

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022 년 1 월 20 일 (20.01.2022)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2022/015047 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 241/12 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)
C07D 401/10 (2006.01) C07D 405/04 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) C07D 405/14 (2006.01)
C07D 513/04 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C07D 491/048 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/009043

(22) 국제출원일: 2021 년 7 월 14 일 (14.07.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0087022 2020 년 7 월 14 일 (14.07.2020) KR

(71) 출원인: 솔루스첨단소재 주식회사 (SOLUS AD-
VANCED MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 54588 전
라북도 익산시 석암로11길 11, Jeollabuk-do (KR).

(72) 발명자: 김진웅 (KIM, Jinwoong); 16858 경기도 용인
시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 엄민
식 (EUM, Minsik); 16858 경기도 용인시 수지구 수지
로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 김희문 (KIM, Hoe-
moon); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길
10, Gyeonggi-do (KR). 정화순 (JUNG, Hwasoon); 16858
경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeong-
gi-do (KR). 배형찬 (BAE, Hyungchan); 16858 경기도
용인시 수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR).
손호준 (SON, Hojun); 16858 경기도 용인시 수지구
수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 한송이 (HAN,
Songie); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길
10, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 정안 (HONESTY & JR PARTNERS
INTELLECTUAL PROPERTY LAW GROUP); 06103
서울시 강남구 선릉로 615, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,
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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

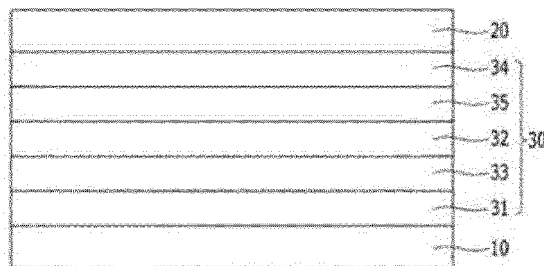
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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 제21조(3))

(54) Title: ORGANIC LIGHT-EMITTING COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

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



(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound exhibiting excellent light-emitting performance and an organic elec-
troluminescent device comprising same. The compound according to the present invention is used as a material for an organic layer of an
organic electroluminescent device, preferably, a material for an electron transport layer or a material for an electron transport auxiliary
layer, and thus, can increase the luminescence efficiency, driving voltage, lifespan, and the like of the organic electroluminescent device.

(57) 요약서: 본 발명은 발광능이 우수한 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에
따른 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 전자수송층 재료 및 전자수송 보조층 재료에 사용됨에
따라 유기 전계 발광 소자의 발광 효율, 구동 전압, 수명 등을 향상시킬 수 있다.



WO 2022/015047 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자 기술분야

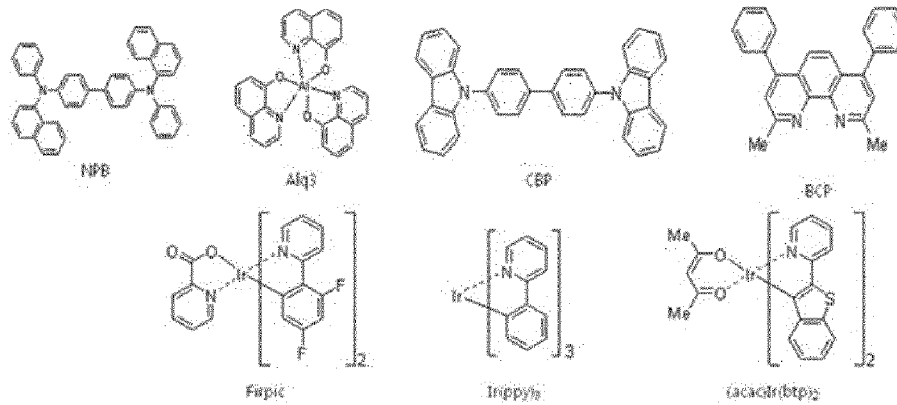
- [1] 본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전자수송 능력이 우수한 화합물 및 이를 하나 이상의 유기물층에 포함함으로써 발광효율, 구동 전압, 수명 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1950년대 Bernanose의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광 (electroluminescent, EL) 소자(이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구는 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 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 그 기능에 따라, 발광 물질, 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [4] 유기 EL 소자의 발광층 형성재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료로 구분될 수 있다. 그밖에, 보다 나은 천연색을 구현하기 위한 발광재료로 노란색 및 주황색 발광재료도 사용된다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 도판트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도판트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도판트로 나눌 수 있다. 이러한 인광 재료의 개발은 이론적으로 형광에 비해 4배까지의 발광 효율을 향상시킬 수 있어 인광 도판트 뿐만 아니라 인광 호스트 재료들에 대해 관심이 집중되고 있다.
- [5] 현재까지 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층으로는, 하기 화학식으로 표현된 NPB, BCP, Alq₃ 등이 널리 알려져 있고, 발광 재료는 안트라센 유도체들이 형광 도판트/호스트 재료로서 보고되고 있다. 특히 발광재료 중 효율 향상 측면에서 큰 장점을 가지고 있는 인광 재료로서는 Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 청색, 녹색, 적색 도판트 재료로 사용되고 있다. 현재까지는 CBP가 인광 호스트 재료로

우수한 특성을 나타내고 있다.

[6]



[7] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아 유기 EL 소자에서의 수명 측면에서 만족할만한 수준이 되지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 신규 플루오렌계 화합물을 유기 전계 발광 소자에 적용할 수 있으며, 상기 신규 플루오렌계 화합물을 유기 전계 발광소자의 공통층인 전자수송층(ETL) 재료로 사용하여 저전압, 고효율 및 장수명 특성을 모두 우수한 신규 유기 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

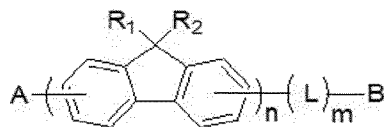
[9] 또한, 본 발명은 상기 신규 유기 화합물을 포함하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율을 나타내며 수명이 향상되고 전자 주입 및 수송능이 개선된 전자 수송층용 재료, 정공 주입 및 수송능이 개선된 정공수송층 재료 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

기술적 해결방법

[10] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]



[13] 상기 화학식 1에서,

[14] R₁ 내지 R₂는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, 또는 C₆~C₆₀의 아릴기이거나, 서로 결합하여 축합 고리를 형성하고,

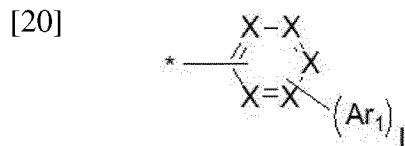
[15] L은 독립적으로 단일결합이거나, 또는 C₆~C₁₈의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[16] n은 0 내지 1의 정수이며,

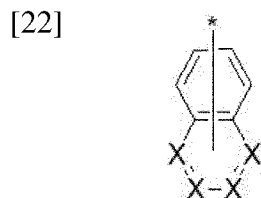
[17] m은 0 내지 3의 정수이며,

- [18] 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 하기 화학식 2으로 표시되는 치환기, 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기 및 하기 화학식 4으로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택되고,

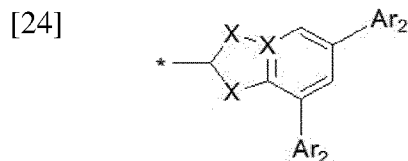
[19] [화학식 2]



[21] [화학식 3]



[23] [화학식 4]



- [25] 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,
 [26] *는 결합이 이루어지는 부분이고,
 [27] 복수의 X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C(R) 또는 N이며,
 [28] R은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₃~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고,
 [29] 상기 R의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆

~C₆₀의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

[30] 1은 0 내지 3의 정수이며,

[31] Ar1이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬이거나, 치환 또는 비치환된 알케닐기이거나, 치환 또는 비치환된 알키닐기이거나, 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며, 인접한 X와 축합 고리를 형성할 수 있고,

[32] Ar2는 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[33] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 1층 이상의 유기물 층에서 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

[34] 여기서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자수송 보조층 및 전자 주입층으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 전자 수송층, 전자수송 보조층 및/또는 발광층인 것이 바람직하다. 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자 수송층 재료, 전자 수송 보조층 재료 및/또는 발광층 재료이다.

발명의 효과

[35] 본 발명의 화합물은 발광 효율, 구동 전압, 수명 등이 우수하기 때문에 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료로 유용하게 적용될 수 있으며, 본 발명의 화합물을 유기물층에 포함하는 유기 전계 발광 소자는 발광 효율, 구동 전압, 수명, 효율 등의 측면이 크게 향상되어 풀 칼라 디스플레이 패널 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

[37] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 단면도를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[38] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[39]

[40] 1. 유기 화합물

[41] 본 발명은 발광 효율, 구동 전압, 수명 등이 우수한 신규 플루오렌계 화합물을 제공한다.

[42] 구체적으로, 본 발명에 따른 신규 유기 화합물은 플루오렌계 화합물에 지방족

고리기, 예컨대 시클로헥실기가 스피로(spiro) 형태로 치환된 것을 코어(core) 혹은 링커(Linker)로 채택할 수 있으며, 상기 구조의 패닐기에 전자 수송능이 뛰어난 전자끄는기(electron withdrawing group: EWG)가 결합되어 기본 골격을 이룬다.

- [43] 이러한 구조의 화학식 1로 표시되는 화합물은, 플루오렌계 화합물에 지방족 고리기가 형성됨에 따라, 기존에 알려진 디메틸 플루오렌 구조에 비해 전기화학적으로 안정하다. 또한, 전자이동속도를 향상시키기 위하여 피라진(Pyrazine) 등의 고리기를 사용한 평면적인 구조(Flat form)를 가지며 짧은 콘쥬게이션 길이(Conjugation length)에 따라 높은 삼중항 에너지(Triplet energy)를 가져 발광층에서 생성된 엑시톤(exciton)이 인접하는 전자 수송층 또는 정공 수송층으로 확산(이동)되는 것을 방지할 수 있다. 따라서 발광층 내에서 발광에 기여하는 엑시톤의 수가 증가되어 본 발명의 화학식 1의 화합물을 유기 전계 발광 소자에 사용할 경우, 우수한 열적 안정성 및 캐리어 수송능(특히, 전자 수송능 및 발광능)을 기대할 수 있을 뿐만 아니라 소자의 구동전압, 효율, 수명 등이 향상될 수 있고, 높은 삼중항 에너지에 의해 최신 ETL 재료로서 TTF(triplet-triplet fusion) 효과로 인한 우수한 효율 상승을 나타낼 수 있다.
- [44] 한편, 상기 플루오렌계 화합물에 시클로헥실기가 스피로(spiro) 형태로 치환된 화합물을 코어 외에 링커로 사용할 경우, 패닐 등을 링커로 사용하여 연결하였을 때 보다 평면적인 구조(Flat foam)를 형성할 수 있어 전자, 정공의 수송에 더욱 유리한 특성이 있다.
- [45] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물들은 치환기의 방향이나 위치에 따라 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨을 조절이 용이하여, 이러한 화합물을 사용한 유기 전계 발광 소자에서 높은 전자 수송성을 보일 수 있다.
- [46] 아울러, 본 발명에서는 플루오렌계 코어에, 정공(hole)과 전자(electron)에 대한 양쪽성의 물리화학적 성질을 가진 디벤조계 모이어티[예, dibenzofuran (DBF) 또는 dibenzothiophene (DBT)]를 적어도 하나 이상 포함할 수 있다. 이러한 디벤조계 모이어티와 강력한 electron-withdrawing group(EWG)인 질소 함유 방향족환(예, pyridine, pyrazine, triazine)과의 조합을 통해 우수한 발광효율 특성을 가진 그린 인광재료로서 적용할 수 있다. 또한, 저전압 구동이 가능하여 수명 상승 효과를 나타낼 수 있으며, 열적 안정성, 높은 유리전이온도 특성 및 균일한 모폴로지(morphology)를 가져 소자 특성이 우수하다.
- [47] 전술한 바와 같이, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기 전계 발광 소자의 유기물층 재료, 바람직하게는 발광층 재료(청색, 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트 재료), 전자 수송층/주입층 재료, 전자수송보조층 재료, 정공 수송층/주입층 재료, 발광 보조층 재료, 수명 개선층 재료로 적용할 경우, 유기 전계 발광 소자의 성능 및 수명 특성이 크게 향상될 수 있다. 이러한 유기 전계 발광 소자는 결과적으로 풀 칼라 유기 발광 패널의 성능을 극대화시킬 수 있다.
- [48] 이러한 화학식 1로 표시되는 화합물에서, 상기 R1 내지 R2는 서로 동일하거나

상이하하며, 각각 독립적으로 C1~C40의 알킬기, 또는 C6~C60의 아릴기이거나, 서로 결합하여 축합 고리를 형성하고, L은 독립적으로 단일결합이거나, 또는 C6~C18의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며, n 은 0 내지 1의 정수이며, m 은 0 내지 3의 정수이며, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 하기 화학식 2으로 표시되는 치환기, 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기 및 하기 화학식 4으로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택된다.

[49] 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고, 복수의 X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C(R) 또는 N이며, R은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C1~C40의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₃~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고,

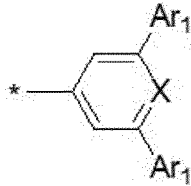
[50] 상기 R의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴아민기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₁~C₄₀의 알킬실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₆₀의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, l 은 0 내지 3의 정수이며, Ar1이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬이거나, 치환 또는 비치환된 알케닐기이거나, 치환 또는 비치환된 알키닐기이거나, 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며, 인접한 X와 축합 고리를 형성할 수 있고, Ar2는 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[51]

[52] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 화학식 5 내지 화학식 8 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[53] [화학식 5]

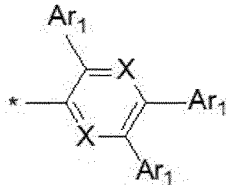
[54]



[55]

[화학식 6]

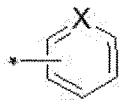
[56]



[57]

[화학식 7]

[58]



[59]

[화학식 8]

[60]



[61]

상기 화학식 5 내지 화학식 8에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고, Y는 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₃~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고,

[62]

X 및 Ar₁은 각각 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[63]

또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 화학식 9 내지 화학식 11중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[64]

[화학식 9]

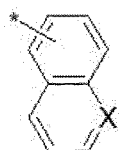
[65]



[66]

[화학식 10]

[67]



[68]

[화학식 11]

[69]

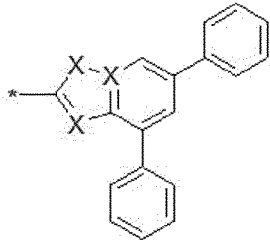


[70] 상기 화학식 9 내지 화학식 11에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고, X는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[71] 또한, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 화학식 12로 표시될 수 있다.

[72] [화학식 12]

[73]



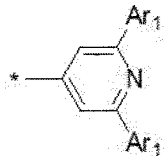
[74] 상기 화학식 12에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고,

[75] X는 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[76] 구체적으로, 상기 화학식 5는 하기 화학식 13으로 구체화될 수 있다.

[77] [화학식 13]

[78]

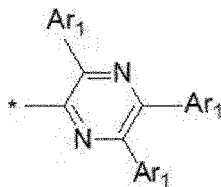


[79] 상기 화학식 13에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고, Ar1은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[80] 또한, 상기 화학식 5는 하기 화학식 14 또는 화학식 15로 구체화될 수 있다.

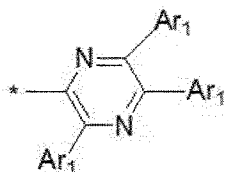
[81] [화학식 14]

[82]



[83] [화학식 15]

[84]



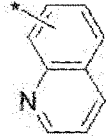
[85] 상기 화학식 14 또는 화학식 15에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고,

[86] Ar1은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[87] 또한, 상기 화학식 9는 하기 화학식 16으로 구체화될 수 있다.

[88] [화학식 16]

[89]



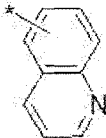
[90] 상기 화학식 16에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고,

[91] Ar1은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[92] 또한, 상기 화학식 10은 하기 화학식 17으로 구체화될 수 있다.

[93] [화학식 17]

[94]



[95] 상기 화학식 17에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고,

[96] Ar1은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[97] 또한, 상기 화학식 11은 하기 화학식 18로 구체화될 수 있다.

[98] [화학식 18]

[99]

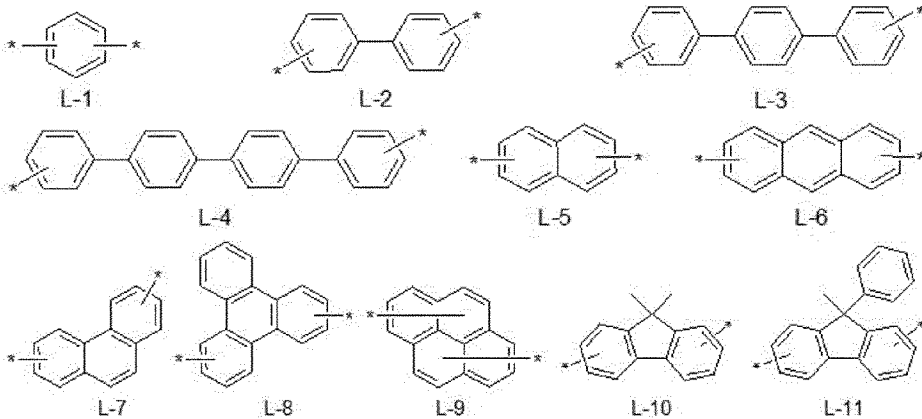


[100] 상기 화학식 18에서, *는 결합이 이루어지는 부분이고,

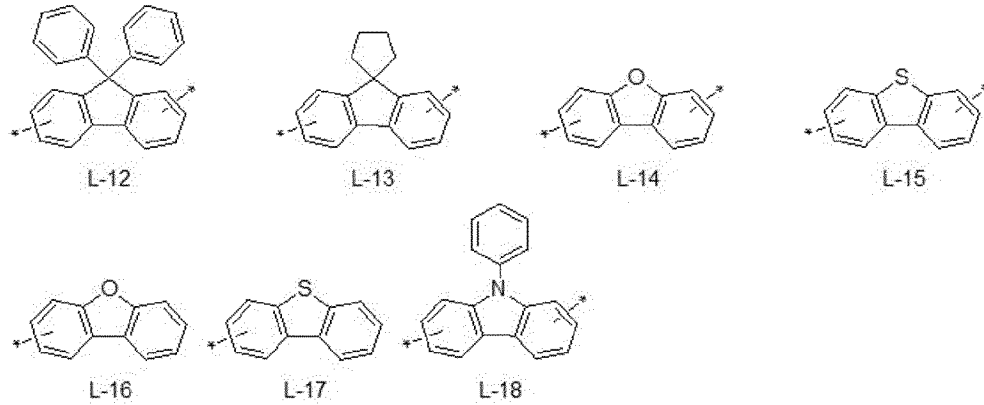
[101] Ar1은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[102] 상기 L은 단일결합이거나, 하기 L-1 내지 L-18 중에서 선택되는 링커일 수 있다.

[103]



[104]

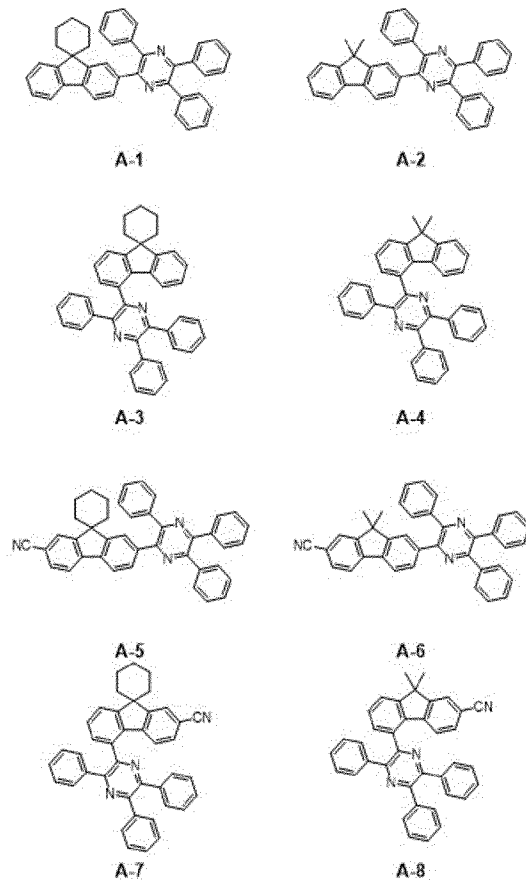


[105] 상기 L-1 내지 L-18에서, *는 결합이 이루어지는 부분이다.

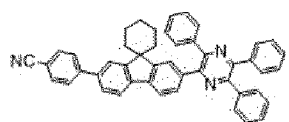
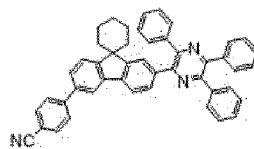
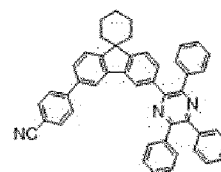
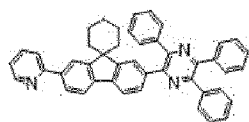
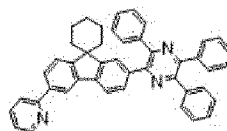
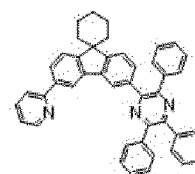
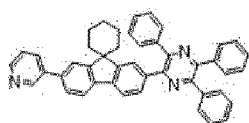
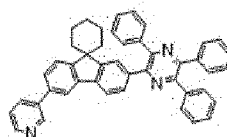
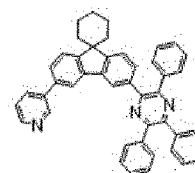
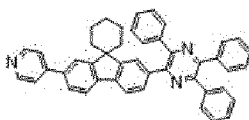
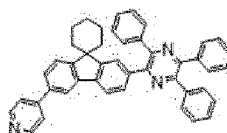
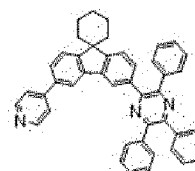
[106]

[107] 이상에서 설명한 본 발명의 일례에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 예시된 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 화합물로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 하기 예시된 것들에 의해 한정되는 것은 아니다.

