



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0035232
(43) 공개일자 2017년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 495/04 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 495/04 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0134077
(22) 출원일자 2015년09월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
(72) 발명자
문성윤
충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 19-1, 신비텔 11동 204호
최연희
충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 17, 신비텔 9동 405호
(덧면에 계속)
(74) 대리인
김정은

전체 청구항 수 : 총 13 항

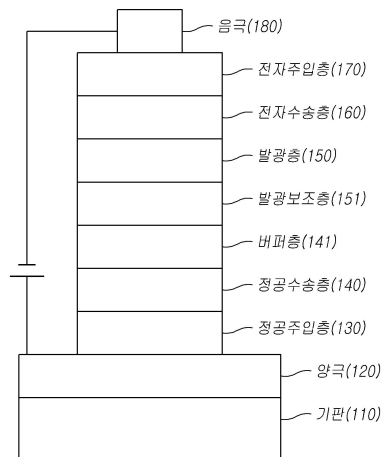
(54) 발명의 명칭 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치

(57) 요약

화학식 1로 표시되는 화합물과, 제 1전극, 제 2전극 및 제 1전극과 제 2전극 사이의 유기물층을 포함하는 유기전기소자 및 이를 포함하는 전자장치가 개시되며, 유기물층에 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 유기전기소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

C07D 307/91 (2013.01)

C07D 403/04 (2013.01)

C07D 491/048 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1033 (2013.01)

C09K 2211/1037 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

(72) 발명자

이선희

경기도 화성시 동탄공원로1길 6-60 우림필유타운하
우스아파트 112동 403호

김슬기

대전광역시 대덕구 동춘당로31번길 31 대호빌라 A
동 201호

여승원

대전광역시 동구 동구청로203번길 36 미리내아파트
103동 1205호

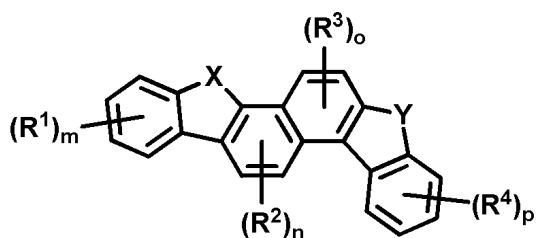
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 서로 독립적으로 중수소; 삼중수소; 할로젠; 시아노기; 나이트로기; C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 융합고리; C_1-C_{50} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; $-L^a-N(R^a)(R^b)$; C_1-C_{30} 의 알콕실기; 및 C_6-C_{30} 의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되고, 이웃한 R^2 끼리 및 이웃한 R^3 끼리 중 적어도 하나는 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성하며, 이웃한 R^1 끼리 및 이웃한 R^4 끼리 중 적어도 하나는 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성할 수 있으며, 고리를 형성하지 않는 R^1 내지 R^4 는 상기에서 정의된 것과 동일하며,

m 및 p는 서로 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

n 및 o는 서로 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

이들 각각이 2 이상의 정수인 경우, R^1 내지 R^4 는 서로 동일하거나 상이하며,

X 및 Y는 서로 독립적으로 $N-L^1-Ar^1$, S, O 및 $C(Ar^2)(Ar^3)$ 로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서, X 및 Y 중 하나는 $N-L^1-Ar^1$ 이고, X 및 Y가 둘 다 $N-L^1-Ar^1$ 인 경우는 제외하며,

Ar^1 은 C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 융합고리; C_1-C_{50} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; $-L^a-N(R^a)(R^b)$; C_1-C_{30} 의 알콕실기; 및 C_6-C_{30} 의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

Ar^2 및 Ar^3 은 서로 독립적으로 C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 융합고리; C_1-C_{50} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_1-C_{30} 의 알콕실기; 및 C_6-C_{30} 의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되고, Ar^2 와 Ar^3 이 서로 결합하여 이들이 결합된 C와 함께 스파이로(spiro) 화합물을 선택적으로 형성할 수 있으며,

R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로, C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를

포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리기; C₁-C₅₀의 알킬기; C₆-C₆₀의 방향족 고리와 C₃-C₆₀의 지방족 고리의 융합고리기; 및 C₂-C₂₀의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택되며,

L¹ 및 L^a는 서로 독립적으로 단일결합; C₆-C₆₀의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 2가 헤테로고리기; C₃-C₆₀의 지방족고리와 C₆-C₆₀의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 C₁-C₅₀의 2가의 지방족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택되며, 이들(단일결합 제외) 각각은 중수소; 할로젠; 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; C₂-C₂₀의 헤테로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; -N(R^c)(R^d); 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며,

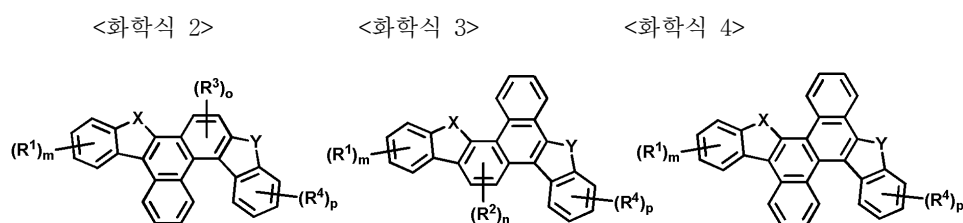
R^c 및 R^d는 서로 독립적으로, C₆-C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; 및 O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택되고,

여기서, 상기 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕실기 및 아릴옥시기 각각은 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 4 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

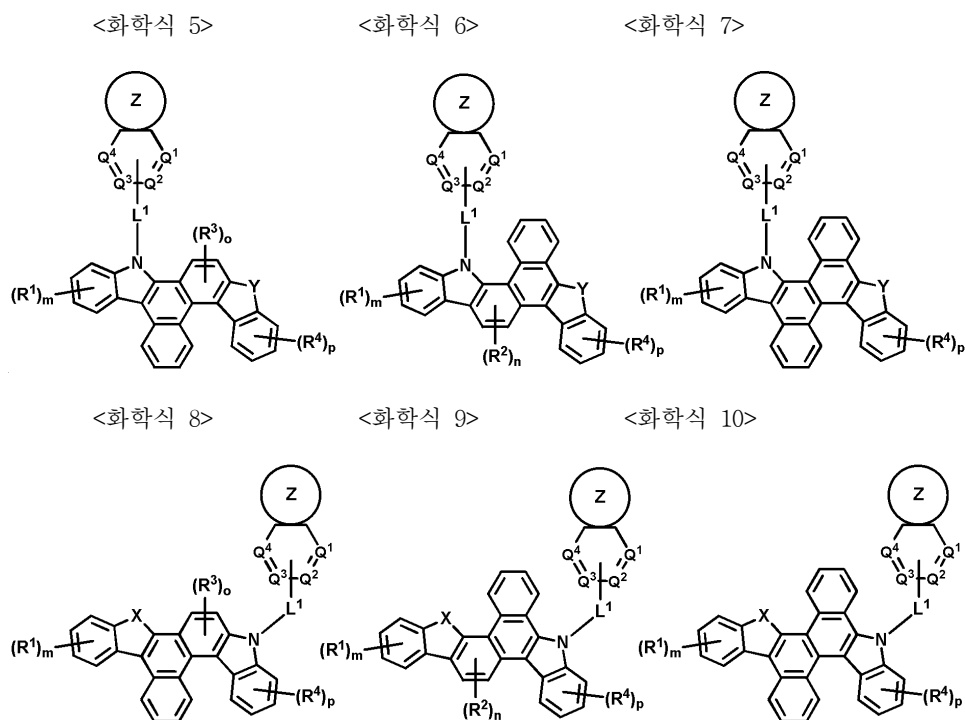


상기 화학식 2 내지 4에서, X, Y, R¹ 내지 R⁴, m, n, o 및 p는 제 1항에서 정의된 것과 동일하다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 5 내지 10 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:



상기 화학식 5 내지 10에서, X, Y, R¹ 내지 R⁴, m, n, o 및 p는 제 1항에서 정의된 것과 동일하며, Z환은 C₆-C₆₀의 단일환 또는 다환의 방향족고리; 또는 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리;이며,

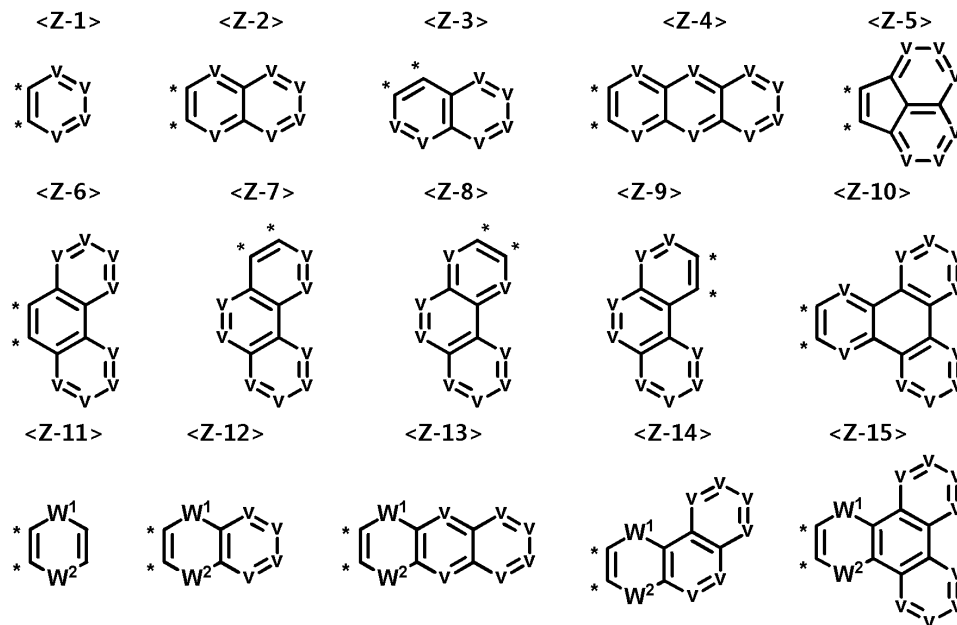
Q¹ 내지 Q⁴는 서로 독립적으로 N, C(R^e), 및 L¹과 결합하는 탄소(C)로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서, Q¹ 내지 Q⁴ 중 하나는 L¹과 결합하는 탄소(C)이고,

R^e는 수소; 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 화학식 5 내지 10의 Z환은 하기 그룹 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:



상기 그룹에서, 표시 *은 Q^1 내지 Q^4 를 포함하는 고리와 결합하여 융합고리를 형성하는 결합 부분을 표시하며,

V는 서로 독립적으로 N 또는 CR^c 이며, 여기서 R^c 는 제3항에서 정의된 것과 동일하며,

W^1 및 W^2 는 서로 독립적으로 단일결합, $N-L^2-Ar^4$, S, O, 및 $C(Ar^5)(Ar^6)$ 로 이루어진 군에서 선택되며,

L^2 는 단일결합; C_6-C_{60} 의 아틸렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 2가 헤테로고리기; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 C_1-C_{50} 의 2가의 지방족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택되며,

Ar^4 내지 Ar^6 은 서로 독립적으로, 아틸기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리기; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_1-C_{30} 의 알콕실기; 및 C_6-C_{30} 의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되고, Ar^5 와 Ar^6 이 서로 결합하여 이들이 결합된 C와 함께 스파이로(spiro) 화합물을 선택적으로 더 형성할 수 있다.

청구항 5

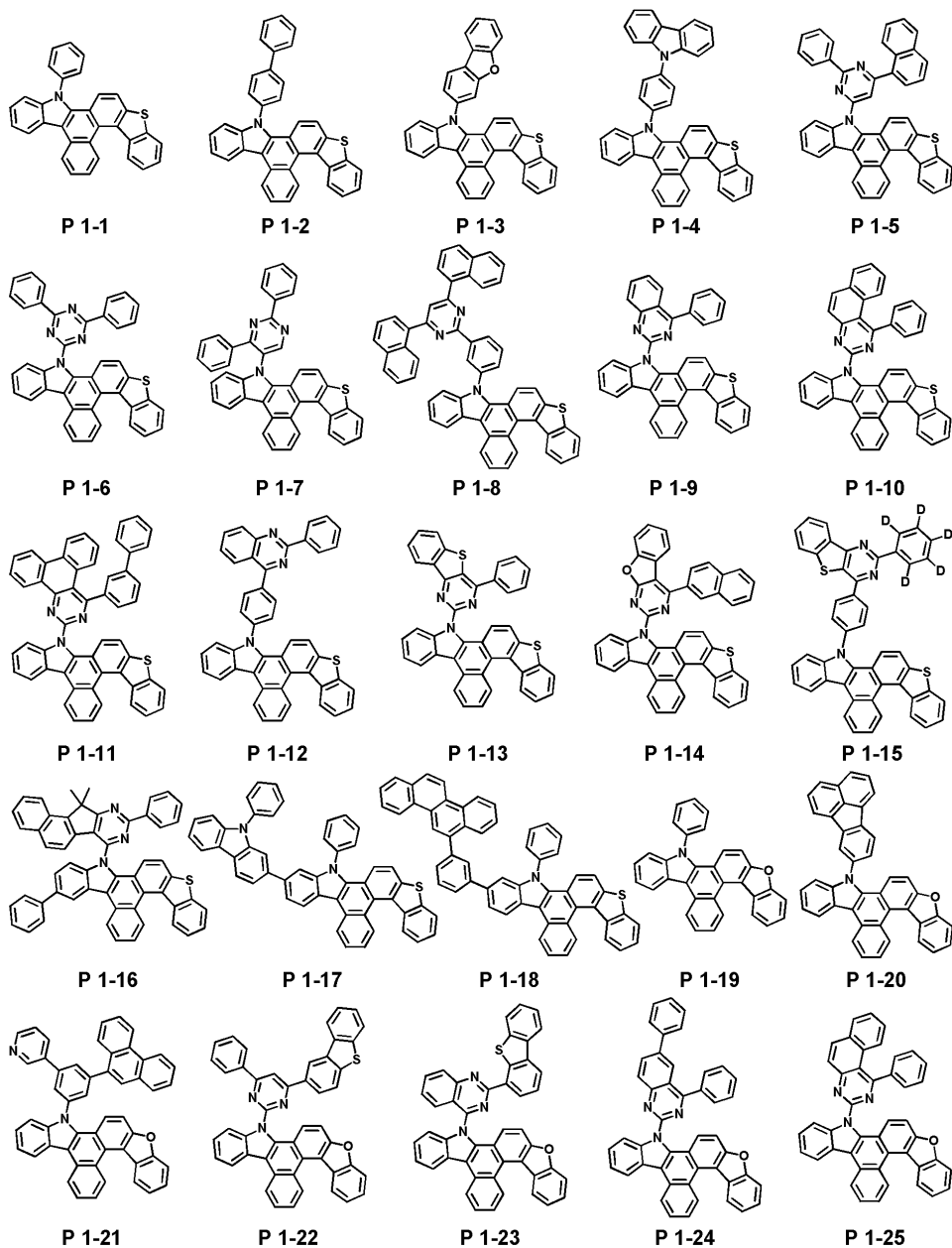
제 3항에 있어서,

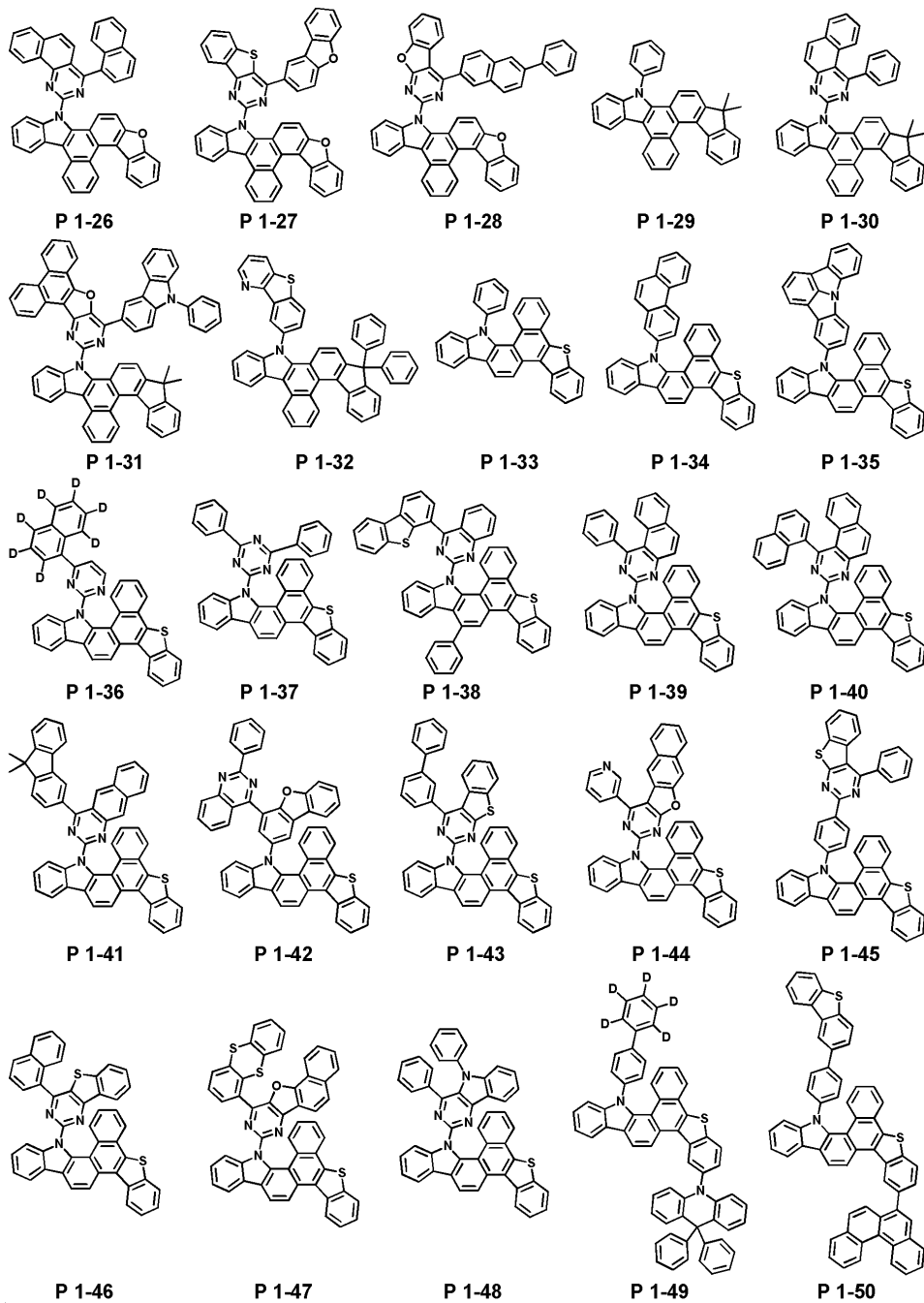
상기 화학식 5 내지 10의 Q^1 내지 Q^4 중 적어도 하나는 N인 것을 특징으로 하는 화합물.

