: 정공 주입층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[53] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

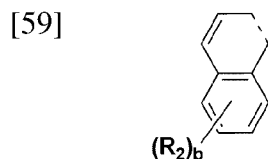
[54] [화학식 1]



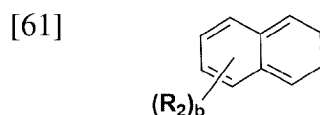
[56] 상기 화학식 1에서,

[57] A는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되고;

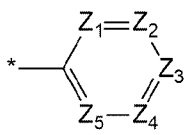
[58] [화학식 2]



[60] [화학식 3]



[62] 점선은 축합이 이루어지는 부분을 의미하며;

- [63] a는 0 내지 3의 정수이고;
- [64] b는 0 내지 4의 정수이며;
- [65] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{30}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 5 내지 7개의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 30개의 헤테로아릴기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬실릴기, $C_5\sim C_{30}$ 의 아릴실릴기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{30}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R_1 및 R_2 각각이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며,
- [66] 상기 R_1 및 R_2 의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;
- [67] Ar_1 은 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며;
- [68] [화학식 4]
- [69] 
- [70] 상기 화학식 4에서,
- [71] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;
- [72] Z_1 내지 Z_5 는 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_3)$ 이나, 상기 Z_1 내지 Z_5 중 적어도 하나는 N이며;
- [73] R_3 은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합

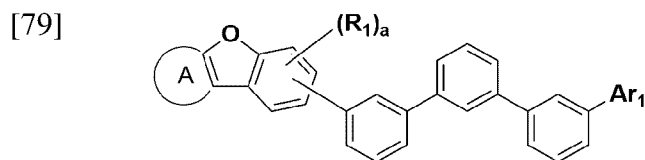
고리를 형성할 수 있고, 상기 R_3 이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

- [74] 상기 R_3 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

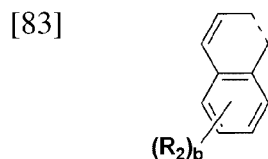
- [75] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [76] **1. 신규 유기 화합물**
- [77] 본 발명에 따른 신규 유기 화합물은 나프틸 축합 벤조퓨란 모이어티에 질소-함유 헤테로환(예컨대, 피리딘, 피리미딘 및 트리아진 등)과 같이 전자 흡수성이 큰 전자 끌개기(EWG)가 m-테르페닐 링커에 의해 결합되어 기본 골격을 이루는 화합물로, 상기 화학식 1로 표시된다.

- [78] [화학식 1]

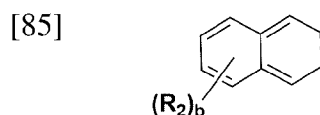


- [80] 상기 화학식 1에서,
- [81] A는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되고;

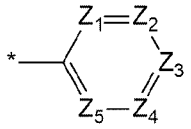
- [82] [화학식 2]



- [84] [화학식 3]



- [86] 점선은 축합이 이루어지는 부분을 의미하며;

- [87] a는 0 내지 3의 정수이고;
- [88] b는 0 내지 4의 정수이며;
- [89] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{30}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 5 내지 7개의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 30개의 헤테로아릴기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬실릴기, $C_5\sim C_{30}$ 의 아릴실릴기, $C_1\sim C_{30}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{30}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R_1 및 R_2 각각이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며,
- [90] 상기 R_1 및 R_2 의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;
- [91] Ar_1 은 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며;
- [92] [화학식 4]
- [93] 
- [94] 상기 화학식 4에서,
- [95] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;
- [96] Z_1 내지 Z_5 는 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_3)$ 이나, 상기 Z_1 내지 Z_5 중 적어도 하나는 N이며;
- [97] R_3 은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합

고리를 형성할 수 있고, 상기 R_3 이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

[98] 상기 R_3 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[99] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 나프틸 축합 벤조퓨란 모이어티에 EWG(electron-withdrawing group)가 m-테르페닐 링커에 의해 결합하는 것이 구조적인 특징이며, 전자 이동성이 특히 우수할 뿐 높은 유리 전이온도 및 열적 안정성이 우수하다.

[100] 상기 나프틸 축합 벤조퓨란 모이어티는 전자 공여성이 큰 전자 주게기(EDG) 특성을 가짐과 동시에 전자 흡인성이 큰 전자 끌개기(EWG) 특성을 가지는 양쪽성 물질이다. 이러한 모이어티가 m-테르페닐 링커기에 의해 전자 흡인성이 큰 전자 끌개기(EWG)인 트리아진기 등과 결합할 경우, 분자 전체가 바이폴라(bipolar) 특성을 갖거나 전자 흡인성의 특성을 조금 더 강하게 가질 수 있다. 때문에 정공과 전자의 결합력을 높일 수 있으며, 또한 전자 친화적인 유기 전계 발광 소자에 적용할 수 있다. 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물의 링커기로 사용한 m-테르페닐은 전자 주게기와 전자 끌개기와의 상호작용을 최소화시키기 때문에 상기 m-테르페닐 링커기가 도입된 본 발명의 화합물은 넓은 밴드갭과 높은 삼중항의 에너지를 가지게 된다. 따라서 본 발명의 화합물을 유기물층에 적용할 경우, 엑시톤(exciton)이 인접한 다른 유기물층으로 확산되 것이 최소화되며, 이러한 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자는 링커기가 도입되지 않은 화합물, 또는 본 발명에서 제안하는 테르페닐 구조 이하의 모노페닐, 바이페닐 링커기가 적용된 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 비해 발광 효율 및 수명이 개선될 수 있다. 더불어, 본 발명의 화합물은 링커기가 도입됨에 따라 링커기가 없는 화합물에 비해 분자량이 증가되며, 이로 인해 열안정성이 향상된다.

[101] 이러한 효과는 o-테르페닐, p-테르페닐 등의 치환 위치보다 본 발명에서 제안하는 인 구조인 m-테르페닐로 디자인 된 경우 그 효과는 가장 커진다.

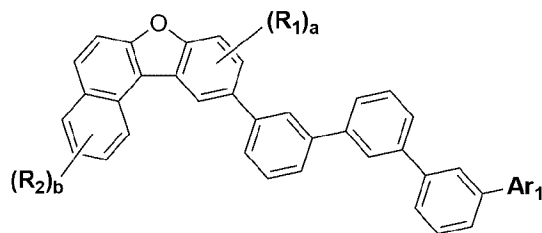
[102] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 높은 삼중항 에너지를

갖고 있기 때문에 TTF(triplet-triplet fusion) 효과로 인한 우수한 효율 상승을 나타낼 수 있어, 가장 바람직하게는 전자 수송 보조층의 재료로 사용될 수 있다. 상세하게, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층에서 생성된 엑시톤이 발광층에 인접하는 전자 수송층 또는 정공 수송층으로 확산되는 것을 방지할 수 있다. 이로 인하여 발광층 내에서 발광에 기여하는 엑시톤의 수가 증가되어 소자의 발광 효율이 개선될 수 있고, 소자의 내구성 및 안정성 또한 향상되어 소자의 수명이 효율적으로 증가될 수 있다. 개발된 재료들이 대부분 저전압 구동이 가능하여 이로 인한 수명이 개선되는 물리적 특징들을 나타낸다.

