(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0122023
(43) 공개일자 2017년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
C07D 251/24 (2006.01) *C07D 279/22* (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0051062
(22) 출원일자 2016년04월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권장혁
경기도 용인시 기흥구 용구대로2394번길 27 113동 103호
김경헌
경기도 용인시 기흥구 동백2로 11길 어은목마을 벽산블루밍 아파트 4205동 303호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김은구

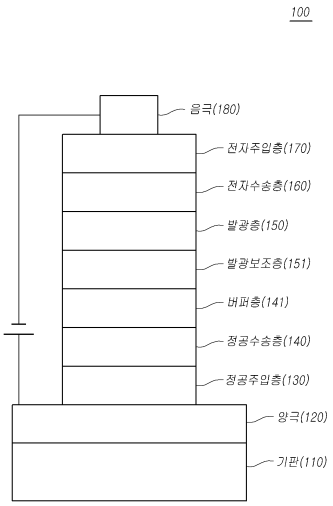
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **지연 형광 재료 및 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치**

(57) 요 약

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

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07D 251/24 (2013.01)
C07D 279/22 (2013.01)
C07D 471/04 (2013.01)
H01L 51/0003 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
C09K 2211/1059 (2013.01)
H01L 2227/32 (2013.01)
(72) 발명자
이주영
경기도 수원시 팔달구 일월로 18번길 4-26 꽃뫼버들마을 코오롱아파트 172-1604
김슬기
대전광역시 대덕구 동춘당로31번길 31 (송촌동, 대호빌라) A동 201호
이범성
경기도 화성시 탄요 1길 98 내뜰애 타운하우스29동 2호

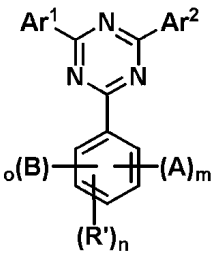
명 세 서

청구범위

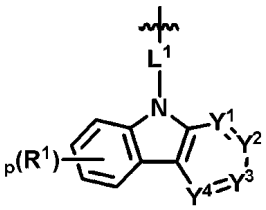
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 지연형광 화합물:

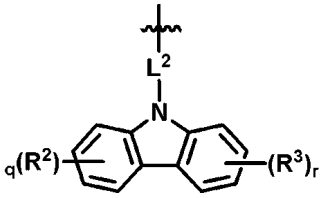
화학식 1



화학식 2



화학식 3



1) m은 1 내지 4의 정수, n 및 o는 0 내지 4의 정수이고,

(여기서, m+o는 2 이상)

2) p, q, r은 0 내지 4의 정수이고,

3) R'은 서로 독립적으로 중수소; 할로겐; C_1~$_{60}$의 알킬기; C_6~C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; 시아노기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2~C_{60}의 헤테로고리기; C_3~C_{60}의 지방족고리와 C_6~C_{60}의 방향족 고리의 융합고리기; C_2~C_{20}의 알켄일기; C_2~C_{20}의 알킨일기; C_1~C_{30}의 알콕실기; C_6~C_{30}의 아릴옥시기; C_2-C_{60}의 카르보사이클릭 방향족 고리; C_2-C_{60}의 헤테로사이클릭 방향족 고리;로 이루어진 군에서 선택되고, 복수의 R'는 서로 동일하거나 상이하고, R'끼리는 결합하여 고리형성이 가능하며,

4) Ar^1, Ar^2는 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; C_2~C_{20}의 알켄일기; $-L^a-N(Ar^a)(Ar^b)$; C_1~C_{30}의 알콕실기; 및 C_6~C_{30}의 아릴옥시기 중 어느 하나이며,

(여기서, 상기 L^a는 단일결합; C_6~C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 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 2가의 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 Ar^a 및 Ar^b는 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 선택됨.)

5) A는 화학식 2로 표시되고, B는 화학식 3으로 표시되며,

6) R^1~R^3는 수소, 중수소, 할로겐, 나이트로, C_1~C_{60}의 알킬기(직쇄, 분지쇄), C_1~C_{60}의 알콕시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시, 아미노기, 실릴기, C_2~C_{60}의 알케닐기, C_6~C_{60}의 아릴기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 카보닐, 에스테르, 니트릴, 술파닐, 술피닐, 술포닐, 포스피노, 플루오렌기이며, 임의의 2개의 인접한 R^1~R^3는 결합하여 고리형성이 가능하고,

(고리 형성 시 방향족고리화합물만 형성 가능, 헤테로방향족고리인 경우 제외)

7) Y^1~Y^4는 각각 독립적으로 CR^4, N 중 어느 하나이고, Y^1~Y^4 중 적어도 하나는 N이며,

(여기서, R^4는 수소, 중수소, 할로겐, 나이트로, C_1~C_{60}의 알킬기(직쇄, 분지쇄), C_1~C_{60}의 알콕시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시, 아미노기, 실릴기, C_2~C_{60}의 알케닐기, C_6~C_{60}의 아릴기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 카보닐, 에스테르, 니트릴, 술파닐, 술피닐, 술포닐, 포스피노, 플루오렌기일 수 있음.)

8) L^1, L^2는 단일결합, C_6~C_{60}의 아릴렌기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 플루오렌기, C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기 및 지방족 탄화수소기,로 이루어진 군에서 선택되며,

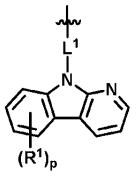
상기 R', Ar^1, Ar^2, Ar^a, Ar^b, R^1, R^2, R^3, R^4, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, L^1, L^2가 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕실기, 실릴기일 경우, 이들 각각은 중수소; 할로겐; C_1-C_{20}의 알킬기 또는 C_6-C_{20}의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕실기; C_1-C_{20}의 알킬기; C_2-C_{20}의 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 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 시클로알킬기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; 및 C_8-C_{20}의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

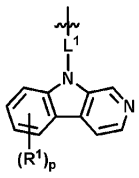
제 1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-10으로 표시되는 것 중 어느 하나인 지연형광 화합물:

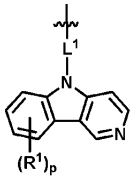
화학식 **2-1**



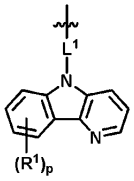
화학식 **2-2**



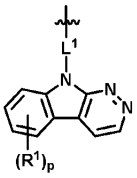
화학식 **2-3**



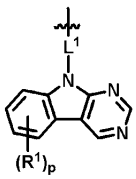
화학식 **2-4**



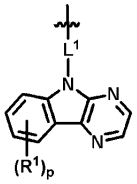
화학식 **2-5**



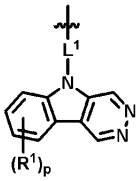
화학식 **2-6**



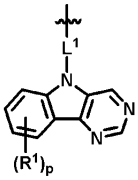
화학식 **2-7**



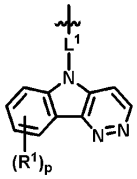
화학식 **2-8**



화학식 **2-9**



화학식 **2-10**



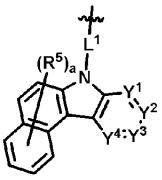
상기 p, R^1 및 L^1은 청구항 1항에서 정의된 p, R^1 및 L^1과 같다.

청구항 3

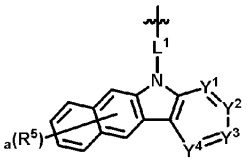
제 1항에 있어서,

화학식 2의 R^1이 고리형성 시 하기와 같이 표시되는 지연형광 화합물:

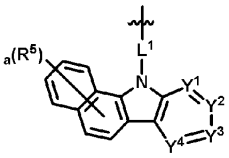
화학식 **2-11**



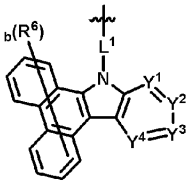
화학식 **2-12**



화학식 **2-13**



화학식 **2-14**



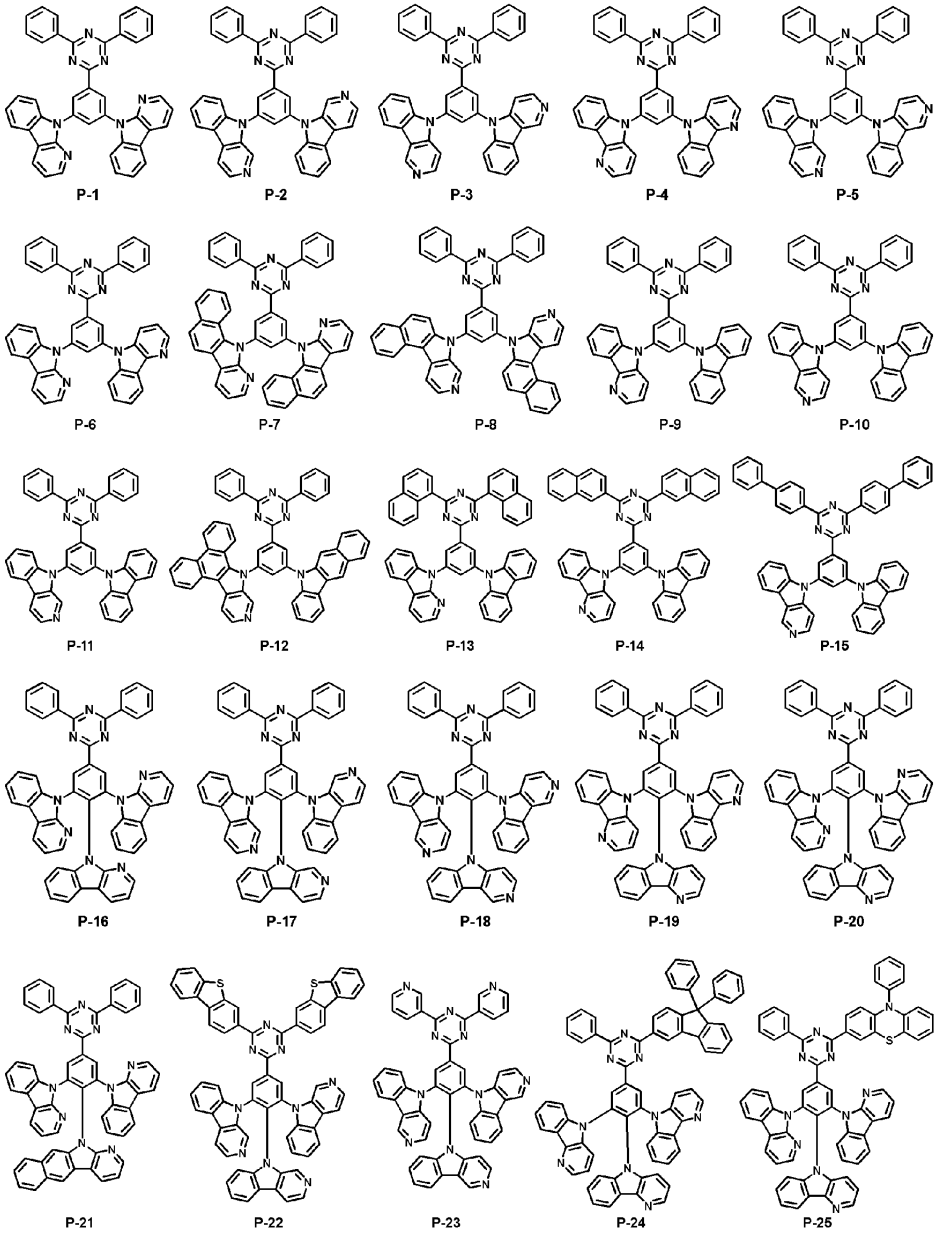
상기 L^1, R^5, R^6는 청구항 1항의 R^1과 동일하고, Y^1 내지 Y^4는 청구항 1항의 Y^1 내지 Y^4와 동일하고,

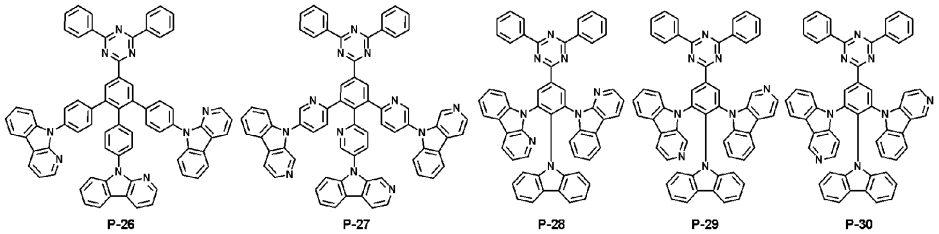
상기 a는 0 내지 6의 정수, b는 0 내지 8의 정수이다.

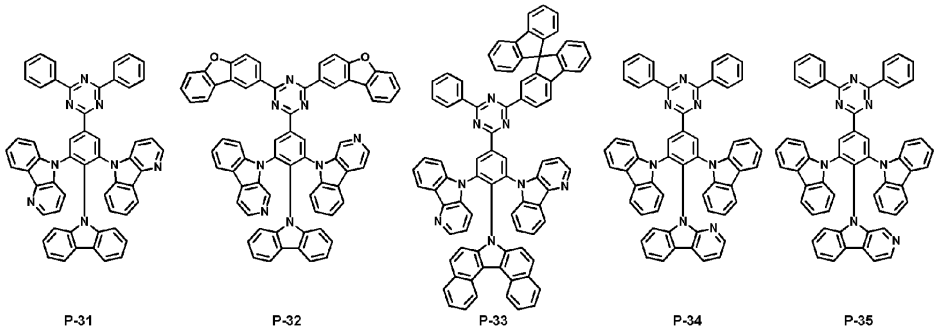
청구항 4

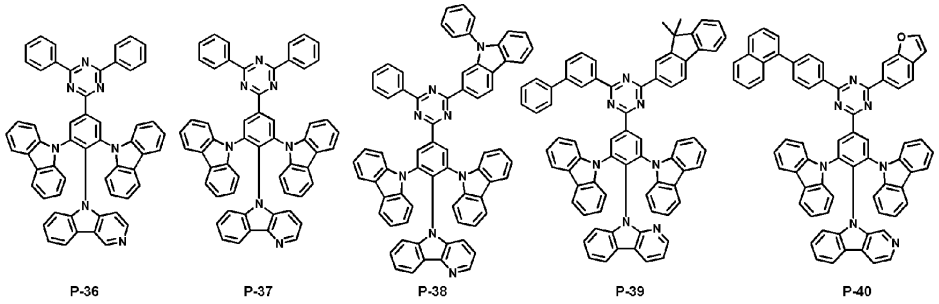
제 1항에 있어서,

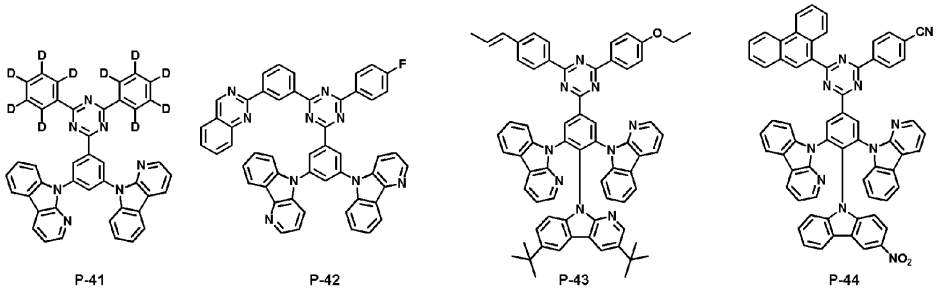
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 P-1 내지 P-44 중 어느 하나인 지연형광 화합물:











청구항 5

양극과 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 발광층을 포함하는 적어도 1층의 유기물층을 갖는 유기전기발광소자로서 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 기재된 지연 형광 재료를 상기 발광층에 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 발광층에 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 화합물의 동종 또는 2 이상의 이종의 화합물이 혼합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 발광층에 상기 화학식 1에 해당되는 물질 1종이상과 방향족 아민 유도체 물질 1종 이상이 혼합되어 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 음극과 상기 양극의 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 적어도 일면에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 또는 롤투롤 공정에 의해 형성되는 유기전기소자.

청구항 10

제 5항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 전자장치.

청구항 11

제 8항에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 지연형광 재료와 그 지연 형광 재료를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기전기소자(유기 EL소자)의 발광 효율을 높이는 연구가 최근까지 활발히 진행되고 있으며, 이는 유기전기발광소자 개발에 있어 큰 이슈화가 되고 있다. 특히 최근에는 형광과 인광물질에 이어 3세대 유기전기소자용 물질로 평가 받고 있는 지연형광 물질을 이용한 유기전기발광소자가 관심을 끌고 있다.