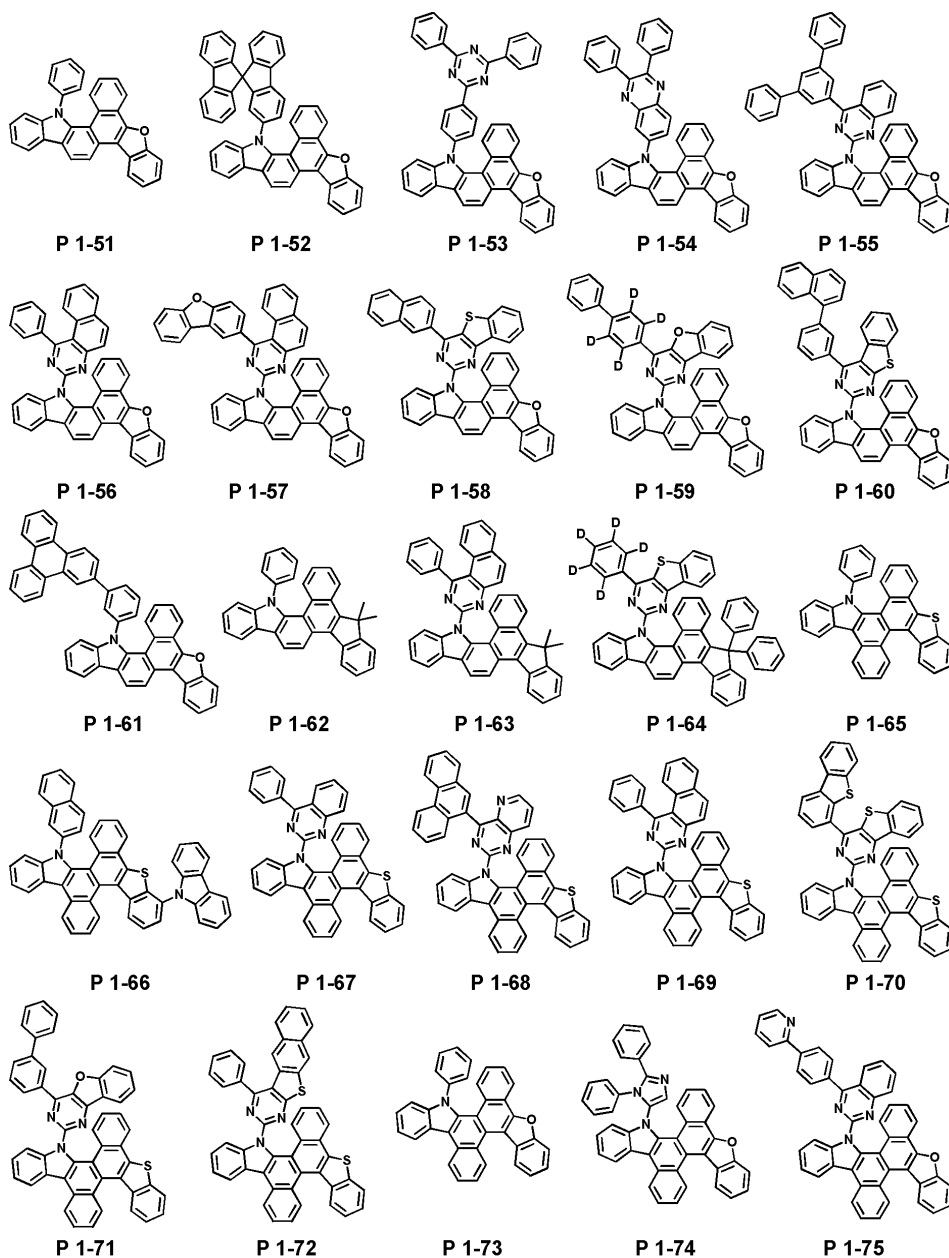
청구항 6

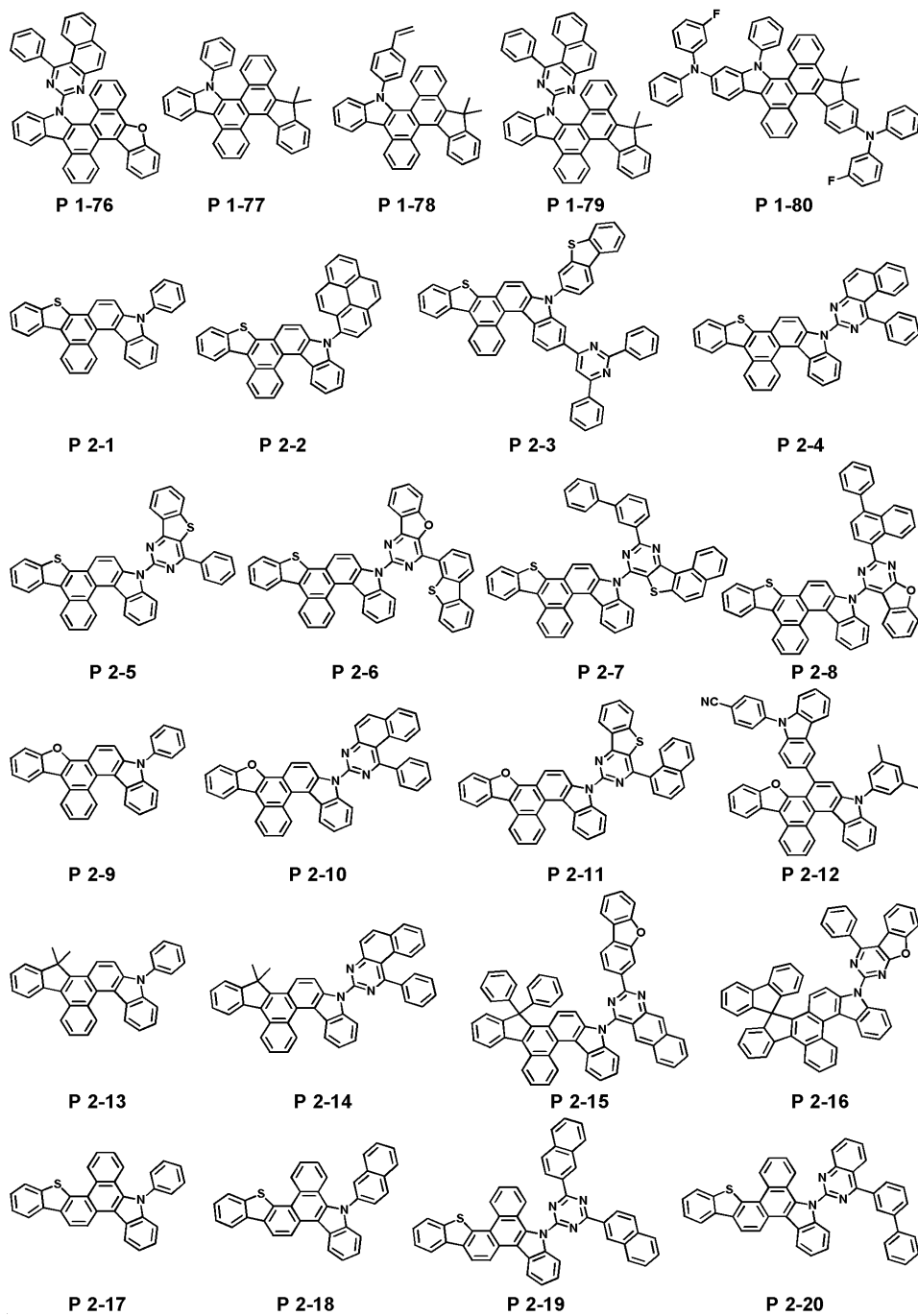
제 1항에 있어서,

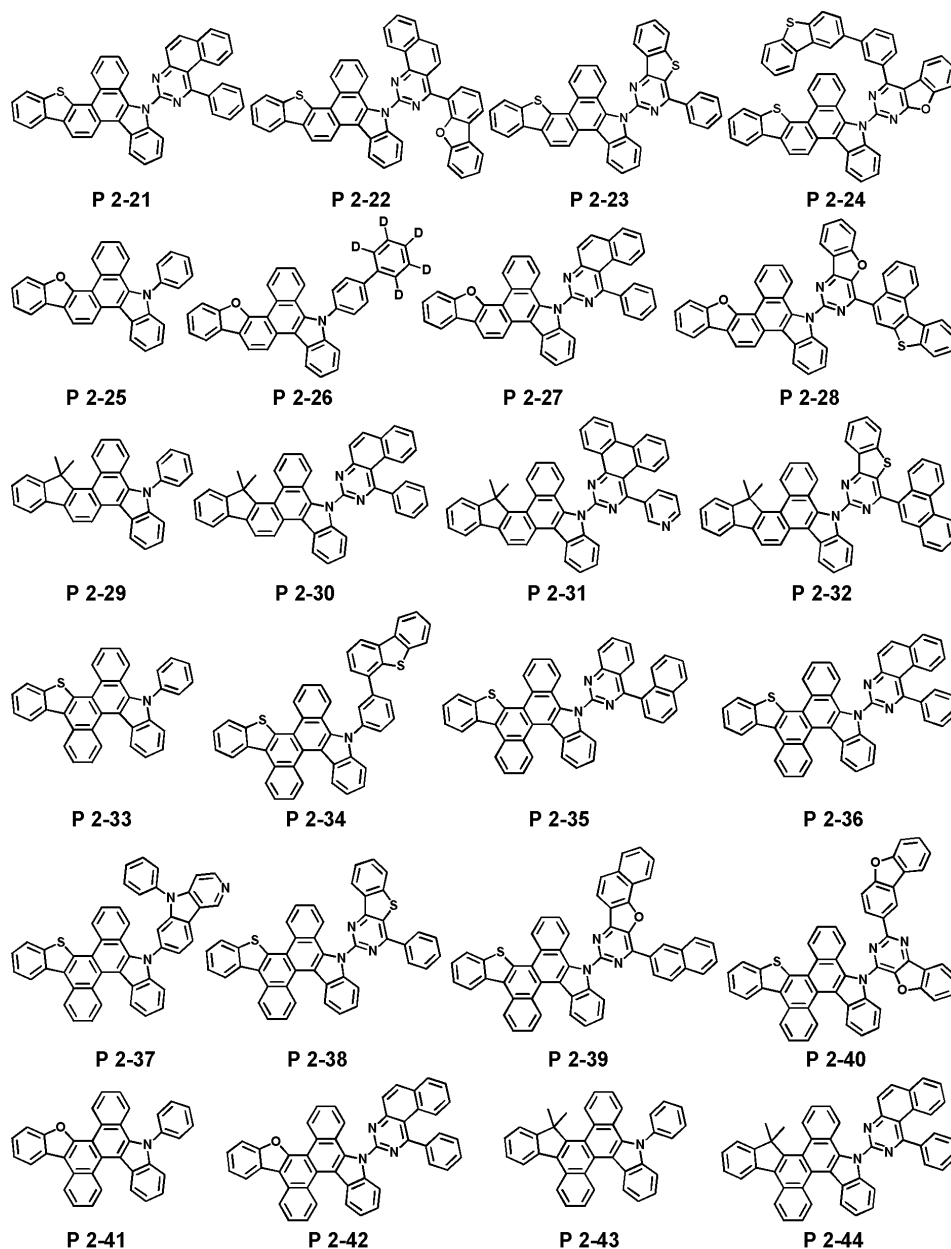
하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:











청구항 7

제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함하는 유기전기소자에 있어서,

상기 유기물층은 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층 및 발광층 중 적어도 하나의 층에 상기 화합물이 함유되며, 상기 화합물은 1종 단독 화합물 또는 2종 이상의 화합물을 혼합물의 성분으로서 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 화합물은 상기 발광층의 인광호스트 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 화합물은 상기 발광층의 녹색 인광호스트 또는 적색 인광호스트 재료로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전기소자.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 스펀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 또는 몰 투를 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 12

제 7항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부;를 포함하는 전자장치.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 및 단 색 또는 백색 조명용 소자 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전자장치.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 헤테로원자를 포함하고 있는 다환 고리화합물의 경우 각각의 화합물 구조에 따른 특성의 차이가 매우 커서 유기 발광다이오드(OLED) 재료로 OLED의 다양한 층에 적용되고 있다. 특히 환의 개수 및 융합된(fused) 위치, 헤테로 원자의 종류와 배열에 따라 밴드갭(HOMO, LUMO), 전기적 특성, 화학적 특성, 물성 등이 상이하다는 특징을 갖고 있어, 이를 이용하여 OLED의 다양한 층에 적용되어 개발되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허출원공개공보 US2008/0145708A1(2008.06.19)에는 다환 고리화합물을 OLED의 정공수송층 또는 인광호스트에 적용한 실시예가 개시되어 있으며, 대한민국 공개특허공보 제10-2007-0012218호(2007.01.25)에는 다환 고리화합물을 OLED의 전자 수송층에 적용한 실시예가 개시되어 있다.

[0003] 한편, 최근 들어 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0103180호(2013.09.23)에 개시된 바와 같이 5환 고리화합물의 헤테로원자의 종류, 개수 및 위치에 대한 OLED 재료의 개발 역시 활발히 진행되고 있다.

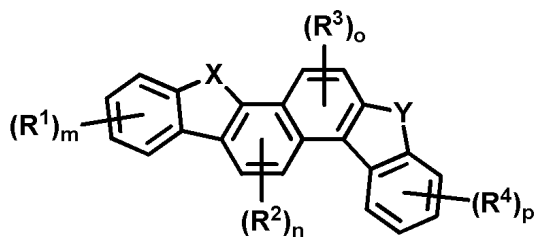
발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 다환 고리 화합물의 특성을 이용하여 소자의 구동전압을 낮추면서, 소자의 발광효율 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 제공한다.



[0006]

[0007] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 실시예에 따른 화합물을 이용함으로써 소자의 구동전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 소자의 발광효율 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명에 따른 유기전기발광소자의 예시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0011] 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0012] 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0013] 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 구성 요소가 다른 구성 요소 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 경우, 이는 다른 구성 요소 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 구성 요소가 있는 경우도 포함할 수 있다고 이해되어야 할 것이다. 반대로, 어떤 구성 요소가 다른 부분 "바로 위에" 있다고 하는 경우에는 중간에 또 다른 부분이 없는 것을 뜻한다고 이해되어야 할 것이다.

[0014] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.

[0015] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로젠"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)이다.

[0016] 본 발명에 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수의 단일결합을 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

[0017] 본 발명에 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로젠알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로젠으로 치환된 알킬기를 의미한다.

[0018] 본 발명에 사용된 용어 "알켄일기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

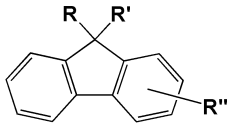
[0019] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬

을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본 발명에 사용된 용어 "알콕실기", "알콕시기", 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본 발명에 사용된 용어 "아릴옥실기" 또는 "아릴옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 아릴기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본 발명에 사용된 용어 "플루오렌일기" 또는 "플루오렌일렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하기 구조에서 R, R' 및 R"이 모두 수소인 1가 또는 2가 작용기를 의미하며, "치환된 플루오렌일기" 또는 "치환된 플루오렌일렌기"는 치환기 R, R', R" 중 적어도 하나가 수소 이외의 치환기인 것을 의미하며, R과 R'이 서로 결합되어 이들이 결합된 탄소와 함께 스파이로 화합물을 형성한 경우를 포함한다.

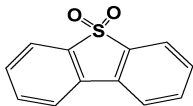


[0023]

[0024] 본 발명에 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일고리형, 고리집합체, 접합된 여러 고리계, 스파이로 화합물 등을 포함한다.

[0025] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 "헤테로아릴기" 또는 "헤테로아릴렌기"와 같은 방향족 고리뿐만 아니라 비방향족 고리도 포함하며, 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 고리를 의미하나 여기에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타내며, 헤테로고리기는 헤테로원자를 포함하는 단일고리형, 고리집합체, 접합된 여러 고리계, 스파이로 화합물 등을 의미한다.

[0026] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO₂를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.



[0027]

[0028] 또한, 본 명세서에서는 1가 또는 2가의 작용기를 작용기 명칭으로 명명하거나 모체화합물 앞에 가수를 표기하여 명명하기로 한다. 예컨대 "2가의 벤조티오펜"은 모체화합물인 벤조티오펜의 2가의 작용기를 의미하며, 유사하게 "2가의 다이벤조티오펜"은 모체화합물인 다이벤조티오펜의 2가의 작용기를, "2가의 퓨란"은 모체화합물인 퓨란의 2가의 작용기를, "2가의 다이벤조퓨란"은 모체화합물인 다이벤조퓨란의 2가의 작용기를, "2가의 피리미딘"은 모체화합물인 피리미딘의 2가의 작용기를 나타내는 것으로 한다. 마찬가지로, 3가의 작용기도 모체화합물 앞에 3가를 표시하여 나타낼 수 있는데, 예컨대 "3가의 아릴"은 방향족인 아릴의 3가 작용기를, "3가의 플루오렌"은 플루오렌의 3가 작용기를 나타낸다.

[0029] 본 발명에서 사용된 용어 "고리"는 단일환 및 다환을 포함하며, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함하고, 방향족 및 비방향족 고리를 포함한다.

[0030] 본 발명에서 사용된 용어 "다환"은 바이페닐, 터페닐 등과 같은 고리 집합체(ring assemblies), 접합된(fused) 여러 고리계 및 스파이로 화합물을 포함하며, 방향족뿐만 아니라 비방향족도 포함하고, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함한다.

[0031] 본 발명에서 사용된 용어 "고리 집합체(ring assemblies)"는 둘 또는 그 이상의 고리계(단일고리 또는 접합된 고리계)가 단일결합이나 또는 이중결합을 통해서 서로 직접 연결되어 있고 이와 같은 고리 사이의 직접 연결의 수가 이 화합물에 들어 있는 고리계의 총 수보다 1개가 적은 것을 의미한다. 고리 집합체는 동일 또는 상이한 고리계가 단일결합이나 이중결합을 통해 서로 직접 연결될 수 있다.

[0032] 본 발명에서 사용된 용어 "접합된 여러 고리계"는 적어도 두개의 원자의 공유하는 접합된(fused) 고리 형태를 의미하며, 둘 이상의 탄화수소류의 고리계가 접합된 형태 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리계가 적어도 하나 접합된 형태 등을 포함한다. 이러한 접합된 여러 고리계는 방향족고리, 헤테로방향족고리, 지

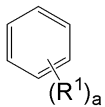
방향 고리 또는 이들 고리의 조합일 수 있다.

