

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국(43) 국제공개일
2011년 5월 19일 (19.05.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/059271 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
 (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/008013
 (22) 국제출원일: 2010년 11월 12일 (12.11.2010)
 (25) 출원언어: 한국어
 (26) 공개언어: 한국어
 (30) 우선권정보:
 10-2009-0109940 2009년 11월 13일 (13.11.2009) KR
 (71) 출원인(US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
 (72) 발명자; 겸
 (75) 발명자/출원인(US에 한하여): 김공겸 (KIM, Kong-Kyeom) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 용산동 대덕테크노밸리 12 단지 1210 동 101 호, 305-500 Daejeon (KR). 이재철 (LEE, Jae-Chol) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 106 동 807 호, 305-720 Daejeon (KR). 김지은 (KIM, Ji-Eun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 금성백조아파트 809 동 1201 호, 305-509 Daejeon (KR). 남현 (NAM, Hyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도통동 386-1 LG 화학사원아파트 9 동 203 호, 305-340 Daejeon (KR). 장준기 (JANG, Jun-Gi) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 101 동 708 호, 305-728 Daejeon (KR). 전병선 (JEON, Byung-Sun) [KR/KR]; 서울시 관악구 신림 5동 태영아파트 1006, 151-708 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 서울시 강남구 역삼동 735-10 삼흥역 삼빌딩 2층, 135-080 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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: NOVEL COMPOUND HAVING CONDENSED RING, AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 축합고리 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자

(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound having a condensed ring, and an organic electronic device using the same. Since the compound according to the present invention can be used as an organic layer material of an organic electronic device, and particularly is effective for the injection, transport or extraction of holes, an organic electronic device with excellent efficiency and performance can be provided.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 축합고리 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 화합물은 유기전자소자의 유기물층 재료로 사용될 수 있으며, 특히 정공 주입, 수송 또는 추출 역할을 효율적으로 할 수 있으므로 효율 및 성능이 우수한 유기전자소자를 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 신규한 축합고리 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다. 본 출원은 2009년 11월 13일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2009-0109940호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 배경기술
- 유기전자소자란 정공 및/또는 전자를 이용한 전극과 유기물 사이에서의 전하 교류를 필요로 하는 소자를 의미한다. 유기전자소자는 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 전기소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 정공 및/또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 동작하는 형태의 전자소자이다.
- [3] 유기전자소자의 예로는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기발광소자에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기전자소자들에서는 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질이 유사한 원리로 작용한다.
- [4] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기발광소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 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. 이러한 유기발광소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기발광소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동 전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.
- [5] 유기발광소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와

전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다. 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 문자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.

- [6] 유기발광소자가 전술한 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하며, 아직까지 안정하고 효율적인 유기발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있으며, 이와 같은 재료 개발의 필요성은 전술한 다른 유기전자소자에서도 마찬가지이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

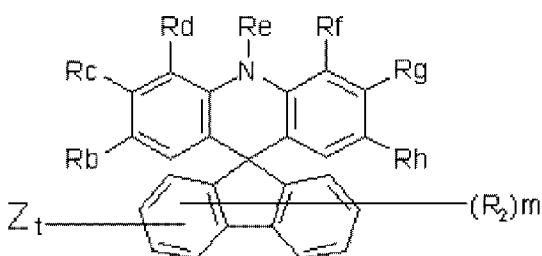
- [7] 본 발명은 유기전자소자에 사용될 수 있는 신규한 화합물을 및 이를 이용한 유기전자소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다:

- [9] [화학식 1]

- [10]

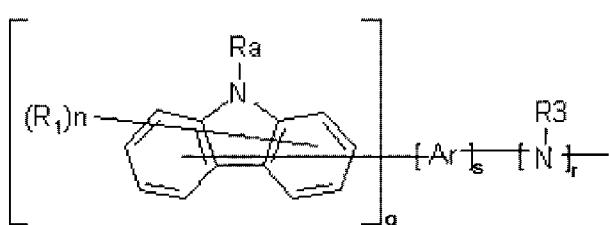


- [11] 상기 화학식 1에 있어서,

- [12] t는 1 또는 2이고, Z는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b로 표시되며;

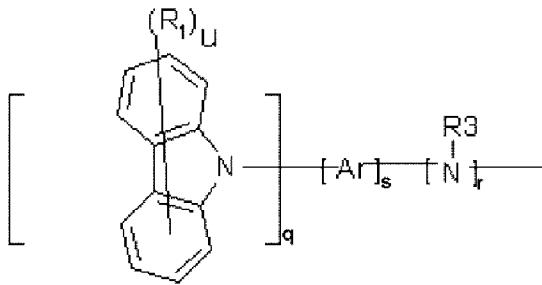
- [13] [화학식 2a]

- [14]



- [15] [화학식 2b]

[16]



- [17] n 및 m은 독립적으로 1 내지 7의 정수이고, u는 1 내지 8의 정수이며,
- [18] s는 0 내지 10의 정수이고, r은 0, 1 또는 2이며,
- [19] q는 1 내지 3의 정수이고, q가 2 이상인 경우 팔호안의 치환기는 서로 같거나
상이하고,
- [20] R^1 내지 R^3 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는
비치환된 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진
군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, n 또는 u가 2 이상인 경우 R^1 은 서로
같거나 상이하고, 인접하는 R^1 들이 서로 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는
헤테로 고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있으며, m이 2 이상인
경우 R^2 는 서로 같거나 상이하고, 인접하는 R^2 들이 서로 연결되어 지방족 고리,
방향족 고리 또는 헤테로 고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수
있으며,
- [21] Ar은 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 헤�테로고리기 및 치환
또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 군으로부터
선택되고, s가 2 이상인 경우 Ar은 서로 같거나 상이하고,
- [22] Ra 내지 Rh는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는
비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤�테로고리기 및 치환 또는 비치환된
아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, Ra 내지 Rh
중 인접하는 기들은 서로 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로
고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있다.
- [23] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된
1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 1층
이상은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자를 제공한다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 화합물은 유기전자소자의 유기물층 재료로 사용될 수 있으며,
특히 정공 주입, 수송 또는 추출 역할을 효율적으로 할 수 있으므로 효율 및
성능이 우수한 유기전자소자를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

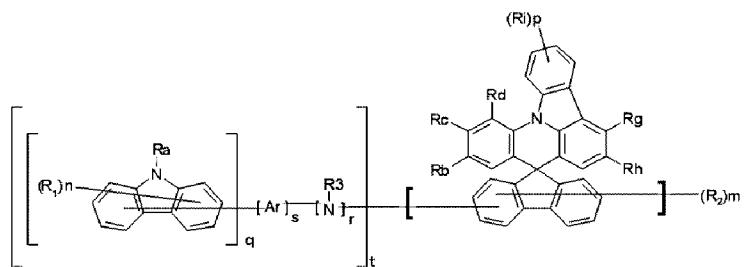
- [25] 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 제공한다.
- [26] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 Re와 Rf는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환
또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된

헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택될 수도 있고, 이들은 서로 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있다.

[27] 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R_e 와 R_f 가 서로 연결되어 고리기를 형성한 하나의 예는 하기 화학식 3 또는 4로 표시될 수 있다.

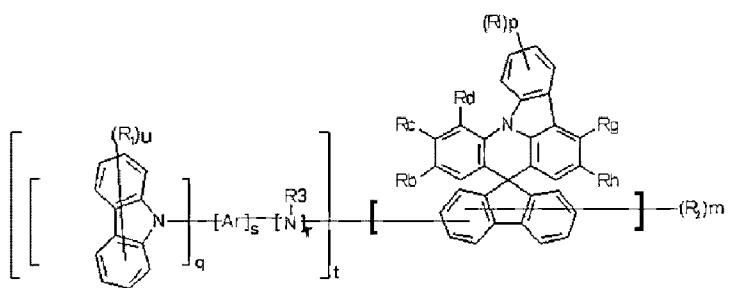
[28] [화학식 3]

[29]



[30] [화학식 4]

[31]



[32] 상기 화학식 3 및 4 있어서,

[33] n, m, u, s, r, q, R^1 내지 R^3, Ar, Ra 내지 Rd 및 Rg 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

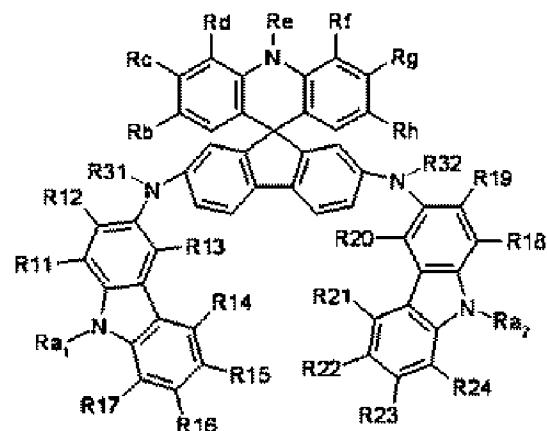
[34] p 는 1 내지 4의 정수이고,

[35] R_i 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 인접하는 치환기와 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있으며, p 가 2 이상인 경우 R_i 들은 서로 동일하거나 상이하다.

[36] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 5 내지 20으로 표시될 수 있다.

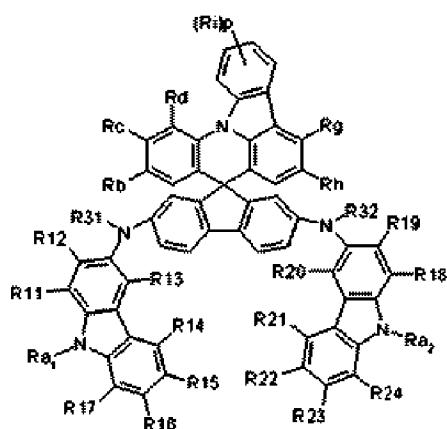
[37]

【화학식 5】



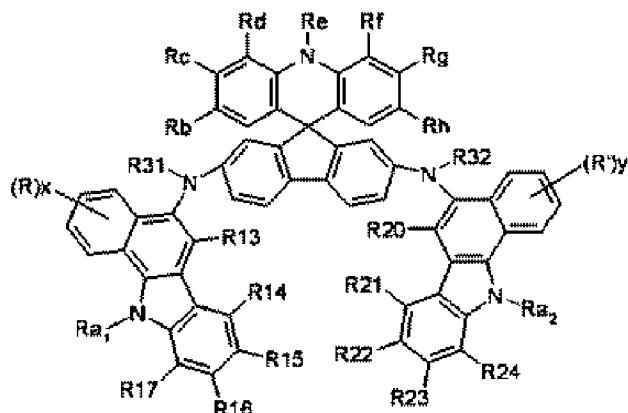
[38]

【화학식 6】



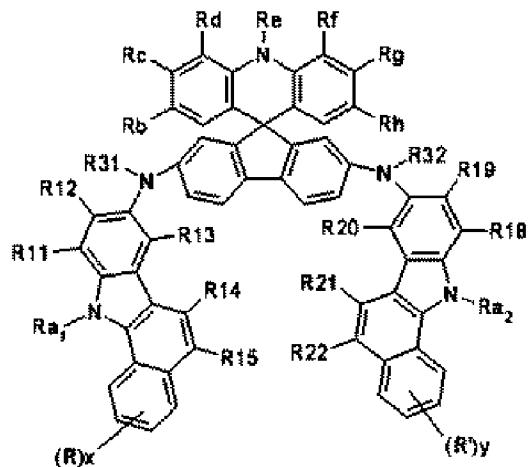
[39]

【화학식 7】



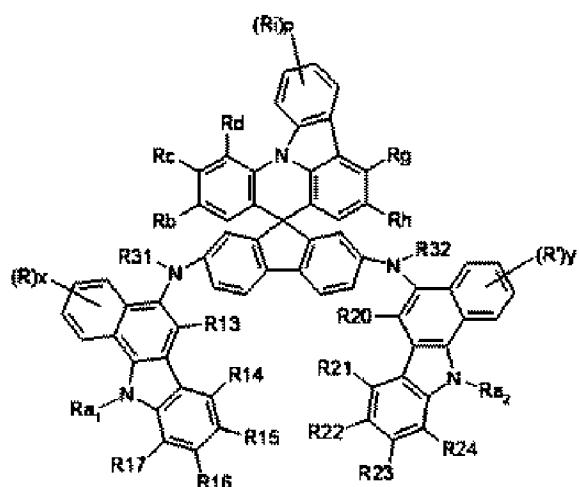
[40]

【화학식 8】



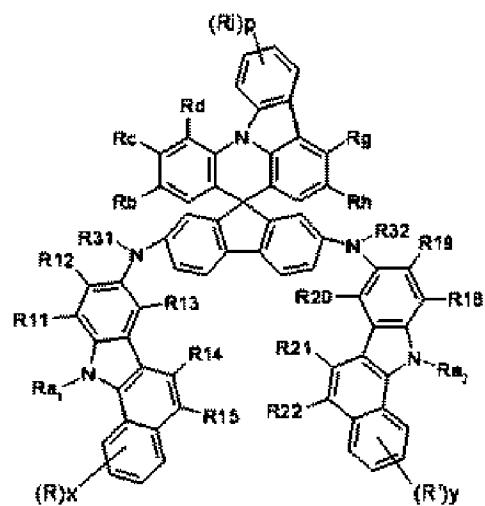
[41]

【화학식 9】



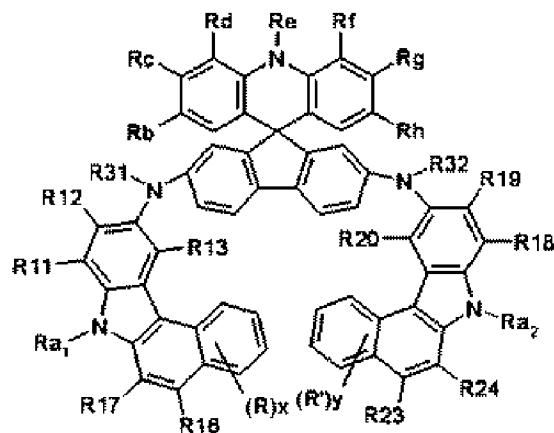
[42]