[0003] 이 물질은 일중항 여기자를 삼중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 인광물질과 달리 삼중항 여기자를 일중항으로 바꾸어 빛으로 전환하는 물질이며, 이 과정 때문에 지연형광특색을 보인다. 이 지연형광물질도 이론적으로 일중항과 삼중항 여기자를 모두 빛으로 바꿀 수 있기 때문에 100% 내부양자효율이 가능하여 청색 인광 물질이 가지고 있는 수명과 효율의 한계를 극복할 수 있는 물질로 기대되고 있다.

[0004] 지금까지 Cu, Pt, In, Pd, Sn, Zn 등의 금속을 포함한 지연 형광 화합물을 이용한 유기전기발광소자는 하기 특허문헌 1 내지 특허문헌 4에 보고되어 왔으며, 또한 acceptor 화합물과 donor 화합물을 조합한 exciplex를 이용한 지연 형광 재료에 대해서는 연구 보고가 최근 들어 증가하는 추세이다.

[0005] Exciplex를 이용한 지연 형광 재료로는 주로 헤테로고리를 포함하는 5환 고리 화합물 유도체, 안트라센 유도체, 비스 카바졸 유도체, 플루오렌 유도체 등이 특허문헌 5 내지 특허문헌 8 및 비특허문헌 1 내지 비특허문헌 2에 보고되었다.

[0006] [관련기술문헌]

[0007] 특허문헌 1: 일본공개특허 제2011-213643호

[0008] 특허문헌 2: 일본공개특허 제2013-095688호

[0009] 특허문헌 3: 일본공개특허 제2013-112608호

[0010] 특허문헌 4: 일본공개특허 제2013-120770호

[0011] 특허문헌 5: 일본공개특허 제2014-009352호

[0012] 특허문헌 6 : 일본등록특허 제5565743호

[0013] 특허문헌 7: 일본공개특허 제2013-265214호

[0014] 특허문헌 8: 일본공개특허 제2014-141571호

[0015] 비특허문헌 1: Adv. Mater. 2015, 27, 2515-2520

[0016] 비특허문헌 2: Adv. Mater. 2015, 27, 5861-5867

발명의 내용

해결하려는 과제

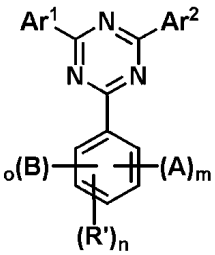
[0018] 현재 TADF 재료의 문제점 중에 하나는 엑시톤의 lifetime이 인광의 엑세톤 lifetime 보다도 훨씬 길기 때문에 고 전류에서 엑시톤-엑시톤 소실현상이 매우 커서 roll-off (고휘도에서 높은 효율 저하) 가 심하다는 점이다.

[0019] 이를 개선하기 위하여 donor를 carbazole 대신 carboline으로 치환하면 일반적으로 heteroatom인 N에 의해 비발광 과정의 분율이 높아지고 이에 따라 exciton lifetime이 짧아질 수 있다. 그렇지만, 높아진 비발광 분율로 인하여 photoluminescence quantum yields (PLQYs)는 감소할 수 있으나, 본 발명에서는 carbazole 대신 carboline으로 치환하면 높은 triplet energy (T1)를 갖고 있는 carboline에 의해 ΔE_{ST}가 작아지게 되므로 TADF(Thermally activated delayed fluorescence)에 의한 발광 현상이 커지게 되며 이에 따라 PLQYs의 감소가 상쇄되어 결과적으로 효율에 긍정적인 영향을 주는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 일 측면에서, 본 발명은 아래 화학식의 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0021]

[0022] 또한, 본 발명은 상기 화학실을 가지는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 이 유기전기소자를 포함하는 단말을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 화합물은 유기전기소자 및 단말에서 다양한 역할을 할 수 있으며, 유기전기소자 및 단말에 적용시 소자의 구동전압을 낮추고, 광 효율 및 수명, 소자의 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0026] 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, 관련

된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0027] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0028] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.

[0029] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)이다.

[0030] 본 발명에 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수의 단일결합을 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 시클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

[0031] 본 발명에 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로겐알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로겐으로 치환된 알킬기를 의미한다.

[0032] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로알킬기"는 알킬기를 구성하는 탄소 원자 중 하나 이상이 헤테로원자로 대체된 것을 의미한다.

[0033] 본 발명에 사용된 용어 "알케일기" 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.

[0034] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 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.

[0036] 본 발명에 사용된 용어 "알케옥실기", "알케옥시기", "알케일옥실기", 또는 "알케일옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알케일기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 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.

[0038] 본 발명에 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일 고리 또는 다중 고리의 방향족을 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 방향족 고리를 포함한다. 예컨대, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라센일기, 플루오렌기, 스파이로플루오렌기, 스파이로바이플루오렌기일 수 있다.

[0039] 접두사 "아릴" 또는 "아르"는 아릴기로 치환된 라디칼을 의미한다. 예를 들어 아릴알킬기는 아릴기로 치환된 알킬기이며, 아릴알케일기는 아릴기로 치환된 알케일기이며, 아릴기로 치환된 라디칼은 본 명세서에서 설명한 탄소수를 가진다.

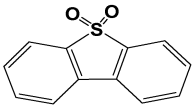
[0040] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕실카르보닐기의 경우 알콕실기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알케일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알케일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[0041] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로알킬"은 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 알킬을 의미한다. 본 발명에 사용된 용어 "헤테로아릴기" 또는 "헤테로아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 아릴기 또는 아릴렌기를 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 이웃한 작용기기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0042] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 헤테로지방족 고리 및 헤테로방향족 고리를 포함한다. 이웃한 작용기가 결합하여 형성될 수도 있다.

[0043] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타낸다.

[0044] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO_2를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.

[0045] 

[0046] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "지방족"은 탄소수 1 내지 60의 지방족 탄화수소를 의미하며, "지방족고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족 탄화수소 고리를 의미한다.

[0047] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "고리"는 탄소수 3 내지 60의 지방족고리 또는 탄소수 6 내지 60의 방향족고리 또는 탄소수 2 내지 60의 헤테로고리 또는 이들의 조합으로 이루어진 융합 고리를 말하며, 포화 또는 불포화 고리를 포함한다.

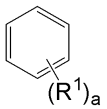
[0048] 전술한 헤테로화합물 이외의 그 밖의 다른 헤테로화합물 또는 헤테로라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "카르보닐"이란 -COR'로 표시되는 것이며, 여기서 R'은 수소, 탄소수 1 내지 20 의 알킬기, 탄소수 6 내지 30 의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

[0050] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "에테르"란 -R-O-R'로 표시되는 것이며, 여기서 R 또는 R'은 각각 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알켄일기, 탄소수 2 내지 20의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

[0051] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로겐, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_1~C_{20}의 알킬기, C_1~C_{20}의 알콕실기, C_1~C_{20}의 알킬아민기, C_1~C_{20}의 알킬티오펜기, C_6~C_{20}의 아릴티오펜기, C_2~C_{20}의 알켄일기, C_2~C_{20}의 알킨일기, C_3~C_{20}의 시클로알킬기, C_6~C_{20}의 아릴기, 중수소로 치환된 C_6~C_{20}의 아릴기, C_8~C_{20}의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 C_2~C_{20}의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.

[0053] 

[0054] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R^1은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R^1은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R^1은 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.

[0055] 도 1은 본 발명에 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[0056] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(110)과 제 2전극(180) 사이에 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기물층을 구비한다. 이때, 제 1전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으며, 인버트형의 경우에는 제 1전극이 캐소드이고 제 2전극이 애노드일 수 있다.

[0057] 유기물층은 제 1전극(120) 상에 순차적으로 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함할 수 있다. 이때, 발광층(150)을 제외한 나머지 층들이 형성되지 않을 수 있다. 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층(151), 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0058] 또한, 미도시하였지만, 본 발명에 따른 유기전기소자는 제 1전극과 제 2전극 중 적어도 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 일면에 형성된 보호층 또는 광효율 개선층(Capping layer)을 더 포함할 수 있다.

[0059] 상기 유기물층에 적용되는 본 발명에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 또는 광효율 개선층의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 화합물은 정공수송층(140) 또는 발광층(150)의 호스트물질로 사용될 수 있을 것이다.

[0060] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브(sub)-치환체의 조합도 아주 중요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 장수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 발광층을 형성함으로써 각 유기물층 간의 에너지 레벨(level) 및 T1 값, 물질의 고유특성(mobility, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자는 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(120)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(180)으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0063] 또한, 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 롤투롤 공정, 닥터 블레이딩 공정, 스크린 프린팅 공정, 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본 발명에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

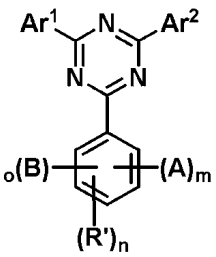
[0065] WOLED(White Organic Light Emitting Device)는 고해상도 실현이 용이하고 공정성이 우수한 한편, 기존의 LCD의 칼라필터 기술을 이용하여 제조될 수 있는 이점이 있다. 주로 백라이트 장치로 사용되는 백색 유기발광소자에 대한 다양한 구조들이 제안되고 특허화되고 있다. 대표적으로, R(Red), G(Green), B(Blue) 발광부들을 상호 평면적으로 병렬배치(side-by-side) 방식, R, G, B 발광층이 상하로 적층되는 적층(stacking) 방식이 있고, 청색(B) 유기발광층에 의한 전계발광과 이로부터의 광을 이용하여 무기형광체의 자발광(photo-luminescence)을 이용하는 색변환물질(color conversion material, CCM) 방식 등이 있는데, 본 발명은 이러한 WOLED에도 적용될 수 있을 것이다.

[0066] 또한, 본 발명에 따른 유기전기소자는 유기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.

[0067] 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.

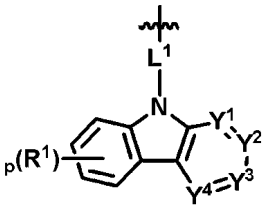
[0068] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

화학식 1

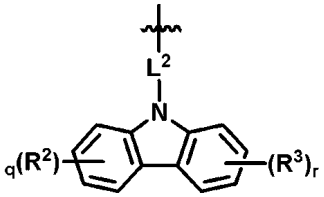


[0069]

화학식 2



화학식 3



[0070]

[0071] 1) m은 1 내지 4의 정수, n 및 o는 0 내지 4의 정수이고,

[0072] (여기서, m+o는 2 이상)

[0073] 2) p, q, r은 0 내지 4의 정수이고,

[0074] 3) R'은 서로 독립적으로 중수소; 할로겐; C_1~$_{60}$의 알킬기; C_6~C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; 시아노기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2~C_{60}의 헤테로고리기; C_3~C_{60}의 지방족고리와 C_6~C_{60}의 방향족 고리의 융합고리기; C_2~C_{20}의 알켄일기; C_2~C_{20}의 알킨일기; C_1~C_{30}의 알콕실기; C_6~C_{30}의 아릴옥시기; C_2-C_{60}의 카르보사이클릭 방향족 고리; C_2-C_{60}의 헤테로사이클릭 방향족 고리;로 이루어진 군에서 선택되고, 복수의 R'는 서로 동일하거나 상이하고, R'끼리는 결합하여 고리형성이 가능하며,

[0075] 4) Ar^1, Ar^2는 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; C_2~C_{20}의 알켄일기; $-L^a-N(Ar^a)(Ar^b)$; C_1~C_{30}의 알콕실기; 및 C_6~C_{30}의 아릴옥시기 중 어느 하나이며,

[0076] (여기서, 상기 L^a는 단일결합; C_6~C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 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 2가의 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되고,

[0077] 상기 Ar^a 및 Ar^b는 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 선택됨.)

[0078] 5) A는 화학식 2로 표시되고, B는 화학식 3으로 표시되며,

[0079] 6) R^1~R^3는 수소, 중수소, 할로겐, 나이트로, C_1~C_{60}의 알킬기(직쇄, 분지쇄), C_1~C_{60}의 알콕시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시, 아미노기, 실릴기, C_2~C_{60}의 알케닐기, C_6~C_{60}의 아릴기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 카보닐, 에스테르, 니트릴, 술파닐, 술피닐, 술포닐, 포스피노, 플루오렌기이며, 임의의 2개의 인접한 R^1~R^3는 결합하여 고리형성이 가능하고,

[0080] (고리 형성 시 방향족고리화합물만 형성 가능, 헤테로방향족고리인 경우 제외)

[0081] 7) Y^1~Y^4는 각각 독립적으로 CR^4, N 중 어느 하나이고, Y^1~Y^4 중 적어도 하나는 N이며,

[0082] (R^4는 수소, 중수소, 할로겐, 나이트로, C_1~C_{60}의 알킬기(직쇄, 분지쇄), C_1~C_{60}의 알콕시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시, 아미노기, 실릴기, C_2~C_{60}의 알케닐기, C_6~C_{60}의 아릴기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 카보닐, 에스테르, 니트릴, 술파닐, 술피닐, 술포닐, 포스피노, 플루오렌기일 수 있음.)

[0083] 8) L^1, L^2는 단일결합, C_6~C_{60}의 아릴렌기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 플루오렌기, C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기 및 지방족 탄화수소기,로 이루어진 군에서 선택되며,

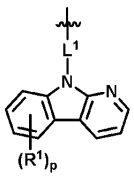
[0084] 상기 R', Ar^1, Ar^2, Ar^a, Ar^b, R^1, R^2, R^3, R^4, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, L^1, L^2가 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕실기, 실릴기일 경우, 이들 각각은 중수소; 할로겐; C_1-C_{20}의 알킬기 또는 C_6-C_{20}의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕실기; C_1-C_{20}의 알킬기; 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 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 시클로알킬기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; 및 C_8-C_{20}의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0085] 여기서, 상기 아릴기인 경우 탄소수는 6~60, 바람직하게는 탄소수 6~40, 보다 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기일 수 있으며, 상기 헤테로고리기인 경우 탄소수는 2~60, 바람직하게는 탄소수 2~30, 보다 바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로고리일 수 있으며, 상기 알킬기인 경우 탄소수는 1~50, 바람직하게는 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 탄소수 1~20, 특히 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기일 수 있다.

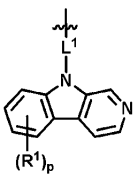
[0086] 상기 전술한 아릴기 또는 아릴렌기일 경우, 구체적으로 아릴기 또는 아릴렌기는 서로 독립적으로 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 페난트릴기 또는 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기 또는 페난트릴렌기 등일 수 있다.

[0087] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 화학식 2-1 내지 화학식 2-10으로 표시되는 화합물들 중 어느 하나일 수 있으나, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 하기 화합물에만 한정하는 것은 아니다.

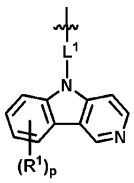
화학식 2-1



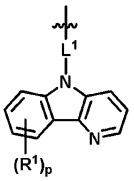
화학식 2-2



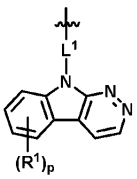
화학식 2-3



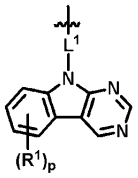
화학식 2-4



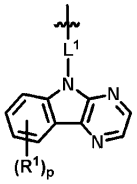
화학식 2-5



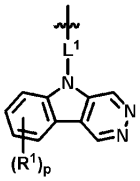
화학식 2-6



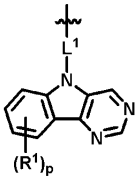
화학식 2-7



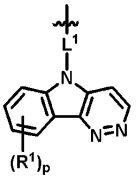
화학식 2-8



화학식 2-9



화학식 2-10

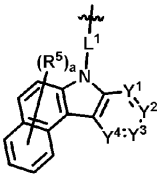


[0088]

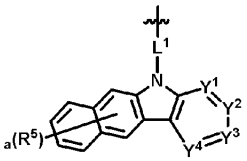
[0089] 상기 p, R^1 및 L^1은 상기 화학식 1 내지 화학식 3에서 정의된 p, R^1 및 L^1과 같다.

[0090] 또한, 화학식 2의 R^1이 고리형성 시 하기 화학식 2-11 내지 2-14와 같이 표시될 수 있다.

