

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 4월 17일 (17.04.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/058124 A1

- (51) 국제특허분류: *C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/004655
- (22) 국제출원일: 2013년 5월 28일 (28.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0111342 2012년 10월 8일 (08.10.2012) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-030 경상북도 구미시 공단동 290번지, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 박무진 (PARK, Moo-Jin); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 유은선 (YU, Eun-Sun); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 채미영 (CHAE, Mi-Young); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김병구 (KIM, Byung-Ku); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 서효주 (SEO, Hyo-Ju); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 양재덕 (YANG, Jae-Deuk); 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-16 13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

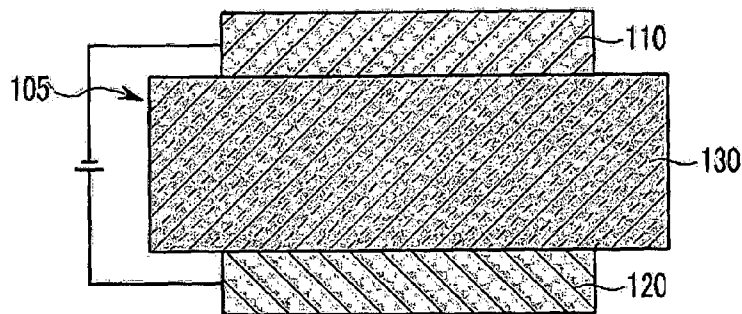
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COMPOUND FOR ORGANIC OPTOELECTRIC DEVICE, ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE COMPRISING SAME, AND DISPLAY DEVICE COMPRISING ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

(54) 발명의 명칭 : 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치

100



(57) Abstract: Provided are a compound for an organic optoelectronic device represented by chemical formula I indicated below, an organic light emitting diode comprising same, and a display device comprising the organic light emitting diode. The structure of the chemical formula I is described in the present specification. By providing the compound for the organic optoelectronic device, the light emitting diode, which has superior life characteristics due to superior electrochemical and thermal stability and high light-emitting efficiency even at a low driving voltage, can be manufactured.

(57) 요약서: 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자, 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치가 제공된다. 화학식 1의 구조는 본 명세서 내에 기재되어 있다. 상기 유기광전자소자용 화합물을 제공하여, 우수한 전기화학적 및 열적 안정성으로 수명 특성이 우수하고, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가지는 유기발광소자를 제조할 수 있다.



WO 2014/058124 A1

명세서

발명의 명칭: 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치 기술분야

- [1] 수명, 효율, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 유기광전자소자를 제공할 수 있는 유기광전자소자용 화합물, 이를 포함하는 유기발광소자 및 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기광전자소자(organic optoelectric device)라 함은 정공 또는 전자를 이용한 전극과 유기물 사이에서의 전하 교류를 필요로 하는 소자를 의미한다.
- [3] 유기광전자소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exciton)이 형성되고 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자소자이다.
- [4] 둘째는 2 개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 정공 또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 동작하는 형태의 전자소자이다.
- [5] 유기광전자소자의 예로는 유기광전소자, 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체 드럼(organic photo conductor drum), 유기트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 한다.
- [6] 특히, 유기발광소자(organic light emitting diode, OLED)는 최근 평판 디스플레이(flat panel display)의 수요가 증가함에 따라 주목받고 있다. 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다.
- [7] 이러한 유기발광소자는 유기발광재료에 전류를 가하여 전기에너지를 빛으로 전환시키는 소자로서 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 기능성 유기물 층이 삽입된 구조로 이루어져 있다. 여기서 유기물층은 유기발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.
- [8] 이러한 유기발광소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공(hole)이, 음극에서는 전자(electron)가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만나 재결합(recombination)에 의해 에너지가 높은 여기자를 형성하게 된다. 이때 형성된 여기자가 다시 바닥상태(ground state)로

- 이동하면서 특정한 파장을 갖는 빛이 발생하게 된다.
- [9] 최근에는, 형광 발광물질뿐 아니라 인광 발광물질도 유기발광소자의 발광물질로 사용될 수 있음이 알려졌으며, 이러한 인광 발광은 바닥상태(ground state)에서 여기상태(excited state)로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항 여기자가 삼중항 여기자로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메카니즘으로 이루어진다.
- [10] 상기한 바와 같이 유기발광소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.
- [11] 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.
- [12] 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 효율과 안정성을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.
- [13] 유기발광소자가 전술한 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 발광 재료 중 호스트 및/또는 도판트 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하며, 아직까지 안정하고 효율적인 유기발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다. 이와 같은 재료 개발의 필요성은 전술한 다른 유기광전자소자에서도 마찬가지이다.
- [14] 또한, 저분자 유기발광소자는 진공 증착법에 의해 박막의 형태로 소자를 제조하므로 효율 및 수명성능이 좋으며, 고분자 유기 발광 소자는 잉크젯(Inkjet) 또는 스핀코팅(spin coating)법을 사용하여 초기 투자비가 적고 대면적화가 유리한 장점이 있다.
- [15] 저분자 유기발광소자 및 고분자 유기발광소자는 모두 자체발광, 고속응답, 광시야각, 초박형, 고화질, 내구성, 넓은 구동온도범위 등의 장점을 가지고 있어 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있다. 특히 기존의 LCD(liquid crystal display)와 비교하여 자체발광형으로서 어두운 곳이나 외부의 빛이 들어와도 시안성이 좋으며, 백라이트가 필요 없어 LCD의 1/3수준으로 두께 및 무게를 줄일 수 있다.
- [16] 또한, 응답속도가 LCD에 비해 1000배 이상 빠른 마이크로 초 단위여서 잔상이 없는 완벽한 동영상 구현할 수 있다. 따라서, 최근 본격적인 멀티미디어 시대에 맞춰 최적의 디스플레이로 각광받을 것으로 기대되며, 이러한 장점을 바탕으로 1980년대 후반 최초 개발 이후 효율 80배, 수명 100배 이상에 이르는 급격한 기술발전을 이루어 왔고, 최근에는 40인치 유기발광소자 패널이

발표되는 등 대형화가 급속히 진행되고 있다.

- [17] 대형화를 위해서는 발광 효율의 증대 및 소자의 수명 향상이 수반되어야 한다. 이때, 소자의 발광 효율은 발광층 내의 정공과 전자의 결합이 원활히 이루어져야 한다. 그러나, 일반적으로 유기물의 전자 이동도는 정공 이동도에 비해 느리므로, 발광층 내의 정공과 전자의 결합이 효율적으로 이루어지기 위해서는, 효율적인 전자 수송층을 사용하여 음극으로부터의 전자 주입 및 이동도를 높이는 동시에, 정공의 이동을 차단할 수 있어야 한다.

- [18] 또한, 수명 향상을 위해서는 소자의 구동시 발생하는 줄열(Joule heat)로 인해 재료가 결정화되는 것을 방지하여야 한다. 따라서, 전자의 주입 및 이동성이 우수하며, 전기화학적 안정성이 높은 유기 화합물에 대한 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

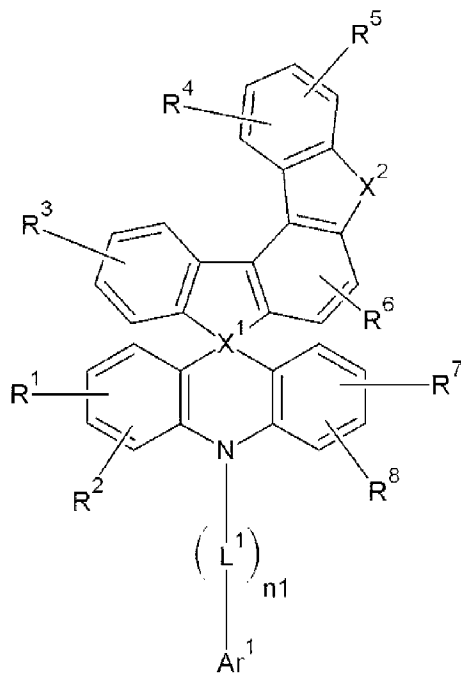
- [19] 정공 주입 및 수송 역할 또는 전자 주입 및 수송 역할을 할 수 있고, 적절한 도펀트와 함께 발광 호스트로서의 역할을 할 수 있는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.
- [20] 수명, 효율, 구동전압, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 유기발광소자 및 이를 포함하는 표시장치를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [21] 본 발명의 일 구현예는, 하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물을 제공한다.

[22] [화학식 1]

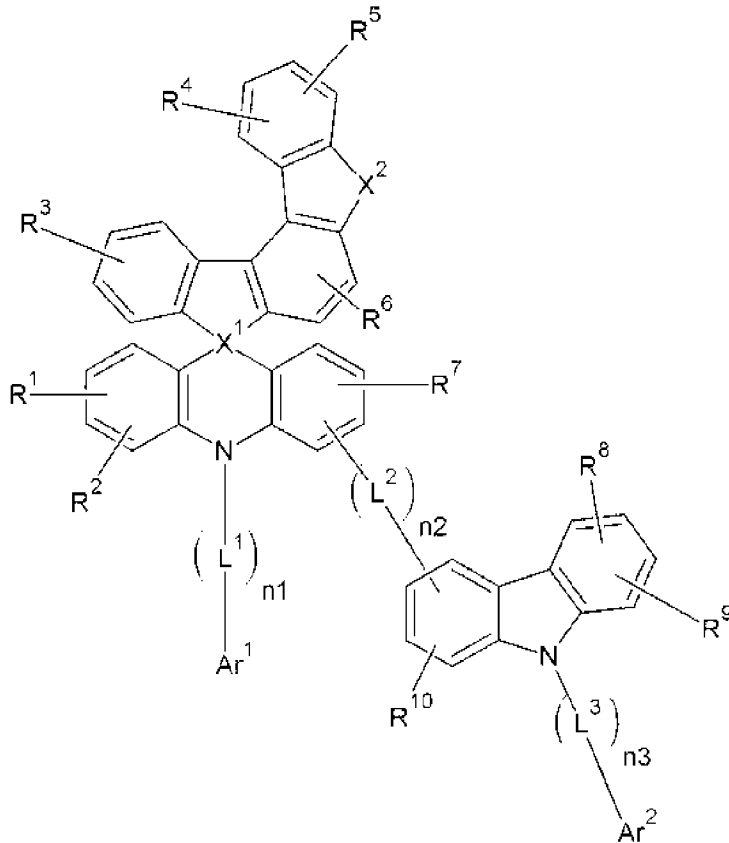
[23]



- [24] 상기 화학식 1에서, X¹는 C 또는 Si이고, X²는 O, S, SO₂(O=S=O), PO(P=O), CR'R'' 또는 NR'이고, R', R'' 및 R¹ 내지 R⁸는 서로 독립적으로 수소, 중수소,

할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이고, L¹은 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고, n₁은 0 내지 3 중 어느 하나인 정수이고, Ar¹은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, Ar¹, R⁸, 및 R⁹ 중 적어도 어느 하나는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

- [25] 상기 X²는 O, S 또는 NR¹일 수 있고, 상기 Ar¹은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.
- [26] 상기 X²는 NR¹일 수 있고, R¹은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.
- [27] 상기 X²는 NR¹일 수 있고, 상기 R¹은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.
- [28] 상기 Ar¹은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.
- [29] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [30] [화학식 2]
- [31]



- [32] 상기 화학식 2에서, X¹는 C 또는 Si이고, X²는 O, S, SO₂(O=S=O), PO(P=O), CR'R'' 또는 NR'이고, R', R'' 및 R¹ 내지 R¹⁰는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이고, L¹ 내지 L³은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고, n1 내지 n3은 서로 독립적으로, 0 내지 3

중 어느 하나인 정수이고, Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, Ar^1 , Ar^2 , R^5 , R^8 , 및 R' 중 적어도 어느 하나는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

[33] 상기 X^2 는 O, S 또는 CR'R'' 일 수 있고, 상기 Ar^1 은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.

[34] 상기 X^2 는 O 또는 S일 수 있고, 상기 Ar^2 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.

[35] 상기 X^2 는 O 또는 S일 수 있고, 상기 Ar^2 은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있고, 상기 Ar^1 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.

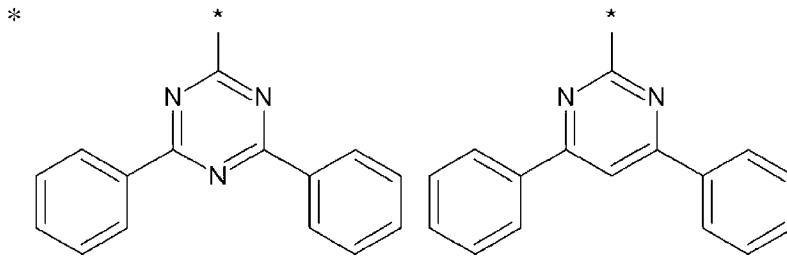
[36] 상기 X^1 은 C일 수 있다.

[37] 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 하기 화학식 3 내지 7 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[38] [화학식 3] [화학식 4]

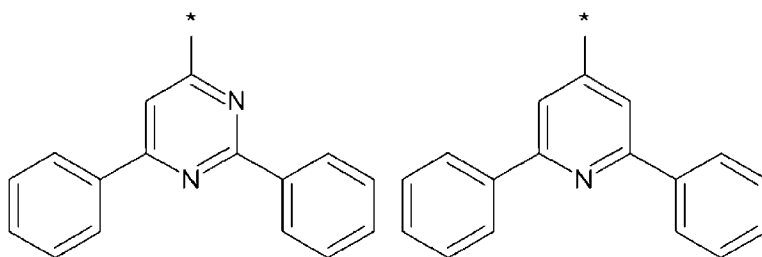
[39]

[40]



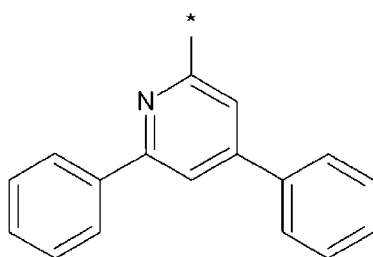
[41] [화학식 5] [화학식 6]

[42]



[43] [화학식 7]

[44]



[45] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된

페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 푸라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜일기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조푸라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [46] L¹ 내지 L³은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기, 치환 또는 비치환된 페난트릴렌기, 치환 또는 비치환된 피레닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 푸라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜일기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조푸라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기 및 치환 또는 비치환된

폐녹사진일기일 수 있다.

[47] 상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 적어도 어느 하나는, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기일 수 있다.

[48] 상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 적어도 어느 하나는, 치환된 C3 내지 C40 실릴기일 수 있고, 상기 치환된 실릴기의 수소 중 적어도 어느 하나가 C1 내지 C10 알킬기 또는 C6 내지 C15 아릴기로 치환된 것일 수 있다.

[49] 상기 유기광전자소자용 화합물은 3중항 여기에너지(T1) 2.0eV 이상일 수 있다.

[50] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자를 제공한다.

[51] 상기 유기박막층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[52] 상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 포함될 수 있다.

[53] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[54] 높은 정공 또는 전자 수송성, 막 안정성 열적 안정성 및 높은 3중항 여기에너지를 가지는 화합물을 제공할 수 있다.

[55] 이러한 화합물은 발광층의 정공 주입/수송 재료, 호스트 재료, 또는 전자 주입/수송 재료로 이용될 수 있다. 이를 이용한 유기광전자소자는 우수한 전기화학적 및 열적 안정성을 가지게 되어 수명 특성이 우수하고, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[56] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 이용하여 제조될 수 있는 유기발광소자에 대한 다양한 구현예들을 나타내는 단면도이다.

[57] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[58] 100 : 유기발광소자 110 : 음극

[59] 120 : 양극 105 : 유기박막층

[60] 130 : 발광층 140 : 정공 수송층

[61] 150 : 전자수송층 160 : 전자주입층

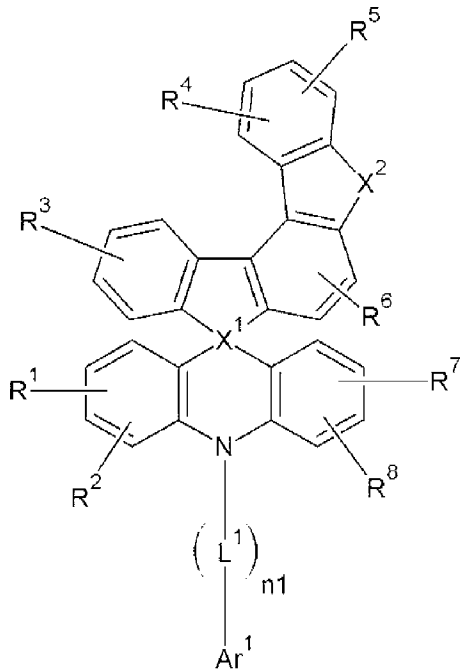
[62] 170 : 정공주입층 230 : 발광층 + 전자수송층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[63] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [64] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [65] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다.
- [66] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [67] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [68] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.
- [69] 상기 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [70] "알케닐(alkenyl)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐(alkynyl)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다.
- [71] 알킬기는 C1 내지 C20인 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.
- [72] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [73] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [74] "방향족기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.

