(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 7 월 2 일 (02.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/099450 A1

(51) 국제특허분류:
C07D 471/04 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/012813

(22) 국제출원일: 2014 년 12 월 24 일 (24.12.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0166182 2013 년 12 월 27 일 (27.12.2013) KR

(71) 출원인: **주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)** [KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).

(72) 발명자: **심재의 (SIM, Jae-Yi)**; 133-786 서울시 성동구 독서당로 431, 102 동 205 호 (응봉동, 대림 2 차아파트), Seoul (KR). **손효석 (SON, Hyo-Suk)**; 463-860 경기도 성남시 분당구 구미로 16, 407 호 (구미동,성우스타우스), Gyeonggi-do (KR). **이재훈 (LEE, Jae-hoon)**; 463-863 경기도 성남시 분당구 정자일로 248, 603 동 1406 호 (정자동, 파크뷰), Gyeonggi-do (KR). **박호철 (PARK, Hocheol)**; 442-710 경기도 수원시 팔달구 화양로 50 번길 30, 108 동 1104 호 (화서동,화서블루밍푸른숲아파트), Gyeonggi-do (KR). **이창준 (LEE, Chang Jun)**; 425-722 경기도 안산시 단원구 당곡 1 로 10, 535 동 404 호 (고잔동, 주공 5 단지아파트), Gyeonggi-do (KR). **신진용 (SHIN, Jinyong)**; 448-515 경기도 용인시 수지구 심곡로 16, 505 동 1007 호 (상현동, 서원마을금호베스트빌 5 단지아파트), Gyeonggi-do (KR). **백영미 (BEAK, Youngmi)**; 448-737 경기도 용인시 수지구 성복 2 로 76 번길 31, 105 동 1104 호 (성복동, 대우푸르지오아파트), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 한빛 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM)**; 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

WO 2015/099450 A1

(54) **Title**: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) **Abstract**: The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescent element comprising the same. The compound according to the present invention can improve an organic electroluminescent element in terms of luminous efficiency, driving voltage, lifespan, and the like by being used in an organic layer, preferably, a light emitting layer of the organic electroluminescent element.

(57) **요약서**: 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층, 바람직하게는 발광층에 사용됨에 따라 유기 전계 발광 소자의 발광효율, 구동 전압, 수명 등을 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

기술분야

[1] 본 발명은 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용될 수 있는 신규 유기 화합물 및 이를 포함하여 소자의 발광효율, 구동전압, 수명 등이 향상되는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[2] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 하여, 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구가 이어져 왔다. 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 EL 소자가 제시되었다. 이후, 고효율, 고수명의 유기 EL 소자를 만들기 위하여, 소자 내 각각의 특징적인 유기물 층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.

[3] 유기 전계 발광 소자에서는 두 전극 사이에 전압을 걸어 주면 양극에서는 정공이 유기물층으로 주입되고, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이때, 유기물층으로 사용되는 물질은 그 기능에 따라, 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.

[4] 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 물질과, 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 물질로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 물질로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.

[5] 도판트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도판트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도판트로 나눌 수 있다. 이때, 인광 재료는 이론적으로 형광 재료에 비해 최대 4배의 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에, 인광 도판트 뿐만 아니라 인광 호스트 재료들에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

[6] 현재까지 정공 주입층, 정공 수송층. 정공 차단층, 전자 수송층으로는 NPB, BCP, Alq_3 등이 널리 알려져 있으며, 발광 재료로는 안트라센 유도체들이 형광 도판트/호스트 재료로서 보고되고 있다. 특히, 발광 재료 중 효율 향상 측면에서 큰 장점을 가지고 있는 인광 재료들은 청색(blue), 녹색(green), 적색(red) 도판트 재료로서 Firpic, $Ir(ppy)_3$, $(acac)Ir(btp)_2$ 등의 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 사용되고 있다. 현재까지는 4,4-dicarbazolybiphenyl(CBP)가 인광 호스트 재료로서 우수한 특성을 나타내고 있다.

[7] 그러나 기존의 재료들은 유리전이온도가 낮아 열적 안정성이 떨어지기 때문에, OLED 소자에서의 수명 측면에서 만족할 만한 수준이 되지 못하고, 발광 특성 측면에서도 개선이 필요한 실정이다. 따라서, 보다 성능이 뛰어난 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 높은 유리 전이온도를 가지고, 열적 안정성이 우수하면서, 정공과 전자와의 결합력을 향상시켜 발광 특성을 개선할 수 있는 신규 유기 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

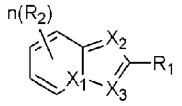
[9] 또, 본 발명은 상기 신규 유기 화합물을 포함하여 구동전압, 발광효율 등이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[12] 화학식 1



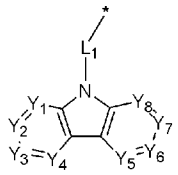
[13] 상기 화학식 1에서,

[14] X_1 내지 X_3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 CR_3 또는 N으로서, X_1 내지 X_3 중 적어도 하나 이상은 N이며, 이때 CR_3가 복수인 경우, 복수의 R_3는 서로 동일하거나 또는 상이하고;

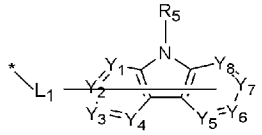
[15] R_1 내지 R_3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있고;

[16] 이때 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지며;

[17] 화학식 2



[18] 화학식 3



[19] 상기 화학식 2 또는 3에서,

[20] Y_1 내지 Y_8은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 CR_4 또는 N이고, 이때 CR_4가 복수인 경우, 복수의 R_4는 서로 동일하거나 또는 상이하고;

[21] R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~C_{40}의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있고,

[22] L_1은 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기에서 선택되고;

[23] n은 0 내지 4의 정수이며;

[24] 상기 R_1 내지 R_5에서, C_1~C_{40}의 알킬기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_6~C_{60}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시기, C_1 ~C_{40}의 알킬실릴기, C_6~C_{60}의 아릴실릴기, C_1~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{60}의 아릴보론기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{60}의 아릴아민기는 각각 독립적으로, 중수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{40}의 알킬기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_6~C_{60}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시기, C_3~C_{40}의 알킬실릴기, C_6~C_{60}의 아릴실릴기, C_2~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{60}의 아릴보론기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다. 여기서, 상기 R_1 내지 R_5에 복수 개의 치환기가 도입되는 경우, 이들 각각의 치환기는

서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[25] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것이 특징인 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[26] 여기서, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 정공 주입층, 정공 수송층, 전자수송층, 전자주입층 및 발광층으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있으며, 발광층인 것이 바람직하다. 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색, 녹색 또는 적색의 인광 호스트 재료일 수 있다.

[27]

발명의 효과

[28] 본 발명에 따른 화학식 1 로 표시되는 화합물은 열적 안정성 및 인광 특성이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 유기물층의 재료로 사용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 인광 호스트 재료로 사용할 경우, 종래 호스트 재료에 비해 우수한 발광 성능, 낮은 구동전압, 높은 효율 및 장수명을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있고, 나아가 성능, 수명이 크게 향상된 풀 칼라 디스플레이 패널도 제조할 수 있다.

[29]

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[31] <신규 화합물>

[32] 본 발명에 따른 신규 유기발광 화합물은 트리아졸로피리딘(triazolopyridine) 코어에 다양한 치환체, 특히 N-함유 헤테로환, 방향족 고리 등이 연결된 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는다.

[33] 상기 화합물에서, 트리아졸로피리딘(triazolopyridine) 코어는 삼중항 에너지가 높고 안정한 구조로서, 전자 끄는(electron withdrawing) 특성을 가지는 코어이다. 이러한 코어에, 삼중항 에너지가 높고 발광 특성이 우수한 카바졸(carbazole)류의 치환체를 도입함으로써 우수한 효율을 가진 블루 인광 호스트 재료에 사용될 수 있다.

[34] 본 발명에서 개발된 트리아졸로피리딘계 유도체들의 대부분은 전자 끄는(electron withdrawing) 특성을 가진 코어와 전자 공여성(electron donating)이 큰 카바졸류 치환체로 인해 분자 전체적으로 바이폴라(bipolar) 특성을 가지게 된다. 이러한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 양극성(bipolar) 화합물은 정공과 전자의 결합력을 높일 수 있기 때문에 인광 발광층에서 호스트로서 유리할 뿐만 아니라, 정공 수송층, 정공 주입층, 전자수송층 등으로도 응용될 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1의 화합물은 유기 EL 소자의 인광 특성을 개선함과 동시에, 캐리어

수송 능력 또는 발광효율도 개선할 수 있다.

[35] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 코어(core) 자체의 용해도(solubility)가 향상되므로, 증착용 재료 뿐만 아니라 용해성(soluble) 재료로도 활용 가능하다. 따라서 진공 증착법을 통해 유기 전계 발광 소자의 유기물층을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 용액 공정에 의해서도 디바이스 제작이 가능하다.

