



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077833
(43) 공개일자 2020년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/04 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 487/04 (2013.01)
C07F 5/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0167093
(22) 출원일자 2018년12월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 축골길 21-32
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
권장혁
경기도 성남시 수정구 창곡동 위례순환로 위례자
이아파트 3306동 203호
이주영
경기도 수원시 팔달구 일월로 18번길 4-26 꽃피버
들마을 코오롱아파트 172-1604
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

전체 청구항 수 : 총 7 항

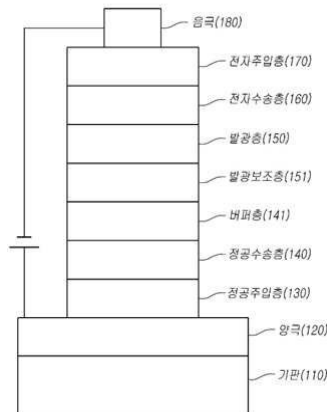
(54) 발명의 명칭 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치

(57) 요약

본 발명은 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 소자의 높은 발광효율 및 낮은 구동전압을 달성할 수 있고, 소자의 수명을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/0073 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

(72) 발명자

안대현

서울시 동대문구 회기로23길 67 리더벨리 101호

맹지현

충남 천안시 동남구 5산단로 222-42

이범성

경기도 화성시 탄요 1길 98 내뜰애 타운하우스29동 2호

김남수

충청북도 청주시 서원구 창직로 50, 407동 703호
(사직동, 푸르지오캐슬아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10048317

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보디바이스 산업원천기술개발

연구과제명 지연형광 방식을 이용한 양자효율 20% 이상의 적색 및 청색 형광 소재 및 소자 개발

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교산학협력단

연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

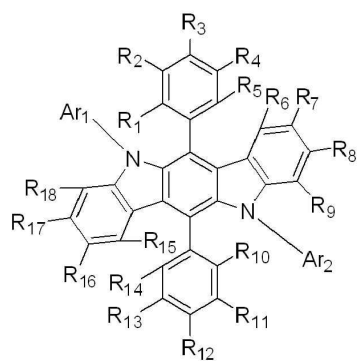
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>

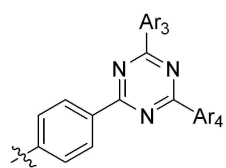


상기 화학식 1에서,

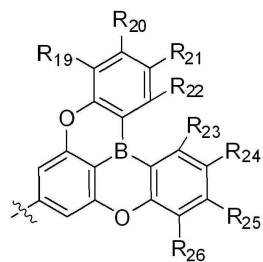
1) R₁ 내지 R₁₈은 각각 수소, 중수소, 할로젠, C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₃₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기에서 선택되며, 상기 R₁ 내지 R₁₈은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

2) Ar₁ 및 Ar₂는 각각 C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; 하기 화학식 2로 표시되는 치환기; 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기; 및 하기 화학식 4로 표시되는 치환기에서 선택되며,

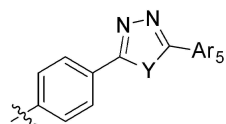
<화학식 2>



<화학식 3>



<화학식 4>



화학식 2 내지 4에서,

3) Y는 O 또는 N-Ar₆이고,

4) Ar₃ 내지 Ar₆은 각각 C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; 및 C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리에서 선택되며,

5) R₁₉ 내지 R₂₆은 각각 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₃₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기에서 선택되며, 상기 R₁₉ 내지 R₂₆은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

6) 상기 Ar₁ 및 Ar₂ 중 하나 이상은 상기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시되며,

7) 상기 R₁ 내지 R₂₆ 및 Ar₁ 내지 Ar₆에 있어서, 상기 지방족 탄화수소기, 아릴기, 헤테로고리, 융합고리, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕시기, 아릴옥시기, 각각 중수소; 니트로기; 니트릴기; 할로젠기; 아미노기; C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; C₁~C₂₀의 알킬싸이오기; C₁~C₂₀의 알콕시기; C₁~C₂₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₆~C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기; C₂~C₂₀의 헤테로고리; C₃~C₂₀의 시클로알킬기; C₇~C₂₀의 아릴알킬기 및 C₈~C₂₀의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있고, 또한 이들 치환기들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.

청구항 2

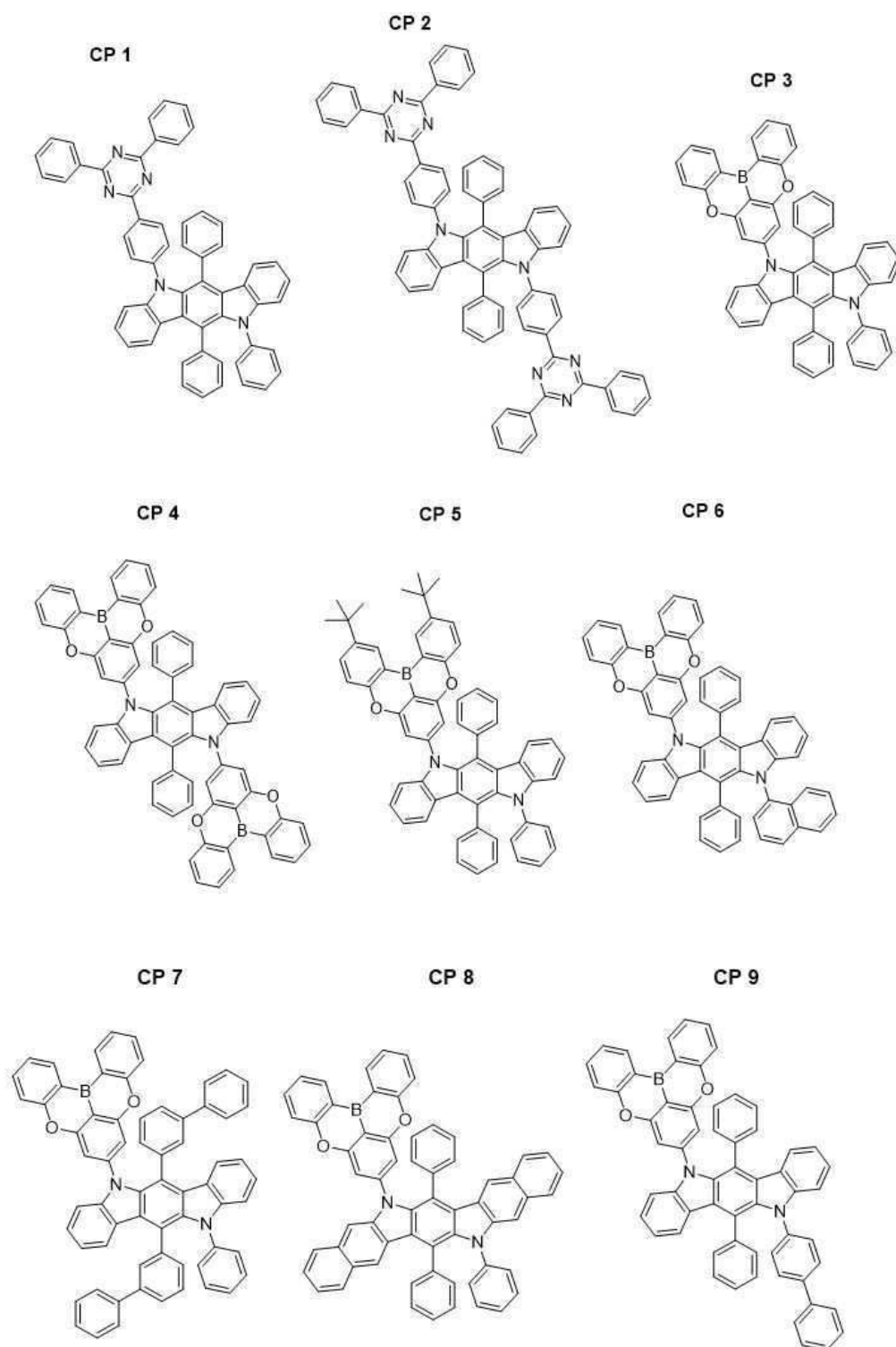
제 1항에 있어서,

상기 Ar₁ 및 Ar₂ 중 어느 하나는 상기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 치환기에서 선택되는 화합물.

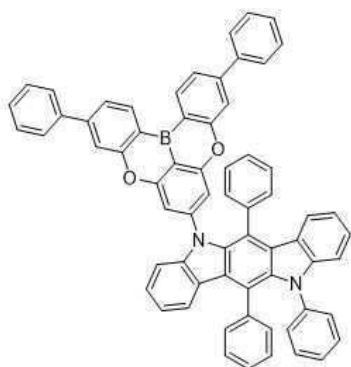
청구항 3

제 1항에 있어서,

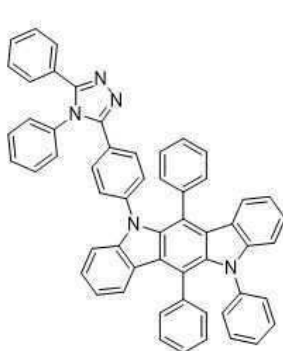
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:



