



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0051140
(43) 공개일자 2016년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0150599
(22) 출원일자 2014년10월31일
심사청구일자 2015년12월28일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
류진현
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
박재한
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **유기 광전자 소자 및 표시 장치**

(57) 요약

서로 마주하는 애노드와 캐소드, 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층, 상기 애노드와 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송층, 상기 정공수송층과 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송보조층, 상기 캐소드와 상기 발광층 사이에 위치하는 전자수송층, 그리고 상기 전자수송층과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자수송보조층을 포함하고, 상기 전자수송보조층은 하기 화학식 1로 표현되는 적어도 1종의 제1 화합물을 포함하고, 상기 정공수송보조층은 하기 화학식 2로 표현되는 적어도 1종의 제2 화합물을 포함하는 유기 광전자 소자 및 상기 유기 광전자 소자를 포함하는 표시 장치에 관한 것이다.

화학식 1 및 2은 명세서에 기재한 바와 같다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조영경

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김창우

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

민수현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

유은선

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이한일

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

정성현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

정호국

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

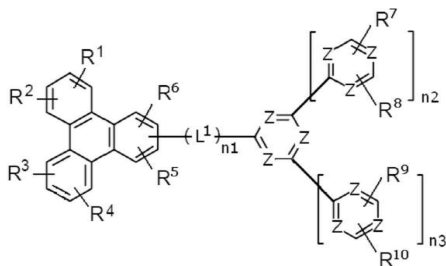
명세서

청구범위

청구항 1

서로 마주하는 애노드와 캐소드,
 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층,
 상기 애노드와 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송층,
 상기 정공수송층과 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송보조층,
 상기 캐소드와 상기 발광층 사이에 위치하는 전자수송층, 그리고
 상기 전자수송층과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자수송보조층을 포함하고,
 상기 전자수송보조층은 하기 화학식 1로 표현되는 적어도 1종의 제1 화합물을 포함하고,
 상기 정공수송보조층은 하기 화학식 2로 표현되는 적어도 1종의 제2 화합물을 포함하는 유기 광전자 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Z는 각각 독립적으로 N 또는 CR^a이고,

Z 중 적어도 하나는 N 이고,

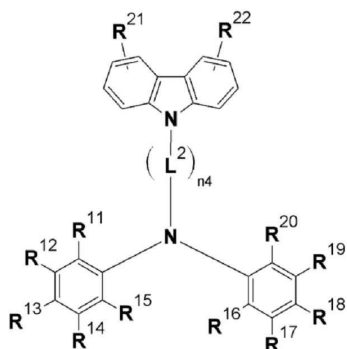
R¹ 내지 R¹⁰ 및 R^a는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C12 아릴기 또는 이들의 조합이고,

L¹은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기 또는 치환 또는 비치환된 터페닐렌기이고,

n1 내지 n3는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

n1+n2+n3 ≥ 1 이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

L^2 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 헤테로아릴렌기이고,
 n_4 는 1 내지 5의 정수 중 하나이고,

R^{11} 내지 R^{22} 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

R^{11} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로 존재하거나, 융합하여 고리를 형성하고,

상기 화학식 1 및 2의 "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

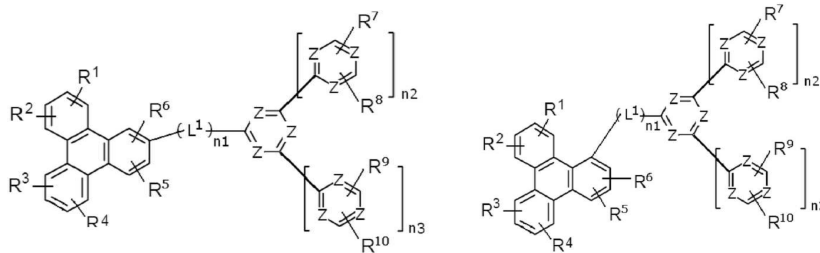
청구항 2

제1항에서,

상기 제1 화합물은 하기 화학식 1-I 또는 화학식 1-II로 표현되는 유기 광전자 소자:

[화학식 1-I]

[화학식 1-II]



상기 화학식 1-I 및 1-II에서,

Z는 각각 독립적으로 N 또는 CR^a 이고,

Z 중 적어도 하나는 N 이고,

R^1 내지 R^{10} 및 R^a 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C12 아릴기 또는 이들의 조합이고,

L^1 은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기 또는 치환 또는 비치환된 터페닐렌기이고,

n_1 내지 n_3 는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

$n_1+n_2+n_3 \geq 1$ 이고,

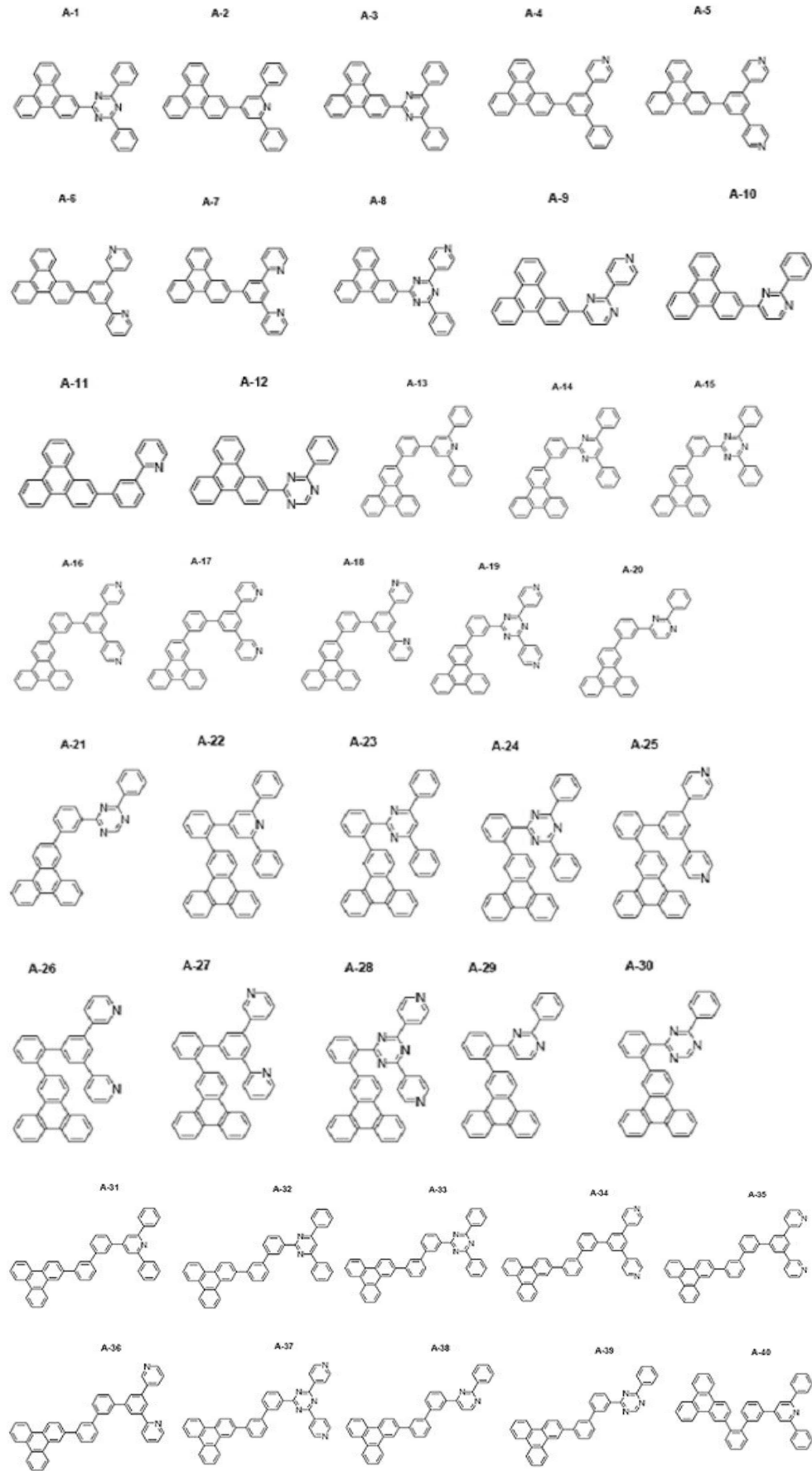
여기서, "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

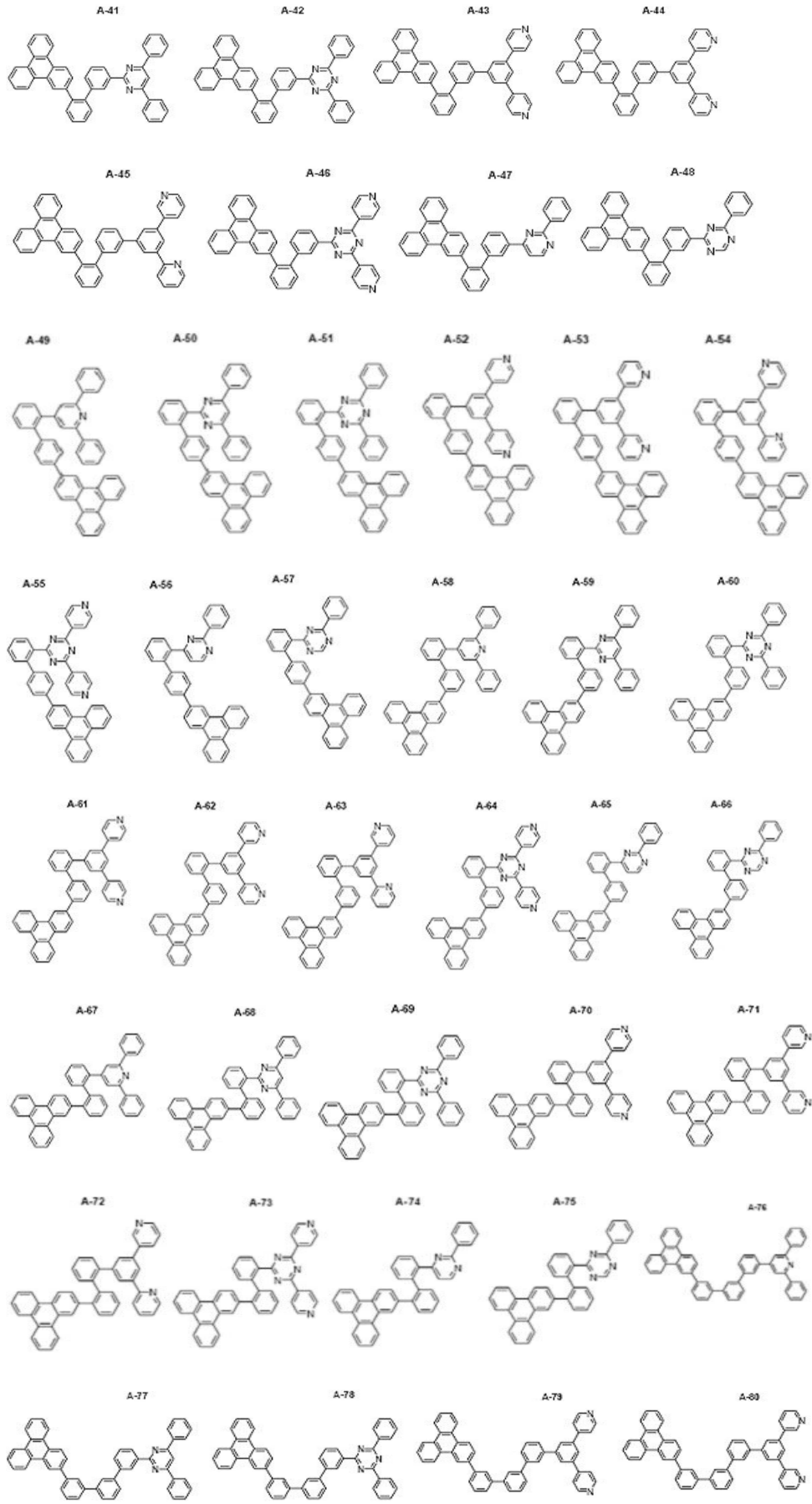
청구항 3

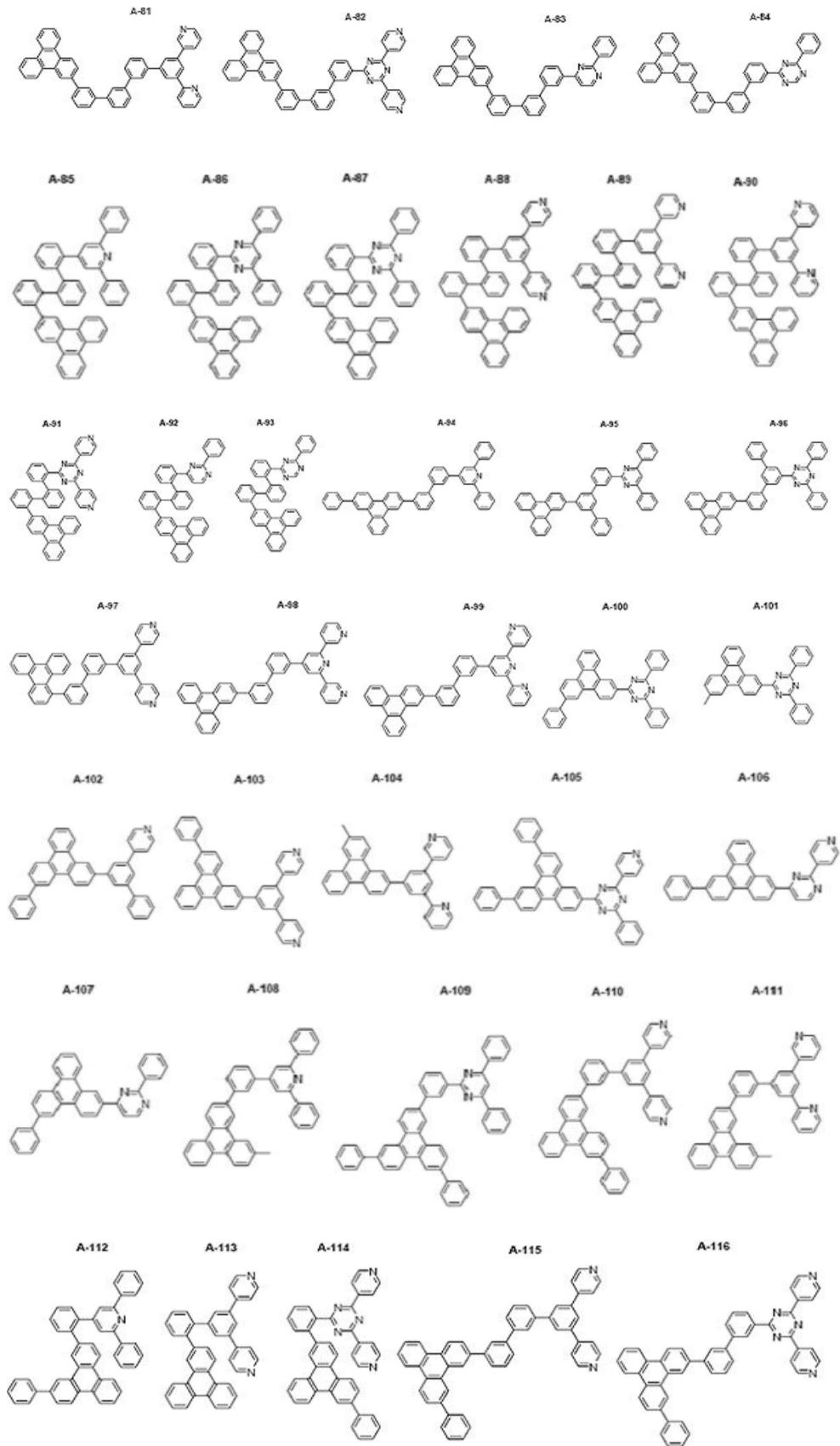
제1항에서,

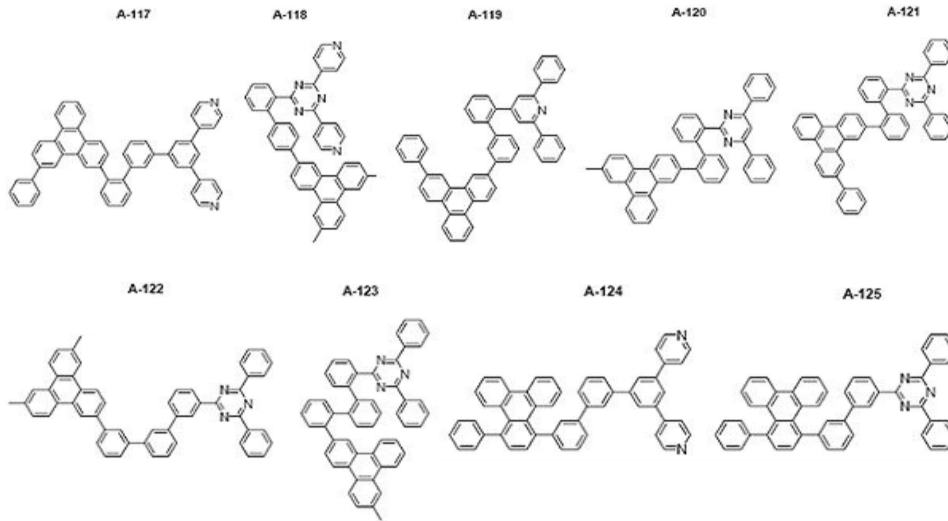
상기 제1 화합물은 하기 그룹 2에 나열된 화합물 중 적어도 하나인 유기 광전자 소자:

[그룹 2]







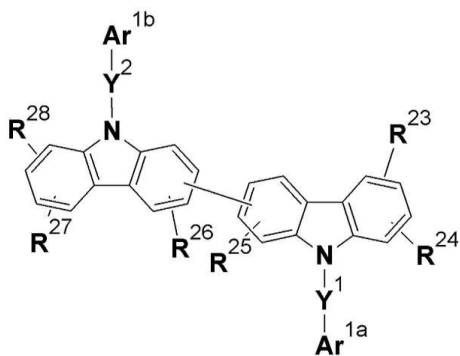


청구항 4

제1항에서,

상기 전자수송보조층은 하기 화학식 3으로 표현되는 적어도 1종의 제 3 화합물을 더 포함하는 유기 광전자 소자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

Ar^{1a} 및 Ar^{1b} 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

R^{23} 내지 R^{28} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

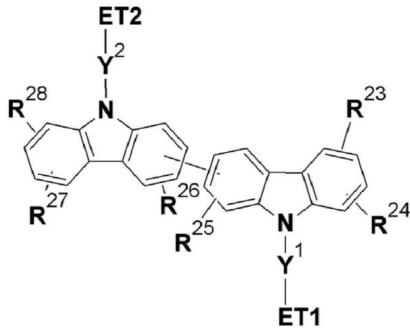
여기서, "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

청구항 5

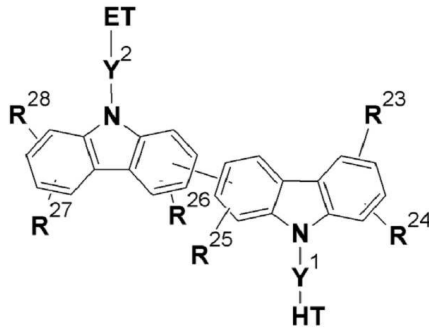
제4항에서,

상기 제3 화합물은 하기 화학식 3- IX 내지 화학식 3- XI 중 적어도 하나로 표현되는 유기 광전자 소자:

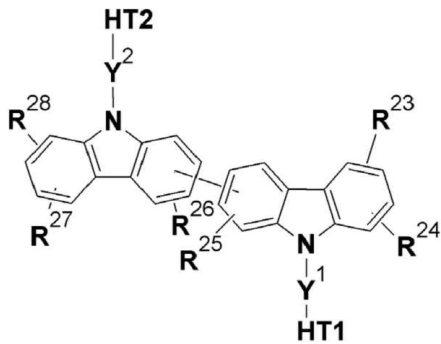
[화학식 3-IX]



[화학식 3-X]



[화학식 3-XI]



상기 화학식 3-IX 내지 화학식 3-XI 에서,

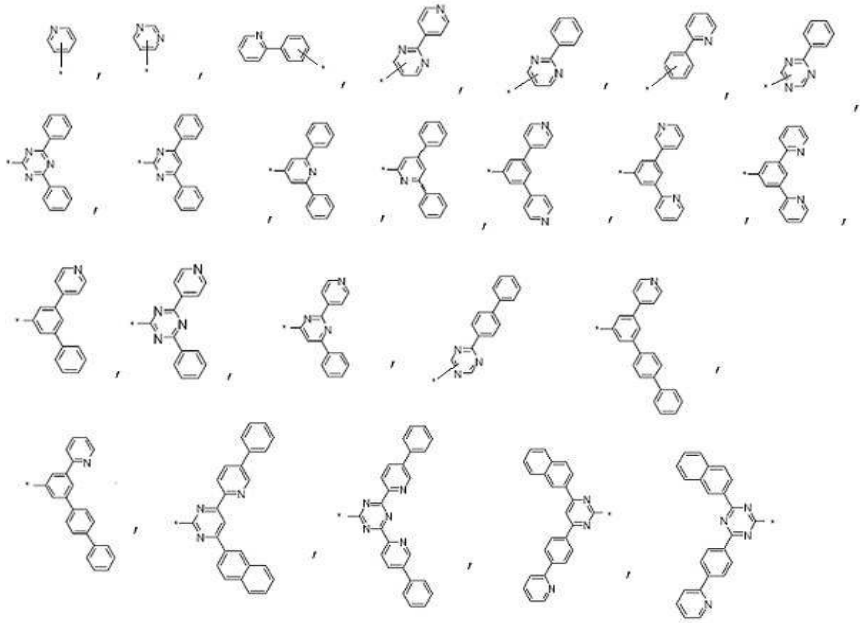
Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

R^{23} 내지 R^{28} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

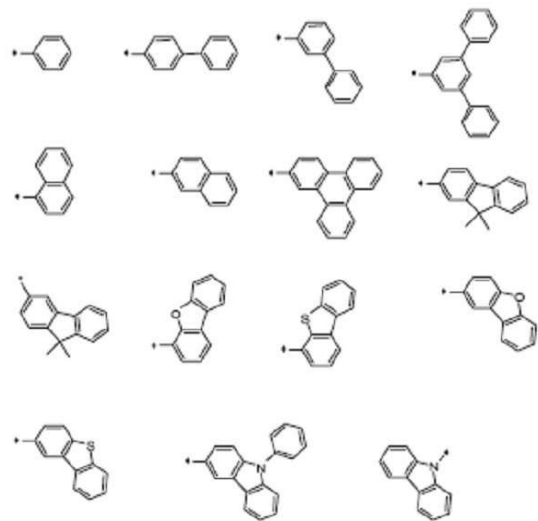
상기 ET, ET1, 및 ET2는 각각 독립적으로 하기 그룹 3에 나열된 치환 또는 비치환된 기에서 선택되고,

상기 HT, HT1, 및 HT2는 각각 독립적으로 하기 그룹 4에 나열된 치환 또는 비치환된 기에서 선택되는 유기 광전 자 소자:

[그룹 3]



[그룹 4]



상기 그룹 3 및 4에서 *은 연결 지점이고,

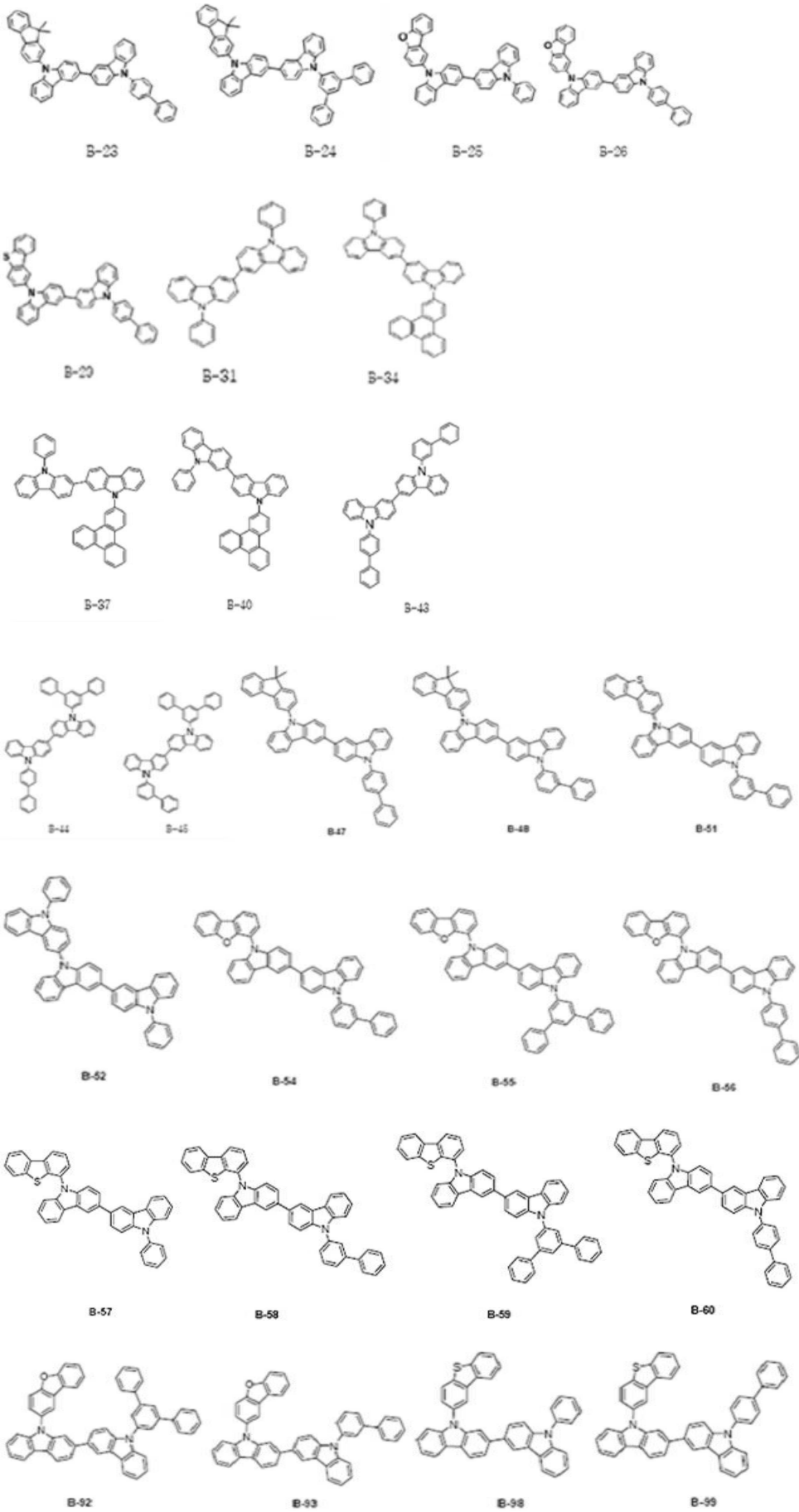
여기서 "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아틸기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

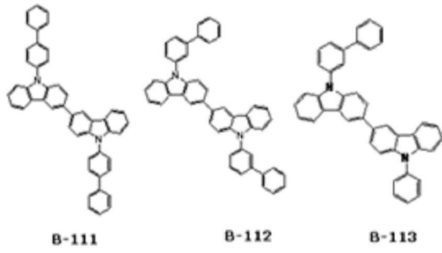
청구항 6

제4항에서,

상기 제3 화합물은 하기 그룹 5-1에 나열된 화합물에서 선택되는 유기 광전자 소자:

[그룹 5-1]





청구항 7

제1항에서,

상기 화학식 2의 R^{11} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 o-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 퀴터페닐기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 또는 이들의 조합이고,

상기 R^{11} 내지 R^{20} 는 각각 독립적으로 존재하거나, 인접한 어느 두 기가 융합하여 플루오레닐기를 형성하는 유기 광전자 소자.

