

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 5월 1일 (01.05.2014)



(10) 국제공개번호  
**WO 2014/065501 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C07D 491/048 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C07D 495/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007955
- (22) 국제출원일: 2013년 9월 4일 (04.09.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2012-0118638 2012년 10월 24일 (24.10.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)  
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 을지로 6가 18-12번지,  
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 백영미 (BEAK, Young Mi); 448-140 경기도 용  
인시 수지구 성북동 대우푸르지오 105동 1104호,  
Gyeonggi-do (KR). 김성무 (KIM, Sung Moo); 448-170  
경기도 용인시 수지구 풍덕천동 1074-1번지 골든빌  
201호, Gyeonggi-do (KR). 이용환 (LEE, Yong Hwan);  
463-070 경기도 성남시 분당구 야탑동 매화마을 202  
동 1503호, Gyeonggi-do (KR). 박호철 (PARK, Ho Che-  
ol); 442-150 경기도 수원시 팔달구 화서동 블루밍푸른  
숲아파트 108동 1104호, Gyeonggi-do (KR). 이창준  
(LEE, Chang Jun); 425-022 경기도 안산시 단원구 고  
잔2동 주공아파트 5단지 535동 404호, Gyeonggi-do  
(KR). 신진용 (SHIN, Jin Yong); 448-130 경기도 용인시  
수지구 상현동 서원마을 현대홈타운 206동 503호,  
Gyeonggi-do (KR). 김태형 (KIM, Tae Hyung); 448-130

경기도 용인시 수지구 상현동 만현마을 현대아이파크  
501동 703호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한빛 (HANBEOT PATENT & LAW  
FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7구세군빌  
딩 15층, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,  
LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))

(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, and at least one organic material layer, preferably an emission layer, comprises the novel compound thereby significantly improving light-emitting efficiency, a driving voltage and a life span of the element.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 상기 신규 화합물을 하나 이  
상의 유기물층, 바람직하게는 발광층에 포함함으로써, 소자의 발광효율, 구동 전압, 수명 등이 유의적으로 향상될 수 있  
다.



WO 2014/065501 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 기술분야

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

[2]

### 배경기술

- [3] 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구는 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어졌으며, 비로소 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층 구조의 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.
- [4] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어 주면 양극에서는 정공이 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 기능에 따라, 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [5] 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.
- [6] 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 재료의 개발은 이론적으로 형광에 비해 4배까지의 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에, 인광 도판트 뿐만 아니라 인광 호스트 재료들에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [7] 현재까지 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층으로는 NPB, BCP, Alq<sub>3</sub> 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 Firpic, Ir(ppy)<sub>3</sub>, (acac)Ir(btp)<sub>2</sub> 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 청색(blue), 녹색(green), 적색(red) 도판트 재료로 사용되고 있으며, 현재까지는 CBP가 인광 호스트 재료로 높은 특성을 나타내고

있다.

- [8] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아 OLED 소자에서의 수명 측면에서 만족할 만한 수준이 되지 못하는 실정이다. 따라서 더욱 성능이 뛰어난 재료의 개발이 요구되고 있다.

[9]

## 발명의 상세한 설명

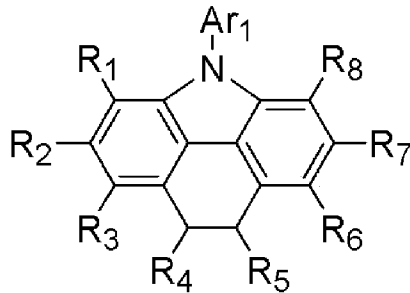
### 기술적 과제

- [10] 본 발명은 높은 유리 전이온도로 인해 열적 안정성이 우수하면서, 정공과 전자의 결합력을 향상시킬 수 있는 신규 유기 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 신규 유기 화합물을 포함하여 구동전압, 발광효율 등이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

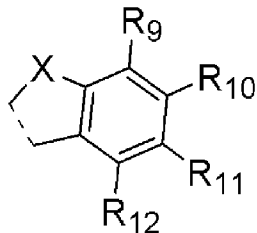
[12]

### 과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.
- [14] 화학식 1



- [15] 상기 화학식 1에서,
- [16] R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub> 또는 R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub> 중 적어도 하나는 하기 화학식 2와 축합 고리를 형성하고,
- [17] 화학식 2



- [18] 상기 화학식 2에서,
- [19] X는 O, S, Se, N(Ar<sub>2</sub>), C(Ar<sub>3</sub>)(Ar<sub>4</sub>), Si(Ar<sub>5</sub>)(Ar<sub>6</sub>), P(Ar<sub>7</sub>) 및 B(Ar<sub>8</sub>)로 구성된 군으로부터 선택되고,
- [20] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>는 서로 같거나 또는 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬기, 치환 또는

비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 이들은 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있으며,

- [21]  $Ar_1$  내지  $Ar_8$ 은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택되며,

- [22] 상기  $R_1\sim R_{12}$  및  $Ar_1\sim Ar_8$ 에서, '치환 또는 비치환된'이라는 용어가 기재된 치환기, 일레로 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기, 알킬실릴기, 아릴실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기, 아릴아민기는, 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알킬닐기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 이때 복수 개의 치환기가 도입되는 경우, 이들 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

- [23] 또한, 본 발명은 (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[24] 여기서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있으며, 발광층인 것이 바람직하다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색, 녹색 또는 적색의 인광 호스트 재료이다.

[25]

### 발명의 효과

[26] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 신규 화합물은 열적 안정성 및 인광 특성이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 발광층에 적용될 수 있다.

[27] 따라서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 인광 호스트 물질로 사용할 경우, 종래 호스트 물질에 비해 우수한 발광 성능, 낮은 구동전압, 높은 효율 및 장수명을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제조할 수 있고, 나아가 성능 및 수명이 크게 향상된 풀 칼라 디스플레이 패널을 제조할 수 있다.

[28]

### 발명의 실시를 위한 형태

[29] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[30] <신규 화합물>

[31] 본 발명은 종래 유기 EL 소자용 재료 [예: 4,4-dicarbazolybiphenyl (이하, 'CBP'로 표시함)] 보다 분자량이 클 뿐만 아니라, 넓은 에너지 밴드갭을 가지면서, 정공과 전자의 결합력을 높일 수 있는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공하는 것을 특징으로 한다.

[32] 본 발명에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 신규 화합물은, 카바졸(carbazole) 기본 골격에 인돌기(indole)가 융합되어 있으며, 여기에 여러 치환체에 의해 에너지 레벨이 조절됨으로써, 넓은 밴드갭 (sky blue ~ red)을 갖게 된다. 이러한 화합물을 유기 EL 소자에 이용할 경우, 소자의 인광 특성을 개선함과 동시에 정공 주입 능력 및/또는 수송 능력, 효율(발광효율, 전력효율), 구동전압, 수명 특성, 휘도 등이 개선될 수 있다. 따라서, 발광층 뿐만 아니라 여러 치환체의 도입으로 인해 정공 수송층, 정공 주입층 등으로도 응용될 수 있다. 특히, 상기 화합물은 카바졸 기본 골격에 인돌기가 융합되어 있는 구조적 특이성으로 인해, 넓은 밴드갭을 가지면서 정공과 전자의 결합력을 높일 수 있기 때문에, 종래 CBP에 비해 발광층의 호스트 재료로서의 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

[33] 또한, 인돌기가 융합된 카바졸 기본 골격에, 다수 도입된 다양한 방향족 환(aromatic ring) 치환체로 인해 화합물의 분자량이 유의적으로 증대됨으로써, 유리전이온도가 향상되고, 이로 인해 종래 CBP 보다 높은 열적 안정성을 가질 수 있다.

[34] 아울러 본 발명의 신규 화합물은, 카바졸 환 내부에 사이클로헥실이 융합됨으로써, 화합물의 열안정성 향상이 도모되고, 그 화합물을 포함하는 유기막의 안정성, 결정화 억제 면에서도 효과가 있다. 따라서, 본 발명의

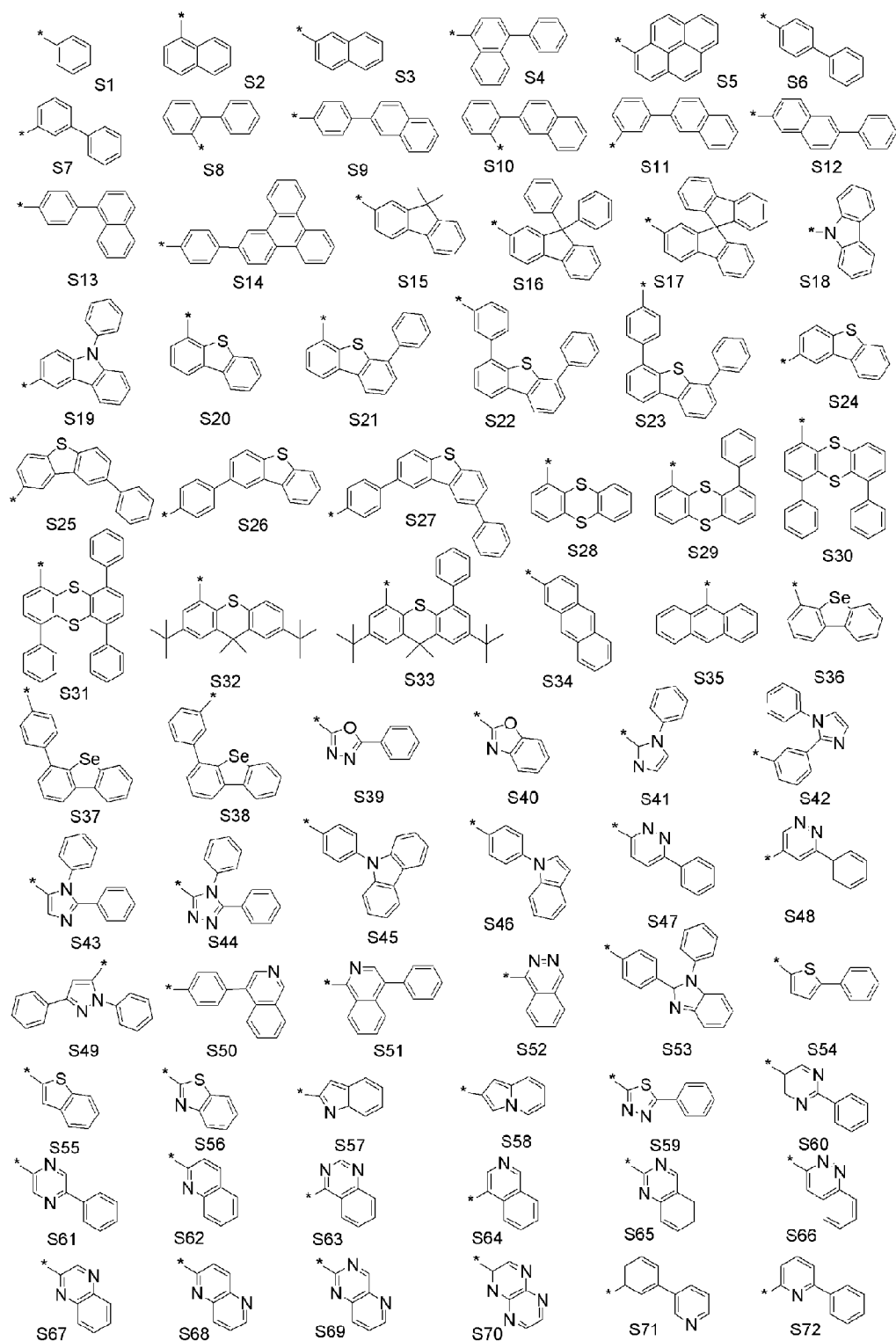
화합물을 포함하는 유기 EL 소자는 내구성 및 수명 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

- [35]     추가적으로, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 유기 EL 소자의 정공 주입/수송층, 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트 재료로 채택할 경우, 종래 CBP 대비 효율 및 수명 면에서 월등히 우수한 효과를 발휘할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 화합물은 유기 EL 소자의 성능 개선 및 수명 향상에 크게 기여할 수 있으며, 특히 이러한 소자의 수명 향상은 풀 칼라 유기 발광 패널에서의 성능 극대화에도 큰 효과가 있다.
- [36]     본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 화학식 2와 축합고리를 형성하는 치환기, 일례로  $R_6$ 와  $R_7$  및/또는  $R_7$ 와  $R_8$ 을 제외하는  $R_1$  내지  $R_{12}$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 이들은 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있다.
- [37]     이때,  $R_6$ 와  $R_7$  및/또는  $R_7$ 와  $R_8$ 을 제외하는  $R_1$  내지  $R_{12}$ 는 수소, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기인 경우가 바람직하다.
- [38]     한편, 상기 화학식 2에서, 상기 점선은 화학식 1의 화합물과 축합이 이루어지는 부위를 의미한다.
- [39]     본 발명에 따른 화학식 2에서, X는 O, S, Se,  $N(Ar_2)$ ,  $C(Ar_3)(Ar_4)$ ,  $Si(Ar_5)(Ar_6)$ ,  $P(Ar_7)$  및  $B(Ar_8)$ 로 구성된 군에서 선택되며, 바람직하게는 O, S,  $N(Ar_2)$ ,  $C(Ar_3)(Ar_4)$ 에서 선택될 수 있으며, 더욱 바람직하게는  $N(Ar_2)$ 이다.
- [40]     상기 화학식 2에서,  $Ar_1$  내지  $Ar_8$ 은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기,

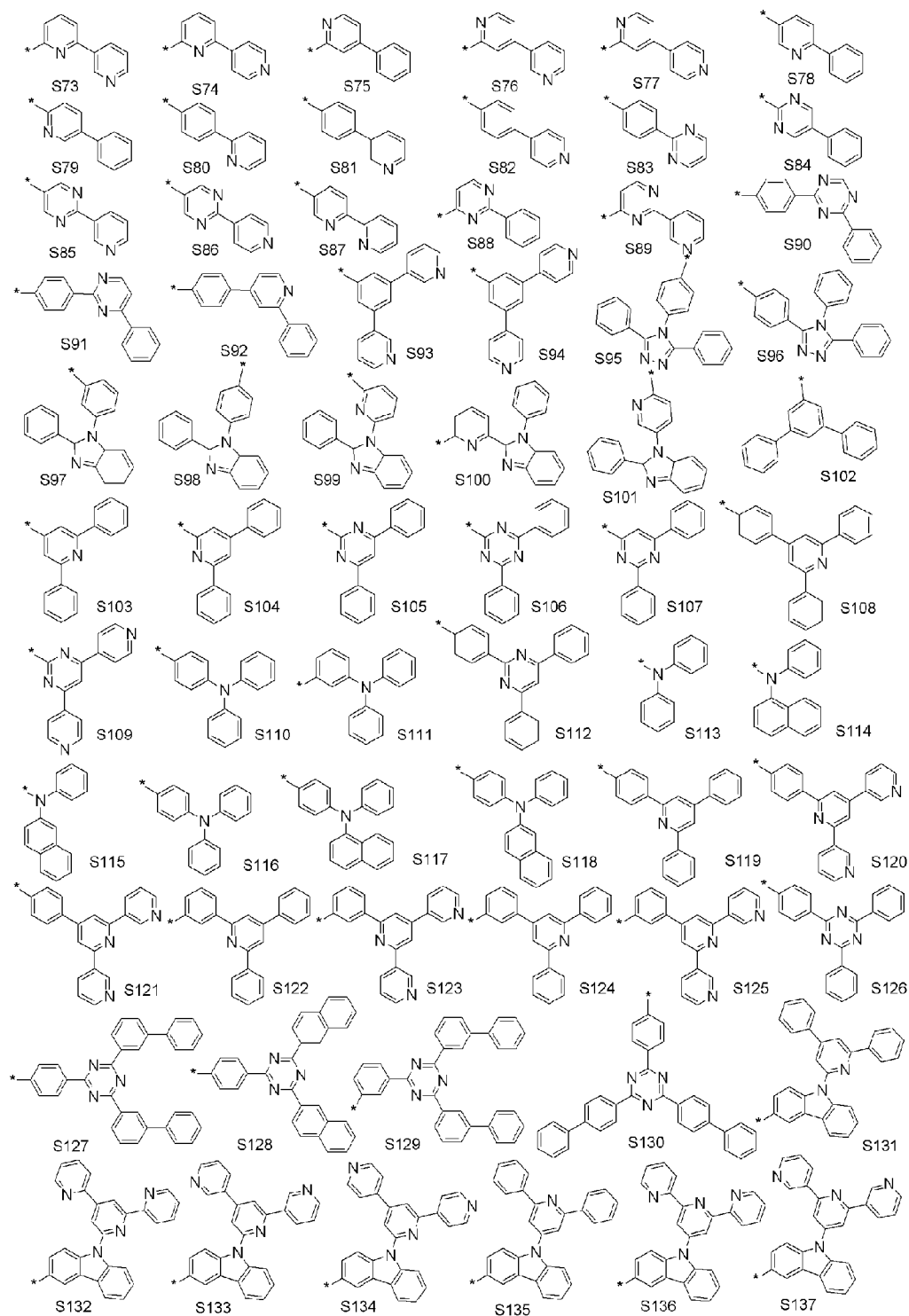
치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

- [41] 이때 넓은 밴드갭과 열안정성을 고려했을 때, 상기  $Ar_1$ 은 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기가 바람직하다. 또한 상기  $Ar_2$  내지  $Ar_8$ 은 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기가 바람직하다.
- [42] 본 발명의 화학식 1로 표기되는 화합물에서, X는  $N(Ar_2)$ 이고,  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 여기서, 상기  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5~40의 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴아민기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며, 이때 복수 개의 치환기가 도입되는 경우 이들 치환기는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.
- [43] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 치환체인,  $R_1$  내지  $R_{12}$ ,  $Ar_1$  내지  $Ar_8$ 는 각각 독립적으로 수소, 또는 하기 치환체(작용기) 그룹, 일례로 S1 ~ S192로부터 선택되는 것이 바람직하며, 특히  $R_1$  내지  $R_{12}$ ,  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 은 수소 또는 하기 치환체 군(S1 ~ S192)으로부터 선택되는 것이 더욱 바람직하다. 그러나 이에 한정되지는 않는다. 다만, 상기 정의된  $R_1$  내지  $R_{12}$ 에서, 화학식 2와 축합고리를 형성하는 치환기, 일례로  $R_6$ 와  $R_7$  및/또는  $R_7$ 와  $R_8$ 는 제외된다.