[103] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화합물은 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다:

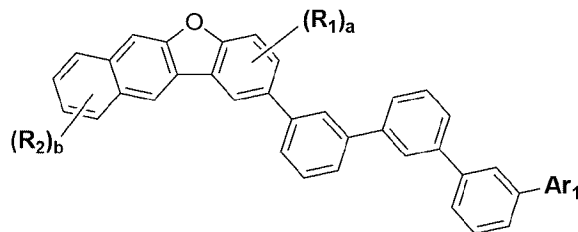
[104] [화학식 5]

[105]



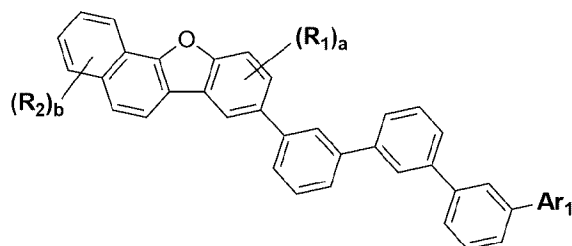
[106] [화학식 6]

[107]



[108] [화학식 7]

[109]



[110] 상기 화학식 5 내지 화학식 7에서,

[111] R_1 , R_2 , a , b 및 Ar_1 각각은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

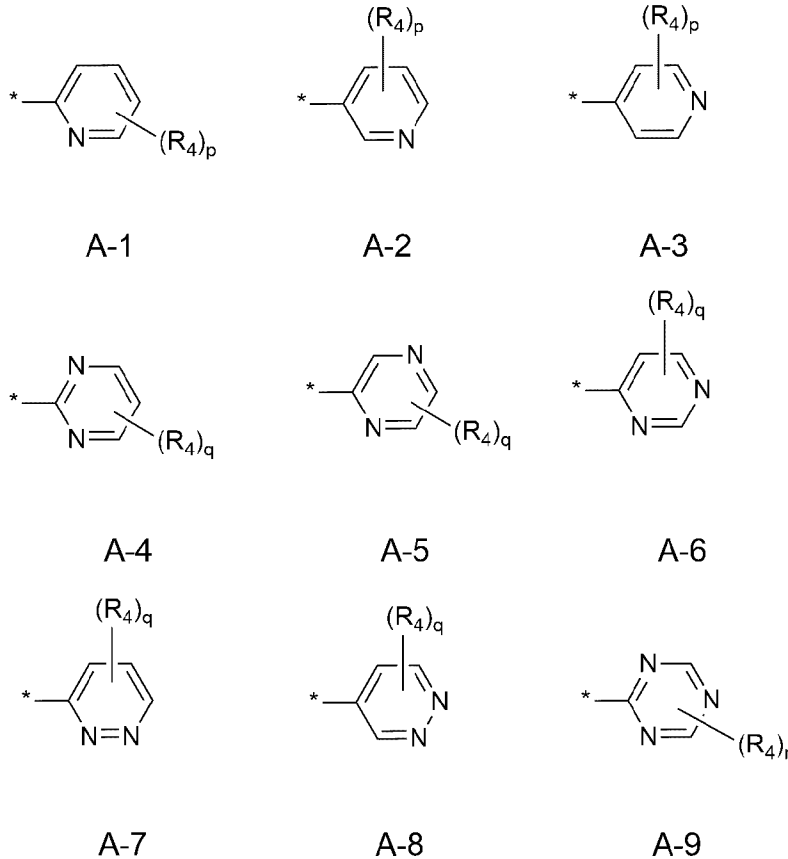
[112] 본 발명의 상기 화학식 5 내지 화학식 7로 표시되는 화합물은, 나프틸 축합 벤조퓨란 형태의 코어의 활성화 위치(active-site)에 해당하는 2번 위치에 치환기가 연결됨으로써, 상기 화합물이 적용될 재료의 물리화학적 성질이 안정화되고, 높은 전류 효율과 낮은 구동 전압을 확보될 수 있다.

[113] 본 발명에서 m-테르페닐 링커는 입체 장애효과를 가지므로, 상기한 m-테르페닐 링커를 포함하는 화합물을 전자 수송 보조층 등의 재료로 사용하는 경우 재료의 T1(triplet energy) 값의 상승에 따른 TTF(triplet-triplet fusion) 효과로

발광층에서 엑시톤이 넘어오는 것을 방지하여 추가적인 효율의 상승효과를 기대할 수 있다.

[114] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 Ar_1 은 하기 화학식 A-1 내지 A-9 중 어느 하나로 표시되는 치환기인 것이 전류 효율 및 구동 전압의 측면에서 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다:

[115]



[116] 상기 화학식 A-1 내지 A-9에서,

[117] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

[118] p는 0 내지 4의 정수이며;

[119] q는 0 내지 3의 정수이며;

[120] r은 0 내지 2의 정수이며;

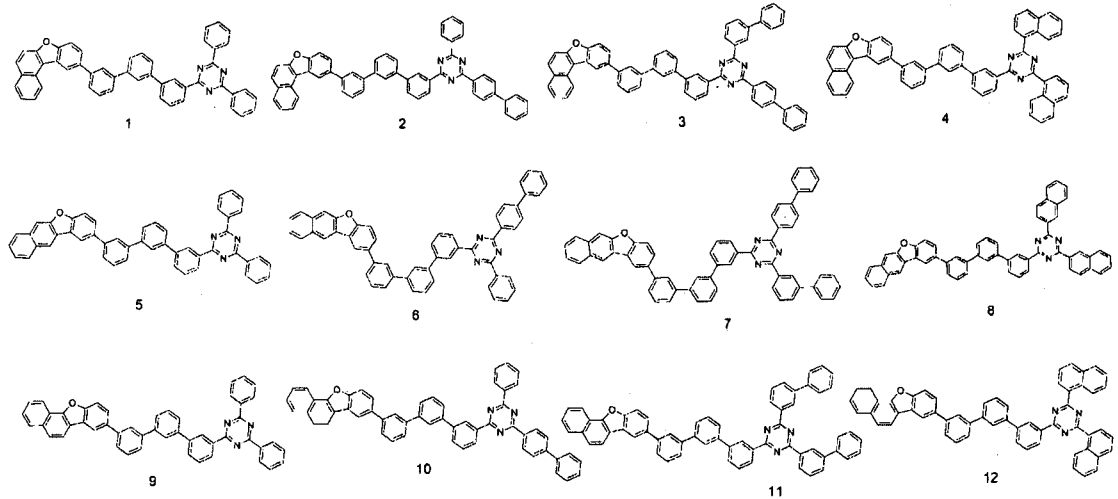
[121] R_4 는 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고, 상기 R_4 가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

- [122] 상기 R_4 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [123] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 Ar_1 은 상기 화학식 A-4, A-6 및 A-9 중 어느 하나로 표시되는 치환기일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 Ar_1 은 상기 화학식 A-9로 표시되는 치환기일 수 있다.
- [124] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이며, 바람직하게는 1 또는 2의 정수일 수 있다.
- [125] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_4 는 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_4 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [126] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_4 는 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기이며, 상기 R_4 의 아릴기는 할로젠, 시아노기 및 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [127] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_4 는 페닐기, 비페닐기 또는 나프탈레닐기일 수 있으며, 상기 R_4 의 페닐기, 비페닐기 및 나프탈레닐기 각각은 플루오르기, 시아노기 및 페닐기 중 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [128] 본 발명의 보다 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화학식 1은 상기 화학식 5로 표시되는 화합물이며, Ar_1 은 1개 이상의 페닐기로 치환된 트리아지닐기인 것이 유기층의 재료, 특히 전자 수송 보조층의 재료로 사용되는 경우 높은 전류 효율과 저전압의 구동이 가능하도록 하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [129] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화합물은 2-(3''-(나프토[2,1-b]벤조퓨란-10-일)-[1,1':3',1''-테르페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-

트리아진, 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-(3''-(나프토[2,1-b]벤조퓨란-10-일)-[1,1':3',1''-테르페닐]-3-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-([1,1'-비페닐]-3-일)-4-([1,1'-비페닐]-4-일)-6-(3''-(나프토[2,1-b]벤조퓨란-10-일)-[1,1':3',1''-테르페닐]-3-일)-1,3,5-트리아진 또는 2,4-디(나프탈렌-1-일)-6-(3''-(나프토[2,1-b]벤조퓨란-10-일)-[1,1':3',1''-테르페닐]-3-일)-1,3,5-트리아진 일 수 있다.

