



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월10일  
(11) 등록번호 10-1181261  
(24) 등록일자 2012년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0037073  
(22) 출원일자 2010년04월21일  
심사청구일자 2010년04월21일  
(65) 공개번호 10-2011-0117548  
(43) 공개일자 2011년10월27일  
(56) 선행기술조사문헌  
W02009110360 A1  
KR1020060009349 A  
JP2008266425 A  
US20090167162 A1

(73) 특허권자  
덕산하이메탈(주)  
울산광역시 북구 무룡1로 66 (연암동)  
(72) 발명자  
주진욱  
경기도 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 프  
린스타운 204호 (백현동)  
김동하  
경기도 성남시 분당구 장안로51번길 11, 108동  
1102호 (분당동, 건영아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
송해모, 김은구

전체 청구항 수 : 총 17 항

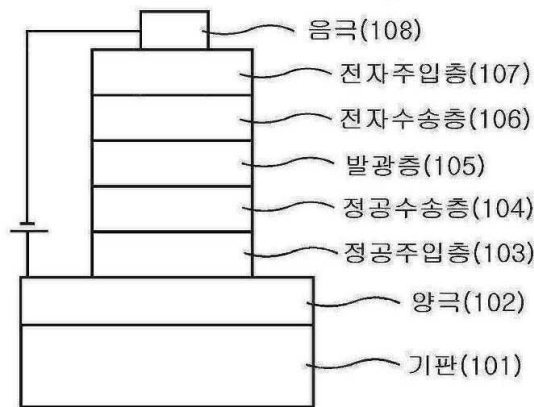
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말

(57) 요약

본 발명은 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**최대혁**

경기도 수원시 영통구 매영로 132, 신원천주공아  
파트 1단지 102동 1501호 (매탄동)

**박정환**

서울특별시 송파구 송파대로28길 27, 성원상떼빌  
101동 703호 (가락동)

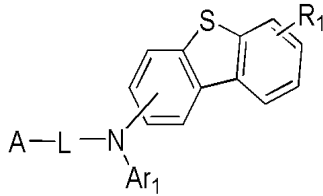
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

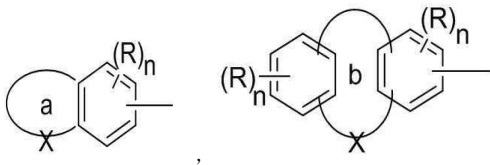
하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식에서,

(1) A는 하기 화학식 중 하나이며,



여기서, a와 b는 X를 포함하는 환상구조이며,

상기 X는 C, O, N, Si 중 적어도 하나를 포함하고,

상기 R은 수소원자, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로겐원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이며, 상기 R은 인접한 기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

상기 n은 1 내지 3의 정수이며,

(2) L은 단일결합을 의미하거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 헥테로 아릴렌기; 또는 2개의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;이며,

(3) Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헥테로환기이며,

(4) R<sub>1</sub>은 수소원자; 할로겐원자; 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;

수소, 할로겐기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬아민기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴아민기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬 티오펜기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴 티오펜기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알키닐기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub>의 시클로알킬기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 중수소로 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, C<sub>8</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 헥테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기;

할로겐, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬아민기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴아민기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬티오기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알키닐기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub>의 시클로알킬기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 중수소로 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 헥테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로

치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 **헤테로고리기**; 및

C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 방향족 고리와 C<sub>4</sub> ~ C<sub>60</sub>의 지방족 고리의 **축합 고리기**;로 이루어진 군에서 선택된다.

**청구항 2**

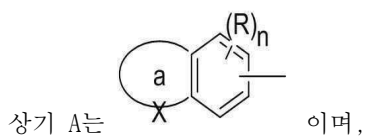
제 1항에 있어서,

상기 X는 C(R')(R''), Si(R')(R''), 또는 NR'이며,

여기서, R', R''는 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 50의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 50의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 50의 알콕시카보닐기, 카복실기, 할로겐원자, 사이아노기, 나이트로기 또는 하이드록실기이며, 상기 R', R'' 각각은 이웃한 기와 서로 결합하여 환상 구조를 형성할 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

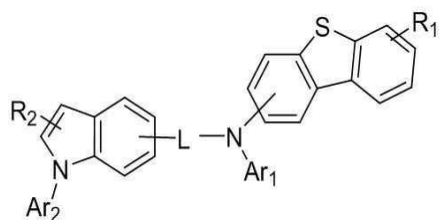
**청구항 3**

제 1항에 있어서,



상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 2]

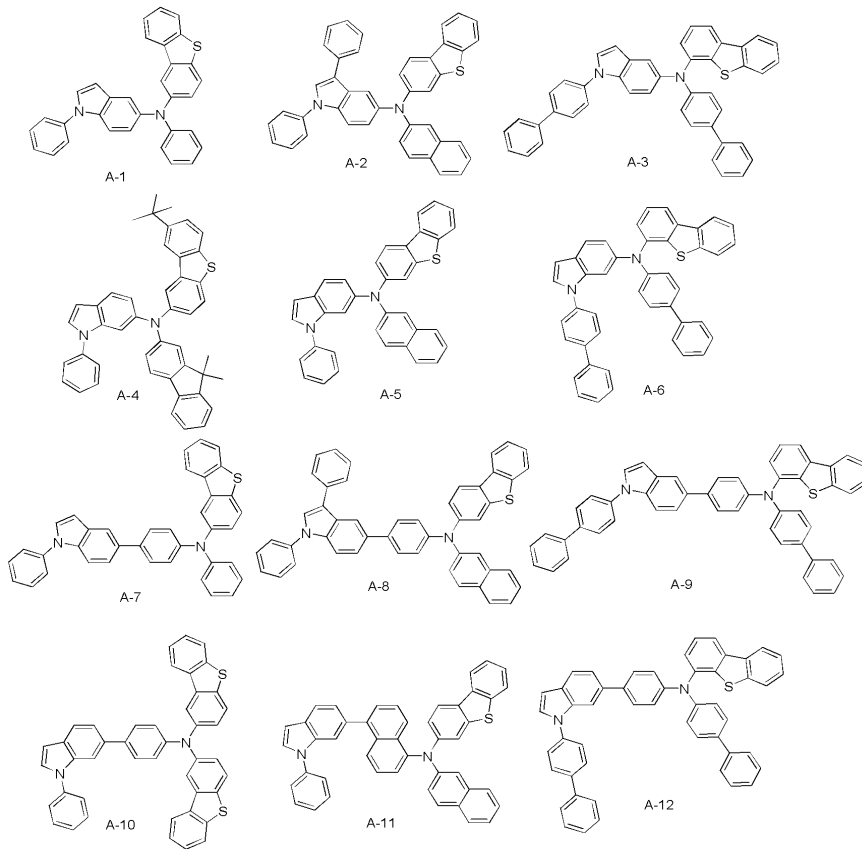


상기 화학식 2에서 Ar<sub>2</sub> 및 R<sub>2</sub> 는 각각 화학식 1의 Ar<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>과 동일하다.

**청구항 4**

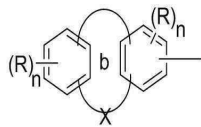
제 3항에 있어서,

하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.



**청구항 5**

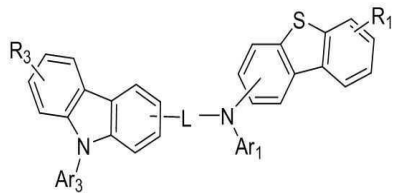
제 1항에 있어서,



상기 A는  $\text{X}$  이며,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[화학식 3]

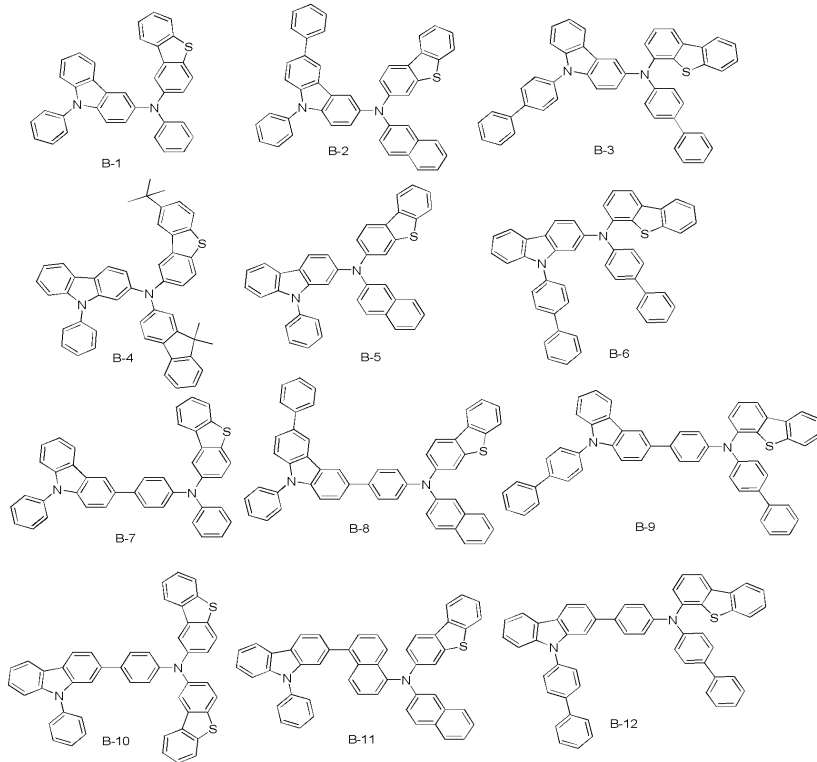


상기 화학식 3에서,  $\text{Ar}_3$  및  $\text{R}_3$ 는 각각 화학식 1의  $\text{Ar}_1$  및  $\text{R}_1$ 과 동일하다.

**청구항 6**

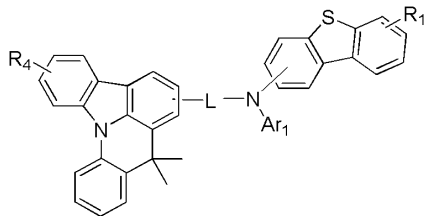
제 5항에 있어서,

상기 화학식 3은 하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.



