



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0084393
(43) 공개일자 2017년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) C07D 209/82 (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01L 51/5036 (2013.01)
C07D 209/82 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0003170
(22) 출원일자 2016년01월11일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 쌍골길 21-32

(72) 발명자
이문제
충청남도 천안시 동남구 통정3로 68 112동 104호
(신방동, 필하우스)

권재택
충남 천안시 서북구 성거읍 천흥 3길 19 신비텔
9동 406호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김은구

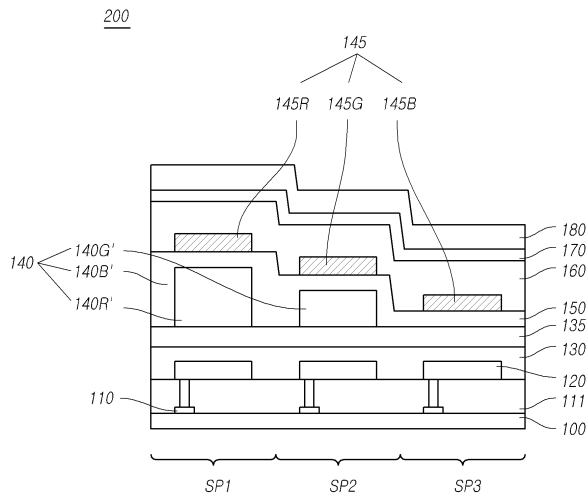
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 유기발광소자, 유기발광 표시장치 및 유기발광소자용 화합물

(57) 요약

본 발명은 유기발광소자 및 이를 포함하는 유기발광 표시장치를 개시한다. 본 발명에 따른 유기발광소자 및 이를 포함하는 유기발광 표시장치는 기관 상에 배치된 제 1 전극, 상기 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층, 상기 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층을 포함하는 유기발광층, 상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에서 상기 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 배치되고 상기 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치된 제 3 발광보조층을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 307/91 (2013.01)

C07D 471/04 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

C09K 2211/1003 (2013.01)

C09K 2211/1029 (2013.01)

(72) 발명자

문성윤

충청남도 천안시 서북구 성거읍 천홍3길 19-1,
신비텔 11동 204호

윤진호

충청남도 천안시 서북구 성거읍 천홍3길 21 신비텔
13동 405호

박남진

경기도 화성시 동탄대로시범길 276 시범우남퍼스트
빌 911동 2201호

황선필

경기도 안산시 상록구 광덕산3로 68 (월피동) 301
호

김대성

경기도 용인시 처인구 지삼로 590번길 9 용인행정
타운 두산위브 2단지 201동 1004호

이범성

경기도 화성시 탄요 1길 98 내뜰애 타운하우스29동
2호

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에 배치된 제 1 전극;

상기 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극;

상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층, 상기 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층을 포함하는 유기발광층;

상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층; 및

상기 정공수송층과 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에서 상기 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 배치되고 상기 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치된 제 3 발광보조층을 포함하는 유기발광소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 발광보조층의 두께는 상기 제 2 발광보조층의 두께보다 두꺼운 유기발광소자.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 2 발광보조층의 두께는 상기 제 3 발광보조층의 두께보다 두꺼운 유기발광소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 발광보조층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위는 상기 정공수송층의 HOMO 준위보다 크고 상기 제 3 발광보조층의 HOMO 준위보다 작은 유기발광소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

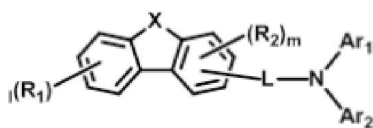
상기 정공수송층 및 제 1 내지 제 3 발광보조층의 물질은 3차 아민 또는 플루오렌을 포함하는 3 차 아민을 포함하는 화합물로 이루어지는 유기발광소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 정공수송층 및 제 1 및 제 2 발광보조층은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, L은 단일결합, C6-C60의 아릴렌기, 플루오렌일렌기, C2-C60헤테로고리기 중 어느 하나이고, l과 m은 0 이상의 정수이고, R₁ 및 R₂는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 알케닐기 중 어느 하나이

고, Ar₁ 및 Ar₂는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 플루오렌기 중 어느 하나이고, X는 NR' 또는 CR' R' 중 어느 하나이고, R' 및 R''은 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 C1-C30의 알킬기 중 어느 하나이며,

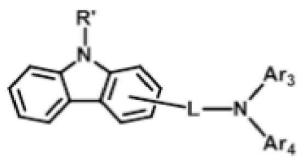
상기 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬기, 아릴옥시기, 플루오렌기(스파이로플루오렌기 포함), 아릴렌기, 플루오렌일기(스파이로플루오렌일기 포함)는 C6-24의 아릴기, C2-24의 헤테로고리기, C1-30의 알킬기, C2-24의 알케닐기, C6-24의 아릴옥시기, 플루오렌일기, 할로젠기, 나이트로기, 시아노기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 7

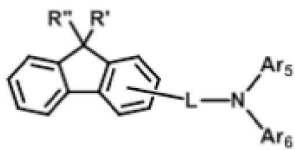
제 6 항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자.

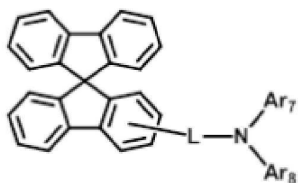
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

L은 C6-C60의 아릴렌기, 플루오렌기, C2-C60의 헤테로고리기 중 어느 하나이고, Ar₃ 및 Ar₄는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기, 플루오렌기 중 어느 하나이고, Ar₅ 내지 Ar₈은 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기, 플루오렌기 중 어느 하나이고, R' 및 R''은 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 C1-C30의 알킬기 중 어느 하나이고,

Ar₃ 및 Ar₄가 C2-C60의 헤테로고리기일 경우, 카바졸을 포함하고, Ar₅ 내지 Ar₈가 C6-C60의 헤테로고리기일 경우, 카바졸을 포함하지 않는다.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 발광보조층은 서로 동일 화합물이고, 상기 정공수송층은 다른 화합물인 유기발광소자.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

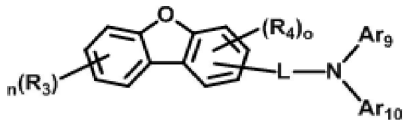
상기 제 1 및 제 2 발광보조층은 상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물이고, 상기 정공수송층은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물인 유기발광소자.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상기 제 3 발광보조층은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

- 1) R₃과 R₄는 수소, 중수소, C6-60의 아릴기, C2-60의 알케닐기, C1-60의 알킬기, C6-60의 아릴옥시기, C2-60의 헤테로고리기, 시아노기, 나이트로기, 할로젠기이며
- 2) n=0-4의 정수, o=0-3의 정수
- 3) L은 단일결합, C6-60의 아릴렌기, C3-60의 헤테로고리기,
- 4) Ar₉, Ar₁₀은 C6-24의 아릴기, C3-24의 헤테로고리기, 플루오렌일기
- 5) n=2 이상일 경우 R₃은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고 o=2 이상일 경우 R₄는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

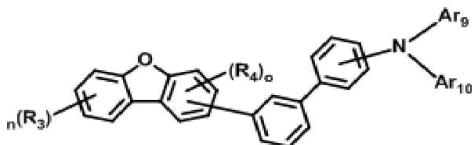
상기 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일기(스파이로플루오렌일기 포함)는 C6-24의 아릴기, C2-24의 헤테로고리기, C1-30의 알킬기, C2-24의 알케닐기, C6-24의 아릴옥시기, 플루오렌일기, 할로젠기, 나이트로기, 시아노기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 11

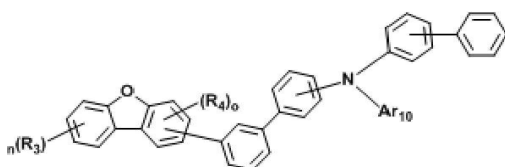
제 10 항에 있어서,

상기 화학식 5은 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자.

[화학식 6]



[화학식 7]

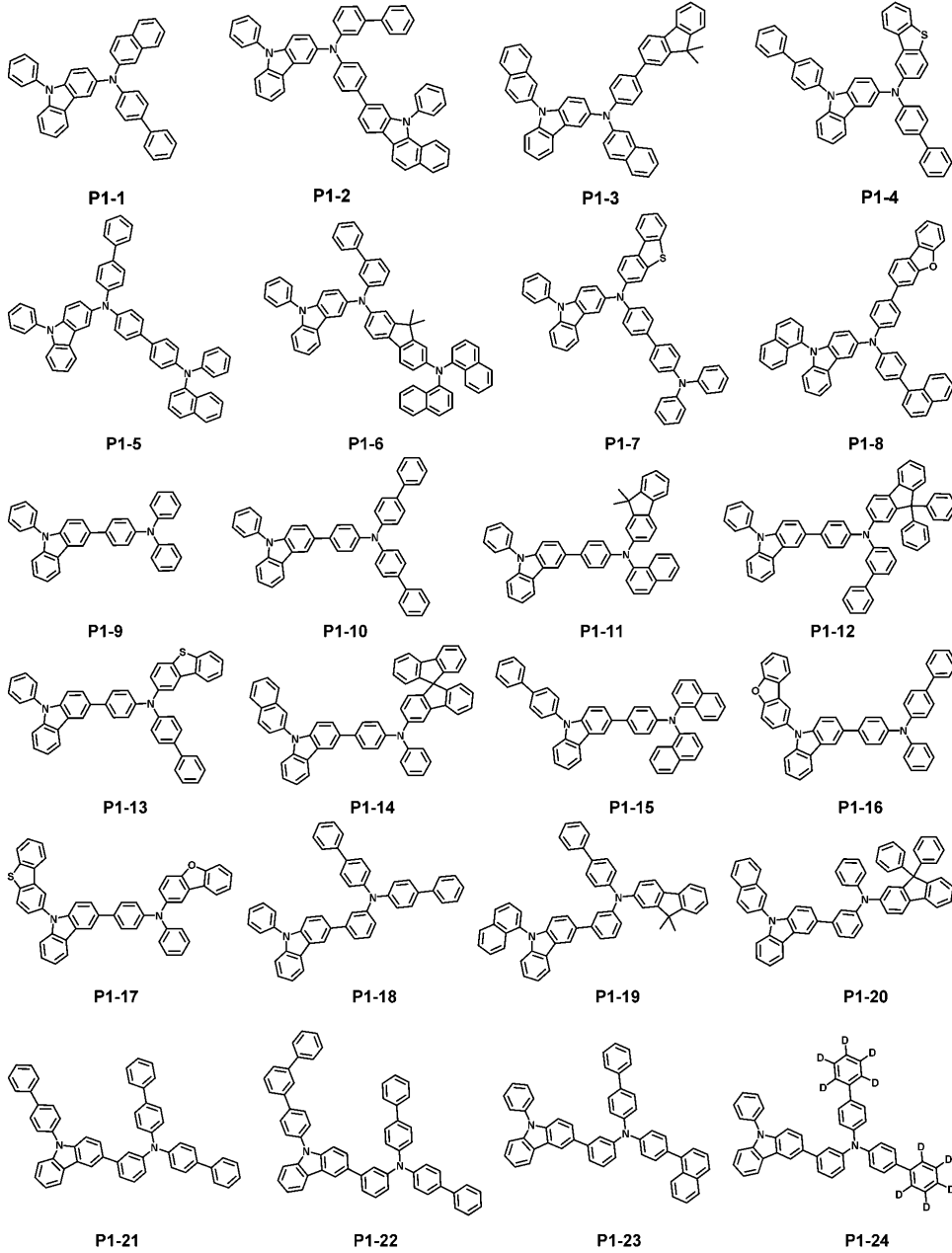


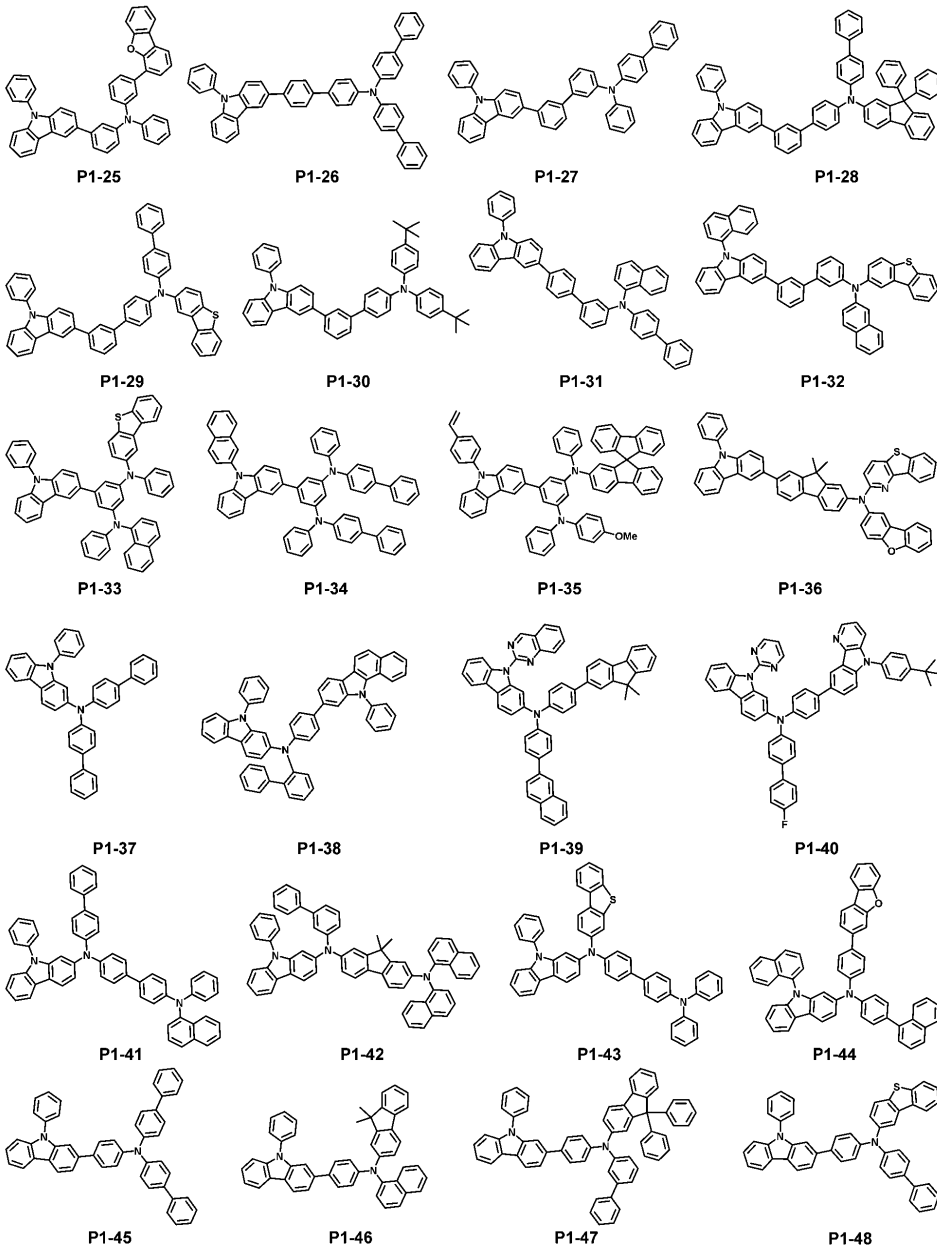
상기 화학식 6 및 7에서, R₃과 R₄, n, o, L, Ar₉, Ar₁₀는 상기 화학식 5와 동일하다.

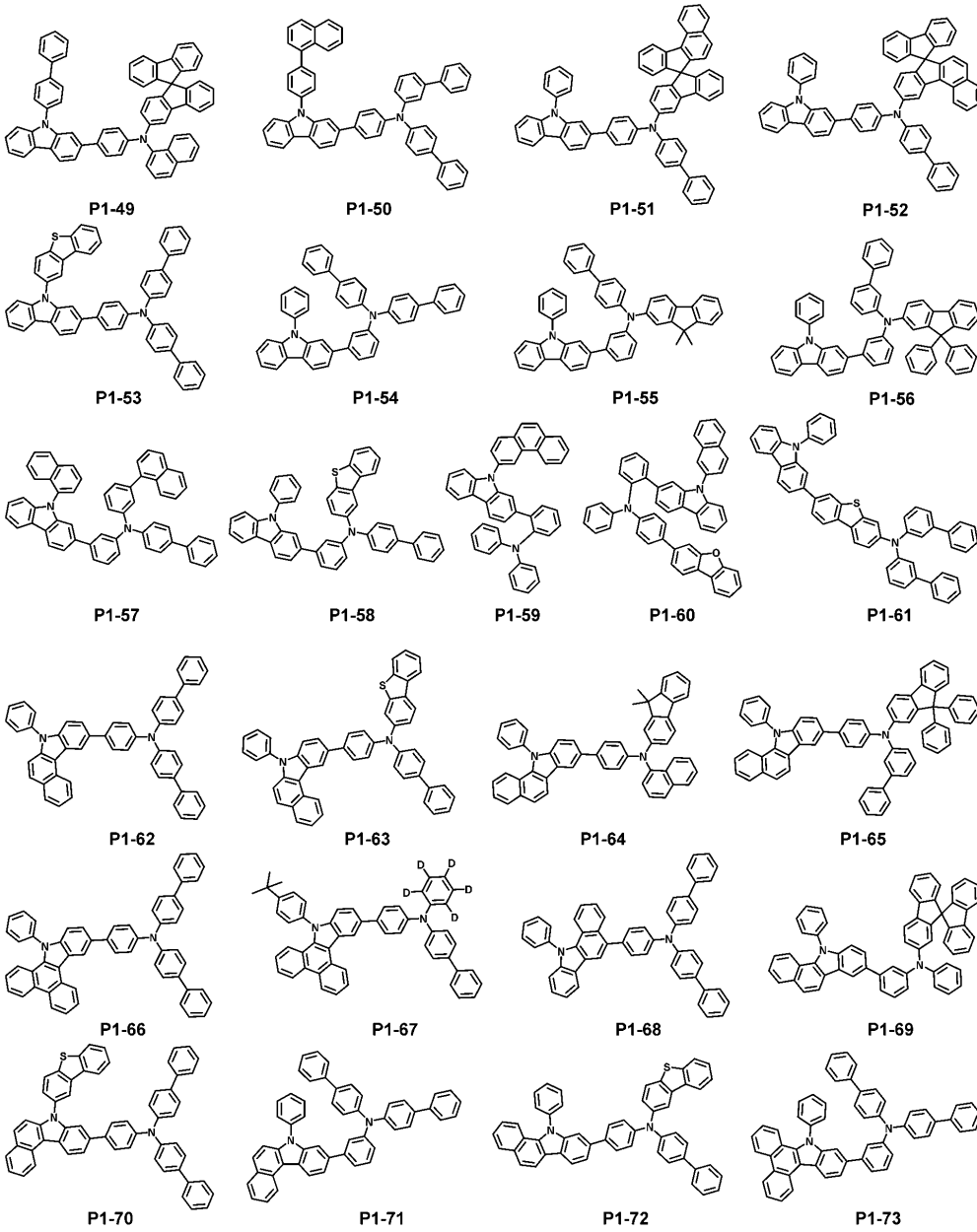
청구항 12

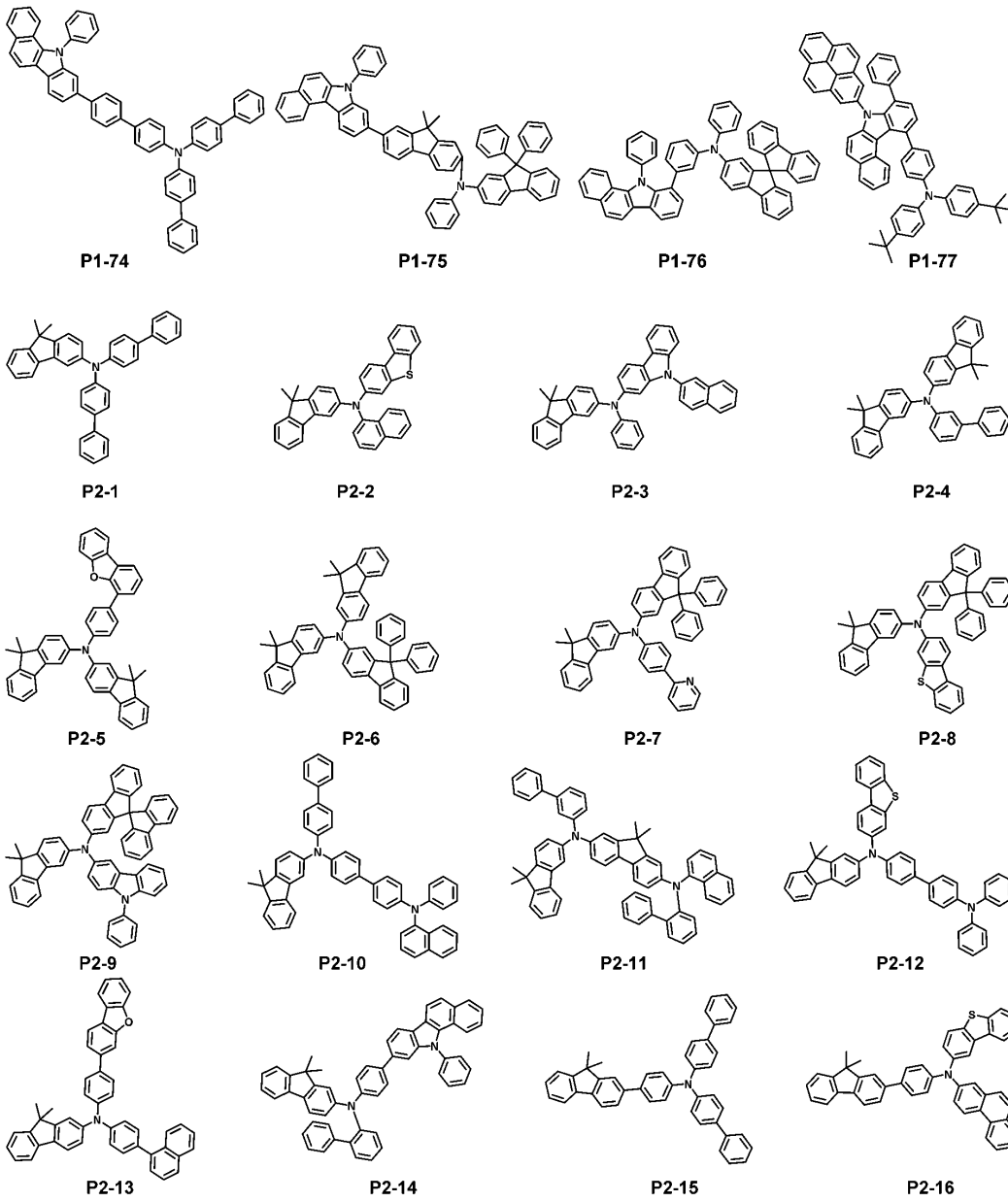
제 6항에 있어서,

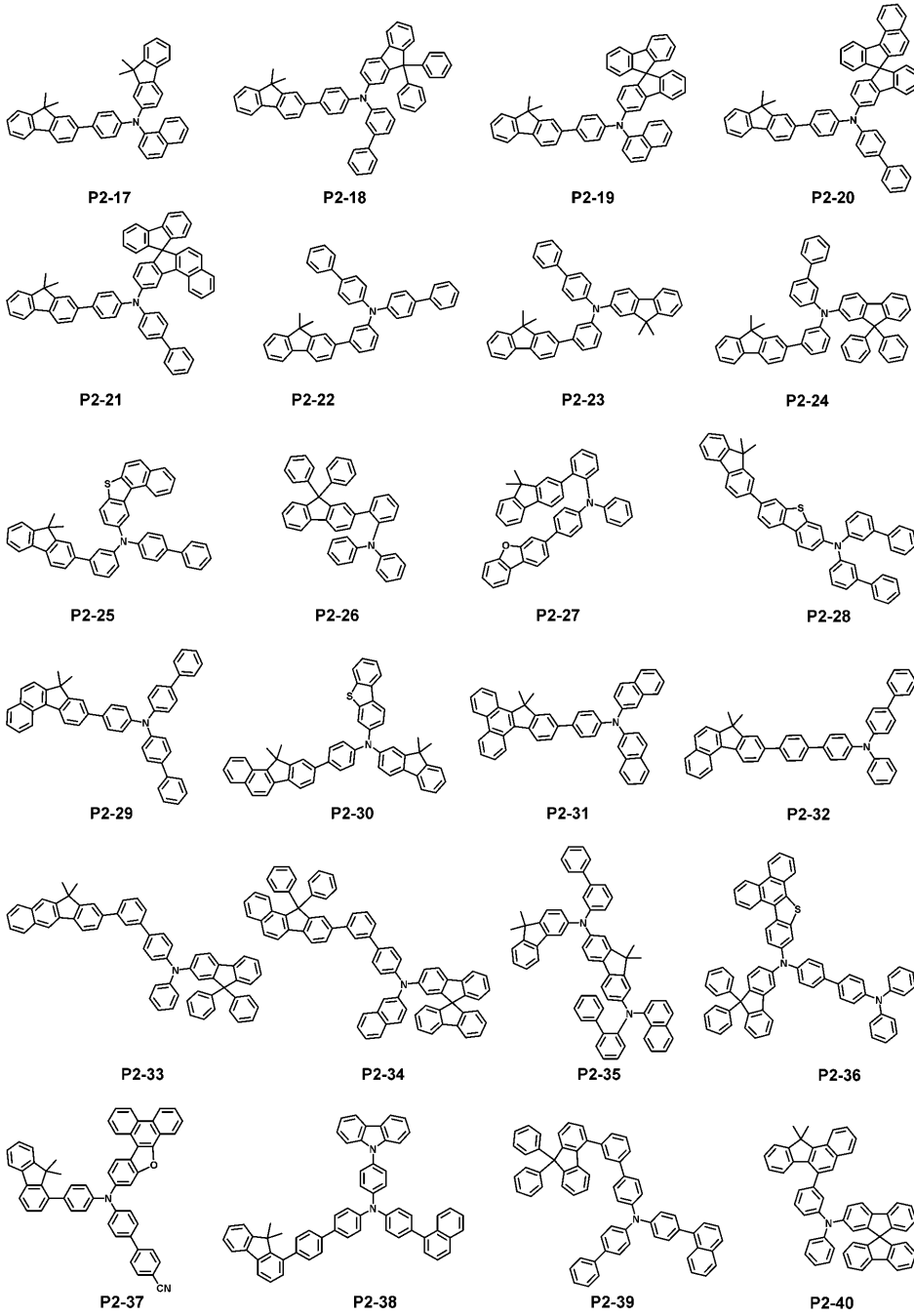
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 아래 화학식 P1-1 내지 P1-77, P2-72 중 하나로 표시되는 화합물이고, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 아래 화학식 P3-1 내지 P3-80 중 하나로 표시되는 화합물인 유기발광소자.

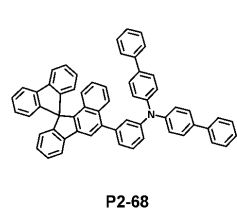
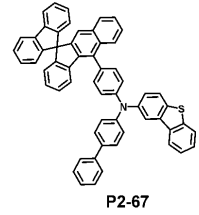
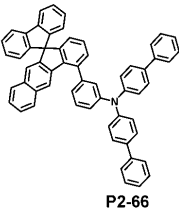
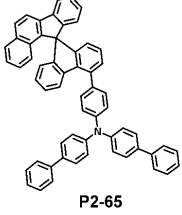
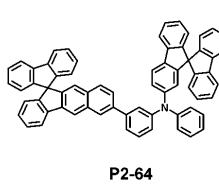
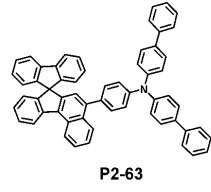
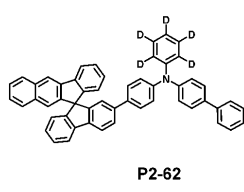
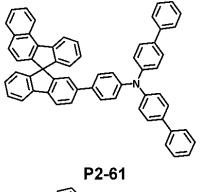
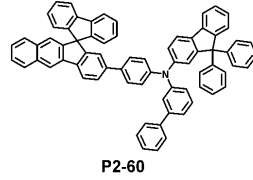
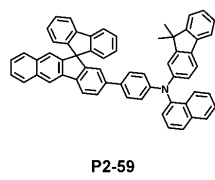
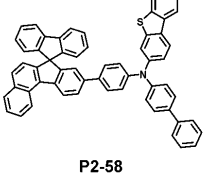
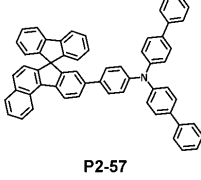
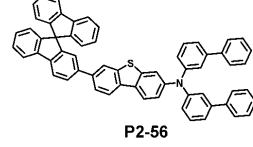
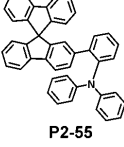
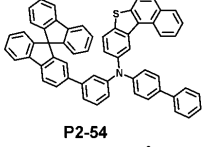
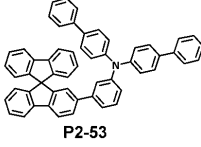
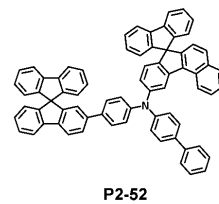
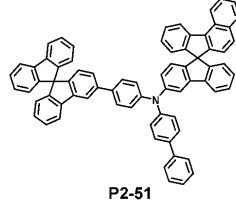
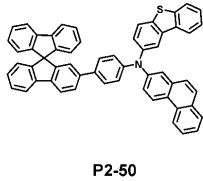
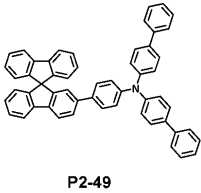
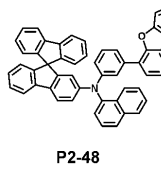
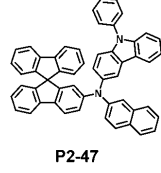
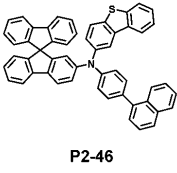
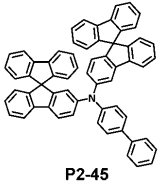
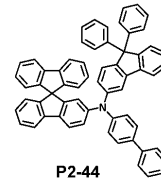
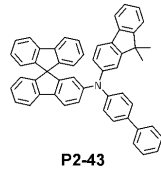
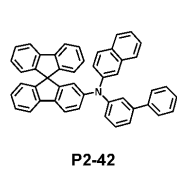
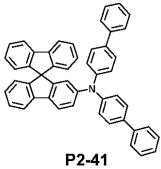


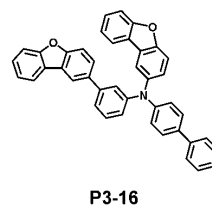
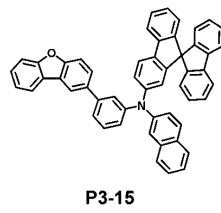
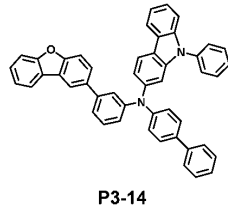
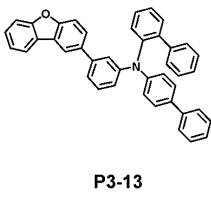
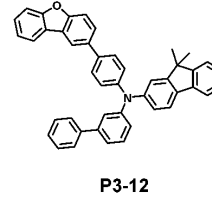
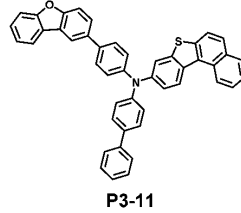
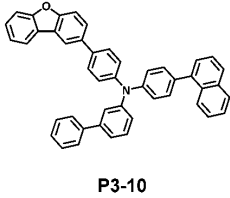
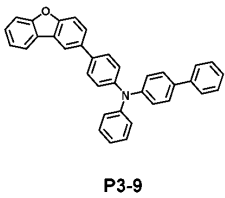
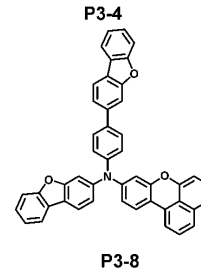
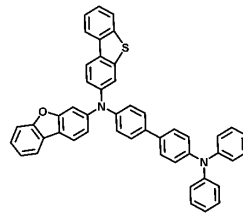
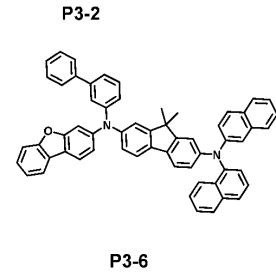
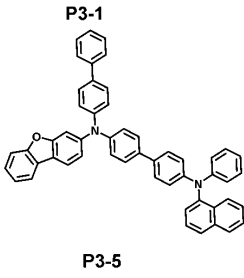
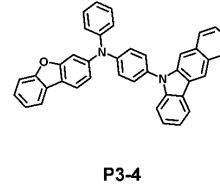
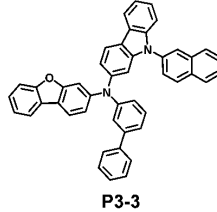
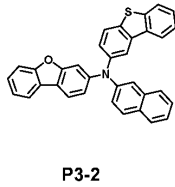
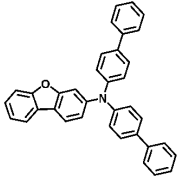
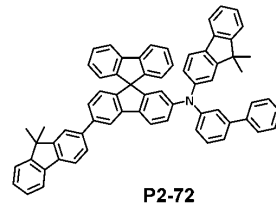
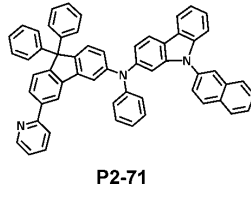
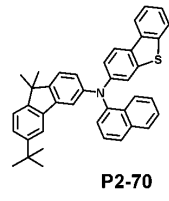
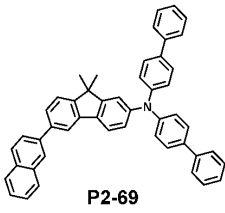