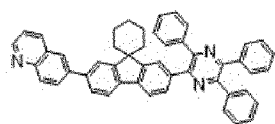
[108]



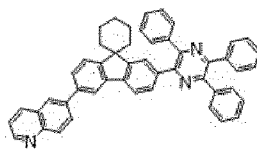
[109]

**A-9****A-10****A-11****A-12****A-13****A-14****A-15****A-16****A-17****A-18****A-19****A-20**

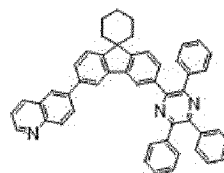
[110]



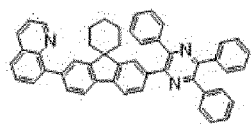
A-21



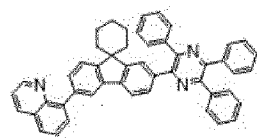
A-22



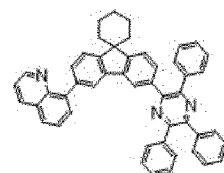
A-23



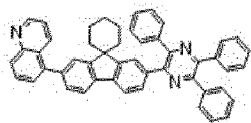
A-24



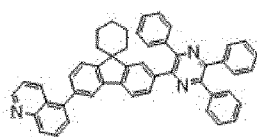
A-25



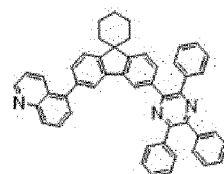
A-26



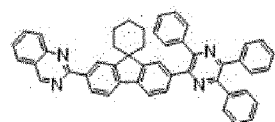
A-27



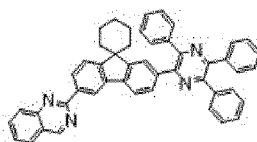
A-28



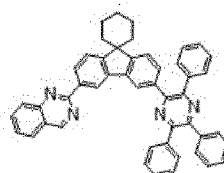
A-29



A-30

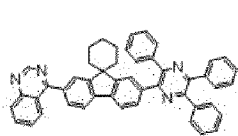
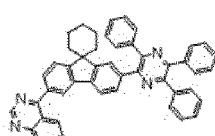
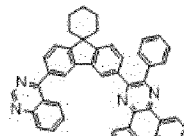
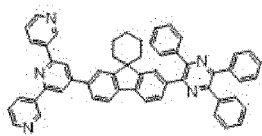
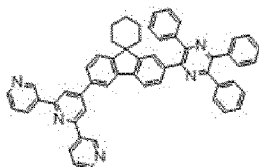
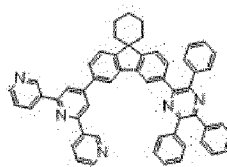
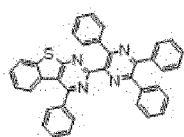
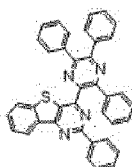
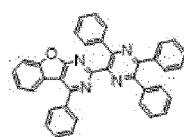
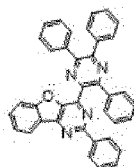
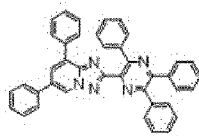


A-31

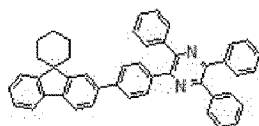
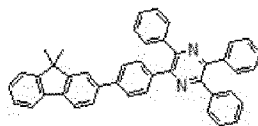
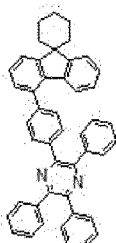
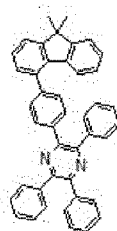
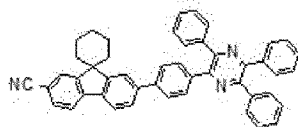
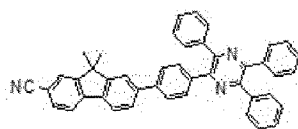
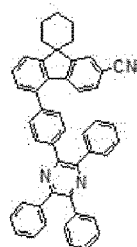
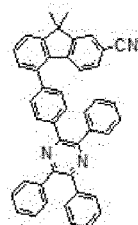


A-32

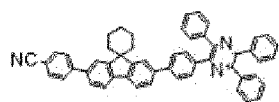
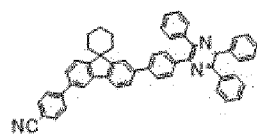
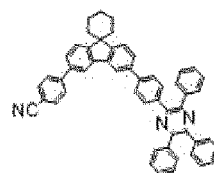
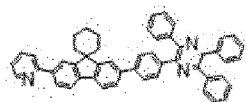
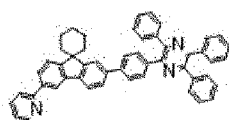
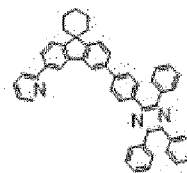
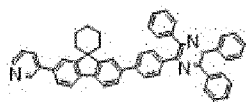
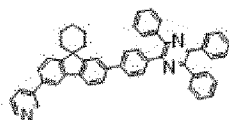
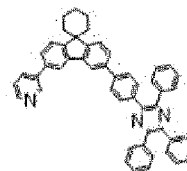
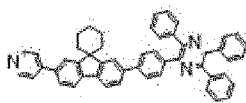
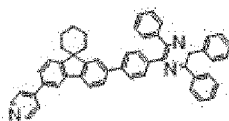
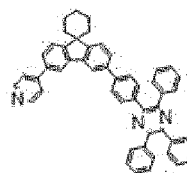
[111]

**A-33****A-34****A-35****A-36****A-37****A-38****A-39****A-40****A-41****A-42****A-43**

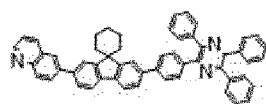
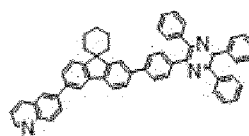
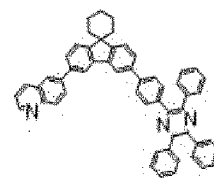
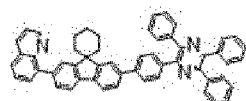
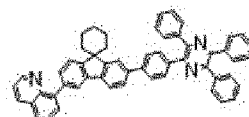
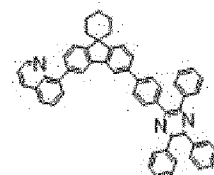
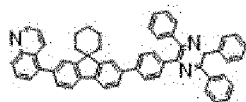
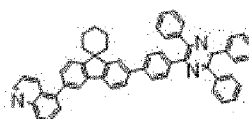
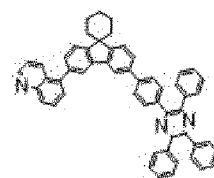
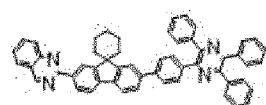
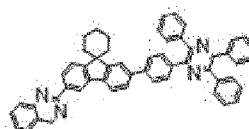
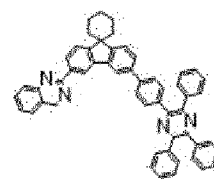
[112]

**B-1****B-2****B-3****B-4****B-5****B-6****B-7****B-8**

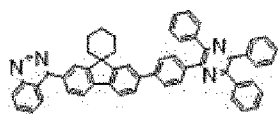
[113]

**B-9****B-10****B-11****B-12****B-13****B-14****B-15****B-16****B-17****B-18****B-19****B-20**

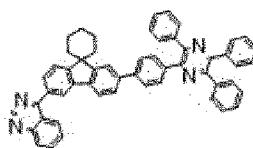
[114]

**B-21****B-22****B-23****B-24****B-25****B-26****B-27****B-28****B-29****B-30****B-31****B-32**

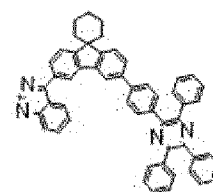
[115]



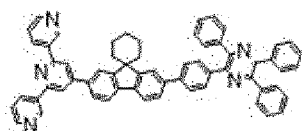
B-33



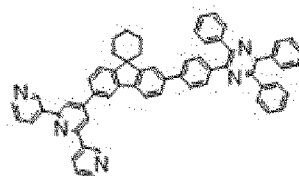
B-34



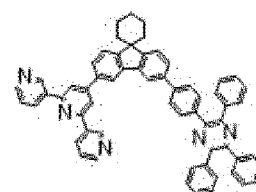
B-35



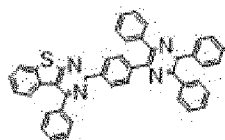
B-36



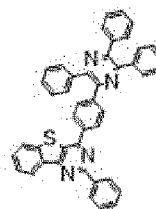
B-37



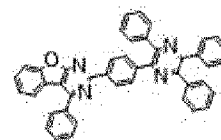
B-38



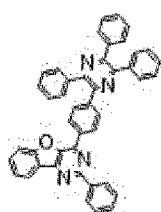
B-39



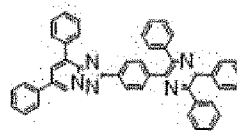
B-40



B-41

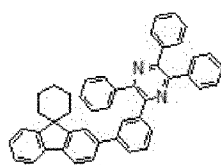
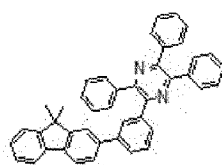
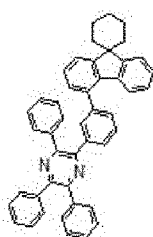
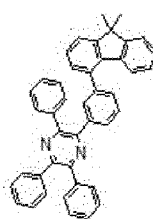
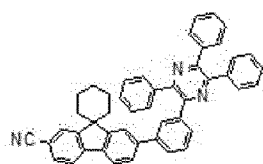
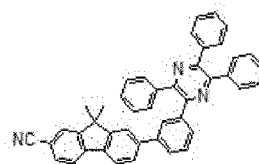
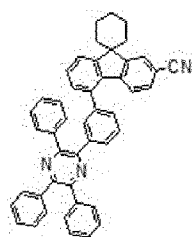
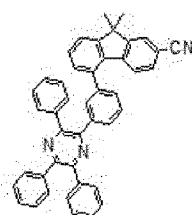


B-42

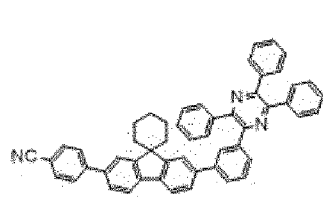
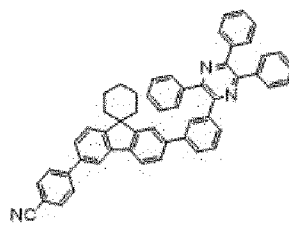
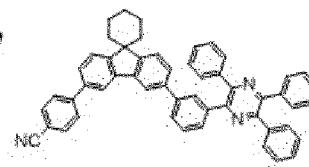
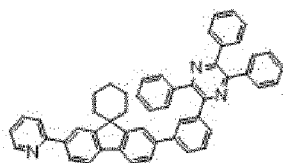
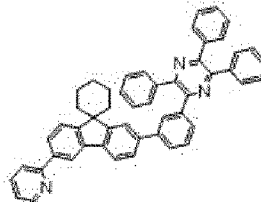
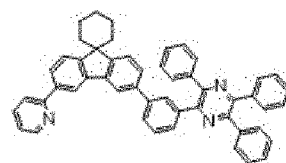
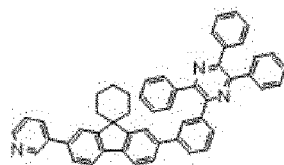
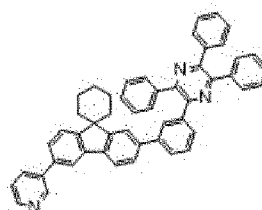
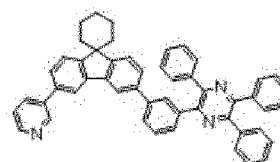
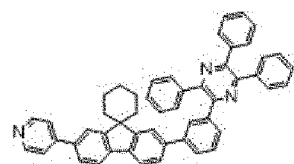
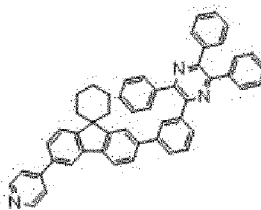
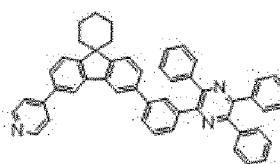


B-43

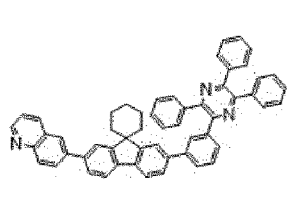
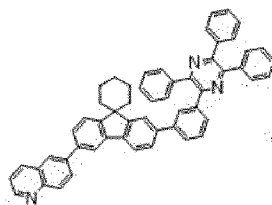
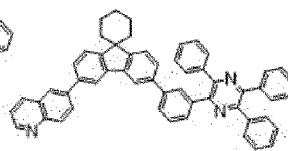
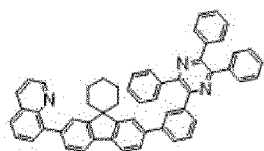
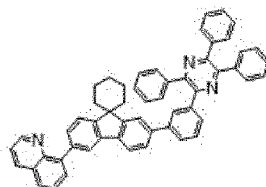
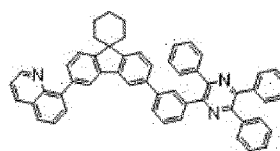
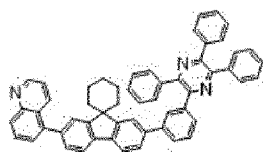
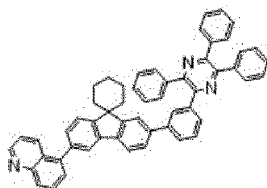
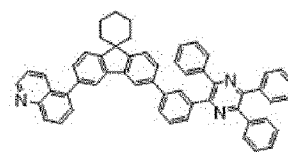
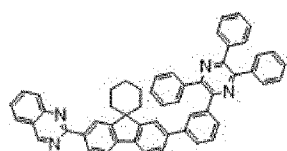
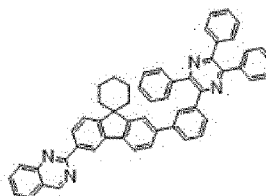
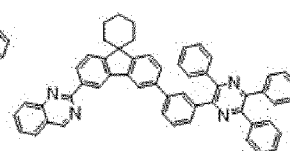
[116]

**C-1****C-2****C-3****C-4****C-5****C-6****C-7****C-8**

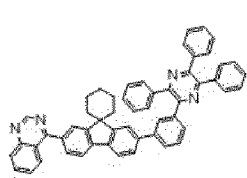
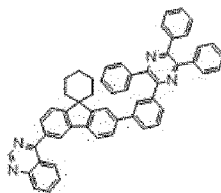
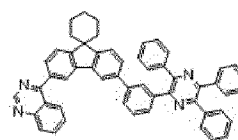
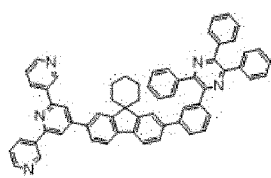
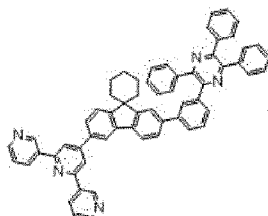
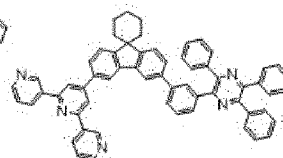
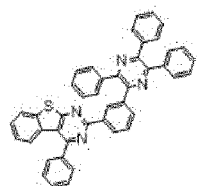
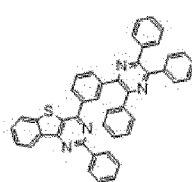
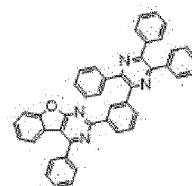
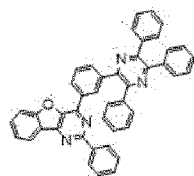
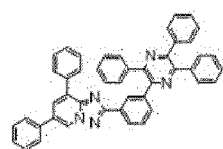
[117]

**C-9****C-10****C-11****C-12****C-13****C-14****C-15****C-16****C-17****C-18****C-19****C-20**

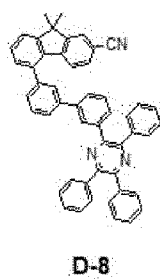
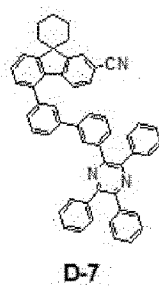
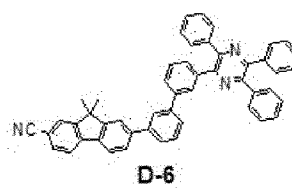
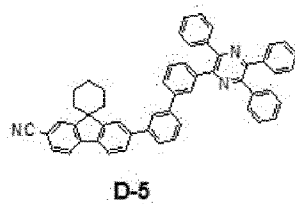
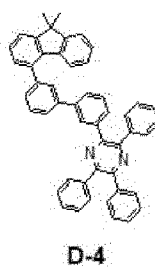
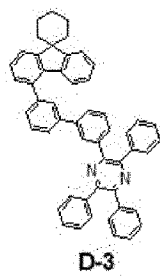
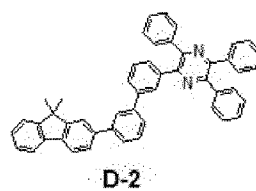
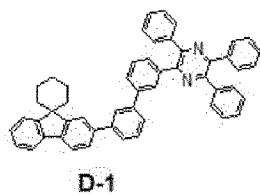
[118]

**C-21****C-22****C-23****C-24****C-25****C-26****C-27****C-28****C-29****C-30****C-31****C-32**

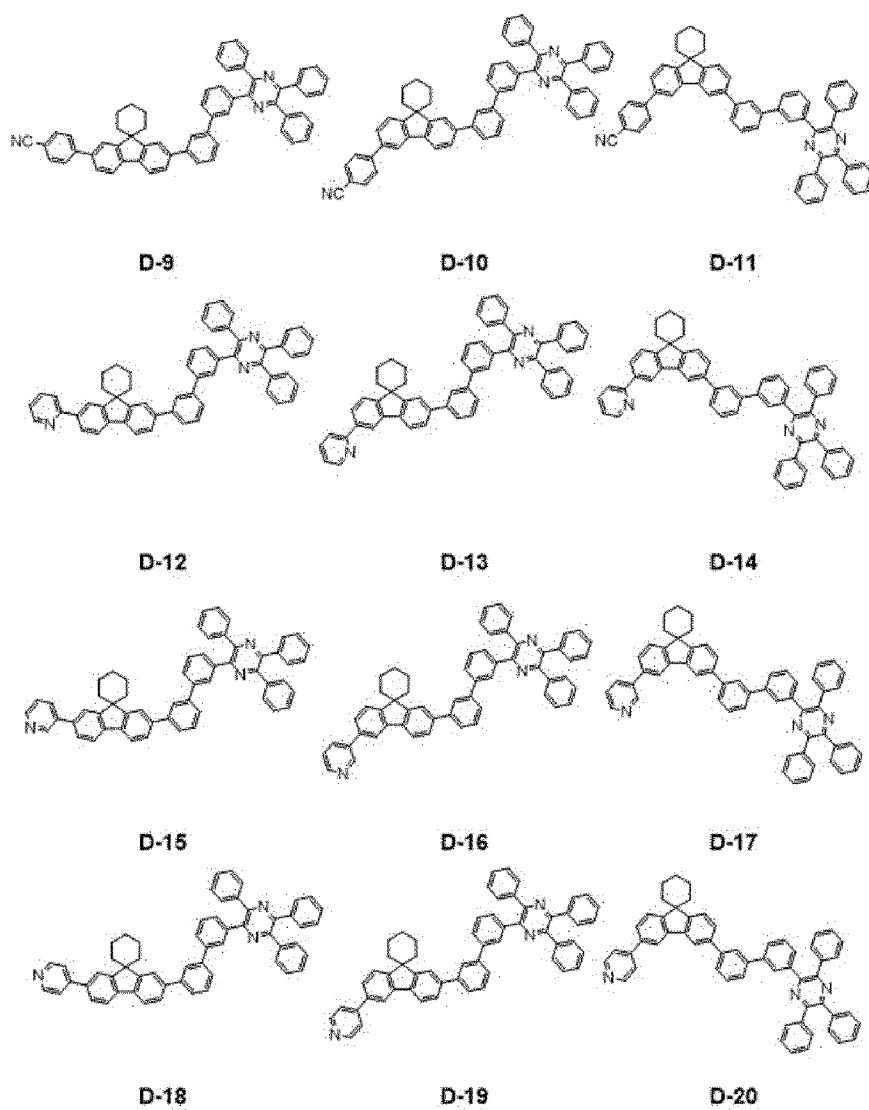
[119]