【화학식 10】



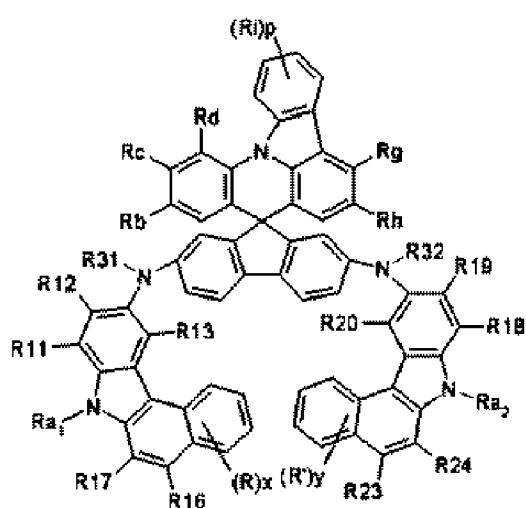
[43]

【화학식 11】



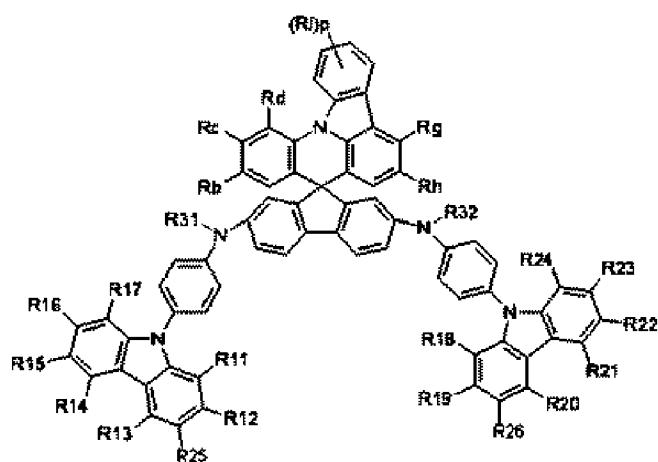
[44]

【화학식 12】



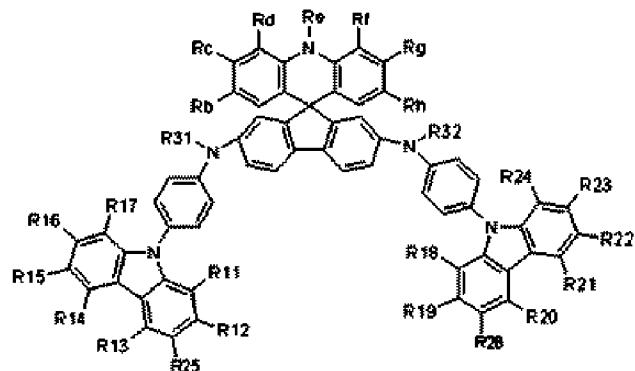
[45]

【화학식 13】



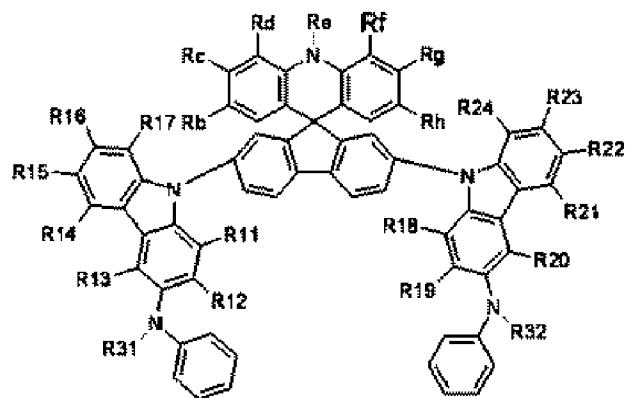
[46]

[화학식 14]



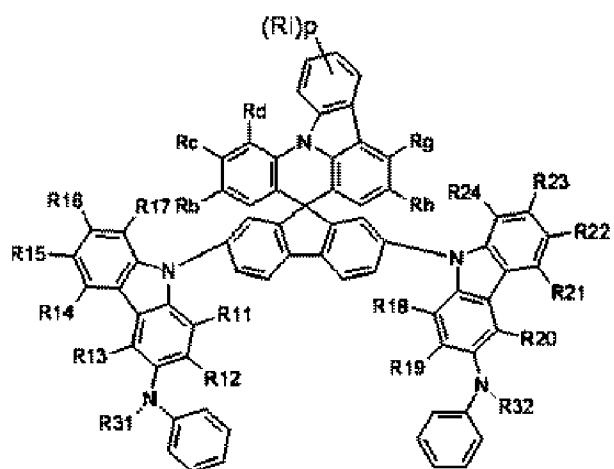
[47]

[화학식 15]



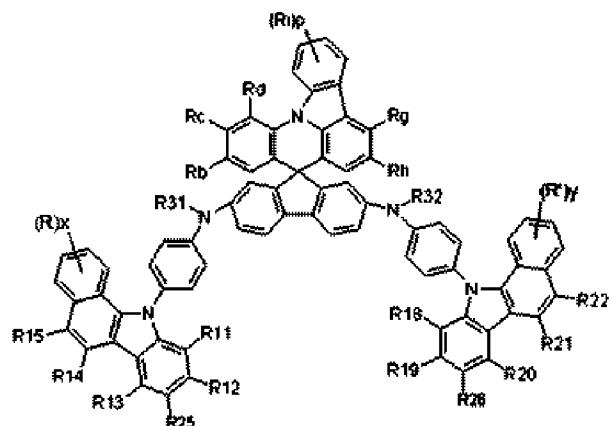
[48]

[화학식 16]



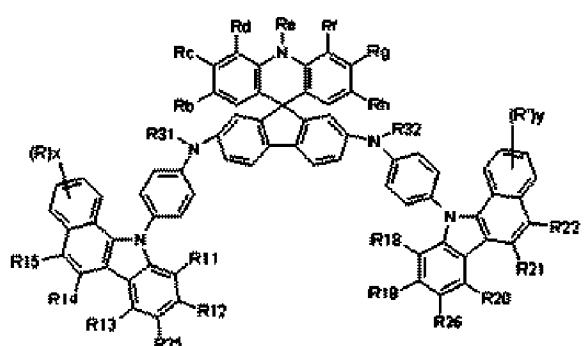
[49]

【화학식 17】



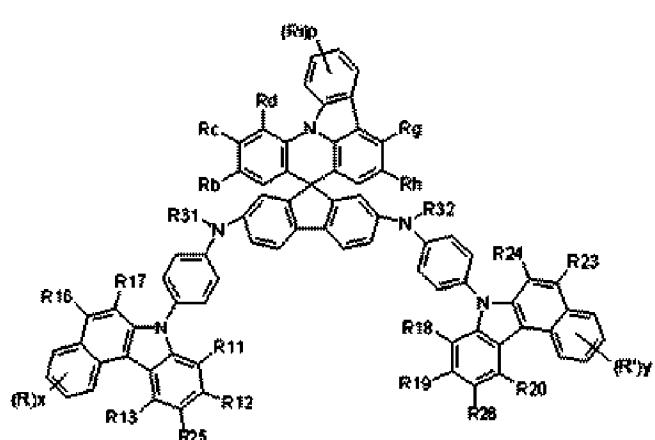
[50]

【화학식 18】



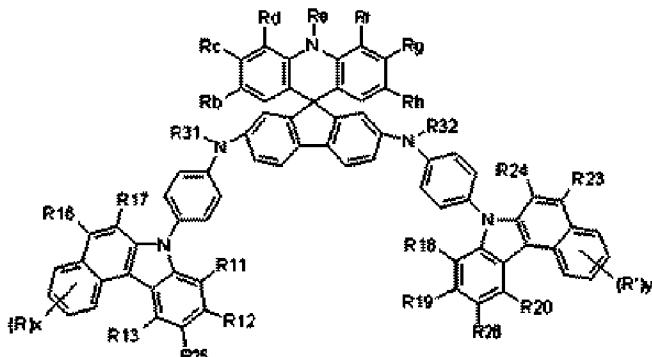
[51]

【화학식 19】



[52]

【화학식 20】

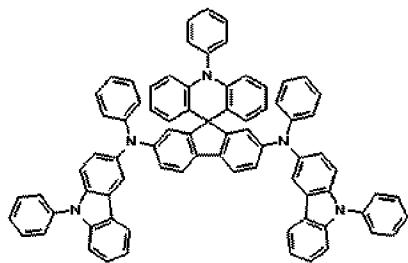


- [53] 상기 화학식 5 내지 20에 있어서,
- [54] Rb 내지 Rh는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
- [55] Ri 및 p는 화학식 3 및 4에서 정의한 바와 같으며,
- [56] Ra1, Ra2, R11 내지 R26, R31, R32, R 및 R'는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, 이들은 인접하는 기와 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로 고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있으며,
- [57] x 및 y는 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, x가 2 이상인 경우 R들은 서로 같거나 상이하고 y가 2 이상인 경우 R'들은 서로 같거나 상이하다.
- [58] 상기 화학식 1 내지 20에 있어서, 알킬기는 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하고, 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기를 포함한다.
- [59] 상기 화학식 1 내지 20에 있어서, 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 60인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 폐닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 폐난트레닐기, 파이레닐기, 폐릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오르안트렌(fluoranthrene)기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [60] 상기 화학식 1 내지 20에 있어서, 아릴렌기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 60인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 상기 아릴기의 2가 기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [61] 상기 화학식 1 내지 20에 있어서, 헤테로고리기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테로고리기로서, 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2-60인 것이 바람직하다. 헤�테로고리기의 예로는

티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 쿠놀리닐기, 이소쿠놀린기, 인돌기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤즈티아졸기, 벤즈카바졸기, 벤즈티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤즈퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

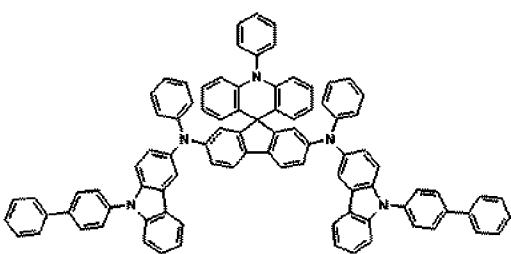
- [62] 상기 화학식 1 내지 20에 있어서, 아릴아민기는 1개 또는 2개의 아릴기로 치환된 아민기로서, 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하다. 상기 아릴아민기에 포함되는 아릴기는 전술한 바와 같다.
- [63] 본 발명에 있어서, "치환 또는 비치환"이란 할로겐기; 중수소; C₁₋₂₀알킬기; C₂₋₂₀알케닐기; C₂₋₂₀알키닐기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; C₃₋₆₀시클로알킬기; C₁₋₂₀알콕시기; C₆₋₆₀아릴옥시기; C₁₋₂₀알킬티옥시기; C₆₋₆₀아릴티옥시기; C₁₋₂₀알킬술폭시기; C₆₋₆₀아릴술폭시기; 실릴기; 봉소기; C₁₋₂₀알킬아민기; C₇₋₆₀아랄킬아민기; C₆₋₆₀아릴아민기; C₆₋₆₀아릴기; 플루오레닐기; 카바졸기; 아세틸렌기; 및 N, O, S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미한다.
- [64] 본 발명에 있어서 R3, R31 및 R32는 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기인 것이 바람직하며, 치환 또는 비치환된 아릴기인 것이 더욱 바람직하며, 예컨대 폐닐일 수 있다.
- [65] 본 발명에 있어서 Ar은 치환 또는 비치환된 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 헤�테로고리기인 것이 바람직하며, 치환 또는 비치환된 아릴렌기인 것이 더욱 바람직하며, 예컨대 폐닐렌일 수 있다.
- [66] 본 발명에 있어서, Ra, Ra1, Ra2 및 Rd는 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤�테로고리기인 것이 바람직하며, 치환 또는 비치환된 아릴기인 것이 더욱 바람직하며, 예컨대 폐닐 또는 바이페닐일 수 있다.
- [67] 본 발명에 있어서 t는 2인 것이 바람직하다.
- [68] 본 발명에 있어서, R1, R2, R11 내지 R26, Rb, Rc 및 Re 내지 Ri는 수소일 수 있다.
- [69] 상기 화학식 1의 화합물은 하기 구조식들로 표시되는 것이 바람직하나, 본 발명의 범위에 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [70]

[구조식 1]



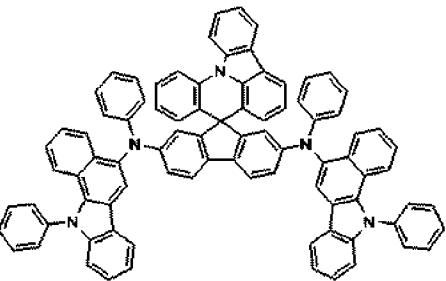
[구조식 3]

[구조식 2]

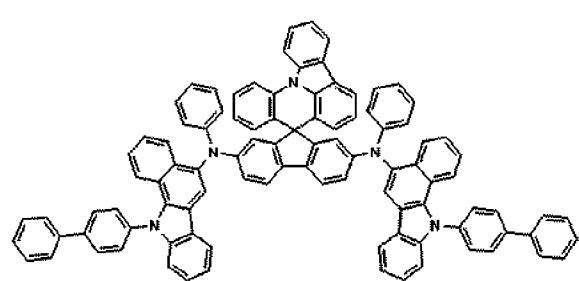


[구조식 4]

[구조식 5]

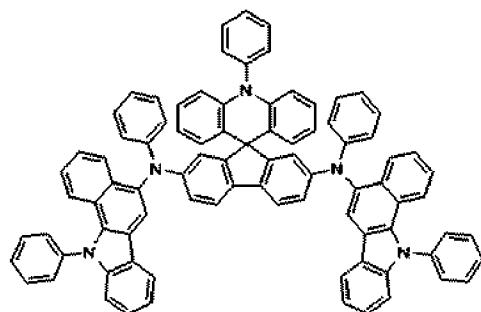


[구조식 6]