**청구항 7**

하기 화학식으로 표시되는 화합물.



상기 화학식에서,

- (1) L은 단일결합을 의미하거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴렌기; 또는 2개의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;이며,
- (2) Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기이며,
- (3) R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>는 수소원자; 할로젠원자; 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;

수소, 할로젠, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬아민기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴아민기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬 티오펜기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴 티오펜기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알키닐기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub>의 시클로알킬기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 중수소로 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, C<sub>8</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기;

할로젠, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬아민기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴아민기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬티오기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알키닐기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub>의 시클로알킬기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 중수소로 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된

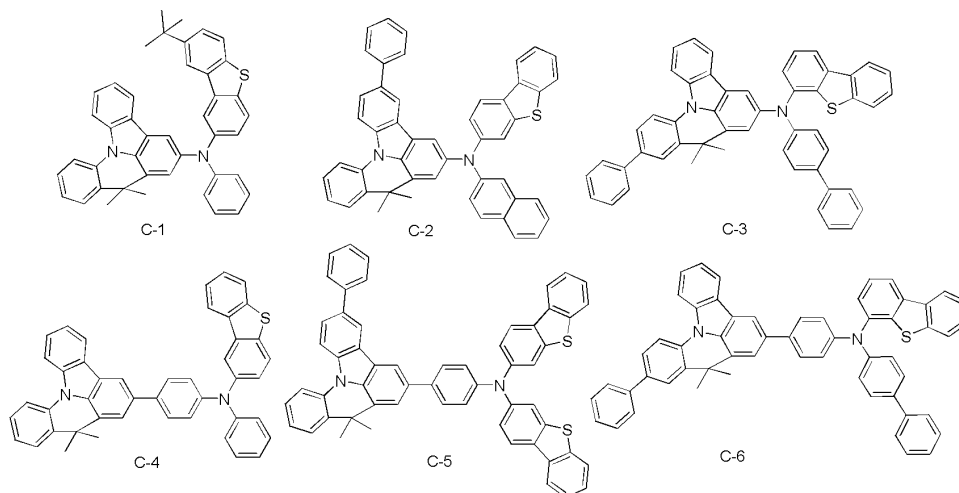
게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 **헤테로고리기**; 및

C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 방향족 고리와 C<sub>4</sub> ~ C<sub>60</sub>의 지방족 고리의 **축합 고리기**;로 이루어진 군에서 선택된다.

**청구항 8**

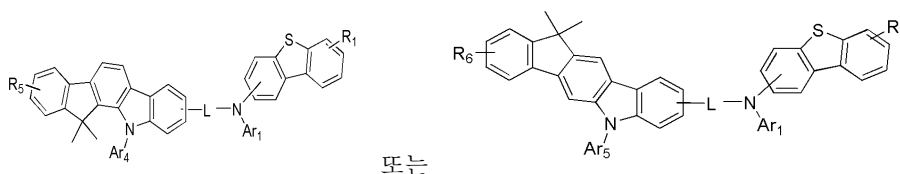
제 7항에 있어서,

하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.



**청구항 9**

하기 화학식으로 표시되는 화합물.



상기 화학식에서,

- (1) L은 단일결합을 의미하거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴렌기; 또는 2개의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;이며,
- (2) Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>4</sub>, Ar<sub>5</sub>는 치환 또는 비치환된 핵탄수소 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기이며,
- (4) R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>는 수소원자; 할로겐원자; 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기;

수소, 할로겐기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬아민기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴아민기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬 티오펜기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴 티오펜기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알키닐기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub>의 시클로알킬기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 중수소로 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, C<sub>8</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 **아릴기**;

할로젠, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알콕시기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬아민기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴아민기, C<sub>1</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알킬티오기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> ~ C<sub>60</sub>의 알키닐기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>60</sub>의 시클로알킬기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 중수소로 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 아릴기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된

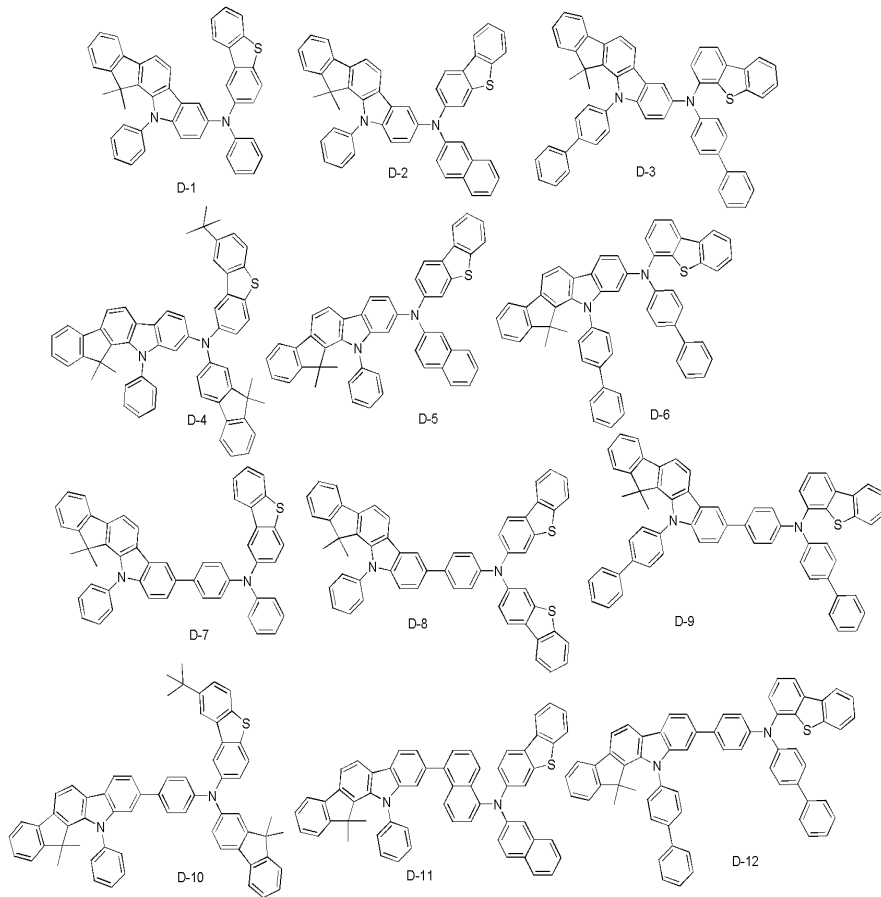
게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>60</sub>의 **헤테로고리기**; 및

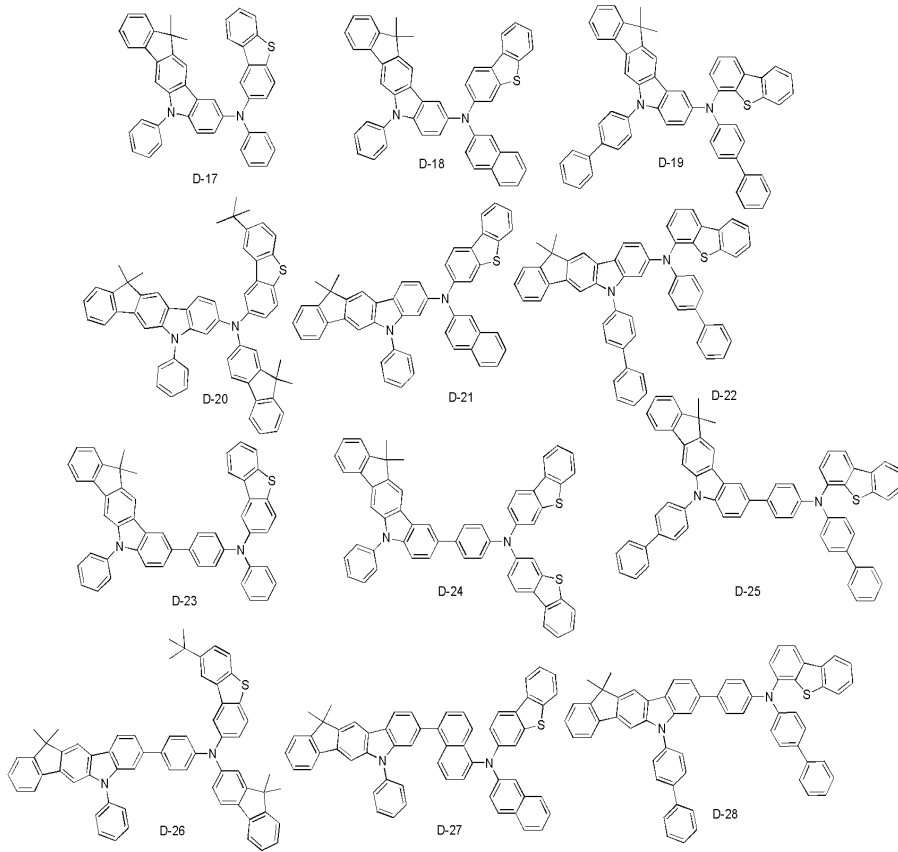
C<sub>6</sub> ~ C<sub>60</sub>의 방향족 고리와 C<sub>4</sub> ~ C<sub>60</sub>의 지방족 고리의 **축합 고리기**;로 이루어진 군에서 선택된다.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물.





**청구항 11**

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전기소자.

**청구항 12**

제 11항에 있어서,

상기 화합물을 용액 공정(soluble process)에 의해 상기 유기물층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

**청구항 13**

제 11항에 있어서,

제1 전극, 상기 1층 이상의 유기물층 및 제2 전극이 순차적으로 적층된 유기전계발광소자인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

**청구항 14**

제 11항에 있어서,

상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

**청구항 15**

제 11항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층을 포함하며,

상기 화합물은 상기 발광층의 호스트 또는 도판트 물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

**청구항 16**

제 11항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와;  
상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말.