- [75] "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미하고, 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [76] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.
- [77] 본 명세서에서 카바졸계 유도체라함은 치환 또는 비치환된 카바졸릴기의 질소원자가 질소가 아닌 헤테로 원자 또는 탄소로 치환된 구조를 의미한다. 구체적인 예를 들어, 디벤조퓨란(디벤조퓨라닐기), 디벤조티오펜(디벤조티오펜닐기), 플루오렌(플루오레닐기) 등 이다. 구체적인 예를 들어, 상기 헤테로원자는 -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂- 또는 -NR'-를 포함할 수 있다.
- [78] 본 명세서에서, 정공 특성이란, HOMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 양극에서 형성된 정공의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다. 보다 구체적으로, 전자를 밀어내는 특성과도 유사할 수 있다.
- [79] 또한 전자 특성이란, LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다. 보다 구체적으로 전자를 당기는 특성과도 유사할 수 있다.
- [80]
- [81] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물은 융합 고리 코어에 다양한 치환기를 선택적으로 포함한 구조일 수 있다.
- [82] 상기 코어 구조는 유기광전자소자의 발광 재료, 정공주입재료 또는 정공수송재료로 이용될 수 있다. 특히 정공주입재료 또는 정공수송재료에 적합할 수 있다.
- [83] 또한, 상기 유기광전자소자용 화합물은 코어 부분과 코어 부분에 치환된 치환기에 다양한 또 다른 치환기를 도입함으로써 다양한 에너지 밴드 갭을 갖는 화합물이 될 수 있다.
- [84] 상기 화합물의 치환기에 따라 적절한 에너지 준위를 가지는 화합물을 유기광전자소자에 사용함으로써, 정공전달 능력 또는 전자전달 능력이 강화되어 효율 및 구동전압 면에서 우수한 효과를 가지고, 전기화학적 및 열적 안정성이 뛰어나 유기광전자소자 구동시 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [85] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 유기광전자소자용 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [86] [화학식 1]
- [87]

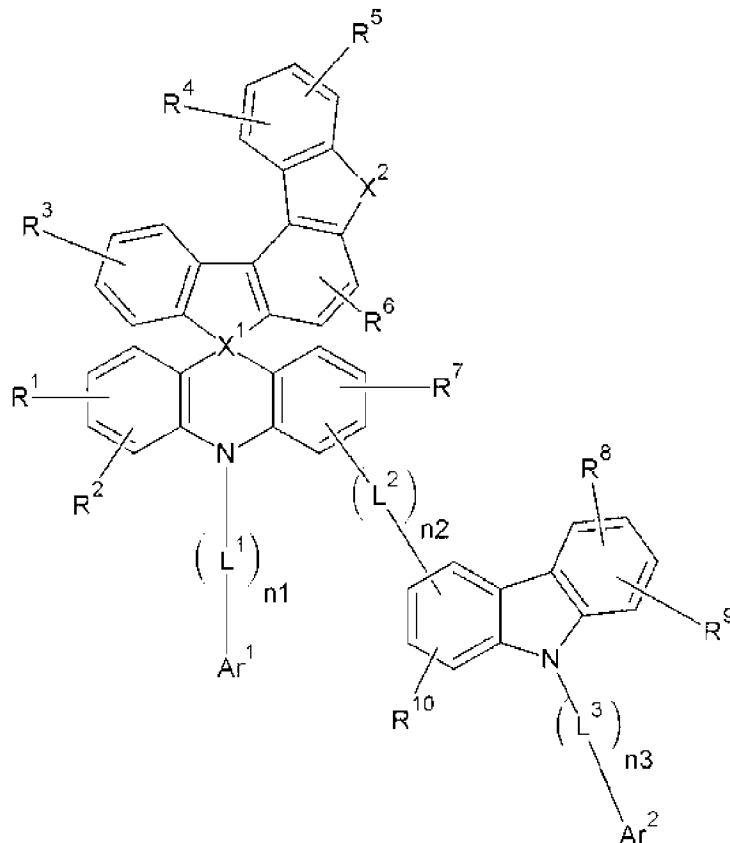


- [88] 상기 화학식 1에서, X¹는 C 또는 Si이고, X²는 O, S, SO₂(O=S=O), PO(P=O), CR'¹R² 또는 NR'¹이고, R¹, R² 및 R³ 내지 R⁸는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이고, L¹은 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고, n₁은 0 내지 3 중 어느 하나인 정수이고, Ar¹은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, Ar¹, R⁸, 및 R¹ 중 적어도 어느 하나는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

- [89] 상기 화학식 1과 같은 구조의 경우, 바이폴라 구조를 가지며, 이로 인해 부족한 전자 수송(또는 주입) 특성이 증가되어 소자의 효율을 개선시킬 수 있다.
- [90] 보다 구체적으로, 상기 X^2 는 O, S 또는 NR' 이고, 상기 Ar^1 은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다. 즉, 전자 특성을 가지는 치환기가 Ar^1 에 위치하는 경우, 전자와 정공의 분포가 분리되어 효율적인 정공 및/또는 전하의 이동이 예상되며, 이로 인해 소자의 효율이 개선될 것으로 생각된다.
- [91] 보다 구체적으로, 상기 X^2 는 NR' 이고, R' 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.
- [92] 보다 구체적으로, 상기 X^2 는 NR' 이고, 상기 R' 는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있으며, 상기 Ar^1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다. 즉, 전자 특성을 가지는 치환기가 NR' 의 R' 에 위치하는 경우, 전자와 정공의 분포가 분리되어 효율적인 정공 및/또는 전하의 이동이 예상되며, 이로 인해 소자의 효율이 개선될 것으로 생각된다.
- [93] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[94] [화학식 2]

[95]



- [96] 상기 화학식 2에서, X^1 는 C 또는 Si이고, X^2 는 O, S, $SO_2(O=S=O)$, $PO(P=O)$, $CR'R''$ 또는 NR' 이고, R' , R'' 및 R^1 내지 R^{10} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20

아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기 또는 이들의 조합이고, L¹ 내지 L³은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고, n₁ 내지 n₃은 서로 독립적으로, 0 내지 3 중 어느 하나인 정수이고, Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, Ar¹, Ar², R⁵, R⁸, 및 R' 중 적어도 어느 하나는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

[97] 상기 화학식 2와 같이 별도의 카바졸릴기를 포함하는 경우, 화합물에 다양한 치환기 도입이 용이하고, 전자와 정공의 이동경로가 분리되어 소자의 효율이 개선될 수 있다.

[98] 상기 X²는 O, S 또는 CR'R'' 이고, 상기 Ar¹은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다. 즉, 전자 특성을 가지는 치환기가 Ar¹에 위치하는 경우, 전자와 정공의 이동경로가 분리되어 소자의 효율이 개선될 수 있다.

[99] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 X²는 O 또는 S이고, 상기 Ar²는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다.

[100] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 X²는 O 또는 S이고, 상기 Ar²은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, 상기 Ar¹는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있다. 즉, 전자 특성을 가지는 치환기가 Ar²에 위치하는 경우, 전자와 정공의 이동경로가 분리되어 소자의 효율이 개선될 수 있다.

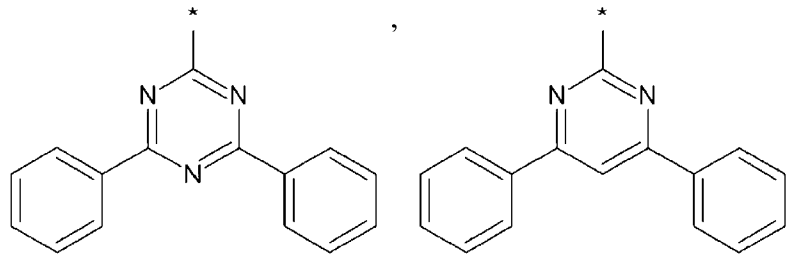
[101] 상기 X¹은 C일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[102] 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 하기 화학식 3 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 치환기일 수 있으나, 이에

제한되는 것은 아니다.

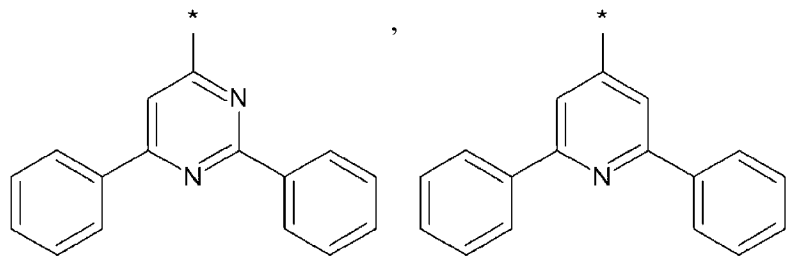
[103] [화학식 3] [화학식 4]

[104]



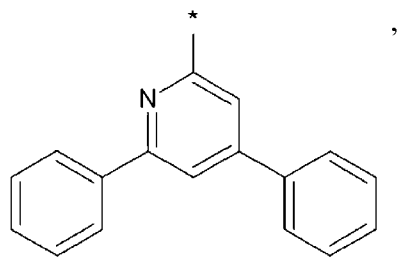
[105] [화학식 5] [화학식 6]

[106]



[107] [화학식 7]

[108]



[109] 상기 화합물은 비교적 분자량이 크기 때문에, 화합물의 증착시의 분해를 억제할 수 있다.

[110] 상기 L¹ 내지 L³을 선택적으로 조절하여 화합물 전체의 공액(conjugation) 길이를 결정할 수 있으며, 이로부터 삼중항(triplet) 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다. 이를 통해 유기광전소자에서 필요로 하는 재료의 특성을 구현해 낼 수 있다. 또한, 올소, 파라, 메타의 결합위치 변경을 통해서도 삼중항 에너지 밴드갭을 조절할 수 있다.

[111] 상기 L¹ 내지 L³의 구체적인 예는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기, 치환 또는 비치환된 페난트릴렌기, 치환 또는 비치환된 피레닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된

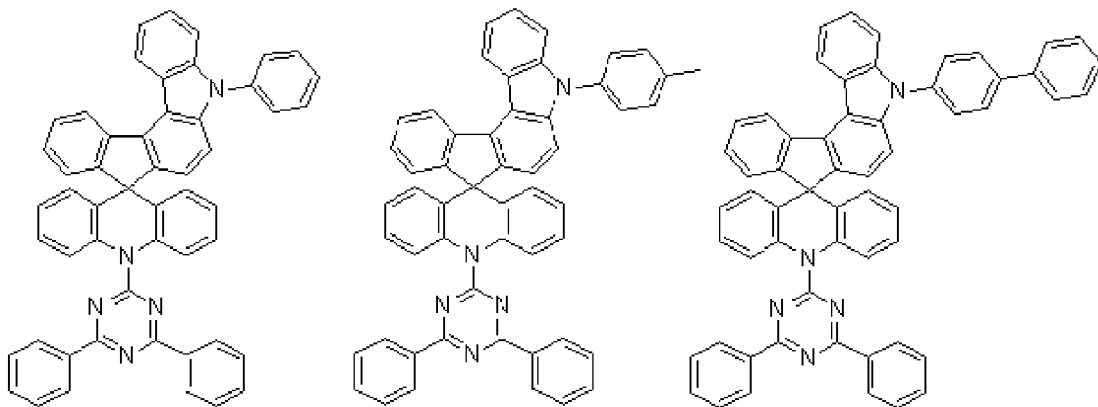
트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기 및 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 등이다.

- [112] 또한, 상기 화합물은 입체 장애성을 가지기 때문에 분자 사이의 상호작용이 작아 결정화가 억제될 수 있다. 이로 인해 소자를 제조하는 수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제조된 소자의 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [113] 또한, 상기 화합물은 비교적 분자량이 크기 때문에, 화합물의 증착시의 분해를 억제할 수 있다.
- [114] 상기 Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜일기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

- [115] 보다 구체적으로, 상기 Ar^1 및 Ar^2 중 적어도 어느 하나는 치환 또는 비치환된 바이페닐기일 수 있다.
- [116] 또는, 상기 Ar^1 및 Ar^2 중 적어도 어느 하나는 치환 또는 비치환된 플루오레닐기일 수 있다.
- [117] 상기 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 어느 하나는, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기일 수 있다.
- [118] 상기 실릴기는 유기광전자소자의 제조 시 증착 온도를 낮추어 줄 수 있으며, 용매에 대한 용해도를 증가시켜 소자의 제조 공정을 용액 공정으로 전환시킬 수 있다.
- [119] 보다 구체적으로, 상기 R^1 내지 R^{10} 중 적어도 어느 하나는, 치환된 C3 내지 C40 실릴기이고, 상기 치환된 실릴기의 수소 중 적어도 어느 하나가 C1 내지 C10 알킬기 또는 C6 내지 C15 아릴기로 치환된 것일 수 있다.
- [120] 상기 치환된 실릴기의 구체적인 예로는, 트리메틸실릴기, 트리페닐실릴기 등이 있다.
- [121] 상기 유기광전자소자용 화합물의 구체적인 예는 하기와 같으며, 이에 제한되지는 않는다.

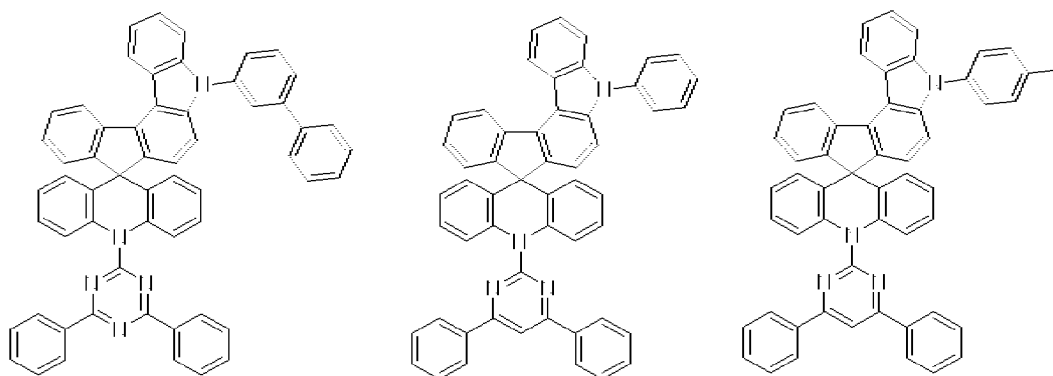
[122] [A-1] [A-2] [A-3]

[123]



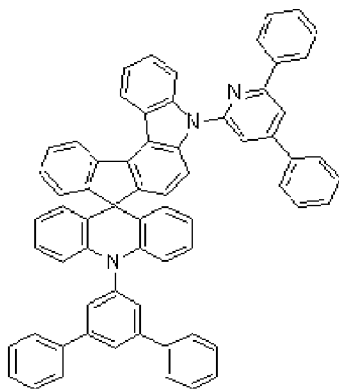
[124] [A-4] [A-5] [A-6]

[125]



[126] [A-7] [A-8] [A-9]

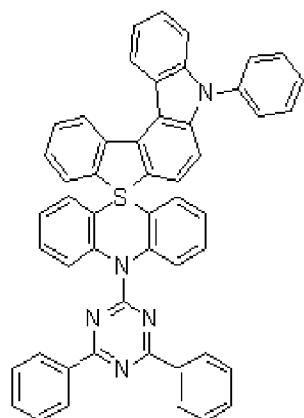
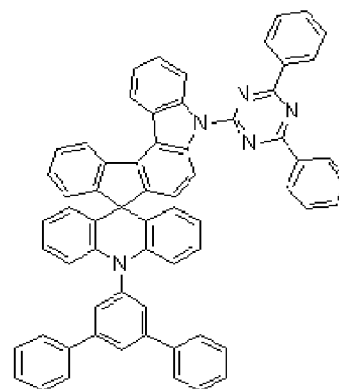
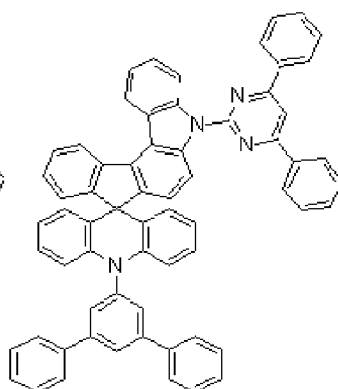
[127]