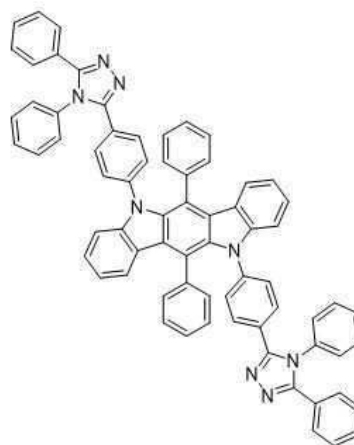
CP 10



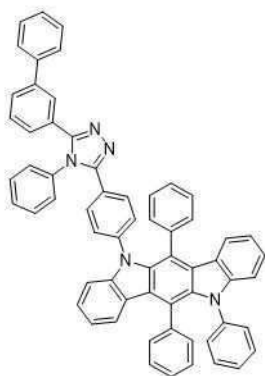
CP 11



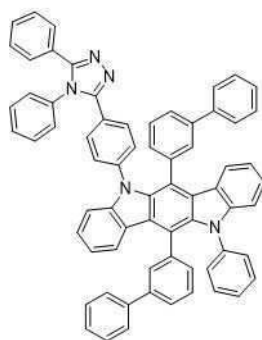
CP 12



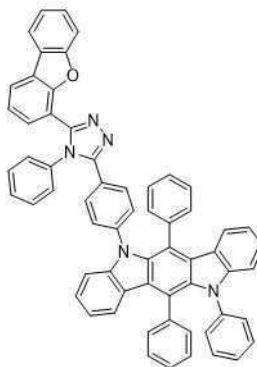
CP 13



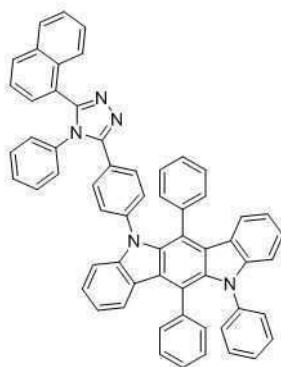
CP 14



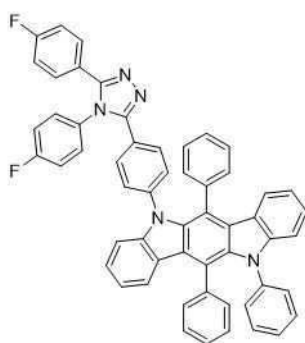
CP 15



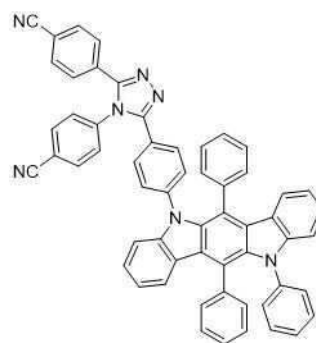
CP 16

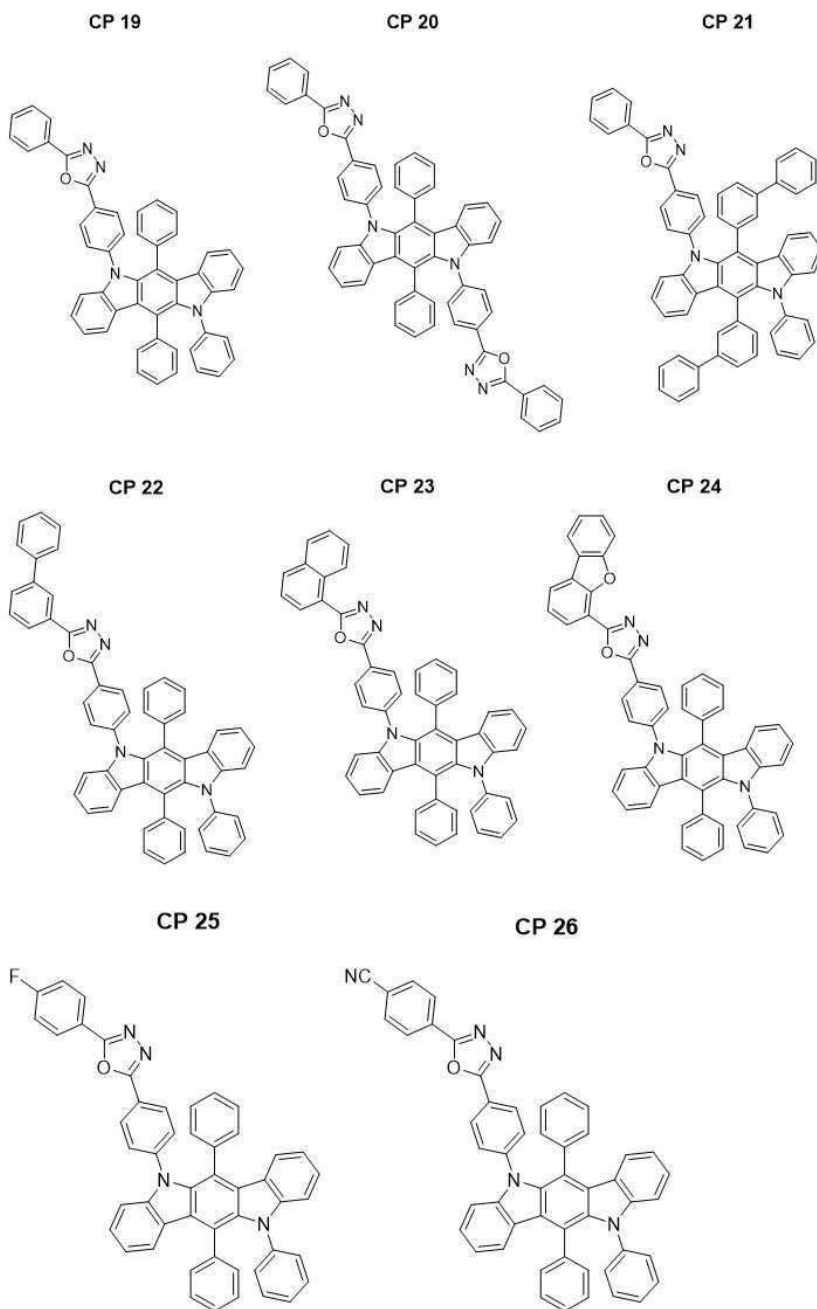


CP 17



CP 18





청구항 4

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

상기 유기물층은 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 유기전기소자.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송보조층, 전자수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나의 층을 포함하며,

상기 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송보조층, 전자수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나의 층은 제 1항 내지 제 3항의 화합물들 중 하나 이상을 포함하는 유기전기소자.

청구항 6

제 4항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및
상기 디스플레이장치를 제어하는 제어부;를 포함하는 전자장치.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나인 전자장치.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기전기소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물 층은 유기전기소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0003] 유기전기소자에서 유기물층에 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.

[0004] 그리고, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0005] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도펀트계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작은 도펀트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도펀트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도펀트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도펀트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0006] 현재 휴대용 디스플레이 시장은 대면적 디스플레이로 그 크기가 증가하고 있는 추세이다. 휴대용 디스플레이는 제한적인 전력 공급인 배터리를 가지고 있으므로, 기존 휴대용 디스플레이에서 요구되던 소비전력보다 더 효율적인 소비전력이 요구되고 있다. 또한, 효율적인 소비전력 외에도 발광효율과 수명 문제 또한 반드시 해결해야 하는 상황이다.

[0007] 효율과 수명, 구동전압 등은 서로 연관이 있으며, 효율이 증가되면 상대적으로 구동전압이 떨어지고, 구동전압이 떨어지면서 구동시 발생하는 주열열(Joule heating)에 의한 유기물질의 결정화가 적어져 결과적으로 수명이 늘어나는 경향을 나타낸다. 하지만 상기 유기물층을 단순히 개선한다고 하여 효율을 극대화시킬 수는 없다. 왜냐하면 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있기 때문이다. 따라서 높은 열적 안정성을 가지며 발광층 내에서 효율적으로 전하 균형(charge balance)을 이룰 수 있는 발광 재료의 개발이 필요한 실정이다.

[0008] 즉, 유기전기소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 발광보조층 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정되고 효율적인 유기전기소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다.

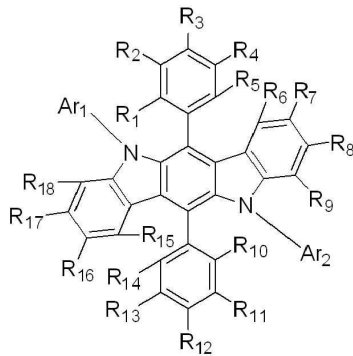
발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압, 고내열성, 색순도 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 일 측면에서, 본 발명은 아래 화학식으로 표시되는 화합물을 제공한다.



[0011]

[0012] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 화합물을 이용함으로써 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압을 달성할 수 있고, 소자의 수명을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자장치의 예시도이다.

도 3 및 도 4는 실시예 및 비교예의 엑시톤 수명 측정 결과이다.

도 5는 실시예 및 비교예의 과장대에 따른 휘도를 측정한 결과이다.

도 6은 실시예 및 비교예의 oscillator strength를 측정한 결과이다.

도 7 및 도 8은 실시예 및 비교예의 HOMO, LUMO 시뮬레이션 결과이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0016] 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들이 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 참조부호를 부여하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그에 관한 상세한 설명은 생략한다.

[0017] 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.

[0018] 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 구성 요소가 다른 구성 요소 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 경우, 이는 다른 구

성 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.

[0019] 본 명세서에 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 용어는 달리 언급하지 않는 한, 하기와 같다.

[0020] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함한다.

[0021] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 단일결합으로 연결된 1 내지 60의 탄소를 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

[0022] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로겐알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로겐이 치환된 알킬기를 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 사용된 용어 "알케닐" 또는 "알키닐"은 다른 설명이 없는 한 각각 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가지나, 여기에 제한되는 것은 아니다.

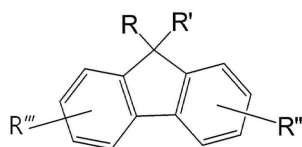
[0024] 본 명세서에서 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본 명세서에서 사용된 용어 "알콕시기" 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 결합된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가지나, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 용어 "알켄옥실기", "알켄옥시기", "알켄일옥실기", 또는 "알켄일옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알켄일기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 2 내지 60의 탄소수를 가지나, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본 명세서에서 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일고리형, 고리 집합체, 접합된 여러 고리계, 화합물 등을 포함한다. 예를 들면, 상기 아릴기는 페닐기, 바이페닐의 1가 작용기, 나프탈렌의 1가 작용기, 플루오렌일기, 치환된 플루오렌일기를 지칭할 수 있다.