**C-33****C-34****C-35****C-36****C-37****C-38****C-39****C-40****C-41****C-42****C-43**

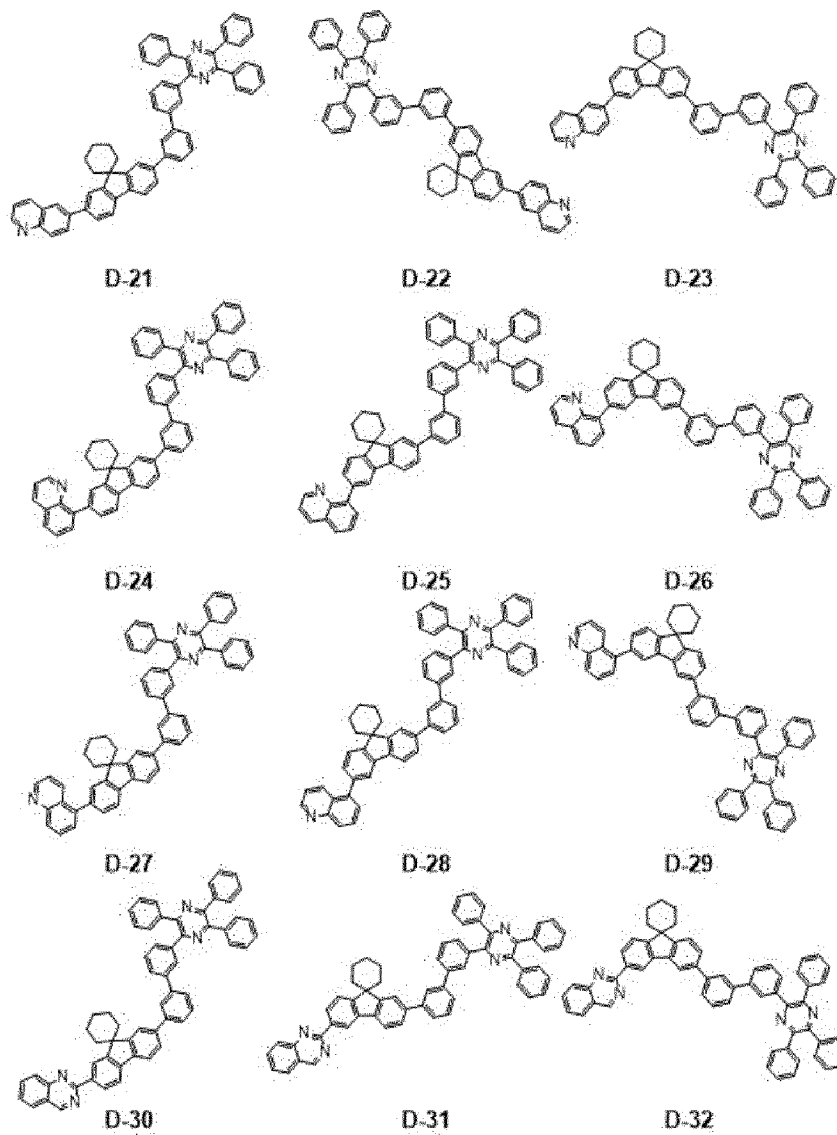
[120]



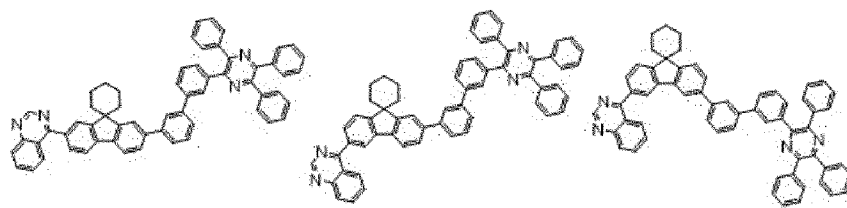
[121]



[122]



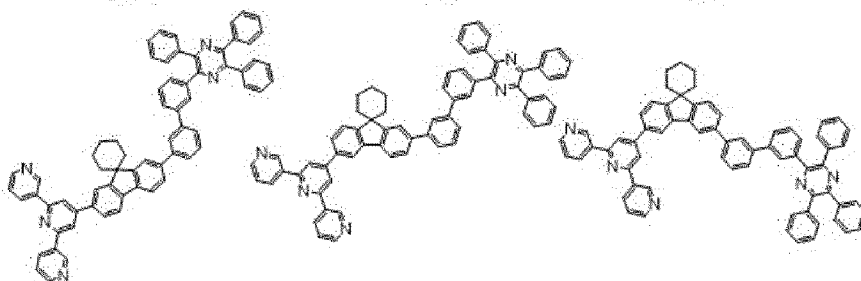
[123]



D-33

D-34

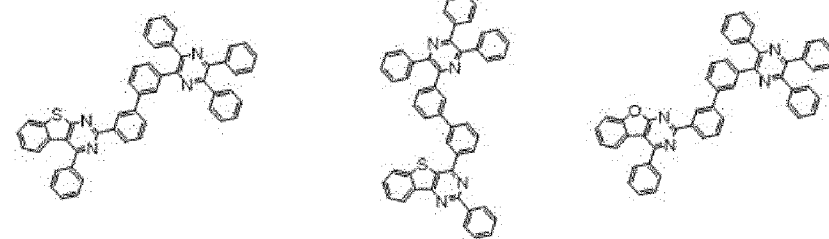
D-35



D-36

D-37

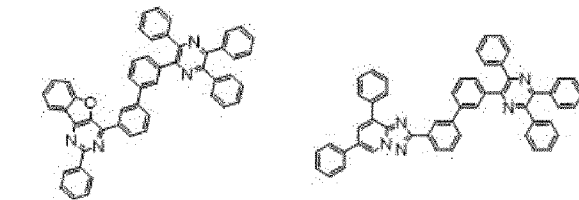
D-38



D-39

D-40

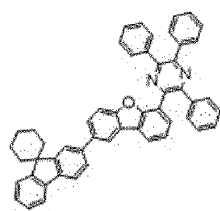
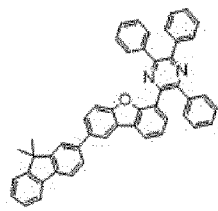
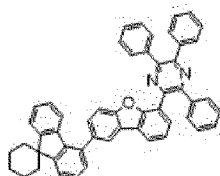
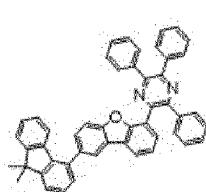
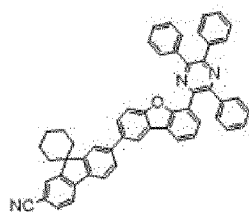
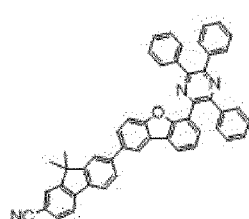
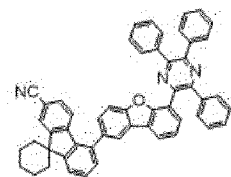
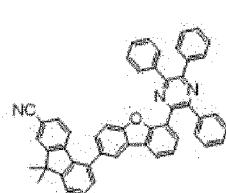
D-41



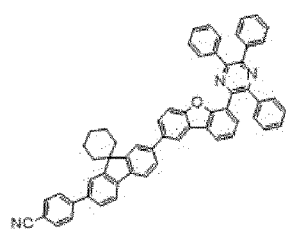
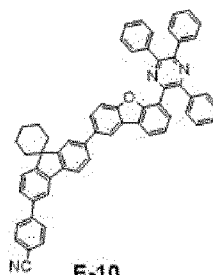
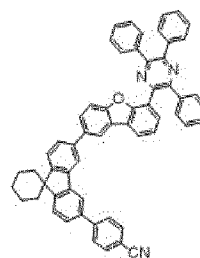
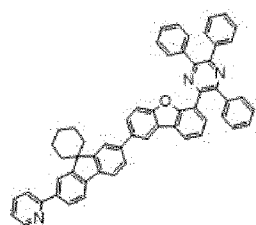
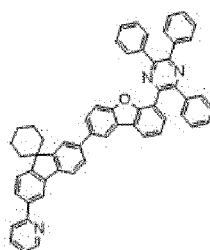
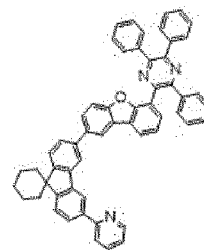
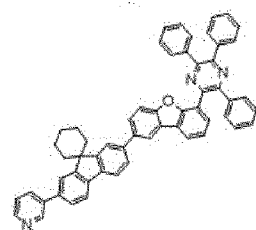
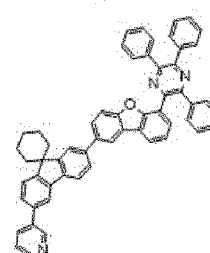
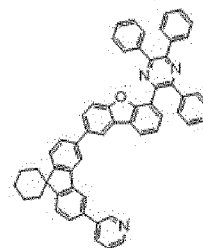
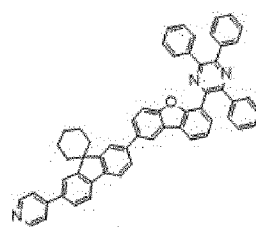
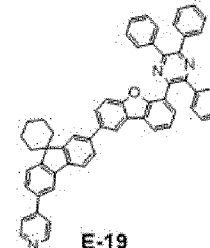
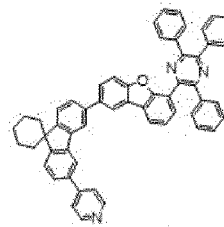
D-42

D-43

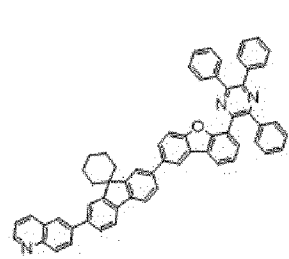
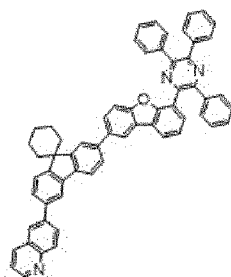
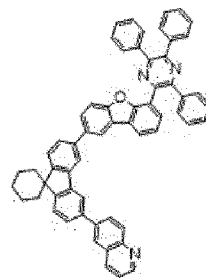
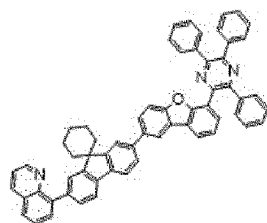
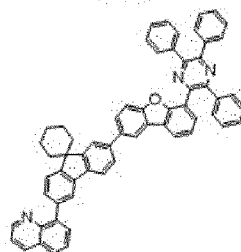
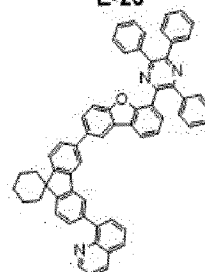
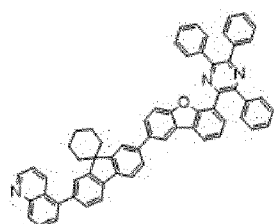
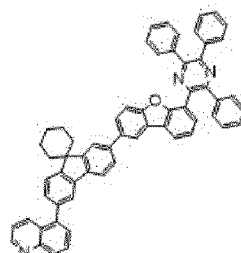
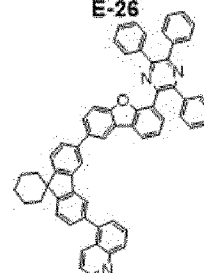
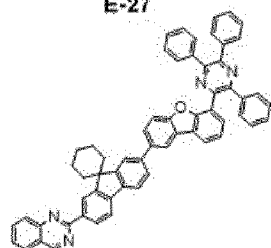
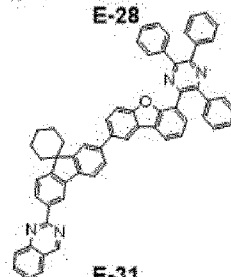
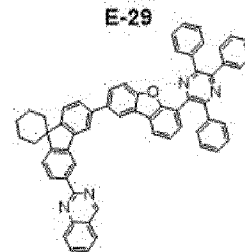
[124]

**E-1****E-2****E-3****E-4****E-5****E-6****E-7****E-8**

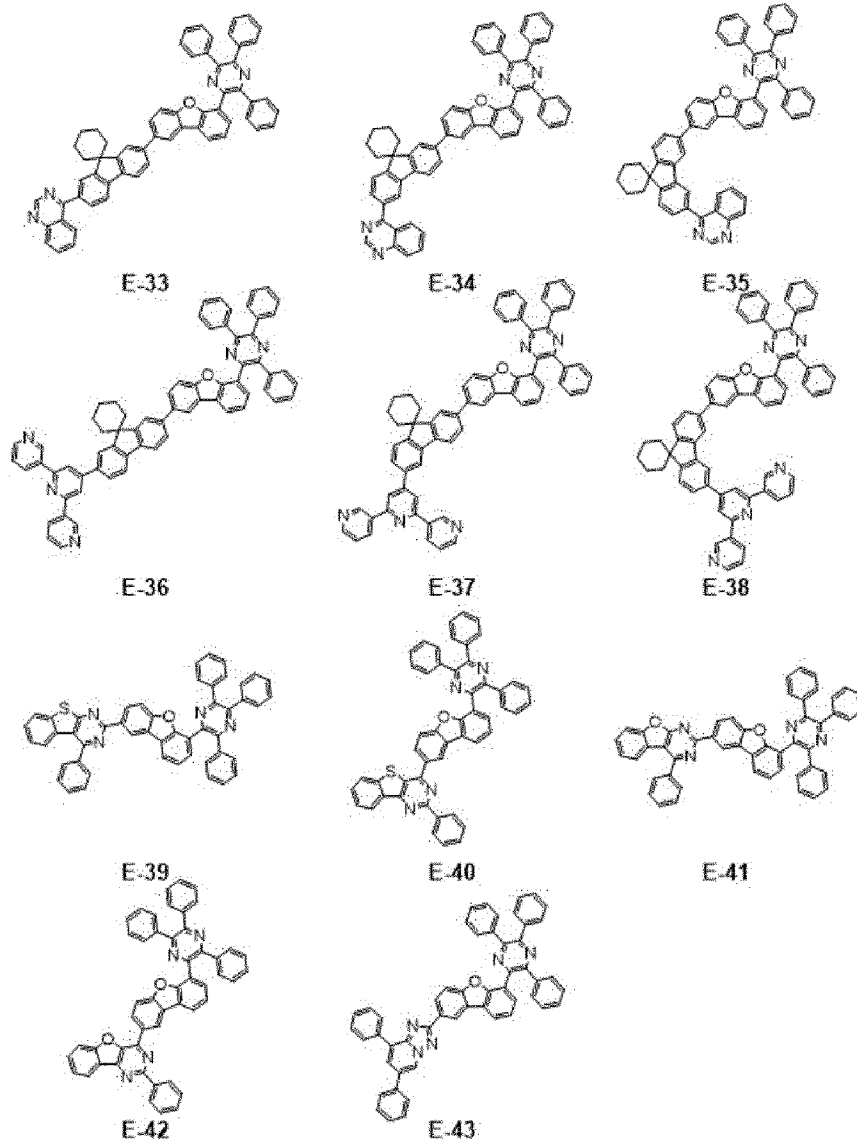
[125]

**E-9****E-10****E-11****E-12****E-13****E-14****E-15****E-16****E-17****E-18****E-19****E-20**

[126]

**E-21****E-22****E-23****E-24****E-25****E-26****E-27****E-28****E-29****E-30****E-31****E-32**

[127]



[128] 본 발명에서 "알킬"은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[129] 본 발명에서 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[130] 본 발명에서 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[131] 본 발명에서 "아릴"은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 40의 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 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [132] 본 발명에서 "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 아릴기와 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 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 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [133] 본 발명에서 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 5 내지 40의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [134] 본 발명에서 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'은 탄소수 1 내지 40의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [135] 본 발명에서 "아릴아민"은 탄소수 6 내지 40의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [136] 본 발명에서 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [137] 본 발명에서 "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 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [138] 본 발명에서 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 5 내지 40의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [139] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를

의미한다.

[140]

[141] **2. 전자수송층**

[142] 본 발명에 따라 화학식 1으로 표시되는 화합물은, 융합된 플루오렌을 코어(core)로 채택하고, 상기 코어 구조의 페닐기에 전자 수송능이 뛰어난 전자끄는기(electron withdrawing group: EWG)가 결합되어 전자를 받는 특성이 강하므로, 상기 화학식 1의 화합물을 전자수송층으로 적용시, 음극으로부터 전자를 잘 수용할 수 있으므로, 발광층으로 전자를 원활히 전달할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 전자수송층용 화합물로 사용될 수 있다.

[143] 전자수송층(ETL)은 음극에서 전자를 받아 발광층으로 전자를 이동시키는 역할을 한다. 이에 따라, 전자수송층에 사용되는 재료는 전자를 받는 특성이 강할수록, 전자를 이동시키는데 적합하다.

[144] 구체적으로, 상기 전자수송층(ETL)은 음극에서 주입되는 전자를 인접하는 층, 구체적으로 발광층으로 이동시키는 역할을 하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자수송층(ETL) 재료로서 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 당 분야에 공지된 전자수송층 재료와 혼용될 수 있다.

[145] 상기 화학식 1의 화합물과 혼용될 수 있는 전자수송층 재료는, 당 분야에서 통상적으로 공지된 전자수송 물질을 포함하며, 사용 가능한 전자 수송 물질의 비제한적인 예로는 옥사졸계 화합물, 이소옥사졸계 화합물, 트리아졸계 화합물, 이소티아졸(isothiazole)계 화합물, 옥사디아졸계 화합물, 티아다아졸(thiadiazole)계 화합물, 페릴렌(perylene)계 화합물, 알루미늄 착물(예: Alq3 (트리스(8-퀴놀리놀라토)-알루미늄(tris(8-quinolinolato)-aluminium) BAlq, SALq, Almq3, 갈륨 착물(예: Gaq'2OPiv, Gaq'2OAc, 2(Gaq'2)) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

[146] 본 발명에서, 상기 화학식 1의 화합물과 전자수송층 재료를 혼용할 경우, 이들의 혼합 비율은 특별히 제한되지 않으며, 당 분야에 공지된 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.

[147]

[148] **3. 유기 전계 발광 소자**

[149] 한편, 본 발명의 다른 측면은 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)에 관한 것이다.

[150] 구체적으로, 본 발명은 양극(anode), 음극(cathode), 및 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 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[151] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 발광 보조층, 전자 수송층, 전자 수송 보조층 및 전자 주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이

중에서 적어도 하나의 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다. 구체적으로 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 전자수송층, 전자수송 보조층인 것이 바람직하다.

[152] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료와 도펀트 재료를 포함하는데, 이때 호스트 재료로서 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 또한 본 발명의 발광층은 상기 화학식 1의 화합물 이외의 당 분야의 공지된 화합물을 호스트로서 포함할 수 있다.

[153] 상기 화학식 1로 표시되는 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 등을 향상시킬 수 있다. 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 녹색 및/또는 적색의 인광 호스트, 형광 호스트, 또는 도펀트 재료로서 유기 전계 발광 소자에 포함되는 것이 바람직하다. 특히, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 고효율을 가진 발광층의 그린 인광 exciplex N-type 호스트 재료인 것이 바람직하다.

[154] 이러한 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다. 이때, 상기 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 발광층, 보다 바람직하게는 인광 호스트가 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 한편 상기 전자수송층 위에는 전자주입층이 추가로 적층될 수 있다.

[155] 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조는 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입된 구조일 수 있다.

[156] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는, 전술한 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 당 업계에 공지된 재료 및 방법으로 유기물층 및 전극을 형성하여 제조할 수 있다.

[157] 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, 이에 한정되지는 않는다.

[158] 본 발명의 유기 전계 발광 소자 제조시 사용되는 기판은 특별히 한정되지 않으며, 일례로 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등을 사용할 수 있다.

[159] 또, 양극 물질은 당 분야에 공지된 양극 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 일례를 들면, 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 SnO₂: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 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[160] 또, 음극 물질은 당 분야에 공지된 음극 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 일례를 들면, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

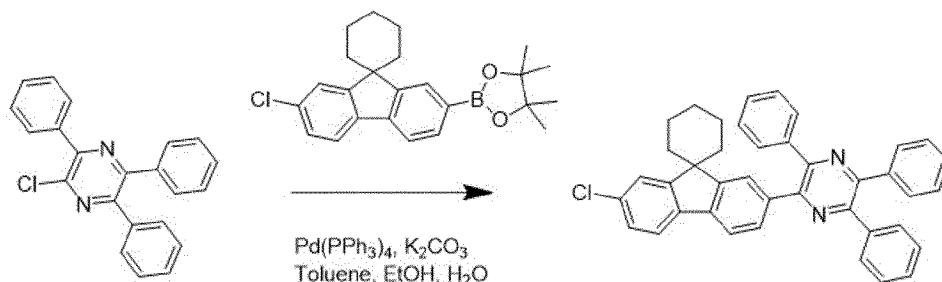
[161] 또한, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층 및 전자 수송층은 특별히 한정되는 것은 아니며, 당 업계에 공지된 통상의 물질을 제한 없이 사용할 수 있다.

[162] 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.