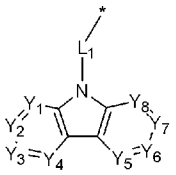
[36] 결과적으로, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 유기 전계 발광 소자의 정공 주입/수송층 재료 또는 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트 재료, 전자 주입/수송층 재료로 사용할 경우, 종래의 유기물층 재료(예를 들어, CBP) 비해 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 이러한 유기 전계 발광 소자 수명 향상은 풀 칼라 유기 발광 패널의 성능을 극대화시킬 수 있다.

[37] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물에서, X_1 내지 X_3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 CR_3 또는 N으로서, X_1 내지 X_3 중 적어도 하나 이상은 N이다. 이때 CR_3가 복수인 경우, 복수의 R_3는 서로 동일하거나 또는 상이하다. 이때 EWG (전자끄는 그룹) 기능을 고려하여, 상기 X_1 내지 X_3는 모두 N인 경우가 바람직하다.

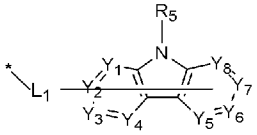
[38] 또한 상기 R_1 내지 R_3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있다.

[39] 본 발명에서, 전술한 R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3의 구조를 갖는다. 이때, 하기 화학식 2 또는 3의 구조를 갖지 않는 R_1 내지 R_3는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기인 것이 바람직하며, 특히 R_2가 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기인 것이 보다 바람직하다. 일례로, R_1은 카바졸 또는 피리도인돌이며, R_2 또는 R_3는 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

[40] [화학식 2]

[41] 

[42] [화학식 3]

[43] 

[44] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서,

[45] Y_1 내지 Y_8은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 CR_4 또는 N이고, 이때 CR_4가 복수인 경우, 복수의 R_4는 서로 동일하거나 또는 상이하다.

[46] 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조가 화학식 1에 결합되는 경우, 상기 R_4 및 R_5 중 적어도 하나는 L_1을 통해 화학식 1과 결합된다. 이때 화학식 2 또는 3에서, 상기 * 표시부는 화학식 1과 연결되는 부위를 의미한다.

[47] 본 발명에서, 화학식 1과 비(非)결합하는 R_4 및/또는 R_5는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~C_{40}의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 또는 이들은 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있다.

[48] 또한 상기 L은 당 업계에 알려진 2가(divalent) 그룹의 연결기(linker)로서, 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴렌기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[49] 여기서, 상기 C_6~C_{60}의 아릴렌기와 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기의 예를 들면, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라세닐렌기, 인데닐렌기, 피란트레닐렌기, 카르바졸릴렌기, 티오페닐렌기, 인돌일렌기, 푸리닐렌기, 퀴놀리닐렌기, 피롤일렌기, 이미다졸릴렌기, 옥사졸릴렌기, 티아졸릴렌기, 트리아졸릴렌기, 피리디닐렌기, 피리미디닐렌기 등이 있다. 본 발명에서, 상기 L은 단일결합, 페닐렌기, 또는 비페닐렌기에서 선택되는 것이 바람직하다.

[50] 상기 L에서, C_6~C_{60}의 아릴렌기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기는 각각

독립적으로 중수소, 할로겐, 시아노기, C_1~C_{40}의 알킬기, C_2~C_{40}의 알케닐기, C_2~C_{40}의 알키닐기, C_6~C_{40}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기, C_6~C_{40}의 아릴옥시기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{40}의 아릴아민기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_1~C_{40}의 알킬실릴기, C_1~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{40}의 아릴보론기, C_6~C_{40}의 아릴포스핀기, C_6~C_{40}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{40}의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[51] n은 0 내지 4의 정수이다.

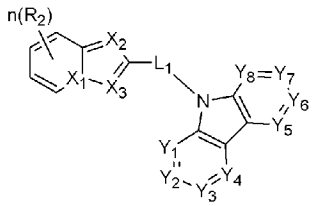
[52] 전술한 R_1 내지 R_5에서, C_1~C_{40}의 알킬기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_6~C_{60}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시기, C_1 ~C_{40}의 알킬실릴기, C_6~C_{60}의 아릴실릴기, C_1~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{60}의 아릴보론기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{60}의 아릴아민기는 각각 독립적으로, 중수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{40}의 알킬기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_6~C_{60}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시기, C_3~C_{40}의 알킬실릴기, C_6~C_{60}의 아릴실릴기, C_2~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{60}의 아릴보론기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다.

[53] 여기서, 상기 R_1 내지 R_5에 복수 개의 치환기가 도입되는 경우, 이들 각각의 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

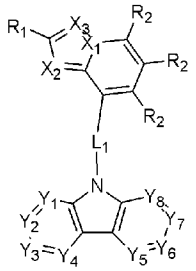
[54]

[55] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 어느 하나로 보다 구체화될 수 있다.

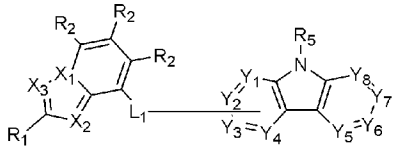
[56] 화학식 4



[57] 화학식 5



[58] 화학식 6



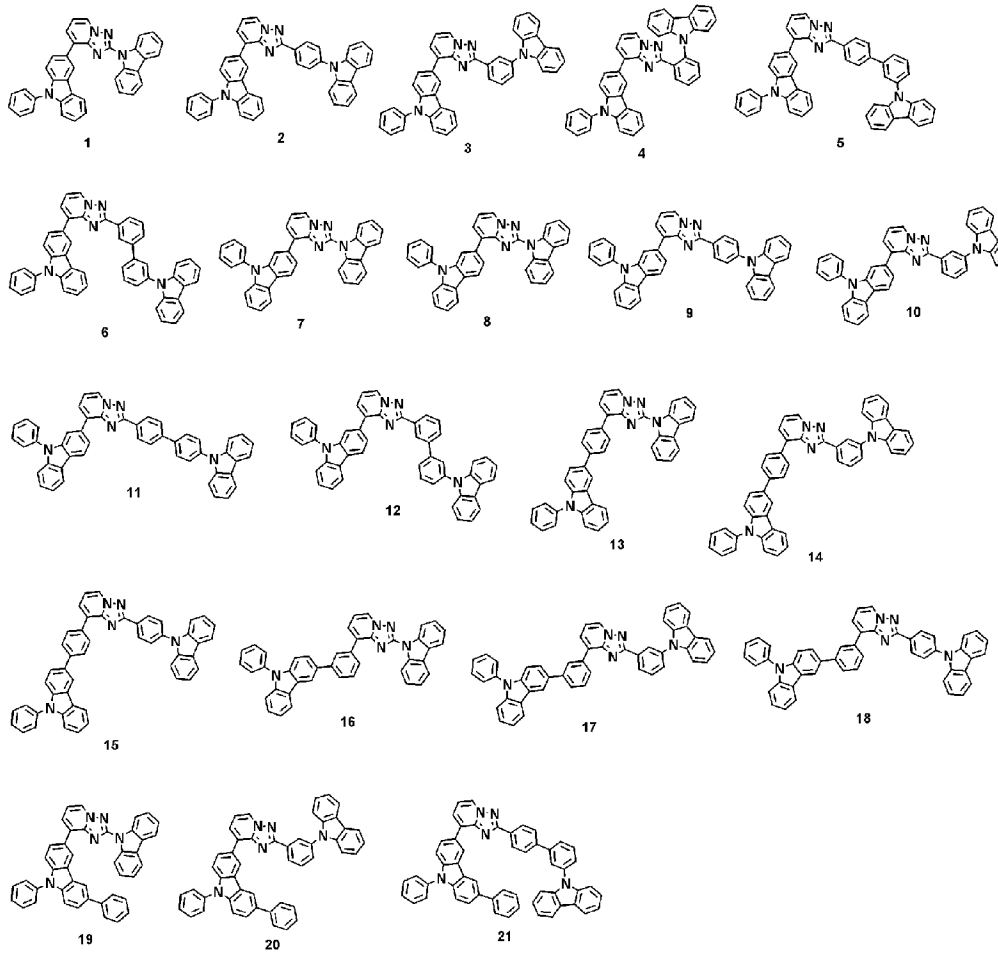
[59] 상기 화학식 4 내지 화학식 6에서,

[60] X_1 내지 X_3, Y_1 내지 Y_8, R_1 내지 R_5 및 L_1은 화학식 1 내지 화학식 3에서 정의된 바와 동일하다.

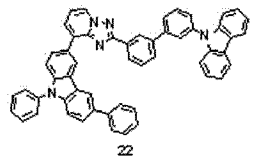
[61] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, X_1 내지 X_3는 모두 N이며, L_1이 페닐렌(phenyl linker)기인 경우 R_1은 카바졸(carbazole) 또는 피리도인돌(pyridoindole)기이며, R_2는 방향족 화합물들이 C-C 결합으로 형성되는 구조들, 일례로 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 헤테로아릴기일 수 있다.

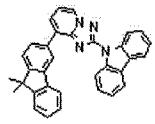
[62] 이상에서 설명한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화학식들로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 의해 한정되는 것은 아니다.