**청구항 17**

제 16항에 있어서,

상기 유기전기소자는 유기전계발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드림, 유기트랜지스트(유기 TFT) 중 하나인 것을 특징으로 하는 단말.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말에 관한 것이다.

**배경기술**

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

[0003] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 그리고, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0004] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트 보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0005] 전술한 유기전기소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기전기소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

**발명의 내용**

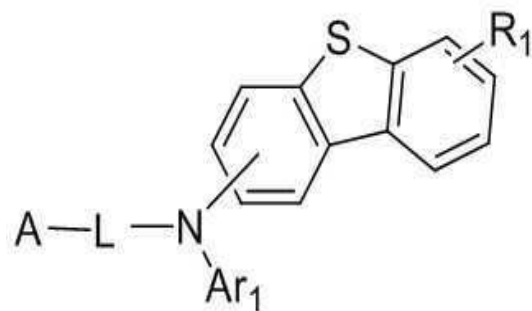
**해결하려는 과제**

[0006] 상술한 배경기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 실시예는, 신규한 구조를 갖는 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물을 밝혀내었으며, 또한 이 화합물을 유기전기소자에 적용시 소자의 발광효율, 안정성 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다는 사실을 밝혀내었다.

[0007] 이에 본 발명은 신규한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 단말을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식의 화합물을 제공한다.



[0009] 본 발명은 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물로서 유기 전자 소자에서 정공 주입, 정공수송, 전자 주입, 전자 수송, 발광 물질 및 패시베이션(케핑) 물질로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광물질 및 호스트/도판트에서 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있으며, 정공 주입, 정공수송층으로 사용될 수 있으며, 이를 포함하는 유기 전자 소자의 효율 상승, 구동전압 하강, 수명 상승 및 안정성 상승 효과가 나타나는 사실을 밝혀내었다.

[0011] 따라서, 본 발명은 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 핵심으로 하는 화합물, 이를 이용한 유기 전자 소자 및 이 유기 전자 소자를 포함하는 단말을 제공한다.

**발명의 효과**

[0012] 본 발명은 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물로서 정공주입, 정공수송, 전자주입, 전자수송, 발광물질 및 패시베이션(케핑) 물질로 유용하며, 특히 단독으로 호스트 또는 도판트로 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0013] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전계발광소자의 예를 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 이하, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0015] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0016] 본 발명은 아래와 같이 화학식 1의 화합물을 제공한다.



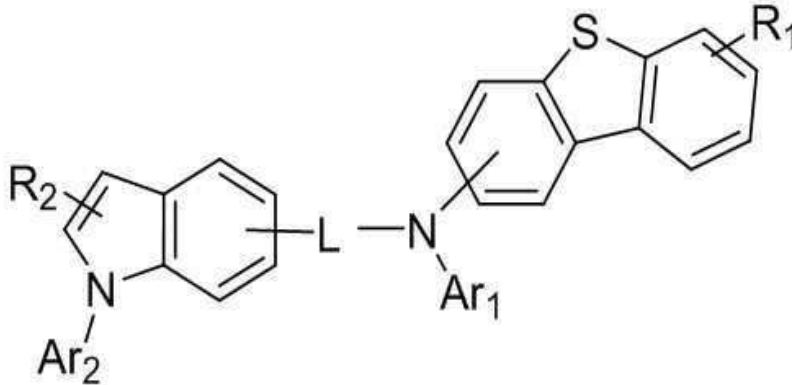
[0022] (3) Ar<sub>1</sub>은 치환 또는 비치환된 핵탄소수 6 내지 40의 방향족 탄화수소기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로환기이다.

[0023] (4) L은 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나, 치환 또는 비치환된 아틸렌기, 치환 또는 비치환된 헤테로 아틸렌기, 2가의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화 수소로부터 선택되는 연결기를 나타낸다.

[0024]

[0025] 다른 측면에서 본 발명은 하기 화학식 3의 화합물을 제공한다. 화학식 3의 화합물은 화학식 1에서 A가 인돌(indole) 유도체일 경우에 해당한다

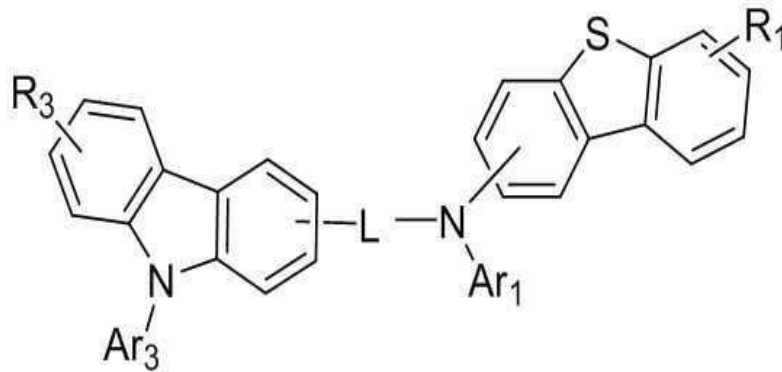
**화학식 3**



[0026]

[0027] 다른 측면에서 본 발명은 하기 화학식 4의 화합물을 제공한다. 화학식 4의 화합물은 화학식 1에서 A가 카바졸(carbazole) 유도체일 경우에 해당한다.

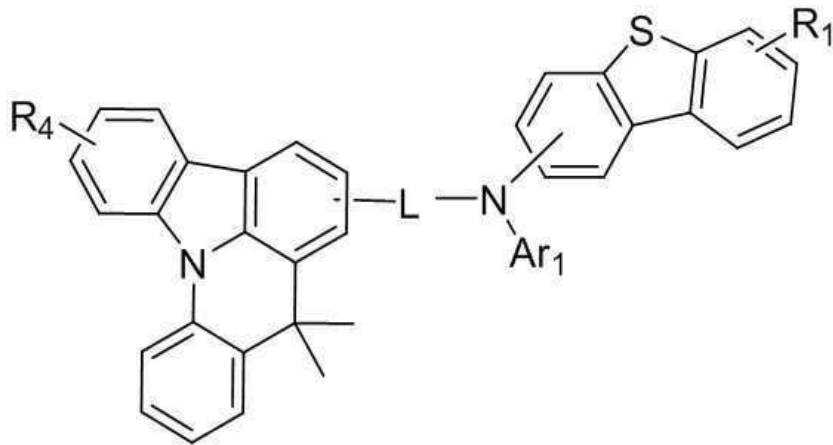
**화학식 4**



[0028]

[0029] 다른 측면에서 본 발명은 하기 화학식 5의 화합물을 제공한다. 화학식 5의 화합물은 화학식 1에서 A가 인돌로 아크리딘(indoloacridine) 유도체일 경우에 해당한다.

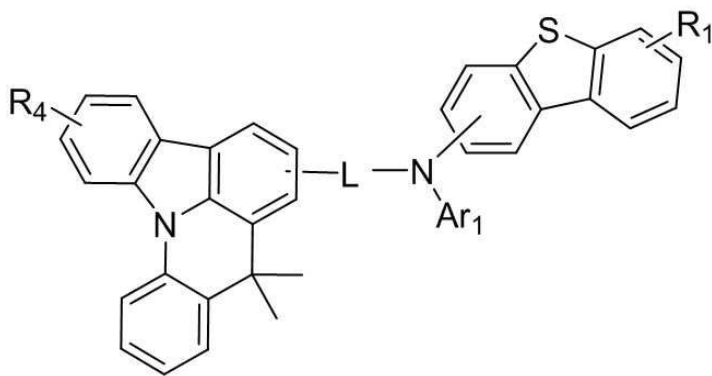
화학식 5



[0030]

[0031] 다른 측면에서 본 발명은 아래와 같이 화학식 6의 화합물을 제공한다. 화학식 6의 화합물은 화학식 1에서 A가 인돌로아크리딘(indoloacridine) 유도체일 경우에 해당한다.

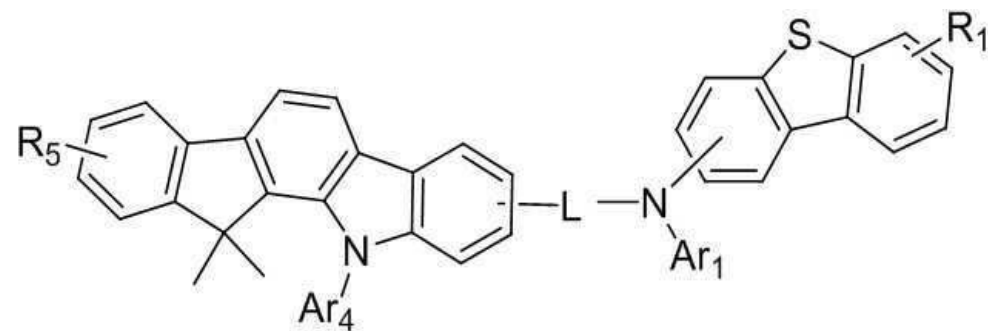
화학식 6



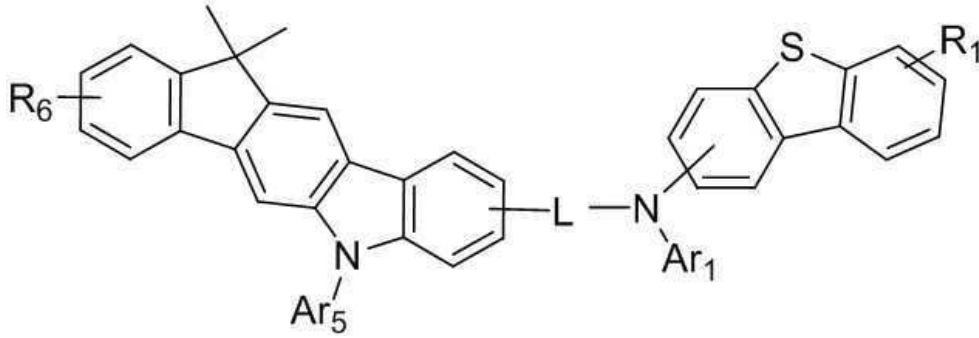
[0032]

[0033] 다른 측면에서 본 발명은 아래와 같이 화학식 7의 화합물을 제공한다. 화학식 7의 화합물은 화학식 1에서 A가 인데노카바졸(indenocarbazole) 유도체일 경우에 해당한다.