[163] **[준비예 1]**

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[164]



[165] 2-chloro-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 145.84 mmol), 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (57.57g, 145.84 mmol) 및 Pd(pph₃)₄ (8.43 g, 7.29 mmol), K₂CO₃ (60.47 g, 437.53 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H₂O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO₄를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (60.4 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[166] ¹H-NMR: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.56(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.84(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.34(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H)

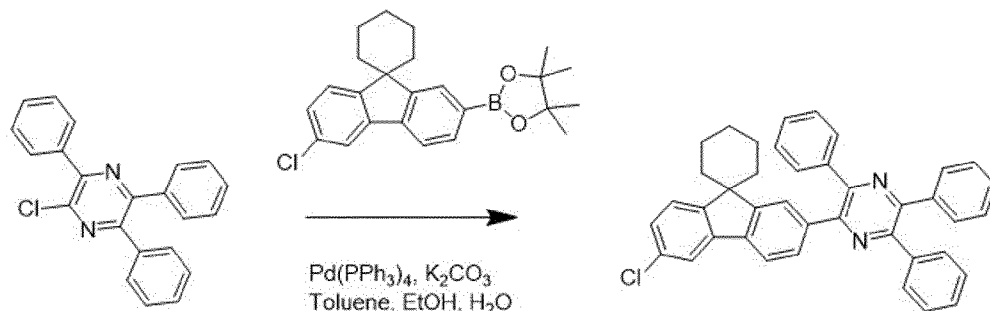
[167] [LCMS] : 575.15

[168]

[169] **[준비예 2]**

2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[170]



- [171] 2-chloro-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 145.84 mmol), 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (57.57g, 145.84 mmol) 및 $\text{Pd(pph}_3)_4$ (8.43 g, 7.29 mmol), K_2CO_3 (60.47 g, 437.53 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (60.4 g, 수율 72 %)을 얻었다.

- [172] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.54(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.84(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.34(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H)

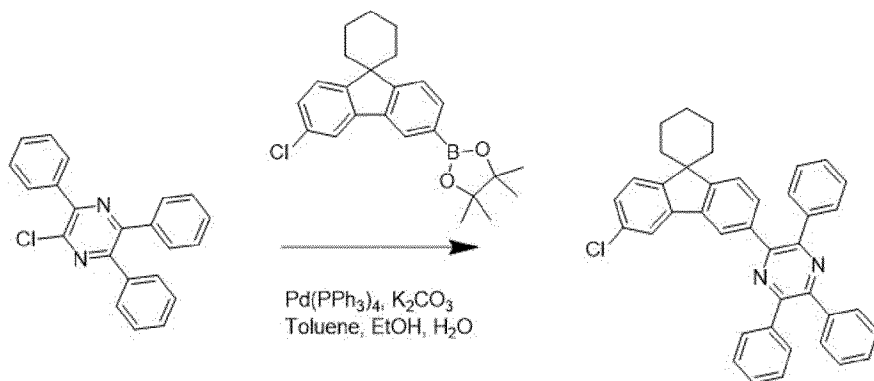
- [173] [LCMS] : 575.15

[174]

- [175] **[준비예 3]**

2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[176]



- [177] 2-chloro-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 145.84 mmol), 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (57.57g, 145.84 mmol) 및 $\text{Pd(pph}_3)_4$ (8.43 g, 7.29 mmol), K_2CO_3 (60.47 g, 437.53 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를

이용하여 목적 화합물인

2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (60.4 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[178] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.56(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.84(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.34(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H), 7.55(s, 1H), 7.57(d, 2H), 7.90(t, 1H)

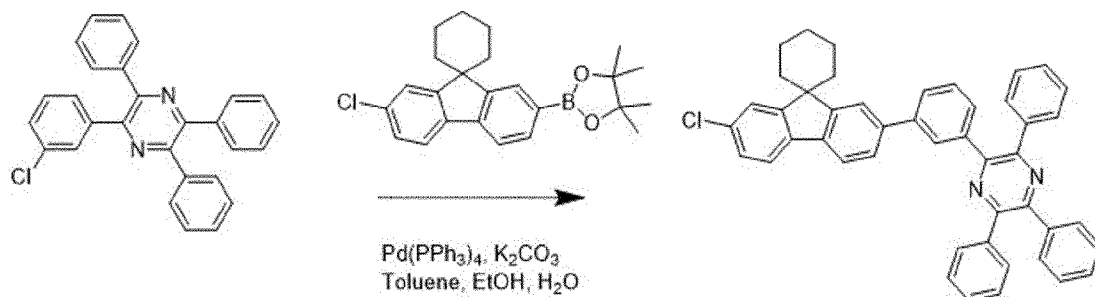
[179] [LCMS] : 575.15

[180]

[181] **[준비예 4]**

2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[182]



[183] 2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 119.35 mmol), 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (47.12 g, 119.35 mmol) 및 $\text{Pd(pph}_3)_4$ (6.9 g, 5.97 mmol), K_2CO_3 (49.49 g, 358.06 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine (55.97 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[184] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.56(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.84(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H)

[185] [LCMS] : 651

[186]

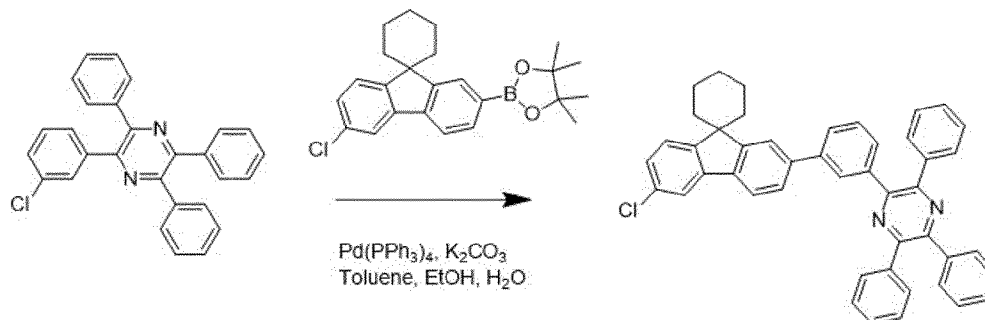
[187] 또한 위와 같은 방법으로, 2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신 2-(4-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine을 사용하면 목적 화합물 2-(4-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine을 얻을 수 있다.

[188]

[189] **[준비예 5]**

2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[190]



[191] 2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 119.35 mmol), 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (47.12 g, 119.35 mmol) 및 $\text{Pd(pph}_3)_4$ (6.9 g, 5.97 mmol), K_2CO_3 (49.49 g, 358.06 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine (55.97 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[192] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.50(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.85(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H)

[193] [LCMS] : 651

[194]

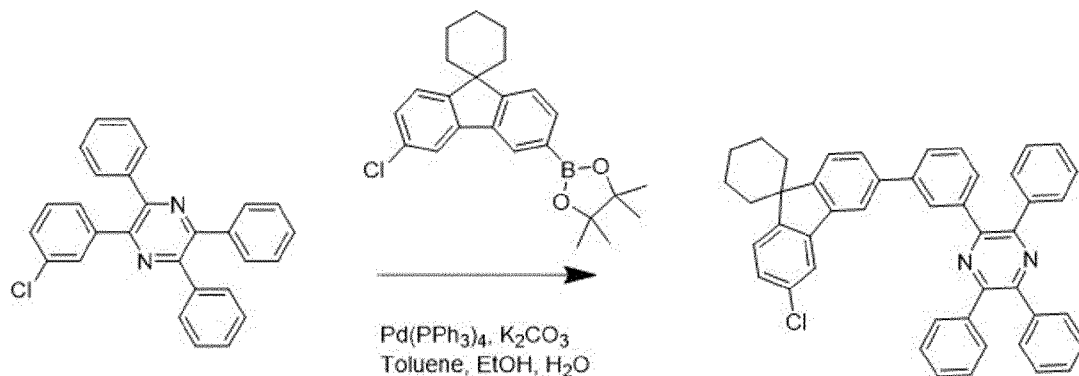
[195] 또한 위와 같은 방법으로, 2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신 2-(4-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine을 사용하면 목적 화합물 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine을 얻을 수 있다.

[196]

[197] **[준비예 6]**

2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[198]



[199] 2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 119.35 mmol), 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (47.12 g, 119.35 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (6.9 g, 5.97 mmol), K_2CO_3 (49.49 g, 358.06 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인

2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine (55.97 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[200] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.49(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.85(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H)

[201] [LCMS] : 651

[202]

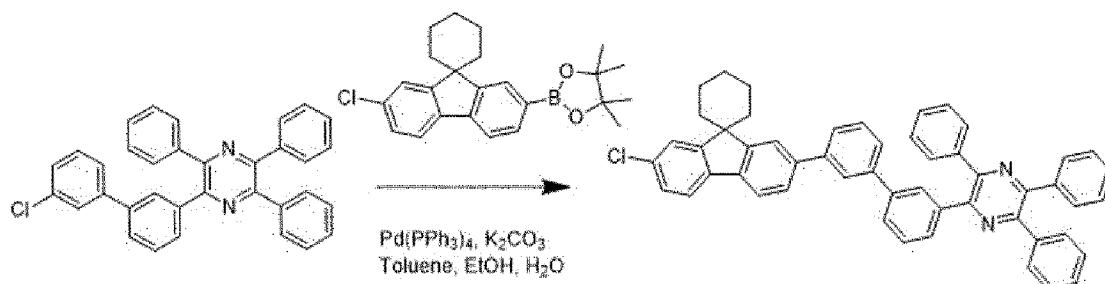
[203] 또한 위와 같은 방법으로, 2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신 2-(4-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine을 사용하면 목적 화합물 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine을 얻을 수 있다.

[204]

[205] **[준비예 7]**

2-(3'-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[206]



[207] 2-(3'-chloro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 101.01 mmol),

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (39.87 g, 101.01 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.84 g, 5.05 mmol), K_2CO_3 (41.88 g, 303.02 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인

2-(3'-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (52.9 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[208] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.56(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.84(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H), 7.34(s, 1H), 7.36(d, 2H), 7.37(t, 1H)

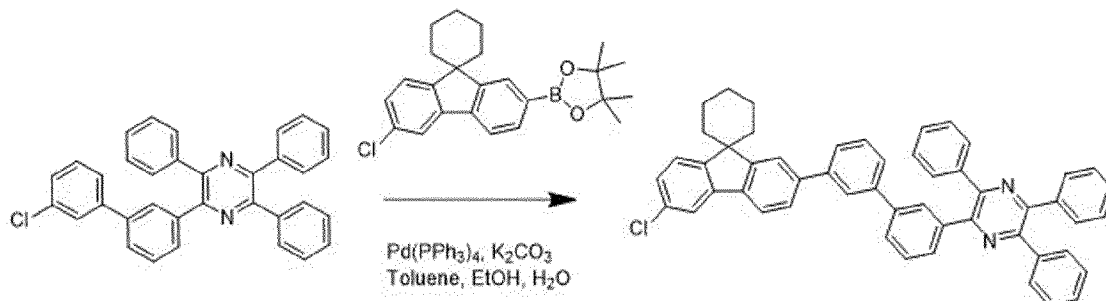
[209] [LCMS] : 727

[210]

[211] [준비예 8]

2-(3'-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[212]



[213] 2-(3'-chloro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 101.01 mmol), 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (39.87 g, 101.01 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.84 g, 5.05 mmol), K_2CO_3 (41.88 g, 303.02 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인

2-(3'-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (52.9 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[214] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.55(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.85(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H), 7.34(s, 1H), 7.36(d, 2H), 7.37(t, 1H)

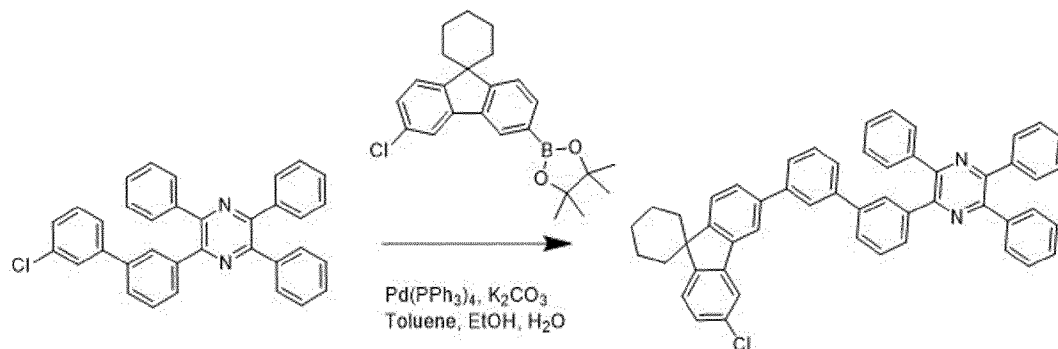
[215] [LCMS] : 727

[216]

[217] [준비예 9]

2-(3'-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성

[218]



[219] 2-(3'-chloro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 101.01 mmol), 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (39.87 g, 101.01 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.84 g, 5.05 mmol), K_2CO_3 (41.88 g, 303.02 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인

2-(3'-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (52.9 g, 수율 72 %)을 얻었다.

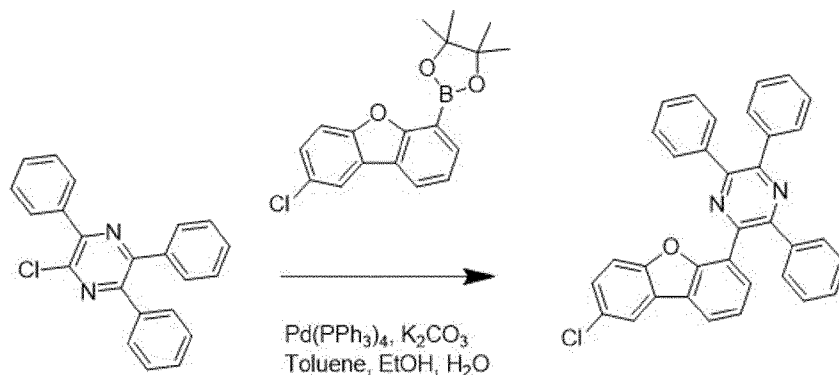
[220] $^1\text{H-NMR}$: δ 2.15(m, 2H), 1.53(m, 2H), 1.43(m, (s, 2H), , 1.90(m, 1H), 1.46(m, 1H), 1.44(m, 1H), 7.52(s, 1H), 7.39(d, 1H), 7.88(d, 1H), 8.13(d, 1H), 8.32(d, 1H), 8.03(m, 4H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 8.45(m, 1H), 7.34(s, 1H), 7.36(d, 2H), 7.37(t, 1H)

[221] [LCMS] : 727

[222]

[223] **[준비 예 10] 2-(8-chlorodibenzo[b,d]furan-4-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine의 합성**

[224]



[225] 2-chloro-3,5,6-triphenylpyrazine (50.0 g, 145.84 mmol), 2-(8-chlorodibenzo[b,d]furan-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (47.92 g, 145.84 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8.43 g, 7.29 mmol), K_2CO_3 (60.47 g, 437.53 mmol)을 Toluene 1000ml, Ethanol 250ml, H_2O 250ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된

유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2-(8-chlorodibenzo[b,d]furan-4-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (53.45 g, 수율 72 %)을 얻었다.

[226] $^1\text{H-NMR}$: δ 8.03(m, 7H), 7.59(m, 3H), 7.32(m, 6H), 7.54(d, 1H), 7.20(d, 1H), 7.50(s, 1H), 8.18(d, 1H), 7.55(d, 1H)

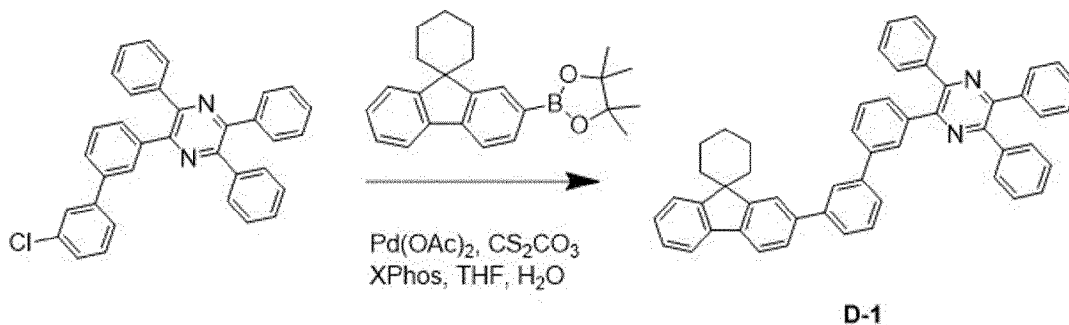
[227] [LCMS] : 509

[228]

[229] * 합성 예

[230] [합성 예 1] 화합물 D-1의 합성

[231]



[232] 2-(3'-chloro-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 60.60mmol)와 4,4,5,5-tetramethyl-2-(spiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-2'-yl)-1,3,2-dioxaborolane (24.02 g, 66.66 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.68 g, 3.03 mmol), CS_2CO_3 (59.24 g, 181.81 mmol), XPhos (5.71 g, 12.12 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 D-1 (30.23g, 수율 72 %)을 얻었다.

[233] [LCMS] : 692

[234]

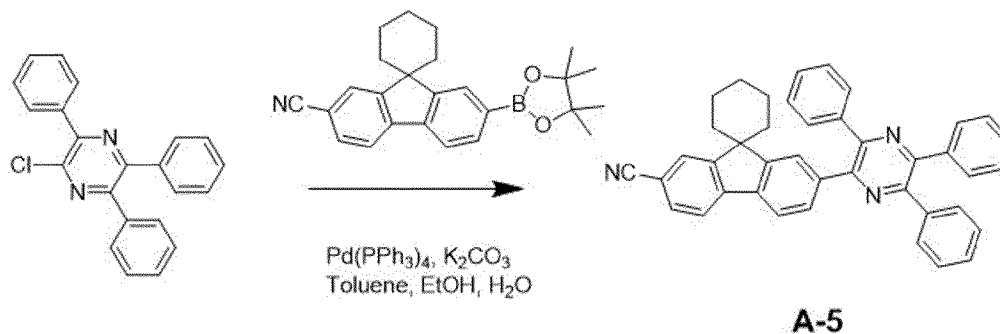
[235] 위와 같은 방법으로,

4,4,5,5-tetramethyl-2-(spiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-2'-yl)-1,3,2-dioxaborolane 대신, 2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 혹은 4,4,5,5-tetramethyl-2-(spiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-4'-yl)-1,3,2-dioxaborolane 혹은 2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane을 사용하면 각각 목적 화합물 D-2, D-3, D-4를 얻을 수 있다.

[236]

[237] [합성 예 2] 화합물 A-5의 합성

[238]



[239] 2-chloro-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 87.51mmol)와 7'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)spiro[cyclohexane-1,9'-fluorene]-2'-carbonitrile (33.72 g, 87.51 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.06 g, 4.38 mmol), K_2CO_3 (36.28 g, 262.52 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 D-1 (35.64g, 수율 72 %)을 얻었다.

[240] [LCMS] : 565

[241]

[242] 위와 같은 방법으로,

7'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)spiro[cyclohexane-1,9'-fluorene]-2'-carbonitrile 대신,

9,9-dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluorene-2-carbonitrile 혹은

5'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)spiro[cyclohexane-1,9'-fluorene]-2'-carbonitrile 혹은

9,9-dimethyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluorene-2-carbonitrile을 사용하면 각각 목적 화합물 A-6, A-7, A-8를 얻을 수 있다.

[243]

[244] 또한, 2-chloro-3,5,6-triphenylpyrazine 대신

2-(4-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은

2-(3-chlorophenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine과

7'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)spiro[cyclohexane-1,9'-fluorene]-2'-carbonitrile 혹은

9,9-dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluorene-2-carbonitrile 혹은

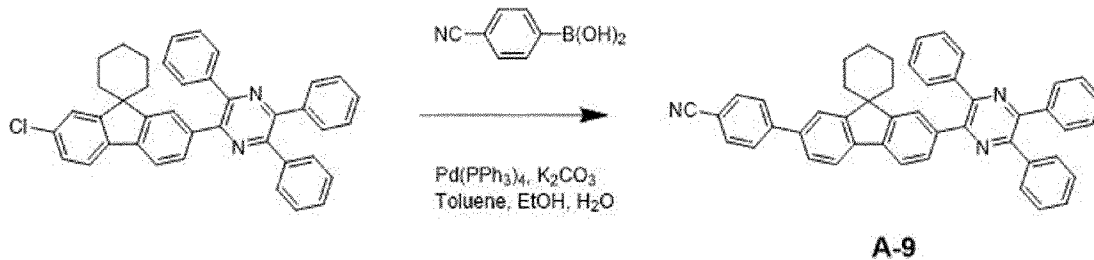
5'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)spiro[cyclohexane-1,9'-fluorene]-2'-carbonitrile 혹은

9,9-dimethyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluorene-2-carbonitrile을 사용하면 각각 B-5, B-6, B-7, B-8, C-5, C-6, C-7, C-8을 얻을 수 있다.

[245]

[246] **[합성예 3] 화합물 A-9의 합성**

[247]



[248] 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 52.16 mmol)와 (4-cyanophenyl)boronic acid (7.66 g, 52.16 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.01 g, 2.61 mmol), K_2CO_3 (21.63 g, 156.48 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 A-9 (24.11g, 수율 72 %)을 얻었다.

[249] [LCMS] : 641

[250]

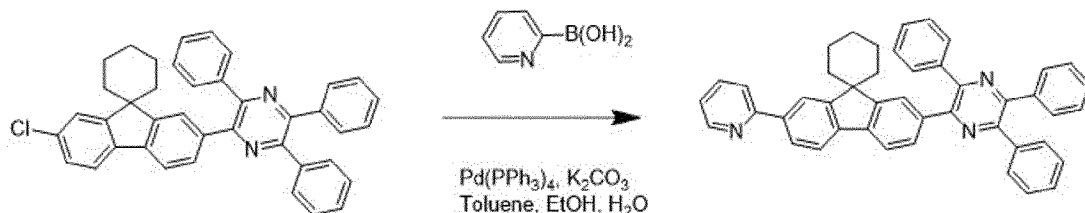
[251] 위와 같은 방법으로,

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신,
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(4-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 을 사용하면 각각 목적 화합물 A-10, A-11, B-9, B-10, B-11, C-9, C-10, C-11을 얻을 수 있다.

