



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0063076  
(43) 공개일자 2020년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 403/14 (2006.01) C07D 407/14 (2006.01)  
C07D 409/14 (2006.01) C07D 413/14 (2006.01)  
C07D 417/14 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01)  
C07D 495/04 (2006.01) C07D 498/04 (2006.01)  
C07D 513/04 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07D 403/14 (2013.01)  
C07D 407/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0153522

(22) 출원일자 2019년11월26일

심사청구일자 2019년11월26일

(30) 우선권주장  
1020180148563 2018년11월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자  
정민우  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
이동훈  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 발광 소자를 제공한다.

**대표도** - 도1

4
3
2
1

(52) CPC특허분류

*C07D 409/14* (2013.01)  
*C07D 413/14* (2013.01)  
*C07D 417/14* (2013.01)  
*C07D 493/04* (2013.01)  
*C07D 495/04* (2013.01)  
*C07D 498/04* (2013.01)  
*C07D 513/04* (2013.01)  
*H01L 51/0072* (2013.01)  
*H01L 51/5012* (2013.01)

(72) 발명자

**장분재**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**홍환표**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**서상덕**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**이정하**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**한수진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**박슬찬**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**황성현**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

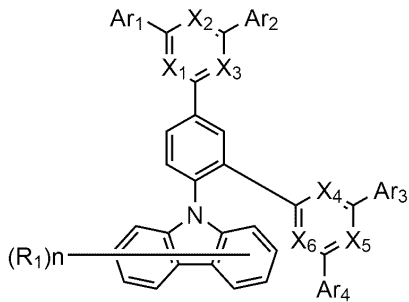
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 N이고,

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-60</sub> 아릴이고, 단 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 중수소를 치환기로 포함하는 C<sub>6-60</sub> 아릴이고,

R<sub>1</sub>은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C<sub>6-60</sub> 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C<sub>2-60</sub> 헤테로아릴이고,

n은 0 내지 8의 정수이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 N이고, X<sub>4</sub> 내지 X<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 N인,

화합물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

X<sub>4</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 N인,

화합물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 5 개의 중수소로 치환된 페닐인,  
화합물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 또는 5 개의 중수소로 치환된 페닐이고, 단 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 5 개의 중수소로 치환된 페닐인,  
화합물.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
R<sub>1</sub>은 수소 또는 페닐인,  
화합물.

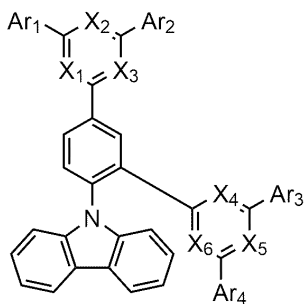
**청구항 7**

제1항에 있어서,  
n은 0 내지 2의 정수인,  
화합물.

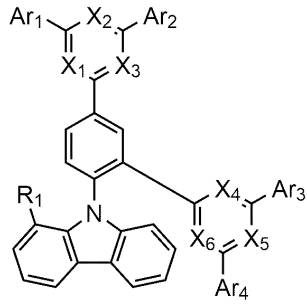
**청구항 8**

제1항에 있어서,  
상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-7 중 어느 하나로 표시되는,  
화합물:

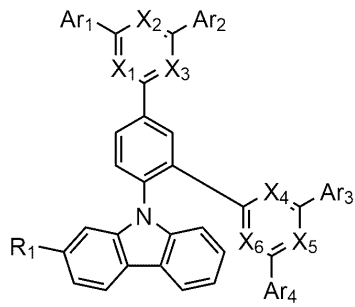
[화학식 1-1]



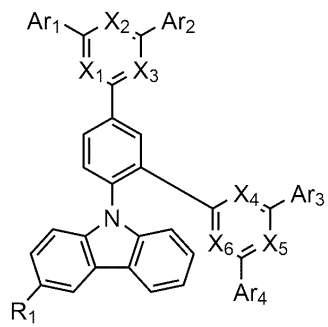
[화학식 1-2]



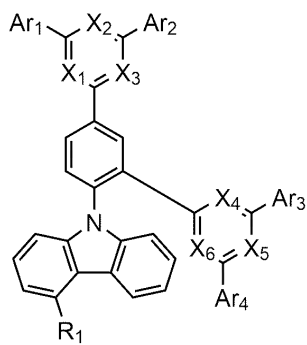
[화학식 1-3]



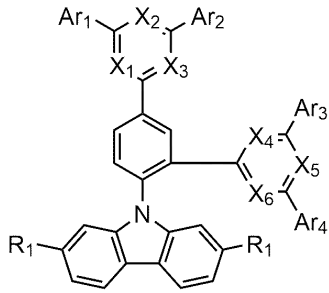
[화학식 1-4]



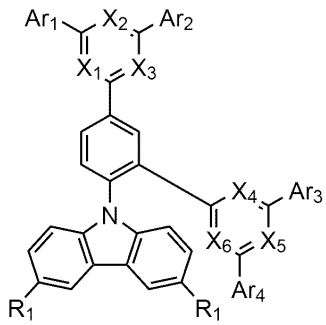
[화학식 1-5]



[화학식 1-6]



[화학식 1-7]



상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-7에서,

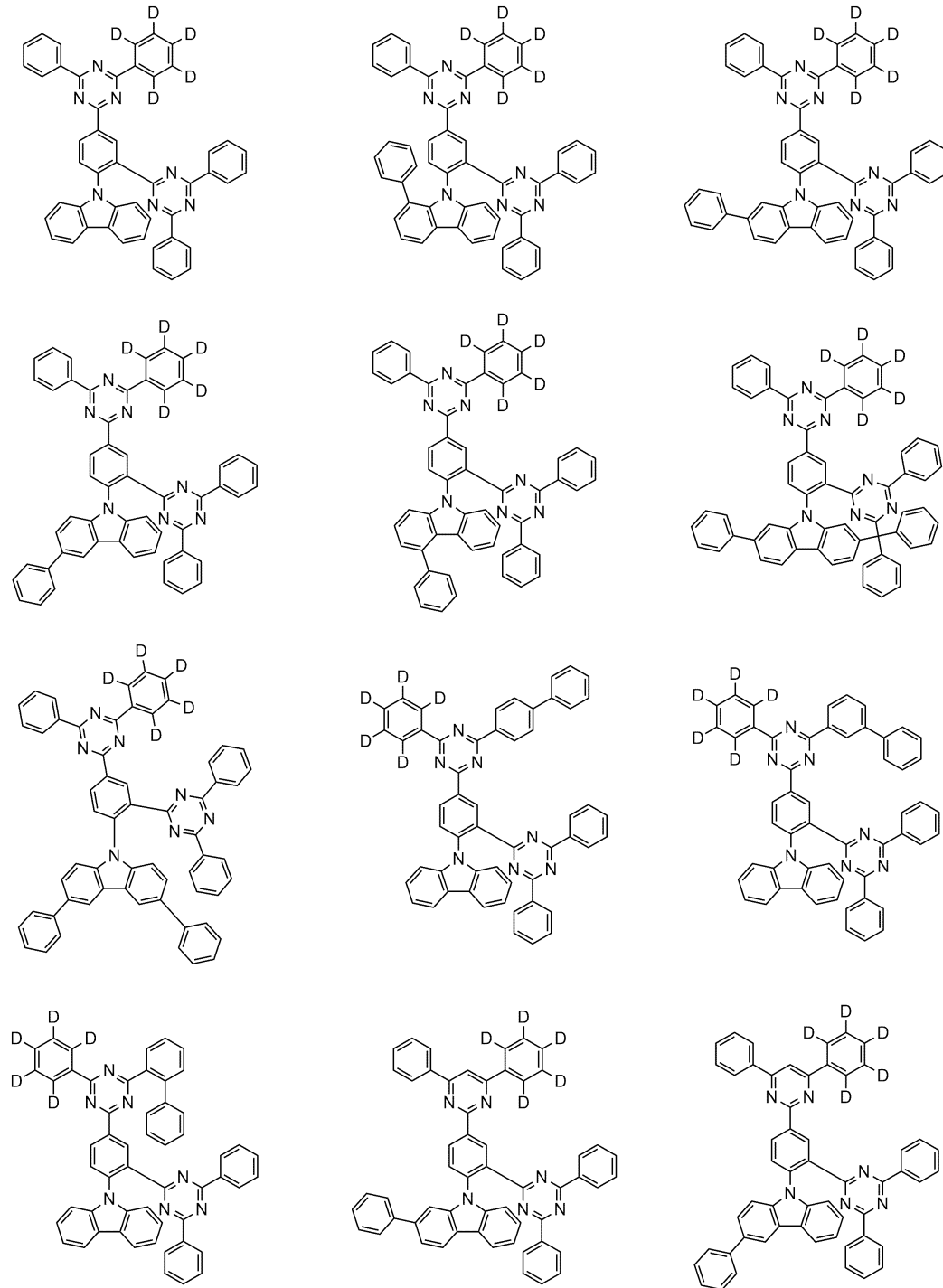
X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 및 R<sub>1</sub>에 대한 설명은 제1항에서 정의한 바와 같다.

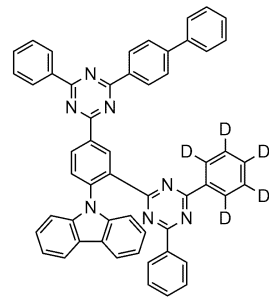
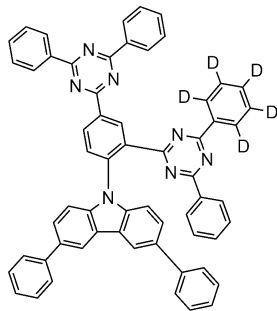
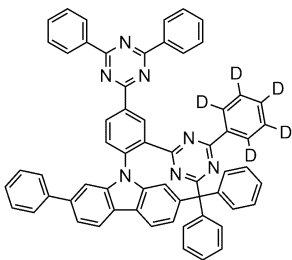
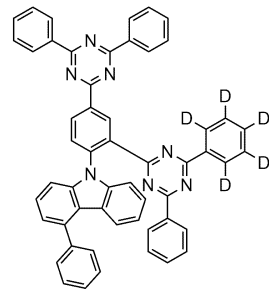
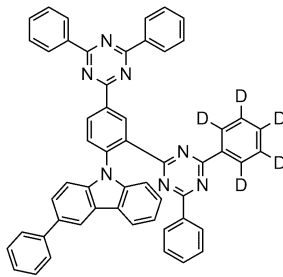
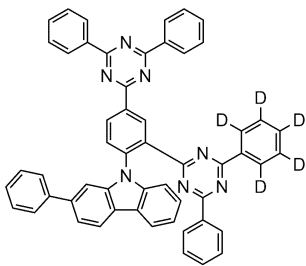
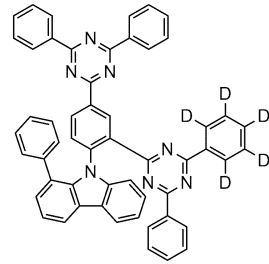
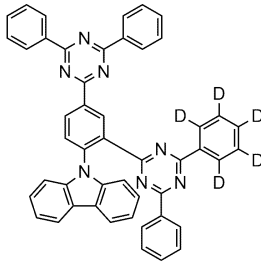
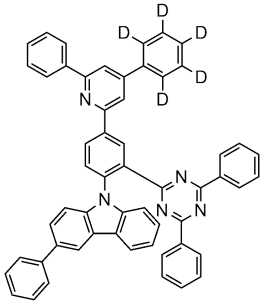
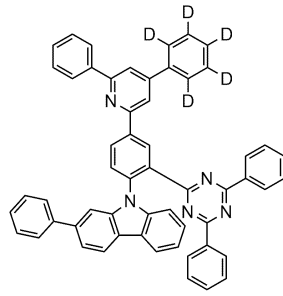
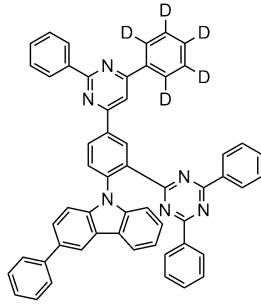
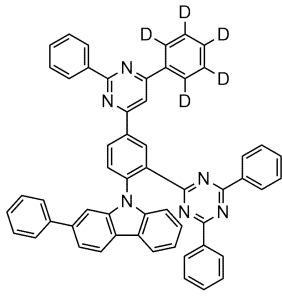
### 청구항 9

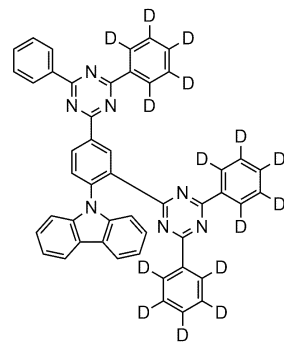
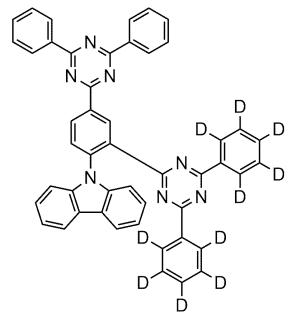
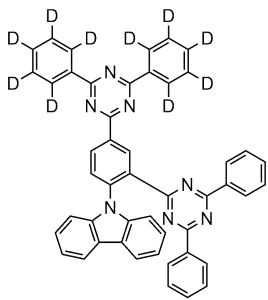
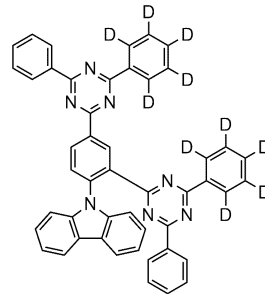
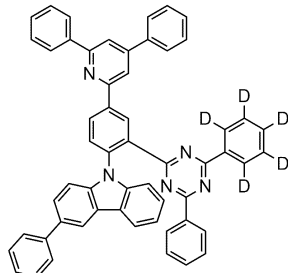
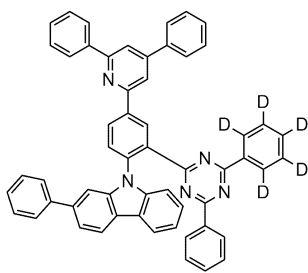
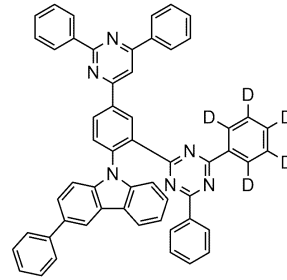
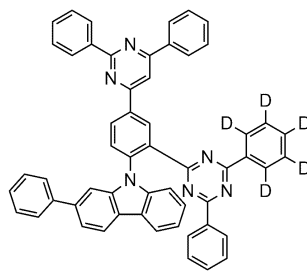
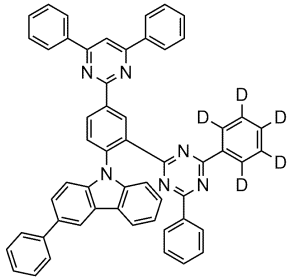
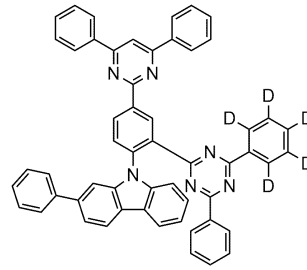
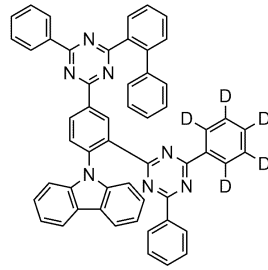
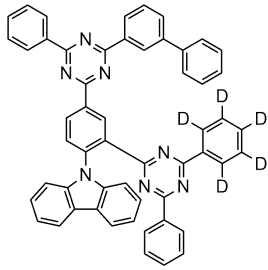
제1항에 있어서,