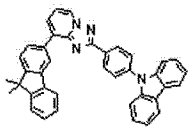
[63]

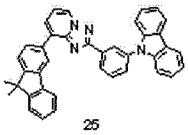


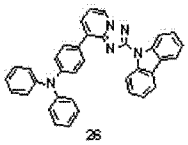
[64]

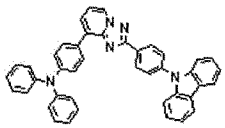

22

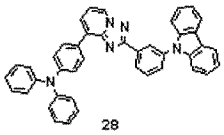

23

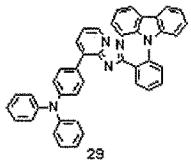

24

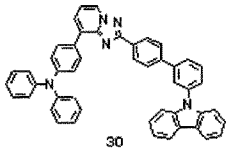

25

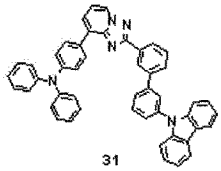

26

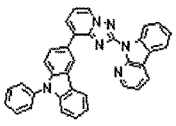

27

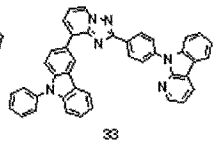

28

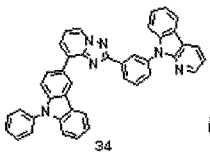

29

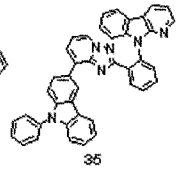

30

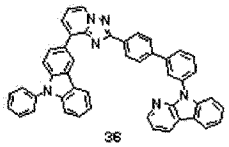

31

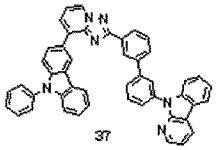

32

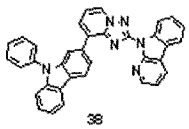

33

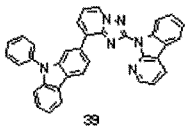

34

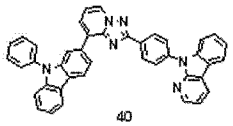

35

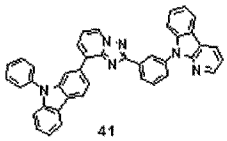

36

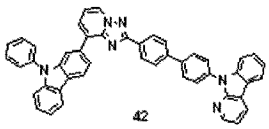

37

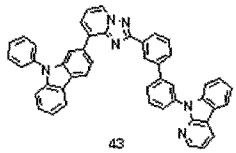

38


39

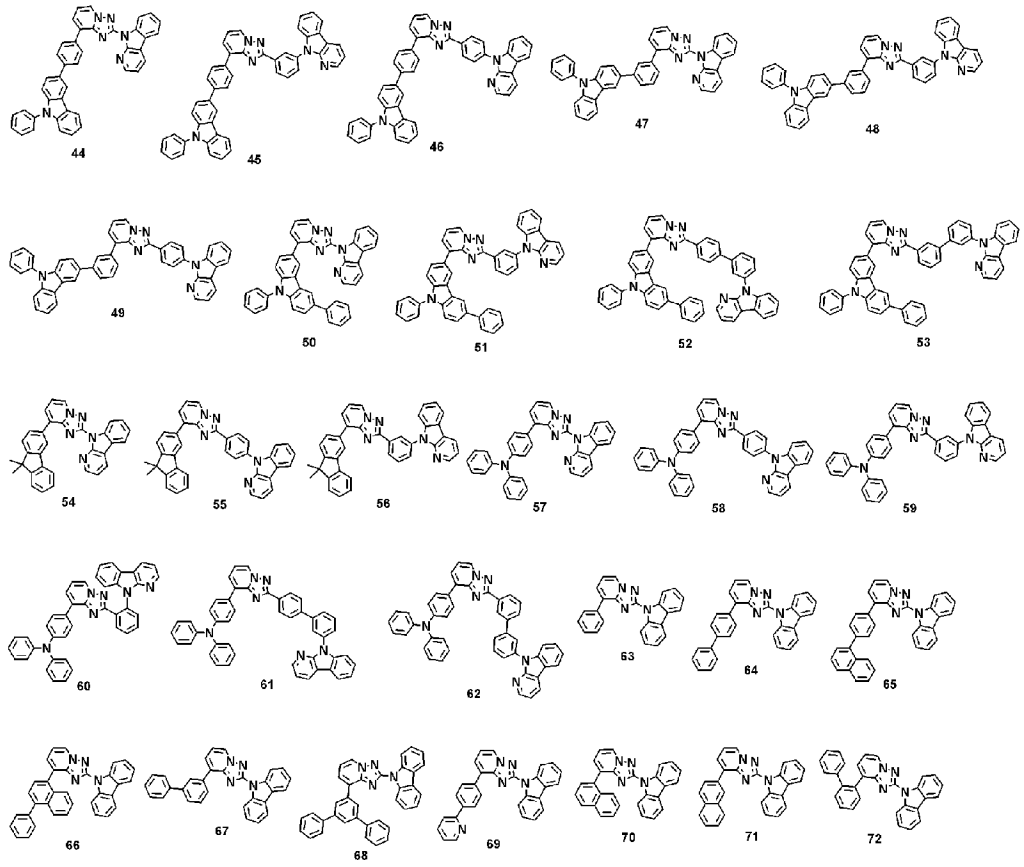

40


41

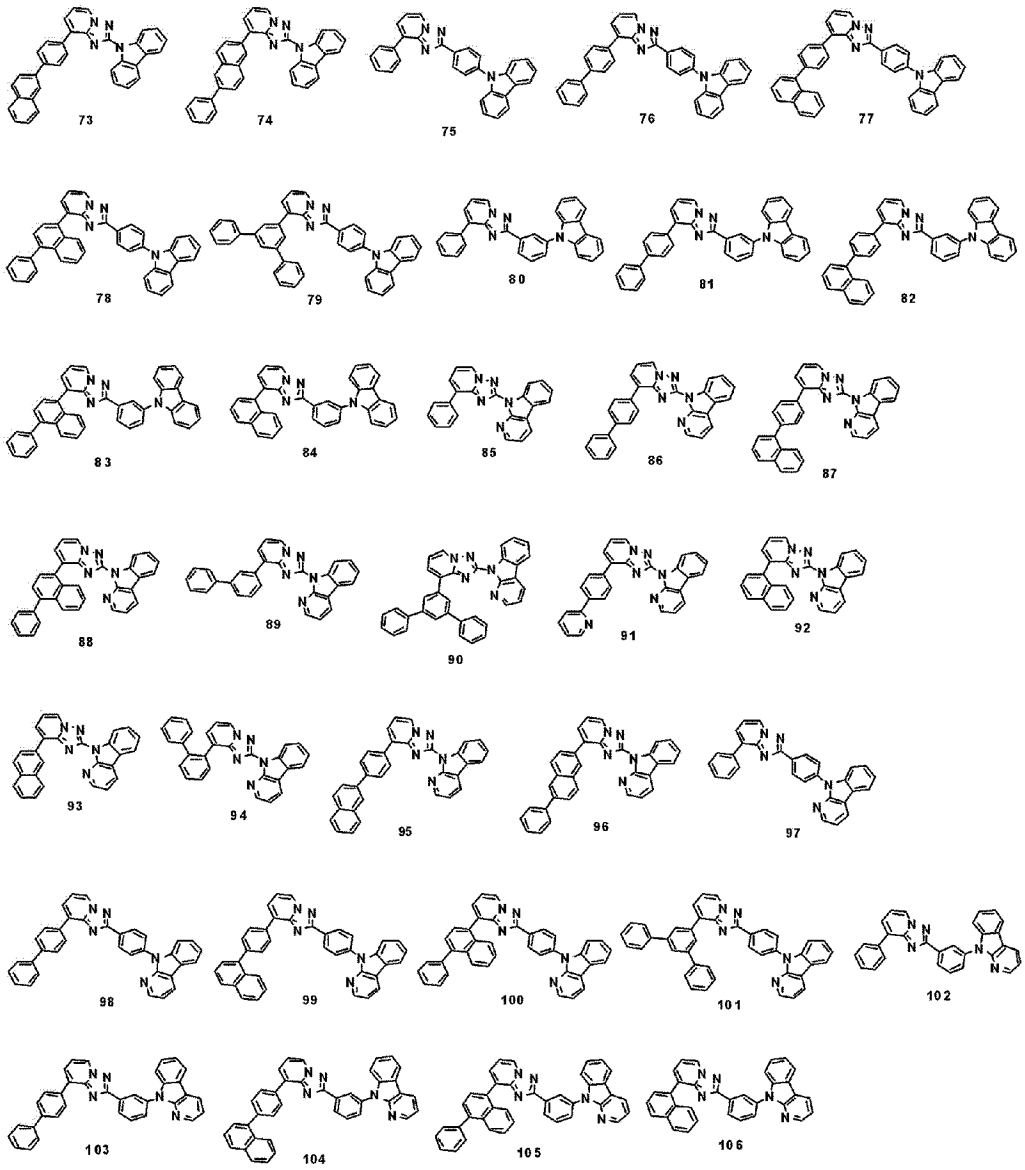

42


43

[65]


44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72

[66]



[67]

[68] 본 발명에서의 "알킬"은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[69] 본 발명에서의 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[70] 본 발명에서의 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[71] 본 발명에서의 "아릴"은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지

60의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[72] 본 발명에서의 "헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석한다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리; 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[73] 본 발명에서의 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 5 내지 60의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[74] 본 발명에서의 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'는 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함하는 것으로 해석한다. 이러한 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[75] 본 발명에서의 "아릴아민"은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.