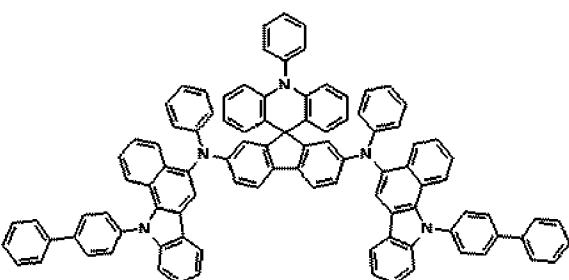


[71]

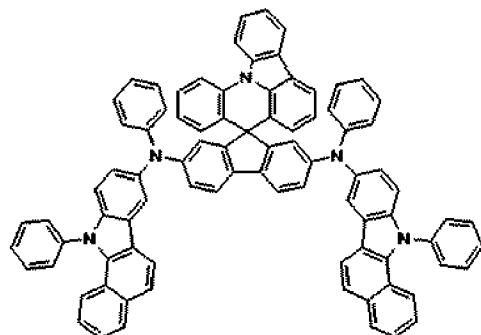
[구조식 7]



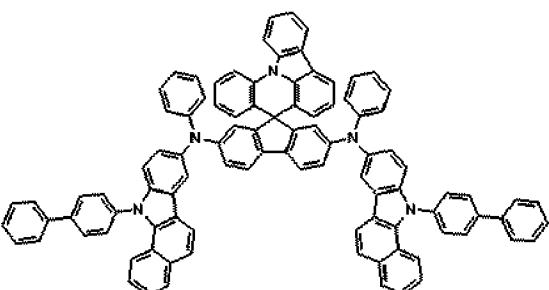
[구조식 8]



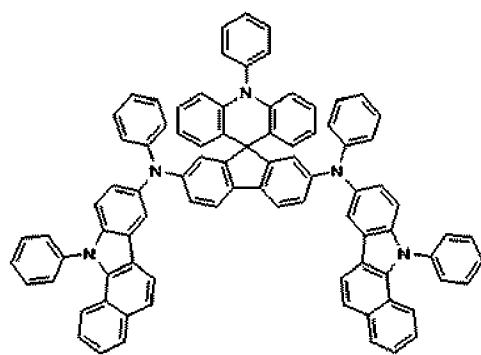
[구조식 9]



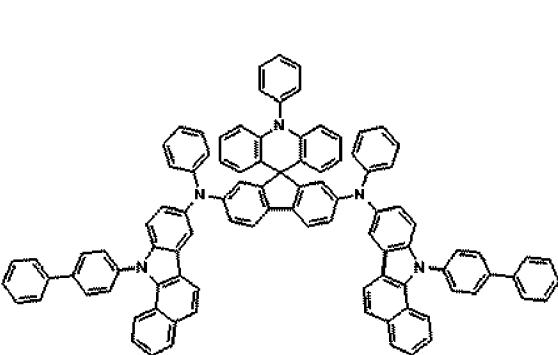
[구조식 10]



[구조식 11]

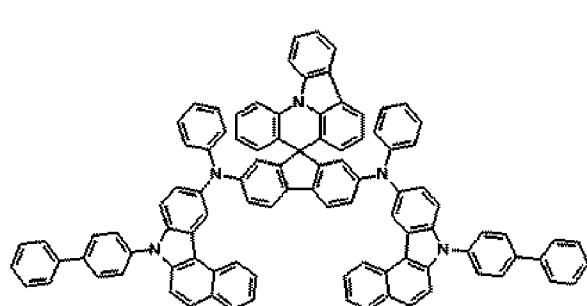


[구조식 12]

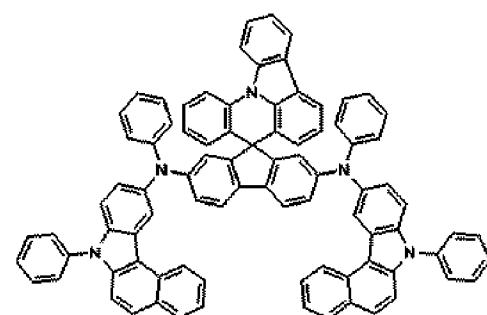


[72]

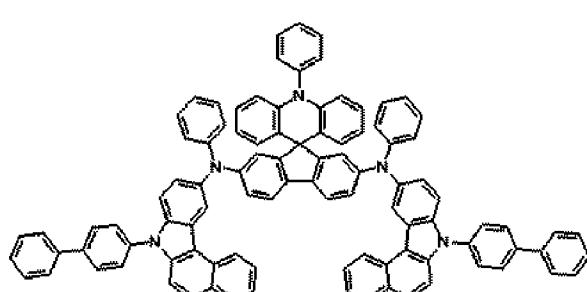
[구조식 13]



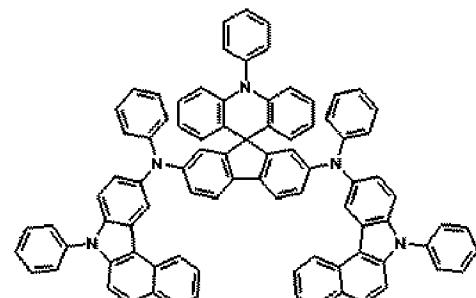
[구조식 14]



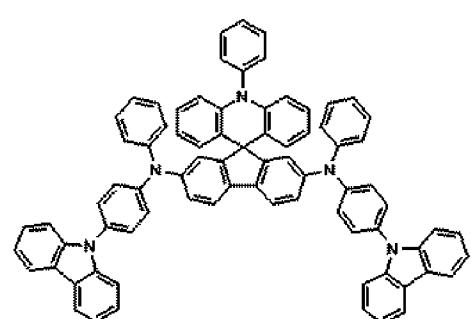
[구조식 15]



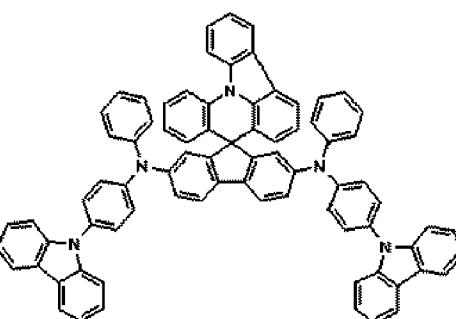
[구조식 16]



[구조식 17]

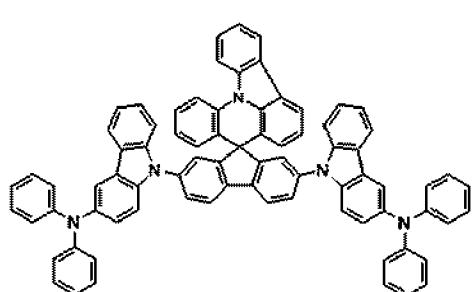


[구조식 18]

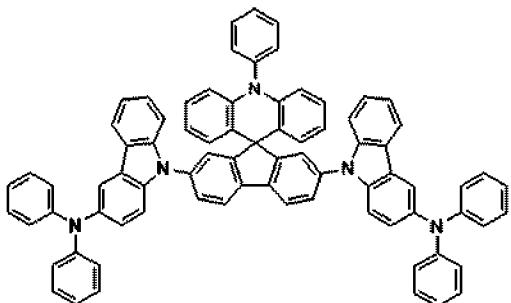


[73]

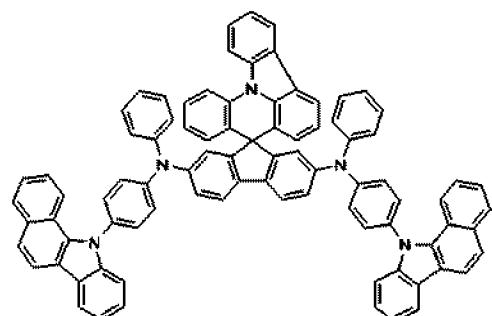
[구조식 19]



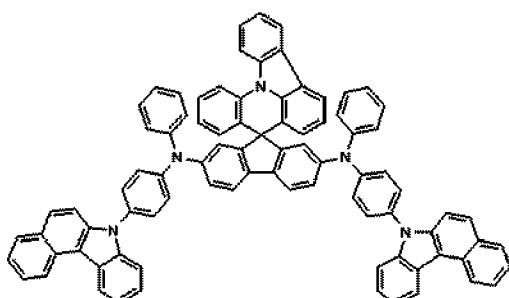
[구조식 20]



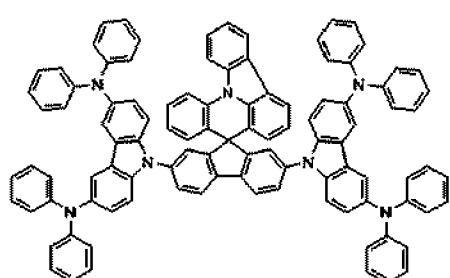
[구조식 21]



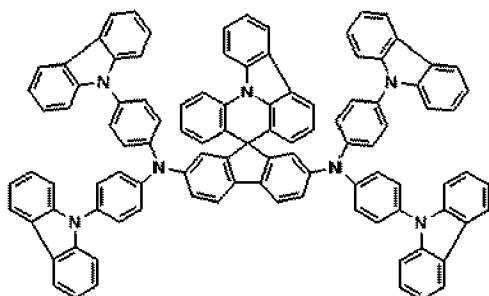
[구조식 22]



[구조식 23]

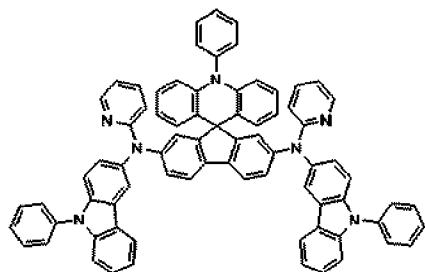


[구조식 24]

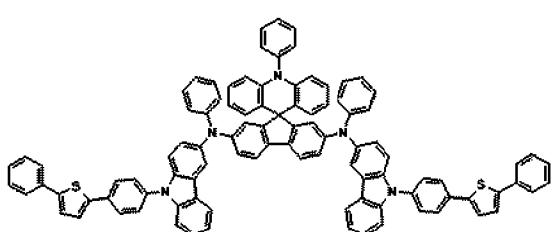


[74]

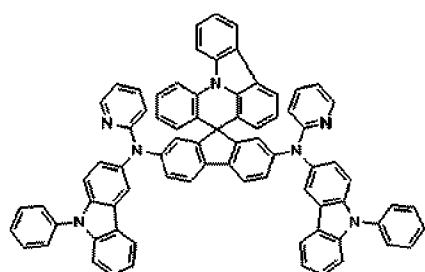
[구조식 25]



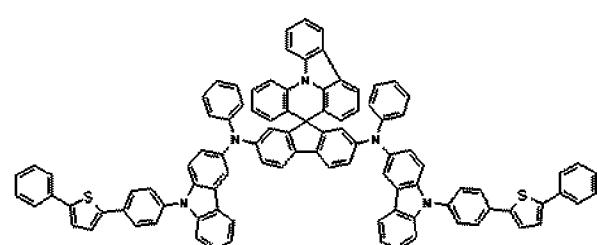
[구조식 26]



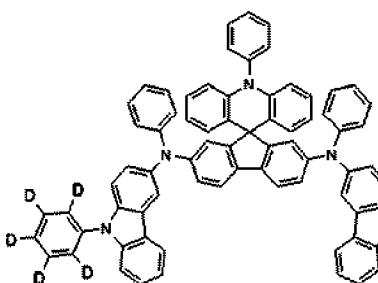
[구조식 27]



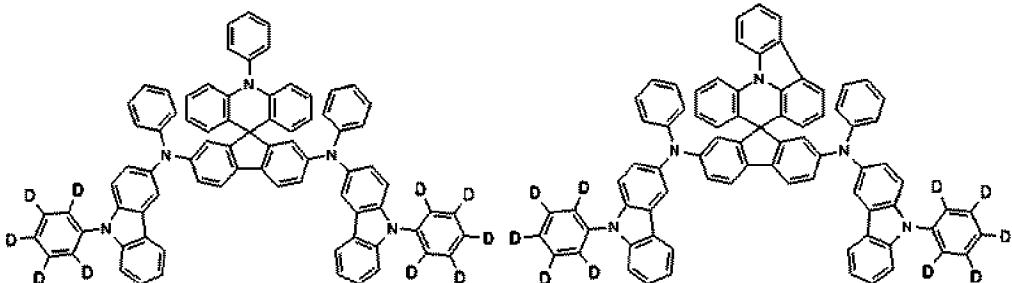
[구조식 28]



[구조식 29]

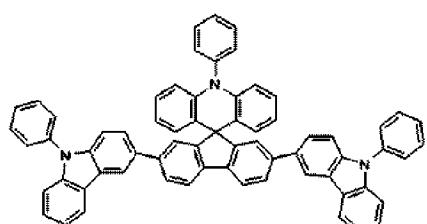


[구조식 30]

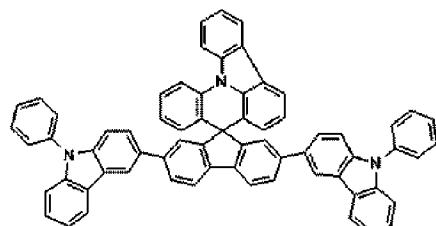


[75]

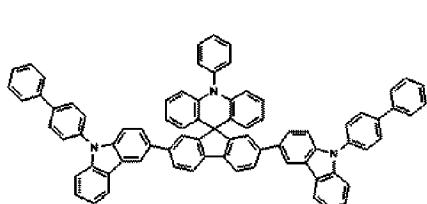
[구조식 31]



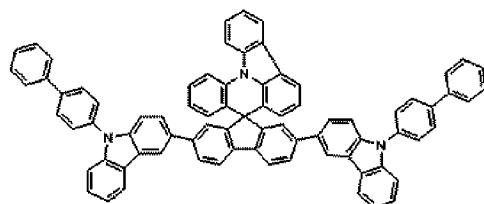
[구조식 32]