청구항 8

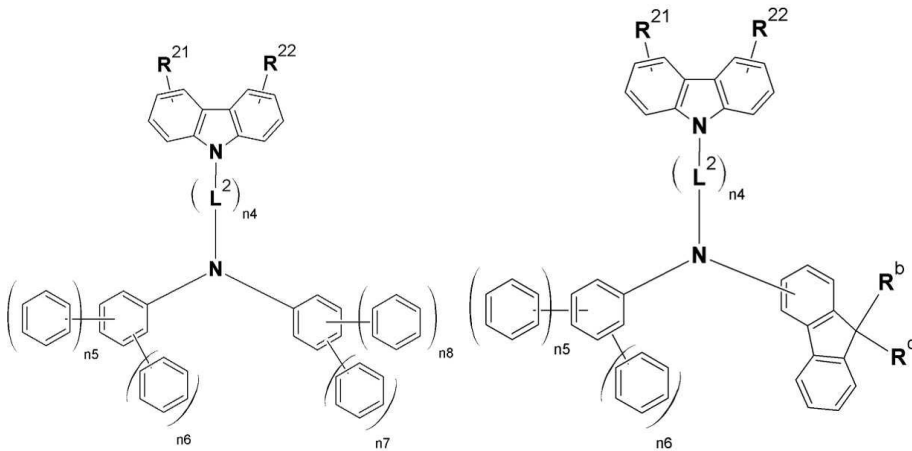
제1항에서,

상기 제2 화합물은,

하기 화학식 2-I 내지 화학식 2-IV 중 적어도 하나로 표현되는 유기 광전자 소자:

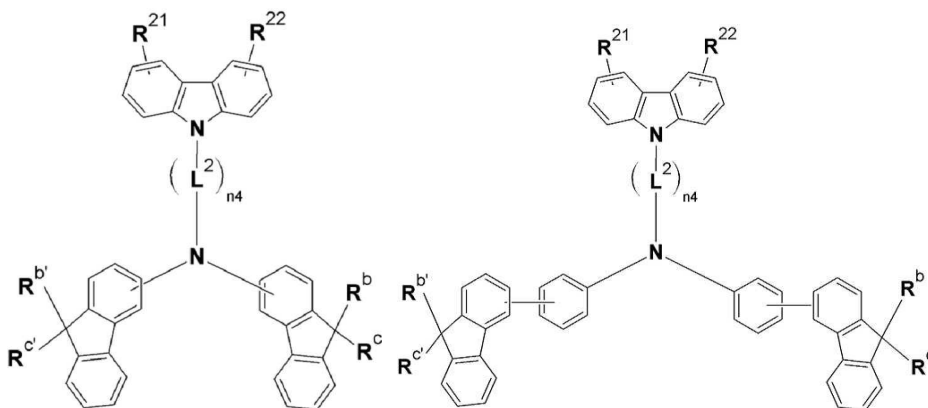
[화학식 2-I]

[화학식 2-II]



[화학식 2-III]

[화학식 2-IV]



상기 화학식 2-I 내지 2-IV에서,

L^2 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

n_4 는 1 내지 5의 정수 중 하나이고,

n_5 내지 n_8 은 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수 중 하나이고,

R^b , $R^{b'}$, R^c , $R^{c'}$, R^{21} 및 R^{22} 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

상기 화학식 2-I 내지 2-IV의 "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

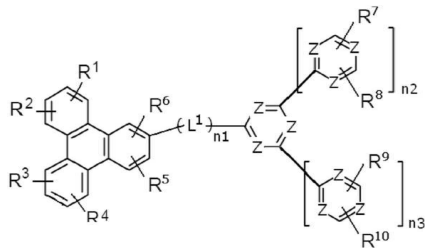
청구항 9

제1항에서,

상기 전자수송보조층은 하기 화학식 1-I 으로 표현되는 제1 화합물을 포함하고,

상기 정공수송보조층은 하기 화학식 2-I 로 표현되는 제2 화합물을 포함하는 유기 광전자 소자:

[화학식 1-I]



상기 화학식 1-I 에서,

Z는 각각 독립적으로 N 또는 CR^a이고,

Z 중 적어도 하나는 N 이고,

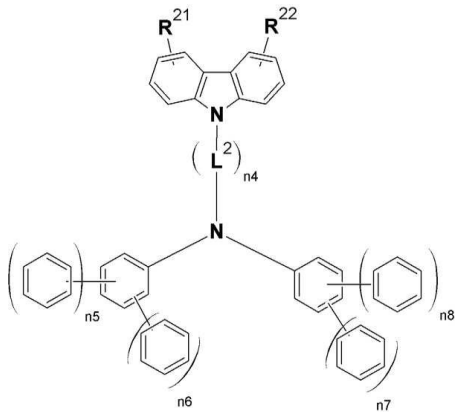
R^1 내지 R^{10} 및 R^a 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C12 아릴기 또는 이들의 조합이고,

L^1 은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기 또는 치환 또는 비치환된 터페닐렌기이고,

n_1 내지 n_3 는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

$n_1+n_2+n_3 \geq 1$ 이고,

[화학식 2-I]



상기 화학식 2-I에서,

L^2 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기이고,

n_4 는 1 내지 5의 정수 중 하나이고,

n_5 내지 n_8 는 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수 중 하나이고,

R^{21} 및 R^{22} 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

화학식 1-I 및 화학식 2-I의 "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

청구항 10

제9항에서,

상기 화학식 2-I의 L^2 는 치환되거나 비치환된 바이페닐렌기이고, n_4 는 1인 유기 광전자 소자.

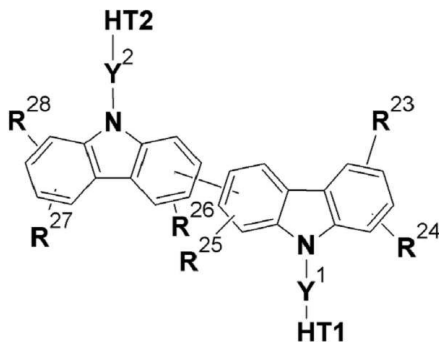
청구항 11

제9항에서,

상기 전자수송보조층은,

하기 화학식 3-XI로 표현되는 제3 화합물을 더 포함하는 유기 광전자 소자:

[화학식 3-XI]



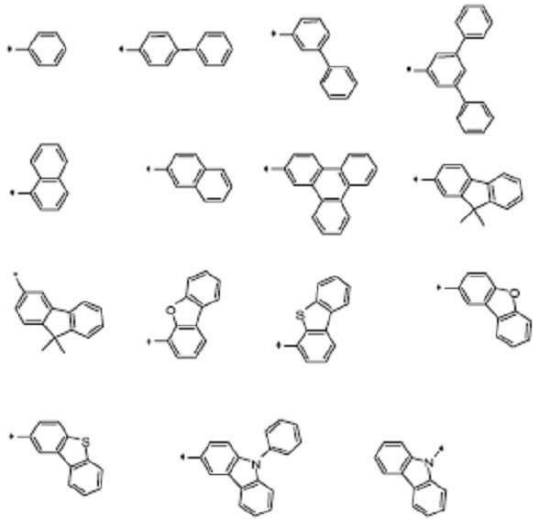
상기 화학식 3-XI에서,

Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

R^{23} 내지 R^{28} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

상기 HT1, 및 HT2는 각각 독립적으로 하기 그룹 4에 나열된 치환 또는 비치환된 기에서 선택되는 유기 광전자 소자:

[그룹 4]



상기 그룹 4에서 *은 연결 지점이고,

여기서 "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

청구항 12

제1항에서,

상기 정공수송보조층은 상기 정공수송층과 상기 발광층에 각각 접해있고,

상기 전자수송보조층은 상기 전자수송층과 상기 발광층에 각각 접해있는 유기 광전자 소자.

청구항 13

제1항에서,

상기 발광층은 형광 도펀트를 더 포함하는 유기 광전자 소자.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 광전자 소자는, 유기발광소자, 유기광전소자, 유기태양전지, 유기트랜지스터, 유기 감광체 드럼 및 유기메모리소자로 이루어진 군에서 선택된 것인 유기광전자 소자.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 유기 광전자 소자를 포함하는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 유기 광전자 소자 및 표시 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 광전자 소자(organic optoelectric diode)는 전기 에너지와 광 에너지를 상호 전환할 수 있는 소자이다.

[0003] 유기 광전자 소자는 동작 원리에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 광 에너지에 의해 형성된 엑시톤(exciton)이 전자와 정공으로 분리되고 상기 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되면서 전기 에너지를 발생하는 광전 소자이고, 다른 하나는 전극에 전압 또는 전류를 공급하여 전기 에너지로부터 광 에너지를 발생하는 발광 소자이다.

[0004] 유기 광전자 소자의 예로는 유기 광전 소자, 유기 발광 소자, 유기 태양 전지 및 유기 감광체 드럼(organic photo conductor drum) 등을 들 수 있다.

[0005] 이 중, 유기 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)는 근래 평판 표시 장치(flat panel display device)의 수요 증가에 따라 크게 주목 받고 있다. 상기 유기 발광 소자는 유기 발광 재료에 전류를 가하여 전기 에너지를 빛으로 전환시키는 소자로서, 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 유기 층이 삽입된 구조로 이루어져 있다.

[0006] 장수명 풀 칼라 디스플레이의 가장 큰 문제가 되고 있는 요소 중의 하나는 청색유기발광소자의 수명이다. 따라서 장수명 청색유기발광소자의 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있는 중이다. 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 장수명 청색유기발광소자를 제공하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

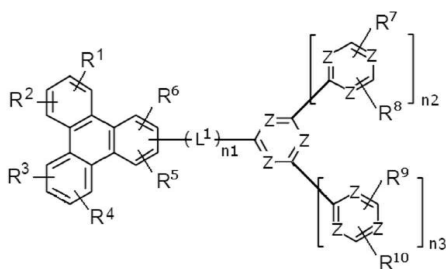
[0007] 일 구현예는 고효율 특성을 구현할 수 있는 유기 광전자 소자를 제공한다.

[0008] 다른 구현예는 상기 유기 광전자 소자를 포함하는 표시 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

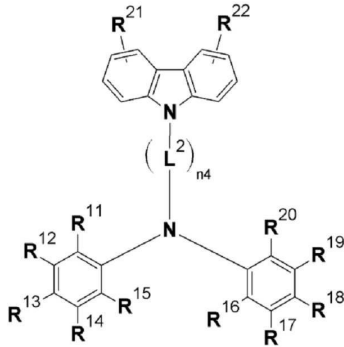
[0009] 일 구현예에 따르면, 서로 마주하는 애노드와 캐소드, 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 위치하는 발광층, 상기 애노드와 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송층, 상기 정공수송층과 상기 발광층 사이에 위치하는 정공수송보조층, 상기 캐소드와 상기 발광층 사이에 위치하는 전자수송층, 그리고 상기 전자수송층과 상기 발광층 사이에 위치하는 전자수송보조층을 포함하고, 상기 전자수송보조층은 하기 화학식 1로 표현되는 적어도 1종의 제1 화합물을 포함하고, 상기 정공수송보조층은 하기 화학식 2로 표현되는 적어도 1종의 제2 화합물을 포함하는 유기 광전자 소자를 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011] 상기 화학식 1에서,
 [0012] Z는 각각 독립적으로 N 또는 CR^a이고,

- [0014] Z 중 적어도 하나는 N 이고,
- [0015] R¹ 내지 R¹⁰ 및 R^a는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C12 아릴기 또는 이들의 조합이고,
- [0016] L¹은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기 또는 치환 또는 비치환된 터페닐렌기이고,
- [0017] n1 내지 n3는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,
- [0018] n1+n2+n3 ≥ 1 이고,
- [0019] [화학식 2]



- [0020]
- [0021] 상기 화학식 2에서,
- [0022] L²은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30헤테로아릴렌기이고,
- [0023] n4는 1 내지 5의 정수 중 하나이고,
- [0024] R¹¹ 내지 R²²은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,
- [0025] R¹¹ 내지 R²⁰은 각각 독립적으로 존재하거나, 융합하여 고리를 형성하고,
- [0026] 상기 화학식 1 및 2의 "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [0027] 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 광전자 소자를 포함하는 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 고효율 유기 광전자 소자를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1 및 도 2는 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0031] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오

로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

- [0032] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다. 예를 들어, 상기 치환된 C6 내지 C30 아릴기는 인접한 또다른 치환된 C6 내지 C30 아릴기와 융합되어 치환 또는 비치환된 플루오렌 고리를 형성할 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0034] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.
- [0035] 상기 알킬기는 C1 내지 C30인 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C20 알킬기 또는 C1 내지 C10 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자가 포함되는 것을 의미하며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0036] 상기 알킬기는 구체적인 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [0037] 본 명세서에서 "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미하고, 모노시클릭, 폴리시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0038] 본 명세서에서 "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.
- [0039] 보다 구체적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 및/또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기는, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴렌기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피렌일기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페릴레닐기, 치환 또는 비치환된 인테닐기, 치환 또는 비치환된 퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 티오페닐기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 피라졸릴기, 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사졸릴기, 치환 또는 비치환된 티아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸릴기, 치환 또는 비치환된 티아디아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오페닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 인돌릴기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 나프티리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤즈옥사진일기, 치환 또는 비치환된 벤즈티아진일기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 치환 또는 비치환된 페나진일기, 치환 또는 비치환된 페노티아진일기, 치환 또는 비치환된 페녹사진일기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 디벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오페닐기, 이들의 조합 또는 이들의 조합이 융합된 형태일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0040] 본 명세서에서, 정공 특성이란, 전기장(electric field)을 가했을 때 전자를 공여하여 정공을 형성할 수 있는 특성을 말하는 것으로, HOMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 양극에서 형성된 정공의 발광층으로의 주입, 발광층에서 형성된 정공의 양극으로의 이동 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.
- [0041] 또한 전자 특성이란, 전기장을 가했을 때 전자를 받을 수 있는 특성을 말하는 것으로, LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입, 발광층에서 형성된 전자의 음극으로의 이동 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.

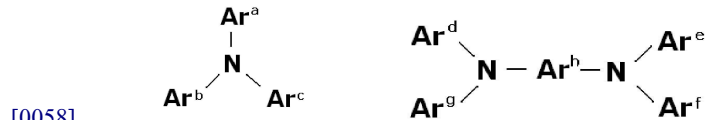
- [0042] 이하 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자에 대하여 설명한다.
- [0043] 상기 유기 광전자 소자는 전기 에너지와 광 에너지를 상호 전환할 수 있는 소자이면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 유기 광전 소자, 유기 발광 소자, 유기 태양 전지 및 유기 감광체 드럼 등을 들 수 있다.
- [0044] 여기서는 유기 광전자 소자의 일 예인 유기 발광 소자를 예시적으로 설명하지만, 이에 한정되지 않고 다른 유기 광전자 소자에도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0045] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0046] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0047] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자는 서로 마주하는 애노드(10)와 캐소드(20), 그리고 애노드(10)와 캐소드(20) 사이에 위치하는 유기층(30)을 포함한다.
- [0048] 애노드(10)는 예컨대 정공 주입이 원활하도록 일 함수가 높은 도전체로 만들어질 수 있으며, 예컨대 금속, 금속 산화물 및/또는 도전성 고분자로 만들어질 수 있다. 애노드(10)는 예컨대 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO와 Al 또는 SnO2와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜)(polyethylenedioxythiophene: PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 도전성 고분자 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 캐소드(20)는 예컨대 전자 주입이 원활하도록 일 함수가 낮은 도전체로 만들어질 수 있으며, 예컨대 금속, 금속 산화물 및/또는 도전성 고분자로 만들어질 수 있다. 캐소드(20)는 예컨대 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al, LiO2/Al, LiF/Ca, LiF/Al 및 BaF2/Ca과 같은 다층 구조 물질을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 유기층(30)은 정공수송층(31), 발광층(32), 그리고 정공수송층(31)과 발광층(32) 사이에 위치하는 정공수송보조층(33)을 포함한다.
- [0051] 또한, 전자수송층(34), 그리고 전자수송층(34)과 발광층(32) 사이에 위치하는 전자수송보조층(35)을 포함한다.
- [0052] 도 2를 참고하면, 상기 유기층(30)은 정공수송층(31)과 애노드(10)사이에서 정공주입층(37)을 더 포함할 수 있으며, 전자수송층(34)과 캐소드(20)사이에서 전자주입층(36)을 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0053] 정공수송층(31)과 애노드(10)사이에서 적층되는 정공주입층(37)은 애노드로 사용되는 ITO와, 정공수송층(31)으로 사용되는 유기물질 사이의 계면 특성을 개선할 뿐만 아니라 그 표면이 평탄하지 않은 ITO의 상부에 도포되어 ITO의 표면을 부드럽게 만들어주는 기능을 한다. 예를 들어 정공주입층(37)은 애노드로 사용될 수 있는 ITO의 일함수 수준과 정공수송층(31)의 HOMO 수준의 차이를 조절하기 위하여 ITO의 일함수 수준과 정공수송층(31)의 HOMO 수준의 중간값을 가지는 물질로서, 특히 적절한 전도성을 갖는 물질을 선택한다. 본 발명과 관련하여 정공주입층(37)을 구성하는 물질로서 N4,N4'-디페닐-N4,N4'-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)바이페닐-4,4'-디아민(N4,N4'-diphenyl-N4,N4'-bis(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)biphenyl-4,4'-diamine)이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 그 외에도 정공주입층(37)을 구성하는 종래의 물질과 함께 사용될 수 있는데, 예를 들어, copper phthalocyanine(CuPc), N,N'-dinaphthyl-N,N'-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, NPD), 4,4',4''-tris[methylphenyl(phenyl)amino] triphenyl amine(m-MTDATA), 4,4',4''-tris[1-naphthyl(phenyl)amino] triphenyl amine(1-TNATA), 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenyl amine(2-TNATA), 1,3,5-tris[N-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino] benzene(p-DPA-TDAB) 등과 같은 방향족 아민류는 물론이고, 4,4'-bis[N-[4-(N,N-bis(3-methylphenyl)amino)phenyl]-N-phenylamino]biphenyl(DNTPD), hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile (HAT-CN) 등의 화합물, 전도성 고분자로서의 폴리티오펜 유도체인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT)를 사용할 수 있다. 정공주입층(37)은 예를 들어 10 내지 300 Å의 두께로 애노드로 사용되는 ITO의 상부에 코팅될 수 있다.
- [0054] 전자주입층(36)은 전자수송층의 상부에 적층되어 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 전력 효율을 개선시키는 기능을 수행하는 층으로, 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사

용할 수 있으며, 예컨대, LiF, Liq, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[0055] 정공수송층(31)은 애노드(10)로부터 발광층(32)으로 정공 전달을 용이하게 하기 위한 층으로, 예컨대 아민 화합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 상기 아민 화합물은 예컨대 적어도 하나의 아릴기 및/또는 헤테로아릴기를 포함할 수 있다. 상기 아민 화합물은 예컨대 하기 화학식 a 또는 화학식 b로 표현될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] [화학식 a] [화학식 b]



[0059] 상기 화학식 a 또는 화학식 b에서,

[0060] Ar^a 내지 Ar^g는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0061] Ar^a 내지 Ar^c 중 적어도 하나 및 Ar^d 내지 Ar^g 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0062] Ar^h는 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이다.

[0063] 전자수송층(34)은 캐소드(20)로부터 발광층(32)으로 전자 전달을 용이하게 하기 위한 층으로, 전자 받개 작용기 (electron withdrawing group)를 보유하고 있는 유기화합물, 전자를 잘 수용할 수 있는 금속화합물, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 예컨대 전자수송층 재료로서 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline, Alq₃), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 2-(4-바이페닐일-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸(2-(4-biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole, PBD), 퀴놀살린 유도체인 1,3,4-트리스[(3-페닐-6-트리플루오로메틸)퀴놀살린-2-일]벤젠(1,3,4-tris[(3-phenyl-6-trifluoromethyl)quino-xaline-2-yl] benzene, TPQ), 트리아졸 유도체 및 트리아진 유도체인 8-(4-(4-(나프탈렌-2-일)-6-(나프탈렌-3-일)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)퀴놀린(8-(4-(4-(naphthalen-2-yl)-6-(naphthalen-3-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)quinoline) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 또한, 전자수송층은 하기 화학식 c로 표시되는 유기 금속 화합물이 단독 또는 상기 전자수송층 재료와 혼합으로 사용될 수 있다.