[130] 본 발명의 화학식1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로 나타낼 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

[131]



[132] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다 (Chem. Rev., 60:313 (1960); J. Chem. SOC. 4482 (1955); Chem. Rev. 95: 2457 (1995) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

[133]

[134] 2. 유기 전계 발광 소자

[135] 한편, 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)에 관한 것이다.

[136] 구체적으로, 본 발명은 양극(anode), 음극(cathode), 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독 또는 2 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[137] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 발광 보조층, 전자 수송층, 전자 수송 보조층 및 전자 주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[138] 전술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 일 예시로 도 1을 참고하면, 예컨대 서로 마주하는 양극(10)과 음극(20), 그리고

상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 위치하는 유기층(30)을 포함한다. 여기서, 상기 유기층(30)은 정공 수송층(31), 발광층(32) 및 전자 수송층(34)을 포함할 수 있다. 또한, 상기 정공 수송층(31)과 발광층(32) 사이에는 정공 수송 보조층(33)을 포함할 수 있으며, 상기 전자 수송층(34)과 발광층(32) 사이에는 전자 수송 보조층(35)을 포함할 수 있다.

[139] 본 발명의 다른 예시로 도 2를 참고하면, 상기 유기층(30)은 정공 수송층(31)과 양극(10)사이에 정공 주입층(37)을 더 포함할 수 있으며, 전자 수송층(34)과 음극(20)사이에는 전자 주입층(36)을 추가로 더 포함할 수 있다.

[140] 본 발명에서 상기 정공 수송층(31)과 양극(10) 사이에 적층되는 정공 주입층(37)은 양극으로 사용되는 ITO와, 정공 수송층(31)으로 사용되는 유기물질 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평탄하지 않은 ITO의 상부에 도포되어 ITO의 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 하는 층으로, 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예컨대, 아민 화합물을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[141] 또한, 상기 전자 주입층(36)은 전자수송층의 상부에 적층되어 음극으로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 전력효율을 개선시키는 기능을 수행하는 층으로, 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예컨대, LiF, Liq, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[142] 또한, 본 발명에서 도면에는 도시하지 않았으나, 상기 정공 수송 보조층(33)과 발광층(32) 사이에 발광 보조층을 더 포함할 수 있다. 상기 발광 보조층은 발광층(32)에 정공을 수송하는 역할을 하면서 유기층(30)의 두께를 조정하는 역할을 할 수 있다. 상기 발광 보조층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있고, 정공 수송층(31)과 동일한 물질로 만들어질 수 있다.

[143] 또한, 본 발명에서 도면에는 도시하지 않았으나, 상기 전자 수송층 (35)과 발광층(32) 사이에 전자 수송 보조층을 더 포함할 수 있다. 상기 발광층(32)으로 유기 발광 소자 내에서 이온화 포텐셜 레벨을 타고 이동하는 정공이 전자 수송 보조층의 높은 에너지 장벽에 막혀 전자 수송층으로 확산, 또는 이동하지 못해, 결과적으로 정공을 발광층에 제한시키는 기능을 한다. 이렇게 정공을 발광층에 제한시키는 기능은 환원에 의해 전자를 이동시키는 전자 수송층으로 정공이 확산되는 것을 막아, 산화에 의한 비가역적 분해반응을 통한 수명저하 현상을 억제 하여, 유기 발광 소자의 수명 개선에 기여할 수 있다.

[144] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 나프틸 축합 벤조퓨란 모이어티는 기본적으로 전기화학적 안정성이 매우 우수하고, 높은 유리전이온도와 캐리어 수송 능력이 우수하며, 전자 이동성 또한 매우 우수하여 청색 발광 효율이 상승되는 특성들을 나타낸다. 또한, 상기 화학식 1로 대표되는 재료들은 핵심 코어와 EWG(electron-withdrawing group)가 m-테르페닐로 연결되어 결합하는 것이 구조적인 특징적이며, 전자 이동성이 특히 우수할 뿐

높은 유리 전이온도 및 열적 안정이 우수하다. 따라서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층일 수 있다.

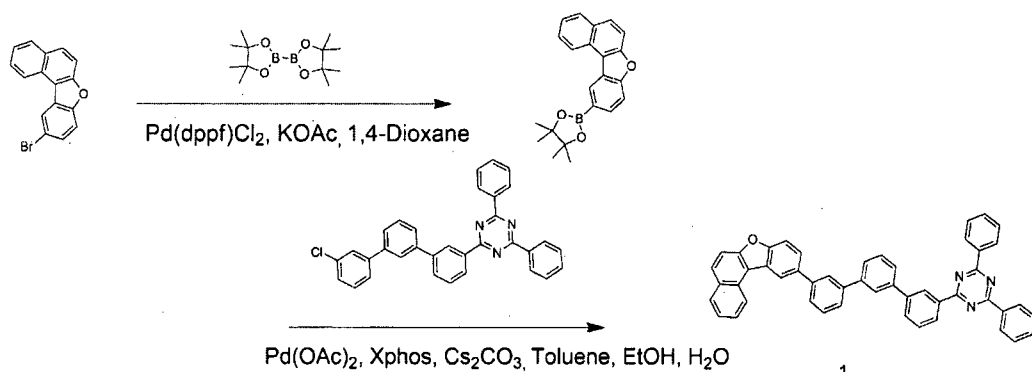
- [145] 또한, 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 높은 삼중항 에너지를 갖고 있기 때문에 TTF(triplet-triplet fusion) 효과로 인한 우수한 효율 상승을 나타낼 수 있어, 보다 바람직하게는 전자수송 보조층의 재료로 사용될 수 있다. 보다 상세하게, 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층에서 생성된 엑시톤이 발광층에 인접하는 전자 수송층 또는 정공 수송층으로 확산되는 것을 방지할 수 있다. 이로 인하여 발광층 내에서 발광에 기여하는 엑시톤의 수가 증가되어 소자의 발광 효율이 개선될 수 있고, 소자의 내구성 및 안정성 또한 향상되어 소자의 수명이 효율적으로 증가될 수 있다. 개발된 재료들이 대부분 저전압 구동이 가능하여 이로 인한 수명이 개선되는 물리적 특징들을 나타낸다.
- [146] 또한, 본 발명에서 상기 유기 전계 발광 소자는 상기한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층될 뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층을 추가로 포함할 수 있다.
- [147] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층 중 적어도 하나 이상(예컨대, 전자 수송 보조층)이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 다른 유기물층 및 전극을 형성하여 제조될 수 있다.
- [148] 상기 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [149] 본 발명에서 사용 가능한 기판으로는 특별히 한정되지 않으며, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등이 사용될 수 있다.
- [150] 또, 양극 물질로는 예컨대 정공 주입이 원활하도록 일 함수가 높은 도전체로 만들어질 수 있으며, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [151] 또, 음극 물질로는 예컨대 전자 주입이 원활하도록 일 함수가 낮은 도전체로 만들어질 수 있으며, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [152] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기

실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[153]

[154] [합성예 1] 화합물 1의 합성

[155]



[156] <단계 1> 4,4,5,5-테트라메틸-2-(나프토[2,1-b]벤조퓨란-10-일)-1,3,2-디옥사보로란합성

[157] 10-브로모나프토[2,1-b]벤조퓨란 (50.0g, 168.3 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-비(1,3,2-디옥사보로란) (51.3 g, 201.9 mmol) 및 Pd(dppf)Cl₂ (4.1 g, 5.1 mmol), KOAc 33.0 g, 336.5 mmol)을 디옥산 1000ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO₄를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 4,4,5,5-테트라메틸-2-(나프토[2,1-b]벤조퓨란-10-일)-1,3,2-디옥사보로란 (46.3 g, 수율 80 %)을 얻었다.

