

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 18일 (18.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/088249 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 403/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012152
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 10일 (10.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0154090 2013년 12월 11일 (11.12.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최태진 (CHOI, Tae Jin); 157-776 서울시 강서구 양천로 6길 28, 1206동 1201호 (방화동, 방화12단지아파트), Seoul (KR). 연규만 (YOUN, Kyuman); 443-472 경기도 수원시 영통구 영통로 200번길 239, 102동-1404호 (영통동, 영통e편한세상아파트), Gyeonggi-do (KR). 김동연 (KIM, Dong Yoon); 445-893 경기도 화성시 봉담읍 동화북길 43번길 11, Gyeonggi-do (KR). 김지이 (KIM, Ji Yi); 429-762 경기도 시흥시 합송로 29번길 51 1302동 901호 (정왕동, 대림4차아파트), Gyeonggi-do (KR). 이주형 (LEE, Joo Hyung); 404-170 인천시 서구 솔빛로 93 504동 1403호 (경서동, 청라SK VIEW 아파트), Incheon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC LIGHT EMITTING COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

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

(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescent device comprising the same. The compound according to the present invention is used for organic material layers of an organic electroluminescent device, preferably, a light emission layer, a hole transport layer, an electron blocking layer, or a light emission auxiliary layer, and thus can improve the light emission efficiency, driving voltage, and lifespan of the organic electroluminescent device.

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



WO 2015/088249 A1

명세서

발명의 명칭: 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 신규의 유기발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 발광능, 정공 수송능, 전자 수송능이 우수한 신규의 유기발광 화합물, 및 상기 화합물을 하나 이상의 유기물층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 하여, 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광 (electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구가 이어져 오다가, 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시되었다. 이후, 유기 EL 소자의 효율 및 수명을 향상시키기 위하여, 소자 내 특징적인 유기물층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 또한 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [3] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어 주면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 각각 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥 상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 유기물층으로 사용되는 물질은 그 기능에 따라 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [4] OLED에 사용되는 소자의 구조는 양극(anode), 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 음극(cathode)이 있는데, 이러한 박막층 등은 고진공 상태에서 저항 가열식 열증착에 의하여 형성된다. 정공 수송층과 전자 수송층은 정공과 전자의 수송을 용이하게 하여 소자의 효율을 개선시키며 장치의 수명을 증가시키는 재료이다. 양극/정공주입층 (HIL)/정공수송층 (HTL)/발광층 (EML)/정공차단층 (HBL)/전자수송층 (ETL)/전자주입층 (EIL)/음극 순으로 일반적인 유기전계발광 소자의 적층된 구조를 나타낸다.
- [5] 이러한 구조의 유기 전계 발광소자에 전기장이 가해지면 양극인 ITO(Indium-Tin Oxide) 전극에서 유기층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위로 정공이 주입되고, 음극에서는 유기층의 LUMO (LowestUnoccupied Molecular Orbital) 준위로 전자가 주입된다. 주입된 전자와 정공은 전계 구배(전압 차이)를 구동력으로 하여 인접 분자 사이에서 전자 교환(산화, 환원)을 일으키며, 캐리어들은 반대 전극으로 이동하여 간다. 이동되어진 정공과 전자는 각각 정공수송층과 전자수송층을 거쳐 발광층에서 전자와 정공이 재결합하여 전자-정공쌍을 만들어 분자 여기자(exciton)를 형성하게 된다. 한편 재결합하지

많은 캐리어는 반대편 전극으로 향하는 비재결합성의 전류로서 발광에는 기여하지 않는 전류 성분이 된다. 여기서, 전류로 생성된 여기자에는 일중항 여기자(singlet exciton)와 삼중항 여기자(triplet exciton)가 존재한다. 보통 형광 재료를 사용한 경우에는 일중항 여기자가 발광에 기여하게 된다(다만, 인광 재료를 사용한 경우에는 삼중항 여기자가 발광에 기여한다).

- [6] 이와 같이 전류 여기로 생성된 일중항 여기자는 광 여기로 생성된 일중항 여기자와 원리적으로는 같은 여기 상태이다. 결국 일중항 여기자는 에너지 방사에 의해 발광 또는 비발광 과정(열방출)을 거쳐 기저상태로 돌아오게 된다. 발광된 빛은 유기 박막, 투명 전극을 거쳐 유리 기판 표면에서 빛을 방사하여 우리들의 눈에 EL 발광으로 관측된다. 유기 전계 발광소자의 정공주입층 및/또는 정공수송층에 사용되는 물질의 대부분은 방향족 아민이나 카바졸 유도체이다. 코닥사가 초기에 보고한 재료는 트리페닐아민(TPA)을 시클로헥실로 결합한 재료-(TAPC)이었다. 그 후 가장 많이 활용된 정공 수송 재료는 앞에서 설명한 트리페닐아민 이량체 (TPD)로서 규슈대학의 연구 그룹으로부터 소개되어 세계적으로 널리 사용되었다. 그러나 수명을 포함한 내구성의 면에서는 불충분한 특성을 나타내었다. 구동 전류의 줄 열(Joule Heat)에 의해 소자 온도가 상승하고 정공 수송층의 유리 전이 온도 (T_g)에 근접하면 분자 운동이 활발하여 분자 간의 응집 현상에 의해 정공 수송층의 막 구조가 변화되거나 또는 결정화가 일어난다. 박막 구조 변화는 소자에서 치명적이고, 전극 계면에서 접촉 불량 또는 박막 자체의 불균일화에 의해 구동 전압의 증가와 발광 휘도의 저하를 일으킨다. 또한 이제까지 알려진 카바졸 유도체를 포함하는 정공주입층 또는 정공수송층을 이용한 전계발광소자의 경우 높은 구동전압, 낮은 효율 및 짧은 수명으로 인해 실용화하는 데에 많은 어려움이 있었다.

[7] [선행기술문헌]

[8] [특허문헌]

[9] 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0108701호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

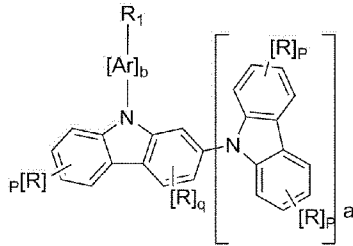
- [10] 본 발명은 정공 주입능, 정공 수송능, 발광능 등이 모두 우수하여 발광층 재료, 정공 수송층 재료, 정공 주입층 재료로 사용될 수 있는 신규 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한 본 발명은 상기 신규 화합물을 포함하여 구동전압이 낮고, 발광 효율이 높으며, 수명이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을

제공한다.

[13] 화학식 1



[14] 상기 화학식 1에서,

[15] Ar은 하나 이상의 R₁로 치환되는 C₆~C₅₀의 방향족 고리 또는 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로 방향족 고리계로서, 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 나프탈렌, 트리페닐렌, 펜안트렌, 플루오렌, 크리젠, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 벤조푸란, 벤조티오펜, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘 및 티에노디피리딘으로 이루어진 군 중에서 선택되며,

[16] R₁은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 헤테로 알킬아민기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며;

[17] R은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬보론기, 및 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되고,

[18] 상기 R 및 R₁에서, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴아민기, C₁~C₄₀의 알킬아민기, C₁~C₄₀의 헤테로 알킬아민기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의

알킬보론기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으며,

[19] a는 1~5이고; b는 0~5이고;

[20] p는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4이며,

[21] q는 0 내지 3이다.

[22] 또한, 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화합물을 포함하는 것이 특징인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[23] 여기서, 상기 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층은 정공 수송층, 정공 주입층 및 발광층으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는 정공 수송층 및/또는 발광층이며, 보다 바람직하게는 정공수송층 재료로 사용된다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 화합물은 내열성, 정공 주입능, 정공 수송능, 발광능 등이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 정공 주입층 재료, 정공 수송층 재료 또는 발광층 재료로 사용될 수 있다.

[26] 또한, 본 발명에 따른 화합물을 정공 주입층, 정공 수송층 및/또는 발광층에 포함하는 유기 EL 소자는 발광 성능, 구동전압, 수명, 효율 등의 측면이 크게 향상될 수 있고, 나아가 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

[27]

발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하, 본 발명에 대해 설명한다.