[128]

[A-10] [A-11] [A-12]

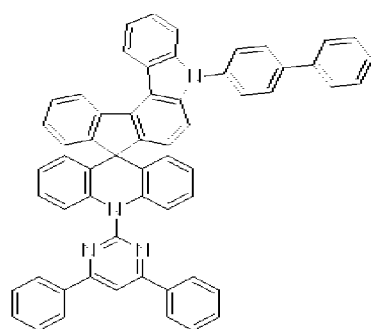
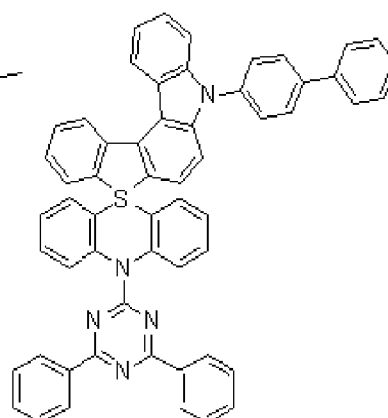
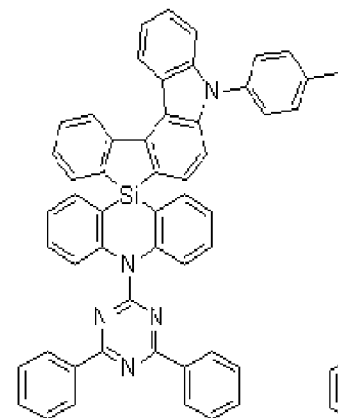
[129]



[130]

[A-13] [A-14] [A-15]

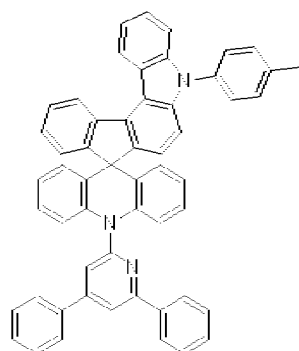
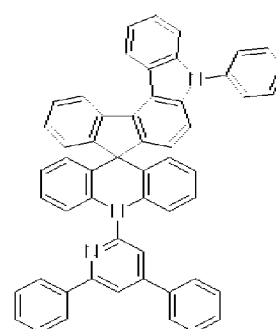
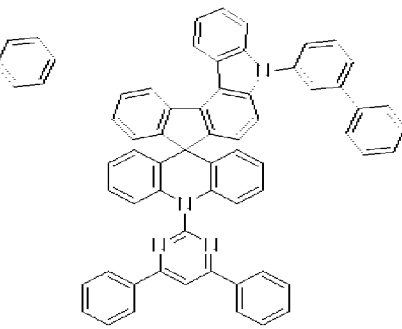
[131]



[132]

[A-16] [A-17] [A-18]

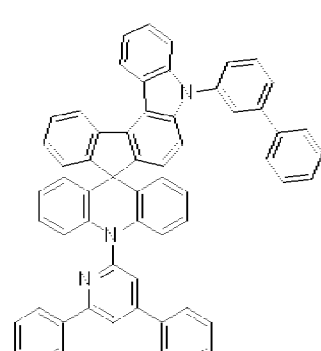
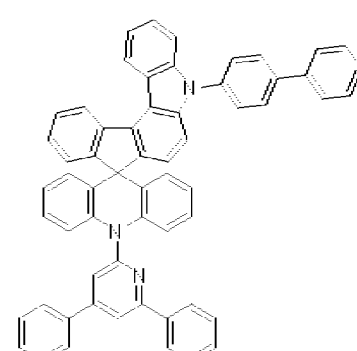
[133]



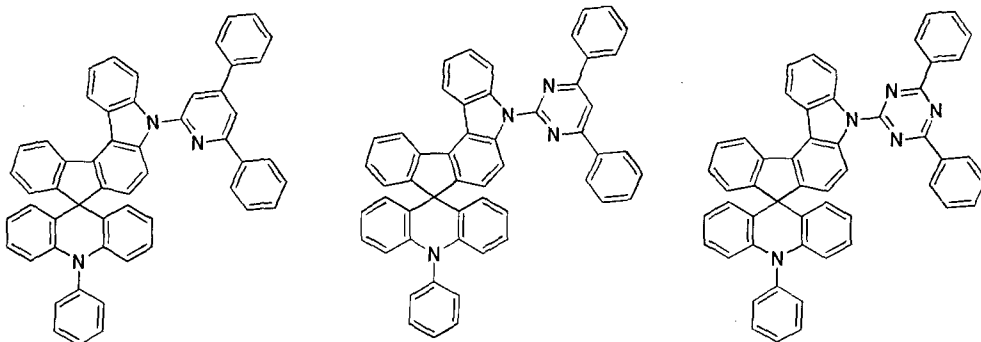
[134]

[A-19] [A-20] [A-21]

[135]



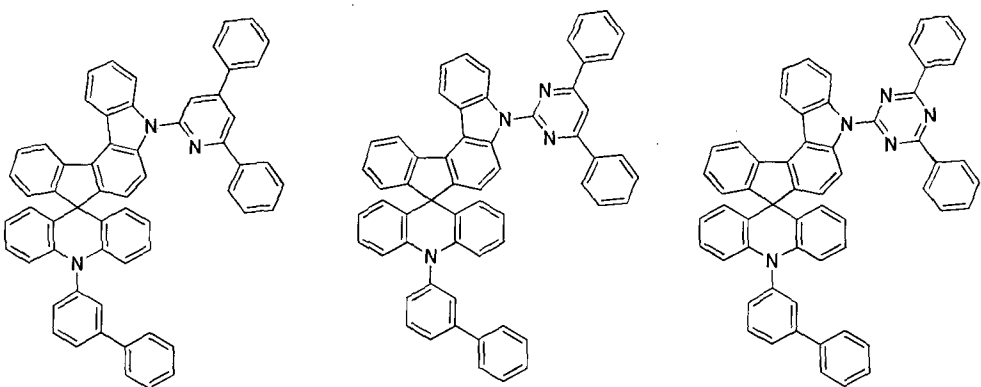
[135]



[136]

[A-22] [A-23] [A-24]

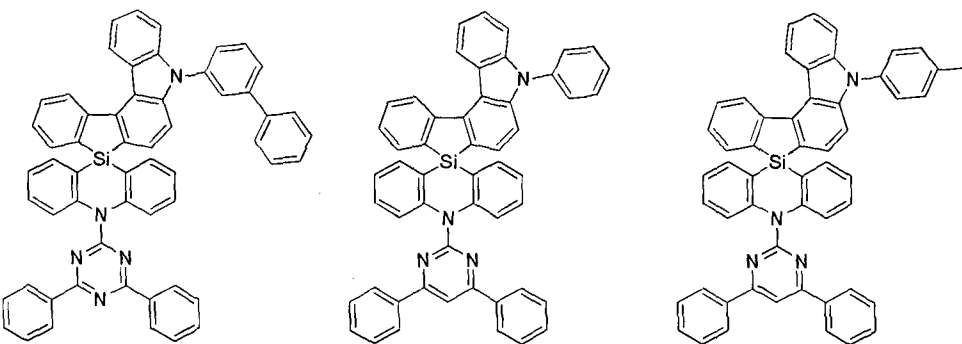
[137]



[138]

[A-25] [A-26] [A-27]

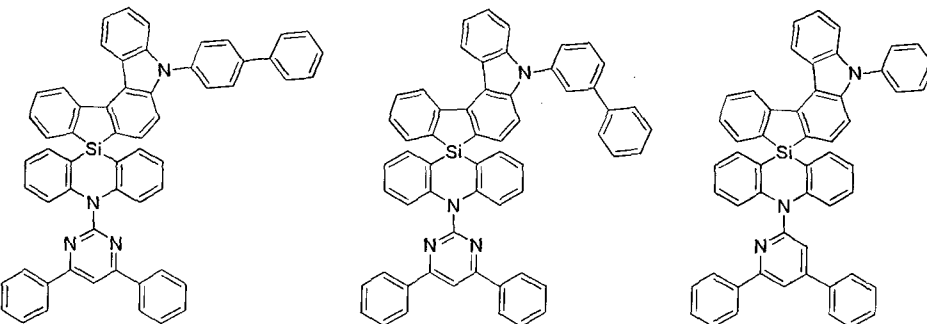
[139]



[140]

[A-28] [A-29] [A-30]

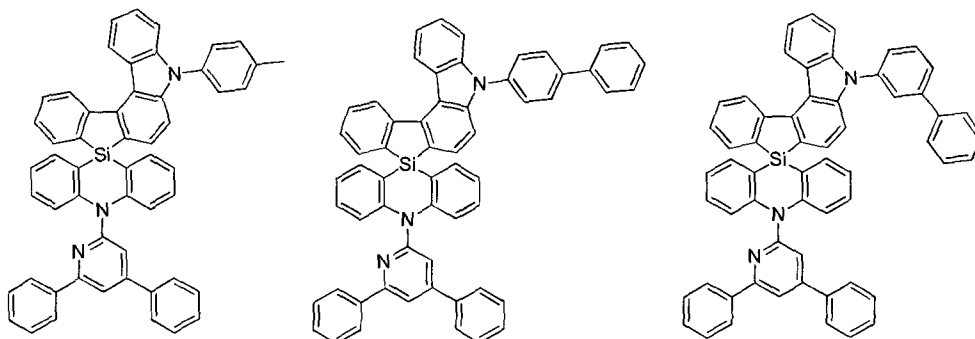
[141]



[142]

[A-31] [A-32] [A-33]

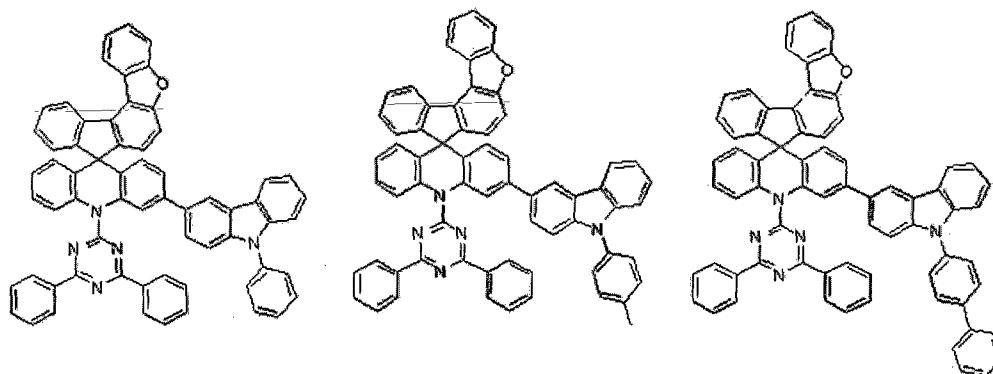
[143]



[144]

[B-1] [B-2] [B-3]

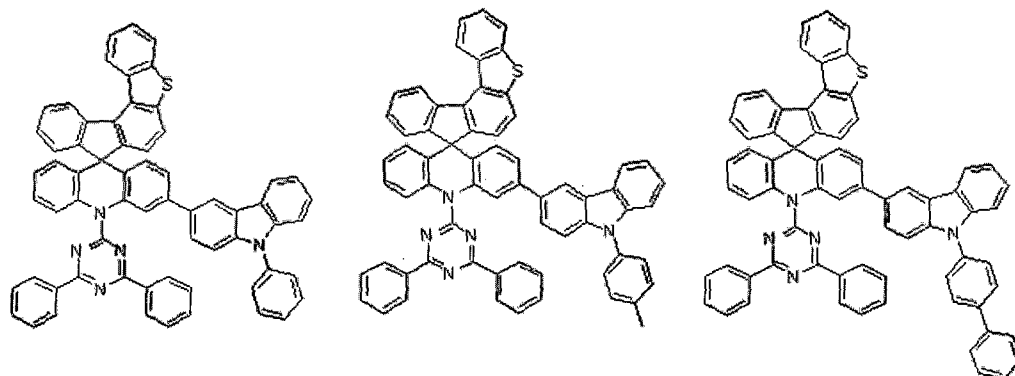
[145]



[146]

[B-4] [B-5] [B-6]

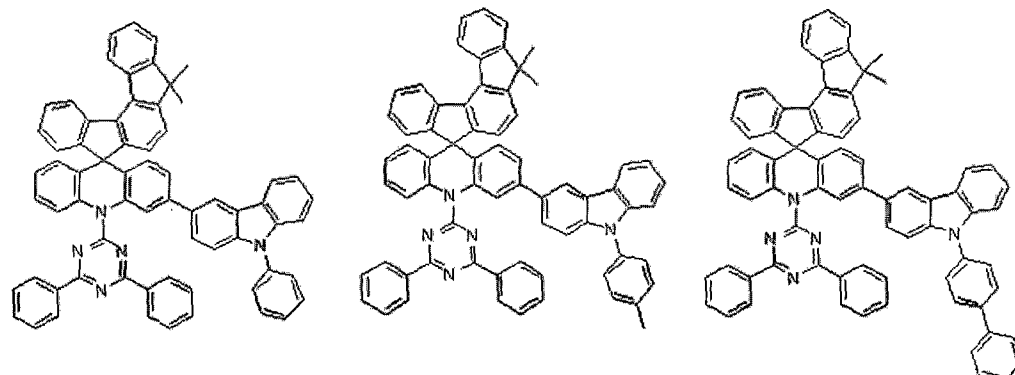
[147]



[148]

[B-7] [B-8] [B-9]

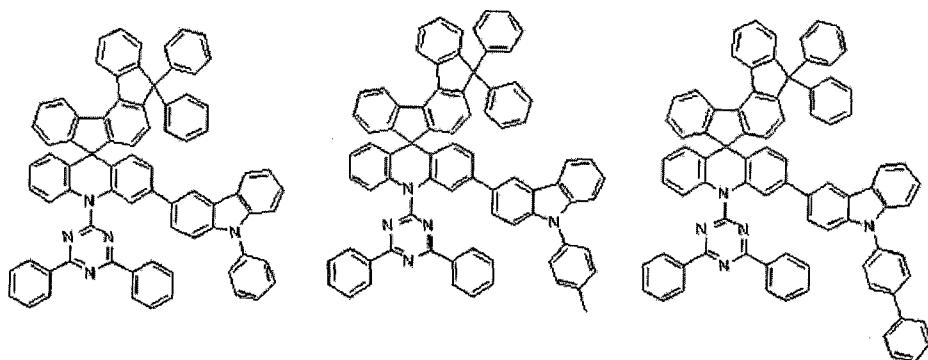
[149]



[150]

[B-10] [B-11] [B-12]

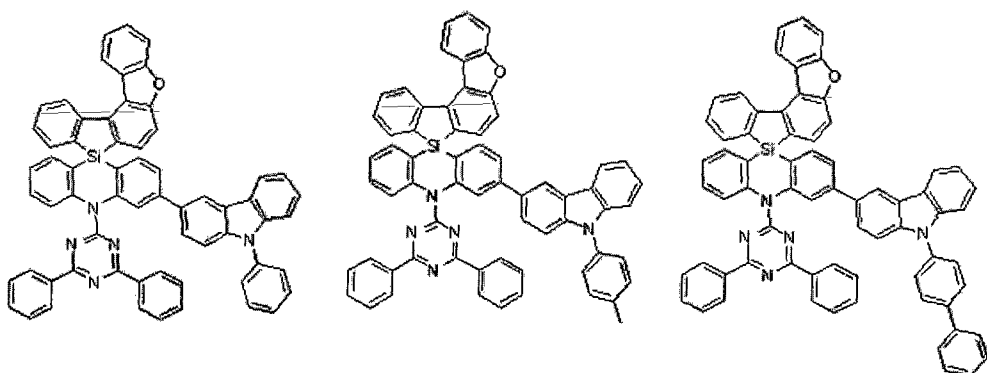
[151]



[152]

[B-13] [B-14] [B-15]