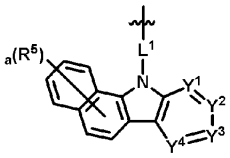
화학식 2-11



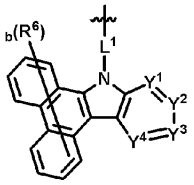
화학식 2-12



화학식 2-13



화학식 2-14

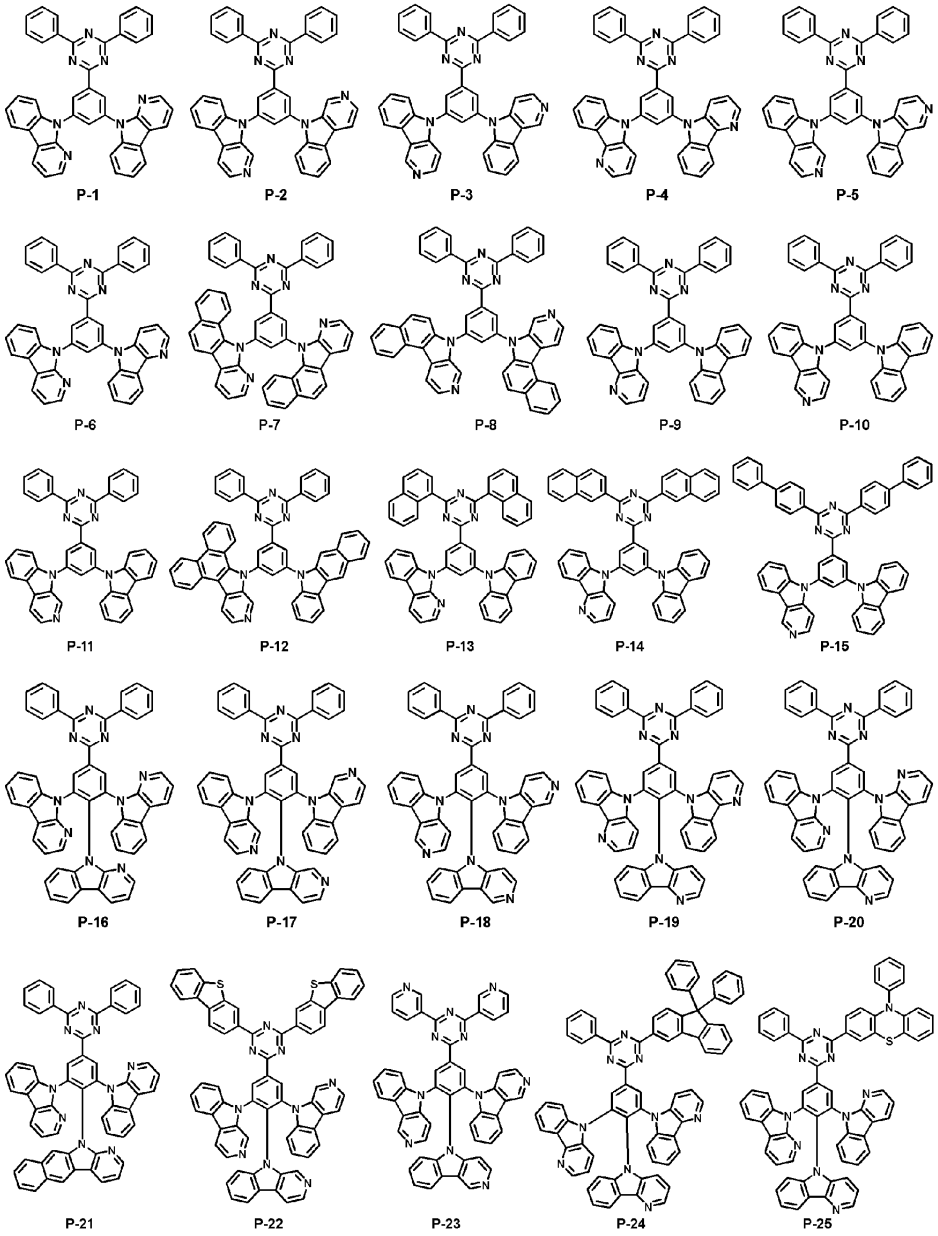


[0091]

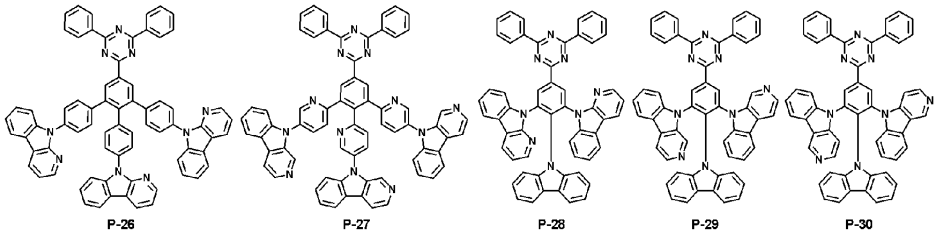
[0092] 상기 L^1, R^5, R^6는 상기 화학식2의 R^1과 동일하고, Y^1 내지 Y^4는 화학식 2의 Y^1 내지 Y^4와 동일하며,

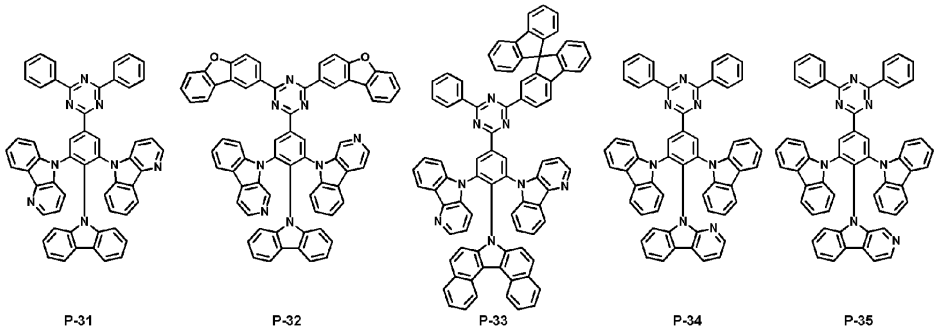
[0093] 상기 a는 0 내지 6의 정수, b는 0 내지 8의 정수이다.

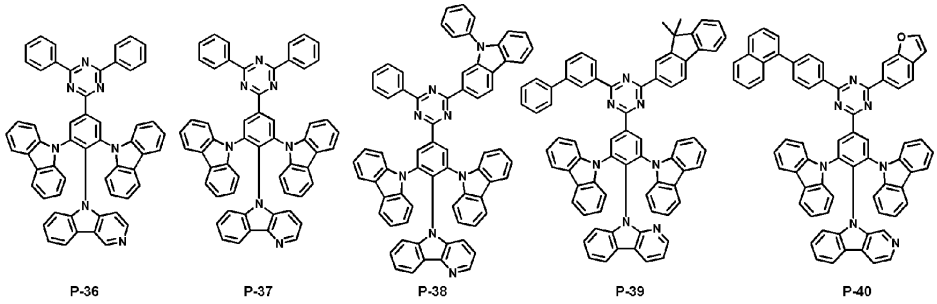
[0094] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 P-1 내지 P-44 중 어느 하나일 수 있으나, 화학식 1로 표시되는 화합물을 하기 화합물에만 한정하는 것은 아니다.

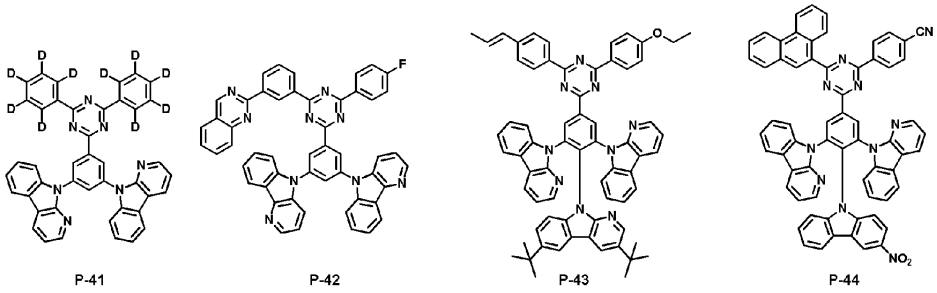


[0095]









[0096]

[0097] 다른 실시예로서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기전기소자용 화합물을 제공한다.

[0098] 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 유기전기소자를 제공한다.

[0099] 이때, 유기전기소자는 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제2전극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함할 수 있으며, 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송보조층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나의 층에 함유될 수 있을 것이다. 특히 화학식 1로 표시되는 화합물은 발광층에 포함될 수 있다.

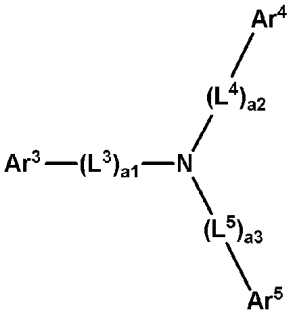
[0100] 즉, 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 또는 전자주입층의 재료로 사용될 수 있다. 특히 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공수송층 또는 발광층의 호스트 재료로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기물층에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 하나를 포함하는 유기전기소자를 제공하고, 보다 구체적으로, 상기 유기물층에 상기 개별 화학식(1-1 내지 32-4)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0101] 또 다른 실시예에서, 상기 유기물층의 상기 정공주입층, 상기 정공수송층, 상기 발광보조층, 상기 발광층, 상기 전자수송층 및 상기 전자주입층 중 적어도 하나의 층에, 상기 화합물이 단독으로 함유되거나, 상기 화합물이 서로 다른 2종 이상의 조합으로 함유되거나, 상기 화합물이 다른 화합물과 2종 이상의 조합으로 함유된 것을 특징으로 하는 유기전기소자를 제공한다. 다시 말해서, 각각의 층들에는 화학식 1에 해당하는 화합물이 단독으로 포

함될 수 있고, 2종 이상의 화학식 1의 화합물들의 혼합물이 포함될 수 있으며, 청구항 1항 내지 4항의 화합물과, 본 발명에 해당하지 않는 화합물과의 혼합물이 포함될 수 있다. 여기서 본 발명에 해당하지 않는 화합물은 단일의 화합물일 수 있고, 2종 이상의 화합물들일 수도 있다. 이때 상기 화합물이 다른 화합물과 2종 이상의 조합으로 함유될 경우 다른 화합물은 각 유기물층의 이미 알려진 화합물일 수도 있고, 앞으로 개발될 화합물 등일 수 있다. 이때 상기 유기물층에 함유된 화합물은 동종의 화합물로만 이루어질 수도 있지만, 화학식 1로 표시되는 이종의 화합물이 2종 이상 혼합된 혼합물일 수도 있다.

[0102] 예를 들면, 상기 발광층에 화학식 1에 해당되는 물질 1종 이상과 방향족 아민 유도체 물질 1종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 방향족 아민 유도체 물질은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다. 즉, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 발광층은 하기 화학식 4로 표시되는 방향족 아민 유도체를 혼합물로 포함할 수 있다.

화학식 4

[0103] 

[0104] 1) a1 내지 a3는 1 내지 8의 정수이고,

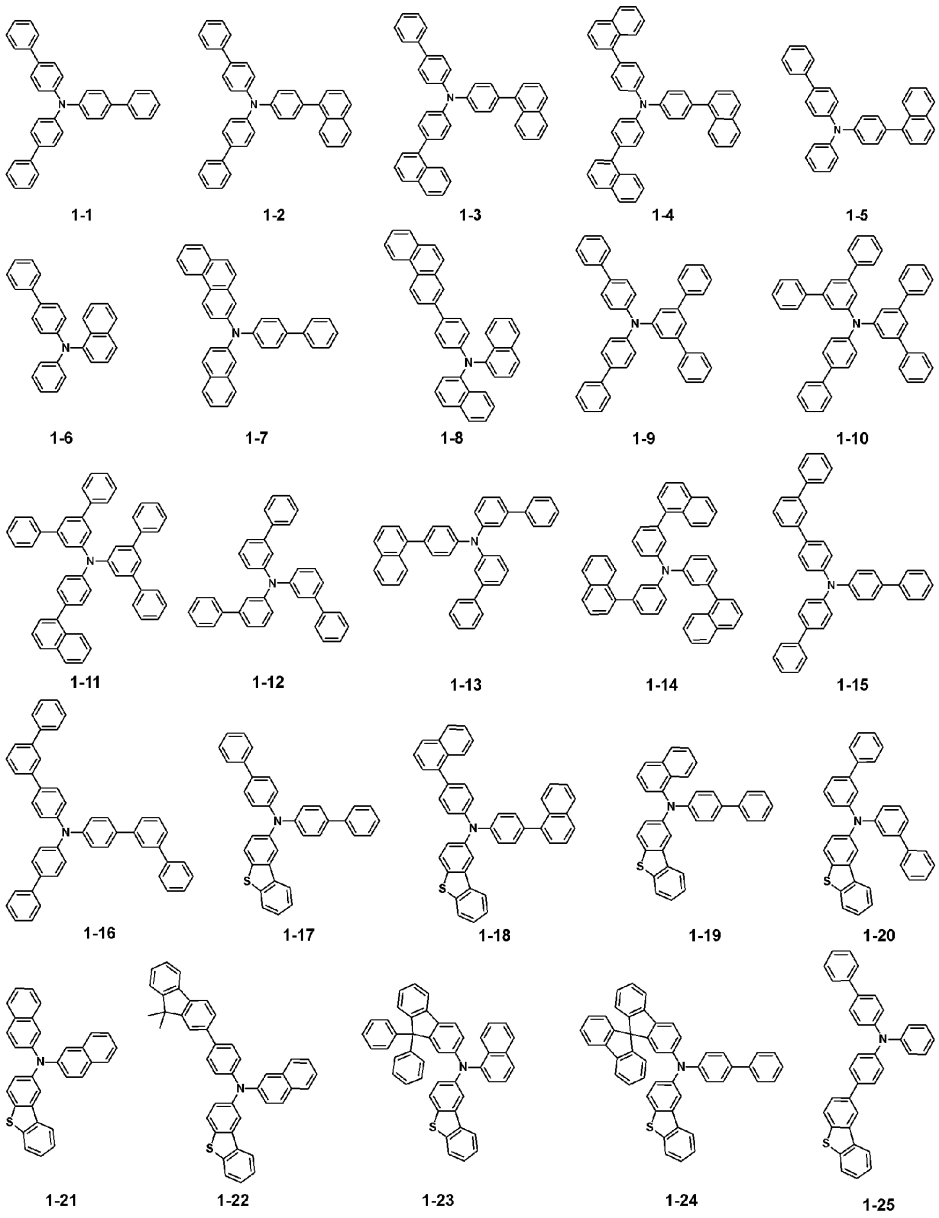
[0105] 2) Ar^3 내지 Ar^5는 각각 독립적으로 C_6~C_{60}의 아릴기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 플루오렌닐기, $-L^a-N(Ar^a)(Ar^b)$ 중 어느 하나이고,

[0106] (여기서, L^a, Ar^a 및 Ar^b는 상기 화학식 1의 L^a, Ar^a 및 Ar^b와 동일함.)