[29] <신규화합물>

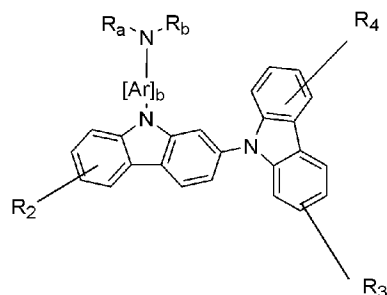
[30] 본 발명에 따른 신규 유기발광 화합물은 2,9'-bi(9H-carbazole)계 모핵에 다양한 치환체, 특히 N-함유 헤테로환, 방향족 고리 등이 연결된 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 가진다.

[31] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 높은 삼중항 에너지와 빠른 정공 수송 능력을 갖는 구조로서, 소자의 인광 특성을 향상시킴과 동시에, 정공 주입/수송

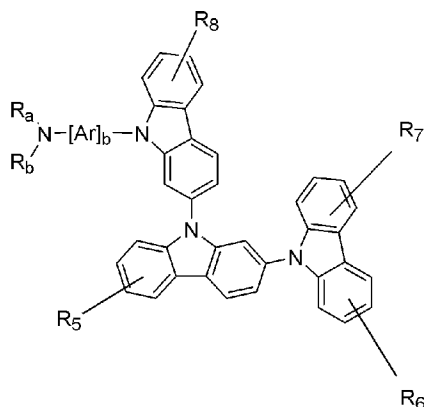
능력, 발광 효율, 구동 전압, 수명 특성, 내구성 등을 향상시킬 수 있고, 또한 도입되는 치환체의 종류에 따라 전자 수송 능력 등도 향상시킬 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 발광층 재료(인광 호스트 재료), 정공 수송층 재료 및 정공 주입층 재료, 보다 바람직하게는 정공 수송층 재료로 사용될 수 있다. 아울러, 상기 화학식 1의 화합물은 선택적으로 적절한 치환체를 도입함으로써, 전자 수송층 재료 등으로도 사용될 수 있다.

- [32] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물에서, Ar은 하나 이상의 R_1 로 치환되는 $C_6 \sim C_{50}$ 의 방향족 고리 또는 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로 방향족 고리계이다.
- [33] 상기 Ar로서 방향족 고리계 또는 헤테로 방향족 고리계의 보다 구체적인 예로는, 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 나프탈렌, 트리페닐렌, 펜안트렌, 플루오렌, 크리젠, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 벤조푸란, 벤조티오펜, 카바졸, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘 및 티에노디피리딘으로 이루어진 군 중에서 선택된다.
- [34] 여기서, 상기 R_1 은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 헤테로 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된다.
- [35] 본 발명에서, 상기 Ar의 바람직한 예로는, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기 등이며, 보다 바람직하게는 페닐 또는 바이페닐이다. 또한 R_1 의 바람직한 예로는 수소, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_7$ 의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_7$ 의 아릴아민기일 수 있다. 높은 삼중항 에너지와 화합물의 증착성을 고려할 때 바람직하다.
- [36] 또한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물에서, R은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 및 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

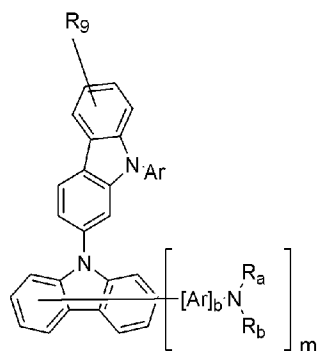
- [37] 상기 R 및 R₁에서, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴아민기, C₁~C₄₀의 알킬아민기, C₁~C₄₀의 헤테로알킬아민기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₄₀의 아릴보론기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₄₀의 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₄₀의 아릴보론기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₄₀의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 이때 복수 개의 치환기가 도입되는 경우, 이들 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [38] 본 발명에서, R은 화학식의 구조에 따라 바람직한 치환기가 각각 상이할 수 있다. 일례로, R은 수소, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기 (예, 페닐기), 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴아민기로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [39] 상기 a는 1~5이고; b는 0~5이고;
- [40] p는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4이며,
- [41] q는 0 내지 3이다.
- [42] 본 발명에서, a=1, b=0~1, p=0~1, n=0~1인 경우, 화합물의 증착성을 고려할 때 바람직하다.
- [43] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 화합물 중 어느 하나로 보다 구체화될 수 있다.
- [44] 화학식 2



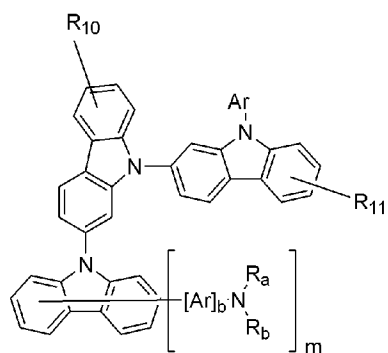
- [45] 화학식 3



[46] 화학식 4



[47] 화학식 5



[48] 상기 화학식 2 내지 화학식 5에서,

[49] Ar, 및 b는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같으며;

[50] m은 1 또는 2이며;

[51] R_a 내지 R_b는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 S, N, O, P 및 Si 중 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 C₅₋₃₀의 헤테로아릴기 또는 C₆₋₃₀의 아릴기이며, 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기는 C₁₋₃₀의 알킬기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며, 여기서 R_a 및 R_b는 인접하는 치환기와 임의적으로 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

[52] R₂ 내지 R₁₁는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의

아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로방향족 고리를 형성하는 기일 수 있다.

- [53] 상기 화학식 2 내지 화학식 5에서, 전술한 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 및 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 이때 복수 개의 치환기가 도입되는 경우, 이들 치환기는 서로 동일하거나 상이하다. 바람직하게는 $C_1\sim C_3$ 의 알킬기, $C_6\sim C_8$ 아릴기, 핵원자수 5 내지 6의 헤테로아릴기로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[54]

- [55] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 Ar은 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

- [56] 여기서, 상기 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 $C_1\sim C_3$ 의 알킬기, $C_6\sim C_8$ 아릴기, 핵원자수 5 내지 6의 헤테로아릴기로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다.

- [57] 또한 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 S, N, O, P 및 Si 중 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 C_{5-30} 의 헤테로아릴기 또는 C_{6-30} 의 아릴기가 바람직하며, 이때 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기는 C_{1-30} 의 알킬기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있다.

- [58] 일례로, 상기 R_a 및 R_b 의 구체적인 예로는, 페닐기, 바이페닐기, 플루오레닐기(fluorenyl group), 나프틸기(naphthyl group), 피리딜기(pyridyl group), 피리미딘일기(pyrimidinyl group), 퀴놀릴기(quinolyl group), 카바졸릴기(carbazolyl group) 등일 수 있다.

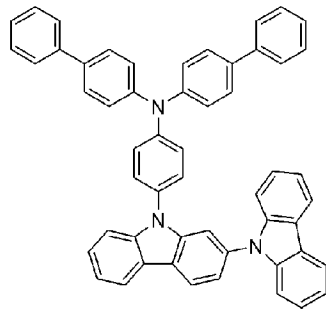
- [59] 본 발명의 바람직한 일례를 구체적으로 들면, 상기 화학식 2에서, Ar은 페닐 또는 바이페닐이고, b는 1 또는 2이며, R_3 은 카바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란 및 수소로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하고, R_2 및 R_4 는 수소, 또는

페닐인 것이 바람직하다.

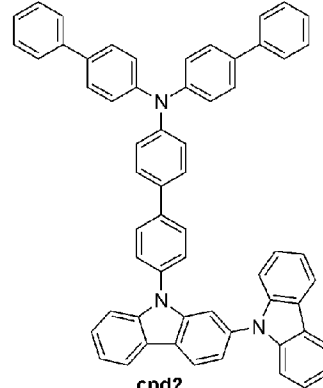
[60] 또한 상기 화학식 4에서, Ar은 페닐 또는 디벤조푸란이고, b는 0 내지 2이고, R₉는 수소, 또는 C₆~C₄₀의 아릴아민기인 것이 바람직하다.