[0065] [화학식 c]



[0067] 상기 화학식 c에서,

[0068] Y는 C, N, O 및 S에서 선택되는 어느 하나가 상기 M에 직접 결합되어 단일결합을 이루는 부분과, C, N, O 및 S에서 선택되는 어느 하나가 상기 M에 배위결합을 이루는 부분을 포함하며, 상기 단일결합과 배위결합에 의해 길레이트된 리간드이고,

[0069] 상기 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄(Al) 또는 붕소(B)원자이고, 상기 OA는 상기 M과 단일결합 또는 배위결합 가능한 1가의 리간드로서,

[0070] 상기 O는 산소이며,

[0071] A는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기 및 치환 또는 비치환된 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0072] 상기 M이 알칼리 금속에서 선택되는 하나의 금속인 경우에는 $m=1$, $n=0$ 이고,

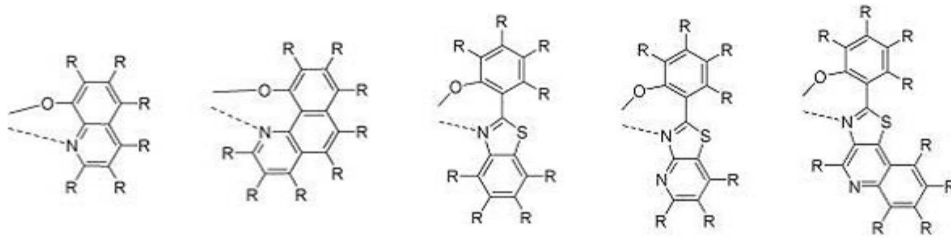
[0073] 상기 M이 알칼리 토금속에서 선택되는 하나의 금속인 경우에는 $m=1$, $n=1$ 이거나, 또는 $m=2$, $n=0$ 이고,

[0074] 상기 M이 붕소 또는 알루미늄인 경우에는 $m = 1$ 내지 3중 어느 하나이며, n 은 0 내지 2 중 어느 하나로서 $m+n=3$ 을 만족하며;

[0075] 상기 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 알킬기, 알콕시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 헤테로 아릴아미노기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 아릴옥시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 게르마늄, 인 및 보론으로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

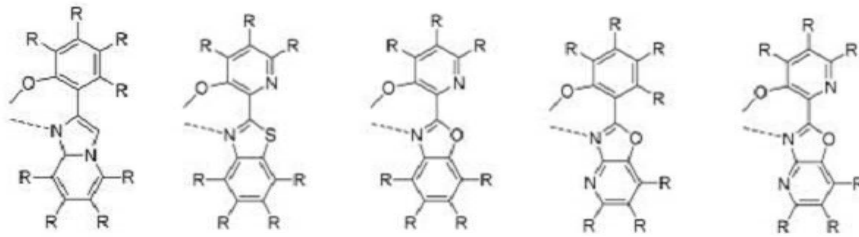
[0076] 본 발명에서 Y는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 하기 화학식 c1 내지 화학식 c39로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.

[0077] [화학식 c1] [화학식 c2] [화학식 c3] [화학식 c4] [화학식 c5]



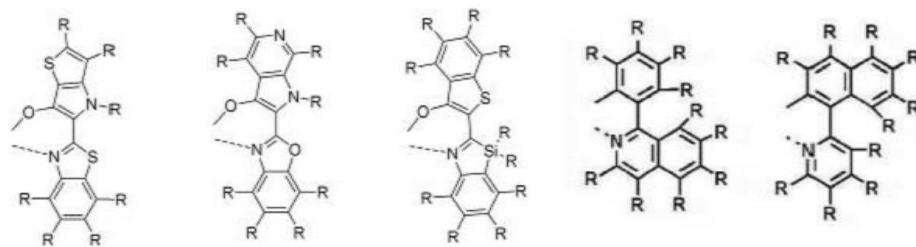
[0078]

[0079] [화학식 c6] [화학식 c7] [화학식 c8] [화학식 c9] [화학식 c10]



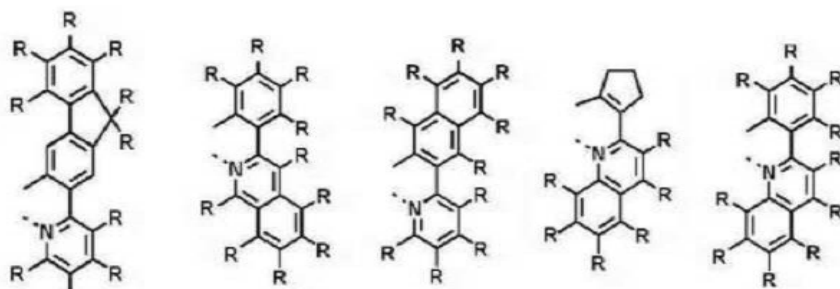
[0080]

[0081] [화학식 c11] [화학식 c12] [화학식 c13] [화학식 c14] [화학식 c15]



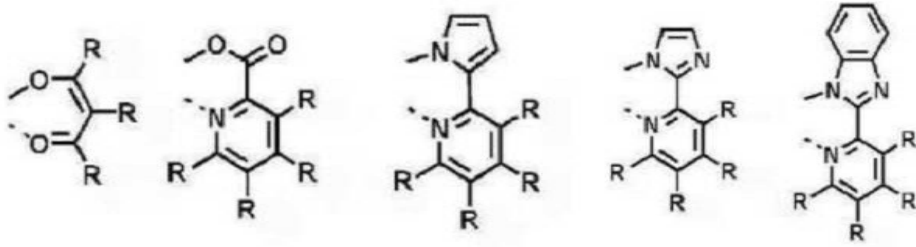
[0082]

[0083] [화학식 c16] [화학식 c17] [화학식 c18] [화학식 c19] [화학식 c20]



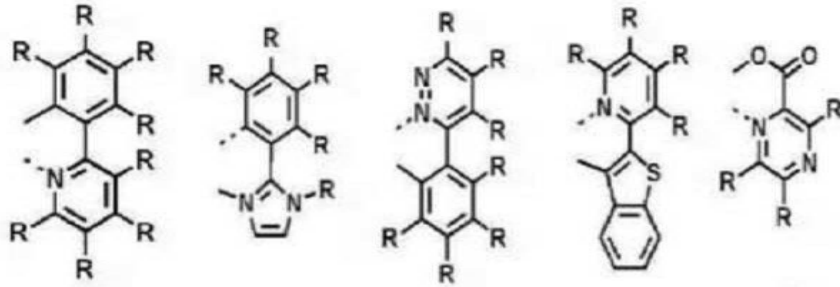
[0084]

[0085] [화학식 c21] [화학식 c22] [화학식 c23] [화학식 c24] [화학식 c25]



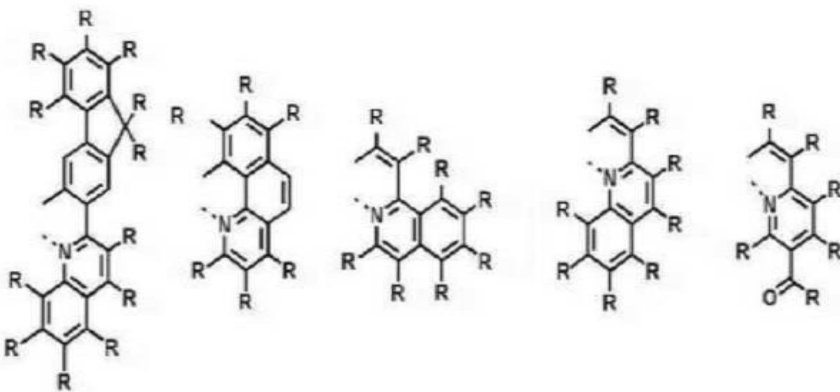
[0086]

[0087] [화학식 c26] [화학식 c27] [화학식 c28] [화학식 c29] [화학식 c30]



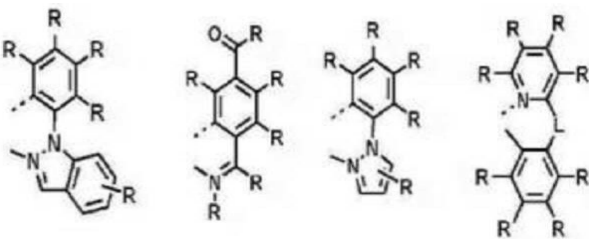
[0088]

[0089] [화학식 c31] [화학식 c32] [화학식 c33] [화학식 c34] [화학식 c35]



[0090]

[0091] [화학식 c36] [화학식 c37] [화학식 c38] [화학식 c39]



[0092]

[0093] 상기 화학식 c1 내지 화학식 c39에서,

[0094] R은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴아미노기 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴실릴기 중에서 선택되고, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로고리 또는 융합고리를 형성할 수 있다.

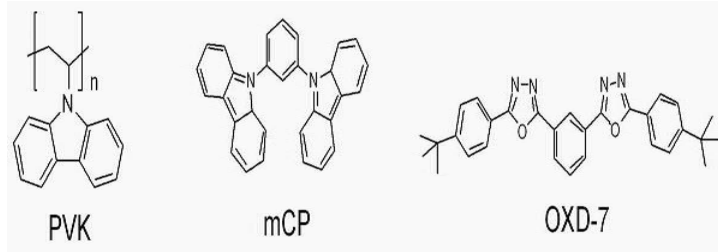
[0095] 발광층(32)은 발광 기능을 갖는 유기층으로서, 도핑 시스템을 채용하는 경우, 호스트와 도펀트를 포함하고 있다. 이때, 호스트는, 주로 전자와 정공의 재결합을 촉진하고, 여기자를 발광층 내에 가두는 기능을 가지며,

도펀트는, 재결합으로 얻어진 여기자를 효율적으로 발광시키는 기능을 갖는다.

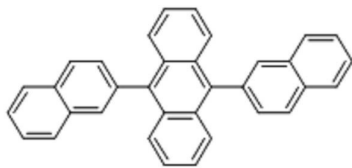
[0096] 발광층은 공지의 호스트 및 도펀트를 포함할 수 있다.

[0097] 공지의 호스트로는 예컨대, Alq3, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(폴리(n-비닐카바졸)), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), TCTA, TPBI(1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)), TBADN(3-tert-부틸-9,10-디(나프트-2-일)안트라센), mCP, OXD-7, SFC에서 시판되고 있는 BH113 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0098]



[0099]

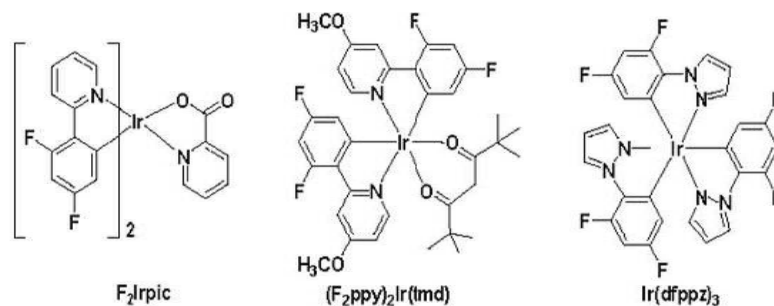


[0100] ADN

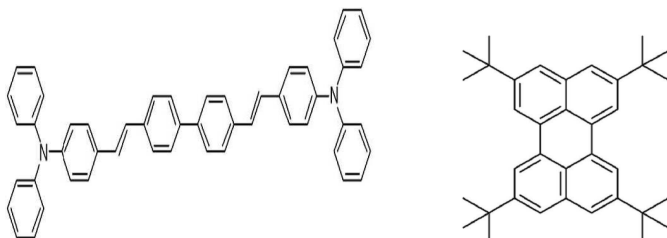
[0101] 상기 도펀트는 형광 도펀트 및 인광 도펀트 중 적어도 하나일 수 있다. 상기 인광 도펀트는, Ir, Pt, Os, Re, Ti, Zr, Hf 또는 이들 중 2 이상의 조합을 포함한 유기 금속 착체일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 공지된 청색 도펀트의 예로는, F₂Irpic, (F₂ppy)₂Ir(tmd), Ir(dfppz)₃, ter-플루오렌(fluorene), 4,4'-비스(4-디페닐아미노스티릴) 비페닐 (DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-tert-부틸 페틸렌 (TBPe), DPVBi, 피렌 유도체 (KR0525408, 엘지전자 주식회사), BD01, SFC에서 시판되고 있는 BD370등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

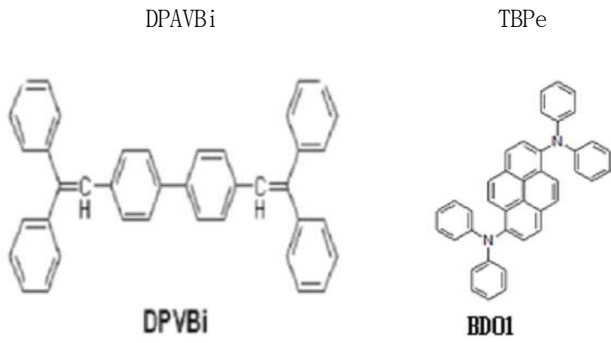
[0103]



[0104]



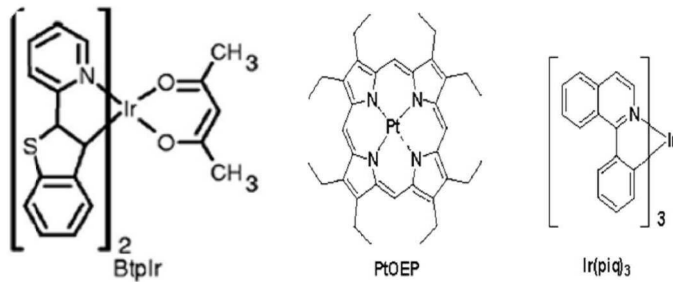
[0105]



[0106]

[0107] 공지된 적색 도펀트의 예로는, PtOEP, Ir(πiq)₃, BtpIr 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

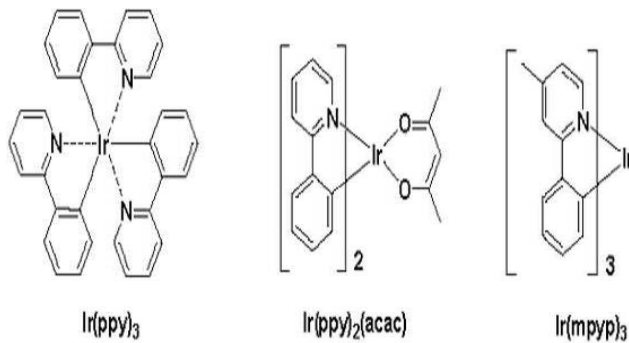
[0108]



[0109]

공지된 녹색 도펀트의 예로는, Ir(ppy)₃ (ppy = 페닐피리딘), Ir(ppy)₂(acac), Ir(mppy)₃ 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110]



[0111]

상기 발광층이 호스트 및 도펀트를 포함하는 경우, 도펀트의 함량은 통상적으로 발광층 100중량% 당 약 0.01 내지 약 15 중량%의 범위에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0112]

상기 발광층의 두께는 약 200Å 내지 약 700Å이다.

[0113]

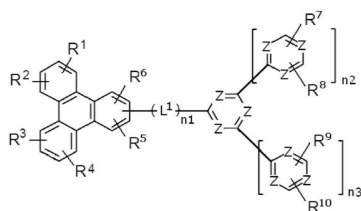
전자수송보조층(35)은 전자 특성이 상대적으로 강한 특성을 가지는 제1 화합물을 단독으로 포함하거나, 상기 제1 화합물을 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0114]

상기 제1 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0115]

[화학식 1]



[0116]

[0117] 상기 화학식 1에서,

[0118] Z는 각각 독립적으로 N 또는 CR^a이고,

[0119] Z 중 적어도 하나는 N 이고,

[0120] R¹ 내지 R¹⁰ 및 R^a는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C12 아릴기 또는 이들의 조합이고,

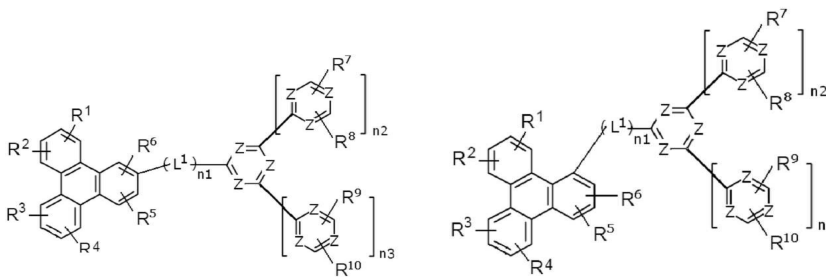
[0121] L¹은 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기 또는 치환 또는 비치환된 터페닐렌기이고,

[0122] n1 내지 n3는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, n1+n2+n3≥1 이다.

[0123] 상기 제1 화합물은 트리페닐렌기의 결합 위치에 따라 예컨대 하기 화학식 1- I 또는 화학식 1-II로 표현될 수 있다.

[0124] [화학식 1-I]

[화학식 1-II]



[0125]

[0126] 상기 화학식 1-I 또는 1-II에서, Z, R¹ 내지 R¹⁰, L¹ 및 n1 내지 n3는 전술한 바와 같다.

[0127] 상기 제1 화합물은 트리페닐렌기와 적어도 하나의 질소원자를 함유하는 헤테로아릴기를 포함한다. 상기 제1 화합물은 적어도 하나의 질소원자를 함유하는 고리를 포함함으로써 전기장 인가시 전자를 받기 쉬운 구조가 되어 전자 주입량이 증가될 수 있고, 이에 따라 상기 제1 화합물을 적용한 유기 광전자 소자의 구동 전압을 낮출 수 있고, 효율을 개선할 수 있다.

[0128] 상기 화학식 1로 표현되는 제1 화합물은 아릴렌기 및/또는 헤테로아릴렌기를 중심으로 적어도 하나의 꺾임(kink) 구조를 가진다.

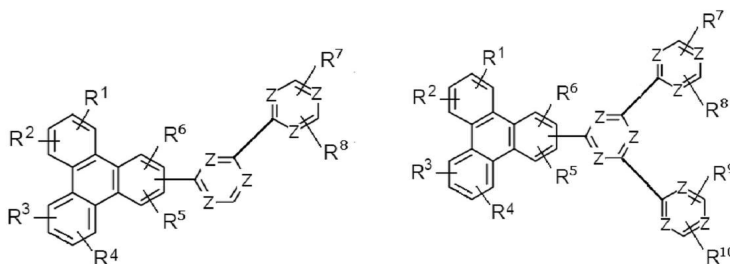
[0129] 상기 꺾임 구조는 아릴렌기 및/또는 헤테로아릴렌기의 두 개의 연결 부분들이 직선 구조를 이루지 않는 구조를 말한다. 예컨대 페닐렌의 경우 연결 부분들이 직선 구조를 이루지 않는 올쏘 페닐렌(o-phenylene)과 메타 페닐렌(m-phenylene)이 상기 꺾임 구조를 가지며, 연결 부분들이 직선 구조를 이루는 파라 페닐렌(p-phenylene)은 상기 꺾임 구조를 가지지 않는다.

[0130] 상기 화학식 1에서, 상기 꺾임 구조는 연결기(L) 및/또는 아릴렌기/헤테로아릴렌기를 중심으로 형성될 수 있다.

[0131] 예컨대 상기 화학식 1의 n1이 0인 경우, 즉 연결기(L¹)가 없는 구조에서는 아릴렌기/헤테로아릴렌기를 중심으로 꺾임 구조를 형성할 수 있고, 예컨대 하기 화학식 1a 또는 1b로 표현되는 화합물일 수 있다.

[0132] [화학식 1a]

[화학식 1b]



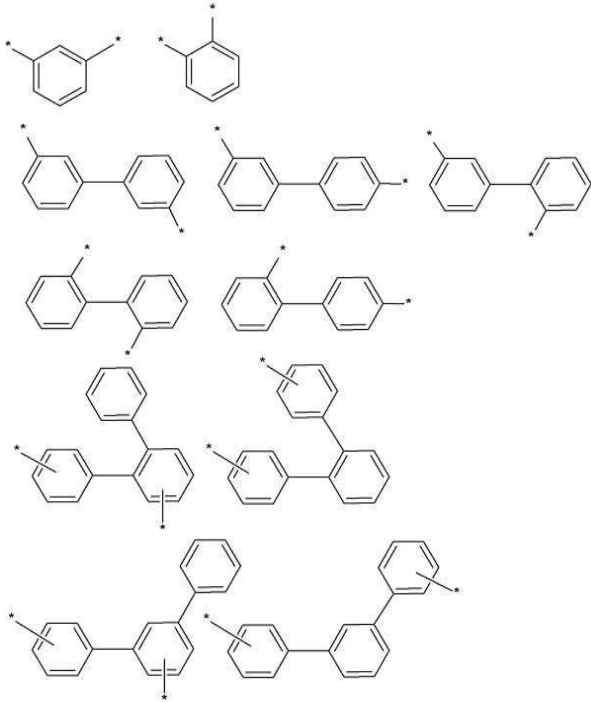
[0133]

[0134] 상기 화학식 1a 또는 1b에서, Z, R¹ 내지 R¹⁰ 은 전술한 바와 같다.

[0135] 예컨대 상기 화학식 1의 n1이 1인 경우에는 연결기(L¹)를 중심으로 꺾임 구조를 형성할 수 있고, 예컨대 L¹은 꺾임 구조의 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 꺾임 구조의 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기 또는 꺾임 구조의 치환 또는 비치환된 터페닐렌기일 수 있다.

[0136] 상기 L¹은 예컨대 하기 그룹 1에 나열된 치환 또는 비치환된 기에서 선택된 하나일 수 있다.

[0137] [그룹 1]



[0138]

[0139] 상기 그룹 1에서,

[0140] *은 연결 지점이고,

[0141] 여기서, "치환"은 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠, C1 내지 C20 알킬기, C3 내지 C20 시클로알킬기, C1 내지 C20 알콕시기, C3 내지 C20 시클로알콕시기, C1 내지 C20 알킬티오기, C6 내지 C30 아르알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C6 내지 C30 아릴옥시기, C6 내지 C30 아릴티오기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C2 내지 C30 아미노기, C3 내지 C30 실릴기, 시아노기, 니트로기, 히드록실기 또는 카르복실기로 치환된 것을 의미한다.

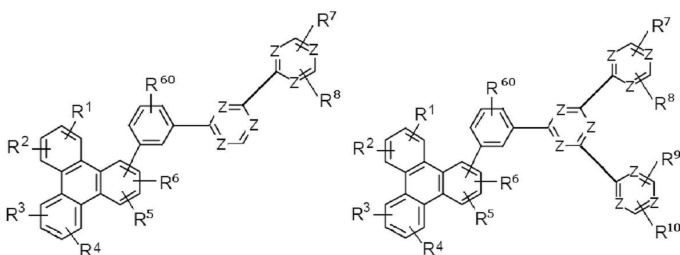
[0142] 상기 제1 화합물은 바람직하게는 적어도 두 개의 꺾임 구조를 가질 수 있으며, 예컨대 두 개 내지 네 개의 꺾임 구조를 가질 수 있다.

[0143] 상기 제1 화합물은 전술한 꺾임 구조를 가짐으로써 전하를 적절히 구역화(localization)하고 공액계의 흐름을 효과적으로 제어함으로써 상기 조성물을 적용한 유기 광전자 소자의 효율을 개선할 수 있다.

[0144] 상기 제1 화합물은 예컨대 하기 화학식 1c 내지 1t 중 어느 하나로 표현될 수 있다.