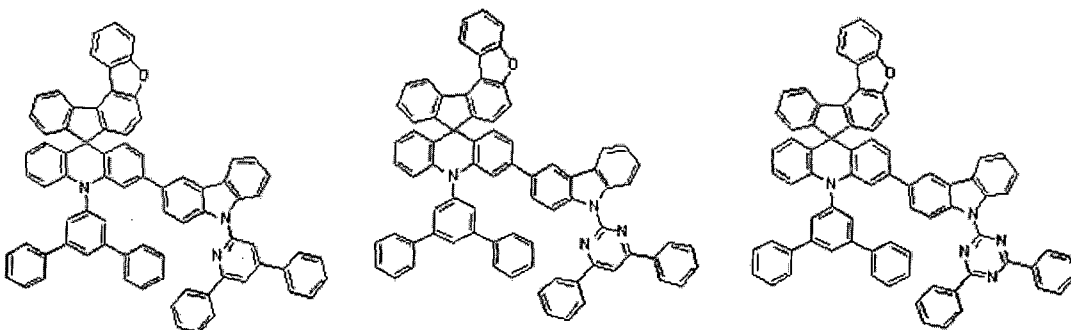
[153]



[154]

[B-16] [B-17] [B-18]

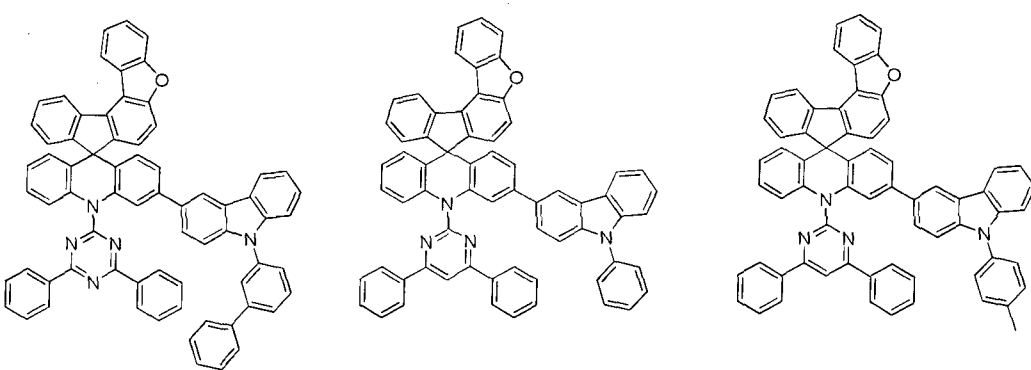
[155]



[156]

[B-19] [B-20] [B-21]

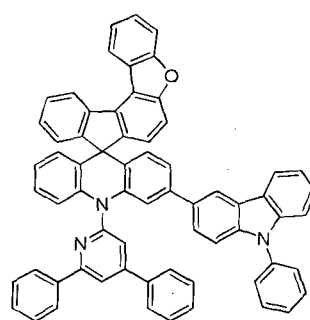
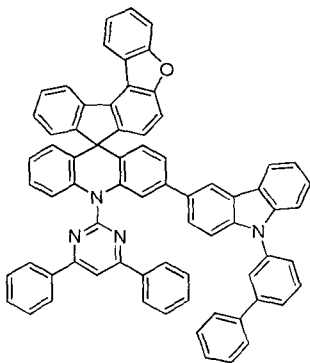
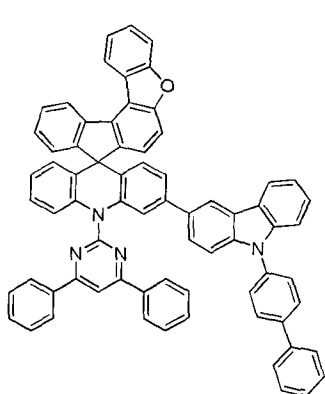
[157]



[158]

[B-22] [B-23] [B-24]

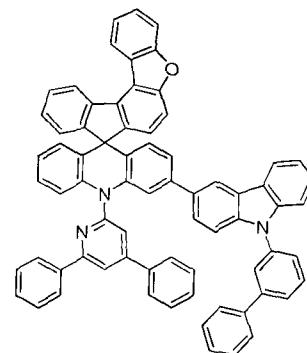
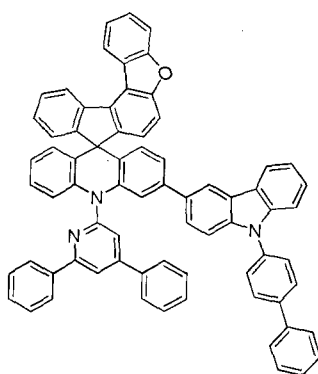
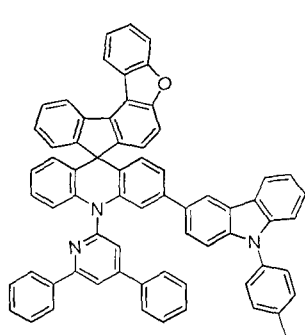
[159]



[160]

[B-25] [B-26] [B-27]

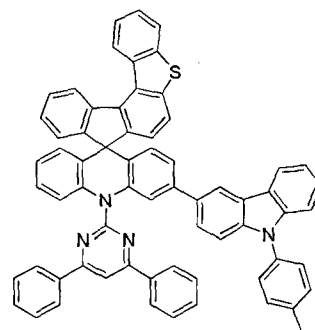
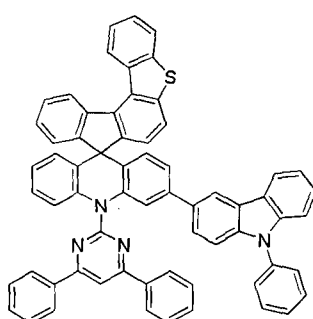
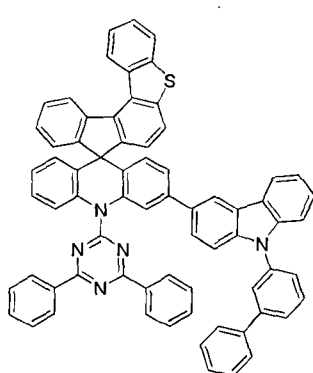
[161]



[162]

[B-28] [B-29] [B-30]

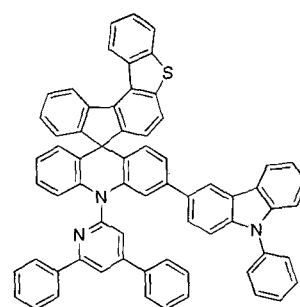
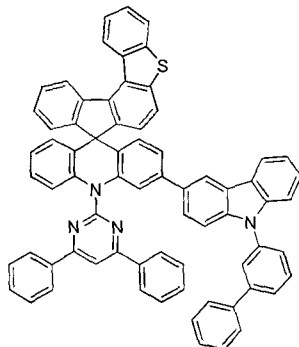
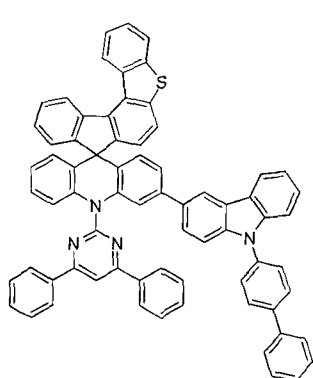
[163]



[164]

[B-31] [B-32] [B-33]

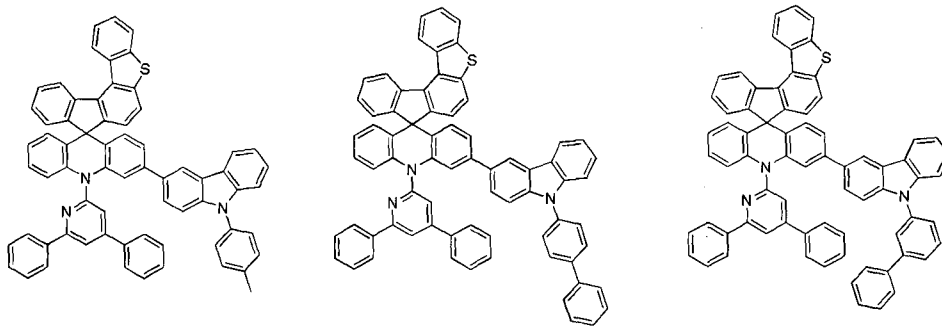
[165]



[166]

[B-34] [B-35] [B-36]

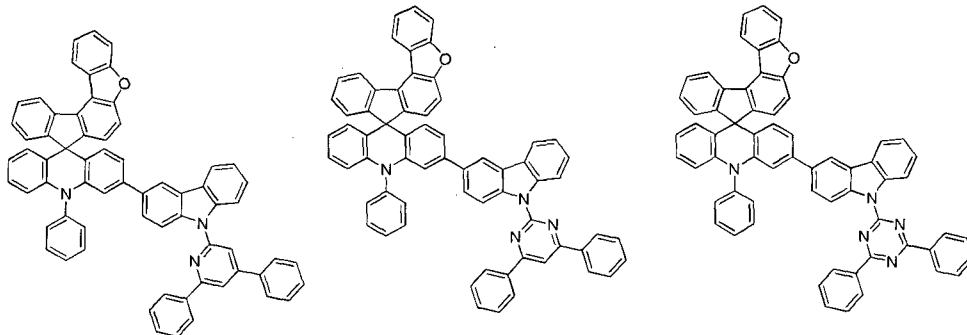
[167]



[168]

[B-37] [B-38] [B-39]

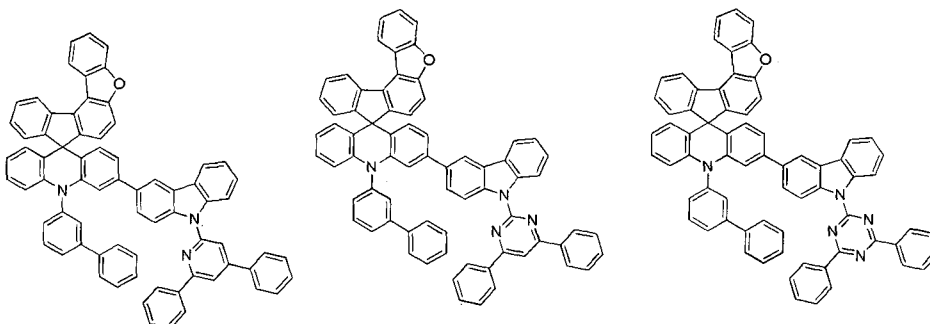
[169]



[170]

[B-40] [B-41] [B-42]

[171]



[172]

전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물은 최대 발광 파장이 약 320 내지 500 nm 범위를 나타내고, 3중항 여기에너지(T1)가 2.0 eV 이상, 보다 구체적으로 2.0 내지 4.0 eV 범위인 것으로, 높은 3중항 여기 에너지를 가지는 호스트의 전하가 도판트에 잘 전달되어 도판트의 발광효율을 높일 수 있고, 재료의 호모(HOMO)와 루모(LUMO) 에너지 준위를 자유롭게 조절하여 구동전압을 낮출 수 있는 이점이 있기 때문에 호스트 재료 또는 전하수송재료로 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[173]

뿐만 아니라, 상기 유기광전자소자용 화합물은 광활성 및 전기적인 활성을 갖고 있으므로, 비선형 광학소재, 전극 재료, 변색재료, 광 스위치, 센서, 모듈, 웨이브 가이드, 유기 트랜지스터, 레이저, 광 흡수체, 유전체 및 분리막(membrane) 등의 재료로도 매우 유용하게 적용될 수 있다.

[174]

상기와 같은 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 화합물은 유리전이온도가 90℃ 이상이며, 열분해온도가 400℃ 이상으로 열적 안정성이 우수하다. 이로 인해

고효율의 유기광전소자의 구현이 가능하다.

- [175] 상기와 같은 화합물을 포함하는 유기광전소자용 화합물은 발광, 또는 전자 주입 및/또는 수송역할을 할 수 있으며, 적절한 도판트와 함께 발광 호스트로서의 역할도 할 수 있다. 즉, 상기 유기광전소자용 화합물은 인광 또는 형광의 호스트 재료, 청색의 발광도판트 재료, 또는 전자수송 재료로 사용될 수 있다.
- [176] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물은 유기박막층에 사용되어 유기광전소자의 수명 특성, 효율 특성, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성을 향상시키며, 구동전압을 낮출 수 있다.
- [177] 이에 따라 본 발명의 일 구현예는 상기 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기광전소자를 제공한다. 이 때, 상기 유기광전소자라 함은 유기광전소자, 유기발광소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼, 유기 메모리 소자 등을 의미한다. 특히, 유기 태양 전지의 경우에는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물이 전극이나 전극 버퍼층에 포함되어 양자 효율을 증가시키며, 유기 트랜지스터의 경우에는 게이트, 소스-드레인 전극 등에서 전극 물질로 사용될 수 있다.
- [178] 이하에서는 유기발광소자에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [179] 본 발명의 다른 일 구현예는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.
- [180] 상기 유기광전소자용 화합물을 포함할 수 있는 유기박막층으로는 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 층을 포함할 수 있는 바, 이 중에서 적어도 어느 하나의 층은 본 발명에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함한다. 특히, 정공수송층 또는 정공주입층에 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기광전소자용 화합물이 발광층 내에 포함되는 경우 상기 유기광전소자용 화합물은 인광 또는 형광호스트로서 포함될 수 있고, 특히, 형광 청색 도판트 재료로서 포함될 수 있다.
- [181] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전소자용 화합물을 포함하는 유기발광소자의 단면도이다.
- [182] 도 1 내지 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자(100, 200, 300, 400 및 500)는 양극(120), 음극(110) 및 이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 1층의 유기박막층(105)을 포함하는 구조를 갖는다.
- [183] 상기 양극(120)은 양극 물질을 포함하며, 이 양극 물질로는 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, 아연산화물, 인듐산화물,

인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물을 들 수 있고, ZnO와 Al 또는 SnO₂와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합을 들 수 있고, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](polyethylenedioxythiophene: PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 양극으로 ITO(indium tin oxide)를 포함하는 투명전극을 사용할 수 있다.

- [184] 상기 음극(110)은 음극 물질을 포함하여, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일 함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, LiF/Al, LiO₂/Al, LiF/Ca, LiF/Al 및 BaF₂/Ca과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 음극으로 알루미늄 등과 같은 금속전극을 사용할 수 있다.
- [185] 먼저 도 1을 참조하면, 도 1은 유기박막층(105)으로서 발광층(130)만이 존재하는 유기발광소자(100)를 나타낸 것으로, 상기 유기박막층(105)은 발광층(130)만으로 존재할 수 있다.
- [186] 도 2를 참조하면, 도 2는 유기박막층(105)으로서 전자수송층을 포함하는 발광층(230)과 정공수송층(140)이 존재하는 2층형 유기발광소자(200)를 나타낸 것으로, 도 2에 나타난 바와 같이, 유기박막층(105)은 발광층(230) 및 정공수송층(140)을 포함하는 2층형일 수 있다. 이 경우 발광층(130)은 전자 수송층의 기능을 하며, 정공 수송층(140)은 ITO와 같은 투명전극과의 접합성 및 정공수송성을 향상시키는 기능을 한다.
- [187] 도 3을 참조하면, 도 3은 유기박막층(105)으로서 전자수송층(150), 발광층(130) 및 정공수송층(140)이 존재하는 3층형 유기발광소자(300)로서, 상기 유기박막층(105)에서 발광층(130)은 독립된 형태로 되어 있고, 전자수송성이나 정공수송성이 우수한 막(전자수송층(150) 및 정공수송층(140))을 별도의 층으로 쌓은 형태를 나타내고 있다.
- [188] 도 4를 참조하면, 도 4는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 발광층(130), 정공수송층(140) 및 정공주입층(170)이 존재하는 4층형 유기발광소자(400)로서, 상기 정공주입층(170)은 양극으로 사용되는 ITO와의 접합성을 향상시킬 수 있다.
- [189] 도 5를 참조하면, 도 5는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 전자수송층(150), 발광층(130), 정공수송층(140) 및 정공주입층(170)과 같은 각기 다른 기능을 하는 5개의 층이 존재하는 5층형 유기발광소자(500)를 나타내고 있으며, 상기 유기발광소자(500)는 전자주입층(160)을 별도로 형성하여 저전압화에 효과적이다.
- [190] 상기 도 1 내지 도 5에서 상기 유기박막층(105)을 이루는 전자 수송층(150),

전자 주입층(160), 발광층(130, 230), 정공 수송층(140), 정공 주입층(170) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 유기광전자소자용 화합물을 포함한다. 이 때 상기 유기광전자소자용 화합물은 상기 전자 수송층(150) 또는 전자주입층(160)을 포함하는 전자수송층(150)에 사용될 수 있으며, 그중에서도 전자수송층에 포함될 경우 정공 차단층(도시하지 않음)을 별도로 형성할 필요가 없어 보다 단순화된 구조의 유기발광소자를 제공할 수 있어 바람직하다.