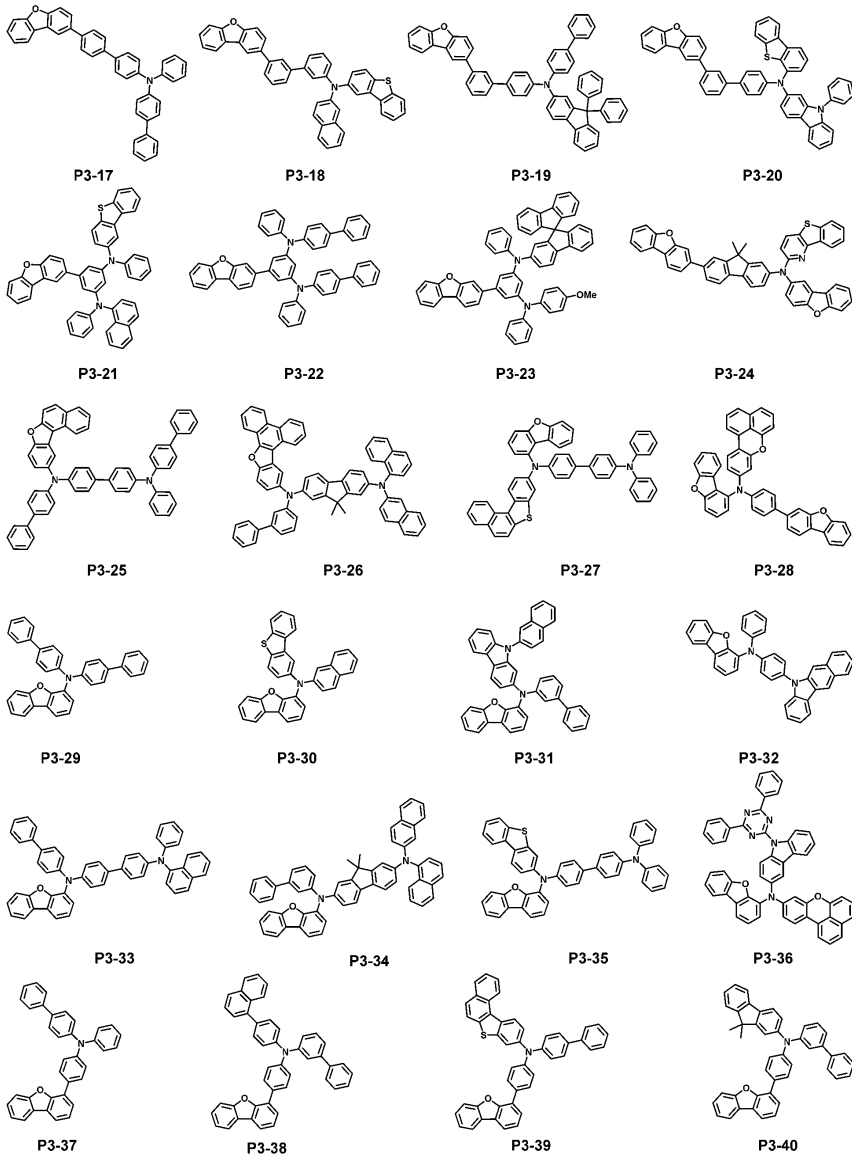


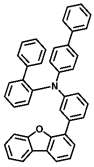




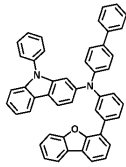




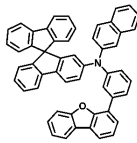




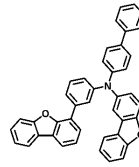
P3-41



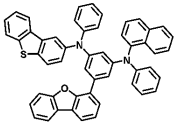
P3-42



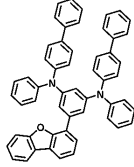
P3-43



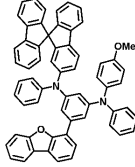
P3-44



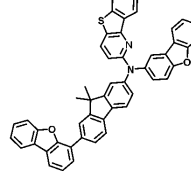
P3-45



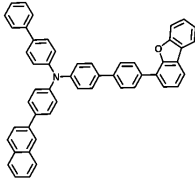
P3-46



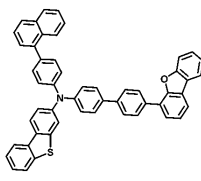
P3-47



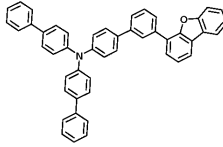
P3-48



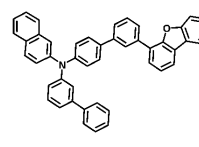
P3-49



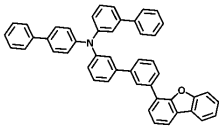
P3-50



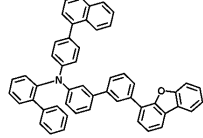
P3-51



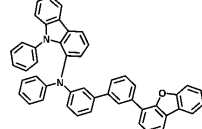
P3-52



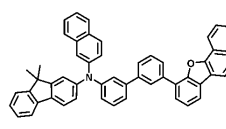
P3-53



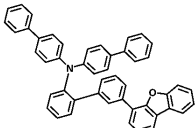
P3-54



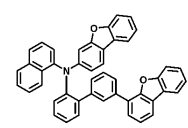
P3-55



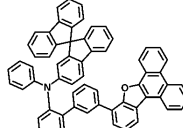
P3-56



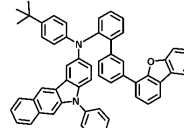
P3-57



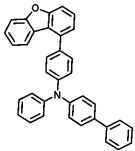
P3-58



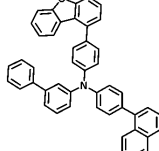
P3-59



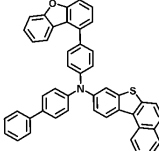
P3-60



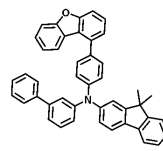
P3-61



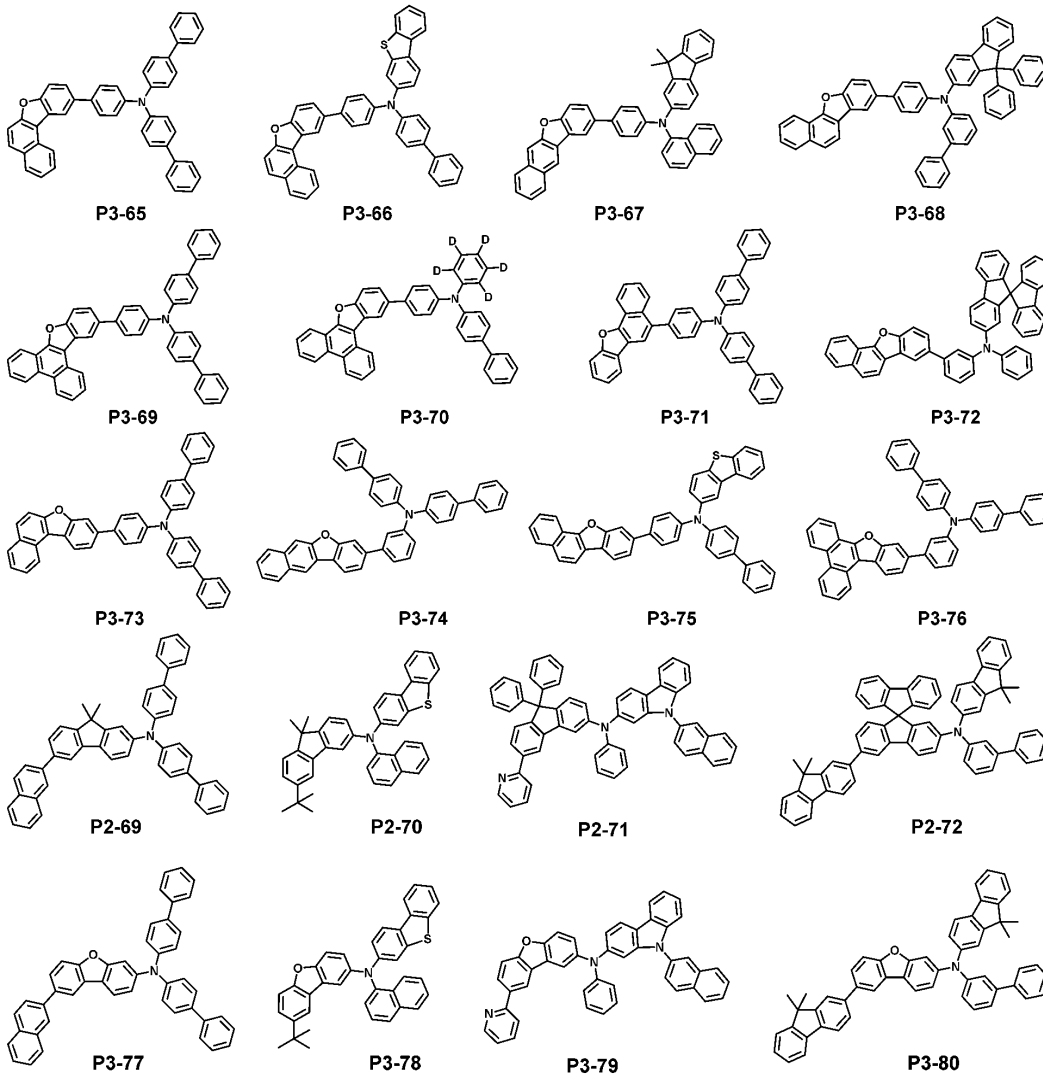
P3-62



P3-63



P3-64



청구항 13

2 개 이상의 서브픽셀을 포함하는 기관;

기 기관 상에 배치된 제 1 전극;

상기 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극;

상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에서 2 개 이상의 서브픽셀 각각에 배치된 서로 다른 색상의 유기 발광층;

상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층; 및

상기 정공수송층과 상기 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 2 개 이상의 서브픽셀 중 일부에 각각 배치된 하나 이상의 개별 발광보조층 및 상기 개별 발광보조층 상에 배치되며, 2 개 이상의 서브픽셀들에 공통으로 배치된 공통 발광보조층;을 포함하는 유기발광소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

서브픽셀은 2 개 내지 4 개이며,

상기 유기발광층은 2개 내지 4개의 서브픽셀들 각각 배치된 2 내지 4개의 유기발광층을 포함하며,

상기 발광보조층은 상기 2개 내지 4개의 서브픽셀에 공통으로 배치된 공통 발광보조층과 1개 내지 3개의 서브픽셀에 각각 배치된 1개 내지 3개의 개별 발광보조층을 포함하는 유기발광소자.

청구항 15

서로 다른 색상을 발광하는 제 1 서브픽셀, 제 2 서브픽셀 및 제 3 서브픽셀 각각에 배치되는 구동 트랜지스터; 및

상기 구동 트랜지스터와 전기적으로 연결되며, 상기 제 1 항의 유기발광소자;를 포함하는 유기발광 표시장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 발광보조층의 두께는 상기 제 2 발광보조층의 두께보다 두꺼운 유기발광 표시장치.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 제 2 발광보조층의 두께는 상기 제 3 발광보조층의 두께보다 두꺼운 유기발광 표시장치.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 및 제 2 발광보조층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위는 상기 정공 수송층의 HOMO 준위보다 크고 상기 제 3 발광보조층의 HOMO 준위보다 작은 유기발광 표시장치.

청구항 19

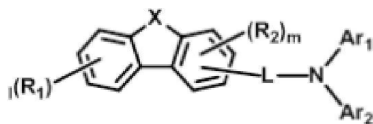
제 18 항에 있어서,

상기 정공수송층 및 제 1 내지 제 3 발광보조층의 물질은 3차 아민 또는 플루오렌을 포함하는 3 차 아민을 포함 하는 화합물로 이루어지는 유기발광 표시장치.

청구항 20

유기발광소자에 사용되는, 하기 화학식 1로 표시되는 유기발광소자용 화합물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, L은 단일결합, C6-C60의 아릴렌기, 플루오렌일렌기, C2-C60헤테로고리기 중 어느 하나이고, l과 m은 0 이상의 정수이고, R₁ 및 R₂는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 알케닐기 중 어느 하나이고, Ar₁ 및 Ar₂는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 플루오렌기 중 어느 하나이고, X는 NR' 또는 CR' R' 중 어느 하나이고, R' 및 R'' 은 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 C1-C30의 알킬기 중 어느 하나이며,

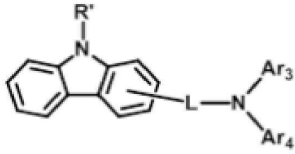
상기 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬기, 아릴옥시기, 플루오렌기(스파이로플루오렌기 포함), 아릴렌기, 플루오렌일기(스파이로플루오렌일기 포함)는 C6-24의 아릴기, C2-24의 헤테로고리기, C1-30의 알킬기, C2-24의 알케닐기, C6-24의 아릴옥시기, 플루오렌일기, 할로젠기, 나이트로기, 시아노기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성 할 수 있다.

청구항 21

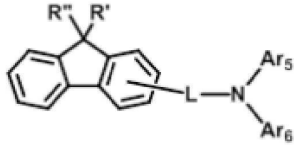
제 20 항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 유기발광소자용 화합물.

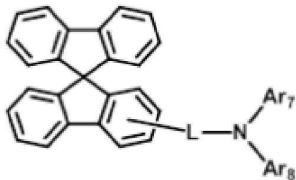
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

L은 C6-C60의 아틸렌기, 플루오렌기, C2-C60의 헤테로고리기 중 어느 하나이고, Ar₃ 및 Ar₄는 C6-C60의 아틸기, C2-C60의 헤테로고리기, 플루오렌기 중 어느 하나이고, Ar₅ 내지 Ar₈은 C6-C60의 아틸기, C2-C60의 헤테로고리기, 플루오렌기 중 어느 하나이고, R' 및 R'' 은 C6-C60의 아틸기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 C1-C30의 알킬기 중 어느 하나이고,

Ar₃ 및 Ar₄가 C2-C60의 헤테로고리기일 경우, 카바졸을 포함하고, Ar₅ 내지 Ar₈가 C6-C60의 헤테로고리기일 경우, 카바졸을 포함하지 않는다.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 유기발광소자는, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층, 상기 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층을 포함하는 유기발광층;

상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층; 및

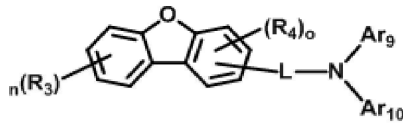
상기 정공수송층과 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에서 상기 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 배치되고 상기 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치된 제 3 발광보조층을 포함하며,

상기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물은 상기 제 1 및 제 2 발광보조층에 포함되고, 상기 제 3 발광보조층에 포함되는 유기발광소자용 화합물.

청구항 23

유기발광소자에 사용되는, 상기 화학식 5로 표시되는 유기발광소자용 화합물.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

- 1) R₃과 R₄는 수소, 중수소, C6-60의 아릴기, C2-60의 알케닐기, C1-60의 알킬기, C6-60의 아릴옥시기, C2-60의 헤테로고리기, 시아노기, 나이트로기, 할로젠기이며
- 2) n=0-4의 정수, o=0-3의 정수
- 3) L은 단일결합, C6-60의 아릴렌기, C3-60의 헤테로고리기,
- 4) Ar₉, Ar₁₀은 C6-24의 아릴기, C3-24의 헤테로고리기, 플루오렌일기
- 5) n=2 이상일 경우 R₃은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고 o=2 이상일 경우 R₄는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

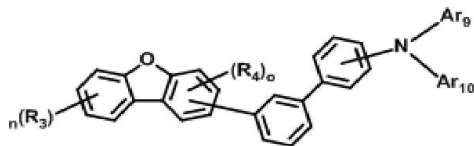
상기 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일기(스파이로플루오렌일기 포함)는 C6-24의 아릴기, C2-24의 헤테로고리기, C1-30의 알킬기, C2-24의 알케닐기, C6-24의 아릴옥시기, 플루오렌일기, 할로젠기, 나이트로기, 시아노기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 24

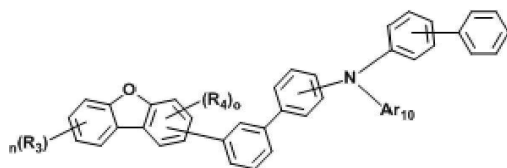
제 23 항에 있어서,

상기 화학식 5는 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 유기발광소자용 화합물.

[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 6 및 7에서, R₃과 R₄, n, o, L, Ar₉, Ar₁₀는 상기 화학식 5와 동일하다.

청구항 25

제22항에 있어서,

상기 유기발광소자는, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층, 상기 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층을 포함하는 유기발광층;

상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층; 및

상기 정공수송층과 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에서 상기 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 배치되고 상기 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치된 제 3 발광보조층을 포함하며,

상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 상기 제 3 발광보조층에 포함되는 유기발광소자용 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기발광소자 및 이를 포함하는 유기발광 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 개재된 유기 발광층에서 애노드로부터 유입된 정공과 캐소드로부터 유입된 전자가 재결합하여 높은 에너지의 여기 상태(excited state)를 갖는 분자 여기자(exiton)를 형성한 후 낮은 에너지의 바닥 상태(ground state)로 돌아오면서 재료 고유의 빛을 방출하는 발광소자이다.

[0003] 이러한 유기발광소자는 전압을 걸면 자체가 발광하는 물질을 이용한 소자로서 고휘도, 우수한 콘트라스트, 다색화, 대시야각, 고응답속도 및 저구동전압의 장점을 갖는다.

[0004] 한편, 영상을 표시하는 유기발광 표시장치는 각각 유기발광소자를 포함하는 다수의 픽셀로 구성된다. 이 때, 각각의 픽셀들은 두 개 이상의 발광영역, 예를 들면, 적색 발광영역, 녹색 발광영역, 청색 발광영역으로 이루어질 수 있다.

[0005] 이러한 유기발광 표시장치는 전술한 장점에도 불구하고, 발광영역별로 배치되는 유기발광소자 중 수명이 짧거나 효율이 낮은 유기발광소자가 문제가 되고 있다. 또한, 발광영역별로 각각의 픽셀들을 패터닝하여 대면적화하는데 제조공정상 어려움을 겪고 있다.

[0006] 따라서, 유기발광 표시장치의 제조공정상 발광영역들로 패터닝하는 회수를 줄이는 동시에 유기발광소자들의 발광 성능을 향상시키거나 적어도 기존과 동일한 성능을 유지할 수 있는 유기발광 표시장치가 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 발광 성능을 향상시키는 유기발광소자 및 유기발광소자를 포함하는 유기발광 표시장치를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명의 목적은 제조 시 발광 영역들의 패터닝 공정을 최소화하는 유기발광소자 및 유기발광소자를 포함하는 유기발광 표시장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일측면에서, 본 발명에 따른 유기발광소자는 기판 상에 배치된 제 1 전극, 상기 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층, 상기 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층을 포함하는 유기발광층, 상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에서 상기 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 배치되고 상기 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치된 제 3 발광보조층을 포함한다.

[0010] 다른 측면에서, 본 발명에 따른 유기발광소자는 2 개 이상의 서브픽셀을 포함하는 기판, 상기 기판 상에 배치된 제 1 전극, 상기 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이에서 2 개 이상의 서브픽셀 각각에 배치된 서로 다른 색상의 유기발광층, 상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층 및 상기 정공수송층과 상기 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 2 개 이상의 서브픽셀 중 일부에 각각 배치된 하나 이상의 개별 발광보조층 및 상기 개별 발광보조층 상에 배치되며, 2 개 이상의 서브픽셀들에 공통으로 배치된 공통 발광보조층을 포함한다.

[0011] 또 다른 측면에서, 본 발명에 따른 유기발광 표시장치는 서로 다른 색상을 발광하는 제 1 서브픽셀, 제 2 서브

픽셀 및 제 3 서브픽셀 각각에 배치되는 구동 트랜지스터, 상기 구동 트랜지스터와 전기적으로 연결되며 기판 상에 배치된 제 1 전극, 상기 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 상기 제 2 전극 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층, 상기 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층을 포함하는 유기발광층, 상기 제 1 전극과 유기발광층 사이에 배치된 정공수송층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에 배치되며, 상기 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층, 상기 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층 및 상기 정공수송층과 유기발광층 사이에서 상기 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 배치되고 상기 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치된 제 3 발광보조층을 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 유기발광소자 및 이를 포함하는 유기발광 표시장치는 유기발광소자의 수명 및 효율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 유기발광소자 및 이를 포함하는 유기발광 표시장치는 제조 시 발광 영역들의 패터닝 공정을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

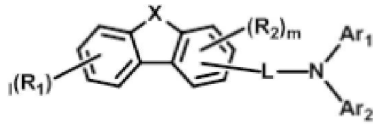
- [0014] 도 1은 일 실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 유기발광소자의 발광보조층들의 두께를 도시한 도면이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 유기발광소자에서 정공수송층과 발광보조층들의 HOMO 준위를 도시한 도면이다.
- 도 4는 비교예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.
- 도 5a 내지 도 5g는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 도시한 도면이다.
- 도 6은 다른 실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.
- 도 7은 실시예들이 적용될 수 있는 유기발광 표시장치의 개념도이다.
- 도 8은 도 7의 유기발광 표시패널의 픽셀 구조를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 실시예들은 도면을 참고하여 상세하게 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 그리고 도면들에 있어서, 장치의 크기 및 두께 등은 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0016] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다. 도면에서 층 및 영역들의 크기 및 상대적인 크기는 설명의 명료성을 위해 과장될 수 있다.
- [0017] 소자(element) 또는 층이 다른 소자 또는 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 소자 또는 층의 바로 위뿐만 아니라 중간에 다른 층 또는 다른 소자를 개재한 경우를 모두 포함한다. 반면, 소자가 "직접 위(directly on)" 또는 "바로 위"로 지칭되는 것은 중간에 다른 소자 또는 층을 개재하지 않는 것을 나타낸다.
- [0018] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below, beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 소자 또는 구성 요소들과 다른 소자 또는 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작 시 소자의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 소자를 뒤집을 경우, 다른 소자의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 소자는 다른 소자의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함 할 수 있다.

- [0019] 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 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다.
- [0020] 도 1은 일 실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다. 도 1을 참조하면, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)는 기관(100) 상에 서로 다른 색상을 발광하는 제 1 서브픽셀(SP1), 제 2 서브픽셀(SP2) 및 제 3 서브픽셀(SP3)을 포함한다.
- [0021] 상기 기관(100)은 통상적인 유기발광소자에서 사용되는 기관을 사용할 수 있다. 기관(100)은 유리 또는 투명 플라스틱으로 형성될 수 있으며, 실리콘, 스텐리스 스틸과 같은 반투명 또는 불투명한 물질로 형성될 수도 있다.
- [0022] 제 1 서브픽셀(SP1), 제 2 서브픽셀(SP2) 및 제 3 서브픽셀(SP3)은 각각 적색(R) 서브픽셀, 녹색(G) 서브픽셀 및 청색(B) 서브픽셀일 수 있다. 예를 들어 상기 적색(R) 서브픽셀, 녹색(G) 서브픽셀 및 청색(B) 서브픽셀은 도 9를 참조하여 설명하는 바와 같이 유기발광 표시장치(1000)의 각 화소(P)를 구성할 수 있다.
- [0023] 한편, 상기 유기발광소자(200)는 기관(100) 상에 배치된 제 1 전극(120), 상기 제 1 전극(120)과 대향하도록 배치된 제 2 전극(180), 상기 제 1 전극(120)과 제 2 전극(180) 사이에 배치된 유기발광층(145)을 구비한다. 이 때, 상기 제 1 전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2 전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으나, 본 발명의 실시예들이 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0024] 예를 들면, 인버트형의 경우에는 제 1 전극(120)이 캐소드이고 제 2 전극(180)이 애노드일 수 있다. 다만, 후술하는 실시예들에서는 상기 유기발광소자(200)의 제 1 전극(120)이 애노드(양극)이고 제 2 전극(170)이 캐소드인 구성을 중심으로 설명한다.
- [0025] 상기 제 1 전극(120)이 기관(100)의 절연막(111) 상에 서브픽셀 별로 분리되어 배치될 수 있다. 서브픽셀 각각에 배치되는 제 1 전극(120)은 소스, 드레인, 게이트 및 활성층 등을 포함한 트랜지스터에서 소스 및 드레인 중 어느 하나(110)와 절연막(111)에 형성된 컨택홀을 통해 전기적으로 연결되어 있다.
- [0026] 상기 제 1 전극(120)은 상대적으로 일함수가 높은 물질로 이루어질 수 있다. 제 1 전극(120)은 예를 들면, ITO(인듐 주석 산화물), IZO(인듐 아연 산화물), ZnO(아연 산화물), AZO(Al 도핑된 아연 산화물), In2O3(인듐 산화물) 또는 SnO 2(주석 산화물)과 같은 투명한 도전성 산화물로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제1전극(120)는 증착법 또는 스퍼터링법 등을 통하여 형성할 수 있다.
- [0027] 상기 제 2 전극(180)은 상대적으로 낮은 일함수를 갖는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 박막으로 형성하여 투과형 전극을 얻을 수 있다. 한편, 전면 발광 소자(Top emitting device)를 얻기 위하여 ITO, IZO를 이용한 투과형 전극을 형성할 수 있는 등, 본 발명의 실시예들에서는 다양하게 변형될 수 있다.
- [0028] 상기 유기발광층(145)은 제 1 서브픽셀(예를 들어 적색(R) 서브픽셀)에 배치된 제 1 유기발광층(145R), 제 2 서브픽셀(예를 들어 녹색(G) 서브픽셀)에 배치된 제 2 유기발광층(145G), 제 3 서브픽셀(예를 들어 청색(B) 서브픽셀)에 배치된 제 3 유기발광층(145B)을 포함할 수 있다.
- [0029] 이 때, 발광하는 빛의 파장의 크기는 제 1 유기발광층(145R)과 제 2 유기발광층(145G), 제 3 유기발광층(145B)의 순서로 크다. 구체적으로, 상기 제 1 유기발광층(145R)은 적색 유기발광층이고, 제 2 유기발광층(145G)은 녹색 유기발광층이고, 제 3 유기발광층(145B)은 청색 유기발광층일 수 있다.
- [0030] 이 때, 제 1 유기발광층(145R)은 적색 호스트 및 적색 도펀트를 포함할 수 있다. 적색 호스트는 Alq 3, CBP, PVK, ADN, TCTA, TPBI, TBADN, E3, DSA 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0031] 적색 도펀트로서 PtOEP, Ir(piq)3, Btp2Ir(acac), Ir(piq)2(acac), Ir(2-phq)2(acac), Ir(2-phq)3, Ir(f1q)2(acac), Ir(fliq)2(acac), DCM 또는 DCJTb 을 포함하는 화합물들을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 제 2 유기발광층(145G)은 녹색 호스트 및 녹색 도펀트를 포함할 수 있다. 녹색 호스트는 Alq 3, CBP, PVK, ADN, TCTA, TPBI, TBADN, E3, DSA 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

- [0033] 녹색 도펀트로서 Ir(ppy) 3 (tris(2-phenylpyridine) iridium, 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), Ir(ppy) 2(acac)(Bis(2-phenylpyridine)(Acetylacetonato)iridium(III), 비스(2-페닐피리딘)(아세틸아세토) 이리듐(III)), Ir(mppy)3 (tris(2-(4-tolyl)phenylpyridine)iridium, 트리스(2-(4-톨일)페닐피리딘) 이리듐), C545T (10-(2benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano [6,7,8-ij]-quinolizin-1-one, 10-(2-벤조티아졸일)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7,-테트라하이드로-1H,5H,11H-[1]벤조피라노 [6,7,8ij]-퀴놀리진-11-온) 등을 이용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 제 1 유기발광층(145R) 및 제 2 유기발광층(145G)은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 한편, 호스트 및 도펀트를 포함하는 제 1 유기발광층(145R) 및 제 2 유기발광층(145G)을 형성하기 위하여 공증착(codeposition) 방법을 사용할 수도 있다.
- [0035] 상기 제 3 유기발광층(145B)는 청색 호스트 및 청색 도펀트를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 청색 호스트는 Alq3, CBP(4,4'-N,N'-dicabazole-biphenyl, 4,4'-N,N'-디카바졸 -비페닐), PVK(poly(n-vinylcabazole), 폴리(n-비닐카바졸)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene, 9,10-디(나프 탈렌 -2-일) 안트라센), TCTA, TPBI(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene, 1,3,5-트리스 (N-페닐벤즈 이미다졸 -2-일) 벤젠), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl) anthracene, 3-tert -부틸 -9,10-디(나프트 -2일) 안트라센), E3, DSA(distyrylarylene, 디스티릴아릴렌) 또는 이들의 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0036] 청색 도펀트로서 F2Irpc, (F2ppy)2Ir(tmd), Ir(dfppz)3, ter-fluorene(터 -플루오렌), DPAVBi(4,4'-bis(4diphenylaminostyryl)biphenyl, 4,4'-비스 (4-디페닐아미노스타릴) 비페닐), TBPe(2,5,8,11-tetra-tbutylperylene, 2,5,8,11-테트라 -티-부틸 페릴렌) 등을 포함하는 화합물들을 이용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 제 3 유기발광층(145B)은 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB 법 등과 같은 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법을 이용하여 발광층을 형성하는 경우, 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다. 한편, 호스트 및 도펀트를 포함하는 층을 동시에 형성하기 위하여 공증착 방법을 사용할 수도 있다.
- [0038] 상기 유기발광소자(200)는 제 1 전극(120)과 유기발광층(145) 사이에 배치된 정공수송층(135) 및 상기 정공수송층(135)과 유기발광층(145) 사이에 배치된 발광보조층(140)을 포함할 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 발광보조층(140)은 상기 정공수송층(135) 상에 배치되는 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G') 및 제 3 발광보조층(140B')을 포함한다. 구체적으로는, 상기 제 1 발광보조층(140R')은 상기 제 1 서브픽셀(SP1)에서 상기 정공수송층(135) 상에 배치되고, 상기 제 2 발광보조층(140G')은 상기 제 2 서브픽셀(SP2)에서 상기 정공수송층(130) 상에 배치된다.
- [0040] 그리고, 상기 제 3 발광보조층(140B')은 상기 제 1 서브픽셀(SP1) 및 제 2 서브픽셀(SP2)에서 각각 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G') 상에 배치되고, 상기 제 3 서브픽셀(SP3)에서 상기 정공수송층(135) 상에 배치된다. 즉, 상기 제 3 발광보조층(140B')은 상기 제 1 서브픽셀(SP1), 제 2 서브픽셀(SP2) 및 제 3 서브픽셀(SP3)에 공통으로 배치된다.
- [0041] 한편, 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')은 예를 들어 정공수송 역할을 할 수 있으며, 정공 수송 물질로 이루어질 수 있다. 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')은 서로 동일한 물질 또는 화합물로 이루어질 수도 있고 서로 상이한 물질 또는 화합물로 이루어질 수도 있다. 또한 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')은 정공수송층(135)과 동일한 물질 또는 화합물로 이루어질 수도 있고 서로 상이한 물질 또는 화합물로 이루어질 수도 있다.
- [0042] 예를 들어 상기 정공수송층(135), 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G')은 3 차 아민 또는 플루오렌(fluorine)을 포함하는 3차 아민을 포함하는 물질로 이루어질 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 상기 정공수송층(135), 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G')은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0044] [화학식 1]



[0045]

[0046] 상기 화학식 1 에서, L은 단일결합, C6-C60의 아릴렌기, 플루오렌일렌기, C2-C60헤테로고리기 중 어느 하나이고, l과 m은 0 이상의 정수이고, R₁ 및 R₂는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 알케닐기 중 어느 하나이고, Ar₁ 및 Ar₂는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 플루오렌기 중 어느 하나이고, X는 NR' 또는 CR' R' ' 중 어느 하나일 수 있다. 본 명세서에서 플루오렌기는 스피로플루오렌기를 포함한다.

[0047] 여기서 R' 및 R'' 은 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 C1-C30의 알킬기 중 어느 하나이다.

[0048] 여기서, Ar₁ 및 Ar₂가 C2-C60의 헤테로고리기일 경우 카바졸을 포함할 수 있다.

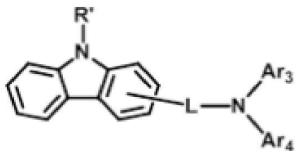
[0049] 상기 화학식 1에서 X의 R' 과 R' ' 는 서로 결합하여 스피로(spiro) 화합물을 형성할 수 있다.

[0050] R₁, R₂에서 l과 m이 1 이상의 정수일 때, R₁과 R₂는 서로 결합하여 환을 형성할 수 있다.

[0051] 상기 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬기, 아릴옥시기, 플루오렌기(스피로플루오렌기 포함), 아릴렌기, 플루오렌일기(스피로플루오렌일기 포함)는 C6-24의 아릴기, C2-24의 헤테로고리기, C1-30의 알킬기, C2-24의 알케닐기, C6-24의 아릴옥시기, 플루오렌일기, 할로젠기, 나이트로기, 시아노기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

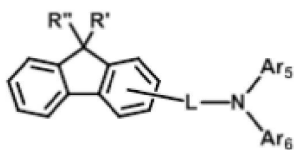
[0052] 또한, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 상기 정공수송층(135), 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G')은 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이 때 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G')은 동일한 화합물이고 정공수송층(135)은 다른 화합물일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0053] [화학식 2]



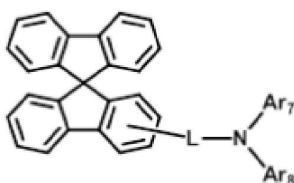
[0054]

[0055] [화학식 3]



[0056]

[0057] [화학식 4]



[0058]

[0059] 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, L은 C6-C60의 아릴렌기, 플루오렌기, C2-C60의 헤테로고리기 중 어느 하나이고, Ar₃ 및 Ar₄는 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기, 플루오렌기 중 어느 하나이고, Ar₅ 내지 Ar₈은 C6-

C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기, 플루오렌기 중 어느 하나이고, R' 및 R'' 은 C6-C60의 아릴기, C2-C60의 헤테로고리기 또는 C1-C30의 알킬기 중 어느 하나이다.

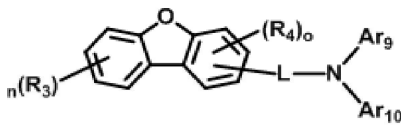
[0060] 여기서, Ar₃ 및 Ar₄가 C2-C60의 헤테로고리기일 경우, 카바졸을 포함하고, Ar₅ 내지 Ar₈가 C6-C60의 헤테로고리기일 경우, 카바졸을 포함하지 않을 수 있다.

[0061] 또한, 상기 정공수송층(135)은 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 한편, 상기 정공수송층(135)이 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 때, 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')은 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0062] 이 때 전술한 바와 같이 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G')은 동일한 화합물이고 정공수송층(135)은 다른 화합물일 수 있다. 정공수송층(135)과 제1발광보조층(140R'), 제2발광보조층(140G')은 전술한 화학식 1 내지 4로 표현되는 동일한 화합물을 사용할 수도 있다.