[0033] 본 발명에서 사용된 용어 "스파이로 화합물"은 '스파이로 연결(spiro union)'을 가지며, 스파이로 연결은 2개의 고리가 오로지 1개의 원자를 공유함으로써 이루어지는 연결을 의미한다. 이때, 두 고리에 공유된 원자를 '스파이로 원자'라 하며, 한 화합물에 들어 있는 스파이로 원자의 수에 따라 이들을 각각 '모노스파이로-', '디스파이로-', '트리스파이로-' 화합물이라 한다.

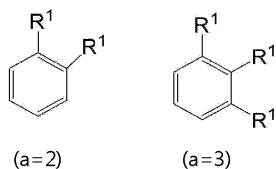
[0034] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕시카르보닐기의 경우 알콕시기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[0035] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁-C₂₀의 알킬기, C₁-C₂₀의 알콕시기, C₁-C₂₀의 알킬아민기, C₁-C₂₀의 알킬티오젠기, C₆-C₂₀의 아릴티오젠기, C₂-C₂₀의 알켄일기, C₂-C₂₀의 알킨일기, C₃-C₂₀의 시클로알킬기, C₆-C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기, C₈-C₂₀의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 플루오렌일기, 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.



[0037] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R¹은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R¹은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R¹은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, a가 4 내지 6의 정수인 경우 이와 유사한 방식으로 벤젠 고리의 탄소에 결합하며, 한편 벤젠 고리를 형성하는 탄소에 결합된 수소의 표시는 생략한다.



[0039] (a=2) (a=3)

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[0041] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(120)과 제 2전극(180) 사이에 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기물층을 구비한다. 이때, 제 1전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으며, 인버트형의 경우에는 제 1전극이 캐소드이고 제 2전극이 애노드일 수 있다.

[0042] 유기물층은 제 1전극(120) 상에 순차적으로 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함할 수 있다. 이때, 이들 층 중 적어도 하나가 생략되거나, 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층(151), 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0043] 또한, 미도시하였지만, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 제 1전극과 제 2전극 중 적어도 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 일면에 형성된 보호층 또는 광효율 개선층(Capping layer)을 더 포함할 수 있다.

[0044] 상기 유기물층에 적용되는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 또는 광효율 개선층의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 예컨대, 본 발명의 화합물은 발광층(150)으로 사용될 수 있을 것이다.

- [0045] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브(sub)-치환체의 조합에 대한 연구가 필요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T_1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.
- [0046] 이미 설명한 것과 같이, 일반적으로 유기전기 발광소자에 있어 정공수송층에서의 발광 문제를 해결하기 위해서는 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층이 형성하는 것이 바람직하며, 각각의 발광층(R, G, B)에 따른 서로 다른 발광보조층의 개발이 필요한 시점이다. 한편, 발광보조층의 경우 정공수송층 및 발광층(호스트)과의 상호관계를 파악해야하므로 유사한 코어를 사용하더라도 사용되는 유기물층이 달라지면 그 특징을 유추하기는 매우 어려울 것이다.
- [0047] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 인광호스트를 형성함으로써 각 유기물층 간의 에너지 레벨 및 T_1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자는 다양한 증착법(deposition)을 이용하여 제조될 수 있을 것이다. PVD나 CVD 등의 증착 방법을 사용하여 제조될 수 있는데, 예컨대, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(120)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(180)으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 또한, 정공수송층(140)과 발광층(150) 사이에 발광보조층(151)을 추가로 형성할 수 있다.
- [0049] 또한, 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 몰투몰 공정, 닥터 블레이딩 공정, 스크린 프린팅 공정, 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0051] WOLED(White Organic Light Emitting Device)는 고해상도 실현이 용이하고 공정성이 우수한 한편, 기존의 LCD의 칼라필터 기술을 이용하여 제조될 수 있는 이점이 있다. 주로 백라이트 장치로 사용되는 백색 유기발광소자에 대한 다양한 구조들이 제안되고 특허화되고 있다. 대표적으로, R(Red), G(Green), B(Blue) 발광부들을 상호평면적으로 병렬배치(side-by-side) 방식, R, G, B 발광층이 상하로 적층되는 적층(stacking) 방식이 있고, 청색(B) 유기발광층에 의한 전계발광과 이로부터의 광을 이용하여 무기형광체의 자발광(photo-luminescence)을 이용하는 색변환물질(color conversion material, CCM) 방식 등이 있는데, 본 발명은 이러한 WOLED에도 적용될 수 있을 것이다.
- [0052] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 다른 실시예는 상술한 본 발명의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치를 포함할 수 있다. 이때, 전자장치는 현재 또는 장래의 유무선 통신단말일 수 있으며, 휴대폰 등의 이동 통신 단말기, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 전자장치를 포함한다.
- [0054] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다.
- [0055] 본 발명의 일 측면에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

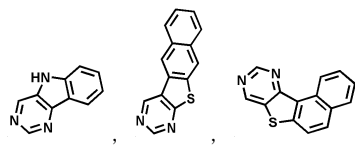
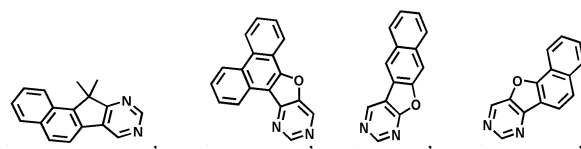
난트렌, 플루오렌, 트리페닐렌, 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 퀴나졸린, 티안트렌, 카바졸, 디벤조티오펜, 디벤조퓨란 등으로 더 치환될 수 있다.

[0063] Ar^2 및 Ar^3 은 서로 독립적으로 C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리기; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_1-C_{30} 의 알콕실기; 및 C_6-C_{30} 의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되고, Ar^2 와 Ar^3 이 서로 결합하여 이들이 결합된 C와 함께 스파이로(spiro) 화합물을 선택적으로 형성할 수 있다. 바람직하게는 Ar^2 및 Ar^3 은 서로 독립적으로 C_6-C_{30} 의 아릴기, C_1-C_{20} 의 알킬기, C_2-C_{20} 의 알켄일기, C_2-C_{20} 의 알킨일기 등일 수 있으며, 구체적으로 메틸기, 페닐기 등일 수 있으며, Ar^2 와 Ar^3 이 서로 결합하여 이들이 결합된 C와 함께 스파이로(spiro) 화합물을 형성할 수 있다.

[0064] R^a 및 R^b 는 서로 독립적으로, C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리기; C_1-C_{50} 의 알킬기; C_6-C_{60} 의 방향족 고리와 C_3-C_{60} 의 지방족 고리의 융합고리기; 및 C_2-C_{20} 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0065] L^1 및 L^a 는 서로 독립적으로 단일결합; C_6-C_{60} 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 2가 헤테로고리기; C_3-C_{60} 의 지방족고리와 C_6-C_{60} 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 C_1-C_{50} 의 2가의 지방족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택되며, 이들(단일결합 제외) 각각은 중수소; 할로젠; 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20} 의 알킬싸이오기; C_1-C_{20} 의 알콕실기; C_1-C_{20} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_6-C_{20} 의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기; 플루오렌일기; C_2-C_{20} 의 헤테로고리기; C_3-C_{20} 의 시클로알킬기; C_7-C_{20} 의 아릴알킬기; $-N(R^c)(R^d)$; 및 C_8-C_{20} 의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다. 바람직하게는, L^1 은 단일결합, C_6-C_{30} 의 아릴렌기, O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 2가 헤테로고리기 등일 수 있다. 구체적으로, L^1 은 페닐렌기, 이미다졸일렌기, 피리미딘일렌기, 트리아진일렌기, 퀴나졸린일렌기, 퀴녹살린일렌기, 피리도피리딘일렌기, 피리도인돌일렌기, 벤조퀴나졸린일렌기, 벤조티에노피리미딘일렌기, 벤조퓨로피리

미딘일렌기, 디벤조퓨란일렌기, 디벤조퀴나졸린일렌기,



등일 수 있으며, 이들 각각은 페닐, 나프틸, 피리딘, 페난트렌, 디벤조티오펜 등으로 더 치환될 수 있다.

[0066] R^c 및 R^d 는 서로 독립적으로, C_6-C_{60} 의 아릴기; 플루오렌일기; 및 O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

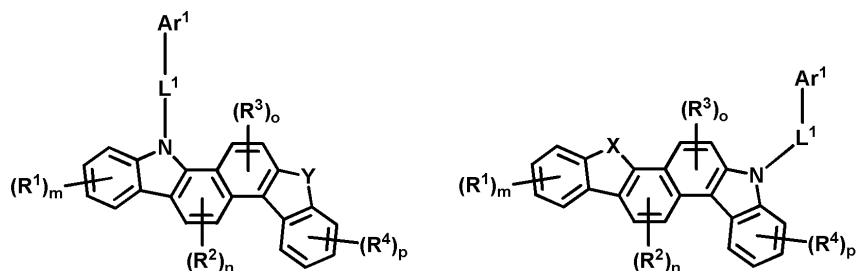
[0067] 여기서, 상기 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕실기 및 아릴옥시기 각각은 중수소; 할로젠; C_1-C_{20} 의 알킬기 또는 C_6-C_{20} 의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20} 의 알킬싸이오기; C_1-C_{20} 의 알콕실기; C_1-C_{20} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_6-C_{20} 의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20} 의 헤테

로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0068] 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 및 1-2 중 하나로 표시될 수 있다. 하기 화학식 1-1은 X가 N-L¹-Ar¹이고, Y가 S, O 및 C(Ar²)(Ar³)로 이루어진 군에서 선택되는 경우이며, 하기 화학식 1-2는 X가 S, O 및 C(Ar²)(Ar³)로 이루어진 군에서 선택되고, Y가 N-L¹-Ar¹인 경우를 나타낸 것이다.

[0069] <화학식 1-1>

<화학식 1-2>



[0070]

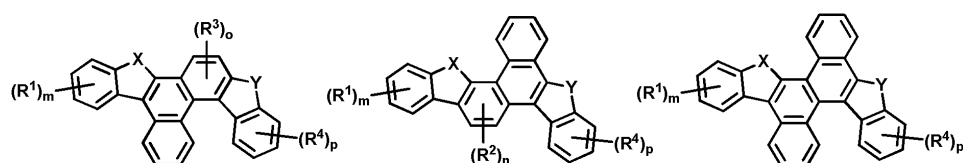
[0071] 상기 화학식 1-1 및 1-2에서, X, Y, R¹ 내지 R⁴, Ar¹, L¹, m, n, o 및 p 는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

[0072] 또한, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 4 중 하나로 표시될 수 있다. 하기 화학식 2는 이웃한 R²끼리 서로 결합하여 벤젠고리를 형성한 경우이며, 하기 화학식 3은 이웃한 R³끼리 서로 결합하여 벤젠고리를 형성한 경우이고, 하기 화학식 4는 이웃한 R²끼리 및 이웃한 R³끼리 각각 서로 결합하여 벤젠고리를 형성한 경우를 나타낸 것이다.

[0073] <화학식 2>

<화학식 3>

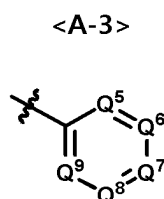
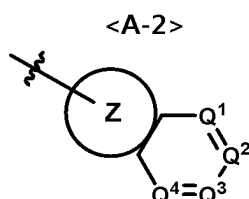
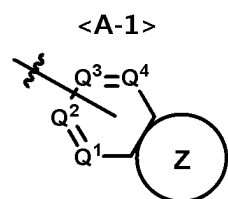
<화학식 4>



[0074]

[0075] 상기 화학식 2 내지 4에서, X, Y, R¹ 내지 R⁴, m, n, o 및 p는 제 1항에서 정의된 것과 동일하다.

[0076] 상기 화학식 1의 Ar¹은 하기 A-1 내지 A-3 중 하나로 표시될 수 있다.



[0077]

[0078] 상기 A-1에서, Q¹ 내지 Q⁴는 서로 독립적으로 N, C(R^e), 및 상기 화학식 1, 1-1 및 1-2의 L¹과 결합하는 탄소(C)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 여기서, Q¹ 내지 Q⁴ 중 하나는 상기 화학식 1, 1-1 및 1-2의 L¹과 결합하는 탄소(C)이다.

[0079] 상기 A-2에서, Q¹ 내지 Q⁴는 서로 독립적으로 N, 또는 C(R^e)일 수 있으며, 상기 A-3에서, Q⁵ 내지 Q⁹는 서로 독립적으로 N, 또는 C(R^e)일 수 있다.

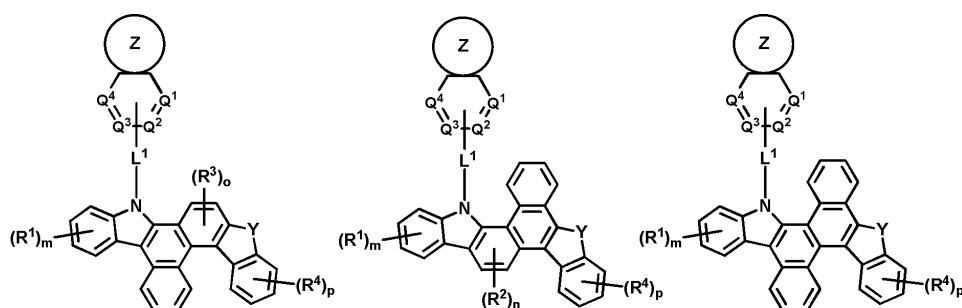
[0080] 상기 A-1 및 A-2에서, Q¹ 내지 Q⁴ 중 적어도 하나는 N일 수 있으며, 상기 A-3에서, Q⁵ 내지 Q⁹ 중 적어도 하나는 N일 수 있다.

[0081] 상기 A-1 내지 A-3에서, R^e 는 수소; 중수소; 할로젠; C_1-C_{20} 의 알킬기 또는 C_6-C_{20} 의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 케르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20} 의 알킬싸이오기; C_1-C_{20} 의 알콕실기; C_1-C_{20} 의 알킬기; C_2-C_{20} 의 알켄일기; C_2-C_{20} 의 알킨일기; C_6-C_{20} 의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20} 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20} 의 헤테로고리기; C_3-C_{20} 의 시클로알킬기; C_7-C_{20} 의 아릴알킬기; 및 C_8-C_{20} 의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

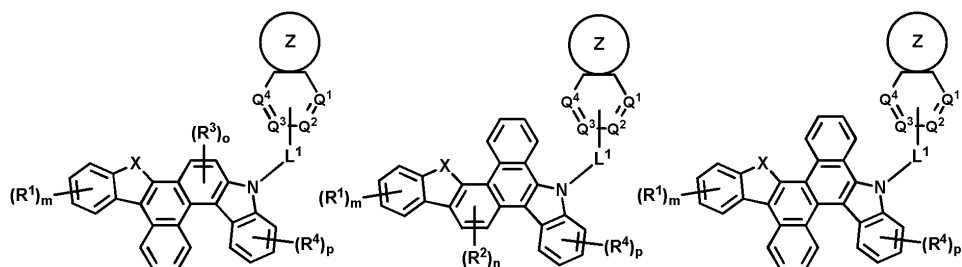
[0082] 상기 A-1 및 A-2에서, Z환은 C_6-C_{60} 의 단일환 또는 다환의 방향족고리; 또는 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60} 의 헤테로고리기;일 수 있다.

[0083] 또한, 상기 화학식 1은 하기 화학식 5 내지 10 중 하나로 표시될 수 있다. 하기 화학식 5 내지 7은 X의 Ar^1 이 상기 A-1이고, 이웃한 R^2 끼리 및/또는 이웃한 R^3 끼리 서로 결합하여 벤젠고리를 형성한 경우이고, 하기 화학식 8 내지 10은 Y의 Ar^1 이 상기 A-1이고, 이웃한 R^2 끼리 및/또는 이웃한 R^3 끼리 서로 결합하여 벤젠고리를 형성한 경우를 나타낸 것이다.

[0084] <화학식 5> <화학식 6> <화학식 7>

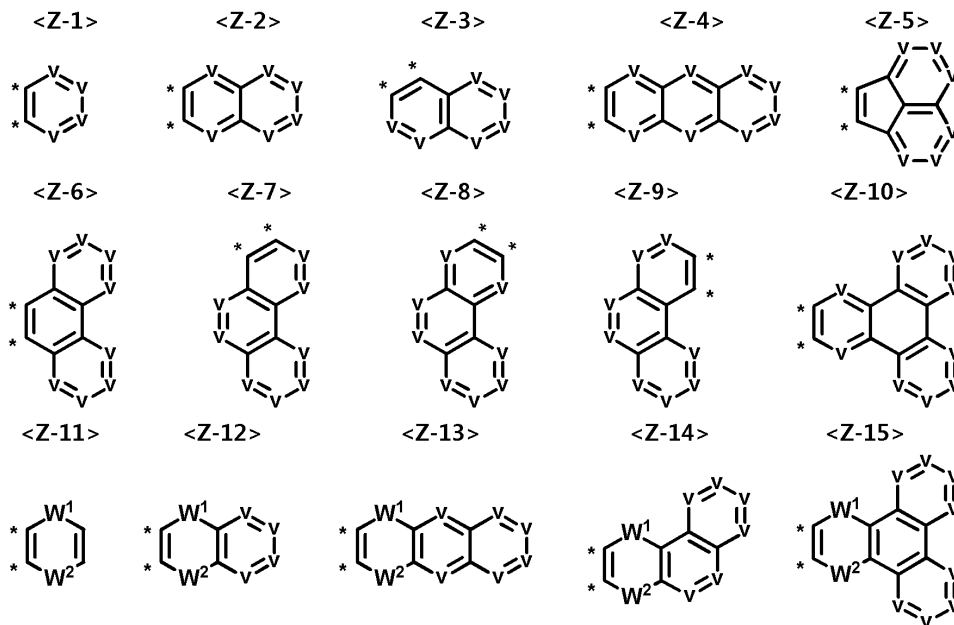


[0085] <화학식 8> <화학식 9> <화학식 10>



[0087] 상기 화학식 5 내지 10에서, X, Y, R^1 내지 R^4 , m, n, o 및 p는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하며, Z환, Q^1 내지 Q^4 는 상기 A-1에서 정의된 것과 동일하다.

[0089] 구체적으로, 상기 Z환은 하기 그룹 중 하나일 수 있다.



[0090]

[0091] 상기 그룹에서, 표시 *은 Z환과 상기 A-1 및 A-2의 Q¹ 내지 Q⁴를 포함하는 고리가 결합하여 융합고리를 형성하는 결합 부분을 표시한다.

[0092] 상기 그룹이 상기 A-1의 Z환인 경우, V는 서로 독립적으로 N 또는 C(R^e)일 수 있다.

[0093] 상기 그룹이 상기 A-2의 Z환인 경우, V는 서로 독립적으로 N, C(R^e), 및 상기 화학식 1, 1-1 및 1-2의 L¹과 결합하는 탄소(C)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 여기서, V 중 하나는 상기 화학식 1, 1-1 및 1-2의 L¹과 결합하는 탄소(C)이다.