화학식 7



[0034]



[0035]

[0036]

(1) 화학식 3 내지 화학식 7에 있어, R1~R6는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 할로젠 기, C1 ~ C60의 알킬기, C1 ~ C60의 알콕시기, C1 ~ C60의 알킬아민기, C6 ~ C60의 아릴아민기, C1~ C60의 알킬 티오펜기, C6 ~ C60의 아릴 티오펜기, C2 ~ C60의 알케닐기, C2 ~ C60의 알키닐기, C3 ~ C60의 시클로알킬기, C6 ~ C60의 아릴기, 중수소로 치환된 C6 ~ C60의 아릴기, C8 ~ C60의 아릴알케닐기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C5 ~ C60의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C6 ~ C60의 아릴기; 할로젠, CN, NO2, C1 ~ C60의 알킬기, C1 ~ C60의 알콕시기, C1 ~C60의 알킬아민기, C6 ~ C60의 아릴아민기, C1 ~ C60의 알킬티오기, C2 ~ C60의 알케닐기, C2 ~C60의 알키닐기, C3 ~ C60의 시클로알킬기, C6 ~ C60의 아릴기, 중수소로 치환된 C6 ~ C60의 아릴기, 치환 또는 비치환된 실란기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 게르마늄기, 및 치환 또는 비치환된 C5 ~ C60의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환 또는 비치환된 C5 ~C60의 헤테로고리기; 또는 C6 ~ C60의 방향족 고리와 C4 ~ C60의 지방족 고리의 축합 고리이고, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 지방족 탄화 수소기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 및 비환된 헤테로 아릴기로부터 선택되는 임의의기이다.

[0037]

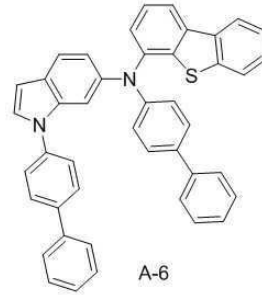
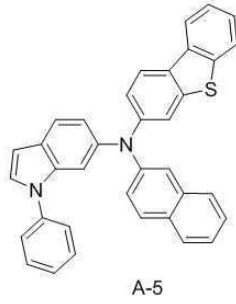
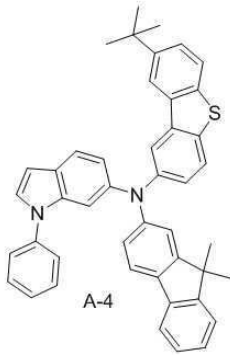
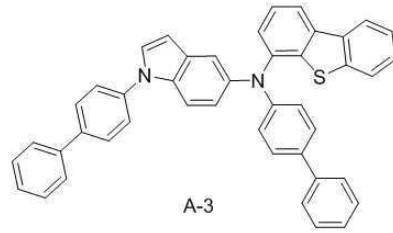
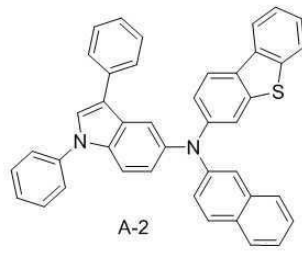
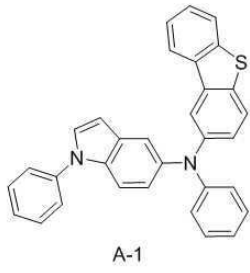
[0038]

(2) 화학식 3 내지 화학식 7에 있어, L은 서로 독립적으로 단일결합을 의미하거나, 치환 또는 비치환된 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴렌기, 2가의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화 수소로부터 선택되는 연결기를 나타낸다.

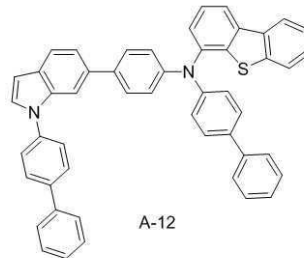
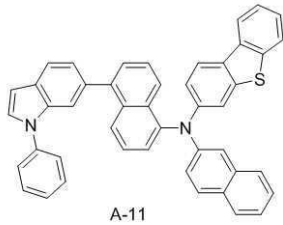
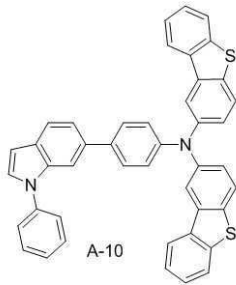
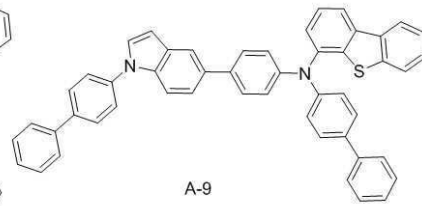
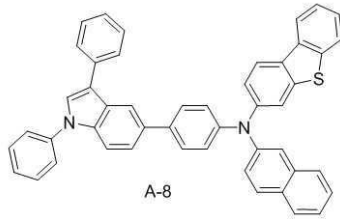
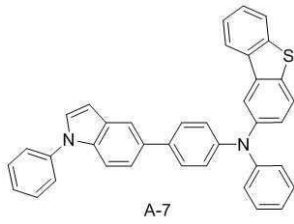
[0039]

본 발명의 일 실시예에 따른 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물인 화학식 1에 속하는 화합물의 구체적 예로서 하기 화학식 2 및 3,4,5,6,7의 화합물들일 수 있으나, 본 발명이 이들에만 한정되는 것은 아니다.

화학식 8

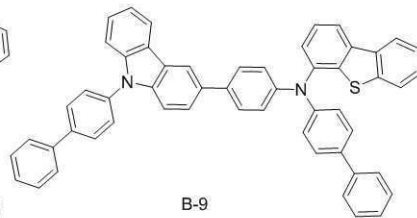
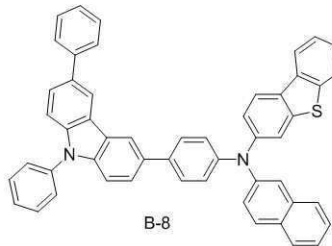
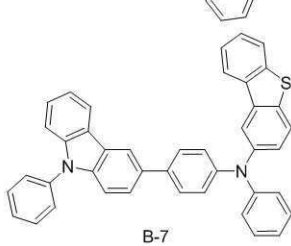
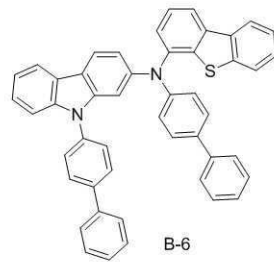
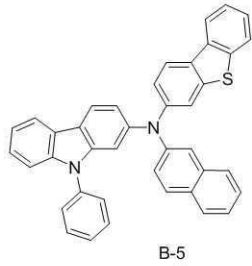
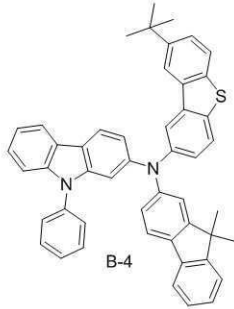
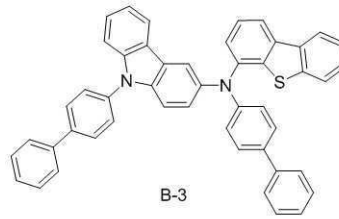
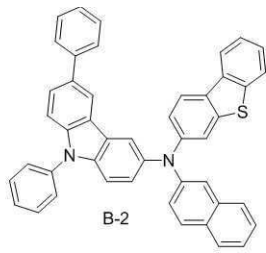
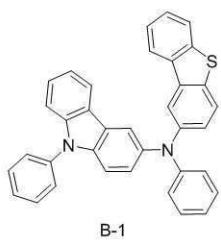


[0040]

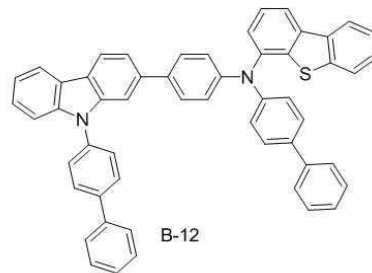
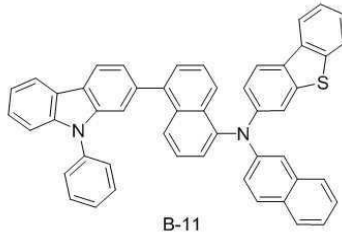
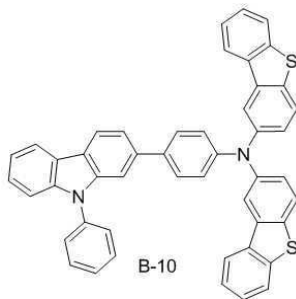


[0041]

화학식 9

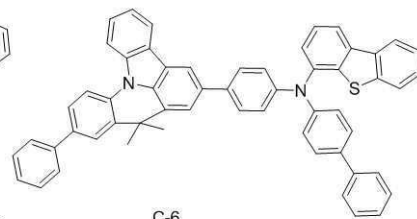
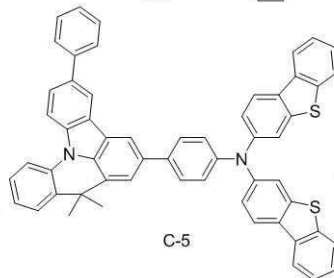
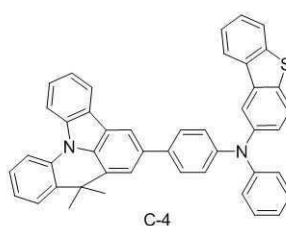
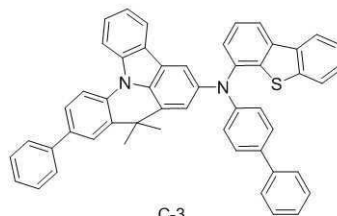
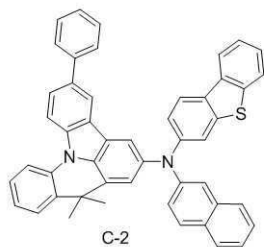
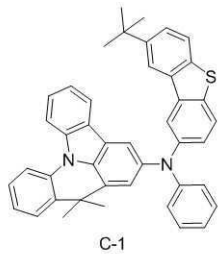