[0063] 또한, 상기 제 3 발광보조층(140B')은 하기 화학식 5으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] [화학식 5]



[0065] 상기 화학식 5에서, 1) R₃과 R₄는 수소, 중수소, C6-60의 아릴기, C2-60의 알케닐기, C1-60의 알킬기, C6-60의 아릴옥시기, C2-60의 헤테로고리기, 시아노기, 나이트로기, 할로젠기이며

[0067] 2) n=0-4의 정수, o=0-3의 정수

[0068] 3) L은 단일결합, C6-60의 아릴렌기, C3-60의 헤테로고리기,

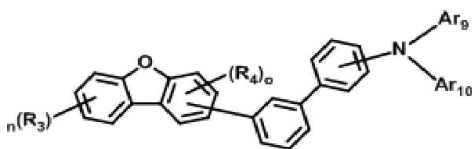
[0069] 4) Ar₉, Ar₁₀은 C6-24의 아릴기, C3-24의 헤테로고리기, 플루오렌일기

[0070] 5) n=2 이상일 경우 R₃은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고 o=2 이상일 경우 R₄는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

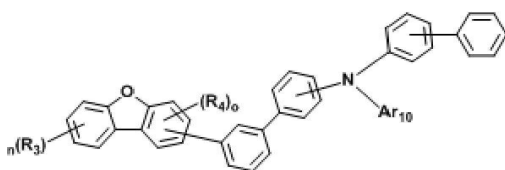
[0071] 상기 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 알킬기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일기(스파이로플루오렌일기 포함)는 C6-24의 아릴기, C2-24의 헤테로고리기, C1-30의 알킬기, C2-24의 알케닐기, C6-24의 아릴옥시기, 플루오렌일기, 할로젠기, 나이트로기, 시아노기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0072] 또한, 상기 화학식 5는 하기 화학식 6 및 7로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 즉, 상기 제 3 발광보조층(140B')은 하기 화학식 6 내지 화학식 9로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 6]



[0074] [화학식 7]



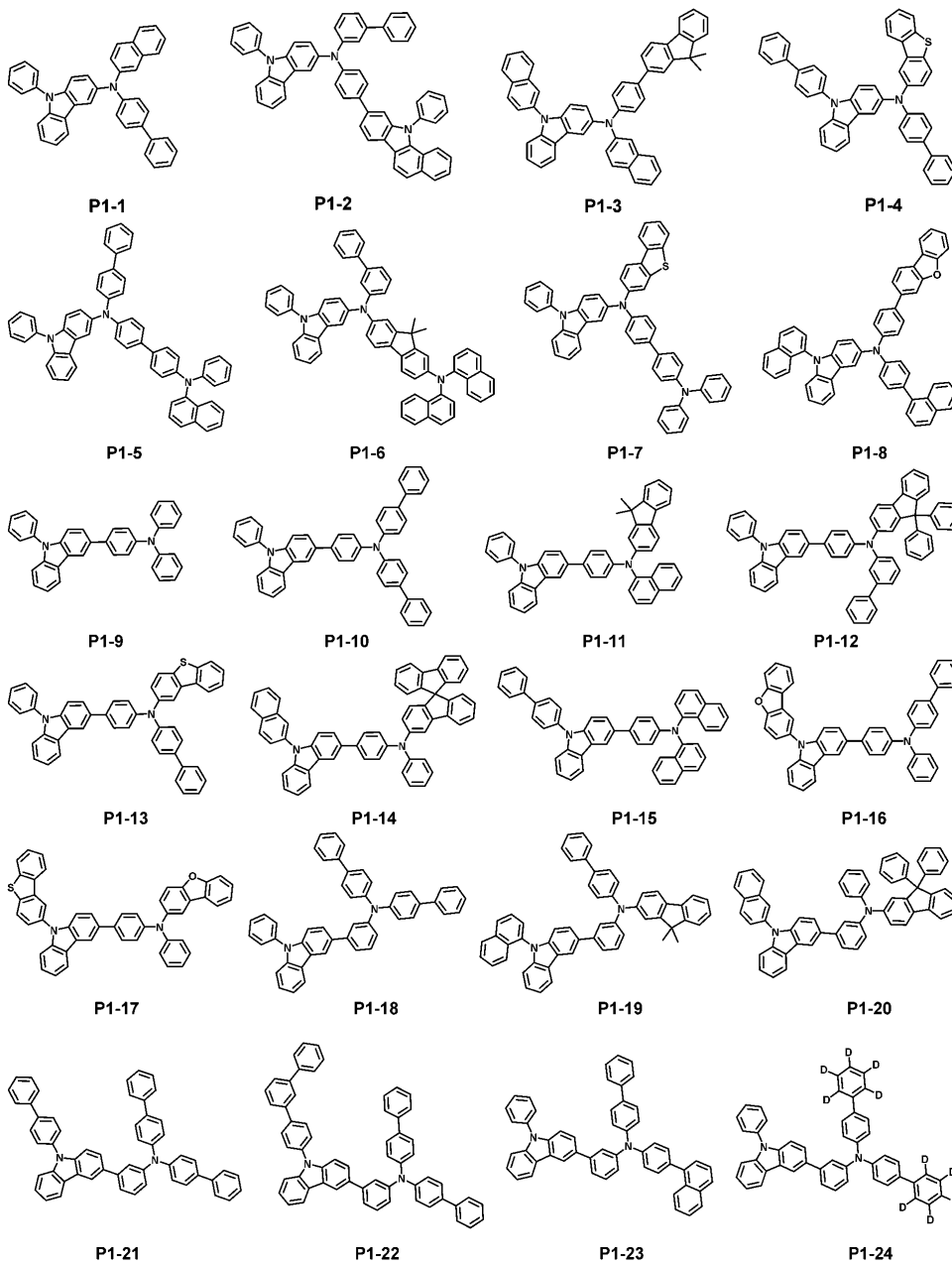
[0076] 상기 화학식 6 및 7에서, R₃과 R₄, n, o, L, Ar₉, Ar₁₀는 상기 화학식 5와 동일하다.

[0078] 일반적으로 유기발광층이 인광일 경우 발광보조층의 물질은 high T1 값을 갖는 물질을 사용하는 반면에 유기발광층이 형광일 경우 인광용 발광보조층을 사용할 경우 수명이 단축되는 경향성을 나타낸다. 하지만 전술한 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물의 경우 유기발광층이 형광인 청색과 유기발광층이 인광인 녹색, 적색 모두 공통의 발광보조층을 사용해도 고수명을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 인광용 녹색과 적색에서 고효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

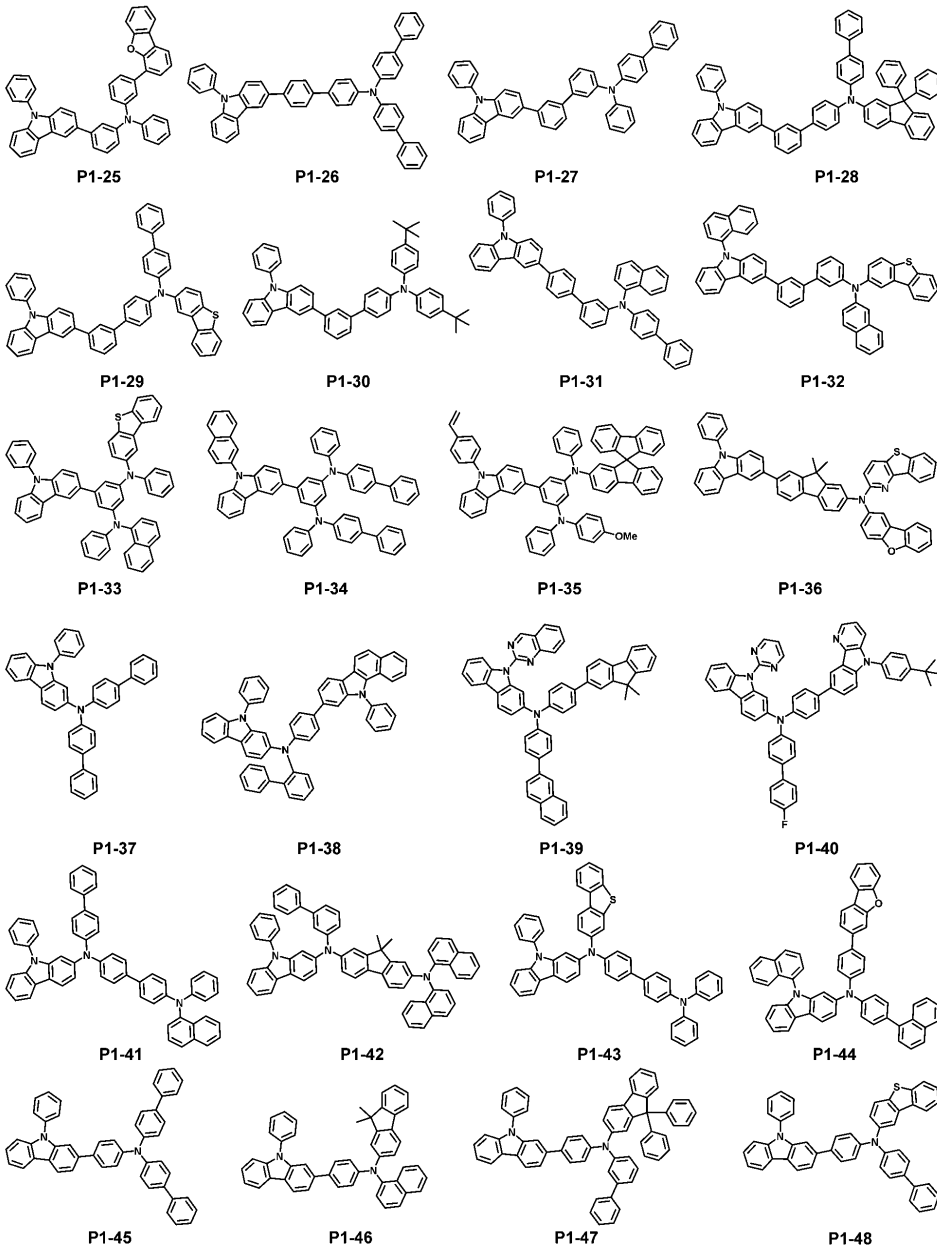
[0079] 화학식 1 내지 7에서 전술한 치환기가 플루오렌기 또는 플루오렌기일 때 스피로플루오렌기 또는 스피로플루오렌기를 포함할 수 있다.

[0080] 여기서, 상기 아릴기인 경우 탄소수는 6~60, 바람직하게는 탄소수 6~40, 보다 바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기일 수 있으며, 상기 헤테로고리기인 경우 탄소수는 2~60, 바람직하게는 탄소수 2~30, 보다 바람직하게는 탄소수 2~20의 헤테로고리일 수 있으며, 상기 알킬기인 경우 탄소수 1~30, 보다 바람직하게는 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기일 수 있다.

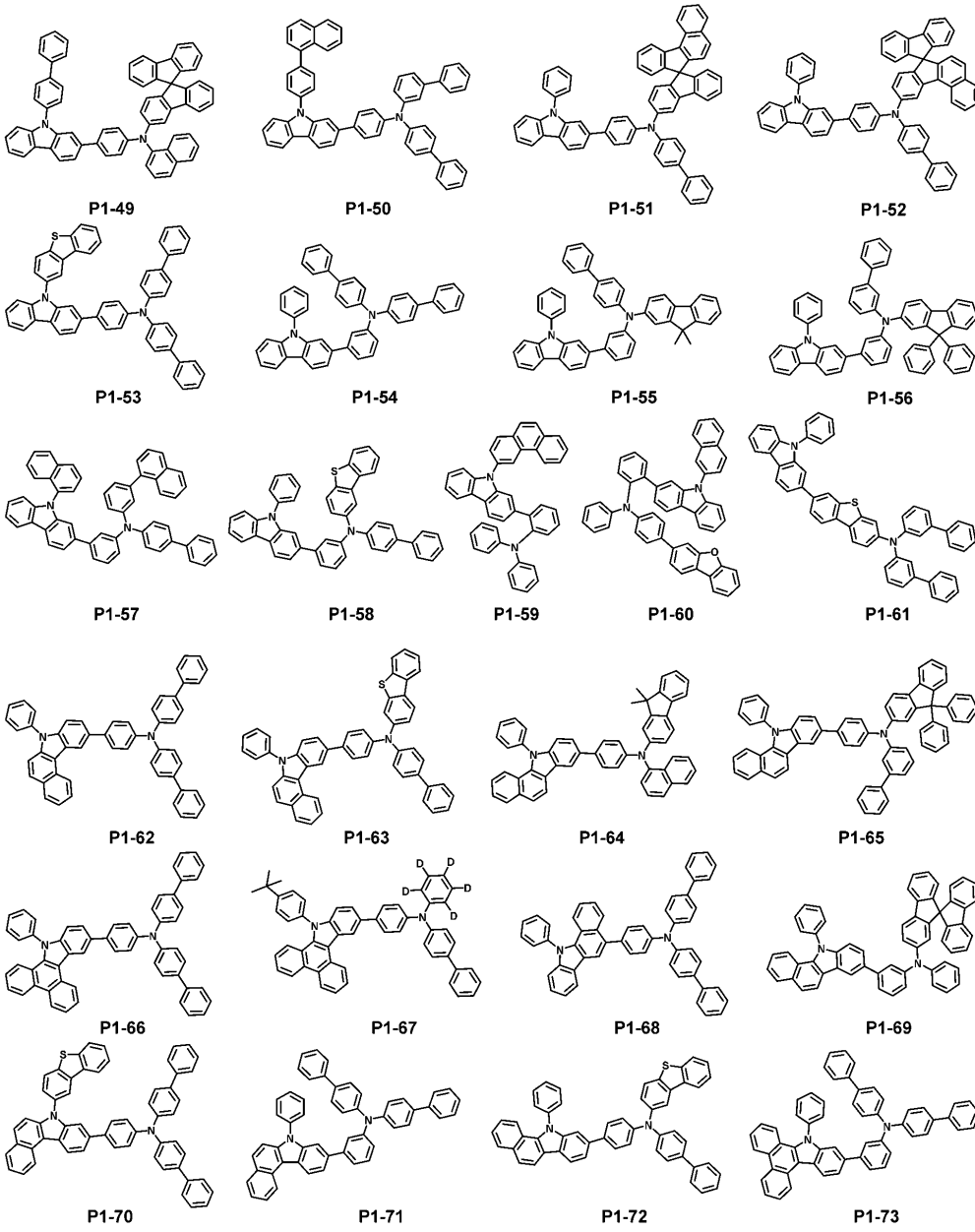
[0081] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1 내지 7로 표시되는 화합물은 하기 화합물들 중 어느 하나일 수 있으며, 하기 화합물에만 한정하는 것은 아니다.



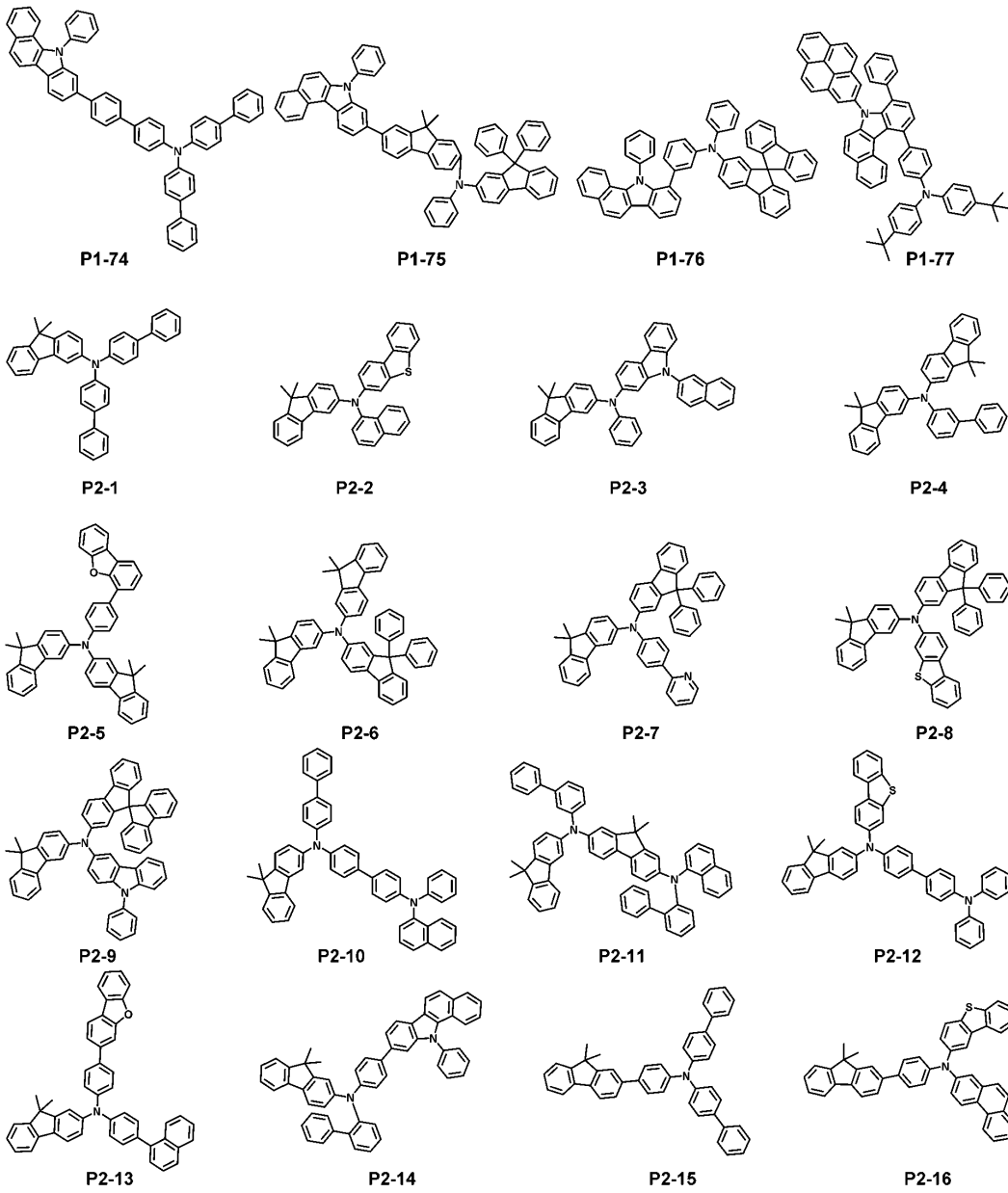
[0082]



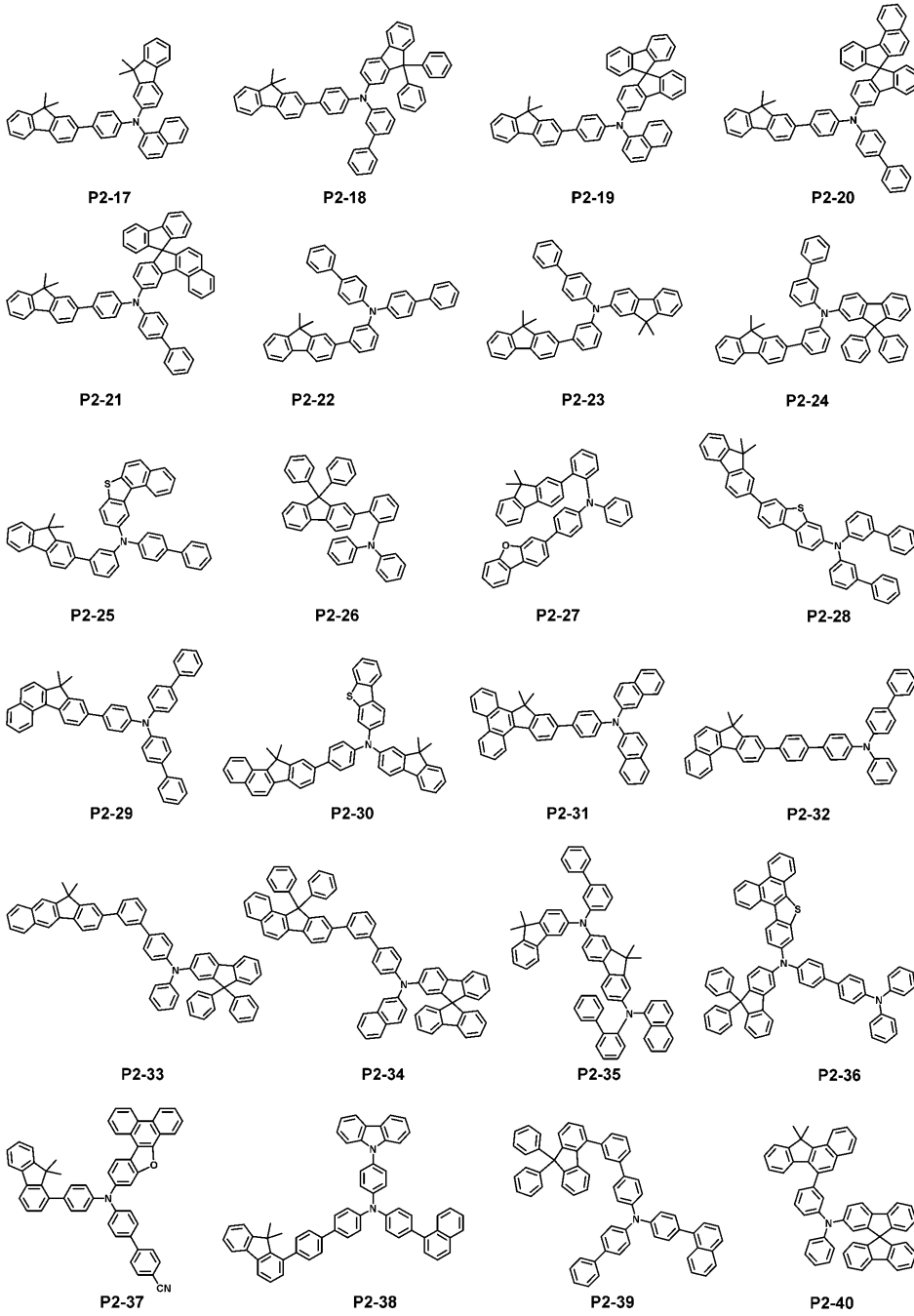
[0083]



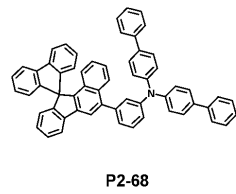
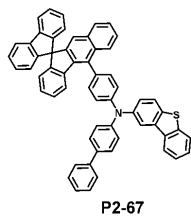
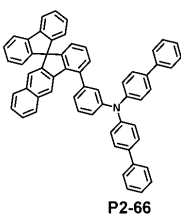
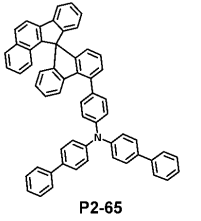
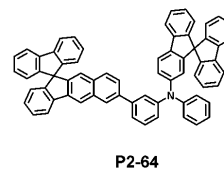
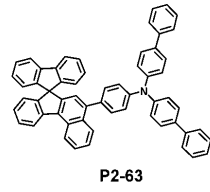
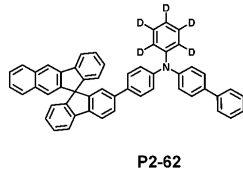
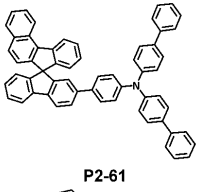
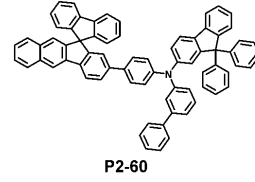
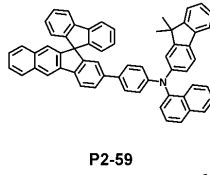
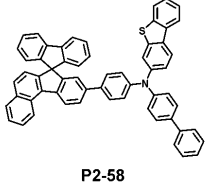
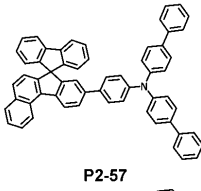
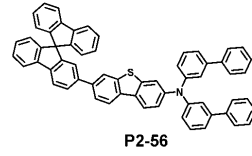
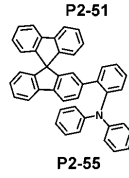
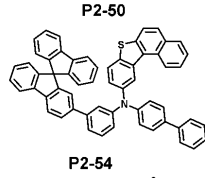
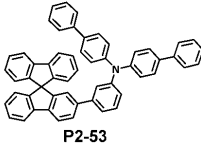
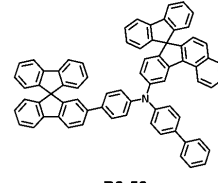
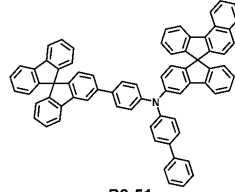
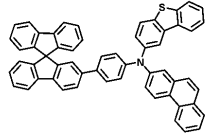
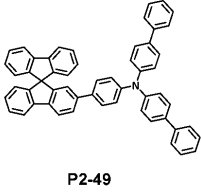
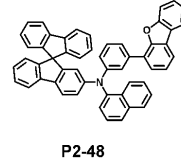
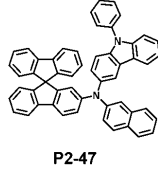
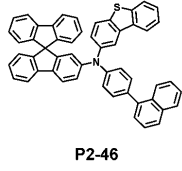
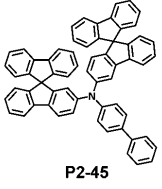
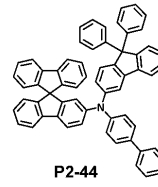
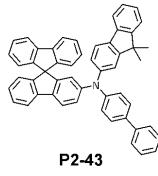
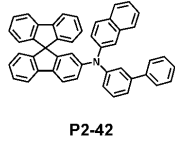
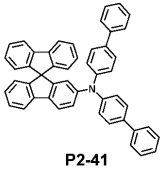
[0084]



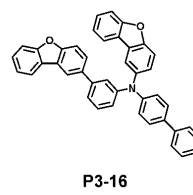
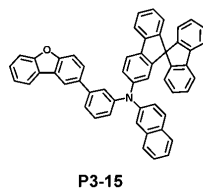
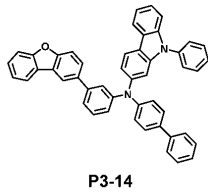
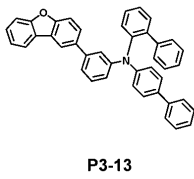
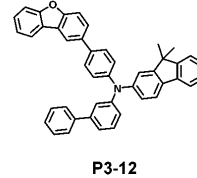
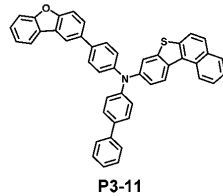
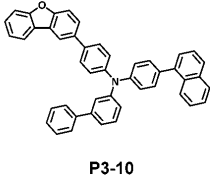
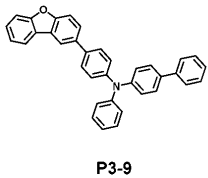
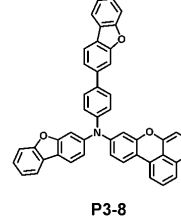
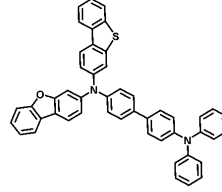
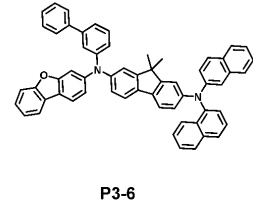
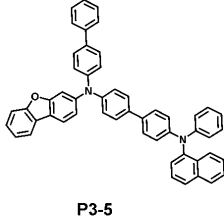
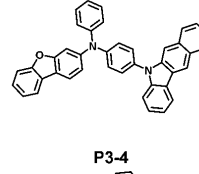
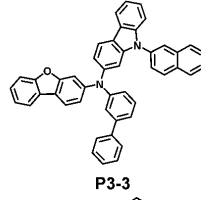
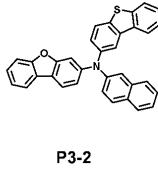
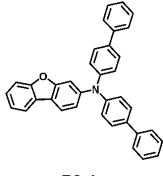
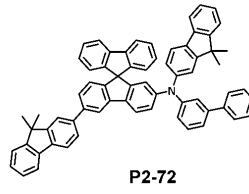
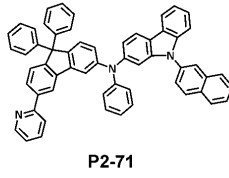
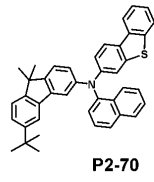
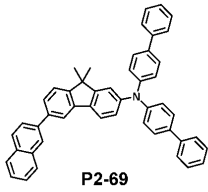
[0085]



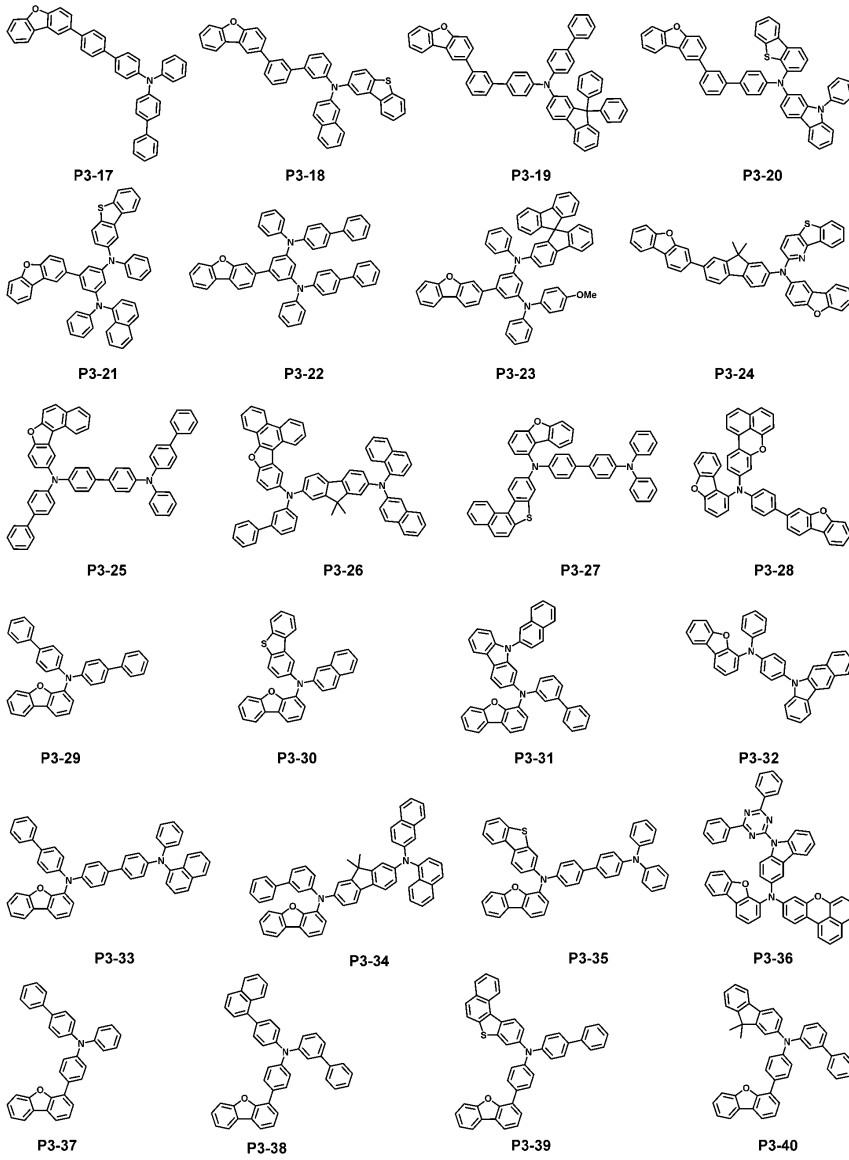
[0086]



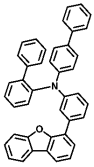
[0087]



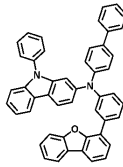
[0088]



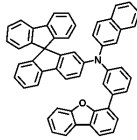
[0089]



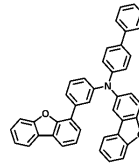
P3-41



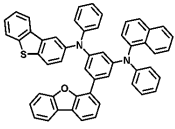
P3-42



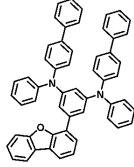
P3-43



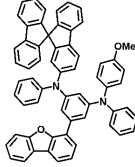
P3-44



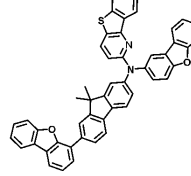
P3-45



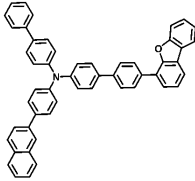
P3-46



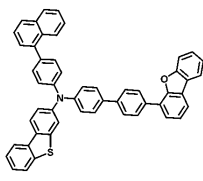
P3-47



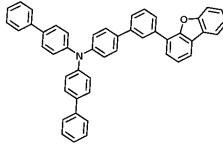
P3-48



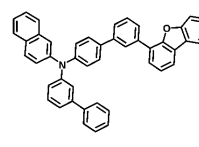
P3-49



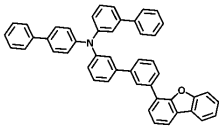
P3-50



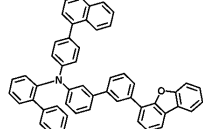
P3-51



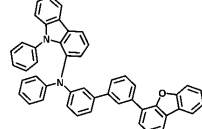
P3-52



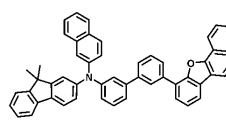
P3-53



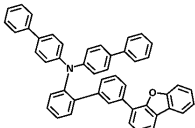
P3-54



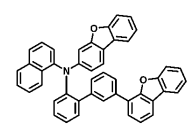
P3-55



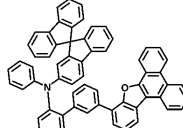
P3-56



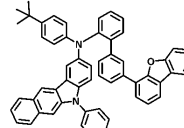
P3-57



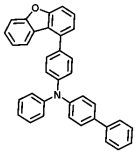
P3-58



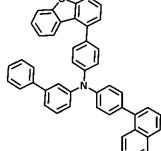
P3-59



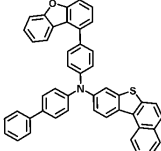
P3-60



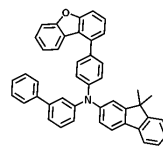
P3-61



P3-62

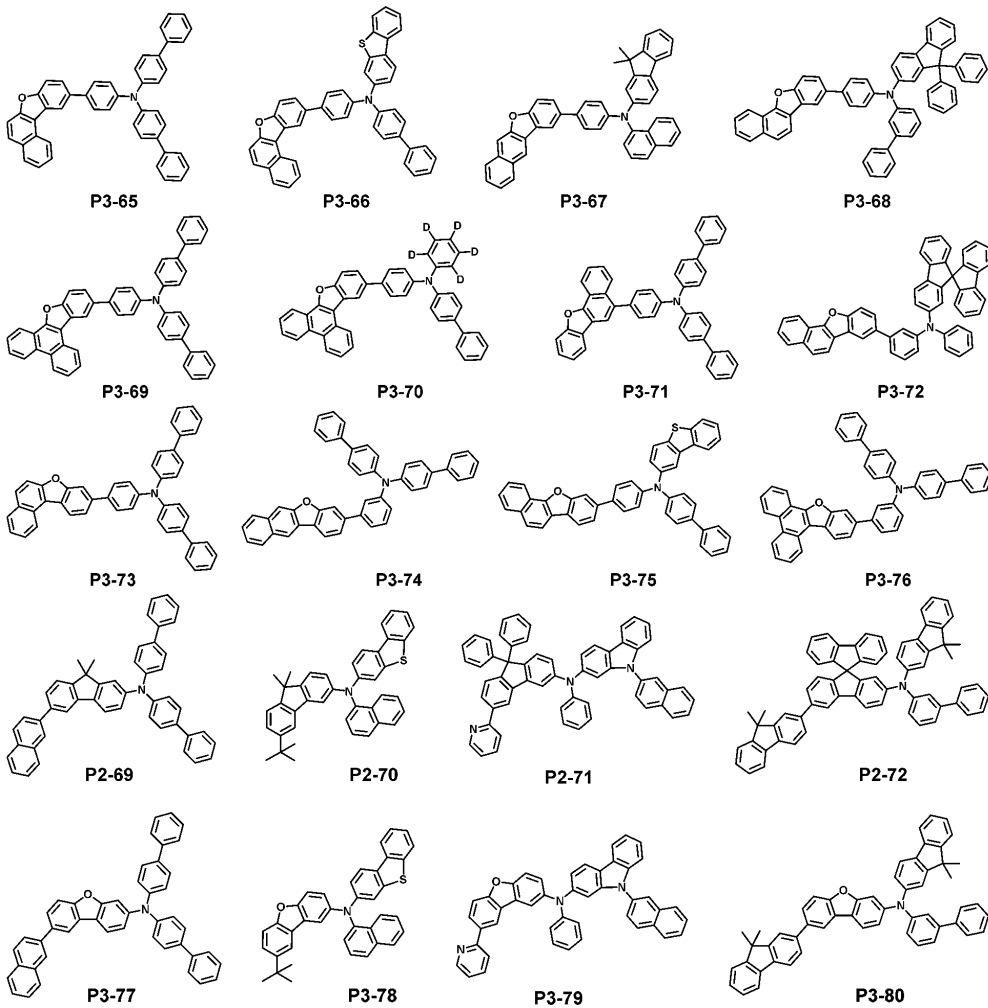


P3-63



P3-64

[0090]



