



등록특허 10-2725600



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월06일
(11) 등록번호 10-2725600
(24) 등록일자 2024년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10K 99/00 (2023.01) *C07D 471/04* (2006.01)
H10K 50/00 (2023.01)
- (52) CPC특허분류
H10K 85/657 (2023.02)
C07D 471/04 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2018-0115457
- (22) 출원일자 2018년09월28일
심사청구일자 2021년09월27일
- (65) 공개번호 10-2020-0036959
- (43) 공개일자 2020년04월08일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020100113204 A*
KR1020190033218 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
- (72) 발명자
우노, 타쿠야
일본 가나가와Ken 요코하마시 츠루미구 수가사와쵸
2-7 주식회사 삼성 일본 연구소내
- (74) 대리인
특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 17 항

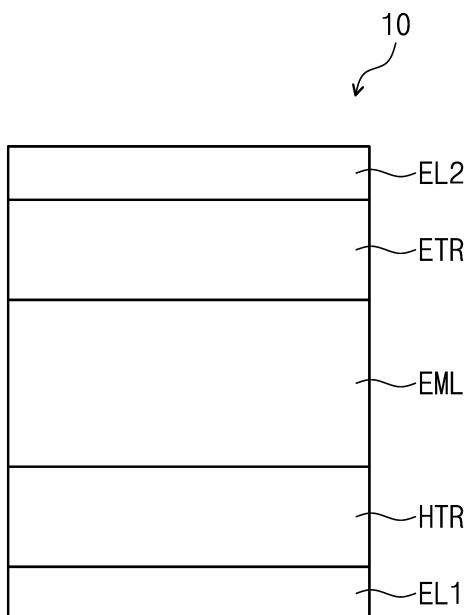
심사관 : 윤대위

(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 소자용 아민 화합물

(57) 요 약

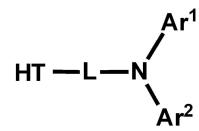
일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 서로 마주하는 제1 전극과 제2전극, 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층을 포함하고, 적어도 하나의 유기층은 하기 화학식 1로 표시되며 화학식 1의 HT는 하기 화학식 2로 표시되는 피리도인돌 부분을 포함하는 아민 화합물을 포함하여 개선된 소자 효율과 수명 특성을 나타낼

(뒷면에 계속)

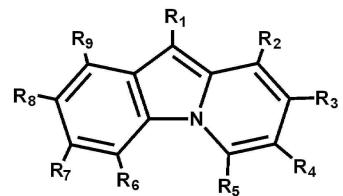
대 표 도 - 도1

수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



(52) CPC특허분류

H10K 50/11 (2023.02)

H10K 85/6572 (2023.02)

명세서

청구범위

청구항 1

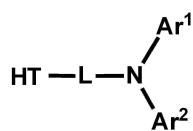
제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치된 제2 전극; 및

상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 배치된 복수의 유기층들; 을 포함하고,

상기 유기층들 중 적어도 하나의 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



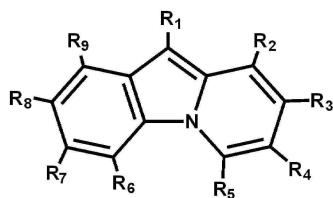
상기 화학식 1에서,

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

L 은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이며,

HT는 하기 화학식 2로 표시된다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

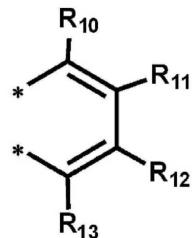
R_1 내지 R_9 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 나트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , R_4 와 R_5 , R_6 과 R_7 , R_7 과 R_8 , 및 R_8 과 R_9 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하고,

상기 R_2 와 R_3 , 상기 R_3 과 R_4 , 및 상기 R_4 와 R_5 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍이 상기 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우, R_8 은 수소 원자이며,

상기 6각 탄화수소 고리는 하기 화학식 3으로 표시된다:

[화학식 3]



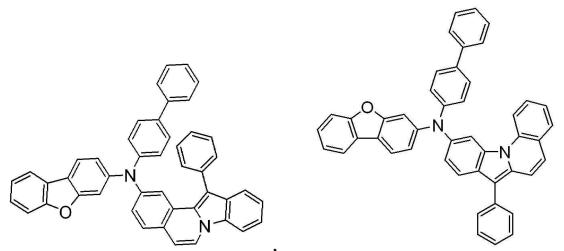
상기 화학식 3에서,

R_{10} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

* 는 상기 화학식 2와 결합하는 부분이며,

상기 6각 탄화수소 고리를 형성하지 않는 R_2 내지 R_9 중 어느 하나, 또는 R_{10} 내지 R_{13} 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합하고,