[0107] 3) L^3 내지 L^5는 각각 독립적으로 단일결합, C_6~C_{60}의 아릴렌기, C_2~C_{60}의 헤테로고리기, 플루오레닐렌기, C_3~C_{60}의 지방족고리와 C_6~C_{60}의 방향족고리의 융합고리기 중 어느 하나이고,

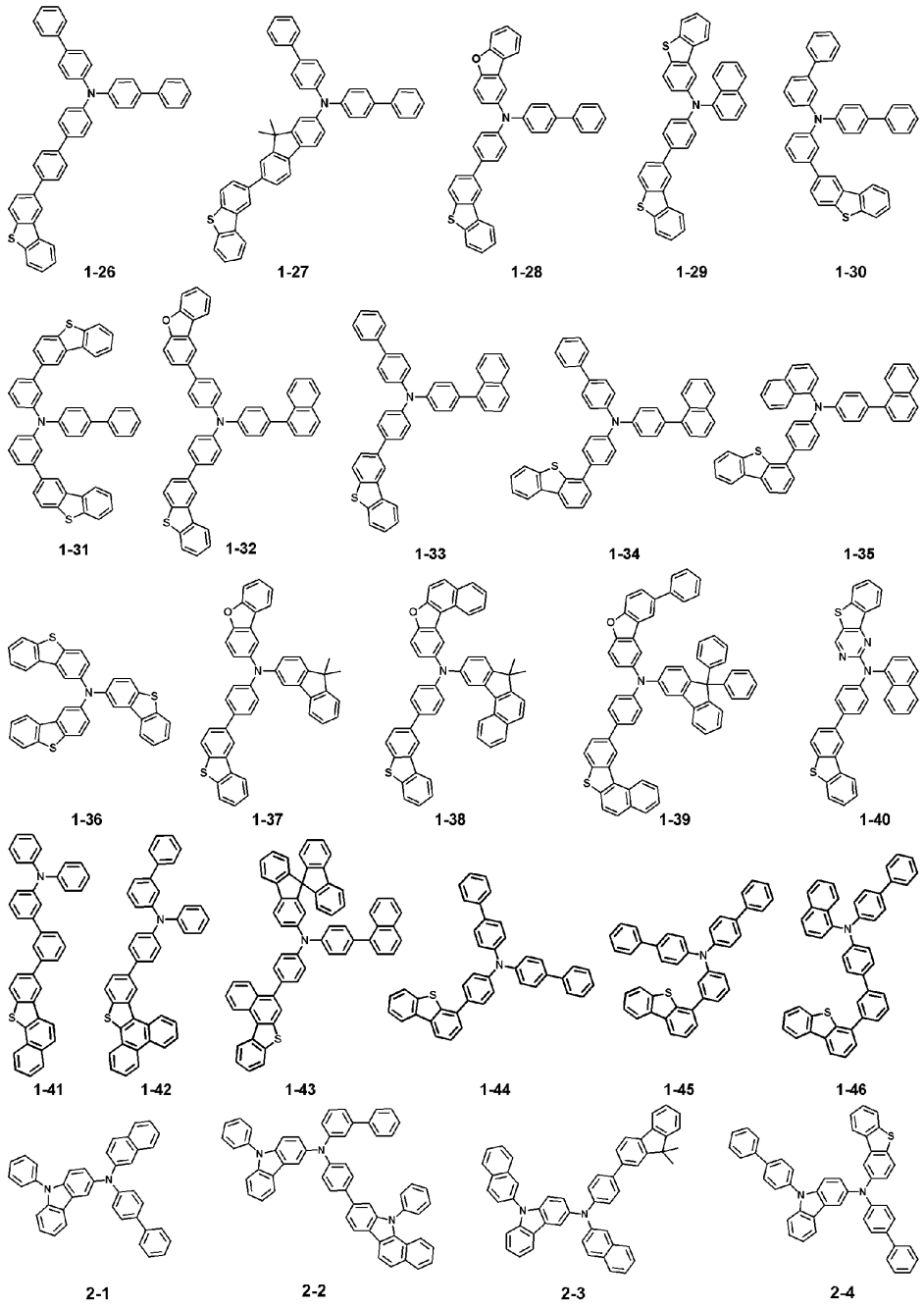
[0108] 여기서, Ar^3, Ar^4, Ar^5, L^3, L^4, L^5가 아릴기, 플루오렌닐기, 헤테로고리기, 융합고리기, 아릴렌기일 경우, 이들 각각은 중수소; 할로겐; C_1-C_{20}의 알킬기 또는 C_6-C_{20}의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕실기; C_1-C_{20}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_6-C_{20}의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20}의 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 시클로알킬기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; 및 C_8-C_{20}의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

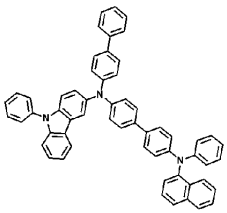
[0109] 한편, 상기 방향족 아민 유도체는 하기 화학식 1-1 내지 1-46, 화학식 2-1 내지 2-44, 화학식 3-1 내지 3-24 및 화학식 4-1 내지 4-36으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택될 수 있다.


1-1
1-2
1-3
1-4
1-5
1-6
1-7
1-8
1-9
1-10
1-11
1-12
1-13
1-14
1-15
1-16
1-17
1-18
1-19
1-20
1-21
1-22
1-23
1-24
1-25

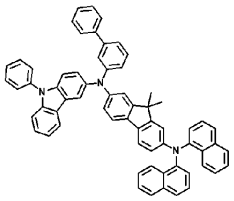
[0110]

[0111]

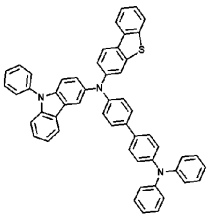

1-26
1-27
1-28
1-29
1-30
1-31
1-32
1-33
1-34
1-35
1-36
1-37
1-38
1-39
1-40
1-41
1-42
1-43
1-44
1-45
1-46
2-1
2-2
2-3
2-4



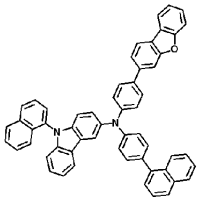
2-5



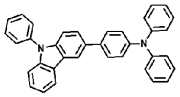
2-6



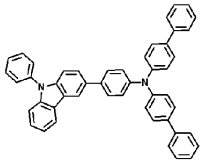
2-7



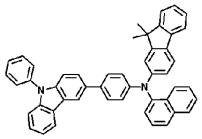
2-8



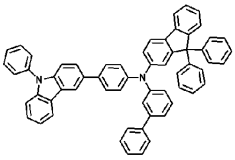
2-9



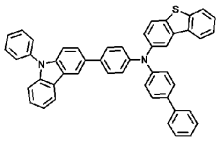
2-10



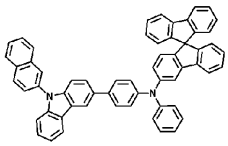
2-11



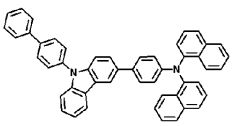
2-12



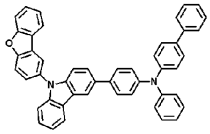
2-13



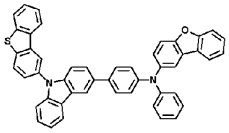
2-14



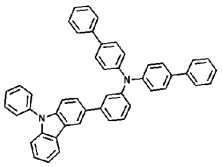
2-15



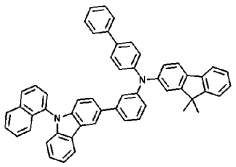
2-16



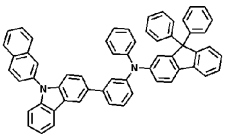
2-17



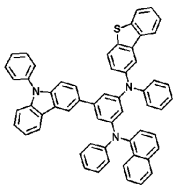
2-18



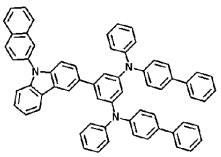
2-19



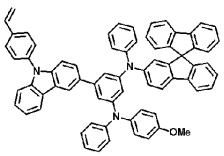
2-20



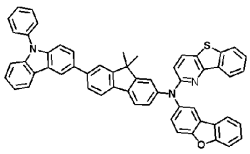
2-21



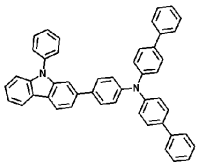
2-22



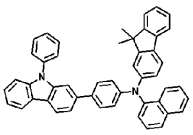
2-23



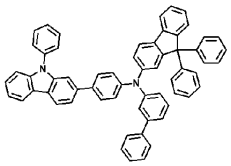
2-24



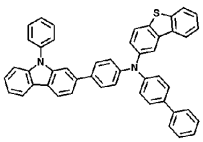
2-25



2-26



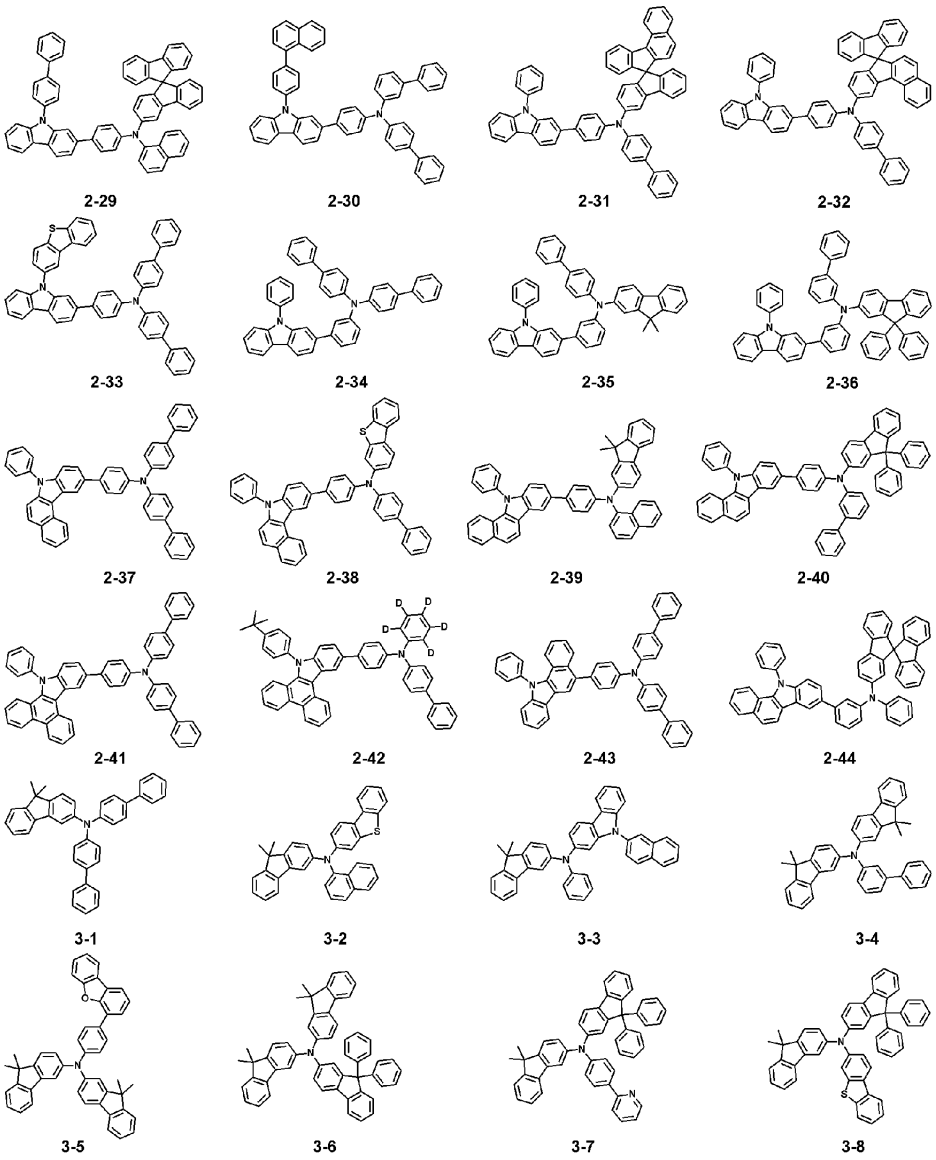
2-27

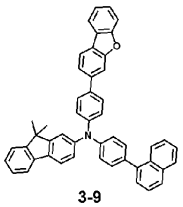


2-28

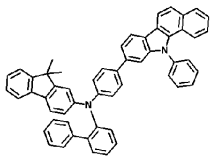
[0112]

[0113]

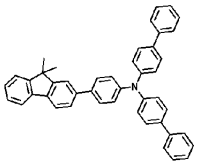

2-29
2-30
2-31
2-32
2-33
2-34
2-35
2-36
2-37
2-38
2-39
2-40
2-41
2-42
2-43
2-44
3-1
3-2
3-3
3-4
3-5
3-6
3-7
3-8



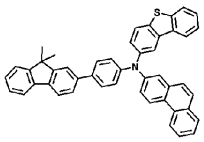
3-9



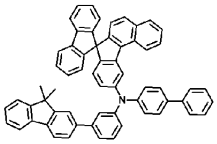
3-10



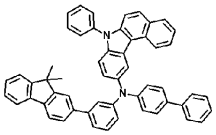
3-11



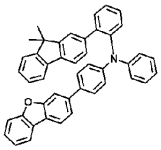
3-12



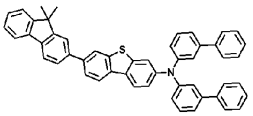
3-13



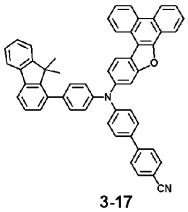
3-14



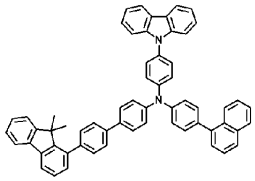
3-15



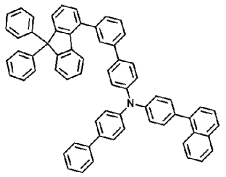
3-16



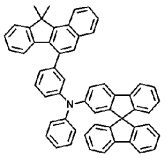
3-17



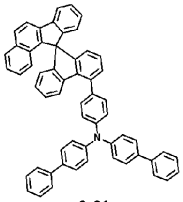
3-18



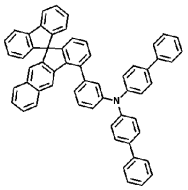
3-19



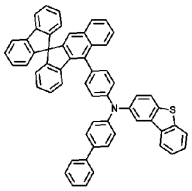
3-20



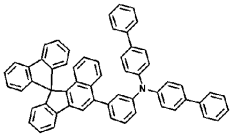
3-21



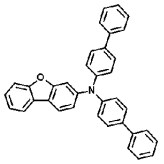
3-22



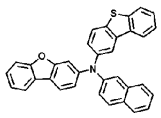
3-23



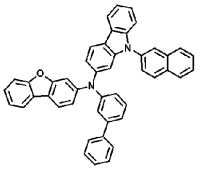
3-24



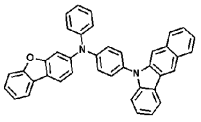
4-1



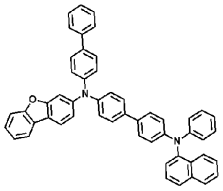
4-2



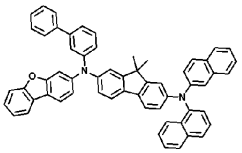
4-3



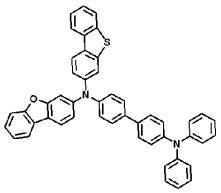
4-4



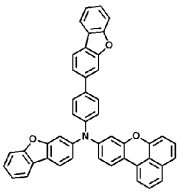
4-5



4-6



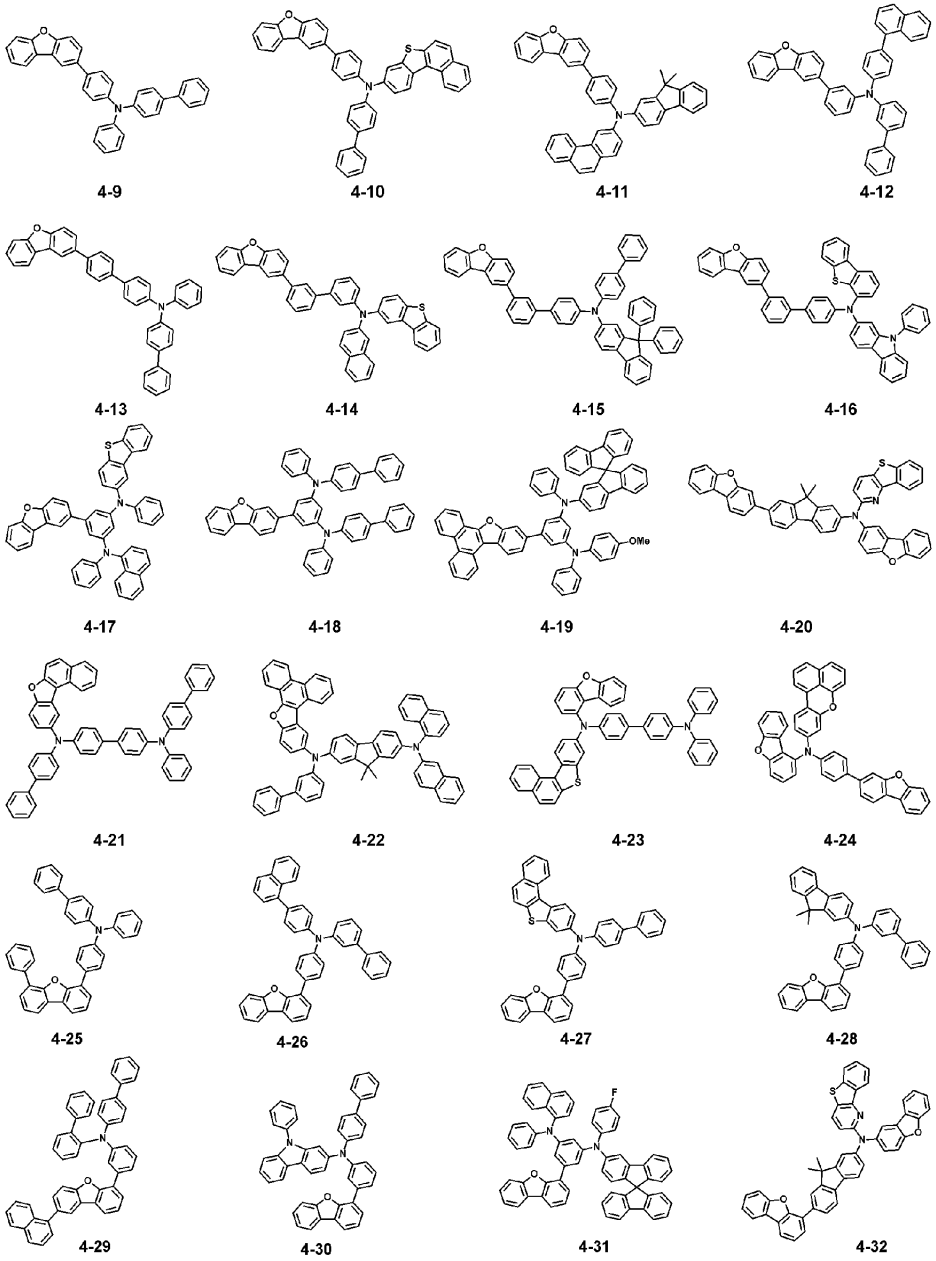
4-7



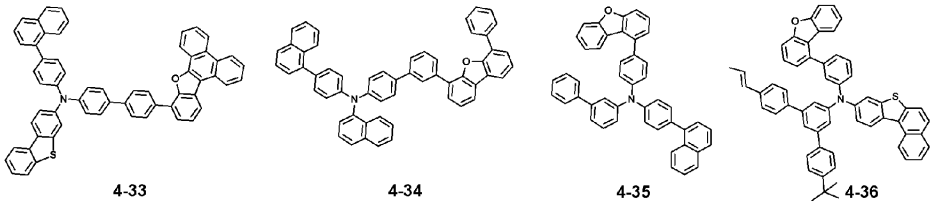
4-8

[0114]