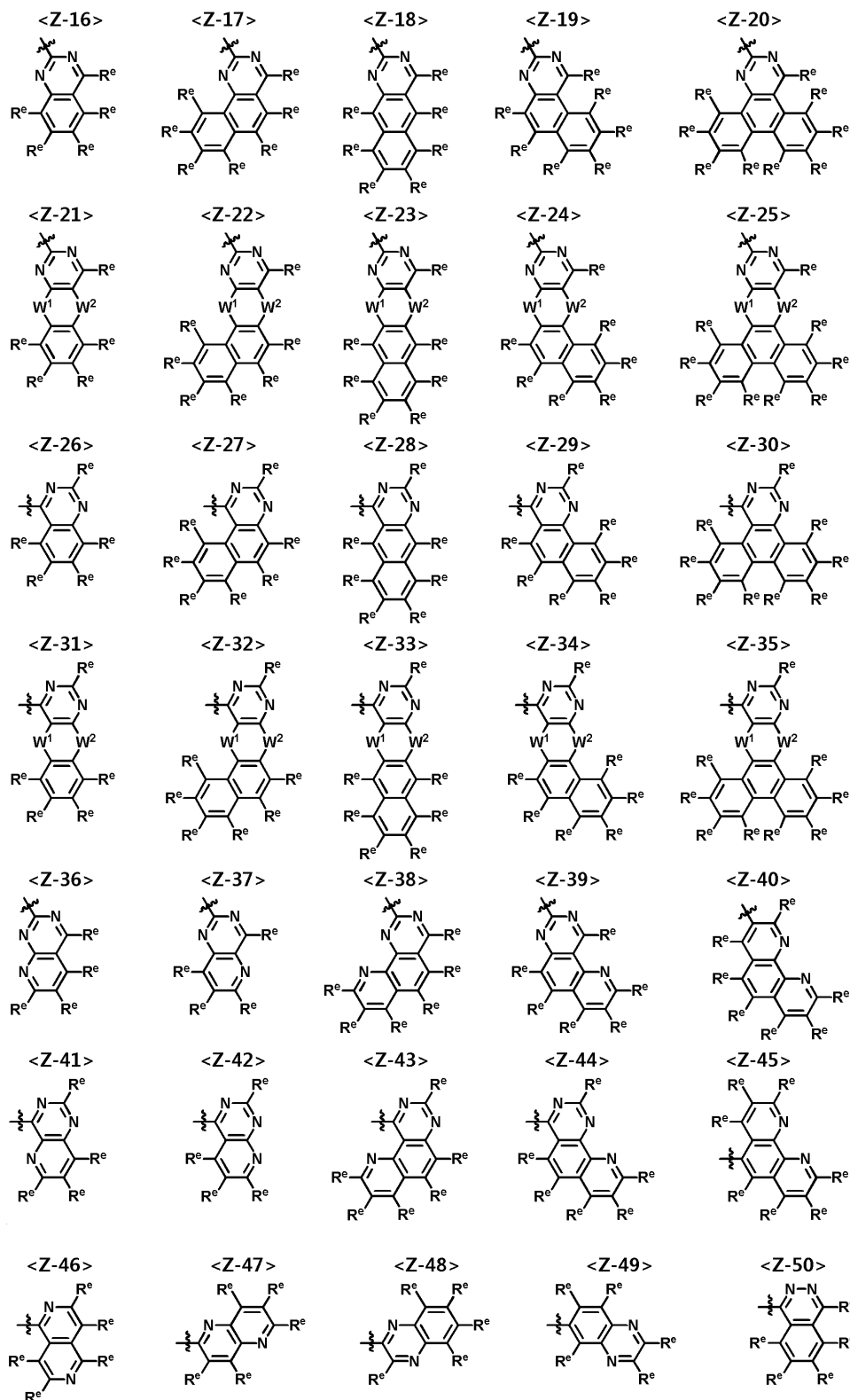
[0094] 상기 R^e는 상기 A-1 및 A-2에서 정의된 것과 동일하다.

[0095] W¹ 및 W²는 서로 독립적으로 단일결합, N-L²-Ar⁴, S, O, 및 C(Ar⁵)(Ar⁶)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0096] L²는 단일결합; C₆-C₆₀의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 2가 헤테로고리기; C₃-C₆₀의 지방족고리와 C₆-C₆₀의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 C₁-C₅₀의 2가의 지방족 탄화수소기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0097] Ar⁴ 내지 Ar⁶은 서로 독립적으로, 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리기; C₃-C₆₀의 지방족고리와 C₆-C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁-C₅₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₁-C₃₀의 알콕실기; 및 C₆-C₃₀의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, Ar⁵와 Ar⁶이 서로 결합하여 이들이 결합된 C와 함께 스피로(spiro) 화합물을 선택적으로 더 형성할 수 있다.

[0098] 또한 구체적으로, 상기 Q^1 내지 Q^4 중 적어도 하나가 N인 구조는 하기 그룹 중 하나일 수 있다.

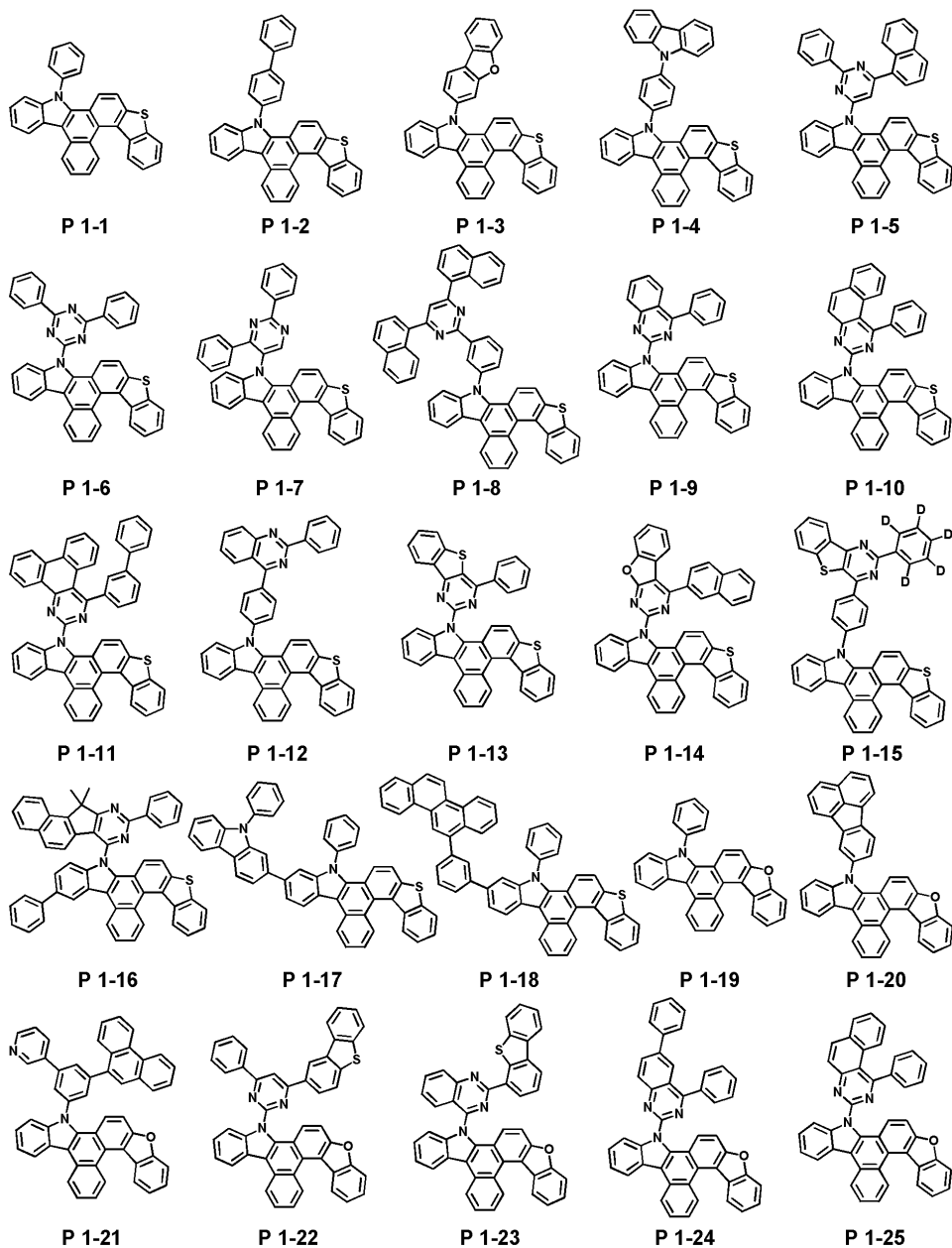


[0099]

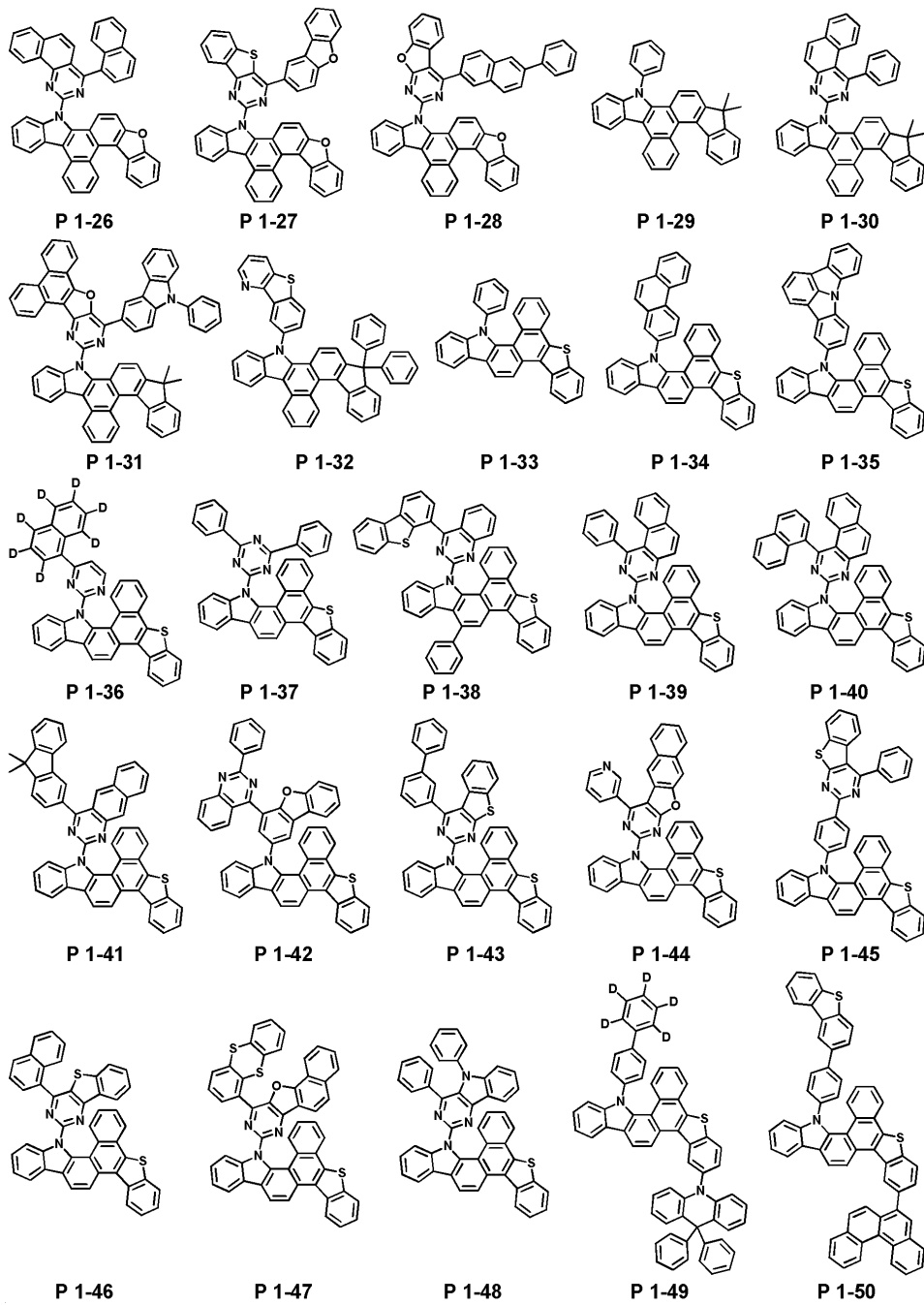
[0100]

[0101] 상기 그룹에서, 상기 R^e 는 상기 A-1 및 A-2에서 정의된 것과 동일하며, 상기 W^1 및 W^2 는 상기 Z환에서 정의된 것과 동일하다.

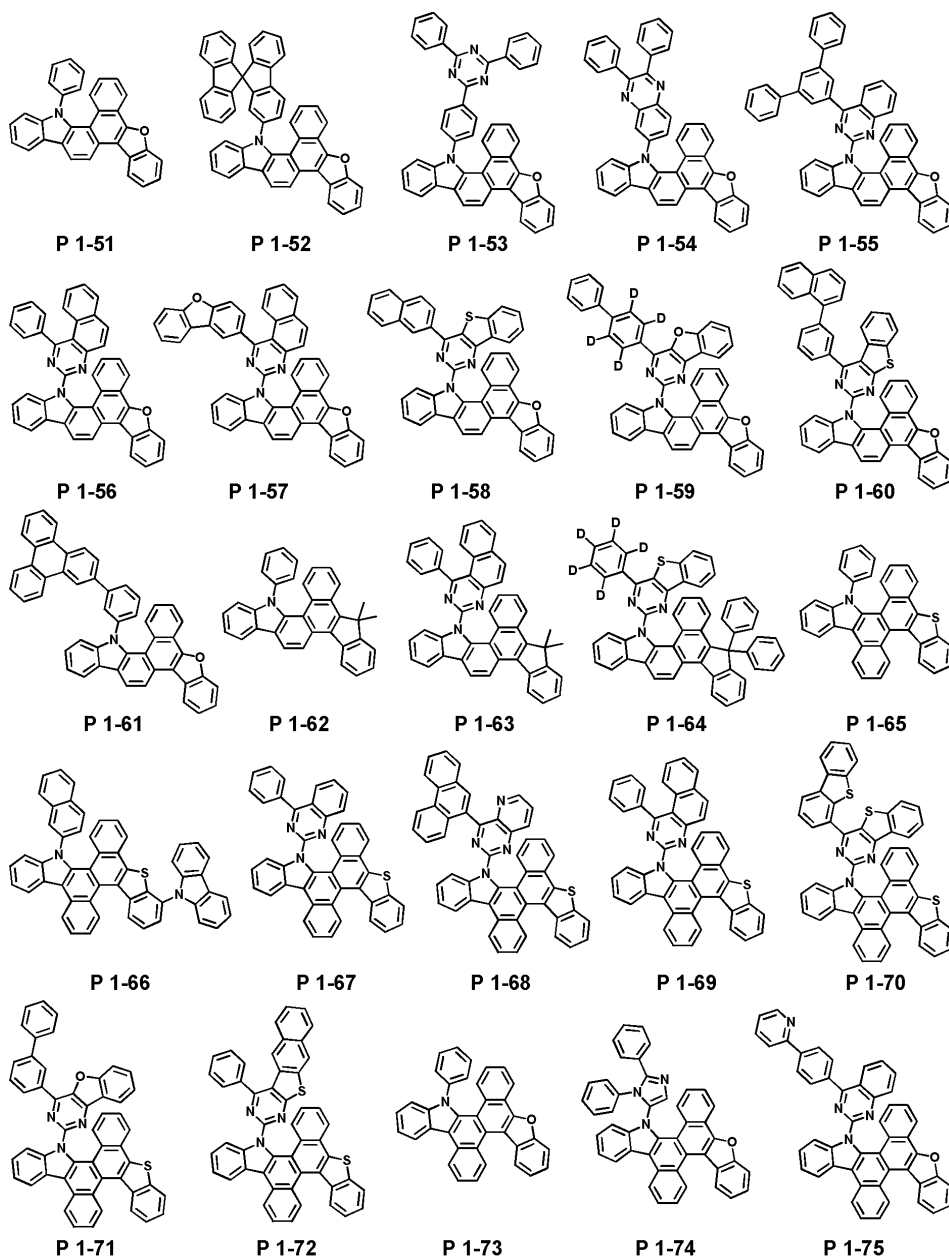
[0102] 또한, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 하나일 수 있다.