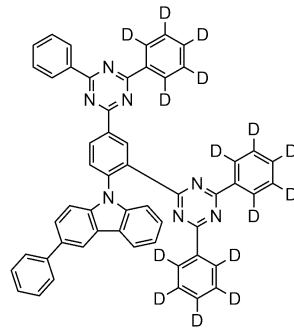
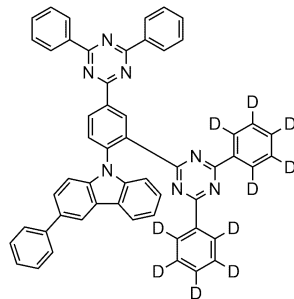
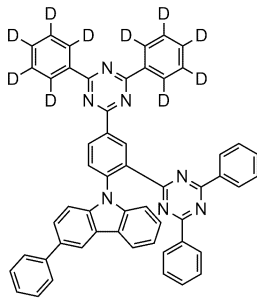
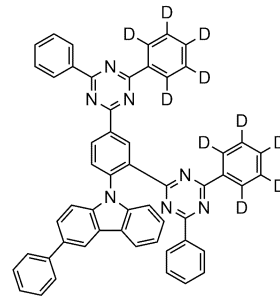
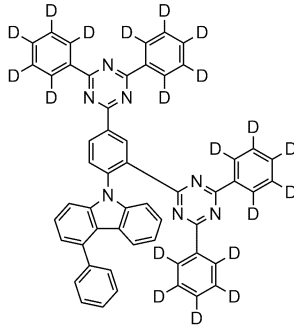
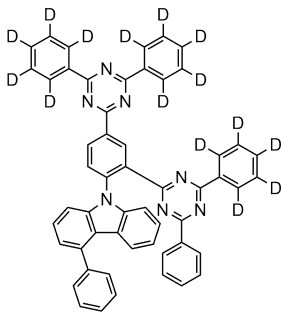
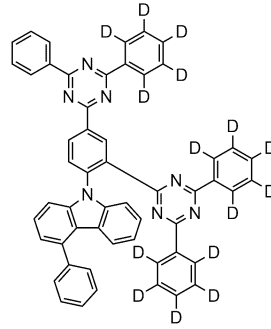
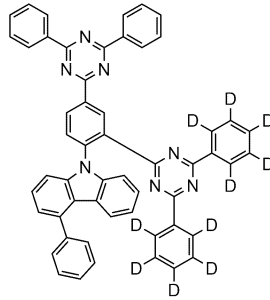
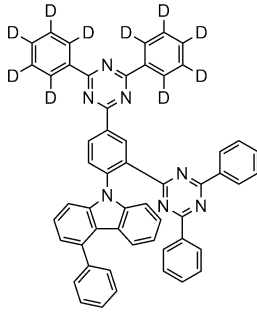
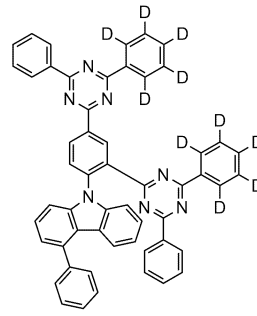
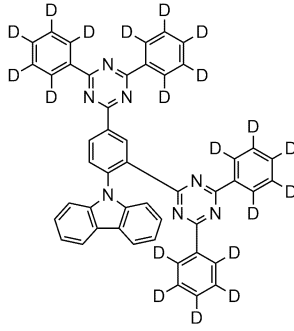
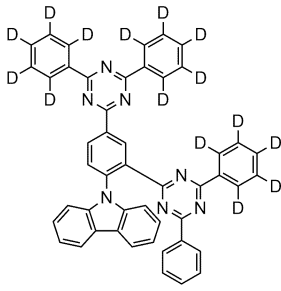
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

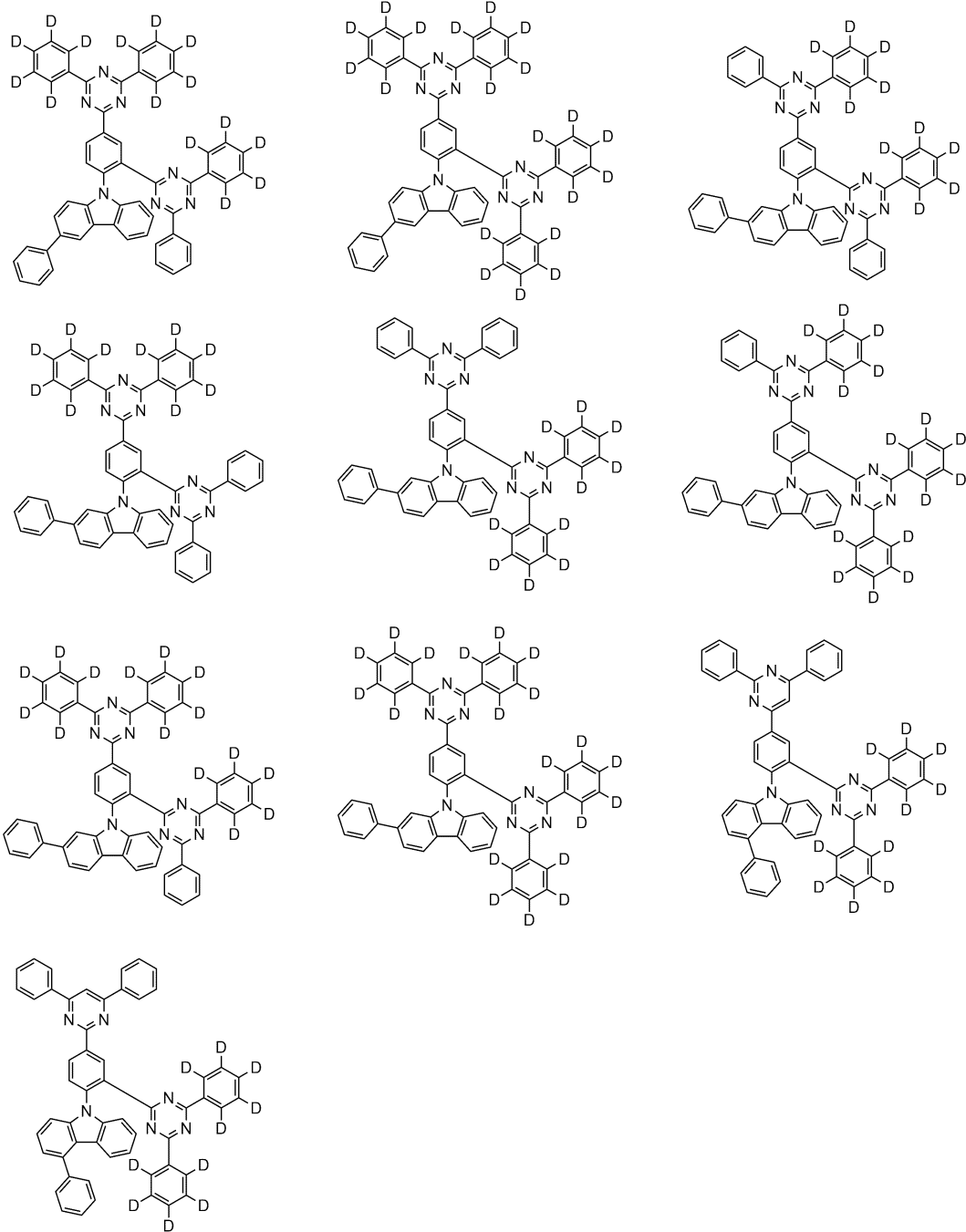
화합물:











**청구항 10**

제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 포함하는,

유기 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

[0003] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답 시간을 가지며, 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[0005] 유기 발광 소자는 일반적으로 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 유기물 층을 포함하는 구조를 가진다. 상기 유기물 층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[0007] 상기와 같은 유기 발광 소자에 사용되는 유기물에 대하여 새로운 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) 한국특허 공개번호 제10-2000-0051826호

**발명의 내용**

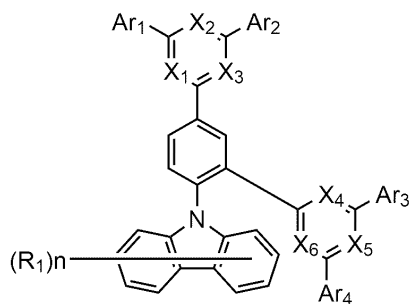
**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 신규한 유기발광 재료 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[0013] [화학식 1]



- [0014]
- [0015] 상기 화학식 1에서,
- [0016] X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub> 중 적어도 하나는 N이고,
- [0017] Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C<sub>6-60</sub> 아릴이고, 단 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 중 적어도 하나는 중수소를 치환기로 포함하는 C<sub>6-60</sub> 아릴이고,
- [0018] R<sub>1</sub>은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 C<sub>6-60</sub> 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터

선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 C<sub>2-60</sub> 헤테로아릴이고,

[0019] n은 0 내지 8의 정수이다.

[0021] 또한, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[0023] 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 유기물 층의 재료로서 사용될 수 있으며, 유기 발광 소자에서 효율의 향상, 낮은 구동전압 및/또는 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 상술한 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입, 정공수송, 정공주입 및 수송, 발광, 전자수송, 또는 전자주입 재료로 사용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

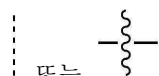

[0025] 도 1은 기관(1), 양극(2), 발광층(3) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자저지층(7), 발광층(3), 전자수송층(8), 전자주입층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

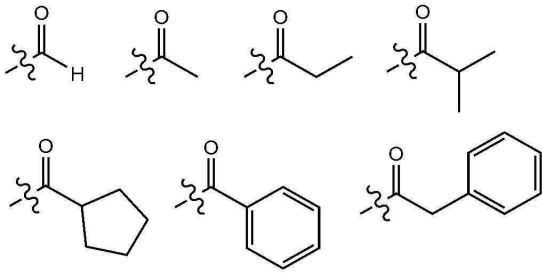
[0026] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0030] 본 명세서에서,  또는  는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미한다.

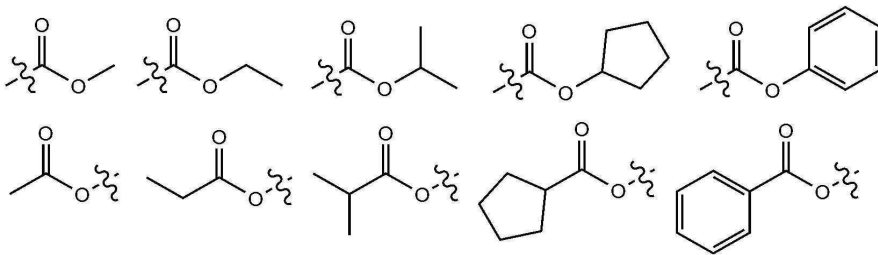
[0032] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 니트릴기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폰시기; 아릴술폰시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아릴아민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

[0034] 본 명세서에서 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



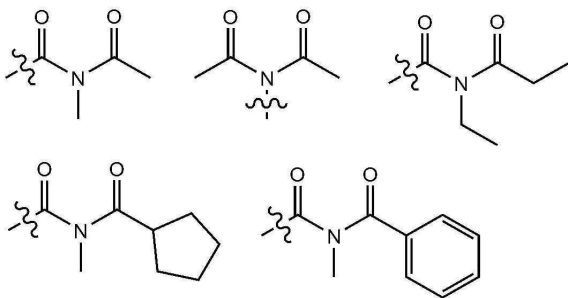
[0035]

[0037] 본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0038]

[0040] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0041]

[0043] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[0045] 본 명세서에 있어서, 붕소기는 구체적으로 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

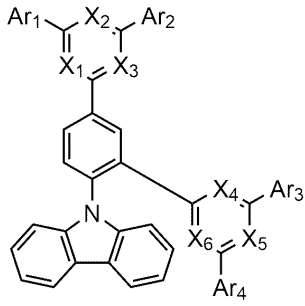
[0047] 본 명세서에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[0049] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메



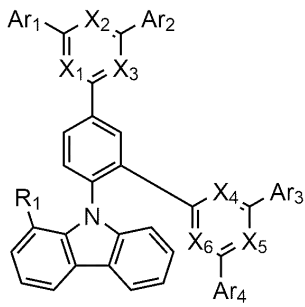
- [0061] 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 알킬아릴기, 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민 중 헤테로아릴은 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아릴렌은 2가지인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌은 2가지인 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 탄화수소 고리는 1가지가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 아릴기 또는 사이클로알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 1가지가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다.
- [0063] 바람직하게는,  $X_1$  내지  $X_6$ 는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단  $X_1$  내지  $X_3$  중 적어도 하나는 N이고,  $X_4$  내지  $X_6$  중 적어도 하나는 N일 수 있다.
- [0065] 바람직하게는,  $X_4$  내지  $X_6$ 는 각각 N일 수 있고,
- [0066] 보다 바람직하게는,  $X_1$  내지  $X_3$ 는 각각 독립적으로, CH 또는 N이고, 단  $X_1$  내지  $X_3$  중 적어도 하나는 N이고,  $X_4$  내지  $X_6$ 는 각각 N일 수 있다.
- [0068] 바람직하게는,  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴이고, 단  $Ar_1$  내지  $Ar_4$  중 적어도 하나는 중수소를 치환기로 포함하는  $C_{6-20}$  아릴일 수 있고,
- [0069] 보다 바람직하게는,  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴이고, 단  $Ar_1$  내지  $Ar_4$  중 적어도 하나는 5 개의 중수소로 치환된 페닐일 수 있고,
- [0070] 가장 바람직하게는,  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ 는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 또는 5 개의 중수소로 치환된 페닐이고, 단  $Ar_1$  내지  $Ar_4$  중 적어도 하나는 5 개의 중수소로 치환된 페닐일 수 있다.
- [0072] 바람직하게는,  $R_1$ 은 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된  $C_{6-20}$  아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는  $C_{2-20}$  헤테로아릴이고,
- [0073] 보다 바람직하게는,  $R_1$ 은 수소 또는 페닐일 수 있다.
- [0075] 바람직하게는, n은 0 내지 2의 정수일 수 있다.
- [0077] 바람직하게는, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 1-7 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

[0078] [화학식 1-1]



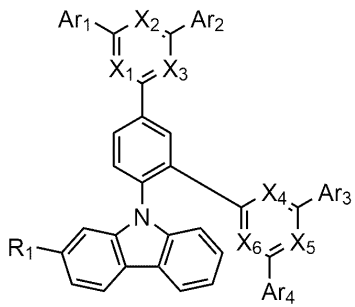
[0079]

[0080] [화학식 1-2]



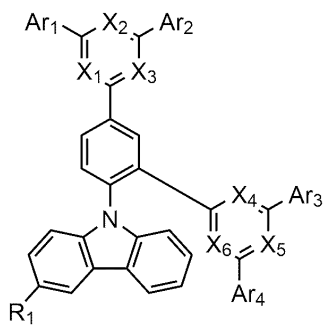
[0081]

[0082] [화학식 1-3]



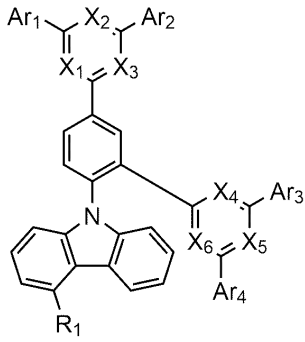
[0083]

[0084] [화학식 1-4]



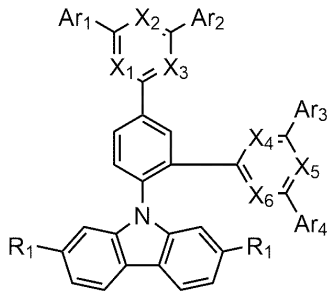
[0085]

[0086] [화학식 1-5]



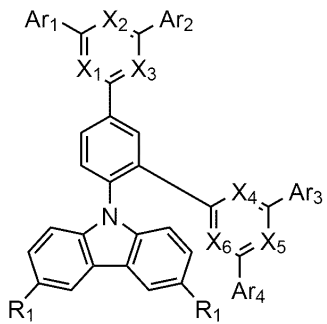
[0087]