[0028] 본 명세서에서 사용된 용어 "플루오렌일기" 또는 "플루오렌일렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 플루오렌의 1가 또는 2가 작용기를 의미하며, "치환된 플루오렌일기" 또는 "치환된 플루오렌일렌기"는 치환된 플루오렌의 1가 또는 2가 작용기를 의미하며, "치환된 플루오렌"은 하기 치환기 R, R', R'', R''' 중 적어도 하나가 수소 이외의 작용기인 것을 의미하며, R과 R'이 서로 결합되어 이들이 결합된 탄소와 함께 스파이로 화합물을 형성한 경우를 포함한다.



[0029]

[0030] 또한, 상기 R, R', R'' 및 R'''은 각각 독립적으로, 1 내지 20의 탄소수를 가지는 알킬기, 1 내지 20의 탄소수를 가지는 알케닐기, 6 내지 30의 탄소수를 가지는 아릴기, 3내지 30의 탄소수를 가지는 헤테로고리기일 수 있고, 예를 들면, 상기 아릴기는 페닐, 바이페닐, 나프탈렌, 안트라센 또는 페난트렌일 수 있으며, 상기 헤테로고리기는 피롤, 푸란, 티오펜, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아진, 인돌, 벤조퓨란, 퀴나졸린 또는 퀴놀살린일 수 있다. 예를 들면, 상기 치환된 플루오렌일기 및 플루오렌일렌기는 각각 9,9-디메틸플루오렌, 9,9-디페닐플루오렌 및 9,9'-스파이로바이[9H-플루오렌]의 1가 작용기 또는 2가 작용기일 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 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.

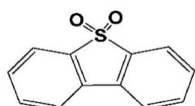
[0032] 본 명세서에서 아릴기는 고리 집합체를 포함하므로, 아릴기는 단일 방향족고리인 벤젠고리가 단일결합에 의해 연결된 바이페닐, 터페닐을 포함한다. 또한, 아릴기는 방향족 단일 고리와 접합된 방향족 고리계가 단일결합에 의해 연결된 화합물도 포함하므로, 예를 들면, 방향족 단일 고리인 벤젠 고리와 접합된 방향족 고리계인 플루오렌이 단일결합에 의해 공액 파이 전자계(conjugated pi electron system)를 형성하도록 연결된 화합물도 포함한다.

[0033] 본 명세서에서 사용된 용어 "접합된 여러 고리계"는 적어도 두개의 원자를 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, 지방족 고리 또는 이들 고리의 조합일 수 있다.

[0034] 본 명세서에서 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-', '다이스파이로-', '트라이스파이로-' 화합물이라 한다.

[0035] 본 명세서에서 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, 고리 집합체, 접합된 여러 고리계, 스파이로 화합물 등을 의미한다.

[0036] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO₂를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.



[0037]

[0038] 본 명세서에서 사용된 용어 "고리"는 단일환 및 다환을 포함하며, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함하고, 방향족 및 비방향족 고리를 포함한다.

[0039] 본 명세서에서 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.

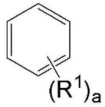
[0040] 또한, 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕시카르보닐기의 경우 알콕시기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[0041] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 명세서에서 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, 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.

[0042] 본 명세서에서 각 기호 및 그 치환기의 예로 예시되는 아릴기, 아릴렌기, 헤테로고리기 등에 해당하는 '작용기 명칭'은 '가수를 반영한 작용기의 명칭'을 기재할 수도 있지만, '모체화합물 명칭'으로 기재할 수도 있다. 예컨대, 아릴기의 일종인 '페난트렌'의 경우, 1가의 '기'는 '페난트릴(기)'로 2가의 기는 '페난트릴렌(기)' 등과 같이 가수를 구분하여 기의 이름을 기재할 수도 있지만, 가수와 상관없이 모체 화합물 명칭인 '페난트렌'으로 기재할 수도 있다. 유사하게, 피리미딘의 경우에도, 가수와 상관없이 '피리미딘'으로 기재하거나, 1가인 경우에는 피리미딘일(기), 2가의 경우에는 피리미딘일렌(기) 등과 같이 해당 가수의 '기의 이름'으로 기재할 수도 있다. 따라서, 본 명세서에서 치환기의 종류를 모체 화합물 명칭으로 기재할 경우, 모체 화합물의 탄소 원자 및/

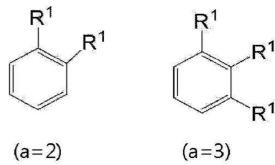
또는 헤테로원자와 결합하고 있는 수소 원자가 탈리되어 형성되는 n개의 '기'를 의미할 수 있다.

[0043] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 명세서에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.



[0044]

[0045] 여기서, a가 0 인 경우 치환기 R¹은 부존재하며, a가 1 인 경우 하나의 치환기 R¹은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3 인 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.



[0046]

[0047] 본 명세서에서 치환기끼리 서로 결합하여 고리를 형성한다는 것은, 서로 결합한 복수의 치환기가 탄소 원자; 헤테로원자인 O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 원자를 공유하여 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 것을 의미한다. 예를 들면, 나프탈렌의 경우, 어느 하나의 벤젠 링에 치환된 인접한 메틸기와 부타다이에닐기가 하나의 탄소를 공유하여 불포화 고리를 형성하는 것이거나, 비닐기와 프로필렌일기가 하나의 탄소를 공유하여 불포화 고리를 형성한 것으로 볼 수 있다. 또한, 플루오렌의 경우 그 자체로 탄소수가 13개인 아틸기로 볼 수도 있으나, 바이페닐기에 치환된 두개의 메틸기가 하나의 탄소를 공유하도록 서로 결합되어 고리를 형성한 것으로 볼 수도 있다.

[0048] 도 1은 본 발명에 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[0049] 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.

[0050] 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) 등이 더 포함될 수도 있으며, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0051] 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.

[0052] 상기 유기물층에 적용되는 본 발명에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150), 광효율 개선층, 발광보조층 등의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 일례로, 본 발명의 화합물은 발광보조층(151) 및/또는 발광층(150) 재료로 사용될 수 있다.

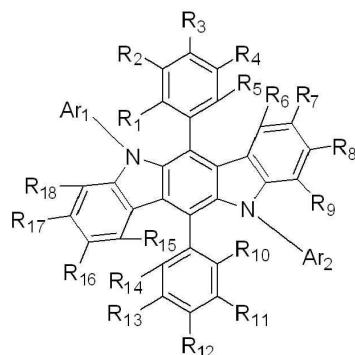
[0053] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브 치환체의 조합이 매우 중요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T₁ 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.

[0054] 이미 설명한 것과 같이, 최근 유기 전기 발광소자에 있어 정공수송층에서의 발광 문제를 해결하기 위해서는 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층을 형성하는 것이 바람직하며, 각각의 발광층(R, G, B)에 대응하여 서로 다른 발광 보조층을 형성하는 것이 필요하다. 다시 말해 발광보조층은 레드발광층, 그린발광층, 블루발광층에 대응하는 레드발광보조층, 그린발광보조층, 블루발광보조층 중 레드발광보조층을 포함한다. 한편, 발광보조층의

경우 정공수송층 및 발광층(호스트)과의 상호관계를 파악해야하므로 유사한 코어를 사용하더라도 사용되는 유기물층이 달라지면 그 특징을 유추하기는 매우 어려울 것이다.

- [0055] 따라서, 본 발명의 화학식 1에 따른 화합물을 사용하여 발광층, 정공수송층 및/또는 발광보조층을 형성함으로써 각 유기물층 간의 에너지 레벨(level) 및 T_1 값, 물질의 고유특성(mobility, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자는 다양한 증착법(deposition)을 이용하여 제조될 수 있을 것이다. PVD(Physical Vapor Deposition)나 CVD(Chemical Vapor Deposition) 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.
- [0057] 또한, 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 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 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본 발명에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [0059] 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(stack) 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.
- [0060] 또한, 본 발명에 따른 유기전기소자는 유기전기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.
- [0061] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 전자장치에 대한 예시도이다.
- [0062] 상기 전자장치(200)는 상술한 본 발명의 유기전기소자(230)를 포함하는 디스플레이장치(210)와, 이 디스플레이 장치를 제어하는 제어부(220)를 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.
- [0063] 상기 제어부(220)는, 상기 유기전기소자에 구동전압 및/또는 신호를 인가하는 것으로, 예를 들면, 다수의 게이트라인, 상기 게이트라인을 구동하는 게이트 구동회로, 다수의 데이터라인, 상기 데이터라인을 구동하는 데이터 구동회로 및 상기 게이트 구동회로와 상기 데이터 구동회로를 제어하는 컨트롤러를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 컨트롤러는, 데이터 구동회로 및 게이트 구동회로로 각종 제어신호를 공급하여, 데이터 구동회로 및 게이트 구동회로를 제어한다.
- [0065] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다. 본 발명의 일 측면에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0066] <화학식 1>



[0067]

[0068] 이하 상기 화학식 1에 기재된 R₁ 내지 R₁₈, Ar₁ 및 Ar₂에 대해 설명한다.

[0069] 상기 R₁ 내지 R₁₈은 각각 수소, 중수소, 할로젠, C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₃₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기에서 선택될 수 있다.

[0070] R₁ 내지 R₁₈이 상기 나열한 치환기에서 각각 선택된다는 것은, R₁ 내지 R₁₈이 서로 동일하거나 상이할 수 있다는 것을 의미한다.

[0071] 상기 R₁ 내지 R₁₈이 알킬기일 경우, R¹은 C₁~C₃₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₁~C₁₀의 알킬기일 수 있으며, 예를 들면, 상기 알킬기는 C₁~C₁₀인 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기일 수 있다.

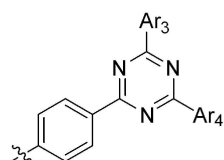
[0072] 상기 R₁ 내지 R₁₈이 아릴기일 경우, R¹은 C₆~C₄₀의 아릴기, C₆~C₃₀의 아릴기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기일 수 있으며, 예를 들면, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 벤조안트라센, 트리페닐렌, 바이페닐, 터페닐 및 치환 또는 비치환 플루오렌에서 선택될 수 있다.