[252]

[253] **[합성예 4] 화합물 A-12의 합성**

[254]

**A-12**

[255] 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 52.16 mmol)와 pyridin-2-ylboronic acid (6.41 g, 52.16 mmol) 및 Pd(pph₃)₄ (3.01 g, 2.61 mmol), K₂CO₃ (21.63 g, 156.48 mmol)를 THF 500ml, H₂O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO₄를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 A-12 (23.2g, 수율 72 %)을 얻었다.

[256] [LCMS] : 617

[257]

[258] 위와 같은 방법으로,

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신,
2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
2-(4-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
혹은

2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
혹은

2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
혹은

2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
혹은

2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
혹은

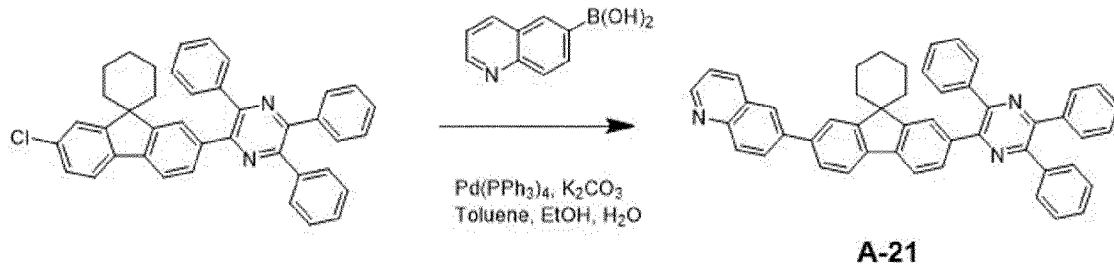
2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine

을 사용하면 각각 목적 화합물 A-13, A-14, B-12, B-13, B-14, C-12, C-13, C-14를 얻을 수 있다. 또한, 위 화합물들과 pyridin-2-ylboronic acid 대신, pyridin-3-ylboronic acid 혹은 pyridin-4-ylboronic acid을 사용하면 각각 A-15, A-16, A-17, B-15, B-16, B-17, C-15, C-16, C-17, A-18, A-19, A-20, B-18, B-19, B-20, C-18, C-19, C-20을 얻을 수 있다.

[259]

[260] [합성예 5] 화합물 A-21의 합성

[261]



[262] 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 52.16 mmol)와 quinolin-6-ylboronic acid (9.02 g, 52.16 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.01 g, 2.61 mmol), K_2CO_3 (21.63 g, 156.48 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 A-21 (25.06g, 수율 72 %)을 얻었다.

[263] [LCMS] : 667

[264]

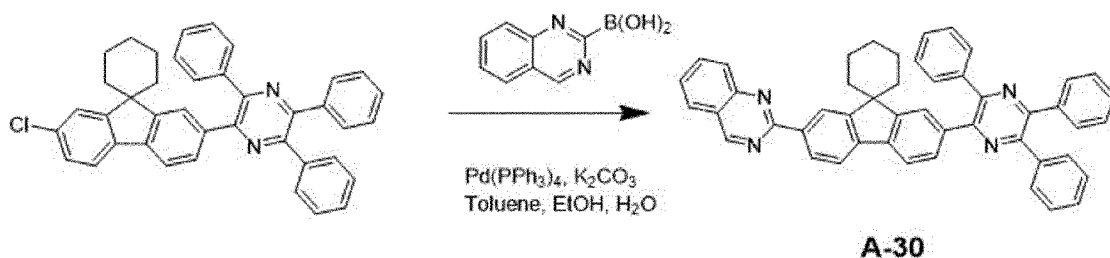
[265] 위와 같은 방법으로,

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신,
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(4-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 을 사용하면 각각 목적 화합물 A-22, A-23, B-21, B-22, B-23, C-21, C-22, C-23를
 얻을 수 있다. 또한, 위 화합물들과 quinolin-6-ylboronic acid 대신,
 quinolin-8-ylboronic acid 혹은 quinolin-5-ylboronic acid을 사용하면 각각 A-24,
 A-25, A-26, B-24, B-25, B-26, C-24, C-25, C-26, A-27, A-28, A-29, B-27, B-28,
 B-29, C-27, C-28, C-29를 얻을 수 있다.

[266]

[267] [합성예 6] 화합물 A-30의 합성

[268]



[269] 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 52.16 mmol)와 quinazolin-2-ylboronic acid (9.07 g, 52.16 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.01 g, 2.61 mmol), K_2CO_3 (21.63 g, 156.48 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 A-30 (25.12g, 수율 72 %)을 얻었다.

[270] [LCMS] : 668

[271]

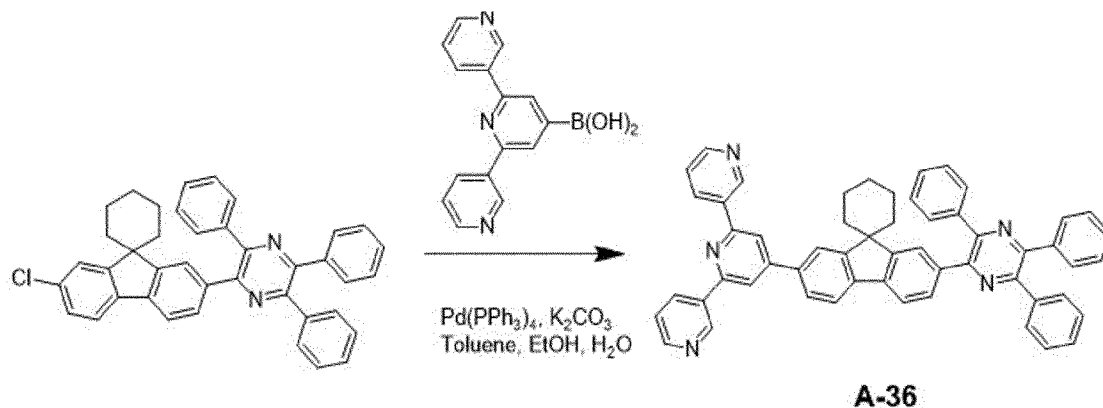
[272] 위와 같은 방법으로,

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신,
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(4-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 을 사용하면 각각 목적 화합물 A-31, A-32, B-30, B-31, B-32, C-30, C-31, C-32를
 얻을 수 있다. 또한, 위 화합물들과 quinazolin-2-ylboronic acid 대신,
 quinazolin-4-ylboronic acid을 사용하면 각각 A-33, A-34, A-35, B-33, B-34, B-35,
 C-33, C-34, C-35를 얻을 수 있다.

[273]

[274] [합성예 7] 화합물 A-36의 합성

[275]



[276] 2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine (30g, 52.16 mmol)와 [3,2':6',3''-terpyridin]-4'-ylboronic acid (14.45 g, 52.16 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.01 g, 2.61 mmol), K_2CO_3 (21.63 g, 156.48 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 A-36 (28.99g, 수율 72 %)을 얻었다.

[277] [LCMS] : 771

[278]

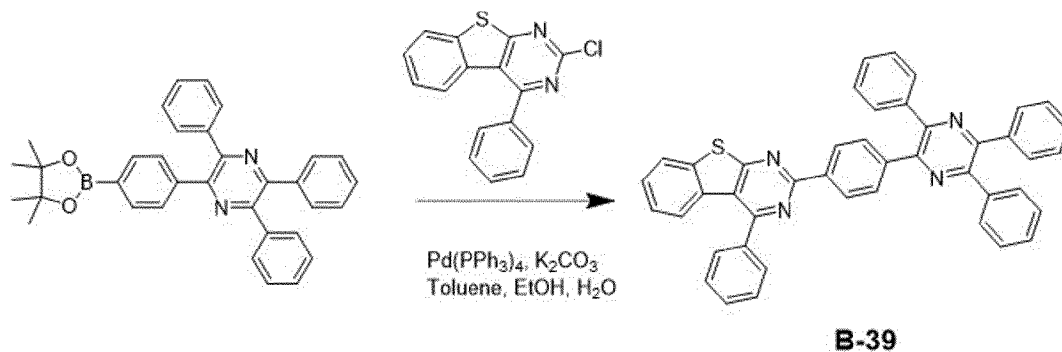
[279] 위와 같은 방법으로,

2-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 대신,
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)-3,5,6-triphenylpyrazine 혹은
 2-(4-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(4-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(2'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-7'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 혹은
 2-(3-(3'-chlorospiro[cyclohexane-1,9'-fluoren]-6'-yl)phenyl)-3,5,6-triphenylpyrazine
 을 사용하면 각각 목적 화합물 A-37, A-38, B-36, B-37, B-38, C-36, C-37, C-38를 얻을 수 있다.

[280]

[281] **[합성예 8] 화합물 B-39의 합성**

[282]



[283] 2,3,5-triphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrazine (30g, 58.77 mmol)와 2-chloro-4-phenylbenzo[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine (17.44 g, 58.77 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.4 g, 2.94 mmol), K_2CO_3 (24.37 g, 176.32 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 B-39 (27.29g, 수율 72 %)을 얻었다.

[284] [LCMS] : 644

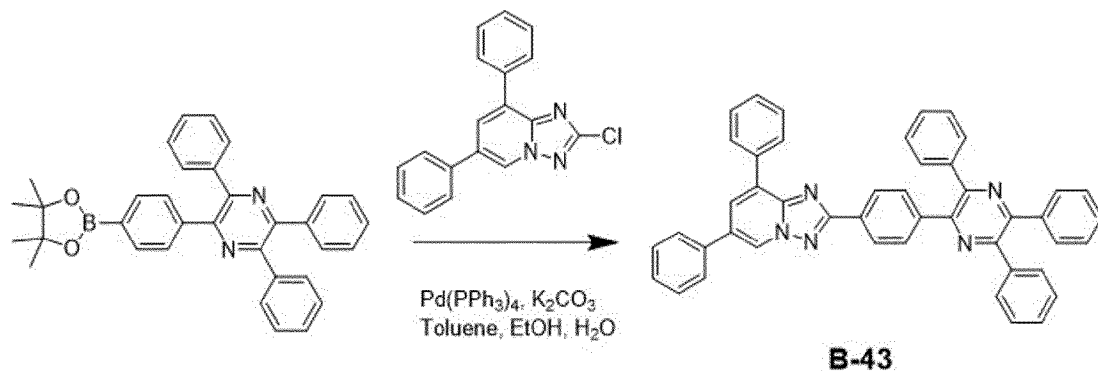
[285]

[286] 위와 같은 방법으로, 2-chloro-4-phenylbenzo[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine 대신, 4-chloro-2-phenylbenzo[4,5]thieno[3,2-d]pyrimidine 혹은 2-chloro-4-phenylbenzofuro[2,3-d]pyrimidine 혹은 4-chloro-2-phenylbenzofuro[3,2-d]를 사용하면 각각 목적 화합물 B-40, B-41, B-42를 얻을 수 있으며, 2,3,5-triphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrazine 대신 2,3,5-triphenyl-6-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrazine 혹은 2,3,5-triphenyl-6-(3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)pyrazine 혹은 2,3,5-triphenyl-6-(8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)dibenzo[b,d]furan-4-yl)pyrazine 과 2-chloro-4-phenylbenzo[4,5]thieno[2,3-d]pyrimidine 혹은 4-chloro-2-phenylbenzo[4,5]thieno[3,2-d]pyrimidine 혹은 2-chloro-4-phenylbenzofuro[2,3-d]pyrimidine 혹은 4-chloro-2-phenylbenzofuro[3,2-d]를 사용하면 각각 C-39, C-40, C-41, C-42, D-39, D-40, D-41, D-42, E-39, E-40, E-41, E-42를 얻을 수 있다.

[287]

[288] [합성예 9] 화합물 B-43의 합성

[289]



[290] 2,3,5-triphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrazine (30g, 58.77 mmol)와 2-chloro-6,8-diphenyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine (17.97 g, 58.77 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.4 g, 2.94 mmol), K_2CO_3 (24.37 g, 176.32 mmol)를 THF 500ml, H_2O 100ml에 넣고 12시간동안 가열환류하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO_4 를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 B-43 (27.67g, 수율 72 %)을 얻었다.

[291] [LCMS] : 653

[292]

[293] 위와 같은 방법으로,

2,3,5-triphenyl-6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrazine 대신

2,3,5-triphenyl-6-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)pyrazine 혹은

2,3,5-triphenyl-6-(3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)pyrazine 혹은

2,3,5-triphenyl-6-(8-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)dibenzo[b,d]furan-4-yl)pyrazine을 사용하면 각각 C-43, D-43, E-43를 얻을 수 있다.

[294]

[295]

[296] * 소자예(소자평가 결과)

[297] [실시예 1~12] 녹색 유기 EL 소자의 제작

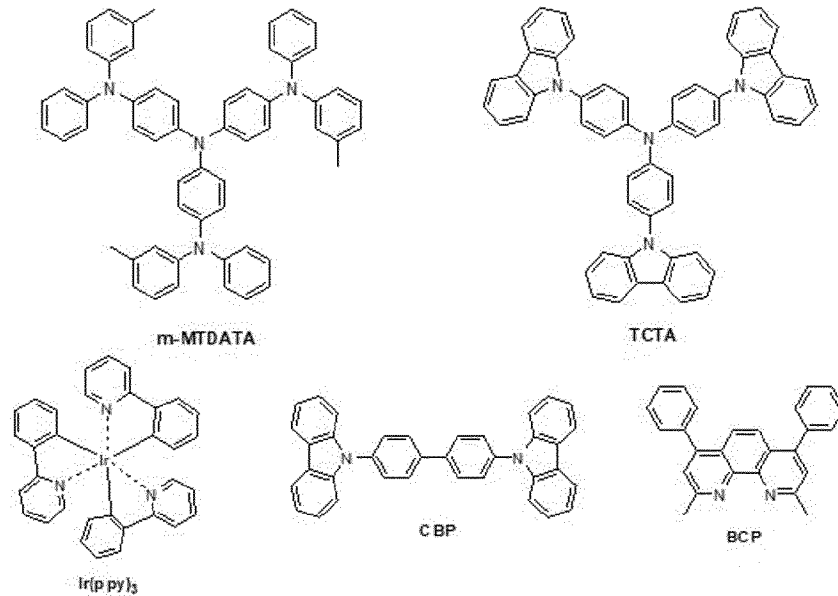
[298] 화합물 A-5~8, B-5~8, C-5~8을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

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

[300] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/ A-5~8, B-5~8, C-5~8의 각각의 화합물 + 10 % Ir(ppy)₃ (30nm)/BCP (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 EL 소자를 제작하였다.

[301] m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃, CBP 및 BCP의 구조는 하기와 같다.

[302]



[303]

[304] **[비교예1] 녹색 유기 EL 소자의 제작**

[305] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 A-5 대신 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 녹색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[306]

[307] **[평가예1]**

[308] 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1에서 제작한 각각의 녹색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 (10) mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[309]

[310] [표1]

샘플	호스트	구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류 효율 (cd/A)
실시예 1	A-5	5.43	515	44.2
실시예 2	A-6	5.52	517	42.2
실시예 3	A-7	5.34	518	45.2
실시예 4	A-8	5.69	516	43.5
실시예 5	B-5	5.43	515	44.2
실시예 6	B-6	5.69	514	43.5
실시예 7	B-7	5.43	515	44.2
실시예 8	B-8	5.55	517	42.3
실시예 9	C-5	5.44	518	49.1
실시예 10	C-6	5.53	517	44.8
실시예 11	C-7	5.35	517	45.4
실시예 12	C-8	5.69	516	43.6
비교예 1	CBP	6.52	516	38.2

[311] 상기 표1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물 A-5~8, B-5~8, C-5~8을 녹색 유기 EL 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예 1~12) 종래 CBP를 사용한 녹색 유기 EL 소자(비교예1)와 비교해 볼 때 효율 및 구동전압 면에서 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[312]

[313] [실시예 13~130] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

[314] 합성예에서 합성된 화합물 A-5~38, B-5~38, C-5~35, C-39~43, D-39~43, E-5~8, E-39~43을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 하기와 같이 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[315] 먼저, 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.

[316] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (㈜두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (㈜두산전자, 30nm)/화합물 A-5~38, B-5~38, C-5~35, C-39~43, D-39~43, E-5~8, E-39~43 각각의 화합물 (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[317]

[318] **[비교예 2] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[319] 전자 수송층 물질로서 화합물 A-5 대신 Alq3을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[320]

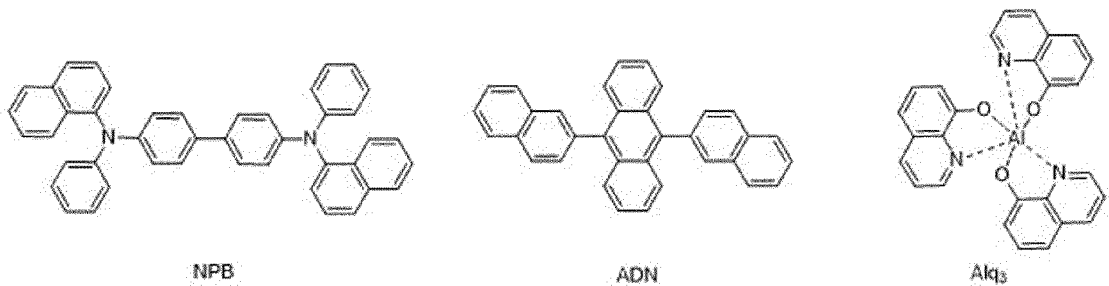
[321] **[비교예 3] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[322] 전자 수송층 물질로서 화합물 A-5을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 13과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[323]

[324] 상기 실시예 13 내지 130 및 비교예 2, 3에서 사용된 NPB, AND 및 Alq3의 구조는 하기와 같다.

[325]



[326]

[327] **[평가예 2]**[328] 실시예 13 내지 130 및 비교예 2, 3에서 제작한 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 (10) mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[329]

[330] [표2]

샘플	재료	구동 전압 (V)	EL 파크 (nm)	전류 효율 (cd/A)
실시예 13	A-5	3.8	456	6.8
실시예 14	A-6	4.0	457	6.6
실시예 15	A-7	3.6	456	6.6
실시예 16	A-8	4.0	453	6.5
실시예 17	A-9	3.8	456	6.7
실시예 18	A-10	3.8	456	6.8
실시예 19	A-11	4.0	456	6.6
실시예 20	A-12	4.0	457	6.6
실시예 21	A-13	3.8	456	6.8
실시예 22	A-14	4.0	453	6.5
실시예 23	A-15	4.1	453	6.5
실시예 24	A-16	3.8	456	6.8
실시예 25	A-17	4.0	456	6.6
실시예 26	A-18	3.6	456	6.6
실시예 27	A-19	3.8	456	6.8
실시예 28	A-20	4.0	457	6.6
실시예 29	A-21	3.8	456	6.7
실시예 30	A-22	3.8	456	6.8
실시예 31	A-23	3.9	457	6.6
실시예 32	A-24	3.6	456	6.8
실시예 33	A-25	3.7	456	6.5
실시예 34	A-26	3.7	458	6.6
실시예 35	A-27	4.1	453	6.5
실시예 36	A-28	3.8	456	6.8
실시예 37	A-29	3.9	457	6.6
실시예 38	A-30	4.1	453	6.7
실시예 39	A-31	3.8	456	6.8
실시예 40	A-32	3.6	456	6.6

실시예 41	A-33	3.7	456	6.5
실시예 42	A-34	3.7	458	6.6
실시예 43	A-35	4.1	453	6.5
실시예 44	A-36	3.8	456	6.8
실시예 45	A-37	4.0	457	6.6
실시예 46	A-38	3.6	456	6.6
실시예 47	B-5	3.6	455	6.6
실시예 48	B-6	3.6	456	6.7
실시예 49	B-7	3.6	458	6.6
실시예 50	B-8	4.1	453	6.5
실시예 51	B-9	4.1	453	6.5
실시예 52	B-10	3.8	456	6.8
실시예 53	B-11	4.1	457	6.6
실시예 54	B-12	3.6	456	6.6
실시예 55	B-13	3.8	456	6.7
실시예 56	B-14	3.8	456	6.8
실시예 57	B-15	3.7	456	6.6
실시예 58	B-16	3.7	456	6.6
실시예 59	B-17	3.7	456	6.5
실시예 60	B-18	3.7	458	6.6
실시예 61	B-19	4.1	453	6.6
실시예 62	B-20	4.1	453	6.5
실시예 63	B-21	3.8	456	6.8
실시예 64	B-22	4.0	457	6.6
실시예 65	B-23	3.6	456	6.8
실시예 66	B-24	4.1	453	6.5
실시예 67	B-25	3.8	456	6.8
실시예 68	B-26	3.8	456	6.8
실시예 69	B-27	3.9	457	6.6
실시예 70	B-28	4.0	457	6.6
실시예 71	B-29	3.8	455	6.8

실시예 72	B-30	4.1	453	6.5
실시예 73	B-31	4.1	453	6.5
실시예 74	B-32	3.8	456	6.6
실시예 75	B-33	4.0	457	6.6
실시예 76	B-34	3.6	456	6.6
실시예 77	B-35	3.8	456	6.8
실시예 78	B-36	4.0	457	6.6
실시예 79	B-37	3.7	456	6.8
실시예 80	B-38	4.0	453	6.5
실시예 81	C-5	3.8	456	6.8
실시예 82	C-6	4.0	457	6.7
실시예 83	C-7	4.0	457	6.8
실시예 84	C-8	4.1	453	6.5
실시예 85	C-9	3.9	456	6.8
실시예 86	C-10	4.0	456	6.6
실시예 87	C-11	3.6	456	6.7
실시예 88	C-12	3.8	456	6.8
실시예 89	C-13	4.0	457	6.6
실시예 90	C-14	3.6	456	6.6
실시예 91	C-15	4.1	455	6.5
실시예 92	C-16	3.8	456	6.8
실시예 93	C-17	3.8	456	6.8
실시예 94	C-18	4.0	457	6.6
실시예 95	C-19	3.6	456	6.6
실시예 96	C-20	4.0	453	6.5
실시예 97	C-21	3.8	456	6.7
실시예 98	C-22	4.0	457	6.6
실시예 99	C-23	3.6	458	6.6
실시예 100	C-24	3.7	456	6.5
실시예 101	C-25	3.7	457	6.6
실시예 102	C-26	4.1	453	6.5