단, 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물에서

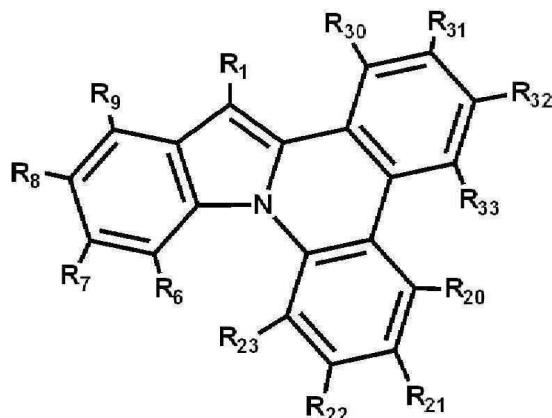


, 및

는 제외되고,

상기 화학식 2에서 R_2 와 R_3 , 및 R_4 와 R_5 의 두 개의 쌍이 상기 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우, 하기 화학식 2-1d로 표시된다:

[화학식 2-1d]



상기 화학식 2-1d에서,

R_{20} 내지 R_{23} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

R_1 , R_7 내지 R_9 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고,

R_6 내지 R_9 , R_{20} , R_{22} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합한다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기층들은 발광층; 및

상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역; 을 포함하고,

상기 정공 수송 영역은 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 발광층은 청색광 또는 녹색광을 방출하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 유기층들은 발광층;

상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 주입층; 및

상기 정공 주입층과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송층; 을 포함하고,

상기 정공 수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

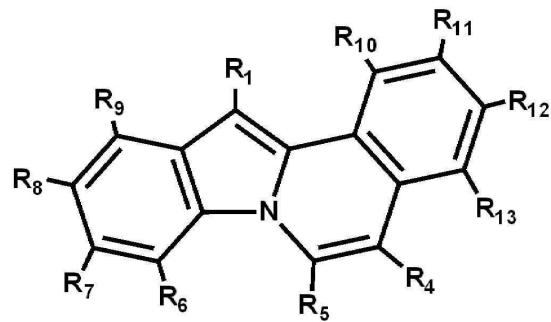
삭제

청구항 9

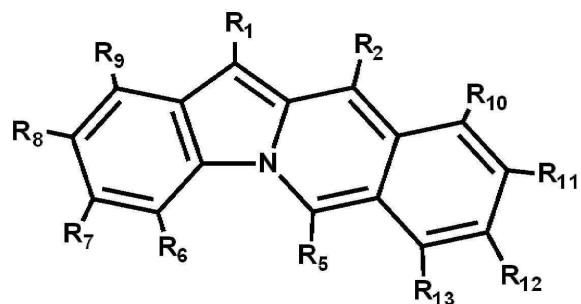
제 1항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1c 중 어느 하나로 표시되거나, 또는 상기 화학식 2-1d로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

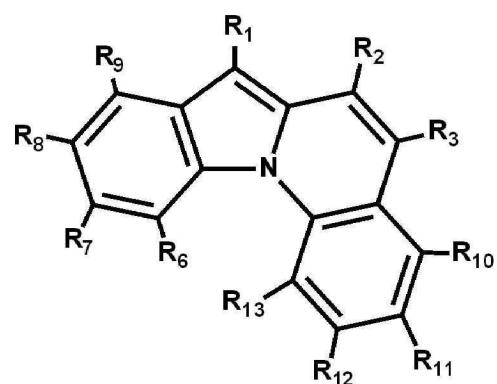
[화학식 2-1a]



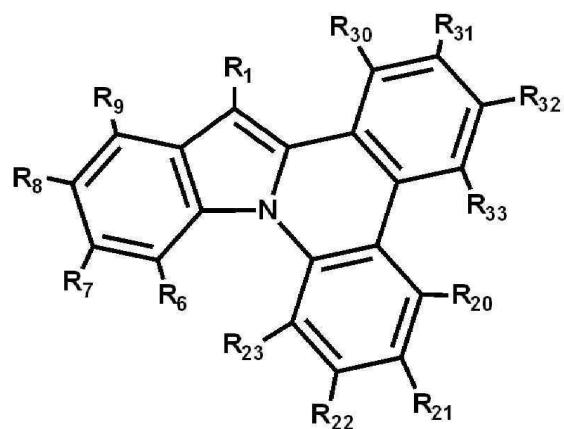
[화학식 2-1b]