[0073] 상기 R₁ 내지 R₁₈은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0074] 상기 R₁ 내지 R₅ 및 R₁₀ 내지 R₁₄는, 바람직하게는 각각 C₆~C₂₄의 아릴기 또는 수소이며, 더욱 바람직하게는 각각 C₆~C₁₂의 아릴기 또는 수소일 수 있다.

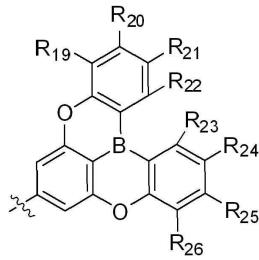
[0075] 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; 하기 화학식 2로 표시되는 치환기; 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기; 및 하기 화학식 4로 표시되는 치환기에서 선택될 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂가 상기 나열한 치환기에서 각각 선택된다는 것은, Ar₁ 및 Ar₂가 서로 동일하거나 상이할 수 있다는 것을 의미한다.

[0076] <화학식 2>



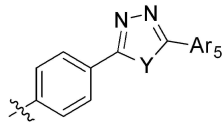
[0077]

[0078] <화학식 3>



[0079]

[0080] <화학식 4>



[0081]

[0082] 이하 상기 화학식 2 내지 4에 기재된 Y, R₁₉ 내지 R₂₆, Ar₃ 내지 Ar₆ 등에 대해 설명한다.

[0083] 상기 Y는 O 또는 N-Ar₆일 수 있다.

[0084] Ar₃ 내지 Ar₆은, 각각 C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; 및 C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리에서 선택될 수 있다.

[0085] Ar₃ 내지 Ar₆가 각각 상기 치환기에서 선택된다는 것은, Ar₃ 내지 Ar₆가 서로 동일하거나 상이할 수 있다는 것을 의미한다.

[0086] Ar₃ 내지 Ar₆가 아릴기일 경우, Ar₃ 내지 Ar₆는 각각 C₆~C₄₀의 아릴기, C₆~C₃₀의 아릴기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기일 수 있으며, 예를 들면, Ar₃ 내지 Ar₆는 각각 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 벤조안트라센, 트리페닐렌, 바이페닐, 터페닐 및 치환 또는 비치환 플루오렌에서 선택될 수 있다.

[0087] R₁₉ 내지 R₂₆은, 각각 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₆~C₆₀의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리; C₃~C₆₀의 지방족고리와 C₆~C₆₀의 방향족고리의 융합고리; C₁~C₆₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₁~C₃₀의 알콕시기; 및 C₆~C₃₀의 아릴옥시기에서 선택될 수 있다.

[0088] 상기 R₁₉ 내지 R₂₆은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0089] 상기 R₁₉ 내지 R₂₆이 알킬기일 경우, R¹은 C₁~C₃₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₁~C₁₀의 알킬기일 수 있으며, 예를 들면, 상기 알킬기는 C₁~C₁₀인 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기일 수 있다.

[0090] 상기 R₁₉ 내지 R₂₆이 아릴기일 경우, R¹은 C₆~C₄₀의 아릴기, C₆~C₃₀의 아릴기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기일 수 있으며, 예를 들면, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 테트라센, 벤조안트라센, 트리페닐렌, 바이페닐, 터페닐 및 치환 또는 비치환 플루오렌에서 선택될 수 있다.

[0091] 상기 Ar₁ 및 Ar₂ 중 하나 이상은, 상술한 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 치환기에서 선택될 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂ 중 하나 이상이 상술한 화학식 2 내지 4로 표시되는 치환기일 경우, 화학식 1로 표시된 화합물이 발광효율 및 수명이 더욱 우수한 유기전기소자를 제공할 수 있다.

[0092] 바람직하게는, 상기 Ar₁ 및 Ar₂ 중 어느 하나는 상기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 치환기에서 선택될 수 있다. 즉, Ar₁ 및 Ar₂ 중 어느 하나만 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되며, 나머지 하나는 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되지 않는 치환기일 수 있다. Ar₁ 및 Ar₂ 중 어느 하나만 화학식 2 내지 화학식 4로 표시될 경우,

화학식 1로 표시된 화합물이 발광효율 및 수명이 더욱 우수한 유기전기소자를 제공할 수 있다.

[0093]

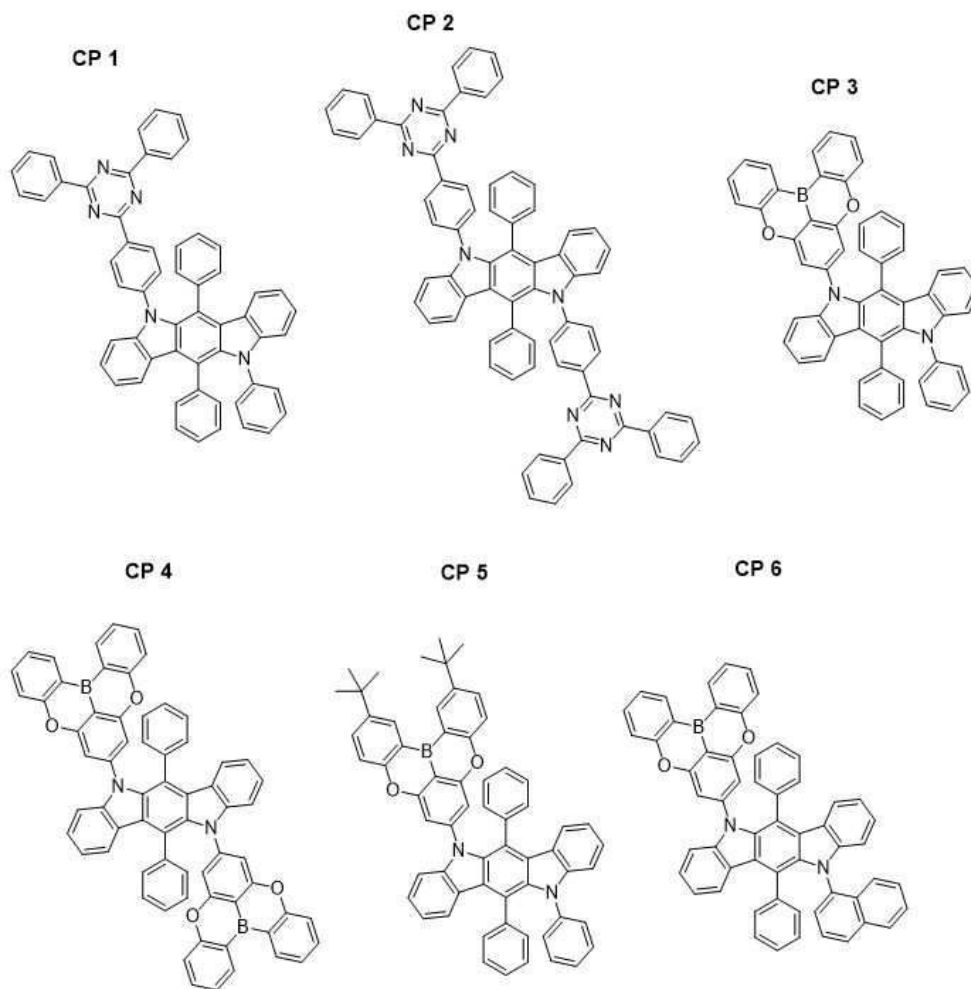
상기 R₁ 내지 R₂₆ 및 Ar₁ 내지 Ar₆에 있어서, 상기 지방족 탄화수소기, 아릴기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕시기, 아릴옥시기, 각각 중수소; 니트로기; 니트릴기; 할로젠기; 아미노기; C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; C₁~C₂₀의 알킬싸이오기; C₁~C₂₀의 알콕시기; C₁~C₂₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₂~C₂₀의 알킨일기; C₆~C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기; C₂~C₂₀의 헤테로고리기; C₃~C₂₀의 시클로알킬기; C₇~C₂₀의 아릴알킬기 및 C₈~C₂₀의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있고, 또한 이들 치환기들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다

[0094]

상기 화학식 1의 화합물을 유기전자소자의 유기물층에 사용할 경우, 발광효율 및 수명이 우수한 유기전기소자를 제조할 수 있다.

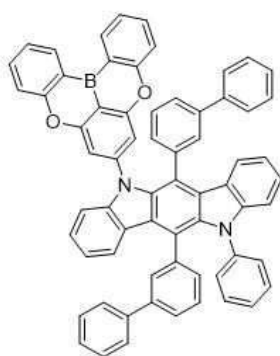
[0095]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



[0097]

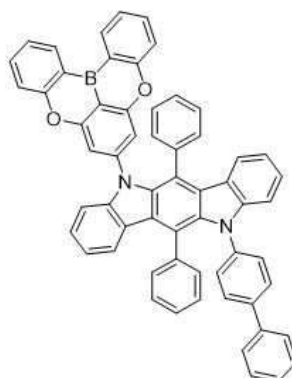
CP 7



CP 8

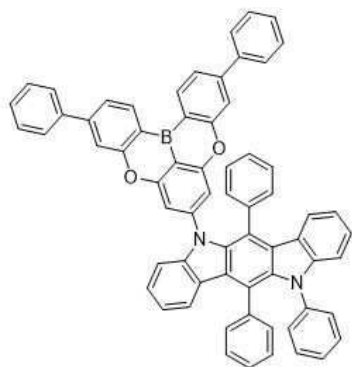


CP 9

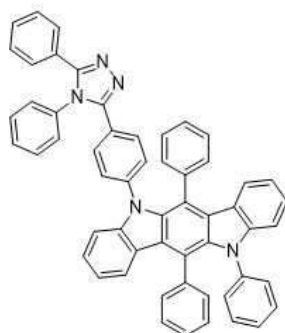


[0098]