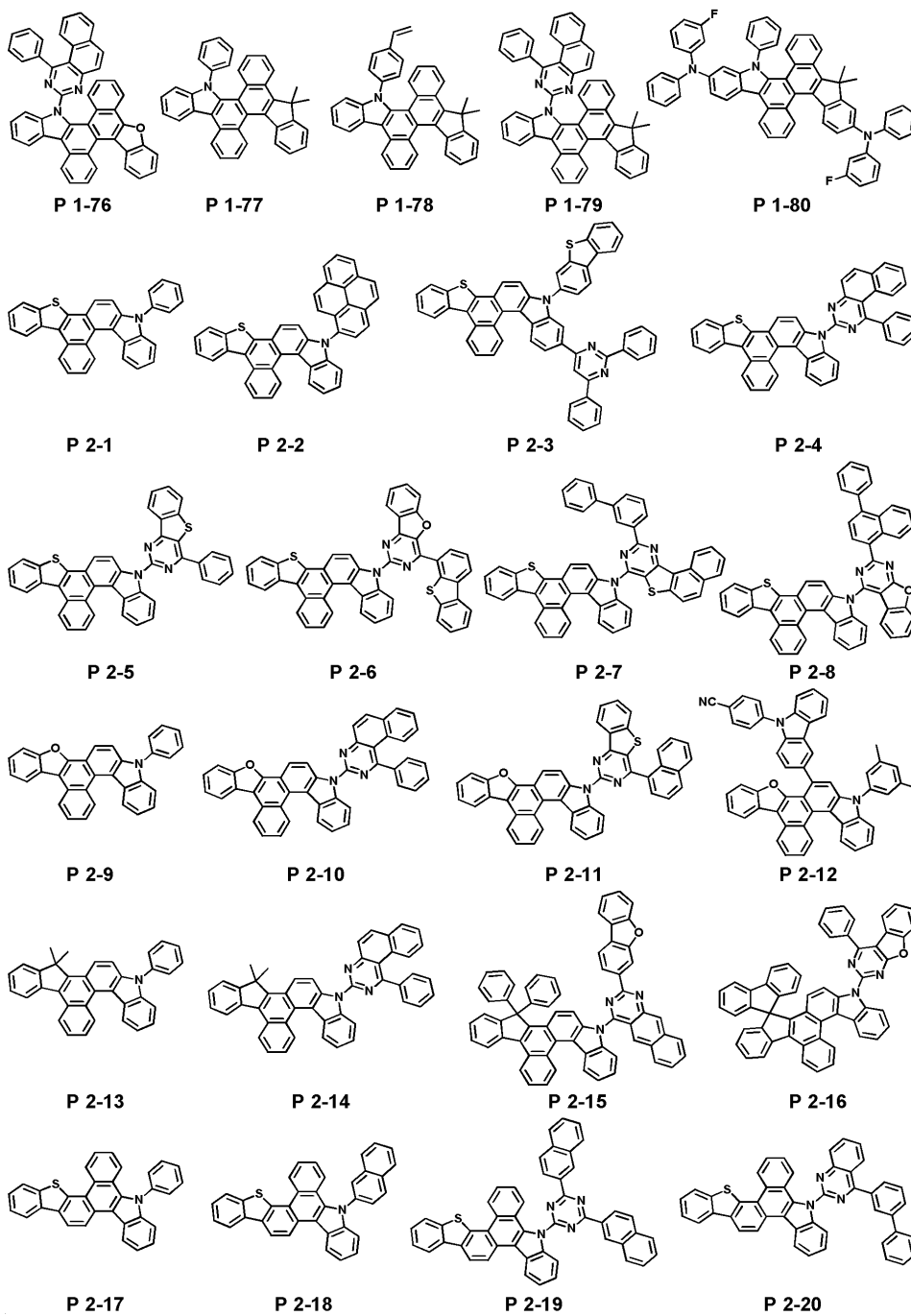
[0103]



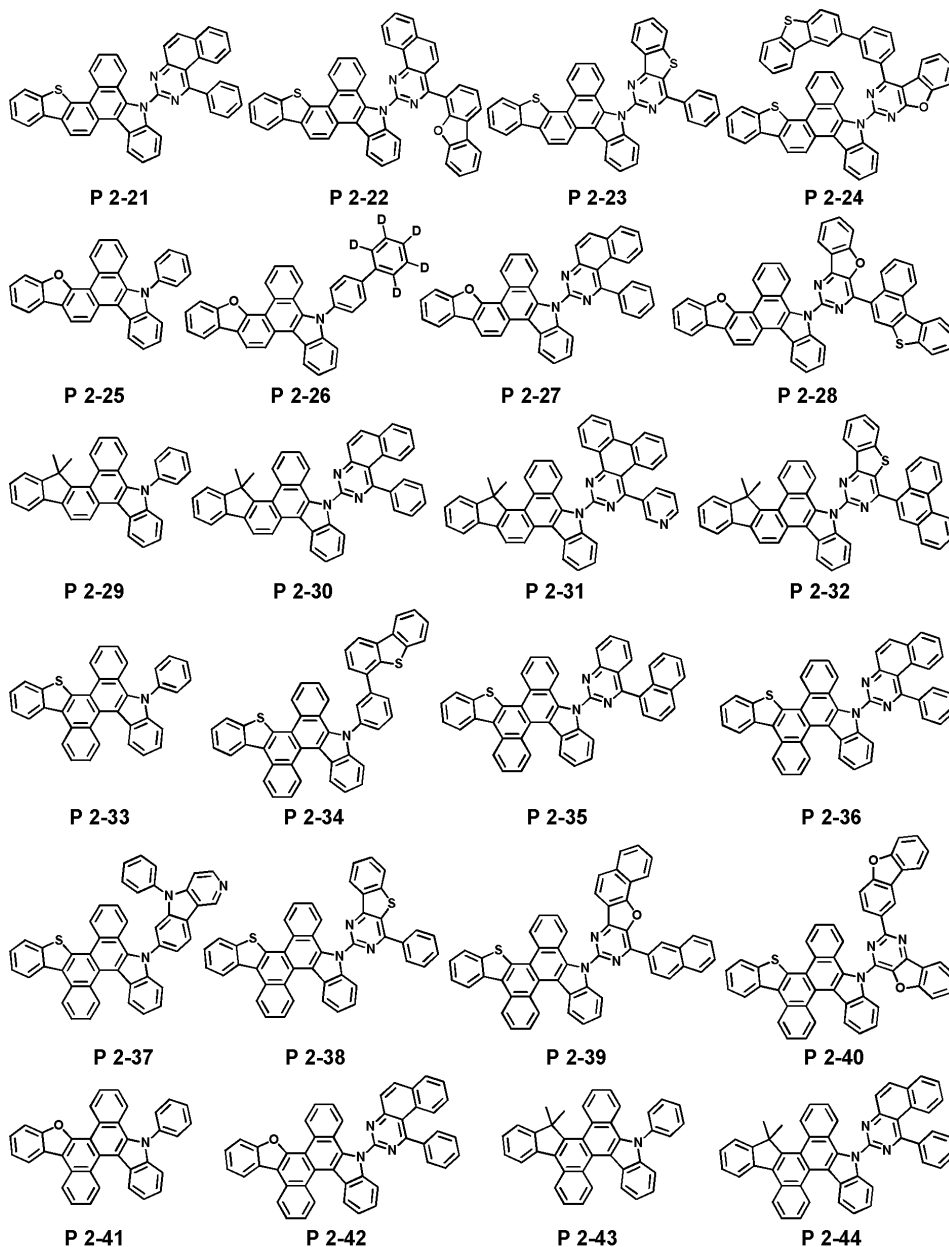
[0104]



[0105]



[0106]



[0107]

[0108]

본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 제 1전극, 제 2전극, 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0109]

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층 및 발광층 중 적어도 하나이며, 이러한 유기물층에는 상기 화합물 중 적어도 하나가 포함될 수 있다. 즉, 상기 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 또는 2종 이상의 화합물이 포함될 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층의 호스트 재료, 특히 녹색 인광호스트 또는 적색 인광호스트 재료로 사용될 수 있다.

[0110]

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

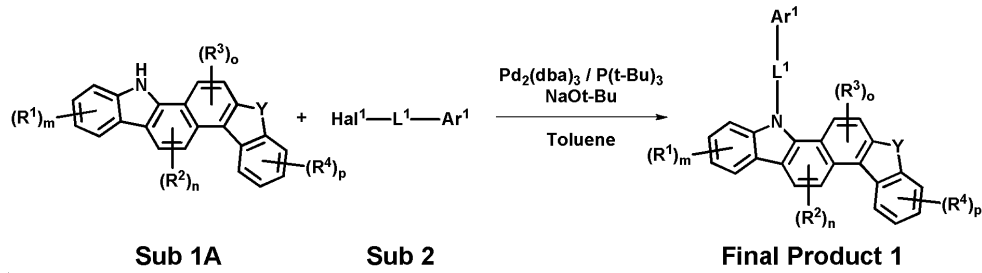
[0111]

합성예

[0112]

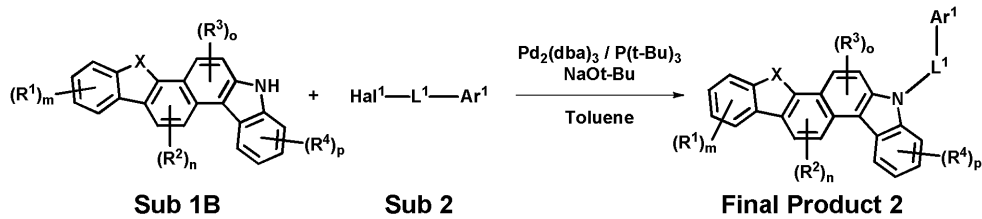
예시적으로 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물(Final Products)은 하기 반응식 1 또는 2와 같이 Sub 1A 또는 1B를 Sub 2와 반응시켜 제조되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0113] <반응식 1>



[0114]

[0115] <반응식 2>

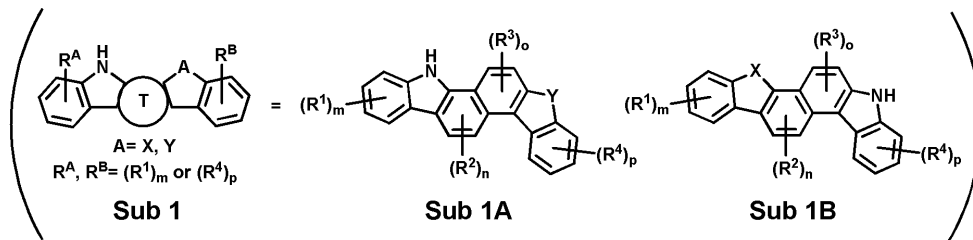


[0116]

[0117] 상기 반응식 1 및 2에서, Hal¹은 Br 또는 Cl이며, X, Y, L¹, Ar¹, R¹ 내지 R⁴, m, n, o 및 p 는 상기 화학식 1에
서 정의된 것과 동일하다.

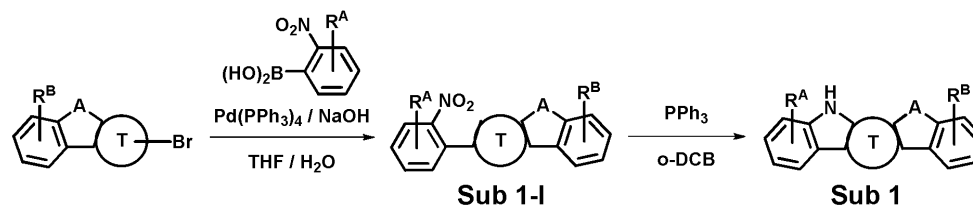
[0118] I. Sub 1의 합성

[0119] 상기 반응식 1 및 2의 Sub 1A 및 1B는 하기 반응식 3 또는 4의 반응경로에 의해 합성될 수 있으나, 이에 한정되
는 것은 아니다.



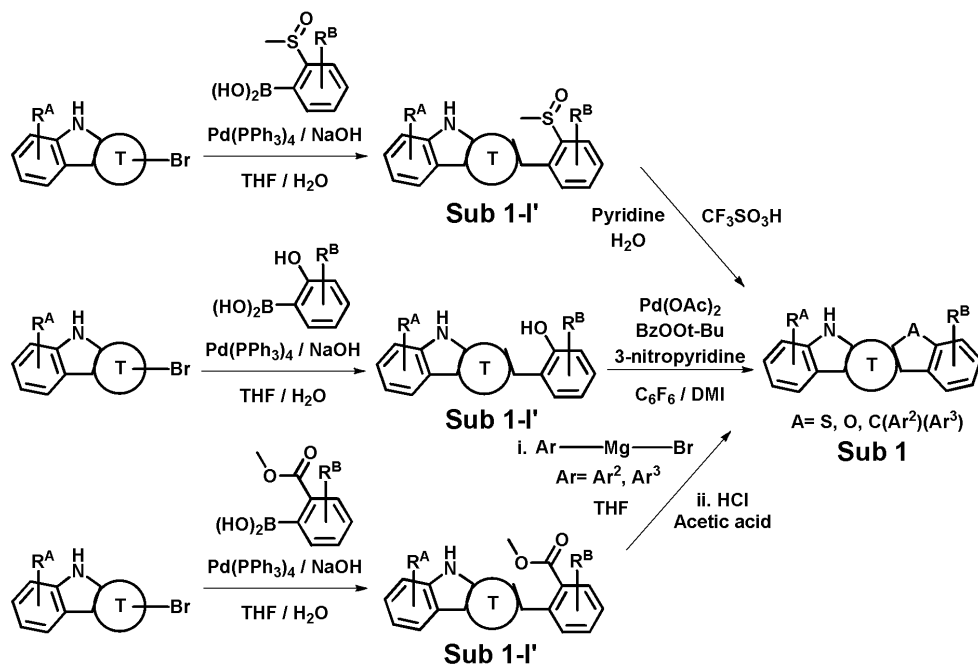
[0120]

[0121] <반응식 3>



[0122]

[0123] <반응식 4>

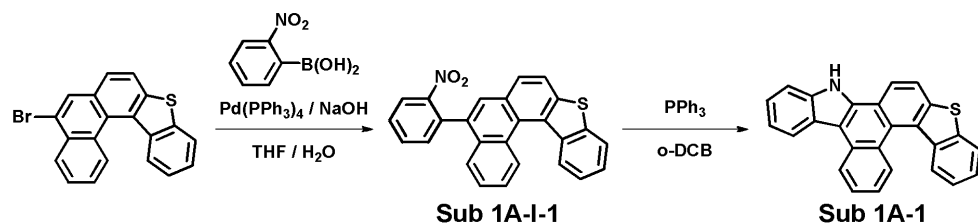


[0124]

[0125] Sub 1에 속하는 구체적인 화합물의 합성에는 다음과 같다.

[0126] 1. Sub 1A-1 합성예

[0127] <반응식 5>



[0128]

[0129] (1) Sub 1A-I-1 합성

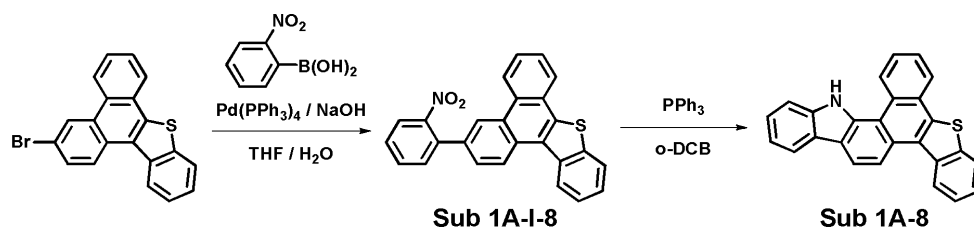
[0130] 출발물질인 5-bromobenzo[b]phenanthro[4,3-d]thiophene (38.33 g, 105.51 mmol)를 둥근바닥플라스크에 THF (350ml)로 녹인 후에, (2-nitrophenyl)boronic acid (17.61 g, 105.51 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.88 g, 4.22 mmol), NaOH (12.66 g, 316.54 mmol), 물 (175ml)을 첨가하고 80℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 35.51 g (수율: 83%)을 얻었다.

[0131] (2) Sub 1A-1 합성

[0132] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-I-1 (35.51 g, 87.58 mmol)를 둥근바닥플라스크에 o-dichlorobenzene (765ml)으로 녹인 후에, triphenylphosphine (57.43 g, 218.94 mmol)을 첨가하고 200℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 증류를 통해 o-dichlorobenzene을 제거하고 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 20.28 g (수율: 62%)를 얻었다.

[0133] 2. Sub 1A-8 합성예

[0134] <반응식 6>



[0135]

[0136] (1) Sub 1A-I-8 합성

[0137] 출발물질인 3-bromobenzo[b]phenanthro[9,10-d]thiophene (37.01 g, 101.88 mmol)에 (2-nitrophenyl)boronic acid (17.01 g, 101.88 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.71 g, 4.08 mmol), NaOH (12.23 g, 305.64 mmol), THF (340ml), 물 (170ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-I-1 합성법을 사용하여 생성물 33.05 g (수율: 80%)을 얻었다.

[0138]

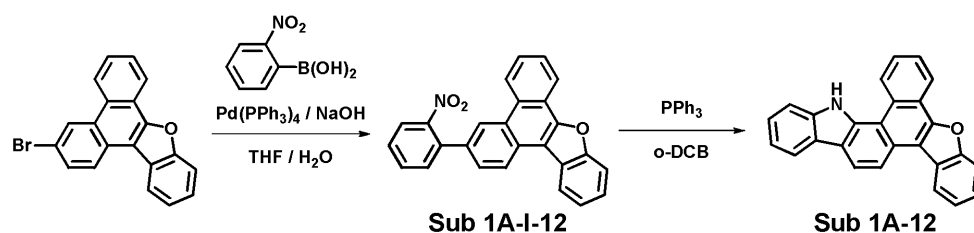
(2) Sub 1A-8 합성

[0139] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-I-8 (33.05 g, 81.51 mmol)에 triphenylphosphine (53.45 g, 203.78 mmol), o-dichlorobenzene (710ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-1 합성법을 사용하여 생성물 19.79 g (수율: 65%)를 얻었다.

[0140]

3. Sub 1A-12 합성예

[0141] <반응식 7>



[0142]

[0143] (1) Sub 1A-I-12 합성

[0144] 출발물질인 3-bromophenanthro[9,10-b]benzofuran (37.69 g, 108.55 mmol)에 (2-nitrophenyl)boronic acid (18.12 g, 108.55 mmol), Pd(PPh₃)₄ (5.02 g, 4.34 mmol), NaOH (13.03 g, 325.66 mmol), THF (360ml), 물 (180ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-I-1 합성법을 사용하여 생성물 33.82 g (수율: 80%)을 얻었다.

[0145]

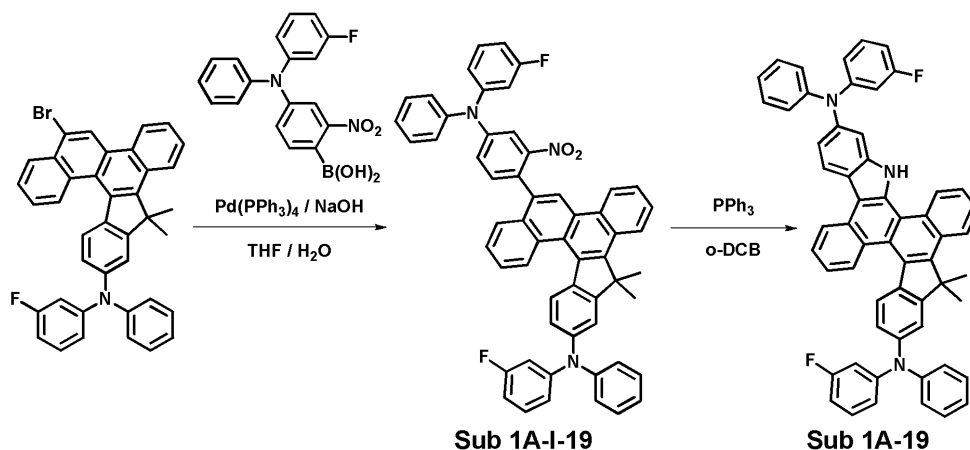
(2) Sub 1A-12 합성

[0146] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-I-12 (33.82 g, 83.41 mmol)에 triphenylphosphine (54.69 g, 208.52 mmol), o-dichlorobenzene (730ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-1 합성법을 사용하여 생성물 19.08 g (수율: 64%)를 얻었다.