[0042]



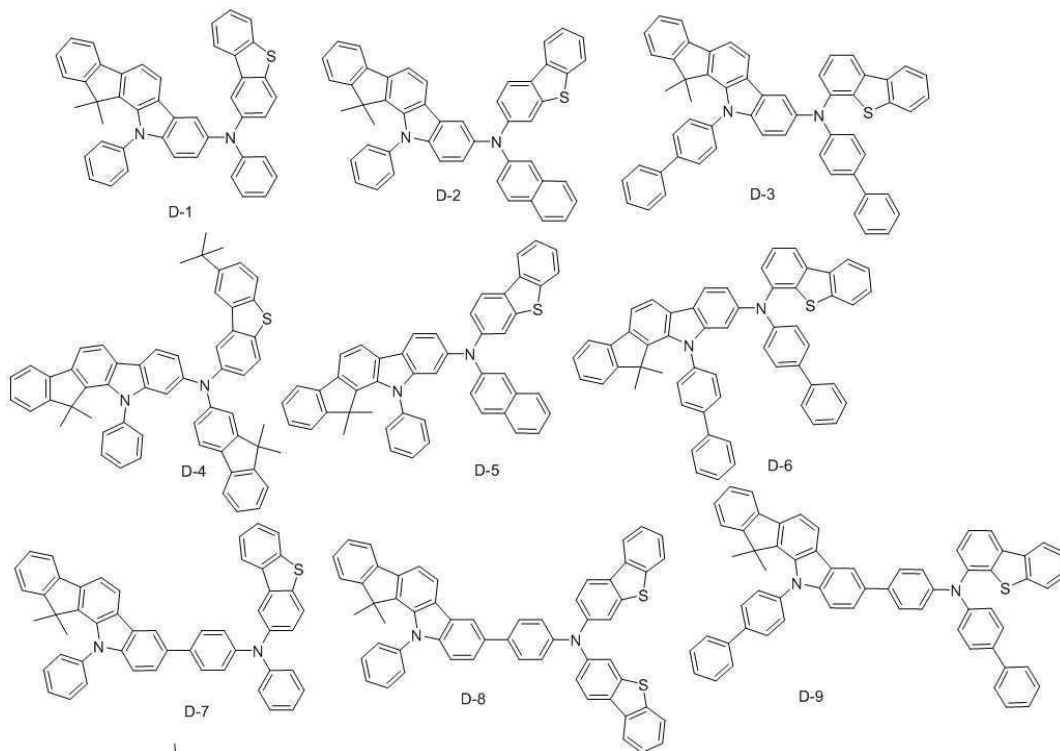
[0043]

화학식 10

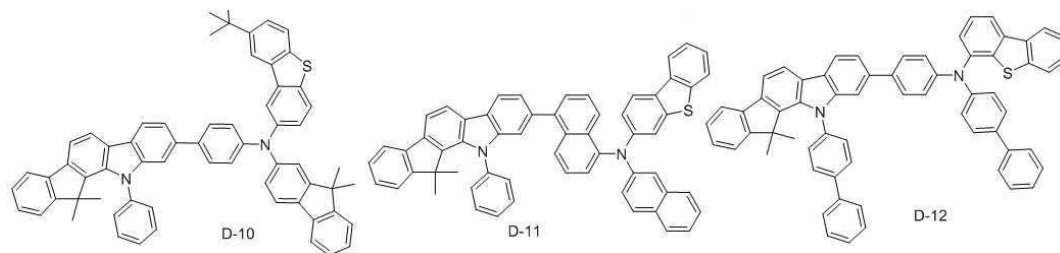


[0044]

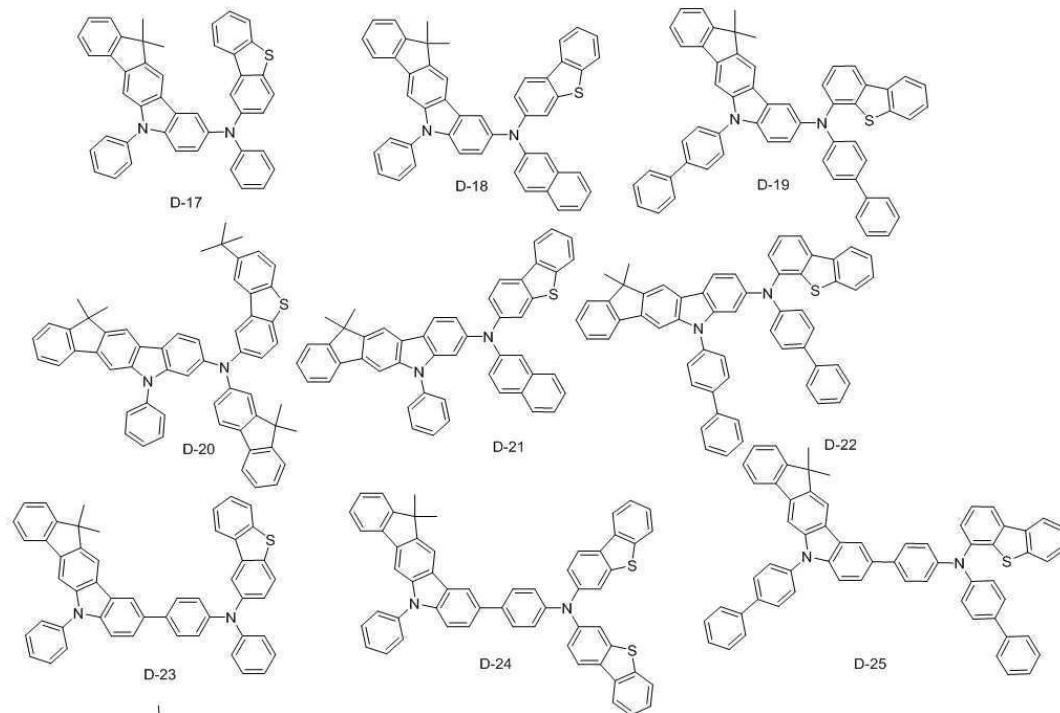
화학식 11



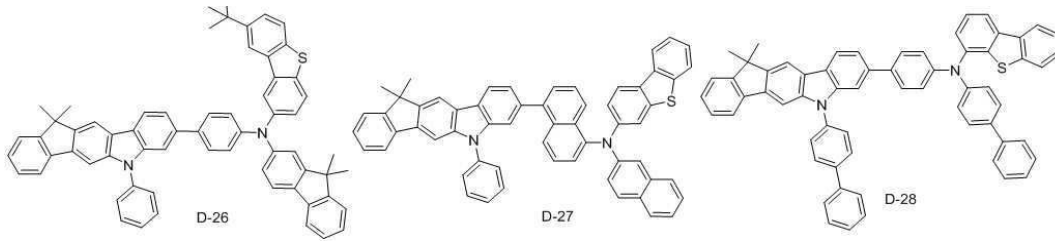
[0045]



[0046]



[0047]



[0048]

[0049]

화학식 1 내지 11을 참조하여 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물들이 유기물층으로 사용되는 다양한 유기전기소자들이 존재한다. 화학식 1 내지 11을 참조하여 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물들이 사용될 수 있는 유기전기소자는 예를 들어, 유기전계발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼, 유기트랜지스트(유기 TFT) 등이 있다.

[0050]

화학식 1 내지 11을 참조하여 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물들이 적용될 수 있는 유기전기소자 중 일례로 유기전계발광소자(OLED)에 대하여 설명하나, 본 발명은 이에 제한되지 않고 다양한 유기전기소자에 위에서 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물이 적용될 수 있다.

[0051]

본 발명의 다른 실시예는 제1 전극, 제2 전극 및 이들 전극 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1 내지 11의 화합물들을 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

[0052]

도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전계발광소자의 예를 도시한 것이다.

[0053]

본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층 중 1층 이상을 상기 화학식 1 내지 10의 화합물들을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 통상의 제조 방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다.

[0054]

본 발명에 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자의 구조는 도 1 내지 6에 예시되어 있으나, 이들 구조에만 한정된 것은 아니다. 이때, 도 1의 실시예에 있어 도면번호 101은 기관, 102는 양극, 103는 정공주입층(HIL), 104는 정공수송층(HTL), 105는 발광층(EML), 106은 전자주입층(EIL), 107은 전자수송층(ETL), 108은 음극을 나타낸다. 미도시하였지만, 이러한 유기전계발광소자는 정공의 이동을 저지하는 정공저지층(HBL), 전자의 이동을 저지하는 전자저지층(EBL) 및 보호층이 더 위치할 수도 있다. 보호층의 경우 최상위층에서 유기물층을 보호하거나 음극을 보호하도록 형성될 수 있다.

[0055]

이때, 화학식 1 내지 11을 참조하여 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층 중 하나 이상에 포함될 수 있다. 구체적으로, 화학식 1 내지 11을 참조하여 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공저지층, 전자저지층, 보호층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수도 있다. 물론 유기물층 중 한층에만 사용되는 것이 아니라 두층 이상에 사용될 수 있다.

[0056]

특히, 화학식 1 내지 11을 참조하여 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물로서 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자주입 재료, 전자수송 재료, 발광 재료 및 패시베이션(케핑) 재료로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광 재료 및 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있다.

[0057]

예컨대, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기관 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0058]

이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전기소자를 만

들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

[0059] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자는 위에서 설명한 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물을 스핀 코팅(spin coating)이나 잉크젯(ink jet) 공정과 같은 용액 공정(soluble process)에 사용될 수도 있다.

[0060] 기판은 유기전계발광소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.