[76] 본 발명에서의 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 놀보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[77] 본 발명에서의 "헤테로시클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

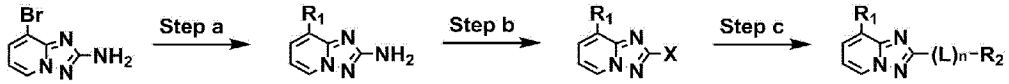
[78] 본 발명에서의 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 5 내지 40의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[79] 본 발명에서의 "축합 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를

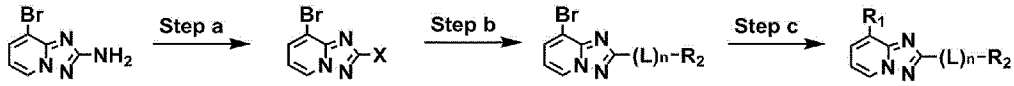
의미한다.

[80] 한편 본 발명의 화학식 1의 화합물은 합성예를 참조하여 다양하게 합성될 수 있으며, 이의 바람직한 일례를 들면, 하기 반응식 I과 반응식 II에 의해 제조될 수 있다.

[81] [반응식 I]

[82] 

[83] [반응식 II]

[84] 

[85] 상기 반응식 I을 참조하여 설명하면, 전술한 step들은 상업적으로 공지된 반응들로서, step a는 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응을 통한 치환체를 형성하는 반응이고, step b는 아민(NH_2) 그룹을 할로겐(I, Br, Cl)으로 치환하는 반응이며, 마지막으로 step c는 연결기(linker)를 도입시에는 Suzuki coupling이 포함되며, 카바졸(carbazole) 또는 피리도인돌(pyridoindole)과 반응시에는 Buchwald coupling 반응이 진행되는 것을 예시한 것이다. 상기 반응식 I과 마찬가지로, 반응식 II의 경우도 순서만 상이하고 사용되는 반응의 종류는 동일하다.

[86] 이하, 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

[87]

[88] <유기 전계 발광 소자>

[89] 한편, 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[90] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 양극(anode), 음극(cathode) 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독으로 사용되거나, 또는 2 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[91] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층일 수 있다.

[92] 본 발명의 일례에 따르면, 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료를 포함할 수 있는데, 이때 호스트 재료로서 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 이와 같이, 상기 화학식 1의 화합물을 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료, 바람직하게는 청색, 녹색, 적색의 인광 호스트 재료로 포함할 경우, 발광층에서 정공과 전자의 결합력이 높아지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 효율(발광효율

및 전력효율), 수명, 휘도 및 구동전압 등이 향상될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 녹색, 청색 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 또는 도펀트 재료로서 유기 발광 소자에 포함될 수 있다.

[93] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다. 이때, 상기 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1의 화합물은 발광층의 인광 호스트 재료로 이용될 수 있다. 상기 전자수송층 위에는 전자주입층이 추가로 적층될 수 있다.

[94] 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층될 뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입된 구조일 수 있다.

[95] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층 중 1층 이상 (예컨대, 발광층)이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 다른 유기물층 및 전극을 형성하여 제조될 수 있다.

[96] 상기 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열전사법 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[97] 본 발명에서 사용 가능한 기판으로는 특별히 한정되지 않으며, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등이 사용될 수 있다.

[98] 또, 사용 가능한 양극 물질의 비제한적인 로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO_2:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[99] 또, 사용 가능한 음극 물질의 비제한적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO_2/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

[100] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 알려진 통상의 물질이 사용될 수 있다.

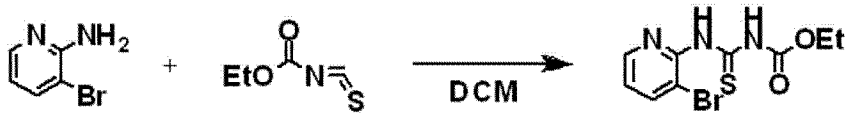
[101]

[102] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[103]

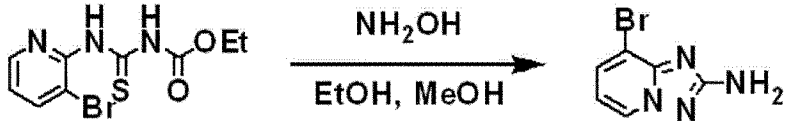
[104] **[준비예 1] 2,8-Dibromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine의 합성**

[105] <단계 1>1-(3-Bromo-pyridine-2-yl)-3-carboethoxy-thiourea의 합성

[106] 

[107] 2-Amino-3-bromopyridine 100 g (0.58 mol)에 DCB 1.0 L를 가하였다. 0℃로 냉각하고 ethoxycarbonyl isothiocyanate 68.2 mL (0.58 mol)를 15분에 걸쳐 천천히 적가하였다. 반응액을 상온으로 올리고 20시간 교반하였다. 감압증류하여 용매를 적절히 제거하고 여과하였다. 훈풍 건조 후 목적 화합물 158 g (수율 90%)을 얻었다.

[108] <단계 2> 5-Bromo-[1,2,4]triazolopyridin-2-ylamine의 합성

[109] 

[110] Hydroxylamine hydrochloride 180.5 g (2.60 mol)에 EtOH/MeOH (1:1, 1.5 L) 혼합용매를 가하였다. N,N-Diisopropylethylamine 271 mL (1.56 mol)를 반응액에 가하고 1시간 교반하였다. 1-(3-Bromo-pyridine-2-yl)-3-carboethoxy-thiourea 158 g (0.52 mol)을 첨가하고 서서히 온도를 올려주어 3시간 동안 가열환류하였다. 온도를 상온으로 냉각하고 생성된 고체를 여과하였다. 여액을 감압증류하고 생성된 고체를 여과하였다. 얻어진 고체 생성물을 합하여 정제수, EtOH/MeOH 혼합용매 및 n-hexane으로 세척하고 훈풍 건조하여 목적 화합물 91 g (수율 82%)을 얻었다.

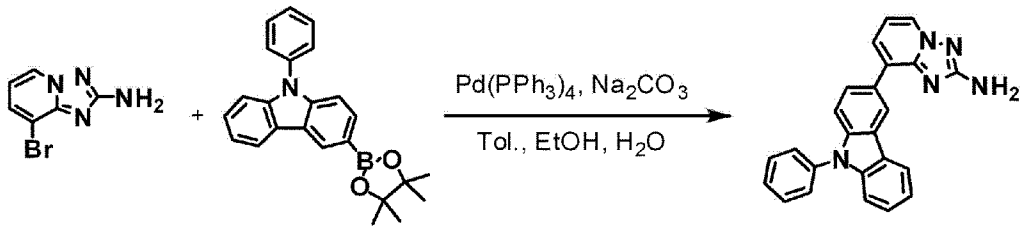
[111] ^{1}H-NMR(300Mz, $CDCl_3$.d6) 8.54 (d, 1H), 7.69 (d, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.22 (s, 2H)

[112] HRMS : 213

[113]

[114] **[준비예 2]**

8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성

[115] 

[116] 8-Bromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine 10 g (46.9 mmol)과 9-phenyl-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole 19.1 g (51.6 mmol)에 toluene 200 mL, EtOH 50 mL, H_2O 50 mL를 가하였다. $Pd(PPh_3)_4$ 2.7 g (2.3 mmol), Na_2CO_3 14.9 g (141 mmol)을 첨가 후 120℃에서 8시간 가열환류하였다. 상온으로 온도를 냉각하고 반응액에 정제수 300 mL로 반응을 종결하였다.

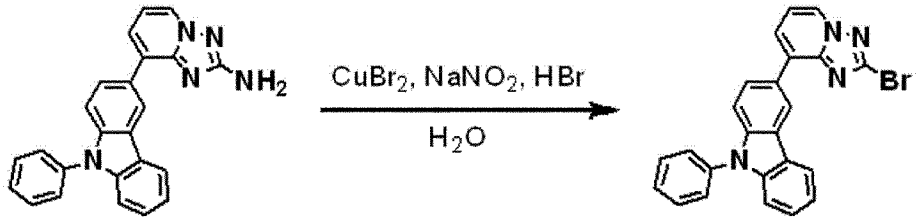
혼합액을 E.A 500 mL로 추출한 후, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 $MgSO_4$로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 13.0 g (수율 74%)을 얻었다.