[0147]

4. Sub 1A-19 합성예

[0148] <반응식 8>



[0149]

[0150] (1) Sub 1A-I-19 합성

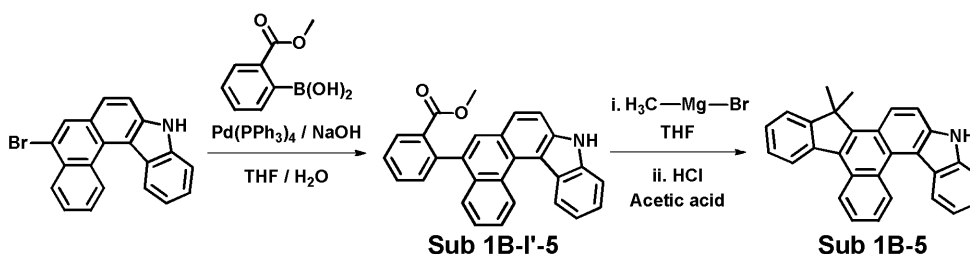
[0151] 출발물질인 5-bromo-N-(3-fluorophenyl)-11,11-dimethyl-N-phenyl-11H-indeno[1,2-g]chrysen-13-amine (32.84 g, 53.97 mmol)에 4-((3-fluorophenyl)(phenylamino)-2-nitrophenyl)boronic acid (19.00 g, 53.97 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.49 g, 2.16 mmol), NaOH (6.48 g, 161.90 mmol), THF (180ml), 물 (90ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-I-1 합성법을 사용하여 생성물 30.68 g (수율: 68%)을 얻었다.

[0152] (2) Sub 1A-19 합성

[0153] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-I-19 (30.68 g, 36.70 mmol)에 triphenylphosphine (24.07 g, 91.75 mmol), o-dichlorobenzene (320ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-1 합성법을 사용하여 생성물 15.05 g (수율: 51%)를 얻었다.

[0154] 5. Sub 1B-5 합성예

[0155] <반응식 9>



[0156]

[0157] (1) Sub 1B-I'-5 합성

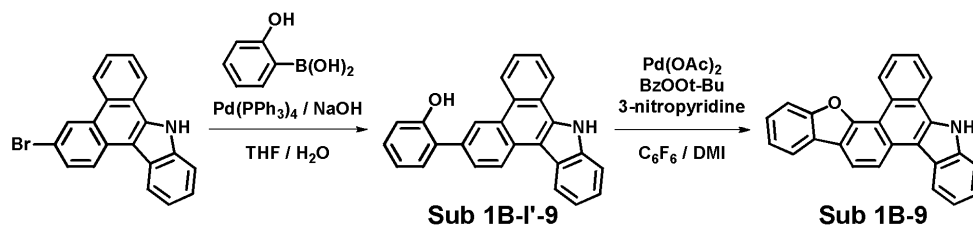
[0158] 출발물질인 5-bromo-9H-naphtho[2,1-c]carbazole (28.45 g, 82.17 mmol)에 2-(methoxycarbonyl)phenylboronic acid (14.79 g, 82.17 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.80 g, 3.29 mmol), NaOH (9.86 g, 246.52 mmol), THF (280ml), 물 (140ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-I-1 합성법을 사용하여 생성물 24.41 g (수율: 74%)을 얻었다.

[0159] (2) Sub 1B-5 합성

[0160] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1B-I'-5 (24.41 g, 60.80 mmol)를 둥근바닥플라스크에 THF(305ml)로 녹인 후에, methylmagnesium bromide 1.0M in THF (243.2ml, 243.21 mmol)을 천천히 적가시킨 후, 상온에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 diethyl ether와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 중간 생성물을 얻었다. 이 중간 생성물을 acetic acid 용액 (250ml)에 녹이고 HCl (5ml)를 첨가한 뒤 환류시켰다. 반응이 완료되면 물을 넣고 교반시킨 후 생성된 고체를 감압여과하여 물과 메탄올로 세척하여 백색 분말로서 생성물 17.72 g (수율: 76% over two steps)를 얻었다.

[0161] 6. Sub 1B-9 합성예

[0162] <반응식 10>



[0163]

[0164] (1) Sub 1B-I'-9 합성

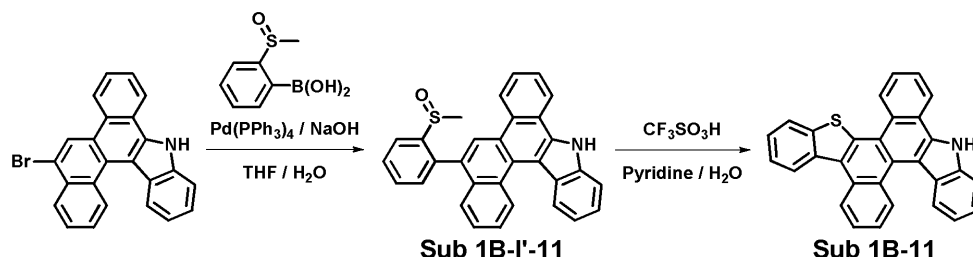
[0165] 출발물질인 3-bromo-9H-dibenzo[a,c]carbazole (52.94 g, 152.91 mmol)에 (2-hydroxyphenyl)boronic acid (21.09 g, 152.91 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.07 g, 6.12 mmol), NaOH (18.35 g, 458.73 mmol), THF (510ml), 물 (255ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-I-1 합성법을 사용하여 생성물 36.27 g (수율: 66%)을 얻었다.

[0166] (2) Sub 1B-9 합성

[0167] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1B-I'-9 (36.27 g, 100.91 mmol)를 둥근바닥플라스크에 Pd(OAc)₂ (2.27 g, 10.09 mmol), 3-nitropyridine (1.25 g, 10.09 mmol)과 함께 넣고 C₆F₆ (150ml), DMI (100ml)로 녹인 후, *tert*-butyl peroxybenzoate (39.20 g, 201.83 mmol)를 첨가하고 90℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 16.95 g (수율: 47%)을 얻었다.

[0168] 7. Sub 1B-11 합성예

[0169] <반응식 11>



[0170]

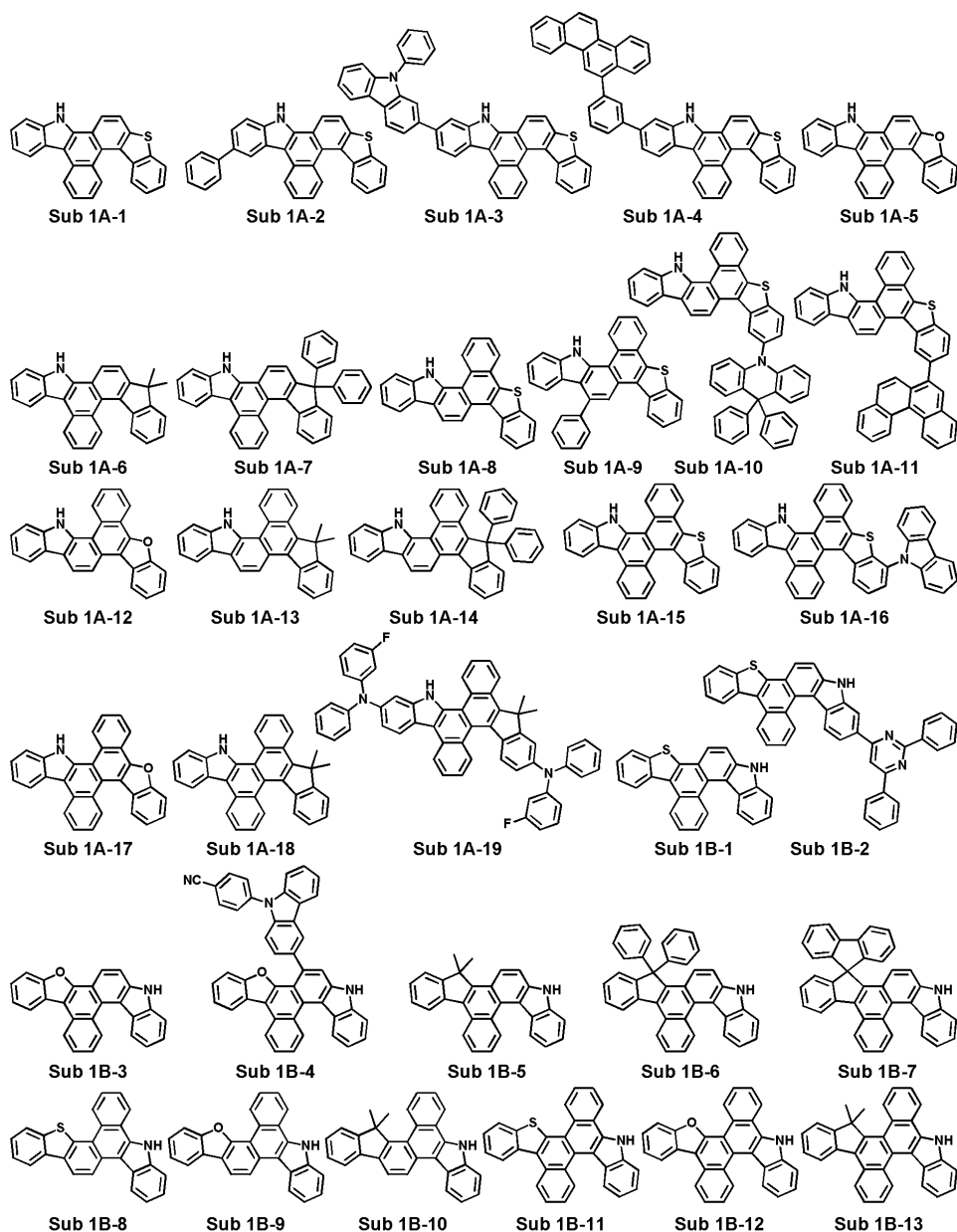
[0171] (1) Sub 1B-I'-11 합성

[0172] 출발물질인 5-bromo-11H-benzo[a]naphtho[2,1-c]carbazole (40.78 g, 102.91 mmol)에 (2-(methylsulfinyl)phenyl)boronic acid (18.94 g, 102.91 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.76 g, 4.12 mmol), NaOH (12.35 g, 308.72 mmol), THF (340ml), 물 (170ml)을 첨가하고 상기 Sub 1A-I-1 합성법을 사용하여 생성물 24.38 g (수율: 52%)을 얻었다.

[0173] (2) Sub 1B-11 합성

[0174] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1B-I'-11 (24.38 g, 53.52 mmol)를 둥근바닥플라스크에 triflic acid (71 ml, 802.73 mmol)와 함께 넣고 상온에서 24시간 동안 교반시킨 뒤, pyridine 수용액 (940ml, pyridine : H₂O = 1 : 5)을 천천히 적가하고 30분 동안 환류 교반시켰다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 14.28 g (수율: 63%)을 얻었다.

[0175] Sub 1에 속하는 화합물은 아래와 같은 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표 1은 Sub 1에 속하는 일부 화합물의 FD-MS(Field Desorption-Mass Spectrometry) 값을 나타낸 것이다.



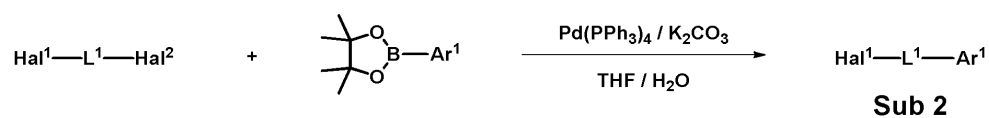
[표 1]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 1A-1	m/z=373.09(C ₂₆ H ₁₅ NS=373.47)	Sub 1A-8	m/z=373.09(C ₂₆ H ₁₅ NS=373.47)
Sub 1A-12	m/z=357.12(C ₂₆ H ₁₅ NO=357.40)	Sub 1A-19	m/z=803.31(C ₅₇ H ₃₉ F ₂ N ₃ =803.94)
Sub 1B-5	m/z=383.17(C ₂₉ H ₂₁ N=383.48)	Sub 1B-9	m/z=357.12(C ₂₆ H ₁₅ NO=357.40)
Sub 1B-11	m/z=423.11(C ₃₀ H ₁₇ NS=423.53)		

II. Sub 2의 합성

상기 반응식 1 및 2의 Sub 2는 하기 반응식 12의 반응경로에 의해 합성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<반응식 12>

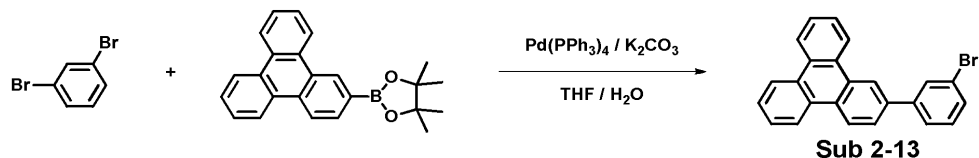


[0183] 상기 반응식 12에서, Hal¹ 및 Hal²는 Br 또는 Cl이다.

[0184] Sub 2에 속하는 구체적 화합물의 합성에는 다음과 같다.

[0185] 1. Sub 2-13 합성예

[0186] <반응식 13>

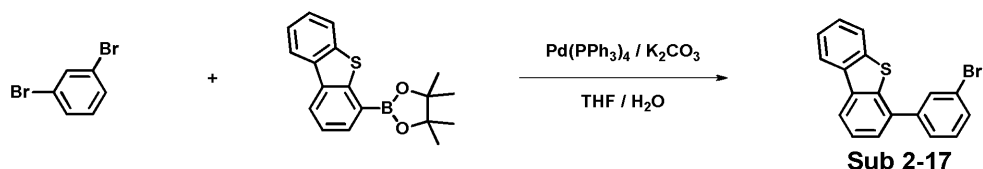


[0187]

[0188] 출발물질인 1,3-dibromobenzene (20.17 g, 85.50 mmol)을 둥근바닥플라스크에 THF (300ml)로 녹인 후에, 4,4,5,5-tetramethyl-2-(triphenyl-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane (33.32 g, 94.05 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.95 g, 3.42 mmol), K₂CO₃ (35.45 g, 256.51 mmol), 물 (150ml)을 첨가하고 90℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 20.65 g (수율: 63%)를 얻었다.

[0189] 2. Sub 2-17 합성예

[0190] <반응식 14>

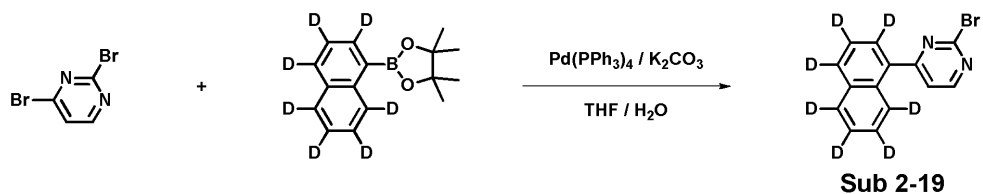


[0191]

[0192] 출발물질인 1,3-dibromobenzene (18.92 g, 80.20 mmol)에 2-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (27.37 g, 88.22 mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.71 g, 3.21 mmol), K₂CO₃ (33.25 g, 240.61 mmol), THF (280ml), 물 (140ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-13 합성법을 사용하여 생성물 19.32 g (수율: 71%)를 얻었다.

[0193] 3. Sub 2-19 합성예

[0194] <반응식 15>

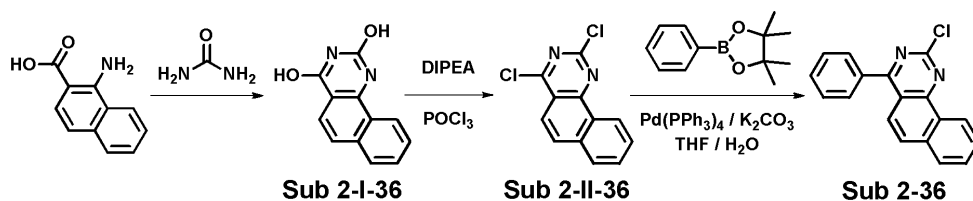


[0195]

[0196] 출발물질인 2,4-dibromopyrimidine (24.46 g, 102.82 mmol)에 4,4,5,5-tetramethyl-2-(naphthalen-1-yl-d7)-1,3,2-dioxaborolane (29.54 g, 113.11 mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.75 g, 4.11 mmol), K₂CO₃ (42.63 g, 308.47 mmol), THF (360ml), 물 (180ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-13 합성법을 사용하여 생성물 18.03 g (수율: 60%)를 얻었다.

[0197] 4. Sub 2-36 합성예

[0198] <반응식 16>



[0199]

[0200] (1) Sub 2-I-36 합성

[0201]

출발물질인 1-amino-2-naphthoic acid (75.11 g, 401.25 mmol)를 둥근바닥플라스크에 urea (168.69 g, 2808.75 mmol)와 함께 넣고 160℃에서 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 후, 100℃까지 냉각시키고 물 (200ml)을 첨가하여 1시간 동안 교반시켰다. 반응이 완료되면 생성된 고체를 감압여과하고 물로 세척 후 건조하여 생성물 63.86 g (수율: 75%)를 얻었다.

[0202]

(2) Sub 2-II-36 합성

[0203]

상기 합성에서 얻어진 Sub 2-I-36 (63.86 g, 300.94 mmol)을 둥근바닥플라스크에 POCl₃ (200ml)를 상온에서 녹인 후에, *N,N*-Diisopropylethylamine (97.23 g, 752.36 mmol)을 천천히 적가시킨 후, 90℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 농축한 후 얼음물 (500ml)을 넣고 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 생성된 고체를 감압여과하고 건조하여 생성물 67.47 g (수율: 90%)를 얻었다.

[0204]

(2) Sub 2-36 합성

[0205]

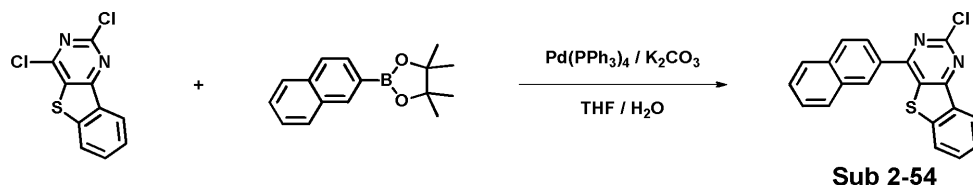
상기 합성에서 얻어진 Sub 2-II-36 (67.47 g, 270.86 mmol)에 4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane (60.80 g, 297.94 mmol), Pd(PPh₃)₄ (12.52 g, 10.83 mmol), K₂CO₃ (112.30 g, 812.57 mmol), THF (950ml), 물 (475ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-13 합성법을 사용하여 생성물 44.89 g (수율: 57%)를 얻었다.