[0088] [화학식 1-6]



[0089]

[0090] [화학식 1-7]

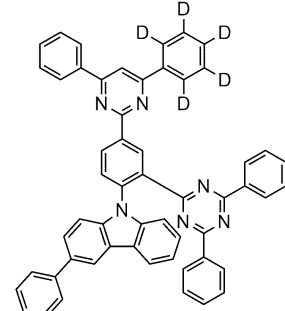
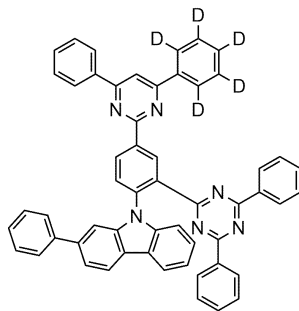
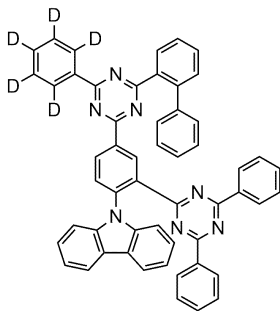
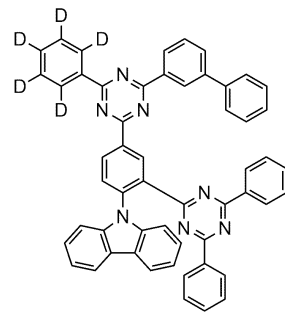
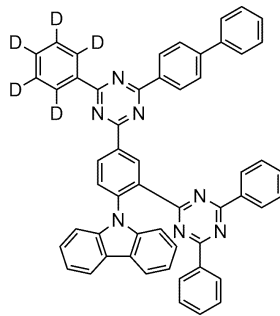
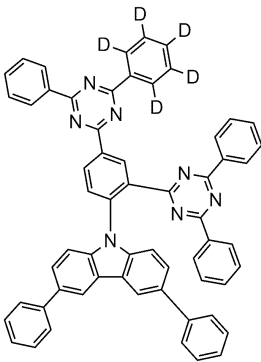
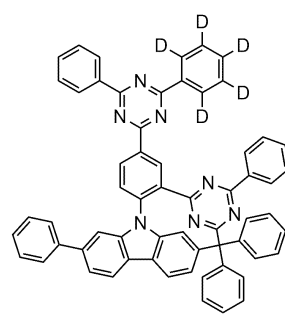
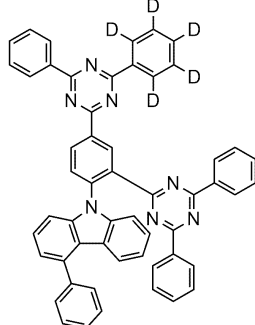
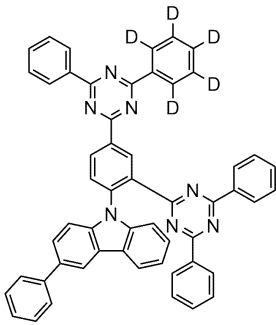
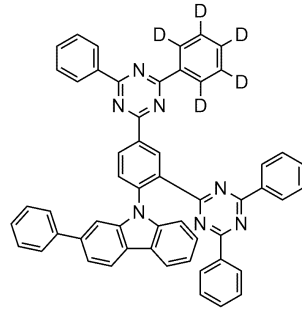
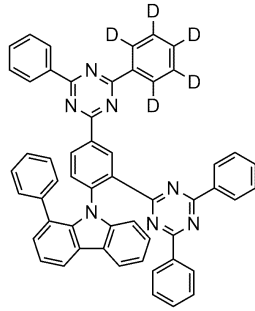
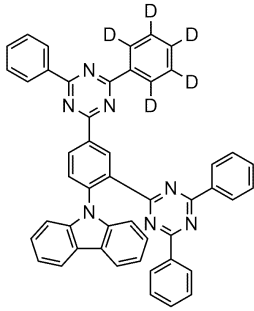


[0091]

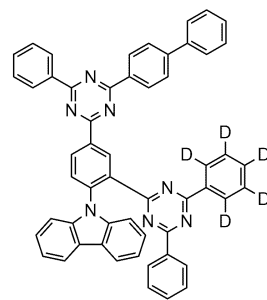
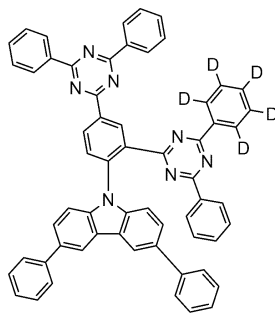
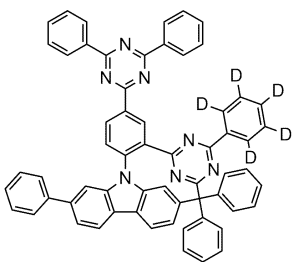
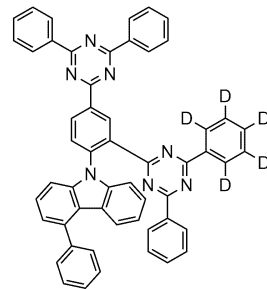
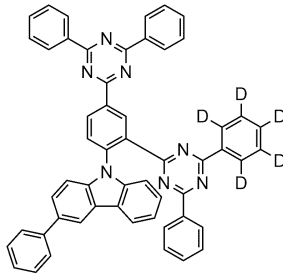
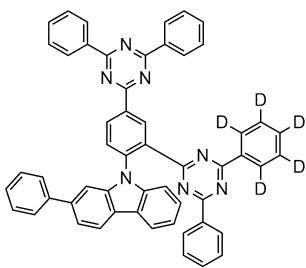
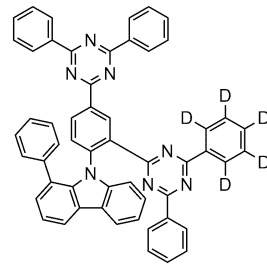
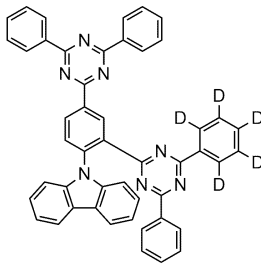
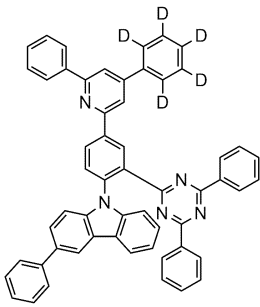
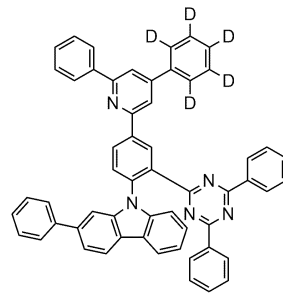
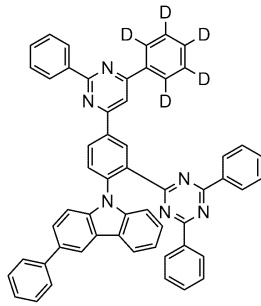
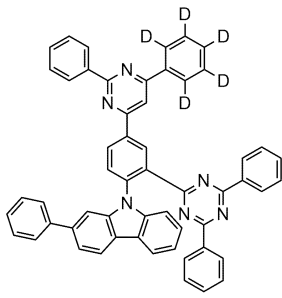
[0092] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-7에서,

[0093] X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 및 R<sub>1</sub>에 대한 설명은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

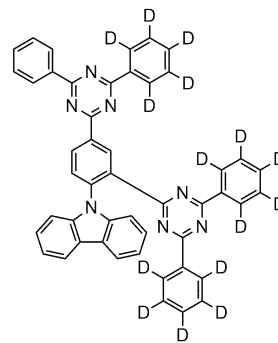
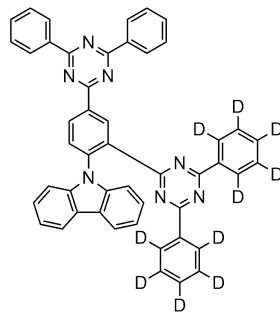
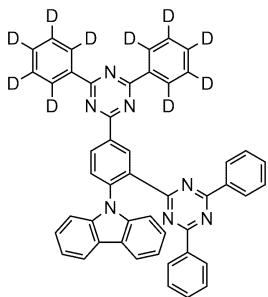
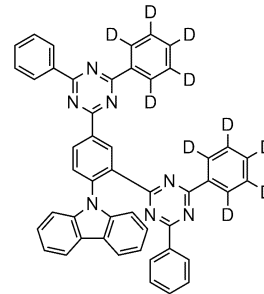
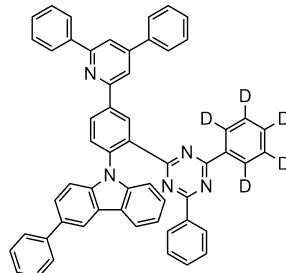
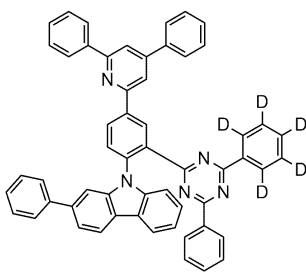
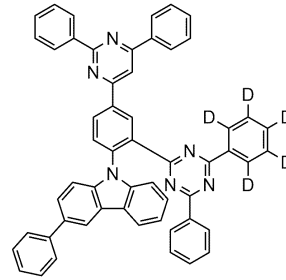
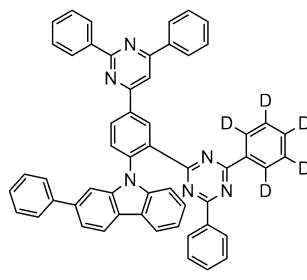
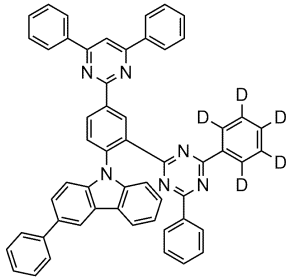
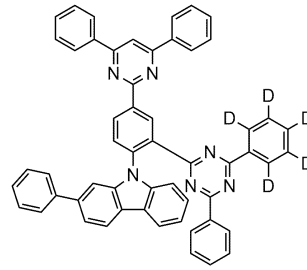
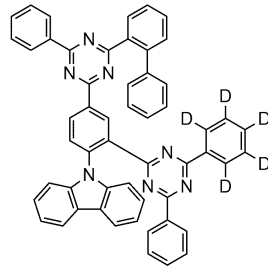
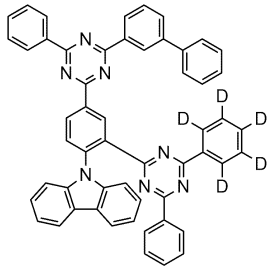
[0095] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다:



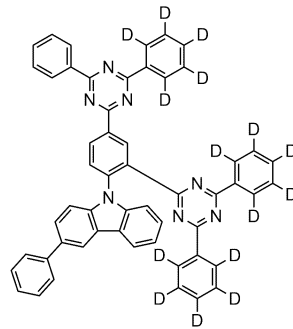
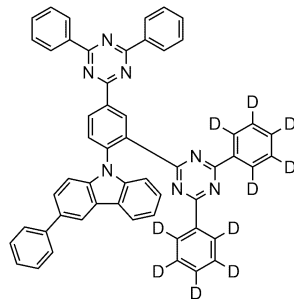
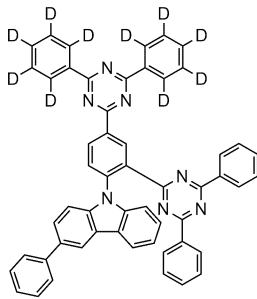
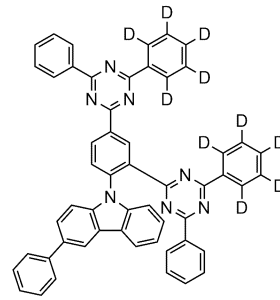
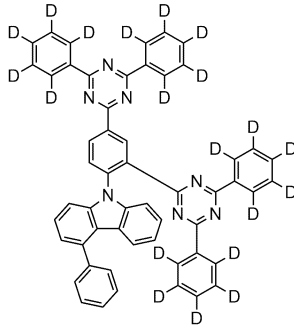
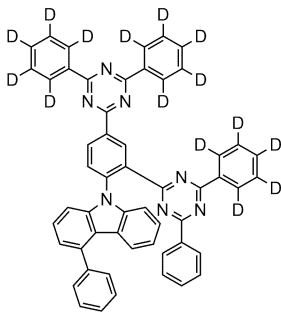
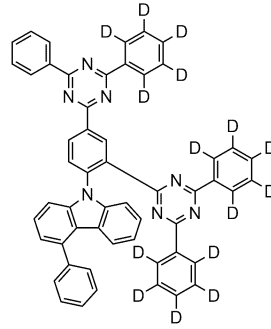
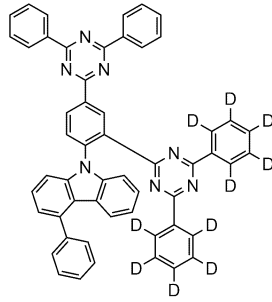
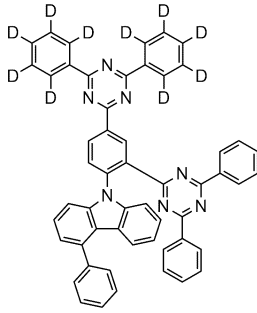
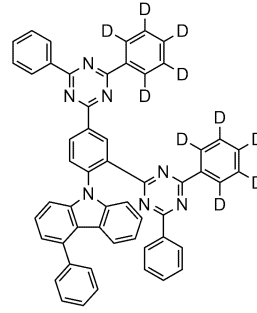
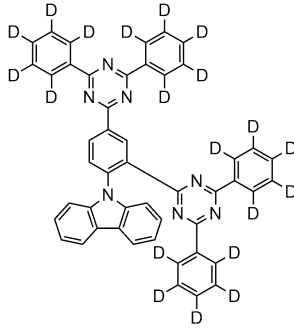
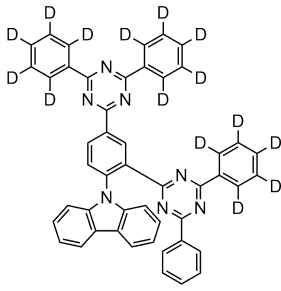
[0097]