[117] ^{1}H-NMR(in $CDCl_3$) : δ 7.79 (d, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.36 (m, 2H)

[118]

[119] **[준비예 3]**

3-(2-bromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-8-yl)-9-phenyl-9H-carbazole의 합성

[120] 

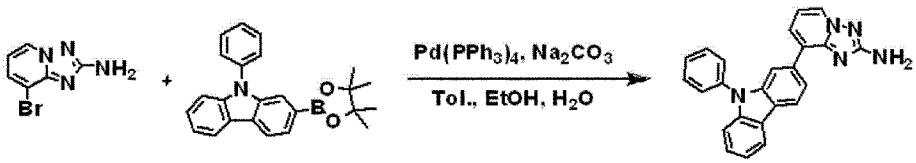
[121] 8-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine 13 g (34.6 mmol)에 $CuBr_2$ 3.9 g (17.3 mmol), HBr 130 mL를 가하였다. 혼합액을 0℃로 냉각하고 $NaNO_2$ 2.9 g (41.6 mmol)을 정제수 30 mL에 용해시켜 천천히 적가하였다. 반응액을 상온에서 12시간 교반하였다. 반응액에 탄산나트륨수용액 100 mL 가하고 1 시간 교반한 후 생성된 고체를 여과하였다. 얻어진 고체를 E.A 150 mL로 재결정하여 목적 화합물 13.4 g (수율 88%)을 얻었다.

[122] [HRMS] : 439

[123]

[124] **[준비예 4]**

8-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성

[125] 

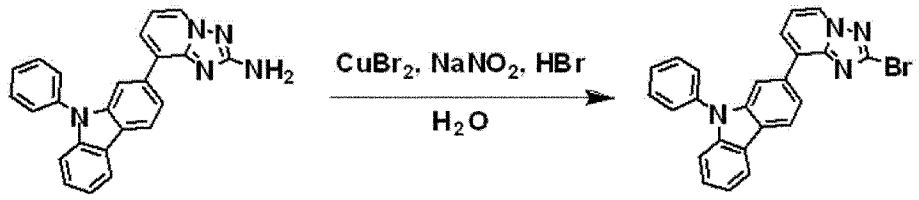
[126] 반응물로 8-bromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine 과 9-phenyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 15.0 g (수율 85%)을 얻었다.

[127] [HRMS] : 375

[128]

[129] **[준비예 5]**

2-(2-bromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-8-yl)-9-phenyl-9H-carbazole의 합성

[130] 

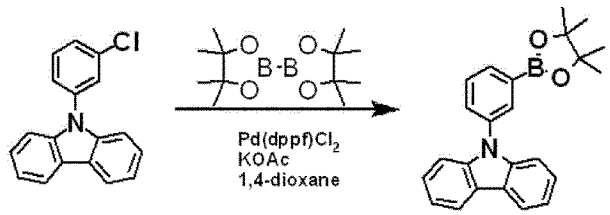
[131] 반응물로 8-(9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 8.5 g (수율 90%)을 얻었다.

[132] [HRMS] : 439

[133]

[134] **[준비예 6]**

9-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole의 합성

[135] 

[136] 9-(3-chlorophenyl)-9H-carbazole 20 g (72 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) 20.1 g (79.2 mmol)에 dioxane 500 mL를 가하였다. $Pd(dppf)Cl_2$ 2.9 g (3.6 mmol), KOAc 21.2 g (216 mmol)을 반응액에 첨가하였다. 혼합액을 130℃에서 12시간 동안 가열환류하였다. 상온으로 온도를 냉각하고 반응액에 염화암모늄 수용액 300 mL로 반응을 종결시켰다. 혼합액을 E.A 500 mL로 추출한 후, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 $MgSO_4$로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 20.0 g (수율 75%)을 얻었다.

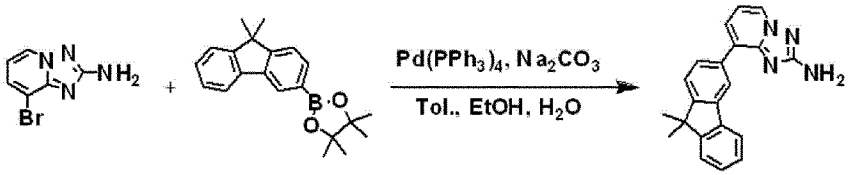
[137] ^{1}H-NMR(in $CDCl_3$) : δ 8.55 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.94 (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 7.50 (m, 4H), 7.44 (s, 1H), 7.25 (m, 1H), 1.28 (s, 12H)

[138] [HRMS] : 369

[139]

[140] **[준비예 7]**

8-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성

[141] 

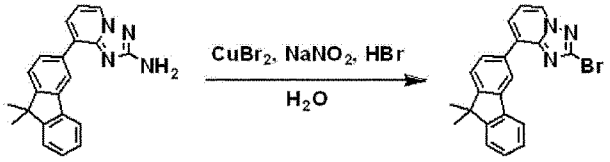
[142] 반응물로 준비예 **1** 과 2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 9.4 g (수율 77%)을 얻었다.

[143] [HRMS] : 326

[144]

[145] **[준비예 8]**

8-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성

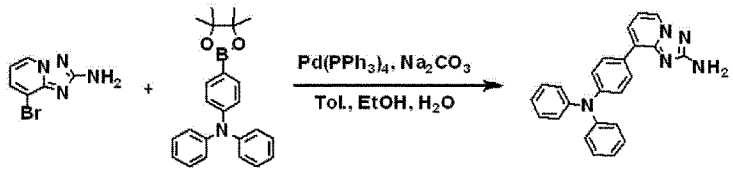
[146] 

[147] 반응물로 준비예 **7**을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 8.8 g (수율 82%)을 얻었다.

[148] [HRMS] : 390

[149]

[150] **[준비예 9] 8-(4-(diphenylamino)phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성**

[151] 

[152] 반응물로 준비예 **1** 과 N,N-diphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 21.8 g (수율 82%)을 얻었다.

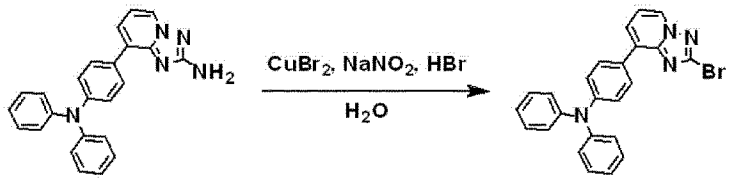
[153] ^{1}H-NMR(in $CDCl_3$) : δ 8.22 (d, 1H), 7.83 (d, 2H), 7.47 (d, 1H), 7.28 (m, 5H), 7.13 (m, 5H), 7.04 (t, 2H), 6.87 (t, 1H), 4.49 (s, 2H)

[154] [HRMS] : 377

[155]

[156] **[준비예 10]**

4-(2-bromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-8-yl)-N,N-diphenylaniline의 합성

[157] 

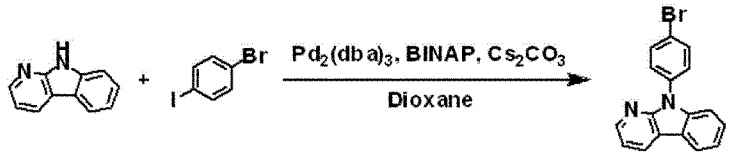
[158] 반응물로 준비예 **9** 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 20.4 g (수율 83%)을 얻었다.

[159] ^{1}H-NMR(in $CDCl_3$) : δ 8.41 (d, 1H), 7.86 (d, 2H), 7.61 (d, 1H), 7.26 (m, 5H), 7.13 (m, 5H), 7.05 (t, 3H)

[160] [HRMS] : 441

[161]

[162] **[준비예 11] 9-(4-bromophenyl)-9H-pyrido[2,3-b]indole의 합성**

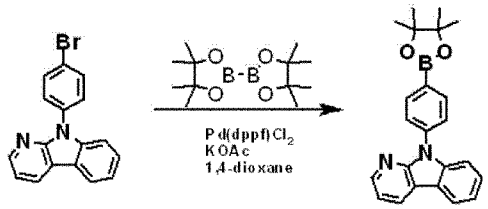
[163] 

[164] 9H-pyrido[2,3-b]indole 10.0 g (59.5 mmol)과 1-bromo-4-iodobenzene 33.6 g (119 mmol)에 dioxane 300 mL를 가하였다. $Pd_2(dba)_3$ 2.7 g (3.0 mmol), BINAP 1.9 g (2.3 mmol), Cs_2CO_3 38.7 g (119 mmol)을 첨가한 후 120℃에서 12시간 가열환류하였다. 상온으로 온도를 냉각하고 반응액에 염화암모늄 수용액 300 mL로 반응을 종결시켰다. 혼합액을 E.A 500 mL로 추출한 후, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 $MgSO_4$로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 12.3 g (수율 64%)을 얻었다.

[165] [HRMS] : 323

[166]

[167] **[준비예 12] 9-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-pyrido[2,3-b]indole의 합성**

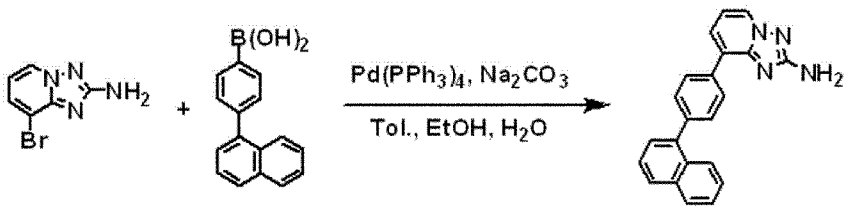
[168] 

[169] 반응물로 준비예 **11** 과 2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 6과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 9.9 g (수율 72%)을 얻었다.