[화학식 2-1c]



[화학식 2-1d]



상기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1c에서,

R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고,

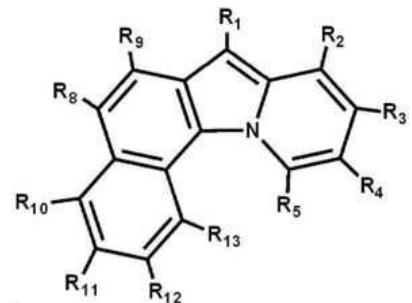
R_{10} 내지 R_{13} 은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 10

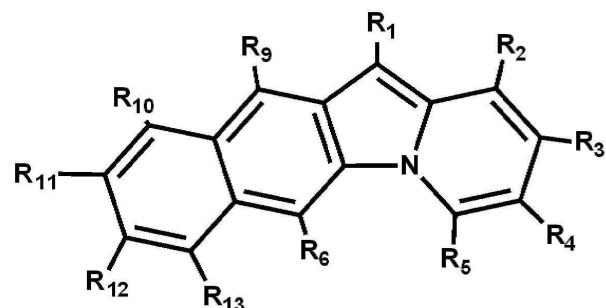
제 1항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d 중 어느 하나로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

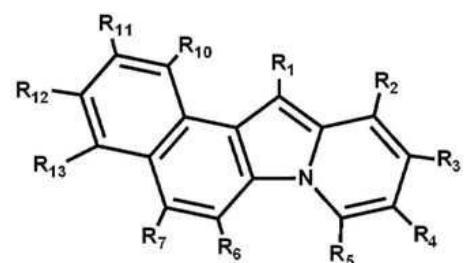
[화학식 2-2a]



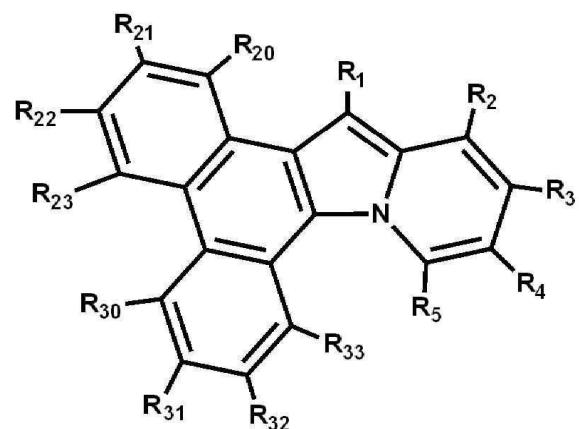
[화학식 2-2b]



[화학식 2-2c]



[화학식 2-2d]



상기 화학식 2-2d에서,

R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

R₂ 내지 R₅, R₂₀ 내지 R₂₃, R₃₀ 내지 R₃₃ 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합하고,

상기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d에서,

R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고,

R₁₀ 내지 R₁₃은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 11

제 1항에 있어서,

R₁은 비치환된 페닐기, 비치환된 나프닐기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 디벤조퓨라닐기, 비치환된 디벤조티오펜기인 유기 전계 발광 소자.