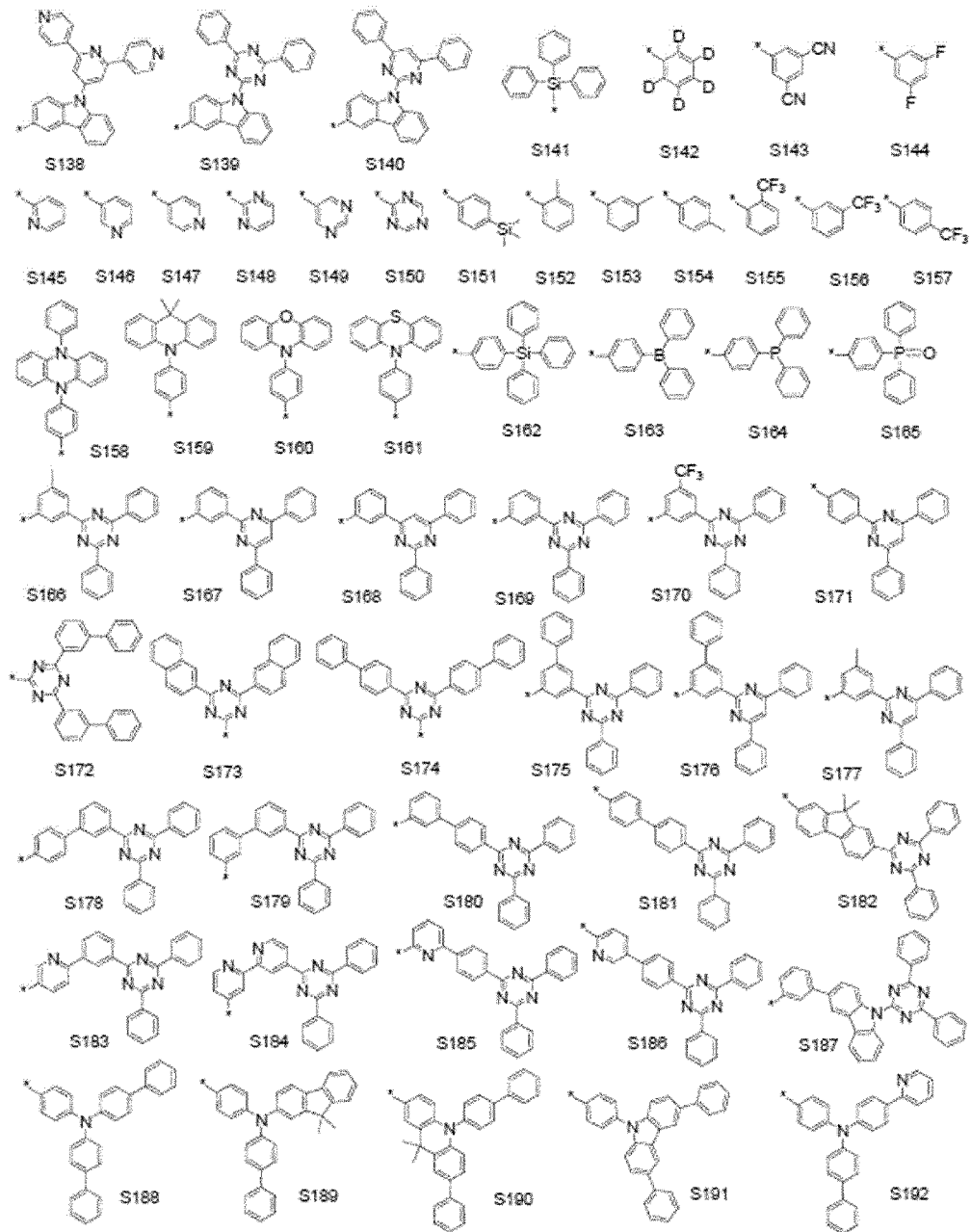
[44]



[45]

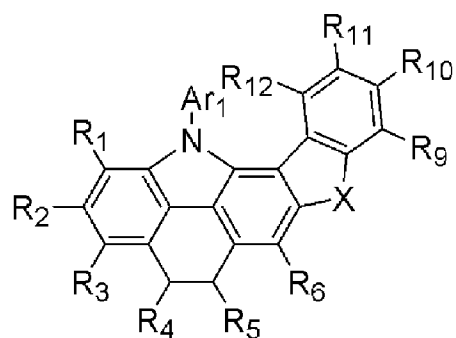


[46]

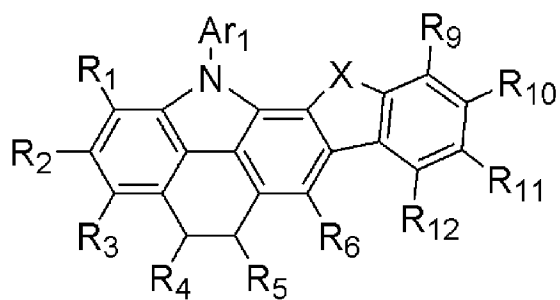


[47] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식 6 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다.

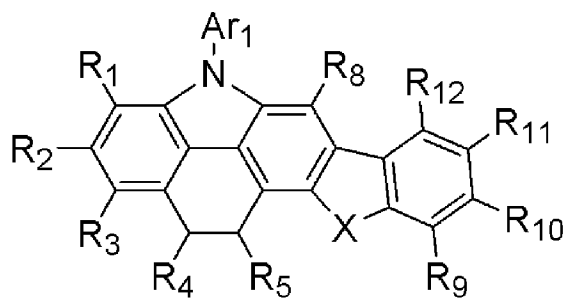
[48] 화학식 3



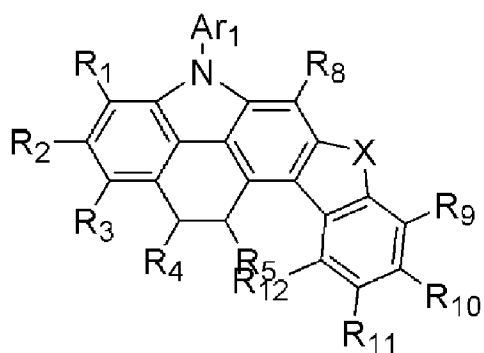
[49] 화학식 4



[50] 화학식 5



[51] 화학식 6

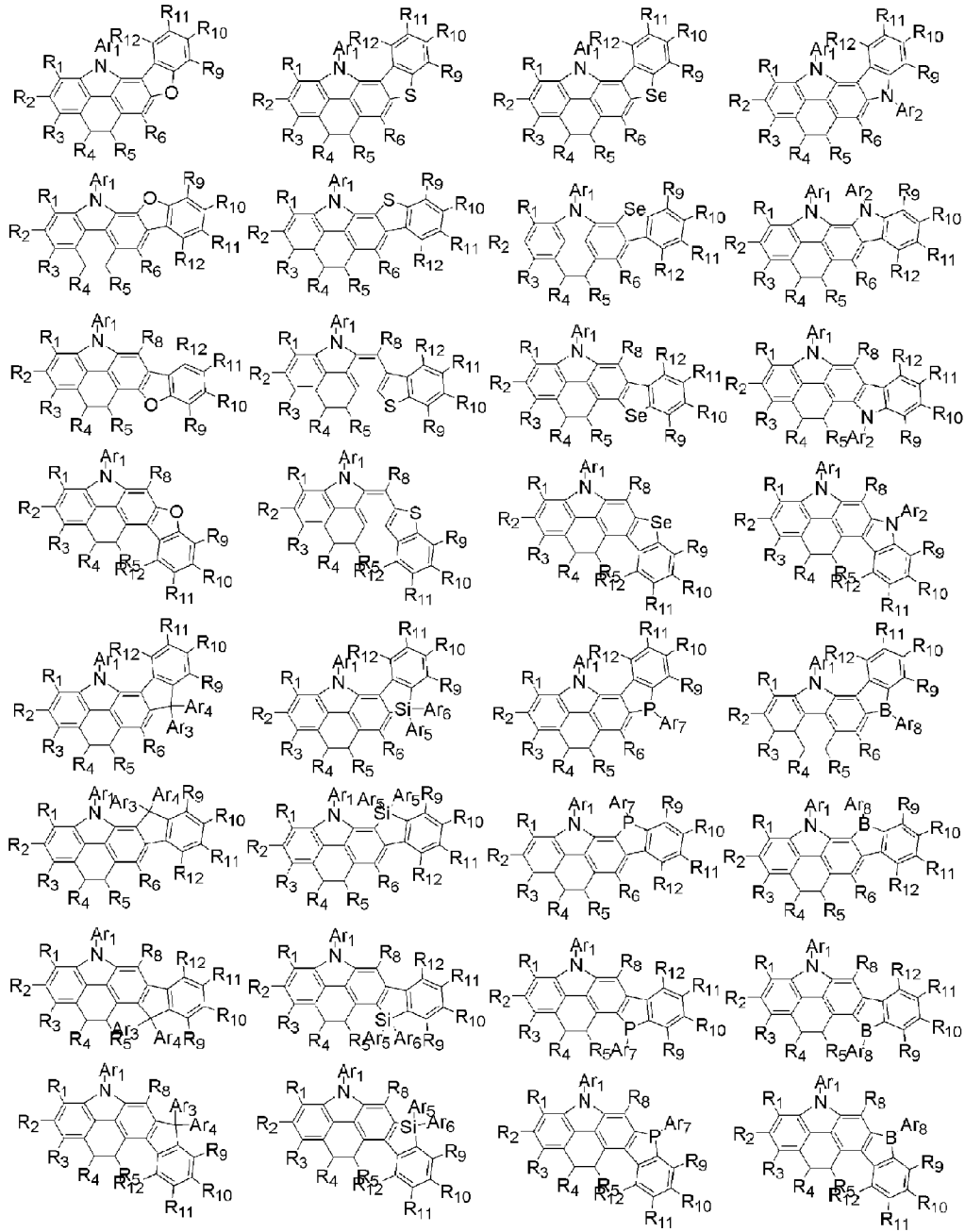


[52] 상기 화학식 3 내지 화학식 6 에서,

[53] X, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 각각 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.

[54] 상기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 군이 있다.

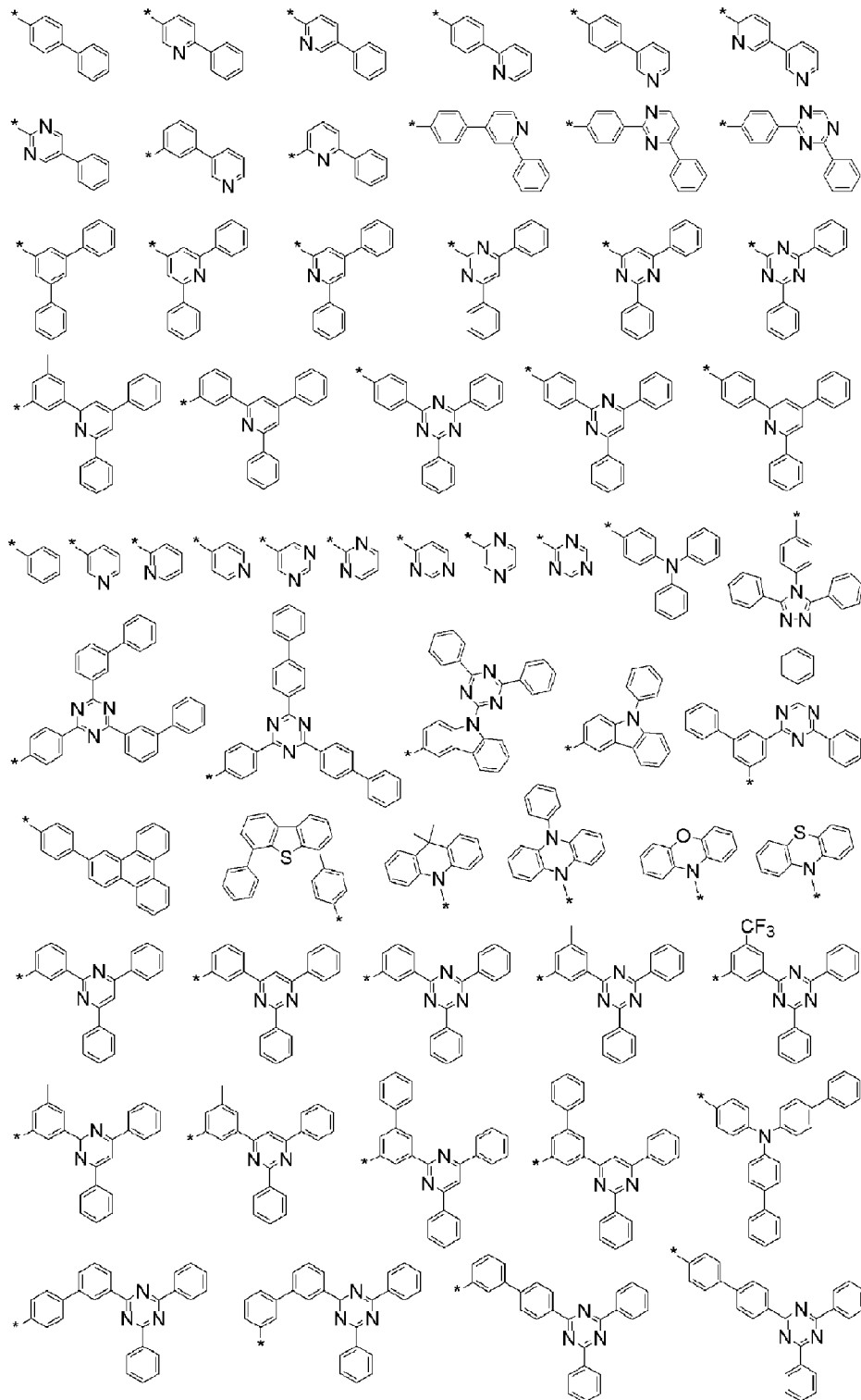
[55]



- [56] 상기 예시된 화학식에서, Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>8</sub>, R<sub>1</sub>~R<sub>12</sub>는 각각 화학식 1에서 정의된 바와 동일하다.
- [57] 전술한 화학식에서, X가 N(Ar<sub>2</sub>)인 경우, Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [58] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>는 서로 같거나 동일하며, 각각 독립적으로 수소 또는 S1 ~ S192로 구성된 치환체 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 수소 또는 하기 예시되는 치환체 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다.
- [59] 또한 X가 C(Ar<sub>3</sub>)(Ar<sub>4</sub>), Si(Ar<sub>5</sub>)(Ar<sub>6</sub>), P(Ar<sub>7</sub>), B(Ar<sub>8</sub>)인 경우, Ar<sub>3</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>는 서로 같거나 동일하며, 각각 독립적으로 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>

의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하고, 특히 메틸기 또는 페닐기일 때 더욱 바람직하다. 여기서,  $R_1$  내지  $R_{12}$ 는 서로 같거나 동일하며, 각각 독립적으로 수소 또는 S1 ~ S192로 구성된 치환체 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 수소 또는 하기 예시되는 치환체 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다.

[60]



[61]

- [62] 본 발명에서 사용된 "비치환된 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 등을 포함한다.
- [63] "비치환된 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 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [64] "비치환된 알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 에타인일(ethynyl), 2-프로파인일(2-propynyl) 등이 있는데, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [65] "비치환된 아릴"은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 60의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태로 부착될 수 있다. 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴 등이 포함되며 이에 한정되는 것은 아니다.
- [66] "비치환된 헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 40의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태로 부착될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함하는 것으로 해석된다. 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리를 포함하고, 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등도 포함하는 것으로 해석한다.
- [67] "비치환된 아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로서, 상기 R은 탄소수 5 내지 60의 아릴이다. 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등이 있다.
- [68] "비치환된 알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로서, 상기 R'는 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함하는 것으로 해석한다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등이 포함될 수 있으며 이에 한정되지는 않는다.
- [69] "비치환된 아릴아민"은 탄소수 6 내지 60의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [70] "비치환된 시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다.

이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등이 포함되지만 이에 한정되는 것은 아니다.

- [71] "비치환된 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 또는 S와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이의 비제한적인 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있다.
- [72] "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 5 내지 40의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [73] "축합 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [74] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다(*Chem. Rev.*, 60:313 (1960); *J. Chem. SOC.* 4482 (1955); *Chem. Rev.* 95: 2457 (1995) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.
- [75]
- [76] <유기 전계 발광 소자>
- [77] 한편, 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- [78] 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 화합물, 바람직하게는 화학식 3로 표시되는 화합물 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물 중 어느 하나 이상을 포함한다. 이때, 상기 화학식 3 내지 화학식 6으로 표시되는 화합물은 단독으로 또는 2 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [79] 여기서, 상기 1층 이상의 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 정공 주입/수송층, 발광층 또는 전자수송층일 수 있고, 보다 바람직하게는 발광층일 수 있다.
- [80] 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 호스트로 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 청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 또는 도펀트 재료로서 유기 발광 소자에 포함될 수 있다.
- [81] 전술한 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. 이때, 본 발명의 화합물은 발광층의 인광 호스트로 이용될 수 있다. 상기 전자수송층 위에는 전자주입층이 추가로 적층될 수 있다.

[82] 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.

[83] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 상기 1층 이상의 유기물층 (예컨대, 발광층, 정공수송층 및/또는 전자수송층)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.

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

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

[86] 사용 가능한 양극 물질의 비제한적인 예로는 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<sub>2</sub>: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.

[87] 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<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

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

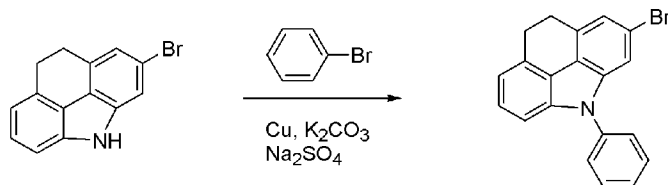
[89] 이하 본 발명을 준비예 및 합성예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 준비예 및 합성예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 준비예 및 합성예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[90]

[91] [준비예 1] IC-1과 IC-2의 합성

[92] <단계 1> 4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[93]



[94] 질소 기류 하에서 4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.38 g, 12.40 mmol), 1-bromobenzene (2.14 g, 37.18 mmol), Cu powder (0.15 g, 2.48 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.42 g, 24.79 mmol), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3.53 g, 24.79 mmol) 및 nitrobenzene (100 ml)를 혼합하고 190°C에서 12시간 동안 교반하였다.

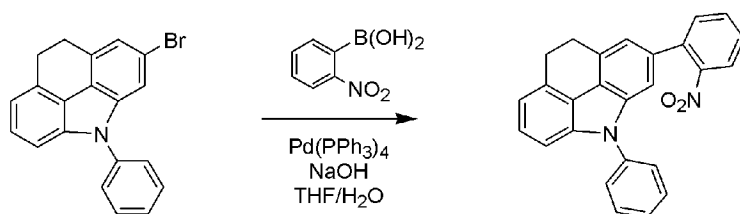
[95] 반응이 종결된 후 nitrobenzene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.06 g, 8.80 mmol, 수율 71%)을 얻었다.