[170] [HRMS] : 326

[171]

[172] **[준비예 13] 8-(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성**

[173] 

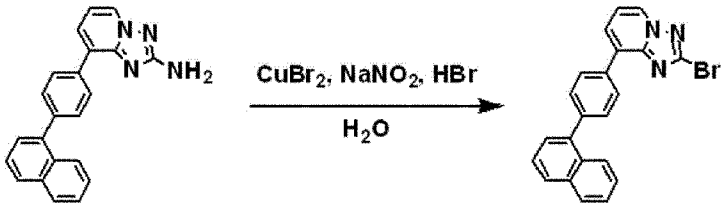
[174] 반응물로 준비예 **1** 과 4-(naphthalen-1-yl)phenylboronic acid 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 12.8 g (수율 81%)을 얻었다.

[175] [HRMS] : 336

[176]

[177] **[준비예 14]**

8-(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성

[178] 

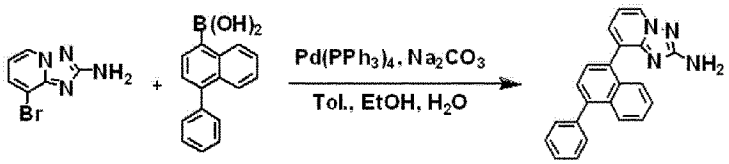
[179] 반응물로 준비예 **13** 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 12.6 g (수율 88%)을 얻었다.

[180] ^{1}H-NMR(in $CDCl_3$) : δ 8.95 (d, 1H), 8.55 (t, 2H), 8.17 (t, 2H), 8.04 (d, 1H), 7.85 (m, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.47 (t, 2H), 7.35 (d, 2H)

[181] [HRMS] : 400

[182]

[183] **[준비예 15] 8-(4-phenylnaphthalen-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridin-2-amine의 합성**

[184] 

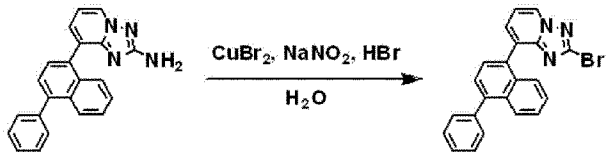
[185] 반응물로 준비예 **1** 과 4-phenylnaphthalen-1-ylboronic acid 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 11.2 g (수율 71%)을 얻었다.

[186] [HRMS] : 336

[187]

[188] **[준비예 16]**

2-bromo-8-(4-phenylnaphthalen-1-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine의 합성

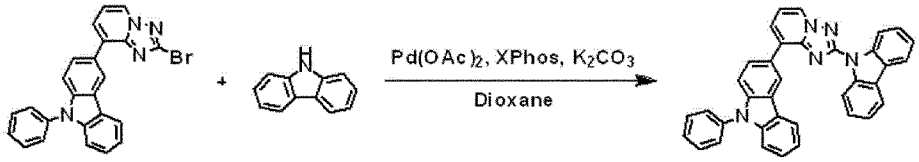
[189] 

[190] 반응물로 준비예 **15** 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 3과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 10.9 g (수율 83%)을 얻었다.

[191] [HRMS] : 400

[192]

[193] **[합성예 1] 화합물 1의 합성**

[194] 

[195] 준비예 **1** 5.0 g (11.4 mmol)과 9H-carbazole 2.1 g (12.5 mmol)에 dioxane 100 mL를 가하였다. $Pd(OAc)_2$ 0.26 g (1.1 mmol), XPhos 1.1 g (2.3 mmol), K_2CO_3 4.7 g (34.1 mmol)을 첨가 후 120℃에서 12시간 가열환류하였다. 상온으로 온도를 냉각하고 반응액에 염화암모늄 수용액 300 mL로 반응을 종결시켰다. 혼합액을 E.A 500 mL로 추출한 후, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 $MgSO_4$로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 3.4 g (수율 57%)을 얻었다.

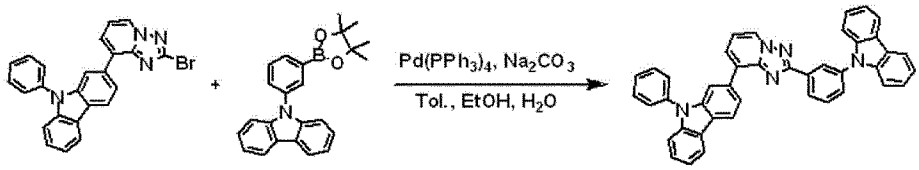
[196] ^{1}H-NMR(in $CDCl_3$) : δ 9.29 (s, 1H), 9.00 (d, 2H), 8.60 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.10 (d, 2H), 7.85 (d, 1H), 7.63 (m, 4H), 7.58 (m, 3H), 7.51 (m, 1H), 7.46 (s, 2H), 7.38 (m, 3H), 7.12 (t, 1H)

[197] [HRMS] : 525

[198]

[199] **[합성예 2] 화합물 10의 합성**

[200]



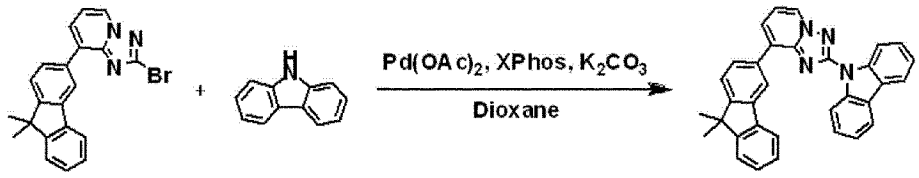
[201] 준비예 **3** 7.0 g (15.9 mmol)과 준비예 **6** 6.5 g (17.5 mmol)에 toluene 200 mL, EtOH 50 mL, H_2O 50 mL를 가하였다. $Pd(PPh_3)_4$ 0.92 g (0.8 mmol), Na_2CO_3 5.1 g (47.8 mmol)을 첨가 후 120℃에서 12시간 가열환류하였다. 상온으로 온도를 냉각하고 반응액에 정제수 300 mL로 반응을 종결하였다. 혼합액을 E.A 500 mL로 추출한 후, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO4로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 13.0 g (수율 74%)을 얻었다.

[202] [HRMS] : 601

[203]

[204] **[합성예 3] 화합물 23의 합성**

[205]

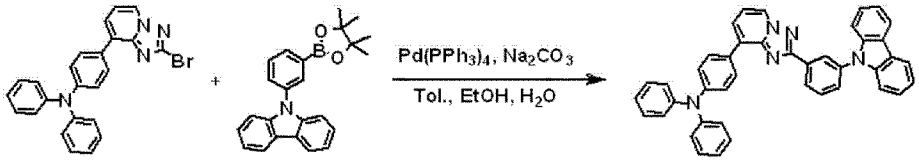


[206] 준비예 **8** 과 9H-carbazole 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 9.4 g (수율 77%)을 얻었다.

[207] [HRMS] : 476

[208]

[209] **[합성예 4] 화합물 28의 합성**

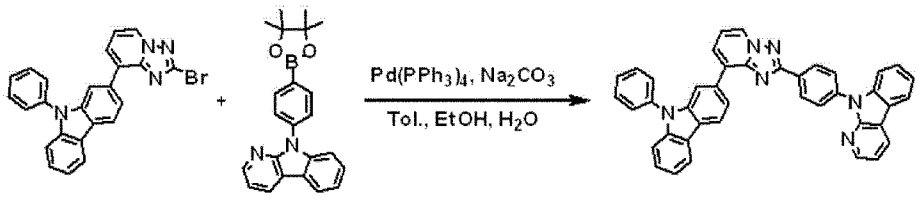
[210] 

[211] 준비예 **5** 과 준비예 **12** 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.8 g (수율 44%)을 얻었다.

[212] [HRMS] : 603

[213]

[214] **[합성예 5] 화합물 40의 합성**

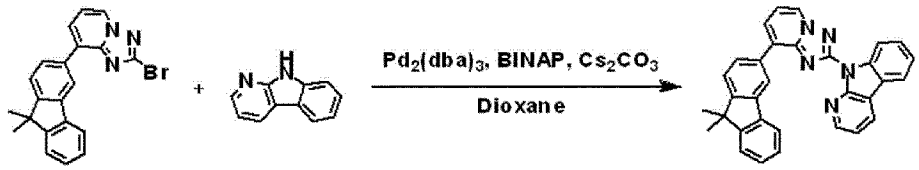
[215] 

[216] 반응물로 준비예 **1**과 준비예 **4** 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.6 g (수율 38%)을 얻었다.