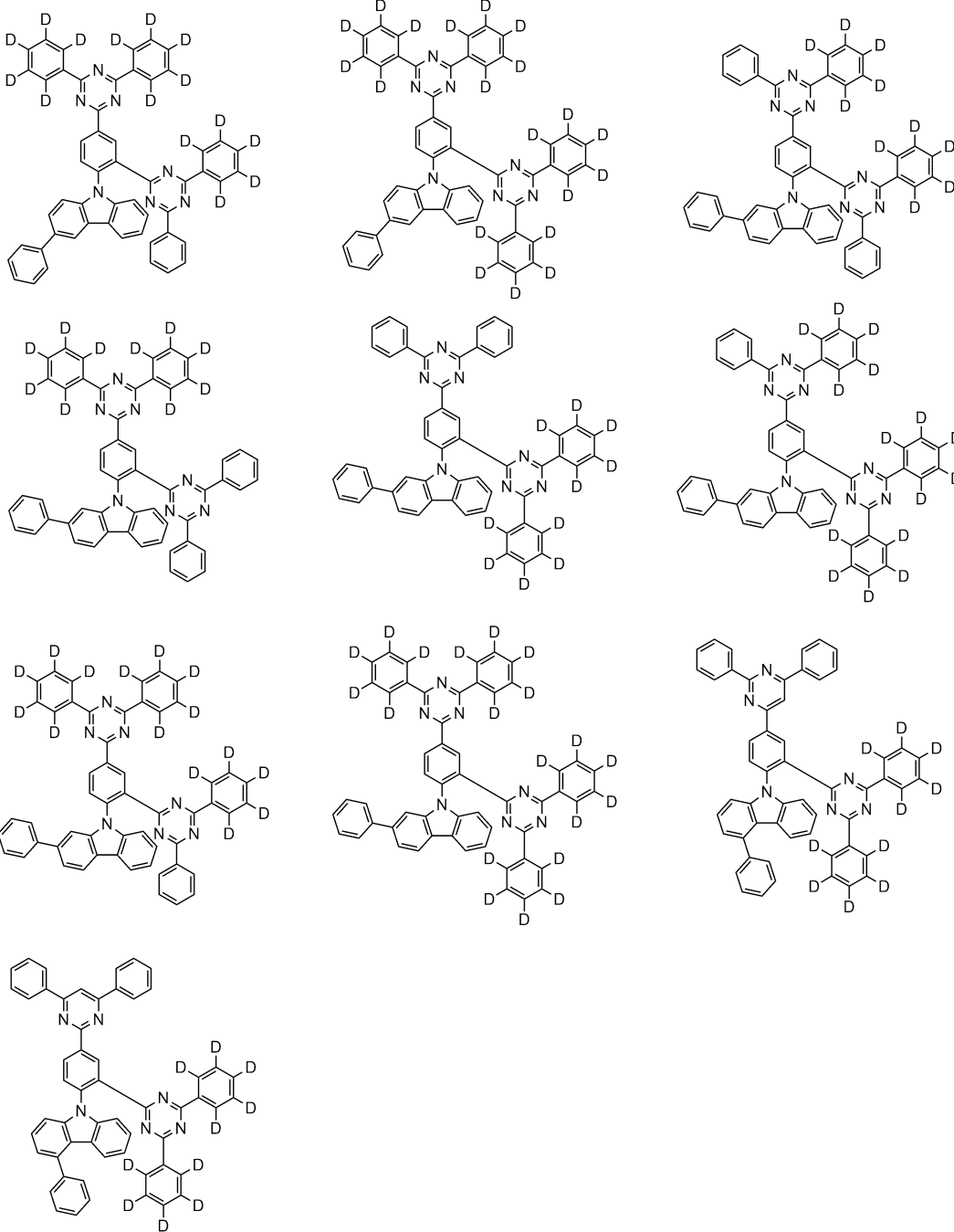
[0098]



[0099]



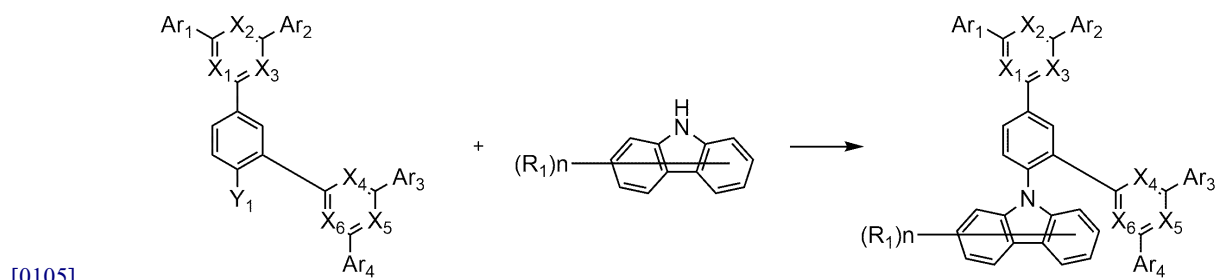
[0100]



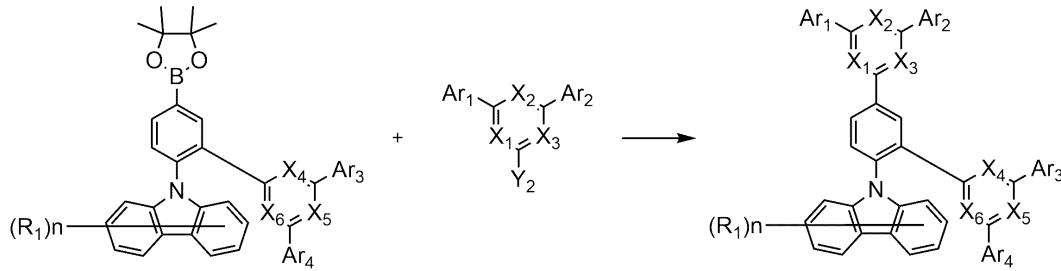
[0101]

[0103] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 일례로 하기 반응식 1 또는 반응식 2와 같은 제조 방법으로 제조할 수 있으며, 그 외 나머지 화합물도 유사하게 제조할 수 있다.

[0104] [반응식 1]



[0106] [반응식 2]



[0107]

[0108] 상기 반응식 1 및 2에서, X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>, R<sub>1</sub> 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 할로젠이고, 바람직하게는 Y<sub>1</sub> 및 Y<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 클로로 또는 브로모이다.

[0110] 상기 반응식 1은 아민 치환 반응으로서, 팔라듐 촉매와 염기 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 아민 치환 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 또한, 상기 반응식 2는 스즈키 커플링 반응으로서, 팔라듐 촉매와 염기 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

[0112] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다. 일례로, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물 층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 유기 발광 소자를 제공한다.

[0114] 본 발명의 유기 발광 소자의 유기물 층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물 층으로서 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.

[0116] 또한, 상기 유기물 층은 발광층을 포함할 수 있고, 상기 발광층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화합물은 발광층의 호스트로 사용될 수 있다.

[0118] 또한, 상기 유기물 층은 정공수송층, 정공주입층, 또는 정공수송 및 정공주입을 동시에 하는 층을 포함할 수 있고, 상기 정공수송층, 정공주입층, 또는 정공수송 및 정공주입을 동시에 하는 층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0120] 또한, 상기 유기물 층은 전자수송층, 전자주입층, 또는 전자수송 및 전자주입을 동시에 하는 층을 포함할 수 있고, 상기 전자수송층, 전자주입층, 또는 전자수송 및 전자주입을 동시에 하는 층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0122] 또한, 상기 유기물 층은 발광층 및 정공수송층을 포함할 수 있고, 상기 발광층 또는 정공수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0124] 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 기관 상에 양극, 1층 이상의 유기물 층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조(normal type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기관 상에 음극, 1층

이상의 유기물 층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조(inverted type)의 유기 발광 소자일 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일실시예에 따른 유기 발광 소자의 구조는 도 1 및 2에 예시되어 있다.

- [0126] 도 1은 기관(1), 양극(2), 발광층(3) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층에 포함될 수 있다.
- [0128] 도 2는 기관 (1), 양극(2), 정공주입층(5), 정공수송층(6), 전자저지층(7), 발광층(3), 전자수송층(8), 전자주입층(9) 및 음극(4)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 1층 이상에 포함될 수 있다.
- [0130] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는, 상기 유기물 층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료와 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자가 복수개의 유기물층을 포함하는 경우, 상기 유기물층은 동일한 물질 또는 다른 물질로 형성될 수 있다.
- [0132] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 기관 상에 제1 전극, 유기물층 및 제2 전극을 순차적으로 적층시켜 제조할 수 있다. 이때, 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기관 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물 층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시켜 제조할 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다.
- [0134] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물 층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 이와 같은 방법 외에도, 기관 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 제조할 수 있다(WO 2003/012890). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 일례로, 상기 제1 전극은 양극이고, 상기 제2 전극은 음극이거나, 또는 상기 제1 전극은 음극이고, 상기 제2 전극은 양극이다.
- [0140] 상기 양극 물질로는 통상 유기물 층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO<sub>2</sub>:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 상기 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

- [0144] 상기 정공주입층은 전극으로부터 정공을 주입하는 층으로, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물 층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.
- [0146] 상기 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층으로, 정공 수송 물질로 양극이나 정공주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0148] 상기 전자저지층은 음극에서 주입된 전자가 발광층에서 재결합되지 않고 정공수송층으로 넘어가는 것을 방지하기 위해 정공수송층과 발광층의 사이에 두는 층으로는 층으로, 전자차단층으로 불리기도 한다. 전자저지층에는 전자수송층보다 전자 친화력이 작은 물질이 바람직하다.
- [0150] 상기 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물( $AlQ_3$ ); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물;  $BAIq$ ; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0152] 상기 발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다. 호스트 재료는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 호스트 재료로 포함할 수 있다.
- [0154] 도펀트 재료로는 방향족 아민 유도체, 스티릴아민 화합물, 붕소 착체, 플루오란텐 화합물, 금속 착체 등이 있다. 구체적으로 방향족 아민 유도체로는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 갖는 축합 방향족환 유도체로서, 아릴아미노기를 갖는 피렌, 안트라센, 크리센, 페리플란텐 등이 있으며, 스티릴아민 화합물로는 치환 또는 비치환된 아릴아민에 적어도 1개의 아릴비닐기가 치환되어 있는 화합물로, 아릴기, 실릴기, 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴아미노기로 이루어진 군에서 1 또는 2 이상 선택되는 치환기가 치환 또는 비치환된다. 구체적으로 스티릴아민, 스티릴디아민, 스티릴트리아민, 스티릴테트라아민 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 금속 착체로는 이리듐 착체, 백금 착체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0156] 상기 전자수송층은 전자주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층으로 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물;  $AlQ_3$ 를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 전자수송층은 종래기술에 따라 사용된 바와 같이 임의의 원하는 캐소드 물질과 함께 사용할 수 있다. 특히, 적절한 캐소드 물질의 예는 낮은 일함수를 가지고 알

루미늄층 또는 실버층이 뒤따르는 통상적인 물질이다. 구체적으로 세슘, 바륨, 칼슘, 이테르븀 및 사마륨이고, 각 경우 알루미늄 층 또는 실버층이 뒤따른다.

[0158] 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공 주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다리아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페틸렌 테트라카복실산, 프레오레닐리텐 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0160] 상기 금속 착체 화합물로서는 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0162] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

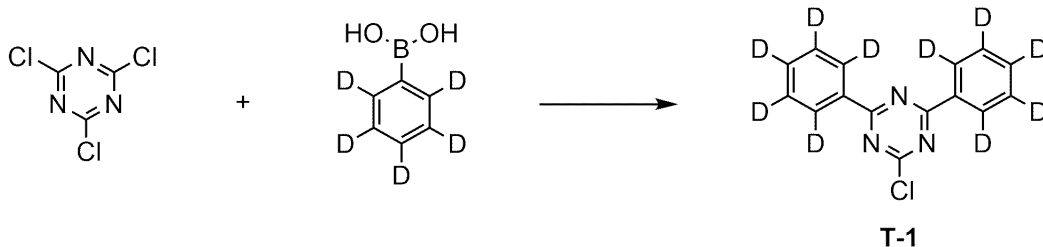
[0164] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자 외에도 유기 태양 전지 또는 유기 트랜지스터에 포함될 수 있다.

[0166] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0168] [제조예]

[0169] 제조예 1: 중간체 화합물 T-1 내지 T-4의 제조

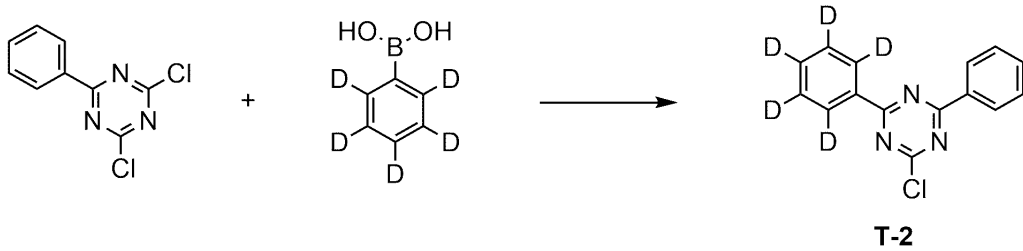
[0170] 1) 중간체 화합물 T-1의 제조



[0171]

[0172] 질소 분위기에서 Cyanuric chloride(50 g, 273.3 mmol)와 (phenyl-d5)boronic acid(34.7 g, 273.3 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(113.3 g, 820 mmol)를 물 113 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스포파라듐(9.5 g, 8.2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1515 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 T-1(42.4 g, 수율: 56 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 278.1)을 제조하였다.

[0174] 2) 중간체 화합물 T-2의 제조



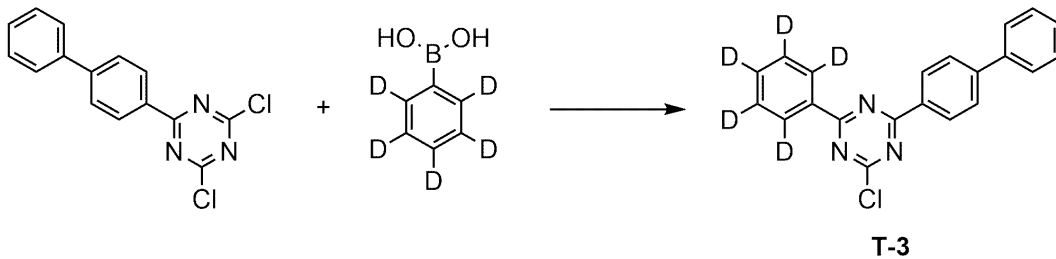
[0175]

[0176]

질소 분위기에서 2,4-dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine(50 g, 222.2 mmol)와 (phenyl-d<sub>5</sub>)boronic acid(28.2 g, 222.2 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(92.1 g, 666.7 mmol)를 물 92 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(7.7 g, 6.7 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1209 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 T-2(44.1 g, 수율: 73 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 273.1)을 제조하였다.

[0178]

3) 중간체 화합물 T-3의 제조



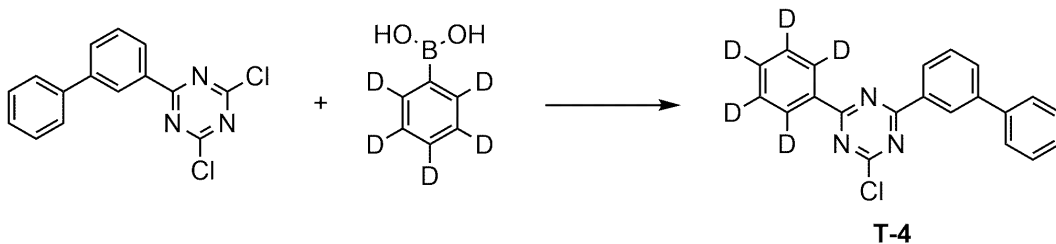
[0179]

[0180]

질소 분위기에서 2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine(50 g, 166.1 mmol)과 (phenyl-d<sub>5</sub>)boronic acid(21.1 g, 166.1 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(68.9 g, 498.3 mmol)를 물 69 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(5.8 g, 5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1156 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 T-3(43.4 g, 수율: 75 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 349.1)을 제조하였다.