[61] 이상에서 설명한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화학식들로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 의해 한정되는 것은 아니다.

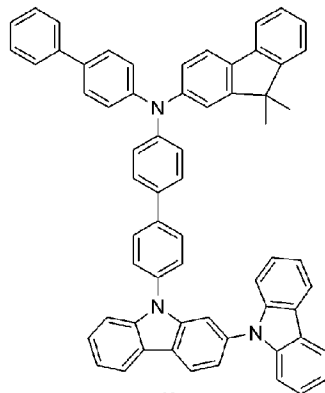
[62]



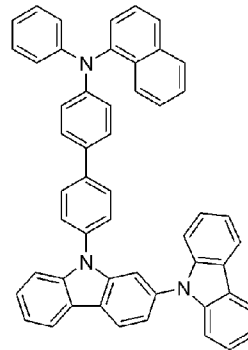
cpd1



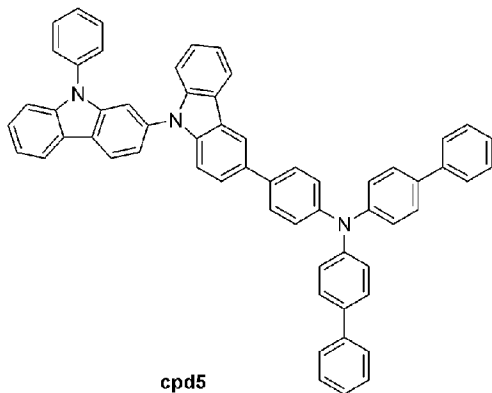
cpd2



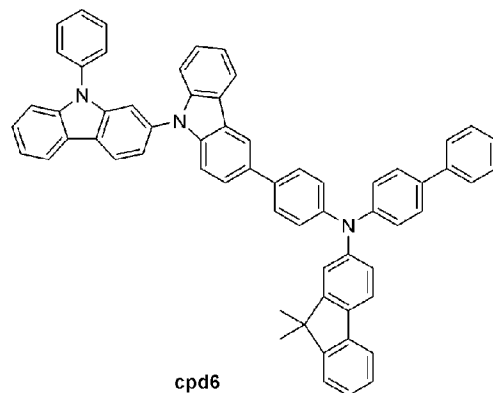
cpd3



cpd4

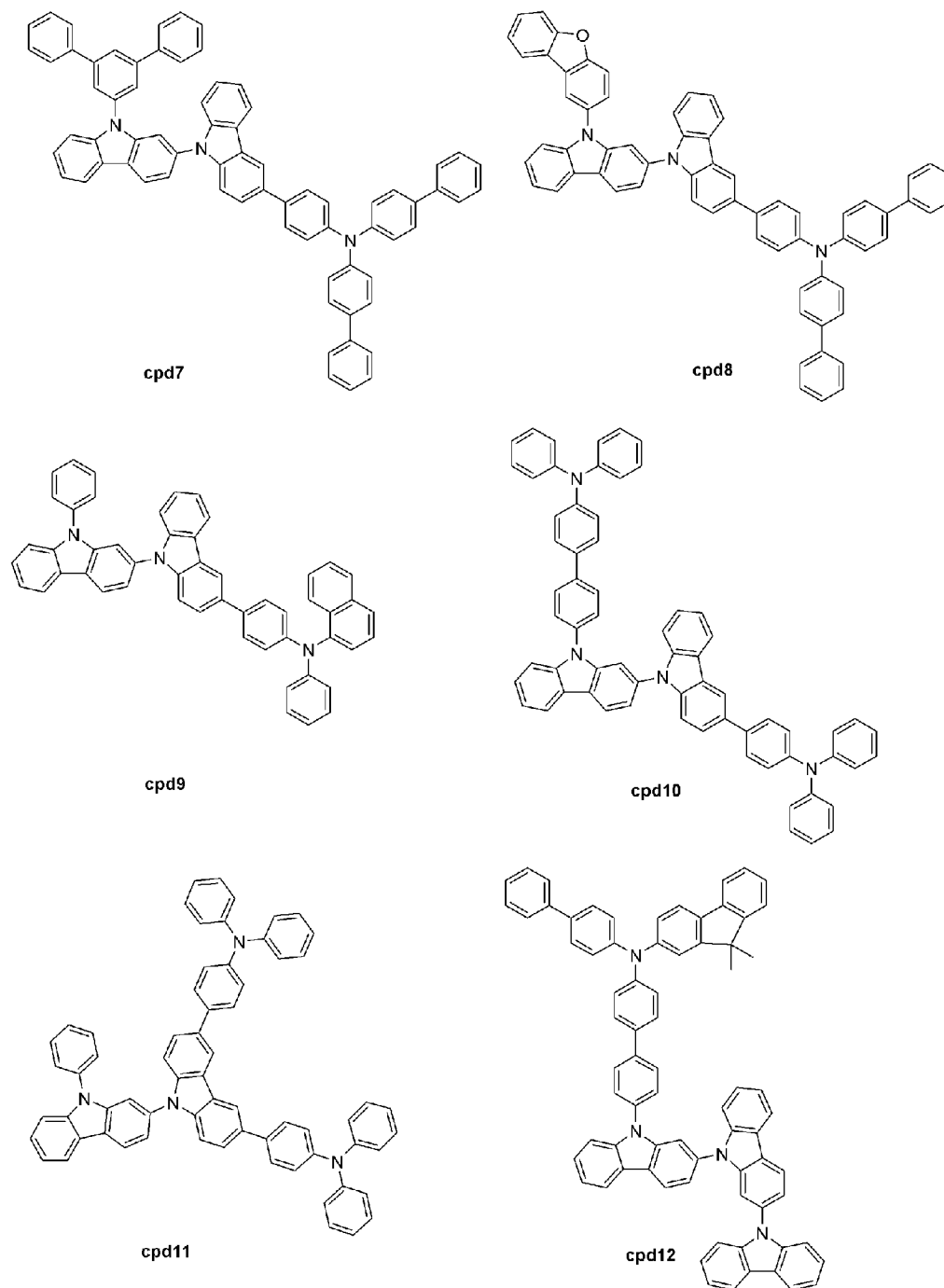


cpd5



cpd6

[63]



[64]

[65]

본 발명에서 사용된 "비치환된 알킬"은 탄소수 1 내지 40(10)의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 포함한다.

[66]

"비치환된 아릴"은 단독 고리 혹은 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 40(8)의 방향족 부위를 의미한다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태로 부착될 수 있다.

[67]

"비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40(8)의 모노헤테로사이클릭 또는

폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태로 부착될 수 있고, 나아가 지방족고리 또는 방향족 고리와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다.

[68] "축합 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[69] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다. 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

[70]

[71] <유기 전계 발광 소자>

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

[73] 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자는 양극(anode); 음극(cathode); 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 바람직하게는 화학식 2 내지 화학식 5를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다.

[74] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 정공수송층 및/또는 전자수송층일 수 있으며, 보다 바람직하게는 정공수송층 재료일 수 있다. 아울러, 정공 수송층과 발광층 사이에, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 구성되는 발광 보조층을 포함하는 것도 바람직하다. 이때 상기 화합물은 인광 발광 보조층일 수 있다.

[75] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료를 함유할 수 있는데, 이때 호스트 재료로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 이와 같이 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 어느 하나를 함유할 경우, 발광층에서 정공과 전자의 결합력이 높아지기 때문에 효율(발광효율 및 전력효율), 수명, 휘도 및 구동전압 등이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 또는 도펀트 재료로서 유기 발광 소자에 포함될 수 있다. 또한 도펀트 재료로 이용될 수 있다.