[217] [HRMS] : 602

[218]

[219] **[합성예 6] 화합물 54의 합성**

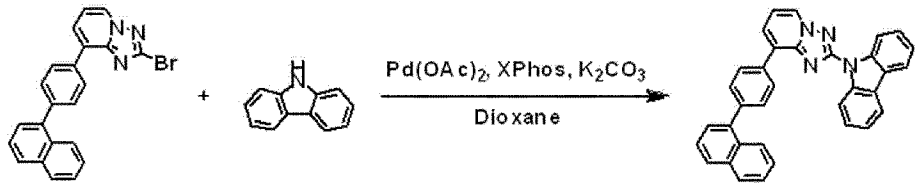
[220] 

[221] 반응물로 준비예 **8** 과 9H-pyrido[2,3-b]indole 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 11과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.4 g (수율 46%)을 얻었다.

[222] [HRMS] : 631

[223]

[224] **[합성예 7] 화합물 65의 합성**

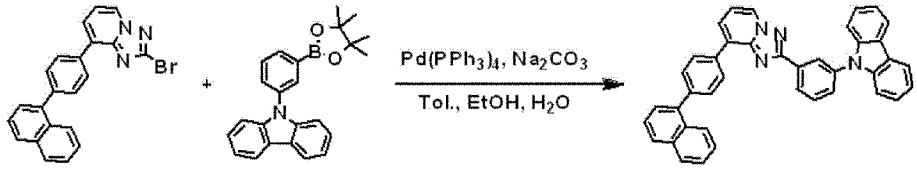
[225] 

[226] 반응물로 9H-carbazole 과 준비예 **14** 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.5 g (수율 57%)을 얻었다.

[227] [HRMS] : 486

[228]

[229] **[합성예 8] 화합물 82의 합성**

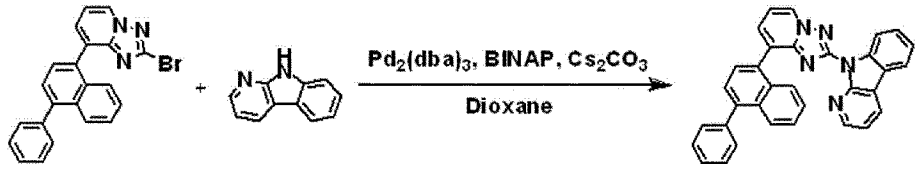
[230] 

[231] 반응물로 준비예 **6** 과 준비예 **14** 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.0 g (수율 44%)을 얻었다.

[232] [HRMS] : 562

[233]

[234] **[합성예 9] 화합물 88의 합성**

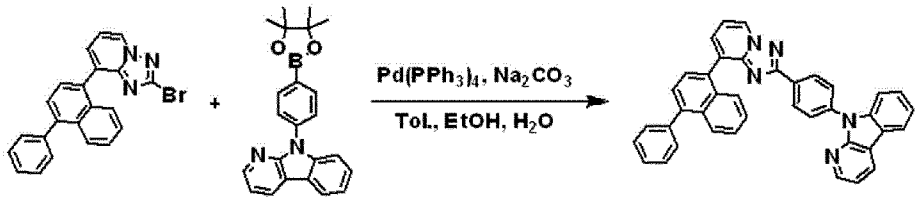
[235] 

[236] 반응물로 준비예 **16** 과 9H-pyrido[2,3-b]indole 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 11과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.9 g (수율 51%)을 얻었다.

[237] [HRMS] : 487

[238]

[239] **[합성예 10] 화합물 100의 합성**

[240] 

[241] 반응물로 준비예 **12** 와 준비예 **16** 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 준비예 2와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.7 g (수율 48%)을 얻었다.

[242] [HRMS] : 563

[243]

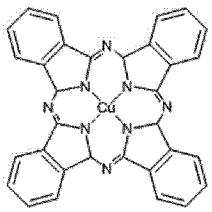
[244] **[실시예 1] 청색 유기 EL 소자의 제조**

[245] 합성예에서 합성된 화합물 1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 하기 과정에 따라 청색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

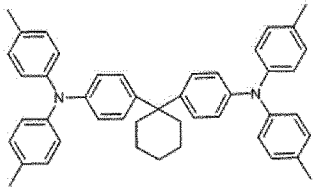
[246] ITO (Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면, 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음, UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[247] 상기와 같이 ITO 투명 전극 위에 CuPc (10 nm)/ TPAC (30 nm)/ Mat 3 + 7 % Flrpic (30nm)/ Alq_3 (30 nm)/ LiF (0.2 nm)/Al (150 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

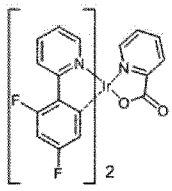
[248] 사용된 CuPc, TPAC, Flrpic의 구조는 하기와 같다.

[249] 

CuPc



TPAC



Flrpic

[250]

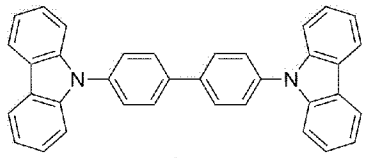
[251] **[실시예 2~10] 청색 유기 EL 소자의 제조**

[252] 실시예 1 에서 발광층 형성시 호스트 물질로 사용된 화합물 1 대신 화합물 1, 10, 23, 28, 40, 54, 65, 82, 88, 100을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일하게 수행하여 청색 유기 EL 소자를 제조하였다.

[253]

[254] **[비교예 1] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[255] 실시예 1 에서 발광층 형성시 호스트 물질로 사용된 화합물 1 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 과 동일한 과정으로 청색 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[256] 

CBP

[257]

[258] **[평가예 1]**

[259] 실시예 1 및 비교예 1 에서 각각 제조된 청색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/㎠에서의 구동전압 및 전류효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[260] 표 1

[Table 1]

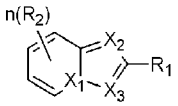
샘플	호스트	구동 전압(V)	EL 피크(nm)	전류효율(cd/A)
실시예1	화합물 1	7.38	456	6.20
실시예2	화합물 10	7.50	470	6.30
실시예3	화합물 23	7.45	475	6.44
실시예4	화합물 28	7.40	465	6.36
실시예5	화합물 40	7.55	480	6.33
실시예6	화합물 54	7.60	477	6.60
실시예7	화합물 65	7.45	485	6.20
실시예8	화합물 82	7.50	470	6.47
실시예9	화합물 88	7.44	466	6.36
실시예10	화합물 100	7.55	450	6.29
비교예 1	CBP	7.80	474	5.80

[261] 실험 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물을 발광층의 호스트 재료로 사용한 실시예 1 내지 100 의 청색 유기 EL 소자는, 종래 호스트 물질인 CBP를 사용한 비교예 1의 청색 유기 EL 소자에 비해 전류 효율 및 구동전압 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



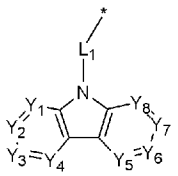
상기 화학식 1에서,

X_1 내지 X_3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 CR_3 또는 N으로서, X_1 내지 X_3중 적어도 하나 이상은 N이며, 이때 CR_3가 복수인 경우, 복수의 R_3는 서로 동일하거나 또는 상이하고;

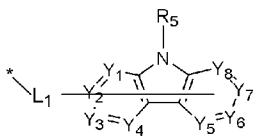
R_1 내지 R_3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있고;

이때 R_1 내지 R_3중 적어도 하나는 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지며;

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 또는 화학식 3에서,

Y_1 내지 Y_8은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 CR_4 또는 N이고, 이때 CR_4가 복수인 경우, 복수의 R_4는 서로 동일하거나 또는 상이하고;

R_4 및 R_5는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2~C_{40}의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_1 ~C_{40}의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C_1~C_{40}의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며, 또는 이들이 인접한 기와 축합 고리를 형성할 수 있고,

L_1은 단일결합이거나 또는, 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴렌기에서 선택되고;

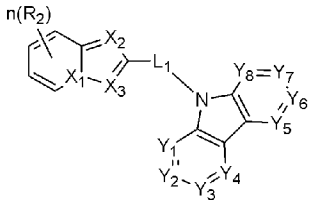
n은 0 내지 4의 정수이며;

상기 R_1 내지 R_5에서, C_1~C_{40}의 알킬기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_6~C_{60}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시기, C_1 ~C_{40}의 알킬실릴기, C_6~C_{60}의 아릴실릴기, C_1~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{60}의 아릴보론기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{60}의 아릴아민기는, 각각 독립적으로 중수소, 할로겐, 시아노, C_1~C_{40}의 알킬기, C_3~C_{40}의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, C_6~C_{60}의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, C_1~C_{40}의 알킬옥시기, C_6~C_{60}의 아릴옥시기, C_3~C_{40}의 알킬실릴기, C_6~C_{60}의 아릴실릴기, C_2~C_{40}의 알킬보론기, C_6~C_{60}의 아릴보론기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀기, C_6~C_{60}의 아릴포스핀옥사이드기 및 C_6~C_{60}의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환될 수 있다.