[0206]

5. Sub 2-54 합성예

[0207]

<반응식 17>



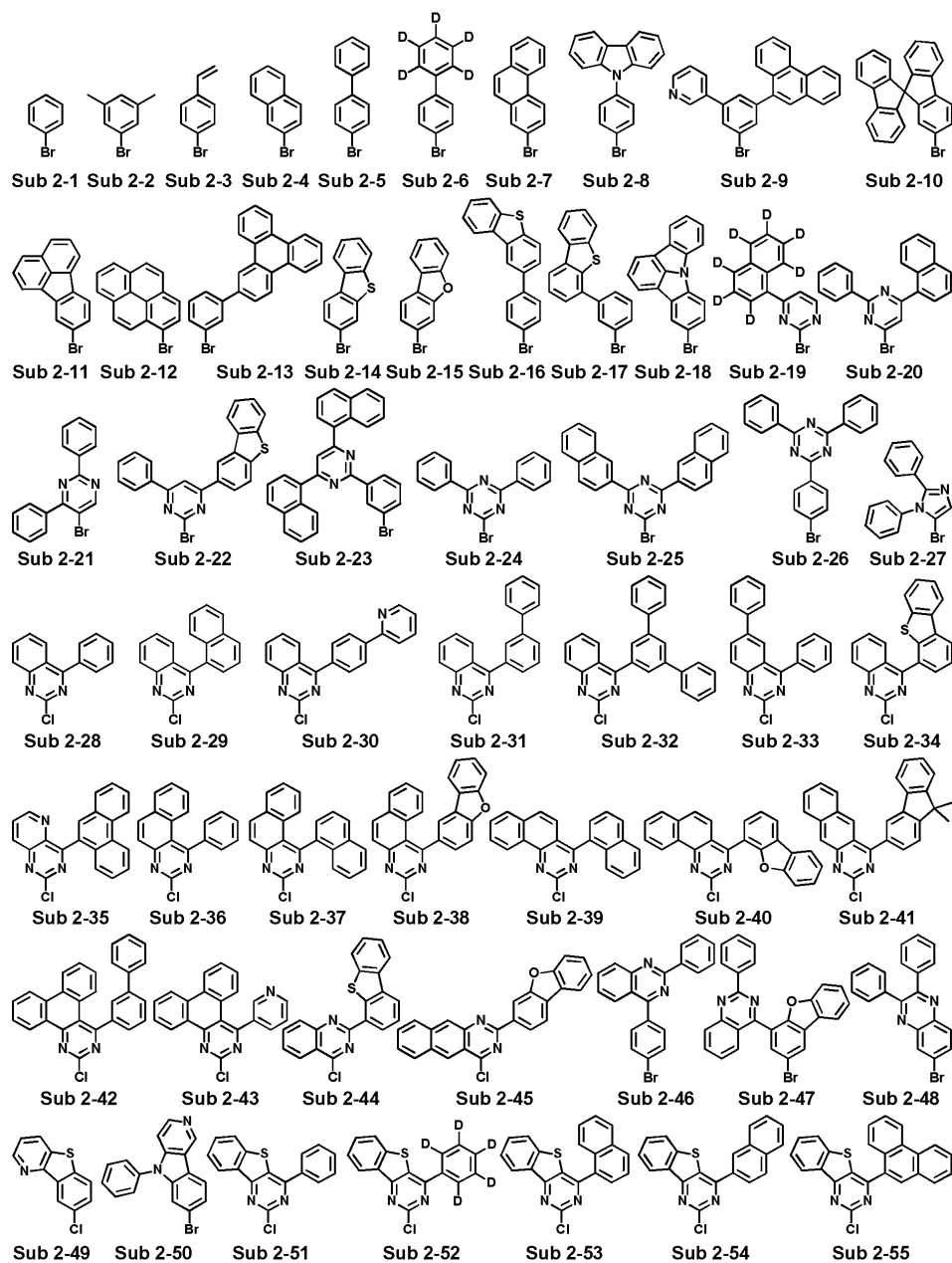
[0208]

[0209]

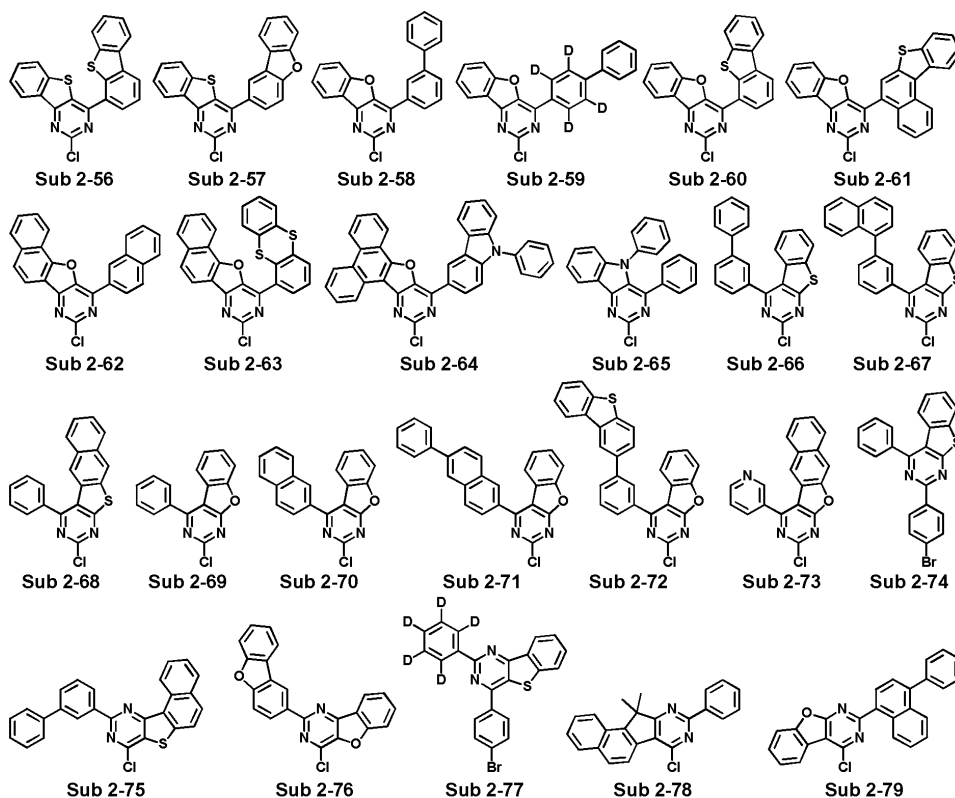
출발물질인 2,4-dichlorobenzo[4,5]thieno[3,2-*d*]pyrimidine (32.01 g, 125.47 mmol)에 4,4,5,5-tetramethyl-2-(naphthalen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane (35.07 g, 138.02 mmol), Pd(PPh₃)₄ (5.80 g, 5.02 mmol), K₂CO₃ (52.02 g, 376.41 mmol), THF (440ml), 물 (220ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-13 합성법을 사용하여 생성물 19.58 g (수율: 45%)를 얻었다.

[0210]

Sub 2에 속하는 화합물은 아래와 같은 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표 2는 Sub 2에 속하는 일부 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0211]



[표 2]

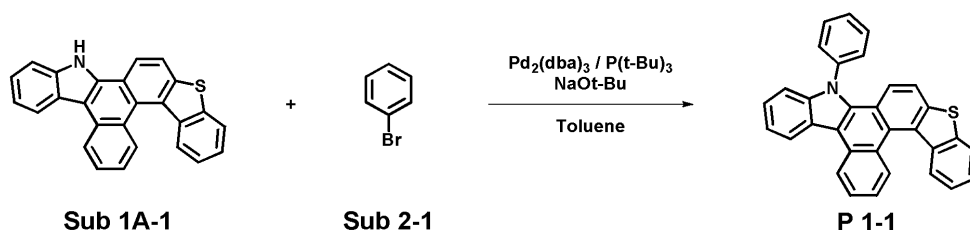
화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 2-13	m/z=382.04(C ₂₄ H ₁₅ Br=383.28)	Sub 2-17	m/z=337.98(C ₁₈ H ₁₁ BrS=339.25)
Sub 2-19	m/z=291.04(C ₁₄ H ₂ D ₇ BrN ₂ =292.18)	Sub 2-36	m/z=290.06(C ₁₈ H ₁₁ ClN ₂ =290.75)
Sub 2-54	m/z=346.03(C ₂₀ H ₁₁ ClN ₂ S=346.83)		

III. 최종생성물(Final Product)의 합성

Sub 1 (1 당량)을 둥근바닥플라스크에 Toluene으로 녹인 후에, Sub 2 (1 당량), Pd₂(dba)₃ (0.03 당량), P(*t*-Bu)₃ (0.06 당량), NaOt-Bu (3 당량)을 100℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 최종생성물(final product)를 얻었다.

1. P 1-1 합성예

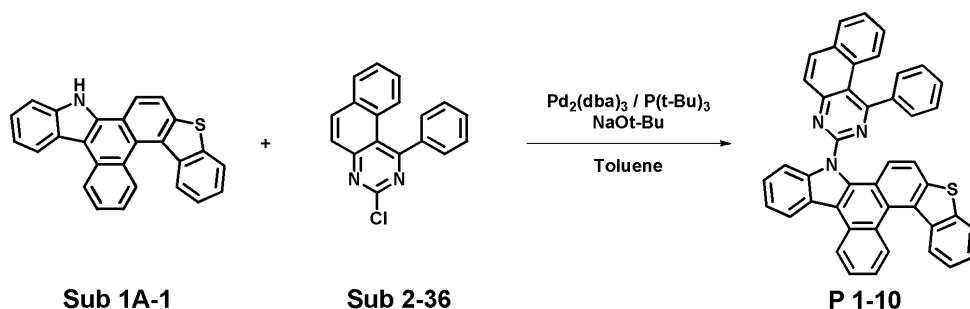
<반응식 18>



상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-1 (8.53 g, 22.84 mmol)을 둥근바닥플라스크에 toluene (230ml)으로 녹인 후에, Sub 2-1 (3.59 g, 22.84 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.63 g, 0.69 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.7ml, 1.37 mmol), NaOt-Bu (6.59 g, 68.52 mmol)을 첨가하고 100℃에서 교반시켰다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 7.91 g (수율: 77%)를 얻었다.

[0221] 2. P 1-10 합성예

[0222] <반응식 19>

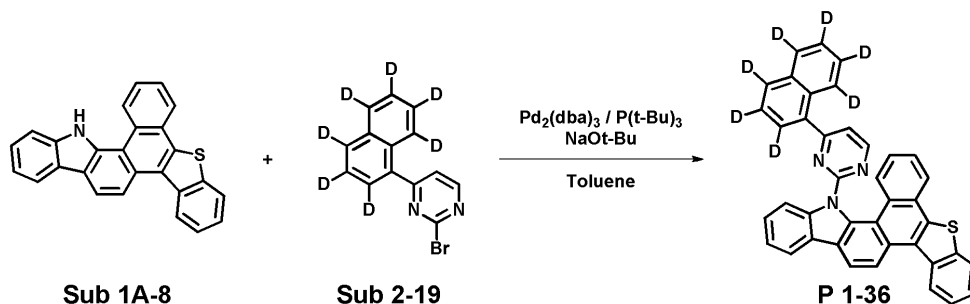


[0223]

[0224] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-1 (6.41 g, 17.16 mmol)에 Sub 2-36 (4.99 g, 17.16 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.47 g, 0.51 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.03 mmol), NaOt-Bu (4.95 g, 51.49 mmol), toluene (170ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 7.33 g (수율: 68%)를 얻었다.

[0225] 3. P 1-36 합성예

[0226] <반응식 20>

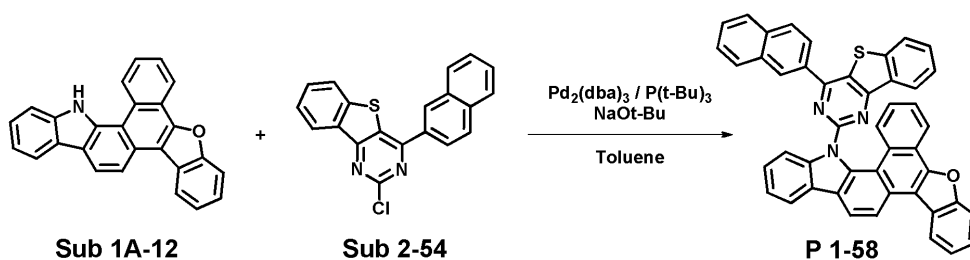


[0227]

[0228] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-8 (7.12 g, 19.06 mmol)에 Sub 2-19 (5.57 g, 19.06 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.52 g, 0.57 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.14 mmol), NaOt-Bu (5.50 g, 57.19 mmol), toluene (190ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 7.69 g (수율: 69%)를 얻었다.

[0229] 4. P 1-58 합성예

[0230] <반응식 21>

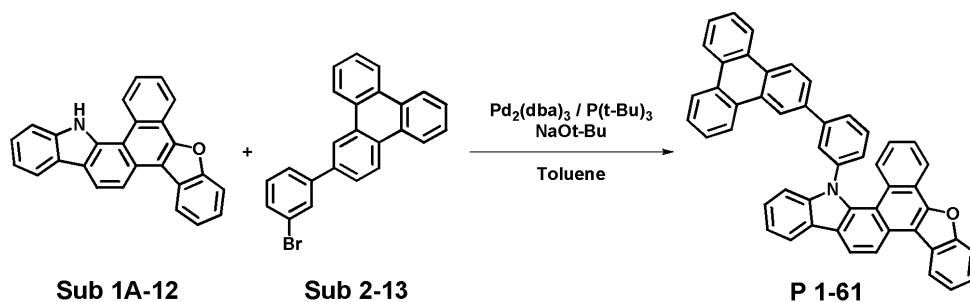


[0231]

[0232] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-12 (6.47 g, 18.10 mmol)에 Sub 2-54 (6.28 g, 18.10 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.50 g, 0.54 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.09 mmol), NaOt-Bu (5.22 g, 54.31 mmol), toluene (180ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 7.25 g (수율: 60%)를 얻었다.

[0233] 5. P 1-61 합성예

[0234] <반응식 22>

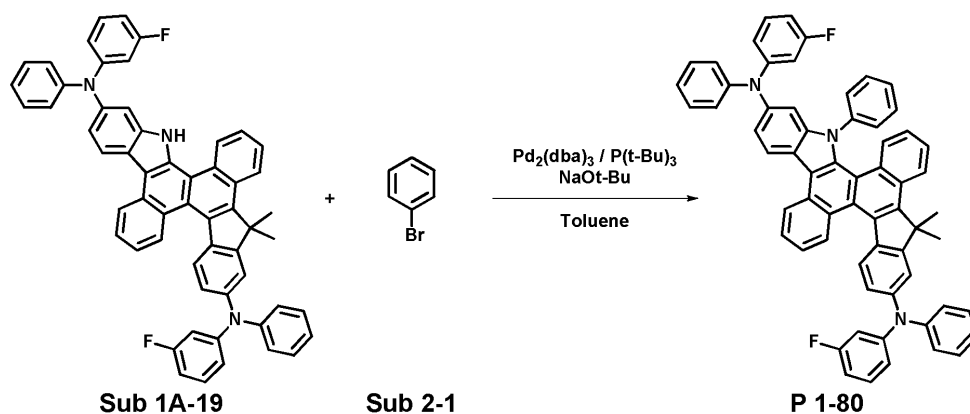


[0235]

[0236] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-12 (6.94 g, 19.42 mmol)에 Sub 2-13 (7.44 g, 19.42 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.53 g, 0.58 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.17 mmol), NaOt-Bu (5.60 g, 58.25 mmol), toluene (195ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 8.07 g (수율: 63%)를 얻었다.

[0237] 6. P 1-80 합성예

[0238] <반응식 23>

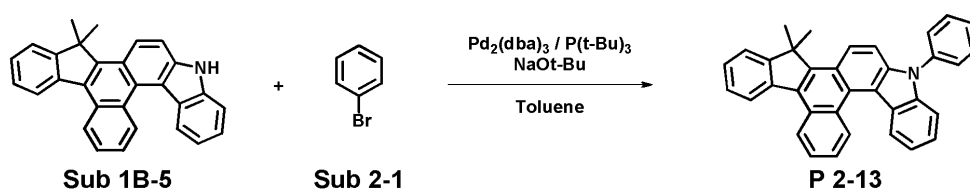


[0239]

[0240] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1A-19 (11.25 g, 13.99 mmol)에 Sub 2-1 (2.20 g, 13.99 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.38 g, 0.42 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.4ml, 0.84 mmol), NaOt-Bu (4.03 g, 41.98 mmol), toluene (140ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 7.51 g (수율: 61%)를 얻었다.

[0241] 7. P 2-13 합성예

[0242] <반응식 24>

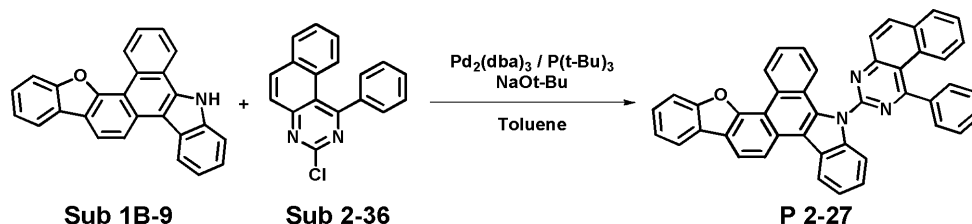


[0243]

[0244] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1B-5 (8.41 g, 21.93 mmol)에 Sub 2-1 (3.44 g, 21.93 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.60 g, 0.66 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.32 mmol), NaOt-Bu (6.32 g, 65.79 mmol), toluene (220ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 7.66 g (수율: 76%)를 얻었다.

[0245] 8. P 2-27 합성예

[0246] <반응식 25>

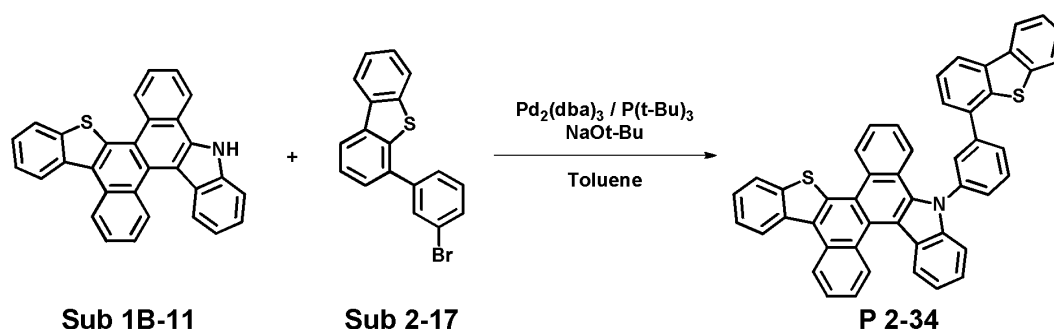


[0247]

[0248] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1B-9 (7.32 g, 20.48 mmol)에 Sub 2-36 (5.95 g, 20.48 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.56 g, 0.61 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.23 mmol), NaO*t*-Bu (5.91 g, 61.44 mmol), toluene (205ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 8.14 g (수율: 65%)를 얻었다.

[0249] 9. P 2-34 합성에

[0250] <반응식 26>



[0251]

[0252] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1B-11 (6.36 g, 15.02 mmol)에 Sub 2-17 (5.09 g, 15.02 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.41 g, 0.45 mmol) 50% P(*t*-Bu)₃ (0.4ml, 0.90 mmol), NaO*t*-Bu (4.33 g, 45.05 mmol), toluene (150ml)을 첨가하고 상기 P 1-1 합성법을 사용하여 생성물 7.37 g (수율: 72%)를 얻었다.