[76] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 인광소자를 구현하는데 있어서 녹색, 적색 인광 발광층으로 사용되는 경우, 상기 화합물은 삼중항 엑시톤이

정공층(Hole-related Layer)으로 주입되는 것을 제한함과 동시에, 일정수준 이하의 ΔE_{st} (< 0.5 eV) 특성을 구비함으로써 삼중항 엑시톤을 일중항 레벨로 이동시키며, 이는 다시 발광층의 일중항 레벨로 전이되어 엑시톤 생성에 참여시키고, 결과적으로 발광층의 삼중항 레벨로 전이되어 인광 발광층의 효율을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 바람직하게는 높은 LUMO값을 나타내어 정공 저지 기능도 포함할 수 있다.

- [77] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 형광 청색소자의 효율을 높이기 위해 사용된다. 이때 화합물은 일정 수준 이상의 정공 이동도(Hole mobility)를 가지며(higher than Hole Mobility of NPB), 삼중항 에너지 준위가 청색 형광 발광층 보다 높아서, 삼중항 여기자가 유입되는 것을 막고, 발광층 안에 제한시켜 TTA(TTF)를 통해 삼중항 여기자가 일중항 여기자로 변환하도록 하여 효율을 높이는 역할이 주된 역할이다. 또한, 바람직하게는 정공층(Hole-related layer)와 발광층 간의 계면 특성 향상효과도 동반 수반할 수 있으며, 더 바람직하게는 높은 LUMO값을 나타내어 정공 저지 기능도 포함할 수 있다.
- [78] 본 발명의 유기 EL 소자 구조는 특별히 한정되지 않으나, 전극간에 유기물층이 1층 또는 2층 이상 적층된 구조일 수 있다. 이의 비제한적인 예를 들면 (i) 양극, 발광층, 음극; (ii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극; 또는 (iii) 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 음극 등의 구조를 들 수 있다.
- [79] 또한, 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 전술한 바와 같이 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입될 수 있다.
- [80] 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [81] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 진공증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등이 있으나, 이들에만 한정되지 않는다.
- [82] 본 발명에서 사용 가능한 기판으로는 특별히 한정되지 않으며, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.
- [83] 또, 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 또는 카본블랙 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

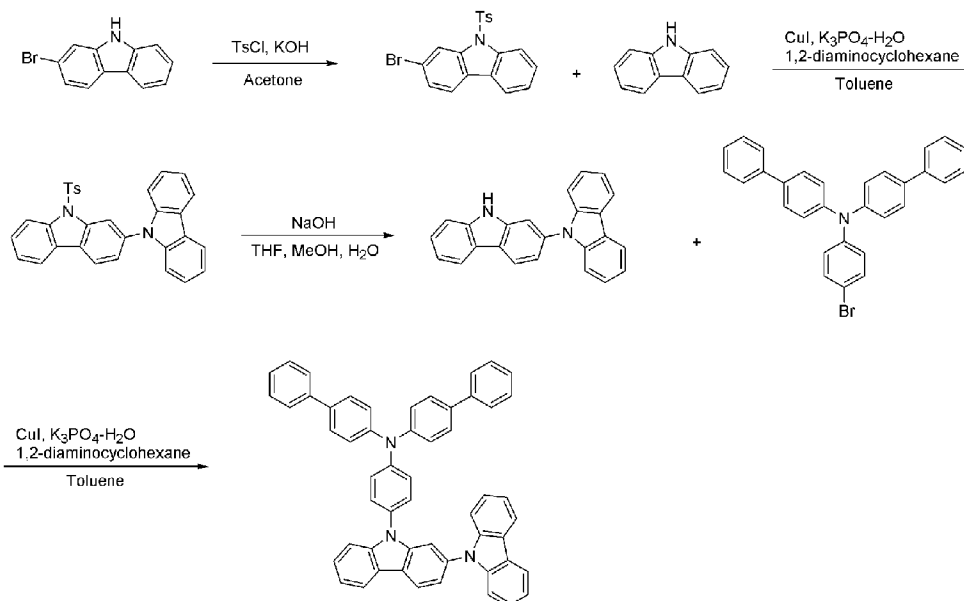
- [84] 또 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO_2/Al 과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [85] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.
- [86] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[87]

[88] [합성예 1] Cpd 1

(N-(4-(9H-[2,9'-bicarbazol]-9-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)의 합성

[89]



[90] <단계 1> 2-bromo-9-tosyl-9H-carbazole의 합성

- [91] KOH (2.7 g, 48 mmol)에 Acetone 200 mL을 넣고 녹인 다음, 2-bromo-9H-carbazole (9.8g, 40 mmol)를 투입하였다. TsCl (8.4 g, 44 mmol)를 용액에 첨가하고 혼합물을 3시간 동안 환류시킨 후 냉각시켰다. 이를 교반하면서 냉수 1L를 부었다. 30분 동안 교반 후, 필터 하여 미정제 생성물을 얻었다. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ 로부터 재결정화 후 2-bromo-9-tosyl-9H-carbazole 9.8g을 얻었다.

[92]

[93] <단계 2> 9-tosyl-9H-2,9'-bicarbazole의 합성

- [94] 2-bromo-9-tosyl-9H-carbazole (9.6 g, 24 mmol), carbazole (4.8 g, 29 mmol), CuI (0.4 g, 2.0 mmol), 1,2-diaminocyclohexane (0.3 g, 2.4 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10.6 g, 50 mmol) 및 Toluene 150 mL 을 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을

환류로 가열하고, 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물, 9-tosyl-9H-2,9'-bicarbazole 10g을 얻었다.

[95]

[96] <단계 3> 9H-2,9'-bicarbazole의 합성

[97] 9-tosyl-9H-2,9'-bicarbazole (10.0 g, 21 mmol), NaOH (8.0 g, 200 mmol), THF 80 mL, MeOH 40 mL, 물 40 mL를 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을 12시간 동안 환류로 가열하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물, 9H-2,9'-bicarbazole 8g을 얻었다.

[98]

[99] <단계 4> 9-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)-9H-2,9'-bicarbazole의 합성

[100] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (13.8 g, 29 mmol), 9H-2,9'-bicarbazole (8.0 g, 24 mmol), CuI (0.4 g, 2.0 mmol), 1,2-diaminocyclohexane (0.3 g, 2.4 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10.6 g, 50 mmol) 및 Toluene 150 mL 을 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을 환류로 가열하고, 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 Cpd1(12g, 수율68%). HRMS $[\text{M}]^+$: 727.298을 얻었다.

[101]

[102] **[합성 예 2] Cpd 2**

(N,N-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-(9H-[2,9'-bicarbazol]-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)의 합성

[103] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N,N-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-amine 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성 예 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 2 (수율 71%) HRMS $[\text{M}]^+$: 803.330을 얻었다.

[104]

[105] **[합성 예 3] Cpd 3**

(N-(4'-(9H-[2,9'-bicarbazol]-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine)의 합성

[106] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-

amine를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 3 (수율 68%) HRMS [M]⁺: 843.361을 얻었다.

[107]

[108] [합성예 4] Cpd 4

(N-(4'-(9H-[2,9'-bicarbazol]-9-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-phenylnaphthalen-1-amine)의 합성

[109]

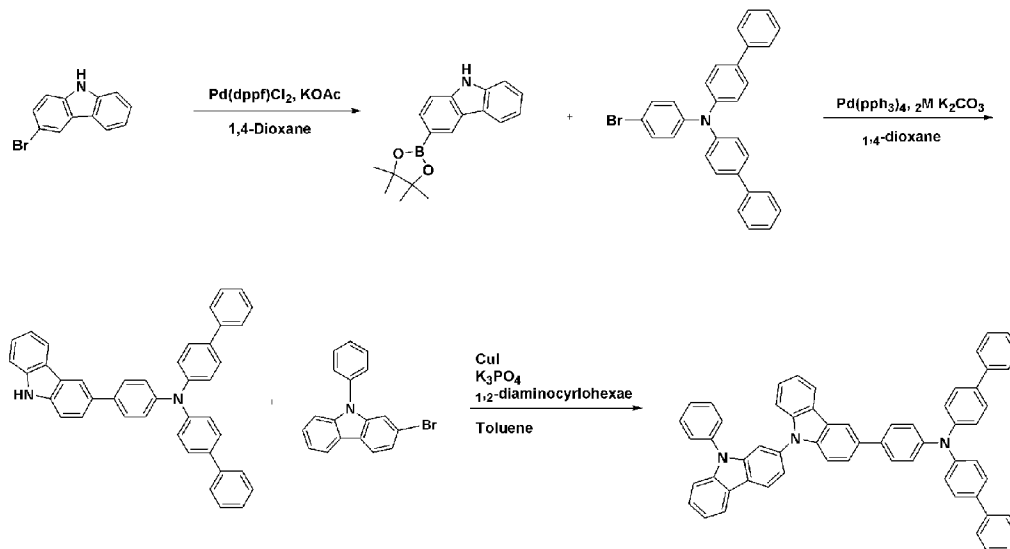
N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-phenylnaphthalen-1-amine를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 4 (수율 74%) HRMS [M]⁺: 701.283을 얻었다.