[158] [LCMS] : 345

[159]

[160] <단계 2> 화합물 1의 합성

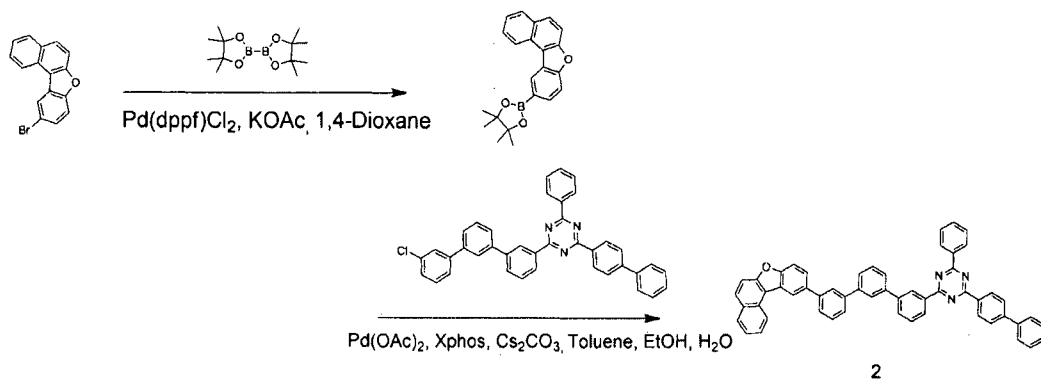
[161] <단계 1>에서 얻은 목적 화합물 (5 g, 14.5 mmol)와 2-(3'-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 (7.2 g, 14.5 mmol) 및 Pd(OAc)₂ (0.3 g, 1.4 mmol), Xphos (1.4 g, 2.9 mmol), Cs₂CO₃ (9.5 g, 29.5 mmol)을 톨루엔 100ml, EtOH 20ml, H₂O 20ml 에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO₄를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 화합물 1 (6.9 g, 수율 70 %)을 얻었다.

[162] [LCMS] : 678

[163]

[164] [합성예 2] 화합물 2의 합성

[165]



[166] 합성예 1의 <단계 2>에서 사용된 2-(3"-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신

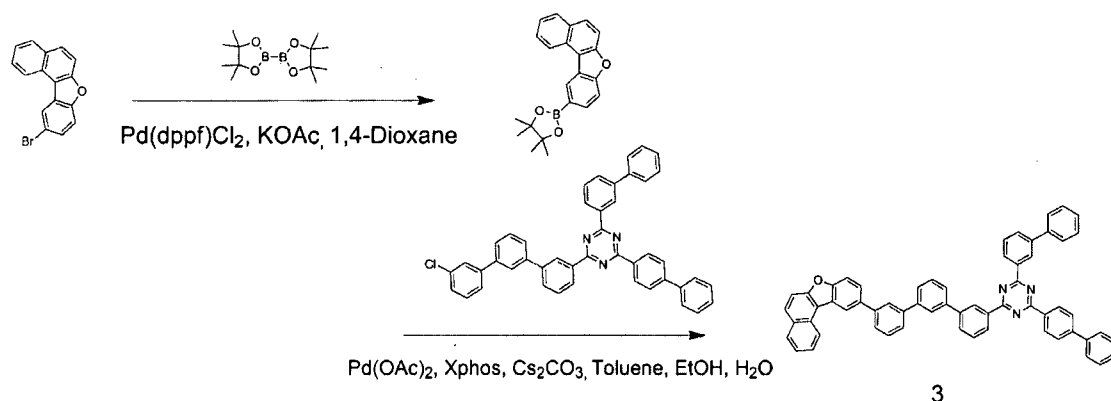
2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-(3"-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진 (8.3 g, 14.5 mmol) 을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 화합물 2 (7.8 g, 수율 61 %)을 얻었다.

[167] [LCMS] : 754

[168]

[169] [합성예 3] 화합물 3의 합성

[170]



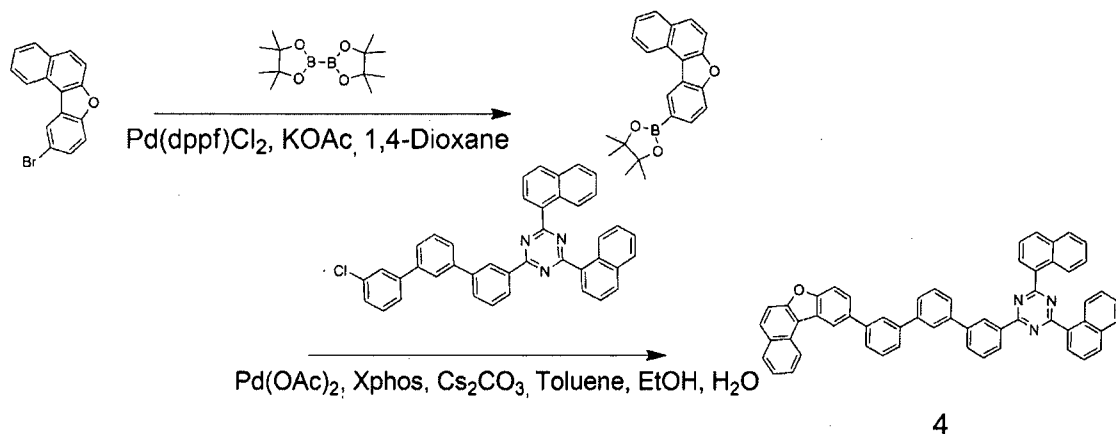
[171] 합성예 1의 <단계 2>에서 사용된 2-(3"-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-([1,1'-비페닐]-3-일)-4-([1,1'-비페닐]-4-일)-6-(3"-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-1,3,5-트리아진 (9.4 g, 14.5 mmol) 을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 화합물 3 (7.8 g, 수율 55 %)을 얻었다.