[191] 또한, 상기 유기광전자소자용 화합물이 발광층(130, 230) 내에 포함되는 경우 상기 유기광전자소자용 화합물은 인광 또는 형광호스트로서 포함될 수 있으며, 또는 형광 청색 도펀트로서 포함될 수 있다.

[192] 상기에서 설명한 유기발광소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금 및 이온도금과 같은 건식성막법; 또는 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.

[193] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

[194] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[195] (유기광전자소자용 화합물의 제조)

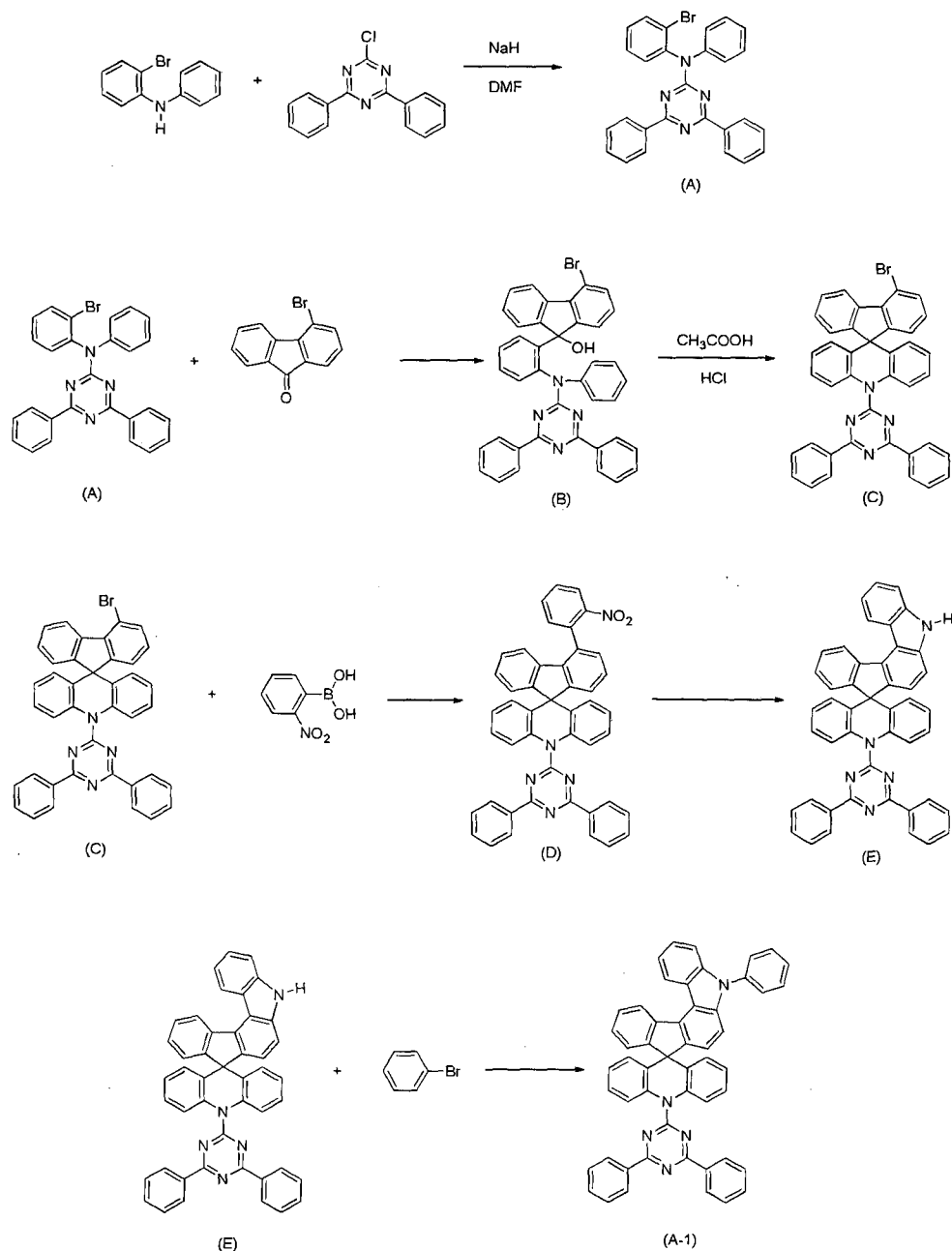
[196] 실시예 1: 화학식 (A-1)로 표시되는 화합물의 합성

[197] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-1)로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 1와 같은 방법을 통하여 합성되었다.

[198] [반응식 1]

[199]

[199]



[200] 제 1 단계: 화합물 (A)의 합성

[201] 2000 mL의 둥근 플라스크에서 2-브로모 아닐린 30 g(120 mmol), 1-클로로-3,5-페닐 트리아진 38.8 g(150 mmol), 소듐 하이드라이드 7.3 g (300 mmol)을 다이메틸 포름알데히드 900 ml에 교반하며 상온에서 24시간 교반하였다. 반응용액을 증류수에 천천히 적하하여 미반응 소듐 하이드라이드를 제거한 이후 다시 과량의 증류수에 반응용액을 부은 후 필터를 실시한다. 얻어진 고체를 과량의 메틸렌 클로라이드에 녹인 후 핫 필터를 실시한 다음 다시 메틸렌 클로라이드를 제거하고, 메탄올에 침전한 다음 얻어진 고체를 필터하여 화합물 (A)를 40.5 g (수율 70%)을 수득하였다.

[202] 상기 수득된 (A)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과

같았다.

[203] calcd. $C_{27}H_{19}BrN_4$: C, 67.65; H, 4.00; Br, 16.67; N, 11.69; found: C, 67.35; H, 4.03; N, 10.88.

[204] 제 2 단계: 화합물 (C)의 합성

[205] 화합물 (A)로 표시되는 화합물 30 g(62.5 mmol)을 500 mL 둥근플라스크 담은 후 질소상태로 반응분위기를 만든 다음 정제된 테트라 하이드로 퓨란 300 mL에 녹인 후 반응기 주위온도를 -78°C 로 유지한다. 그 이후, 2.5M-노말부틸 리튬 25 mL를 천천히 적하한다. 적하완료 후 30분동안 교반을 실시한 이후, 4-브로모 플루오렌올 16.2 g (62.5 mmol)을 200 mL 의 정제된 테트라 아이드로 퓨란에 녹인 후 천천히 적하한다. 반응용액을 -78°C 를 유지한 상태로 약 1시간동안 교반 후 상온으로 올려서 익일 아침까지 교반을 지속한다. 반응용액에 5 wt%의 소듐 바이카보네이트 수용액을 넣어서 반응 종료를 실시한 다음 메틸렌 클로라이드를 이용하여 분액추출한다. 얻어진 유기층을 마그네시움 설페이트를 이용하여 잔존하는 물을 제거한 다음, 감압증류하여 중간체 (B)를 얻을 수 있었다. 정제되지 않은 중간체 (B)를 400 mL의 초산에 넣은 후 촉매량의 염산을 적하한 다음 환류온도에서 12시간 교반한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 화합물 (C) 24 g (수율 62%)을 수득하였다.

[206] 상기 수득된 (C)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[207] calcd. $C_{40}H_{25}BrN_4$: C, 74.88; H, 3.93; Br, 12.45; N, 8.73; found: C, 74.65; H, 3.91; N, 8.75

[208] 제 3 단계: 화합물 (E)의 합성

[209] 화합물 (C)로 표시되는 화합물 20 g(31.1 mmol), 2-나이트로벤젠 보로닉 에시드 화합물 6.3 g (31.1 mmol), 및 테트라키스 트리페닐 포스파인 1.8g (1.2 mmol) 을 톨루엔/ 테트라 하이드로 퓨란 400 ml에 현탁시키고, 2M 포타시움 카보네이트 수용액 400 ml를 넣어준 후, 질소 기류 하에서 24시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 2000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (D) 15 g (수율 70%)을 수득하였다.

[210] 상기 수득된 (D)로 표시되는 화합물 15g (20 mmol)을 트리에틸 포스파이트 18g (100 mmol)과 질소기류하에 교반하면서 하루밤동안 교반을 실시한다. 미반응 트리에틸 포스파이트를 진공증류법을 이용하여 제거 한다음 플라스크에 남아있는 고체를 컬럼 크로마토 그래피 방법을 이용하여 화합물 (E)를 8.52 g (13.1 mmol)을 수득하였다.

[211] 상기 수득된 (E)을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[212] calcd. $C_{46}H_{29}N_5$: C, 84.77; H, 4.48; N, 10.75; found: C, 84.73; H, 4.45; N, 10.78

[213] 제 4 단계: 화합물 (A-1)의 합성

[214] 화합물 (E)로 표시되는 화합물 8.5 g(13 mmol), 브로로 벤젠 2.5 g(15.6 mmol), 및

탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol) 을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난쓰롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-1) 5.7 g(수율 60%)을 수득하였다.

[215] 상기 수득된 (A-1)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

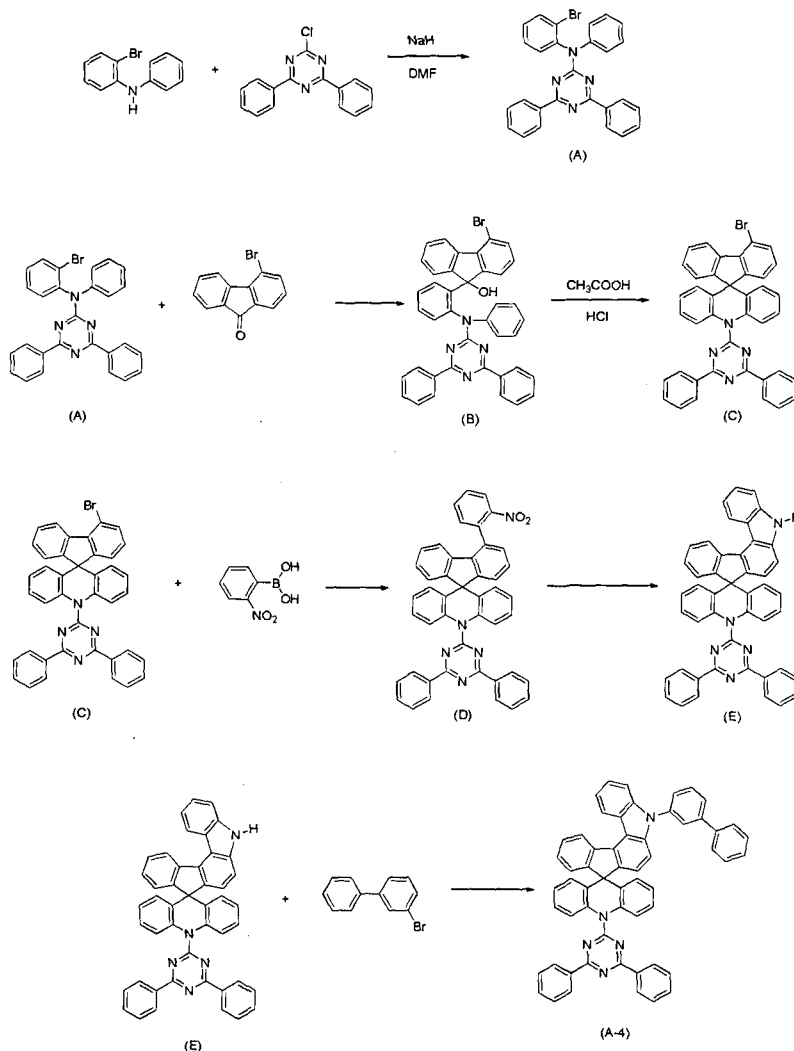
[216] calcd. C₅₂H₃₃N₅: C, 85.81; H, 4.57; N, 9.62; found: C, 85.76; H, 4.60; N, 9.58

[217] 실시예 2: 화학식 (A-4) 로 표시되는 화합물의 합성

[218] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-4)로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 2와 같은 방법을 통하여 합성되었다.

[219] [반응식 2]

[220]



[221] 제 1 단계: 화합물 (A-4)의 합성

[222] 실시예 1에서 1단계, 2단계 및 3단계를 거쳐 합성된 화합물 (E)로 표시되는 화합물 8.5 g(13 mmol), 3-브로로 바이페닐 3 g(15.6 mmol), 및 탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol) 을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난트롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-4) 6.3 g (수율 60%)을 수득하였다.

[223] 상기 수득된 (A-4)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[224] calcd. C₅₈H₃₇N₅: C, 86.65; H, 4.64; N, 8.71; found: C, 86.67; H, 4.61; N, 8.73

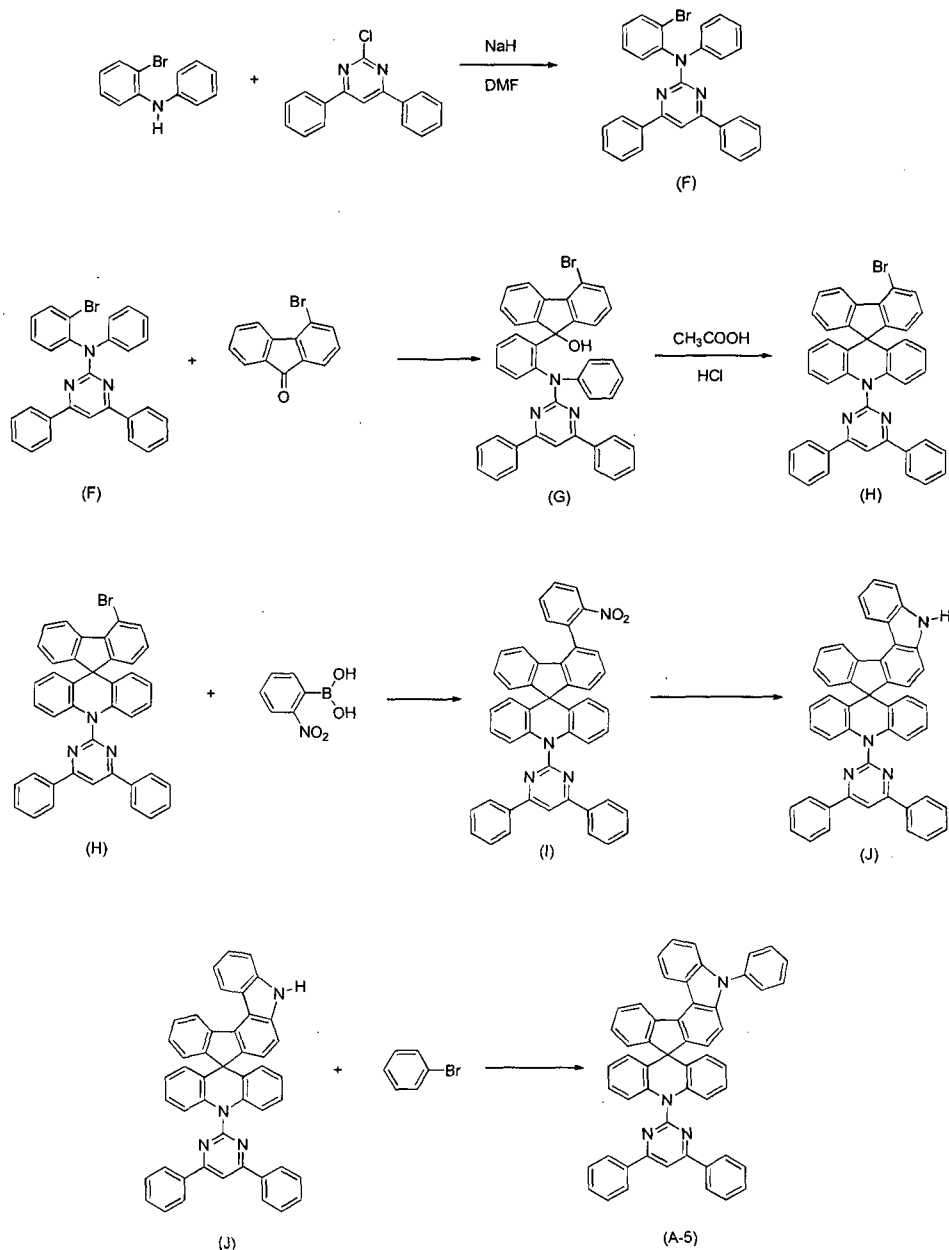
[225] 실시예 3: 화학식 (A-5)로 표시되는 화합물의 합성

[226] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-5) 로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 3와 같은 방법을 통하여 합성되었다.