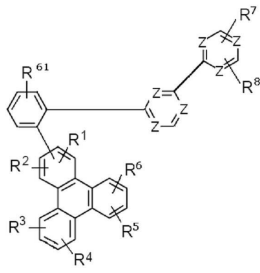
[0145] [화학식 1c]

[화학식 1d]

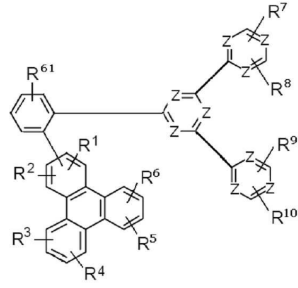


[0146]

[0147] [화학식 1e]

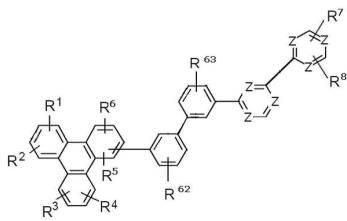


[0148] [화학식 1f]

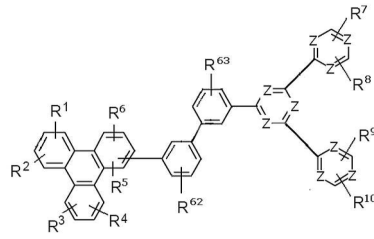


[0148]

[0149] [화학식 1g]

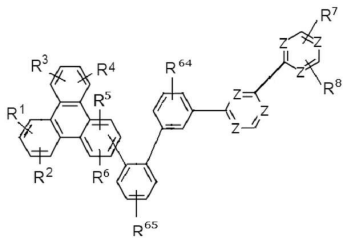


[0149] [화학식 1h]

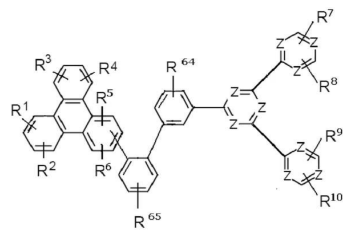


[0150]

[0151] [화학식 1i]

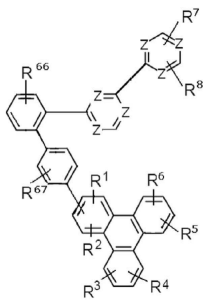


[0151] [화학식 1j]

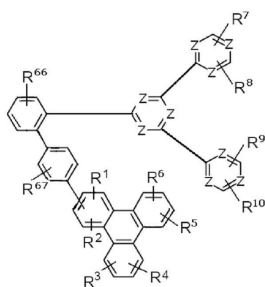


[0152]

[0153] [화학식 1k]

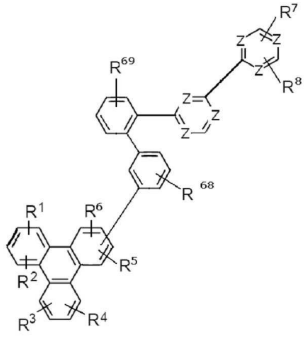


[0153] [화학식 1l]

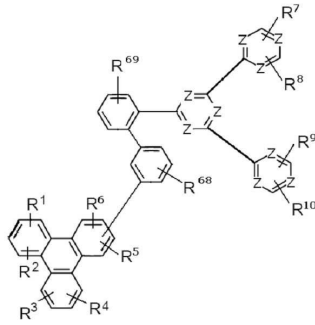


[0154]

[0155] [화학식 1m]

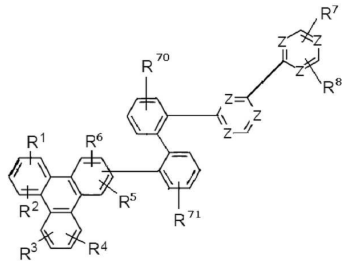


[화학식 1n]

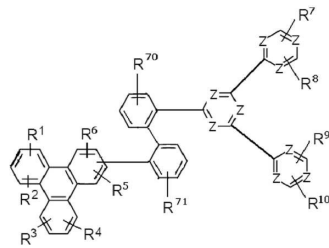


[0156]

[0157] [화학식 1o]

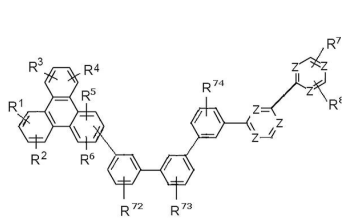


[화학식 1p]

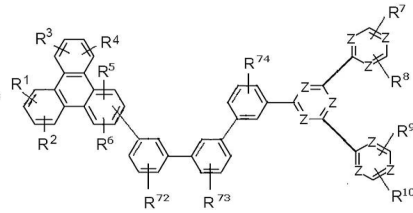


[0158]

[0159] [화학식 1q]

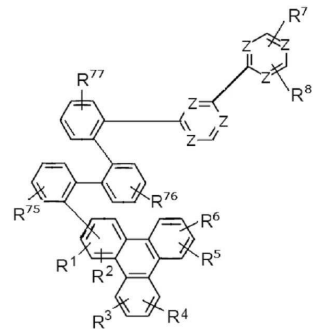


[화학식 1r]

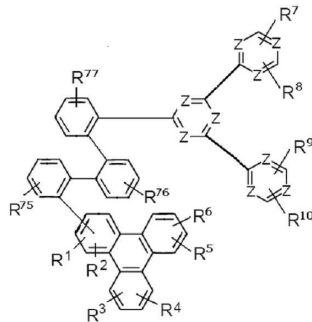


[0160]

[0161] [화학식 1s]



[화학식 1t]



[0162]

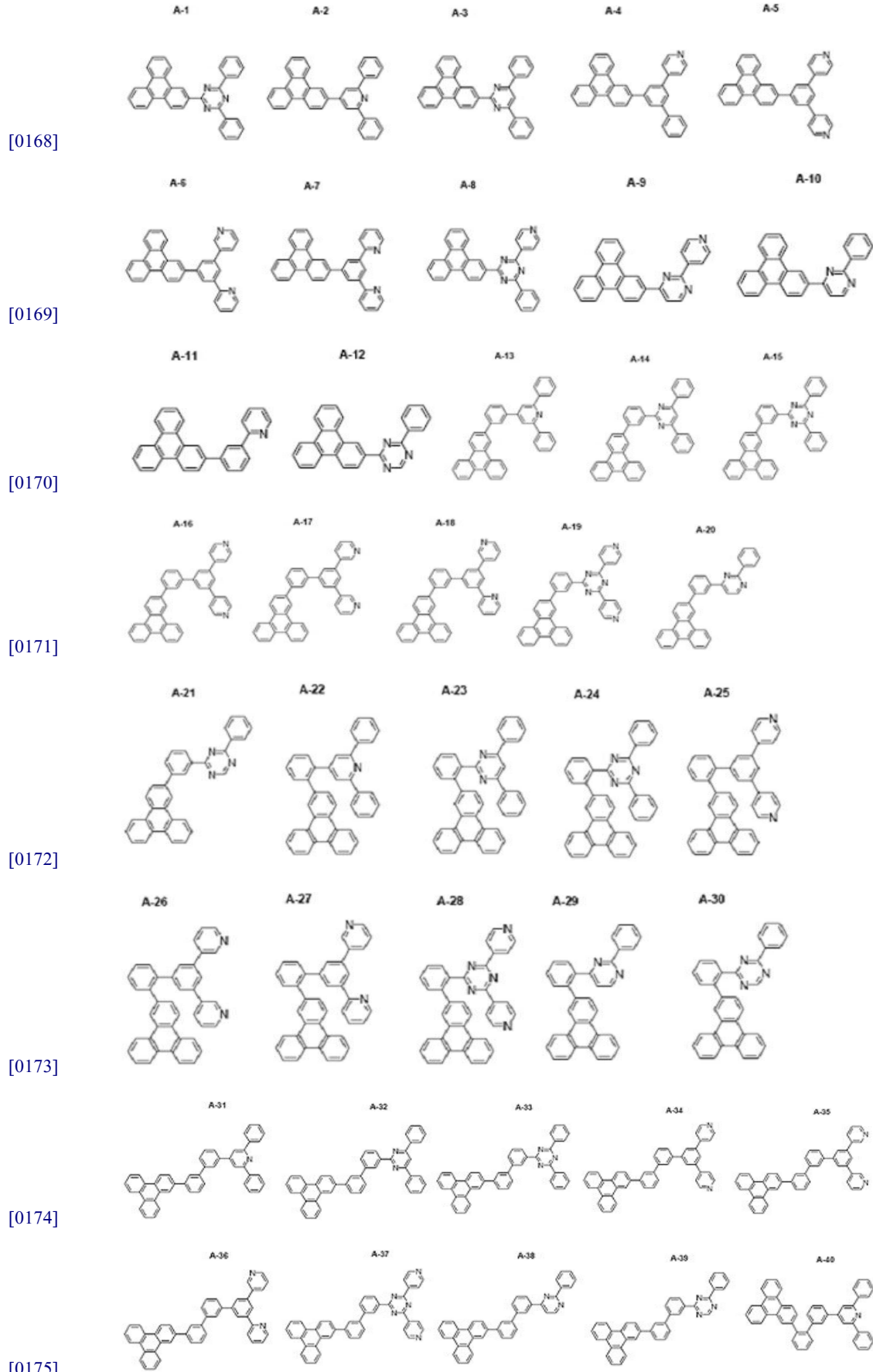
[0163] 상기 화학식 1c 내지 1t에서,

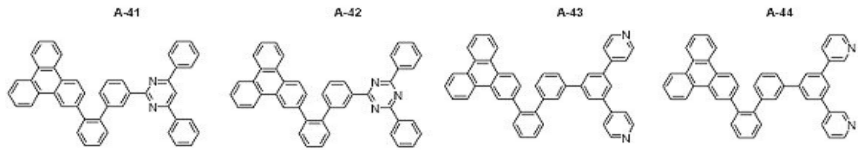
[0164] Z 및 R¹ 내지 R¹⁰는 각각 전술한 바와 같고,

[0165] R⁶⁰ 내지 R⁷⁷은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 할로젠기, 할로젠 함유기, 시아노기, 히드록실기, 아미노기, 니트로기, 카르복실기, 페로세닐기 또는 이들의 조합이다.

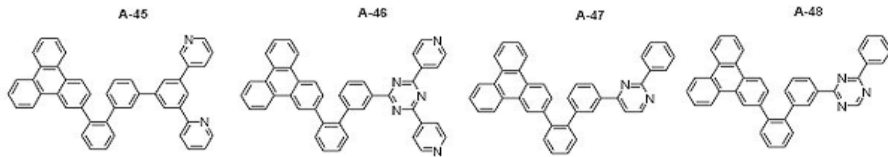
[0166] 상기 제1 화합물은 예컨대 하기 그룹 2에 나열된 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0167] [그룹 2]

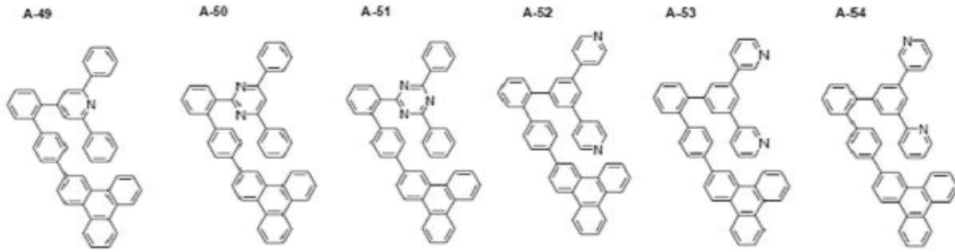




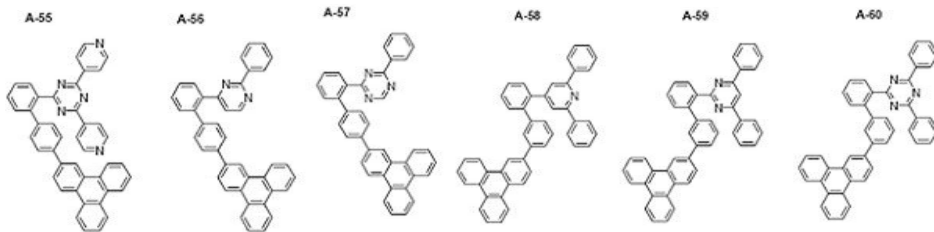
[0176]



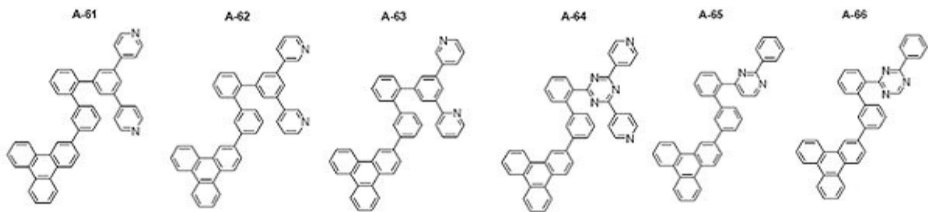
[0177]



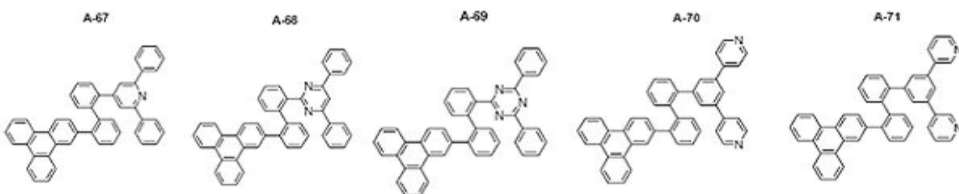
[0178]



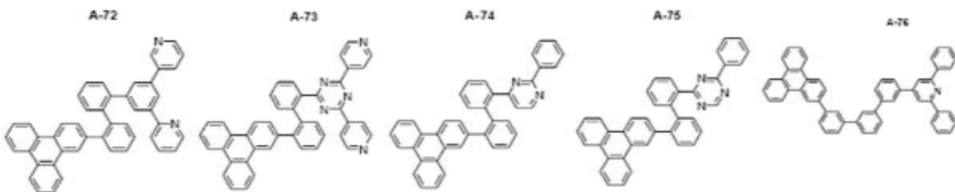
[0179]



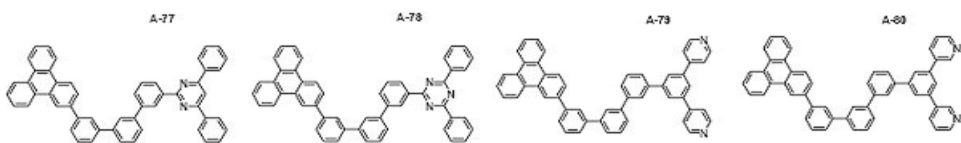
[0180]



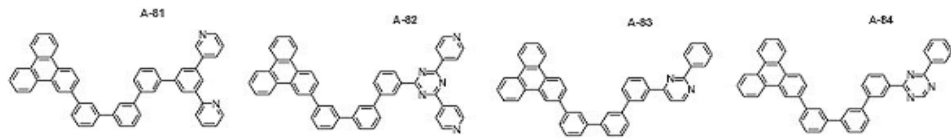
[0181]



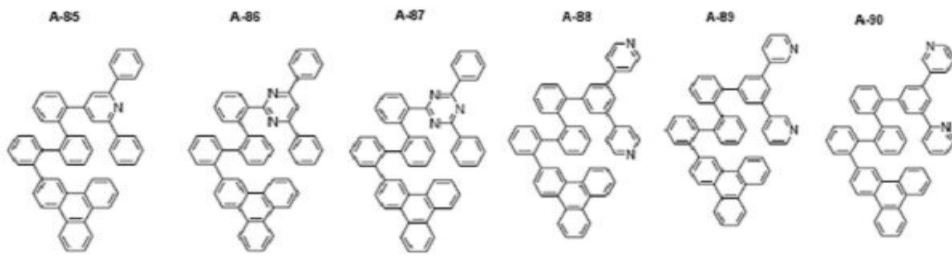
[0182]



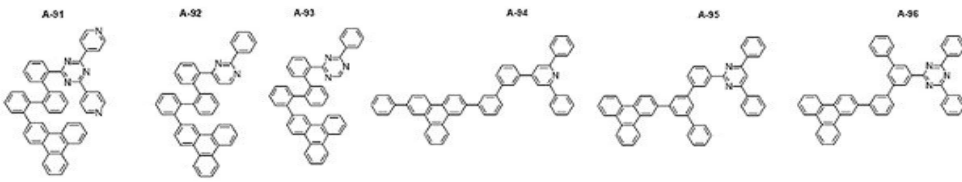
[0183]



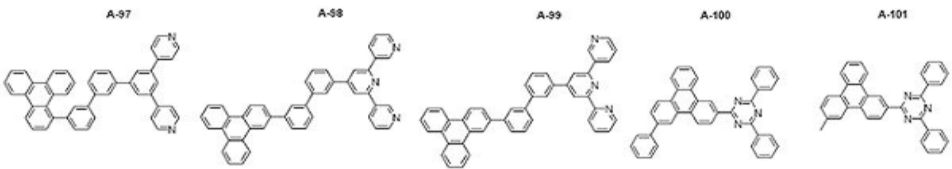
[0184]



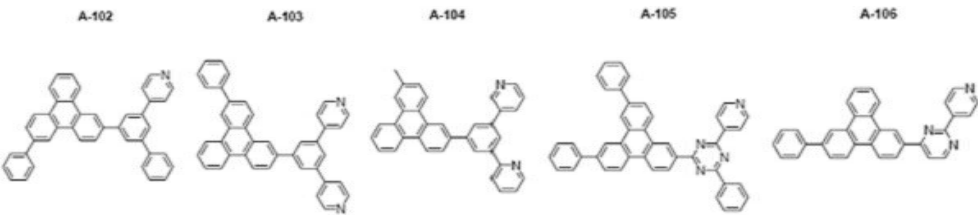
[0185]



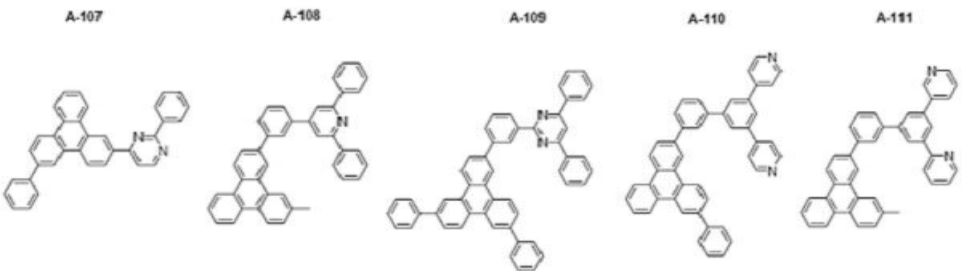
[0186]



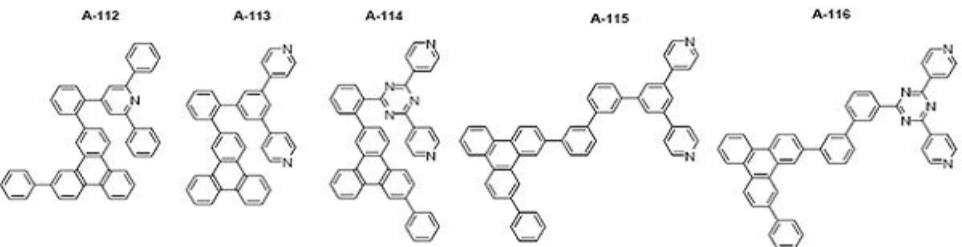
[0187]



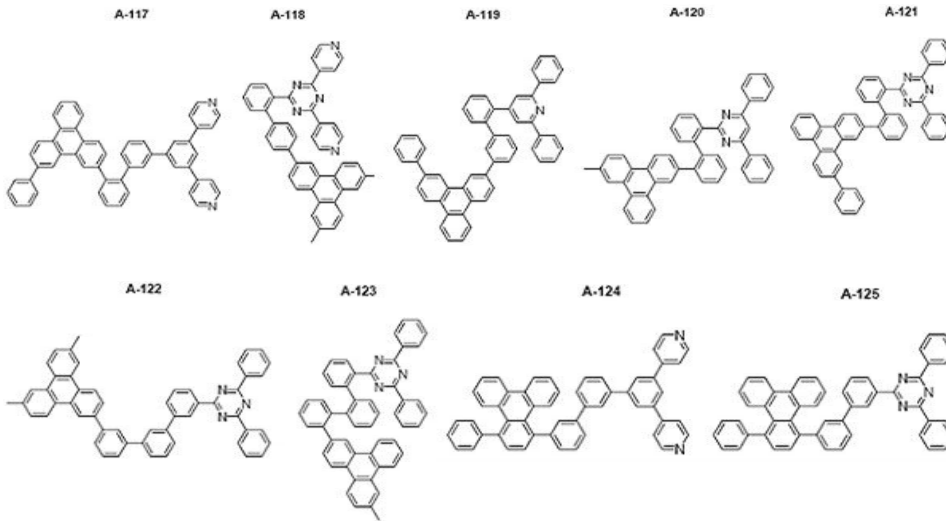
[0188]



[0189]



[0190]



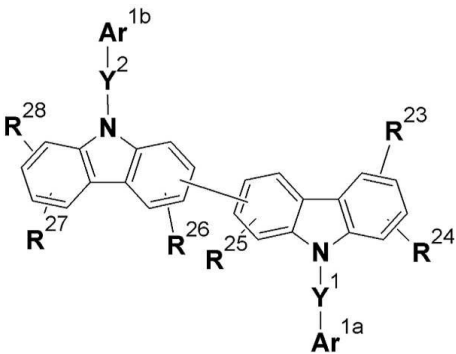
[0191]

[0192]

[0193] 상기 전자수송보조층은 상기 제1 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있고, 또는 상기 제1 화합물과 함께 정공 특성이 상대적으로 강한 특성을 가지는 제3 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0194] 상기 제3 화합물은 예컨대 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.

[0195] [화학식 3]



[0196]

[0197] 상기 화학식 3에서,

[0198] Y^1 및 Y^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합이고,

[0199] Ar^{1a} 및 Ar^{1b} 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

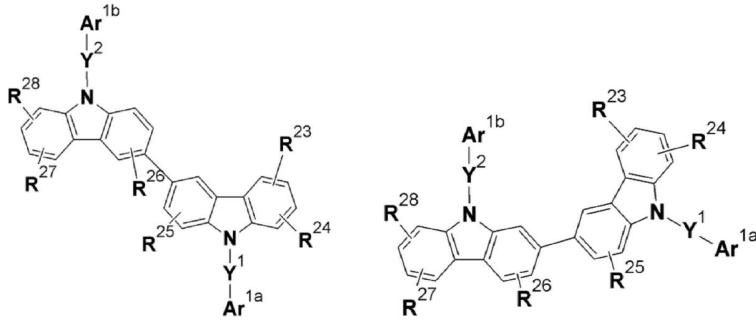
[0200] R^{23} 내지 R^{28} 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0201] 상기 화학식 3으로 표현되는 화합물은 정공 특성이 상대적으로 강한 특성을 가지는 화합물로, 상기 제1 화합물과 함께 전자수송보조층에 포함되어, 전자수송보조층 내에서 상기 제1 화합물의 전자 주입량을 조절할 수 있고, 발광층과 전자수송보조층 계면에 정공이 축적되는 것을 방지함으로써, 소자의 안정성을 높여 유기 광전자 소자의 발광 효율 및 수명 특성을 현저히 개선시킬 수 있다.

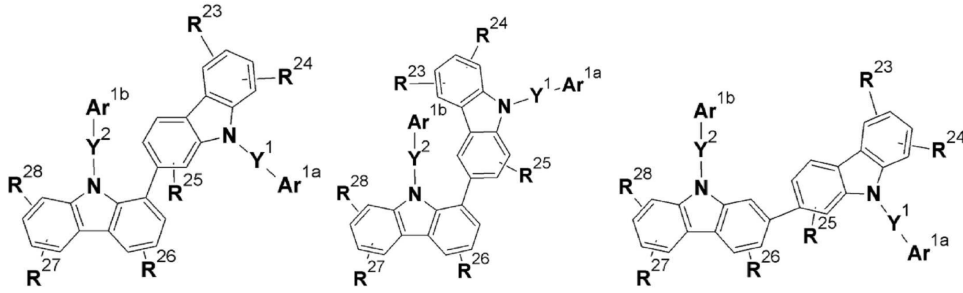
[0202] 상기 제3 화합물은 바이카바졸의 결합 위치에 따라 예컨대 하기 화학식 3-I 내지 화학식 3-VIII 중 적어도 하나로 표현될 수 있다.

[0203] [화학식 3-I]

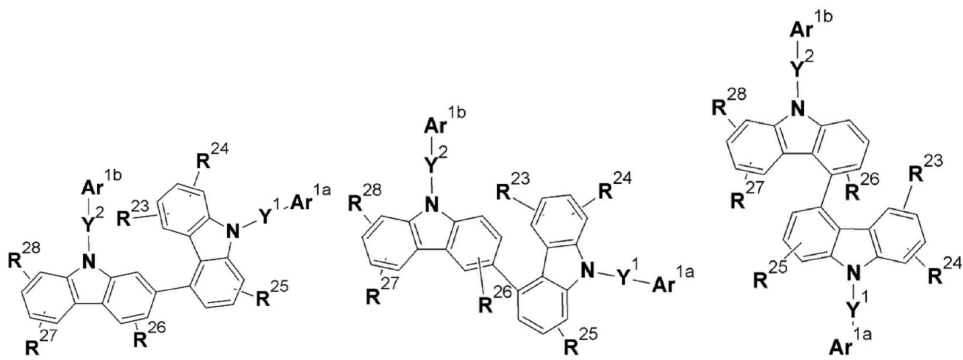
[화학식 3-II]



[0204] [화학식 3-III] [화학식 3-IV] [화학식 3-V]



[0206] [화학식 3-VI] [화학식 3-VII] [화학식 3-VIII]



[0208] [0209] 상기 화학식 3-I 내지 3-VIII에서,

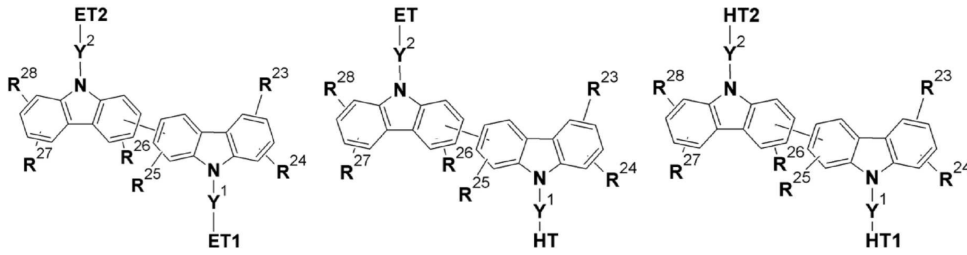
[0210] Y¹ 및 Y², Ar^{1a} 및 Ar^{1b}, R²³ 내지 R²⁸는 각각 전술한 바와 같다.