[172] [LCMS] : 831

[173]

[174] [합성예 4] 화합물 4의 합성

[175]



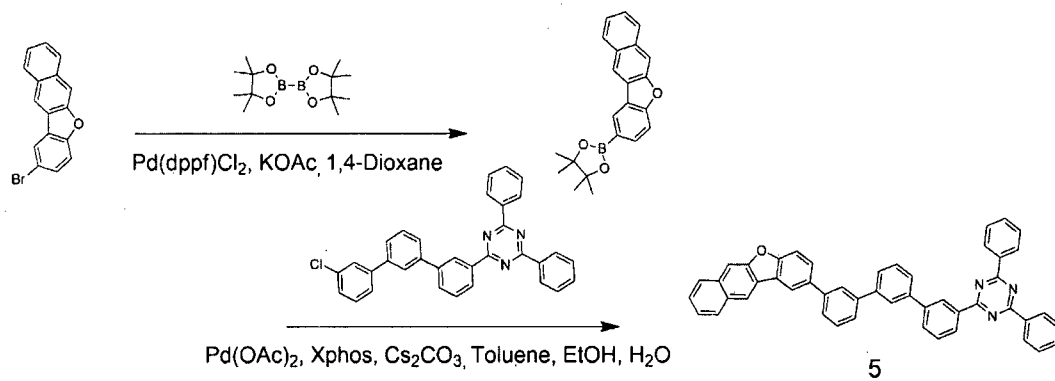
[176] 합성예 1의 <단계 2>에서 사용된 2-(3"-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 대신 2-(3"-클로로-[1,1':3',1"-테르페닐]-3-일)-4,6-di(나프탈렌-1-일)-1,3,5-트리아진 (8.6 g, 14.5 mmol) 을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 화합물 4 (7.4 g, 수율 51 %)을 얻었다.

[177] [LCMS] : 778

[178]

[179] [합성예 5] 화합물 5의 합성

[180]



[181] 합성예 1의 <단계 1>에서 사용된 10-브로모나프토[2,1-b]벤조퓨란 대신 2-브로모나프토[2,3-b]벤조퓨란 (50.0g, 168.3 mmol) 을 사용하는 것을

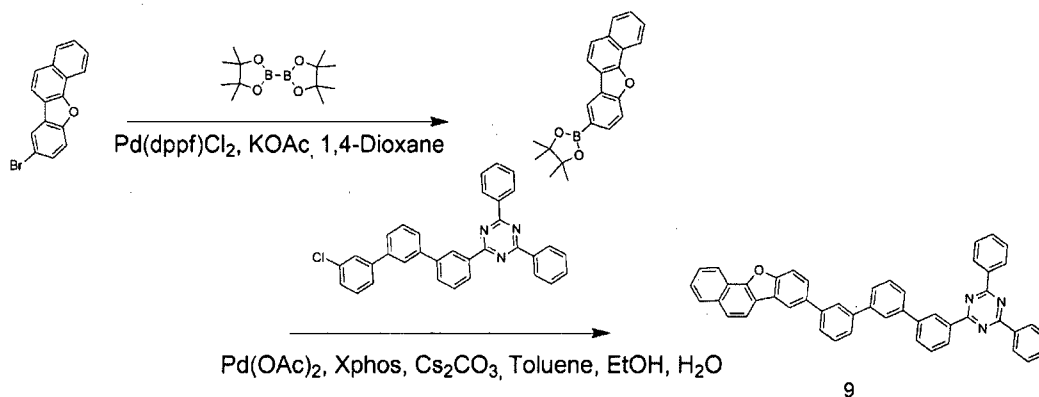
제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 화합물 5 (6.1 g, 수율 53 %)을 얻었다.

[182] [LCMS] : 678

[183]

[184] [합성예 6] 화합물 9의 합성

[185]



[186] 합성예 1의 <단계 1>에서 사용된 10-브로모나프토[2,1-b]벤조퓨란 대신 8-브로모나프토[1,2-b]벤조퓨란 (50.0g, 168.3 mmol) 을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 화합물 9 (6.0g, 수율 52 %)을 얻었다.

[187] [LCMS] : 678

[188]

[189] [실시예 1 내지 6] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

[190] 합성 예에서 합성된 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 하기와 같이 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[191] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면, 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, UV OZONE 세정기(Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[192] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (㈜두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (㈜두산전자, 30nm)/합성예 1 내지 6에서 합성된 각각의 화합물 (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[193]

[194] [비교예 1] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

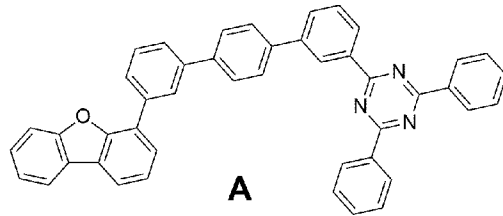
[195] 전자 수송층 물질로서 합성예 1에서 합성된 화합물 대신 대신 Alq3을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[196]

[197] [비교예 2] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

- [198] 전자 수송층 물질로서 합성예 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 A를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다

[199]

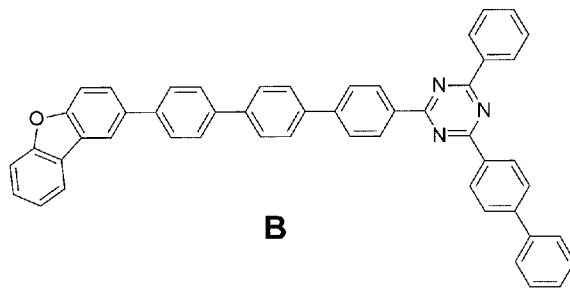
**A**

[200]

[201] **[비교예 3] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[202] 전자 수송층 물질로서 합성에 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 B를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[203]

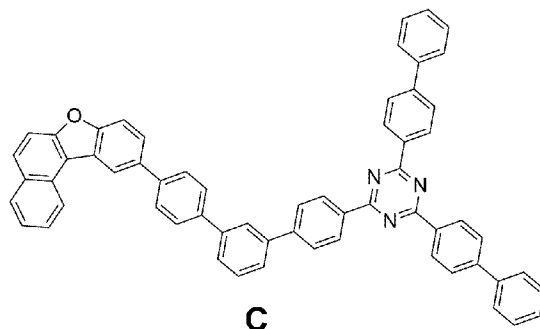
**B**

[204]

[205] **[비교예 4] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[206] 전자 수송층 물질로서 합성에 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 C를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[207]

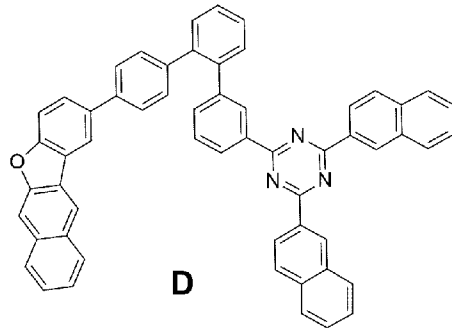
**C**

[208]

[209] **[비교예 5] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[210] 전자 수송층 물질로서 합성에 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 D를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[211]

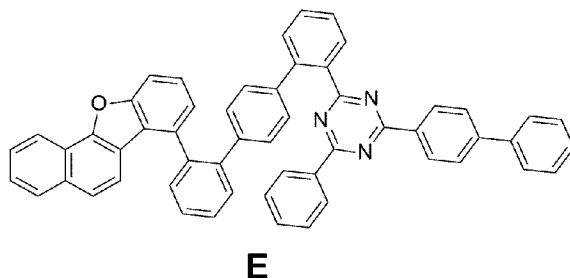


[212]

[213] **[비교예 6] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[214] 전자 수송층 물질로서 합성에 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 E를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[215]

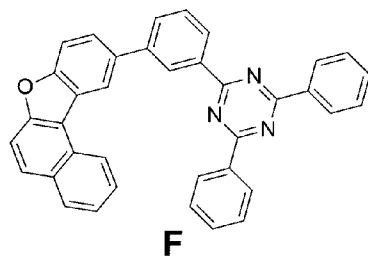


[216]