청구항 12

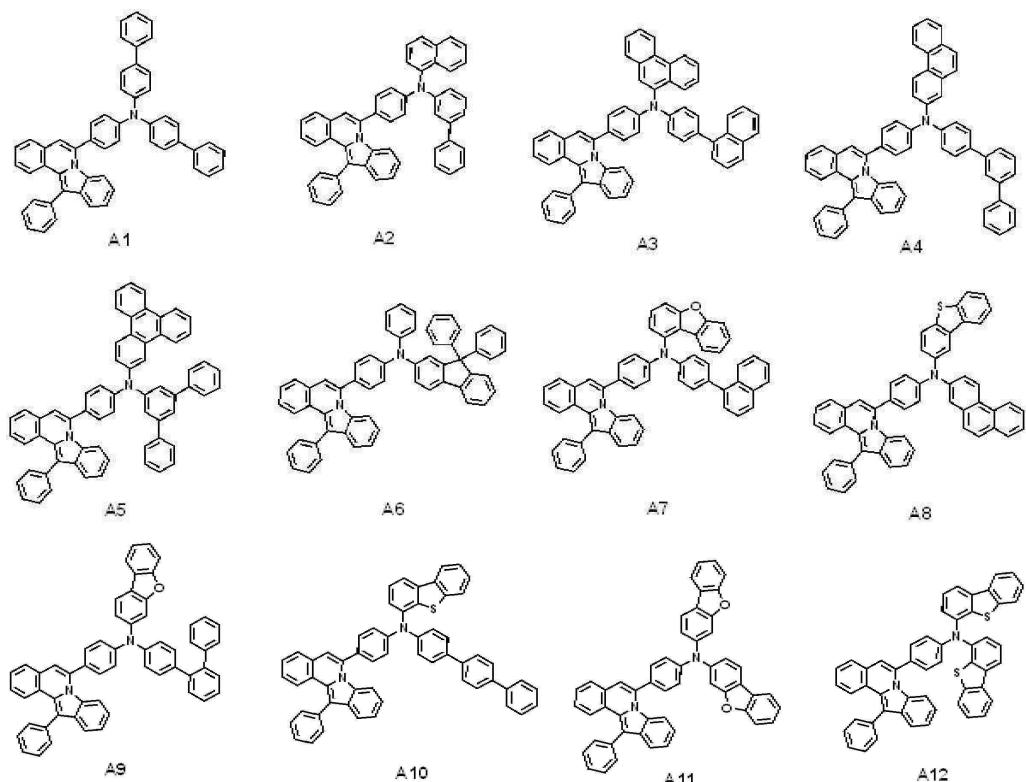
제 1항에 있어서,

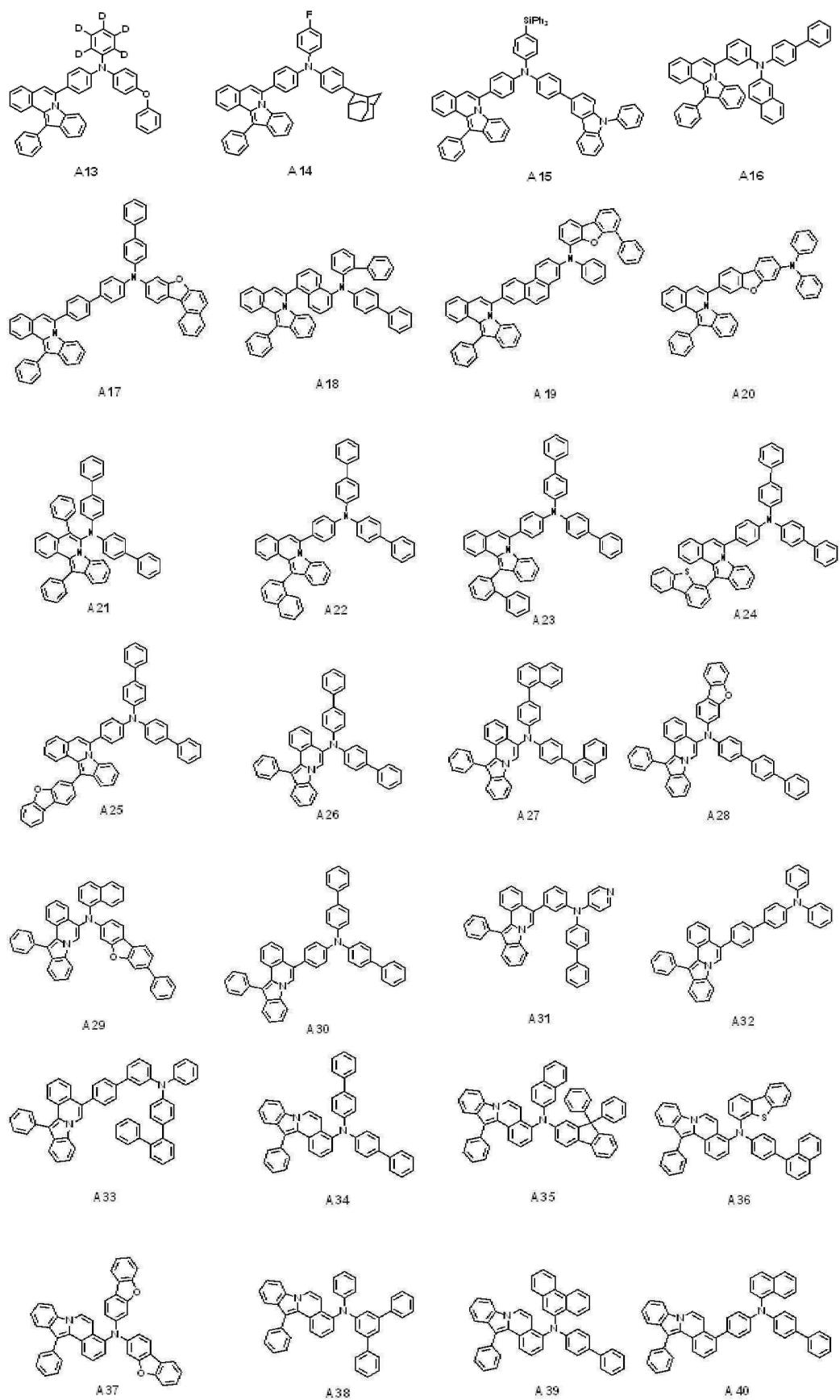
L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 2가의 비페닐기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 터페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨란기인 유기 전계 발광 소자.