실시예 103	C-27	3.8	456	6.8
실시예 104	C-28	4.0	457	6.6
실시예 105	C-29	3.7	456	6.5
실시예 106	C-30	4.1	453	6.5
실시예 107	C-31	3.8	456	6.8
실시예 108	C-32	4.0	456	6.6
실시예 109	C-33	3.5	456	6.6
실시예 110	C-34	3.6	456	6.6
실시예 111	C-35	3.7	456	6.5
실시예 112	C-39	3.8	458	6.6
실시예 113	C-40	4.1	453	6.7
실시예 114	C-41	3.8	456	6.8
실시예 115	C-42	4.0	457	6.6
실시예 116	C-43	3.8	456	6.6
실시예 117	D-39	3.7	456	6.5
실시예 118	D-40	3.7	458	6.6
실시예 119	D-41	4.1	453	6.5
실시예 120	D-42	3.8	456	6.7
실시예 121	D-43	4.0	457	6.6
실시예 122	E-5	3.8	457	6.6
실시예 123	E-6	4.1	453	6.5
실시예 124	E-7	3.7	458	6.6
실시예 125	E-8	4.1	453	6.5
실시예 126	E-39	3.9	456	6.8
실시예 127	E-40	4.0	457	6.6
실시예 128	E-41	3.7	458	6.7
실시예 129	E_42	4.1	453	6.5
실시예 130	E-43	3.9	456	6.8
비교예 2	Alq ₃	4.7	459	5.6
비교예 3	-	4.8	460	6.2

[331] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물을 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(실시예 13 내지 130)는 종래의 Alq3를 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 2) 및 전자 수송층이 없는 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 3)에 비해 구동전압, 발광피크 및 전류효율 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[332]

[333] [실시예 131~138] 청색 유기 전계 발광 소자의 제조

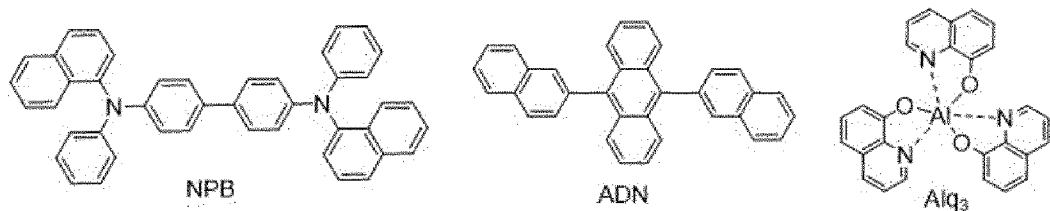
[334] 합성에 D-1~4, E-1~4에서 합성된 화합물을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 아래의 과정에 따라 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[335] 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.

[336] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (80 nm) / NPB (15 nm) / ADN + 5 % DS-405 (㈜두산전자, 30nm) / D-1~4, E-1~4 (5 nm) / Alq3 (25 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[337] 이때 사용된 NPB, ADN 및 Alq3의 구조는 다음과 같다.

[338]



[339] [비교예 4] 청색 유기 전계 발광 소자의 제조

[340] 실시예 131에서 전자수송보조층 물질로 사용된 화합물 D-1을 사용하지 않고, 전자 수송층 물질인 Alq3를 25 nm 대신 30 nm로 증착하는 것을 제외하고는, 실시예 131과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[341]

[342] [평가예 3]

[343] 실시예 131 내지 138 및 비교예 4에서 각각 제조된 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 발광파장, 전류효율, 발광파장을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[344]

[345] [표3]

샘플	전자수송보조층	구동 전압 (V)	발광 피크 (nm)	전류 효율(cd/A)
실시예 131	D-1	3.6	456	6.6
실시예 132	D-2	3.6	455	6.5
실시예 133	D-3	3.7	458	6.6
실시예 134	D-4	4.0	453	6.5
실시예 135	E-1	3.7	455	6.9
실시예 136	E-2	3.6	456	6.6
실시예 137	E-3	3.7	456	6.6
실시예 138	E-4	3.7	458	6.6
비교예 4	-	4.8	457	5.8

[346] 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물로 형성된 전자수송보조층을 포함하는 실시예 131 ~ 138의 청색 유기 전계 발광 소자는 전자수송보조층 없이 Alq3로 된 전자수송층을 포함하는 비교예 4의 유기 전계 발광 소자에 비해 전류 효율 및 구동전압 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[347]

[348] [부호의 설명]

[349] 10: 양극 20: 음극

[350] 30: 유기층 31: 정공 수송층

[351] 32: 발광층 33: 정공 수송 보조층

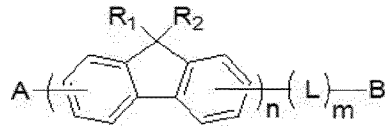
[352] 34: 전자 수송층 35: 전자 수송 보조층

[353] 36: 전자 주입층 37: 정공 주입층

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R1 내지 R2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C₁~C₄₀의 알킬기, 또는 C₆~C₆₀의 아릴기이거나, 서로 결합하여 축합 고리를 형성하고,

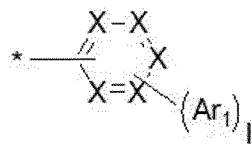
L은 독립적으로 단일결합이거나, 또는 C₆~C₁₈의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

n은 0 내지 1의 정수이며,

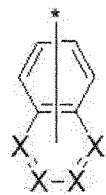
m은 0 내지 3의 정수이며,

상기 A 및 B는 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 하기 화학식 2으로 표시되는 치환기, 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기 및 하기 화학식 4으로 표시되는 치환기로 이루어진 군에서 선택되고,

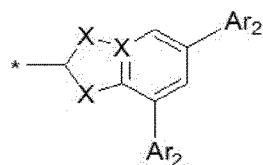
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2 내지 화학식 4에서,

*는 결합이 이루어지는 부분이고,

복수의 X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C(R) 또는 N이며,

R은 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지

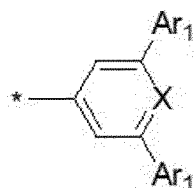
40개의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고, 상기 R의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 아릴실릴기는 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, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 1은 0 내지 3의 정수이며, Ar1이 복수인 경우, 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬이거나, 치환 또는 비치환된 알케닐기이거나, 치환 또는 비치환된 알키닐기이거나, 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며, 인접한 X와 축합 고리를 형성할 수 있고, Ar2는 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[청구항 2]

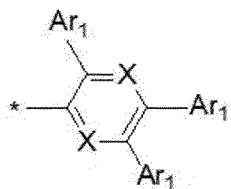
제1항에 있어서,

상기 화학식 2는 화학식 5 내지 화학식 8로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식 5 내지 화학식 8에서,

*는 결합이 이루어지는 부분이고,

Y는 수소, 중수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₂~C₄₀의 알키닐기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40개의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기, C₁~C₄₀의 알킬옥시기, C₆~C₆₀의 아릴옥시기, C₃~C₄₀의 알킬실릴기, C₆~C₆₀의 아릴실릴기, C₁~C₄₀의 알킬보론기, C₆~C₆₀의 아릴보론기, C₆~C₆₀의 아릴포스핀기, C₆~C₆₀의 모노 또는 디아릴포스피닐기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, X 및 Ar₁은 각각 청구항 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 화학식 3은 화학식 9 내지 화학식 11으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 9]



[화학식 10]



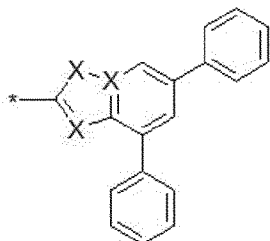
[화학식 11]



상기 화학식 9 내지 화학식 11에서,
 *는 결합이 이루어지는 부분이고,
 X는 청구항 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 4]

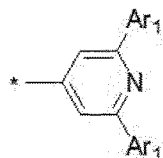
제1항에 있어서,
 상기 화학식 4는 화학식 12인 것을 특징으로 하는 화합물:
 [화학식 12]



상기 화학식 12에서,
 *는 결합이 이루어지는 부분이고,
 X는 청구항 1에서 정의된 바와 같다.

[청구항 5]

제2항에 있어서,
 상기 화학식 5는 하기 화학식 13인 것을 특징으로 하는 화합물:
 [화학식 13]

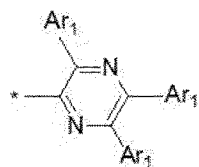


상기 화학식 13에서,
 *는 결합이 이루어지는 부분이고,
 Ar1은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

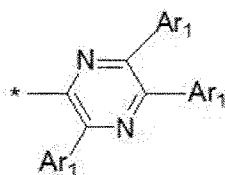
[청구항 6]

제2항에 있어서,
 상기 화학식 5는 하기 화학식 14 또는 화학식 15인 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식 14]



[화학식 15]

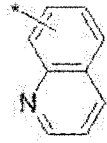


상기 화학식 14 또는 화학식 15에서,

*는 결합이 이루어지는 부분이고,
Ar1은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 7]

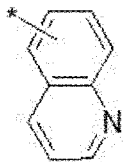
제3항에 있어서,
상기 화학식 9는 하기 화학식 16인 것을 특징으로 하는 화합물:
[화학식 16]



상기 화학식 16에서,
*는 결합이 이루어지는 부분이고,
Ar1은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 8]

제3항에 있어서,
상기 화학식 10은 하기 화학식 17인 것을 특징으로 하는 화합물:
[화학식 17]



상기 화학식 17에서,
*는 결합이 이루어지는 부분이고,
Ar1은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 9]

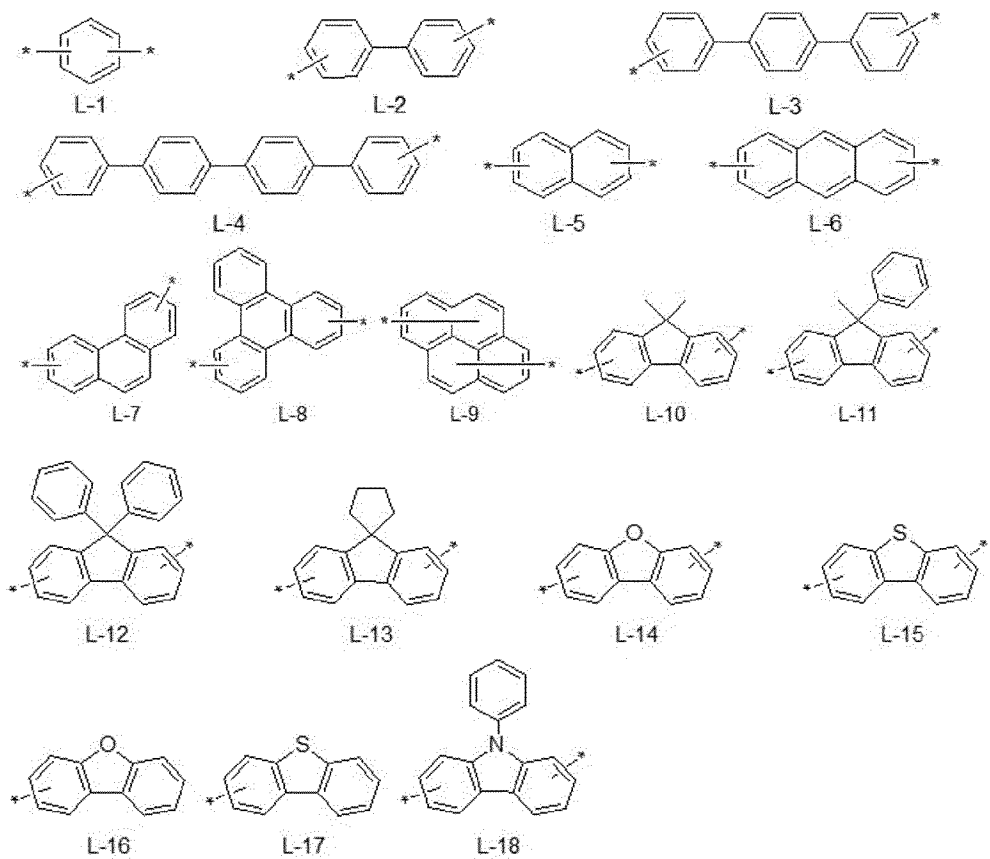
제3항에 있어서,
상기 화학식 11은 하기 화학식 18인 것을 특징으로 하는 화합물:
[화학식 18]



상기 화학식 18에서,
*는 결합이 이루어지는 부분이고,
Ar1은 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 10]

제1항에 있어서,
상기 L은 단일결합이거나, 하기 L-1 내지 L-18 중에서 선택되는 링커인
것을 특징으로 하는 화합물:



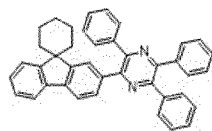
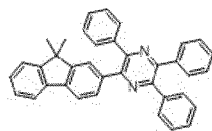
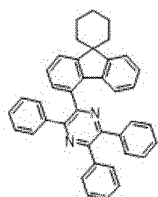
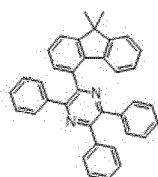
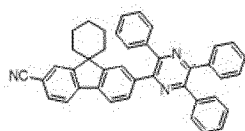
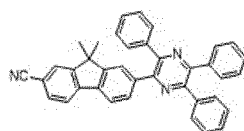
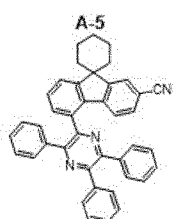
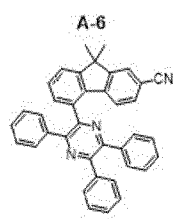
L-1 내지 L-18에서,

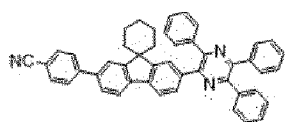
*는 결합이 이루어지는 부분이다.

[청구항 11]

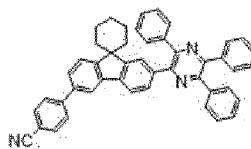
제1항에 있어서,

상기 화합물은 아래의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을
특징으로 하는 화합물:

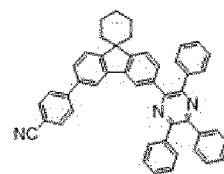
**A-1****A-2****A-3****A-4****A-5****A-6****A-7****A-8**



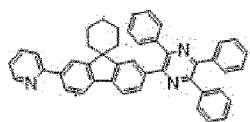
A-9



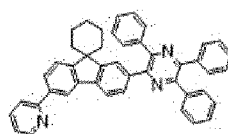
A-10



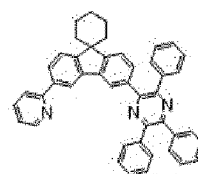
A-11



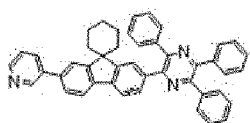
A-12



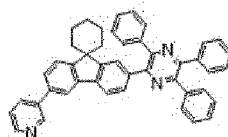
A-13



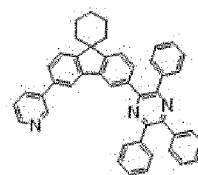
A-14



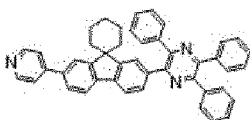
A-15



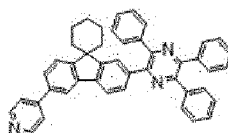
A-16



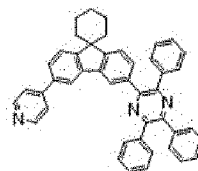
A-17



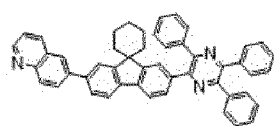
A-18



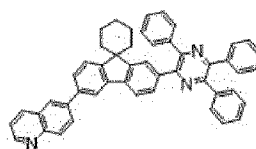
A-19



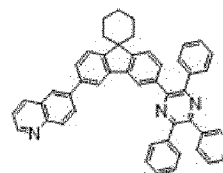
A-20



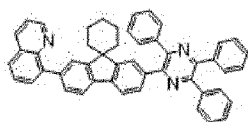
A-21



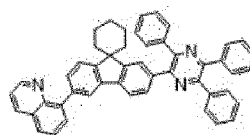
A-22



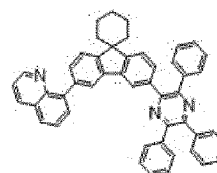
A-23



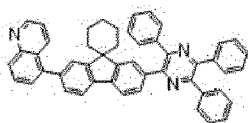
A-24



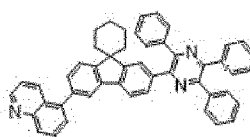
A-25



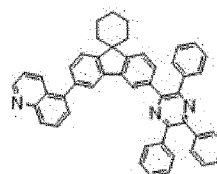
A-26



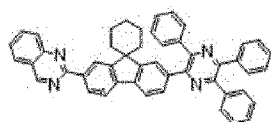
A-27



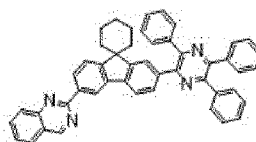
A-28



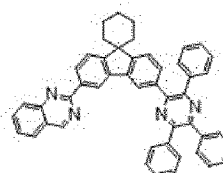
A-29



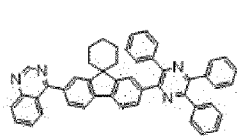
A-30



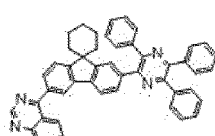
A-31



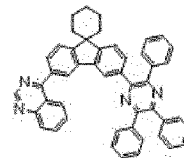
A-32



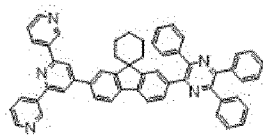
A-33



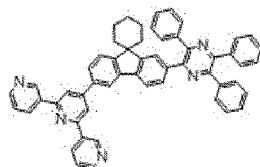
A-34



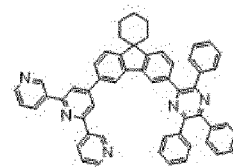
A-35



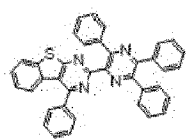
A-36



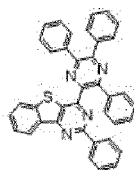
A-37



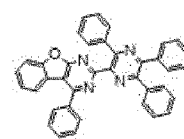
A-38



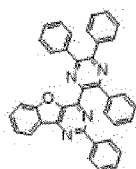
A-39



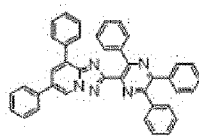
A-40



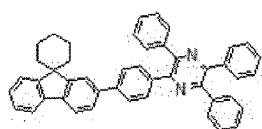
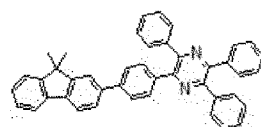
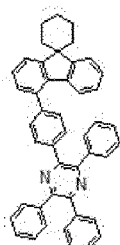
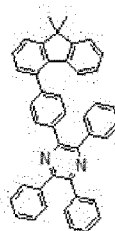
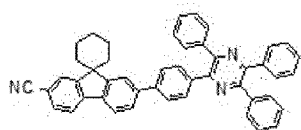
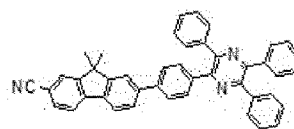
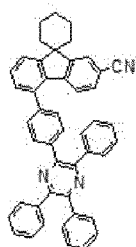
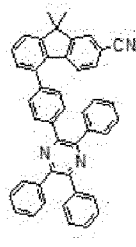
A-41

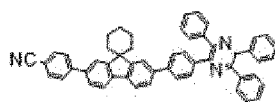
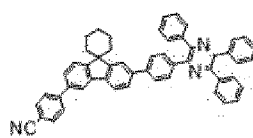
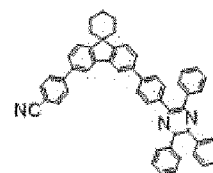
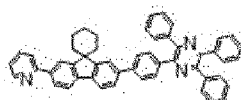
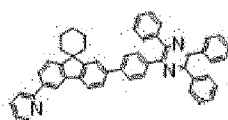
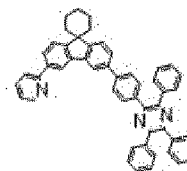
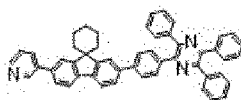
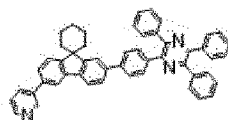
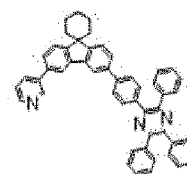
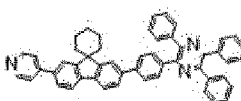
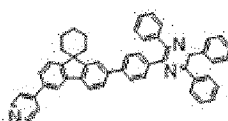
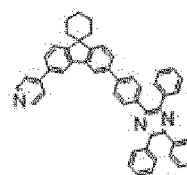