[217] **[비교예 7] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[218] 전자 수송층 물질로서 합성에 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 F를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[219]

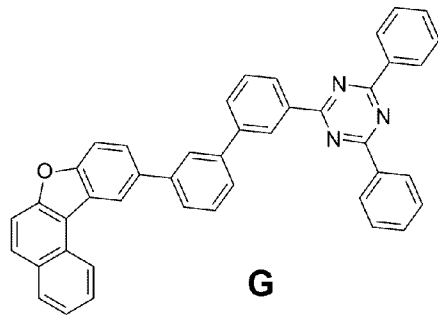


[220]

[221] **[비교예 8] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[222] 전자 수송층 물질로서 합성에 1에서 합성된 화합물 대신 하기와 같은 화합물 G를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

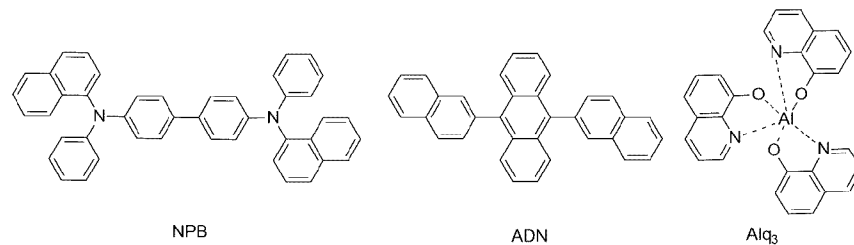
[223]



[224]

[225] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8 에서 사용된 NPB, ADN 및 Alq₃의 구조는 하기와 같다.

[226]



[227] 【평가예 1】

[228] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8 에서 제작한 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 (10) mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[229]

[230]

[표1]

	수송층 재료	구동전압(V)	전류효율(cd/A)	발광 피크(nm)
실시예 1	화합물 1	3.9	7.3	458
실시예 2	화합물 2	4.2	6.9	459
실시예 3	화합물 3	4.2	7.0	458
실시예 4	화합물 4	4.3	7.0	458
실시예 5	화합물 5	4.2	6.8	457
실시예 6	화합물 9	4.4	6.9	458
비교예 1	Alq3	4.7	5.9	459
비교예 2	화합물 A	4.7	6.1	458
비교예 3	화합물 B	4.6	6.1	458
비교예 4	화합물 C	4.6	6.4	458
비교예 5	화합물 D	4.8	6.2	458
비교예 6	화합물 E	4.7	6.2	457
비교예 7	화합물 F	4.7	5.9	458
비교예 8	화합물 G	4.8	6.0	458

[231]

[232]

[233]

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물을 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(실시예 1 내지 6)는 종래의 Alq3를 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 1)에 비해 구동전압, 발광피크 및 전류효율 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 테르페닐 링커를 가지는 화합물들은 모노페닐 혹은 바이페닐 링커를 갖는 화합물 F, G 보다 구동 전압, 효율 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히, 테르페닐 링커 중 링커의 치환 위치가 다른 화합물들 A 내지 E는 본 발명에 따른 특정한 치환 위치를 갖는 화합물들 보다는 구동 전압이 높고 효율이 낮음을 알 수 있었다.

[234]

[235]

[236]

[실시예 7 내지 12] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

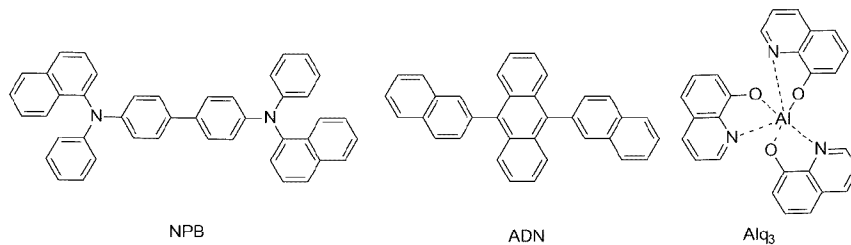
합성예 1 내지 6 에서 합성된 각각의 화합물을 통상적으로 알려진 고순도 승화정제를 한 후, 아래의 표 2와 같은 청색 유기 EL 소자를 제조하였다.

[237] [표2]

	정공 주입층	정공 수송층	발광층	전자수 송보조 층	전자 수송층	전자 주입층	음극
화합물	DS-205 (두산社)	NPB	ADN +5% DS-405(두산社)	합성예 1 내지 6 에서 합성된 각각의 화합물	Alq ₃	LiF	Al
두께	80nm	15nm	30nm	5nm	25nm	1nm	200nm

[238] 상기 표 2에서, NPB, ADN 및 Alq₃의 구조는 하기와 같다.

[239]

[240] **[비교예 9] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

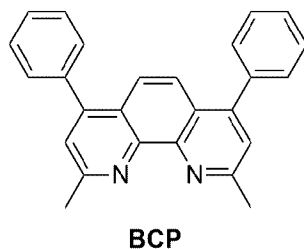
[241] 상기 비교예 1과 동일한 과정으로 소자를 제조하였다.

[242]

[243] **[비교예 10] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

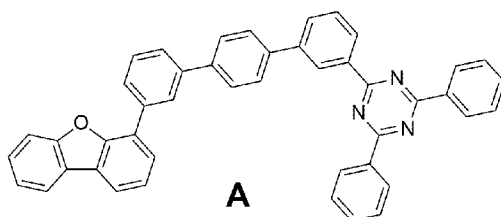
[244] 전자수송보조층 물질로 화합물 1 대신 하기 구조의 BCP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 과정으로 소자를 제조하였다.

[245]

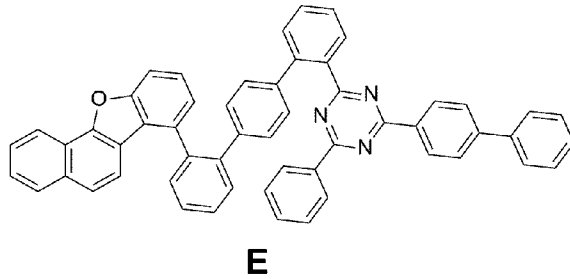
[246] **[비교예 11] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[247] 전자수송보조층 물질로 화합물 1 대신 하기와 같은 화합물 A를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 소자를 제작하였다.

[248]



[264]

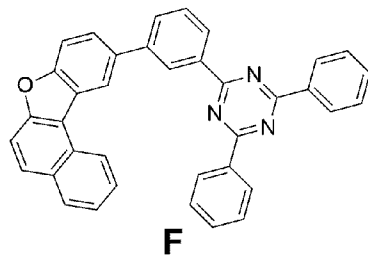


[265]

[266] **[비교예 16] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[267] 전자수송보조층 물질로 화합물 1 대신 하기와 같은 화합물 F를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 소자를 제작하였다.

[268]

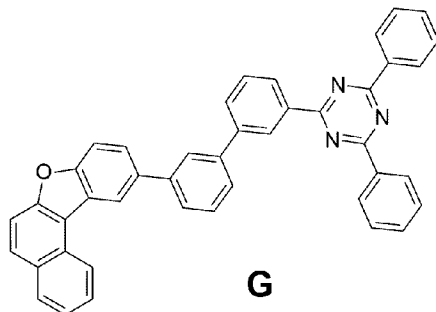


[269]

[270] **[비교예 17] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[271] 전자수송보조층 물질로 화합물 1 대신 하기와 같은 화합물 G를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 소자를 제작하였다.