[110]

[111] [합성예 5] Cpd 5

(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-phenyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)의 합성

[112]



[113] <단계 1> 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole의 합성

[114] 3-bromo-9H-carbazole (21.7g, 88.17mmol), Bis(pinacolato)diboron (27.0g, 106.3mmol), KOAc(26.0g, 264.9mmol) 및 Pd(dppf)Cl₂(3.6g, 4.4mmol)을 톨루엔 1L에 녹인 다음 혼합물을 5시간 동안 환류 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (22.0g, 수율 85%)을 얻었다.

[115]

[116] <단계 2>

N-(4-(9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine의

합성

- [117] 화합물 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.4g, 17.60mmol), 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (6.2g, 21.12mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (1.0g, 0.88mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na₂CO₃ 포화 수용액 52.8ml와 1,4-Dioxane 200 ml를 넣어 녹인 후 13시간 동안 가열 교반하였다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물

N-(4-(9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.4g, 수율 85%)을 얻었다.

[118]

[119] <단계 3>

N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-phenyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine의 합성

- [120] N-(4-(9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.2 g, 14.5 mmol), 2-bromo-9-phenyl-9H-carbazole (3.8 g, 12 mmol), CuI (0.2 g, 1.0 mmol), 1,2-diaminocyclohexane (0.15 g, 1.2 mmol), K₃PO₄·H₂O (5.3 g, 25 mmol) 및 Toluene 150 mL 을 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을 환류로 가열하고, 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 Cpd 5 (7.7g, 수율 80%) HRMS [M]⁺: 803.330을 얻었다.

[121]

[122] **[합성 예 6] Cpd 6**

(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(9-phenyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)의 합성

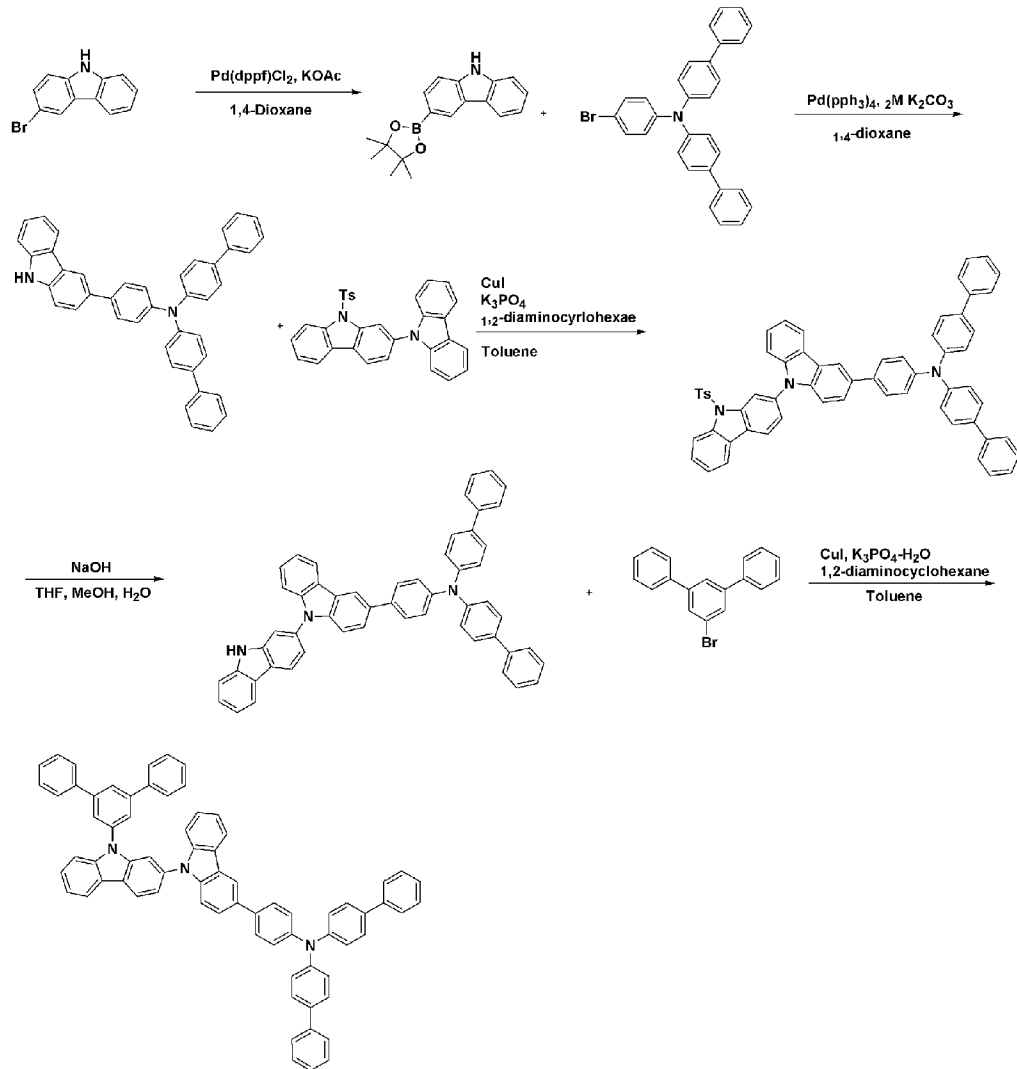
- [123] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성 예 5과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 6 (수율 76%) HRMS [M]⁺: 843.361을 얻었다.

[124]

[125] **[합성 예 7] Cpd 7**

(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-([1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)의 합성

[126]



[127] <단계 1> 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole의 합성

[128] 3-bromo-9H-carbazole (21.7g, 88.17mmol), Bis(pinacolato)diboron (27.0g, 106.3mmol), KOAc(26.0g, 264.9mmol) 및 Pd(dppf)Cl₂(3.6g, 4.4mmol)을 톨루엔 1L에 녹인 다음 혼합물을 5시간 동안 환류 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (22.0g, 수율 85%)을 얻었다.

[129]

[130] <단계 2>

N-(4-(9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine의 합성

[131] 화합물 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.4g, 17.60mmol), 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (6.2g,

21.12mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.0g, 0.88mmol)을 플라스크에 넣고 2N Na_2CO_3 포화 수용액 52.8ml와 1,4-Dioxane 200 ml를 넣어 녹인 후 13시간 동안 가열 교반하였다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물

N-(4-(9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.4g, 수율 85%)을 얻었다.

[132]

[133] <단계 3>

N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-tosyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine의 합성

[134] N-(4-(9H-carbazol-3-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.2 g, 14.5 mmol), 9-tosyl-9H-2,9'-bicarbazole (4.8 g, 12 mmol), CuI (0.2 g, 1.0 mmol), 1,2-diaminocyclohexane (0.15 g, 1.2 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5.3 g, 25 mmol) 및 Toluene 150 mL 을 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을 환류로 가열하고, 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-tosyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (9.0g, 수율 85%)을 얻었다.

[135]

[136] <단계 4>

N-(4-(9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine의 합성

[137] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-tosyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (8.8 g, 10 mmol), NaOH (4.0 g, 100 mmol), THF 80 mL, MeOH 40 mL, 물 40 mL를 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을 12시간 동안 환류로 가열하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 화합물 N-(4-(9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (5.8g, 수율 80%)을 얻었다.