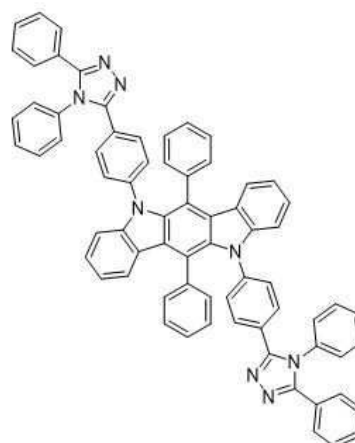
CP 10



CP 11

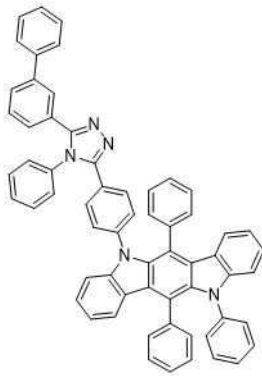


CP 12

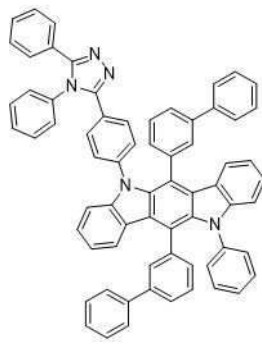


[0099]

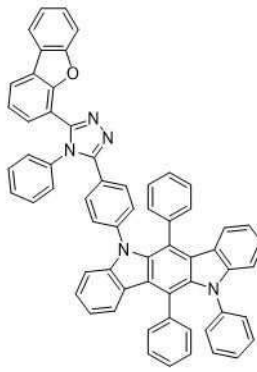
CP 13



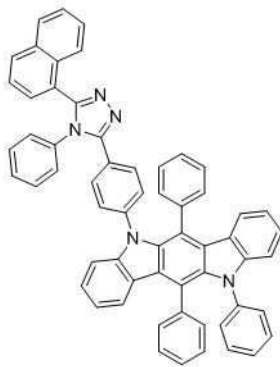
CP 14



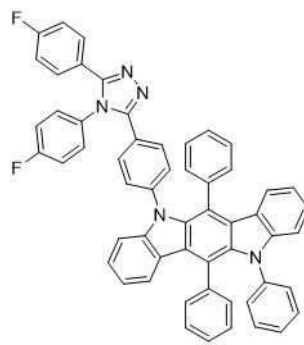
CP 15



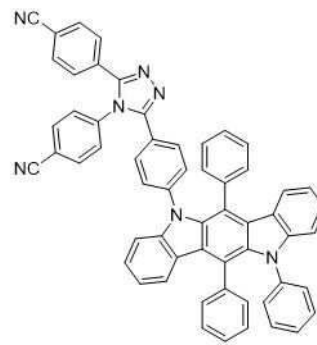
CP 16



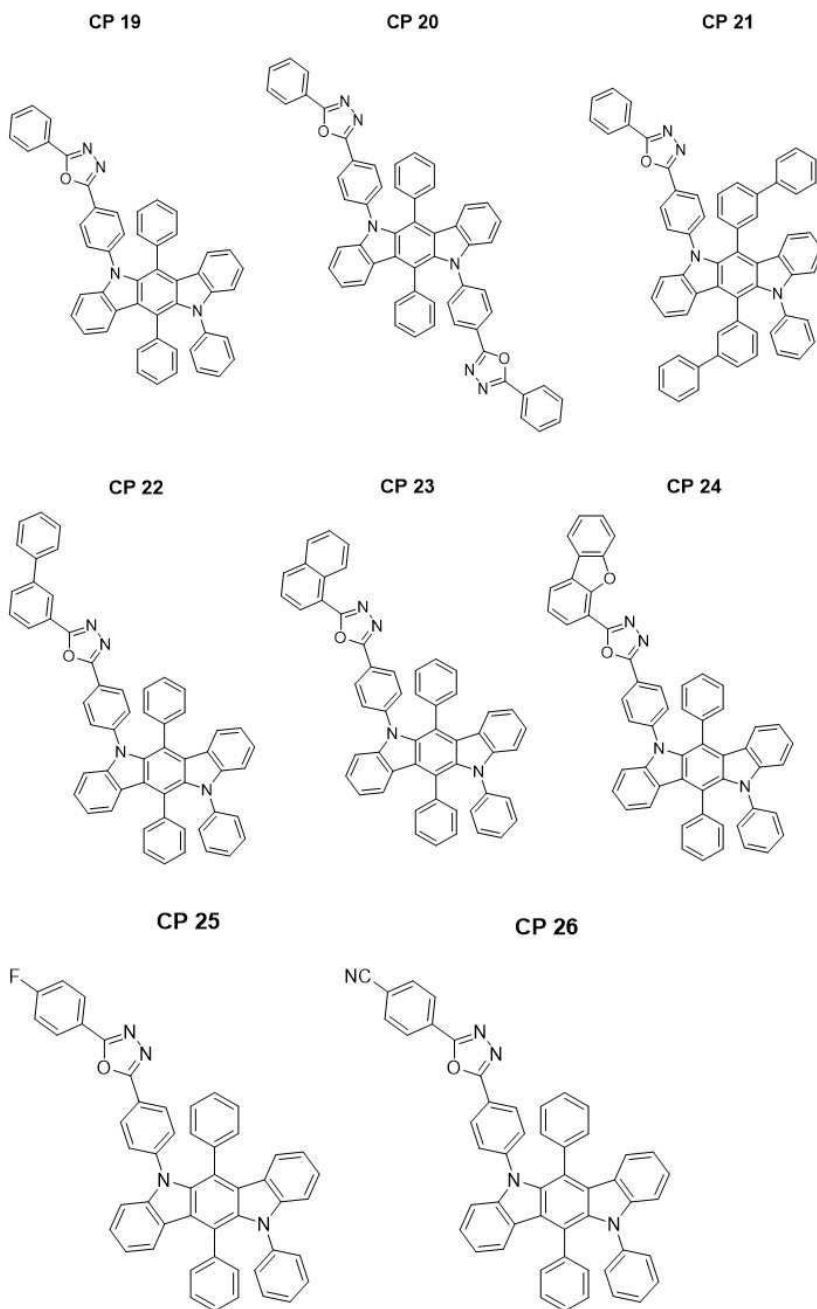
CP 17



CP 18



[0100]



[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

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

상기 유기전기소자는 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함할 수 있으며, 상기 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 적어도 하나의 층에 함유될 수 있을 것이다.

즉, 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 또는 전자주입층의 재료로 사용될 수 있다.

또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 유기물층의 상기 정공주입층, 상기 정공수송층, 상기 발광보조층, 상기 발광층, 상기 전자수송층 및 상기 전자주입층 중 적어도 하나의 층에, 상기 화합물이 일종 이상 포함된 것을 특징으로 하는 유기전기소자를 제공한다.

다시 말해서, 각각의 층에는 화학식 1에 해당하는 화합물이 단독으로 포함될 수 있고, 2종 이상의 화학식 1의 화합물들의 혼합물이 포함될 수 있으며, 화학식 1의 화합물과, 본 발명에 해당하지 않는 화합물과의 혼합물이

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

[0107] 예를 들어 상기 유기물층은 상기 화합물 중 서로 구조가 상이한 2종의 화합물들이 99:1 내지 1:99의 몰비율로 혼합될 수 있다.

[0108] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 본 발명은 상기 제 1전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

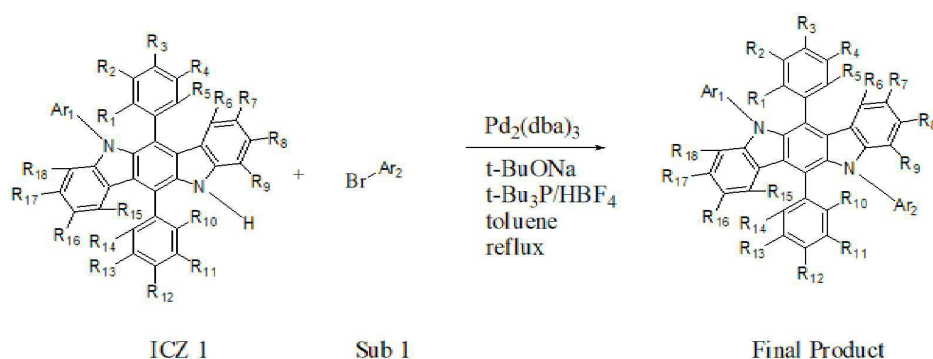
[0109] 이하에서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성에 및 유기전기소자의 제조에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0110] [합성예]

[0111] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물(final products)은 하기 반응식 1과 같이 Sub 1과 Sub 2를 반응시켜 합성되며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0112] 하기 반응식 1에서 Ar₁, Ar₂ 및 R₁ 내지 R₁₈은 앞서 화학식 1에 관한 부분에서 설명한 것과 동일하며, 본 명세서의 합성예에 기재된 Pd₂(dba)₃는 Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) 이다.