[0182]

4) 중간체 화합물 T-4의 제조



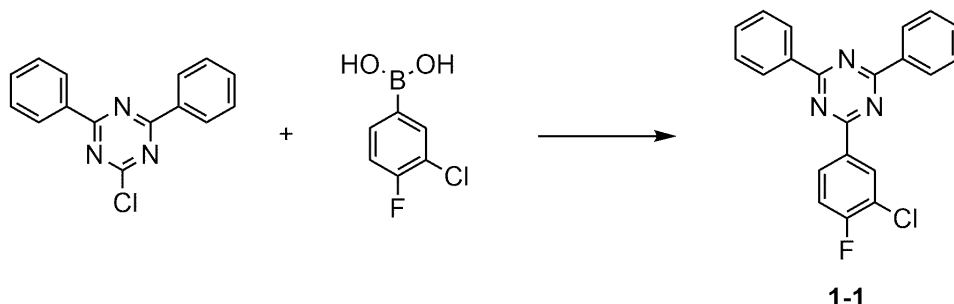
[0183]

[0184]

질소 분위기에서 2-([1,1'-biphenyl]-3-yl)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine(50 g, 166.1 mmol)와 (phenyl-d<sub>5</sub>)boronic acid(21.1 g, 166.1 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(68.9 g, 498.3 mmol)를 물 69 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노

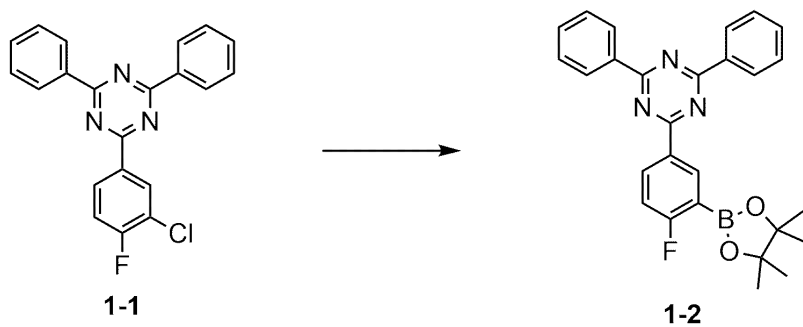
팔라듐(5.8 g, 5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1156 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산 마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 T-4(44.5 g, 수율: 77 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 349.1)을 제조하였다.

[0186] 제조예 2: 중간체 화합물 sub 1의 제조



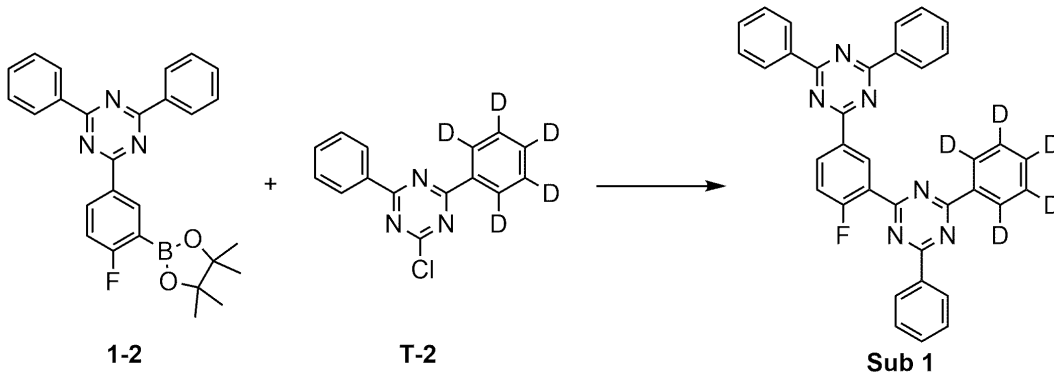
[0187]

[0188] 질소 분위기에서 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(30 g, 112.3 mmol)와 (3-chloro-4-fluorophenyl)boronic acid(19.5 g, 112.3 mmol)를 테트라하이드로퓨란 600 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이후 포타슘카보네이트(46.6 g, 337 mmol)를 물 47 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(3.9 g, 3.4 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 811 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 1-1(26.4 g, 수율: 65 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 362.1)을 제조하였다.



[0190]

[0191] 질소 분위기에서 화합물 1-1(20 g, 55.4 mmol)과 비스(피나콜라토)디보론(28.2 g, 110.8 mmol)을 Diox 400 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이후 포타슘아세테이트(16 g, 166.2 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 팔라듐 디벤질리덴아세톤팔라듐(1 g, 1.7 mmol) 및 트리시클로헥실포스핀(0.9 g, 3.3 mmol)을 투입하였다. 7 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 251 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에탄올재결정을 통해 흰색의 고체 화합물 1-2(22.3 g, 수율: 89 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 454.2)을 제조하였다.



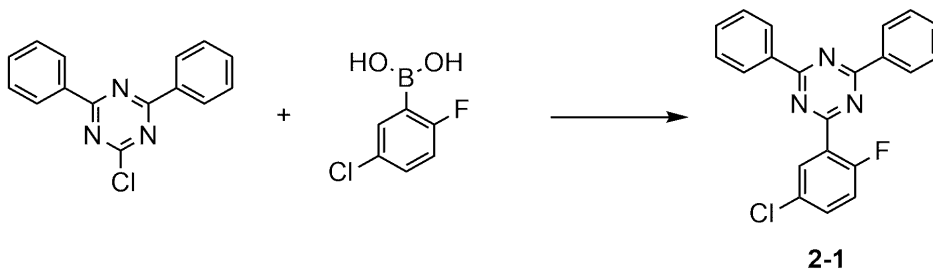
[0193]

[0194]

질소 분위기에서 화합물 1-2(30 g, 66.2 mmol)와 화합물 T-2(18 g, 66.2 mmol)를 테트라하이드로퓨란 600 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(27.4 g, 198.6 mmol)를 물 27 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(2.3 g, 2 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 746 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 sub 1(20.5 g, 수율: 55 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 564.2)을 제조하였다.

[0196]

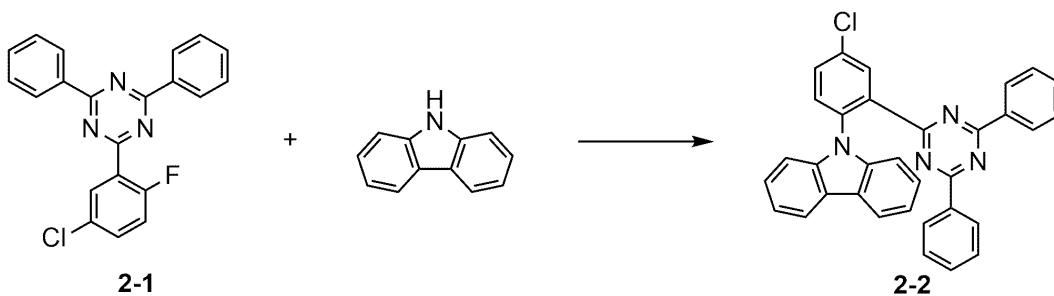
**제조예 3: 중간체 화합물 sub 2의 제조**



[0197]

[0198]

질소 분위기에서 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(30 g, 112.3 mmol)와 (5-chloro-2-fluorophenyl)boronic acid(19.5 g, 112.3 mmol)를 테트라하이드로퓨란 600 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(46.6 g, 337 mmol)를 물 47 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(3.9 g, 3.4 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 811 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 2-1(30.8 g, 수율: 76 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 362.1)을 제조하였다.

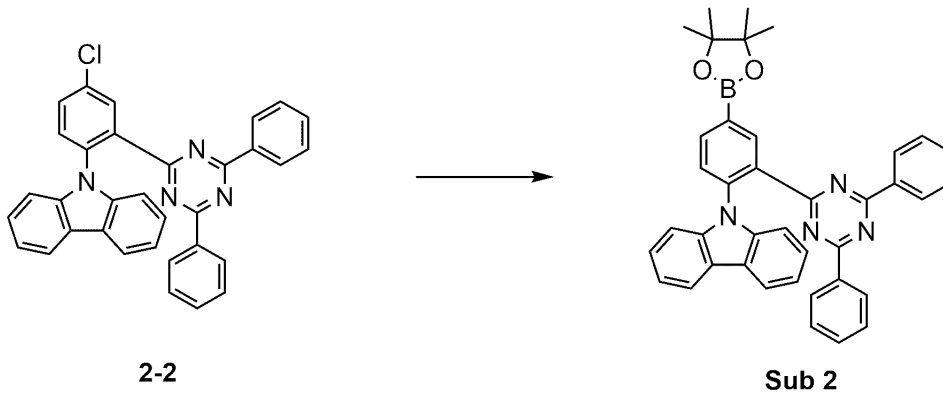


[0200]

[0201]

질소 분위기에서 화합물 2-1(20 g, 55.4 mmol)과 9H-카바졸(9.3 g, 55.4 mmol)를 자일렌 400 ml에 넣고 교반

및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드 (16 g, 166.2 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.8 g, 1.7 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 생성된 고체를 여과하였다. 고체를 클로로포름 844 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 2-2(20.8 g, 수율: 74 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 509.2)을 제조하였다.



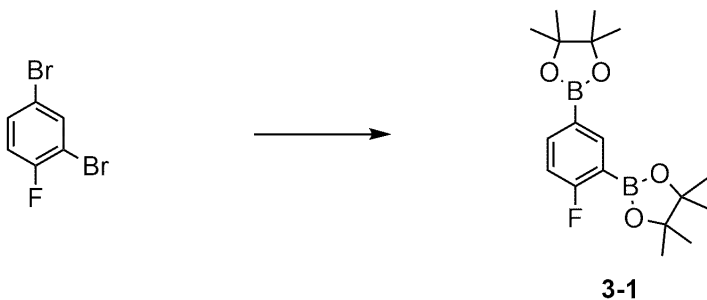
[0203]

[0204]

질소 분위기에서 2-2(20 g, 39.4 mmol)와 비스(피나콜라토)디보론(20 g, 78.7 mmol)를 Diox 400 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘아세테이트(11.3 g, 118.1 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 팔라듐디벤질리덴아세톤팔라듐(0.7 g, 1.2 mmol) 및 트리시클로헥실포스핀 (0.7 g, 2.4 mmol)을 투입하였다. 7 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 178 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에탄올재결정을 통해 흰색의 고체 화합물 sub 2(14.4 g, 수율: 81 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 454.2)을 제조하였다.

[0206]

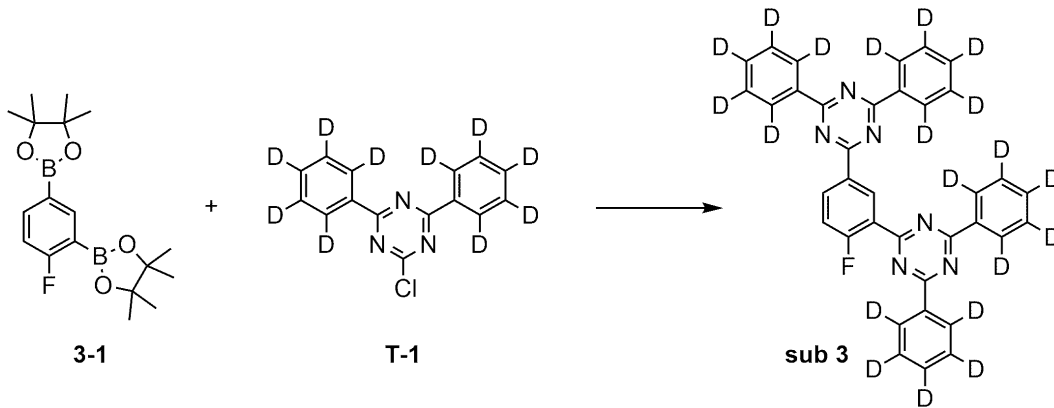
제조예 4: 중간체 화합물 sub 3의 제조



[0207]

[0208]

질소 분위기에서 2,4-dibromo-1-fluorobenzene(50 g, 98.4 mmol)와 비스(피나콜라토)디보론(50 g, 196.8 mmol)를 Diox 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘아세테이트(28.4 g, 295.2 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 팔라듐디벤질리덴아세톤팔라듐(1.7 g, 3 mmol) 및 트리시클로헥실포스핀 (1.7 g, 5.9 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 343 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에탄올재결정을 통해 흰색의 고체 화합물 3-1(30.2 g, 수율: 88 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 349.2)을 제조하였다.



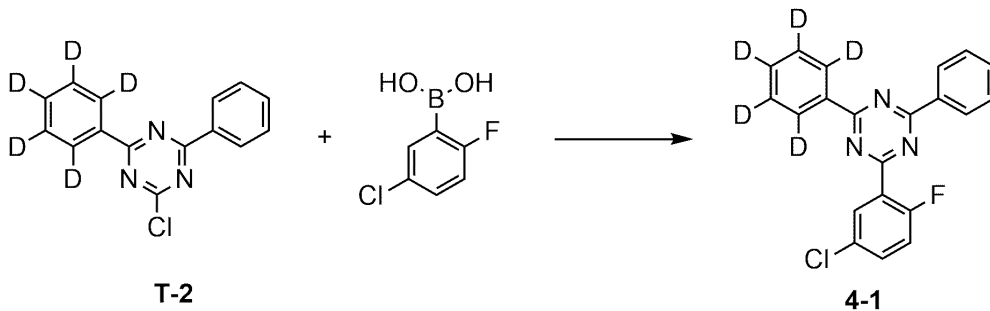
[0210]

[0211]

질소 분위기에서 화합물 3-1(30 g, 86.2 mmol)와 화합물 T-1(23.9 g, 86.2 mmol)를 테트라하이드로퓨란 600 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(35.7 g, 258.5 mmol)를 물 36 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(3 g, 2.6 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 997 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 sub 3(34.4 g, 수율: 69 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 579.3)을 제조하였다.

[0213]

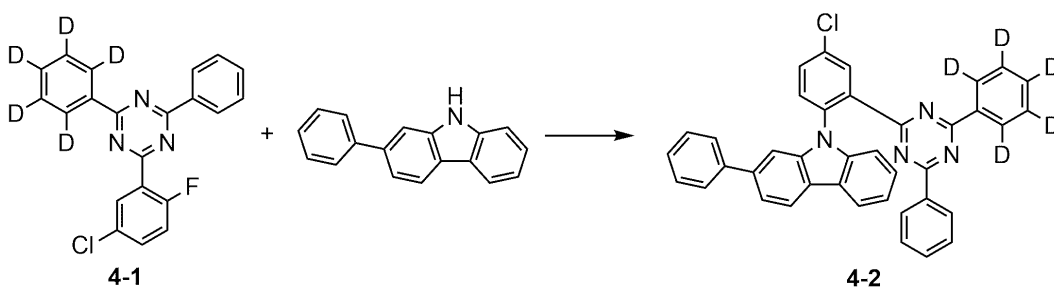
**제조예 5: 중간체 화합물 sub 4의 제조**



[0214]

[0215]

질소 분위기에서 화합물 T-2(50 g, 183.8 mmol)와 (5-chloro-2-fluorophenyl)boronic acid(32 g, 183.8 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(76.2 g, 551.3 mmol)를 물 76 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(6.4 g, 5.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1346 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 4-1(41.7 g, 수율: 62 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 367.1)을 제조하였다.

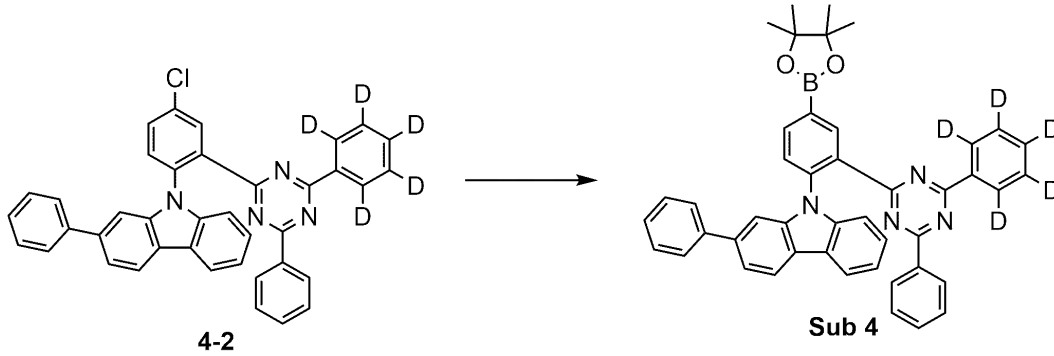


[0217]

[0218]

질소 분위기에서 화합물 4-1(20 g, 54.6 mmol)와 2-phenyl-9H-carbazole(20.0 g, 54.6 mmol)를 자일렌 400 ml

에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(15.8 g, 163.9 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.8 g, 1.6 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 생성된 고체를 여과하였다. 고체를 클로로포름 966 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 4-2(21.9 g, 수율: 68 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 590.2)을 제조하였다.