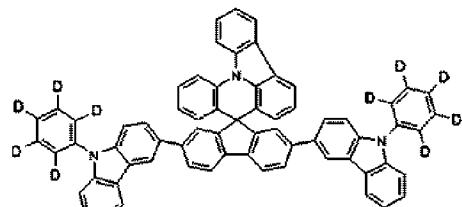
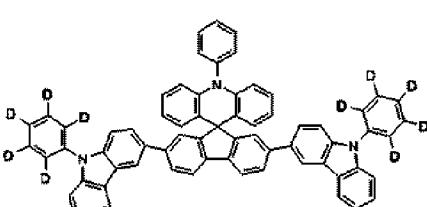
[구조식 33]



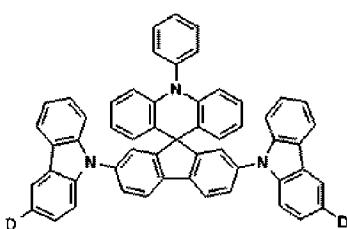
[구조식 34]



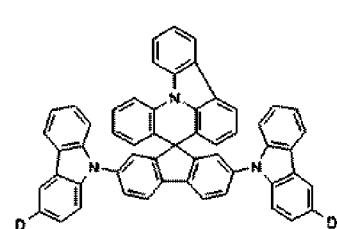
[구조식 35]



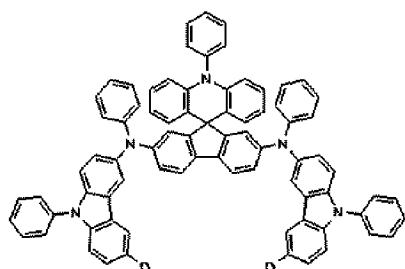
[구조식 37]



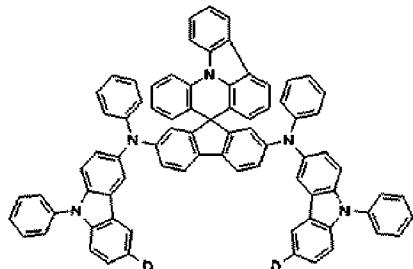
[구조식 38]



[구조식 39]



[구조식 40]



- [76] 상기 화학식 1의 화합물은 스피로구조의 화학식에 카바졸기 또는 카바졸기가 치환된 아민기를 도입함으로써 제조될 수 있다. 필요한 경우 카바졸기 또는 카바졸기가 치환된 아민기를 도입하기 전 또는 후에 치환기를 더 도입할 수 있다. 상기 화학식 1의 화합물의 제조에 사용되는 반응은 당기술분야에 알려진 방법을 이용할 수 있다. 구체적인 방법은 이하 제조예에 기술하며, 당업자는 제조예를 통하여 화학식 1의 화합물의 제조방법을 결정할 수 있다.
- [77] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자를 제공한다.
- [78] 본 발명에 따른 화합물은 유기전자소자에서 유기물층 재료로 사용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화합물은 유기전자소자에서 정공 주입, 수송 또는 추출 재료로서 사용될 수 있다.
- [79] 상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼 및 유기 트랜지스터로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [80] 또한, 상기 유기전자소자는 유기발광소자일 수 있다.
- [81] 또한, 상기 유기발광소자는 기판상에 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 정방향 구조의 유기발광소자일 수 있다.
- [82] 또한, 상기 유기발광소자는 기판상에 음극, 1층 이상의 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조의 유기발광소자일 수 있다.
- [83] 상기 유기발광소자의 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 및 전자주입 및/또는 수송층을 포함할 수 있다.
- [84] 본 발명의 유기전자소자는 전술한 화합물들을 이용하여 한층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기전자소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.
- [85] 이하에서는 유기발광소자에 대하여 예시한다.
- [86] 본 발명의 하나의 실시 상태에 있어서, 유기발광소자는 제 1 전극과 제 2 전극 및 이 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 구조로 이루어질 수 있다. 본 발명의 유기발광소자 중 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 본 발명의 유기발광소자의 유기물층이 다층 구조인 경우, 이는 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 등이 적층된 구조일 수 있다. 그러나, 유기발광소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기발광소자는 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 유기발광층, 전자수송층, 및 음극이 순차적으로 적층된 정방향 구조를 가질 수 있다. 그러나, 본 발명은 이에 한정되지 않고 역방향 구조의 유기발광소자도 포함한다. 즉, 본 발명의 유기발광소자는 기판, 음극, 전자수송층, 유기발광층, 정공수송층, 정공주입층 및 양극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [87] 본 발명에 따른 유기발광소자가 다층 구조의 유기물층을 갖는 경우, 상기

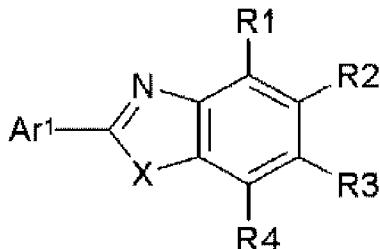
화학식 1의 화합물은 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 정공수송과 발광을 동시에 하는 층, 발광과 전자수송을 동시에 하는 층, 전자수송층, 전자수송 및/또는 주입층 등에 포함될 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 특히 정공주입층, 정공수송층 또는 정공주입 및 수송층에 포함되는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 특히 정공주입층에 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

[88] 이 경우, 본 발명에 따른 유기발광소자는 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기, 퀴놀린 및 페난쓰롤린기로부터 선택되는 작용기를 갖는 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함하는 것이 바람직하다. 예컨대, 전자수송층 재료로서 하기 화학식 21 또는 22의 화합물을 이용할 수 있다.

[89]

[90] [화학식 21]

[91]

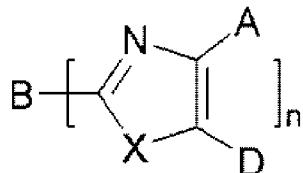


[92] 상기 화학식 21에 있어서, R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 수소원자; 할로겐 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₁~C₃₀의 알킬기; 할로겐 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤�테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤�테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₃~C₃₀의 시클로알킬기; 할로겐 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤�테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤�테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₅~C₃₀의 아릴기; 또는 할로겐 원자, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₃₀의 알킬기, C₂~C₃₀의 알케닐기, C₁~C₃₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₃~C₃₀의 헤�테로시클로알킬기, C₅~C₃₀의 아릴기 및 C₂~C₃₀의 헤�테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된 또는 비치환된 C₂~C₃₀의 헤�테로아릴기이고, 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고; Ar¹은

수소원자, 치환 또는 비치환의 방향족 고리 또는 치환 또는 비치환의 방향족 헤테로 고리이며; X는 O, S 또는 NR^a이고; R^a는 수소, C₁-C₇의 지방족 탄화수소, 방향족 고리 또는 방향족 헤테로 고리이고,

[93] [화학식 22]

[94]



[95] 상기 화학식 22에 있어서, X는 O, S, NR^b 또는 C₁-C₇의 2가 탄화수소기이고; A, D 및 R^b는 각각 수소원자, 니트릴기(-CN), 니트로기(-NO₂), C₁-C₂₄의 알킬, C₅-C₂₀의 방향족 고리 또는 헤테로 원자를 포함하는 치환된 방향족 고리, 할로겐, 또는 인접 고리와 융합 고리를 형성할 수 있는 알킬렌 또는 헤테로 원자를 포함하는 알킬렌이며; A와 D는 연결되어 방향족 또는 헤테로 방향족고리를 형성할 수 있고; B는 n이 2 이상인 경우 연결 유니트로서 다수의 헤테로 고리를 공액 또는 비공액되도록 연결하는 치환 또는 비치환된 알킬렌 또는 아릴렌이며, n이 1인 경우 치환 또는 비치환된 알킬 또는 아릴이고; n은 1 내지 8의 정수이다.

[96] 상기 유기물층으로서 채용되는 화합물로서 상기 화학식 21의 화합물의 예로는 한국 특허 공개 제2003-0067773호에 공지되어 있는 화합물을 포함하며, 상기 화학식 22의 화합물의 예로는 미국 특허 제5,645,948호에 기재된 화합물과 WO05/097756호에 기재된 화합물을 포함한다. 상기 문헌들은 그 내용 전부가 본 명세서에 포함된다.

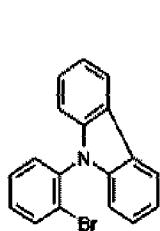
[97] 본 발명에 따른 유기발광소자는 전술한 화학식 1의 화합물을 유기발광소자의 유기물층 중 1층 이상에 사용한다는 것을 제외하고는, 통상의 유기발광소자의 제조방법 및 재료를 사용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 전술한 바와 같이 역방향 구조의 유기발광소자를 제작하기 위하여 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 만들 수도 있다.

[98] 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닉터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

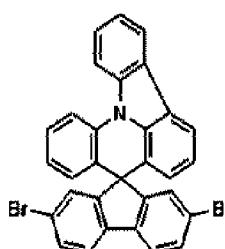
- [99] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [100] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [101] 상기 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 쿠나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [102] 상기 정공수송 물질로는 양극이나 정공주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 화합물; 카바졸 계열의 화합물; 안트라센 계열의 화합물; 파이렌 계열의 화합물; 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [103] 상기 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송 받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq₃); 카바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; 비스-메틸-8-히드록시퀴놀린 파라페닐페놀 알루미늄 착물(Balq); 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 안트라센 계열의 화합물; 파이렌계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [104] 상기 전자수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물; 안트라센 계열의 화합물; 파이렌계열의 화합물;

벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 퍼리딜계열의 화합물; 페난트롤린 계열의 화합물; 쿠놀린 계열의 화합물; 쿠나졸린 계열의 화합물 등이 있으며, 또한 이들의 화합물들이 금속 또는 금속화합물과 도핑하여 전자 수송 층을 형성할 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

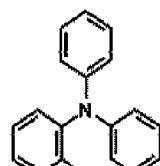
- [105] 본 발명에 따른 유기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [106] 본 발명에 따른 화합물은 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터 등을 비롯한 유기전자소자에서도 유기발광소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.
- [107] 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시 예를 제시한다. 하기 실시 예는 이해를 돋기 위한 것이며, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [108] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성을 위해서 하기 화학식 a 내지 d의 화합물을 출발물질로 사용할 수 있다.
- [109]



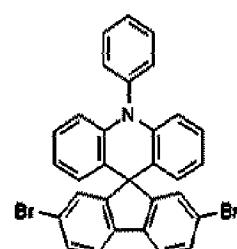
[화학식 a]



[화학식 b]



[화학식 c]



[화학식 d]

- [110] <제조예 1> 화학식 a로 표시되는 출발물질의 제조
카바졸 (carbazole, 1.672 g, 10 mmol),
1-브로모-2-요오드벤젠(1-bromo-2-iodobenzene, 1.5 mL, 12 mmol), 탄산칼륨 (K_2CO_3 , 2.7646 g, 20 mmol), 요오드화구리 (CuI, 95 mg, 0.5 mmol) 및 자일렌 25 mL을 질소 분위기 하에서 환류(reflux) 하였다. 상온으로 냉각한 후 생성물을 에틸아세테이트로 추출하고 무수황산마그네슘 ($MgSO_4$)으로 수분을 제거한 후 감압 하에서 용매를 제거하였다. 헥산 용매를 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 화합물을 얻은 후 용매를 감압 하에서 제거하고 진공 건조시켜 원하는 흰색 고체의 상기 화합물 (800 mg, 25% 수율)을 얻었다.
- [112] MS: $[M+H]^+ = 323$.
- [113]
- [114] <제조예 2> 화학식 b로 표시되는 출발물질의 제조
화학식 a로 표시되는 출발물질 (6.96 g, 21.6 mmol)을 정제된 THF 300 ml에 녹인 후 -78 °C 로 냉각한 후 n-BuLi (2.5M in hexane, 8.64 ml, 21.6 mmol)을 천천히 적가하였다. 동일 온도에서 30 분간 교반한 후 2,7-디브로모-9-플루오레논(2,7-dibromo-9-fluorenone, 6.08 g, 18.0 mmol)을 가하였다. 동일 온도에서 40 분간 교반한 후 상온으로 온도를 올려 3 시간 더

교반하였다. 암모늄클로라이드 (NH_4Cl) 수용액으로 반응을 종료한 후 에틸이씨로 추출하였다. 유기물층으로부터 무수황산마그네슘(MgSO_4)으로 물을 제거한 후 유기 용매도 제거하였다. 얻어진 고체를 에탄올에 분산시켜 하룻동안 교반한 후 여과하고 진공 건조하여 10.12 g (96.7% 수율)의 중간 물질을 얻었다. 얻어진 고체를 10 ml의 아세트산에 분산시킨 후 진한 황산 10방울을 가하여 4 시간 동안 환류하였다. 얻어진 고체를 여과하고 에탄올로 씻어준 후 진공 건조하여 (9.49 g, 96.8% 수율)의 화학식 b를 얻었다.

[116] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 563$.

[117]

[118] <제조 예 3> 화학식 c로 표시되는 출발물질의 제조

[119] 다이페닐아민 (1.692 g, 10 mmol),

1-브로모-2-요오드벤젠(1-bromo-2-iodobenzene, 1.5 mL, 12 mmol), 탄산칼륨 (K_2CO_3 , 2.7646 g, 20 mmol), 요오드화구리 (CuI , 95 mg, 0.5 mmol) 및 자일렌 25 mL을 질소 분위기 하에서 환류(reflux) 하였다. 상온으로 냉각한 후 생성물을 에틸아세테이트로 추출하고 무수황산마그네슘 (MgSO_4)으로 수분을 제거한 후 감압 하에서 용매를 제거하였다. 헥сан 용매를 사용하여 실리카겔 컬럼을 통과시켜 화합물을 얻은 후 용매를 감압 하에서 제거하고 진공 건조시켜 원하는 흰색 고체의 상기 화합물 c (2.27g, 70% 수율)을 얻었다.

[120] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 324$.