[96] <sup>1</sup>H-NMR : δ 2.83 (m, 4H), 7.03 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.53 (m, 4H), 7.76 (d, 1H)

[97]

[98] <단계 2> 4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[99]



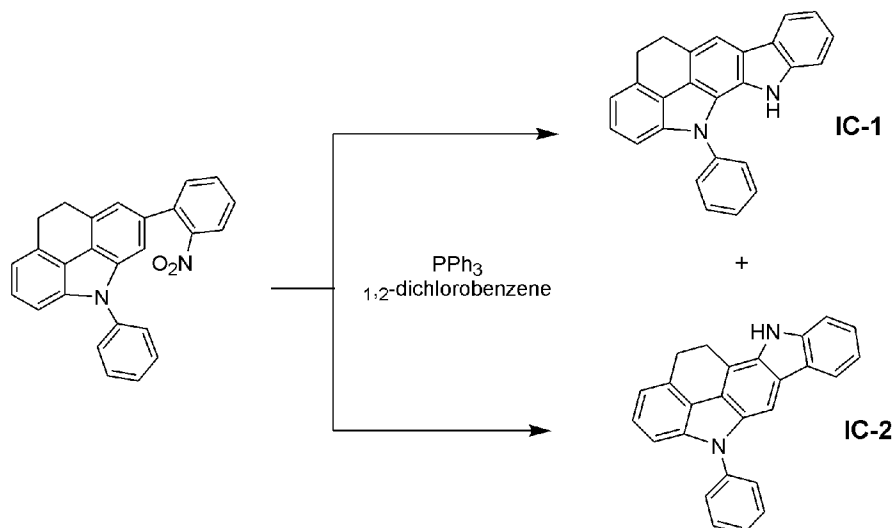
[100] 질소 기류 하에서 3.06 g (8.80 mmol)의 4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole, 1.61 g (9.67 mmol)의 2-nitrophenylboronic acid, 1.06 g (26.37 mmol)의 NaOH과 100 ml/50 ml의 THF/H<sub>2</sub>O를 넣고 교반하였다. 40°C에서 0.51 g (5 mol%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 필터링하였다. 필터링된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (2.82 g, 7.22 mmol, 수율 82 %)을 획득하였다.

[101] <sup>1</sup>H-NMR : δ 2.84 (m, 4H), 7.01 (d, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.59 (m, 7H), 7.99 (m, 3H)

[102]

[103] <단계 3> IC-1과 IC-2의 합성

[104]



[105] 질소 기류 하에서 4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 2.82 g (7.22 mmol)과 triphenylphosphine 4.73 g (18.05 mmol), 1,2-dichlorobenzene 30 ml를 넣은 후 12시간 교반하였다. 반응 종료 후 1,2-dichlorobenzene를 제거하고 디클로로메탄으로 추출하였다. 추출된 유기층은  $\text{MgSO}_4$ 로 물을 제거하고, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 IC-1 (0.99 g, 2.75 mmol, 수율 38 %) 과 IC-2 (0.97 g, 2.74 mmol, 수율 37 %)을 각각 획득하였다.

[106] IC-1 의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 7.00 (d, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.54 (m, 8H), 7.76 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 10.01 (s, 1H)

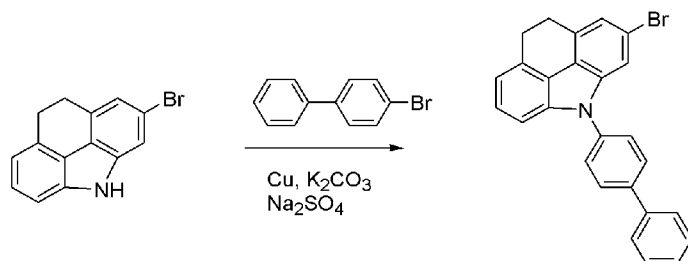
[107] IC-2 의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.00 (d, 1H), 7.28 (m, 3H), 7.56 (m, 7H), 7.77 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 10.21 (s, 1H)

[108]

[109] [준비예 2] IC-3과 IC-4의 합성

[110] <단계 1> 6-(biphenyl-4-yl)-4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[111]



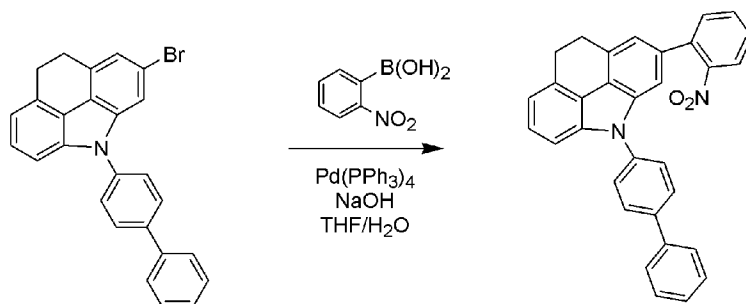
[112] 1-bromobenzene 대신 4-bromobiphenyl (8.67 g, 37.18 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여 6-(biphenyl-4-yl)-4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[113]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.01 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.64 (m, 7H), 7.79 (m, 3H)

[114]

[115] <단계 2> 6-(biphenyl-4-yl)-4-(2-nitrophenyl)-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[116]



[117]

4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신  
6-(biphenyl-4-yl)-4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.72 g, 8.80 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 6-(biphenyl-4-yl)-4-(2-nitrophenyl)-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[118]

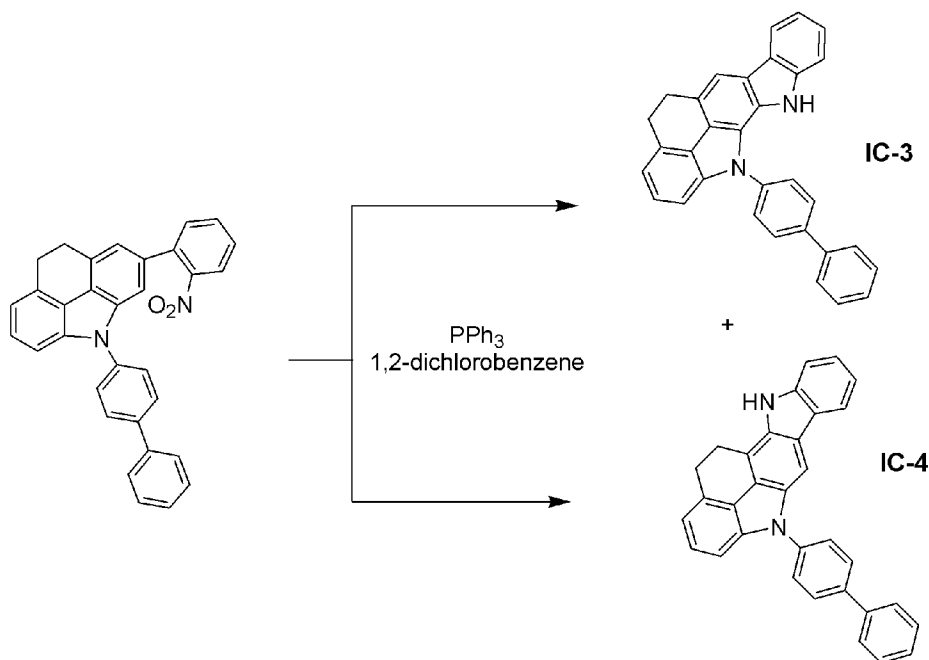
$^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.85 (m, 4H), 7.01 (d, 1H), 7.28 (t, 1H), 7.51 (m, 6H), 7.69 (m, 7H), 7.98 (m, 3H)

[119]

[120]

<단계 3> IC-3과 IC-4의 합성

[121]



[122]

4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신  
6-(biphenyl-4-yl)-4-(2-nitrophenyl)-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.27 g, 7.22 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 IC-3과 IC-4를 각각 얻었다.

[123]

IC-3 의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 6.91 (d, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.49 (m, 7H), 7.66 (m, 6H), 8.11 (d, 1H), 10.07 (s, 1H)

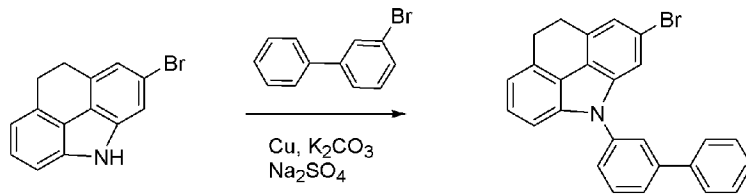
[124]

IC-4 의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 6.90 (d, 1H), 7.29 (m, 3H), 7.52 (m, 6H), 7.67 (m, 6H), 8.11 (d, 1H), 10.22 (s, 1H)

[125]

[126] [준비예 3] IC-5과 IC-6의 합성[127] <단계 1> 6-(biphenyl-3-yl)-4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[128]



[129] 1-bromobenzene 대신 3-bromobiphenyl (8.67 g, 37.18 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 &lt;단계 1&gt;과 동일한 과정을 수행하여

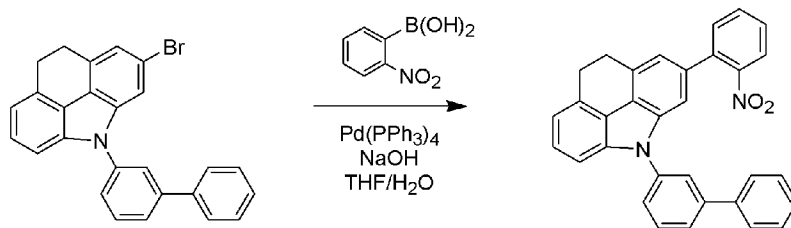
6-(biphenyl-3-yl)-4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[130]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 6.97 (m, 2H), 7.28 (m, 2H), 7.48 (m, 8H), 7.76 (d, 1H), 8.01 (s, 1H)

[131]

[132] <단계 2> 6-(biphenyl-3-yl)-4-(2-nitrophenyl)-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[133]



[134] 4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신

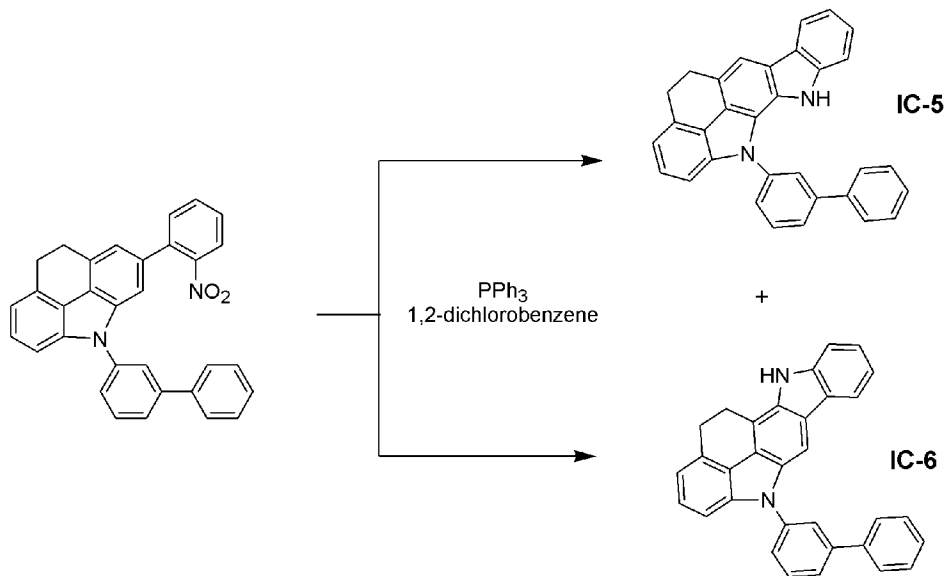
6-(biphenyl-3-yl)-4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole(3.73 g, 8.8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 &lt;단계 2&gt;와 동일한 과정을 수행하여 6-(biphenyl-3-yl)-4-(2-nitrophenyl)-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[135]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 6.95 (d, 1H), 7.28 (t, 1H), 7.51 (m, 10H), 7.73 (m, 2H), 8.02 (m, 3H)

[136]

[137] <단계 3> IC-5과 IC-6의 합성

[138]



[139] 4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신 6-(biphenyl-3-yl)-4-(2-nitrophenyl)-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.3 g, 7.22 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 목적화합물 IC-5과 IC-6를 각각 얻었다.

[140] IC-5 의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 6.87 (d, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.50 (m, 11H), 7.78 (d, 1H), 8.05 (m, 2H), 10.01 (s, 1H)

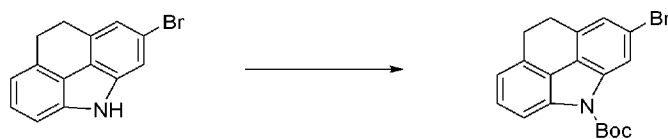
[141] IC-6 의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 6.87 (d, 1H), 7.27 (m, 3H), 7.51 (m, 10H), 7.78 (d, 1H), 8.04 (m, 2H), 10.12 (s, 1H)

[142]

[143] [준비예 4] IC-7의 합성

[144] <단계 1> tert-butyl 4-bromo-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate의 합성

[145]



[146] 4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (16.33 g, 60.0 mmol), Di-tert-butyl dicarbonate (26.0 ml, 113.2 mmol), 4-Dimethylaminopyridine (7.35 g, 60.1 mmol)을 Acetonitrile 300 ml에 녹이고, 상온에서 2시간 교반하였다. 반응이 종료 된 후에 물을 붓고, 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 tert-butyl 4-bromo-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate (20.55 g, 55.2 mmol, 수율 92%)을 얻었다.

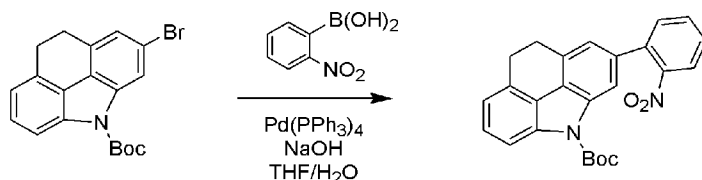
[147]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.59 (s, 9H), 2.85 (m, 4H), 7.03 (d, 1H), 7.27 (m, 3H), 7.51 (d, 1H)

[148]

[149] <단계 2> tert-butyl 4-(2-nitrophenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate의

합성

[150]



[151]

4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신 tert-butyl 4-(2-nitrophenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate (3.28 g, 8.8 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비에 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 tert-butyl 4-(2-nitrophenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate을 얻었다.

[152]

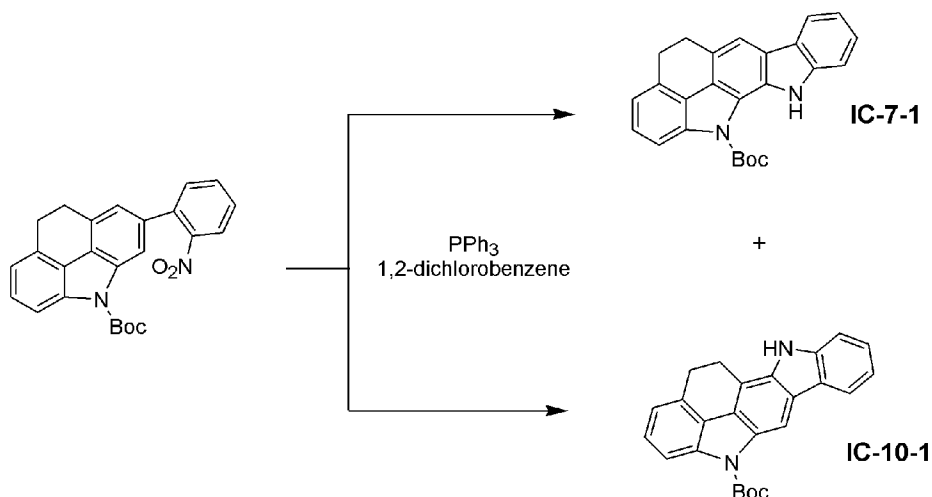
<sup>1</sup>H-NMR : δ 1.59 (s, 9H), 2.85 (m, 4H), 7.28 (m, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.71 (d, 1H), 7.99 (m, 3H)

[153]

[154]

<단계 3> IC-7-1과 IC-10-1의 합성

[155]



[156]

4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신 tert-butyl 4-(2-nitrophenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate (2.99 g, 7.22 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비에 1의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 목적화합물 IC-7-1과 IC-10-1을 얻었다.

[157]

IC-7-1 의 <sup>1</sup>H-NMR : δ 1.60 (s, 9H), 2.84 (m, 4H), 7.29 (m, 3H), 7.50 (m, 3H), 7.61 (d, 1H), 8.03 (d, 1H), 10.04 (s, 1H)

[158]

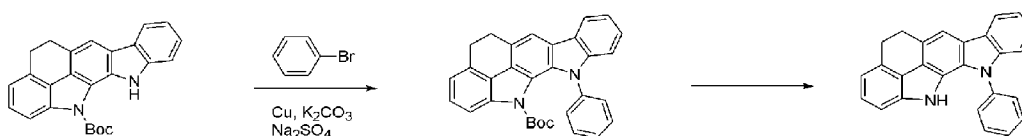
IC-10-1 의 <sup>1</sup>H-NMR : δ 1.60 (s, 9H), 2.83 (m, 4H), 7.27 (m, 3H), 7.51 (m, 3H), 7.61 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 10.13 (s, 1H)

[159]

[160]

<단계 3> IC-7의 합성

[161]



[162]

질소 기류 하에서 IC-7-1 (4.74 g, 12.40 mmol), 1-bromobenzene (2.14 g, 37.18

mmol), Cu powder(0.15 g, 2.48 mmol),  $K_2CO_3$ (3.42 g, 24.79 mmol),  $Na_2SO_4$ (3.53 g, 24.79 mmol) 및 nitrobenzene(100 ml)를 혼합하고 190°C에서 12시간 동안 교반하였다.

[163] 반응이 종결된 후 nitrobenzene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음  $MgSO_4$ 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후, 유기화합물을 Silica-gel (500 g)과 함께 Toluene 2000 ml에 넣고 110°C에서 12시간을 교반하였고, filter로 silica-gel을 제거하고 Toluene을 농축하여 목적화합물 IC-7 (2.80 g, 7.81 mmol, 수율 63%)을 얻었다.

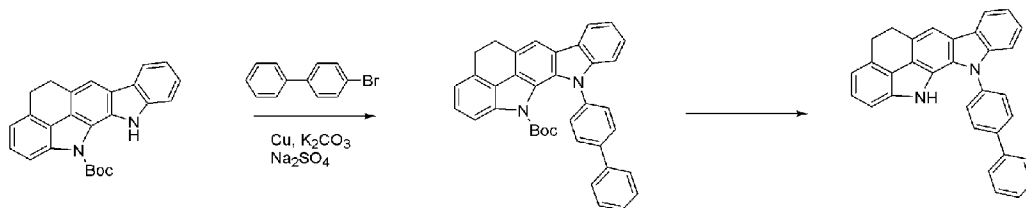
[164]  $^1H$ -NMR :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.33 (m, 4H), 7.52 (m, 6H), 7.91 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 10.03 (s, 1H)

[165]

[166] [준비예 5] IC-8의 합성

[167] <단계 1> IC-8의 합성

[168]



[169] 1-bromobenzene 대신 4-bromobiphenyl (8.67 g, 37.18 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 4의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 IC-8을 얻었다.