[0115]



[0116]



[0117] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 제 1전극의 일 측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0118] 이하에서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성예 및 유기전기소자의 제조예에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

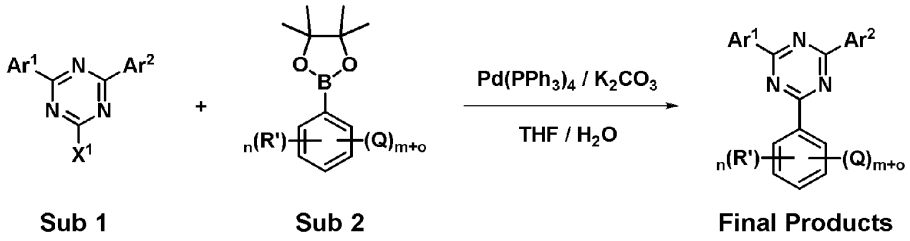
[0119] **[합성예]**

[0120] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물(final products)은 하기 반응식 1 과 같이 Sub 1과 Sub 2를 반응시켜 제조하거나 하기 반응식 2와 같이 Sub 3과 Sub 4를 반응시켜 반응시켜 제조되나, 이에 한정되는 것은

아니다.

<반응식 1>

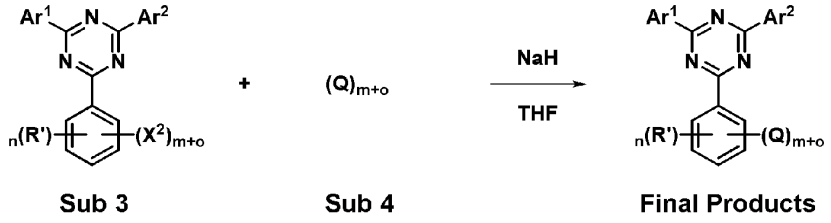
X^1 = Br, Cl, I / Q= A or B



[0121]

<반응식 2>

X^2 = F, Cl, Br, I/Q= A or B

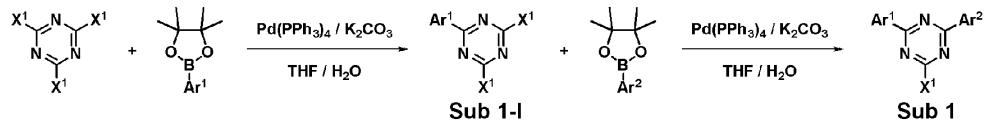


[0122]

[0124] Sub 1의 합성예시

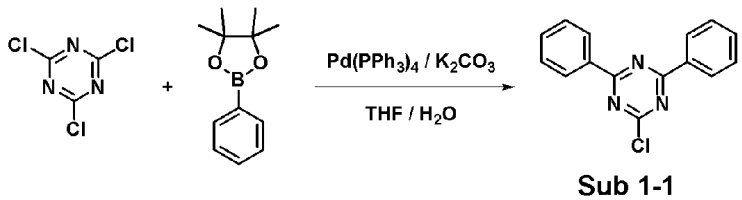
[0125] 반응식 1의 Sub 1은 하기 반응식 3의 반응경로에 의해 합성될 수 있으며 이에 한정된 것은 아니다.

<반응식 3> X^1 = Cl, Br, I



[0126]

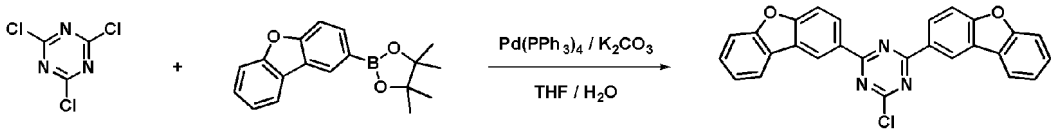
Sub 1-1 의 합성예시



[0128]

[0129] 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (20g, 108.46mmol), THF (477mL), Phenylboronic acid pinacol ester (44.27g, 216.92mmol), $Pd(PPh3)_4$ (3.76g, 3.25mmol), K_2CO_3 (44.97g, 325.38mmol), 물 239mL 을 첨가한 후, 교반하며 환류 시킨다. 반응이 완료되면 ether와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 16.67g (68%) 얻었다.

Sub 1-9 의 합성예시

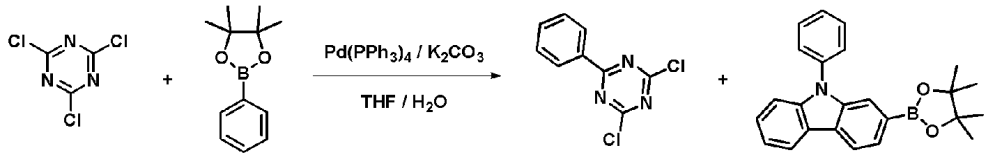


Sub 1-9

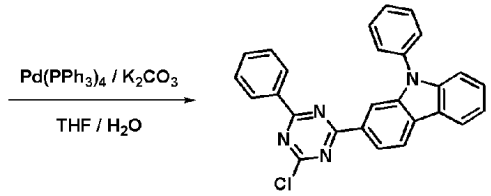
[0131]

[0132] 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (10g, 54.23mmol), THF (239mL), 2-(dibenzo[b,d]furan-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (15.9g, 54.23mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.63g, 0.54mmol), K_2CO_3 (7.5g, 54.23mmol), 물(119mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 17.49g (72%) 얻었다.

Sub 1-11 의 합성예시



Sub 1-I-1



Sub 1-11

[0134]

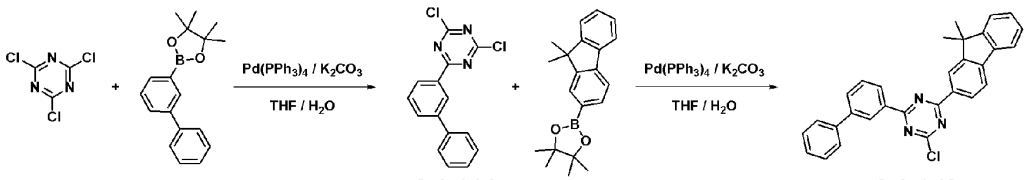
[0135] 1) Sub 1-I-1 합성

[0136] 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (25g, 135.57mmol), THF (597mL), 4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane (27.67g, 135.57mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.57g, 1.36mmol), K_2CO_3 (18.74g, 135.57mmol), 물(298mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 21.15g (69%) 얻었다.

[0137] 2) Sub 1-11 합성

[0138] Sub 1-I-2 (10g, 44.24mmol), THF (195mL), 4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane (16.34g, 44.24mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.77g, 0.66mmol), K_2CO_3 (9.17g, 66.35mmol), 물(97mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 14.75g (77%) 얻었다.

Sub 1-12 합성



Sub 1-I-2 Sub 1-12

[0140]

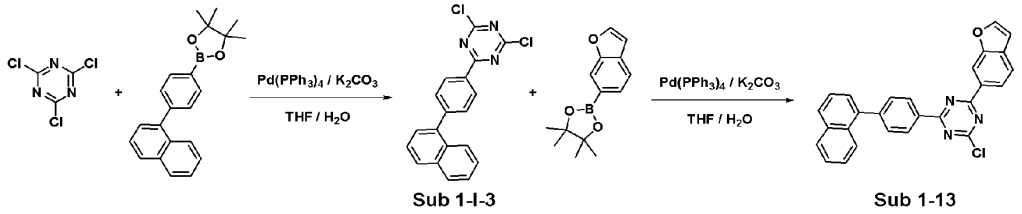
[0141] 1) Sub 1-I-2 합성

[0142] 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (15g, 81.34mmol), THF (358mL), 2-([1,1'-biphenyl]-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (22.79g, 81.34mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.94g, 0.81mmol), K_2CO_3 (11.24g, 81.34mmol), 물(179mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 19.42g (79%) 얻었다.

[0143] 2) Sub 1-12 합성

[0144] Sub 1-I-2 (10g, 33.10mmol), THF (146mL), 2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (10.60g, 33.10mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.57g, 0.5mmol), K_2CO_3 (6.86g, 49.64mmol), 물(72.81mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 12.64g (83%) 얻었다.

Sub 1-13 합성



Sub 1-I-3 Sub 1-13

[0146]

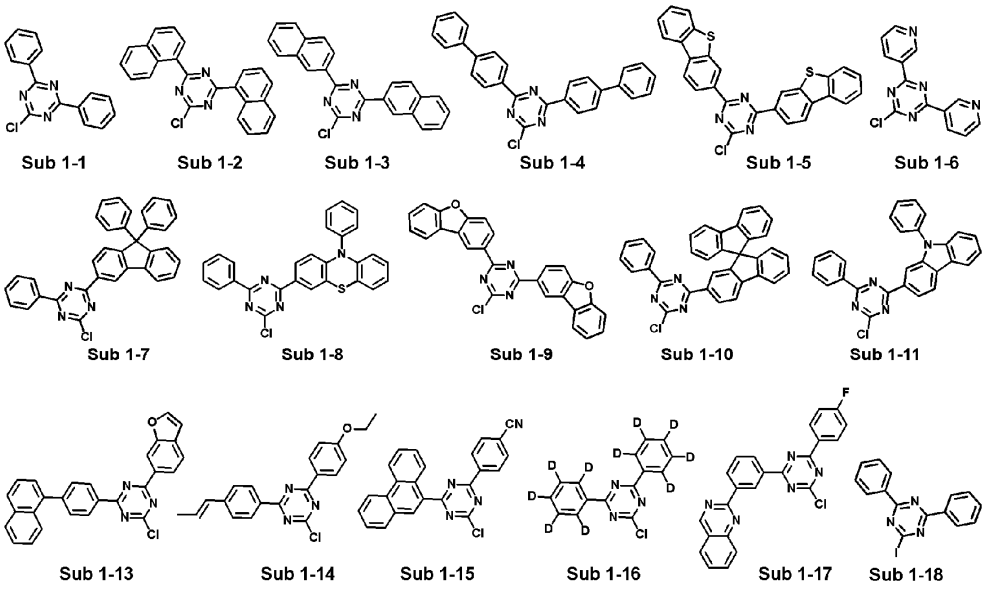
[0147] 1) Sub 1-I-3 합성

[0148] 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (12g, 65.08mmol), THF (286mL), 4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane (21.49g, 65.08mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.75g, 0.65mmol), K_2CO_3 (8.99g, 65.08mmol), 물(143mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 16.73g (73%) 얻었다.

[0149] 2) Sub 1-13 합성

[0150] Sub 1-I-3 (16.73g, 47.50mmol), THF (209mL), 2-(benzofuran-6-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (11.59g, 47.50mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.82g, 0.71mmol), K_2CO_3 (9.85g, 71.25mmol), 물(105mL) 을 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 17.31g (84%) 얻었다.

[0152] 한편, Sub 1 출발물질에 속하는 화합물은 아래와 같을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 하기 표 1은 Sub 1에 속하는 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0153]

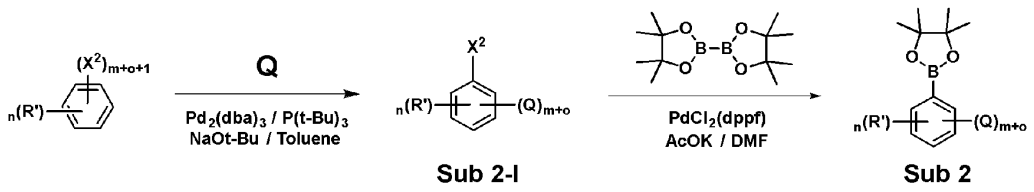
[0154] [표 1]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 1-1	m/z=267.06($C_5H_{10}ClN_3$=267.72)	Sub 1-2	m/z=367.09($C_{23}H_{14}ClN_3$=367.84)
Sub 1-3	m/z=367.09($C_{23}H_{14}ClN_3$=367.84)	Sub 1-4	m/z=419.12($C_{27}H_{18}ClN_3$=419.91)
Sub 1-5	m/z=479.03($C_{27}H_{14}ClN_3S_2$=480.00)	Sub 1-6	m/z=269.05($C_{13}H_8ClN_5$=269.69)
Sub 1-7	m/z=507.15($C_{34}H_{22}ClN_3$=508.02)	Sub 1-8	m/z=464.09($C_{27}H_{17}ClN_4S$=464.97)
Sub 1-9	m/z=447.08($C_{27}H_{14}ClN_3O_2$=447.88)	Sub 1-10	m/z=505.13($C_{34}H_{20}ClN_3$=506.01)
Sub 1-11	m/z=432.11($C_{27}H_{17}ClN_4$=432.91)	Sub 1-12	m/z=459.15($C_{30}H_{22}ClN_3$=459.98)
Sub 1-13	m/z=433.10($C_{27}H_{16}ClN_3O$=433.90)	Sub 1-14	m/z=351.11($C_{20}H_{18}ClN_3O$=351.83)
Sub 1-15	m/z=392.08($C_{24}H_{12}ClN_4$=392.85)	Sub 1-16	m/z=277.12($C_{15}D_{10}ClN_3$=277.78)
Sub 1-17	m/z=413.08($C_{23}H_{13}ClFN_5$=413.84)	Sub 1-18	m/z=358.99($C_{15}H_{10}IN_3$=359.17)

[0155]

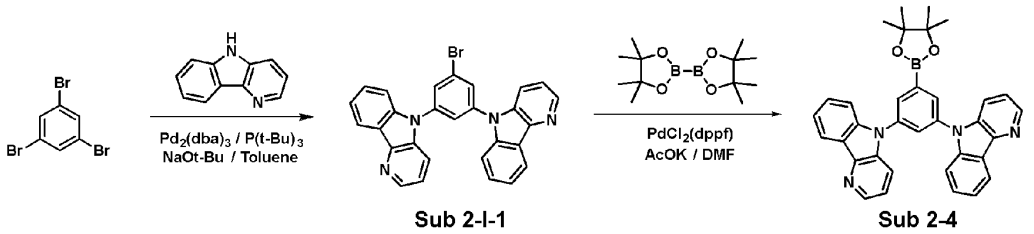
[0157] <u>Sub 2의 합성예시</u>

<반응식 4> Q= A or B / X^2 = F, Cl, Br, I



[0158]

Sub 2-4 의 합성예시



[0160]

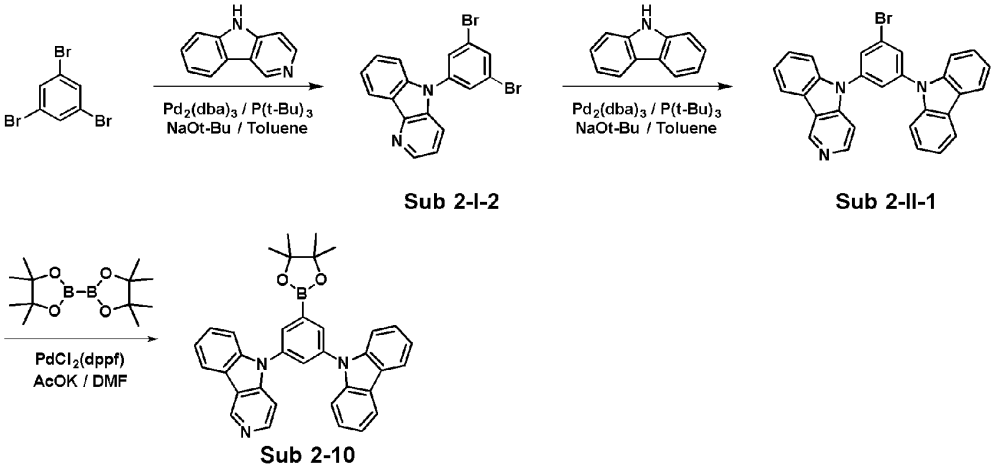
[0161] 1) Sub 2-I-1 합성

[0162] 1,3,5-tribromobenzene (20g, 63.53mmol)을 둥근바닥플라스크에 toluene(667ml)으로 녹인 후에, 5H-pyrido[3,2-b]indole (21.37g, 127.06mmol), $Pd_2(dba)_3$ (1.75g, 1.91mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (1.03g, 5.08mmol), NaO*t*-Bu (18.32g, 190.6mmol)을 첨가하고 100° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 24.56g (수율: 79%)를 얻었다.