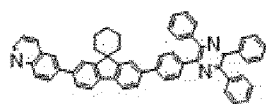
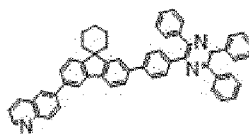
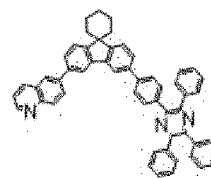
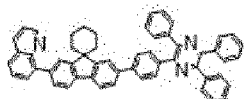
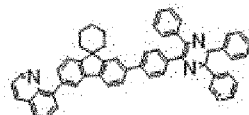
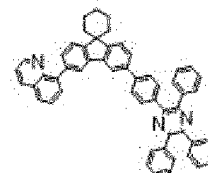
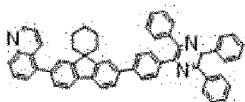
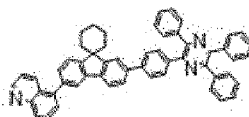
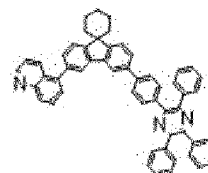
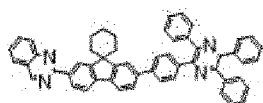
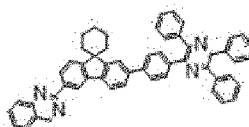
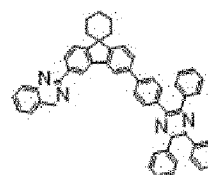
A-42

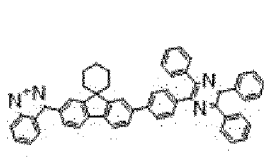
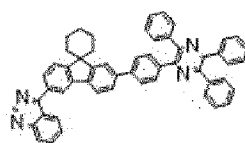
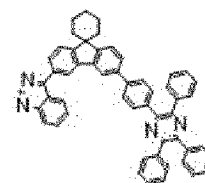
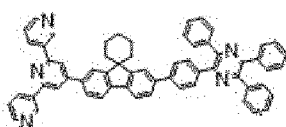
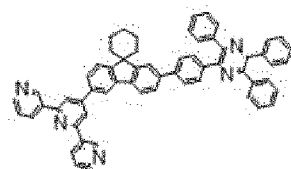
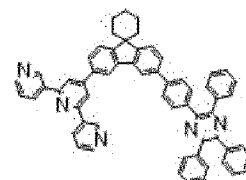
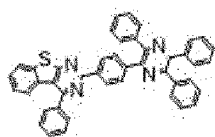
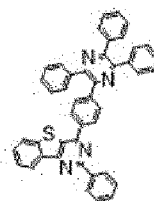
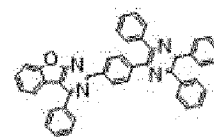
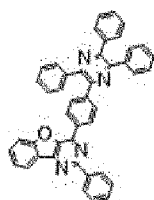
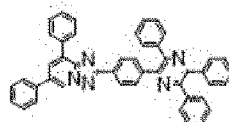


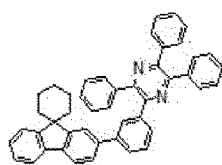
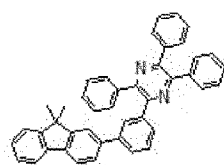
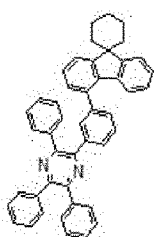
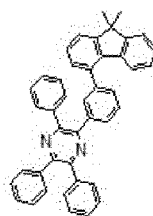
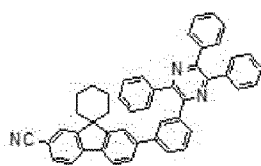
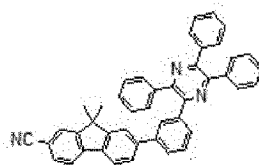
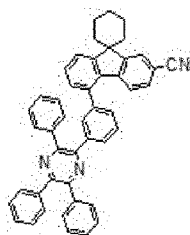
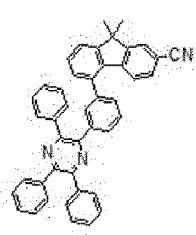
A-43

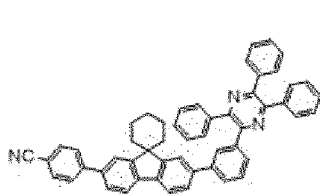
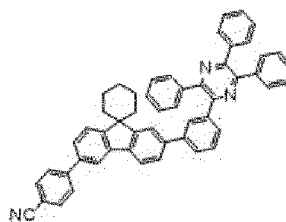
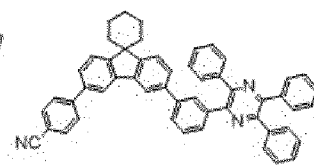
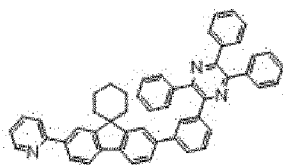
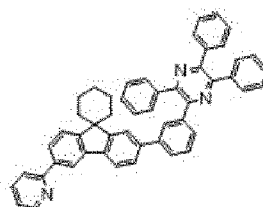
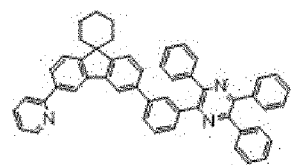
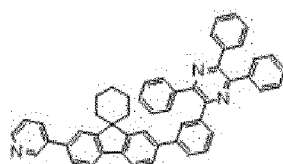
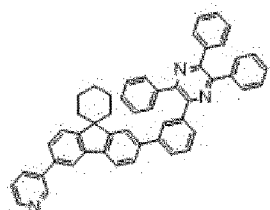
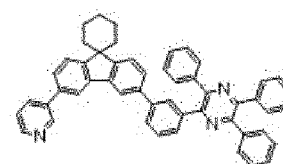
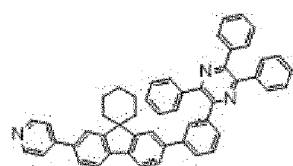
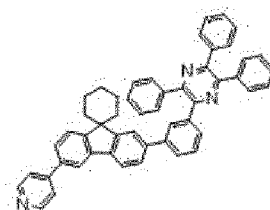
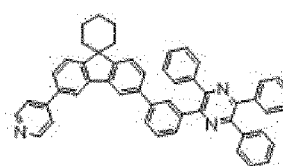
**B-1****B-2****B-3****B-4****B-5****B-6****B-7****B-8**

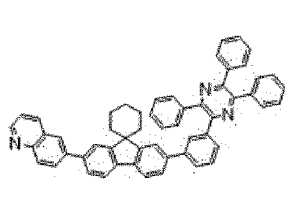
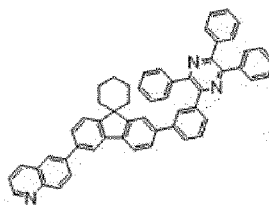
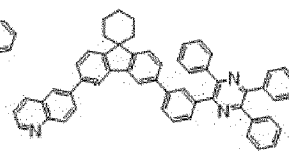
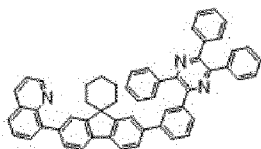
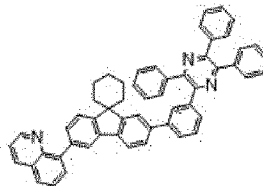
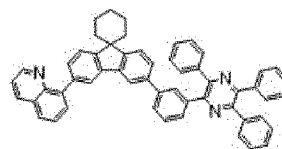
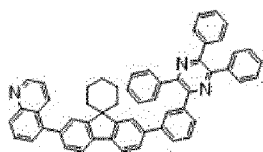
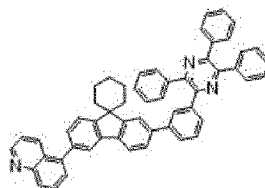
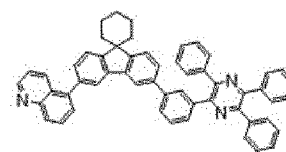
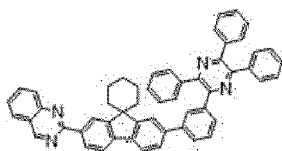
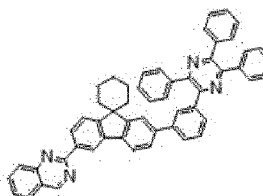
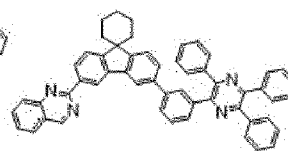
**B-9****B-10****B-11****B-12****B-13****B-14****B-15****B-16****B-17****B-18****B-19****B-20**

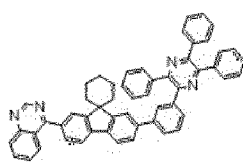
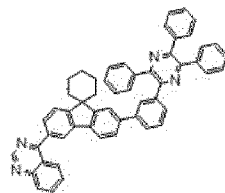
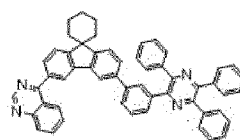
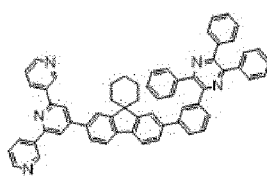
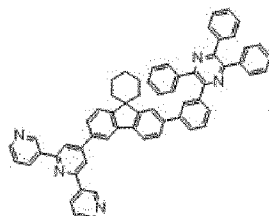
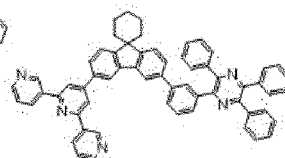
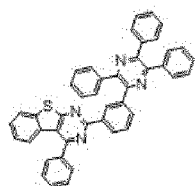
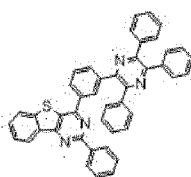
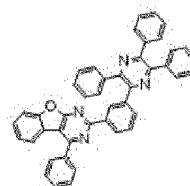
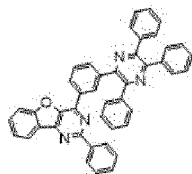
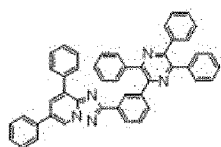
**B-21****B-22****B-23****B-24****B-25****B-26****B-27****B-28****B-29****B-30****B-31****B-32**

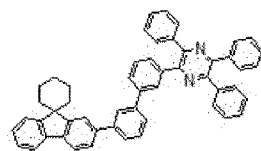
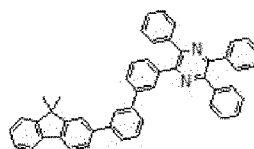
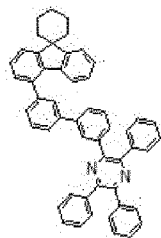
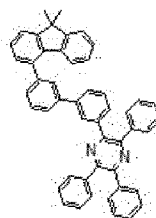
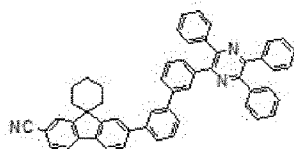
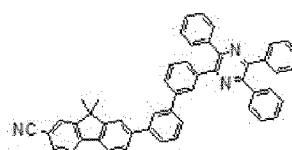
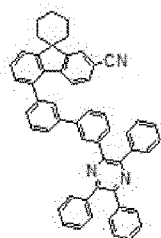
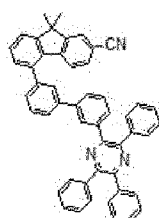
**B-33****B-34****B-35****B-36****B-37****B-38****B-39****B-40****B-41****B-42****B-43**

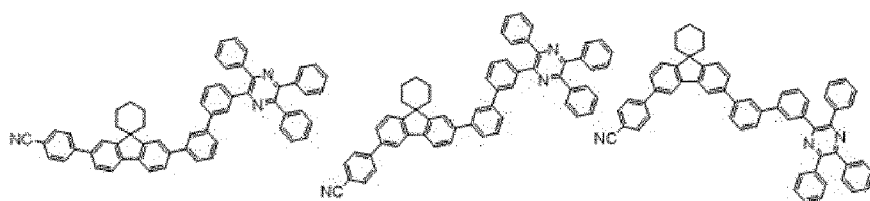
**C-1****C-2****C-3****C-4****C-5****C-6****C-7****C-8**

**C-9****C-10****C-11****C-12****C-13****C-14****C-15****C-16****C-17****C-18****C-19****C-20**

**C-21****C-22****C-23****C-24****C-25****C-26****C-27****C-28****C-29****C-30****C-31****C-32**

**C-33****C-34****C-35****C-36****C-37****C-38****C-39****C-40****C-41****C-42****C-43**

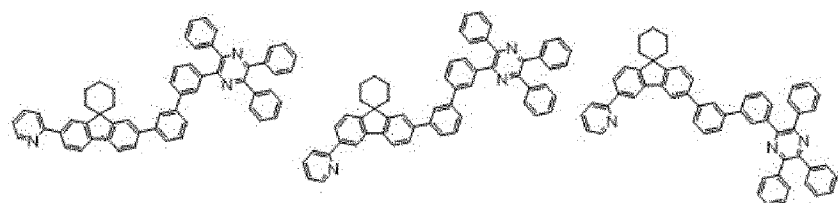
**D-1****D-2****D-3****D-4****D-5****D-6****D-7****D-8**



D-9

D-10

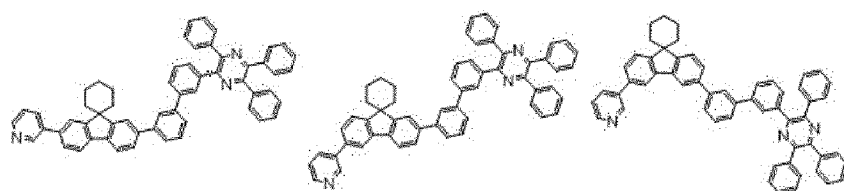
D-11



D-12

D-13

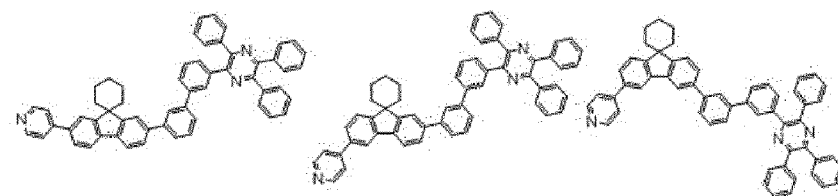
D-14



D-15

D-16

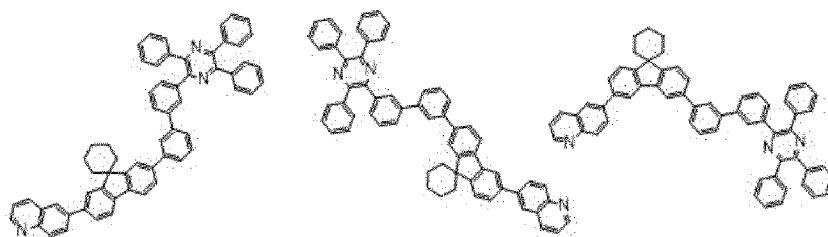
D-17



D-18

D-19

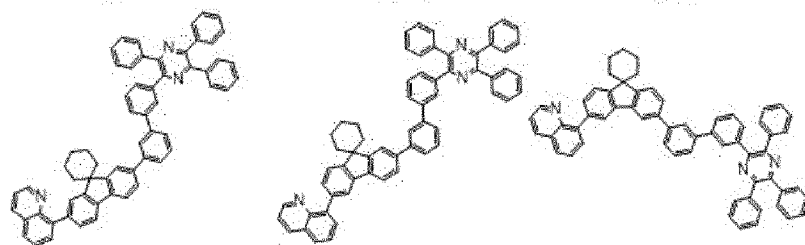
D-20



D-21

D-22

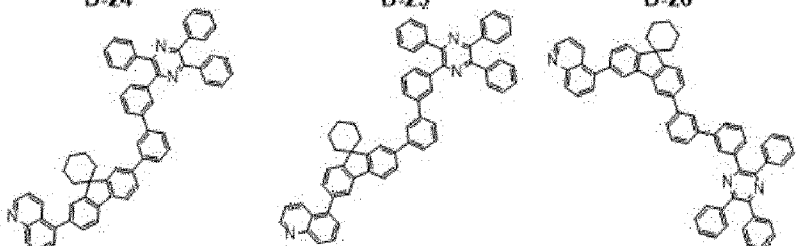
D-23



D-24

D-25

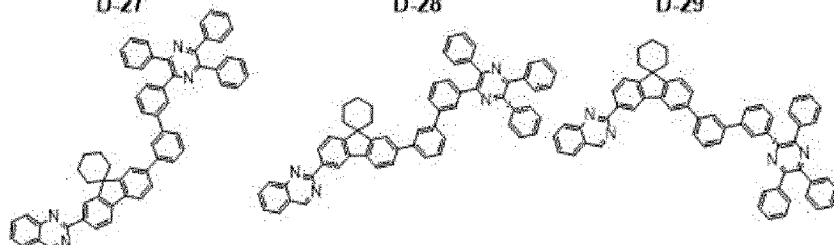
D-26



D-27

D-28

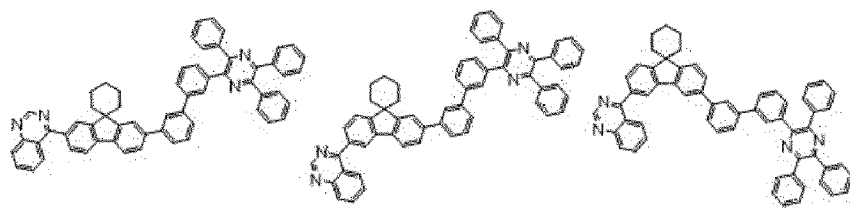
D-29



D-30

D-31

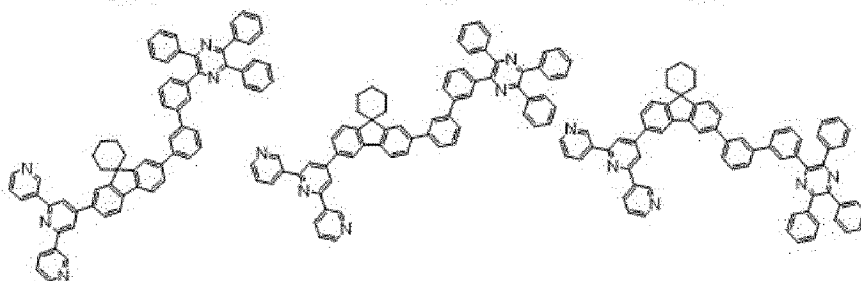
D-32



D-33

D-34

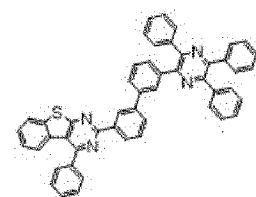
D-35



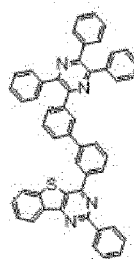
D-36

D-37

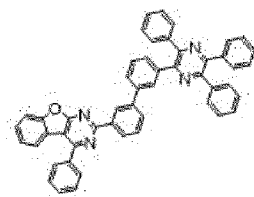
D-38



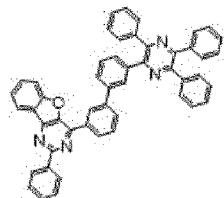
D-39



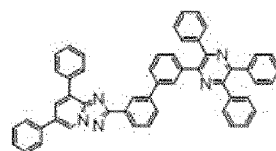
D-40



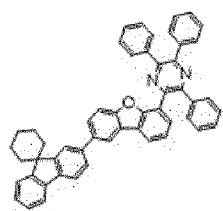
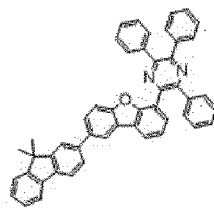
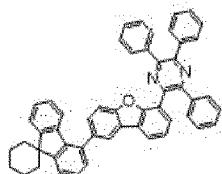
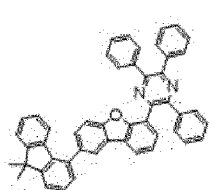
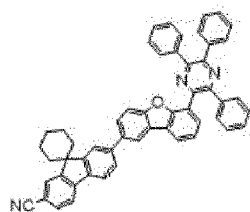
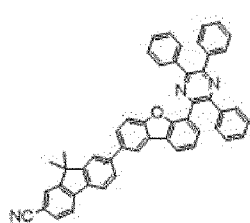
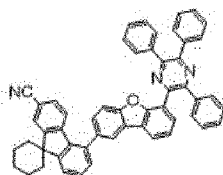
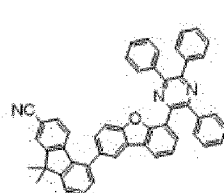
D-41