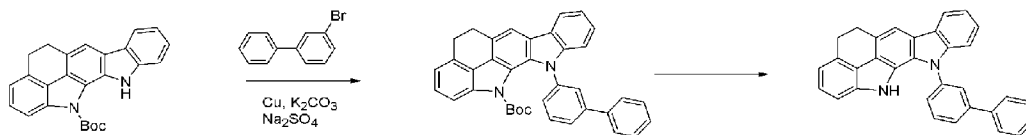
[170]  $^1H$ -NMR :  $\delta$  2.85 (m, 4H), 7.35 (m, 4H), 7.48 (m, 6H), 7.69 (m, 4H), 7.96 (m, 2H), 8.53 (d, 1H), 10.04 (s, 1H)

[171]

[172] [준비예 6] IC-9의 합성

[173] <단계 1> IC-9의 합성

[174]



[175] 1-bromobenzene 대신 3-bromobiphenyl (8.67 g, 37.18 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 4의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 IC-9을 얻었다.

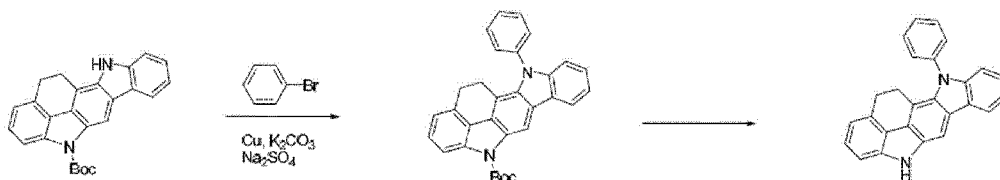
[176]  $^1H$ -NMR :  $\delta$  2.85 (m, 4H), 7.33 (m, 4H), 7.42 (m, 5H), 7.67 (m, 5H), 7.92 (m, 2H), 8.53 (d, 1H), 10.04 (s, 1H)

[177]

[178] [준비예 7] IC-10의 합성

[179] <단계 1> IC-10의 합성

[180]



[181] IC-7-1 대신 IC-10-1 (4.74 g, 12.40 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 4의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 IC-10을 얻었다.

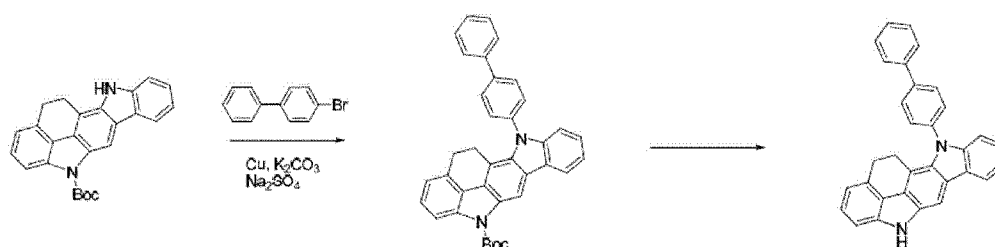
[182]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.83 (m, 4H), 7.31 (m, 4H), 7.51 (m, 8H), 7.92 (d, 1H), 10.09 (s, 1H)

[183]

[184] [준비예 8] IC-11의 합성

[185] <단계 1> IC-11의 합성

[186]



[187] IC-7-1 대신 IC-10-1 (4.74 g, 12.40 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 5의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여 IC-11을 얻었다.

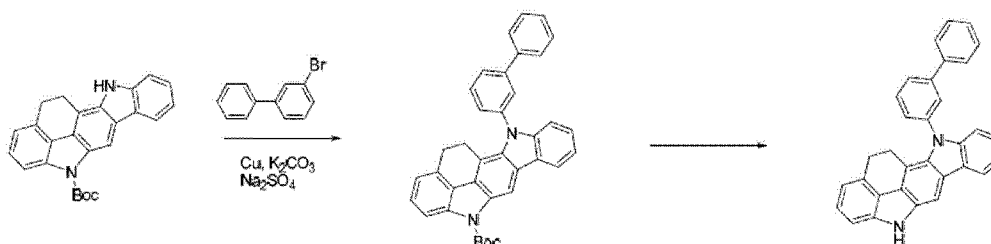
[188]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.32 (m, 4H), 7.51 (m, 7H), 7.76 (m, 5H), 7.99 (d, 1H), 10.08 (s, 1H)

[189]

[190] [준비예 9] IC-12의 합성

[191] <단계 1> IC-12의 합성

[192]



[193] IC-7-1 대신 IC-10-1 (4.74 g, 12.40 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 6의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여 IC-12를 얻었다.

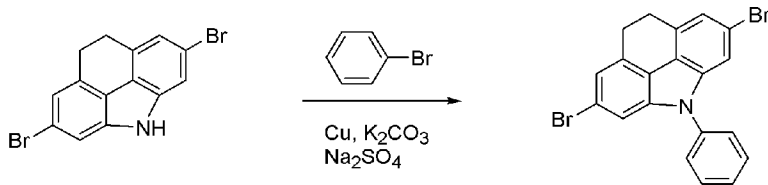
[194]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.35 (m, 4H), 7.54 (m, 6H), 7.79 (m, 6H), 8.01 (d, 1H), 10.11 (s, 1H)

[195]

[196] [준비예 10] IC-13과 IC-14의 합성

[197] <단계 1> 4,8-dibromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[198]



[199] 4-bromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신

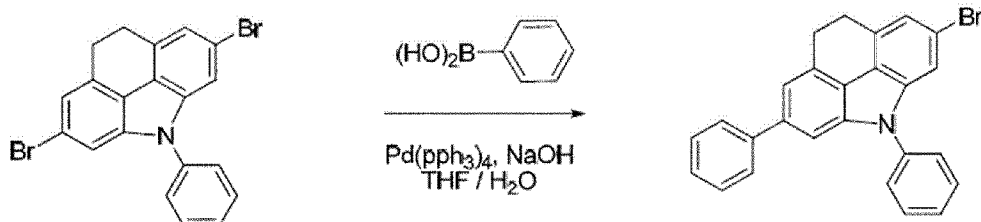
4,8-dibromo-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (4.35 g, 12.40 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여 4,8-dibromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[200]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.03 (s, 2H), 7.39 (s, 2H), 7.49 (m, 5H)

[201]

[202] <단계 2> 4-bromo-6,8-diphenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[203]



[204]

[205] 4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신

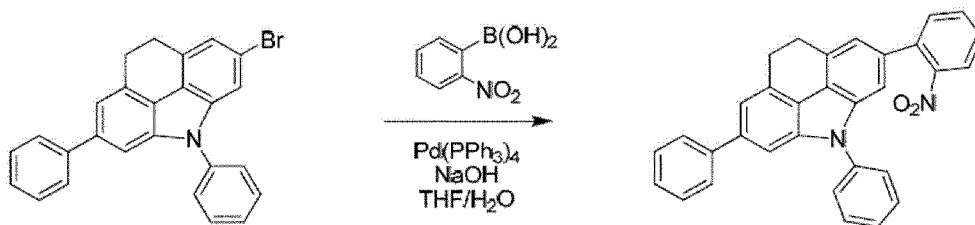
4,8-dibromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.76 g, 8.80 mmol)을 사용하는 것과 2-nitrophenylboronic acid 대신 phenylboronic acid (3.22 g, 26.37 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 4-bromo-6,8-diphenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[206]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.84 (m, 4H), 7.08 (m, 2H), 7.39 (m, 4H), 7.53 (m, 8H)

[207]

[208] <단계 3> 4-(2-nitrophenyl)-6,8-diphenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole의 합성

[209]



[210]

[211] 4-bromo-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신

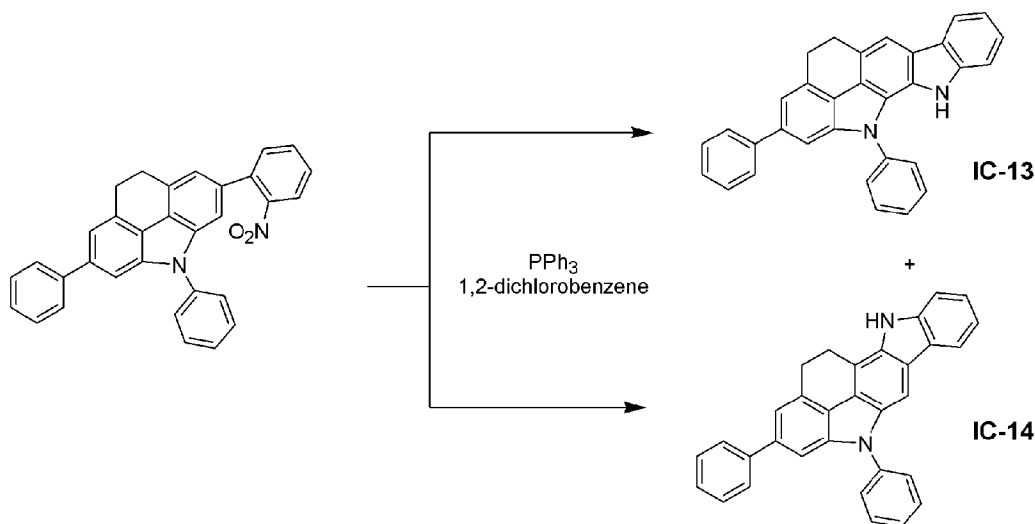
4-bromo-6,8-diphenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.73 g, 8.80 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 4-(2-nitrophenyl)-6,8-diphenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole을 얻었다.

[212]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.89 (m, 4H), 7.41 (m, 4H), 7.53 (m, 11H), 7.94 (m, 3H)

[213]

[214] <단계 4> IC-13과 IC-14의 합성

[215]



[216]

[217] 4-(2-nitrophenyl)-6-phenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole 대신

4-(2-nitrophenyl)-6,8-diphenyl-2,6-dihydro-1H-benzo[def]carbazole (3.37 g, 7.22 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 1의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 목적화합물 IC-13과 IC-14를 얻었다.

[218] IC-13의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.87 (m, 4H), 7.42 (m, 6H), 7.54 (m, 10H), 7.94 (s, 1H), 10.04 (s, 1H)

[219] IC-14의  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  2.87 (m, 4H), 7.43 (m, 5H), 7.57 (m, 9H), 7.89 (s, 1H), 10.12 (s, 1H)

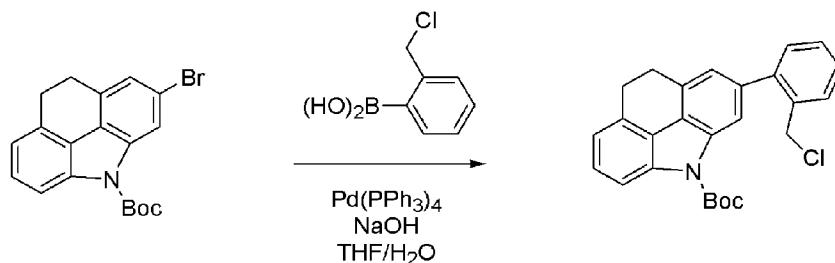
[220]

[221] [준비예 11] IC-15의 합성

[222] <단계 1> tert-butyl

4-(2-(chloromethyl)phenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate의 합성

[223]



[224] 2-nitrophenylboronic acid 대신 2-(chloromethyl)phenylboronic acid (1.50 g, 8.80 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 준비예 4의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 tert-butyl

4-(2-(chloromethyl)phenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate를 얻었다.

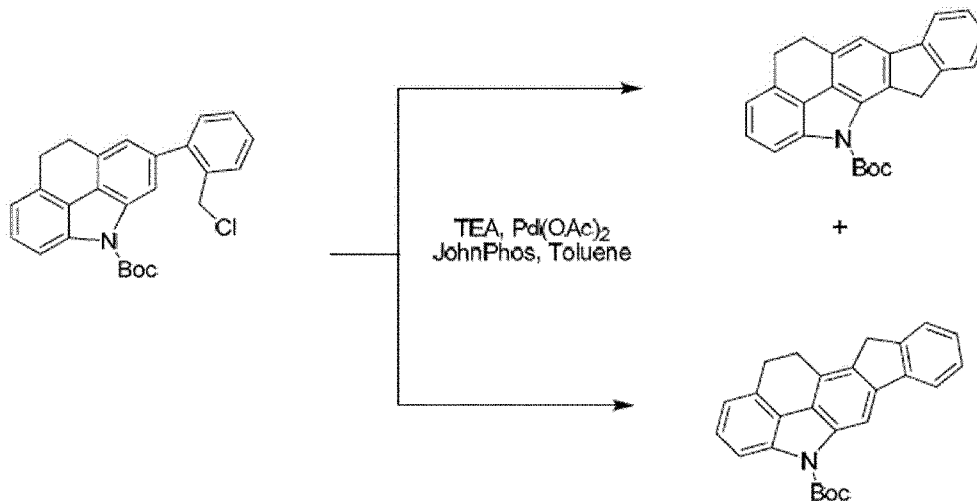
[225]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.59 (s, 9H), 2.84 (m, 4H), 4.53 (s, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.74 (m, 3H)

[226]

[227] <단계 2> tert-butyl

4,5-dihydrobenzo[def]indeno[2,1-a]carbazole-12(11H)-carboxylate과 tert-butyl 1,2-dihydrobenzo[def]indeno[1,2-b]carbazole-6(12H)-carboxylate의 합성

[228]



[229]

[230] 질소 기류 하에서 tert-butyl

4-(2-(chloromethyl)phenyl)-1H-benzo[def]carbazole-6(2H)-carboxylate (8.36 g, 20.00 mmol),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.23 g, 1.00 mmol), 2-(di-tert-butylphosphino)biphenyl ligand (JohnPhos, 0.60 g, 2.00 mmol), TEA (5.6 ml, 40.00 mmol) 및 Toluene (100 ml)를 혼합하고  $110^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 교반하였다.

[231] 반응이 종결된 후 Toluene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 tert-butyl

4,5-dihydrobenzo[def]indeno[2,1-a]carbazole-12(11H)-carboxylate (2.06 g, 5.40 mmol, 수율 27%)과 tert-butyl

1,2-dihydrobenzo[def]indeno[1,2-b]carbazole-6(12H)-carboxylate (2.21 g, 5.80 mmol, 수율 29%)을 얻었다.

[232] tert-butyl 4,5-dihydrobenzo[def]indeno[2,1-a]carbazole-12(11H)-carboxylate의  $^1$

$^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.59 (s, 9H), 2.83 (m, 4H), 4.11 (s, 2H), 7.21 (m, 3H), 7.42 (m, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.74 (m, 2H), 7.98 (d, 1H)

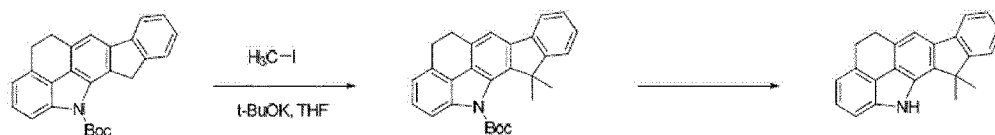
[233] tert-butyl 1,2-dihydrobenzo[def]indeno[1,2-b]carbazole-6(12H)-carboxylate의  $^1$

$^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.59 (s, 9H), 2.83 (m, 4H), 4.11 (s, 2H), 7.22 (m, 3H), 7.44 (m, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.74 (m, 2H), 7.89 (d, 1H)

[234]

[235] <단계 3> IC-15의 합성

[236]



[237] 질소 기류 하에서 tert-butyl

4,5-dihydrobenzo[def]indeno[2,1-a]carbazole-12(11H)-carboxylate (2.06 g, 5.40 mmol)을 THF 50 ml에 녹인 다음 0°C에서 Potassium tert-butoxide (1.81 g, 16.13 mmol) 넣고 10분 동안 교반하였다. 그리고 Iodomethane (2.29 g, 16.13 mmol)을 넣고 상온에서 12시간 동안 교반하였다.

[238] 반응이 종결된 후 THF를 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 유기화합물을 Silica-gel (150 g)과 함께 Toluene 200 ml에 넣고 110°C에서 12시간을 교반하였고, filter로 silica-gel을 제거하고 Toluene을 농축하여 목적 화합물 IC-15 (1.02 g, 3.29 mmol, 수율 61%) 을 얻었다.

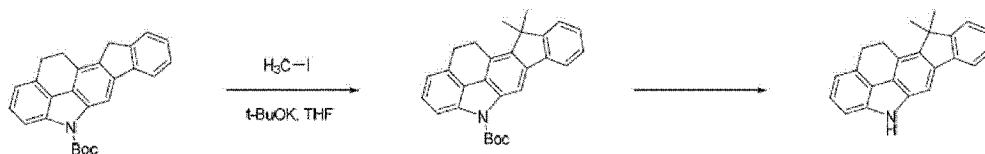
[239] <sup>1</sup>H-NMR : δ 1.57 (s, 6H), 2.83 (m, 4H), 7.23 (m, 3H), 7.55 (m, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.91 (d, 1H), 10.13 (s, 1H)

[240]

[241] [준비예 12] IC-16의 합성

[242] <단계 1> IC-16의 합성

[243]



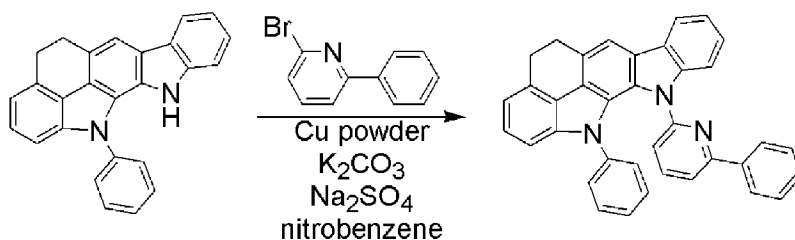
[244] tert-butyl 4,5-dihydrobenzo[def]indeno[2,1-a]carbazole-12(11H)-carboxylate 대신 tert-butyl 1,2-dihydrobenzo[def]indeno[1,2-b]carbazole-6(12H)-carboxylate (2.06 g, 5.40 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 11의 <단계 3>과 동일한 과정을 수행하여 목적화합물 IC-16 (1.08 g, 3.51 mmol, 수율 65%)을 얻었다.

[245] <sup>1</sup>H-NMR : δ 1.57 (s, 6H), 2.83 (m, 4H), 7.24 (m, 3H), 7.51 (m, 2H), 7.72 (m, 2H), 7.93 (d, 1H), 10.08 (s, 1H)

[246]

[247] [합성예 1] Inv-1의 합성

[248]



[249] 질소 기류 하에서 준비예 1에서 제조된 화합물인 IC-1 (1.07 g, 3.00 mmol),

2-bromo-6-phenylpyridine (0.84 g, 3.60 mmol), Cu powder(0.027 g, 0.40 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.55 g, 0.40 mmol), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.57 g, 4.00 mmol) 및 nitrobenzene(100 ml)를 혼합하고 190°C에서 12시간 동안 교반하였다.