[0091]

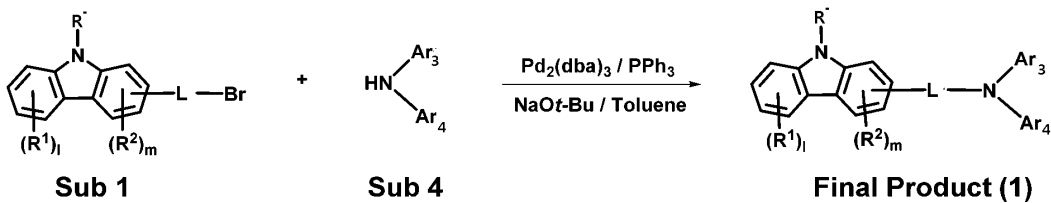
[0092] 이하에서, 본 발명에 따른 화학식 1 내지 7로 표시되는 화합물의 합성에 및 유기전기소자의 제조에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0093] [합성예]

[0094] 본 발명에 따른 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물(final product (1), 예를 들어 P1-1 내지 P1-77로 표시되는 화합물들)은 하기 반응식 1과 같이 Sub 1과 Sub 4를 반응하여 제조되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] I. Final product (1)

[0096] <반응식 1>

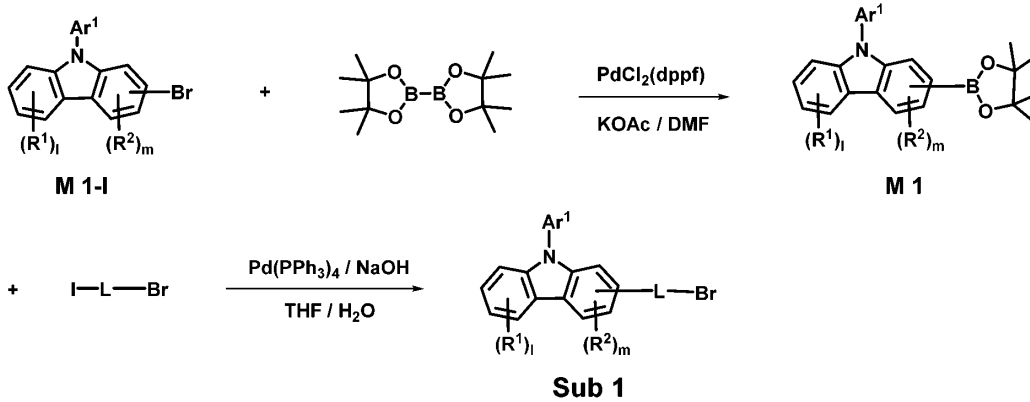


[0097]

[0098] Sub 1의 합성 예시 (L이 단일결합이 아닐 경우)

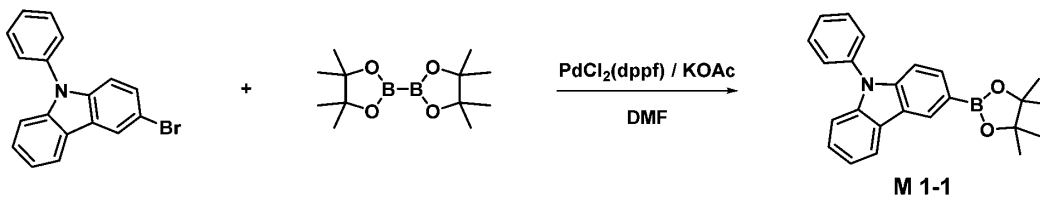
[0099] 반응식 1의 Sub 4는 하기 반응식 2의 반응경로에 의해 합성될 수 있으며 이에 한정된 것은 아니다. Sub 1의 구체적인 화합물들은 후술하는 화학식 Sub 1-1 내지 Sub 1-52로 표시되는 화합물들일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0100] <반응식 2>



[0101]

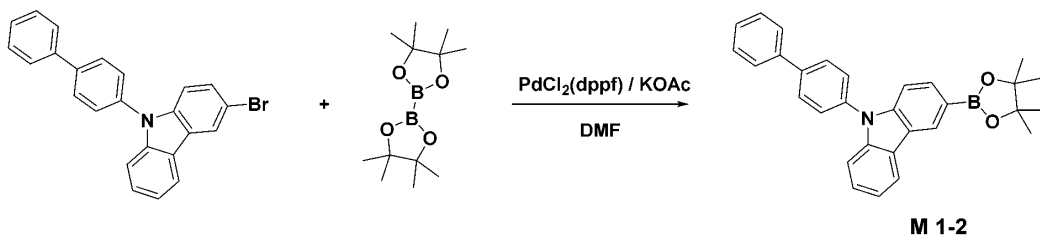
[0102] (1) M 1-1 합성 예



[0103]

[0104] 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole (45.1 g, 140 mmol) 을 DMF 980mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (39.1 g, 154 mmol), PdCl₂(dppf) 촉매 (3.43 g, 4.2 mmol), KOAc (41.3 g, 420 mmol)을 순서대로 첨가한후 24 시간 교반하여 보레이트 화합물을 합성한 후에, 얻어진 화합물을 silicagel column 및 재결정을 걸쳐서 분리한후 보레이트 화합물을 35.2 g (68 %)얻었다.

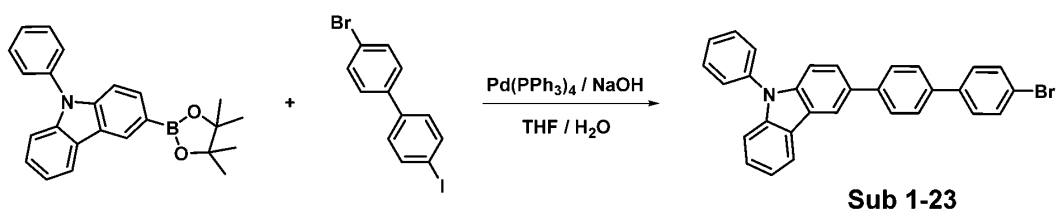
[0106] (2) M 1-2 합성 예



[0107]

[0108] 상기 M 1-1과 동일한 실험방법을 통해서 40 g (64%)을 얻었다.

[0110] (3) Sub 1-23 합성 예

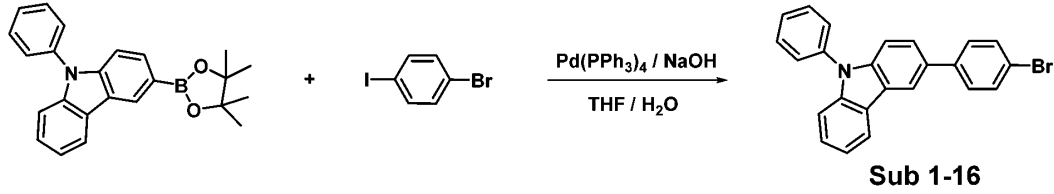


[0111]

[0112] M 1-1 (29.5 g, 80 mmol) 을 THF 360 mL 에 녹인후에, 4-bromo-4'-iodo-1,1'-biphenyl (30.16 g, 84 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.8 g, 2.4mmol), NaOH (9.6 g, 240mmol), 물 180 mL 을 첨가한후, 교반 환류 시킨다. 반응이 완료

되면 ether와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 26.56 g (70 %) 얻었다

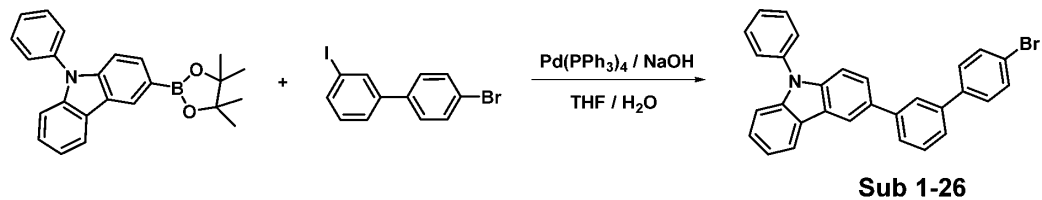
[0114] (4) Sub 1-16 합성 예



[0115]

[0116] M 1-2 (29.5 g, 80 mmol), THF 360 mL, 1-bromo-4-iodobenzene (23.8 g, 84 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.8 g, 2.4mmol), NaOH (9.6 g, 240mmol), 물 180 mL 상기 Sub 1-23 합성방법을 사용하여 생성물을 22.9 g (72 %) 얻었다

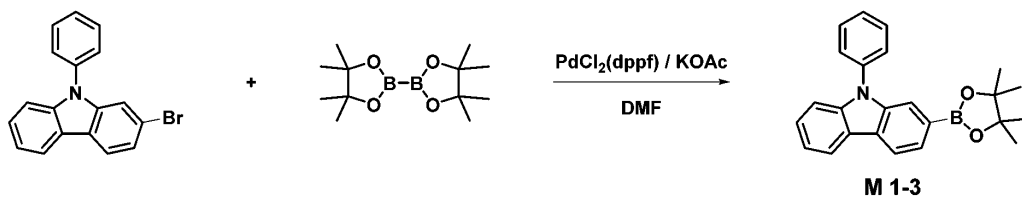
[0118] (5) Sub 1-26 합성 예



[0119]

[0120] M 1-2 (29.5 g, 80 mmol) 을 THF 360 mL 에 녹인후에, 4'-bromo-3-iodo-1,1'-biphenyl (30.16 g, 84 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.8 g, 2.4mmol), NaOH (9.6 g, 240mmol), 물 180 mL 상기 Sub 1-23 합성방법을 사용하여 생성물을 24.7 g (65 %) 얻었다

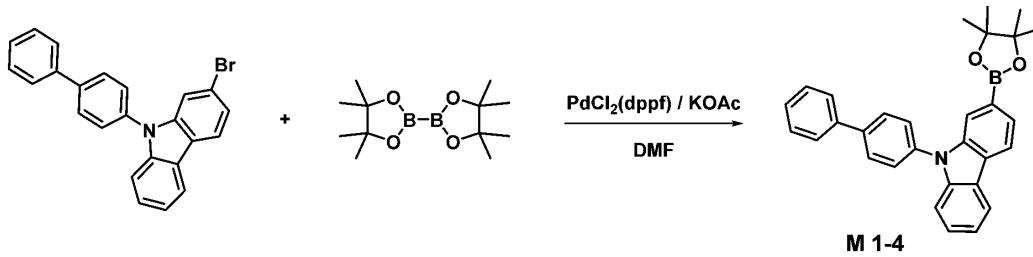
[0122] (6) M 1-3 합성 예



[0123]

[0124] 2-bromo-9-phenyl-9H-carbazole (45.1 g, 140 mmol) 을 DMF 980mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (39.1 g, 154 mmol), PdCl₂(dppf) 촉매 (3.43 g, 4.2 mmol), KOAc (41.3 g, 420 mmol)을 상기 M 1-1 합성방법을 사용하여 생성물을 36.2g (70%)얻었다.

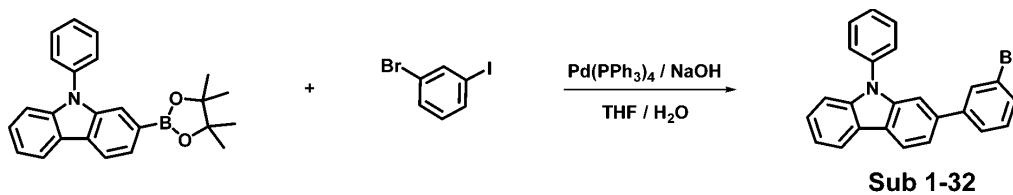
[0126] (7) M 1-4 합성 예



[0127]

[0128] 상기 M 1-1과 동일한 실험방법을 통해서 43.6g (67%)을 얻었다.

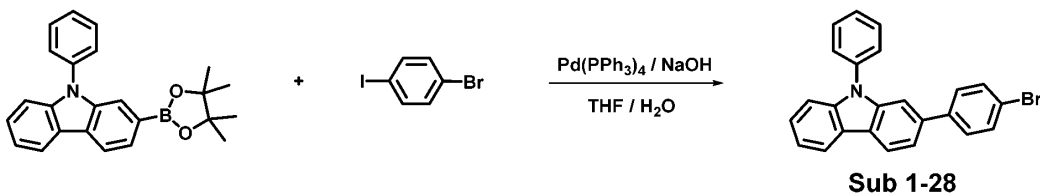
[0130] (8) Sub 1-32 합성 예



[0131]

[0132] M 1-3 (30g, 81.24mmol) 을 THF 357mL 에 녹인후에, 3-Bromoiodobenzene (22.98g, 81.24mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.82g, 2.44mmol), NaOH (9.75g, 243.72mmol), 물 179 mL 을 상기 Sub 1-23 합성방법을 사용하여 생성물을 26.95 g (70 %) 얻었다

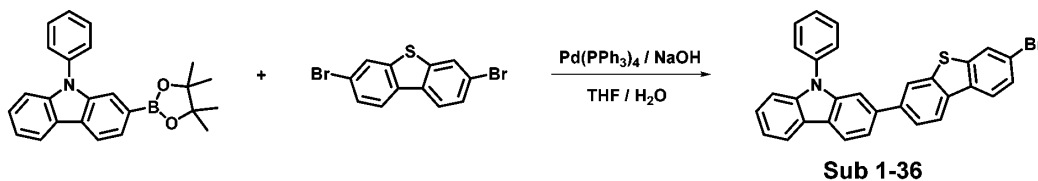
[0134] (9) Sub 1-28 합성 예



[0135]

[0136] M 1-3 (29.5 g, 80 mmol), THF 360 mL, 1-bromo-4-iodobenzene (23.8 g, 84 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.8 g, 2.4mmol), NaOH (9.6 g, 240mmol), 물 180 mL 을 첨가한 후, 상기 Sub 1-32와 동일한 실험방법을 통해서 생성물을 23.26 g (73 %) 얻었다

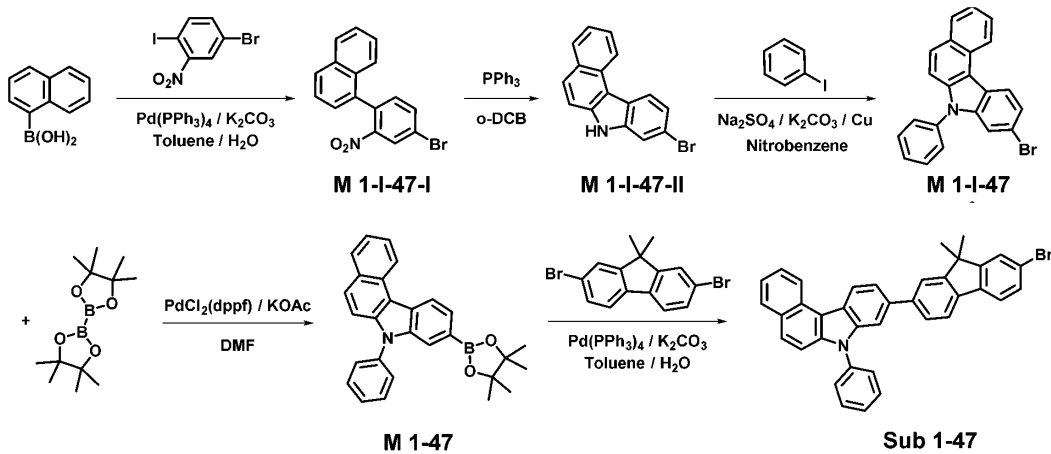
[0138] (10) Sub 1-36 합성 예



[0139]

[0140] M 1-3 (29.5 g, 79.89 mmol) 을 THF 351 mL 에 녹인 후에, 3,7-dibromodibenzo[b,d]thiophene (27.33 g, 79.89 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.38 g, 1.2 mmol), NaOH (4.79 g, 119.83 mmol), 물 176 mL 을 첨가한 후, 상기 Sub 1-32와 동일한 실험방법을 통해서 생성물을 25.79 g (64 %) 얻었다

[0142] (11) Sub 1-47 의 합성



[0143]

[0145] 1) M 1-I-47-I 합성

[0146] 둥근바닥플라스크에 naphthalen-1-ylboronic acid (66g, 383.74mmol)를 THF(1688ml)에 녹인 후에, 4-bromo-1-iodo-2-nitrobenzene (125.83g, 383.74mmol), Pd(PPh₃)₄ (13.30g, 11.51mmol), K₂CO₃ (159.11g, 1151.23mmol), 물(844ml)을 첨가한 후, 교반 환류 시킨다. 반응이 완료되면 ether와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 102.01g (수율: 81 %)을 얻었다.

[0148] 2) M 1-I-47-II 합성

[0149] 둥근바닥플라스크에 M 1-I-47-I (102g, 310.82mmol), Triphenylphosphine (203.81g, 777.04mmol), o-Dichlorobenzene (1243ml)을 넣은 후에 180℃로 환류하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후에 메틸렌 클로라이드와 물을 사용하여 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 77.33g (수율: 84 %)을 얻었다.

[0151] 3) M 1-I-47 합성

[0152] 둥근바닥플라스크에 M 1-I-47-II (77.33g, 261.1mmol)을 nitrobenzene(1305ml)으로 녹인 후, iodobenzene (58.59g, 287.21mmol), Na₂SO₄ (37.09g, 261.1mmol), K₂CO₃ (36.09g, 261.1mmol), Cu (4.98g, 78.33mmol)를 첨가하고 200° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 nitrobenzene을 제거하고 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 70.96g (수율: 73%)를 얻었다.

[0154] 4) M 1-47 합성

[0155] M 1-I-47 (70.96g, 216.82mmol) 을 DMF 1084mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (60.57g, 238.51mmol), PdCl₂(dppf) 촉매 (4.76g, 6.50mmol), KOAc (63.84g, 650.47mmol)을 상기 M 1-1 합성방법을 사용하여 생성물을 64.55 (71%)얻었다.

[0157] 5) Sub 1-47 합성

[0158] 둥근바닥플라스크에 M 1-47 (64.55g, 153.94mmol)를 THF(677ml)에 녹인 후에, 2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9H-

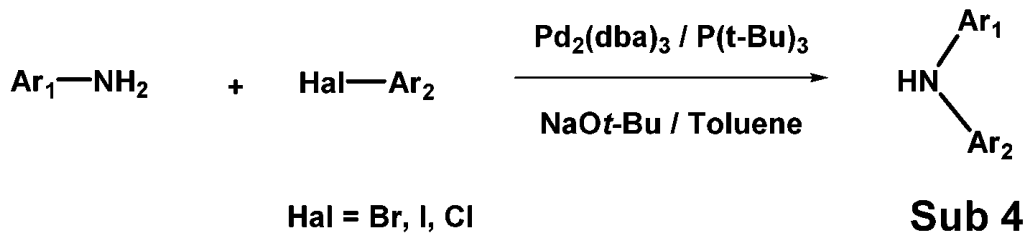
fluorene (54.20g, 153.94mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.67g, 2.31mmol), K₂CO₃ (31.91g, 230.9mmol), 물(338ml)을 상기 M 1-I-47-I 합성방법을 사용하여 생성물을 59.96g (수율: 69%)을 얻었다.

[0159] Sub 1의 구체적인 화합물들 중 일부에 대한 합성방법을 예시하였으나 후술하는 화학식 Sub 1-1 내지 Sub 1-52로 표시되는 화합물들도 동일한 합성방법으로 합성할 수 있다.

[0161] **Sub 4의 합성 예시**

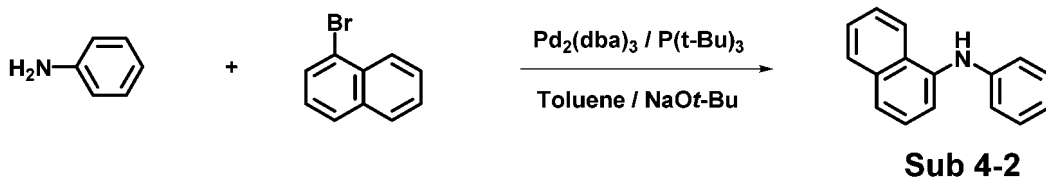
[0162] 반응식 1의 Sub 4는 하기 반응식 3의 반응경로에 의해 합성될 수 있으며 이에 한정된 것은 아니다. Sub 4의 구체적인 화합물들은 후술하는 화학식 Sub 4-1 내지 Sub 1-81로 표시되는 화합물들일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0163] <반응식 3>



[0164]

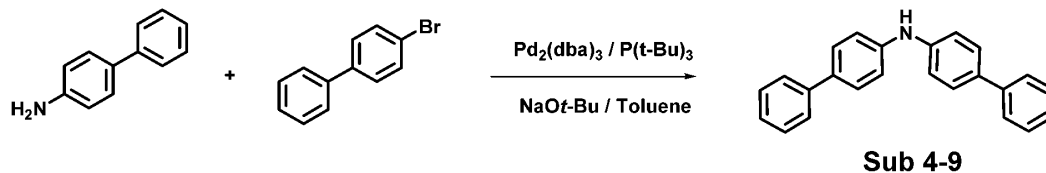
[0166] (1) Sub 4-2의 합성예시



[0167]

[0168] 둥근바닥플라스크에 Aniline (15 g, 161.1 mmol), 1-bromonaphthalene (36.7 g, 177.2 mmol), Pd₂(dba)₃ (7.37 g, 8.05 mmol), P(t-Bu)₃ (3.26 g, 16.1 mmol), NaOt-Bu (51.08 g, 531.5 mmol), toluene (1690 mL)을 넣은 후에 100 °C에서 반응을 진행한다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 25.4 g 얻었다. (수율: 72%)

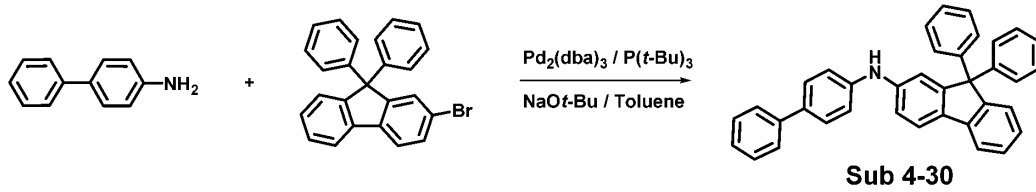
[0170] (2) Sub 4-9의 합성예시



[0171]

[0172] 4-bromo-1,1'-biphenyl (5.6g, 24mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, [1,1'-biphenyl]-4-amine (3.4g, 20mmol), Pd₂(dba)₃ (0.5g, 0.6mmol), P(t-Bu)₃ (0.2g, 2mmol), NaOt-Bu (5.8g, 60mmol), toluene (300 mL)을 상기 Sub 4-2 합성방법을 사용하여 생성물 6.2g (수율: 80%)을 얻었다.

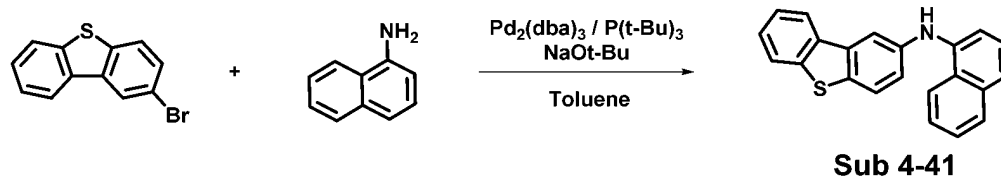
[0174] (3) Sub 4-30의 합성예시



[0175]

[0176] 둥근바닥플라스크에 4-Aminobiphenyl (15 g, 88.6 mmol), toluene(931 ml), 2-bromo-9,9-diphenyl-9H-fluorene (38.7 g, 97.5 mmol), Pd₂(dba)₃ (4.1 g, 4.43 mmol), P(*t*-Bu)₃ (1.8 g, 8.86 mmol), NaOt-Bu (28.1 g, 292.5 mmol)을 상기 Sub 4-2 합성방법을 사용하여 생성물 30.6 g (수율: 71%)를 얻었다.

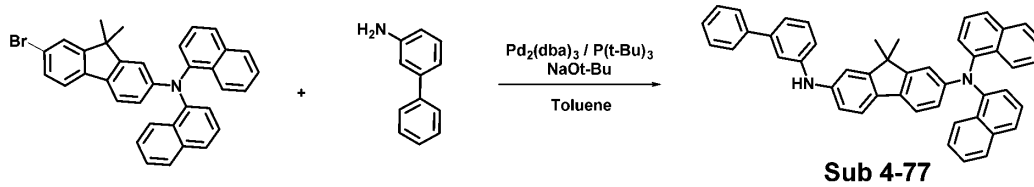
[0178] Sub 4-41의 합성예시



[0179]

[0180] 출발물질인 2-bromodibenzo[*b,d*]thiophene (9.57 g, 36.4 mmol)에 naphthalen-1-amine (10.41 g, 72.7 mmol), Pd₂(dba)₃ (1 g, 1.1 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.4ml, 2.9 mmol), NaOt-Bu (10.49 g, 109.1 mmol), toluene을 상기 Sub 4-2 합성방법을 사용하여 생성물 9.11 g (수율: 77%)를 얻었다.

[0182] Sub 4-77의 합성예시



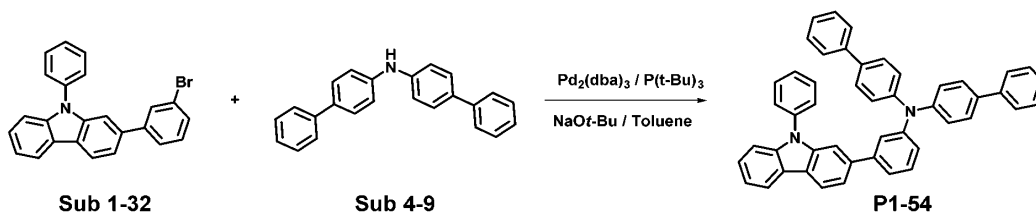
[0183]

[0184] 출발물질인 7-bromo-9,9-dimethyl-N,N-di(naphthalen-1-yl)-9H-fluorene-2-amine (52.7g, 97.5mmol)에 [1,1'-biphenyl]-3-amine (15g, 88.6mmol), Pd₂(dba)₃ (4.1g, 4.43mmol), P(*t*-Bu)₃ (1.8g, 8.9mmol), NaOt-Bu (25.6g, 266mmol), toluene 930ml을 상기 Sub 4-2 합성방법을 사용하여 생성물 9.11 g (수율: 77%)를 얻었다.

[0185] Sub 4의 구체적인 화합물들 중 일부에 대한 합성방법을 예시하였으나 후술하는 화학식 Sub 4 내지 Sub 1-81로 표시되는 화합물들도 동일한 합성방법으로 합성할 수 있다.

[0187] **Final Product (1) 의 합성**

[0188] P1-54의 합성예시

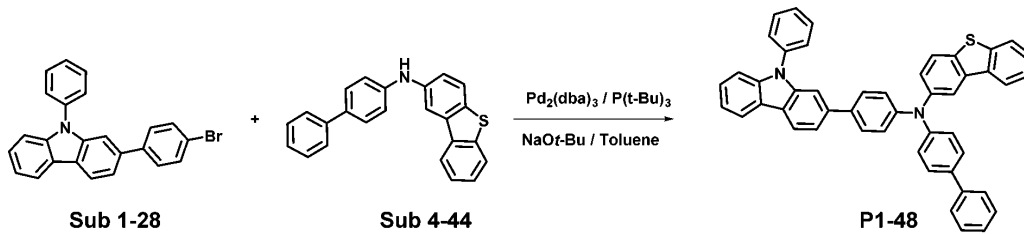


[0189]

[0190] 둥근바닥플라스크에 Sub 1-32 (9.6g, 24mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-9을 (6.4g, 20mmol), Pd₂(dba)₃

(0.5g, 0.6mmol), P(t-Bu)₃ (0.2g, 2mmol), NaOt-Bu (5.8g, 60mmol), toluene (300 mL)을 넣은 후에 100 °C에서 반응을 진행한다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 12.0g (수율: 78%)을 얻었다.

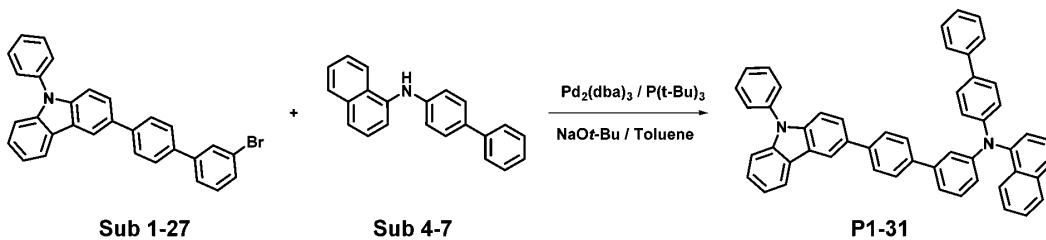
[0192] P1-48의 합성예시



[0193]

[0194] Sub 1-1-6 (9.6g, 24mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 2-36을 (7.0g, 20mmol), Pd₂(dba)₃ (0.5g, 0.6mmol), P(t-Bu)₃ (0.2g, 2mmol), NaOt-Bu (5.8g, 60mmol), toluene (300 mL)을 각각 첨가한 뒤, 상기 P1-54 합성법을 이용하여 생성물 12.5g (수율: 78%)을 얻었다.

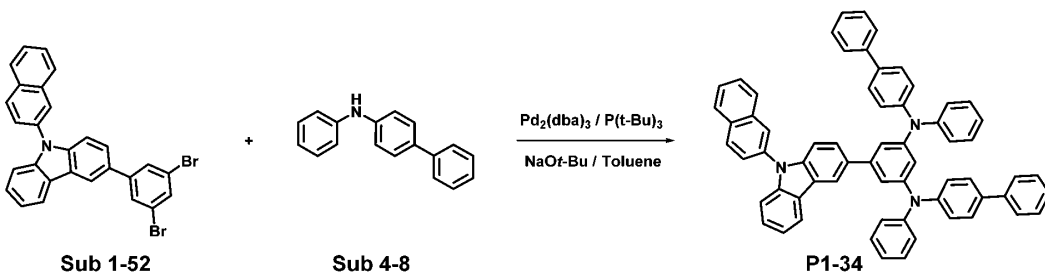
[0196] P1-31의 합성예시



[0197]

[0198] Sub 1-27(11.4g, 24mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-7을 (5.9g, 20mmol), Pd₂(dba)₃ (0.5g, 0.6mmol), P(t-Bu)₃ (0.2g, 2mmol), NaOt-Bu (5.8g, 60mmol), toluene (300 mL)을 각각 첨가한 뒤, 상기 P1-54 합성법을 이용하여 생성물 13.7g (수율: 83%)을 얻었다.

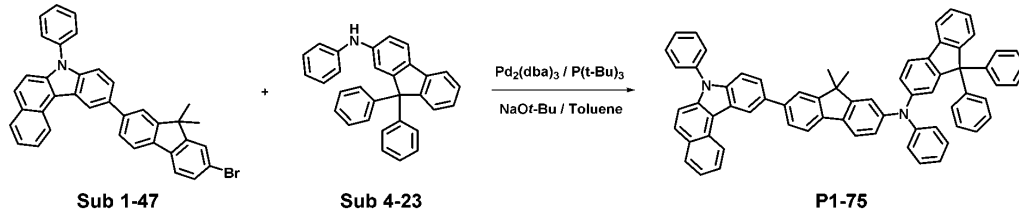
[0200] P1-34의 합성예시



[0201]

[0203] Sub 1-52(5g, 9.48mmol)을 톨루엔(10ml)에 녹인 후에, Sub 4-8을 (6.55g, 18.97mmol), Pd₂(dba)₃ (0.87g, 0.95mmol), P(t-Bu)₃ (0.31g, 1.52mmol), NaOt-Bu (5.47g, 56.9mmol), toluene (100mL)을 각각 첨가한 뒤, 상기 P1-54 합성법을 이용하여 생성물 12.02 (수율: 74%)을 얻었다.

[0205] P1-75의 합성예시



[0206]

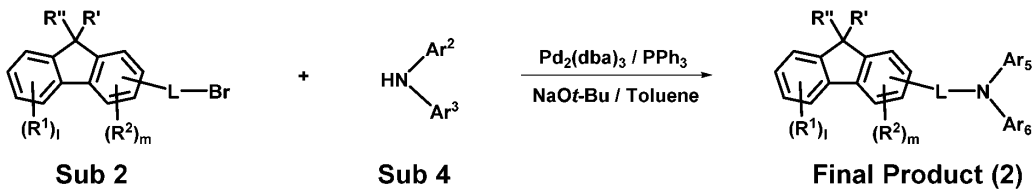
[0207] Sub 1-47(11.5g, 20.37mmol)을 톨루엔(10ml)에 녹인 후에, Sub 4-23을 (8.34g, 20.37mmol), Pd₂(dba)₃ (0.93g, 1.02mmol), P(t-Bu)₃ (0.33g, 1.63mmol), NaOt-Bu (5.87g, 61.11mmol), toluene (213mL)을 각각 첨가한 뒤, 상기 P1-54 합성법을 이용하여 생성물 12.92 (수율: 71%)을 얻었다.

[0208] Final product (1)의 구체적인 화합물들 중 일부에 대한 합성방법을 예시하였으나 전술한 화학식 P1-1 내지 P1-77로 표시되는 화합물들도 동일한 합성방법으로 합성할 수 있다.