[138]

[139] <단계 5>

N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-([1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine의 합성

[140] 5'-bromo-1,1':3',1''-terphenyl (3.0 g, 9.6 mmol),

N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine (5.8 g, 8 mmol), CuI (0.14 g, 0.7 mmol), 1,2-diaminocyclohexane (0.1 g, 0.8 mmol), $K_3PO_4 \cdot H_2O$ (3.5 g, 16.7 mmol) 및 Toluene 150 mL 을 500 mL 둥근 플라스크에 첨가하였다. 반응물을 환류로 가열하고, 24시간 동안 질소 분위기 하에서 교반하였다. TLC로 반응이 종결되는 것을 확인한 후 상온으로 식혔다. 반응 종료 후 증류수를 넣고 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 유기층을 Na_2SO_4 로 건조시키고 감압 증류한 다음 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 표제 화합물 Cpd7(5.3g, 수율69%). HRMS $[M]^+$: 955.392을 얻었다.

[141]

[142] [합성예 8] Cpd 8

(N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-(9-(dibenzo[b,d]furan-2-yl)-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine)의 합성

[143] 5'-bromo-1,1':3,1''-terphenyl 대신 2-bromodibenzo[b,d]furan 를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 7과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 8 (수율 76%) HRMS $[M]^+$: 893.340을 얻었다.

[144]

[145] [합성예 9] Cpd 9

(N-phenyl-N-(4-(9-phenyl-9H-[2,9'-bicarbazol]-3'-yl)phenyl)naphthalen-1-amine)의 합성

[146] N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 N-(4-bromophenyl)-N-phenylnaphthalen-1-amine를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 5과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 9 (수율 80%) HRMS $[M]^+$: 701.283을 얻었다.

[147]

[148] [합성예 10] Cpd 10

(4'-(3'-(4-(diphenylamino)phenyl)-9H-[2,9'-bicarbazol]-9-yl)-N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine)의 합성

[149] 5'-bromo-1,1':3,1''-terphenyl, N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4-bromophenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-amine 대신 4'-bromo-N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine, 4-bromo-N,N-diphenylanilin를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 합성예 7과 동일한 과정을 수행하여 표제 화합물 Cpd 10 (수율 70%) HRMS $[M]^+$: 894.372을 얻었다.

[150]

[151] [실시예 1] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제조

[152] 합성예 1에서 합성된 화합물 cpd1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화 정제를 한 후, 하기와 같이 녹색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

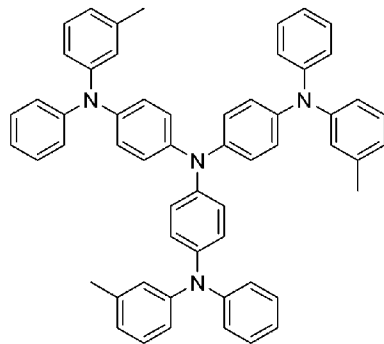
[153] ITO (Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면, 이소프로필 알코올, 아세톤,

메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고, 건조시킨 후, UV OZONE 세정기(Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음, UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

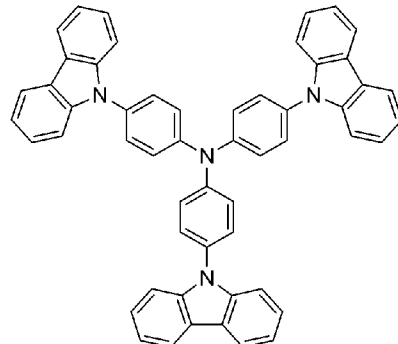
[154] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/화합물 cpd1(40nm)/CBP + 10 % Ir(ppy)₃ (300nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[155] 사용된 m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.

[156]

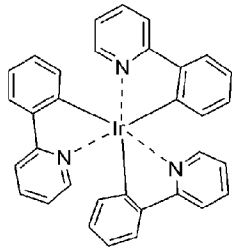


m-MTDATA

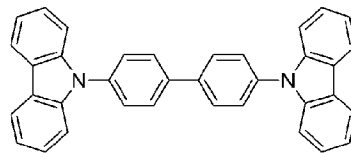


TCTA

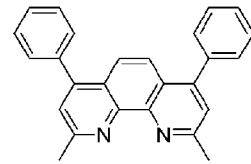
[157]



Ir(ppy)₃



CBP



BCP

[158]

[실시예 2 ~ 10] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제조

[159] 실시예 1에서 화합물 cpd1 대신 합성예 2 내지 10에서 각각 합성된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

[161]

[비교예 1] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제조

[162] 실시예 1에서 화합물 cpd1을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 녹색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[164]

[평가예 1]

[165] 실시예 1 내지 10, 및 비교예 1에서 각각 제조된 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[166] 표 1

[Table 1]

	발광 재료	구동 전압 (V)	발광 피크(nm)	전류효율 (cd/A)
실시예 1	Cpd1	9.65	519	41.7
실시예 2	Cpd2	6.80	521	41.9
실시예 3	Cpd3	6.80	520	41.5
실시예 4	Cpd4	6.85	521	42.0
실시예 5	Cpd5	6.80	518	41.9
실시예 6	Cpd6	6.85	520	41.5
실시예 7	Cpd7	6.90	519	41.8
실시예 8	Cpd8	6.85	519	41.5
실시예 9	Cpd9	6.80	521	41.9
실시예 10	Cpd10	6.90	520	41.8
비교예 1	-	6.93	516	38.2

[168] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 보조층 재료로 사용한 실시예 1~10의 녹색 유기 전계 발광 소자는, 발광 보조층 없이 종래 CBP만을 발광층의 재료로 사용한 비교예 1의 녹색 유기 전계 발광 소자와 구동전압이 유사하였으나, 비교예 1의 녹색 유기 전계 발광 소자에 비해 발광 효율 및 전류효율이 더 향상될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[169]

[170] [실시예 11] 적색 유기 전계 발광 소자의 제조

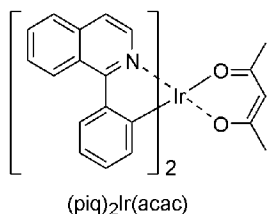
[171] 합성에 1에서 합성된 화합물 cpd1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화 정제를 한 후, 하기와 같이 적색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

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

[173] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/합성에 1의 화합물 cpd1(40nm)/CBP + 10 % (piq)2Ir(acac) (300nm)/BCP (10 nm)/Alq3(30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[174] 사용된 m-MTDATA, TCTA, CBP 및 BCP의 구조는 실시예 1에 기재된 바와 같고, (piq)2Ir(acac)는 하기와 같다.

[175]



[176]

[177] [실시예 12 ~ 20] 적색 유기 전계 발광 소자의 제조

[178] 실시예 11에서 화합물 cpd1 대신 합성에 2 내지 10 에서 각각 합성된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 11와 동일하게 수행하여 적색 유기 EL 소자를 제조하였다.

[179]

[180] [비교예 2] 적색 유기 전계 발광 소자의 제작

[181] 실시예 11에서 화합물 cpd1을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일하게 수행하여 적색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[182]

[183] [평가예 2]

[184] 실시예 11 ~ 20 및 비교예 2에서 제작한 각각의 적색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압 및 전류효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[185] 표 2

[Table 2]

	발광 재료	구동 전압 (V)	전류효율 (cd/A)
실시예 11	Cpd1	5.10	10.9
실시예 12	Cpd2	5.15	11.1
실시예 13	Cpd3	5.20	10.6
실시예 14	Cpd4	5.20	11.2
실시예 15	Cpd5	5.15	11.1
실시예 16	Cpd6	5.10	10.8
실시예 17	Cpd7	5.15	11.2
실시예 18	Cpd8	5.20	11.0
실시예 19	Cpd9	5.30	11.3
실시예 20	Cpd10	5.25	10.8
비교예 2	-	5.25	8.2

[186] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을

발광 보조층 재료로 사용한 실시예 11~20의 적색 유기 전계 발광 소자는, 발광 보조층 없이 종래 CBP만을 발광층의 재료로 사용한 비교예 2의 적색 유기 전계 발광 소자와 구동전압이 유사하였으나, 비교예 2의 적색 유기 전계 발광 소자에 비해 전류효율이 더 향상될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[187]