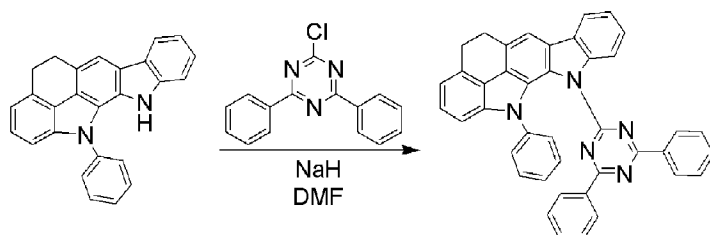
[250] 반응이 종결된 후 nitrobenzene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피(Hexane:EA = 3:1 (v/v))로 정제하여 목적 화합물인 Inv-1 (1.23 g, 수율 80 %)을 얻었다.

[251] GC-Mass (이론치: 511.61 g/mol, 측정치: 511 g/mol)

[252]

[253] **[합성예 2] Inv-2의 합성**

[254]



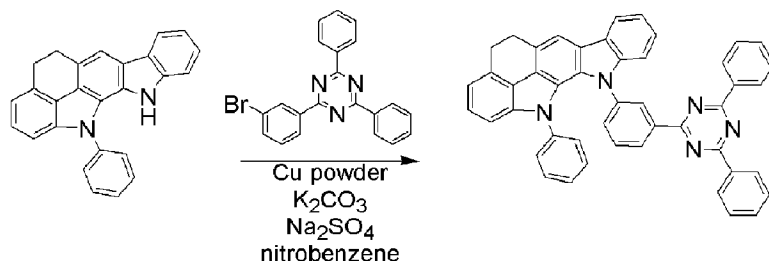
[255] 질소 기류 하에서 준비예 1에서 제조된 화합물인 IC-1 (1.07 g, 3.00 mmol)을 DMF 100 ml에 녹이고 여기에 NaH (0.11 g, 4.50 mmol)를 넣고 1시간 교반하였다. 여기에 DMF 100ml에 녹인 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (0.96 g, 3.60 mmol)을 천천히 첨가하였다. 3시간 동안 교반한 후 반응을 종료시키고 혼합물을 실리카 필터링하고 물과 메탄올로 씻은 후 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 고체를 컬럼 크로마토그래피 (Hexane:EA = 1:1 (v/v))로 정제하여 목적 화합물인 Inv-2 (1.38 g, 수율 78 %)을 얻었다.

[256] GC-Mass (이론치: 589.23 g/mol, 측정치: 589 g/mol)

[257]

[258] **[합성예 3] Inv-3의 합성**

[259]



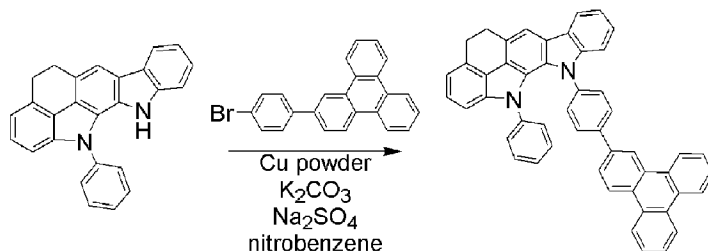
[260] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-3 (1.50 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[261] GC-Mass (이론치: 665.26 g/mol, 측정치: 665 g/mol)

[262]

[263] **[합성예 4] Inv-4의 합성**

[264]



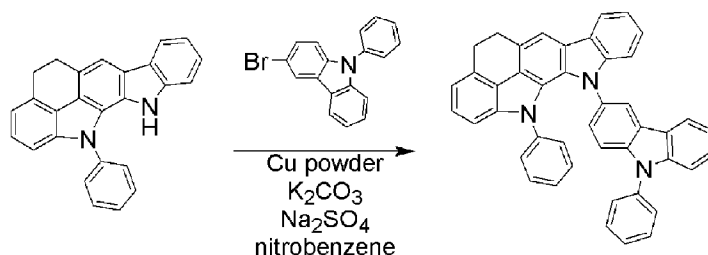
[265] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 2-(4-bromophenyl)triphenylene를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-4 (1.65 g, 수율 78 %)를 얻었다.

[266] GC-Mass (이론치: 660.26 g/mol, 측정치: 660 g/mol)

[267]

[268] **[합성예 5] Inv-5의 합성**

[269]



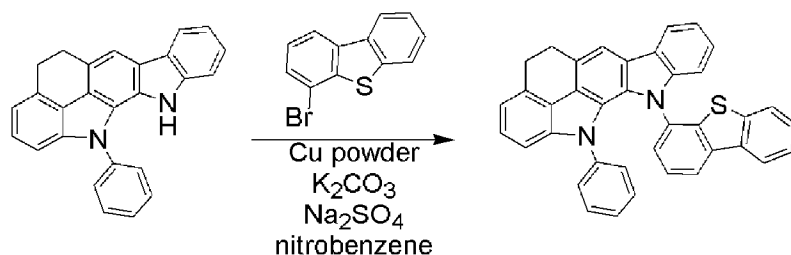
[270] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-5 (1.37 g, 수율 76 %)를 얻었다.

[271] GC-Mass (이론치: 599.24 g/mol, 측정치: 599 g/mol)

[272]

[273] **[합성예 6] Inv-6의 합성**

[274]



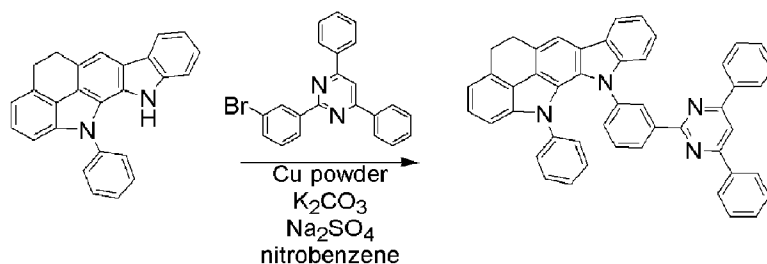
[275] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 4-bromodibenzo[b,d]thiophene를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-6 (1.22 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[276] GC-Mass (이론치: 540.17 g/mol, 측정치: 540 g/mol)

[277]

[278] **[합성예 7] Inv-7의 합성**

[279]



[280] 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 대신

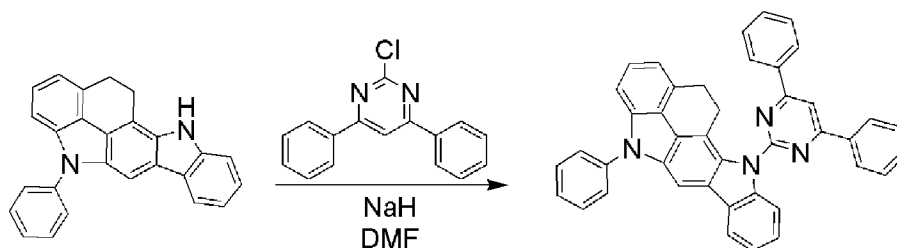
2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenylpyrimidine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-7 (1.53 g, 수율 78 %)을 얻었다.

[281] GC-Mass (이론치: 664.28 g/mol, 측정치: 664 g/mol)

[282]

[283] **[합성예 8] Inv-8의 합성**

[284]



[285] IC-1 과 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 대신 IC-2와

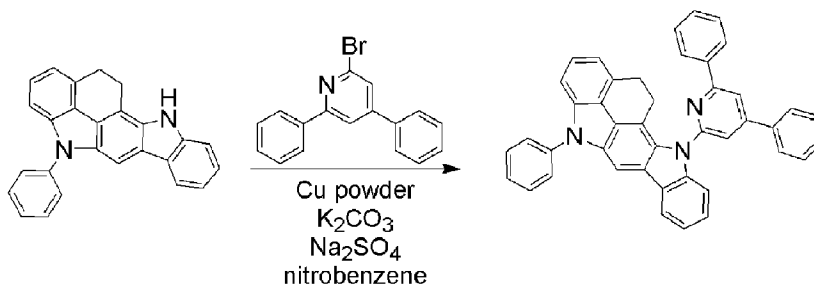
2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-8 (1.25 g, 수율 71 %)를 얻었다.

[286] GC-Mass (이론치: 588.23 g/mol, 측정치: 588 g/mol)

[287]

[288] **[합성예 9] Inv-9의 합성**

[289]



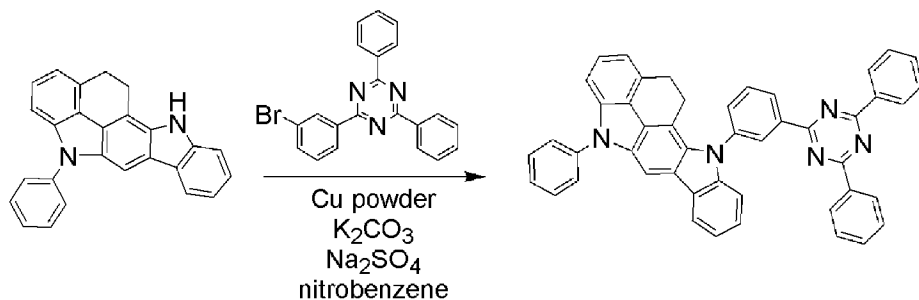
[290] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-2와 2-bromo-4,6-diphenylpyridine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-9 (1.41 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[291] GC-Mass (이론치: 587.24 g/mol, 측정치: 587 g/mol)

[292]

[293] **[합성예 10] Inv-10의 합성**

[294]



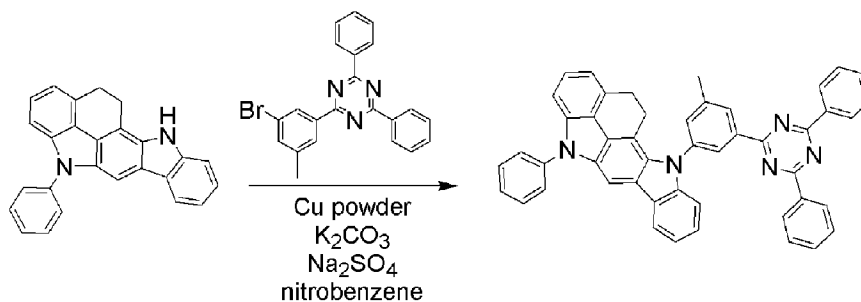
[295] IC-1 대신 IC-2를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-10 (1.50 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[296] GC-Mass (이론치: 665.26 g/mol, 측정치: 665 g/mol)

[297]

[298] **[합성예 11] Inv-11의 합성**

[299]



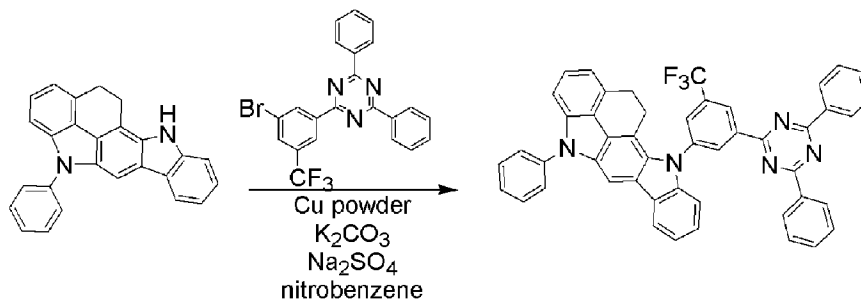
[300] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-2와 2-(3-bromo-5-methylphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-11 (1.61 g, 수율 79 %)를 얻었다.

[301] GC-Mass (이론치: 679.27 g/mol, 측정치: 679 g/mol)

[302]

[303] **[합성예 12] Inv-12의 합성**

[304]



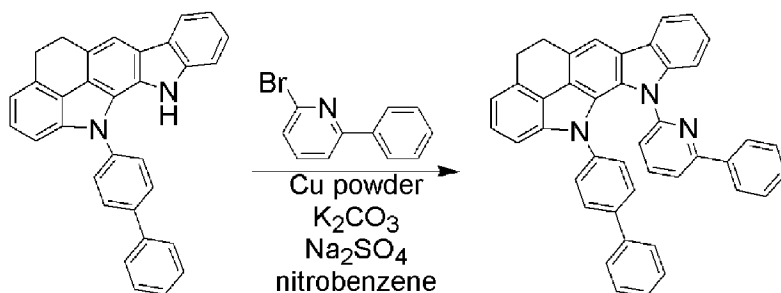
[305] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-2와 2-(3-bromo-5-(trifluoromethyl)phenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-12 (1.58 g, 수율 72 %)를 얻었다.

[306] GC-Mass (이론치: 733.25 g/mol, 측정치: 733 g/mol)

[307]

[308] [합성예 13] Inv-13의 합성

[309]



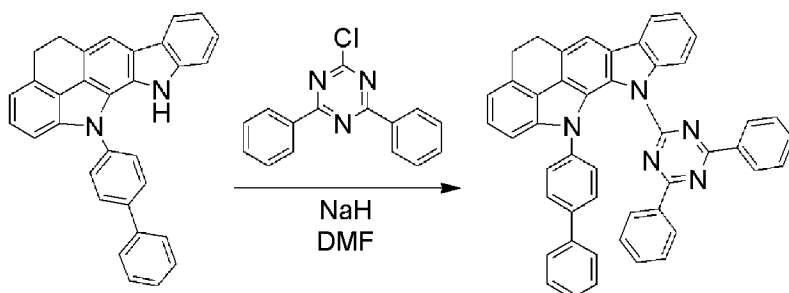
[310] IC-1 대신 IC-3을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-13 (1.32 g, 수율 75 %)을 얻었다.

[311] GC-Mass (이론치: 587.24 g/mol, 측정치: 587 g/mol)

[312]

[313] [합성예 14] Inv-14의 합성

[314]



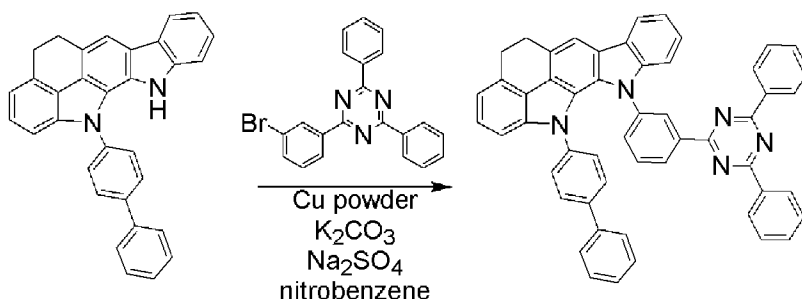
[315] IC-1 대신 IC-3을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-14 (1.50 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[316] GC-Mass (이론치: 665.26 g/mol, 측정치: 665 g/mol)

[317]

[318] [합성예 15] Inv-15의 합성

[319]



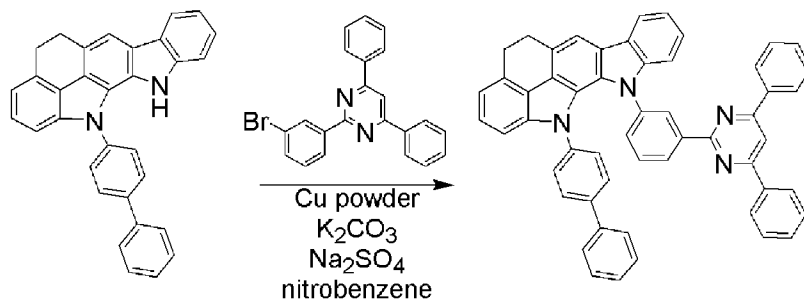
[320] IC-1 대신 IC-3을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-15 (1.69 g, 수율 76 %)를 얻었다.

[321] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[322]

[323] [합성예 16] Inv-16의 합성

[324]



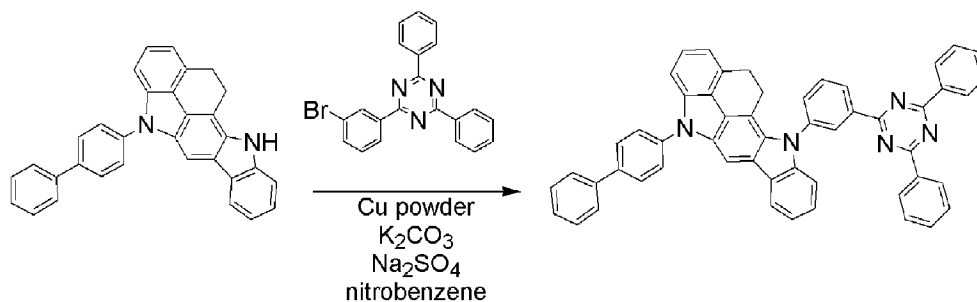
[325] IC-1 대신 IC-3을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 7과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-16 (1.57 g, 수율 71 %)를 얻었다.

[326] GC-Mass (이론치: 740.29 g/mol, 측정치: 740 g/mol)

[327]

[328] **[합성 예 17] Inv-17의 합성**

[329]



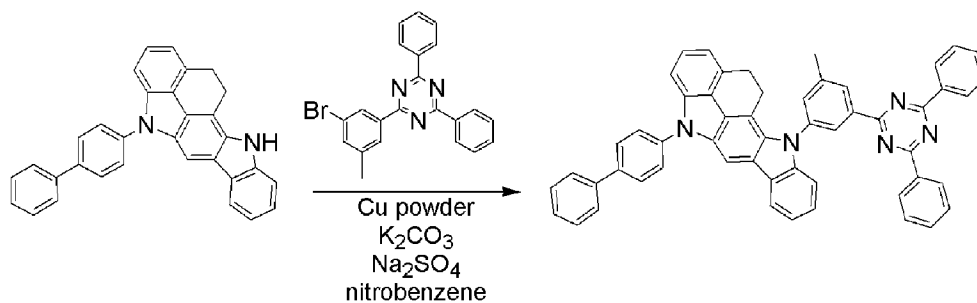
[330] IC-1 대신 IC-4를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-17 (1.45 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[331] GC-Mass (이론치: 643.27 g/mol, 측정치: 643 g/mol)

[332]

[333] **[합성 예 18] Inv-18의 합성**

[334]



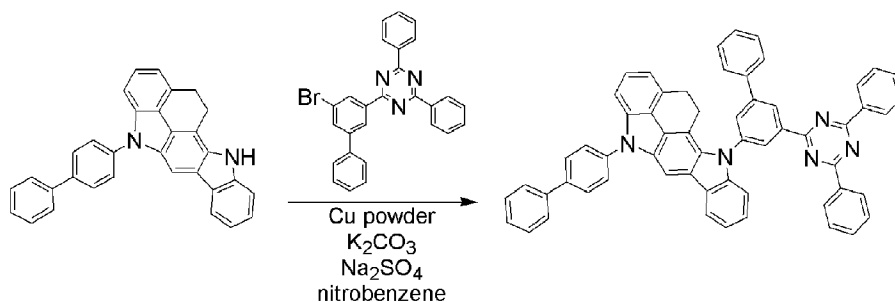
[335] IC-2 대신 IC-4를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 11과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-18 (1.65 g, 수율 73 %)를 얻었다.