[0211] 상기 제3 화합물은 치환기를 가진 두 개의 카바졸일기가 연결되어 있는 구조이다.

[0212] 상기 제3 화합물의 Ar^{1a} 및 Ar^{1b}는 정공 또는 전자 특성을 가지는 치환기로, 각각 독립적으로 예컨대 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 터페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸일기, 치환 또는 비치환된 벤조퓨라닐기, 치환 또는 비치환된 벤조티오펜일기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 피리딜기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기, 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란일기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜일기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0213] 상기 제3 화합물은 Ar^{1a} 및 Ar^{1b}의 특성에 따라 예컨대 하기 화학식 3-IX 내지 화학식 3-XI 중 적어도 하나로 표현될 수 있다.

[0214] [화학식 3-IX] [화학식 3-X] [화학식 3-XI]



[0215]

[0216]

[0217]

[0218]

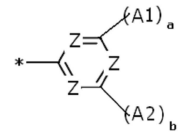
[0219]

상기 화학식 3-IX 내지 3-XI에서,

Y^1 및 Y^2 , 그리고 R^{23} 내지 R^{28} 는 전술한 바와 같고,

ET, ET1, 및 ET2는 각각 독립적으로 전자 특성을 가지는 치환기이고, HT, HT1 및 HT2는 각각 독립적으로 정공 특성을 가지는 치환기이다. 상기 제3 화합물의 Ar^{1a} 및 Ar^{1b} 중 전자 특성을 가지는 치환기 "ET", "ET1" 및 "ET2"는 예컨대 하기 화학식 A로 표현되는 치환기일 수 있다.

[화학식 A]



[0220]

[0221]

[0222]

[0223]

[0224]

[0225]

[0226]

[0227]

상기 화학식 A에서,

Z는 각각 독립적으로 N 또는 CR^d 이고,

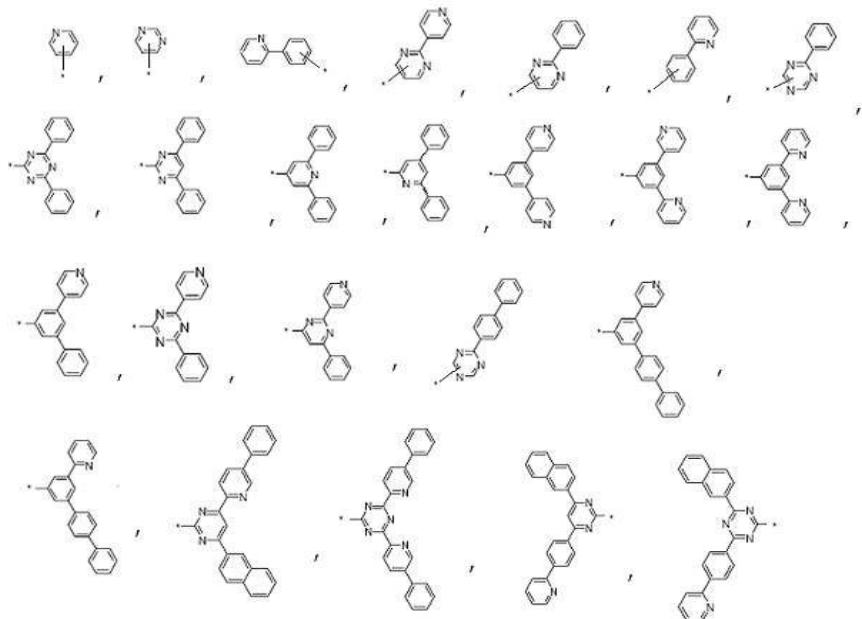
A1 및 A2, 및 R^d 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

상기 Z, A1 및 A2 중 적어도 하나는 N을 포함하고,

a 및 b는 각각 독립적으로 0 또는 1이다.

상기 화학식 A로 표현되는 치환기는 예컨대 하기 그룹 3에 나열된 작용기 중 하나일 수 있다.

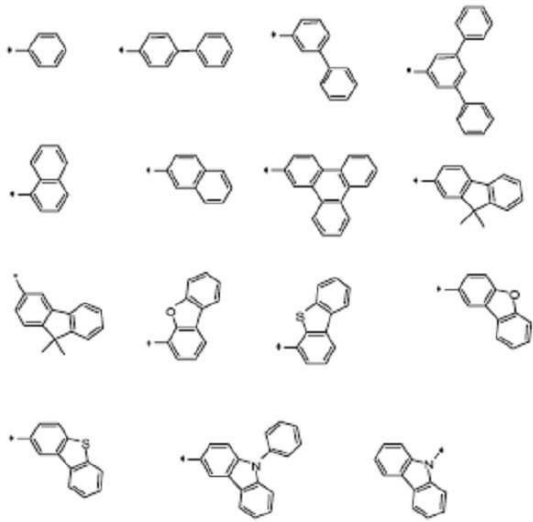
[그룹 3]



[0228]

[0229] 또한, 상기 제3 화합물의 Ar^{1a} 및 Ar^{1b} 중 정공 특성을 가지는 치환기 "HT", "HT1" 및 "HT2"는 예컨대 하기 그룹 4에 나열된 작용기 중 하나일 수 있다.

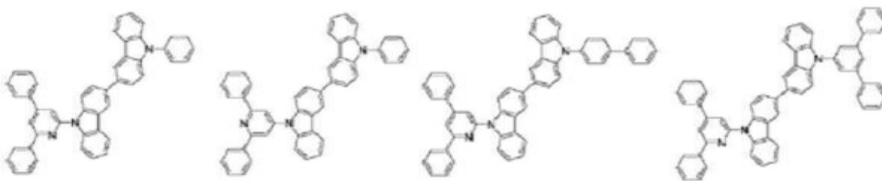
[0230] [그룹 4]



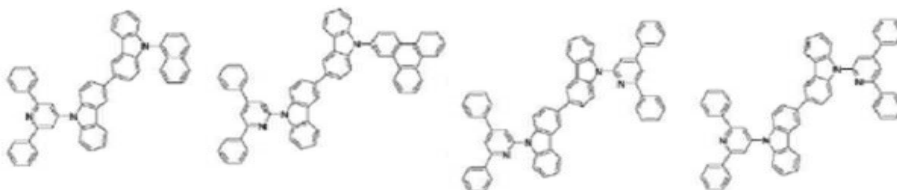
[0231]

[0232] 상기 제3 화합물은 예컨대 하기 그룹 5에 나열된 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

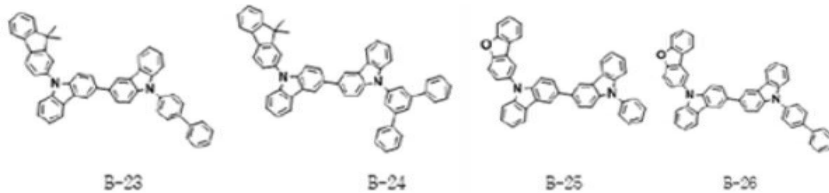
[0233] [그룹 5]



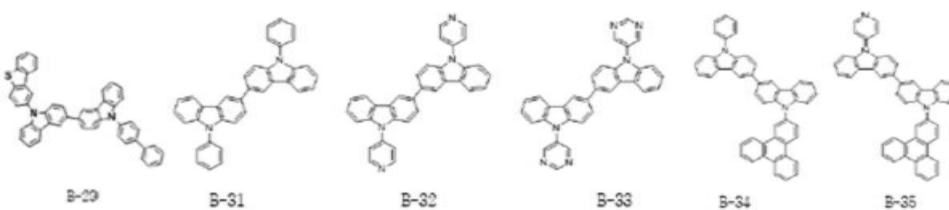
[0234]



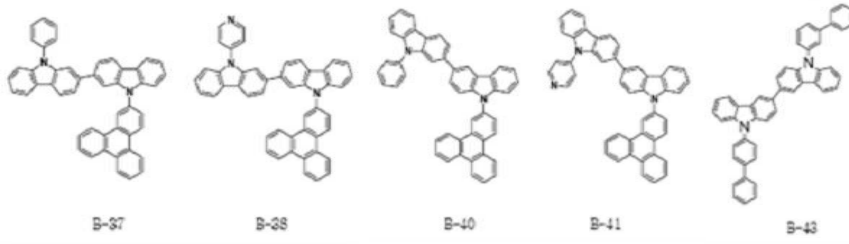
[0235]



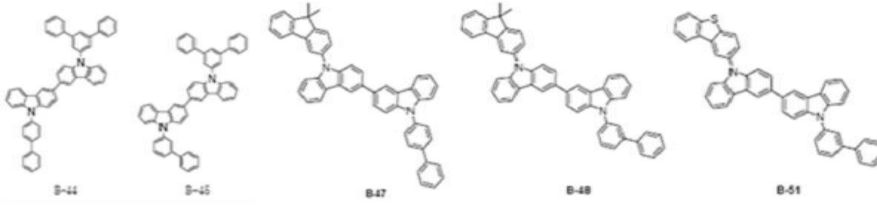
[0236]



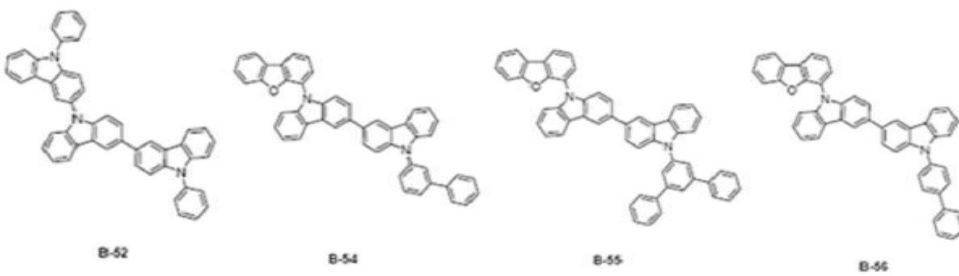
[0237]



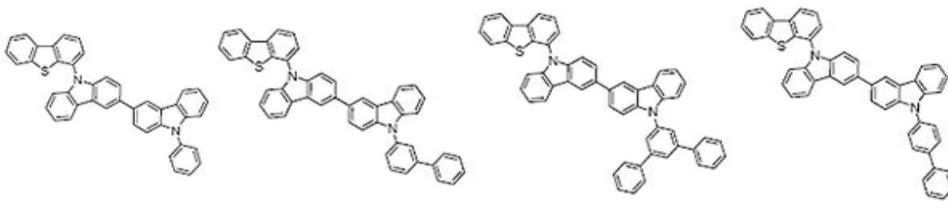
[0238]



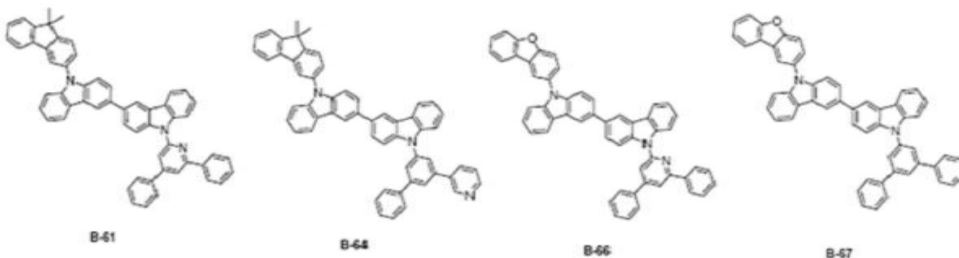
[0239]



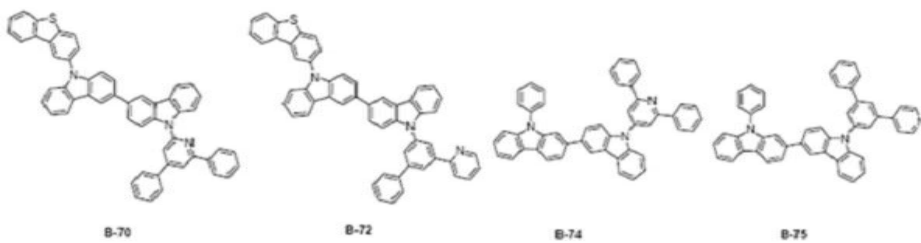
[0240]



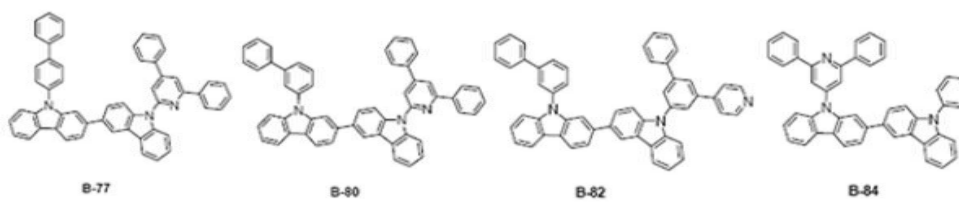
[0241]



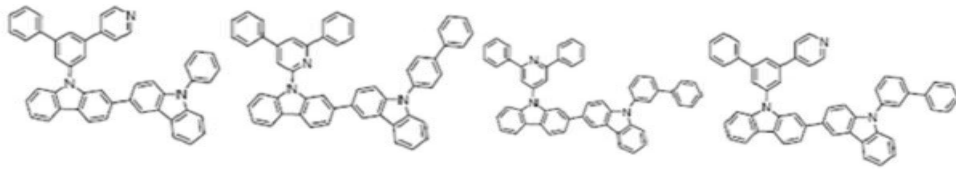
[0242]



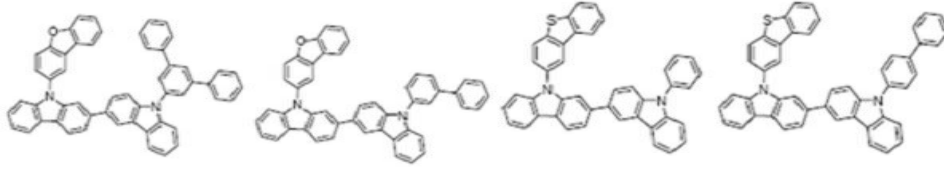
[0243]



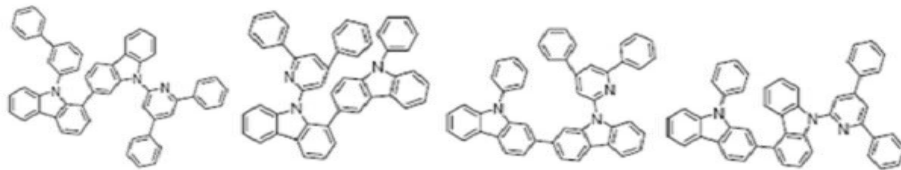
[0244]



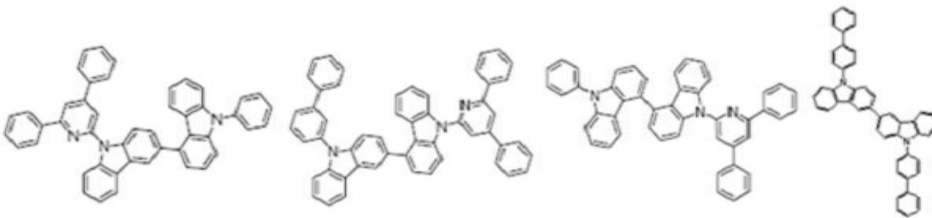
[0245]



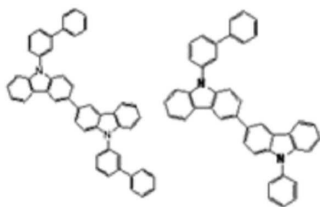
[0246]



[0247]



[0248]

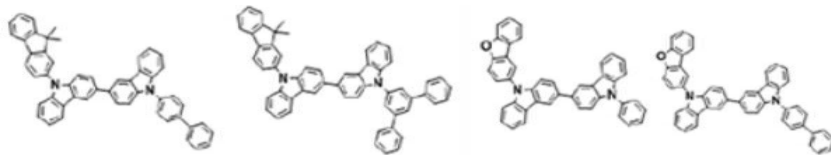


[0249]

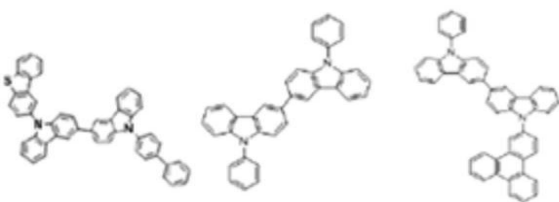
구체적으로는 하기 그룹 5-1에 나열된 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0251]

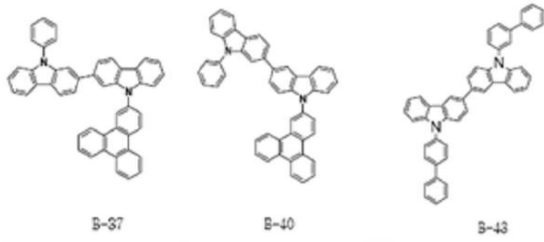
[그룹 5-1]



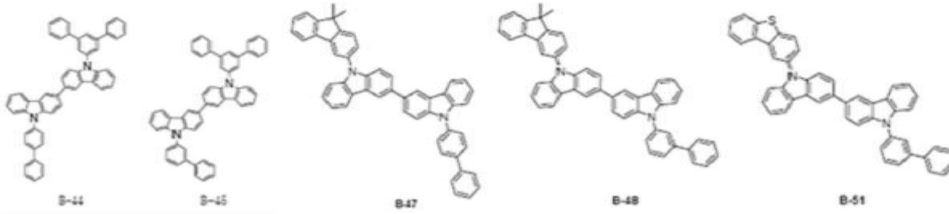
[0252]



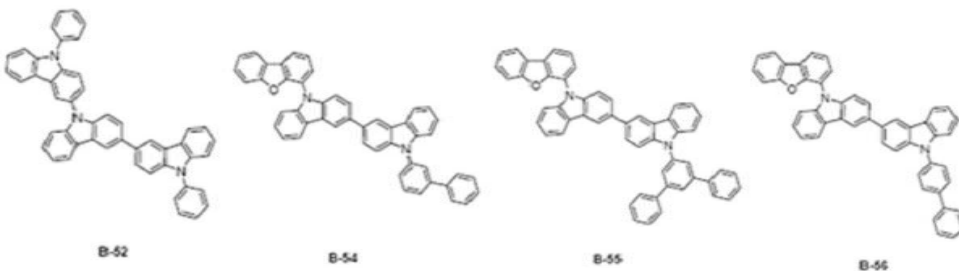
[0253]



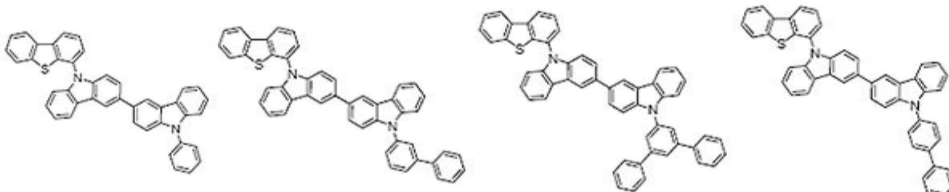
[0254]



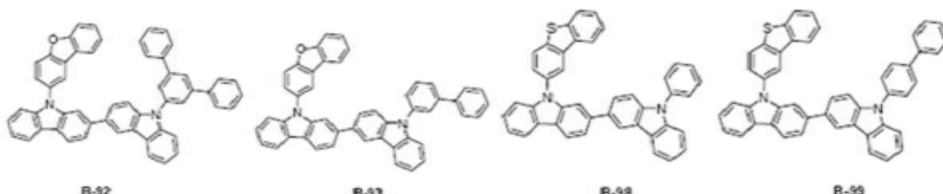
[0255]



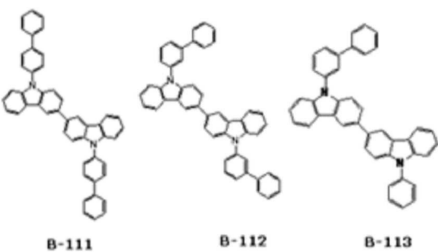
[0256]



[0257]



[0258]



[0259]

[0260] 상기 제3 화합물은 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

[0261]

전자수송보조층(35)에서 상기 제1 화합물과 상기 제3 화합물은 예컨대 약 1:99 내지 99:1의 중량비로 포함될 수 있다. 구체적으로, 10:90 내지 90:10, 20:80 내지 80:20, 30:70 내지 70:30, 그리고 40:60 내지 60:40, 가장 구체적으로, 50:50의 중량비로 포함될 수 있다.

[0262]

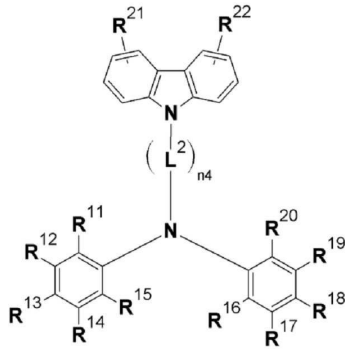
상기 범위로 포함됨으로써 상기 두 화합물의 비율에 따라서 전자주입능력을 조절할 수 있어 발광층의 전자수송 능력과 균형을 맞춤으로써 발광층의 계면에 전자가 축적되는 것을 방지할 수 있다. 또한 발광층으로부터 넘어온

정공 및/또는 엑시톤이 전자수송보조층으로 인해 발광층의 엑시톤의 에너지보다 더 낮은 에너지의 엑시톤으로 변환됨으로써 정공 및/또는 발광층의 엑시톤이 전자수송층에 미치는 영향을 최소화할 수 있다. 따라서 전자 특성이 강한 상기 제1 화합물과 정공 특성이 강한 상기 제3 화합물을 전자수송보조층에 함께 사용함으로써, 상기 와 같은 역할을 수행할 수 있어 소자의 효율, 및 수명을 개선시킬 수 있다.

[0263] 정공수송보조층(33)은 정공 수송 특성이 좋은 제2 화합물을 포함하고, 정공수송층(31)과 발광층(32) 사이의 HOMO 에너지 레벨 차이를 줄임으로써 정공의 주입 특성을 조절하여 정공수송보조층(33)과 발광층(32)의 계면에 정공이 축적되는 것을 감소시켜 계면에서 폴라론(polaron)에 의한 엑시톤이 소멸되는 소광 현상(quenching)을 줄일 수 있다. 이에 따라 소자의 열화현상이 감소하고 소자가 안정화되어 효율 및 수명을 개선할 수 있다.

[0264] 상기 제2 화합물은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0265] [화학식 2]



[0266]

[0267] 상기 화학식 2에서,

[0268] L^2 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기이고,

[0269] n_4 는 1 내지 5의 정수 중 하나이고,

[0270] R^{11} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0271] R^{11} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로 존재하거나, 융합하여 고리를 형성한다.