[0163] 2) Sub 2-4 합성

[0164] 상기 합성에서 얻어진 Sub 2-I-1 (24.56g, 50.19mmol)을 둥근바닥플라스크에 DMF(316ml)로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (14.02g, 55.20mmol), Pd(dppf)Cl_2 (1.1g, 1.51mmol), KOAc (14.78g, 150.56mmol)를 첨가하고 90° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 DMF를 제거하고 CH_2Cl_2와 물로 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 22.35g (수율: 83%)를 얻었다.

Sub 2-10 의 합성예시



Sub 2-I-2 Sub 2-II-1 Sub 2-10

[0166]

[0167] 1) Sub 2-I-2 합성

[0168] 1,3,5-tribromobenzene (20g, 63.53mmol), toluene(667ml), 5H-pyrido[4,3-b]indole (10.69g, 63.53mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.58g, 0.64mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.33g, 1.65mmol), NaO*t*-Bu (6.11g, 63.53mmol)을 상기 Sub 2-I-2의 합성방법을 사용하여 생성물 18.39g (수율: 72%)를 얻었다.

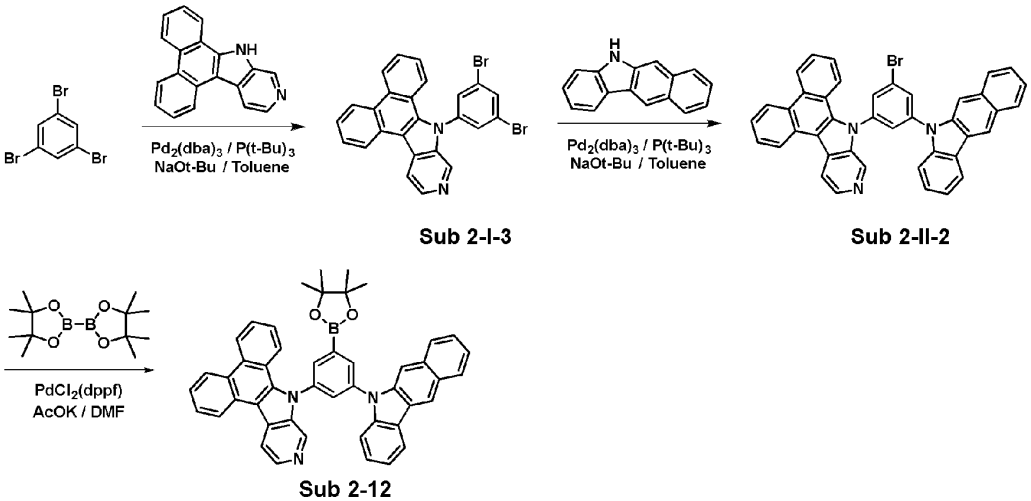
[0169] 2) Sub 2-II-1 합성

[0170] Sub 2-I-2 (18.39g, 45.74mmol), toluene(480ml), 9H-carbazole (7.65g, 45.74mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.63g, 0.69mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.37g, 1.83mmol), NaO*t*-Bu (6.59g, 68.6mmol)을 상기 Sub 2-I-2의 합성방법을 사용하여 생성물 17.20g (수율: 77%)를 얻었다.

[0171] 3) Sub 2-10 합성

[0172] Sub 2-II-1 (17.2g, 35.22mmol), DMF(222ml), Bis(pinacolato)diboron (9.84g, 38.74mmol), Pd(dppf)Cl_2 (0.77g, 1.06mmol), KOAc (10.37g, 105.65mmol)를 상기 Sub 2-4의 합성방법을 사용하여 생성물 16.41g (수율: 87%)를 얻었다.

Sub 2-12 의 합성예시



Sub 2-I-3 Sub 2-II-2 Sub 2-12

[0174]

[0175] 1) Sub 2-I-3 합성

[0176] 1,3,5-tribromobenzene (20g, 63.53mmol), toluene(667ml), 9H-dibenzo[e,g]pyrido[3,4-b]indole (17.05g, 63.53mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.58g, 0.64mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.58g, 0.64mmol), NaO*t*-Bu (6.11g, 63.53mmol)을 상기 Sub 2-I-2의 합성방법을 사용하여 생성물 22.02g (수율: 69%)를 얻었다.

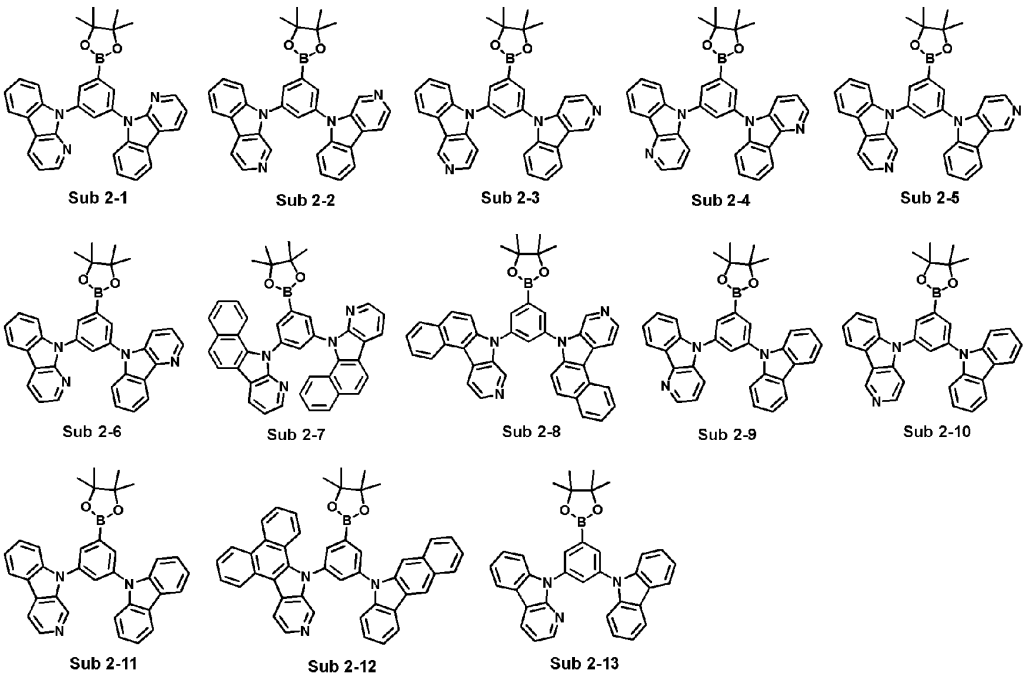
[0177] 2) Sub 2-II-2 합성

[0178] Sub 2-I-3 (22.02g, 43.85mmol), toluene(460ml), 5H-benzo[b]carbazole (9.53g, 43.85mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.6g, 0.66mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (0.35g, 1.75mmol), NaO*t*-Bu (6.32g, 65.77mmol)을 상기 Sub 2-I-2의 합성방법을 사용하여 생성물 21g (수율: 75%)를 얻었다.

[0179] 3) Sub 2-12 합성

[0180] Sub 2-II-2 (21g, 32.89mmol), DMF(207ml), Bis(pinacolato)diboron (9.19g, 36.17mmol), $Pd(dppf)Cl_2$ (0.72g, 0.99mmol), KOAc (9.68g, 98.66mmol)를 상기 Sub 2-4의 합성방법을 사용하여 생성물 19.84g (수율: 88%)를 얻었다.

[0182] 한편, Sub 2 출발물질에 속하는 화합물은 아래와 같을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 하기 표 1은 Sub 2에 속하는 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0183]

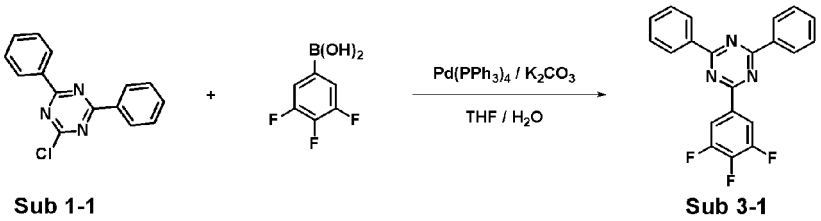
[0184] [표 2]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 2-1	m/z=536.24($C_{34}H_{29}BN_4O_2$=536.44)	Sub 2-2	m/z=536.24($C_{34}H_{29}BN_4O_2$=536.44)
Sub 2-3	m/z=536.24($C_{34}H_{29}BN_4O_2$=536.44)	Sub 2-4	m/z=536.24($C_{34}H_{29}BN_4O_2$=536.44)
Sub 2-5	m/z=536.24($C_{34}H_{29}BN_4O_2$=536.44)	Sub 2-6	m/z=536.24($C_{34}H_{29}BN_4O_2$=536.44)
Sub 2-7	m/z=636.27($C_{42}H_{33}BN_4O_2$=636.56)	Sub 2-8	m/z=636.27($C_{42}H_{33}BN_4O_2$=636.56)
Sub 2-9	m/z=535.24($C_{35}H_{30}BN_3O_2$=535.45)	Sub 2-10	m/z=535.24($C_{35}H_{30}BN_3O_2$=535.45)
Sub 2-11	m/z=535.24($C_{35}H_{30}BN_3O_2$=535.45)	Sub 2-12	m/z=685.29($C_{47}H_{36}BN_3O_2$=685.63)
Sub 2-13	m/z=535.24($C_{35}H_{30}BN_3O_2$=535.45)		

[0185]

[0187] Sub 3의 합성예시

Sub 3-1 의 합성

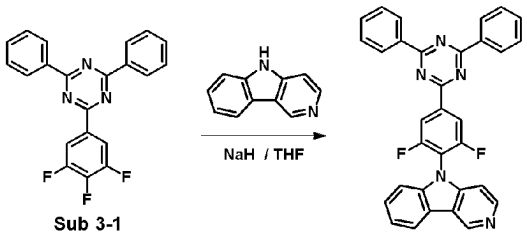


Sub 1-1 Sub 3-1

[0188]

[0189] Sub 1-1 (10g, 37.35mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.29g, 1.12mmol), K_2CO_3 (15.49g, 112.06mmol), 물(82ml)을 첨가하고 80° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 11.26g (수율: 83%)를 얻었다.

Sub 3-5 의 합성

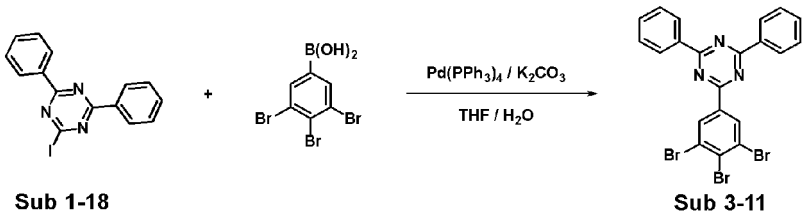


Sub 3-1 Sub 3-5

[0191]

[0192] 5H-pyrido[4,3-b]indole (6.94g, 41.82mmol)을 THF (400ml)에 녹인 용액을 sodium hydride (1.98g, 82.57mmol)가 들어있는 flask에 넣는다. 30분 후, Sub 3-1 (15g, 41.28mmol)을 첨가한다. 이 용액을 질소분위기하에 교반, 환류 한다. 반응이 완료되면 실온으로 식히고 rotary evaporator로 solvent를 제거하고 ethyl acetate와 H_2O로 씻어주고, 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 16.47g 얻었다. (수율: 78%)

Sub 3-11 의 합성

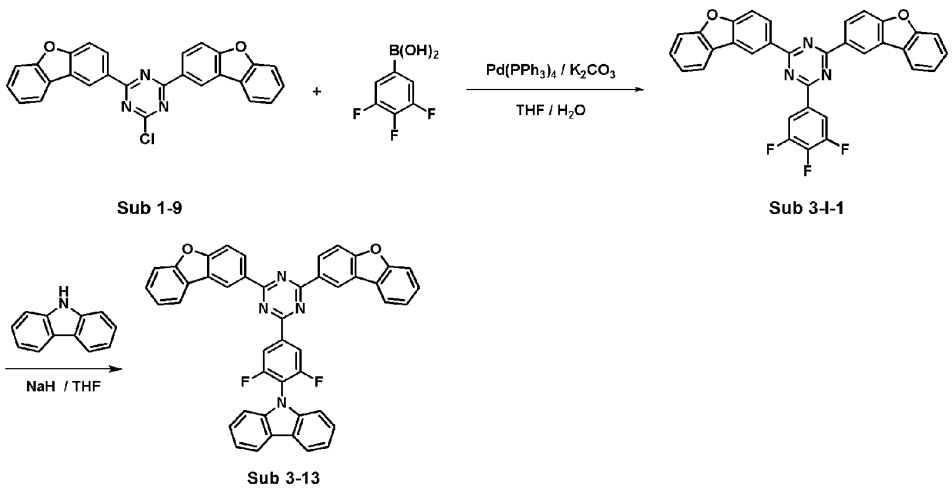


Sub 1-18 Sub 3-11

[0194]

[0195] Sub 1-18 (10g, 27.84mmol), THF (123ml), (3,4,5-tribromophenyl)boronic acid (9.98g, 27.84mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.32g, 0.28mmol), K_2CO_3 (3.85g, 27.84mmol), 물(61ml)을 상기 Sub 3-1의 합성방법을 사용하여 생성물 10.95g (수율: 72%)를 얻었다.

Sub 3-13 의 합성



[0197]

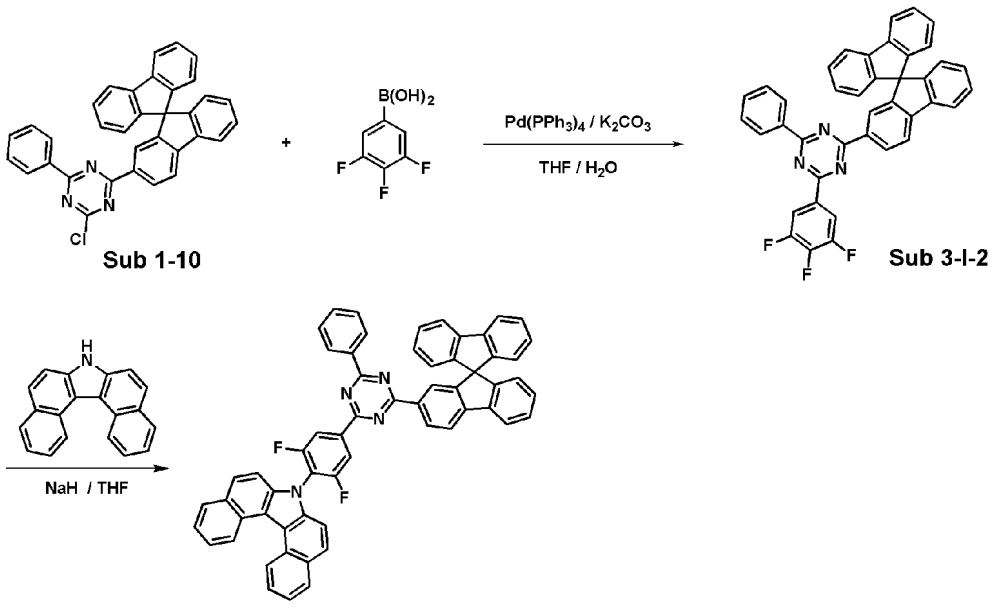
[0198] 1) Sub 3-I-1

[0199] 1-9 (10g, 22.33mmol), THF (98ml), (3,4,5-trifluorophenyl)boronic acid (3.93g, 22.33mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.77g, 0.67mmol), K_2CO_3 (9.26g, 66.98mmol), 물(49ml)을 상기 Sub 3-5의 합성방법을 사용하여 생성물 9.34g (수율: 77%)를 얻었다.