[336] GC-Mass (이론치: 755.30 g/mol, 측정치: 755 g/mol)

[337]

[338] **[합성 예 19] Inv-19의 합성**

[339]



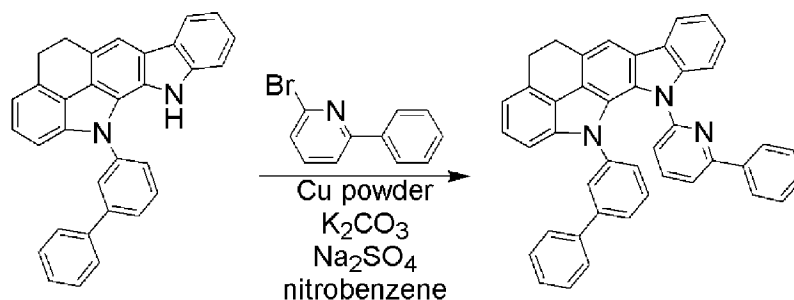
- [340] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-4와 2-(5-bromobiphenyl-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-19 (1.84 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[341] GC-Mass (이론치: 817.32 g/mol, 측정치: 817 g/mol)

[342]

[343] **[합성예 20] Inv-20의 합성**

[344]



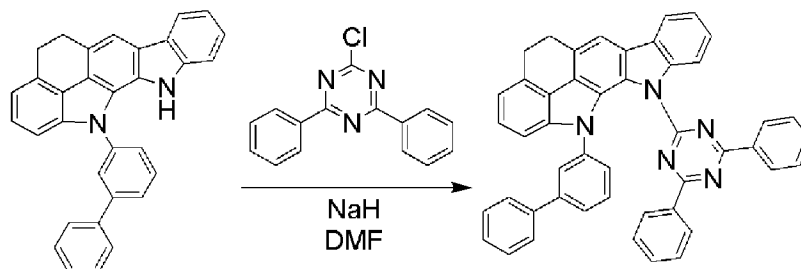
- [345] IC-1 대신 IC-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-20 (1.37 g, 수율 78 %)를 얻었다.

[346] GC-Mass (이론치: 587.24 g/mol, 측정치: 587 g/mol)

[347]

[348] **[합성예 21] Inv-21의 합성**

[349]



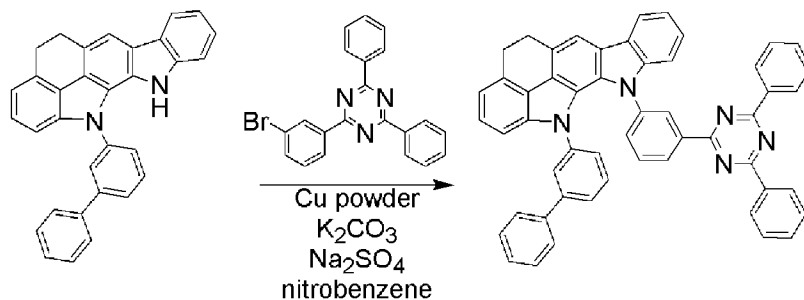
- [350] IC-1 대신 IC-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-21 (1.50 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[351] GC-Mass (이론치: 665.26 g/mol, 측정치: 665 g/mol)

[352]

[353] **[합성예 22] Inv-22의 합성**

[354]



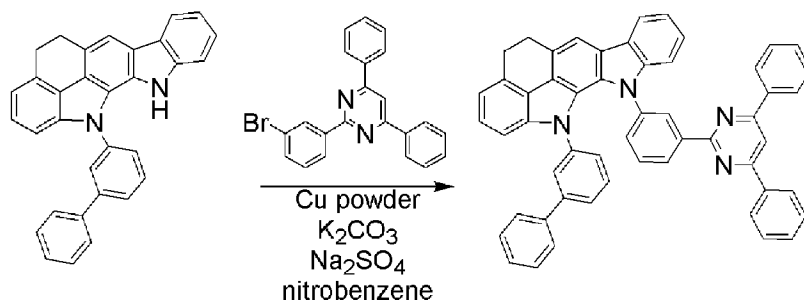
[355] IC-1 대신 IC-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-22 (1.78 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[356] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[357]

[358] **[합성예 23] Inv-23의 합성**

[359]



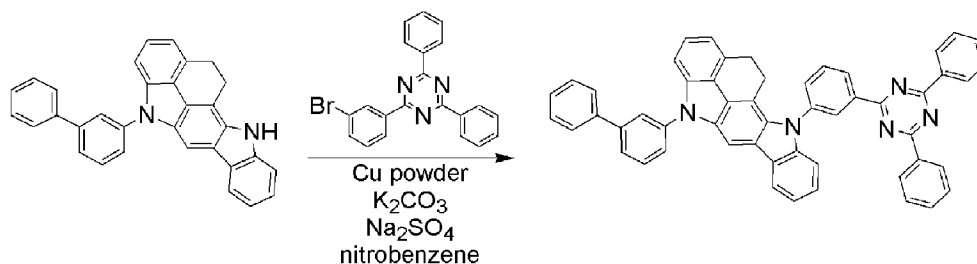
[360] IC-1 대신 IC-5를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 7과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-23 (1.64 g, 수율 74 %)를 얻었다.

[361] GC-Mass (이론치: 740.29 g/mol, 측정치: 740 g/mol)

[362]

[363] **[합성예 24] Inv-24의 합성**

[364]



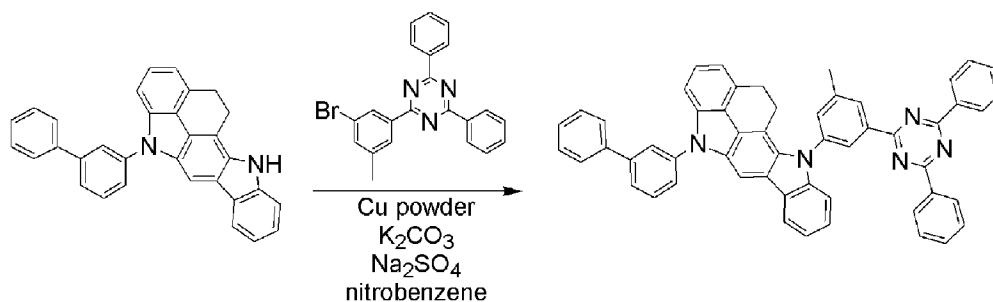
[365] IC-1 대신 IC-6을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-24 (1.50 g, 수율 78 %)를 얻었다.

[366] GC-Mass (이론치: 643.27 g/mol, 측정치: 643 g/mol)

[367]

[368] **[합성예 25] Inv-25의 합성**

[369]



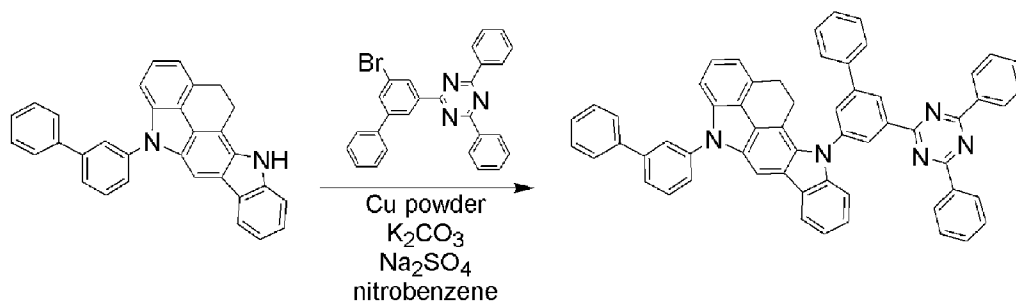
[370] IC-2 대신 IC-6을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 11과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-25 (1.65 g, 수율 73 %)를 얻었다.

[371] GC-Mass (이론치: 755.30 g/mol, 측정치: 755 g/mol)

[372]

[373] **[합성예 26] Inv-26의 합성**

[374]



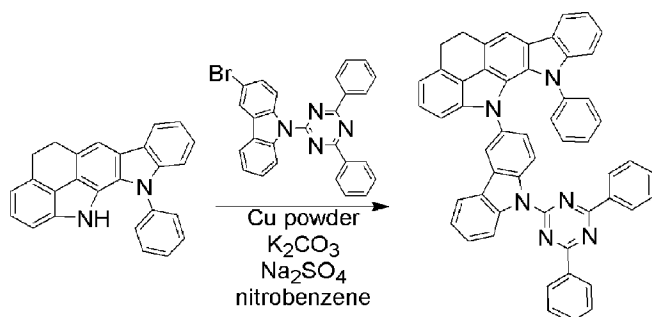
[375] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-6과 2-(5-bromobiphenyl-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-26 (1.74 g, 수율 71 %)를 얻었다.

[376] GC-Mass (이론치: 817.32 g/mol, 측정치: 817 g/mol)

[377]

[378] **[합성예 27] Inv-27의 합성**

[379]



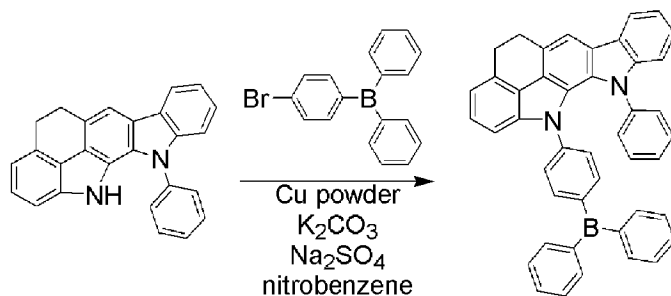
[380] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-7과 3-bromo-9-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-9H-carbazole 을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-27 (1.65 g, 수율 73 %)를 얻었다.

[381] GC-Mass (이론치: 754.28 g/mol, 측정치: 754 g/mol)

[382]

[383] **[합성예 28] Inv-28의 합성**

[384]



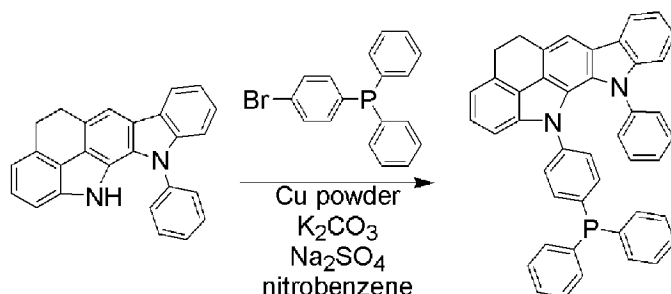
[385] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-7과 (4-bromophenyl)diphenylborane 을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-28 (1.43 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[386] GC-Mass (이론치: 598.26 g/mol, 측정치: 598 g/mol)

[387]

[388] **[합성예 29] Inv-29의 합성**

[389]



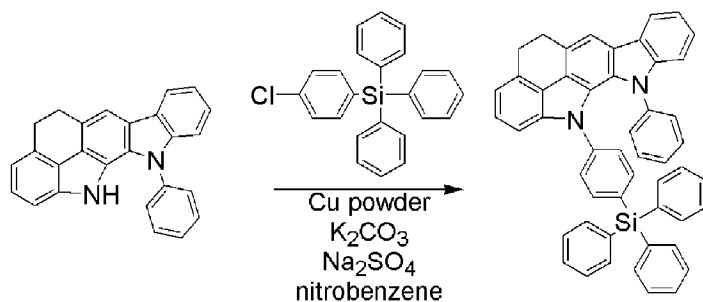
[390] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-7과 (4-bromophenyl)diphenylphosphine 을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-29 (1.41 g, 수율 76 %)를 얻었다.

[391] GC-Mass (이론치: 618.22 g/mol, 측정치: 618 g/mol)

[392]

[393] **[합성예 30] Inv-30의 합성**

[394]



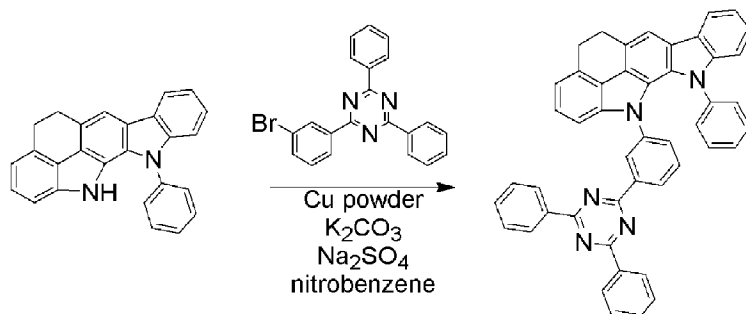
[395] IC-1과 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 대신 IC-7과 (4-chlorophenyl)triphenylsilane 을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 2와 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-30 (1.56 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[396] GC-Mass (이론치: 692.26 g/mol, 측정치: 692 g/mol)

[397]

[398] **[합성예 31] Inv-31의 합성**

[399]



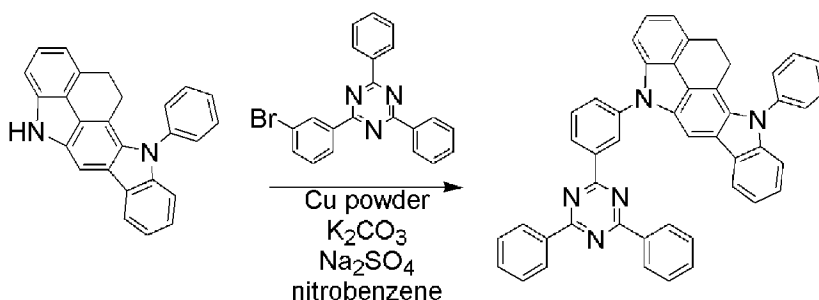
[400] IC-1 대신 IC-7를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-31 (1.50 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[401] GC-Mass (이론치: 665.26 g/mol, 측정치: 665 g/mol)

[402]

[403] **[합성예 32] Inv-32의 합성**

[404]



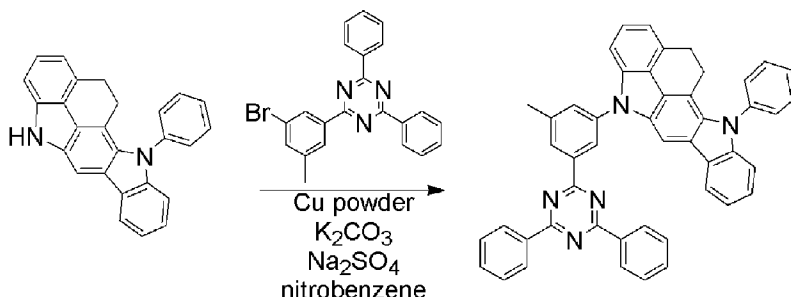
[405] IC-1 대신 IC-10을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-32 (1.51 g, 수율 76 %)를 얻었다.

[406] GC-Mass (이론치: 665.28 g/mol, 측정치: 665 g/mol)

[407]

[408] **[합성예 33] Inv-33의 합성**

[409]



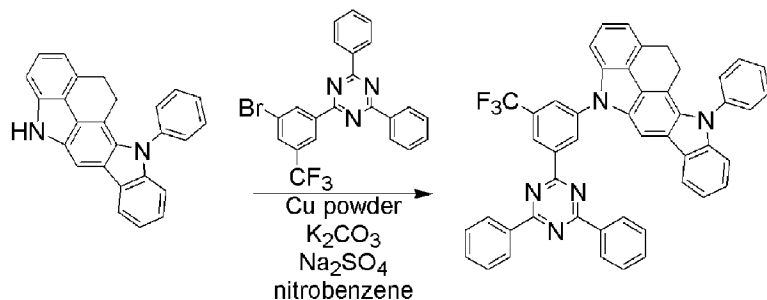
[410] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-10과 2-(3-bromo-5-methylphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-33 (1.63 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[411] GC-Mass (이론치: 679.27 g/mol, 측정치: 679 g/mol)

[412]

[413] **[합성 예 34] Inv-34의 합성**

[414]



[415] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-10과

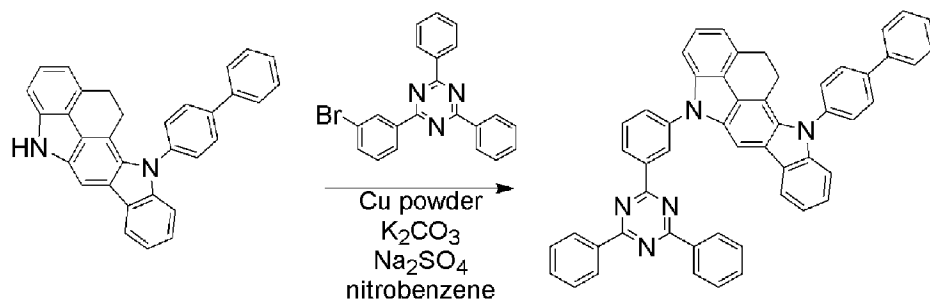
2-(3-bromo-5-(trifluoromethyl)phenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-12 (1.65 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[416] GC-Mass (이론치: 733.25 g/mol, 측정치: 733 g/mol)

[417]

[418] **[합성 예 35] Inv-35의 합성**

[419]



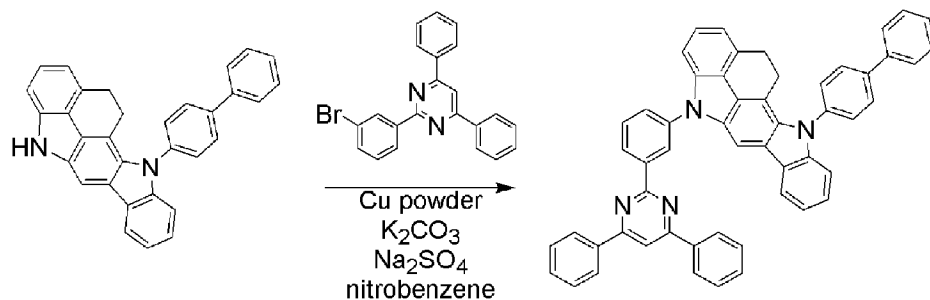
[420] IC-1 대신 IC-11을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-35 (1.78 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[421] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[422]

[423] **[합성 예 36] Inv-36의 합성**

[424]



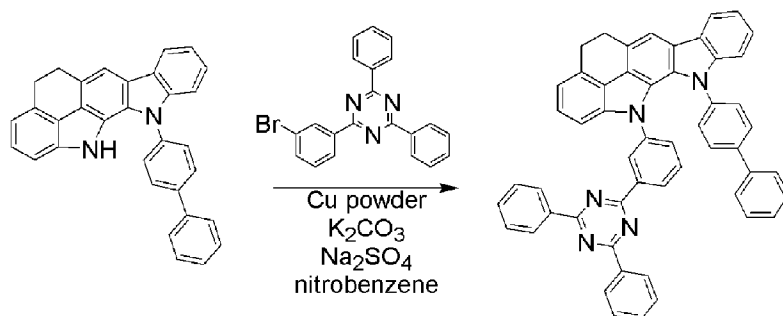
[425] IC-1 대신 IC-11을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 7과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-16 (1.573g, 수율 78 %)를 얻었다.