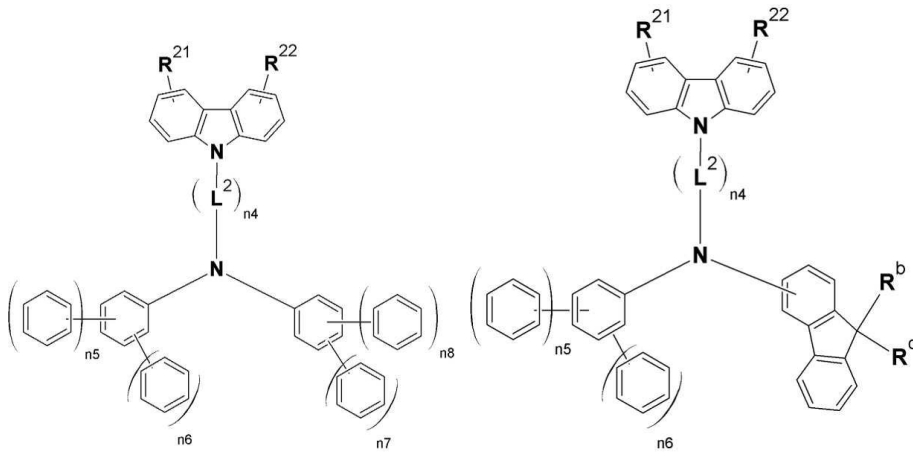
[0272] 상기 화학식 2의 R^{11} 내지 R^{20} 은 구체적으로, 각각 수소, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 o-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 쿼터페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트렌일기, 치환 또는 비치환된 피렌일기(pyrenyl), 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조푸라닐기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜일기, 또는 이들의 조합이고,

[0273] 더욱 구체적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐기, 치환 또는 비치환된 o-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 쿼터페닐기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기 또는 이들의 조합이고, 상기 R^{11} 내지 R^{20} 은 각각 독립적으로 존재하거나, 인접한 어느 두 기가 융합하여 플루오레닐기를 형성할 수 있다.

[0274] 예컨대, 상기 제2 화합물은 상기 R^{11} 내지 R^{20} 의 융합 여부 및 치환기의 종류에 따라 하기 화학식 2-I 내지 화학식 2-IV 중 적어도 하나로 표현될 수 있다.

[0275] [화학식 2-I]

[화학식 2-II]

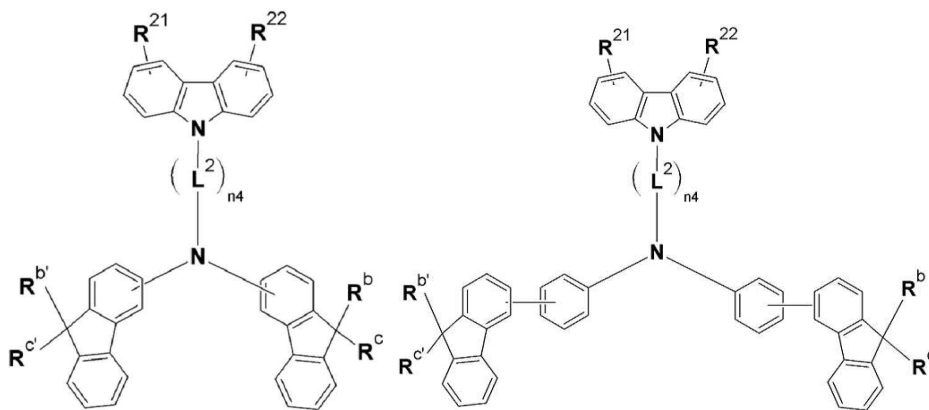


[0276]

[0277]

[화학식 2-III]

[화학식 2-IV]



[0278]

[0279]

상기 화학식 2-I 내지 2-IV에서,

[0280]

L^2 , n^4 , R^{21} 및 R^{22} 는 전술한 바와 같고,

[0281]

n_5 내지 n_8 는 각각 독립적으로, 0 내지 3의 정수 중 하나이고,

[0282]

R^b , $R^{b'}$, R^c , 및 $R^{c'}$ 은 각각 독립적으로, 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C50 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C50 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0283]

상기 화학식 2의 L^2 는 구체적으로, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 바이페닐렌기, 치환 또는 비치환된 터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 쿼터페닐렌기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐렌기, 또는 이들의 조합일 수 있다.

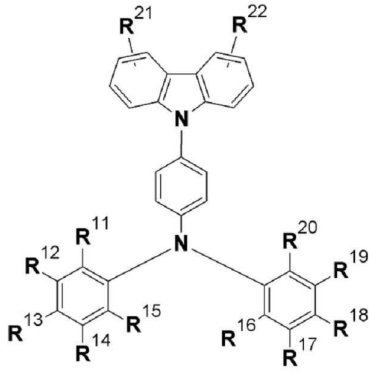
[0284]

예컨대, 상기 제2 화합물은 연결기 L^2 의 종류에 따라 하기 화학식 2a 내지 2h 중 적어도 하나로 표현될 수 있다.

[0285]

[화학식 2a]

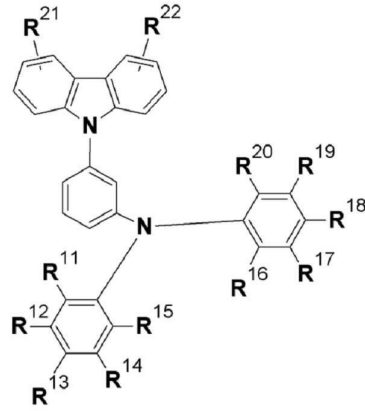
[화학식 2b]



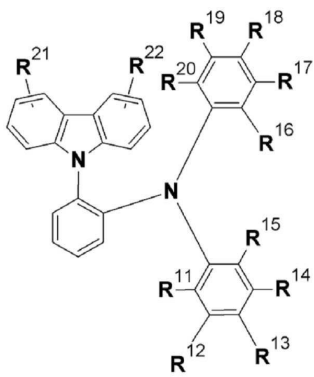
[0286]

[0287]

[화학식 2c]



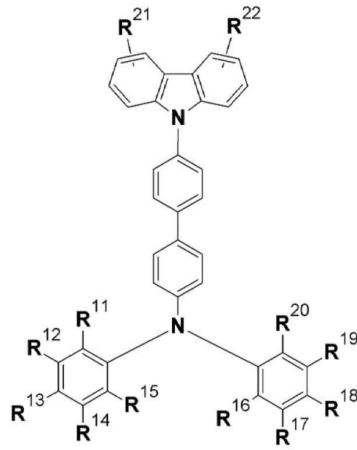
[화학식 2d]



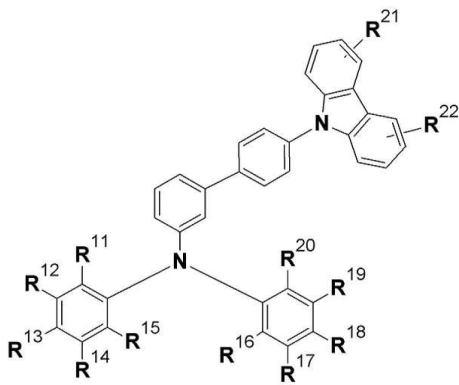
[0288]

[0289]

[화학식 2e]



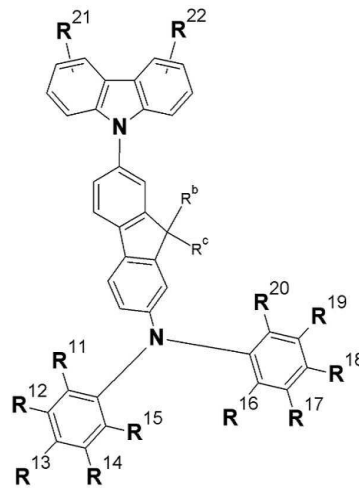
[화학식 2f]



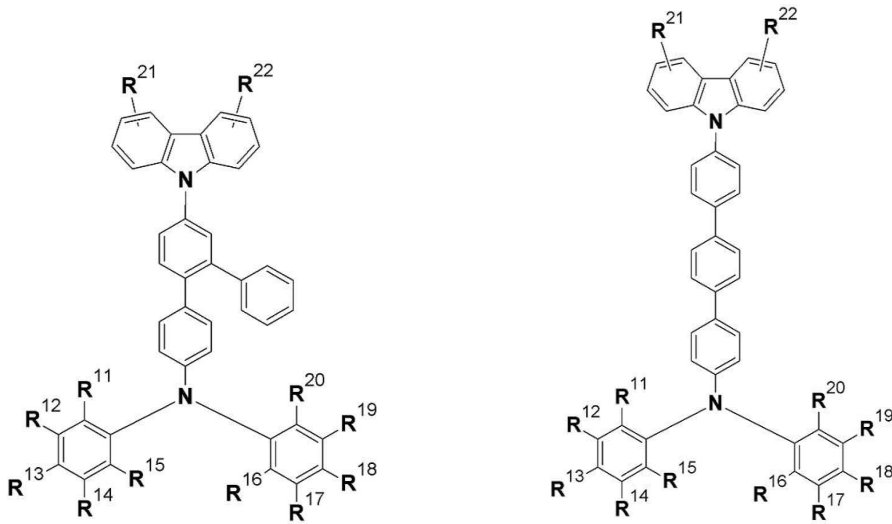
[0290]

[0291]

[화학식 2g]



[화학식 2h]



[0292]

[0293]

상기 화학식 2a 내지 2h에서,

[0294]

R¹¹ 내지 R²²은 전술한 바와 같다.

[0295]

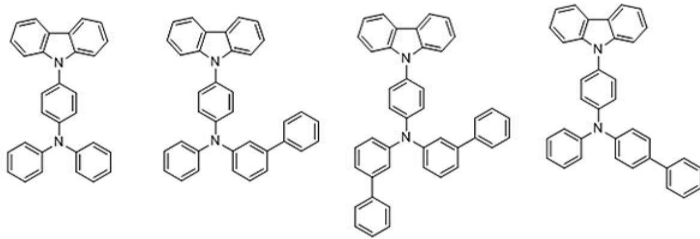
상기 제2 화합물은 예컨대 하기 그룹 6에 나열된 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0296]

[그룹 6]

[0297]

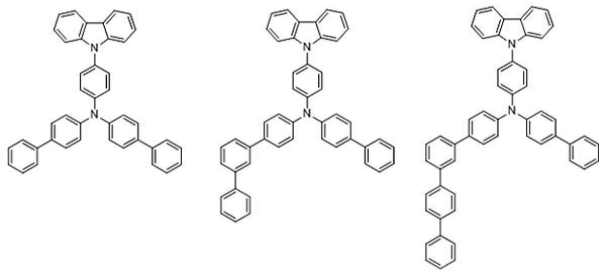
[P-1] [P-2] [P-3] [P-4]



[0298]

[0299]

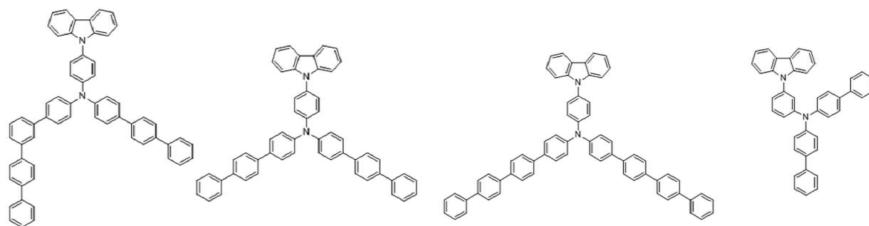
[P-5] [P-6] [P-7]



[0300]

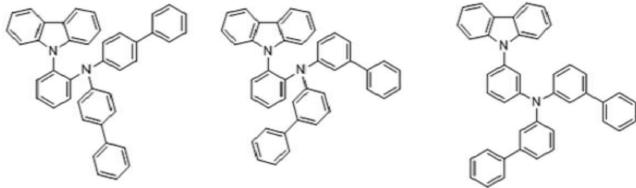
[0301]

[P-8] [P-9] [P-10] [P-11]



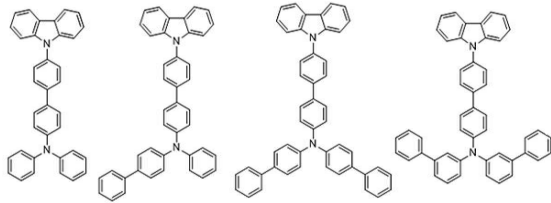
[0302]

[0303] [P-12] [P-13] [P-14]



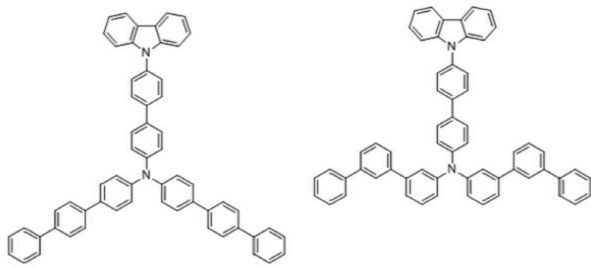
[0304]

[0305] [P-15] [P-16] [P-17] [P-18]



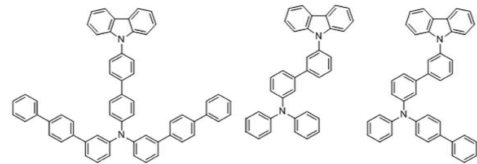
[0306]

[0307] [P-19] [P-20]



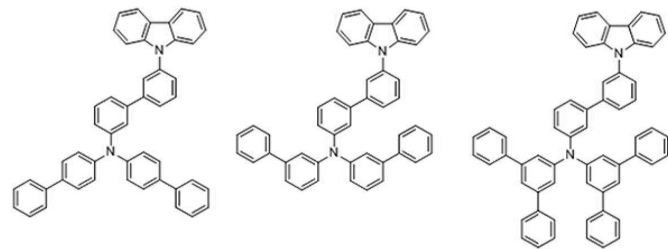
[0308]

[0309] [P-21] [P-22] [P-23]



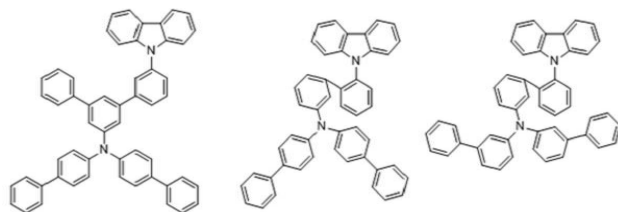
[0310]

[0311] [P-24] [P-25] [P-26]



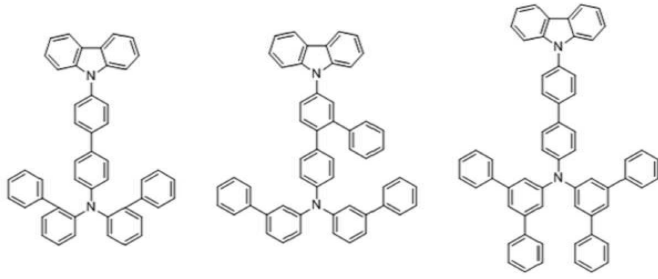
[0312]

[0313] [P-27] [P-28] [P-29]



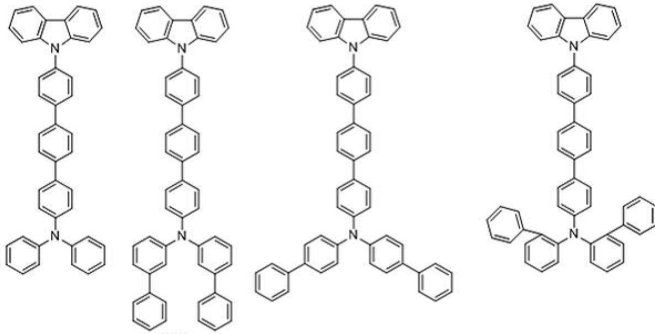
[0314]

[0315] [P-30] [P-31] [P-32]



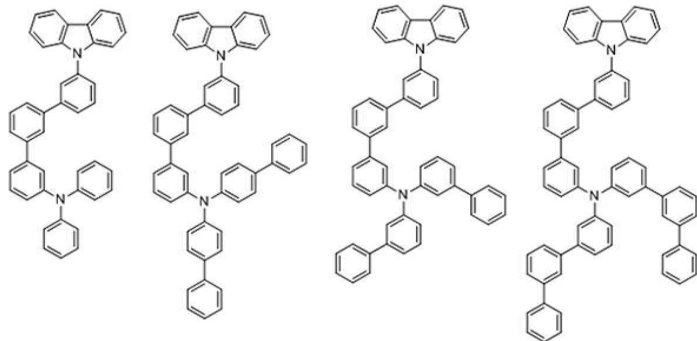
[0316]

[0317] [P-33] [P-34] [P-35] [P-36]



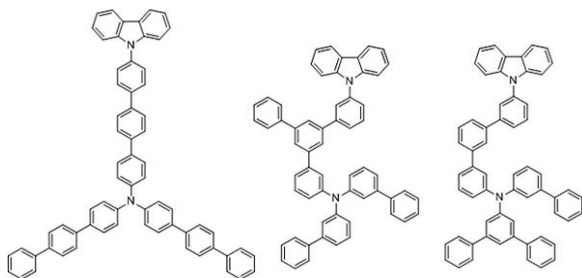
[0318]

[0319] [P-37] [P-38] [P-39] [P-40]



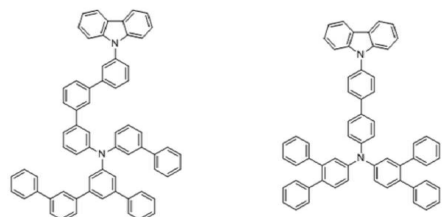
[0320]

[0321] [P-41] [P-42] [P-43]



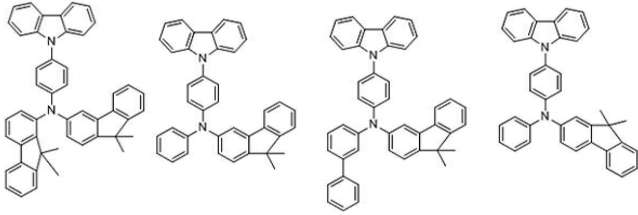
[0322]

[0323] [P-44] [P-45]



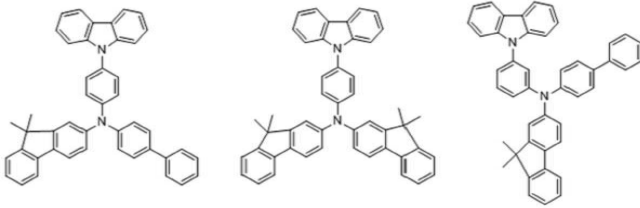
[0324]

[0325] [P-46] [P-47] [P-48] [P-49]



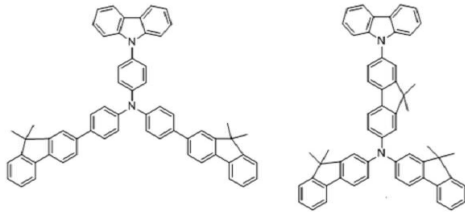
[0326]

[0327] [P-50] [P-51] [P-52]



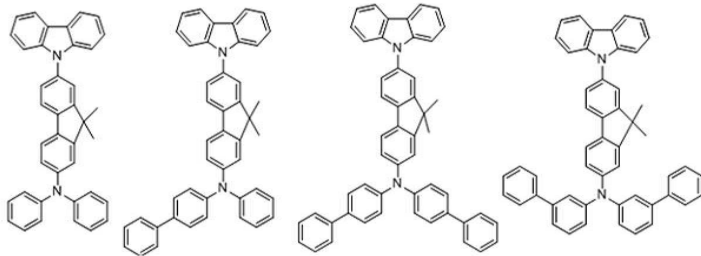
[0328]

[0329] [P-53] [P-54]



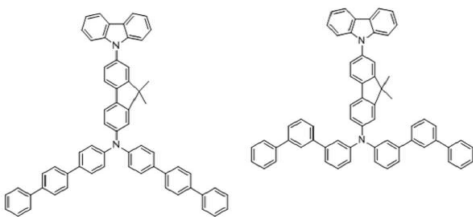
[0330]

[0331] [P-55] [P-56] [P-57] [P-58]



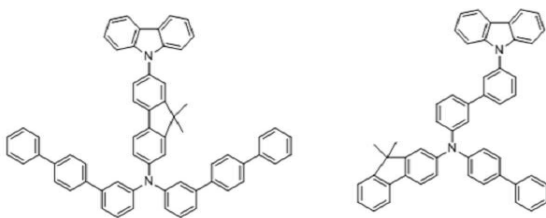
[0332]

[0333] [P-59] [P-60]



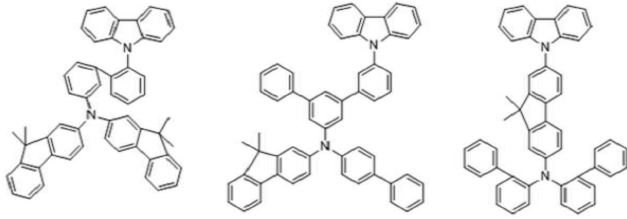
[0334]

[0335] [P-61] [P-62]



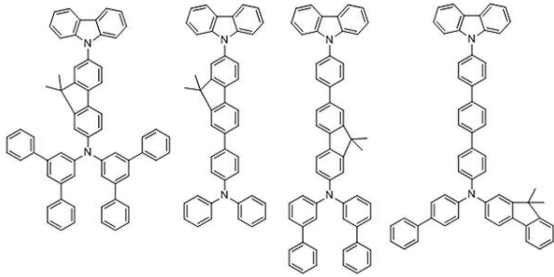
[0336]

[0337] [P-63] [P-64] [P-65]



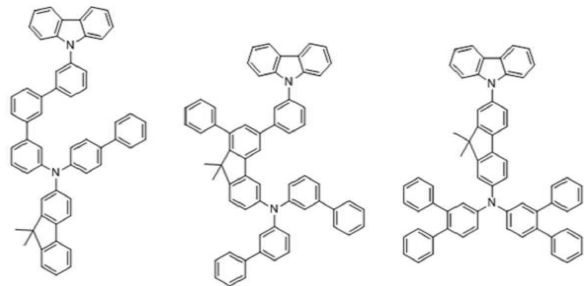
[0338]

[0339] [P-66] [P-67] [P-68] [P-69]



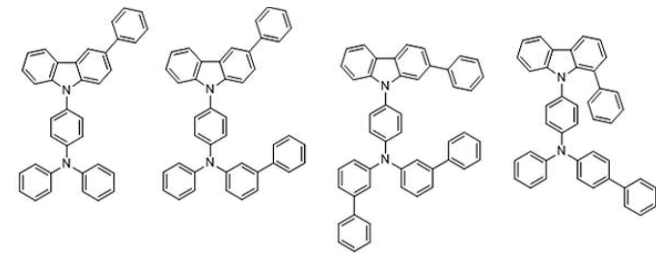
[0340]

[0341] [P-70] [P-71] [P-72]



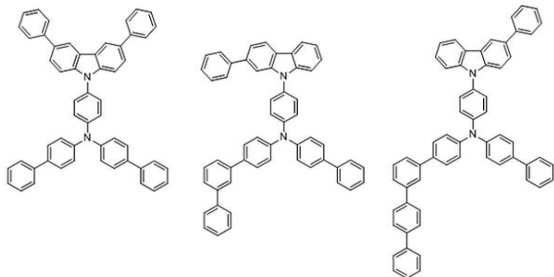
[0342]

[0343] [P-73] [P-74] [P-75] [P-76]



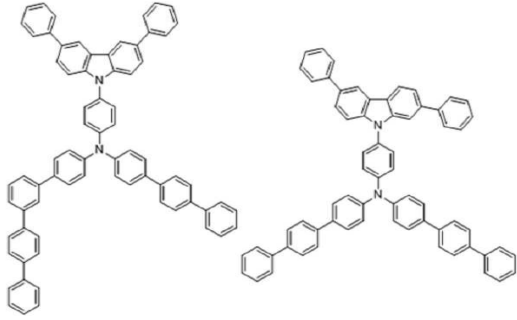
[0344]

[0345] [P-77] [P-78] [P-79]



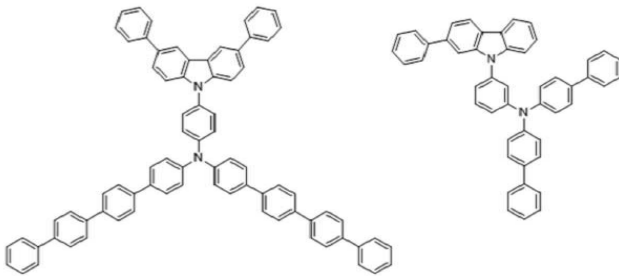
[0346]

[0347] [P-80] [P-81]



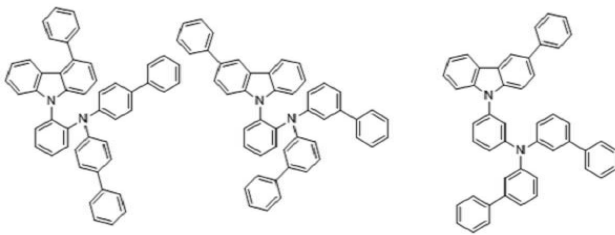
[0348]