[0061] 기판 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 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 SnO<sub>2</sub>:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0062] 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.

[0063] 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, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0064] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료가 바람직하다. 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥타트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 될 수 있다.

[0065] 정공수송층 위에는 유기발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질이 바람직하다.

[0066] 이와 같은 조건을 만족하는 물질 또는 화합물로는 녹색의 경우 Alq<sub>3</sub>가, 청색의 경우 Balq(8-hydroxyquinoline beryllium salt), DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) 계열, 스피로(Spiro) 물질, 스피로-DPVBi(Spiro-4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl), LiPBO(2-(2-benzoxazolyl)-phenol lithium salt), 비스(디페닐비닐페닐비닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이미다졸, 티아졸 및 옥사졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위해 페릴렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl]di-2,1-ethenediyl]bis(9-ethyl)-9H-carbazole; DSA(distrylamine)류)를 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJTb([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo(ij)quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 잉크젯프린팅, 롤코팅, 스핀코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에, 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계통의 고분자나 폴리 플로렌(poly 플루오렌(fluorene)) 등의 고분자를 유기발광층에 사용할 수 있

다.

[0067] 유기발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다. 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq<sub>3</sub>를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0068] 전자수송층 위에는 전자주입층이 적층된다. 전자주입층은 BaIq, Alq<sub>3</sub>, Be(bq)<sub>2</sub>, Zn(BTZ)<sub>2</sub>, Zn(phq)<sub>2</sub>, PBD, spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제 화합물, imidazole ring 을 갖는 방향족(aromatic)화합물이나 boron화합물 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있다. 이때, 전자주입층은 100Å 내지 300Å의 두께 범위에서 형성될 수 있다.

[0069] 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용하는 재료는 양극에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속이 보다 바람직하다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0071] 한편 본 발명은, 위에서 설명한 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말을 포함한다. 이 단말은 현재 또는 미래의 유무선 통신단말을 의미한다. 이상에서 기술한 본 발명에 따른 단말은 휴대폰 등의 이동 통신 단말기일 수 있으며, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 단말을 포함한다.

[0072] 실시예

[0073] 이하, 제조예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 제조예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0074] 제조예

[0075] 이하, 화학식 1에 속하는 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물들에 대한 제조예 또는 합성예를 설명한다. 다만, 화학식 1에 속하는 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물들의 수가 많기 때문에 화학식 1에 속하는 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물들 중 하나 또는 둘을 예시적으로 설명한다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자, 즉 당업자라면 하기에서 설명한 제조예들을 통해, 예시하지 않은 본 발명에 속하는 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 가지는 화합물을 제조할 수 있다.

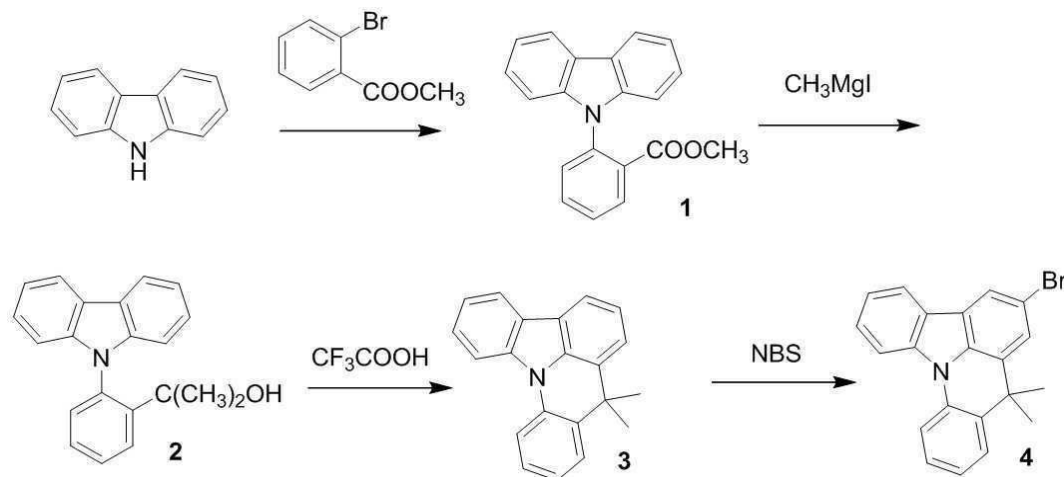
[0076] 합성안

[0077]

[0078] 1. 인돌아크리딘(Indoloacridine) core의 합성방법

[0079] 아래 반응식 1을 참조하여, 다음과 같이 실시할 수 있다.

[0080] [반응식 1]



[0081]

[0082] 반응식 1에 도시된 1의 중간체를 합성하기 위하여 카바졸(Carbazole)과 methyl 2-bromobenzoate, 탄산칼륨 ( $K_2CO_3$ ), 황산나트륨( $Na_2SO_4$ ), 구리(Cu)를 넣고 니트로벤젠(Nitrobenzene)을 넣은 후 190℃에서 24시간 가열 환류한다. 반응 종결 후 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 물로 추출하고, 황산마그네슘( $MgSO_4$ )로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 중간체 1을 63%의 수율로 얻었다.

[0083] 반응식 1에 도시된 2의 중간체를 합성하기 위하여 중간체 1을 벤젠에 녹인 후 에테르에 희석해서 요오드화메틸마그네슘( $CH_3MgI$ )를 0℃에서 천천히 dropping하여 30분간 교반하며 방치한다. 그런 후 2시간 동안 70℃에서 가열 환류한다. 반응 종결 후 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 얼음물로 추출하고,  $MgSO_4$ 로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 중간체 2를 52%의 수율로 얻었다.

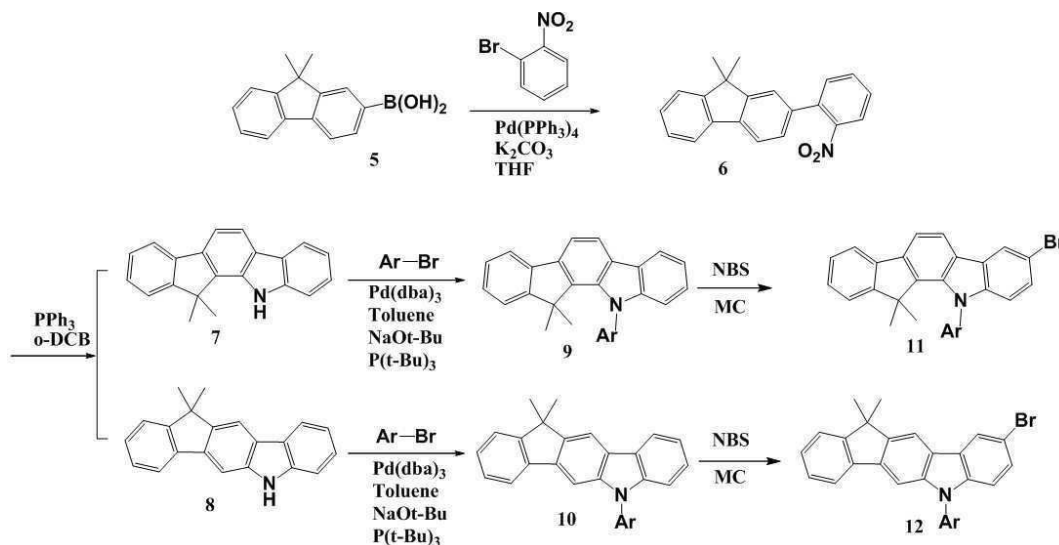
[0084] 반응식 1에 도시된 상기 3의 중간체를 합성하기 위하여 중간체 2를 트리플루오로아세트이트(trifluoroacetate)( $CF_3COOH$ )에 넣고 80℃에서 2시간 가열 환류한다. 반응 종결 후 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 물로 추출하고,  $MgSO_4$ 로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 중간체 3을 59%의 수율로 얻었다.

[0085] 반응식 1에 도시된 상기 4의 중간체를 합성하기 위하여 중간체 3을 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)에 넣고 NBS넣은 후 5시간 상온에서 트리플루오로아세트이트(trifluoroacetate)( $CF_3COOH$ )와 반응한다. 반응 종결 후 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 중탄산나트륨(sodiumbicarbonate)를 녹인 물로 추출하고, 황산마그네슘( $MgSO_4$ )로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 중간체 4를 89%의 수율로 얻었다.

[0086] 2. 인데노카바졸(Indenocarbazole) core의 합성방법

[0087] 아래 반응식 2를 참조하여, 다음과 같이 실시할 수 있다.

[0088] [반응식 2]



[0089]

[0090] 반응식 2에 도시된 상기 5의 중간체를 합성하기 위하여 아르곤 분위기 하에서 1-브로모-2-나이트로벤젠 (12.12 g 60 mmol), 중간체 5 (11.90 g, 50 mmol), 테트라키스 트리페닐 포스핀 팔라듐 (0.5 g, 4.32 mmol)을 테트라히드로 엽산 (tetrahydrofolate)(THF) 500 ml, 물 250 ml에 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 넣고 24시간 가열 환류한다. 수득된 고체를 물 및 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 중간체 6을 78%의 수율로 수득하였다.

[0091]

반응식 2에 도시된 상기 4와 8의 중간체를 합성하기 위하여 올소다이클로로벤젠에 녹인 중간체 6 (1.89 g, 5.98 mmol)과 트리페닐포스핀팔라듐 (3.92g, 14.85 mmol)을 2-neck에 넣고 환류하여 24시간 교반하면 노란색에서 갈색으로 용매색깔이 바뀐다. 그런 후 상온까지 온도를 올려서 농축하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 중간체 7과 8을 각각 45%, 45%의 수율로 수득하였다.