[121]

[122] <제조 예 4> 화학식 d로 표시되는 출발물질의 제조

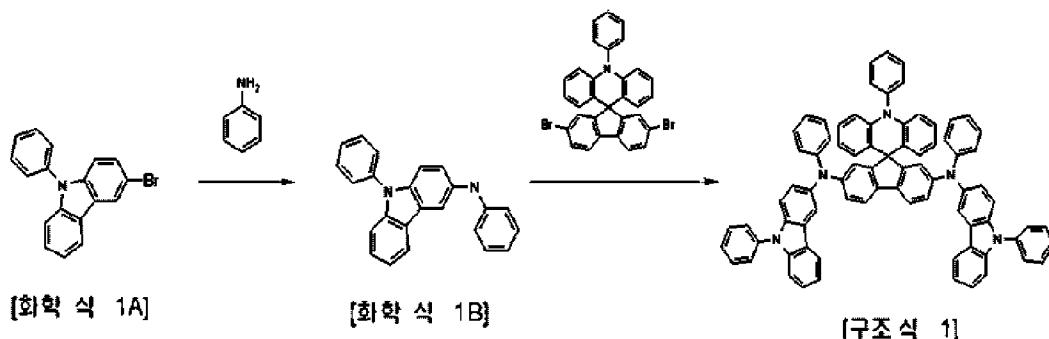
[123] 화학식 c로 표시되는 출발물질 (7.0 g, 21.6 mmol)을 정제된 THF 300 ml에 녹인 후 -78 °C로 냉각한 후 n-BuLi (2.5M in hexane, 8.64 ml, 21.6 mmol)을 천천히 적가하였다. 동일 온도에서 30 분간 교반한 후 2,7-디브로모-9-플루오레논(2,7-dibromo-9-fluorenone, 6.08 g, 18.0 mmol)을 가하였다. 동일 온도에서 40 분간 교반한 후 상온으로 온도를 올려 3 시간 더 교반하였다. 암모늄클로라이드 (NH_4Cl) 수용액으로 반응을 종료한 후 에틸이씨로 추출하였다. 유기물층으로부터 무수황산마그네슘(MgSO_4)으로 물을 제거한 후 유기 용매도 제거하였다. 얻어진 고체를 에탄올에 분산시켜 하룻동안 교반한 후 여과하고 진공 건조하여 중간 물질을 얻었다. 얻어진 고체를 10 ml의 아세트산에 분산시킨 후 진한 황산 10방울을 가하여 4 시간 동안 환류하였다. 얻어진 고체를 여과하고 에탄올로 씻어준 후 진공 건조하여 (10.98 g, 90% 수율)의 화학식 d를 얻었다.

[124] MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 564$.

[125]

[126]

<실시예 1>



[127] 화학식 1A (15 g, 46.55 mmol), 아닐린 (13 g, 139.66 mmol) 을 툴루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 (6.7 g, 69.82 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.24 g, 0.46 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 1B (13 g, 수율 83.5%)를 얻었다.

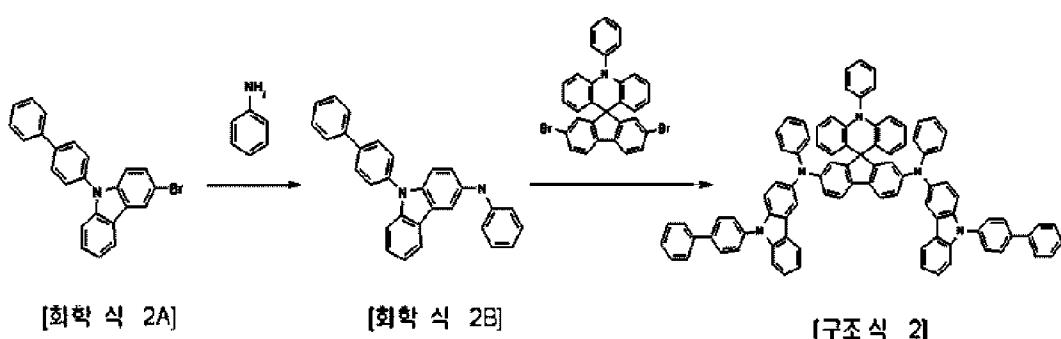
[128] MS: [M+H]⁺ = 334

[129] 화학식 1B (10.41 g, 31.13 mmol), 화학식 d (8 g, 14.15 mmol) 을 툴루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 1 (11.4 g, 수율 75%)를 얻었다.

[130] MS: [M+H]⁺ = 1072

[131]

[132] <실시예 2>



[133] 화학식 2A (18.5 g, 46.55 mmol), 아닐린 (13 g, 139.66 mmol) 을 툴루엔 150 ml에

용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 (6.7g, 69.82 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ 0.24 g (0.46 mmol), 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.

노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 캘럼 분리한 후, 석유에 테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 2B (16 g, 수율 83.7%).

[134] MS: [M+H]⁺ = 410

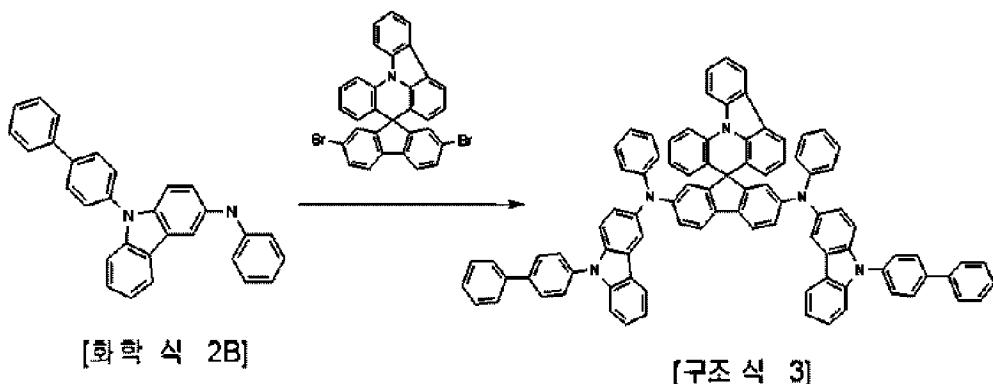
[135] 화학식 2B (12.78 g, 31.13 mmol), 화학식 d (8 g, 14.15 mmol) 을 톨루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-티셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 2 (13.51 g, 수율 78%)를 얻었다.

[136] MS: [M+H]⁺ = 1224

[137]

[138]

<실시예 3>



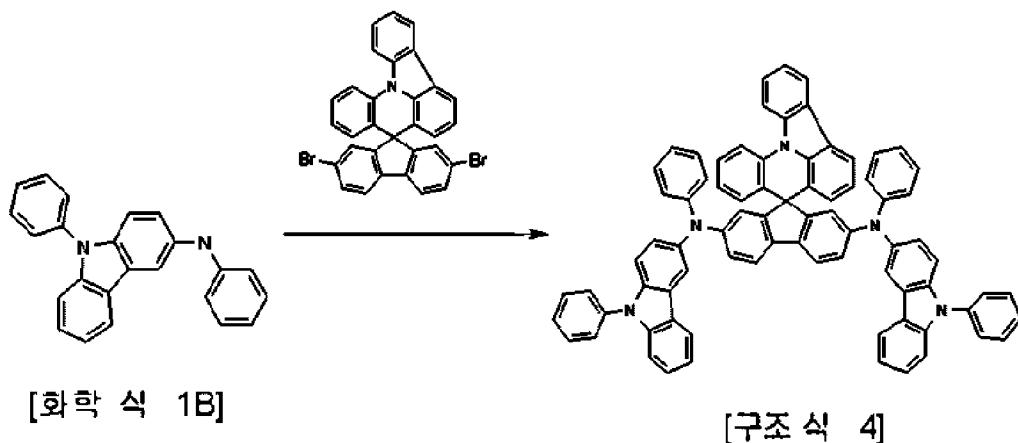
[139] 화학식 2B (10.41 g, 31.13 mmol), 화학식 b (7.97 g, 14.15 mmol) 을 틀루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 3 (14 g, 수율 81%)를 얻었다.

[140] MS: [M+H]⁺ = 1222

[141]

[142]

<실시예 4>



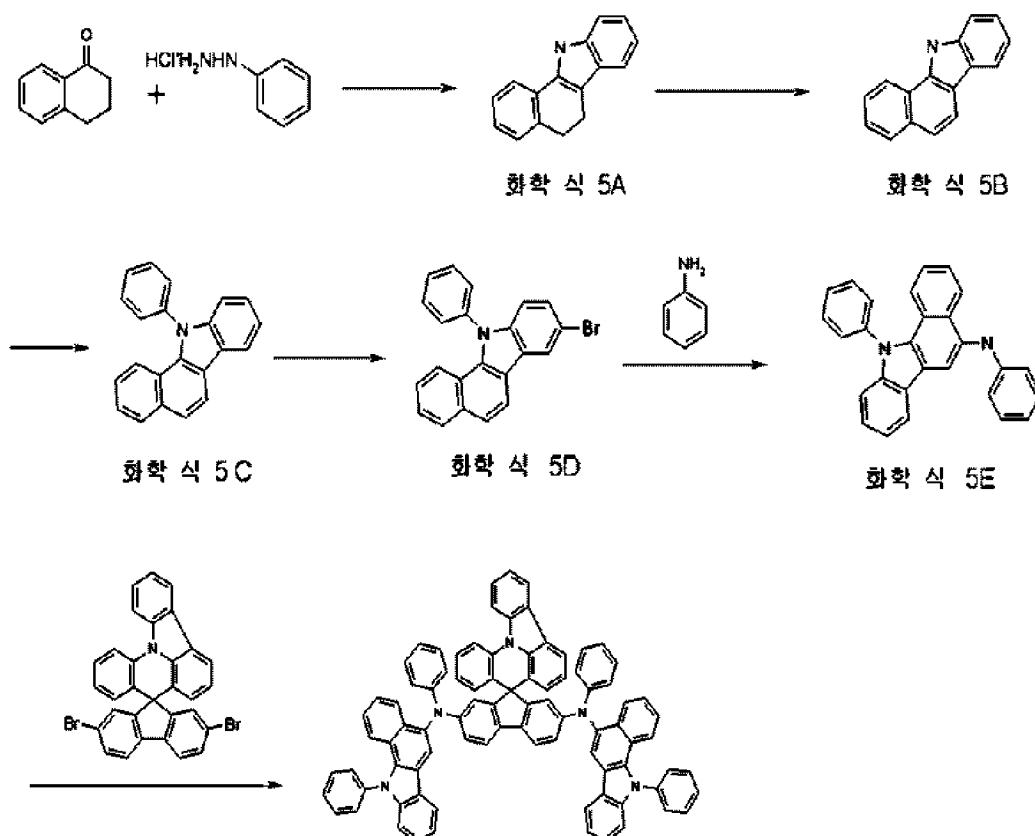
[143] 화학식 1B (10.41 g, 31.13 mmol), 화학식 b (7.97 g, 14.15 mmol) 을 톨루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-티셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 4 (11.96 g, 수율 79%)를 얻었다.

[144] MS: [M+H]⁺ = 1070

[145]

[146]

<실시예 5>



[구조식 5]

- [147] α-테트라론(α-Tetralone, 18 g, 123 mmol), 폐닐히드라지늄
클로라이드(phenylhydrazinium chloride, 11g, 76 mmol)을 소량의 아세트산(acetic acid)를 넣고 에탄올 150 ml에 2 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다.
상온으로 냉각시킨 후 생긴 생성물을 여과하고 건조하여 화학식 5A (17.6 g, 수율 65 %)를 얻었다. MS: $[M+H]^+ = 219$

[148] 화학식 5A (17.6 g, 80.5 mmol),
테트라클로로-1,4-벤조퀴논(tetrachloro-1,4-benzoquinone, 27.45 g, 111.7 mmol)을
질소분위기 하에서 자일렌(xylene) 300ml 에서 2시간 동안 환류시켰다. 반응
용액에 NaOH (10%)와 물을 넣고 종료시키고 유기층을 추출하였다. 반응액을
농축시키고 EtOH 로 재결정하여 화학식 5B (16.7 g, 수율 96%)를 얻었다. MS:
 $[M+H]^+ = 217$

[149] 화학식 5B(8.4 g, 38.6 mmol), 브로모벤젠(7.3 g, 46.3 mmol)을 자일렌 200 ml에
용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 5.6 g (57.9 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ 0.19 g
(0.386 mmol)을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에
증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.

노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에
교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 5C (10.19 g, 수율 90%)를 얻었다. MS: [M+H]⁺ =
293

- [150] 화학식 5C(10.19 g, 34.7 mmol)를 클로로포름(300mL)에 녹이고, N-브로모숙신이미드 (6.18 g, 34.7 mmol)를 첨가한 후, 5시간 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 종료시키고 유기층을 추출하였다. 반응액을 농축시키고 EtOH로 재결정하여 화학식 5D (5.63 g, 수율 43%)를 얻었다. MS: $[M+H]^+=372$

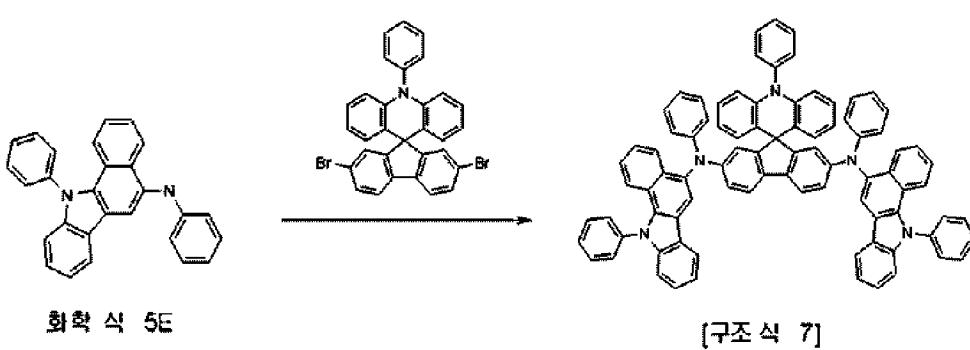
[151] 화학식 5D (17.3 g, 46.55 mmol), 아닐린 (13 g, 139.66 mmol) 을 툴루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-티셔리-부톡사이드 (6.7g , 69.82 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ 0.24 g (0.46 mmol), 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 5E (12 g, 수율 67%)를 얻었다. MS: $[M+H]^+=384$

[152] 화학식 5E (11.97 g, 31.13 mmol), 화학식 b (7.97 g, 14.15 mmol) 을 툴루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-티셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 5 (11.26 g, 수율 68%)를 얻었다.