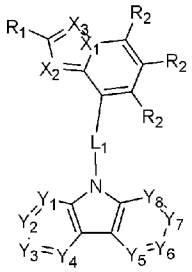
[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는

화합물:

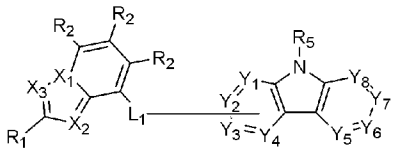
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 화학식 6 에서,

X_1 내지 X_3, Y_1 내지 Y_8, R_1 내지 R_5 및 L_1은 제1항에서 정의된 바와 동일하다.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 X_1 내지 X_3은 모두 N인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 R_2는 치환 또는 비치환된 C_6~C_{60}의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 L_1은 단일결합, 페닐렌기, 또는 바이페닐렌기인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 6] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며,

상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자수송층, 전자주입층 및 발광층으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/012813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 471/04(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 471/04; C07D 403/10; H01L 51/46; C09K 11/06; H01L 51/50; C07D 403/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic electroluminescence device, carbazole, benzimidazole, OLED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011-122381 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA et al.) 06 October 2011 See claims 1-5 and the detailed description of the invention	1-7
A	DE102012022880 A1 (MERCK PATENT GMBH) 27 June 2013 See the entire document	1-7
A	WO 2013-009095 A1 (DOOSAN CORPORATION et al.) 17 January 2013 See the entire document	1-7
A	WO 2011-055934 A3 (CHEIL INDUSTRIES INC. et al.) 03 November 2011 See the entire document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 APRIL 2015 (29.04.2015)	**01 MAY 2015 (01.05.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/012813

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See the next extra page.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1 to 7(a part of claims)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.
PCT/KR2014/012813

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2011-122381 A1	06/10/2011	JP 05-595085B2	24/09/2014
		JP 2011-213650A	27/10/2011
		US 2013-0001537 A1	03/01/2013
		US 8974923 B2	10/03/2015
DE102012022880 A1	27/06/2013	NONE	
WO 2013-009095 A1	17/01/2013	KR 10-2013-0007951 A	21/01/2013
WO 2011-055934 A3	03/11/2011	CN102597158 A	18/07/2012
		EP 2497811 A2	12/09/2012
		EP 2497811 A4	11/09/2013
		JP 2013-510141A	21/03/2013
		KR 10-1506999 B1	31/03/2015
		KR 10-2014-0085400 A	07/07/2014
		KR20110048840A	12/05/2011
		US 2012-0211736 A1	23/08/2012
		US 2012-0305900 A1	06/12/2012
		US 2014-0231779 A1	21/08/2014
		US 8828561 B2	09/09/2014
		WO 2011-055934 A2	12/05/2011
		WO 2011-055934 A9	26/10/2012
		WO 2011-055934 A9	12/05/2011

Claim 1 of the present application claims a compound of chemical formula 1 in which: X1-X3, which are substituents thereof, are the same or are different from one another and are independently CR3 or N, respectively, wherein at least one of X1-X3 is N and when X1-X3 are a plurality of CR3s, a plurality of R3s are the same or are different from one another; and R1-R3 are the same or are different from one another, wherein at least one of R1-R3 has a structure of chemical formula 2 or chemical formula 3. Thus, the compound of chemical formula 1 can be divided into at least 40 groups, as follows:

Claim 1 is divided into groups 1-10, groups 11-30, and groups 31-40, wherein: groups 1-10 are divided into 2 groups corresponding to the case where R1 is chemical formula 2 and L1 is a single bond or arylene/heteroarylene and into 8 groups corresponding to the case where R1 is chemical formula 3 and L1 is a single bond or arylene/heteroarylene and is bound to at least one of Y5-Y8; groups 11-30 are divided into at least 4 groups corresponding to the case where R2 is chemical formula 2, and since n=1, bonding positions are bound to two positions of a benzene ring of chemical formula 1, and L1 is a single bond or arylene/heteroarylene, and into at least 8 groups corresponding to the case where R2 is chemical formula 3, and since n=1, bonding positions are bound to two positions of a benzene ring of chemical formula 1, and L1 is a single bond or arylene/heteroarylene and is bound to at least one of Y5-Y8; and groups 31-40 are divided into 2 groups corresponding to the case where L1 is a single bond or arylene/heteroarylene and into at least 8 groups corresponding to the case where L1 is a single bond or arylene/heteroarylene and is bound to at least one of Y5-Y8.

Claims 3-7 are dependent on claim 1, and thus can be divided into the inventions of at least 40 groups, as in claim 1.
Claim 2 is specified by chemical formulae 4, 5 and 6 in which the substituents of chemical formula 2 are partially defined, but at least 12 mother nucleus compounds (said compounds are partially included in one of groups 1-40) are produced in the case where L1 is a single bond or arylene/heteroarylene, or L1 is bound to at least one of Y5-Y8 in chemical formula 6, and thus the inventions of groups 1-40 have no common special technical features and do not correspond to a group of inventions that form a single general inventive concept. Therefore, the present application does not meet the requirement of unity of invention (PCT Rules 13.1, 13.2 and 13.3).

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/012813

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 471/04(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07D 471/04; C07D 403/10; H01L 51/46; C09K 11/06; H01L 51/50; C07D 403/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) 및 STN & 키워드: 유기전계발광소자, 카바졸, 벤즈이미다졸, OLED

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2011-122381 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA 외 4명) 2011.10.06 청구항 1-5 및 발명의 상세한 설명 참조	1-7
A	DE102012022880 A1 (MERCK PATENT GmbH) 2013.06.27 전체 문헌 참조	1-7
A	WO 2013-009095 A1 (DOOSAN CORPORATION 외 11명) 2013.01.17 전체 문헌 참조	1-7
A	WO 2011-055934 A3 (CHEIL INDUSTRIES INC. 외 15명) 2011.11.03 전체 문헌 참조	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 04월 29일 (29.04.2015)	2015년 05월 01일 (01.05.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관
신영신
전화번호 +82-42-481-8270

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/012813

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

다음의 Extra page를 보세요(see the next extra page)

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☒ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.
청구항 1-7(일부분)

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/012813

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2011-122381 A1	2011/10/06	JP 05-595085B2	2014/09/24
		JP 2011-213650A	2011/10/27
		US 2013-0001537 A1	2013/01/03
		US 8974923 B2	2015/03/10
DE102012022880 A1	2013/06/27	없음	
WO 2013-009095 A1	2013/01/17	KR 10-2013-0007951 A	2013/01/21
WO 2011-055934 A3	2011/11/03	CN102597158 A	2012/07/18
		EP 2497811 A2	2012/09/12
		EP 2497811 A4	2013/09/11
		JP 2013-510141A	2013/03/21
		KR 10-1506999 B1	2015/03/31
		KR 10-2014-0085400 A	2014/07/07
		KR20110048840A	2011/05/12
		US 2012-0211736 A1	2012/08/23
		US 2012-0305900 A1	2012/12/06
		US 2014-0231779 A1	2014/08/21
		US 8828561 B2	2014/09/09
		WO 2011-055934 A2	2011/05/12
		WO 2011-055934 A9	2012/10/26
		WO 2011-055934 A9	2011/05/12

본원의 청구항1을 보면,
[화학식 1]의 화합물을 청구하고 있는 것으로,
그 치환기인 X1 내지 X3는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 CR3 또는 N으로서, X1 내지 X3 중 적어도 하나 이상은 N이며, 이때 CR3가 복수인 경우, 복수의 R3는 서로 동일하거나 또는 상이하고; R1 내지 R3는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 이때 R1 내지 R3 중 적어도 하나는 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가지며; 따라서 상기 화학식 1의 화합물은 아래와 같이 최소40개 이상의 군으로 나누어 질 수 있음

청구항 1은
1군~10군 R1이 화학식 2이고, L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌인 경우 2개의 군 및
R1이 화학식 3이고, L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌이고, L1이 Y5-Y8중 하나에 결합하는 경우 8개의 군
11군~30군 R2가 화학식 2이고, n=1이어서 결합위치가 화학식 1의 벤젠링의 2개의 위치에 결합하는 경우 및 L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌인 경우 최소 4개의 군
R2가 화학식 3이고, n=1이어서 결합위치가 화학식 1의 벤젠링의 2개의 위치에 결합하는 경우 및 L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌인 경우 및 L1이 Y5-Y8중 하나에 결합하는 경우 최소 16개의 군
31군~40군 R3가 화학식 2이고, L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌인 경우 2개의 군 및
R3가 화학식 3이고, L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌이고 L1이 Y5-Y8중 하나에 결합하는 경우 최소 8개의 군
청구항 3-7도 청구항 1의 종속항으로서 동일하게 최소 40군의 발명으로 나누어 질 수 있고, 청구항 2는 화학식 1의 치환기를 일부 한정한 화학식 4, 5, 6 으로 특정하고 있으나, 이도 L1이 결합 또는 아릴렌/헤테로아릴렌인 경우이거나, 화학식 6에서 L1이 Y5-Y8중 하나에 결합하는 경우 최소 12개의 모핵의 화합물(이 화합물들은 부분적으로 상기 1-40군중 어느 하나에 포함되어 있음)이 생겨 이들 발명들 간에는 특별한 공통적인 기술적 특성이 없어, 하나의 총괄적 발명의 개념을 형성하는 1군의 발명에 해당하지 않으므로, 발명의 단일성 요건을 충족하지 못하고 있습니다.(PCT 규칙 13.1, 13.2 및 13.3)