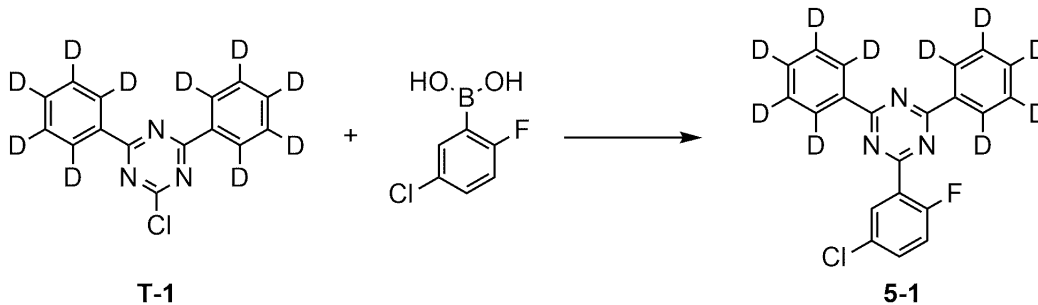
[0220]

[0221]

질소 분위기에서 화합물 4-2(20 g, 33.9 mmol)와 비스(피나콜라토)디보론(17.3 g, 67.9 mmol)을 Diox 400 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘아세테이트(9.8 g, 101.8 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 팔라듐 디벤질리덴아세톤팔라듐(0.6 g, 1 mmol) 및 트리스클로헥실포스핀(0.6 g, 2 mmol)을 투입하였다. 7 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 231 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에탄올재결정을 통해 흰색의 고체 화합물 Sub 4(12.3 g, 수율: 53 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 682.4)을 제조하였다.

[0223]

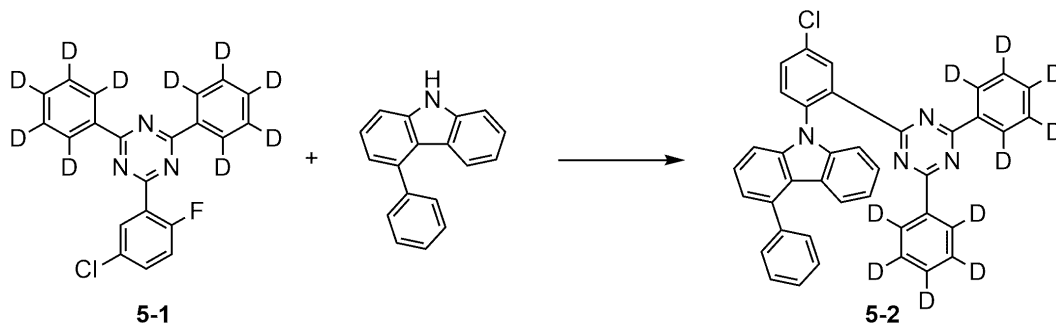
**제조예 6: 중간체 화합물 sub 5의 제조**



[0224]

[0225]

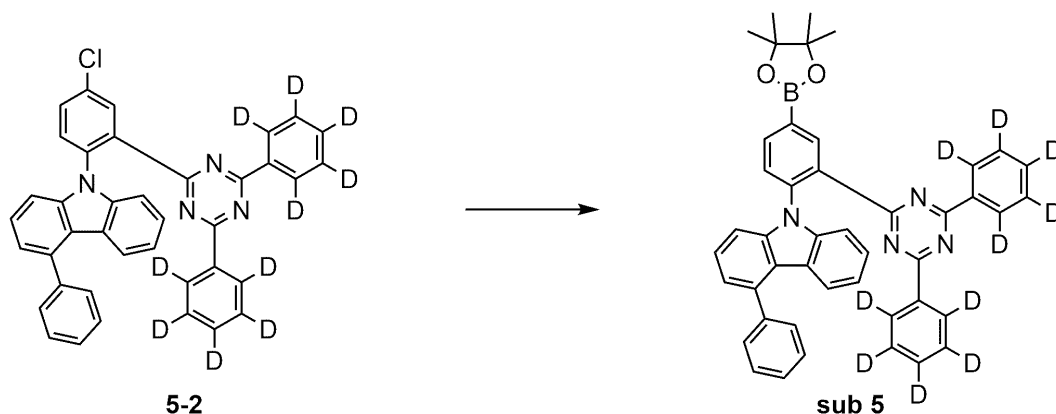
질소 분위기에서 화합물 T-1(50 g, 180.4 mmol)와 (5-chloro-2-fluorophenyl)boronic acid(31.4 g, 180.4 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(74.8 g, 541.3 mmol)를 물 75 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(6.3 g, 5.4 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1339 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 5-1(39.5 g, 수율: 59 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 372.1)을 제조하였다.



[0227]

[0228]

질소 분위기에서 화합물 5-1(30 g, 80.8 mmol)와 4-phenyl-9H-carbazole(30 g, 80.8 mmol)를 자일렌 600 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(23.3 g, 242.5 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(1.2 g, 2.4 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 생성된 고체를 여과하였다. 고체를 클로로포름 1441 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 5-2(31.2 g, 수율: 65 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 595.2)을 제조하였다.

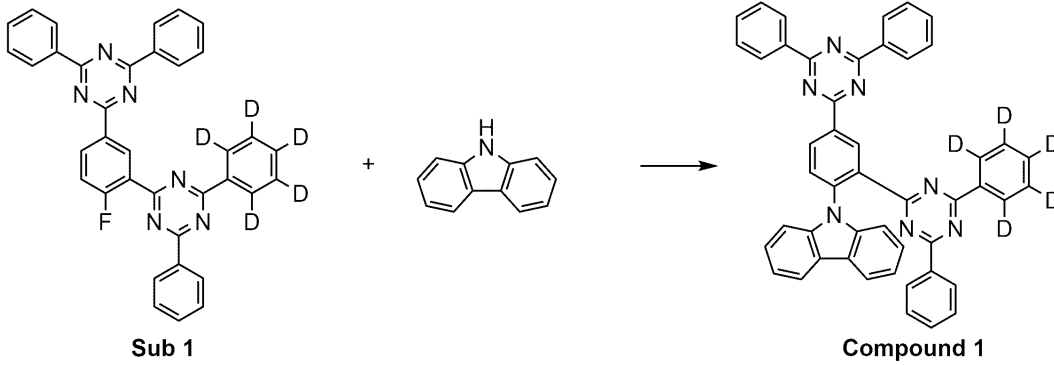


[0230]

[0231]

질소 분위기에서 화합물 5-2(20 g, 33.7 mmol)와 비스(피나콜라토)디보론(17.1 g, 67.3 mmol)를 Diox 400 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘아세테이트(9.7 g, 101 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 팔라듐디벤질리덴아세톤팔라듐(0.6 g, 1 mmol) 및 트리시클로헥실포스핀(0.6 g, 2 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 231 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에탄올재결정을 통해 흰색의 고체 화합물 Sub 5(13.4 g, 수율: 58 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 687.4)을 제조하였다.

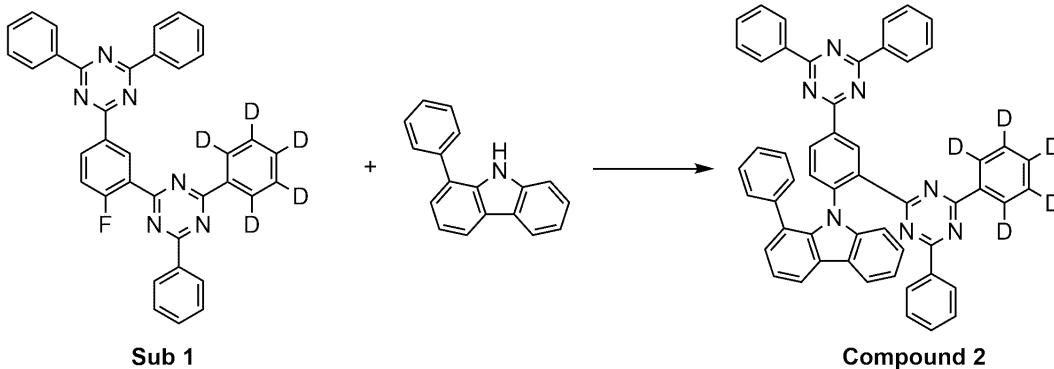
[0233] 제조예 7: 화합물 1의 제조



[0234]

[0235] 질소 분위기에서 화합물 sub 1(10 g, 17.8 mmol)와 9H-카바졸(3 g, 17.8 mmol)을 다이메틸포름아마이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11.3 g, 53.3 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 126 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 1(7.2 g, 수율: 57 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 711.3)을 제조하였다.

[0237] 제조예 8: 화합물 2의 제조

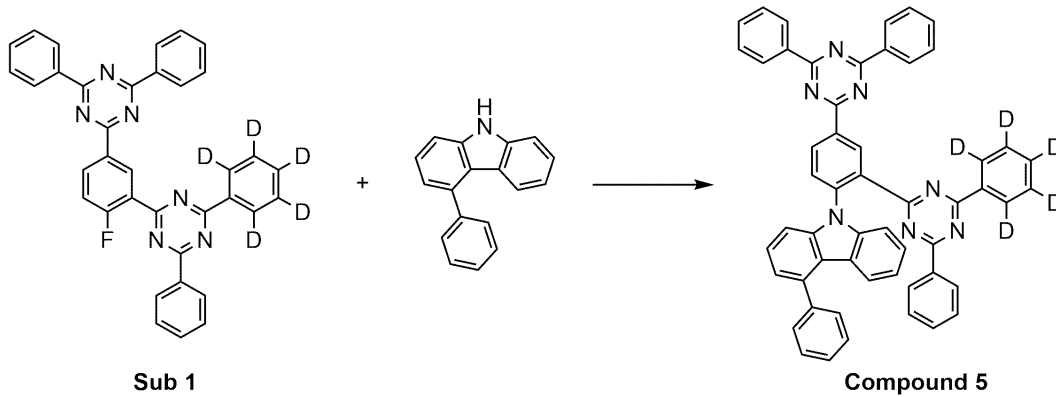


[0238]

[0239] 질소 분위기에서 화합물 sub 1(10 g, 17.8 mmol)과 1-페닐-9H-카바졸(4.3 g, 17.8 mmol)을 다이메틸포름아마이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11.3 g, 53.3 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 7 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 140 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 2(7.7 g, 수율: 55 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 787.3)을 제조하였다.



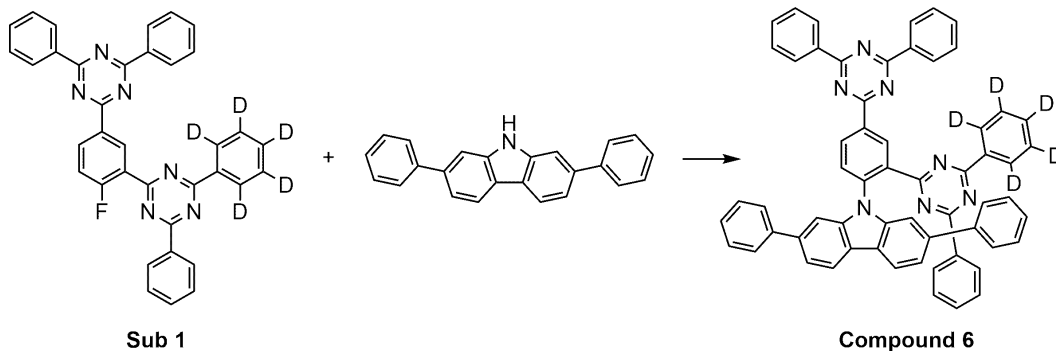
[0249] 제조예 11: 화합물 5의 제조



[0250]

[0251] 질소 분위기에서 화합물 sub 1(10 g, 17.8 mmol)과 4-페닐-9H-카바졸(12.4 g, 17.8 mmol)을 다이메틸포름아이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드 (11.3 g, 53.3 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 160 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 5(11.5 g, 수율: 72 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 901)을 제조하였다.

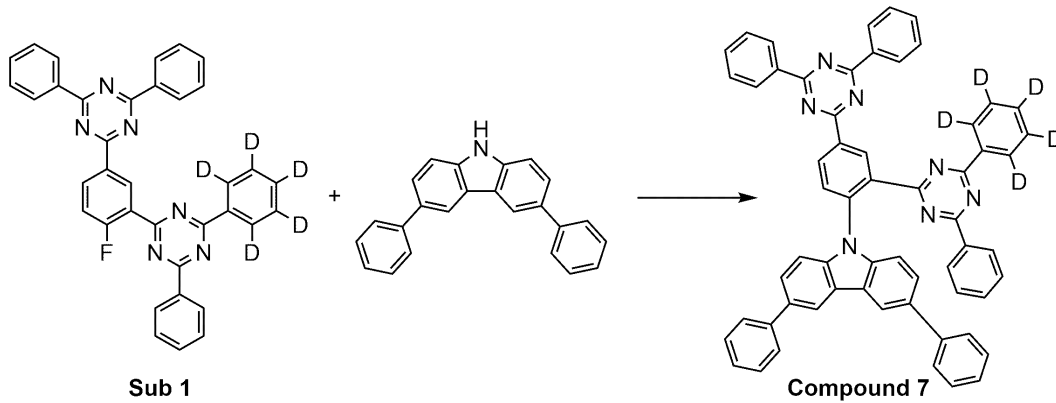
[0253] 제조예 12: 화합물 6의 제조



[0254]

[0255] 질소 분위기에서 화합물 sub 1(10 g, 17.8 mmol)과 2,7-diphenyl-9H-carbazole(5.7 g, 17.8 mmol)을 다이메틸포름아이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11.3 g, 53.3 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 153 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 6(11.6 g, 수율: 76 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 863.4)을 제조하였다.

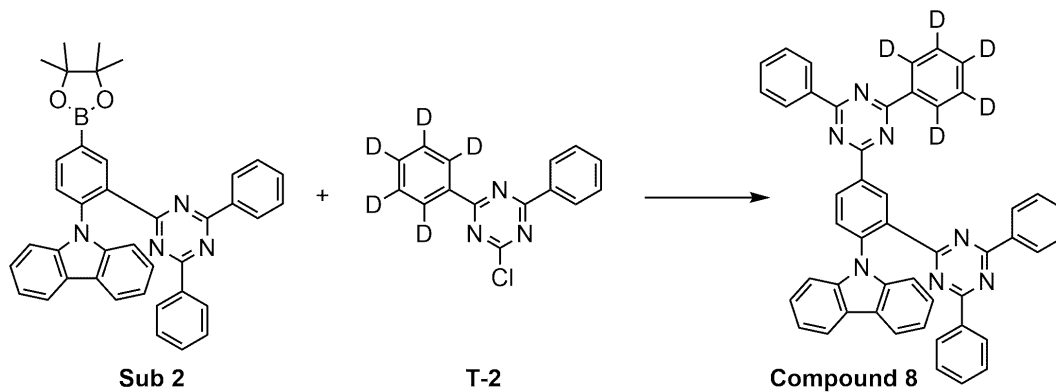
[0257] 제조예 13: 화합물 7의 제조



[0258]

[0259] 질소 분위기에서 화합물 sub 1(10 g, 17.8 mmol)과 3,6-diphenyl-9H-carbazole(5.7 g, 17.8 mmol)을 다이메틸 포름아미드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11.3 g, 53.3 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 153 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 7(10.9 g, 수율: 71 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 863.4)을 제조하였다.