[153] MS: $[M+H]^+=1170$

[154]

[155] <식상예 6>



- [156] 화학식 5E (11.97 g, 31.13 mmol), 화학식 d (8 g, 14.15 mmol) 을 톨루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-터서리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.

노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에

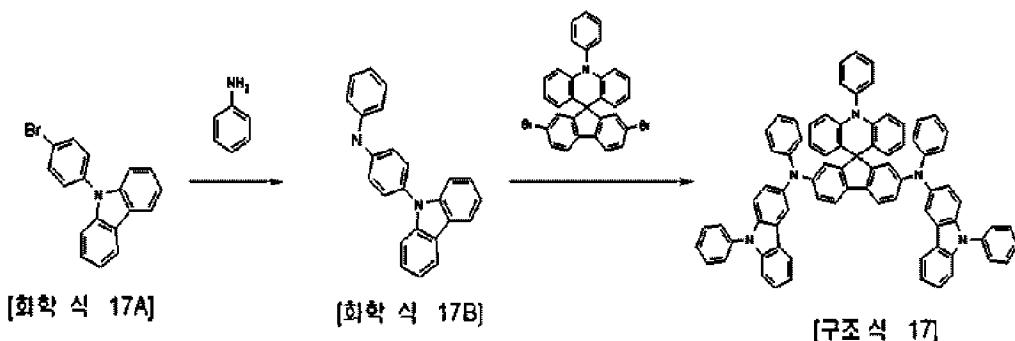
교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 7 (11.11 g, 수율 67%)를 얻었다.

[157] MS: $[M+H]^+ = 1172$

[158]

[159]

<실시예 7>



[160] 화학식 17A (15 g, 46.55 mmol), 아닐린 (13 g, 139.66 mmol) 을 톨루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-티셔리-부톡사이드 (6.7g, 69.82 mmol), $Pd[P(t-Bu)_3]_2$ (0.24 g, 0.46 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 화학식 17B (13 g, 수율 83.5%)를 얻었다. MS: $[M+H]^+ = 334$

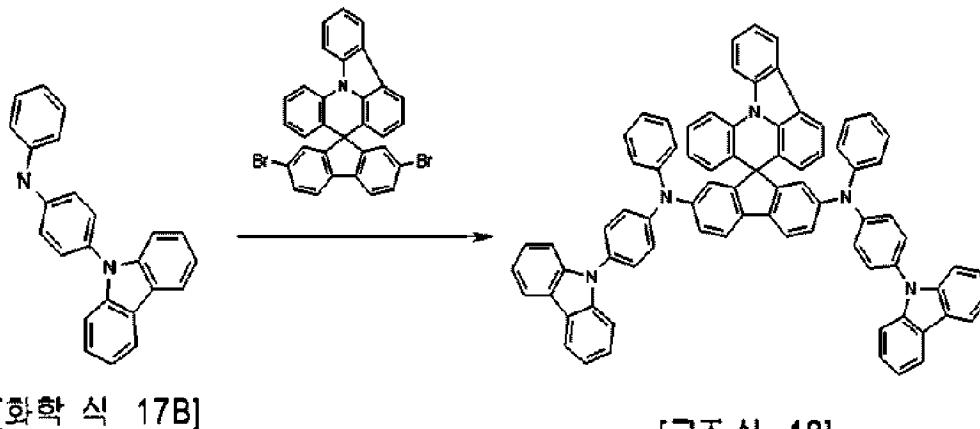
[161] 화학식 17B (10.41 g, 31.13 mmol), 화학식 d (8 g, 14.15 mmol) 을 톨루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-티셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), $Pd[P(t-Bu)_3]_2$ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다.
노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 17 (10.47 g, 수율 69%)를 얻었다.

[162] MS: $[M+H]^+ = 1072$

[163]

[164]

<실시예 8>



[화학식 17B]

[구조식 18]

[165] 화학식 17B (10.41 g, 31.13 mmol), 화학식 b (7.97 g, 14.15 mmol) 을 툴루엔 150 ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 (4.0 g, 42.45 mmol), Pd[P(t-Bu)₃]₂ (0.07g 0.14 mmol) 을 첨가한 후, 5 시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 중류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기 층을 추출하였다. 노르말-헥산/테트라하이드로퓨란 = 10/1 용매로 컬럼 분리한 후, 석유에테르에 교반한 뒤 진공 건조하여 구조식 18 (12.26 g, 수율 81%)를 얻었다.

[166] MS: [M+H]⁺ = 1070

[167]

<실험 예 1>

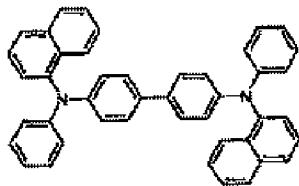
[169] ITO(indium tin oxide)가 1000 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 중류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 중류수로는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2 차로 걸려진 중류수를 사용하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 중류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 중류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[170] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 실시예 1에서 제조된 구조식 1의 화합물을 500 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다.

[171] 상기 정공주입층 위에 정공을 수송하는 물질인 하기 화학식의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB)(400 Å)를 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[172]

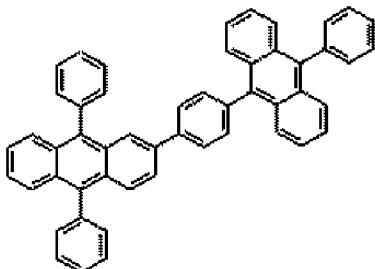
[NPB]



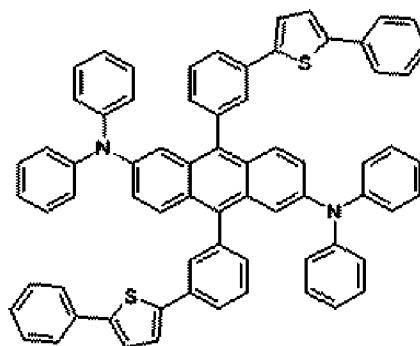
[173] 이어서, 상기 정공수송층 위에 막 두께 300 Å으로 아래와 같은 GH와 GD를 20:1의 중량비로 진공증착하여 발광층을 형성하였다.

[174]

[GH]



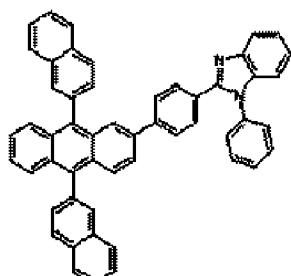
[GD]



[175] 상기 발광층 위에 하기 화학식의 전자수송층 물질을 200 Å의 두께로 증착하여 전자수송층을 형성하였다.

[176]

[전자수송층 물질]



[177] 상기 전자수송층 위에 순차적으로 12 Å 두께의 리튬 플루오라이드(LiF)와 2000 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.

[178] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.3~0.8 Å/sec로 유지하였다. 또한, 음극의 리튬플루오라이드는 0.3 Å/sec, 알루미늄은 1.5~2.5 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다. 증착시 진공도는 $1\sim3 \times 10^{-7}$ 로 유지하였다.

[179] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm²에서 3.6 V의 전계를 보였으며, 31 cd/A의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 및 수송층이 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[180] <실험 예 2>

[181] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 2에서 제조한 구조식 2의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

[182] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.6 V 의 전계를 보였으며, 32 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[183] <실험 예 3>

[184] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 3에서 제조한 구조식 3의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

[185] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.7 V 의 전계를 보였으며, 31 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[186] <실험 예 4>

[187] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 4에서 제조한 구조식 4의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

[188] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.7 V 의 전계를 보였으며, 30 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[189] <실험 예 5>

[190] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 5에서 제조한 구조식 5의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

[191] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.8 V 의 전계를 보였으며, 30 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[192] <실험 예 6>

[193] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 6에서 제조한 구조식 7의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

[194] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.7 V 의 전계를 보였으며, 31 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동

전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[195] <실험 예 7>

[196] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 7에서 제조한 구조식 17의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

[197] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.8 V 의 전계를 보였으며, 31 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

[198] <실험 예 8>

[199] 정공주입 및 수송층 재료로서 실시예 8에서 제조한 구조식 18의 화합물을 이용한 것을 제외하고는 실험 예 1과 동일하게 실시하여 유기발광소자를 제작하였다.

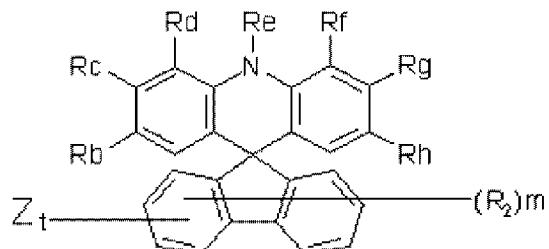
[200] 제조된 소자는 순방향 전류밀도 10 mA/cm^2 에서 3.8 V 의 전계를 보였으며, 32 cd/A 의 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 정공주입 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 화합물:

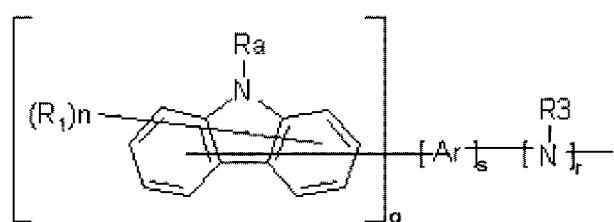
[화학식 1]



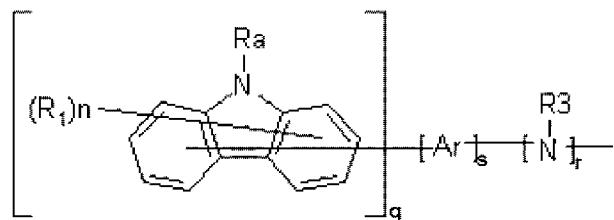
상기 화학식 1에 있어서,

t는 1 또는 2이고, Z는 하기 화학식 2a 또는 화학식 2b로 표시되며;

[화학식 2a]



[화학식 2b]



n 및 m은 독립적으로 1 내지 7의 정수이고, u는 1 내지 8의 정수이며,

s는 0 내지 10의 정수이고, r은 0, 1 또는 2이며,

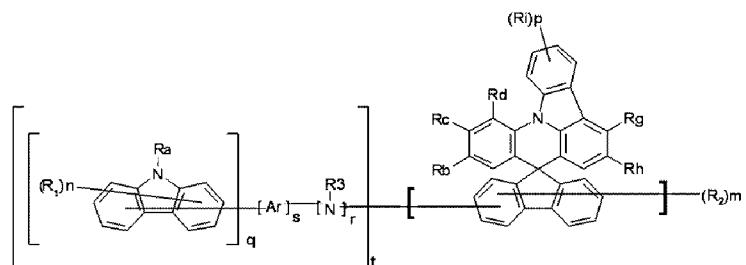
q는 1 내지 3의 정수이고, q가 2 이상인 경우 괄호안의 치환기는 서로 같거나 상이하고,

R¹ 내지 R³은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, n 또는 u가 2 이상인 경우 R¹은 서로 같거나 상이하고, 인접하는 R¹들이 서로 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로 고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있으며, m이 2 이상인 경우 R²는 서로 같거나 상이하고, 인접하는 R²들이 서로 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로 고리를

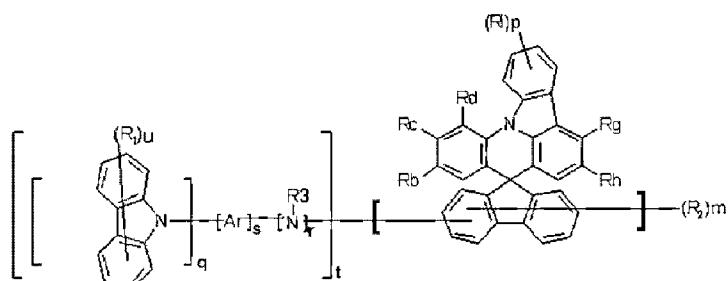
포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있으며,
 Ar은 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 치환 또는 비치환된
 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진
 군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, s가 2 이상인 경우
 Ar은 서로 같거나 상이하고,
 Ra 내지 Rh는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된
 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된
 헤�테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진
 군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, Ra 내지 Rh 중
 인접하는 기들은 서로 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는
 헤테로 고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1는 하기 화학식 3 또는 4로
 표시되는 것인 화합물:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 4 있어서,
 n, m, u, s, r, q, R¹ 내지 R³, Ar, Ra 내지 Rd 및 Rg는 화학식 1에서
 정의한 바와 같고,

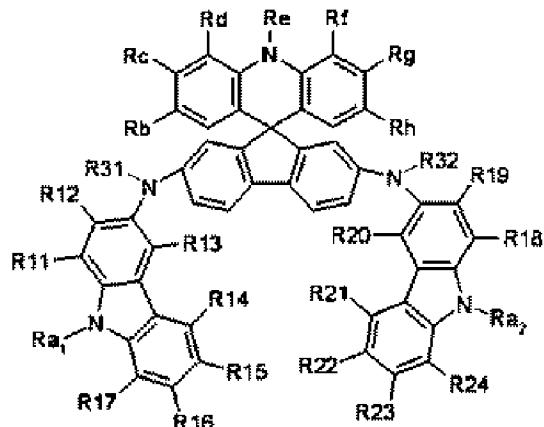
p는 1 내지 4의 정수이고,

Ri는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환
 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리기 및 치환
 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는
 군으로부터 선택되거나, 인접하는 치환기와 연결되어 지방족
 고리, 방향족 고리 또는 헤�테로 고리를 포함하는 단환 또는

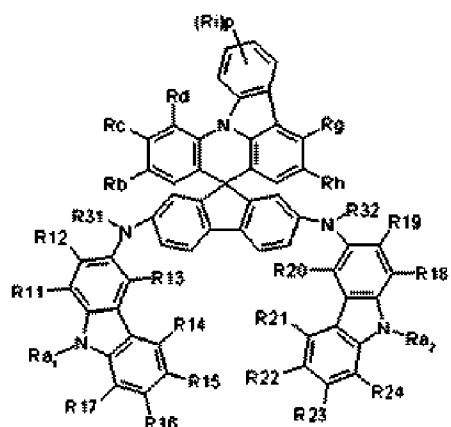
축합환을 형성할 수 있으며, p가 2 이상인 경우 Ri들은 서로 동일하거나 상이하다.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 5 내지 20으로 표시되는 것인 화합물:

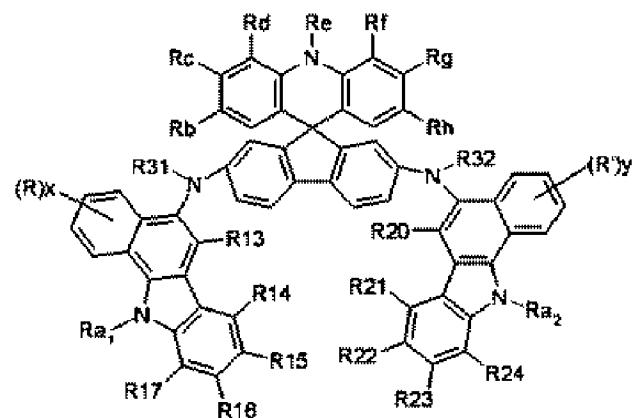
【화학식 5】



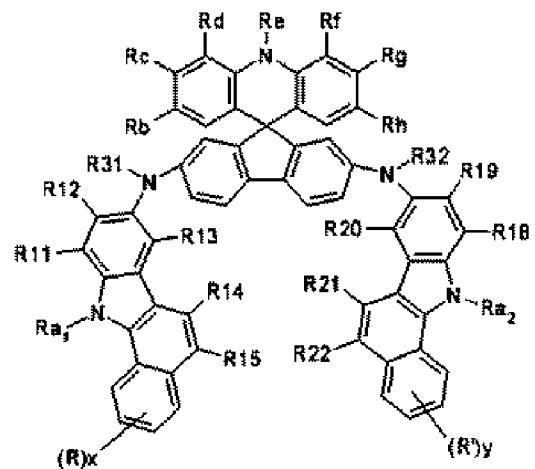
【화학식 6】



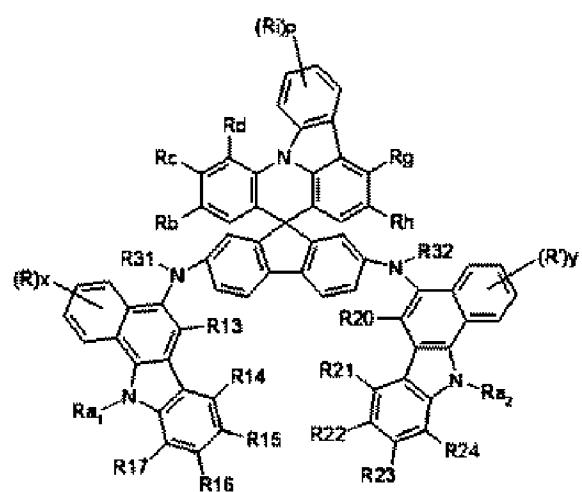
【화학식 7】



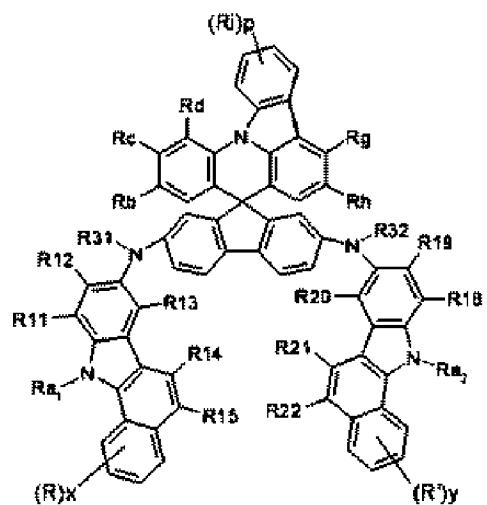
【화학식 8】



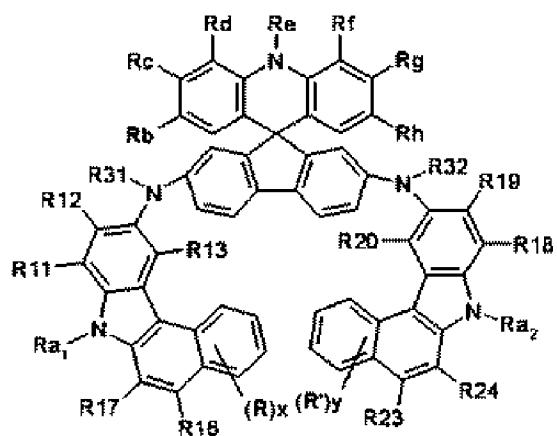
【화학식 9】



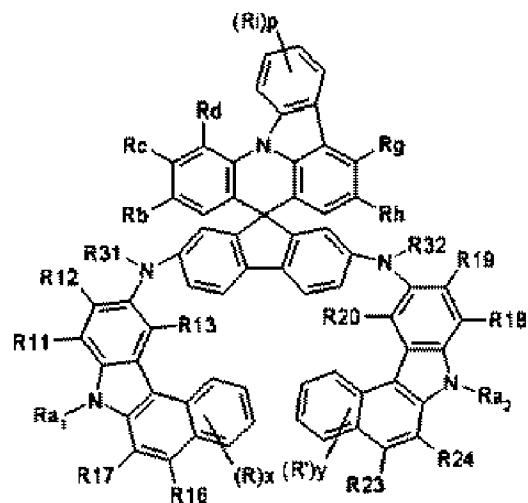
【화학식 10】



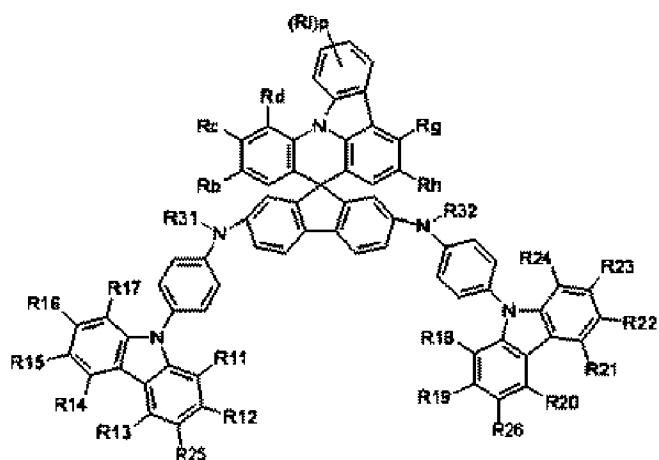
【화학식 11】



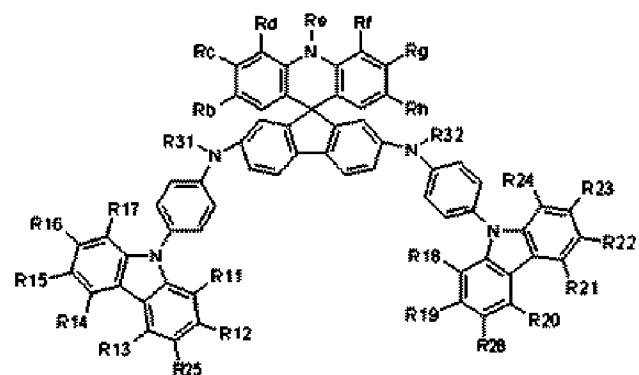
【화학식 12】



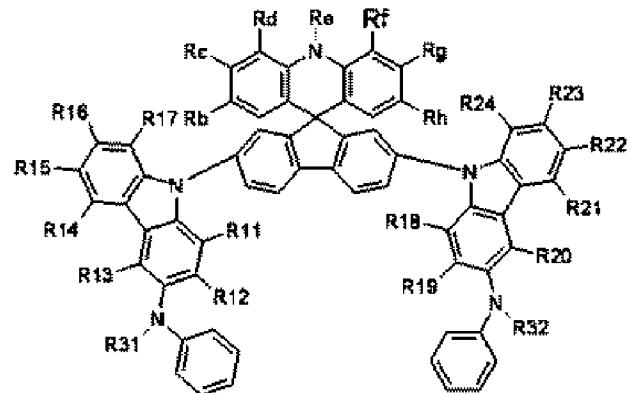
【화학식 13】



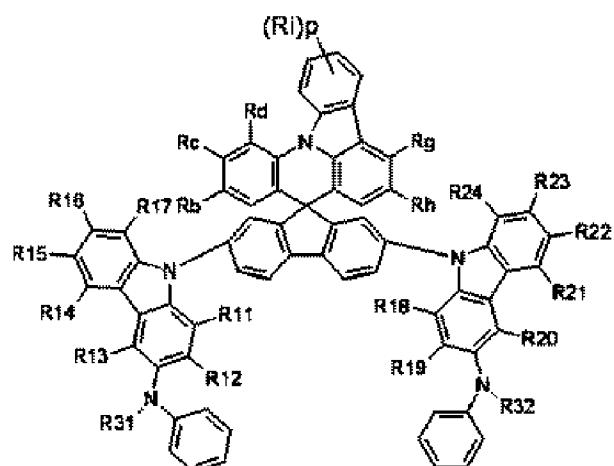
【화학식 14】



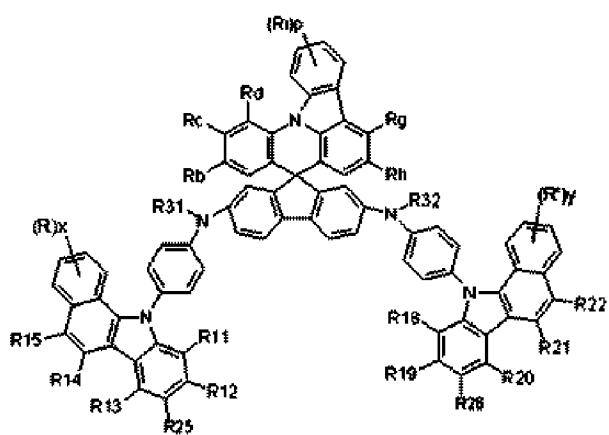
【화학식 15】



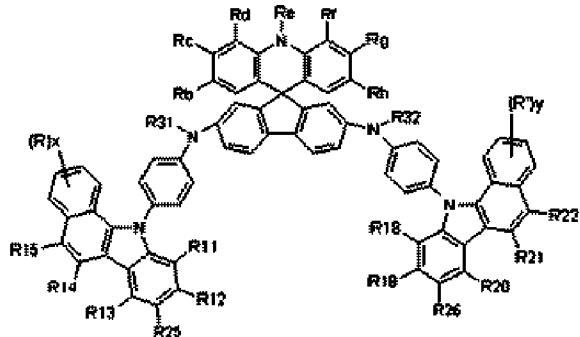
【화학식 16】



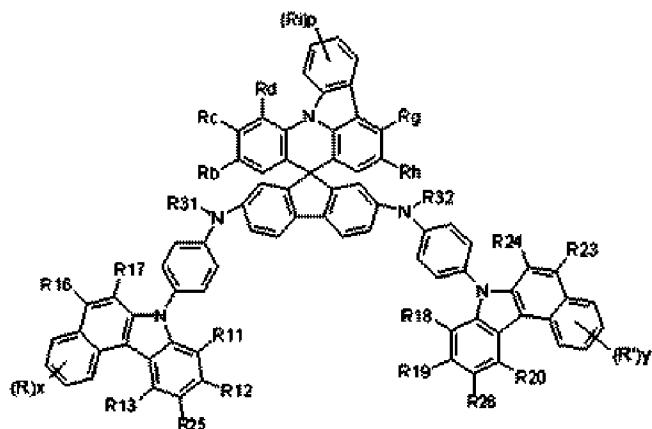
【화학식 17】



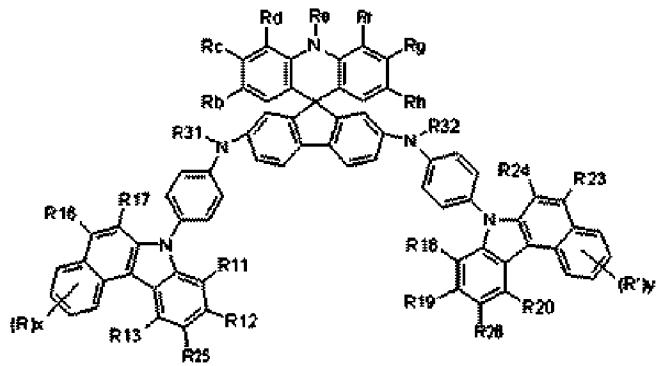
【화학식 18】



【화학식 19】



【화학식 20】



상기 화학식 5 내지 20에 있어서,
 Rb 내지 Rh는 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
 Ri 및 p는 화학식 3 및 4에서 정의한 바와 같으며,
 Ra1, Ra2, R11 내지 R26, R31, R32, R 및 R'는 독립적으로 수소,

중수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로고리기 및 치환 또는 비치환된 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 군으로부터 선택되고, 이들은 인접하는 기와 연결되어 지방족 고리, 방향족 고리 또는 헤테로 고리를 포함하는 단환 또는 축합환을 형성할 수 있으며,

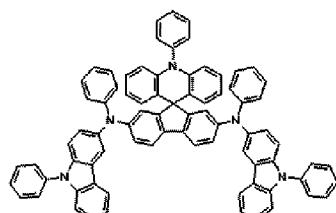
x 및 y 는 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, x 가 2 이상인 경우 R 들은 서로 같거나 상이하고 y 가 2 이상인 경우 R' 들은 서로 같거나 상이하다.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 화학식 1에 있어서, R_3 , R_a 및 R_d 는 아릴기이고, t 는 2이며, R_b 내지 R_c , R_e 내지 R_g , R_1 및 R_2 는 수소인 것인 화합물.