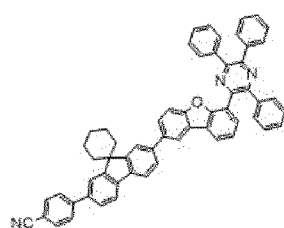
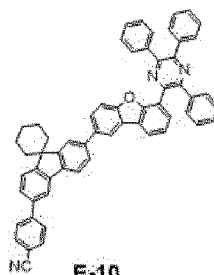
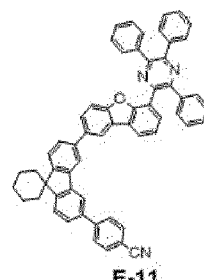
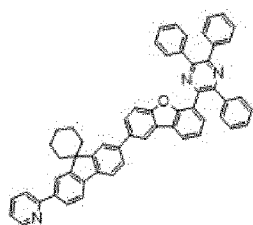
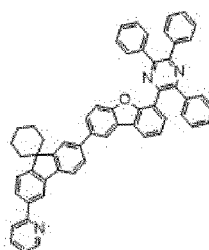
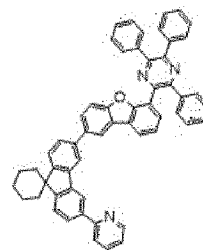
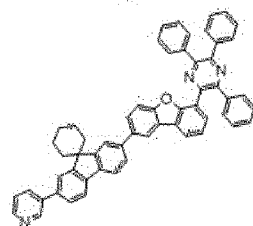
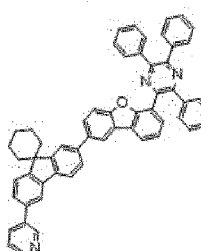
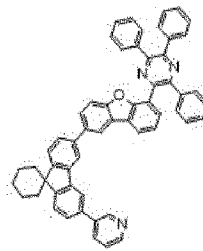
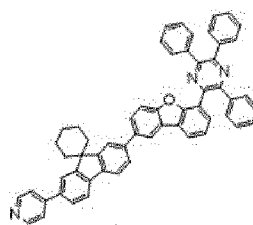
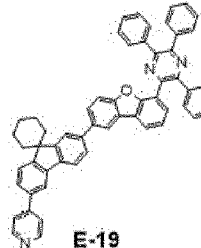
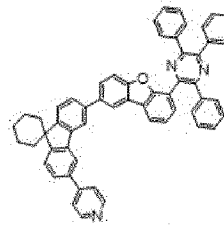


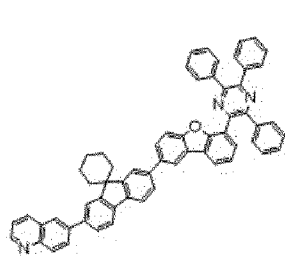
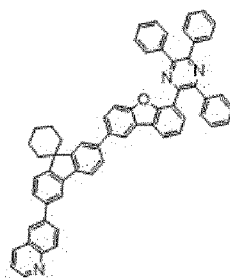
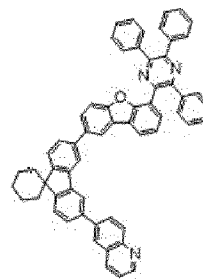
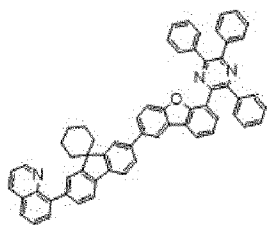
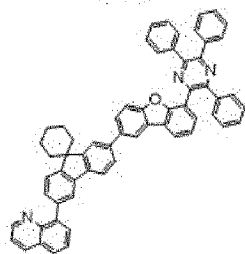
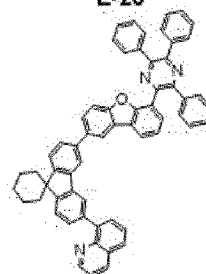
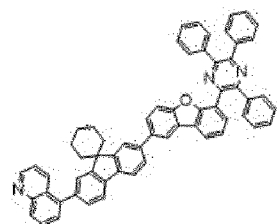
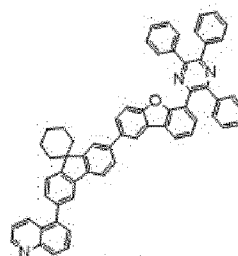
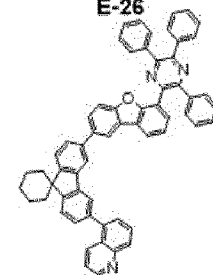
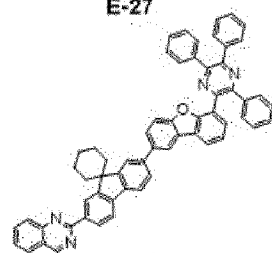
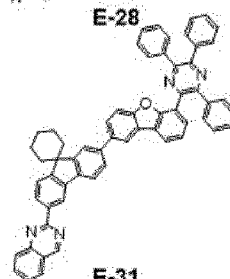
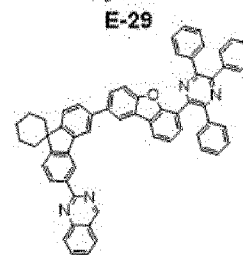
D-42

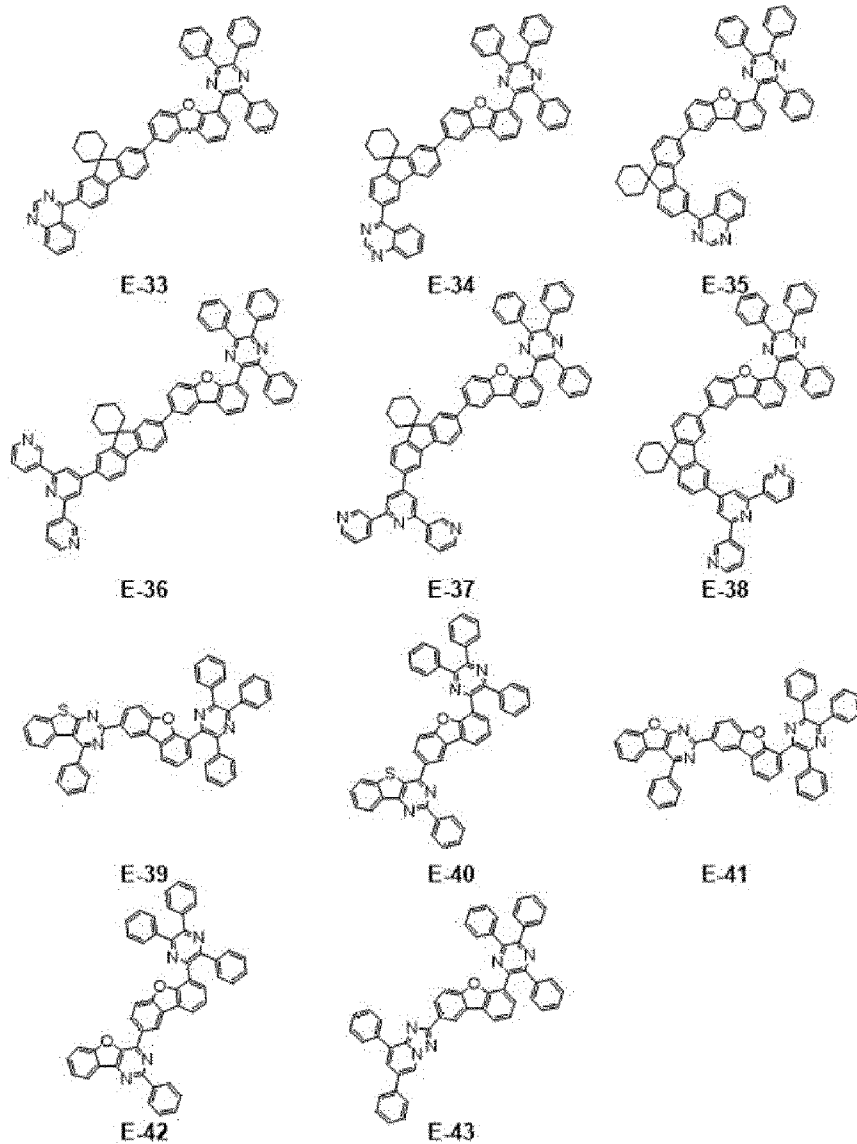


D-43

**E-1****E-2****E-3****E-4****E-5****E-6****E-7****E-8**

**E-9****E-10****E-11****E-12****E-13****E-14****E-15****E-16****E-17****E-18****E-19****E-20**

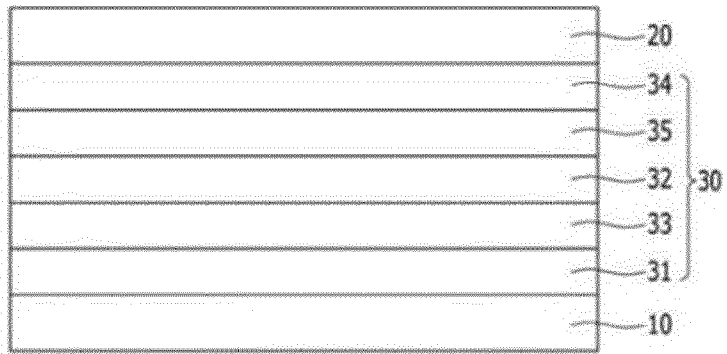
**E-21****E-22****E-23****E-24****E-25****E-26****E-27****E-28****E-29****E-30****E-31****E-32**



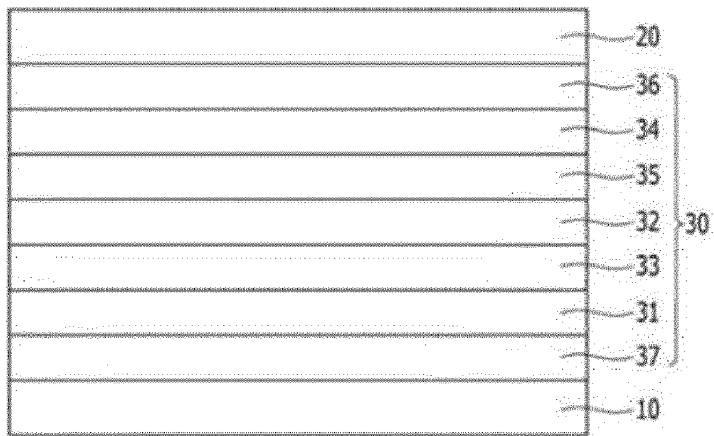
[청구항 12] (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 수송 보조층, 전자 수송층, 전자 수송 보조층 및 발광층으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 층을 포함하는, 유기 전계 발광 소자.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 241/12(2006.01)i; **C07D 401/10**(2006.01)i; **C07D 401/14**(2006.01)i; **C07D 513/04**(2006.01)i;
C07D 491/048(2006.01)i; **C07D 471/04**(2006.01)i; **C07D 405/04**(2006.01)i; **C07D 405/14**(2006.01)i; **H01L 51/00**(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 241/12(2006.01); C07D 235/18(2006.01); C07D 239/20(2006.01); C07D 239/26(2006.01); C07D 251/12(2006.01);
 C07D 251/24(2006.01); C07D 307/91(2006.01); C07D 403/10(2006.01); C07D 403/14(2006.01); C07D 405/14(2006.01);
 C07D 409/14(2006.01)

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), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 플루오렌(fluorene), 피라진(pyrazine), 유기발광 소자(organic electroluminescence device)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0078237 A (DOOSAN CORPORATION) 04 July 2016 (2016-07-04) See claims 1-10; and paragraph [0072].	1-13
X	KR 10-2017-0032414 A (MERCK PATENT GMBH) 22 March 2017 (2017-03-22) See claims 1-19; and paragraph [0346].	1,2,4,5,10-13
X	KR 10-2016-0049083 A (WITHEI MATERIALS CO., LTD.) 09 May 2016 (2016-05-09) See claims 1, 7 and 8.	1,3,9-13
X	KR 10-2020-0014039 A (DOOSAN SOLUS CO., LTD.) 10 February 2020 (2020-02-10) See claims 1-8; and paragraphs [0078] and [0114].	1,2,5,10-13
X	KR 10-2016-0028524 A (MERCK PATENT GMBH) 11 March 2016 (2016-03-11) See claims 1-15; and paragraph [0163].	1,2,5,10-13



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

01 November 2021

Date of mailing of the international search report

01 November 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/009043

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0006633 A (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 19 January 2016 (2016-01-19) See claims 1-15; and paragraph [0163].	1,2,5,10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/009043

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2016-0078237	A	04 July 2016	CN	107108504	A	29 August 2017
				CN	107108504	B	18 December 2020
				CN	107108529	A	29 August 2017
				CN	107108529	B	06 August 2021
				CN	111689906	A	22 September 2020
				CN	111689916	A	22 September 2020
				EP	3239136	A2	01 November 2017
				EP	3239271	A1	01 November 2017
				EP	3660006	A1	03 June 2020
				EP	3753928	A1	23 December 2020
				EP	3789381	A1	10 March 2021
				EP	3798210	A1	31 March 2021
				JP	2018-506847	A	08 March 2018
				JP	2018-507174	A	15 March 2018
				JP	2020-004992	A	09 January 2020
				JP	6633637	B2	22 January 2020
				JP	6735753	B2	05 August 2020
				JP	6825195	B2	03 February 2021
				KR	10-1737298	B1	17 May 2017
				KR	10-1861474	B1	28 May 2018
				KR	10-2016-0078238	A	04 July 2016
				KR	10-2016-0078241	A	04 July 2016
				KR	10-2016-0078251	A	04 July 2016
				KR	10-2018-0043220	A	27 April 2018
				KR	10-2019-0039056	A	10 April 2019
				KR	10-2019-0039057	A	10 April 2019
				KR	10-2019-0039059	A	10 April 2019
				KR	10-2123759	B1	16 June 2020
				US	10916709	B2	09 February 2021
				US	2018-0013072	A1	11 January 2018
				US	2018-0053900	A1	22 February 2018
				US	2020-0185617	A1	11 June 2020
				US	2020-0185618	A1	11 June 2020
				US	9960363	B2	01 May 2018
				WO	2016-105050	A1	30 June 2016
				WO	2016-105141	A2	30 June 2016
				WO	2016-105141	A3	06 October 2016
KR	10-2017-0032414	A	22 March 2017	CN	106536485	A	22 March 2017
				CN	112010842	A	01 December 2020
				EP	3172775	A1	31 May 2017
				JP	2017-524699	A	31 August 2017
				JP	2020-033356	A	05 March 2020
				JP	6629291	B2	15 January 2020
				JP	6893964	B2	23 June 2021
				TW	201615635	A	01 May 2016
				TW	202100521	A	01 January 2021
				TW	1703140	B	01 September 2020
				US	10903430	B2	26 January 2021
				US	2017-0222157	A1	03 August 2017
				WO	2016-012075	A1	28 January 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/009043

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2016-0049083	A	09 May 2016	None			
KR	10-2020-0014039	A	10 February 2020	CN	111433190	A	17 July 2020
				US	2021-0253542	A1	19 August 2021
				WO	2020-027463	A1	06 February 2020
KR	10-2016-0028524	A	11 March 2016	CN	106459018	A	22 February 2017
				EP	3140302	A1	15 March 2017
				EP	3140302	B1	21 August 2019
				JP	2017-514878	A	08 June 2017
				JP	2020-090496	A	11 June 2020
				JP	6890975	B2	18 June 2021
				TW	201609675	A	16 March 2016
				TW	I662028	B	11 June 2019
				US	10622565	B2	14 April 2020
				US	2017-0186965	A1	29 June 2017
				US	2020-0251660	A1	06 August 2020
				WO	2015-169412	A1	12 November 2015
KR	10-2016-0006633	A	19 January 2016	CN	105315265	A	10 February 2016
				CN	105315265	B	03 November 2020
				CN	105482805	A	13 April 2016
				CN	105482805	B	26 May 2020
				CN	112300140	A	02 February 2021
				EP	2966706	A2	13 January 2016
				EP	2966706	A3	02 March 2016
				EP	2966706	B1	04 September 2019
				EP	3591728	A1	08 January 2020
				JP	2016-019002	A	01 February 2016
				JP	2016-076700	A	12 May 2016
				JP	2019-194198	A	07 November 2019
				JP	6538460	B2	03 July 2019
				JP	6608235	B2	20 November 2019
				TW	201609712	A	16 March 2016
				TW	202033507	A	16 September 2020
				TW	I695834	B	11 June 2020
				US	1024811	B2	01 June 2021
				US	10297762	B2	21 May 2019
				US	10361375	B2	23 July 2019
				US	2016-0028021	A1	28 January 2016
				US	2016-0099422	A1	07 April 2016
				US	2019-0259957	A1	22 August 2019
				US	2019-0280212	A1	12 September 2019
				US	2021-0257554	A1	19 August 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 241/12(2006.01)i; C07D 401/10(2006.01)i; C07D 401/14(2006.01)i; C07D 513/04(2006.01)i; C07D 491/048(2006.01)i; C07D 471/04(2006.01)i; C07D 405/04(2006.01)i; C07D 405/14(2006.01)i; H01L 51/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 241/12(2006.01); C07D 235/18(2006.01); C07D 239/20(2006.01); C07D 239/26(2006.01); C07D 251/12(2006.01); C07D 251/24(2006.01); C07D 307/91(2006.01); C07D 403/10(2006.01); C07D 403/14(2006.01); C07D 405/14(2006.01); C07D 409/14(2006.01) 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), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 플루오렌(fluorene), 피라진(pyrazine), 유기발광소자(organic electroluminescence device)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0078237 A (주식회사 두산) 2016.07.04 청구항 1-10; 단락 [0072]	1-13
X	KR 10-2017-0032414 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2017.03.22 청구항 1-19; 단락 [0346]	1,2,4,5,10-13
X	KR 10-2016-0049083 A ((주)위텔소재) 2016.05.09 청구항 1, 7, 8	1,3,9-13
X	KR 10-2020-0014039 A (두산솔루스 주식회사) 2020.02.10 청구항 1-8; 단락 [0078], [0114]	1,2,5,10-13
X	KR 10-2016-0028524 A (메르크 파텐트 게엠베하) 2016.03.11 청구항 1-15; 단락 [0163]	1,2,5,10-13
☒ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2021년11월01일(01.11.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년11월01일(01.11.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0006633 A (유니버설 디스플레이 코포레이션) 2016.01.19 청구항 1-15; 단락 [0163]	1,2,5,10-13

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0078237 A	2016/07/04	CN 107108504 A	2017/08/29
		CN 107108504 B	2020/12/18
		CN 107108529 A	2017/08/29
		CN 107108529 B	2021/08/06
		CN 111689906 A	2020/09/22
		CN 111689916 A	2020/09/22
		EP 3239136 A2	2017/11/01
		EP 3239271 A1	2017/11/01
		EP 3660006 A1	2020/06/03
		EP 3753928 A1	2020/12/23
		EP 3789381 A1	2021/03/10
		EP 3798210 A1	2021/03/31
		JP 2018-506847 A	2018/03/08
		JP 2018-507174 A	2018/03/15
		JP 2020-004992 A	2020/01/09
		JP 6633637 B2	2020/01/22
		JP 6735753 B2	2020/08/05
		JP 6825195 B2	2021/02/03
		KR 10-1737298 B1	2017/05/17
		KR 10-1861474 B1	2018/05/28
		KR 10-2016-0078238 A	2016/07/04
		KR 10-2016-0078241 A	2016/07/04
		KR 10-2016-0078251 A	2016/07/04
		KR 10-2018-0043220 A	2018/04/27
		KR 10-2019-0039056 A	2019/04/10
		KR 10-2019-0039057 A	2019/04/10
		KR 10-2019-0039059 A	2019/04/10
		KR 10-2123759 B1	2020/06/16
		US 10916709 B2	2021/02/09
		US 2018-0013072 A1	2018/01/11
		US 2018-0053900 A1	2018/02/22
		US 2020-0185617 A1	2020/06/11
		US 2020-0185618 A1	2020/06/11
		US 9960363 B2	2018/05/01
		WO 2016-105050 A1	2016/06/30
		WO 2016-105141 A2	2016/06/30
		WO 2016-105141 A3	2016/10/06
KR 10-2017-0032414 A	2017/03/22	CN 106536485 A	2017/03/22
		CN 112010842 A	2020/12/01
		EP 3172775 A1	2017/05/31
		JP 2017-524699 A	2017/08/31
		JP 2020-033356 A	2020/03/05
		JP 6629291 B2	2020/01/15
		JP 6893964 B2	2021/06/23
		TW 201615635 A	2016/05/01
		TW 202100521 A	2021/01/01
		TW I703140 B	2020/09/01
		US 10903430 B2	2021/01/26
		US 2017-0222157 A1	2017/08/03
		WO 2016-012075 A1	2016/01/28

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0049083 A	2016/05/09	없음	
KR 10-2020-0014039 A	2020/02/10	CN 111433190 A	2020/07/17
		US 2021-0253542 A1	2021/08/19
		WO 2020-027463 A1	2020/02/06
KR 10-2016-0028524 A	2016/03/11	CN 106459018 A	2017/02/22
		EP 3140302 A1	2017/03/15
		EP 3140302 B1	2019/08/21
		JP 2017-514878 A	2017/06/08
		JP 2020-090496 A	2020/06/11
		JP 6890975 B2	2021/06/18
		TW 201609675 A	2016/03/16
		TW I662028 B	2019/06/11
		US 10622565 B2	2020/04/14
		US 2017-0186965 A1	2017/06/29
		US 2020-0251660 A1	2020/08/06
		WO 2015-169412 A1	2015/11/12
KR 10-2016-0006633 A	2016/01/19	CN 105315265 A	2016/02/10
		CN 105315265 B	2020/11/03
		CN 105482805 A	2016/04/13
		CN 105482805 B	2020/05/26
		CN 112300140 A	2021/02/02
		EP 2966706 A2	2016/01/13
		EP 2966706 A3	2016/03/02
		EP 2966706 B1	2019/09/04
		EP 3591728 A1	2020/01/08
		JP 2016-019002 A	2016/02/01
		JP 2016-076700 A	2016/05/12
		JP 2019-194198 A	2019/11/07
		JP 6538460 B2	2019/07/03
		JP 6608235 B2	2019/11/20
		TW 201609712 A	2016/03/16
		TW 202033507 A	2020/09/16
		TW I695834 B	2020/06/11
		US 1024811 B2	2021/06/01
		US 10297762 B2	2019/05/21
		US 10361375 B2	2019/07/23
		US 2016-0028021 A1	2016/01/28
		US 2016-0099422 A1	2016/04/07
		US 2019-0259957 A1	2019/08/22
		US 2019-0280212 A1	2019/09/12
		US 2021-0257554 A1	2021/08/19