[188] **[실시예 21] 청색 유기 전계 발광 소자의 제조**

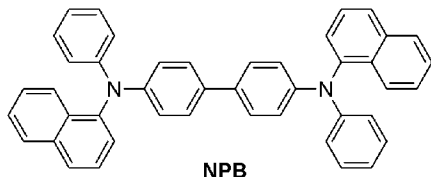
[189] 합성에 1에서 합성된 화합물 cpd1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화 정제를 한 후, 하기와 같이 청색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

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

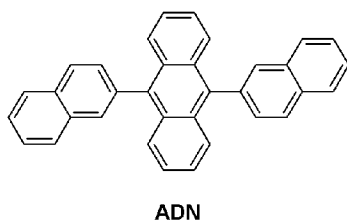
[191] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (두산社) (80 nm)/NPB (15nm)/합성에 1의 화합물 C 1(15nm)/ADN + 5 % DS-405 (두산社) (300nm)/BCP (10nm)/Alq3 (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[192] 사용된 BCP는 실시예 1에 기재된 바와 같고, NPB 및 ADN의 구조는 하기와 같다.

[193]



[194]



[195]

[196] **[실시예 22 ~ 30] 청색 유기 전계 발광 소자의 제조**

[197] 화합물 cpd1 대신 합성에 2 내지 10 에서 각각 합성된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 수행하여 청색 유기 EL 소자를 제조하였다.

[198]

[199] **[비교예 3] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[200] 실시예 21에서 화합물 cpd1을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 21과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[201]

[202] **[평가예 3]**

[203] 실시예 21 ~ 30 및 비교예 3 에서 제작한 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압 및 전류효율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[204] 표 3

[Table 3]

	발광 재료	구동 전압 (V)	전류효율 (cd/A)
실시예 21	Cpd1	5.58	7.1
실시예 22	Cpd2	5.55	6.8
실시예 23	Cpd3	5.62	7.2
실시예 24	Cpd4	5.50	6.7
실시예 25	Cpd5	5.60	6.9
실시예 26	Cpd6	5.55	6.6
실시예 27	Cpd7	5.60	6.8
실시예 28	Cpd8	5.51	6.0
실시예 29	Cpd9	5.50	6.4
실시예 30	Cpd10	5.65	7.1
비교예 3	-	5.6	4.8

[205] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 보조층 재료로 사용한 실시예 21~30의 청색 유기 전계 발광 소자는, 발광 보조층 없이 종래 비교예 3의 청색 유기 전계 발광 소자와 구동전압이 유사하였으나, 비교예 3의 유기 전계 발광 소자에 비해 전류 효율이 더 향상될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

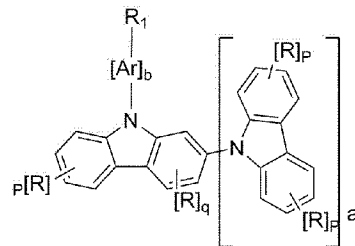
[206] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 발명의 범주에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ar은 하나 이상의 R₁로 치환되는 C₆~C₅₀의 방향족 고리 또는 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로 방향족 고리계로서, 페닐, 바이페닐, 테르페닐, 나프탈렌, 트리페닐렌, 펜안트렌, 플루오렌, 크리젠, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 벤조푸란, 벤조티오펜, 피라졸, 이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 옥사트리아졸, 디옥사졸, 티아디아졸, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 인돌, 벤즈이미다졸, 인다졸, 벤즈옥사졸, 벤즈이속사졸, 벤조티아졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 나프티리딘, 프탈라진, 프테리딘, 크산텐, 페노티아진, 페녹사진, 벤조푸로피리딘, 푸로디피리딘, 벤조티에노피리딘 및 티에노디피리딘으로 이루어진 군 중에서 선택되며;

R₁은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 헤테로 알킬아민기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며,

R은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂~C₄₀의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C₁~C₄₀의 알킬보론기, 및 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C₆~C₄₀의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 R 및 R₁에서, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴아민기, C₁~C₄₀의 알킬아민기, C₁~C₄₀의 헤테로 알킬아민기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₄₀의 아릴보론기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₄₀의 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₄₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C₆~C₄₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₄₀의 아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₄₀의 아릴보론기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀기, C₆~C₄₀의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₄₀의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, a는 1~5이고; b는 0~5이고;

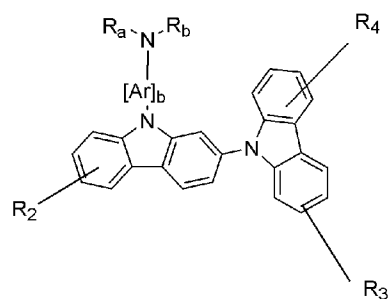
p는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4이며,

q는 0 내지 3이다.

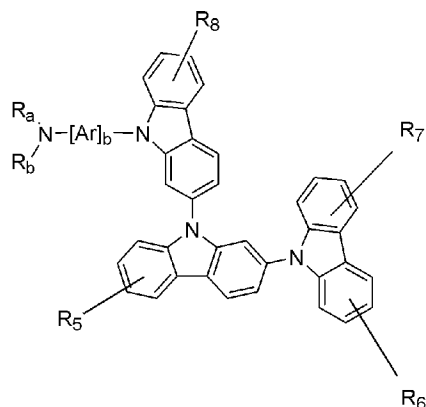
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2 내지 화학식 5 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

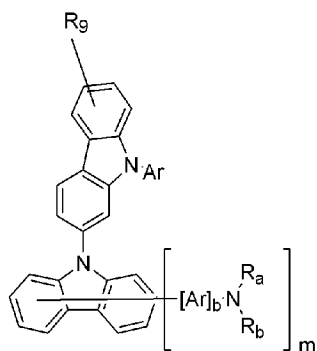
[화학식 2]



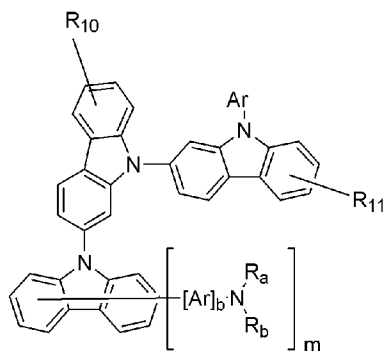
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 화학식 5에서,

Ar, 및 b는 각각 제1항에서 정의된 바와 같으며,

m은 1 또는 2이며

R_a 내지 R_b 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 S, N, O, P 및 Si 중 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 C_{5-30} 의 헤테로아릴기 또는 C_{6-30} 의 아릴기이며, 상기 아릴기 또는 헤테로아릴기는 C_{1-30} 의 알킬기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며, 여기서 R_a 및 R_b 는 인접하는 치환기와 임의적으로 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고;

R_2 내지 R_{11} 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는

비치환된 $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 또는 이들이 인접하는 기와 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리 또는 축합 헤테로 방향족 고리를 형성하는 기일 수 있으며,

상기 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 및 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 및 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 Ar은 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기이며, 상기 R_1 은 수소, 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_7$ 의 알킬아민기, 및 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_7$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택되며,

상기 R은 수소, 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, 및 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 4]

제2항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 Ar이 페닐 또는 바이페닐이고, b는 1 또는 2이며, R_3 은 수소, 카바졸, 디벤조티오펜, 및 디벤조푸란으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

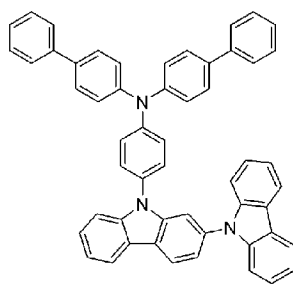
[청구항 5]

제2항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 Ar이 페닐 또는 디벤조푸란이고, b는 0 내지 2이고, R_9 는 수소 또는 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기인 것을 특징으로 하는 화합물.