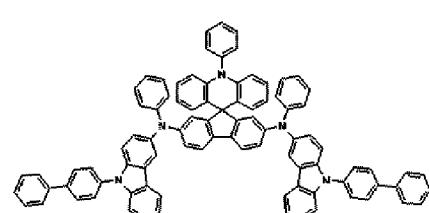
[청구항 5] 청구항 2에 있어서, 화학식 3 또는 4에 있어서, 중 R_3 및 R_a 는 아릴기이고, t 는 2이며, R_b 내지 R_c , R_g 내지 R_i , R_1 및 R_2 는 수소인 것인 화합물.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1는 하기 구조식으로 표시되는 것인 화합물:

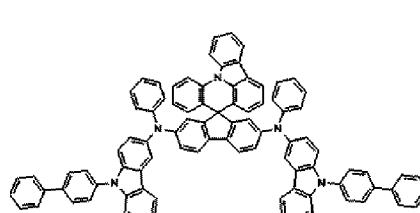
[구조식 1]



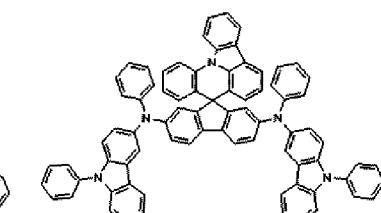
[구조식 2]



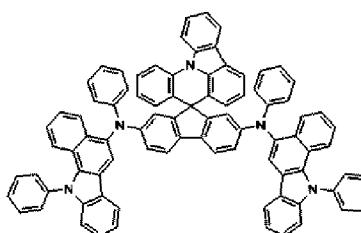
[구조식 3]



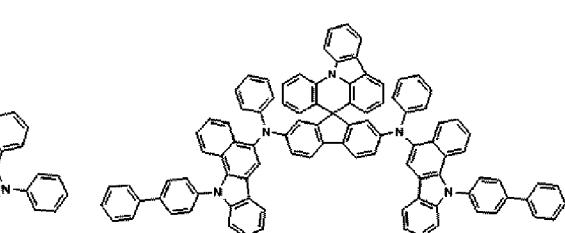
[구조식 4]



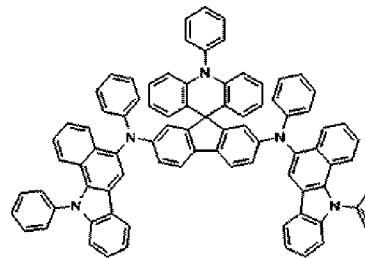
[구조식 5]



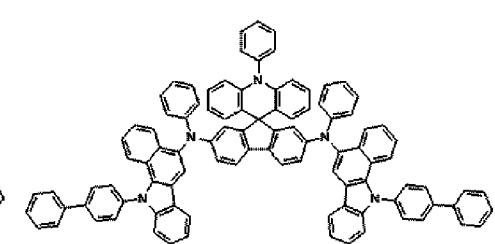
[구조식 6]



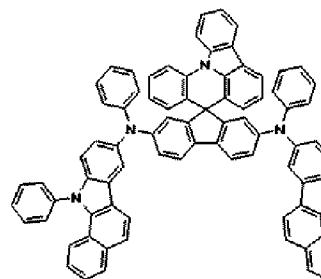
[구조식 7]



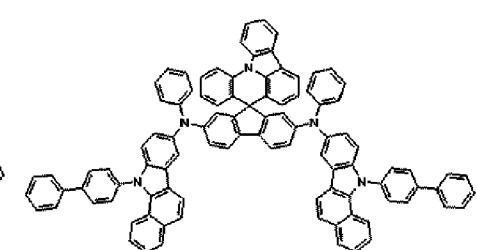
[구조식 8]



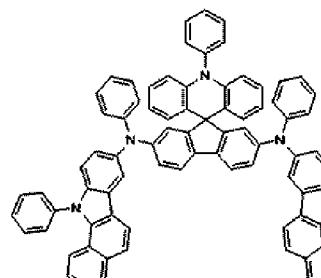
[구조식 9]



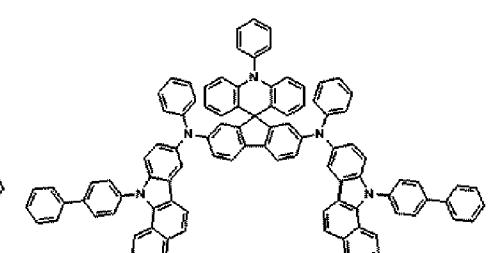
[구조식 10]



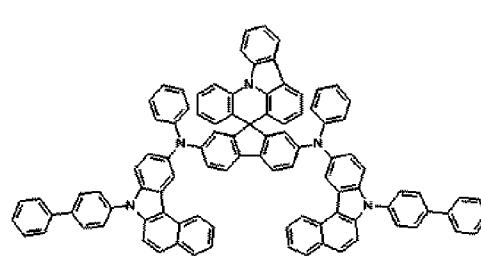
[구조식 11]



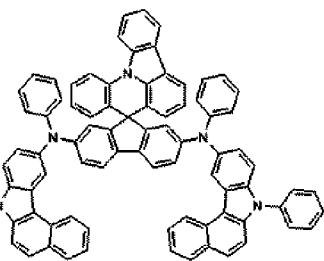
[구조식 12]



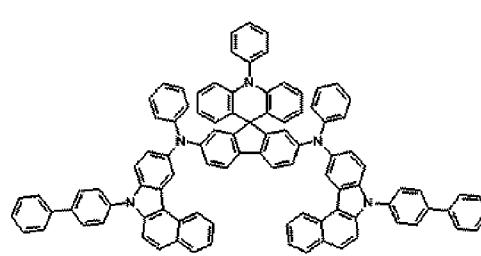
[구조식 13]



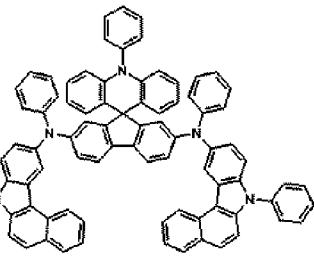
[구조식 14]



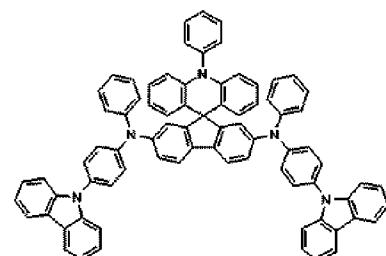
[구조식 15]



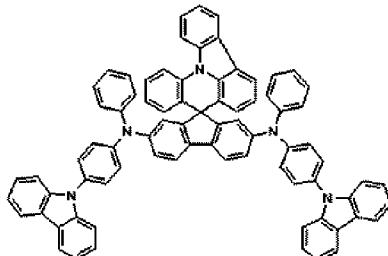
[구조식 16]



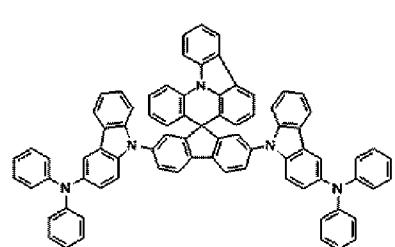
[구조식 17]



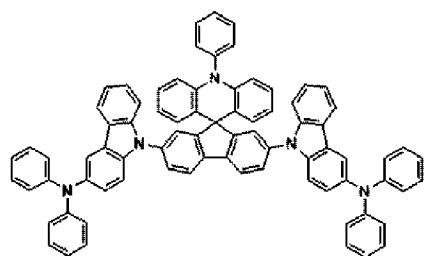
[구조식 18]



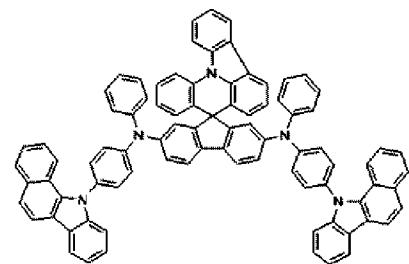
[구조식 19]



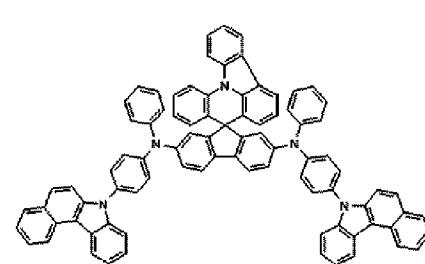
[구조식 21]



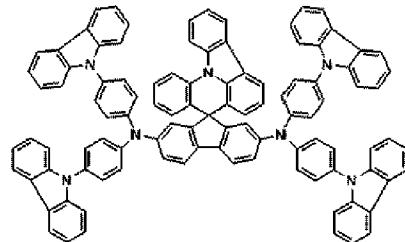
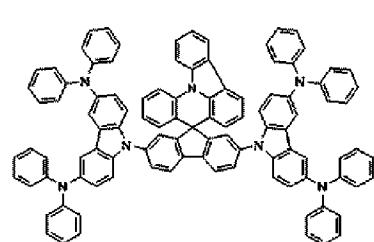
[구조식 22]



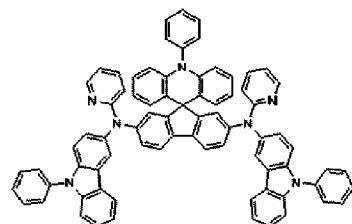
[구조식 23]



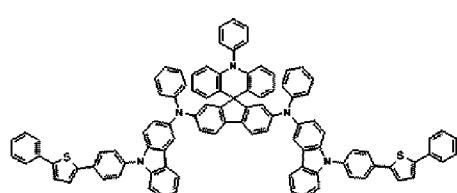
[구조식 24]



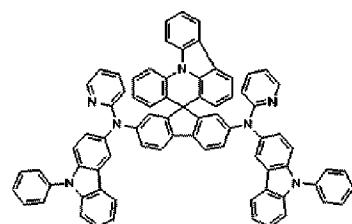
[구조식 25]



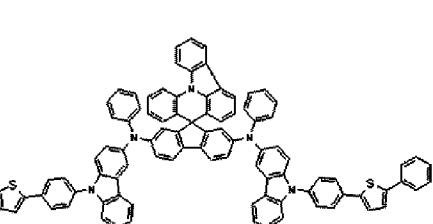
[구조식 26]



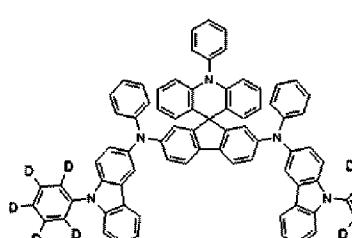
[구조식 27]



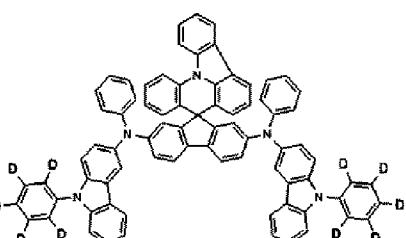
[구조식 28]



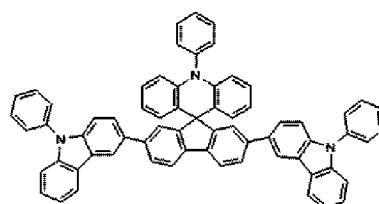
[구조식 29]



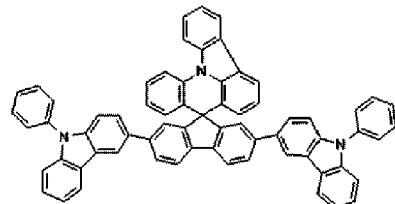
[구조식 30]



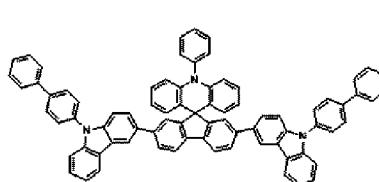
[구조식 31]



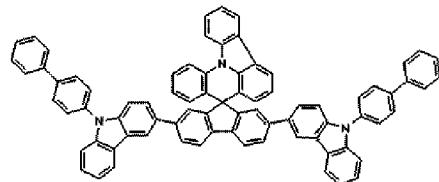
[구조식 32]



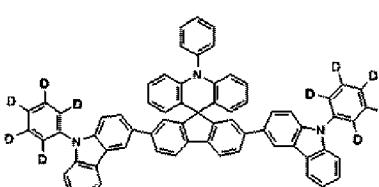
[구조식 33]



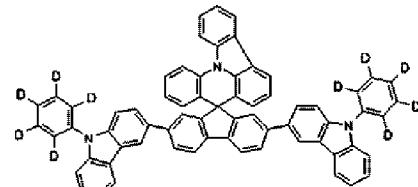
[구조식 34]



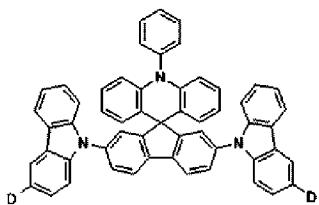
[구조식 35]



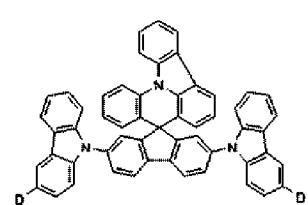
[구조식 36]



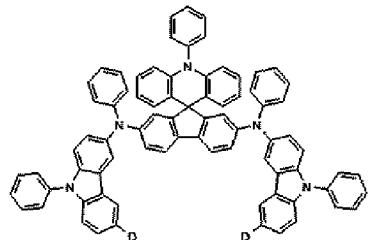
[구조식 37]



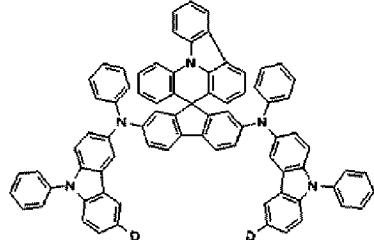
[구조식 38]



[구조식 39]



[구조식 40]



[청구항 7]

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항의 화학식

1의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자.

- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 정공주입층, 정공수송층, 정공주입 및 수송층 또는 정공추출층을 포함하는 것인 유기전자소자.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 정공주입층을 포함하는 것인 유기전자소자.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서, 상기 유기전자소자는 이미다졸기, 옥사졸기, 티아졸기, 쿼놀린 및 폐난쓰롤린기로부터 선택되는 작용기를 갖는 화합물을 포함하는 전자수송층을 포함하는 것인 유기전자소자.
- [청구항 11] 청구항 7에 있어서, 상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼 및 유기 트랜지스터로 이루어진 군에서 선택되는 것인 유기전자소자.