[0210] II. Final product (2) 의 합성

[0211] 본 발명에 따른 화학식 3으로 표시되는 화합물 (final product (2), 예를 들어 P2-1 내지 P1-72로 표시되는 화합물들)는 하기 반응식과 같이 Sub 2와 Sub 4를 반응하여 제조될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0212] <반응식 4>

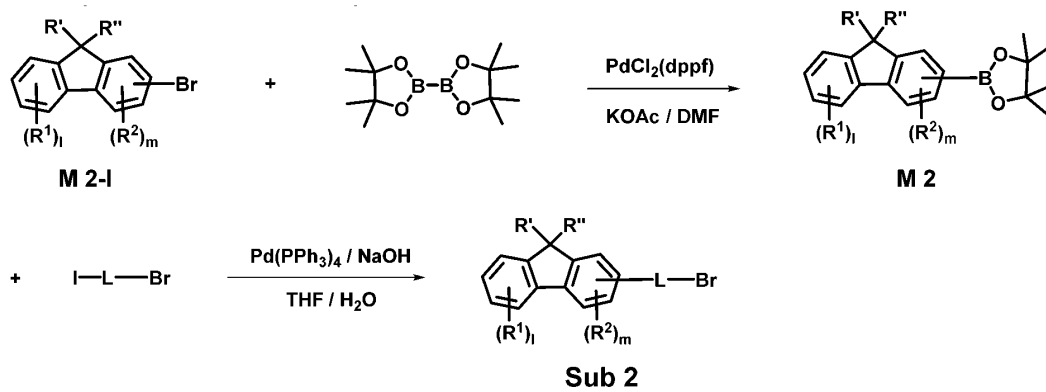


[0213]

[0214] Sub 2의 합성 예시 (L이 단일결합이 아닐 경우)

[0215] 반응식 4의 Sub 2는 하기 반응식 5의 반응경로에 의해 합성될 수 있으며 이에 한정된 것은 아니다. Sub 2의 구체적인 화합물들은 후술하는 화학식 Sub 2-1 내지 Sub 2-39로 표시되는 화합물들일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

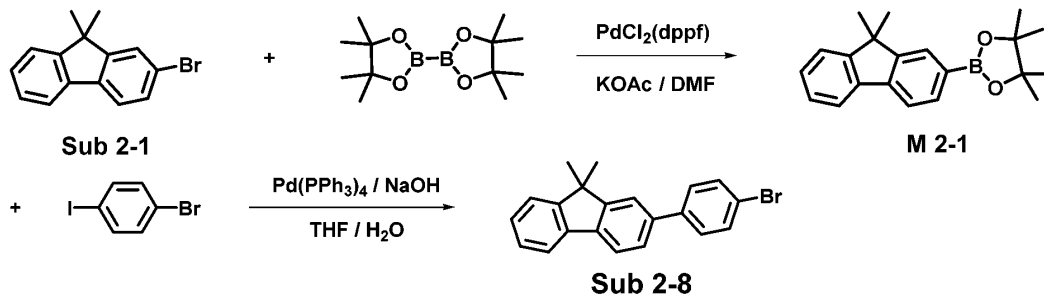
[0216] <반응식 5>



[0217]

[0218] Sub 2의 합성 예

[0219] (1) Sub 2-8 합성 예



[0220]

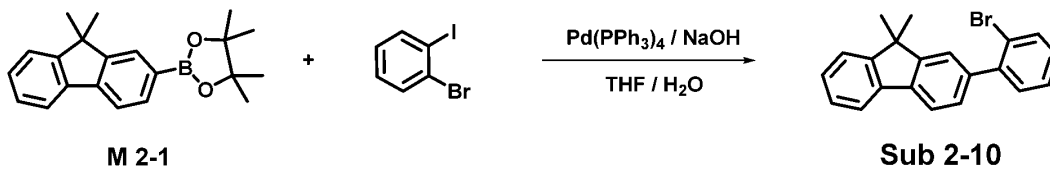
[0222] 1) M 2-1 합성

[0223] Sub 2-1 (75g, 274.55mmol) 을 DMF 1372mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (76.69g, 302.01mmol), PdCl₂(dppf) 촉매 (6.03g, 8.24mmol), KOAc (80.83g, 823.66mmol)을 순서대로 첨가한후 24 시간 교반하여 보레이트 화합물을 합성한 후에, 얻어진 화합물을 silicagel column 및 재결정을 걸쳐서 분리한후 생성물을 72.10g (82 %) 얻었다.

[0225] 2) Sub 2-8의 합성

[0226] M 2-1 (30g, 93.68mmol) 을 THF 412mL 에 녹인후에, 1-bromo-4-iodobenzene (26.50g, 93.68mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.62g, 1.41mmol), NaOH (5.62g, 140.52mmol), 물 206mL 을 첨가한후, 교반 환류 시킨다. 반응이 완료되면 ether와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 22.25 g (68 %) 얻었다

[0228] (2) Sub 2-10 합성 예

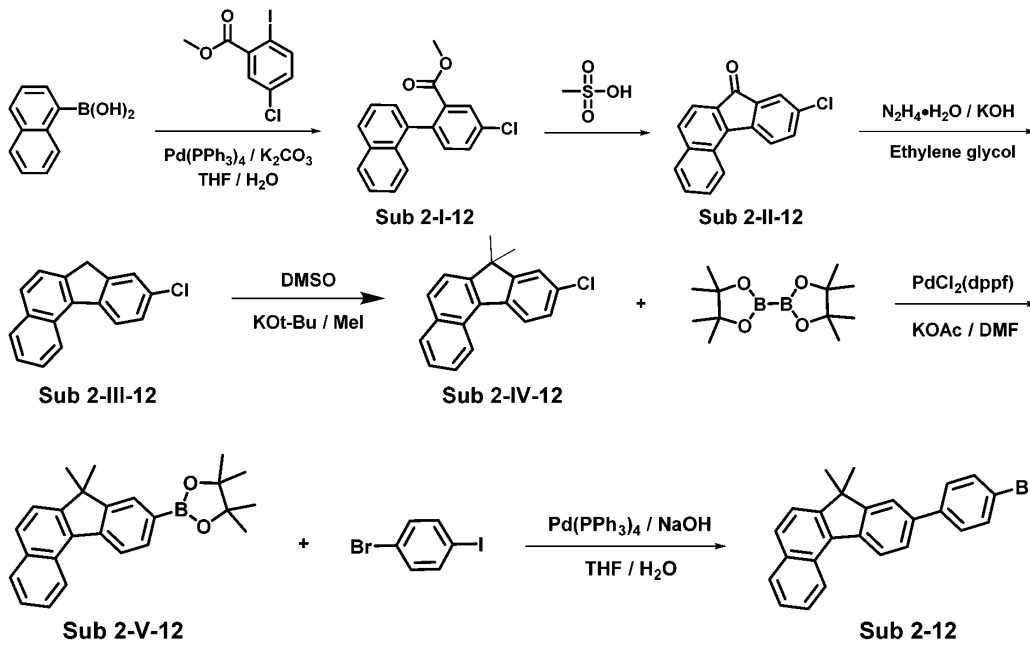


[0229]

[0231] Sub 2-10의 합성

[0232] M 2-1 (30g, 93.68mmol) 을 THF 412mL 에 녹인후에, 1-bromo-2-iodobenzene (26.50g, 93.68mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.62g, 1.41mmol), NaOH (5.62g, 140.52mmol), 물 206mL 을 Sub 2-8 합성방법을 사용하여 생성물을 19.96g (61 %) 얻었다

[0234] (3) Sub 2-12 합성 예



[0235]

[0237] Sub 2-I-12 의 합성

[0238] naphthalen-1-ylboronic acid (85g, 494.22mmol) 을 THF 2175mL 에 녹인후에, methyl 5-chloro-2-iodobenzoate (146.53g, 494.22mmol), Pd(PPh₃)₄ (8.57g, 7.41mmol), NaOH (29.65g, 741.32mmol), 물 1087mL 을 첨가한후, 교반 환류 시킨다. 반응이 완료되면 ether와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 90.93g (62 %) 얻었다

[0240] Sub 2-II-12 의 합성

[0241] Sub 2-I-12 (90.93g, 306.42mmol)를 Methanesulfonic acid (996ml)에 녹이고 50-60 ° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 0 ° C까지 낮추고 물을 투입 후, 고체로 석출된 것을 여과하여 소량의 물로 세척하였다. CH₂Cl₂에 다시 녹여 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 37.31g을 얻었다. (수율: 46%)

[0243] Sub 2-III-12 의 합성

[0244] 상기 합성에서 얻어진 Sub 2-II-12 (37.31g, 140.95mmol)을 Ethylene glycol(564mL)에 녹인 후에, Hydrazine monohydrate (211.67g, 4228.4mmol), KOH (19.77g, 352.37mmol) 첨가한 후, 185 ° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 0 ° C까지 낮추고 물을 투입 후, 고체로 석출된 것을 여과하여 소량의 물로 세척하였다. CH₂Cl₂에 다시 녹여 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 33.22g 를 얻었다. (수율: 94%)

[0246] Sub 2-IV-12 의 합성

[0247] 둥근바닥플라스크에 상기 합성에서 얻어진 Sub 2-III-12 (33.22g, 132.49mmol), KOt-Bu (44.60g, 397.48mmol), DMSO (861ml)에 녹인 후에 0 ° C에서 5분 동안 교반시키고 상온으로 올려서 iodomethane (56.42g, 397.48mmol)

을 첨가하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 35.46g을 얻었다. (수율: 96%)

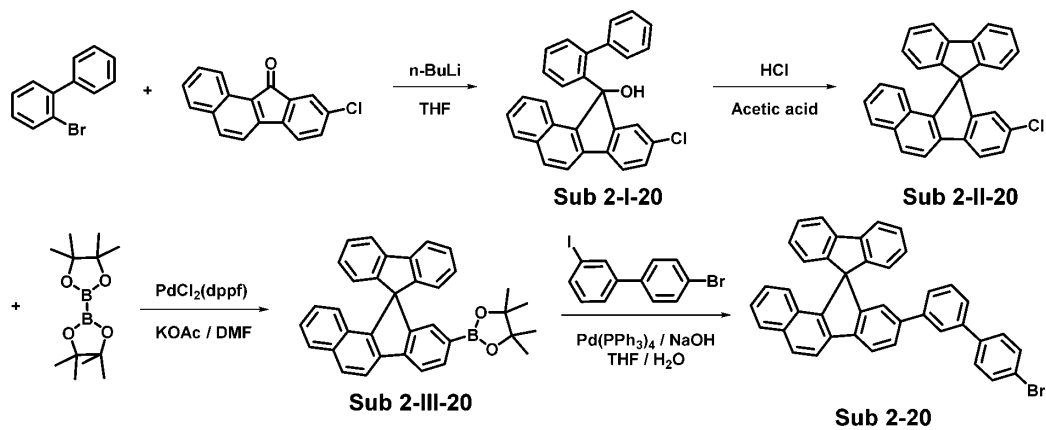
[0249] Sub 2-V-12 의 합성

[0250] Sub 2-IV-12 (35.46g, 127.20mmol) 을 DMF 801mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (35.53g, 139.92mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 촉매 (2.79g, 3.82mmol), KOAc (37.45g, 381.59mmol)을 순서대로 첨가한후 24 시간 교반하여 보레이트 화합물을 합성한 후에, 얻어진 화합물을 silicagel column 및 재결정을 걸쳐서 분리한후 생성물을 39.57g (84 %)얻었다.

[0252] Sub 2-12 의 합성

[0253] Sub 2-V-12 (39.57g, 106.86mmol) 을 THF 470mL 에 녹인후에, 1-bromo-4-iodobenzene (30.23g, 106.86mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.85g, 1.60mmol), NaOH (6.41g, 160.29mmol), 물 235mL 을 Sub 2-8 합성방법을 사용하여 26.88g (63 %) 얻었다

[0255] Sub 2-20 의 합성에



[0256]

[0257] Sub 2-I-20 의 합성

[0258] 2-bromo-1,1'-biphenyl (46.6g, 199.91mmol)과 9-chloro-11H-benzo[a]fluoren-11-one (52.9g, 199.91mmol)을 THF(1400ml)에 녹인 후에, 반응물의 온도를 -78°C 로 낮추고, $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in hexane) (14.09g, 219.9mmol) 을 천천히 가한 후 반응물을 상온에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응이 종결되면 반응물을 H_2O 에 넣어 quenching 시킨 후 반응물 내의 물을 제거하고 감압 여과 후, 유기용매를 농축하여 생성된 생성물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리하여 생성물을 74.6g얻었다. (수율: 89%)

[0260] Sub 2-II-20 의 합성

[0261] Sub 2-I-20 (74.6g, 178 mmol)에 HCl 소량과 Acetic acid(704ml)를 넣고 80°C 에서 1시간 교반시킨다. 반응이 종결되면 감압여과 후, 유기용매를 농축하여 생성된 생성물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 분리하여 생성물을 64.89g얻었다. (수율: 91%)

[0263] Sub 2-III-20 의 합성

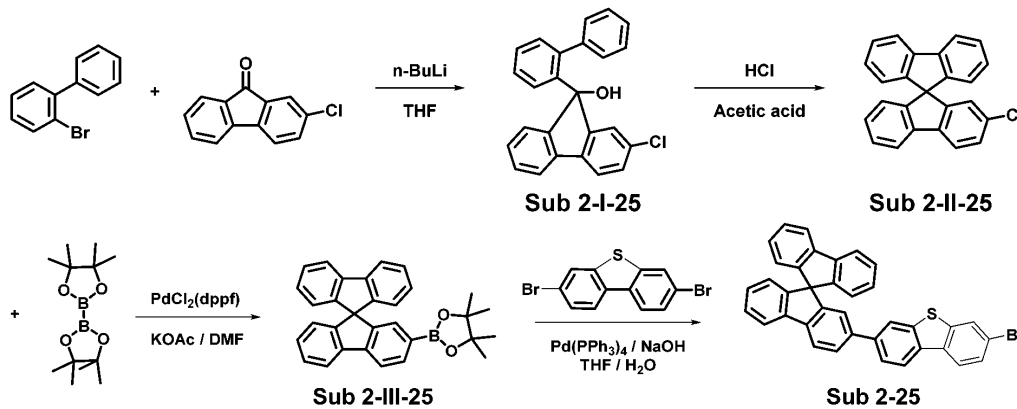
[0264] Sub 2-II-20 (64.89g, 161.86mmol) 을 DMF 809mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (45.21g, 178.04mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 촉매 (3.55g, 4.86mmol), KOAc (47.65g, 485.57mmol)을 순서대로 첨가한후 24 시간 교반하여 보레이트

이트 화합물을 합성한 후에, 얻어진 화합물을 silicagel column 및 재결정을 걸쳐서 분리한후 생성물을 65.36g (82 %) 얻었다

[0266] Sub 2-20 의 합성

[0267] Sub 2-III-20 (30g, 60.92mmol) 을 THF 268mL 에 녹인후에, 4'-bromo-3-iodo-1,1'-biphenyl (21.87g, 60.92mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.06g, 0.91mmol), NaOH (3.66g, 91.38mmol), 물 235mL 을 상기 Sub 2-8의 합성방법을 사용하여 생성물을 24.39g (67 %) 얻었다

[0269] Sub 2-25 의 합성에



[0270]

[0271] Sub 2-I-25 의 합성

[0272] 2-bromo-1,1'-biphenyl (50g, 214.49mmol)과 2-chloro-9H-fluoren-9-one (46.04g, 214.49mmol)을 THF(1501mL)에 녹인 후에, 반응물의 온도를 -78 °C로 낮추고, n-BuLi (2.5 M in hexane) (15.11g, 235.94mmol)을 상기 Sub 2-I-20 합성방법을 사용하여 생성물을 68.83g 얻었다. (수율: 87%)

[0274] Sub 2-II-25 의 합성

[0275] Sub 2-I-25 (68.83g, 164.3mmol)에 HCl 소량과 Acetic acid(361ml)를 상기 Sub 2-II-20 합성방법을 사용하여 생성물을 58.27g 얻었다. (수율: 89%)

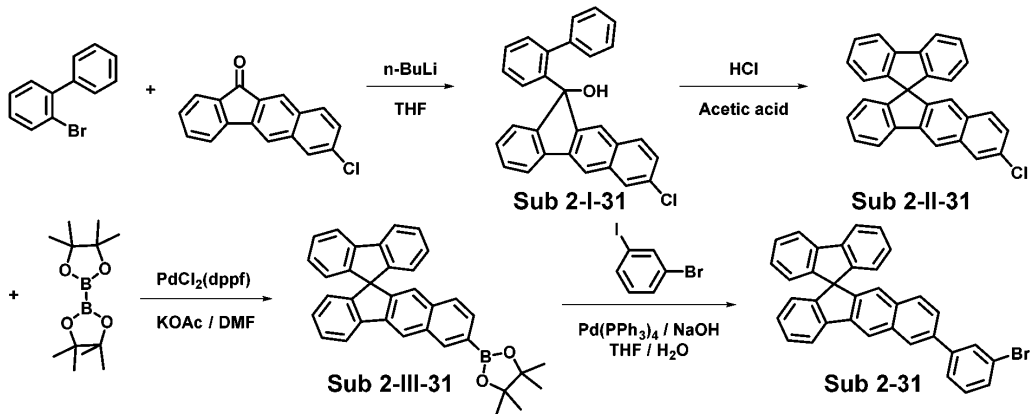
[0277] Sub 2-III-25 의 합성

[0278] Sub 2-II-25 (58.27g, 166.08mmol) 을 DMF 830mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (46.39g, 182.69mmol), PdCl₂(dppf) 촉매 (3.65g, 4.98mmol), KOAc (48.9g, 498.25mmol)을 상기 Sub 2-III-20 합성방법을 사용하여 생성물을 58.78g (80 %) 얻었다

[0280] Sub 2-25 의 합성

[0281] Sub 2-III-25 (58.78g, 132.88mmol) 을 THF 585mL 에 녹인후에, 3,7-dibromodibenzo[b,d]thiophene (45.45g, 132.88mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.30g, 1.99mmol), NaOH (7.97g, 199.31mmol), 물 292mL 을 상기 Sub 2-8 합성방법을 사용하여 생성물을 29.09g (64 %) 얻었다

[0283] Sub 2-31의 합성예



[0284]

[0285] Sub 2-I-31 의 합성

[0286] 2-bromo-1,1'-biphenyl (50g, 214.49mmol)과 7-chloro-11H-benzo[b]fluoren-11-one (56.78g, 214.49mmol)을 THF(1501ml), $n\text{-BuLi}$ (2.5 M in hexane) (15.11g, 235.94mmol)을 상기 Sub 2-I-20 합성방법을 사용하여 생성물을 73.68g얻었다. (수율: 82%)

[0288] Sub 2-II-31 의 합성

[0289] Sub 2-I-31 (73.68g, 175.88mmol)에 HCl 소량과 Acetic acid(387ml)를 상기 Sub 2-II-20 합성방법을 사용하여 생성물을 60.64g얻었다. (수율: 86%)

[0291] Sub 2-III-31 의 합성

[0292] Sub 2-II-31 (60.64g, 151.26mmol) 을 DMF 953mL 에 녹인 후에, Bispinacolborate (42.25g, 166.38mmol), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 촉매 (3.32g, 4.54mmol), KOAc (44.53g, 453.77mmol)을 상기 Sub 2-III-20 합성방법을 사용하여 생성물을 61.82g (83 %)얻었다

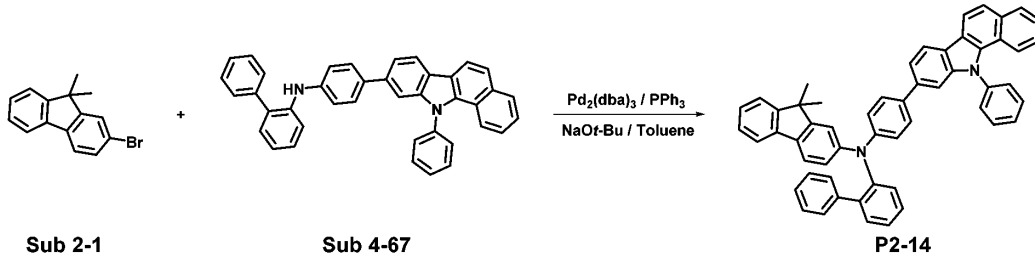
[0294] Sub 2-31 의 합성

[0295] Sub 2-III-31 (20g, 40.61mmol) 을 THF 179mL 에 녹인후에, 1-bromo-3-iodobenzene (11.49g, 40.61mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.70g, 0.61mmol), NaOH (2.44g, 60.92mmol), 물 89mL 을 상기 Sub 2-8의 합성방법을 사용하여 생성물을 13.98g (66 %) 얻었다

[0296] 이상 Sub 2의 구체적인 화합물들 중 일부에 대한 합성방법을 예시하였으나 후술하는 화학식 Sub 2-1 내지 Sub 2-39로 표시되는 화합물들도 동일한 합성방법으로 합성할 수 있다.

[0298] **Final Product (2)의 합성**

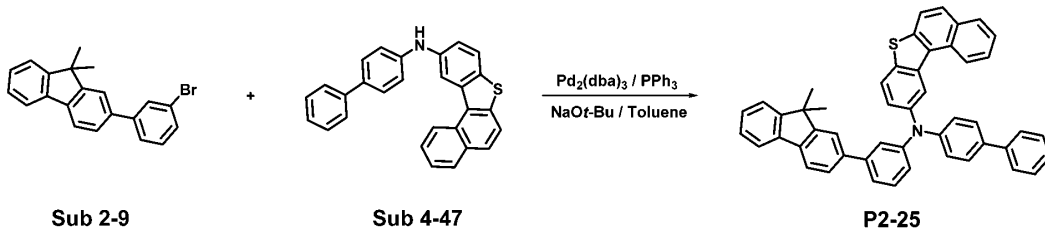
[0299] P2-14 의 합성예시



[0300]

[0301] 둥근바닥플라스크에 Sub 2-1 (4g, 14.64mmol), Sub 4-67 (7.86g, 14.64mmol), Pd₂(dba)₃ (0.67g, 0.73 mmol), P(t-Bu)₃ (0.24g, 1.17mmol), NaOt-Bu (4.22g, 43.93mmol), toluene (154mL)을 넣은 후에 100 °C에서 반응을 진행한다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 7.58g얻었다. (수율: 71%)

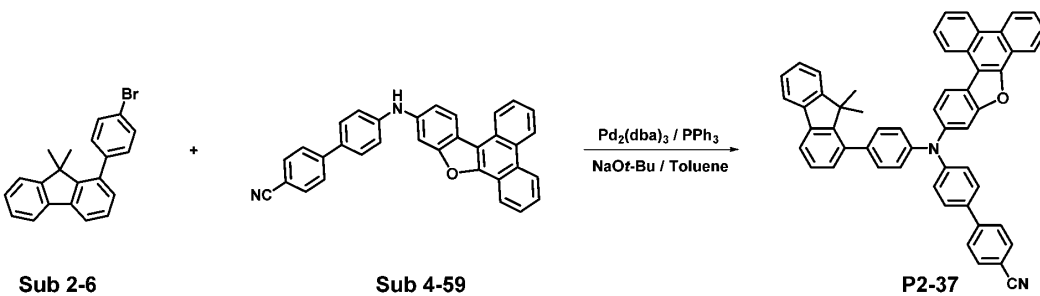
[0303] P2-25 의 합성예시



[0304]

[0305] Sub 2-9 (5.2g, 14.89mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-47 (5.98g, 14.89mmol), Pd₂(dba)₃ (0.68g, 0.74mmol), P(t-Bu)₃ (0.24g, 1.19mmol), NaOt-Bu (4.29g, 44.67mmol), toluene (156mL)을 상기 P2-14 합성방법을 사용하여 생성물 7.28g (수율: 73%)을 얻었다.

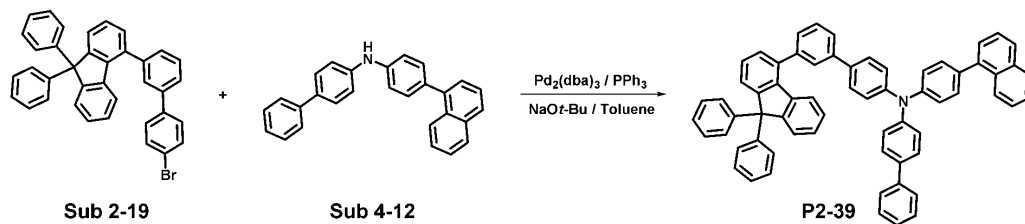
[0307] P2-37 의 합성예시



[0308]

[0310] Sub 2-6 (5.2g, 14.89mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-59 (6.86g, 14.89mmol), Pd₂(dba)₃ (0.68g, 0.74mmol), P(t-Bu)₃ (0.24g, 1.19mmol), NaOt-Bu (4.29g, 44.67mmol), toluene (156mL)을 상기 P2-14 합성방법을 사용하여 생성물 7.38g (수율: 68%)을 얻었다.

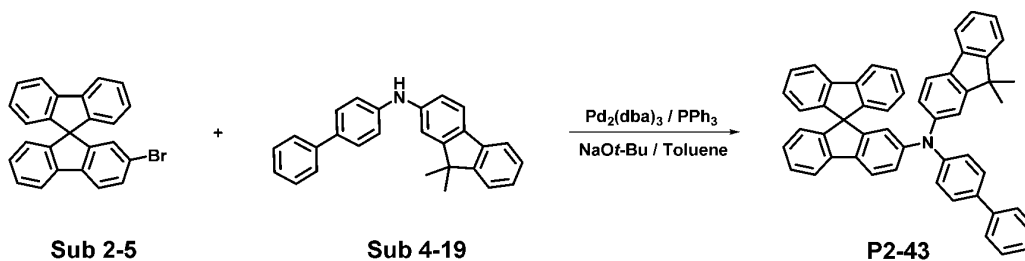
[0312] P2-39 의 합성예시



[0313]

[0315] Sub 2-19 (6.5g, 11.83mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-12 (4.39g, 11.83mmol), Pd₂(dba)₃ (0.54g, 0.59mmol), P(t-Bu)₃ (0.19g, 0.95mmol), NaOt-Bu (3.41g, 35.49mmol), toluene (124mL)을 상기 P2-14 합성방법을 사용하여 생성물 7.15g (수율: 72%)을 얻었다.

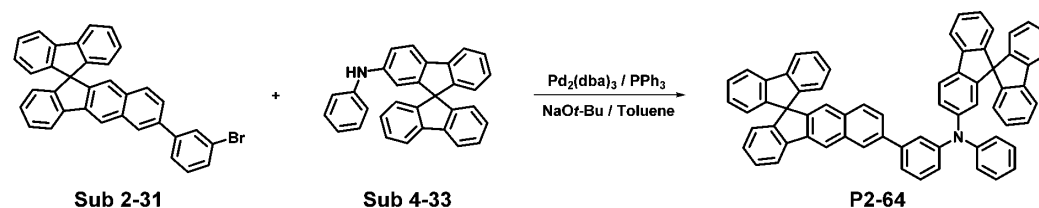
[0317] P2-43 의 합성예시



[0318]

[0320] Sub 2-5 (5.2g, 12.16mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-19 (4.76g, 13.16mmol), Pd₂(dba)₃ (0.6g, 0.66mmol), P(t-Bu)₃ (0.21g, 1.05mmol), NaOt-Bu (3.79g, 39.46mmol), toluene (138mL)을 상기 P2-14 합성방법을 사용하여 생성물 7.11g (수율: 80%)을 얻었다.

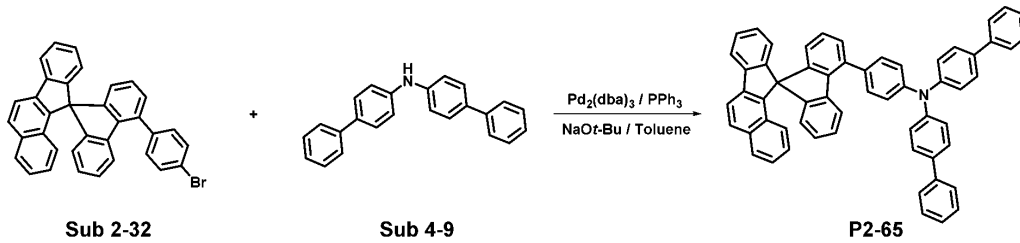
[0322] P2-64 의 합성예시



[0323]

[0325] Sub 2-31 (6g, 11.51mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-33 (4.69g, 11.51mmol), Pd₂(dba)₃ (0.53g, 0.58mmol), P(t-Bu)₃ (0.19g, 0.92mmol), NaOt-Bu (3.32g, 34.52mmol), toluene (121mL)을 상기 P2-14 합성방법을 사용하여 생성물 7.22g (수율: 74%)을 얻었다.

[0327] P2-65 의 합성예시



[0328]

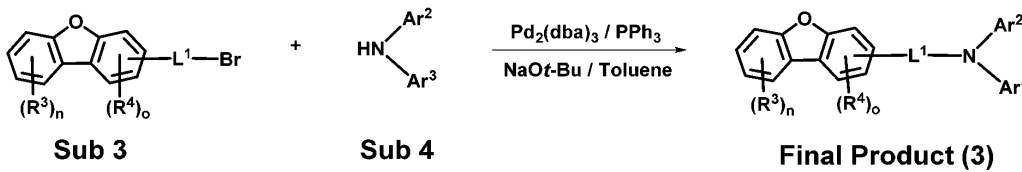
[0330] Sub 2-32 (6.5g, 12.47mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-9 (4.01g, 12.47mmol), Pd₂(dba)₃ (0.57g, 0.62mmol), P(t-Bu)₃ (0.2g, 0.997mmol), NaOt-Bu (3.59g, 37.4mmol), toluene (131mL)을 상기 P2-14 합성방법을 사용하여 생성물 7.31g (수율: 77%)을 얻었다.

[0331] Final product (2)의 구체적인 화합물들 중 일부에 대한 합성방법을 예시하였으나 전술한 화학식 P2-1 내지 P2-72로 표시되는 화합물들도 동일한 합성방법으로 합성할 수 있다.

[0333] **III. Final product (3)의 합성**

[0334] 본 발명에 따른 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물 (final product (3), 예를 들어 P3-1 내지 P3-80로 표시되는 화합물들)은 하기 반응식 6과 같이 Sub 3과 Sub 4를 반응하여 제조되나, 이에 한정되지 않는다.

[0335] <반응식 6>

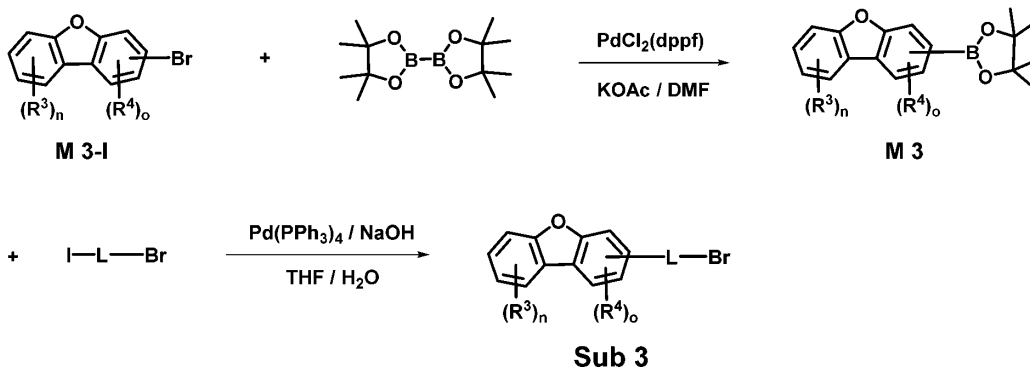


[0336]

[0338] **Sub 3 합성 예시**

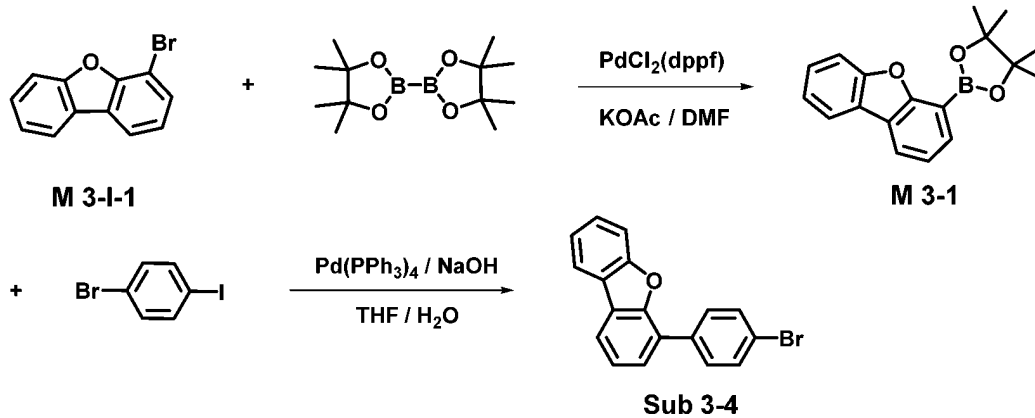
[0339] 반응식 6의 Sub 3은 하기 반응식 7의 반응경로에 의해 합성될 수 있으며 이에 한정된 것은 아니다. Sub 3의 구체적인 화합물들은 후술하는 화학식 Sub 3-1 내지 Sub 3-37로 표시되는 화합물들일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0340] <반응식 7>



[0341]

[0342] Sub 3-1의 합성 예



[0343]

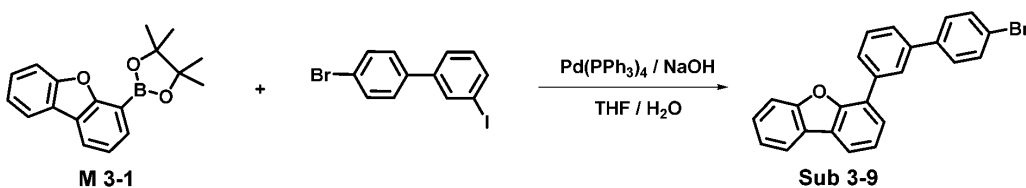
[0344] (1) M 3-1 합성

[0345] M 3-I-1 (15.76 g, 63.78 mmol)를 둥근바닥플라스크에 DMF (320ml)로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (17.82 g, 70.16 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.56 g, 1.91 mmol), KOAc (18.78 g, 191.35 mmol)를 첨가하고 90° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 DMF를 제거하고 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 15.38 g (수율: 82%)를 얻었다.

[0347] (2) Sub 3-4 합성

[0348] 상기 합성에서 얻어진 M 3-1 (15.38g, 52.28mmol)를 둥근바닥플라스크에 THF (230ml)로 녹인 후에, 1-bromo-4-iodobenzene (14.79g, 52.28mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.91g, 0.78mmol), NaOH (3.14g, 78.43mmol), 물(115ml)을 첨가하고 80° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 12.17g (수율: 72%)를 얻었다.

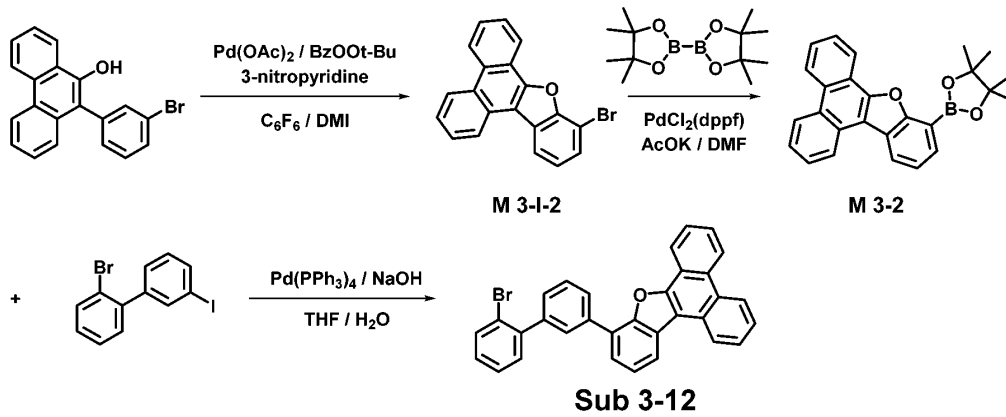
[0350] Sub 3-9의 합성 예



[0351]

[0352] 상기 합성에서 얻어진 M 3-1 (9g, 30.60mmol)를 THF (134ml)로 녹인 후에, 4'-bromo-3-iodo-1,1'-biphenyl (10.98g, 30.60mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.53g, 0.46mmol), NaOH (1.84g, 45.89mmol), 물(67ml)을 상기 Sub 3-4 합성 방법을 사용하여 생성물 8.67g (수율: 71%)를 얻었다.