[0092]

Ar이 바이페닐(biphenyl)일 경우, 반응식 2에 도시된 상기 9의 중간체를 합성하기 위하여 250mL 2구 플라스크에 중간체 7, 0.48 g (1.70 mmol), 4-브로모바이페닐 0.40 g (1.70 mmol)를 넣은 다음, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.078 g(0.085 mmol), (t-Bu)<sub>3</sub>P 0.34 g(1.70 mmol), t-BuONa 0.36 g (3.70 mmol), 톨루엔 150mL을 넣은 다음 환류 시키면서 교반한다. 물과 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)를 넣고 추출한 다음, MgSO<sub>4</sub>로 건조하여 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC) / 헥산(3:7)로 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리한 후 헥산으로 재결정하고 필터 하여 중간체 9를 72%의 수율로 수득하였다.

[0093]

Ar이 바이페닐(biphenyl)일 경우, 반응식 2에 도시된 상기 10의 중간체를 합성하기 위하여 중간체 9의 합성방법에서 중간체 7대신 중간체 8을 사용하는 것을 제외하고는 중간체 9의 합성 방법과 동일하게 실시한다. 중간체 10은 수율 65%로 수득하였다.

[0094]

Ar이 바이페닐(biphenyl)일 경우, 반응식 2에 도시된 상기 11의 중간체를 합성하기 위하여 2구 플라스크에 중간체 9 (2g, 4.59 mmol)을 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)에 녹인 후 0°C에서 NBS (0.83 g, 4.59 mmol)을 넣는다. 30분 후 상온으로 올리고, 6시간 교반한다. 반응 종결 후 소듐바이카보네이트를 녹인 수용액과 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)로 추출하고, 다시 물로 몇 차례 추출하여 농축한 후 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>)로 건조하고 필터 한다. 받은 여액을 농축하여 아세톤/헥산 (1 : 3)의 용액으로 씻어준 후 건조하여 중간체 11을 87%의 수율로 얻었다.

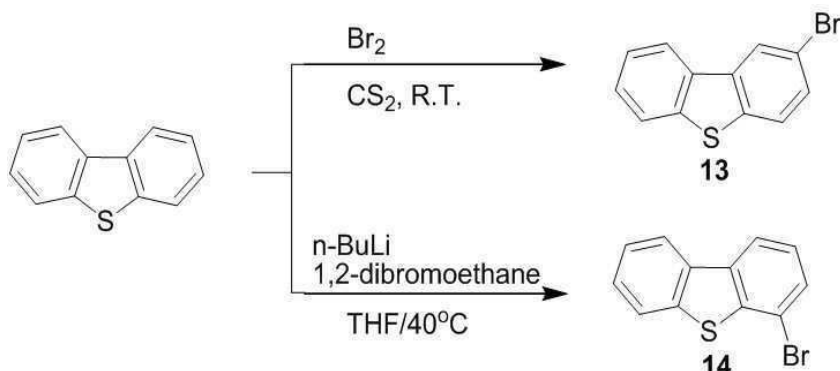
[0095]

Ar이 바이페닐(biphenyl)일 경우, 반응식 2에 도시된 상기 12의 중간체를 합성하기 위하여, 중간체 11의 합성방법에서 중간체 9대신 중간체 10을 사용하는 것을 제외하고는 중간체 9의 합성 방법과 동일하게 실시한다. 중간체 12는 합성 수율 98 %로 수득하였다.

[0096] 3. 다이벤조티오펜(Dibenzothiophene) sub-unit의 합성방법

[0097] 아래 반응식 3를 참조하여, 다음과 같이 실시할 수 있다.

[0098] [반응식 3]



[0099]

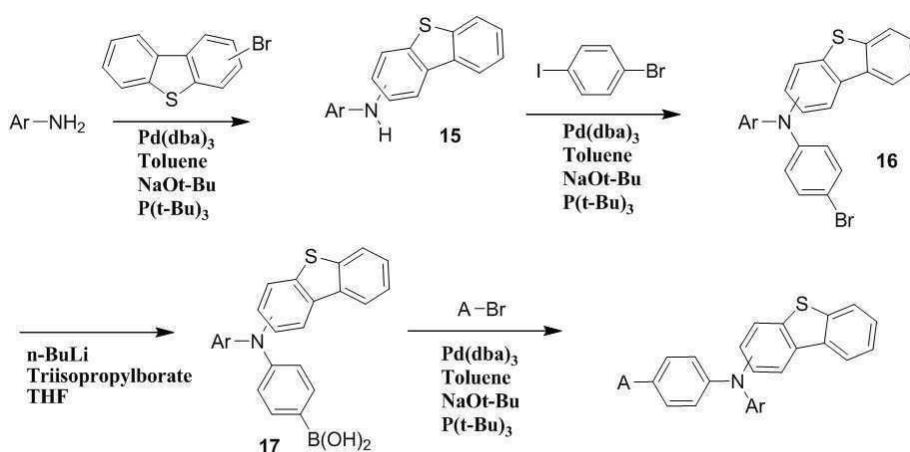
[0100] 반응식 3에 도시된 상기 13의 중간체를 합성하기 위하여 카본 다이설파이드(carbon disulfide)(800 ml)에 다이벤조티오펜(dibenzothiophene)(90g)을 넣어서 용해시킨 다음 dropping funnel을 이용해서 브롬(bromine)(43.56g)을 서서히 적가하여 실온에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응 종결 얻어진 고체를 헥산으로 여러 번 씻어서 흰색 고체인 중간체 13을 50.6%의 수율로 얻었다.

[0101] 반응식 3에 도시된 상기 14의 중간체를 합성하기 위하여 다이벤조티오펜(Dibenzothiophene)을 테트라히드로 엽산 (tetrahydrofolate)(THF)에 넣고 -40°C에서 2.5M의 n-BuLi을 천천히 적하 하여 1시간 가량 교반한다. 그런 후 온도를 0°C로 올리고 6시간 교반하고 다시 -78°C에서 1,2-chlorobenzene을 적하하여 12 시간 동안 상온에서 교반한다. 반응 종결 후 용매를 제거하고 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)에 녹여 물로 추출 한다. 그런 후 용매를 농축하고 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 헥산으로 재결정 하여 흰색 고체인 중간체 14를 95%의 수율로 얻었다.

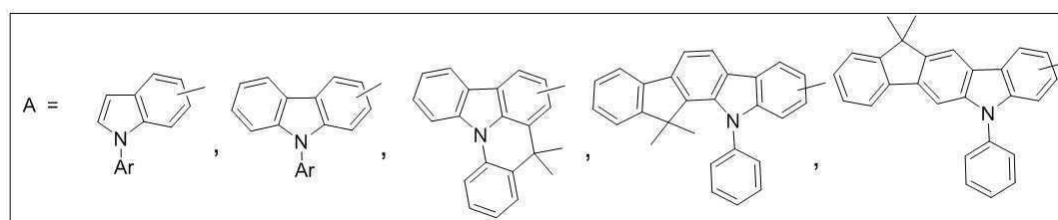
[0102] 4. 중간체 15의 합성방법

[0103] 아래 반응식 4를 참조하여, 다음과 같이 실시할 수 있다.

[0104] [반응식 4]



[0105]



- [0106] 반응식 4에 도시된 15의 중간체를 합성하기 위하여 Dibiphenyl-4-ylamine과 3-bromodibenzothiophene, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, 트리페닐포스핀(triphenylphosphine), Sodium tert-butoxide를 톨루엔 용매에 넣고 130℃에서 24시간 환류 교반한다. 반응 종결 후 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 물로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 중간체 15를 52%의 수율로 얻었다.
- [0107] 5. 중간체 16의 합성방법
- [0108] 반응식 4에 도시된 15의 중간체를 합성하기 위하여 중간체 15와 1-iodo,4-bromobenzene, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, Triphenylphosphine, Sodium tert-butoxide를 톨루엔 용매에 넣고 130℃에서 24시간 환류 교반한다. 반응 종결 후 메틸클로라이드(methyl chloride)(MC)와 물로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리해서 원하는 화합물인 중간체 16을 63%의 수율로 얻었다.
- [0109] 6. 중간체 17의 합성방법
- [0110] 반응식 4에 도시된 15의 중간체를 합성하기 위하여 중간체 16을 THF에 녹인 후 -78℃에서 n-BuLi을 천천히 적하한 후 1시간 가량 교반한다. 그런 후 Triisopropylborate를 -78℃천천히 적하하여 교반한 후 1N 염화수소(HCl)로 산(acid)처리하여 물과 에틸아세테이트(Ethyl Acetate)(EA)로 추출한 다음 황산마그네슘(MgSO<sub>4</sub>)로 건조하여 헥산으로 재결정 하여 중간체 17을 54 % 수율로 얻었다.
- [0111] 7. 화합물 A-7의 합성방법
- [0112] 화학식 7에 도시된 화합물 A-7을 합성하기 위하여 5-bromo-1-phenyl-1H-indole와 4-(dibenzo[b,d]thiophen-2-yl(phenyl)amino)phenylboronic acid, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>을 테트라히드로 엽산 tetrahydrofolate (THF) 500 ml, 물 250 ml에 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 넣고 24시간 가열 환류한다. 수득된 고체를 물 및 메탄올로 세정한 후, 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 분리하여 흰색 고체인 생성물 A-7을 71% 수율로 수득하였다.
- [0113] 8. 화합물 B-7의 합성방법
- [0114] 화학식 8에 도시된 화합물 B-7를 합성하기 위하여 화합물 A-7의 합성법에서 5-bromo-1-phenyl-1H-indole 대신에 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole을 넣는 것을 제외하고는 화합물 A-7의 합성예와 동일하다. 화합물 B-7은 73%의 수율로 수득하였다.
- [0115] 9. 화합물 C-4의 합성방법
- [0116] 화학식 9에 도시된 화합물 C-4를 합성하기 위하여 화합물 A-7의 합성예에서 5-bromo-1-phenyl-1H-indole 대신에 6-bromo-8,8-dimethyl-8H-indolo[3,2,1-de]acridine을 넣는 것을 제외하고는 화합물 A-7의 합성예와 동일 하다. 화합물 C-4는 70%의 수율로 수득하였다.
- [0117] 10. 화합물 D-7의 합성방법
- [0118] 화학식 10에 도시된 화합물 D-7를 합성하기 위하여 화합물 A-7의 합성예에서 5-bromo-1-phenyl-1H-indole 대신에 8-bromo-12,12-dimethyl-11-phenyl-11,12-dihydroindeno[2,1-a]carbazole을 넣는 것을 제외하고는 화합물 A-7의 합성예과 동일 하다. 화합물 D-7은 69%의 수율로 수득하였다.
- [0119] 11. 화합물 D-23의 합성방법

- [0120] 화학식 10을 참조하면, 화합물D-23의 합성예는 다음과 같다.
- [0121] 화합물 A-7의 합성예에서 5-bromo-1-phenyl-1H-indole 대신에 2-bromo-11,11-dimethyl-5-phenyl-5,11-dihydroindeno[1,2-b]carbazole을 넣는 것을 제외하고는 화합물 A-7의 합성예와 동일 하다. 화합물 D-23은 67%의 수율로 수득하였다.
- [0122] 다이벤조사이오펜과 아릴아민 유도체를 핵심으로 하는 다른 화합물들도 예시들은 상기 화합물의 합성법에서 동일한 합성방법으로 합성하되 출발물질 또는 중간체만을 각 화합물에 맞게 대체하여 합성할 수 있다.