[272]



[273]

[274] **[평가예 2]**

[275] 상기 실시예 7 내지 12 및 비교예 9 내지 17 에서 제작한 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 (10) mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[276]

[277]

[표3]

	보조층 재료	구동전압(V)	발광피크(nm)	전류효율(cd/A)
실시예 7	화합물 1	3.2	459	8.1
실시예 8	화합물 2	3.4	459	7.7
실시예 9	화합물 3	3.4	458	7.6
실시예 10	화합물 4	3.5	459	7.6
실시예 11	화합물 5	3.4	458	7.4
실시예 12	화합물 9	3.6	459	7.5
비교예 9	-	4.7	459	5.9
비교예 10	BCP	4.6	457	6.2
비교예 11	화합물 A	4.1	456	7.2
비교예 12	화합물 B	3.9	458	7.0
비교예 13	화합물 C	3.9	460	7.3
비교예 14	화합물 D	3.8	456	7.3
비교예 15	화합물 E	4.0	460	7.2
비교예 16	화합물 F	4.5	457	6.6
비교예 17	화합물 G	4.4	452	6.8

[278]

[279] 상기 표 3을 살펴보면, 본 발명의 전자수송보조층을 포함하는 실시예 7 내지 12 유기 전계 발광 소자는 비교예 9 내지 17의 유기 전계 발광 소자보다 전류효율, 구동전압이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 테르페닐 링커를 가지는 화합물들은 모노페닐 혹은 바이페닐 링커를 갖는 화합물 F, G 보다 구동 전압, 효율 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히, 테르페닐 링커 중 링커의 치환 위치가 다른 화합물들 A 내지 E 에 비해서 본 발명에 따른 특정한 치환 위치를 갖는 화합물들은 전자수송층 뿐만 아니라 전자수송보조층의 사용에 있어서도 소자의 특성을 상당히 개선 시키는 것으로 확인되었다.

산업상 이용가능성

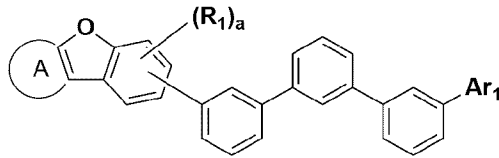
[280] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용될 수 있는 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[281]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

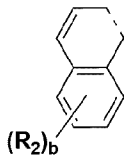
[화학식 1]



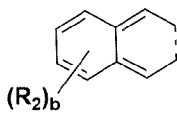
상기 화학식 1에서,

A 는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되고;

[화학식 2]



[화학식 3]



점선은 축합이 이루어지는 부분을 의미하며;

a는 0 내지 3의 정수이고;

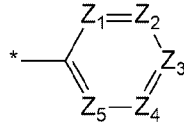
b는 0 내지 4의 정수이며;

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{30}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{30}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 5 내지 7개의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 30개의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{30}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{30}$ 의 알킬실릴기, $C_5 \sim C_{30}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{30}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6 \sim C_{30}$ 의 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 $C_6 \sim C_{30}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R_1 및 R_2 각각이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 R_1 및 R_2 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의

아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

Ar_1 은 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

*은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

Z_1 내지 Z_5 는 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_3)$ 이나, 상기 Z_1 내지 Z_5 중 적어도 하나는 N이며;

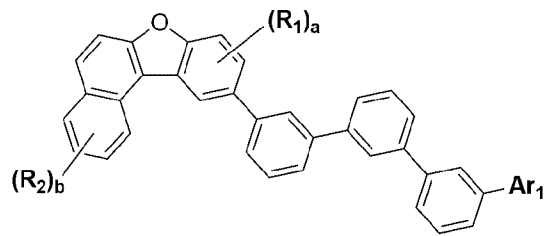
R_3 은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고, 상기 R_3 이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

상기 R_3 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6\sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스파닐기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

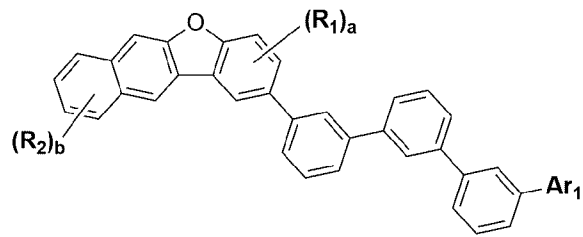
[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나로 표시되는, 화합물:

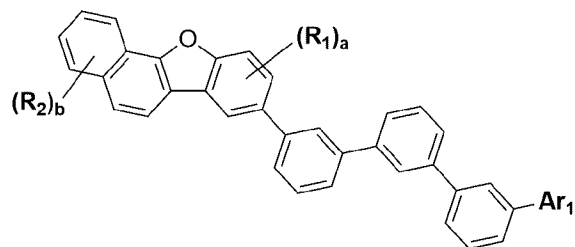
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



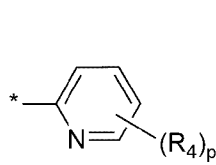
상기 화학식 5 내지 화학식 7에서,

R_1 , R_2 , a , b 및 Ar_1 각각은 제1항에서 정의된 바와 같다.

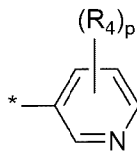
[청구항 3]

제1항에 있어서,

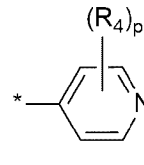
상기 Ar_1 은 하기 화학식 A-1 내지 A-9 중 어느 하나로 표시되는 치환기인,
화합물:



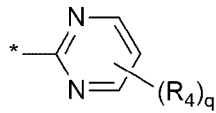
A-1



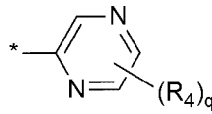
A-2



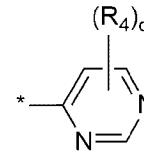
A-3



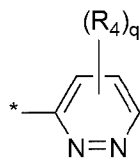
A-4



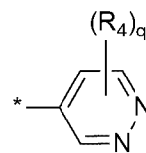
A-5



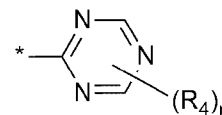
A-6



A-7



A-8



A-9

상기 화학식 A-1 내지 A-9에서,

*은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

p는 0 내지 4의 정수이며;

q는 0 내지 3의 정수이며;

r은 0 내지 2의 정수이며

R_4 는 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되거나, 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있고, 상기 R_4 가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

상기 R_4 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기,

헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기,

아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스파닐기, 모노

또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소,

할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$

의 알킬닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스파닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[청구항 4]

제3항에 있어서,

상기 R_4 는 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_4 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이한 화합물.

[청구항 5]

제3항에 있어서,

상기 R_4 는 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기이며, 상기 R_4 의 아릴기는 할로젠, 시아노기 및 $C_6 \sim C_{20}$ 의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이한 화합물.