[0354] Sub 3-12의 합성 예



[0355]

[0357] (1) M 3-I-2 합성

[0358] 출발물질인 10-(3-bromophenyl)phenanthren-9-ol (63.74 g, 182.5 mmol)를 둥근바닥플라스크에 Pd(OAc)₂ (4.1 g, 18.3 mmol), 3-nitropyridine (2.27 g, 18.3 mmol)과 함께 넣고 C₆F₆ (270ml), DMI (180ml)로 녹인 후, *tert*-butyl peroxybenzoate (70.9 g, 365 mmol)를 첨가하고 90° C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 26.62 g (수율: 42%)를 얻었다.

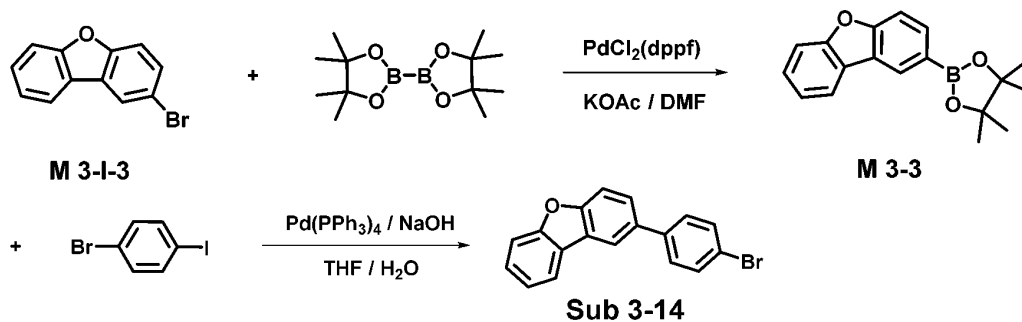
[0360] (2) M 3-2 합성

[0361] 상기 합성에서 얻어진 M 3-I-2 (26.62 g, 76.7 mmol)을 둥근바닥플라스크에 DMF (385ml)로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (21.42 g, 84.3 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.88 g, 2.3 mmol), KOAc (22.57 g, 230 mmol)를 상기 M 3-1의 합성방법을 사용하여 생성물 20.25 g (수율: 67%)를 얻었다.

[0363] (3) Sub 3-12

[0364] 상기 합성에서 얻어진 M 3-2 (10g, 25.36mmol)를 THF (111ml)로 녹인 후에, 2-bromo-3'-iodo-1,1'-biphenyl (9.11g, 25.36mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.44g, 0.38mmol), NaOH (1.52g, 38.04mmol), 물(56ml)을 상기 Sub 3-4 합성 방법을 사용하여 생성물 8.61g (수율: 68%)를 얻었다.

[0366] Sub 3-14의 합성 예



[0367]

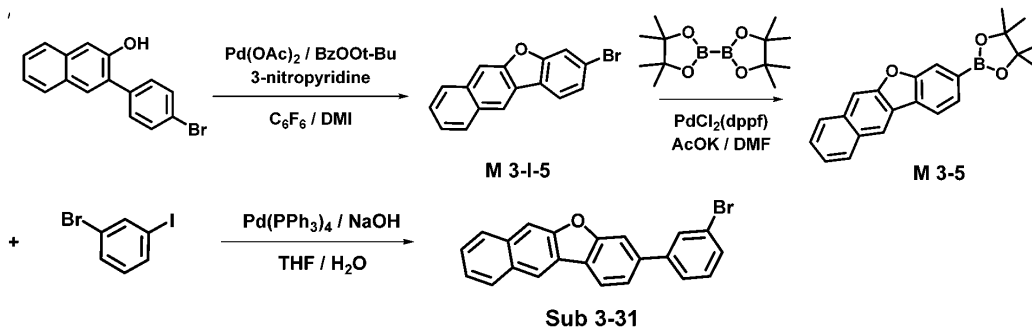
[0387] (1) M 3-4 합성

[0388] M 3-I-4 (25g, 100.37mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (28.04g, 110.40mmol), Pd(dppf)Cl₂ (2.2g, 3.01mmol), KOAc (29.55g, 301.10mmol), DMF (632ml)를 상기 M 3-1 합성법을 사용하여 생성물 24.5g (수율: 83%)를 얻었다.

[0390] (2) Sub 3-21 합성

[0391] 상기 합성에서 얻어진 M 3-4 (10g, 34mmol)에 2,7-dibromo-9,9-dimethyl-9H-fluorene (11.97g, 34mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.59g, 0.51mmol), NaOH (2.04g, 51mmol), THF (150ml), 물 (75ml)을 상기 Sub 3-4 합성법을 사용하여 생성물 10.16g (수율: 68%)를 얻었다.

[0393] ,Sub 3-21의 합성 예



[0394]

[0396] (1) M 3-I-5 합성

[0397] 3-(4-bromophenyl)naphthalen-2-ol (55g, 183.84mmol), Pd(OAc)₂ (4.13g, 18.38mmol), 3-nitropyridine (2.28g, 18.38mmol), C₆F₆ (276ml), DMI (184ml)로 녹인 후, *tert*-butyl peroxybenzoate (71.42g, 367.68mmol)를 상기 M 3-I-2의 합성방법을 사용하여 생성물 51.85g (수율: 71%)를 얻었다.

[0399] (2) M 3-5 합성

[0400] 상기 합성에서 얻어진 M 3-I-5 (30g, 100.96mmol)을 DMF (636ml)로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (28.1g, 111.06mmol), Pd(dppf)Cl₂ (2.22g, 3.03mmol), KOAc (29.72g, 302.88mmol)를 상기 M 3-2의 합성방법을 사용하여 생성물 26.41g (수율: 76%)를 얻었다.

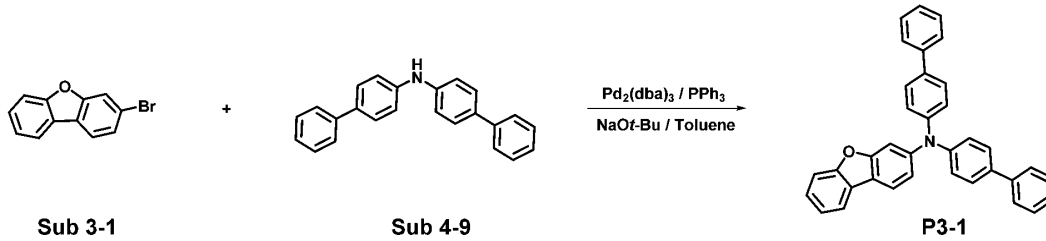
[0402] (2) Sub 3-31 합성

[0403] 상기 합성에서 얻어진 M 3-4 (13g, 37.77mmol)에 1-bromo-3-iodobenzene (10.68g, 37.77mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.65g, 0.57mmol), NaOH (2.27g, 56.65mmol), THF (166ml), 물 (83ml)을 상기 Sub 3-4 합성법을 사용하여 생성물 9.59g (수율: 68%)를 얻었다.

[0404] 이상, Sub 3의 구체적인 화합물들 중 일부에 대한 합성방법을 예시하였으나 후술하는 화학식 Sub 3-1 내지 Sub 3-37로 표시되는 화합물들도 동일한 합성방법으로 합성할 수 있다.

[0406] **Final Product (3) 합성예**

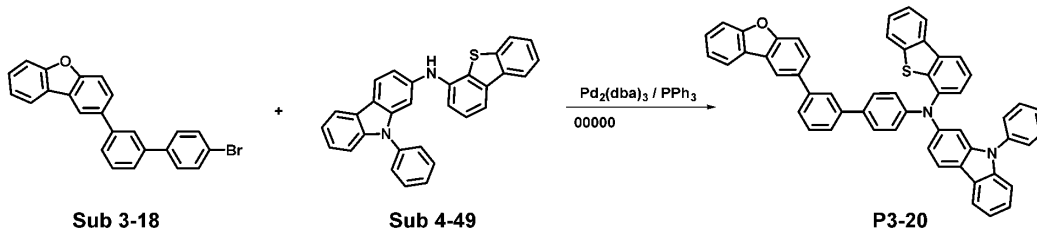
[0407] P3-1의 합성



[0408]

[0410] 둥근바닥플라스크에 Sub 3-1 (4g, 16.19mmol), Sub 4-9 (5.20g, 16.19mmol), Pd₂(dba)₃ (0.74g, 0.81 mmol), P(t-Bu)₃ (0.26g, 1.30mmol), NaOt-Bu (4.67g, 48.57mmol), toluene (170mL)을 넣은 후에 100 °C에서 반응을 진행한다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축 한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 7.03g얻었다. (수율: 89%)

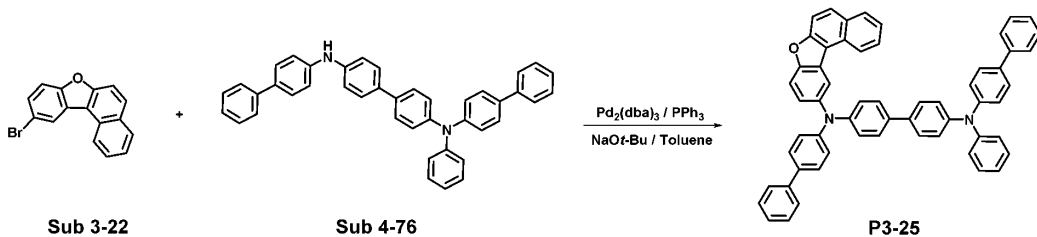
[0412] P3-20의 합성



[0413]

[0414] Sub 3-18 (4.60g, 11.52mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-49 (5.08g, 11.52mmol), Pd₂(dba)₃ (0.53g, 0.58mmol), P(t-Bu)₃ (0.19g, 0.92mmol), NaOt-Bu (3.32g, 34.56mmol), toluene (121mL)을 상기 P3-1 합성방법을 사용하여 생성물 7.08g (수율: 81%)을 얻었다.

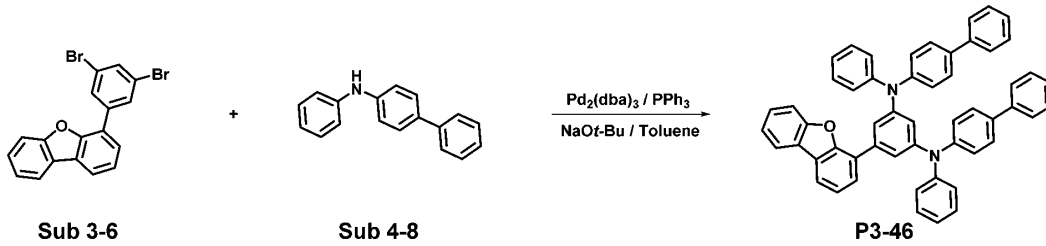
[0416] P3-25의 합성



[0417]

[0418] Sub 3-22 (3.5g, 11.78mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-76 (6.65g, 11.78mmol), Pd₂(dba)₃ (0.54g, 0.59mmol), P(t-Bu)₃ (0.19g, 0.94mmol), NaOt-Bu (3.4g, 35.34mmol), toluene (124mL)을 상기 P3-1 합성방법을 사용하여 생성물 7.17g (수율: 78%)을 얻었다.

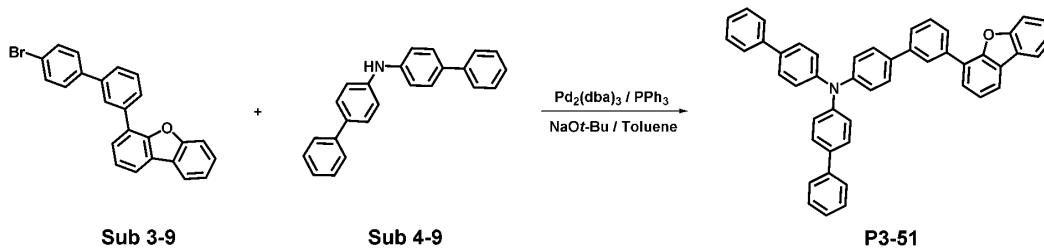
[0420] P3-46의 합성



[0421]

[0422] Sub 3-6 (5.5g, 13.68mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-8 (3.36g, 13.68mmol), Pd₂(dba)₃ (1.25g, 1.37mmol), P(t-Bu)₃ (0.44g, 2.19mmol), NaOt-Bu (7.89g, 82.07mmol), toluene (144mL)을 상기 P3-1 합성방법을 사용하여 생성물 7.4g (수율: 74%)을 얻었다.

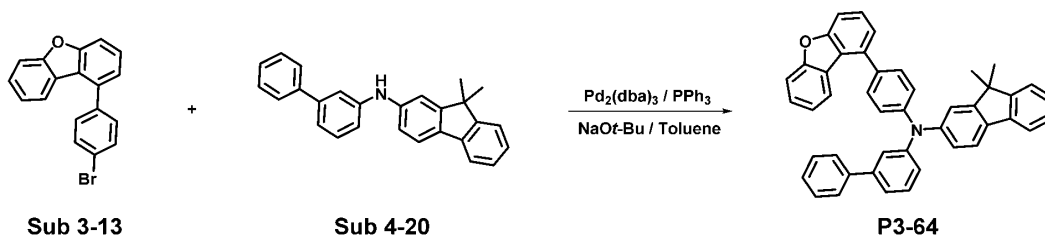
[0424] P3-51의 합성



[0425]

[0426] Sub 3-9 (5.5g, 13.77mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-9 (4.43g, 13.77mmol), Pd₂(dba)₃ (0.63g, 0.69mmol), P(t-Bu)₃ (0.22g, 1.1mmol), NaOt-Bu (3.97g, 41.32mmol), toluene (145mL)을 상기 P3-1 합성방법을 사용하여 생성물 7.31g (수율: 83%)을 얻었다.

[0428] P3-64의 합성

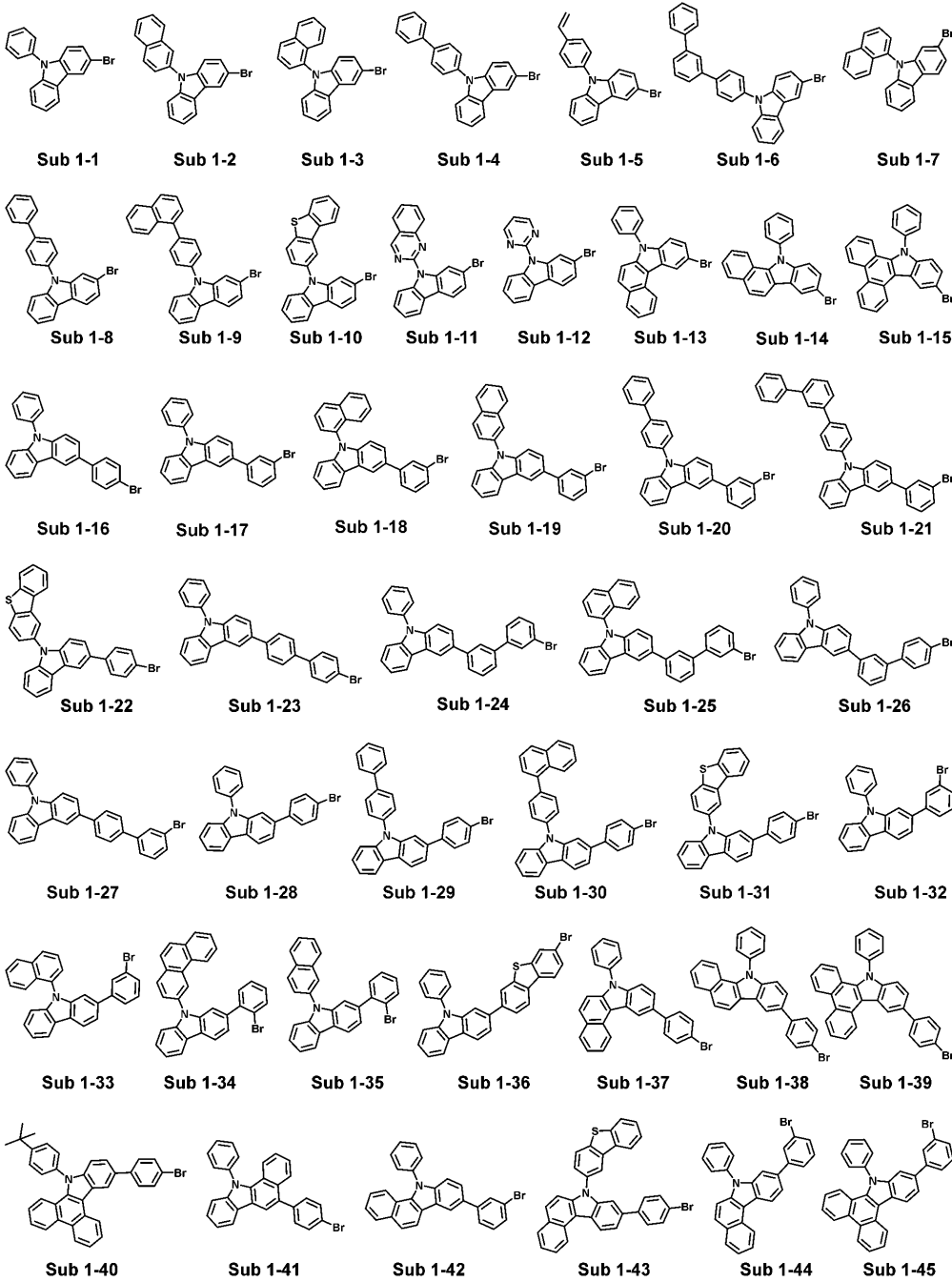


[0429]

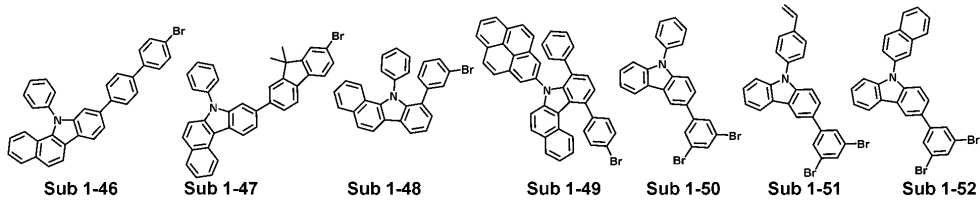
[0430] Sub 3-13 (5g, 15.47mmol)을 톨루엔에 녹인 후에, Sub 4-20 (5.59g, 15.47mmol), Pd₂(dba)₃ (0.71g, 0.77mmol), P(t-Bu)₃ (0.25g, 1.24mmol), NaOt-Bu (4.46g, 46.4mmol), toluene (162mL)을 상기 P3-1 합성방법을 사용하여 생성물 7.19g (수율: 77%)을 얻었다.

[0437]

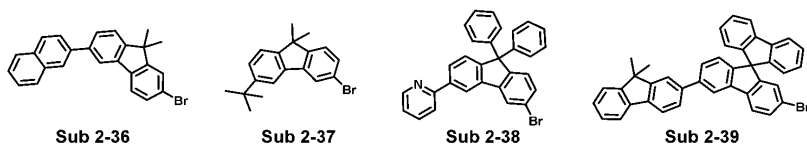
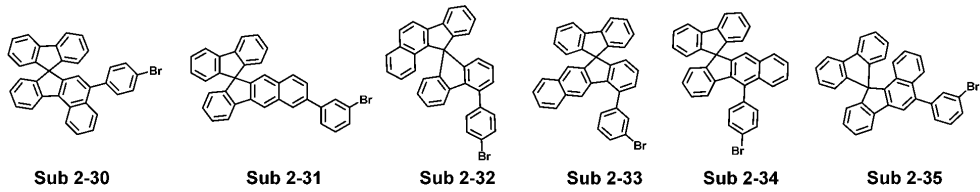
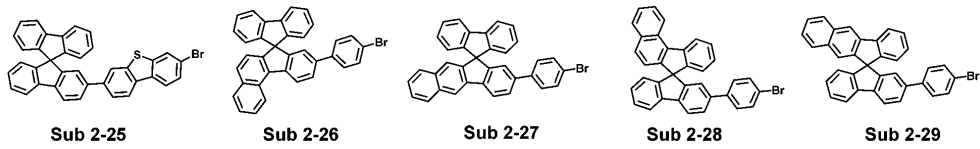
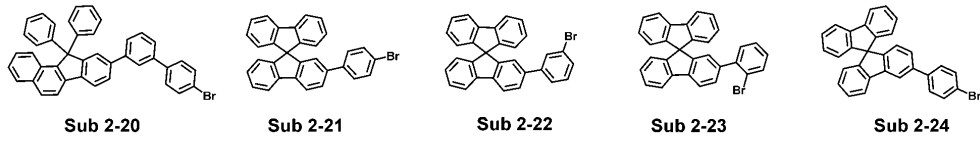
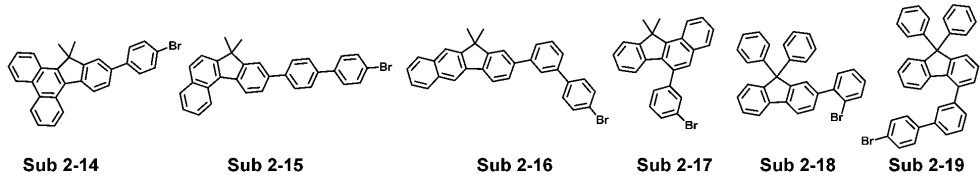
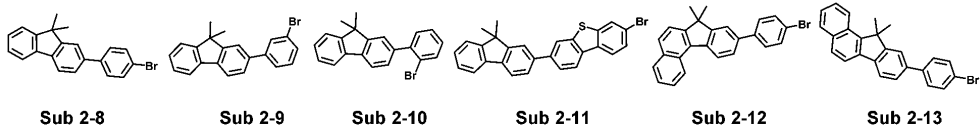
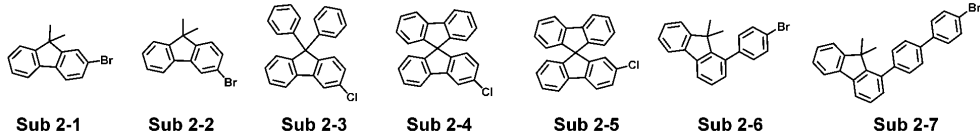
Sub 1의 예시



[0438]



Sub 2의 예시

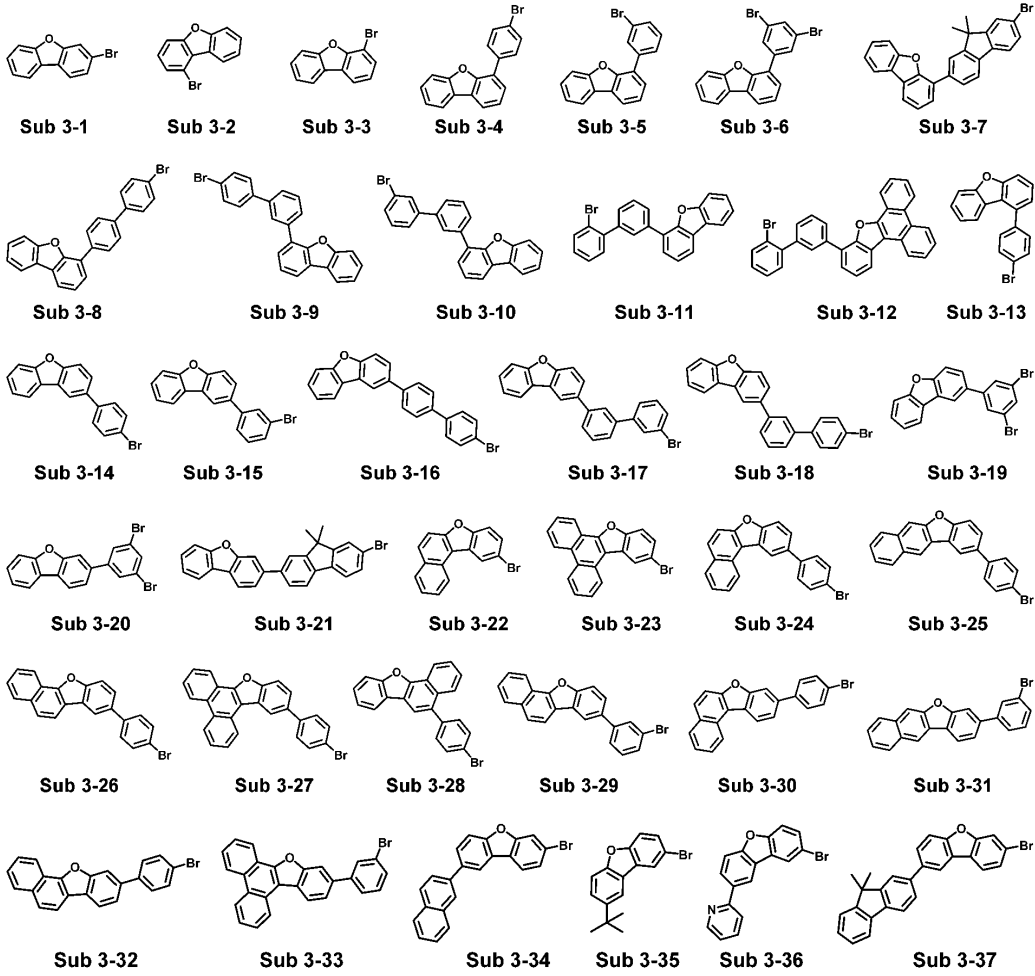


[0439]

[0440]

[0441]

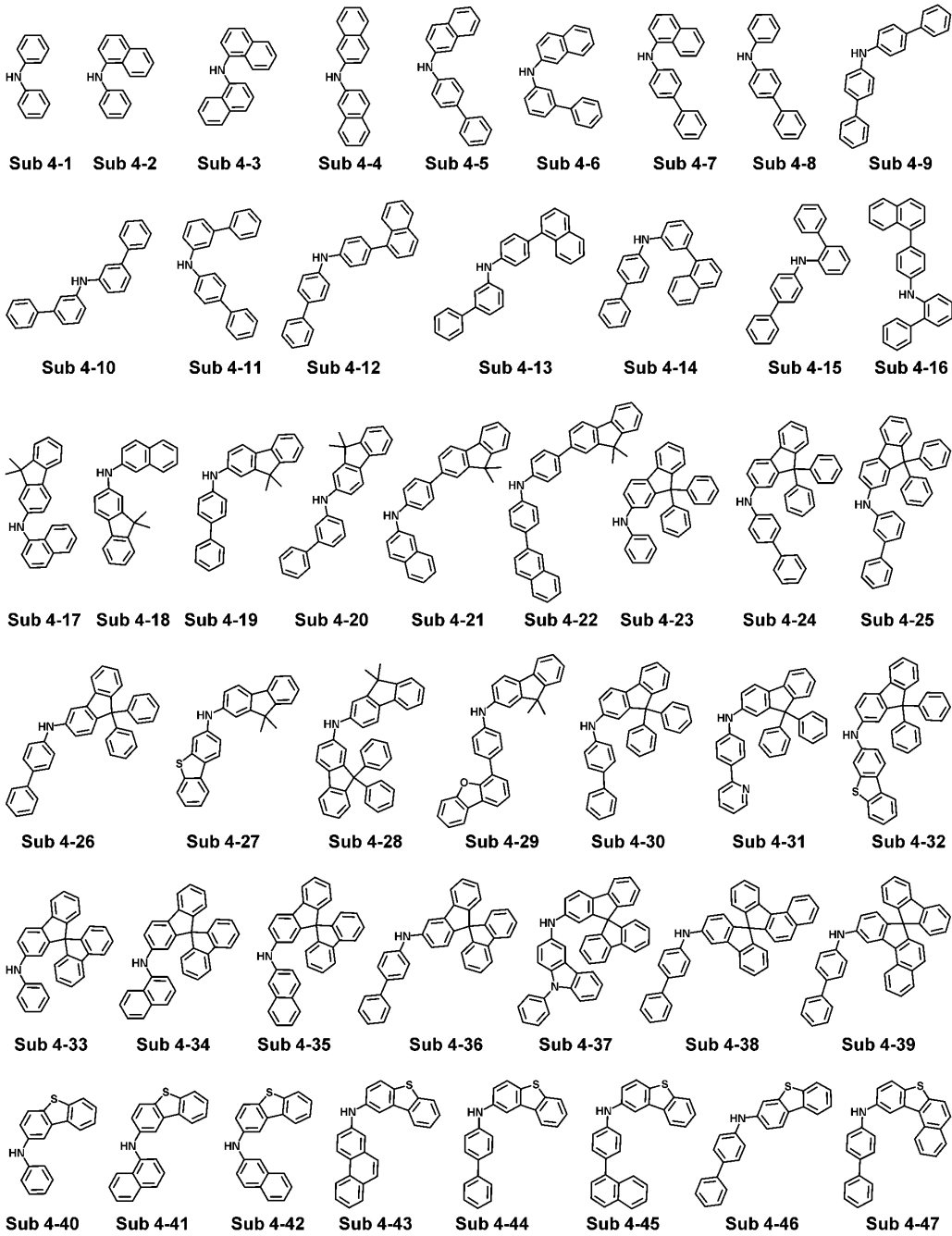
Sub 3-1의 예시



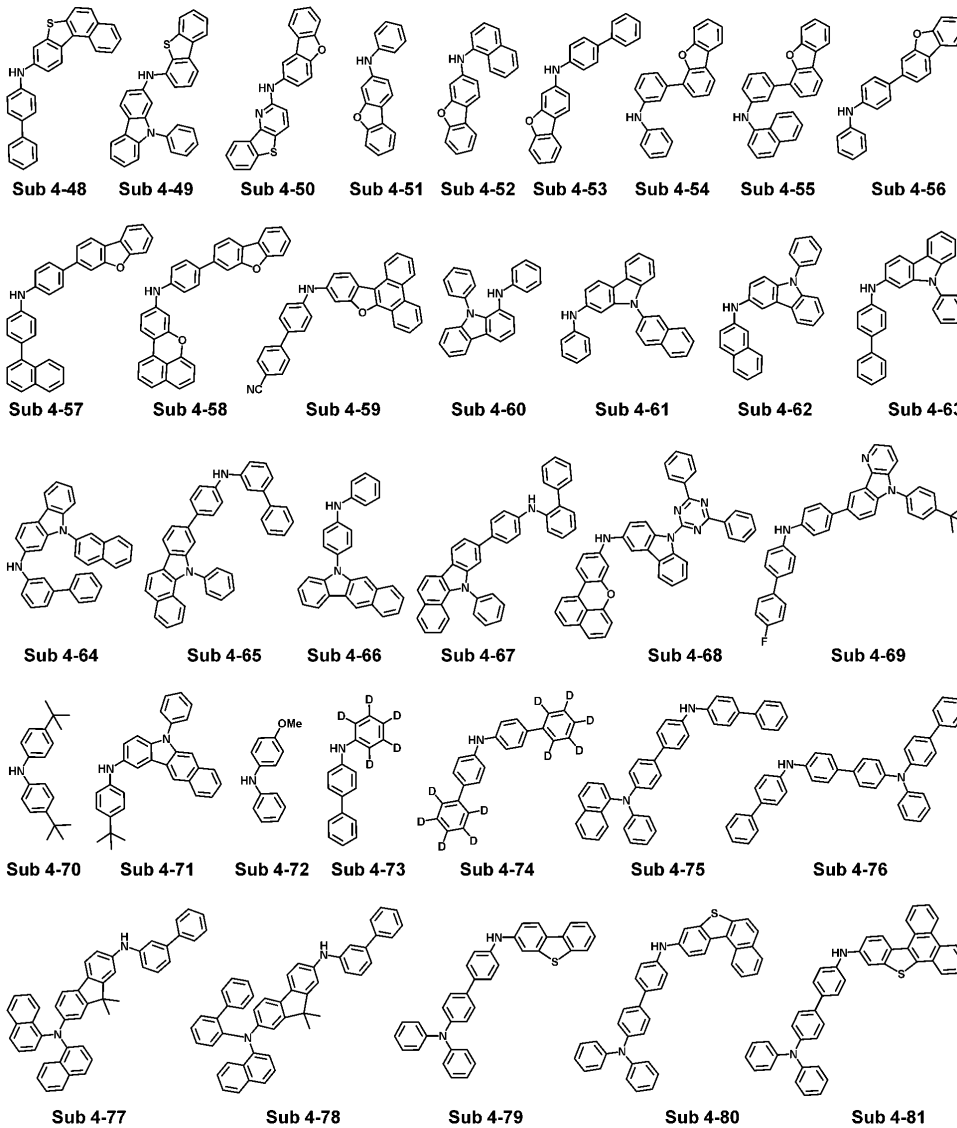
[0442]

[0443]

Sub 4-1의 예시



[0444]



[0445]

[0446]

한편, 상기에서는 화학식 1 내지 6으로 표시되는 본 발명의 예시적 합성예를 설명하였지만, 이들은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응, Suzuki cross-coupling 반응, PPh₃-mediated reductive cyclization 반응 (*J. Org. Chem.* 2005, **70**, 5014.), Intramolecular acid-induced cyclization 반응 (*J. mater. Chem.* 1999, **9**, 2095.), Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (*Org. Lett.* 2011, **13**, 5504), Grignard 반응 및 Cyclic Dehydration 반응 등에 기초한 것으로 구체적인 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 1 내지 6에 정의된 다른 치환기가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0447]

한편, 상기 정공수송층(135), 제 1 발광보조층(140R') , 제 2 발광보조층(140G') 중 일부는 서로 동일한 화합물로 이루어질 수도 있고 서로 상이한 화합물들로 이루어질 수도 있다.

[0448]

여기서, 상기 제 3 발광보조층(140B')이 상기 제 1 발광보조층(140R') 및 제 2 발광보조층(140G') 상에 배치되고, 제 1 내지 제 3 서브픽셀(SP1, SP2, SP3)에 공통으로 배치됨으로써, 유기발광층(145) 내의 전하 균형(charge balance)이 맞아 효율이 높아지고 수명이 늘어날 수 있으며, 특히 제 3 서브픽셀(SP3)에서 발광 효율이 비교적 높고 수명이 비교적 길 수 있다. 또한, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)는 유기발광층(145) 내 도펀트 소멸(dopant quenching) 및 소자 열화를 야기하는 잉여 폴라론(polaron)이 감소하게 되어, 잉여 폴라론으로 인해 발생하는 도펀트 소멸(dopant quenching) 및 소자 열화가 감소되어 수명이 증가될 수 있다.

[0449]

한편, 상기 유기발광소자(200)는 제 1 전극(120)과 정공수송층(135) 사이에 정공주입층(130)을 추가로 포함할 수 있다. 다만, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)는 상기 정공수송층(135) 상기 정공주입층(130) 역할을 동시에 수행함으로써, 상기 정공주입층(130) 구성을 삭제할 수도 있다.

[0450]

또한, 상기 유기발광소자(200)는 유기발광층(145) 상에 순차적으로 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함

할 수 있다. 그리고, 상기 전자주입층(170) 상에 제 2 전극(180)이 배치될 수 있다.