[227] [반응식 3]

[228]

[228]



[229] 제 1 단계: 화합물 (F)의 합성

[230] 2000 mL의 둥근 플라스크에서 2-브로모 아닐린 30 g(120 mmol), 1-클로로-3,5-페닐 피리미딘 38.8 g(150 mmol), 소듐 하이드라이드 7.3 g (300 mmol)을 다이메틸 포름알데히드 900 ml에 교반하며 상온에서 24시간 교반하였다. 반응용액을 증류수에 천천히 적하하여 미반응 소듐 하이드라이드를 제거한 이후 다시 과량의 증류수에 반응용액을 부은 후 필터를 실시한다. 얻어진 고체를 과량의 메틸렌 클로라이드에 녹인 후 핫 필터를 실시한 다음 다시 메틸렌 클로라이드를 제거하고, 메탄올에 침전한 다음 얻어진 고체를 필터하여 화합물 (D)를 36.5 g (수율 66%)을 수득하였다.

[231] 상기 수득된 (D)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과

같았다.

[232] calcd. $C_{28}H_{20}BrN_3$: C, 70.30; H, 4.21; Br, 16.70; N, 8.78; found: C, 70.32; H, 4.20; N, 8.90

[233] 제 2 단계: 화합물 (H)의 합성

[234] 화합물 (F)로 표시되는 화합물 30 g(62.5 mmol)을 500 mL 둥근플라스크 담은 후 질소상태로 반응분위기를 만든 다음 정제된 테트라 하이드로 퓨란 300 mL에 녹인 후 반응기 주위온도를 $-78^{\circ}C$ 로 유지한다. 그 이후, 2.5M-노말부틸 리튬 25 mL를 천천히 적하한다. 적하완료 후 30분동안 교반을 실시한 이후, 4-브로모 플루오렌을 16.2 g (62.5 mmol)을 200 mL 의 정제된 테트라 아이드로 퓨란에 녹인 후 천천히 적하한다. 반응용액을 $-78^{\circ}C$ 를 유지한 상태로 약 1시간동안 교반 후 상온으로 올려서 익일 아침까지 교반을 지속한다. 반응용액에 5 wt%의 소듐 바이카보네이트 수용액을 넣어서 반응 종료를 실시한 다음 메틸렌 클로라이드를 이용하여 분액추출한다. 얻어진 유기층을 마그네시움 설페이트를 이용하여 잔존하는 물을 제거한 다음, 감압증류하여 중간체 (G)를 얻을 수 있었다. 정제되지 않은 중간체 (G)를 400 mL의 초산에 넣은 후 촉매량의 염산을 적하한 다음 환류온도에서 12시간 교반한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 화합물 (H) 28 g (수율 64%)을 수득하였다.

[235] 상기 수득된 (H)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[236] calcd. $C_{41}H_{26}BrN_3$: C, 76.88; H, 4.09; Br, 12.47; N, 6.56; found: C, 76.72; H, 4.15; N, 6.61

[237] 제 3 단계: 화합물 (J)의 합성

[238] 화합물 (H)로 표시되는 화합물 20 g(31.1 mmol), 2-나이트로벤젠 보로닉 에시드 화합물 6.3 g (31.1 mmol), 및 테트라키스 트리페닐 포스파인 1.8g (1.2 mmol) 을 톨루엔/ 테트라 하이드로 퓨란 400 ml에 현탁시키고, 2M 포타시움 카보네이트 수용액 400 ml를 넣어준 후, 질소 기류 하에서 24시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 2000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (I) 14.7 g (수율 70%)을 수득하였다.

[239] 상기 수득된 (I)로 표시되는 화합물 14.7g (20 mmol)을 트리에틸 포스파이트 18g (100 mmol)과 질소기류하에 교반하면서 하루밤동안 교반을 실시한다. 미반응 트리에틸 포스파이트를 진공증류법을 이용하여 제거 한다음 플라스크에 남아있는 고체를 컬럼 크로마토 그래피 방법을 이용하여 화합물 (J)를 8.5 g (13.2 mmol)를 수득하였다.

[240] 상기 수득된 (J)을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[241] calcd. $C_{46}H_{29}N_5$: C, 84.77; H, 4.48; N, 10.75; found: C, 84.73; H, 4.45; N, 10.78

[242] 제 4 단계: 화합물 (A-5)의 합성

[243] 화합물 (J)로 표시되는 화합물 8.5 g(13 mmol), 브로로 벤젠 2.5 g(15.6 mmol), 및

탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol) 을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난쓰롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-5) 5.5 g(수율 60%)을 수득하였다.

[244] 상기 수득된 (A-5)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

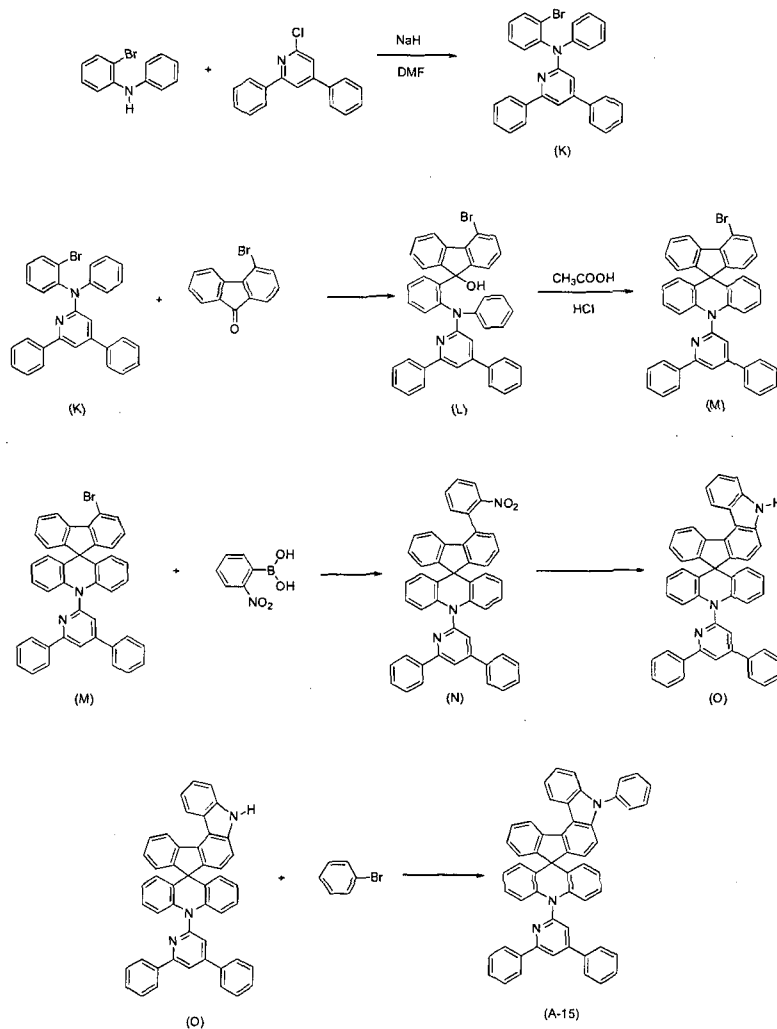
[245] calcd. C₅₃H₃₄N₄: C, 87.58; H, 4.71; N, 7.71; found: C, 87.54; H, 4.68; N, 7.74

[246] 실시예 4: 화학식 (A-15)로 표시되는 화합물의 합성

[247] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-15) 로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 4와 같은 방법을 통하여 합성되었다.

[248] [반응식 4]

[249]



[250] 제 1 단계: 화합물 (K)의 합성

[251] 2000 mL의 둥근 플라스크에서 2-브로모 아닐린 30 g(120 mmol), 1-클로로-3,5-페닐 피리딘 38.3 g(150 mmol), 소듐 하이드라이드 7.3 g (300 mmol)을 다이메틸 포름알데히드 900 ml에 교반하며 상온에서 24시간 교반하였다. 반응용액을 증류수에 천천히 적하하여 미반응 소듐 하이드라이드를 제거한 이후 다시 과량의 증류수에 반응용액을 부은 후 필터를 실시한다. 얻어진 고체를 과량의 메틸렌 클로라이드에 녹인 후 핫 필터를 실시한 다음 다시 메틸렌 클로라이드를 제거하고, 메탄올에 침전한 다음 얻어진 고체를 필터하여 화합물 (K)를 35.9 g (수율 66%)을 수득하였다.

[252] 상기 수득된 (K)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[253] calcd. $C_{29}H_{21}BrN_2$: C, 72.96; H, 4.43; Br, 16.74; N, 5.87; found: C, 72.94; H, 4.41; Br, 16.74; N, 5.88

[254] 제 2 단계: 화합물 (L)의 합성

[255] 화합물 (K)로 표시되는 화합물 29.4 g(62.5 mmol)을 500 mL 둥근플라스크 담은 후 질소상태로 반응분위기를 만든 다음 정제된 테트라 하이드로 퓨란 300 mL에 녹인 후 반응기 주위온도를 $-78^{\circ}C$ 로 유지한다. 그 이후, 2.5M-노말부틸 리튬 25 mL를 천천히 적하한다. 적하완료 후 30분동안 교반을 실시한 이후, 4-브로모 플루오렌을 16.2 g (62.5 mmol)을 200 mL 의 정제된 테트라 아이드로 퓨란에 녹인 후 천천히 적하한다. 반응용액을 $-78^{\circ}C$ 를 유지한 상태로 약 1시간동안 교반 후 상온으로 올려서 익일 아침까지 교반을 지속한다. 반응용액에 5 wt%의 소듐 바이카보네이트 수용액을 넣어서 반응 종료를 실시한 다음 메틸렌 클로라이드를 이용하여 분액추출한다. 얻어진 유기층을 마그네시움 설페이트를 이용하여 잔존하는 물을 제거한 다음, 감압증류하여 중간체 (L)를 얻을 수 있었다. 정제되지 않은 중간체 (L)를 400 mL의 초산에 넣은 후 촉매량의 염산을 적하한 다음 환류온도에서 12시간 교반한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 화합물 (M) 27.3 g (수율 64%)을 수득하였다.

[256] 상기 수득된 (M)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

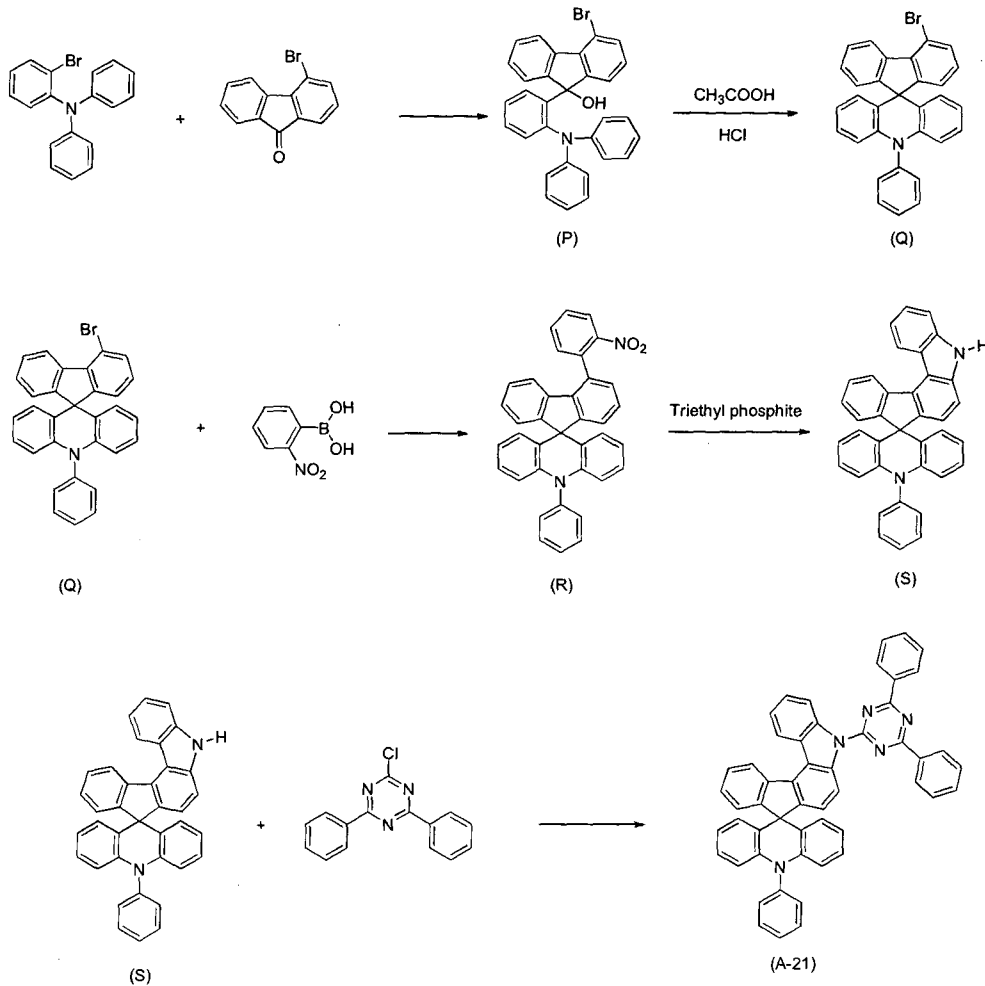
[257] calcd. $C_{42}H_{27}BrN_2$: C, 78.87; H, 4.26; Br, 12.49; N, 4.38; found: C, 78.89; H, 4.25; N, 4.35

[258] 제 3 단계: 화합물 (O)의 합성

[259] 화합물 (M)로 표시되는 화합물 19.4 g(31.1 mmol), 2-나이트로벤젠 보로닉 에시드 화합물 6.3 g (31.1 mmol), 및 테트라키스 트리페닐 포스파인 1.8g (1.2 mmol) 을 톨루엔/ 테트라 하이드로 퓨란 400 ml에 현탁시키고, 2M 포타시움 카보네이트 수용액 400 ml를 넣어준 후, 질소 기류 하에서 24시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 2000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량

- 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (N) 14.2 g (수율 70%)을 수득하였다.
- [260] 상기 수득된 (N)로 표시되는 화합물 14.2g (20 mmol)을 트리에틸 포스파이트 18g (100 mmol)과 질소기류하에 교반하면서 하루밤동안 교반을 실시한다. 미반응 트리에틸 포스파이트를 진공증류법을 이용하여 제거 한다음 플라스크에 남아있는 고체를 컬럼 크로마토 그래피 방법을 이용하여 화합물 (O)를 8.2 g (13.2 mmol)를 수득하였다.
- [261] 상기 수득된 (O)을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.
- [262] calcd. $C_{48}H_{31}N_3$: C, 88.72; H, 4.81; N, 6.47; found: C, 88.73; H, 4.82; N, 6.56
- [263] 제 4 단계: 화합물 (A-15)의 합성
- [264] 화합물 (O)로 표시되는 화합물 8.2 g(13 mmol), 브로로 벤젠 2.5 g(15.6 mmol), 및 탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol) 을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난트롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-15) 5.2 g (수율 60%)을 수득하였다.
- [265] 상기 수득된 (A-15)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.
- [266] calcd. $C_{54}H_{35}N_3$: C, 89.35; H, 4.86; N, 5.79; found: C, 89.31; H, 4.84; N, 5.75
- [267] 실시예 5: 화학식 (A-21)로 표시되는 화합물의 합성
- [268] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-21)로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 5과 같은 방법을 통하여 합성되었다.
- [269] [반응식 5]
- [270]

[270]