[0113] <반응식 1>

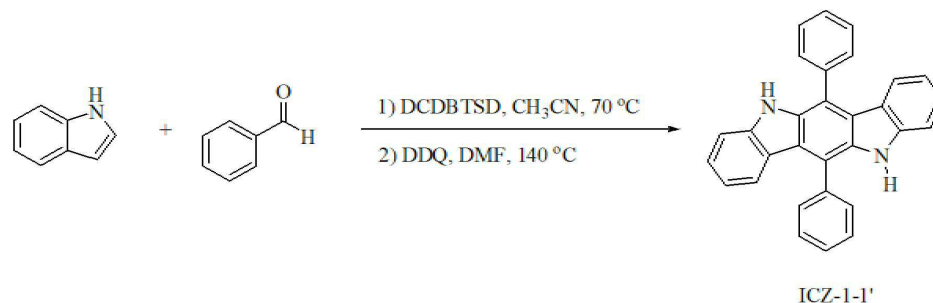


[0114]

[0115] I. Sub 1의 합성 예시

[0116] 반응식 1의 Sub 1의 일예인 ICZ-1-1은 아래와 같은 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0117] <반응식 2>

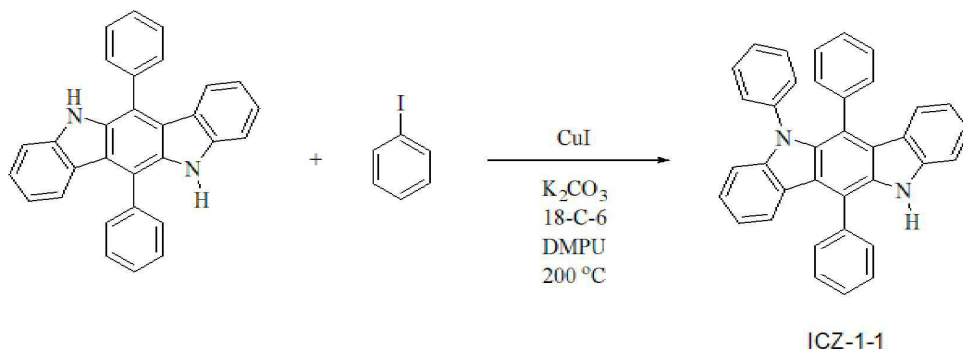


[0118]

[0119] 인돌 (300.0 mg, 2.56 mmol)과 벤즈알데하이드 (271.8 mg, 2.56 mol)를 아세트니트릴 (1.5 mL)에 녹인 후 N,2-dibromo-6-chloro-3,4-dihydro-2H-benzo[e][1,2,4]thiadiazine-7-sulfonamide 1,1-dioxide (DCDBTSD) (8.17 g, 0.018 mmol) 를 넣고 70 °C 에서 24 시간 환류 교반하였다. 용액을 상온으로 내린 후 아세트니트릴을 제거하고 디메틸포름아마이드 (1.5 mL)로 혼합물을 용해하였다. 그 후 2,3-디클로로-5,6-디사이아노-1,4-벤조퀴논 (DDQ) (29 mg, 0.128 mmol) 을 적가하여 140 °C 에서 48 시간 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 용액

을 내린 후 물을 가하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 농축시키고 디메틸클로라이드와 n-헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간체(ICZ1-1') (523.0 mg, 72 %) 를 얻었다.

<반응식 3>

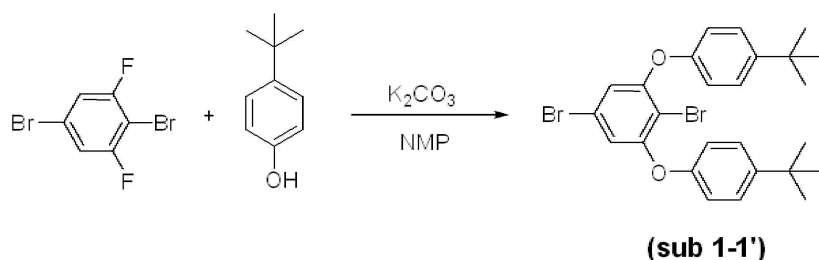


중간체(ICZ1-1') (200 mg, 0.49 mmol)과 아이오도벤젠 (0.60 mL, 0.54 mmol)을 DMPU (5 mL)에 녹이고, 포타슘 카보네이트 (203.0 mg, 1.47 mmol)와 18-크라운-6 (38.8 mg, 0.15 mmol) 을 적가한 후 질소 대기에서 30분 간 상온 교반하였다. 70 °C로 승온하여 10분 간 교반한 후, CuI (9.3 mg, 0.049 mmol) 을 넣고 200 °C 온도에서 48 시간 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 온도를 내린 후 물을 넣고 교반한 다음 생성된 고체를 여과하였다. 생성된 고체를 디메틸클로라이드와 n-헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 ICZ-1-1 (66.4 mg, 28 %)를 얻었다.

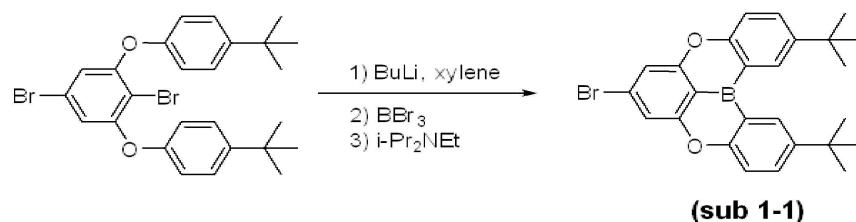
II. Final products 합성 예시

1. CP 5의 합성 예시

1) sub 1-1 의 합성



2,5-dibromo-1,3-difluorobenzene (2.0 g, 7.40 mmol), 4-(tert-butyl)phenol (3.2 g, 22.08 mmol), K₂CO₃ (3.0 g, 22.08 mmol)의 N-methylpyrrolidone (9 mL) 현탁액을 질소 분위기하, 170 °C에서 20시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 toluene으로 희석하고 물에 부어 추출하였다. 유기층을 물로 씻고 MgSO₄로 건조, 실리카겔로 여과, 농축하였다. 잔류물을 ethanol로 희석하고 여과하여 sub 1-1' (3.1 g, 80%)를 얻었다.



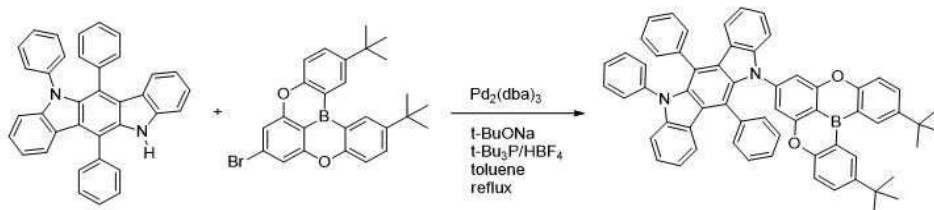
[0133]

[0134]

Sub 1-1' (1.6 g, 3.00 mmol)의 m-xylene (16 mL) 용액에 0 °C에서 n-BuLi (1.6M, 2.0 mL, 3.30 mmol)을 천천히 첨가하였다. 20분 후, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 0 °C에서 BBr₃ (0.34 mL, 3.60 mmol)를 천천히 첨가하였다. 20분 후, 상온에서 30분간, 40 °C에서 30분간 교반하였다. 0 °C에서 i-Pr₂NEt (1.0 mL, 6.00 mmol)을 천천히 첨가하고 30분 후, 상온에서 30분간, 120 °C에서 17시간 동안 교반하고 상온으로 식혔다. 반응 혼합물을 Forisil로 여과하고 농축하였다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 sub 1-1 (200.2 mg, 15%)를 얻었다.

[0135]

2) CP 5의 합성



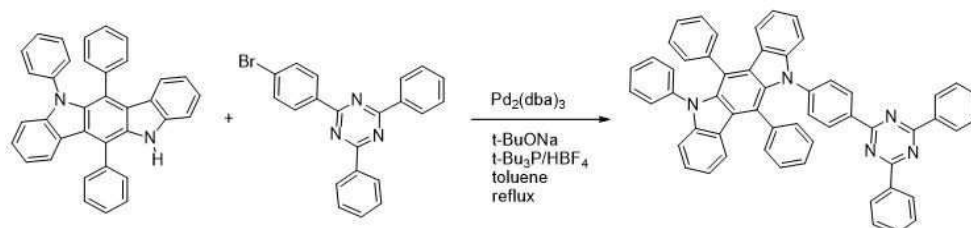
[0136]

[0137]

ICZ-1-1 (150.0 mg, 0.31 mmol), sub 1-1 (157.0 mg, 0.34 mmol)와 t-BuONa (59.6 mg, 0.62 mmol)의 toluene (4.5 mL) 혼합물을 아르곤으로 치환하고 온도를 70도로 올려 교반하였다. 10분 후 Pd₂(dba)₃ (5.7 mg, 0.0062 mmol)과 t-Bu₃P/HBF₄ (7.2 mg, 0.0248 mmol)을 넣고 110도에서 밤새 교반하였다. 상온으로 식히고 CH₂Cl₂로 희석하여 실리카겔로 여과하였다. Hexane/CH₂Cl₂로 재결정하여 화합물 CP 5 (93.8 mg, 35%)를 얻었다.

[0139]

2. CP 1의 합성 예시



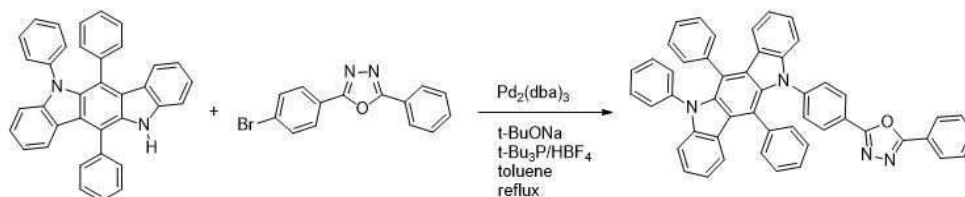
[0140]

[0141]

ICZ-1-1 (135.1 mg, 0.28 mmol), 2-(4-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (130.0 mg, 0.33 mmol)와 t-BuONa (53.8 mg, 0.56 mmol)의 toluene (4.5 mL) 혼합물을 아르곤으로 치환하고 온도를 70도로 올려 교반하였다. 10분 후 Pd₂(dba)₃ (5.1 mg, 0.0056 mmol)과 t-Bu₃P/HBF₄ (6.5 mg, 0.0224 mmol)을 넣고 115도에서 밤새 교반하였다. 상온으로 식히고 여과하고 물과 toluene으로 씻었다. 얻어진 고체를 실리카겔 칼럼으로 정제하고 Hexane/toluene으로 재결정하여 화합물 CP 1 (141.9 mg, 64%)를 얻었다.