- [0451] 구체적으로는, 상기 전자수송층(160)은 상기 유기발광층(145) 상에 배치될 수 있다. 또한, 상기 전자수송층(160)은 제 2 전극(180)로부터 주입된 전자를 발광층으로 수송하는 기능하는 층으로서, 예를 들면, Alq3, BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, 9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline, 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole, 3-(4-비페닐틸)-4-페닐-5-tert-부틸페닐-1,2,4-트리아졸), NTAZ(4(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole, 4-(나프탈렌-1-일)-3,5-디페닐-4H-1,2,4-트리아졸), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, 2-(4-비페닐틸)-5-(4-tert-부틸페닐)1,3,4-옥사디아졸), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,O8)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum, 비스(2-메틸-8-퀴놀리노라토-N1,O8)-(1,1'-비페닐-4-오라토)알루미늄), Beq2(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate, 베릴륨 비스(벤조퀴놀리-10-노에이트)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene, 9,10-디(나프탈렌-2일)안트라센) 등과 같은 물질을 사용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0452] 이와 같은 전자수송층(160)은 진공증착법, 또는 스펀코팅법, 캐스트법 등을 이용하여 형성될 수 있다. 진공증착법 및 스펀코팅법을 통해 상기 전자수송층(160)을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층(130)의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.
- [0453] 또한, 상기 전자수송층(160)의 두께는 약 100Å 내지 약 1,000Å, 예를 들어 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 전자 수송층(160)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압의 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0454] 한편, 상기 전자수송층(160)은 전자수송성 유기 화합물 및 금속-함유 물질을 포함할 수 있다. 금속-함유 물질은 Li 착체를 포함할 수 있다. Li 착체의 비제한적인 예로는 리튬 퀴놀레이트(LiQ) 등을 들 수 있다.
- [0455] 또한, 상기 전자수송층(160) 상부에 제 2 전극(180)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 갖는 전자주입층(170)이 배치될 수 있다. 상기 전자주입층(170)은 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등과 같은 전자 주입층 재료로서 상기와 같은 물질들을 이용할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 상기 전자주입층(170)의 증착 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층(130)의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택될 수 있다.
- [0456] 상기 전자주입층(170)의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å 일 수 있다. 상기 전자주입층(170)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압의 상승없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다. 또한, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)의 전자수송층(160) 및 전자 주입층(170)은 이에 국한되지 않으며, 상기 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)은 전자 수송 기능 및 전자 주입 기능을 동시에 갖는 기능층으로 대체될 수 있다.
- [0457] 한편, 상기 제 2 전극(180) 위에 광학적 특성을 향상시켜서 발광 효율을 극대화하기 위하여 캡핑층(미도시)을 형성할 수 있다. 캡핑층(미도시)은 예를 들면 금속 산화물층, 금속 질화물층 또는 금속 질산화물층으로 이루어질 수 있다. 캡핑층(미도시)은 예를 들면, MoO_x(x=2~4), Al₂O₃, Sb₂O₃, BaO, CdO, CaO, Ce₂O₃, CoO, Cu₂O, Dy₂O₃, Gd₂O₃, HfO₂, La₂O₃, Li₂O, MgO, NbO, NiO, Nd₂O₃, PdO, Sm₂O₃, Sc₂O₃, SiO₂, SrO, Ta₂O₃, TiO₂, W₂O₃, V₂O₅, Yb₂O₃, ZnO, ZrO₂, AlN, BN, NbN, SiN, TaN, TiN, VN, YbN, ZrN, SiON, AlON 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0458] 이 때, 상기 유기발광소자(200)는 제 1 전극(120)과 제 2 전극(180) 사이에 정공수송층(135), 발광보조층(140) 및 유기발광층(145)을 제외한 나머지 층들이 삭제된 구성을 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기발광소자(200)는 전술한 구성들 외에 정공저지층, 전자저지층, 버퍼층 등을 더 포함할 수도 있으며, 정공수송층(135)이 전자저지층의 역할을 하거나, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있다.
- [0459] 또한, 도 1에서는 도시하지 않았으나, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)는 제 1 전극(120)과 제 2 전극(180)의 적어도 일면 중 유기 발광층(145)과 반대되는 일면에 형성된 보호층 또는 광효율 개선층(Capping layer)을 더 포함할 수 있다. 상기 유기발광층(145)과 반대되는 일면에 형성된 광효율 개선층을 통해 마이크로 캐비티(micro cavity) 효과를 이끌어낼 수 있다.
- [0460] 구체적으로는, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)에서 상기 제 1 내지 제 3 유기 발광층(145R, 145G, 145B)에서 발광된 광은 제 1 전극(120)과 제 2 전극(180) 사이에서 왕복하며 간섭 현상을 일으킬 수 있다. 이 때, 상기

제 1 전극(120)과 제 2 전극(180) 사이의 거리가 공진을 일으킬 수 있는 거리에 해당할 경우, 정수배의 파장의 광은 보강 간섭을 일으켜 세기가 강해지고 다른 파장의 광은 상쇄 간섭을 일으켜 세기가 약해진다. 이와 같은 광의 왕복 및 간섭 과정을 마이크로 캐비티라 한다.

- [0461] 여기서, 상기 제 1 전극(120)과 제 2 전극(180) 사이의 거리는 각 서브픽셀 별로 제 1 내지 제 3 유기발광층(145R, 145G, 145B)에서 발광된 광 파장의 정수배에 해당한다. 이하, 도 2를 참조하여, 발광보조층(140)의 두께를 이용하여 유기발광층(145)에서 발광된 빛의 광 경로 길이(Optical path length)를 각 서브픽셀 별로 다르게 한 것을 설명한다.
- [0462] 도 2는 일 실시예에 따른 유기발광소자의 발광보조층들의 두께를 도시한 도면이다. 도 2를 참조하면, 유기발광층(145)과 정공수송층(135) 사이에 발광보조층(140)이 배치된다.
- [0463] 구체적으로는, 제 1 유기발광층(145R)과 정공수송층(135) 사이에는 제 1 발광보조층(140R')과 제 3 발광보조층(140B')이 배치된다. 그리고, 상기 제 2 유기발광층(145G)과 정공수송층(135) 사이에는 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')이 배치된다. 또한, 상기 제 3 유기발광층(145B)과 정공수송층(135) 사이에는 제 3 발광보조층(140B')만 배치된다.
- [0464] 상기 발광보조층(140)은 유기발광층(145)의 색별 공진 거리를 맞추기 위한 층일 수 있다. 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')은 제 1 서브픽셀 내지 제 3 서브픽셀(SP1, SP2, SP3)에서 적색 발광과 녹색 발광의 공진 거리 및 전자와 정공이 재결합하는 영역을 조절하기 위하여 각각 적절한 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 이 때, 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')는 각 색별 공진 거리를 맞추기 위하여 부가될 수 있다.
- [0465] 한편, 제 1 유기발광층(145R)과 정공수송층(135) 사이에 배치된 제 1 발광보조층(140R')의 두께(T1)와 제 3 발광보조층(140B')의 두께(T3)의 합은 제 3 유기발광층(145R)과 정공수송층(135) 사이에 제 1 발광보조층(140R')만 배치된 경우 제 1 발광보조층(140R')만의 두께(T1)와 동일하거나 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0466] 또한, 상기 제 2 유기발광층(145G)과 정공수송층(135) 사이에 배치된 제 2 발광보조층(140G')의 두께(T2)와 제 3 발광보조층(140B')의 두께(T3)의 합은 제 2 유기 발광층(145G)과 정공수송층(140) 사이에 제 2 발광보조층(140G')만 배치된 경우 제 2 발광보조층(140G')만의 두께(T2)와 동일하거나 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0467] 또한, 상기 제 3 발광보조층(140B')이 제 1 서브픽셀(SP1), 제 2 서브픽셀(SP2) 및 제 3 서브픽셀(SP3)에 공통으로 배치되었기 때문에 발광하는 광의 파장의 크기가 가장 큰 제 1 발광보조층(140R')의 두께(T1)가 파장의 크기가 상대적으로 작은 제 2 발광보조층(140G')의 두께(T2)보다 두껍게 형성될 수 있다. 이 때, 상기 제 1 발광보조층(140R')의 두께는 약 30Å 내지 약 700Å, 예를 들어 약 50Å 내지 약 200Å 일 수 있다. 또한, 상기 제 2 발광보조층(140G')의 두께는 약 30Å 내지 약 300Å, 예를 들어 약 50Å 내지 약 100Å 일 수 있다.
- [0468] 상기 제 2 발광보조층(140G')은 제 3 발광보조층(140B')보다 두꺼울 수 있다. 여기서, 상기 제 3 발광보조층(140B')은 30Å 내지 약 250Å일 수 있으며, 예를 들면, 약 50Å 내지 약 100Å 일 수 있다.
- [0469] 또한 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)에서 발광보조층(140)의 두께를 이용하여 유기발광층(145)에서 발광된 광의 광 경로 길이(Optical path length)를 각 서브픽셀 별로 다르게 하여서 마이크로 캐비티(microcavity) 효과를 구현할 수 있다.
- [0470] 진술한 바와 같은 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)의 제 2 서브픽셀(예를 들어 녹색 서브픽셀)은 휘도-전류 효율 특성이 우수한 효과가 있다. 자세하게는, 도 1 과 같이 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)의 구조를 가짐으로써, 마이크로 캐비티 효과를 충족시킬 뿐만 아니라 에너지 준위 측면에서 제 1 전극(120)으로부터 정공수송층(135)을 통해 제 3 발광보조층(150B'), 제 2 발광보조층(150R')의 순서로 HOMO 준위에 따라 단계적으로 정공을 효율적으로 수송할 수 있기 때문이다.
- [0471] 이어서, 도 3을 참조하여 일 실시예에 따른 유기발광소자의 구성요소들의 HOMO 준위를 살펴보면 다음과 같다. 도 3은 일 실시예에 따른 유기발광소자에서 정공수송층과 발광보조층들의 HOMO 준위를 도시한 도면이다.
- [0472] 도 3을 참조하면, 발광보조층(140)은 정공수송층(135)의 각 색상별 정공 수송을 보조하는 역할을 할 수 있다. 그리고, 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')은 각 색상별 정공 수송을 보조하기 위하여 각각 적절한 에너지 준위, 예를 들어 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위를

갖도록 형성될 수 있다.

- [0473] 구체적으로는, 상기 정공수송층(135)과 제 1 유기발광층(145R) 사이에 배치된 제 1 발광보조층(140R')의 HOMO 준위(H2)는 상기 정공수송층(135)의 HOMO 준위(H1)보다 클 수 있다. 또한, 상기 정공수송층(135)과 제 2 유기발광층(145G) 사이에 배치된 제 2 발광보조층(140G')의 HOMO 준위(H3)는 상기 정공수송층(135)의 HOMO 준위(H1)보다 클 수 있다. 그리고, 상기 정공수송층(135)과 제 3 유기발광층(145B) 사이에 배치된 제 2 발광보조층(140B')의 HOMO 준위(H3)는 상기 정공수송층(135)의 HOMO 준위(H1)보다 클 수 있다.
- [0474] 즉, 상기 발광보조층(150)의 HOMO 준위(H2, H3, H4)는 상기 정공수송층(135)의 HOMO 준위(H1)보다 클 수 있다.
- [0475] 또한, 상기 정공수송층(135)과 제 3 발광보조층(140B') 사이 영역에 배치된 제 2 발광보조층(140G')의 HOMO 준위(H3)는 제 3 발광보조층(140B') HOMO 준위(H4)보다 크게 이루어질 수 있다. 다시 설명하면, 상기 제 2 발광보조층(140G')의 HOMO 준위(H3)가 상기 제 3 발광보조층(140B')의 HOMO 준위(H4)보다 클 수 있다.
- [0476] 또한, 상기 정공수송층(135)과 제 3 발광보조층(140B') 사이 영역에 배치된 제 1 발광보조층(140R')의 HOMO 준위(H2)는 상기 제 3 발광보조층(140B')의 HOMO 준위(H4)보다 크게 이루어질 수 있다. 다시 설명하면, 상기 제 1 발광보조층(140R')의 HOMO 준위(H2)가 상기 제 3 발광보조층(140B')의 HOMO 준위(H4)보다 클 수 있다.
- [0477] 즉, 상기 제 3 발광보조층(140B')의 HOMO 준위(H4)는 상기 정공수송층(135)의 HOMO 준위(H1)보다 크고 상기 제 2 발광보조층(140G')의 HOMO 준위(H3) 또는 상기 제 3 발광보조층(140R')의 HOMO 준위(H4)보다 작을 수 있다.
- [0478] 한편, 상기 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G')과 제 3 발광보조층(140B')의 재료는 에너지 준위를 만족하는 전술한 정공 수송 물질일 수 있다. 이 때, 유기발광소자의 제 1 전극으로부터 상기 정공수송층(135)을 통해, 제 3 발광보조층(140B'), 제 2 발광보조층(140G'), 제 1 발광보조층(140R') 순서로 정공이 수송될 수 있다.
- [0479] 구체적으로는, 상기 정공수송층(135)과 제 1 발광보조층(140R')의 HOMO 준위의 차이($\Delta\text{HOMO}=\text{H2}-\text{H1}$) 및 상기 정공수송층(135)과 제 2 발광보조층(140G')의 HOMO 준위의 차이($\Delta\text{HOMO}=\text{H3}-\text{H1}$)는 상기 정공수송층(135)과 제 3 발광보조층(140B')의 HOMO 준위의 차이($\Delta\text{HOMO}=\text{H4}-\text{H1}$)에 비해 상대적으로 크기 때문에 유기발광소자의 제 1 전극으로부터 정공수송층(135)을 통해 직접 제 1 발광보조층(140R') 또는 제 2 발광보조층(140G')에 먼저 정공을 수송하는 것은 상기 제 3 발광보조층(140B')에 먼저 정공을 수송하는 것보다 비효율적일 수 있다.
- [0480] 반대로 HOMO 준위가 상기 정공수송층(135)과 제 3 발광보조층(140B'), 제 2 발광보조층(140G'), 제 1 발광보조층(140R')의 순서이기 때문에 유기발광소자의 제 1 전극으로부터 정공수송층(135)을 통해 제 3 발광보조층(140B'), 제 2 발광보조층(140G'), 제 1 발광보조층(140R')의 순서로 HOMO 준위에 따라 단계적으로 정공이 효율적으로 수송될 수 있다.
- [0481] 전술한 바와 같은 일 실시예에 따른 유기발광소자를 비교예에 따른 유기발광소자와 비교하면 다음과 같다. 도 4는 비교예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.
- [0482] 도 4를 참조하면, 비교예에 따른 유기발광소자(300)는 각 서브픽셀 별로 제 1 발광보조층(240R'), 제 2 발광보조층(240G') 및 제 3 발광보조층(240B') 상에 제 1 유기발광층(245R), 제 2 유기발광층(245G) 및 제 3 유기발광층(245B)을 배치한 점을 제외하고 도 1을 참조하여 설명한 일 실시예에 따른 유기발광소자와 동일할 수 있다.
- [0483] 이와 같이 HOMO 준위에 따른 정공의 수송 능력 또는 정공의 이동 능력(hole mobility) 측면에서, 도 3에 도시된 바와 같이 제 1 발광보조층(140R'), 제 2 발광보조층(140G') 및 제 3 발광보조층(140B') 상에 제 1 유기발광층(145R), 제 2 유기발광층(145G) 및 제 3 유기발광층(145B)을 배치하는 구조와 대비할 때, 전술한 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)는 정공수송층(135)으로부터 제 2 발광보조층(140G') 및 제 3 발광보조층(140B')을 통해 제 2 유기발광층(145G)에 정공을 수송하거나 제 1 발광보조층(140R') 및 제 3 발광보조층(140B')을 통해 제 1 유기발광층(145R)에 정공을 수송하므로 정공의 이동 능력을 향상시킬 수 있다.
- [0484] 한편, 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)는 진공 증착법(deposition)을 이용하여 제조될 수 있다. 정공수송층(135), 발광보조층(140) 및 유기 발광층(145)을 포함하는 유기물층 중 일부는 다양한 고분자 소재를 사용하여 진공 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스펀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 롤투롤 공정, 닥터 블레이딩 공정, 스크린 프린팅 공정, 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.

- [0485] 상기 정공수송층(135), 발광보조층(140) 및 유기발광층(145)을 포함하는 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0486] 이하, 진공 증착법에 의해 다른 실시예에 따른 유기발광소자의 제조 방법을 설명한다. 진공 증착법에 의해 다른 실시예에 따른 유기발광소자의 제조 방법에서 각층의 재료나 두께 등은 도 1 내지 도 3을 참조하여 설명한 바와 동일할 수 있다.
- [0487] 전술한 일 실시예에 따른 유기발광소자는 총 5 개의 마스크를 이용하여 제조될 수 있다. 이와 같은 구성을 도 5a 내지 도 5g를 참조하여 설명하면 다음과 같다. 도 5a 내지 도 5g는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조방법을 도시한 도면이다.
- [0488] 도 5a 내지 도 5g를 참조하면, 일 실시예에 따른 유기발광소자는 총 5 개의 마스크(제 1 내지 제 5 마스크)만을 사용하여 서브픽셀별로 발광보조층(140)과 유기발광층(145)을 형성할 수 있다. 자세하게는, 제 1 내지 제 3 서브픽셀(SP1, SP2, SP3)로 구분되는 기관(100) 상에 상기 발광보조층(140)을 형성하는데 총 2 개의 마스크가 사용되고, 상기 발광보조층(140) 상에 배치되는 유기발광층(145)을 형성하는데 총 3 개의 마스크가 사용됨으로써, 일 실시예에 따른 유기발광소자는 총 5 개의 마스크를 통해 형성될 수 있다.
- [0489] 특히, 상기 발광보조층(140) 중 제 3 발광보조층(140B')을 제 1 내지 제 3 서브픽셀(SP1, SP2, SP3)이 공유함으로써, 상기 제 3 발광보조층(140B')의 패터닝 공정을 생략할 수 있으므로, 일 실시예에 따른 유기발광소자의 제조 공정에서 5 개의 마스크만을 사용할 수 있다.
- [0490] 한편, 도 4에 도시한 비교예에 따른 유기발광소자(300)는 각 화소별로 제 1 발광보조층(240R'), 제 2 발광보조층(240G') 및 제 3 발광보조층(240B') 상에 제 1 유기발광층(245R), 제 2 유기발광층(245G) 및 제 3 유기발광층(245B)을 배치하는 구조를 가지며, 이와 같은 구조를 제조할 때, 총 6개의 마스크들을 사용해야 한다. 그러나, 도 5a 내지 도 5g를 참조하여 설명한 일 실시예에 따른 유기발광소자(200)의 제조 시 총 5개의 마스크들(제1 내지 제5마스크)만을 사용하므로, 공정효율을 향상시키고, 유기발광소자(200)을 포함하는 유기발광 표시장치의 대면적화가 가능하다.
- [0491] 이어서, 도 6을 참조하여, 다른 실시예에 따른 유기발광소자를 살펴보면 다음과 같다. 도 6은 다른 실시예에 따른 유기발광소자의 단면도이다.
- [0492] 도 6을 참조하면, 다른 실시예에 따른 유기발광소자는 기관 상에 2 개 이상의 서브픽셀(a,b)을 포함한다. 그리고, 각각의 서브픽셀(a,b)은 제 1 전극, 상기 제 1 전극 상에 제 1 전극과 대향하도록 배치된 제 2 전극, 상기 제 1 전극과 제 2 전극 사이 2 개 이상의 서브픽셀들에 배치된 서로 다른 색상의 둘 이상의 유기발광층(345), 상기 제 1 전극과 유기발광층(345) 사이에 배치된 정공수송층(335), 상기 정공수송층(335)과 유기발광층(345) 사이에 배치된 발광보조층(340)을 포함할 수 있다.
- [0493] 이 때, 상기 발광보조층(450)은 2 개 이상의 서브픽셀(a, b) 중 적어도 하나 이상의 서브픽셀(a,b)에 각각 배치된 개별 발광보조층(340a')과 상기 개별 발광보조층(340a') 상에 배치되고, 상기 2 개 이상의 서브픽셀(a,b)에 공통으로 배치된 공통 발광보조층(340b')을 포함할 수 있다.
- [0494] 도 6에서는 1 개의 픽셀(P)이 2 개의 서브픽셀(a,b)로 이루어지는 구성을 도시하고 있으나, 다른 실시예에 따른 유기발광소자는 이에 국한되지 않으며, 1 개의 픽셀(P)을 구성하는 서브픽셀은 2 개 내지 4 개로 구성될 수 있다.
- [0495] 여기서, 1 개의 픽셀(P)을 구성하는 서브픽셀이 3개일 경우에 해당하는 유기발광소자는 도 1을 참조하여 설명한 유기발광소자(200)와 동일하다. 그리고, 1 개의 픽셀(P)이 4 개의 서브픽셀로 이루어지는 경우, 도 1을 참조하여 설명한 유기발광소자(200)에 1 개의 서브픽셀(예를 들면, 백색의 서브픽셀)이 추가된 유기발광소자에 해당하게 된다.
- [0496] 또한, 유기발광층은 2 개 내지 4개의 서브픽셀 각각에 배치된 2 개 내지 4 개의 유기발광층을 포함할 수 있다. 여기서, 1 개의 픽셀(P)이 2 개의 서브픽셀로 이루어지는 경우 도 4에 도시한 바와 같이, 유기발광층(345)은 제 1 유기발광층(345a)과 제 2 유기발광층(345b)을 포함할 수 있다.
- [0497] 그리고, 발광보조층(340)은 2 개 내지 4 개의 서브픽셀에 공통으로 배치된 공통 발광보조층과 1 개 내지 3 개의 서브픽셀 각각에 배치된 1 개 내지 3 개의 개별 발광보조층을 포함할 수 있다.
- [0498] 이어서, 본 발명의 실시예들이 적용될 수 있는 유기발광 표시장치를 도 7을 참조하여 살펴보면 다음과 같다. 도

7은 실시예들이 적용될 수 있는 유기발광 표시장치의 개념도이다.

- [0499] 도 7을 참조하면, 본 발명의 실시예들이 적용될 수 있는 유기 발광표시장치(500)는, n개의 게이트 라인(GL1, ... , GLn, n: 자연수)이 제 1 방향(예: 수평방향)으로 형성되고, m개의 데이터 라인(DL1, ... , DLm, m: 자연수)이 제 1 방향과 교차하는 제 2 방향(예: 수직방향)으로 형성된 표시패널(510)과, m개의 데이터 라인(DL1, ... , DLm)을 구동하는 데이터 구동부(520)와, n개의 게이트 라인(GL1, ... , GLn)을 순차적으로 구동하는 게이트 구동부(530)와, 데이터 구동부(520) 및 게이트 구동부(530)를 제어하는 타이밍 컨트롤러(540) 등을 포함한다.
- [0500] 표시패널(510)에는, 1 개의 데이터 라인과 1 개 이상의 게이트 라인이 교차하는 지점마다 서브픽셀(SP: Sub Pixel)이 매트릭스 형태로 형성된다. 이러한 다수의 서브픽셀에 의해, 다수의 픽셀이 매트릭스 형태로 표시패널(510)에 배치된다.
- [0501] 또한, 타이밍 컨트롤러(540)는 각 프레임에서 구현하는 타이밍에 따라 스캔을 시작하고, 인터페이스에서 입력되는 영상 데이터를 데이터 구동부(520)에서 사용하는 데이터 신호 형식에 맞게 전환하여 전환된 영상 데이터(Data)를 출력하고, 스캔에 맞춰 적당한 시간에 데이터 구동을 통제한다.
- [0502] 이러한 타이밍 컨트롤러(540)는 데이터 구동부(520) 및 게이트 구동부(530)를 제어하기 위하여, 데이터 제어 신호(DCS: Data Control Signal), 게이트 제어 신호(GCS: Gate Control Signal) 등의 각종 제어 신호를 출력할 수 있다.
- [0503] 그리고, 게이트 구동부(530)는 타이밍 컨트롤러(540)의 제어에 따라, 온(On) 전압 또는 오프(Off) 전압의 스캔 신호를 n개의 게이트 라인(GL1, ... , GLn)으로 순차적으로 공급하여 n개의 게이트 라인(GL1, ... , GLn)을 순차적으로 구동한다.
- [0504] 데이터 구동부(520)는, 타이밍 컨트롤러(540)의 제어에 따라, 입력된 영상 데이터(Data)를 메모리(미도시)에 저장해두고, 특정 게이트 라인이 열리면, 해당 영상 데이터(Data)를 아날로그 형태의 데이터 전압(Vdata)으로 변환하여 m개의 데이터 라인(DL1, ... , DLm)으로 공급함으로써, m개의 데이터 라인(DL1, ... , DLm)을 구동한다.
- [0505] 한편, 도 7에 도시된 유기발광 표시장치(500)는 전술한 본 발명의 유기발광소자(200, 300)를 포함하는 유기발광 표시패널(510)과 상기 유기발광 표시패널(510)을 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치를 포함할 수 있다. 이때, 전자장치는 현재 또는 장래의 유무선 통신단말일 수 있으며, 휴대폰 등의 이동 통신 단말기, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 전자장치를 포함한다.
- [0506] 이어서, 전술한 유기발광 표시패널의 픽셀 구조를 살펴보면 다음과 같다. 도 8은 도 7의 유기발광 표시패널의 픽셀 구조를 도시한 도면이다. 도 7 및 도 8을 참조하면, 표시패널(510)에는 i행 j열의 픽셀(Pij, i=1, 2, ... , j=1, 2, ...)이 매트릭스 형태로 배치된다.
- [0507] 각 픽셀(Pij)은 3 개의 서브픽셀을 포함할 수 있다. 즉, 각 픽셀(Pij)은 적색 서브픽셀(R), 녹색 서브픽셀(G) 및 청색 서브픽셀(B)을 포함할 수 있다. 여기서, 각 픽셀(Pij)의 모양 및 배치, 서브픽셀의 개수는 여러 가지로 변형될 수 있으며, 백색을 표시하는 백색 서브픽셀 등 다른 픽셀이 더 포함될 수도 있다.
- [0508] 한편, 유기발광 표시패널(510)의 각 화소(Pij)는 제 1 서브픽셀(R), 제 2 서브픽셀(G) 및 제 3 서브픽셀(B)에 각각 소스, 드레인, 게이트 및 액티브층을 포함한 구동 트랜지스터를 포함한다.
- [0509] 또한, 각 화소(Pij)는 기관 상에 서로 다른 색상을 발광하며, 도 1에 도시한 유기발광소자(200)를 포함한다. 이때, 상기 제 1 서브픽셀(R), 제 2 서브픽셀(G) 및 제 3 서브픽셀(B)에 배치된 각각의 유기발광소자의 제 1 전극이 구동 트랜지스터의 소스 및 드레인 중 하나와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0510] 또한, 각 화소(Pij)는 구동 트랜지스터에 데이터 전압을 스위칭하는 스위칭 트랜지스터(switching transistor)와 이 데이터 전압을 일정 기간, 예를 들어 한 프레임 동안 유지하는 저장 캐패시터(storage capacitor, Cst)를 포함할 수 있다.
- [0511] 상기 스위칭 트랜지스터 및 구동 트랜지스터는 n-채널 전계 효과 트랜지스터(field effect transistor, FET)이지만, 이들 중 적어도 하나는 p-채널 전계 효과 트랜지스터일 수 있다. 여기서, 상기 구동 트랜지스터 및 스위칭 트랜지스터, 저장 캐패시터(Cst) 및 유기발광소자의 연결 관계는 일례일 뿐, 전술한 연결 관계에 국한되지 않는다.
- [0512] 한편, 본 발명의 전술한 실시예들에 유기발광 표시장치 및 그 유기발광소자는 제조 시 발광 영역들의 패터닝 공

정을 최소화할 수 있는 효과가 있다.

[0513] **유기전기소자의 제조평가**

[0514] **[실시예]**

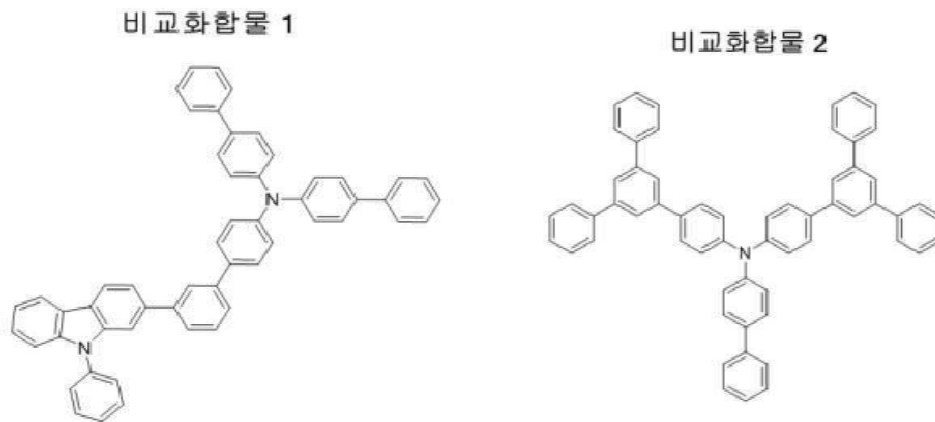
[0515] 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (2-TNATA로 약기함)막을 진공증착하여 100 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 정공주입층 위에 정공수송 화합물로서 전술한 화학식 1 내지 4의 화합물(예를 들어 P2-41)로 1200 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[0516] 이후에 정공수송층 상에 전술한 화학식 1 내지 4의 화합물(예를 들어 P2-41)로 도 2 및 도 3의 두께 조건을 만족하는 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 발광보조층(적색 발광보조층), 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 발광보조층(녹색 발광보조층)을 형성하였다. 이후에, 제 1 및 제 2 발광보조층 상에 전술한 화학식 5 내지 7의 화합물(예를 들어 P3-51)로 도 2 및 도 3의 두께 조건을 만족하는 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치되는 제 3 발광보조층(청색 발광보조층)을 형성하였다.

[0517] 제 3 발광 보조층 상부에 호스트로서는 제 1 서브픽셀에 배치된 제 1 유기발광층(적색 유기발광층), 제 2 서브픽셀에 배치된 제 2 유기발광층(녹색 유기발광층), 제 3 서브픽셀에 배치된 제 3 유기발광층(청색 유기발광층)을 포함하는 유기발광층을 400nm 두께로 증착하였다. 이어서 전자수송층으로 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이하 Alq₃로 약기함)을 300 nm 두께로 성막하였다. 이후, 전자주입층으로 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 5 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극으로 사용함으로써 유기발광소자를 제조하였다.

[0518] **[비교예]**

[0519] 전술한 유기발광소자의 제조방법에서 제3발광보조층으로 비교화합물1 및 2를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.



[0521]

[0522] 또한 전술한 유기발광소자의 제조방법에서, 비교화합물 3으로 제1, 2발광보조층으로 사용한 P2-41을 제3발광보조층으로 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다. 이 비교예는 결과적으로 제1, 2발광보조층에 동일한 화합물을 제3발광보조층으로 사용하였으므로 동일한 화합물의 두께만을 달리하여 유기발광소자를 제조한 것이다.

[0523] 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 유기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoreserch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 그 측정 결과 5000cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 1(청색), 표 2(녹색), 표 3(적색)과 같았다. 이때 실시예에서 구체적인 화합물을 P3-51과 P2-41을 예시적으로 나타내었으나, 다른 화합물들도 유사한 측정 결과들을 나타내었다. 표 1 내지 3에서 비교화합물3(P2-41)은 제1, 2발광보조층에 동일한 화합물을 제3발광보조층으로 사용하였으므로 동일한 화합물의 두께만을 달린 유기발광소자에 해당한다.

[0524] [표 1]

Sample	평가 결과(700nit)												
	ΔOp.V	Voltage	mA/cm2	Cd/A	lm/W	CIE(x)	CIE (y)	λ Max	환산효율	Δ V@10hr	Cd/A(%)	Lm/W(%)	LT
P3-51	-	4.10	9.56	5.28	4.05	0.143	0.039	457	135.33	0.012	100%	100%	Reference
비교화합물 1	-0.07	4.03	8.75	6.08	4.74	0.142	0.041	458	148.21	0.011	110%	117%	Decline
비교화합물 3 (P2-41)	-0.05	4.05	11.11	5.28	4.09	0.140	0.045	459	117.28	0.020	87%	101%	Decline
비교화합물 2	0.14	4.24	9.22	5.61	4.16	0.142	0.040	458	140.21	0.007	104%	103%	Decline

[0525]

[0526] [표 2]

Sample	평가 결과(9000nit)											
	ΔOp.V	Voltage	mA/cm2	Cd/A	Lm/W	CIE(x)	CIE (y)	λ Max	Cd/A(%)	Lm/W(%)	LT	
P3-51	-	4.07	9.53	94.55	73.03	0.246	0.719	537	100%	100%	Reference	
비교화합물 1	-0.08	3.99	9.49	94.86	74.61	0.242	0.722	536	100%	102%	Decline	
비교화합물 3 (P2-41)	-0.21	3.86	9.97	90.42	73.69	0.266	0.705	541	96%	101%	Decline	
비교화합물 2	-0.04	4.03	10.53	85.60	66.72	0.245	0.719	537	91%	91%	Decline	

[0527]

[0528] [표 3]

Sample	평가 결과(3700nit)										
	ΔOp.V	Voltage	mA/cm2	Cd/A	Lm/W	CIE(x)	CIE (y)	λ Max	Cd/A(%)	Lm/W(%)	LT
P3-51	-	4.00	7.38	50.16	39.36	0.653	0.347	609	100%	100%	Reference
비교화합물 1	-0.06	3.94	7.23	51.27	40.88	0.652	0.348	609	102%	104%	Decline
비교화합물 3 (P2-41)	0.08	4.08	7.81	47.50	36.57	0.653	0.347	609	95%	93%	Decline
비교화합물 2	-0.20	3.80	7.69	48.13	39.77	0.653	0.346	609	96%	101%	Decline

[0529]

[0530] 표 1(청색), 표 2(녹색), 표 3(적색)의 측정 결과들 중 구동전압과 발광 효율, 수명을 각각 그래프로 표현하면 도 9 내지 도 11과 같다. 도 9 내지 도 11에서 비교화합물3(P2-41)의 유기발광소자를 비교예로써 P2-41로 나타내었다.

[0531] 상기 도 9 내지 도 11의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 사용한 유기발광소자는 비교화합물 1 및 비교화합물 2를 사용한 유기발광소자보다 발광 효율과 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다. 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 사용한 유기발광소자는 제1, 2발광보조층의 동일한 화합물을 제3발광보조층으로 사용하였으므로 동일한 화합물의 두께만을 달리한 유기발광소자보다 발광 효율과 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다.

[0532] 특히 제 1 내지 제 3 서브픽셀에 공통으로 배치되는 제 3 발광보조층 물질인 본 발명 화학식 5 내지 화학식 7의 화합물들은 적색, 녹색, 청색 서브픽셀의 공통 전자 블록킹 층(EBL(Electron Blocking Layer)) 물질로서 사용이 가능하고, 또한 높은 수명 개선 효과를 나타내는 것을 확인하였다.

[0533] 즉, 전술한 실시예들에 따른 유기발광 표시장치 및 그 유기발광소자는 발광 성능을 향상(고효율화)시키고 수명을 현저히 개선(장수명화)시킬 수 있는 효과가 있다.