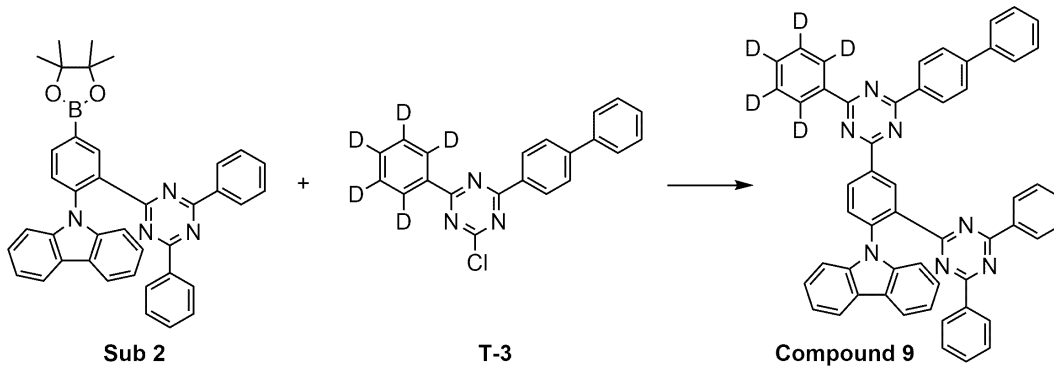
[0261] 제조예 14: 화합물 8의 제조



[0262]

[0263] 질소 분위기에서 화합물 sub 2(50 g, 83.3 mmol)와 화합물 T-2(22.7 g, 83.3 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(34.5 g, 249.9 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(2.9 g, 2.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1183 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 8(39.6 g, 수율: 67 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 711.3)을 제조하였다.

[0265] 제조예 15: 화합물 9의 제조



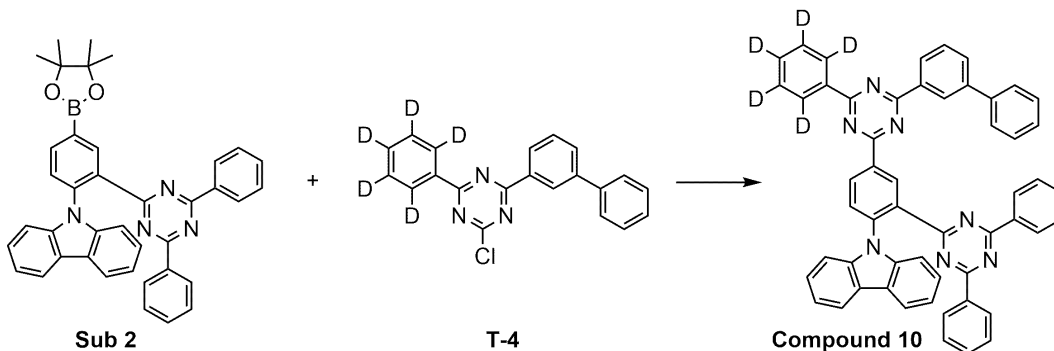
[0266]

[0267]

질소 분위기에서 화합물 sub 2(50 g, 83.3 mmol)와 화합물 T-3(29 g, 83.3 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(34.5 g, 249.9 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(2.9 g, 2.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1310 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 9(43.2 g, 수율: 66 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 787.3)을 제조하였다.

[0269]

제조예 16: 화합물 10의 제조

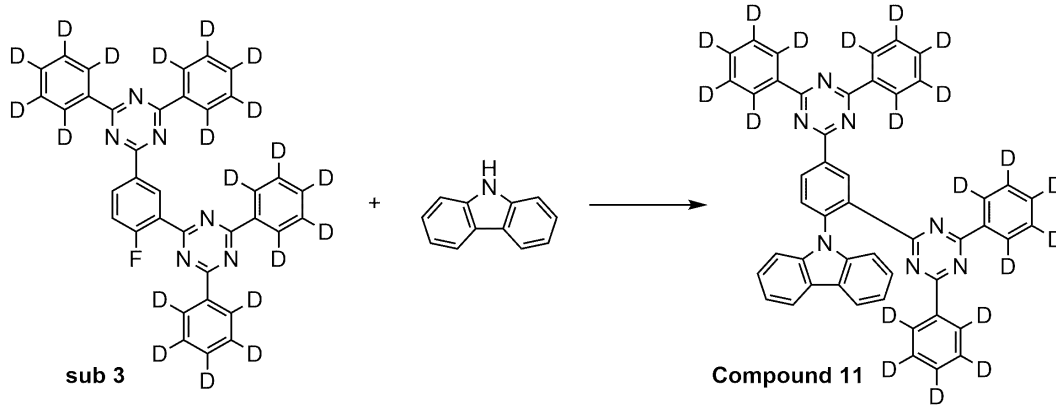


[0270]

[0271]

질소 분위기에서 화합물 sub 2(50 g, 83.3 mmol)와 화합물 T-4(29 g, 83.3 mmol)를 테트라하이드로퓨란 1000 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(34.5 g, 249.9 mmol)를 물 35 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(2.9 g, 2.5 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 1310 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 흰색의 고체 화합물 10(51.7 g, 수율: 79 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 787.3)을 제조하였다.

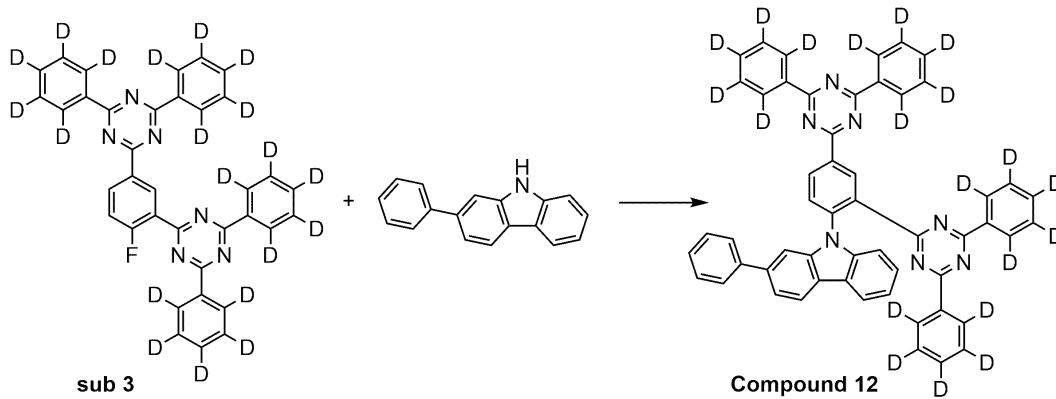
[0273] 제조예 17: 화합물 11의 제조



[0274]

[0275] 질소 분위기에서 화합물 sub 3(10 g, 17.3 mmol)와 9H-카바졸(2.9 g, 17.3 mmol)을 다이메틸포름아마이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11 g, 51.9 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 149 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 11(7.6 g, 수율: 51 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 863.4)을 제조하였다.

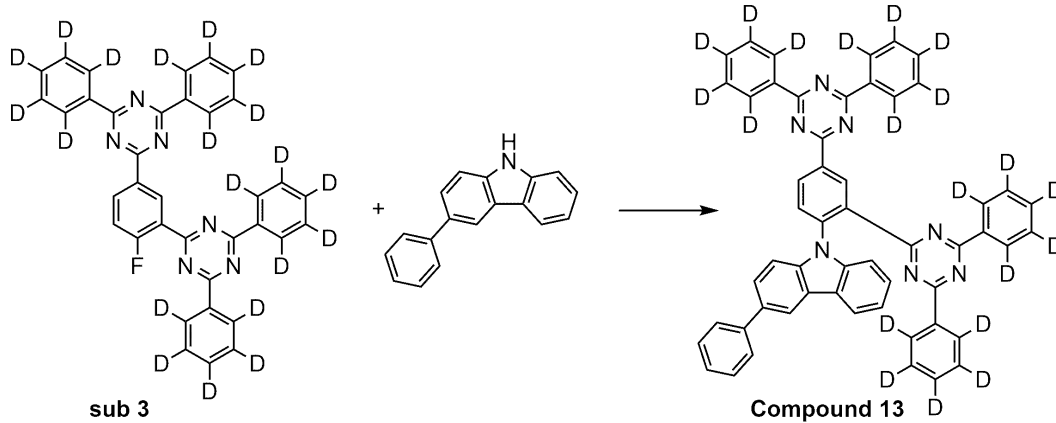
[0277] 제조예 18: 화합물 12의 제조



[0278]

[0279] 질소 분위기에서 화합물 sub 3(10 g, 17.3 mmol)와 2-페닐-9H-카바졸(4.2 g, 17.3 mmol)을 다이메틸포름아마이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11 g, 51.9 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 5 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 139 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 12(7.8 g, 수율: 56 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 802.4)을 제조하였다.

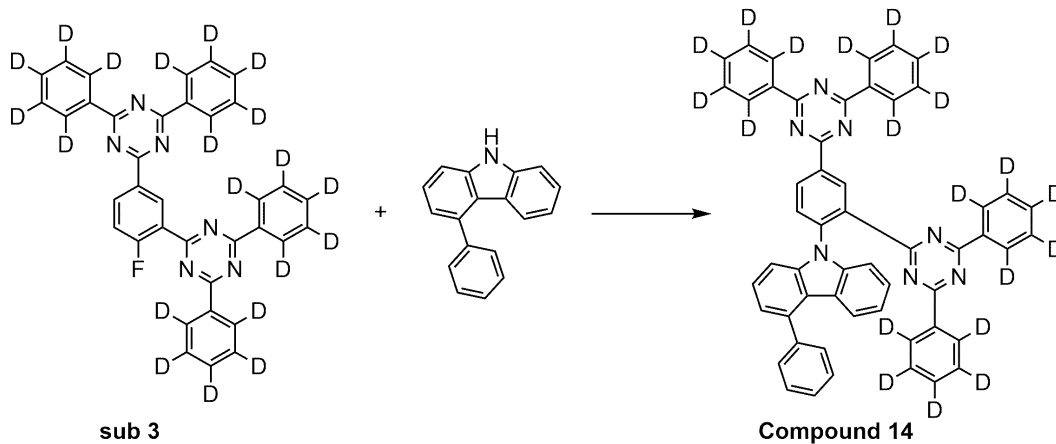
[0281] 제조예 19: 화합물 13의 제조



[0282]

[0283] 질소 분위기에서 화합물 sub 3(10 g, 17.3 mmol)와 3-페닐-9H-카바졸(4.2 g, 17.3 mmol)을 다이메틸포름아마이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11 g, 51.9 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 7 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 139 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 13(10.4 g, 수율: 75 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 802.4)을 제조하였다.

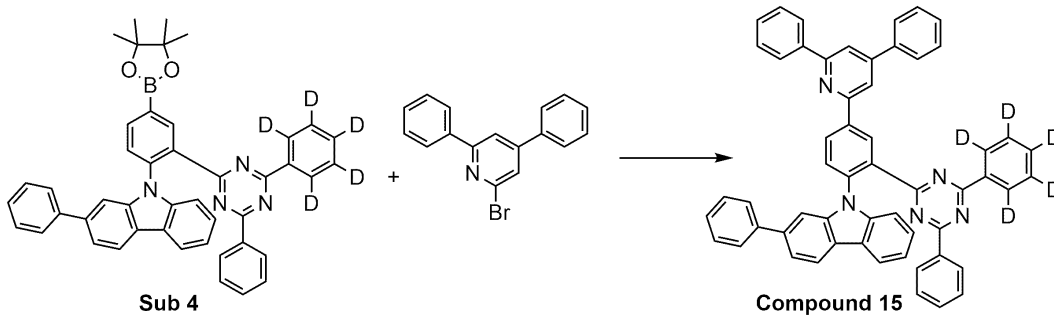
[0285] 제조예 20: 화합물 14의 제조



[0286]

[0287] 질소 분위기에서 sub 3(10 g, 17.3 mmol)와 4-페닐-9H-카바졸(4.2 g, 17.3 mmol)을 다이메틸포름아마이드 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 나트륨 터셔리-부톡사이드(11 g, 51.9 mmol)를 투입하고 충분히 교반한 후 비스(트리 터셔리-부틸포스핀)팔라듐(0.3 g, 0.5 mmol)을 투입하였다. 6 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층을 필터처리하여 염을 제거 한 후 걸러진 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 139 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 컬럼을 통해 정제하여 노랑의 고체 화합물 14(10.3 g, 수율: 74 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 802.4)을 제조하였다.

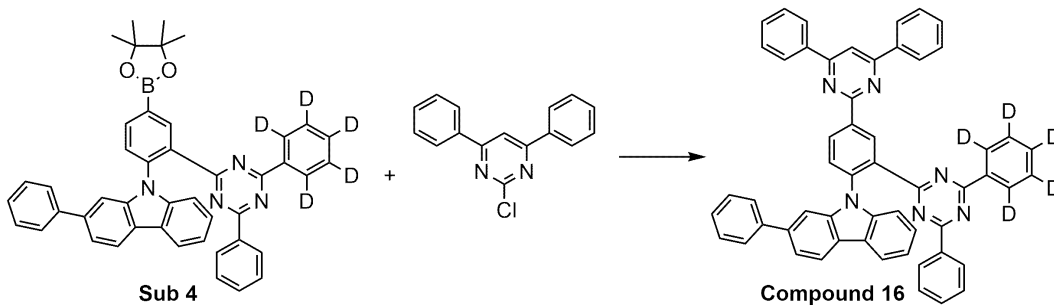
[0289] 제조예 21: 화합물 15의 제조



[0290]

[0291] 질소 분위기에서 화합물 sub 4(10 g, 14.7 mmol)와 2-bromo-4,6-diphenylpyridine(4.5 g, 14.7 mmol)를 테트라하이드로퓨란 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(6.1 g, 44 mmol)를 물 6 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(0.5 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 230 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트재결정을 통해 노랑의 고체 화합물 15(8.9 g, 수율: 77 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 785.3)을 제조하였다.

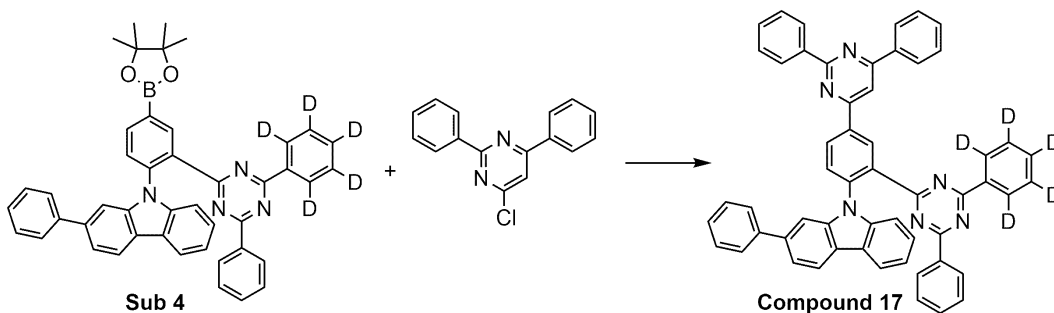
[0293] 제조예 22: 화합물 16의 제조



[0294]

[0295] 질소 분위기에서 화합물 sub 4(10 g, 14.7 mmol)와 2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine(3.9 g, 14.7 mmol)를 테트라하이드로퓨란 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(6.1 g, 44 mmol)를 물 6 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(0.5 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 230 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트재결정을 통해 노랑의 고체 화합물 16(8.5 g, 수율: 74 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 786.3)을 제조하였다.