[0143]

3. CP 19의 합성 예시



[0144]

[0145]

ICZ-1-1 (150.0 mg, 0.31 mmol), 2-(4-bromophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (110.0 mg, 0.37 mmol)와 t-BuONa (59.6 mg, 0.62 mmol)의 toluene (4.5 mL) 혼합물을 아르곤으로 치환하고 온도를 70도로 올려 교반하였

다. 10분 후 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5.7 mg, 0.0062 mmol)과 $t\text{-Bu}_3\text{P}/\text{HBF}_4$ (7.2 mg, 0.0248 mmol)을 넣고 110도에서 밤새 교반하였다. 상온으로 식히고 여과하고 물과 toluene으로 씻었다. 얻어진 고체를 실리카겔 칼럼으로 정제하고 Hexane/toluene으로 재결정하여 화합물 CP 19 (152.9 mg, 70%)를 얻었다.

[0147] CP 1 내지 CP 26의 화합물 중 구체적인 합성예를 기재하지 않은 나머지 화합물들 상기 합성방법과 유사한 방법으로 합성할 수 있다.

[0149]

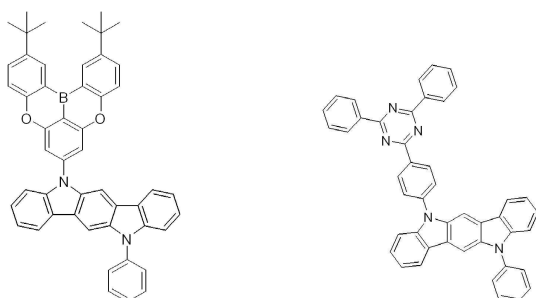
[0150] 상기 합성예는 화학식 1로 표시되는 화합물 중 일부의 예시적인 화합물에 대한 것이며, 상기 반응은 BuchwaldHartwig cross coupling 반응, Suzuki cross-coupling 반응, Miyaura boration 반응, Suzuki cross-coupling 반응, Intramolecular acid-induced cyclization 반응 (J. mater. Chem. 1999, 9, 2095.), Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (Org. Lett. 2011, 13, 5504) 및 PPh₃-mediated reductive cyclization 반응 (J. Org. Chem. 2005, 70, 5014.), Grignard 반응 및 Cyclic Dehydration 반응 등에 기초한 것이다. 구체적 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 1에 정의된 다른 치환기가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0152] 재료 물성 평가

[0153] 본 발명 화합물 CP 5(실시예 1), 본 발명 화합물 CP 1(실시예2) 및 비교 화합물 1(비교예1), 비교 화합물 2(비교예 2)를 각각 톨루엔 용매에 10^{-4} M 의 농도로 녹여 광발광(photoluminescence)을 측정하여 그 결과를 하기 표 1 에 나타내었다. UV-Vis 흡수 스펙트럼은 Jasco V-750 Spectrophotometer를 이용하여 측정하였고, PL 스펙트럼은 Jasco FP-8500 Spectrofluorometer를 이용하여 측정하였다. UV-Vis 흡수 스펙트럼으로부터 흡수 피크를 관찰하고 이 값을 PL 측정시의 excitation 파장으로 설정하여 PL 스펙트럼을 확인하였다.

[0154]

[0155] 비교 화합물 1 비교 화합물 2



[0156]

[0159] 표 1 에 나타난 바와 같이, 실시예1의 경우 피크 기준 446nm의 진청색 파장을 나타냈으며 반치폭이 47nm로 종래의 TADF(지연형광) 재료와 비교하여 청색 특성의 TADF(지연형광) 재료로서 우수성을 나타내었다. 실시예2의 경우는 트리아진(triazine)의 강한 억셉터(acceptor) 특성으로 인해 색이 적색으로 이동하여 478nm의 하늘색 파장을 나타냈다. 반치폭은 86nm로 다소 큰 편이나 하늘색의 TADF(지연형광) 재료로서 우수성을 나타내었다. 비교예로 사용된 소재들도 앞선 실시예와 비슷한 발광 피크를 나타냈다. 비교예1은 449nm, 비교예2는 482nm로 실시예와 3-4nm 정도의 차이를 나타냈다.

[0160] TADF(지연형광) 특성을 확인하기 위하여 앞선 4개 물질을 각각 DBFPO 호스트(host)에 20%만큼 도핑하여 박막을 제작하였고, 상기 박막의 지연형광을 특성을 각각 PLQY(photoluminescence quantum yield)와 TRPL(time resolved photoluminescence)로 엑시톤 수명을 측정하여 그 결과를 하기 표 1 및 도 3과 도 4에 나타내었다.

PLQY는 Jasco FP-8500에 내장된 적분구를 활용하여 절대 PLQY를 측정하였고, TRPL은 Hamamatsu C11367 Fluorescence Lifetime Spectrometer를 이용하여 측정하였다. 앞서 측정된 PL 피크를 기준으로 방출되는 photon 수가 10,000개에 도달할 때까지 측정하여 비교하였다.

표 1 및 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예1과 실시예2의 경우 총 PLQY가 각각 95% 및 91%로 매우 높게 측정되었으며 Φ_p 및 Φ_d 가 실시예1은 각각 0.48 및 0.47로 측정되었고, 실시예2은 각각 0.27 및 0.64로 측정되었다. 또한, 작은 ΔE_{ST} 의 영향으로 RISC(reverse Intersystem crossing)가 효과적으로 일어나 지연 성분(delayed component)이 커진 것을 확인하였고, 지연 엑시톤 수명(delayed exciton lifetime)이 각각 4.27 μs 및 2.19 μs 로 짧은 편이었다.

그러나, 비교예1의 경우, 지연 형광 특성이 거의 나타나지 않아 지연 엑시톤 수명(delayed exciton lifetime)이 76.7ns로 매우 짧게 측정되었다. 이는 RISC보다 quenching이 지배적으로 일어나고 있음을 나타낸다. 총 PLQY 또한 71%로 감소하였고, Φ_p 및 Φ_d 가 각각 0.60 및 0.11로 지연형광 부분인 Φ_d 가 매우 낮게 측정되었다. 따라서, 지연 형광 재료로서 활용성이 크게 떨어짐을 확인하였다. 비교예2의 경우 총 PLQY는 85%로 높게 측정되었으나 분자 구조상 도너(donor)와 억셉터(acceptor)의 입체장애(steric hindrance)가 상대적으로 작아 ΔE_{ST} 가 크게 나타났고, 지연 엑시톤 수명(delayed exciton lifetime)을 측정하였을 때 6.82 μs 로 현저히 길어졌다.

상기 결과로부터, 본 발명의 실시예1과 실시예2는 모두 청색 TADF(지연형광) 물질로 사용하기에 아주 우수한 물질임을 확인하였다.

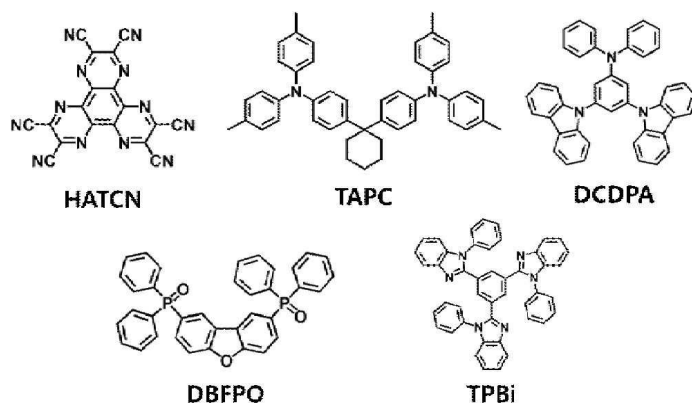
표 1

	화합물	$\lambda_{\text{absorption}}$	$\lambda_{\text{emission}}$	ΔE_{ST} (eV)	Φ_{PL}	Φ_p	Φ_d	Lifetime (delayed exciton)
실시예1	CP 5	405 nm	446 nm	0.29	0.95	0.48	0.47	4.27 μs
실시예2	CP 1	406 nm	478 nm	0.16	0.91	0.27	0.64	2.19 μs
비교예1	비교화합물 1	381 nm	449 nm	0.43	0.71	0.60	0.11	76.7 ns
비교예2	비교화합물 2	406 nm	482 nm	0.25	0.85	0.37	0.48	6.82 μs

소자 평가 : 실시예 3

ITO 유리 기판을 50mm x 50mm x 0.5mm크기로 잘라서 아세톤, 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 상기 ITO 유리기판을 설치하였다.

상기 ITO 유리 상부에 HATCN(7 nm)/ TAPC (50 nm)/ DCDPA (10 nm)/ DBFPO(호스트) 및 본 발명 화합물 CP 5(도펀트) 20 wt% (25nm)/ DBFPO (5 nm)/ TPBi (20 nm)/ LiF (1.5 nm)/ Al (100 nm) 순으로 적층하여 유기 발광 소자를 제작하였다.



[0171]

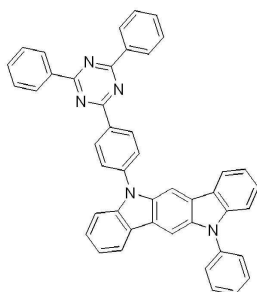
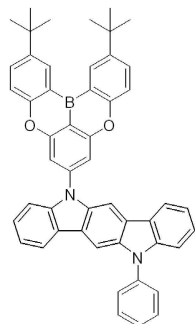
[0172]

발광층 형성시 상기 실시예3 대신 실시예4(본 발명 화합물 CP 1) 및 비교예 3(비교 화합물 1) 및 4(비교 화합물 4)를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작하였다.

[0174]

비교 화합물 1

비교 화합물 2



[0175]

[0177]

소자 특성 평가

[0178]

상기 실시예3 및 4와 비교예 3 및 4에서 제작된 유기 발광 소자의 전류 밀도 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 휘도 및 효율을 하기 방법을 이용하여 측정하여 그 결과를 표 2 및 도 5에 나타내었다.

[0179]

- 휘도: 전류-전압계(Kethley SMU 236)에서 전원을 공급하고, 휘도계 PR650을 이용하여 측정하였다.

[0180]

- 효율 및 발광스펙트럼: 전류-전압계(Kethley SMU 236)에서 전원을 공급하고, 휘도계 PR650을 이용하여 측정하였다.