[0534] 이상에서, 본 발명의 실시예를 구성하는 모든 구성 요소들이 하나로 결합되거나 결합되어 동작하는 것으로 설명되었다고 해서, 본 발명이 반드시 이러한 실시 예에 한정되는 것은 아니다. 즉, 본 발명의 목적 범위 안에서라면, 그 모든 구성 요소들이 하나 이상으로 선택적으로 결합하여 동작할 수도 있다. 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

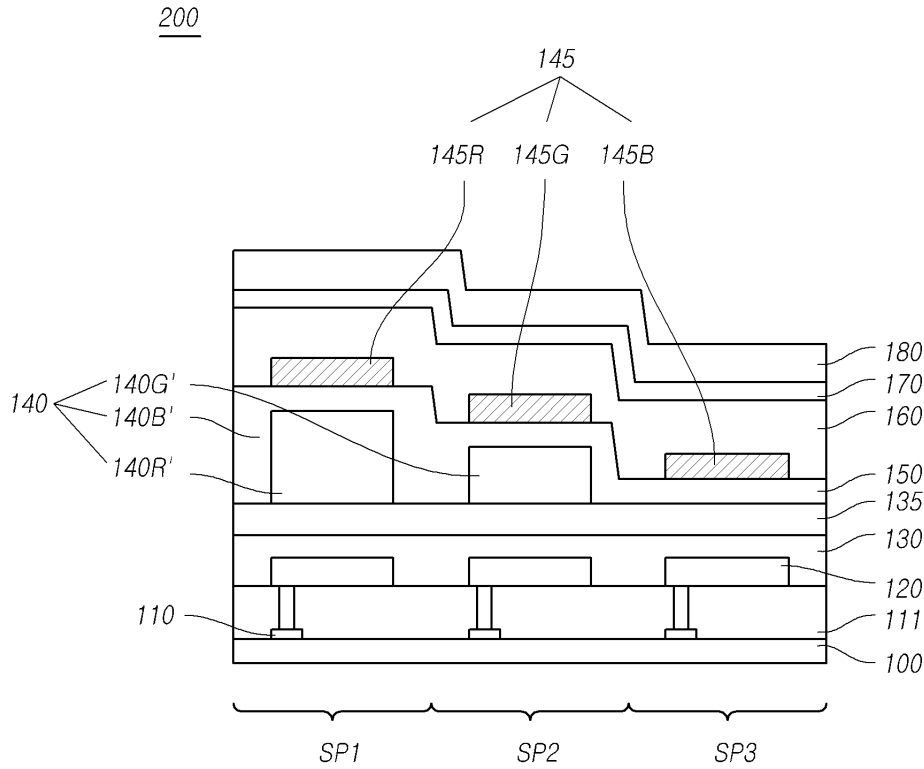
부호의 설명

[0535]

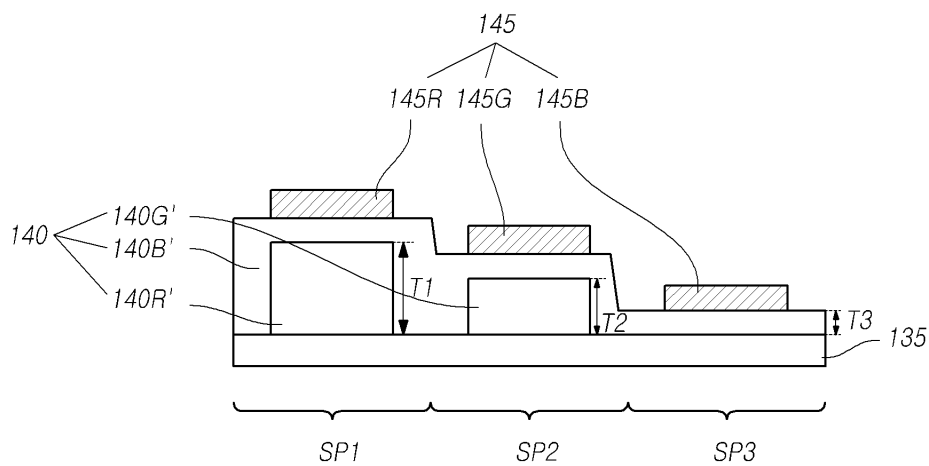
- | | |
|-------------|-------------|
| 120: 제 1 전극 | 130: 정공주입층 |
| 135: 정공수송층 | 140: 발광보조층 |
| 145: 유기발광층 | 160: 전자수송층 |
| 170: 전자주입층 | 180: 제 2 전극 |

도면

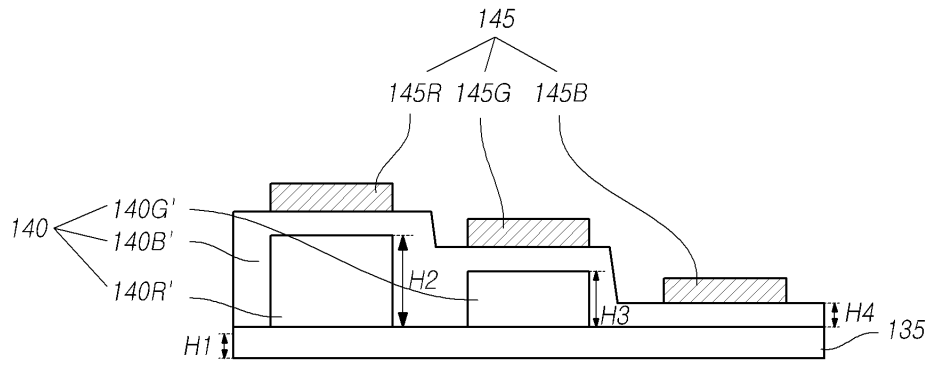
도면1



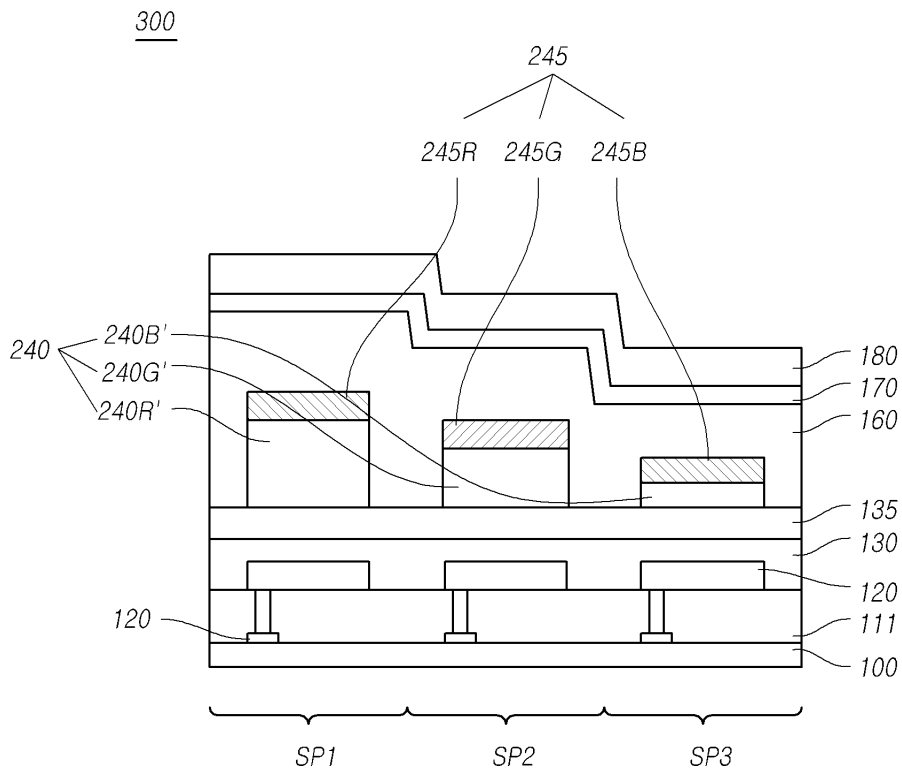
도면2



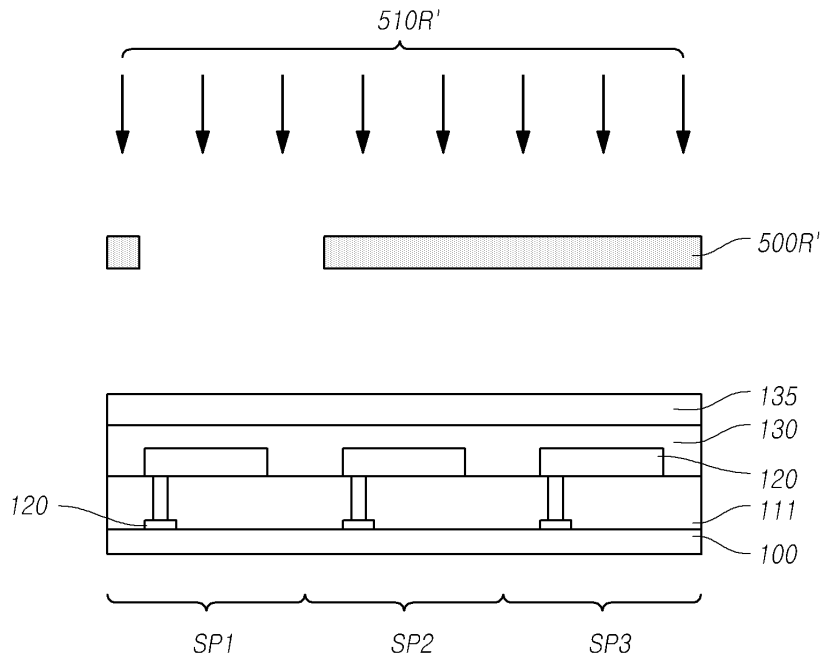
도면3



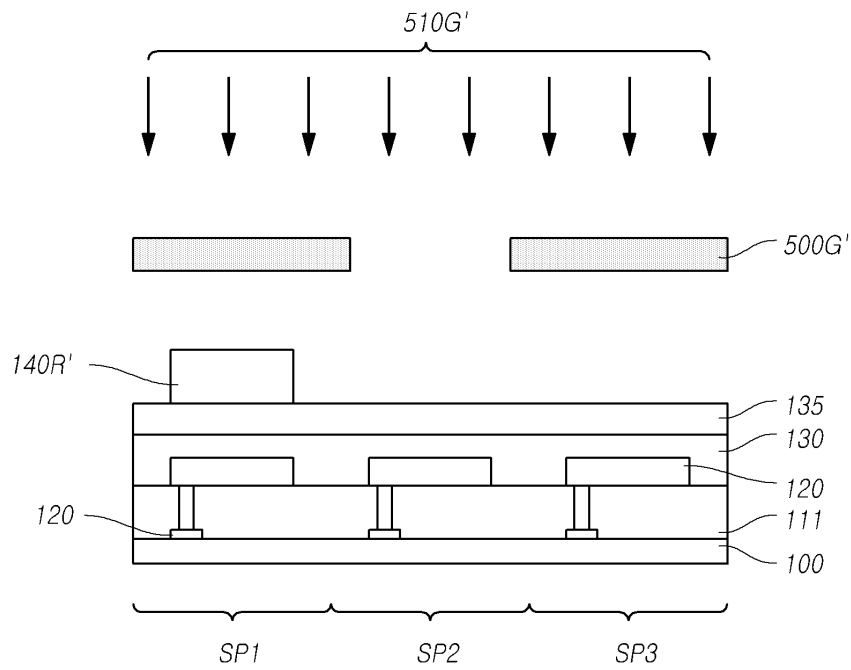
도면4



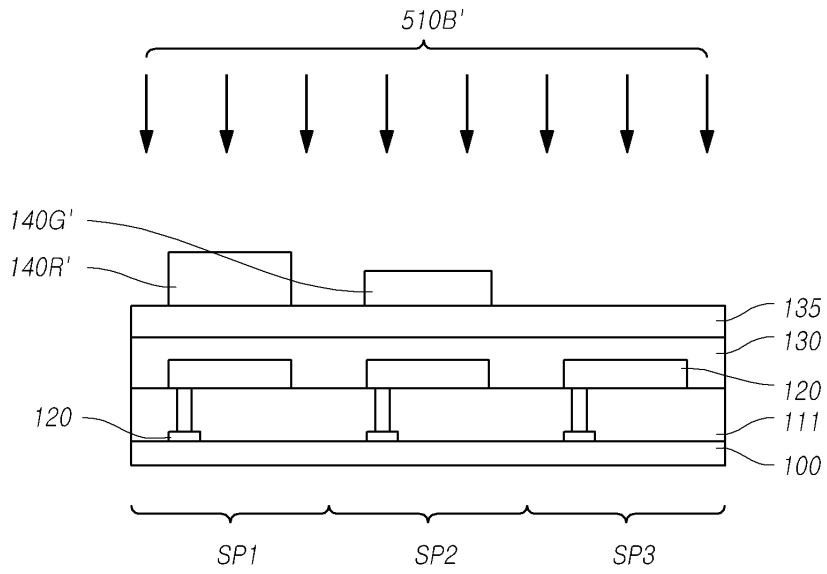
도면5a



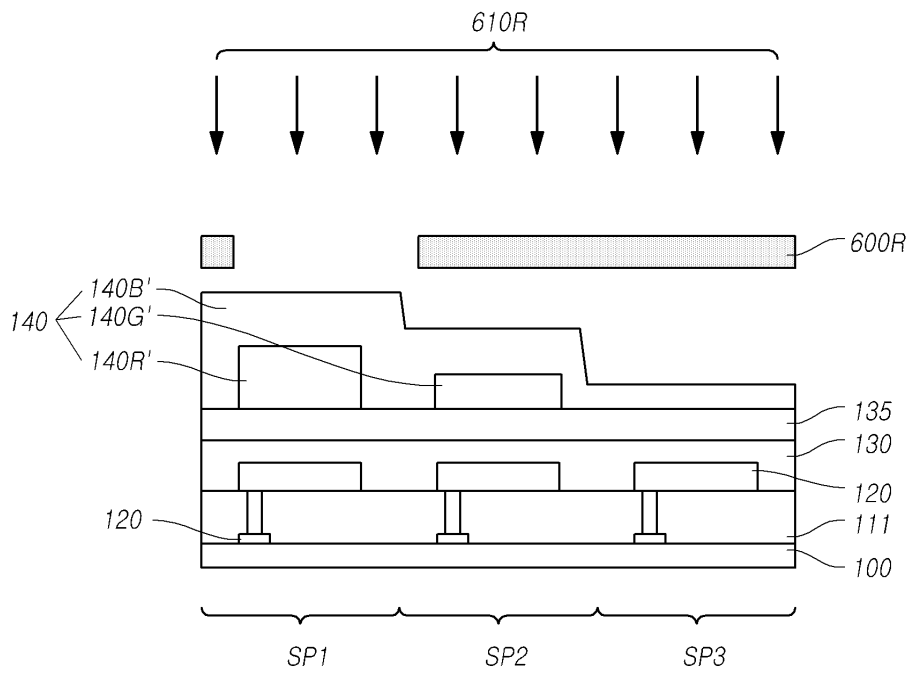
도면5b



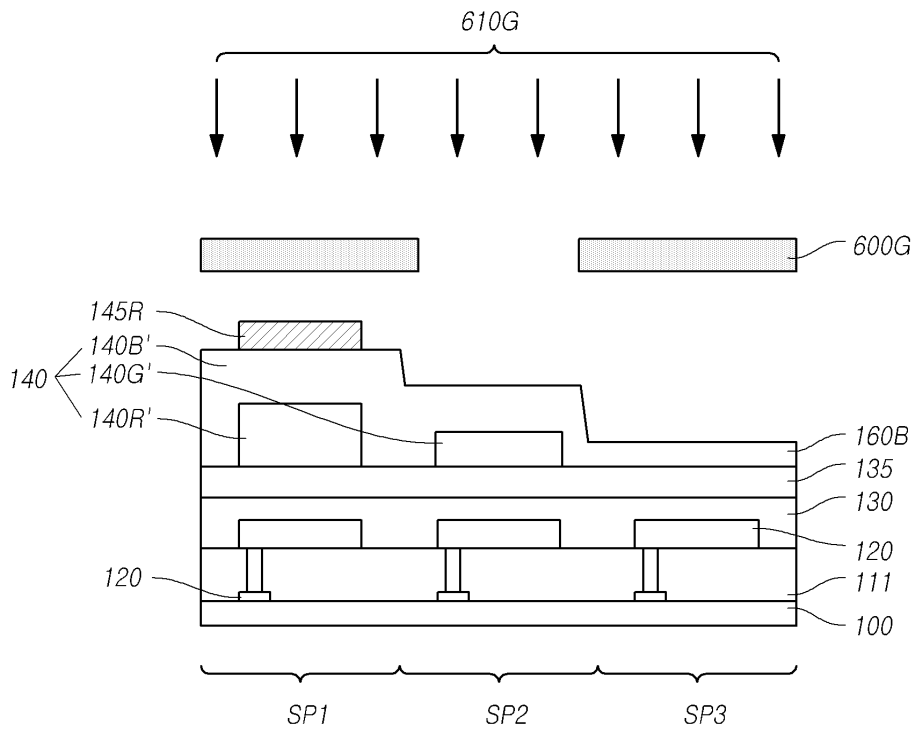
도면5c



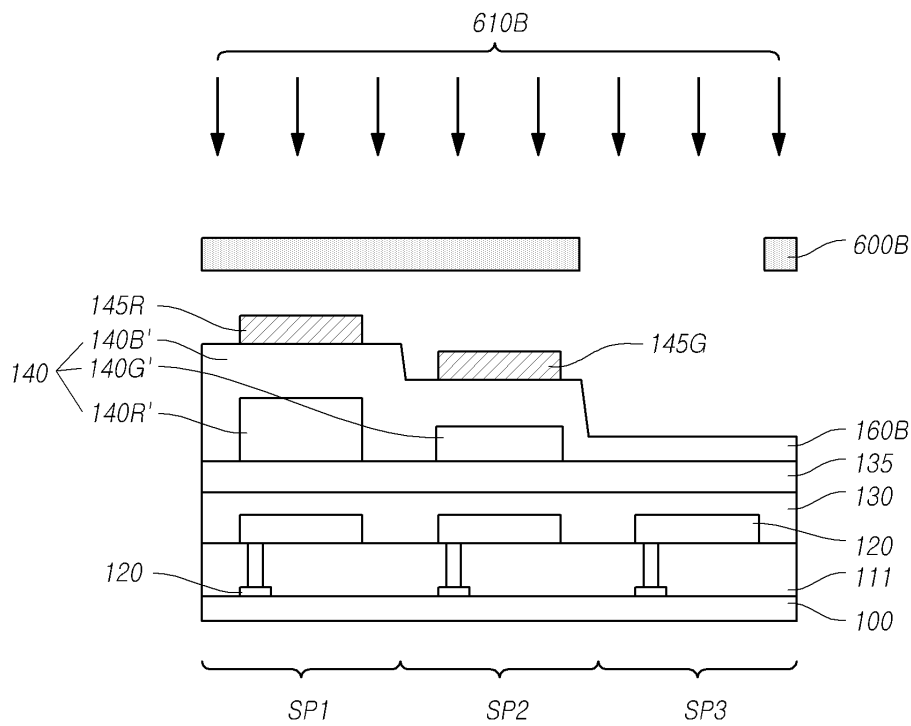
도면5d



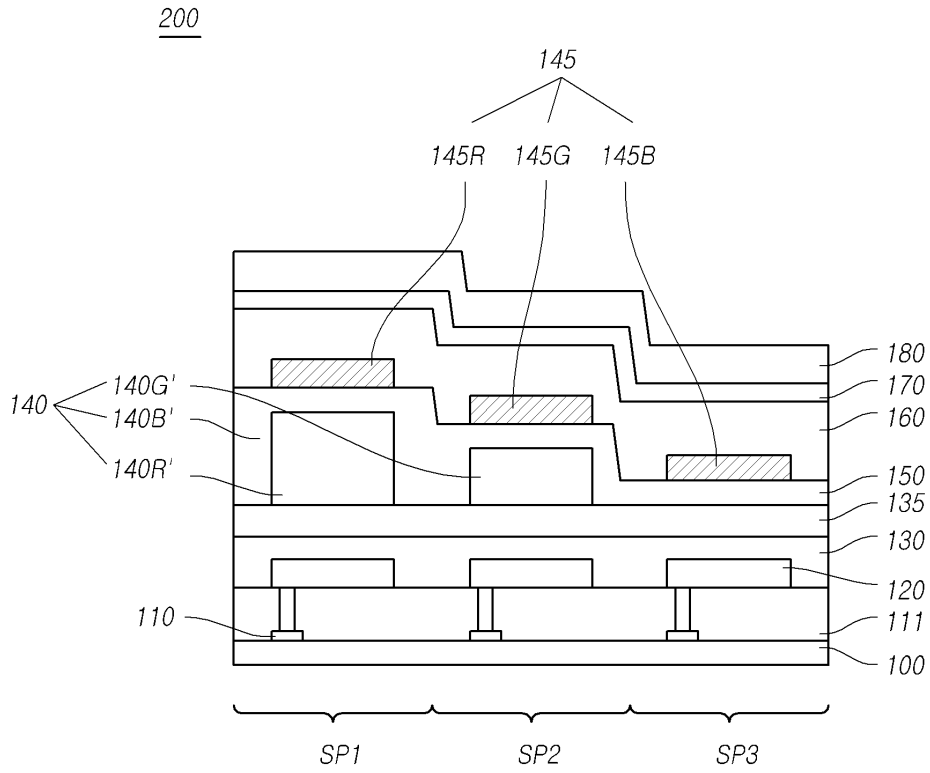
도면5e



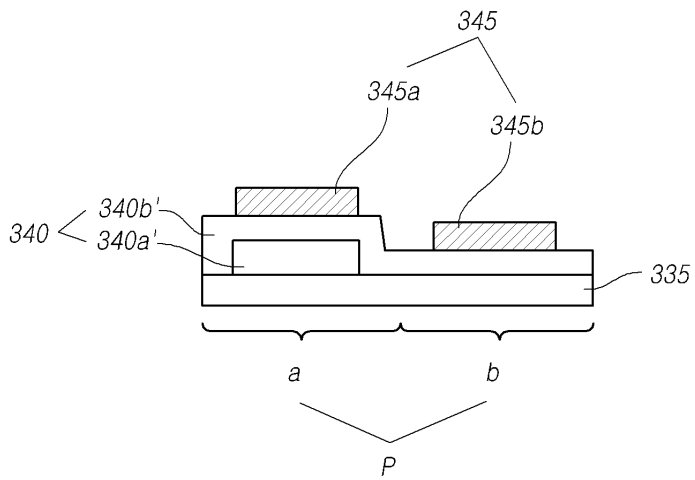
도면5f



도면5g

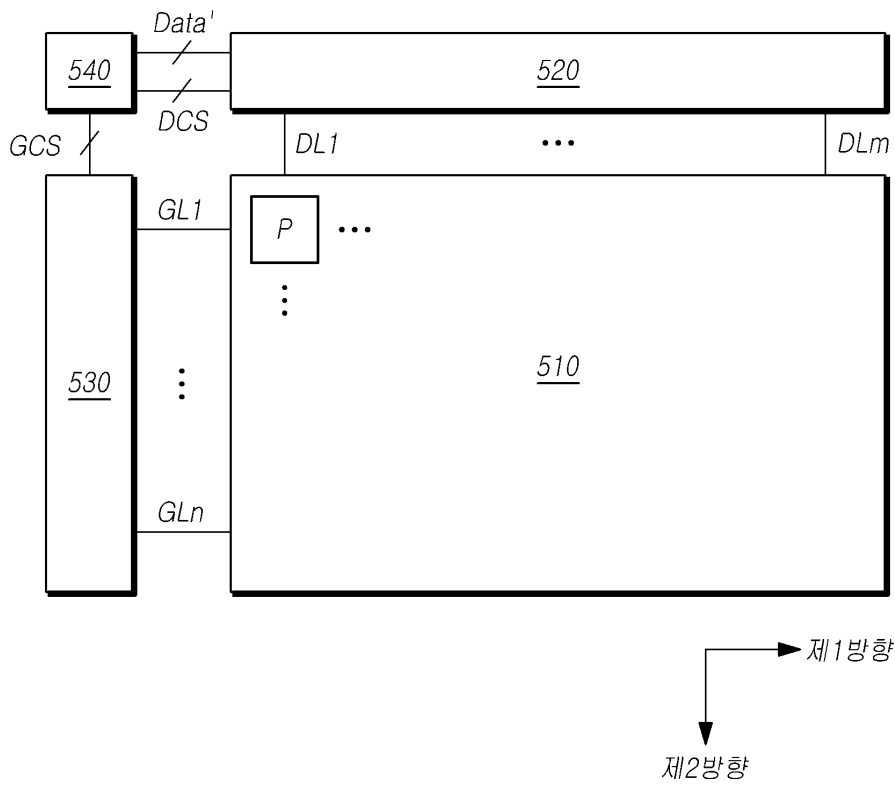


도면6

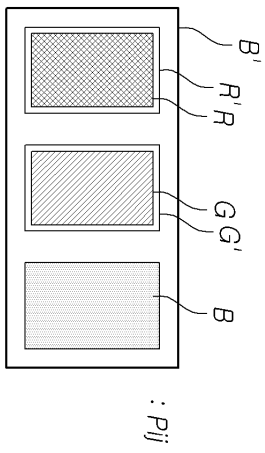
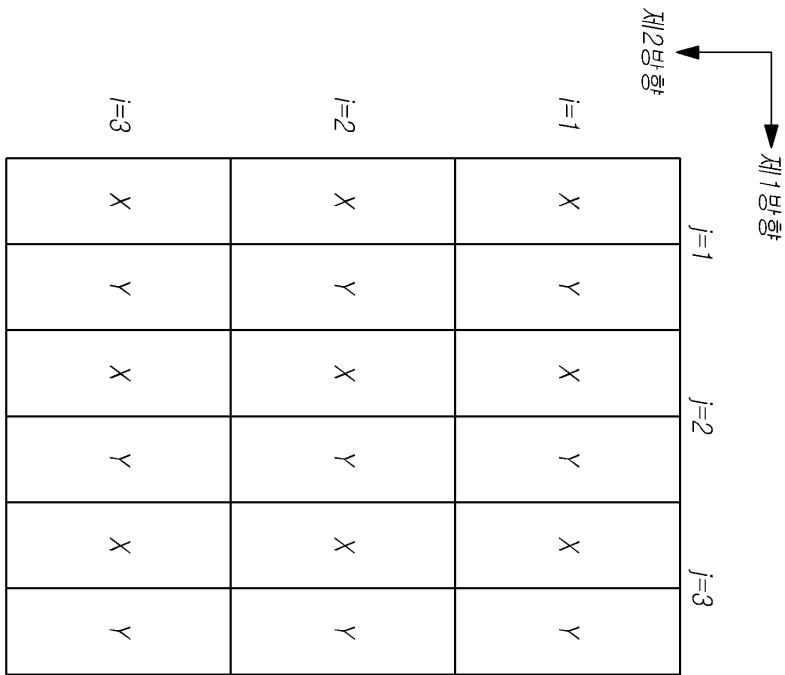


도면7

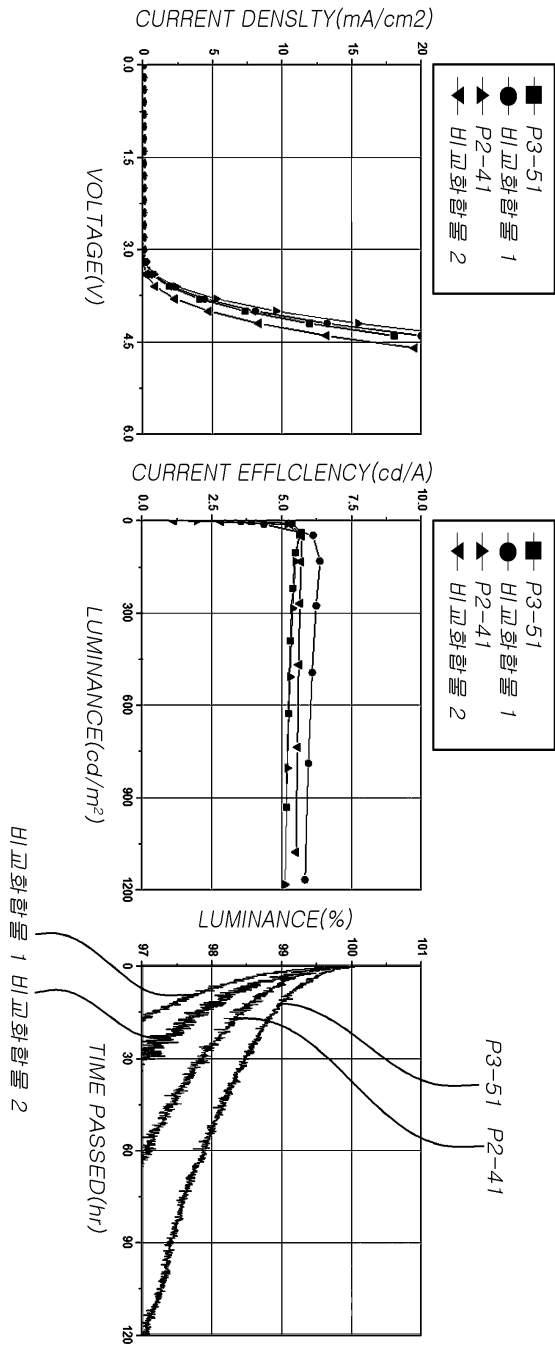
500



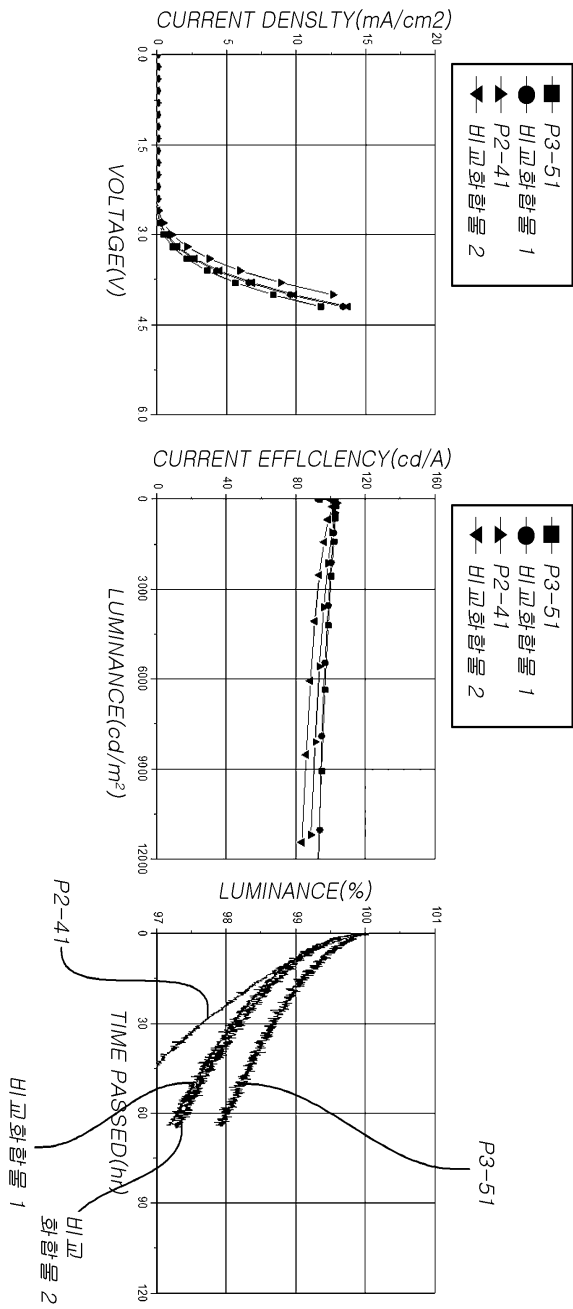
도면8



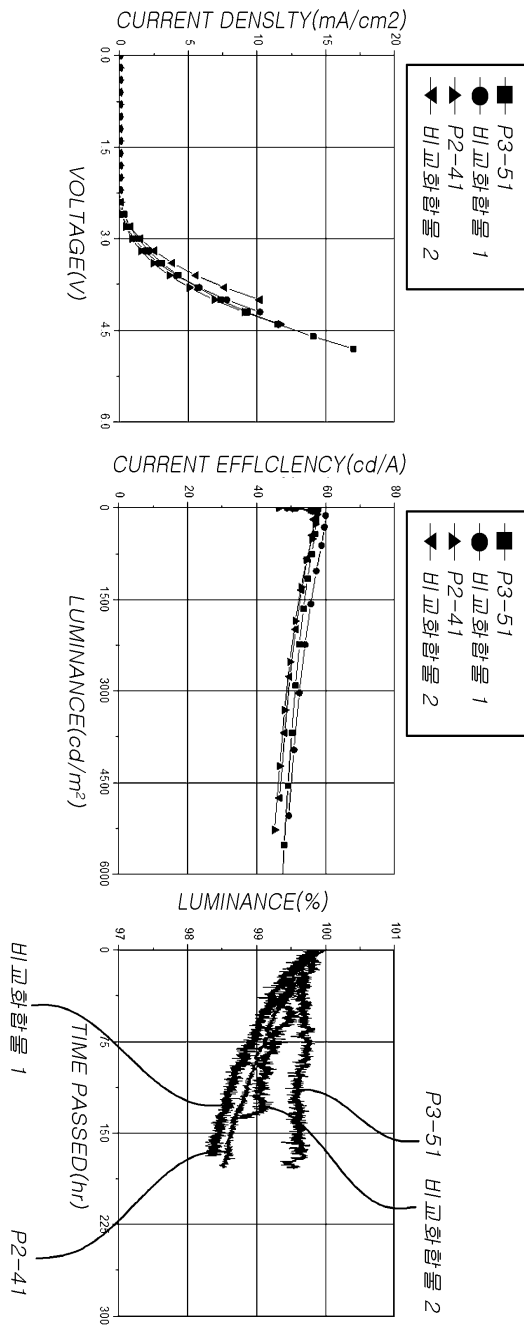
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	标题：有机发光器件，有机发光显示器件和用于有机发光器件的化合物		
公开(公告)号	KR1020170084393A	公开(公告)日	2017-07-20
申请号	KR1020160003170	申请日	2016-01-11
[标]申请(专利权)人(译)	德山新勒克斯有限公司		
申请(专利权)人(译)	德山新力士有限公司		
[标]发明人	LEE MUN JAE 이문재 KWON JAE TAEK 권재택 MUN SOUNG YUN 문성운 YUN JIN HO 윤진호 PARK NAM JIN 박남진 HWANG SUN PIL 황선필 KIM DAE SUNG 김대성 LEE BUM SUNG 이범성		
发明人	이문재 권재택 문성운 윤진호 박남진 황선필 김대성 이범성		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/82 C07D307/91 C07D471/04 C09K11/06 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5036 H01L51/56 C09K11/06 H01L51/5012 C07D209/82 C07D471/04 C07D307/91 C09K2211/1029 C09K2211/1003 H01L27/3211 H01L51/0032 H01L51/5004 H01L2251/552 H01L51/50 E03C1/14 E03C1/28 E03C2201/00 F16L17/02 F16L21/06		
代理人(译)	Gimeungu		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种有机发光器件和包括该有机发光器件的有机发光显示器。根据本发明的包括所述有机发光装置的有机发光二极管显示装置，并且相同的设置在第一电极之间，所述第一，第二电极，第一电极和设置在电极中的第二电极和以面对设置在基底上并且，第一，第一有机发光层，所述第二的第二有机发射层和第三，第三有机发光层，所述第一电极包括设置在布置在所述子像素的子像素的有机发光层布置在一个子像素空穴传输层，设置在有机发光层和有机发光层之间，第一发光辅助层设置在第一子像素中，第二发光辅助层设置在第二子像素中，第三发光辅助层设置在空穴传输层和有机发光层之间的第一和第二发光辅助层上，并与第一至第三子像素共同设置。 Hwang Seon Pil