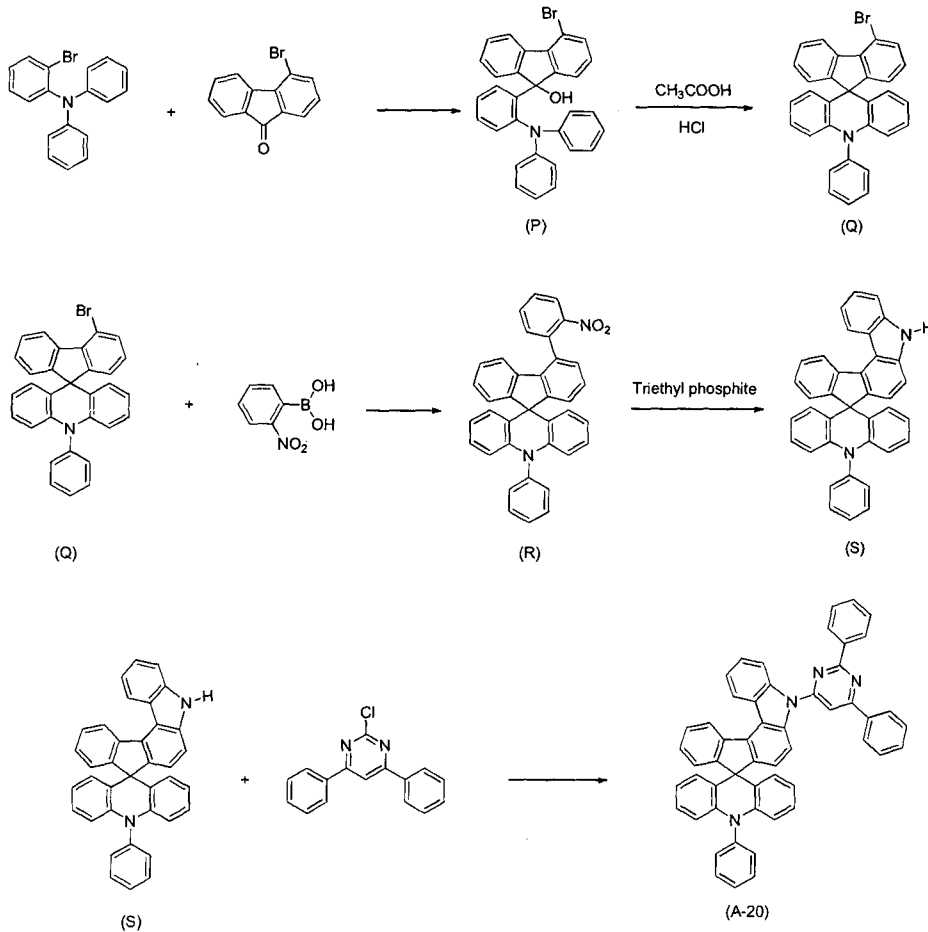
[271] 제 1 단계: 화합물 (Q)의 합성

[272] 1브로모 트리페닐 아민 20.3 g(62.5 mmol)을 500 mL 둥근플라스크 담은 후 질소상태로 반응분위기를 만든 다음 정제된 테트라 하이드로 퓨란 300 mL에 녹인 후 반응기 주위온도를 -78°C 로 유지한다. 그 이후, 2.5M-노말부틸 리튬 25 mL를 천천히 적하한다. 적하완료 후 30분동안 교반을 실시한 이후, 4-브로모 플루오렌을 16.2 g (62.5 mmol)을 200 mL 의 정제된 테트라 아이드로 퓨란에 녹인 후 천천히 적하한다. 반응용액을 -78°C 를 유지한 상태로 약 1시간동안 교반 후 상온으로 올려서 익일 아침까지 교반을 지속한다. 반응용액에 5 wt%의 소듐 바이카보네이트 수용액을 넣어서 반응 종료를 실시한 다음 메틸렌 클로라이드를 이용하여 분액추출한다. 얻어진 유기층을 마그네시움 설페이트를 이용하여 잔존하는 물을 제거한 다음, 감압증류하여 중간체 (P)를 얻을 수 있었다. 정제되지 않은 중간체 (P)를 400 mL의 초산에 넣은 후 촉매량의 염산을 적하한 다음 환류온도에서 12시간 교반한다. 반응 종료 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 화합물 (Q) 19.5 g(수율 64%)을 수득하였다.

[273] 상기 수득된 (Q)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

- [274] calcd. $C_{31}H_{20}BrN$: C, 76.55; H, 4.14; Br, 16.43; N, 2.88; found: C, 76.51; H, 4.11; N, 2.85
- [275] 제 2 단계: 화합물 (S)의 합성
- [276] 화합물 (Q)로 표시되는 화합물 15.1 g(31.1 mmol), 2-나이트로벤젠 보로닉 에시드 화합물 6.3 g (31.1 mmol), 및 테트라키스 트리페닐 포스파인 1.8g (1.2 mmol) 을 톨루엔/ 테트라 하이드로 푸란 400 ml에 현탁시키고, 2M 포타시움 카보네이트 수용액 400 ml를 넣어준 후, 질소 기류 하에서 24시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 2000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (R) 11.5 g (수율 70%)을 수득하였다.
- [277] 상기 수득된 (R)로 표시되는 화합물 11.5g (20 mmol)을 트리에틸 포스파이트 18g (100 mmol)과 질소기류하에 교반하면서 하루밤동안 교반을 실시한다. 미반응 트리에틸 포스파이트를 진공증류법을 이용하여 제거 한다음 플라스크에 남아있는 고체를 컬럼 크로마토 그래피 방법을 이용하여 화합물 (S)를 6.5 g (13.2 mmol)를 수득하였다.
- [278] 상기 수득된 (S)을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.
- [279] calcd. $C_{37}H_{24}N_2$: C, 89.49; H, 4.87; N, 5.64; found: C, 89.49; H, 4.89; N, 5.61
- [280] 제 3 단계: 화합물 (A-21)의 합성
- [281] 화합물 (S)로 표시되는 화합물 6.5 g(13 mmol), 1-클로로-3,5-페닐 트리아진 4.2 g(15.6 mmol), 및 탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol) 을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난트롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-21) 5.7 g (수율 60%)을 수득하였다.
- [282] 상기 수득된 (A-21)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.
- [283] calcd. $C_{52}H_{33}N_5$: C, 85.81; H, 4.57; N, 9.62; found: C, 85.83; H, 4.52; N, 9.59
- [284] **실시예 6: 화학식 (A-20)로 표시되는 화합물의 합성**
- [285] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-20)로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 6과 같은 방법을 통하여 합성되었다.
- [286] [반응식 6]
- [287]

[287]



[288] 제 1 단계: 화합물 (A-20)의 합성

[289] 실시예 5에서 1단계 및 2단계를 거쳐 합성된 (S)로 표시되는 화합물 6.5 g(13 mmol), 1-클로로-3,5-페닐 피리미딘 4.2 g(15.6 mmol), 및 탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol)을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난트롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-20) 5.6 g(수율 60%)을 수득하였다.

[290] 상기 수득된 (A-20)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

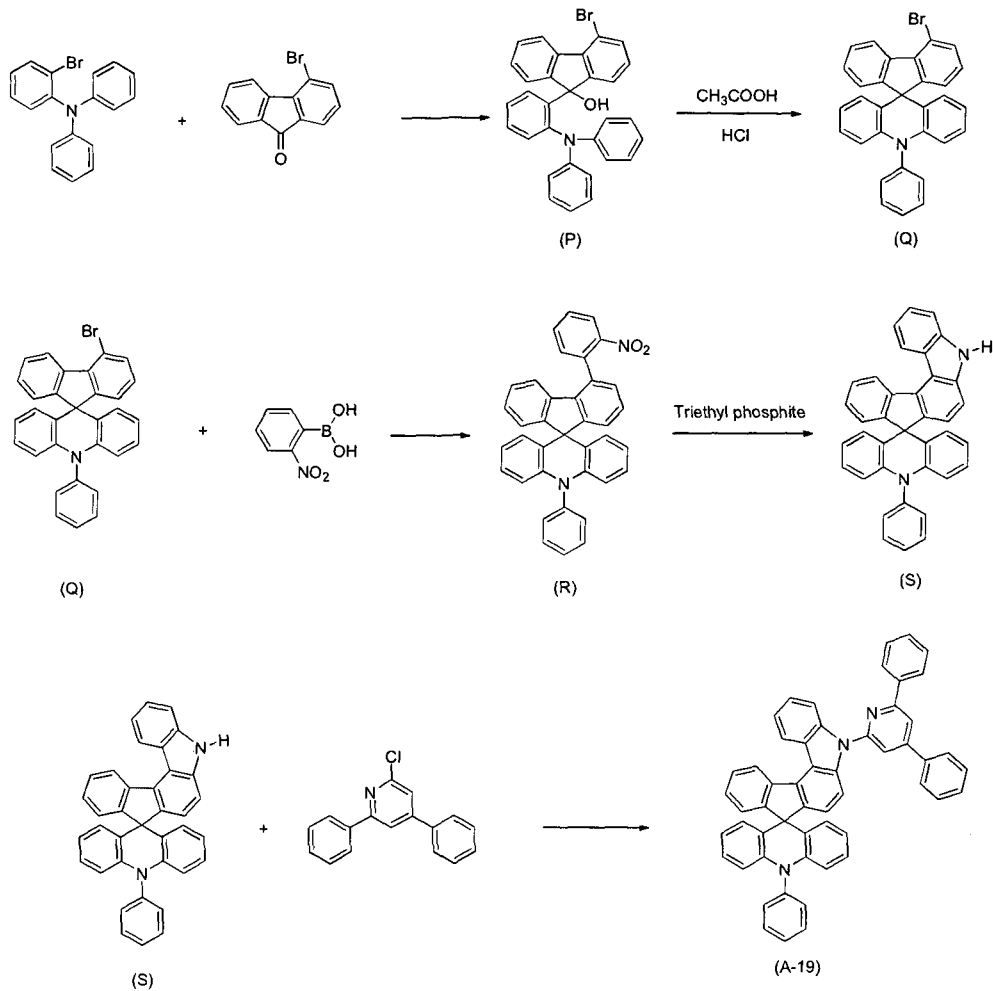
[291] calcd. $\text{C}_{53}\text{H}_{34}\text{N}_4$: C, 87.58; H, 4.71; N, 7.71; found: C, 87.55; H, 4.67; N, 7.74

[292] 실시예 7: 화학식 (A-19)로 표시되는 화합물의 합성

[293] 본 발명의 유기광전자소자용 화합물의 보다 구체적인 예로서 제시된 상기 화학식 (A-19)로 표시되는 화합물은 아래의 반응식 7과 같은 방법을 통하여 합성되었다.

[294] [반응식 7]

[295]



[296] 제 1 단계: 화합물 (A-19)의 합성

[297] 실시예 5에서 1단계 및 2단계를 거쳐 합성된 (S)로 표시되는 화합물 6.5 g(13 mmol), 1-클로로-3,5-페닐 피리딘 4.1 g(15.6 mmol), 및 탄산칼륨 2.8 g(19.5 mmol) 을 DMSO 250 ml에 현탁시키고, 1,10-페난트롤린 0.5 g(0.3 mmol)과 염화구리 0.3 g(0.3 mmol)을 넣어준 후, 질소 기류 하에서 12시간 동안 가열하여 환류하였다. 반응용액을 MeOH 1000ml에 가하여 결정화된 고형분을 필터한 후, 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔/셀라이트로 필터하였다. 유기용매를 적당량 제거한 후, MeOH에 재결정하여 화합물 (A-19) 5.5 g(수율 60%)을 수득하였다.

[298] 상기 수득된 (A-19)로 표시되는 화합물을 원소분석으로 분석한 결과는 다음과 같았다.

[299] calcd. C₅₄H₃₅N₃: C, 89.35; H, 4.86; N, 5.79; found: C, 89.37; H, 4.83; N, 5.82

[300] (유기발광소자의 제조)

[301] 실시예 8

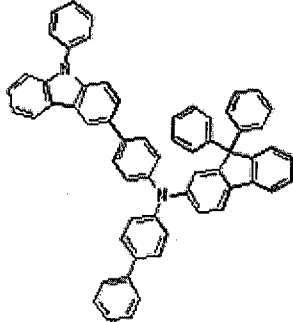
[302] 구체적으로, 유기발광소자의 제조방법을 설명하면, 양극은 15 Ω/cm²의 면저항값을 가진 ITO 유리 기판을 50 mm × 50 mm × 0.7 mm의 크기로 잘라서 아세톤과 이소프로필알코올과 순수물 속에서 각 15 분 동안 초음파 세정한 후,

30 분 동안 UV 오존 세정하여 사용하였다.

[303] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극을 양극으로 사용하여 ITO 기판 상부에 하기 HTM 화합물을 진공 증착하여 1200Å 두께의 정공 주입층을 형성하였다.

[304] [HTM]

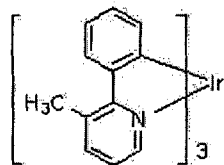
[305]



[306] 상기 실시예 1에서 합성된 화합물을 호스트로 사용하고, 인광 그린 도판트로 하기 PhGD 화합물을 7 중량%로 도핑하여 진공증착으로 300Å 두께의 발광층을 형성하였다. 양극으로는 ITO를 1000 Å의 두께로 사용하였고, 음극으로는 알루미늄(Al)을 1000 Å의 두께로 사용하였다.

[307] [PhGD]

[308]

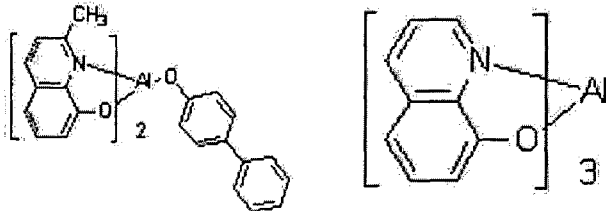


[309] 그 후 상기 발광층 상부에 BAlq

[Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum] 50 Å 및 Alq3 [Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium] 250 Å 를 순차적으로 적층하여 전자수송층을 형성하였다. 상기 전자수송층 상부에 LiF 5Å과 Al 1000Å을 순차적으로 진공 증착하여 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 제조하였다.

[310] [BAlq] [Alq3]

[311]



[312] 실시예 9

[313] 상기 실시예 8에서, 실시예 1에 따른 화합물 대신 실시예 5에 따른 화합물을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 9과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[314] 비교예 1

- [315] 상기 실시예 1에서 합성된 화합물을 발광층의 호스트로 사용한 것을 대신하여, 4,4-N,N-다이카바졸바이페닐(CBP)를 발광층의 호스트로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.
- [316] (유기발광소자의 성능 측정)
- [317] 상기 실시예 9 내지 10 및 비교예 1서 제조된 각각의 유기발광소자에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 휘도변화 및 발광효율을 측정하였다. 구체적인 측정방법은 다음과 같고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다
- [318] (1) 전압변화에 따른 전류밀도의 변화 측정
- [319] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0 V 부터 10 V까지 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.
- [320] (2) 전압변화에 따른 휘도변화 측정
- [321] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0 V 부터 10 V까지 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 그 때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.
- [322] (3) 발광효율 측정
- [323] 상기(1) 및 (2)로부터 측정된 휘도와 전류밀도 및 전압을 이용하여 동일 전류밀도(10 mA/cm²)의 전류효율(cd/A) 및 전력효율(lm/W)을 계산하였다.
- [324] 표 1

[Table 1]

분류	구동전압(Vd, V)	전류효율(cd/A)	전력효율(lm/W)	휘도(cd/m ²)	색좌표(CI Ex)	색좌표(CI Ey)
비교예 1	4.05	37.1	34.1	3000	0.339	0.625
실시예 8	4.12	39.1	38.4	3000	0.351	0.617
실시예 9	4.16	38.6	38.2	3000	0.348	0.620

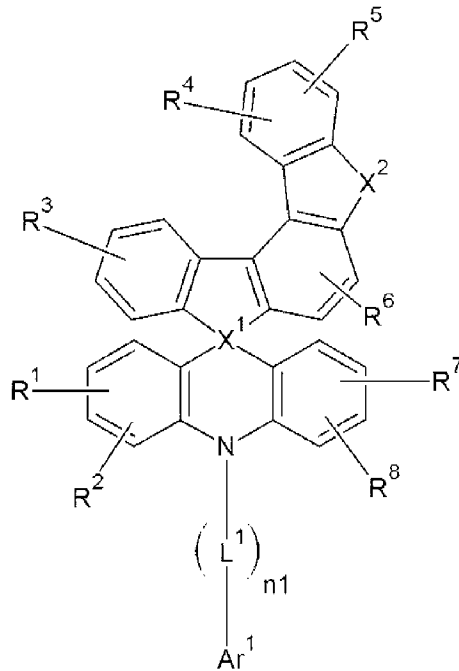
- [325] 비교물질인 CBP를 발광층의 호스트로 적용한 비교예 1 보다 실시예 8 내지 9의 소자에서, 소자의 효율이 향상됨을 확인하였다.
- [326] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X¹는 C 또는 Si이고,