[0297] 제조예 23: 화합물 17의 제조

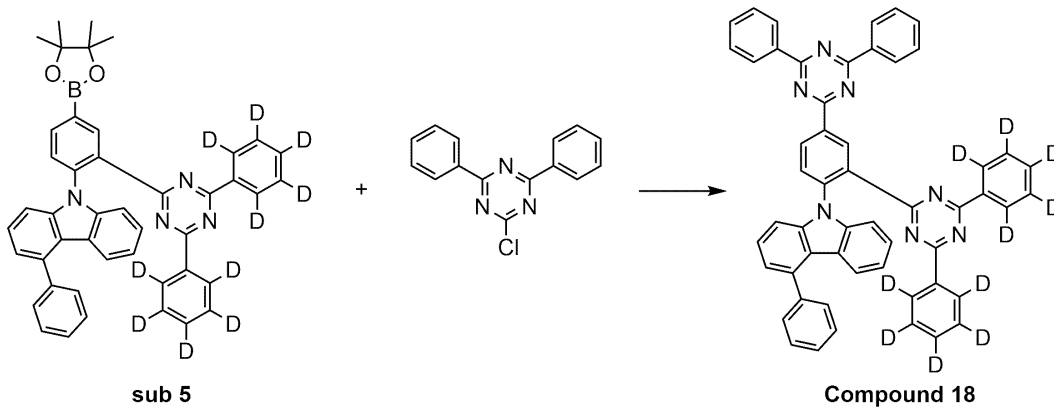


[0298]

[0299] 질소 분위기에서 화합물 sub 4(10 g, 14.7 mmol)와 2-chloro-2,4-diphenylpyrimidine(3.9 g, 14.7 mmol)를 테

테트라하이드로퓨란 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(6.1 g, 44 mmol)를 물 6 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(0.5 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 230 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트재결정을 통해 노랑의 고체 화합물 17(9 g, 수율: 78 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 786.3)을 제조하였다.

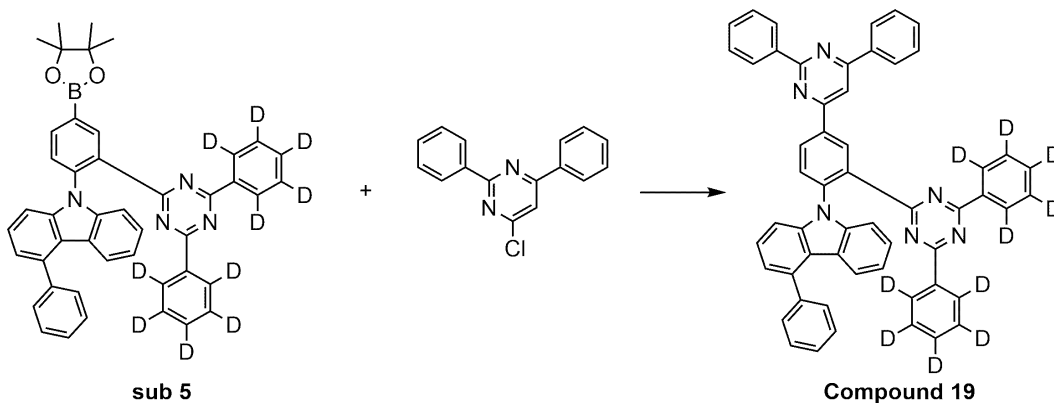
[0301] 제조예 24: 화합물 18의 제조



[0302]

[0303] 질소 분위기에서 sub 5(10 g, 14.6 mmol)와 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine(3.9 g, 14.6 mmol)를 테트라하이드로퓨란 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(6 g, 43.7 mmol)를 물 6 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(0.5 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 3 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 231 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트재결정을 통해 노랑의 고체 화합물 18(8.5 g, 수율: 74 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 792.4)을 제조하였다.

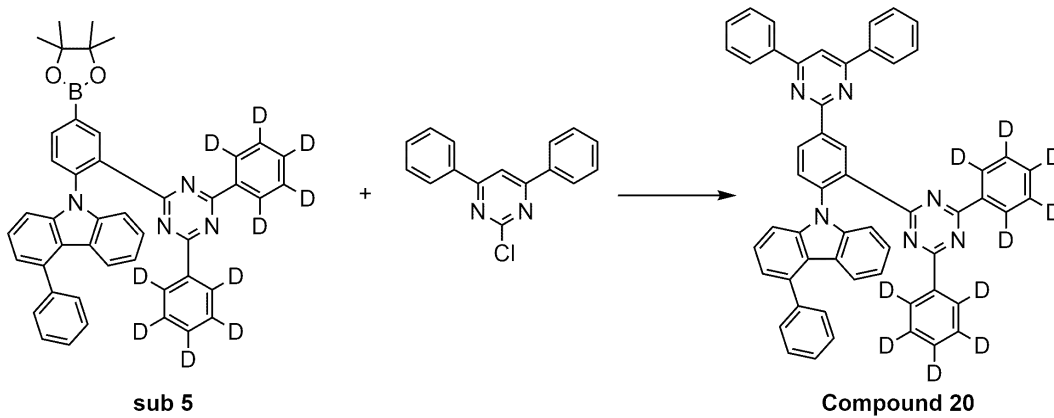
[0305] 제조예 25: 화합물 19의 제조



[0306]

[0307] 질소 분위기에서 sub 5(10 g, 14.6 mmol)와 4-chloro-2,6-diphenylpyrimidine(3.9 g, 14.6 mmol)를 테트라하이드로퓨란 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(6 g, 43.7 mmol)를 물 6 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(0.5 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 2 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 230 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트재결정을 통해 노랑의 고체 화합물 19(8.6 g, 수율: 75 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 791.4)을 제조하였다.

[0309] 제조예 26: 화합물 20의 제조



[0310]

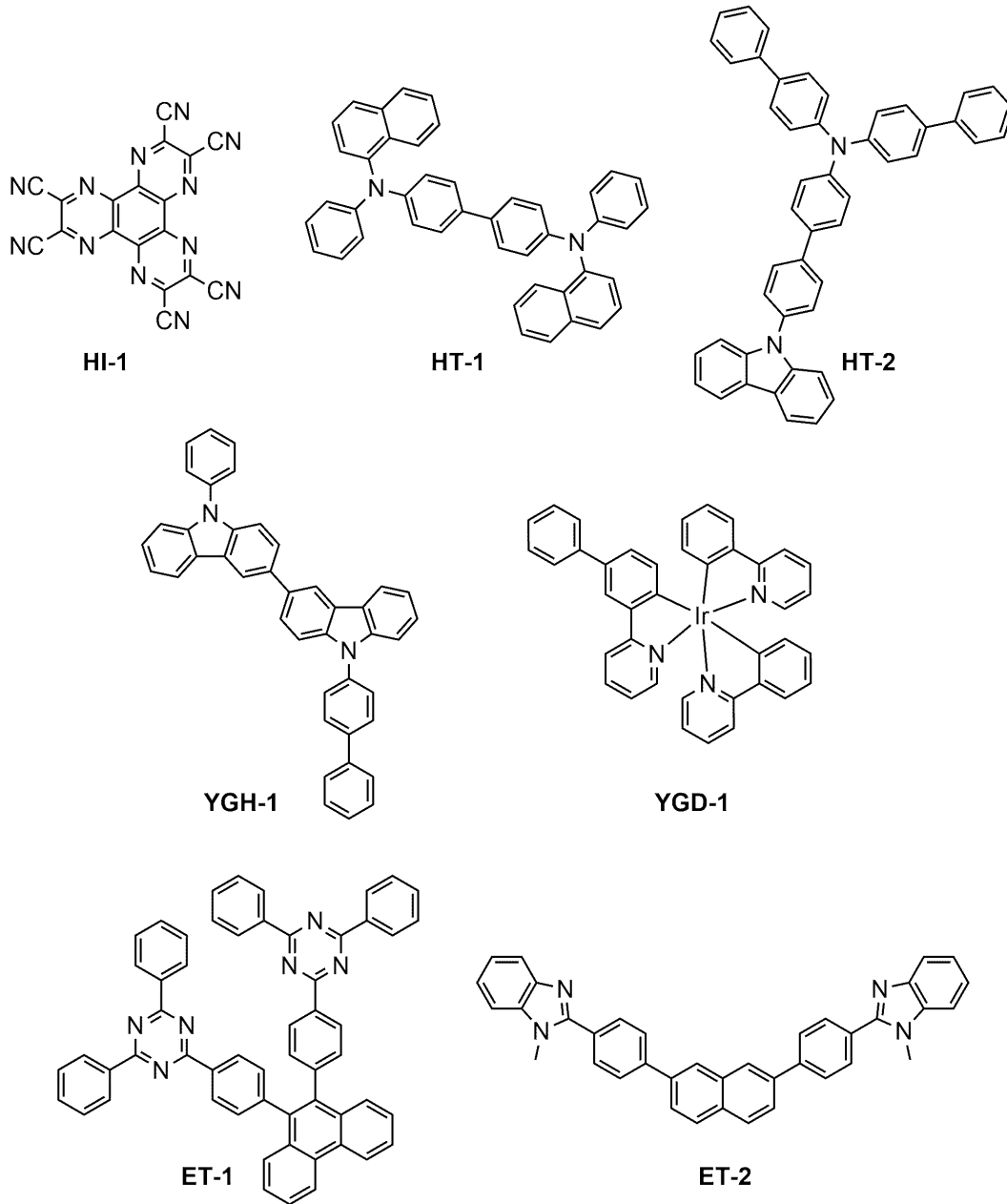
[0311] 질소 분위기에서 화합물 sub 5(10 g, 14.6 mmol)와 2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine(3.9 g, 14.6 mmol)를 테트라하이드로퓨란 200 ml에 넣고 교반 및 환류하였다. 이 후 포타슘카보네이트(6 g, 43.7 mmol)를 물 6 ml에 녹여 투입하고 충분히 교반한 후 테트라키스트리페닐-포스피노팔라듐(0.5 g, 0.4 mmol)을 투입하였다. 1 시간 반응 후 상온으로 식힌 후 유기층과 물층을 분리 후 유기층을 증류하였다. 이를 다시 클로로포름 230 ml에 투입하여 녹이고, 물로 2회 세척 후에 유기층을 분리하여, 무수황산마그네슘을 넣고 교반한 후 여과하여 여액을 감압 증류하였다. 농축한 화합물을 클로로포름과 에틸아세테이트재결정을 통해 노랑의 고체 화합물 20(9.2 g, 수율: 80 %, MS: [M+H]<sup>+</sup> = 791.4)을 제조하였다.

[0313] [실시예]

[0314] 실시예 1

[0315] ITO(indium tin oxide)가 1,300 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이때, 세제로는 피셔사(Fischer Co.) 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀리포어사(Millipore Co.) 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30 분간 세척한 후 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 또한, 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5 분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[0316] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 하기 화합물 HI-1을 50 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공주입층을 형성하였다. 상기 정공주입층 위에 하기 화합물 HT-1을 250 Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공수송층을 형성하고, HT-1 증착막 위에 하기 화합물 HT-2를 50 Å 두께로 진공 증착하여 전자저지층을 형성하였다. 상기 HT-2 증착막 위에 앞서 제조예 7에서 제조한 화합물 1, 하기 화합물 YGH-1 및 인광도펀트 YGD-1을 44:44:12의 중량비로 공증착하여 400 Å 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층 위에 하기 화합물 ET-1을 250 Å의 두께로 진공 증착하여 전자수송층을 형성하고, 상기 전자수송층 위에 하기 화합물 ET-2 및 Li를 98:2의 중량비로 진공 증착하여 100 Å 두께의 전자주입층을 형성하였다. 상기 전자주입층 위에 1000 Å 두께로 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.



[0317]

[0318]

상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 ~ 0.7 Å/sec를 유지하였고, 알루미늄은 2 Å/sec의 증착 속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는  $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-8}$  torr를 유지하였다.

[0320]

**실시예 2 내지 실시예 20**

[0321]

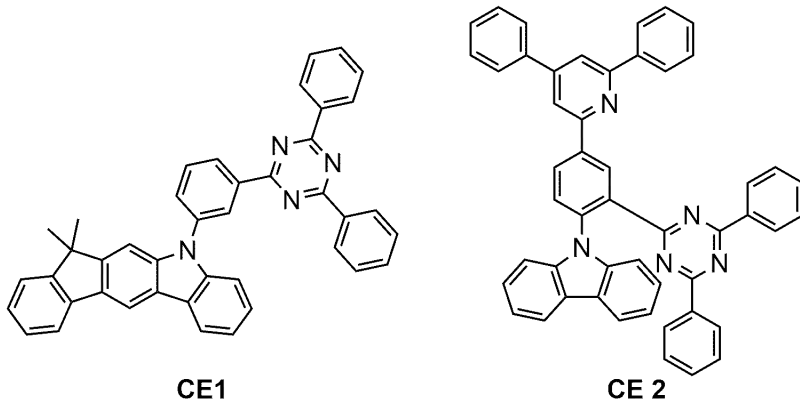
상기 실시예 1에서 제조예 7의 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0323]

**비교예 1 및 비교예 2**

[0324]

상기 실시예 1에서 제조예 7의 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 발광 소자를 제조하였다. 하기 표 1의 화합물 CE1 및 CE2는 아래와 같다.



[0325]

[0327] **[실험예]**

[0328] 상기 실시예 및 비교예에서 유기 발광 소자를 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 전압과 효율을 측정하였고, 50 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 수명을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이때, LT<sub>95</sub>는 초기 휘도 대비 95%가 되는 시간을 의미한다.

**표 1**

[0330]

	화합물	전압(V) (@10 mA/cm <sup>2</sup> )	효율(Cd/A) (@10 mA/cm <sup>2</sup> )	색좌표 (x,y)	수명(hr) (LT <sub>95</sub> @50 mA/cm <sup>2</sup> )
실시예 1	화합물 1	4.4	85	0.44, 0.51	165
실시예 2	화합물 2	4.4	87	0.46, 0.53	183
실시예 3	화합물 3	4.4	88	0.46, 0.54	189
실시예 4	화합물 4	4.4	89	0.46, 0.54	199
실시예 5	화합물 5	4.4	86	0.46, 0.53	225
실시예 6	화합물 6	4.3	85	0.46, 0.53	189
실시예 7	화합물 7	4.4	89	0.46, 0.54	219
실시예 8	화합물 8	4.5	85	0.46, 0.54	160
실시예 9	화합물 9	4.4	86	0.44, 0.51	173
실시예 10	화합물 10	4.4	87	0.44, 0.51	180
실시예 11	화합물 11	4.4	85	0.46, 0.53	181
실시예 12	화합물 12	4.4	88	0.46, 0.54	220
실시예 13	화합물 13	4.4	89	0.46, 0.54	235
실시예 14	화합물 14	4.4	86	0.46, 0.53	261
실시예 15	화합물 15	4.4	82	0.46, 0.53	129
실시예 16	화합물 16	4.4	84	0.46, 0.54	145
실시예 17	화합물 17	4.3	88	0.46, 0.54	100
실시예 18	화합물 18	4.5	87	0.46, 0.54	250
실시예 19	화합물 19	4.5	84	0.46, 0.54	160
실시예 20	화합물 20	4.5	88	0.46, 0.54	115
비교예 1	CE1	4.6	74	0.46, 0.54	45
비교예 2	CE2	4.4	82	0.46, 0.55	92

[0332]

상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 화합물을 발광층 물질로 사용할 경우, 비교예에 비하여 효율 및 수명이 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 해당 유도체들에 중수소가 추가적으로 치환되면서 분자 내 전자 수송영역 오비탈의 안정성이 증가되었기 때문으로 보인다.

[0333] 한편, 실시예 1 내지 4와 실시예 5, 또는 실시예 11 내지 13과 실시예 14를 비교하면, 카바졸 모체의 4번 위치에 치환기를 갖는 화합물을 호스트로 포함하는 유기 발광 소자의 경우 수명 특성이 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 카바졸의 4번 위치가 치환되면 오비탈 안정성의 증가가 두드러지게 되어 수명 특성이 증가함을 유추할 수 있다.

**부호의 설명**

- [0335] 1: 기관 2: 양극  
 3: 발광층 4: 음극  
 5: 정공주입층 6: 정공수송층  
 7: 전자저지층 8: 전자수송층  
 9: 전자주입층

**도면**

**도면1**

4
3
2
1

**도면2**

4
9
8
3
7
6
5
2
1