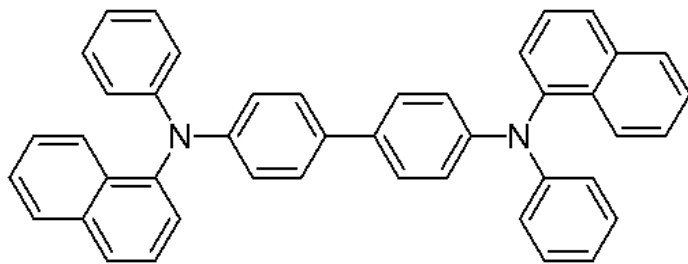
[0123] 유기 EL 소자의 제조 평가

- [0124] 합성을 통해 얻은 여러 화합물을 각각 발광층의 발광 호스트 물질이나 정공 수송층으로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 우선 홀 주입층으로서 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐아미노)-트리페닐아민 (이하 2T-NATA로 약기함)막을 진공증착하여 10 nm 두께로 형성하였다.
- [0125] 이어서, 정공수송 화합물로서 상기 개발한 재료를 30 nm의 두께로 진공증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성한 후, 개발한 물질을 정공 수송층으로 측정할 시에는 이 정공 수송층 상부에 45nm두께의 BD-052X가 7% 도핑된 발광층 (이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 9,10-다이(나프탈렌-2-안트라센(AND))을 사용하였다.
- [0126] 정공 저지층으로 (1,1'-비스페닐)-4-올레이토비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄 (이하 BA1q로 약기함)을 10 nm의 두께로 진공증착하고, 이어서 전자주입층으로 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄 (이하 Alq3로 약칭함)을 40 nm의 두께로 성막하였다. 이 후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm의 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 이 Al/LiF를 음극으로 사용함으로써 유기전계 발광소자를 제조하였다.

[0127] 비교실험예

- [0128] 본 발명의 화합물들을 정공수송층으로 측정 했을 경우, 비교를 위해 본 발명의 화합물 대신에 하기식으로 표시되는 화합물(이하 NPB로 약기함)를 정공수송 물질로 사용하여 실험예와 동일한 구조의 유기전계발광소자를 제작하였다.

**화학식 12**



NPD

- [0129]

표 1

	정공 수송 재료	전압 ( V )	전류밀도 ( mA/cm <sup>2</sup> )	발광효율 ( cd/A )	색도좌표 ( x, y )
실시예 1	화합물 A-7	5.1	12.42	9.2	( 0.15, 0.14 )
실시예 2	화합물 B-7	5.0	12.13	9.2	( 0.15, 0.14 )
실시예 3	화합물 C-4	5.2	12.21	9.0	( 0.15, 0.15 )
실시예 4	화합물 D-7	5.3	12.55	9.4	( 0.15, 0.15 )
실시예 5	화합물 D-23	5.3	12.37	9.5	( 0.15, 0.14 )
비교예 1	NPB	6.0	13.35	7.5	( 0.15, 0.15 )

[0131] 상기 표의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기전계발광소자용 재료를 이용한 유기전계발광소자는 고효율이면서 색순도가 향상된 청색 발광이 얻어지므로 유기전계발광소자의 정공수송재료로 사용되어 낮은 구동전압과 높은 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

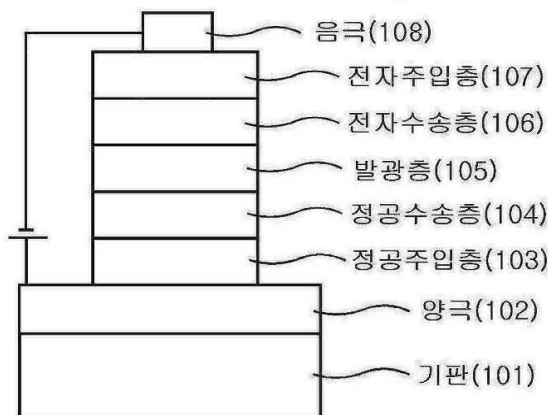
[0132] 본 발명의 화합물들을 유기전계발광소자의 다른 유기물층들, 예를 들어 정공수송층 뿐만 아니라 발광층, 발광 보조층, 전자주입층, 전자수송층, 및 정공주입층에 사용되더라도 동일한 효과를 얻을 수 있는 것은 자명하다.

[0133] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다.

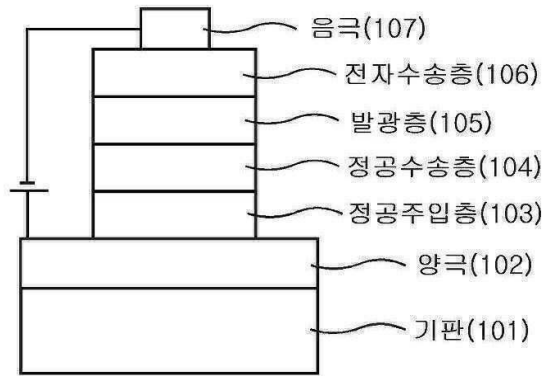
[0134] 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

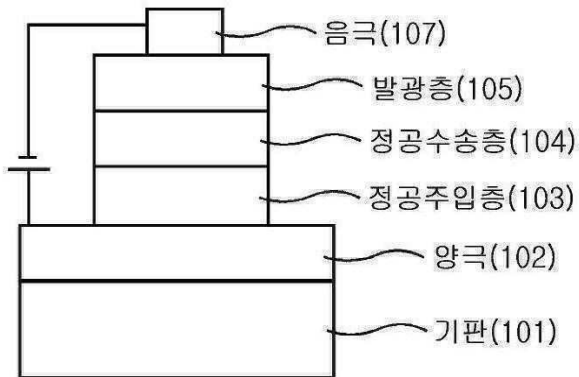
도면1



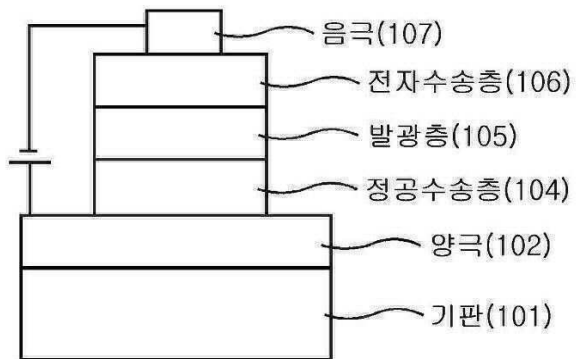
도면2



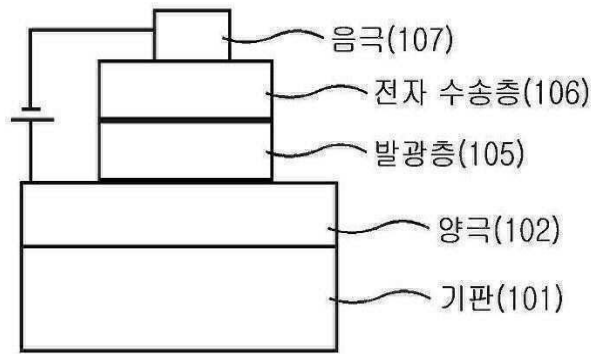
도면3



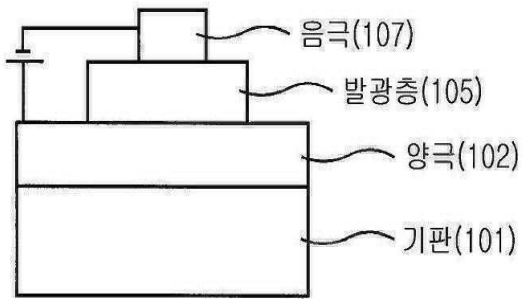
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	具有二苯并噻吩和芳胺衍生物的化合物和使用其的有机电子器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR101181261B1</a>	公开(公告)日	2012-09-10
申请号	KR1020100037073	申请日	2010-04-21
申请(专利权)人(译)	德山高新金属制品有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	德山高新金属制品有限公司		
[标]发明人	JU JIN UK 주진욱 KIM DONG HA 김동하 CHOI DAE HYUK 최대혁 PARK JUNG HWAN 박정환		
发明人	주진욱 김동하 최대혁 박정환		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0074 H01L51/0072 H01L51/0059 H01L51/5012 H01L51/0003 H01L2251/30 Y02E10/549		
代理人(译)	宋. Gimeungu		
其他公开文献	KR1020110117548A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

目的：提供含有二苯并噻吩和芳胺衍生物的化合物，以提高器件在应用于有机电子器件时的发光效率，稳定性和寿命。组成：化合物包括由化学式1表示的衍生物。有机电子器件包括一种或更多有机材料层。有机电子器件是有机电致发光器件，其中第一电极，一个或多个有机层和第二电极依次层叠。有机层一选自空穴注入层，空穴传输层，发光层，电子传输层和电子注入层。COPYRIGHT KIPO 2012