[0253] 상기와 같은 합성예에 따라 제조된 본 발명의 일부 화합물의 FD-MS 값은 하기 표 3과 같다.

[0254] [표 3]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
P 1-1	m/z=449.12(C ₃₂ H ₁₉ NS=449.56)	P 1-10	m/z=627.18(C ₄₄ H ₂₅ N ₃ S=627.75)
P 1-36	m/z=584.21(C ₄₀ H ₁₆ D ₇ N ₃ S=584.74)	P 1-58	m/z=667.17(C ₄₆ H ₂₅ N ₃ OS=667.78)
P 1-61	m/z=659.22(C ₅₀ H ₂₉ NO=659.77)	P 1-80	m/z=879.34(C ₆₃ H ₄₃ F ₂ N ₃ =880.03)
P 2-13	m/z=459.20(C ₃₅ H ₂₅ N=459.58)	P 2-27	m/z=611.20(C ₄₄ H ₂₅ N ₃ O=611.69)
P 2-34	m/z=681.16(C ₄₈ H ₂₇ NS ₂ =681.86)		

[0255]

[0256] 화학식 1로 표시되는 본 발명의 예시적 합성예를 설명하였지만, 이들은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응, Suzuki cross-coupling 반응, PPh₃-mediated reductive cyclization 반응 (*J. Org. Chem.* 2005, 70, 5014.), Intramolecular acid-induced cyclization 반응 (*J. mater. Chem.* 1999, 9, 2095.), Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (*Org. Lett.* 2011, 13, 5504), Grignard 반응 및 Cyclic Dehydration 반응 등에 기초한 것으로 구체적인 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 1에 정의된 다른 치환기 (X, Y, L¹, Ar¹, R¹ 내지 R⁴, m, n, o 및 p 등의 치환기)가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0257] 예를 들어, 반응식 1에서 Sub 1A와 Sub 2 → Final Product 1 반응, 반응식 2에서 Sub 1B와 Sub 2 → Final Product 2 반응은 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응에 기초한 것이고, 반응식 3에서 출발물질 → Sub 1-I 반응, 반응식 4에서 출발물질 → Sub 1-I' 반응, 반응식 12에서 출발물질 → Sub 2 반응은 Suzuki cross-

coupling 반응에 기초한 것이며, 반응식 3에서 Sub 1-I $\rightarrow$ Sub 1 반응은 PPh_3 -mediated reductive cyclization 반응 (*J. Org. Chem.* 2005, 70, 5014.)에 기초한 것이다. 이어서 반응식 4에서 Sub 1-I' $\rightarrow$ Sub 1 반응은 각각 Intramolecular acid-induced cyclization 반응 (*J. mater. Chem.* 1999, 9, 2095.), Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (*Org. Lett.* 2011, 13, 5504), Grignard 반응 및 Cyclic Dehydration 반응 등에 기초한 것이다. 이들에 구체적으로 명시되지 않은 치환기가 결합되더라도 상기 반응들은 진행할 것이다.

[0258] 유기전기소자의 제조평가

[0259] [실시예 1] 녹색 유기전기발광소자(인광호스트)

[0260] 본 발명의 화합물을 발광층의 발광 호스트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 4,4',4"-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (이하 "2-TNATA"로 약기함)막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 상에 정공수송 화합물로서 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (이하 "NPD"로 약기함) 막을 60 nm 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상에 호스트 물질로 본 발명 화합물 P 1-1을, 도판트 물질로 tris(2-phenylpyridine)-iridium (이하 " $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ "으로 약기함)을 사용하여 95:5 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 발광층을 증착하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 정공저지층으로 (1,1'-biphenyl-4-olato)bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum (이하 "BAIq"로 약기함)을 10 nm 두께로 진공증착하고, 상기 정공저지층 상에 전자수송층으로 tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (이하 " Alq_3 "로 약기함)을 40 nm 두께로 진공증착하였다. 이후, 전자주입층으로 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

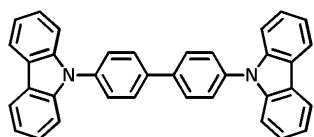
[0261] [실시예 2] 내지 [실시예 20] 녹색 유기전기발광소자

[0262] 발광층의 녹색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 P 1-1 대신 하기 표 4에 기재된 본 발명의 화합물을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

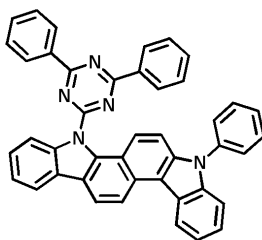
[0263] [비교예 1] 내지 [비교예 6]

[0264] 발광층의 녹색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 P 1-1 대신 하기 비교화합물 1 내지 6 중 하나를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

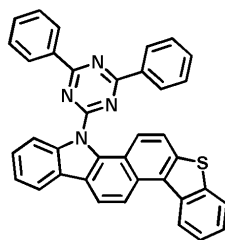
[0265] <비교화합물 1>



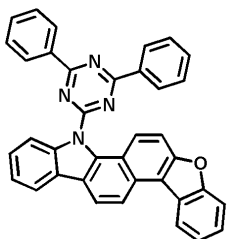
<비교화합물 2>



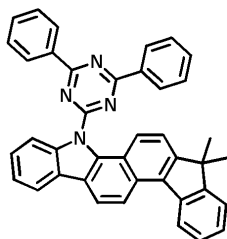
<비교화합물 3>



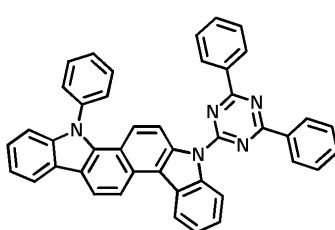
[0267] <비교화합물 4>



<비교화합물 5>



<비교화합물 6>



[0269] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 20 및 비교예 1 내지 비교예 6에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 5000cd/m^2 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 4와 같다.

[0270] [표 4]

	화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	수명 T(95)	CIE	
							x	y
비교예(1)	비교화합물 1	5.9	21.7	5000	23.0	56.2	0.33	0.62
비교예(2)	비교화합물 2	5.7	15.4	5000	32.5	79.5	0.33	0.62
비교예(3)	비교화합물 3	5.5	12.7	5000	39.5	96.9	0.33	0.62
비교예(4)	비교화합물 4	5.6	13.6	5000	36.7	91.5	0.33	0.62
비교예(5)	비교화합물 5	5.6	14.6	5000	34.2	84.2	0.33	0.61
비교예(6)	비교화합물 6	5.8	17.7	5000	28.3	71.2	0.33	0.62
실시예(1)	화합물(P 1-1)	5.3	10.9	5000	45.7	121.7	0.33	0.62
실시예(2)	화합물(P 1-2)	5.2	10.9	5000	46.0	124.7	0.33	0.62
실시예(3)	화합물(P 1-3)	5.2	10.9	5000	46.0	124.7	0.33	0.62
실시예(4)	화합물(P 1-4)	5.2	10.8	5000	46.3	121.8	0.33	0.61
실시예(5)	화합물(P 1-5)	5.2	10.7	5000	46.7	130.9	0.33	0.62
실시예(6)	화합물(P 1-6)	5.1	10.4	5000	47.9	141.1	0.33	0.61
실시예(7)	화합물(P 1-7)	5.2	10.6	5000	47.1	131.9	0.33	0.62
실시예(8)	화합물(P 1-8)	5.3	10.6	5000	47.1	131.9	0.33	0.61
실시예(9)	화합물(P 1-19)	5.2	11.0	5000	45.5	115.8	0.33	0.62
실시예(10)	화합물(P 1-22)	5.3	10.8	5000	46.3	129.7	0.33	0.62
실시예(11)	화합물(P 1-29)	5.3	11.3	5000	44.4	118.2	0.33	0.61
실시예(12)	화합물(P 1-33)	5.1	10.1	5000	49.5	157.1	0.33	0.61
실시예(13)	화합물(P 1-34)	5.1	10.0	5000	49.9	158.5	0.33	0.62
실시예(14)	화합물(P 1-35)	5.1	9.8	5000	50.8	156.4	0.33	0.62
실시예(15)	화합물(P 1-36)	5.0	9.9	5000	50.5	158.2	0.33	0.62
실시예(16)	화합물(P 1-37)	5.0	9.6	5000	51.8	165.6	0.33	0.61
실시예(17)	화합물(P 1-51)	5.2	10.5	5000	47.6	146.7	0.33	0.61
실시예(18)	화합물(P 1-52)	5.1	10.5	5000	47.6	148.8	0.33	0.62
실시예(19)	화합물(P 1-53)	5.2	10.3	5000	48.4	153.2	0.33	0.62
실시예(20)	화합물(P 1-62)	5.2	10.6	5000	47.0	138.9	0.33	0.62

[0271]

[0272]

상기 표 4의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 발광층의 인광호스트 재료로 사용한 소자가 비교화합물 1 내지 6을 발광층의 인광호스트 재료로 사용한 소자보다 발광 효율과 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다.

[0273]

두 개의 오원자고리를 포함하는 6환 헤테로고리화합물들을 비교해 보자면, 두 개의 오원자고리에 각각 포함된 핵심 원소가 N-N type인 비교화합물 2의 경우보다 N-S, N-O, N-CR'R''의 경우와 같이 서로 같지 않은 type의 이형원자를 갖는 비교화합물 3 내지 5가 더 높은 효율 및 높은 수명을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0274]

일반적으로 분자가 적층될 때, 인접한 π -전자가 많아짐에 따라 강한 전기적 상호작용을 갖게 되는데, 이는 전하 캐리어 이동도와 밀접한 연관이 있다.

[0275]

N-N type의 6환 고리화합물인 비교화합물 2는 분자가 적층될 때, N-N type으로 동형의 헤테로고리코어이기 때문에 분자 간의 배열순서가 edge-to-face 형태를 갖게 되고, 이는 낮은 전하 캐리어 이동도 및 낮은 산화 안정성을 야기하는 것으로 판단된다.

[0276]

비교화합물 3 내지 5와 마찬가지로, 본 발명 화합물의 경우도 고리화합물 내의 헤테로원자가 서로 다른 이형 헤테로고리 코어를 갖기 때문에 분자의 패킹구조가 역방향으로 마주보는 파이-적층구조(antiparallelcofacial π -stacking structure)를 갖는다. 이는 분자 간의 배열 순서를 face-to-face 형태로 만들며, 이 적층구조의 원인인 비대칭으로 배치된 헤테로원자 N의 Ar¹의 입체효과로 인하여 현저히 높은 캐리어 이동도를 야기하여 높은 효율을 갖는 것으로 판단되며, 높은 산화안정성을 가지기 때문에 수명이 현저히 증가 되는 것으로 판단된다.

- [0277] 또한, 동일 코어이지만 헤테로원자 N에 특정 치환기를 어느 위치로 도입시키냐에 따라 에너지 밴드갭(energy band gap)이 달라진다. 이는 헤테로원자 N에 특정 치환기로 트리아진을 도입한 비교화합물 2와 6의 비교를 통해 확인해 볼 수 있다.
- [0278] 비교화합물 2가 비교화합물 6보다 더 넓은 에너지 밴드갭을 가지게 되며, 이에 따라 비교화합물 2가 비교화합물 6보다 녹색 유기전기발광소자에서 호스트로서 더 잘 수행할 수 있다. 비교화합물 6과 같은 형태의 특정 치환기 도입은 적색 유기전기발광 소자에서 호스트로 더 적합하다고 판단된다.
- [0279] 헤테로원자 N에 특정 치환기를 비교화합물 2와 동일한 형태로 도입한 본 발명 화합물의 경우, 비교화합물 2 내지 5보다 현저히 높은 발광 효율과 수명을 가지는데, 이러한 결과는 앞서 설명한 효과(높은 전하 캐리어 이동도, 높은 산화 안정성, 넓은 에너지 밴드갭)와 함께, 본 발명 화합물이 코어에 축합고리가 더 형성됨(7환 또는 8환)에 따라 호스트에서 도판트로의 전하 이동이 원활해 질 수 있도록 가장 적절한 T1 값 및 에너지 밴드갭을 갖게 되기 때문이다.
- [0280] **[실시예 21] 적색 유기전기발광소자 (인광호스트)**
- [0281] 본 발명의 화합물을 발광층의 발광 호스트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 2-TNATA 막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 상에 정공수송 화합물로서 NPD 막을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상에 호스트 물질로 본 발명 화합물 P 1-9를, 도판트 물질로 bis-(1-phenylisoquinoline)iridium(III)acetylacetonate (이하 "(piq)₂Ir(acac)"라 약기함)를 사용하여 95:5 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 발광층을 증착하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 정공저지층으로 BA1q를 10 nm 두께로 진공증착하고, 상기 정공저지층 상에 전자수송층으로 Alq₃을 40 nm 두께로 진공증착하였다. 이후, 전자주입층으로 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.
- [0282] **[실시예 22] 내지 [실시예 50] 적색 유기전기발광소자**
- [0283] 발광층의 적색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 P 1-9 대신 하기 표 5에 기재된 본 발명의 화합물을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 21과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.
- [0284] **[비교예 7] 및 [비교예 8]**
- [0285] 발광층의 적색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 P 1-9 대신 상기 비교화합물 1 및 6 중 하나를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 21과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.
- [0286] 본 발명의 실시예 21 내지 실시예 50 및 비교예 7 및 비교예 8에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 2500cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 5와 같다.

[0287] [표 5]

	화합물	구도전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	수명 T(95)	CIE	
							x	y
비교예(7)	비교화합물 1	6.6	35.2	2500	7.1	63.3	0.65	0.31
비교예(8)	비교화합물 6	6.3	32.9	2500	7.6	79.6	0.66	0.32
실시예(21)	화합물(P 1-9)	5.1	14.2	2500	17.7	178.3	0.66	0.31
실시예(22)	화합물(P 1-10)	5.1	13.7	2500	18.2	193.2	0.66	0.31
실시예(23)	화합물(P 1-11)	5.1	14.3	2500	17.5	183.4	0.66	0.32
실시예(24)	화합물(P 1-13)	5.2	14.0	2500	17.8	185.7	0.66	0.31
실시예(25)	화합물(P 1-14)	5.2	14.0	2500	17.8	186.3	0.66	0.32
실시예(26)	화합물(P 1-20)	5.2	15.0	2500	16.7	164.9	0.66	0.32
실시예(27)	화합물(P 1-25)	5.2	14.1	2500	17.7	173.0	0.66	0.32
실시예(28)	화합물(P 1-27)	5.2	14.6	2500	17.2	169.2	0.66	0.31
실시예(29)	화합물(P 1-30)	5.3	14.8	2500	16.9	164.7	0.66	0.31
실시예(30)	화합물(P 1-39)	5.4	16.8	2500	14.9	160.9	0.66	0.31
실시예(31)	화합물(P 1-46)	5.5	17.2	2500	14.5	159.8	0.66	0.31
실시예(32)	화합물(P 1-56)	5.4	17.7	2500	14.1	151.9	0.66	0.31
실시예(33)	화합물(P 1-63)	5.5	17.9	2500	14.0	153.5	0.66	0.31
실시예(34)	화합물(P 1-69)	5.3	14.8	2500	16.9	169.3	0.66	0.31
실시예(35)	화합물(P 1-70)	5.2	15.2	2500	16.5	167.2	0.66	0.32
실시예(36)	화합물(P 1-76)	5.2	15.5	2500	16.1	161.5	0.66	0.32
실시예(37)	화합물(P 1-79)	5.2	15.8	2500	15.8	160.5	0.66	0.32
실시예(38)	화합물(P 2-4)	5.4	16.0	2500	15.7	162.8	0.66	0.32
실시예(39)	화합물(P 2-5)	5.4	16.3	2500	15.3	155.8	0.66	0.32
실시예(40)	화합물(P 2-10)	5.3	16.5	2500	15.1	152.4	0.66	0.31
실시예(41)	화합물(P 2-14)	5.3	17.0	2500	14.7	149.3	0.66	0.32
실시예(42)	화합물(P 2-16)	5.3	17.3	2500	14.5	144.1	0.66	0.32
실시예(43)	화합물(P 2-21)	5.2	14.9	2500	16.8	176.6	0.66	0.31
실시예(44)	화합물(P 2-22)	5.2	15.0	2500	16.7	171.0	0.66	0.31
실시예(45)	화합물(P 2-23)	5.3	15.2	2500	16.5	169.1	0.66	0.31
실시예(46)	화합물(P 2-27)	5.2	15.5	2500	16.2	161.0	0.66	0.32
실시예(47)	화합물(P 2-30)	5.2	15.8	2500	15.8	164.7	0.66	0.31
실시예(48)	화합물(P 2-36)	5.3	16.0	2500	15.6	157.0	0.66	0.31
실시예(49)	화합물(P 2-42)	5.4	16.6	2500	15.0	146.9	0.66	0.31
실시예(50)	화합물(P 2-44)	5.3	17.0	2500	14.7	143.9	0.66	0.32

[0288]

[0289]

상기 표 5의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 발광층의 인광호스트 재료로 사용한 소자가 비교화합물 1 및 6을 발광층의 인광호스트 재료로 사용한 소자보다 발광 효율과 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다. 이는 고리화합물 내 헤테로원자가 서로 다른 이형 헤테로고리 코어(7환 또는 8환)를 가지는 형태의 구조가 녹색 유기전기발광소자의 발광층(호스트로 사용) 뿐만 아니라 적색 유기전기발광소자의 발광층(호스트로 사용)에서도 소자의 성능향상에 주요인자로 작용하는 것을 확인할 수 있다.

[0290]

발광층 내에 호스트 재료로 사용한 본 발명 화합물은 높은 산화 안정성 및 높은 전하 캐리어 이동도를 가져 보다 효과적인 전하 균형을 이루며, 특히 본 발명의 화합물 중 벤조퀴나졸린(benzoquinazoline), 벤조티에노피리미딘(benzothienopyrimidine), 벤조퓨로피리미딘(benzofuopyrimidine)과 같은 특정 치환기를 도입한 경우는 정공과 전자를 모두 수용하기에 적절한 구조형태를 보임과 동시에 호스트에서 도펀트로의 전하 이동이 용이하도록 적절한 T1 값을 가져, 결과적으로 발광 효율 및 수명에서 가장 우수한 소자 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0291]

또한, 인광호스트의 경우 정공수송층 및 도펀트와의 상호관계를 파악해야 하는 바, 유사한 코어를 사용하더라도 본 발명의 화합물이 인광호스트에서 나타내는 우수한 전기적 특성을 유추하기는 매우 어려울 것이다.

[0292] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0293] 100: 유기전기소자 110: 기판
120: 제 1전극 130: 정공주입층
140: 정공수송층 141: 버퍼층
150: 발광층 151: 발광보조층
160: 전자수송층 170: 전자주입층
180: 제 2전극

도면

도면1

100