표 2

	구동전압 (V)	Max. 휘도 (cd/m^2)	Max. 효율 (%)	효율 @ $1000\text{cd}/\text{m}^2$ (%)	$\lambda_{\text{emission}}$ (nm)	발광색 (x,y)
실시예 3	4.6	11,690	26.2	21.3	463	(0.14, 0.16)
실시예 4	3.9	57,384	25.9	23.1	498	(0.22, 0.49)
비교예 3	5.5	6,810	8.1	6.7	473	(0.14, 0.20)
비교예 4	4.0	21,240	23.8	15.3	508	(0.25, 0.53)

[0181]

[0182]

시뮬레이션 측정 : 치환기의 위치에 따른 지연형광 특성 차이

[0183]

시뮬레이션은 Schrodinger 사의 Maestro Materials Science 3.1.012, Release 2018-3 프로그램을 이용하였다.

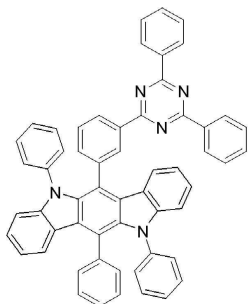
[0184]

계산에 이용된 함수는 TDDFT(Time-dependent density functional theory) / B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr), basis set 값 6-31G** 으로 계산하였다.

[0185]

아래의 그림은 본 발명 화합물 CP 1 과 비교 화합물 3의 HOMO와 LUMO 계산 결과이다.

[0186] 비교 화합물 3



[0187]

[0188] 본 발명 화합물 CP 1 의 HOMO, LUMO 시뮬레이션 결과는 도 7과 같다.

[0189] 비교 화합물 3의 HOMO, LUMO 시뮬레이션 결과를 도 8과 같다.

[0191] 본 발명 화합물 CP 1과 비교 화합물 3 두 물질 모두 지연형광 소재에서 발견되는 특성인 HOMO와 LUMO 분리가 잘 일어나고 있는 것을 확인하였다. 하지만 분자 내의 적절한 charge transfer (CT) 와 높은 oscillator strength(분자의 특정온도에서 갖는 진동 세기) 가 필요하다.

[0192] 이러한 특성이 나타나기 위해서는 HOMO와 LUMO가 일부 중첩 되어야만 하며, 본 발명 물질인 CP 1 만이 도너와 억셉터 사이의 오비탈에서 중첩을 보여주고 있고 또한 도 6에서 볼 수 있듯이 더 높은 oscillator strength를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0193] 마지막으로 삼중항 에너지 (T1) 값은 본 발명 화합물 CP 1과 비교 화합물 3이 유사하게 나타나고 있으나, ΔE_{ST} 값은 큰 차이를 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0194] - CP 1 : T1(2.576 eV), ΔE_{ST} (0.02 eV)

[0195] - 비교 화합물 3 : T1(2.559 eV), ΔE_{ST} (0.144 eV)

[0196] 상기 내용을 볼 때 본 발명 화합물 CP 1이 비교 화합물 3보다 지연형광 재료로써, 성능면에서 훨씬 더 우수하고 적합하다는 것을 판단할 수 있다.

[0198] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0199] 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0200] 200: 전자장치

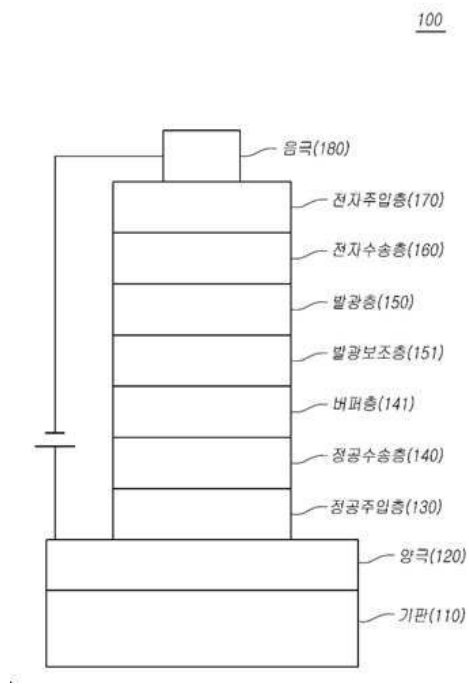
210: 디스플레이 장치

220: 제어부

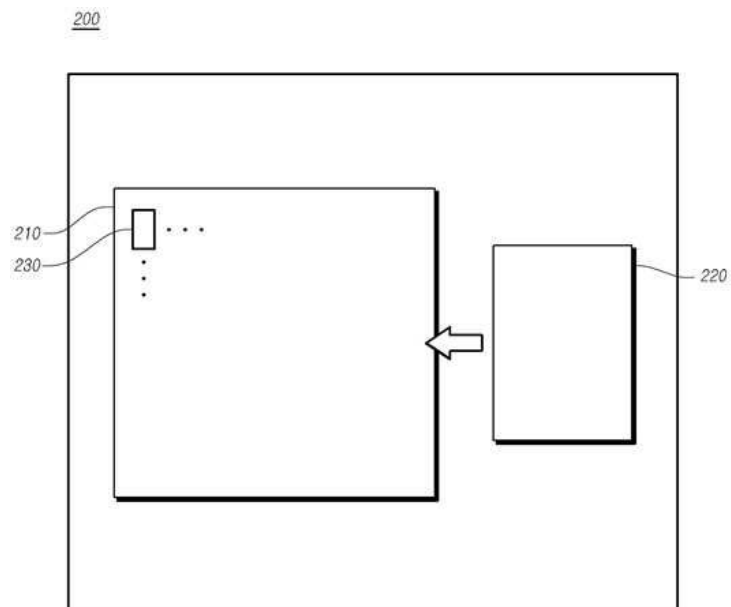
230: 유기전기소자

도면

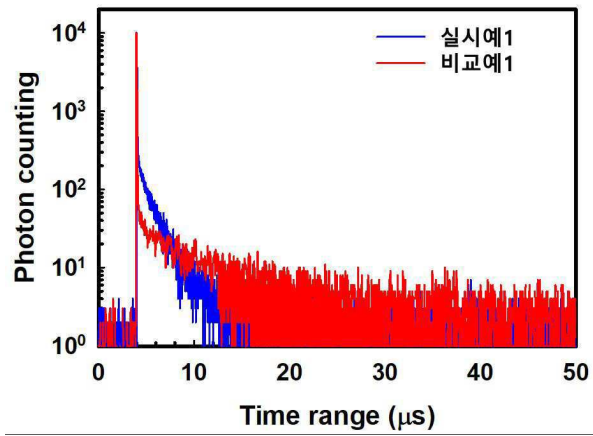
도면1



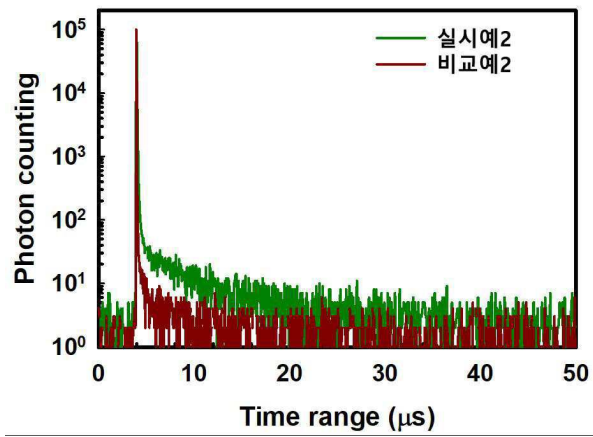
도면2



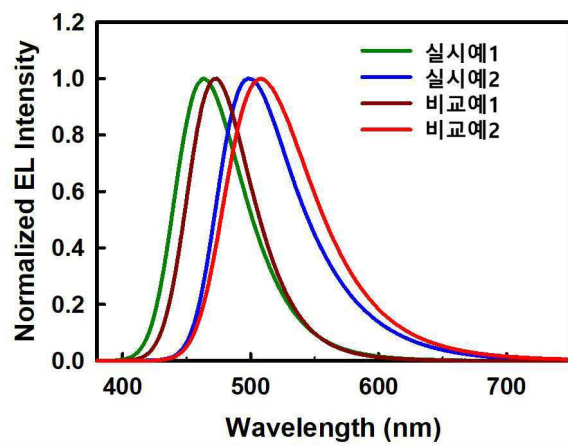
도면3



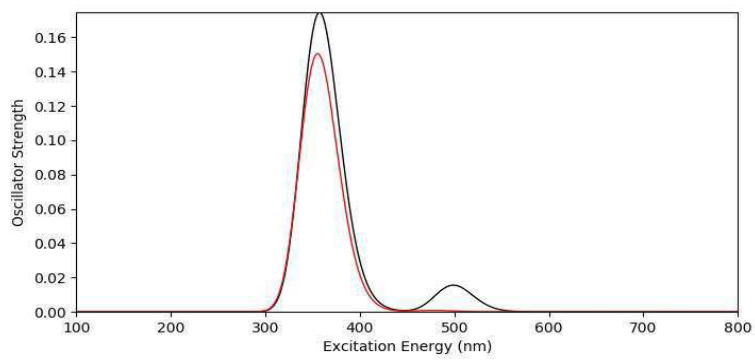
도면4



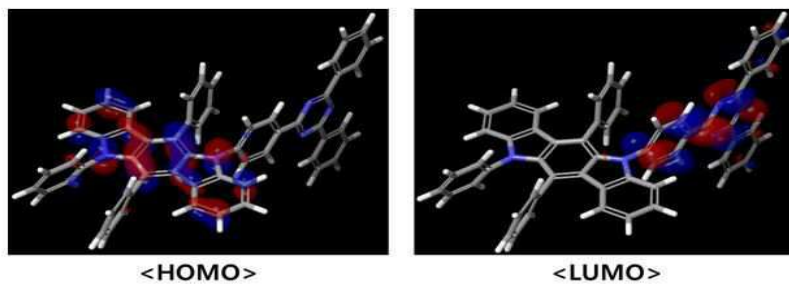
도면5



도면6



도면7



도면8