[0200] 2) Sub 3-13

[0201] 9H-carbazole (4.61g, 27.6mmol), THF (268ml), sodium hydride (1.32g, 55.2mmol), Sub 3-I-1 (15g, 27.6mmol)을 상기 Sub 3-5 합성방법을 사용하여 생성물을 13.72g 얻었다. (수율:72 %)

Sub 3-14 의 합성



[0203]

[0204] 1) Sub 3-I-2

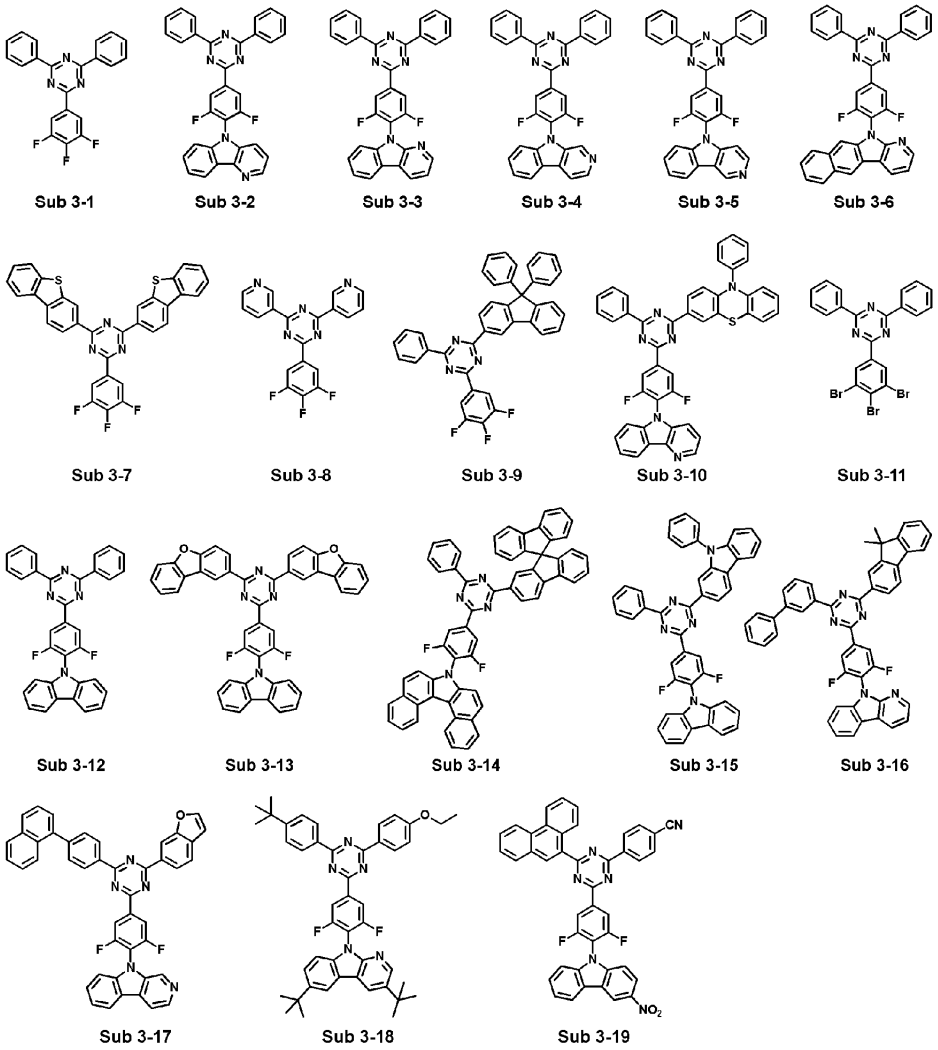
[0205] Sub 1-10 (10g, 19.76mmol), THF (87ml), (3,4,5-trifluorophenyl)boronic acid (3.48g, 19.76mmol),

$Pd(PPh_3)_4$ (0.69g, 0.59mmol), K_2CO_3 (8.19g, 59.29mmol), 물(43ml)을 상기 Sub 3-1의 합성방법을 사용하여 생성물 8.8g (수율: 74%)를 얻었다.

[0206] 2) Sub 3-14

[0207] 7H-dibenzo[c,g]carbazole (6.67g, 24.93mmol), THF (242ml), sodium hydride (1.2g, 49.86mmol), Sub 3-I-2 (15g, 24.93mmol)을 상기 Sub 3-5 합성방법을 사용하여 생성물을 14.6g 얻었다. (수율: 69%)

[0209] 한편, Sub 3출발물질에 속하는 화합물은 아래와 같을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 하기 표 1은 Sub 3에 속하는 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0210]

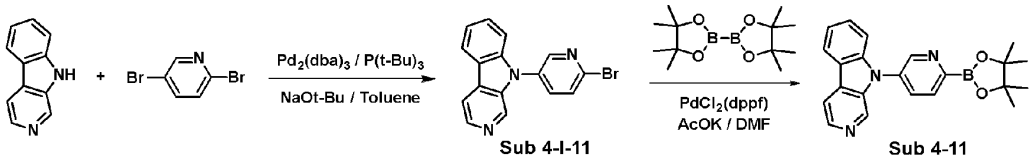
[0211] [표 3]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 3-1	m/z=363.10($C_{21}H_{12}F_3N_3$=363.34)	Sub 3-2	m/z=511.16($C_{32}H_{19}F_2N_5$=511.54)
Sub 3-3	m/z=511.16($C_{32}H_{19}F_2N_5$=511.54)	Sub 3-4	m/z=511.16($C_{32}H_{19}F_2N_5$=511.54)
Sub 3-5	m/z=511.16($C_{32}H_{19}F_2N_5$=511.54)	Sub 3-6	m/z=561.18($C_{36}H_{21}F_2N_5$=561.60)
Sub 3-7	m/z=575.07($C_{33}H_{16}F_3N_3S_2$=575.63)	Sub 3-8	m/z=365.09($C_{19}H_{10}F_3N_5$=365.32)
Sub 3-9	m/z=603.19($C_{40}H_{24}F_3N_3$=603.65)	Sub 3-10	m/z=708.19($C_{44}H_{26}F_2N_6S$=708.79)
Sub 3-11	m/z=542.86($C_{21}H_{12}Br_3N_3$=546.06)	Sub 3-12	m/z=510.17($C_{33}H_{20}F_2N_4$=510.55)
Sub 3-13	m/z=690.19($C_{45}H_{24}F_2N_4O_2$=690.71)	Sub 3-14	m/z=848.28($C_{60}H_{34}F_2N_4$=848.96)
Sub 3-15	m/z=675.22($C_{45}H_{27}F_2N_5$=675.74)	Sub 3-16	m/z=703.25($C_{47}H_{31}F_2N_5$=703.80)
Sub 3-17	m/z=677.20($C_{44}H_{25}F_2N_5O$=677.71)	Sub 3-18	m/z=723.37($C_{46}H_{47}F_2N_5O$=723.91)
Sub 3-19	m/z=680.18($C_{42}H_{22}F_2N_6O_2$=680.67)		

[0212]

[0214] <u>Sub 4의 합성예시</u>

Sub 4-11 의 합성예

[0215] 

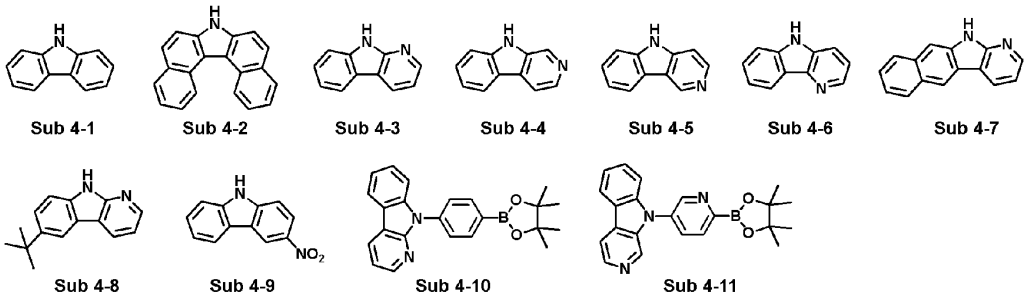
[0216] 1) Sub 4-I-11 합성

[0217] 출발물질인 9H-pyrido[3,4-b]indole (14.2g, 84.43mmol)을 둥근바닥플라스크에 toluene(886ml)으로 녹인 후에, 2,5-dibromopyridine (20g, 84.43mmol), $Pd_2(dba)_3$ (2.32g, 2.53mmol), P(*t*-Bu)$_3$ (1.37g, 6.75mmol), NaO*t*-Bu (24.34g, 253.28mmol)을 첨가하고 40° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 21.62g (수율: 79%)를 얻었다.

[0218] 2) Sub 4-11 합성

[0219] 상기 합성에서 얻어진 Sub 4-I-1 (21.62g, 66.69mmol)을 둥근바닥플라스크에 DMF(420ml)로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (18.63g, 73.36mmol), Pd(dppf)Cl_2 (1.46g, 2mmol), KOAc (19.64g, 200.07mmol)를 첨가하고 90° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 DMF를 제거하고 CH_2Cl_2와 물로 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 21.29 g (수율: 86 %)를 얻었다.

[0221] 한편, Sub 4출발물질에 속하는 화합물은 아래와 같을 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 하기 표 1은 Sub 4에 속하는 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0222]

[0223] [표 4]

화합물	CAS Registry Number	화합물	CAS Registry Number
Sub 4-1	86-74-8	Sub 4-2	194-59-2
Sub 4-3	244-76-8	Sub 4-4	244-63-3
Sub 4-5	244-69-9	Sub 4-6	245-08-9
Sub 4-7	117566-16-2	Sub 4-8	78750-81-9
Sub 4-9	3077-85-8	Sub 4-10	1799844-77-1

[0224]

화합물	FD-MS
Sub 4-11	m/z=371.18($C_{22}H_{22}BN_3O_2$=371.25)

[0226] <u>최종생성물(Final Products)의 합성</u>

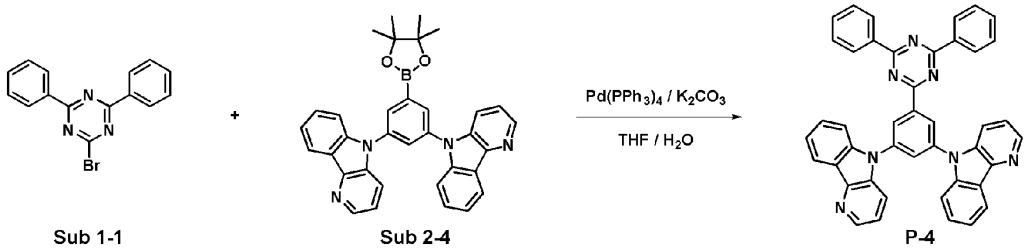
[0227] **1. 최종생성물 합성예 1: Q의 지수인 m+o가 2이상인 경우 또는 L^1이 단일결합이 아닌 경우**

[0228] Sub 1 (1 당량)을 둥근바닥플라스크에 THF로 녹인 후에, Sub 2 (1 당량), $Pd(PPh_3)_4$ (0.05 당량), K_2CO_3 (3 당량), H_2O을 첨가하고 80° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 최종 생성물 (final product)를 얻었다.

[0229] **2. 최종생성물 합성예 2: Q의 지수가 m+o가 3이상인 경우 또는 L^1이 단일결합인 경우**

[0230] Carbazole (8.26mmol)을 THF (80ml)에 녹인 후 sodium hygride (16.51mmol)이 들어있는 flask에 넣어준다. 30분 후, trifluorophenyl-triazine (8.26mmol)넣어준다. 이 용액을 질소분위기하에 12시간 동안 환류시켰다. . 반응이 종료되면 반응물의 온도를 상온으로 식히고, 감압 증류를 이용하여 용매를 제거한 후, 반응이 완료되면 Ethyl acetate와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 최종 생성물 (final product)를 얻었다.

P-4 의 합성

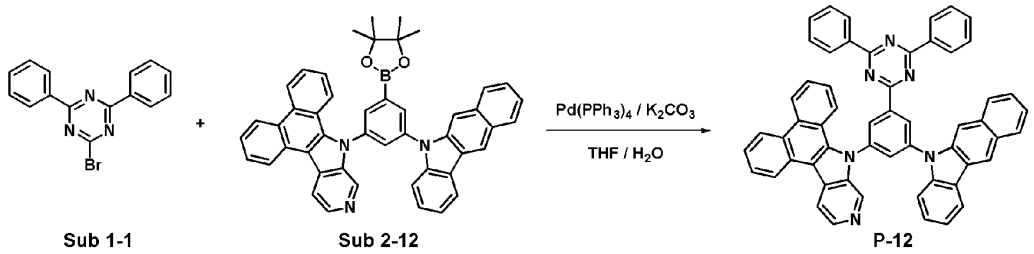


[0232]

[0233] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-1 (4.6g, 14.74mmol)를 둥근바닥플라스크에 THF (65ml)로 녹인 후에, Sub 2-4 (7.90g, 14.74mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.51g, 0.44mmol), K_2CO_3 (6.11g, 44.21mmol), 물(32ml)을 첨가하고 80° C에서

교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 7g (수율: 74%)를 얻었다.

P-12 의 합성

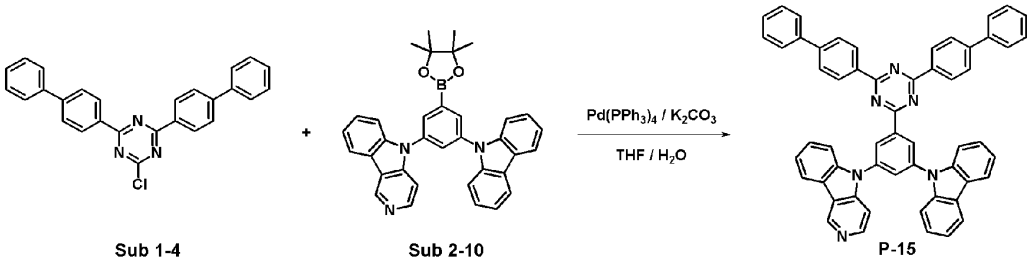


Sub 1-1 Sub 2-12 P-12

[0235]

[0236] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-1 (3.6g, 11.53mmol), THF(51ml), Sub 2-12 (7.91g, 11.53mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.4g, 0.35mmol), K_2CO_3 (4.78g, 34.6mmol), 물(25ml)을 상기 P-4의 합성방법을 사용하여 생성물 7.11g (수율: 78%)를 얻었다.

P-15 의 합성

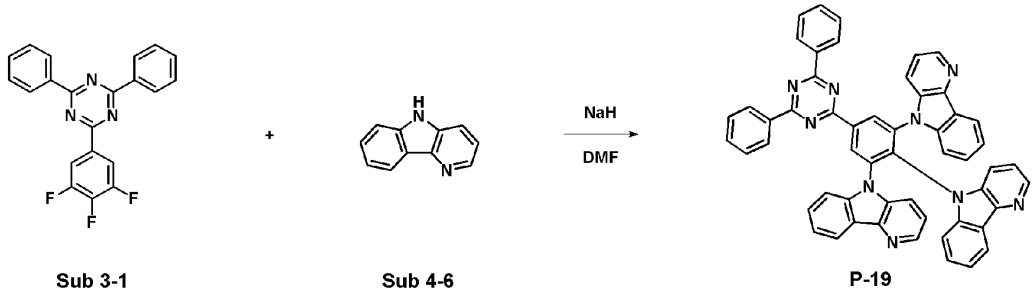


Sub 1-4 Sub 2-10 P-15

[0238]

[0239] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-4 (4.6g, 10.95mmol), THF(48ml), Sub 2-10 (5.87g, 10.95mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.38g, 0.33mmol), K_2CO_3 (4.54g, 32.86mmol), 물(24ml)을 상기 P-4의 합성방법을 사용하여 생성물 7.04g (수율: 81%)를 얻었다.