[426] GC-Mass (이론치: 740.29 g/mol, 측정치: 740 g/mol)

[427]

[428] **[합성예 37] Inv-37의 합성**

[429]



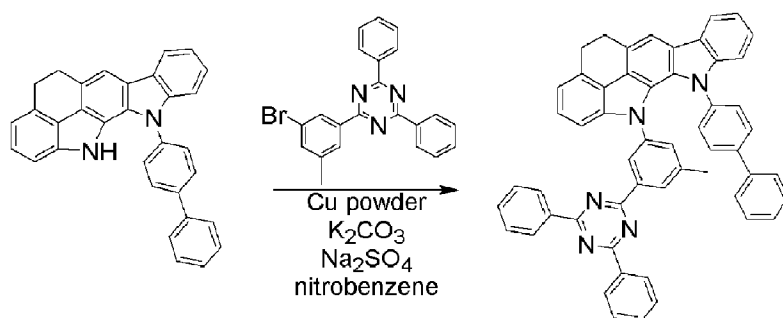
[430] IC-1 대신 IC-8을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-37 (1.67 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[431] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[432]

[433] **[합성예 38] Inv-38의 합성**

[434]



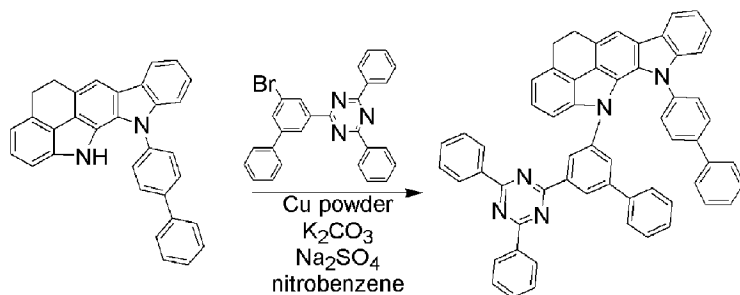
[435] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-8과 2-(3-bromo-5-methylphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-38 (1.61 g, 수율 71 %)를 얻었다.

[436] GC-Mass (이론치: 755.30 g/mol, 측정치: 755 g/mol)

[437]

[438] **[합성예 39] Inv-39의 합성**

[439]



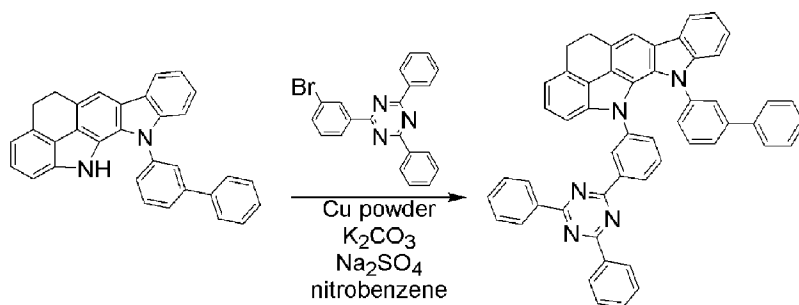
[440] IC-1과 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 IC-4와 2-(5-bromobiphenyl-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-39 (1.84 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[441] GC-Mass (이론치: 817.32 g/mol, 측정치: 817 g/mol)

[442]

[443] **[합성예 40] Inv-40의 합성**

[444]



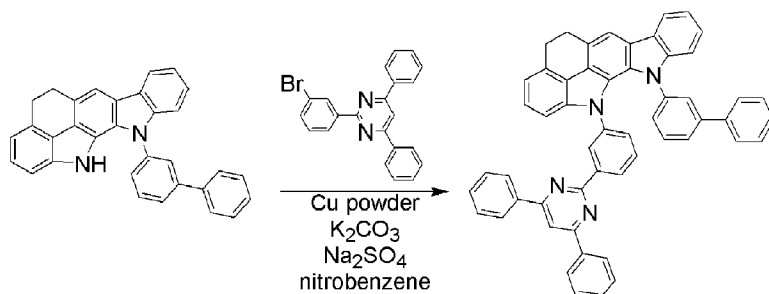
[445] IC-1 대신 IC-9를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-40 (1.67 g, 수율 75 %)를 얻었다.

[446] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[447]

[448] **[합성예 41] Inv-41의 합성**

[449]



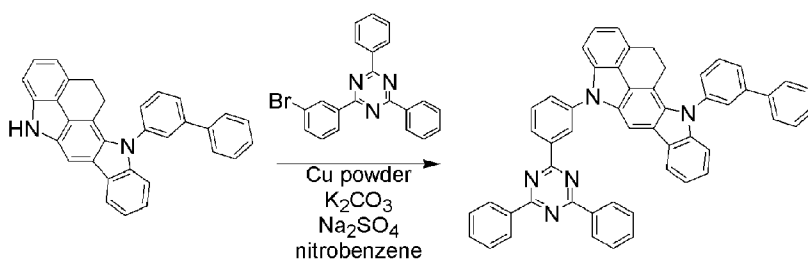
[450] IC-1 대신 IC-9를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 7과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-41 (1.64 g, 수율 74 %)를 얻었다.

[451] GC-Mass (이론치: 740.29 g/mol, 측정치: 740 g/mol)

[452]

[453] **[합성예 42] Inv-42의 합성**

[454]



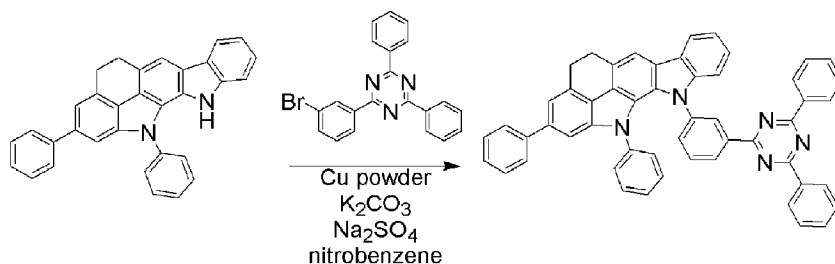
[455] IC-1 대신 IC-12를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-42 (1.78 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[456] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[457]

[458] **[합성예 43] Inv-43의 합성**

[459]



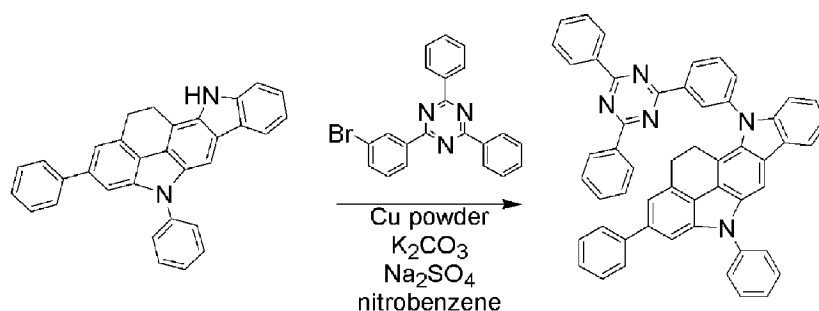
[460] IC-1 대신 IC-13을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-43 (1.58 g, 수율 71 %)를 얻었다.

[461] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[462]

[463] **[합성예 44] Inv-44의 합성**

[464]



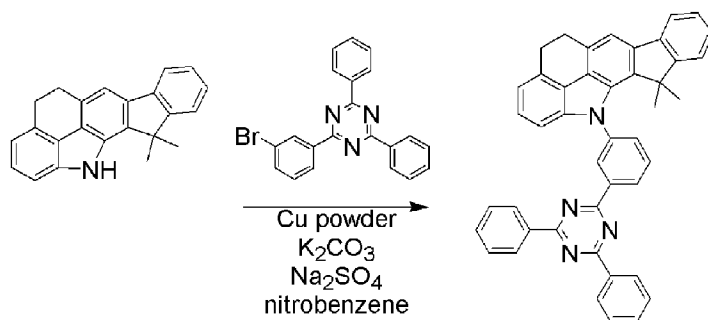
[465] IC-1 대신 IC-14을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-44 (1.76 g, 수율 79 %)를 얻었다.

[466] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[467]

[468] **[합성예 45] Inv-45의 합성**

[469]



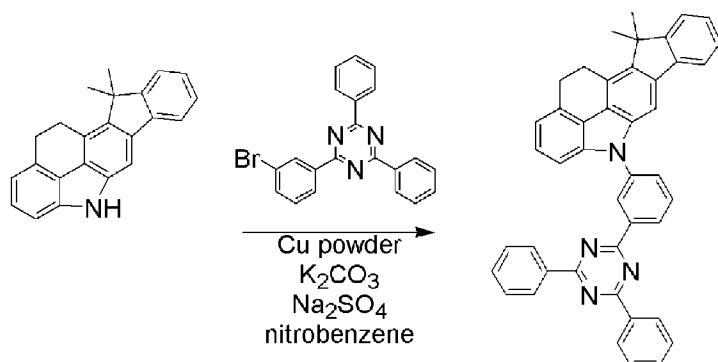
[470] IC-1 대신 IC-15을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-45 (1.48 g, 수율 80 %)를 얻었다.

[471] GC-Mass (이론치: 616.26 g/mol, 측정치: 616 g/mol)

[472]

[473] **[합성예 46] Inv-46의 합성**

[474]



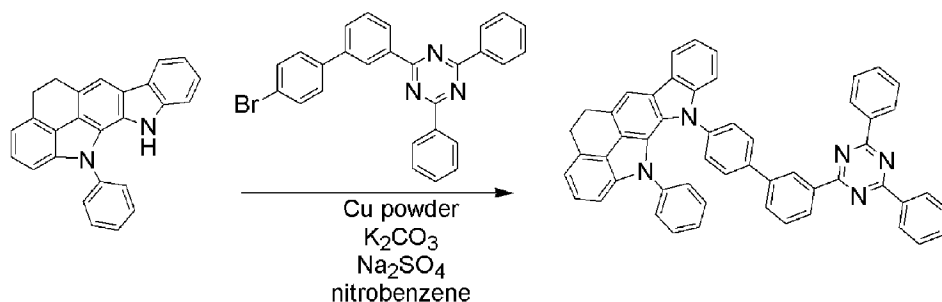
[475] IC-1 대신 IC-16을 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 3과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-46 (1.42 g, 수율 77 %)를 얻었다.

[476] GC-Mass (이론치: 616.26 g/mol, 측정치: 616 g/mol)

[477]

[478] **[합성예 47] Inv-47의 합성**

[479]



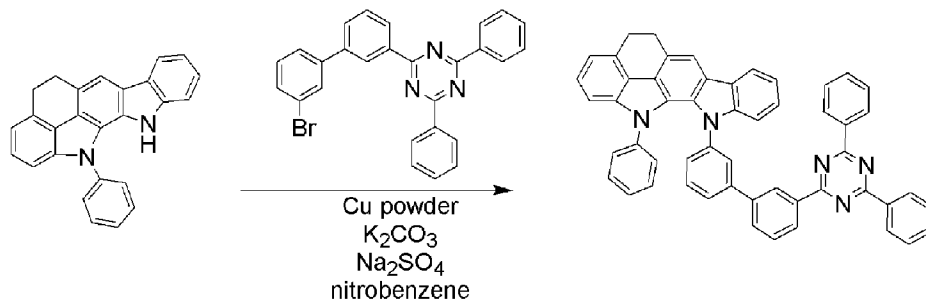
[480] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 2-(3-bromophenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-47 (1.58 g, 수율 71 %)를 얻었다.

[481] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[482]

[483] **[합성예 48] Inv-48의 합성**

[484]



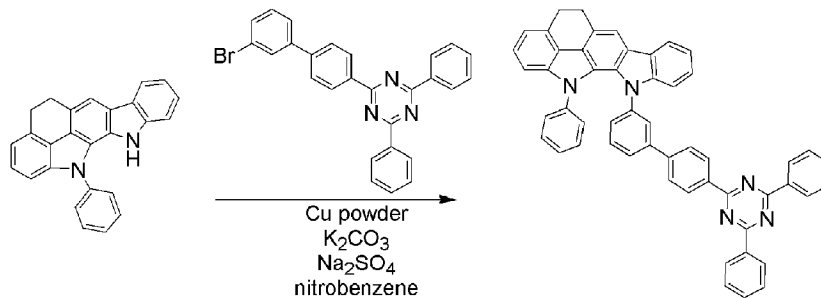
[485] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신 2-(3'-bromobiphenyl-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-48 (1.56 g, 수율 70%)를 얻었다.

[486] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[487]

[488] **[합성예 49] Inv-49의 합성**

[489]



[490] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신

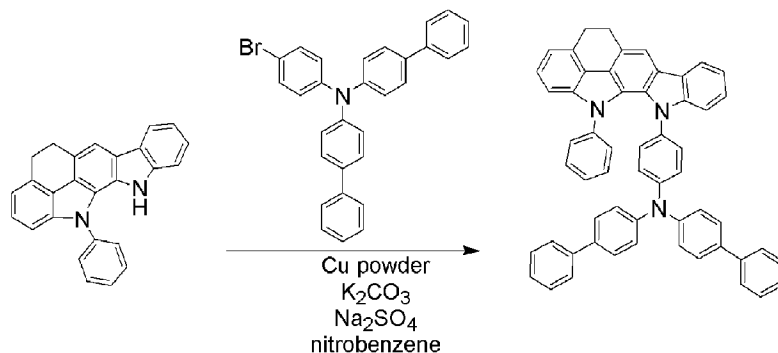
2-(3'-bromobiphenyl-4-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-49 (1.56 g, 수율 70%)를 얻었다.

[491] GC-Mass (이론치: 741.29 g/mol, 측정치: 741 g/mol)

[492]

[493] **[합성예 50] Inv-50의 합성**

[494]



[495] 2-bromo-6-phenylpyridine 대신

N-(biphenyl-4-yl)-N-(4-bromophenyl)biphenyl-4-amine를 사용한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 목적 화합물인 Inv-50 (1.69 g, 수율 75%)를 얻었다.

[496] GC-Mass (이론치: 753.31 g/mol, 측정치: 753 g/mol)

[497]

[498] **[실시예 1] 유기 EL 소자의 제작**

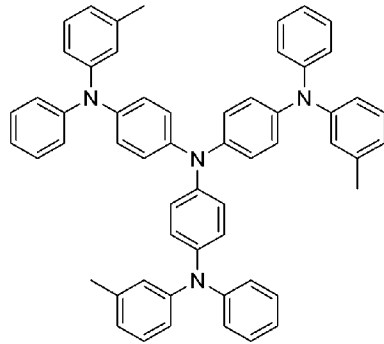
[499] 합성예 1에서 합성된 화합물 Inv-1을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 하기와 같이 녹색 유기 EL 소자를 제조하였다.

[500] 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.

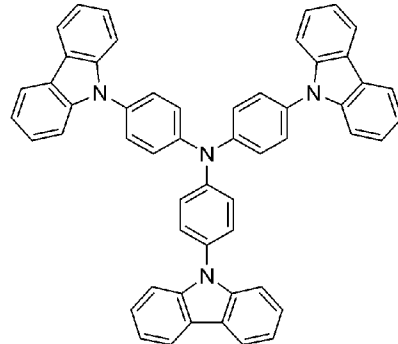
[501] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, 합성에 1의 화합물 Mat-1를 호스트로 이용하여, m-MTDATA(60 nm) / TCTA(80 nm) / 화합물 Inv-1 + 10 % Ir(ppy)<sub>3</sub> (300nm) / BCP(10 nm) / Alq<sub>3</sub>(30 nm) / LiF(1 nm) / Al(200 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[502] m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)<sub>3</sub>, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.

[503]

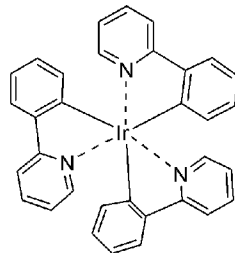


m-MTDATA

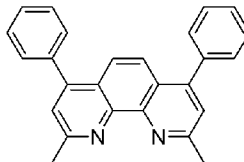


TCTA

[504]



Ir(ppy)<sub>3</sub>



BCP

[505]

[실시예 2 ~ 50] 유기 EL 소자의 제조

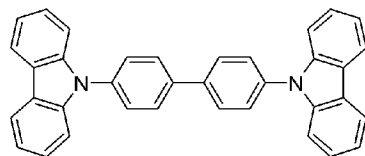
[507] 실시예 1에서 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 사용된 화합물 Inv-1 대신 합성에 2 내지 50에서 각각 합성된 화합물 (Inv-2 ~ Inv-50)을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

[508]

[비교예 1] 유기 EL 소자의 제작

[510] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 사용된 화합물 Inv-1 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다. CBP의 구조는 하기와 같다.