[청구항 6]

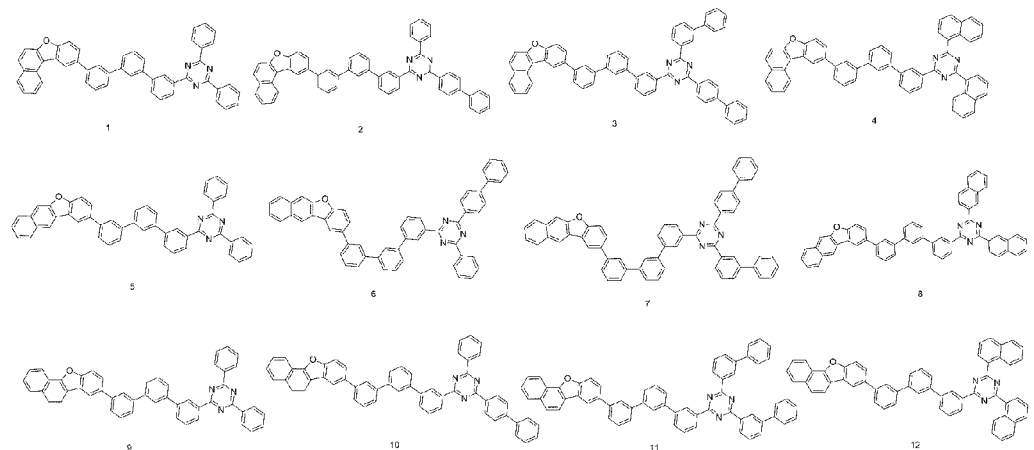
제1항에 있어서,

상기 화합물은 유기 전계 발광 소자의 전자 수송 보조층용인, 화합물.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 아래의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

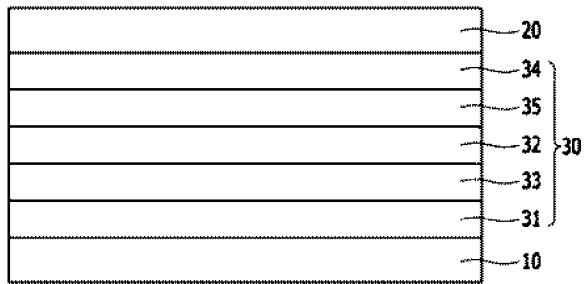


[청구항 8]

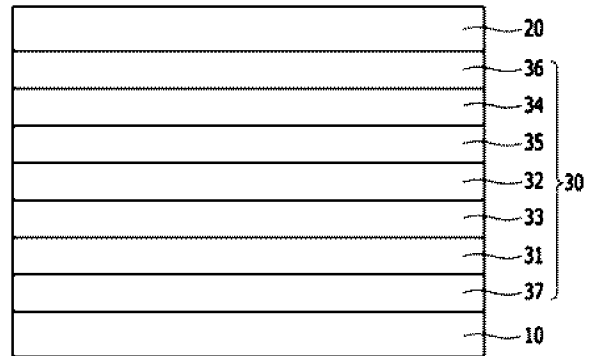
(i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항의 화학식 1로

- 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 수송 보조층, 전자 수송층, 전자 수송 보조층 및 발광층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 전자 수송층 및 전자 수송 보조층으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 화합물을 포함하는 유기물층은 전자 수송 보조층인 유기 전계 발광 소자.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 319/14(2006.01)i, C07D 307/77(2006.01)i, C07D 405/10(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/00(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 319/14; C07D 307/92; C07D 405/10; C07D 409/04; C07D 333/76; C07D 241/36; C09K 11/06; C07D 307/77; C07D 307/91; H01L 51/50; H01L 51/00

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) & Keywords: 10-terphenyl-naphtho[2,1-b]benzofuran, 2-terphenyl-naphtho[2,3-b]benzofuran, electron transport auxiliary layer, light emitting element

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0042920 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 20 April 2016 See claim 11; and paragraphs [0067], [0100], [0107].	1-11
X	KR 10-2015-0126555 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 12 November 2015 See claim 8; and paragraphs [0081], [0138], [0143].	1-11
A	KR 10-2014-0003500 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 09 January 2014 See claim 1.	1-11
A	KR 10-2016-0041822 A (LG CHEM, LTD.) 18 April 2016 See claim 10.	1-11
A	KR 10-2014-0057439 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 13 May 2014 See claim 14.	1-11



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

19 DECEMBER 2017 (19.12.2017)

Date of mailing of the international search report

20 DECEMBER 2017 (20.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
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/KR2017/009016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0042920 A	20/04/2016	CN 105473577 A	06/04/2016
		JP 2015-227323 A	17/12/2015
		TW 201512183 A	01/04/2015
		US 2015-0060813 A1	05/03/2015
		WO 2015-029796 A1	05/03/2015
KR 10-2015-0126555 A	12/11/2015	CN 105037332 A	11/11/2015
		DE 102015207897 A1	05/11/2015
		JP 2015-227328 A	17/12/2015
		TW 201546063 A	16/12/2015
		US 2015-0318495 A1	05/11/2015
KR 10-2014-0003500 A	09/01/2014	CN 103339120 A	02/10/2013
		CN 103339120 B	10/08/2016
		DE 112011104634 T5	02/10/2013
		JP 2012-149045 A	09/08/2012
		JP 2016-175911 A	06/10/2016
		JP 2017-095473 A	01/06/2017
		TW 201240980 A	16/10/2012
		TW 1518078 B	21/01/2016
		US 2012-0165556 A1	28/06/2012
		US 8604224 B2	10/12/2013
		WO 2012-090970 A1	05/07/2012
KR 10-2016-0041822 A	18/04/2016	NONE	
KR 10-2014-0057439 A	13/05/2014	CN 103804333 A	21/05/2014
		TW 201420580 A	01/06/2014
		US 2014-0117331 A1	01/05/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 319/14(2006.01)i, C07D 307/77(2006.01)i, C07D 405/10(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 319/14; C07D 307/92; C07D 405/10; C07D 409/04; C07D 333/76; C07D 241/36; C09K 11/06; C07D 307/77; C07D 307/91; H01L 51/50; H01L 51/00

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) & 키워드: 10-terphenyl-naphtho[2,1-b]benzofuran, 2-terphenyl-naphtho[2,3-b]benzofuran, 전자수송보조층, 발광소자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0042920 A (가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼) 2016.04.20 청구항 11; 및 단락 [0067], [0100], [0107] 참조.	1-11
X	KR 10-2015-0126555 A (가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼) 2015.11.12 청구항 8; 및 단락 [0081], [0138], [0143] 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0003500 A (가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼) 2014.01.09 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0041822 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.18 청구항 10 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0057439 A (삼성디스플레이 주식회사) 2014.05.13 청구항 14 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 12월 19일 (19.12.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 12월 20일 (20.12.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



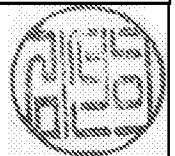
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0042920 A	2016/04/20	CN 105473577 A JP 2015-227323 A TW 201512183 A US 2015-0060813 A1 WO 2015-029796 A1	2016/04/06 2015/12/17 2015/04/01 2015/03/05 2015/03/05
KR 10-2015-0126555 A	2015/11/12	CN 105037332 A DE 102015207897 A1 JP 2015-227328 A TW 201546063 A US 2015-0318495 A1	2015/11/11 2015/11/05 2015/12/17 2015/12/16 2015/11/05
KR 10-2014-0003500 A	2014/01/09	CN 103339120 A CN 103339120 B DE 112011104634 T5 JP 2012-149045 A JP 2016-175911 A JP 2017-095473 A TW 201240980 A TW I518078 B US 2012-0165556 A1 US 8604224 B2 WO 2012-090970 A1	2013/10/02 2016/08/10 2013/10/02 2012/08/09 2016/10/06 2017/06/01 2012/10/16 2016/01/21 2012/06/28 2013/12/10 2012/07/05
KR 10-2016-0041822 A	2016/04/18	없음	
KR 10-2014-0057439 A	2014/05/13	CN 103804333 A TW 201420580 A US 2014-0117331 A1	2014/05/21 2014/06/01 2014/05/01