[0349] [P-82] [P-83]



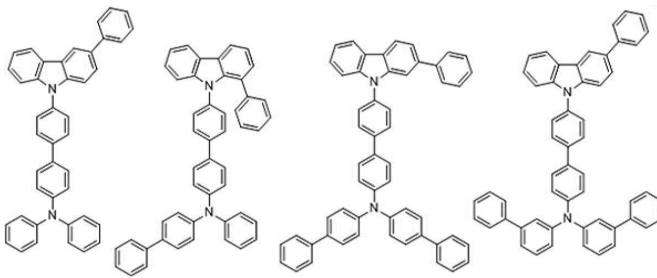
[0350]

[0351] [P-84] [P-85] [P-86]



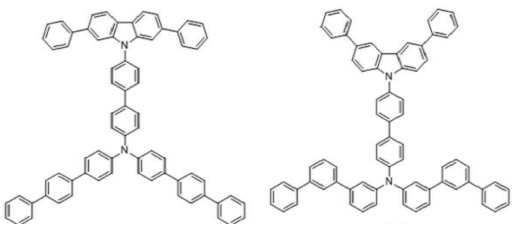
[0352]

[0353] [P-87] [P-88] [P-89] [P-90]



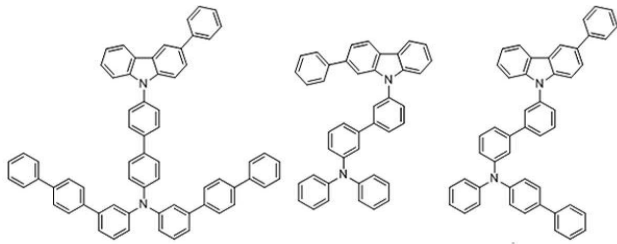
[0354]

[0355] [P-91] [P-92]



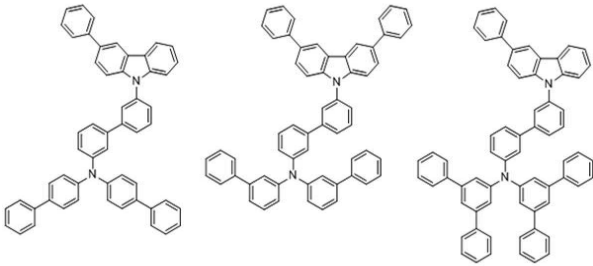
[0356]

[0357] [P-93] [P-94] [P-95]



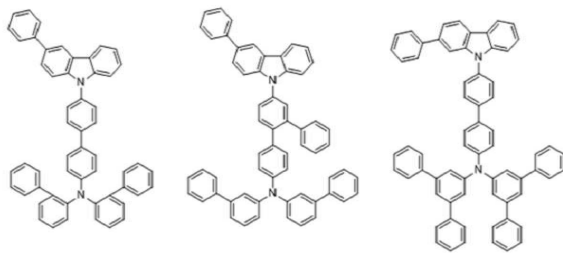
[0358]

[0359] [P-96] [P-97] [P-98]



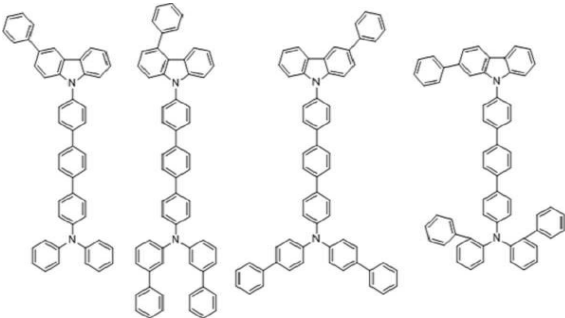
[0360]

[0361] [P-99] [P-100] [P-101]



[0362]

[0363] [P-102] [P-103] [P-104] [P-105]



[0364]

[0365] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자는 전자 특성이 강한 제1 화합물을 포함하는 전자수송보조층과

[0366] 정공수송층(31)과 발광층(32) 사이의 HOMO 에너지 레벨 차이를 줄임으로써 정공의 주입 특성을 조절할 수 있는 정공 수송 특성이 좋은 제2 화합물을 포함하는 정공수송보조층을 동시에 포함할 수 있다.

[0367] 이들을 함께 사용함으로써, 정공수송보조층의 정공 주입 조절 능력과 전자수송보조층의 전자 주입 조절 능력을 통해 전하 밸런스를 조정하여 효율을 개선시킬 수 있으며, 정공수송보조층과 전자수송보조층을 적용해 유기층의 각 계면에서 전하가 축적되는 것을 방지하여 소자의 열화현상이 감소하고, 소자가 안정화되어 수명을 개선시킬 수 있다.

[0368] 구체적으로, 상기 전자수송보조층은 상기 화학식 1-I로 표현되는 제1 화합물을 포함하고, 상기 정공수송보조층은 상기 화학식 2-I로 표현되는 제2 화합물을 포함할 수 있다.

[0369] 또한, 상기 전자수송보조층은 상기 화학식 1-I로 표현되는 제1 화합물을 포함하고, 상기 정공수송보조층은 상기 화학식 2d, 2e, 2g, 및 2h로 표현되는 제2 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로,

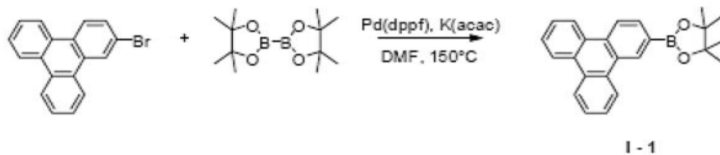
상기 제2 화합물은 상기 화학식 2d로 표현될 수 있다.

- [0370] 상기 전자수송보조층은 정공 특성이 강한 제3 화합물을 더욱 포함할 수 있다.
- [0371] 구체적으로, 상기 화학식 3-I 내지 화학식 3-XI로 표현되는 제3 화합물 중 적어도 1종을 더 포함할 수 있고, 구체적으로, 상기 화학식 3-IX 내지 화학식 3-XI로 표현되는 제3 화합물 중 적어도 하나, 더욱 구체적으로 상기 화학식 3-XI 로 표현되는 제3 화합물을 포함할 수 있다.
- [0372] 한편, 상기 제1 화합물과 제3 화합물은 약 1:10 내지 10:1의 중량비로 포함될 수 있고, 구체적으로 2:8 내지 8:2, 3:7 내지 7:3, 4:6 내지 6:4, 그리고 5:5의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함됨으로써 바이폴라 특성이 더욱 효과적으로 구현되어 효율과 수명을 동시에 개선할 수 있다.
- [0373] 예컨대, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자 소자는 상기 1-I 으로 표현되는 제1 화합물과 상기 화학식 3-XI로 표현되는 제3 화합물을 포함하는 전자수송보조층, 그리고 상기 2d로 표현되는 제2 화합물을 포함하는 정공수송보조층을 함께 포함할 수 있다.
- [0374] 정공수송보조층(33) 및 전자수송보조층(35)은 증착 또는 잉크젯 공정으로 0.1 nm 내지 20.0 nm의 두께로 정공수송층 위에 도포 가능하며, 예컨대 0.2 nm 내지 10.0 nm, 0.3 nm 내지 5 nm, 0.3 nm 내지 2 nm, 0.4 nm 내지 1.0 nm의 두께 등으로 도포 가능하다.
- [0375] 유기층(30)은 전자수송층(34)을 더 포함할 수 있다. 전자수송층(34)은 캐소드(20)로부터 발광층(32)으로 전자 전달을 용이하게 하기 위한 층으로, 경우에 따라 생략될 수 있다.
- [0376] 유기층(30)은 선택적으로 애노드(10)와 정공수송층(31) 사이에 위치하는 정공주입층(도시하지 않음) 및/또는 캐소드(20)와 전자수송층(34) 사이에 위치하는 전자주입층(도시하지 않음)을 더 포함할 수 있다.
- [0377] 상술한 유기 발광 소자는 유기 발광 표시 장치에 적용될 수 있다.
- [0378] 본 발명에서 유기광전자소자라 함은 유기광전소자, 유기발광소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체드럼, 유기 메모리 소자 등을 의미한다. 특히, 유기 태양 전지의 경우에는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 광전자소자용 화합물이 전극이나 전극 버퍼층에 포함되어 양자 효율을 증가시키며, 유기 트랜지스터의 경우에는 게이트, 소스-드레인 전극 등에서 전극 물질로 사용될 수 있다.
- [0379] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0380] **제1 화합물의 합성**

[0381] **합성예 1: 중간체 I-1의 합성**

[0382] [반응식 1]



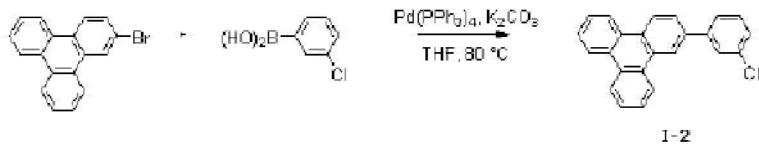
- [0383]
- [0384] 질소 환경에서 2-브로모트리페닐렌(2-bromotriphenylene, TCI) 100g (326 mmol)을 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 1L에 녹인 후, 여기에 비스(피나콜라토)디보론(bis(pinacolato)diboron, Aldrich) 99.2 g (391 mmol)와 (1,1'-비스(디페닐포스핀)디클로로팔라듐(II))((1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene)dichloropalladium(II)) 2.66 g (3.26 mmol) 그리고 포타슘아세테이트(potassium acetate) 80 g (815 mmol)을 넣고 150 °C에서 5시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 혼합물을 필터한 후, 진공오븐에서 건조하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피(flash column chromatography)로 분리 정제하여 화합물 I-1 113 g (98 %)을 얻었다.

[0385] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C24H23B02: 354.1791, found: 354

[0386] Elemental Analysis: C, 81 %; H, 7 %

[0387] **합성예 2: 중간체 I-2의 합성**

[0388] [반응식 2]



[0389]

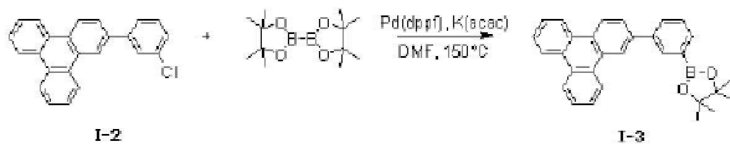
[0390] 질소 환경에서 2-브로모트리페닐렌(2-bromotriphenylene, TCI) 32.7 g (107 mmol)을 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF) 0.3 L에 녹인 후, 여기에 3-클로로페닐보론산(3-chlorophenyl boronic acid, TCI) (20 g, 128 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium) 1.23 g (1.07 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘카보네이트 36.8 g (267 mmol)을 넣고 80 °C에서 24시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(dichloromethane, DCM)로 추출한 다음 무수 MgSO4로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 I-2 22.6 g (63 %)을 얻었다.

[0391] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C24H15Cl: 338.0862, found: 338

[0392] Elemental Analysis: C, 85 %; H, 5 %

[0393] **합성예 3: 중간체 I-3의 합성**

[0394] [반응식 3]



[0395]

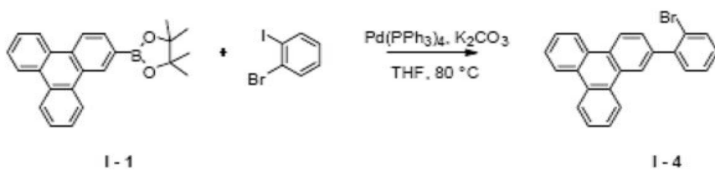
[0396] 중간체 I-1의 합성방법과 동일한 방법으로 합성, 정제하여 화합물 I-3 18.6 g (65 %)을 얻었다.

[0397] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C30H27B02: 430.2104, found: 430

[0398] Elemental Analysis: C, 84 %; H, 6 %

[0399] **합성예 4: 중간체 I-4의 합성**

[0400] [반응식 4]



[0401]

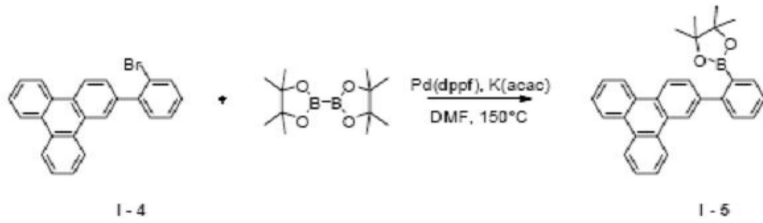
[0402] 질소 환경에서 상기 화합물 I-1 100 g (282 mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 1 L에 녹인 후, 여기에 1-브로모-2-아이오도벤젠(1-bromo-2-iodobenzene, Aldrich) 95.9 g (339mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (tetrakis(triphenylphosphine) palladium) 3.26 g (2.82 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘카보네이트 97.4 g (705 mmol)을 넣고 80 °C에서 53시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(DCM)으로 추출한 다음 무수 MgSO4로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 I-4 95.1 g (88 %)를 얻었다.

[0403] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₂₄H₁₅Br: 382.0357, found: 382

[0404] Elemental Analysis: C, 75 %; H, 4 %

[0405] **합성예 5: 중간체 I-5의 합성**

[0406] [반응식 5]



[0407]

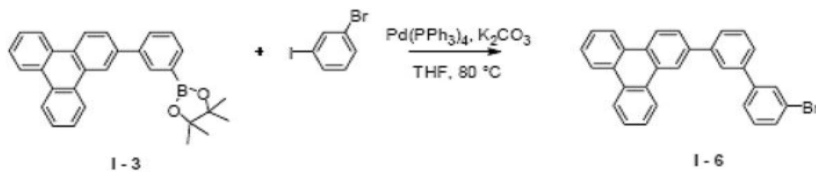
[0408] 중간체 I-1의 합성방법과 동일한 방법으로 합성, 정제하여 화합물 I-5 74.8 g (74 %)을 얻었다.

[0409] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₃₀H₂₇BO₂: 430.2104, found: 430

[0410] Elemental Analysis: C, 84 %; H, 6 %

[0411] **합성예 6: 중간체 I-6의 합성**

[0412] [반응식 6]



[0413]

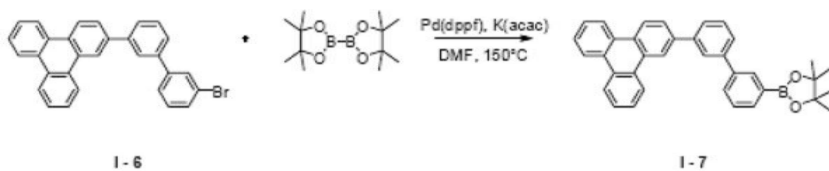
[0414] 중간체 I-4의 합성방법과 동일한 방법으로 합성, 정제하여 화합물 I-6 42.6 g (80 %)을 얻었다.

[0415] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₃₀H₁₉Br: 458.0670, found: 458

[0416] Elemental Analysis: C, 78 %; H, 4 %

[0417] **합성예 7: 중간체 I-7의 합성**

[0418] [반응식 7]



[0419]

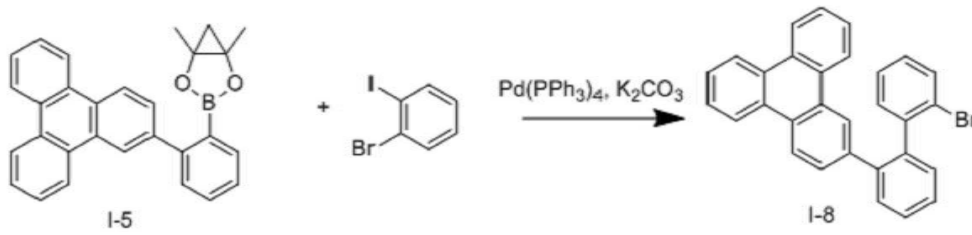
[0420] 중간체 I-1의 합성방법과 동일한 방법으로 합성, 정제하여 화합물 I-7 34 g (77 %)을 얻었다.

[0421] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₃₆H₃₁BO₂: 506.2417, found: 506

[0422] Elemental Analysis: C, 85 %; H, 6 %

[0423] **합성예 8: 중간체 I-8의 합성**

[0424] [반응식 8]



[0425]

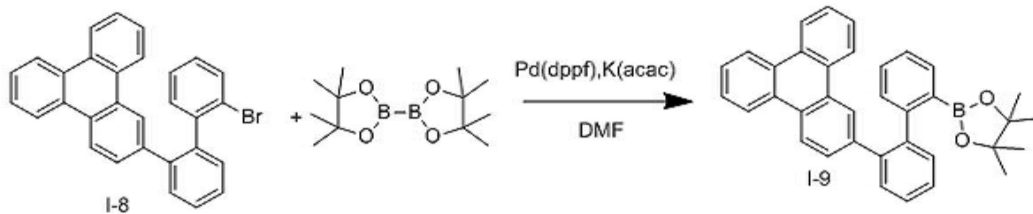
[0426] 질소 환경에서 상기 화합물 I-5(70g, 163mmol)를 tetrahydrofuran(THF) 0.6L에 녹인 후, 여기에 1-bromo-2-iodobenzene(55.2g, 195mmol)와 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(1.88g, 1.63mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 potassium carbonate (56.3g, 408mmol)을 넣고 80도에서 12시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 dichloromethane(DCM)로 추출한 다음 무수 MgSO4로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 상기 화합물 I-8(68.1g, 91%)을 얻었다.

[0427] HRMS (70eV, EI+) :m/z calcd for C30H19Br : 458.0670, found:458.

[0428] Elemental Analysis : C, 78%; H, 4%

[0429] **합성예 9: 중간체 I-9의 합성**

[0430] [반응식 9]



[0431]

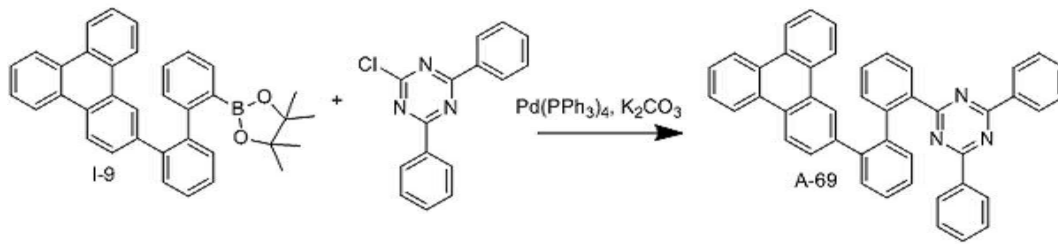
[0432] 질소 환경에서 상기 화합물 I-8(40g, 87.1mmol)를 dimethylformid(DMF) 0.3L에 녹인 후, 여기에 bis(pinacolato)diboron(26.5g, 104mmol)와 (1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene)dichloropalladium(II)(0.71g, 0.87mmol) 그리고 potassium acetate(21.4g, 218mmol)을 넣고 150℃에서 23시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 혼합물을 필터한 후, 진공오븐에서 건조하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 flash column chromatography로 분리 정제하여 상기 화합물 I-9(30.4g, 69%)을 얻었다.

[0433] HRMS (70eV, EI+) :m/z calcd for C36H31B02 : 506.2417, found:506.

[0434] Elemental Analysis : C, 85%; H, 6%

[0435] **합성예 10: 화합물 A-69의 합성**

[0436] [반응식 10]



[0437]

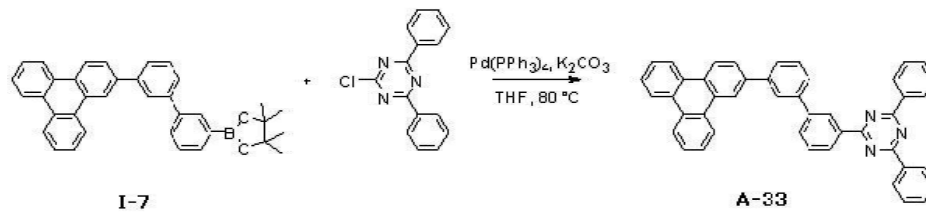
[0438] 질소 환경에서 상기 화합물 I-9 20 g (39.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 0.2 L에 녹인 후, 여기에 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 10.6 g (39.5 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium) 0.46 g (0.4 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘카보네이트 13.6 g (98.8 mmol)을 넣고 80 °C에서 32시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(DCM)으로 추출한 다음 무수 MgSO4로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 상기 화합물 A-69 15.2 g (63 %)을 얻었다.

[0439] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C45H29N3: 611.2361, found: 611

[0440] Elemental Analysis: C, 88 %; H, 5 %

[0441] **합성예 11: 화합물 A-33의 합성**

[0442] [반응식 11]



[0443]

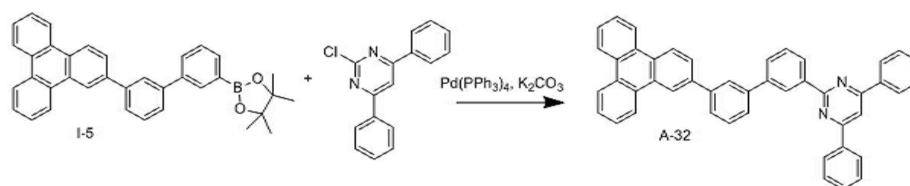
[0444] 질소 환경에서 상기 화합물 I-7 20 g (39.5 mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 0.2 L에 녹인 후, 여기에 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 10.6 g (39.5 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium) 0.46 g (0.4 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘카보네이트 13.6 g (98.8 mmol)을 넣고 80 °C에서 23시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(DCM)으로 추출한 다음 무수 MgSO4로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 상기 화합물 A-33 17.9 g (74 %)을 얻었다.

[0445] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C45H29N3: 611.2361, found: 611

[0446] Elemental Analysis: C, 88 %; H, 5 %

[0447] **합성예 12: 화합물 A-32의 합성**

[0448] [반응식 12]



[0449]

[0450] 질소 환경에서 상기 화합물 I-5 20 g (31.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 0.2 L에 녹인 후, 여기에 2-클로

로-4,6-디페닐피리미딘(2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine) 8.4 g (31.6 mmol)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphine)palladium) 0.46 g (0.4 mmol)을 넣고 교반시켰다. 물에 포화된 포타슘카보네이트 13.6 g (98.8 mmol)을 넣고 80 °C에서 15시간 동안 가열하여 환류시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 디클로로메탄(DCM)으로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 이렇게 얻어진 잔사를 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 상기 화합물 A-32 15.8 g (82 %)을 얻었다.

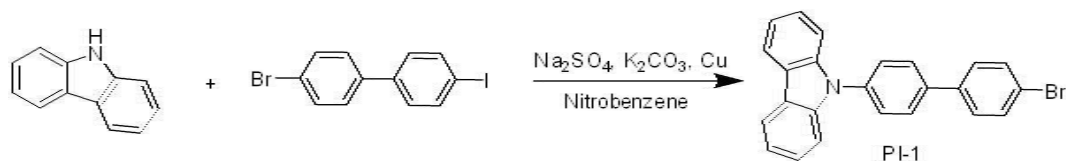
[0451] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₄₆H₃₀N₂: 610.2461, found: 610

[0452] Elemental Analysis: C, 90 %; H, 5 %

[0453] **제2 화합물의 합성**

[0454] **합성예 13 : 중간체 PI-1의 합성**

[0455] [반응식 13]



[0456]

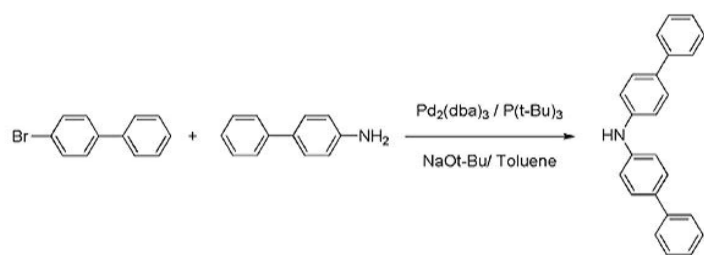
[0457] 출발 물질인 9H-carbazole (60.00g, 358.83mmol, Aldrich)을 둥근바닥플라스크에 nitrobenzene으로 녹인 후, 4-bromo-4'-iodo-1,1'-biphenyl (154.58g, 430.60mmol, TCI), Na₂SO₄ (50.95g, 358.83mmol), K₂CO₃ (49.52g, 358.83mmol), Cu (6.84g, 107.65mmol) 를 첨가하고 200°C에서 교반하였다. 반응이 완료된 것을 TLC로 확인 후, 감압증류를 통해 nitrobenzene을 제거하고 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silica gel column 및 재결정하여 PI-1 104.33g (261.95mmol, 수율 73%) 를 얻었다.