X²는 O, S, SO₂(O=S=O), PO(P=O), CR'R'' 또는 NR'이고,

R', R'' 및 R¹ 내지 R⁸는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술포닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지

C40 실릴기 또는 이들의 조합이고,
 L¹은 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,
 n1은 0 내지 3 중 어느 하나인 정수이고,
 Ar¹은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,
 Ar¹, R⁸, 및 R'중 적어도 어느 하나는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,
 상기 X²는 O, S 또는 NR'이고,
 상기 Ar¹은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 3]

제2항에 있어서,
 상기 X²는 NR'이고, R'는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 4]

제1항에 있어서,
 상기 X²는 NR'이고,
 상기 R'는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

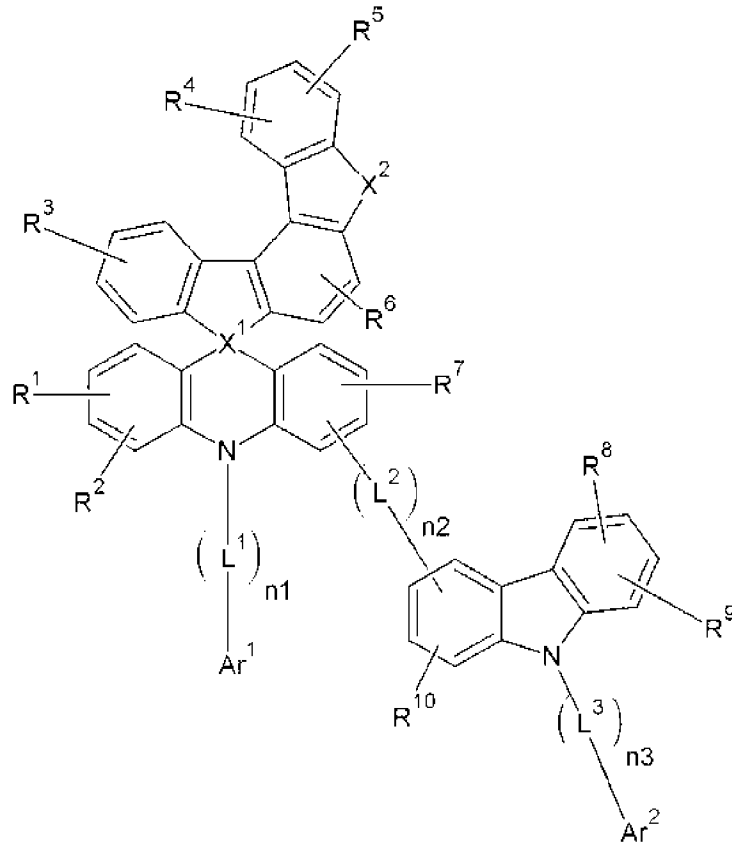
[청구항 5]

제4항에 있어서,
 상기 Ar¹은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 6]

제1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 유기광전자소자용 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X¹는 C 또는 Si이고,

X²는 O, S, SO₂(O=S=O), PO(P=O), CR'R'' 또는 NR'이고,

R', R'' 및 R¹ 내지 R¹⁰는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아실기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알콕시카르보닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 아실옥시기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 아실아미노기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알콕시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C20 아릴옥시카르보닐아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술파모일아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 술폰닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬티올기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 헤테로시클로티올기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 우레이드기, 치환 또는 비치환된 C3 내지

C40 실릴기 또는 이들의 조합이고,
 L^1 내지 L^3 은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알킬닐렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,
 $n1$ 내지 $n3$ 은 서로 독립적으로, 0 내지 3 중 어느 하나인 정수이고,
 Ar^1 및 Ar^2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,
 Ar^1 , Ar^2 , R^5 , R^8 , 및 R' 중 적어도 어느 하나는 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.

[청구항 7]

제6항에 있어서,
 상기 X^2 는 O, S 또는 CR^1R^2 이고,
 상기 Ar^1 은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 8]

제7항에 있어서,
 상기 X^2 는 O 또는 S이고, 상기 Ar^2 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 9]

제6항에 있어서,
 상기 X^2 는 O 또는 S이고, 상기 Ar^2 은 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고, 상기 Ar^1 는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

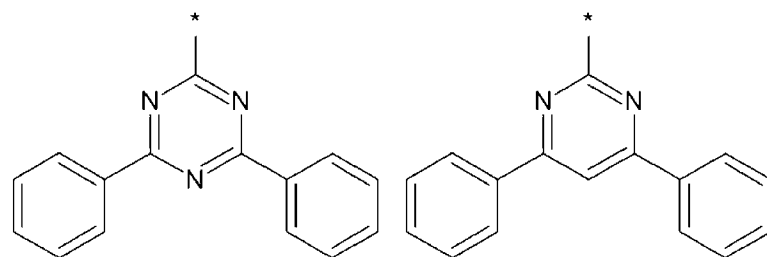
[청구항 10]

제6항에 있어서,
 상기 X^1 은 C인 것인 유기광전자소자용 화합물.

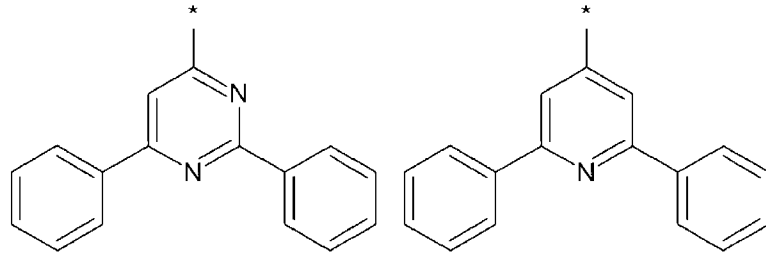
[청구항 11]

제1항에 있어서,
 상기 전자 특성을 가지는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는 하기 화학식 3 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 치환기인 것인 유기광전자소자용 화합물.

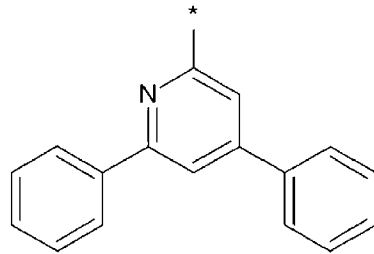
[화학식 3] [화학식 4]



[화학식 5] [화학식 6]



[화학식 7]



[청구항 12]

제6항에 있어서,

상기 Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜일기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 트리아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사졸일기, 치환 또는 비치환된 티아졸일기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸일기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸일기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸일기, 치환 또는 비치환된 인돌일기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기 또는

이들의 조합인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 13]

제6항에 있어서,

L¹ 내지 L³은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐렌기, 치환 또는 비치환된 페난트릴렌기, 치환 또는 비치환된 피레닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사졸릴기, 치환 또는 비치환된 티아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸릴기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 인돌릴기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기 및 치환 또는 비치환된 페녹사진일기인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 14]

제6항에 있어서,

상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 적어도 어느 하나는, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기인 유기광전자소자용 화합물.

[청구항 15]

제6항에 있어서,

상기 R¹ 내지 R¹⁰ 중 적어도 어느 하나는, 치환된 C3 내지 C40 실릴기이고,
상기 치환된 실릴기의 수소 중 적어도 어느 하나가 C1 내지 C10 알킬기 또는 C6 내지 C15 아릴기로 치환된 유기광전자소자용 화합물.

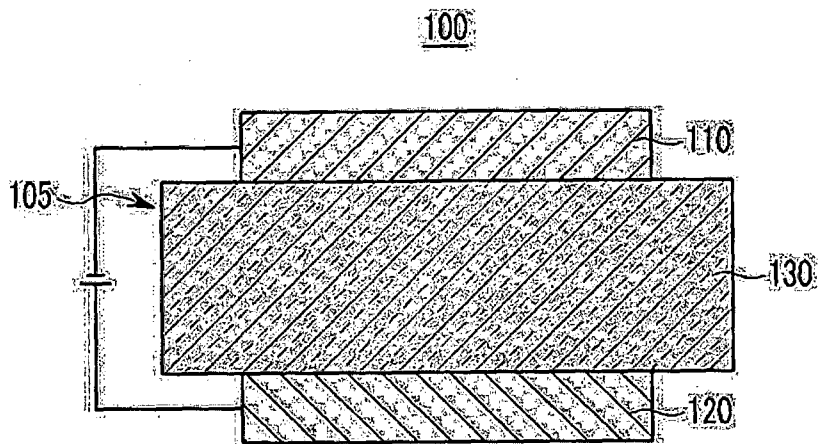
[청구항 16]

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

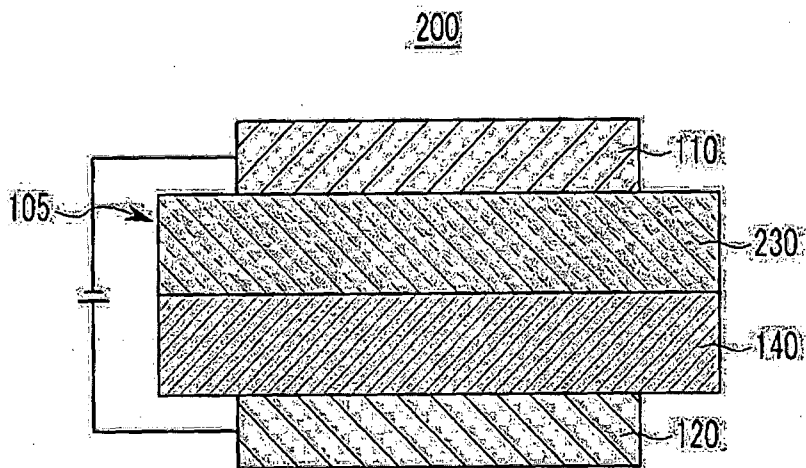
상기 유기광전자소자용 화합물은 3중항 여기에너지(T1) 2.0eV

- 이상인 것인 유기광전자소자용 화합물.
- [청구항 17] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 상기 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함하는 것인 유기발광소자.
- [청구항 18] 제17항에 있어서, 상기 유기박막층은 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기발광소자.
- [청구항 19] 제17항에 있어서, 상기 유기광전자소자용 화합물은 발광층 내에 포함되는 것인 유기발광소자.
- [청구항 20] 제17항의 유기발광소자를 포함하는 표시장치.

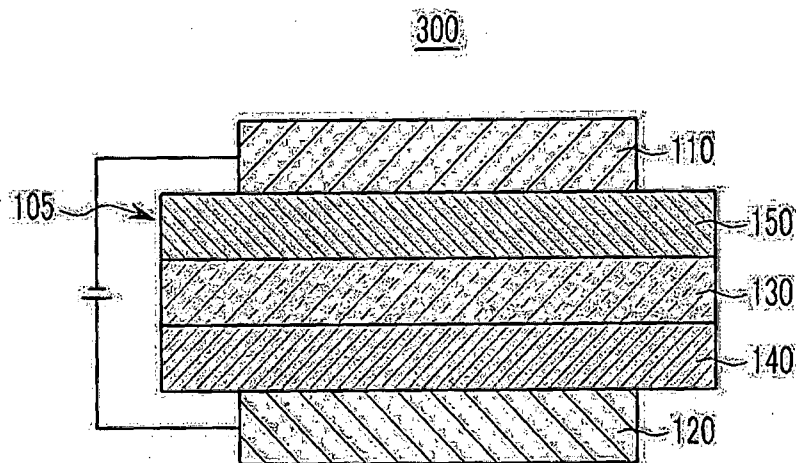
[Fig. 1]



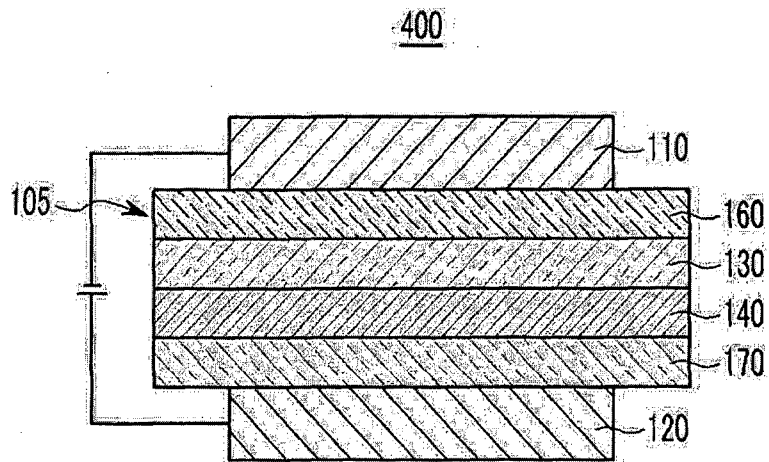
[Fig. 2]



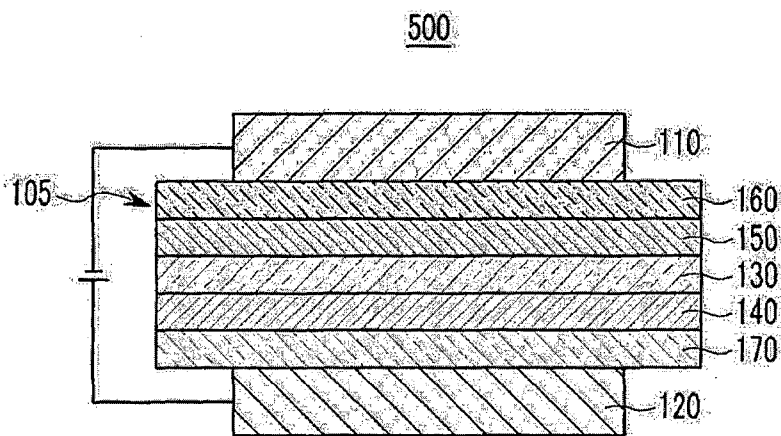
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/004655**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; H01L 51/54; H01L 51/50; C07D 401/10

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic optoelectric device, organic electroluminescence device, spiro compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0078301 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 July 2012 See chemical formulas A-1 to A-55, claims 1-21.	1-20
A	KR 10-2011-0102055 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 16 September 2011 See chemical formulas 9, 10, 10-H and A-1 to A-39.	1-20
A	KR 10-2012-0015883 A (LG CHEM. LTD.) 22 February 2012 See chemical formulas 1, 1-1 to 1-40, claims 1-6.	1-20
A	US 2011-0198571 A1 (HUANG, Heh-Lung et al.) 18 August 2011 See chemical formula 1, claim 5.	1-20
A	KR 10-2011-0113469 A (SFC CO., LTD.) 17 October 2011 See [chemical formula 1] to [chemical formula 88], claims 1-9.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 SEPTEMBER 2013 (26.09.2013)

Date of mailing of the international search report

01 OCTOBER 2013 (01.10.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/004655

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0078301 A	10/07/2012	NONE	
KR 10-2011-0102055 A	16/09/2011	NONE	
KR 10-2012-0015883 A	22/02/2012	NONE	
US 2011-0198571 A1	18/08/2011	TW 201127814 A US 8475936 B2	16/08/2011 02/07/2013
KR 10-2011-0113469 A	17/10/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/06; H01L 51/54; H01L 51/50; C07D 401/10 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 광전자소자, 유기전계발광소자, 스피로 화합물		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0078301 A (제일모직주식회사) 2012.07.10 화학식 A-1 내지 A-55, 청구항 1-21 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0102055 A (제일모직주식회사) 2011.09.16 화학식 9, 10, 10-H 및 A-1 내지 A-39 참조.	1-20
A	KR 10-2012-0015883 A (주식회사 엘지화학) 2012.02.22 화학식 1, 화학식 1-1 내지 1-40, 청구항 1-6 참조.	1-20
A	US 2011-0198571 A1 (HUANG HEH-LUNG 외 5명) 2011.08.18 화학식 1, 청구항 5 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0113469 A (에스에프씨 주식회사) 2011.10.17 [화학식 1] 내지 [화학식 88], 청구항 1-9 참조.	1-20
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 09월 26일 (26.09.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 10월 01일 (01.10.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 오세주 전화번호 +82-42-481-5596 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0078301 A	2012/07/10	없음	
KR 10-2011-0102055 A	2011/09/16	없음	
KR 10-2012-0015883 A	2012/02/22	없음	
US 2011-0198571 A1	2011/08/18	TW 201127814 A US 8475936 B2	2011/08/16 2013/07/02
KR 10-2011-0113469 A	2011/10/17	없음	