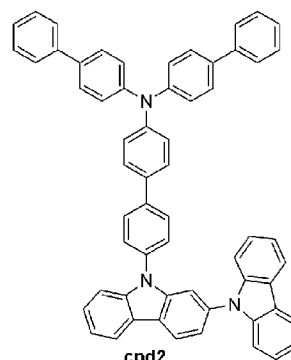
[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기

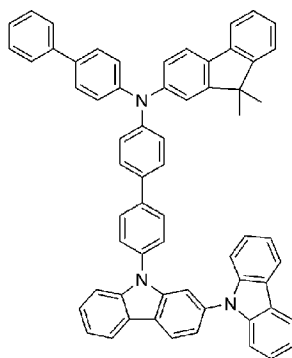
화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



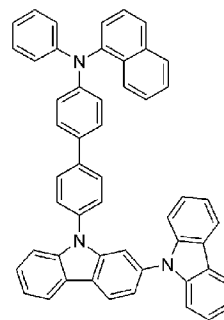
cpd1



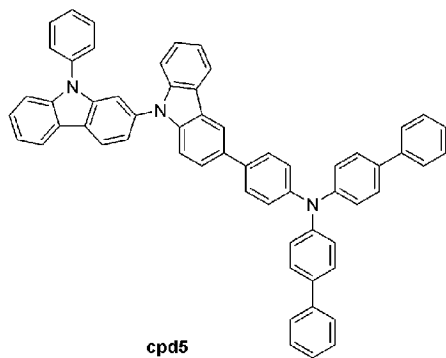
cpd2



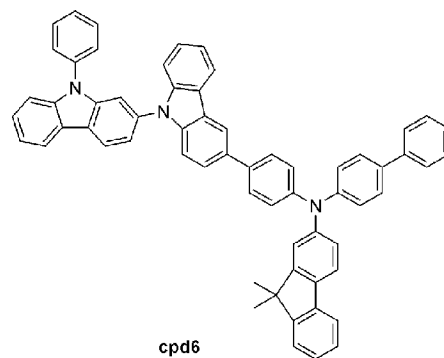
cpd3



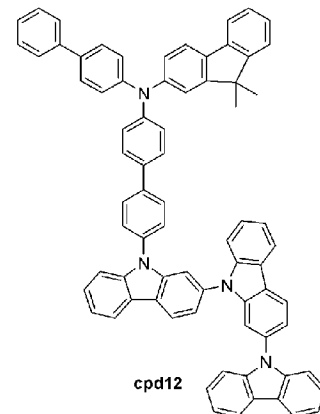
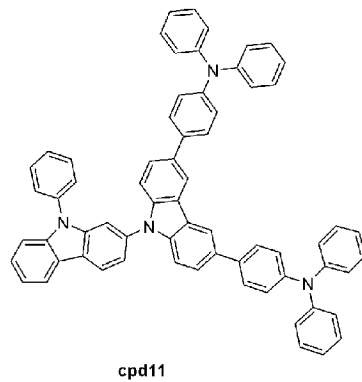
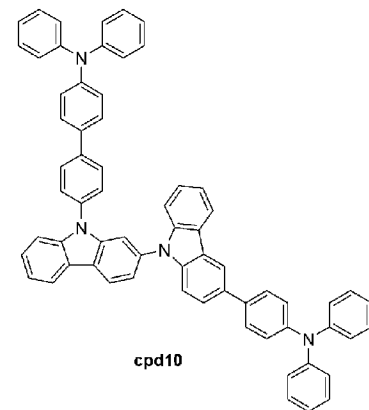
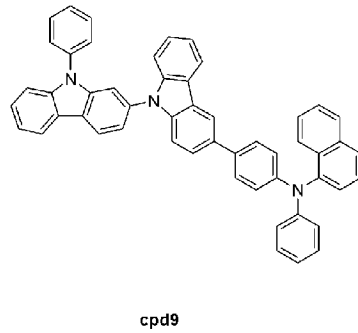
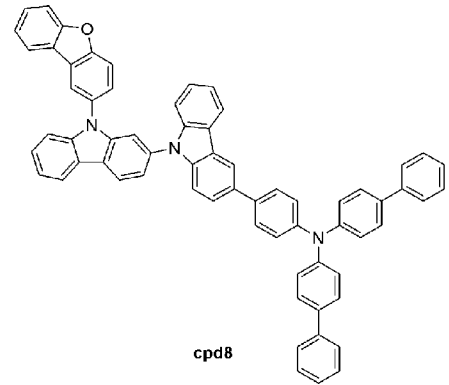
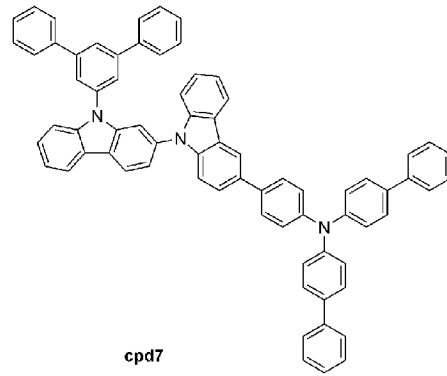
cpd4



cpd5



cpd6



[청구항 7]

양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 8]

제 7 항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 전자 수송층 및 정공 수송층으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 9]

제7항에 있어서, 상기 유기 전계 발광소자는 정공 수송층과 발광층 사이에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 구성되는 발광보조층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/012152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 403/04(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i, 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)

C07D 403/04; C07D 403/14; C07D 209/82; C09K 11/06; H01L 51/50; C07D 401/14

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 light emitting device, biscarbazol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0077471 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 09 July 2013 See claims 1 to 16	1-9
X	JIANG, WEI et al., "High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices", J. Mater. Chem., Vol. 21, 2011, pp. 4918-4926 See scheme1 compounds BTC-27, BTCC-27	1,3,7-9
A	WO 2013-165192 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 07 November 2013 See the entire description	1-9
A	KR 10-2013-0127563 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 25 November 2013 See the entire description	1-9
A	KR 10-2011-0079402 A (CS ELSOLAR CO., LTD.) 07 July 2011 See the entire description	1-9



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

27 MARCH 2015 (27.03.2015)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2015 (27.03.2015)

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/KR2014/012152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0077471 A	09/07/2013	NONE	
WO 2013-165192 A1	07/11/2013	CN104271702 A KR 10-2014-0096182 A TW201350477 A	07/01/2015 04/08/2014 16/12/2013
KR 10-2013-0127563 A	25/11/2013	EP 2828264 A1 TW201348203 A WO 2013-165189 A1	28/01/2015 01/12/2013 07/11/2013
KR 10-2011-0079402 A	07/07/2011	KR 10-1324788 B1 KR 10-2012-0013278 A	31/10/2013 14/02/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 403/04(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 403/04; C07D 403/14; C07D 209/82; C09K 11/06; H01L 51/50; C07D 401/14

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: 유기발광소자, 비스카르바졸

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0077471 A (제일모직주식회사) 2013.07.09 청구항 제1항 내지 제16항 참조	1-9
X	JIANG, WEI et al., 'High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices', J. Mater. Chem., Vol.21, 2011, pp.4918-4926 scheme1 BTC-27, BTCC-27 화합물 참조	1,3,7-9
A	WO 2013-165192 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2013.11.07 전체 명세서 참조	1-9
A	KR 10-2013-0127563 A (롬엔드하스전자재료코리아유한회사) 2013.11.25 전체 명세서 참조	1-9
A	KR 10-2011-0079402 A ((주)씨에스엘솔라) 2011.07.07 전체 명세서 참조	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 03월 27일 (27.03.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 27일 (27.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

신창훈

전화번호 +82-42-481-8406



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0077471 A	2013/07/09	없음	
WO 2013-165192 A1	2013/11/07	CN104271702 A KR 10-2014-0096182 A TW201350477 A	2015/01/07 2014/08/04 2013/12/16
KR 10-2013-0127563 A	2013/11/25	EP 2828264 A1 TW201348203 A WO 2013-165189 A1	2015/01/28 2013/12/01 2013/11/07
KR 10-2011-0079402 A	2011/07/07	KR 10-1324788 B1 KR 10-2012-0013278 A	2013/10/31 2012/02/14