[0458] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₂₄H₁₆BrN: 397.05, found: 397

[0459] Elemental Analysis: C, 72 %; H, 4 %

[0460] **합성예 14 : 중간체 PI-2의 합성**

[0461] [반응식 14]



[0462]

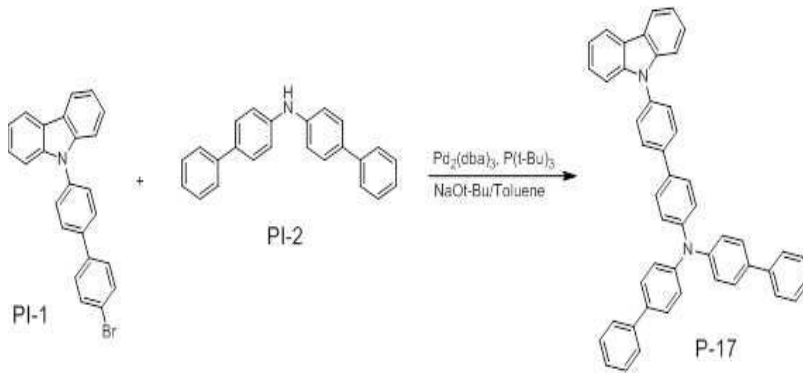
[0463] 출발물질인 4-bromo-1,1'-biphenyl (50.00g, 214.49mmol, Aldrich)을 둥근플라스크에 toluene으로 녹인 후에, [1,1'-biphenyl]-4-amine (72.60g, 428.98mmol, Aldrich), Pd₂(dba)₃ (4.59g, 5.0mmol), 50% P(t-Bu)₃ (4.92ml, 10.0mmol), NaOt-Bu (61.84g, 643.47mmol)을 첨가하고 40°C에서 교반하였다. 반응이 완료된 것을 TLC로 확인 후 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조 및 농축한 후 생성된 화합물을 silica-gel column 및 재결정하여 생성물인 PI-2 51.71g (160.87mmol, 수율 75%) 를 얻었다.

[0464] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₂₄H₁₉N: 321.15, found: 321

[0465] Elemental Analysis: C, 90 %; H, 6 %

[0466] 합성예 15 : 화합물 P-17의 합성

[0467] [반응식 15]



[0468]

[0469] 상기 합성에서 얻어진 PI-1(53.59g, 134.06mmol)을 둥근바닥플라스크에 toluene으로 녹인 후에, PI-2(51.71g, 160.87mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (4.59g, 5.0mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (4.92ml, 10.0mmol), NaOt-Bu (61.84g, 643.47mmol)을 첨가하고 100°C에서 교반하였다. 반응이 완료된 것을 TLC로 확인후 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silica-gel column 및 재결정하여 생성물인 P-17 71.08g (111.27mmol, 수율:83%)을 얻었다.

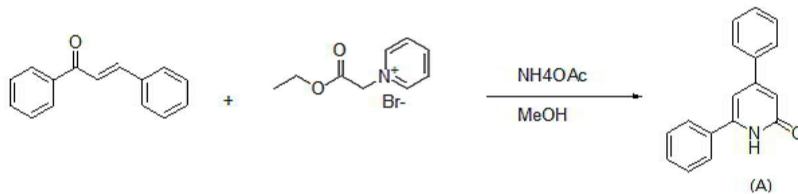
[0470] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2$: 638.27, found: 638

[0471] Elemental Analysis: C, 90 %; H, 5 %

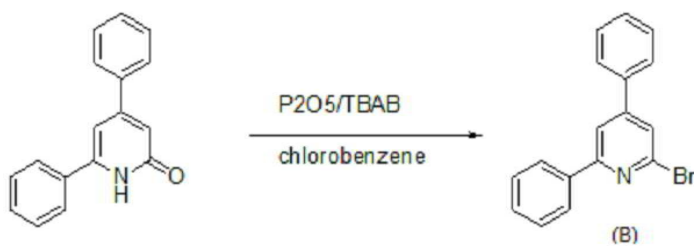
[0472] 제3 화합물의 합성

[0473] 합성예 16: 화합물 B-10의 합성

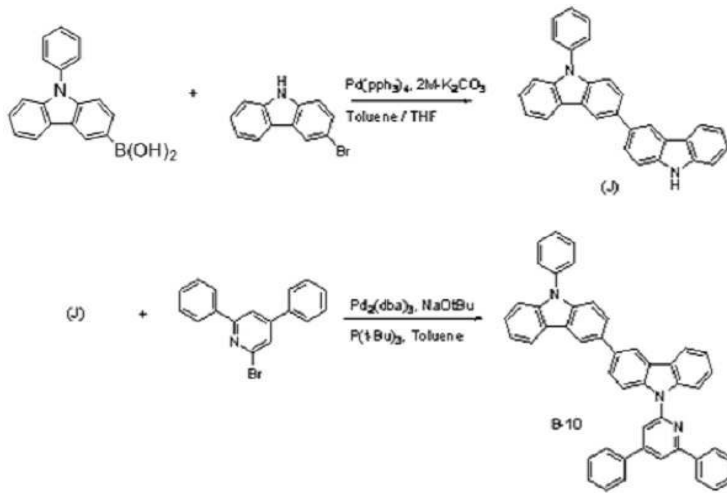
[0474] [반응식 16]



[0475]



[0476]



[0477]

[0478] 제 1 단계: 화합물 A의 합성

[0479] 2-Benzalacetophenone 140.4 g (674 mmol), 피리딘염화합물 199.04 g (808.77 mmol), 암모늄아세테이트 415.6 g (5391 mmol)을 메탄올(1720 ml)에 현탁시킨 후, 110℃에서 2시간 동안 환류 교반하였다. 반응 후, 생성물을 증류수에 침전시켜 고체를 형성시키고, 생성된 고체를 필터하여 화합물 A를 106 g (64 %) 수득하였다.

[0480] 제 2 단계: 화합물 B의 합성

[0481] 화합물 (A) 100 g (405.67 mmol)과 P₂O₅ 172.74 g (1217 mmol), Tetra-*n*-butylammonium bromide TBAB 196.17 g (608.5 mmol)를 모두 넣고, 클로로벤젠에 현탁시킨 후, 140℃에서 14시간 동안 환류 교반하였다. 반응 후 용매를 제거하고, 디클로로메탄과 증류수로 추출한 유기층을 실리카겔 필터하고, 얻은 유기층을 150ml까지 제거한 후 메탄올을 부어 침전물을 형성하고, 생성된 고형물을 필터하여 화합물 B를 89 g (71 %) 수득하였다.

[0482] 제 3 단계: 화합물 J의 합성

[0483] 9-페닐-9H-카바졸-3-일 보론산(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl boronic acid, -TCI) 10 g (34.83 mmol), 3-브로모카바졸(3-bromocarbazole, Aldrich), 11.77 g (38.31 mmol) 및 탄산칼륨 14.44 g (104.49 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.80 g (0.7 mmol)을 톨루엔 140 ml, 증류수 50 ml에 현탁시킨 후 12 시간 동안 환류 교반하였다. 이어서 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔 필터한다. 이어서 반응 종결 후 반응물에 메탄올에 부어 생기는 고형물을 필터 한 다음, 고형물을 다시 클로로벤젠에 녹여 활성탄과 무수황산마그네슘을 넣어 교반한다. 용액을 필터한 다음 클로로벤젠과 메탄올을 이용해 재결정하여 화합물 J, 22.6 g (68 %)을 얻었다.

[0484] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₃₀H₂₀N₂: 408.16, found: 408

[0485] Elemental Analysis: C, 88 %; H, 5 %

[0486] 제 4 단계: 화합물 B-10의 합성

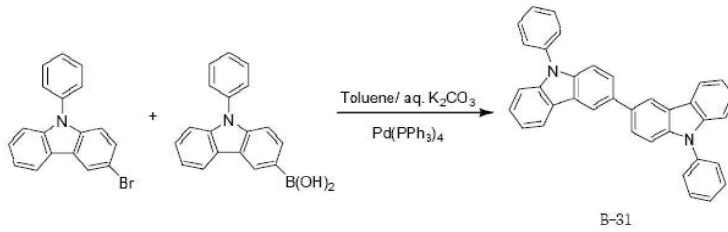
[0487] 화합물 J로 표시되는 화합물 22.42 g (54.88 mmol), 2-브로모-4,6-다이페닐피리딘(2-bromo-4,6-diphenylpyridine), 화합물 B 20.43g(65.85 mmol) 및 터셔리부톡시나트륨 7.92 g (82.32 mmol)을 톨루엔 400ml 녹인 후, 팔라듐 다이벤질리덴아민 1.65 g (1.65 mmol) 과 터셔리부틸인 1.78 g (4.39 mmol)을 적가한다. 반응 용액을 질소기류하에서 12 시간 동안 110℃로 가열하여 교반하였다. 반응 종결 후 반응물에 메탄올을 부어 생기는 고형물을 필터 한 다음, 고형물을 다시 클로로벤젠에 녹여 활성탄과 무수황산마그네슘을 넣어 교반한다. 용액을 필터한 다음 클로로벤젠과 메탄올을 이용해 재결정 하여 화합물 B-10, 28.10g (80 %)을 얻었다.

[0488] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₄₇H₃₁N₃: 637.25, found: 637

[0489] Elemental Analysis: C, 89 %; H, 5 %

[0490] 합성예 17: 화합물 B-31의 합성

[0491] [반응식 17]



[0492]

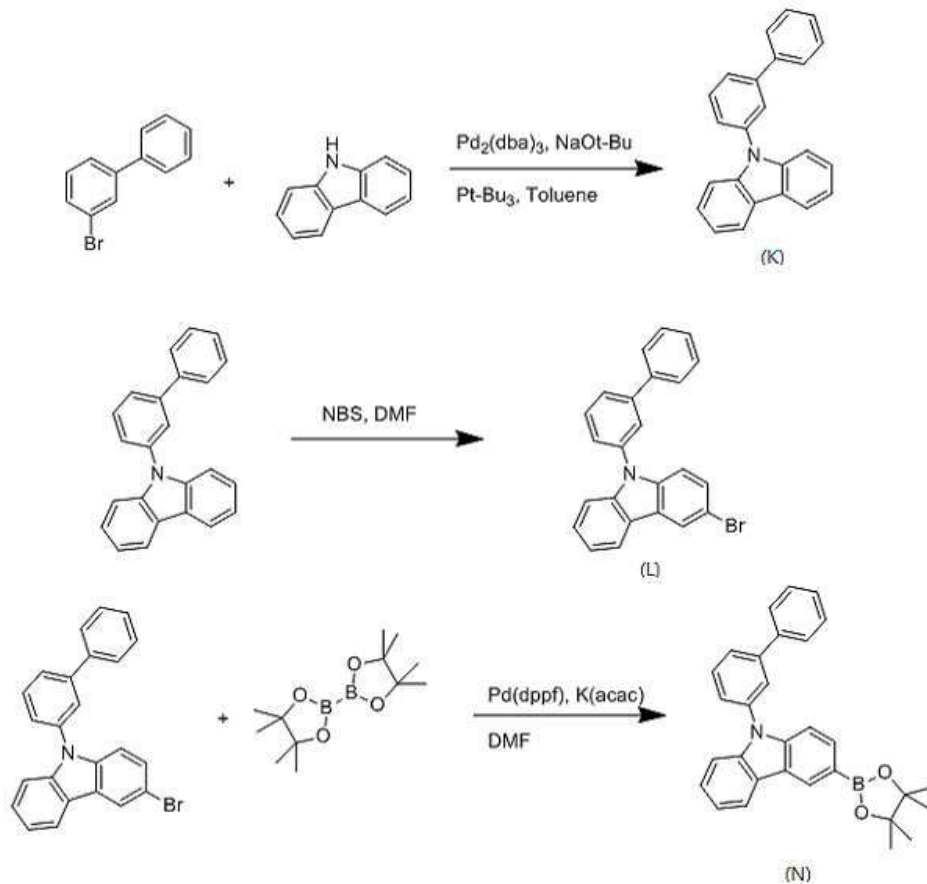
[0493] 9-페닐-9H-카바졸-3-일 보론산(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl boronic acid, -TCI) 10 g (34.83 mmol), 3-브로모-9-페닐카바졸(3-bromo-9-phenylcarbazole, Aldrich), 11.77 g (38.31 mmol) 및 탄산칼륨 14.44 g (104.49 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.80 g (0.7 mmol) 을 톨루엔 140 ml, 증류수 50 ml에 현탁시킨 후 12 시간 동안 환류 교반하였다. 이어서 디클로로메탄과 증류수로 추출하고 유기층을 실리카겔 필터한다. 이어서 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카 겔 컬럼하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정하여 화합물 B-31 13.8 g (92 %)을 얻었다.

[0494] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C₃₆H₂₄N₂: 484.19, found: 484

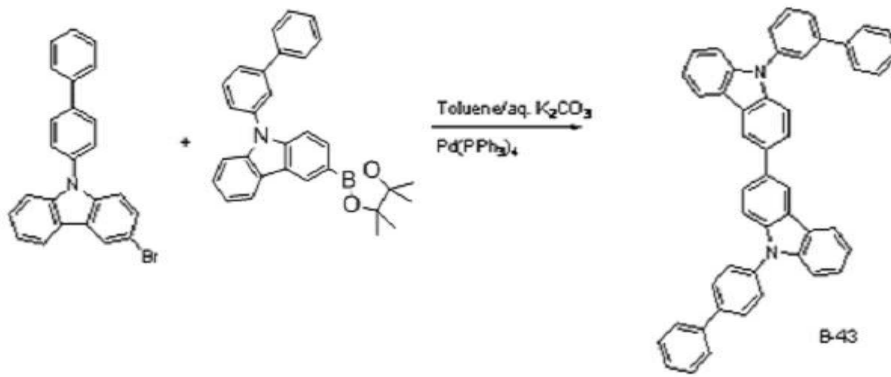
[0495] Elemental Analysis: C, 89 %; H, 5 %

[0496] 합성예 18: 화합물 B-43의 합성

[0497] [반응식 18]



[0498]



[0499]

[0500] **제 1 단계: 화합물 K의 합성**

[0501] 화합물 B-10의 합성 방법과 동일한 방법으로, 정제하여 화합물 K 20 g (90 %)을 수득하였다.

[0502] **제 2 단계: 화합물 L의 합성**

[0503] 화합물 K 20g (62.6 mmol)을 DMF (200 ml)에 현탁시킨 후, NBS 12.93 g (72.67 mmol)을 조금씩 첨가하고, 12 시간 동안 환류 교반하였다. 증류수를 넣고 반응 종결시킨 후, 디클로로메탄으로 추출하여 얻은 유기층을 실리카 겔 필터한다. 이어서 유기 용액을 제거하고 헥산:디클로로메탄 = 7:3(v/v) 으로 실리카 겔 컬럼하여 생성물 고체를 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정하여 화합물 L 22.4 g (90 %)을 얻었다.

[0504] **제 3 단계: 화합물 N의 합성**

[0505] 중간체 I-1의 합성 방법과 동일한 방법으로, 정제하여 화합물 N 22.5 g (90 %)을 수득하였다.

[0506] **제 4 단계: 화합물 B-43의 합성**

[0507] 화합물 N 10 g (34.83 mmol), 9-[1,1'-바이페닐-4-일]-3-브로모-9H-카바졸(9-[1,1'-Biphenyl-4-yl]-3-bromo-9H-carbazole, TCI), 11.77 g (38.31 mmol) 및 탄산칼륨 14.44 g (104.49 mmol), 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.80 g (0.7 mmol) 을 톨루엔 140 ml, 증류수 50 ml에 현탁시킨 후 12 시간 동안 환류 교반하였다. 이어서 디클로로메탄과 n-헥산으로 재결정하여 화합물 B-43 18.7g (92 %)을 얻었다.

[0508] HRMS (70 eV, EI+): m/z calcd for C48H32N2: 636.26, found: 636

[0509] Elemental Analysis: C, 91 %; H, 5 %

[0510] **유기 발광 소자의 제작**

[0511] **실시예 1**

[0512] ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 10분간 세정 한 후 진공 증착기로 기판을 이송하였다. 이렇게 준비된 ITO 투명 전극을 양극으로 사용하여 ITO 기판 상부에 N4,N4'-디페닐-N4,N4'-비스(9-페닐-9H-카바졸-3-일)바이페닐-4,4'-디아민(N4,N4'-diphenyl-N4,N4'-bis(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)biphenyl-4,4'-diamine)(화합물 A)를 진공 증착하여 700Å 두께의 정공 주입층을 형성하고 상기 정공 주입층 상부에 1,4,5,8,9,11-헥사아자트리페닐렌-헥사카보니트릴(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile, HAT-CN)(화합물 B)를 50Å의 두께로 증착한 후, N-(바이페닐-4-일)-9,9-디메틸-N-(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)-9H-플루오렌-2-아민(N-(biphenyl-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)(화합물 C)를 700Å의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 정공수송층 상부에 합성에 15에서 얻어진 화합물 P-17을 진공 증착으로 50Å 두께의 정공수송보조층을 형성하였다. 이어서 상기 정공수송보조층 상부에 청색형광 발광 호스트 및 도펀트로 SFC社에서 판매하고 있는 BH113 과 BD370을 5wt%로 도핑하여 200Å의 두께로 증착하여 발광층을 형성하였다.. 이어서 상기 발광층 상부에 합성에 11에서 얻어진 화합물 A-33을 진공 증착하여 50Å 두께의 전자수송보조층을 형성하였다.

[0513] 이어서 상기 전자수송보조층 상부에 8-(4-(4-(나프탈렌-2-일)-6-(나프탈렌-3-일)-1,3,5-트리아진-2-일)페닐)퀴

놀린 (8-(4-(4-(naphthalen-2-yl)-6-(naphthalen-3-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)quinoline) (화합물E)와 Liq를 동시에 1:1 비율로 진공 증착하여 310Å 두께의 전자수송층을 형성하고 상기 전자수송층 상부에 Liq 15Å 과 Al 1200Å을 순차적으로 진공 증착하여 음극을 형성함으로써 유기발광소자를 제작하였다.

[0514] 상기 유기발광소자는 6층의 유기 박막층을 가지는 구조로 되어 있으며, 구체적으로

[0515] ITO/A(700Å)/B(50Å)/C(700Å)/정공수송보조층[P-17(50Å)]/EML[BH113:BD370 = 95:5 (wt%)](200Å)/전자수송보조층[A-33(50 Å)/E:Liq = 1:1(310Å)/Liq(15Å)/Al(1200Å)의 구조로 제작하였다.

[0516] **실시예 2**

[0517] 전자수송보조층에 화합물 A-33 대신 합성예 10에서 얻어진 화합물 A-69를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0518] **실시예 3**

[0519] 전자수송보조층에 화합물 A-33 대신 합성예 11에서 얻어진 화합물 A-33 및 합성예 18에서 얻어진 B-43을 1:1의 비율, 각 25 Å 두께로 차례로 증착하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0520] **참고예 1**

[0521] 정공수송보조층을 형성하지 않고, 화합물 C를 750Å 두께로 증착하여 정공수송층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0522] **참고예 2**

[0523] 정공수송보조층을 형성하지 않고, 화합물 C를 750Å의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0524] **참고예 3**

[0525] 정공수송보조층을 형성하지 않고, 화합물 C를 750Å의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0526] **비교예 1**

[0527] 정공수송보조층을 형성하지 않고, 화합물 C를 750Å의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성하고, 전자수송보조층을 형성하지 않고, 전자수송층에 화합물 E:Liq=1:1(310Å) 대신 화합물 E:Liq=1:1(360Å) 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0528] **비교예 2**

[0529] 전자수송보조층을 형성하지 않고, 전자수송층에 화합물 E:Liq=1:1(310Å) 대신 화합물 E:Liq=1:1(360Å) 증착한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제작하였다.

[0530] **평가**

[0531] 실시예 1 내지 실시예 3, 참고예 1 내지 3, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 유기발광소자의 발광효율 및 롤-오프 특성을 평가하였다.

[0532] 구체적인 측정방법은 하기와 같고, 그 결과는 표 1과 같다.

[0533] (1) 전압변화에 따른 전류밀도의 변화 측정

[0534] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0V 부터 10V까지 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.

[0535] (2) 전압변화에 따른 휘도변화 측정

[0536] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0V 부터 10V까지 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 그때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.

[0537] (3) 발광효율 측정

[0538] 상기(1) 및 (2)로부터 측정된 휘도와 전류밀도 및 전압을 이용하여 동일 전류밀도(10 mA/cm²)의 전류 효율(cd/A) 을 계산하였다.

[0539] (4) Roll-off 측정

[0540] 상기 (3)의 특성수치 중 (Max 수치 - 6000cd/m²일때의 수치 / Max 수치)로 계산하여 효율의 하락폭을 %로 계산하였다.

표 1

	정공 수송 보조층	전자수송보조층	구동 전압 (V)	발광 효율 (cd/A)
실시예 1	P-17	A-33	4.15	7.5
실시예 2	P-17	A-69	4.05	7.9
실시예 3	P-17	A-33:B-43 (1:1)	4.20	7.6
참고예 1	-	A-33	3.84	6.5
참고예 2	-	A-33:B-43 (1:1)	4.24	5.9
참고예 3	-	A-69	3.83	7.3
비교예 1	-	-	4.32	5.6
비교예 2	P-17	-	4.24	6.9

[0542] 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 유기발광소자는 참고예 1 내지 3에 따른 유기발광소자와 각각 비교하여 발광 효율이 현저하게 개선되고, 비교예 1 및 2에 따른 유기발광소자와 각각 비교하여 구동전압 및 발광 효율이 동시에 현저하게 개선된 것을 확인할 수 있다.

[0543] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

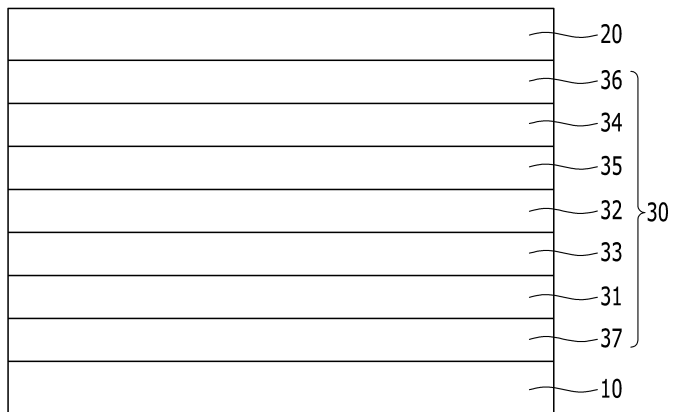
- [0544] 10: 애노드 20: 캐소드
 30: 유기층 31: 정공수송층
 32: 발광층 33: 정공수송보조층
 34: 전자수송층 35: 전자수송보조층
 36: 전자주입층 37: 정공주입층

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机光电器件和显示器		
公开(公告)号	KR1020160051140A	公开(公告)日	2016-05-11
申请号	KR1020140150599	申请日	2014-10-31
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	LUI JIN HYUN 류진현 PARK JAE HAN 박재한 JO YOUNG KYOUNG 조영경 KIM CHANG WOO 김창우 MIN SOO HYUN 민수현 YU EUN SUN 유은선 LEE HAN ILL 이한일 JUNG SUNG HYUN 정성현 JUNG HO KUK 정호국		
发明人	류진현 박재한 조영경 김창우 민수현 유은선 이한일 정성현 정호국		
IPC分类号	C09K11/06 H01L27/32 H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0054 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/50 H01L27/32 C09K2211/1074 C09K2211/1044 C09K2211/1059 Y10S428/917 H01L51/0032 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/ /0059 H01L51/5064 H01L51/508 H01L51/5096 Y02E10/549 H01L51/0061 H01L51/0558 H01L51/44 H01L51/5012		
其他公开文献	KR101818581B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

位于阳极和发光层之间的空穴传输层，位于空穴传输层和发光层之间的空穴传输辅助层，设置在阴极和发光层之间的空穴传输层，和位于电子传输层和发光层之间的电子传输层，其中电子传输层包含至少一种由下式1表示的第一化合物，空穴传输辅助层包含至少一种由下式(2)表示的第二化合物，和包含该有机光电子器件的显示装置。