P-19 의 합성

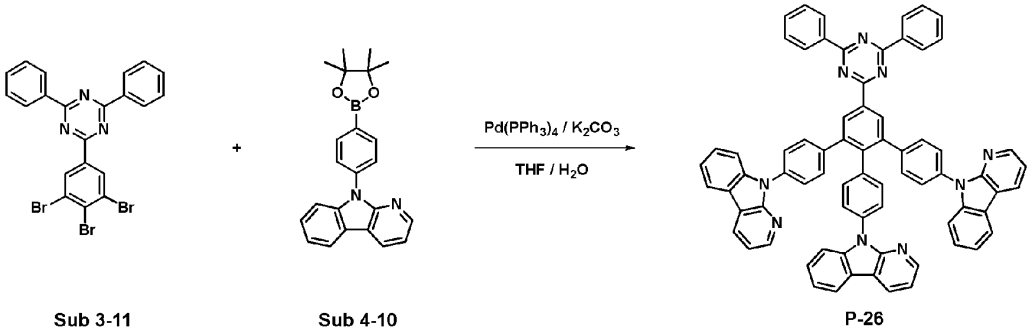


Sub 3-1 Sub 4-6 P-19

[0241]

[0242] Sub 4-6 (6.23g, 37.01mmol)을 DMF (278ml)에 녹인 용액을 sodium hydride (0.97g, 40.48mmol)가 들어있는 flask에 넣는다. 30분 후, Sub 3-1 (4.2g, 11.57mmol)을 첨가한다. 이 용액을 질소분위기하에 교반, 환류한다. 반응이 완료되면 실온으로 식히고 rotary evaporator로 solvent를 제거하고 ethyl acetate와 H_2O로 씻어주고, 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 7.1g 얻었다. (수율: 76%)

P-26 의 합성

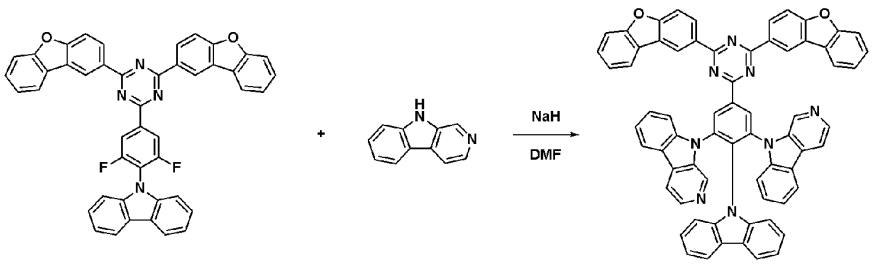


Sub 3-11 Sub 4-10 P-26

[0244]

[0245] 상기 합성에서 얻어진 Sub 3-11 (5.4g, 9.89mmol), THF(44ml), Sub 4-10 (10.98g, 29.67mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.03g, 0.89mmol), K_2CO_3 (12.30g, 89mmol), 물(22ml)을 상기 P-4의 합성방법을 사용하여 생성물 7.07g (수율: 69%)를 얻었다.

P-32 의 합성

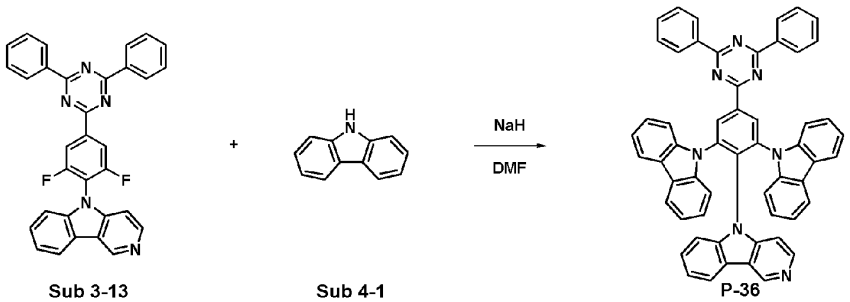


Sub 3-13 Sub 4-4 P-32

[0247]

[0248] Sub 4-4 (3.65g, 21.72mmol, DMF (261ml), sodium hydride (0.57g, 23.89mmol), Sub 3-13 (7.5g, 10.86mmol)을 상기 P-19 합성방법을 사용하여 생성물을 7.07g 얻었다. (수율: 66%)

P-36 의 합성



Sub 3-13 Sub 4-1 P-36

[0250]

[0251] Sub 4-1 (6g, 11.73mmol, DMF (282ml), sodium hydride (0.62g, 25.8mmol), Sub 3-13 (6g, 11.73mmol)을 상기 P-19 합성방법을 사용하여 생성물을 7g 얻었다. (수율: 74%)

[0253] [표 5]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
P-1	m/z=641.23($C_{43}H_{27}N_7$=641.74)	P-2	m/z=641.23($C_{43}H_{27}N_7$=641.74)
P-3	m/z=641.23($C_{43}H_{27}N_7$=641.74)	P-4	m/z=641.23($C_{43}H_{27}N_7$=641.74)
P-5	m/z=641.23($C_{43}H_{27}N_7$=641.74)	P-7	m/z=741.26($C_{51}H_{31}N_7$=741.86)
P-9	m/z=640.24($C_{44}H_{28}N_6$=640.75)	P-10	m/z=640.24($C_{44}H_{28}N_6$=640.75)
P-12	m/z=790.28($C_{56}H_{34}N_6$=790.93)	P-15	m/z=790.30($C_{56}H_{36}N_6$=792.95)
P-16	m/z=807.29($C_{54}H_{33}N_9$=807.92)	P-17	m/z=807.29($C_{54}H_{33}N_9$=807.92)
P-18	m/z=807.29($C_{54}H_{33}N_9$=807.92)	P-19	m/z=807.29($C_{54}H_{33}N_9$=807.92)
P-20	m/z=807.29($C_{54}H_{33}N_9$=807.92)	P-22	m/z=1019.26($C_{66}H_{37}N_9S_2$=1020.21)
P-26	m/z=1035.38($C_{72}H_{45}N_9$=1036.22)	P-28	m/z=806.29($C_{55}H_{34}N_8$=806.93)
P-30	m/z=806.29($C_{55}H_{34}N_8$=806.93)	P-32	m/z=986.31($C_{67}H_{38}N_8O_2$=987.10)
P-34	m/z=805.30($C_{56}H_{36}N_7$=805.95)	P-36	m/z=805.30($C_{56}H_{36}N_7$=805.95)
P-37	m/z=805.30($C_{56}H_{36}N_7$=805.95)	P-41	m/z=651.30($C_{43}H_{17}D_{10}N_7$=651.80)

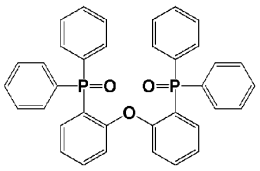
[0254]

[0256] **유기전기소자의 제조평가**

[0257] **[실시예 1] 유기 발광 소자의 제작 및 시험 (지연형광)**

[0258] 합성을 통해 얻은 화합물을 발광층의 도펀트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층 층(양극) 위에 우선 정공 주입층으로서 1,1-비스[4-[N,N-다이(p-톨릴)아미노페닐]사이클로헥산 (이하 TAPC로 약기함) 막을 진공증착하여 30 nm 두께로 형성하였다. 이어서, 이 막 상에 정공수송 화합물로서 4,4’,4”-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민 (이하 TCTA로 약기함)을 20 nm 두께로 진공증착 하고 이어서3,5-다이(9H-카바졸-9-릴)-N,N-다이페닐아닐린 (이하 DCDPA로 약기함) 을 10 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공 수송층 상부에 40중량%의 발명화합물 P-1과 비스[2-(다이(페닐)포스피노)-페닐]에터옥사이드(DPEPO)를 공증착함으로써 상기 정공 수송층 위에 20nm 두께의 발광층을 증착하였다. 정공 저지층으로 4-(트리페닐실릴)페닐다이페닐포스핀옥사이드 (이하 TSPO1로 약기함)을 10 nm 두께로 진공증착하고, 전자수송층으로 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-릴)벤젠 (이하 TPBi로 약칭함)을 30 nm 두께로 성막하였다. 이후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 2.5 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 100 nm의 두께로 증착하여 이 Al/LiF를 음극으로 사용함으로써 유기 전계 발광소자를 제조하였다.

[0259] [DPEPO]

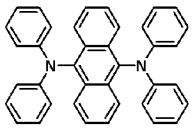
[0260] 

[0261] **[비교예 1] 내지 [비교예 4]**

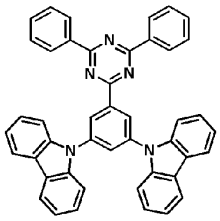
[0262] 본 발명의 화합물 P-1 대신에 비교화합물 1 내지 비교화합물 4를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0263]

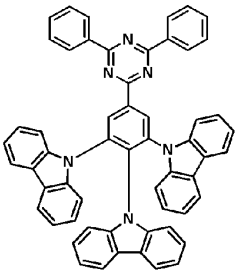
<비교화합물 1>



<비교화합물 2>

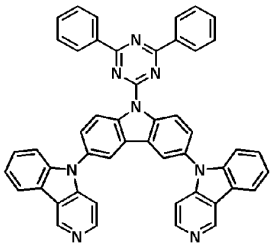


<비교화합물 3>

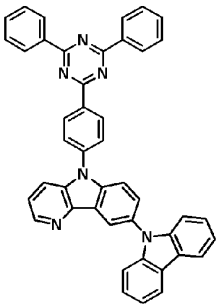


[0264]

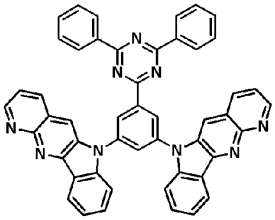
<비교화합물 4>



<비교화합물 5>



<비교화합물 6>



[0266] **[실시예 2] 내지 [실시예 20]**

[0267] 본 발명의 화합물 P-1 대신에 본 발명의 화합물 P-2 내지 P-37을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0269] 이와 같이 제조된 실시예 및 비교예 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 그 측정 결과 500cd/m^2 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T90 수명을 측정하였다. 하기 표 6는 소자제작 및 평가한 결과를 나타낸다.

[0270] [표 6]

	화합물	구동 전압	전류 (mA/cm2)	휘도 (cd/m2)	효율 (cd/A)	T (90)	발광색
비교예 1	비교화합물 1	5.8	10	500	5	75.3	청색
비교예 2	비교화합물 2	5.4	9.4	500	5	76.3	청색
비교예 3	비교화합물 3	5.3	8.6	500	5.1	76.7	청색
비교예 4	비교화합물 4	5.6	9.8	500	5.1	78.3	청색
비교예 5	비교화합물 5	5.6	9.4	500	5.3	80.6	청색
비교예 6	비교화합물 6	5.7	9.1	500	5.1	75.8	청색
실시예(1)	화합물 P-1	5.1	7.6	500	6.6	112.0	청색
실시예(2)	화합물 P-2	5.0	7.6	500	6.6	110.9	청색
실시예(3)	화합물 P-3	5.1	7.5	500	6.7	110.5	청색
실시예(4)	화합물 P-4	5.1	7.6	500	6.6	111.1	청색
실시예(5)	화합물 P-5	5.0	7.2	500	6.9	113.4	청색
실시예(6)	화합물 P-7	5.0	7.6	500	6.6	115.4	청색
실시예(7)	화합물 P-41	5.1	7.7	500	6.5	111.5	청색
실시예(8)	화합물 P-9	5.3	8.5	500	5.9	101.7	청색
실시예(9)	화합물 P-10	5.2	8.6	500	5.8	102.5	청색
실시예(10)	화합물 P-15	5.3	8.5	500	5.9	102.4	청색
실시예(11)	화합물 P-16	5.1	6.8	500	7.4	120.6	청색
실시예(12)	화합물 P-17	5.1	6.8	500	7.3	119.1	청색
실시예(13)	화합물 P-18	5.1	6.8	500	7.4	120.5	청색
실시예(14)	화합물 P-19	5.1	6.5	500	7.7	123.9	청색
실시예(15)	화합물 P-20	5.1	6.8	500	7.3	120.8	청색
실시예(16)	화합물 P-22	5.0	6.8	500	7.3	120.3	청색
실시예(17)	화합물 P-28	5.1	7.2	500	6.9	116.2	청색
실시예(18)	화합물 P-30	5.0	7.4	500	6.8	114.5	청색
실시예(19)	화합물 P-34	5.4	8.2	500	6.1	105.7	청색
실시예(20)	화합물 P-37	5.3	8.1	500	6.2	106.7	청색

[0271]

[0272] 상기 표 6의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 발광층 재료로 사용한 소자가 비교화합물 1 내지 6을 발광층 재료로 사용한 소자보다 발광 효율과 구동전압 및 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다.

[0273] 다시 말해, 안트라센 코어에 아민기가 두 개 치환되어있는 일반 형광 도펀트인 비교화합물 1보다 트리아진을 포함하고 연결기로 페닐이 치환되어 meta 위치로 2개의 카바졸이 결합한 비교화합물 2, 비교화합물 2와 비슷하게 meta 위치 및 para 위치에 3개의 카바졸이 결합한 비교화합물 3보다 적어도 하나이상의 카볼린을 포함하는 본 발명화합물이 낮은 구동전압, 높은 효율 및 장수명을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0274] **본 발명과 비교화합물 2 내지 3의 비교**

[0275] 본 발명에서는 carbazole을 carboline으로 치환하여 높은 triplet energy (T1)를 갖고 있는 carboline에 의해 ΔE_{ST}(singlet상태와 triplet상태의 에너지 차이)를 감소시켜, TADF(Thermally activated delayed fluorescence)에 의한 발광 현상을 증가시키고자 하였다.

[0276] Carbazole에 Heavy atom인 질소원자(N)가 치환되면 Exciton life time이 짧아지고 높은 triplet energy (T1)를 갖게 하기 때문에, ΔE_{ST}값이 작아지고, T1에서 S1으로 가는 비율, 즉 TADF 비율이 높아진다. 이로인해, 전체적인 photoluminescence quantum yields (PLQYs)가 커져 효율이 증가되는 것으로 판단된다.

[0277] **본 발명과 비교화합물 4 내지 6의 비교**

[0278] 상기 표 6의 소자 측정 결과에서 알 수 있듯이, 비교화합물 4 내지 6을 발광층 재료로 사용한 소자보다 본 발명

의 화합물들을 이용한 유기전기발광소자가 작은 ΔE_{ST}값을 가질 뿐만 아니라 T1에서 S1으로 가는 비율, 즉 TADF 비율이 높기 때문에, 결과적으로 효율 및 수명을 상승시키는 것을 확인하였다.

[0279] 비교예 4의 경우 트리아진과 카볼린 사이에 연결기 카바졸이 치환된 구조로서, 연결기가 페닐인 본 발명화합물의 경우보다 효율 및 수명이 낮았다. 즉 페닐기가 트리아진과 카볼린 사이에 존재함으로써 에너지준위를 변화시켜 호스트와의 적절한 차이를 갖게 하여 exciton의 이동을 원활하게 만들어 효율이 상승한 것으로 판단된다.

[0280] 비교예 5의 경우 페닐에 한 개의 카볼린이 치환된 구조를 갖는 비교화합물 5 보다 카볼린을 반드시 1개 이상 치환하고 카바졸을 포함할 수 있는 본 발명의 화합물이 더 우수한 결과를 나타내었다. 이는 카볼린이 결합되는 위치와 치환기의 종류 및 개수에 따라 화합물의 특성이 달라질 수 있음을 시사하고 있다.

[0281] 비교예 6의 경우, 카볼린에 피리딘이 축합된 구조(6H-indolo[3,2-b][1,8]naphthyridine)로써 헤테로고리가 한 번 더 축합되면서 T1값과 S1 값의 차이(ΔE_{ST})가 커지므로, 본 발명 화합물이 비교예 6보다 지연 형광이 효율적으로 일어나, 효율이 현저히 개선되는 것을 확인하였으며, 수명 면에서도 우수한 소자 성능 결과를 보였다.

도면

도면1