[511]



CBP

[512]

[실험예]

[514] 실시예 1 내지 50, 및 비교예 1 에서 각각 제조된 녹색 유기 EL 소자에 대하여,

전류밀도  $10 \text{ mA/cm}^2$ 에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[515]      표 1

[Table 1]

| 샘플     | 호스트    | 구동 전압(V) | 전류 효율(cd/A) |
|--------|--------|----------|-------------|
| 실시예 1  | Inv-1  | 6.55     | 41.5        |
| 실시예 2  | Inv-2  | 6.49     | 41.0        |
| 실시예 3  | Inv-3  | 6.53     | 41.3        |
| 실시예 4  | Inv-4  | 6.55     | 40.9        |
| 실시예 5  | Inv-5  | 6.50     | 41.0        |
| 실시예 6  | Inv-6  | 6.52     | 41.2        |
| 실시예 7  | Inv-7  | 6.51     | 41.5        |
| 실시예 8  | Inv-8  | 6.44     | 40.8        |
| 실시예 9  | Inv-9  | 6.50     | 41.6        |
| 실시예 10 | Inv-10 | 6.45     | 41.3        |
| 실시예 11 | Inv-11 | 6.58     | 40.8        |
| 실시예 12 | Inv-12 | 6.60     | 41.0        |
| 실시예 13 | Inv-13 | 6.55     | 41.2        |
| 실시예 14 | Inv-14 | 6.50     | 41.7        |
| 실시예 15 | Inv-15 | 6.65     | 42.1        |
| 실시예 16 | Inv-16 | 6.60     | 41.5        |
| 실시예 17 | Inv-17 | 6.62     | 41.9        |
| 실시예 18 | Inv-18 | 6.50     | 41.7        |
| 실시예 19 | Inv-19 | 6.45     | 40.5        |
| 실시예 20 | Inv-20 | 6.52     | 41.5        |
| 실시예 21 | Inv-21 | 6.50     | 40.9        |
| 실시예 22 | Inv-22 | 6.60     | 41.5        |
| 실시예 23 | Inv-23 | 6.45     | 41.8        |
| 실시예 24 | Inv-24 | 6.52     | 40.8        |
| 실시예 25 | Inv-25 | 6.55     | 41.2        |
| 실시예 26 | Inv-26 | 6.58     | 41.5        |
| 실시예 27 | Inv-27 | 6.61     | 42.1        |
| 실시예 28 | Inv-28 | 6.50     | 41.6        |
| 실시예 29 | Inv-29 | 6.55     | 41.0        |

|        |        |      |      |
|--------|--------|------|------|
| 실시예 30 | Inv-30 | 6.50 | 41.3 |
| 실시예 31 | Inv-31 | 6.60 | 40.8 |
| 실시예 32 | Inv-32 | 6.55 | 41.5 |
| 실시예 33 | Inv-33 | 6.55 | 41.2 |
| 실시예 34 | Inv-34 | 6.50 | 41.7 |
| 실시예 35 | Inv-35 | 6.65 | 42.1 |
| 실시예 36 | Inv-36 | 6.60 | 41.3 |
| 실시예 37 | Inv-37 | 6.62 | 40.9 |
| 실시예 38 | Inv-38 | 6.50 | 41.2 |
| 실시예 39 | Inv-39 | 6.45 | 40.6 |
| 실시예 40 | Inv-40 | 6.52 | 41.0 |
| 실시예 41 | Inv-41 | 6.50 | 40.7 |
| 실시예 42 | Inv-42 | 6.60 | 41.1 |
| 실시예 43 | Inv-43 | 6.45 | 41.0 |
| 실시예 44 | Inv-44 | 6.52 | 40.5 |
| 실시예 45 | Inv-45 | 6.55 | 40.9 |
| 실시예 46 | Inv-46 | 6.50 | 42.0 |
| 실시예 47 | Inv-47 | 6.51 | 41.9 |
| 실시예 48 | Inv-48 | 6.50 | 41.8 |
| 실시예 49 | Inv-49 | 6.45 | 42.1 |
| 실시예 50 | Inv-50 | 6.45 | 41.5 |
| 비교예 1  | CBP    | 6.93 | 38.2 |

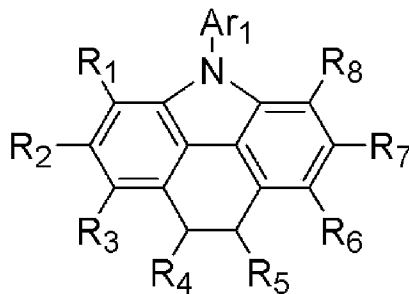
- [516] 실험 결과, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물(화합물 Inv-1 내지 Inv-50)을 발광층의 호스트 물질로 사용하는 실시예 1 내지 50에서 각각 제조된 유기 EL 소자는 종래 CBP를 사용하는 비교예 1의 유기 EL 소자보다 전류효율 및 구동전압 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [517] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 발명의 범주에 속하는 것은 당연하다.

## 청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

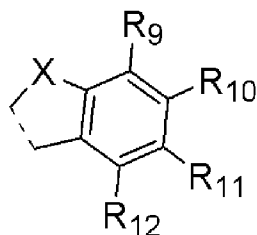
[화학식 1]



상기 식에서,

R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub> 또는 R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub> 중 적어도 하나는 하기 화학식 2와 축합 고리를 형성하고,

[화학식 2]



X는 O, S, Se, N(Ar<sub>2</sub>), C(Ar<sub>3</sub>)(Ar<sub>4</sub>), Si(Ar<sub>5</sub>)(Ar<sub>6</sub>), P(Ar<sub>7</sub>) 및 B(Ar<sub>8</sub>)로 구성된 군으로부터 선택되고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>는 서로 같거나 또는 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>~C<sub>40</sub>의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub>~C<sub>40</sub>의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub>~C<sub>40</sub>의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 이들은 인접하는 기와 결합하여 축합 고리를 형성할 수 있으며,

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소,

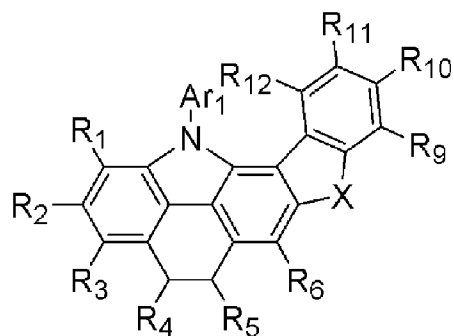
중수소, 할로젠, 시아노, 니트로, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, 치환 또는 비치환된  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, 치환 또는 비치환된  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 구성된 군으로부터 선택되며,

상기  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기, 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

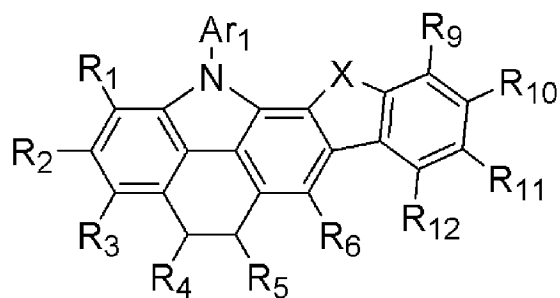
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

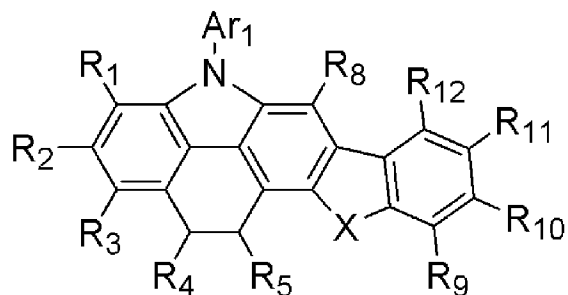
[화학식 3]



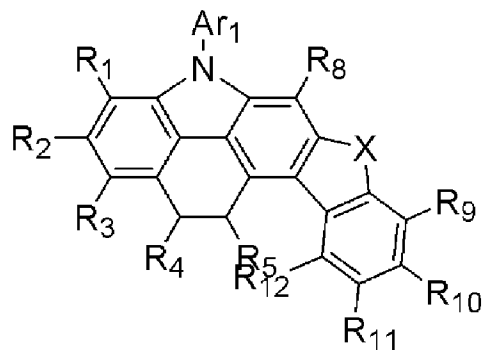
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

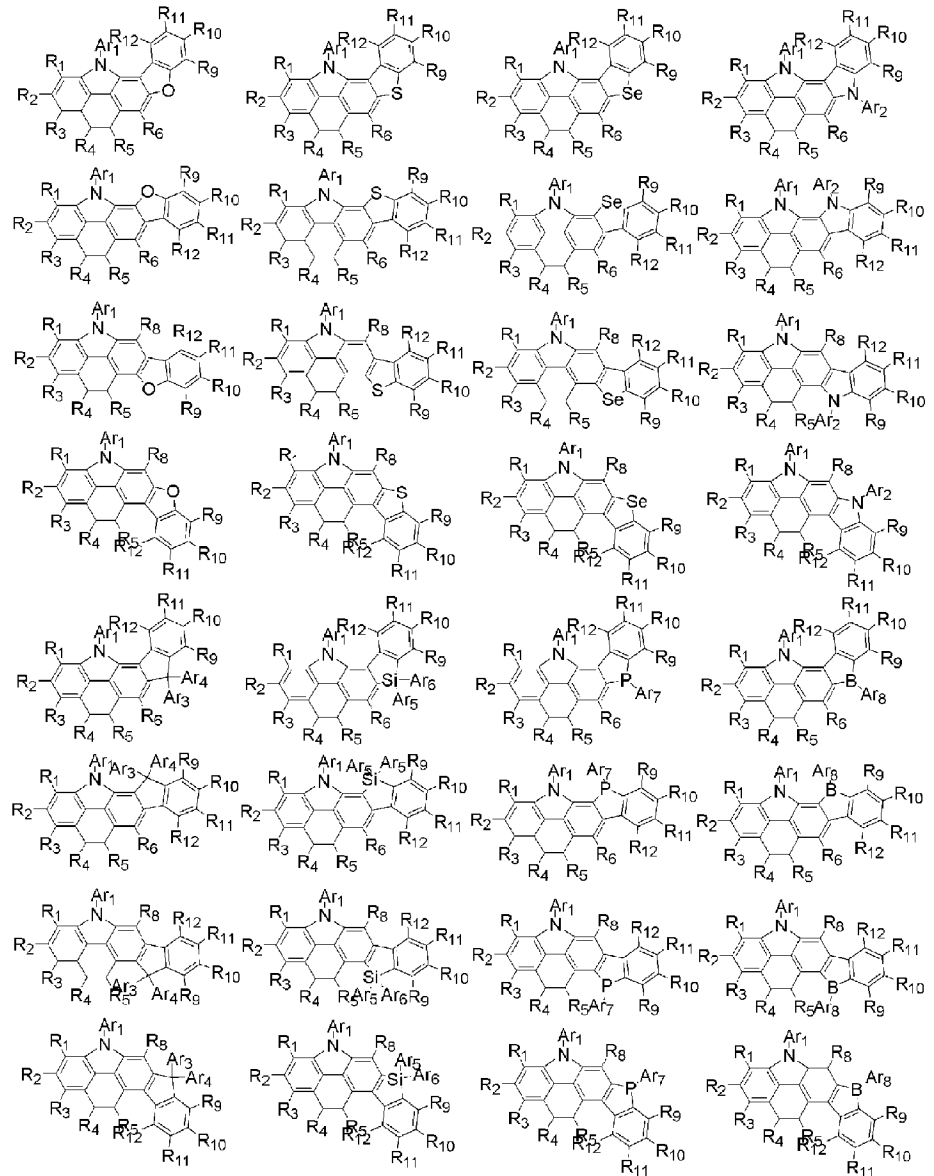


상기 식에서,

X, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>12</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 각각 제1항에서 정의된 바와 동일하다.

[청구항 3]

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 군 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:



상기 식에서,

[청구항 4]

$R_1$  내지  $R_{12}$ ,  $Ar_1$  내지  $Ar_8$ 은 각각 제1항에서 정의된 바와 동일하다. 제1항에 있어서, 상기  $Ar_1$ 은 치환 또는 비치환된  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기  $Ar_2$  내지  $Ar_8$ 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, 치환 또는 비치환된  $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며,

여기서,  $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기,  $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기,

$C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환되는 것을 특징으로 하는 화합물.

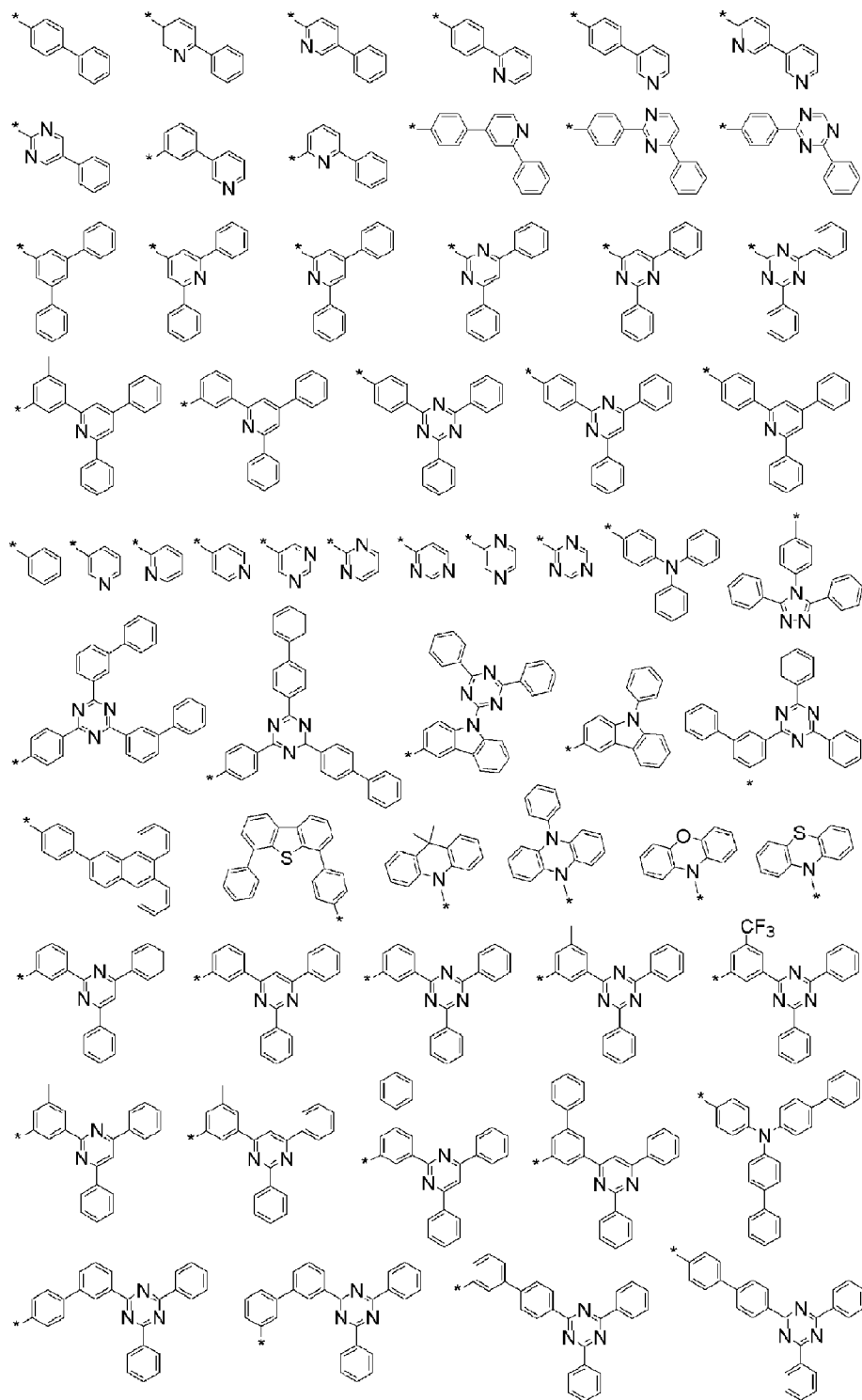
[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 X는  $N(Ar_2)$ 이며,  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기,  $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴실릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 6]

제 1항에 있어서, 상기 X는  $N(Ar_2)$ 이며,  $R_1$  내지  $R_{12}$  및  $Ar_1$  내지  $Ar_2$ 는 서로 같거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소 및 하기 치환체 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



단, 상기  $R_1$  내지  $R_{12}$  중에서 화학식 2와 축합고리를 형성하는  $R_6$ 와  $R_7$  또는  $R_7$ 와  $R_8$ 는 제외된다.

[청구항 7]

양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 8]

제7항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 적어도 하나의  
유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층으로 구성된  
군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2013/007955****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07D 491/048(2006.01)i, C07D 495/04(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 491/048; C07D 487/14; C08G 61/12; H01L 51/50; C08G 73/00; C07D 495/04; C09K 11/06

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) &amp; Keywords: benzo[def]carbazole, indolocarbazole, electroluminescence

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2011-116866 A1 (MERCK PATENT GMBH) 29 September 2011<br>See the claims.                                                                                                                                                                    | 1-8                   |
| A         | HE,Z. et al. Largely Enhanced Efficiency with a PFN/Al Bilayer Cathode in High Efficiency Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells with a Low Bandgap Polycarbazole Donor. Advanced Materials. 2011, vol. 23, pages 3086-3089.<br>See scheme 1. | 1-8                   |
| A         | JANOSIK,T. et al. Recent Progress in the Chemistry and Applications of Indolocarbazoles. Tetrahedron. 2008, vol. 64, pages 9159-9180.<br>See the drawings.                                                                                    | 1-8                   |
| A         | WO 2011-099451 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 18 August 2011<br>See the claims.                                                                                                                                                         | 1-8                   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 DECEMBER 2013 (05.12.2013)

Date of mailing of the international search report

**09 DECEMBER 2013 (09.12.2013)**

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.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2013/007955**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| WO 2011-116866 A1                         | 29/09/2011          | CN 103097429 A          | 08/05/2013          |
|                                           |                     | EP 2563836 A1           | 06/03/2013          |
|                                           |                     | JP 2013-522423A         | 13/06/2013          |
|                                           |                     | KR 10-2013-0020780 A    | 28/02/2013          |
|                                           |                     | TW 201139507 A          | 16/11/2011          |
|                                           |                     | US 2013-0001476 A1      | 03/01/2013          |
| WO 2011-099451 A1                         | 18/08/2011          | CN 102754238 A          | 24/10/2012          |
|                                           |                     | EP 2535958 A1           | 19/12/2012          |
|                                           |                     | KR 10-2013-0009765 A    | 23/01/2013          |
|                                           |                     | US 2012-0305904 A1      | 06/12/2012          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C07D 491/048(2006.01)i, C07D 495/04(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 491/048; C07D 487/14; C08G 61/12; H01L 51/50; C08G 73/00; C07D 495/04; C09K 11/06

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) & 키워드: benzo[def]carbazole, indolocarbazole, electroluminescence

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                               | 관련 청구항 |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A     | WO 2011-116866 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2011.09.29<br>청구범위 참조.                                                                                                                                                                             | 1-8    |
| A     | HE,Z. et al. Largely Enhanced Efficiency with a PFN/Al Bilayer Cathode in High Efficiency Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells with a Low Bandgap Polycarbazole Donor. Advanced Materials. 2011, Vol.23, pages 3086-3089. Scheme 1 참조. | 1-8    |
| A     | JANOSIK,T. et al. Recent Progress in the Chemistry and Applications of Indolocarbazoles. Tetrahedron. 2008, Vol.64, pages 9159-9180.<br>도면 참조.                                                                                           | 1-8    |
| A     | WO 2011-099451 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 2011.08.18<br>청구범위 참조                                                                                                                                                                | 1-8    |

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 12월 05일 (05.12.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 12월 09일 (09.12.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이에리

전화번호 +82-42-481-8737



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                             | 공개일                                                                              |
|-----------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2011-116866 A1     | 2011/09/29 | CN 103097429 A<br>EP 2563836 A1<br>JP 2013-522423A<br>KR 10-2013-0020780 A<br>TW 201139507 A<br>US 2013-0001476 A1 | 2013/05/08<br>2013/03/06<br>2013/06/13<br>2013/02/28<br>2011/11/16<br>2013/01/03 |
| WO 2011-099451 A1     | 2011/08/18 | CN 102754238 A<br>EP 2535958 A1<br>KR 10-2013-0009765 A<br>US 2012-0305904 A1                                      | 2012/10/24<br>2012/12/19<br>2013/01/23<br>2012/12/06                             |