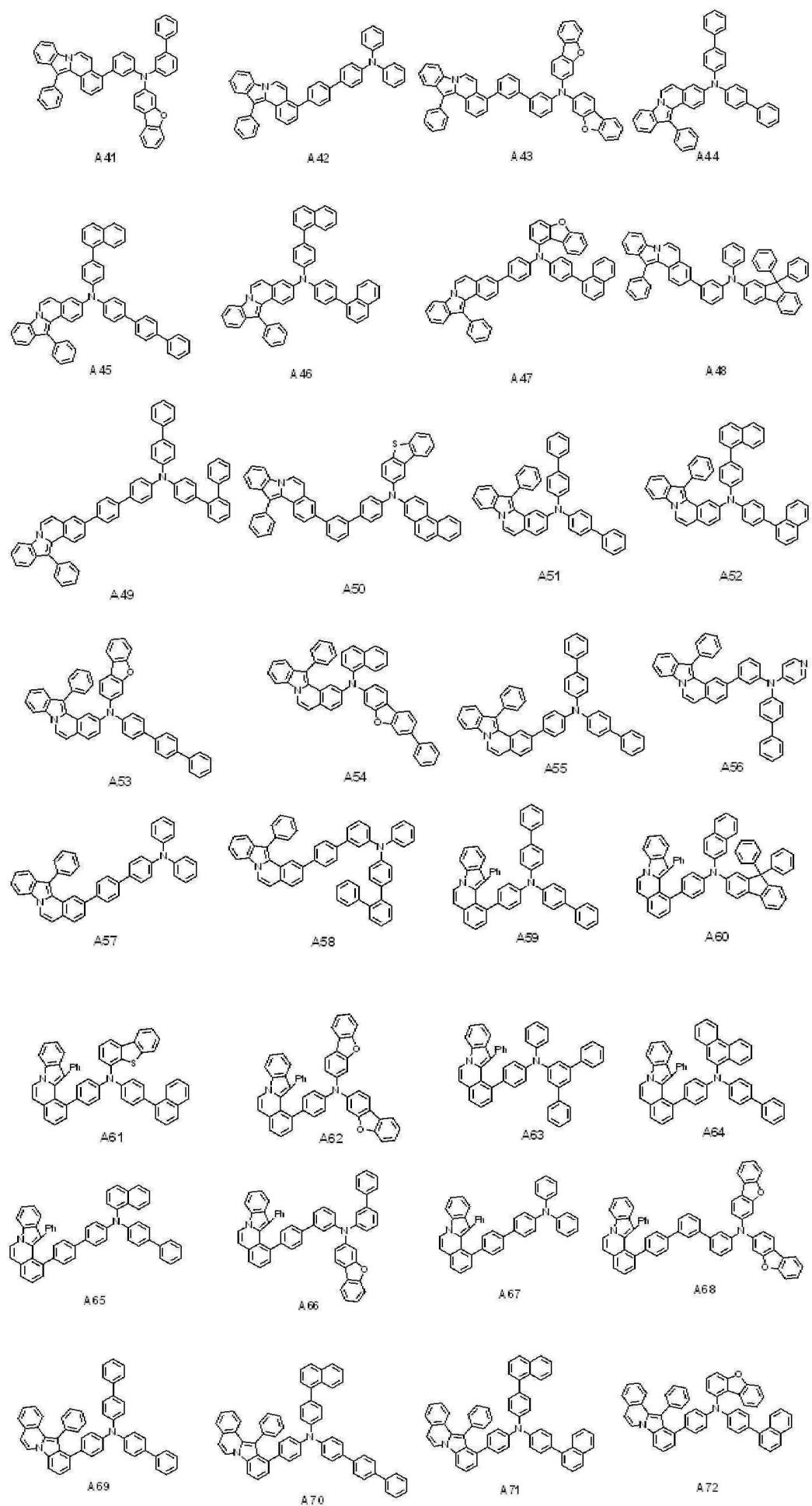
청구항 13

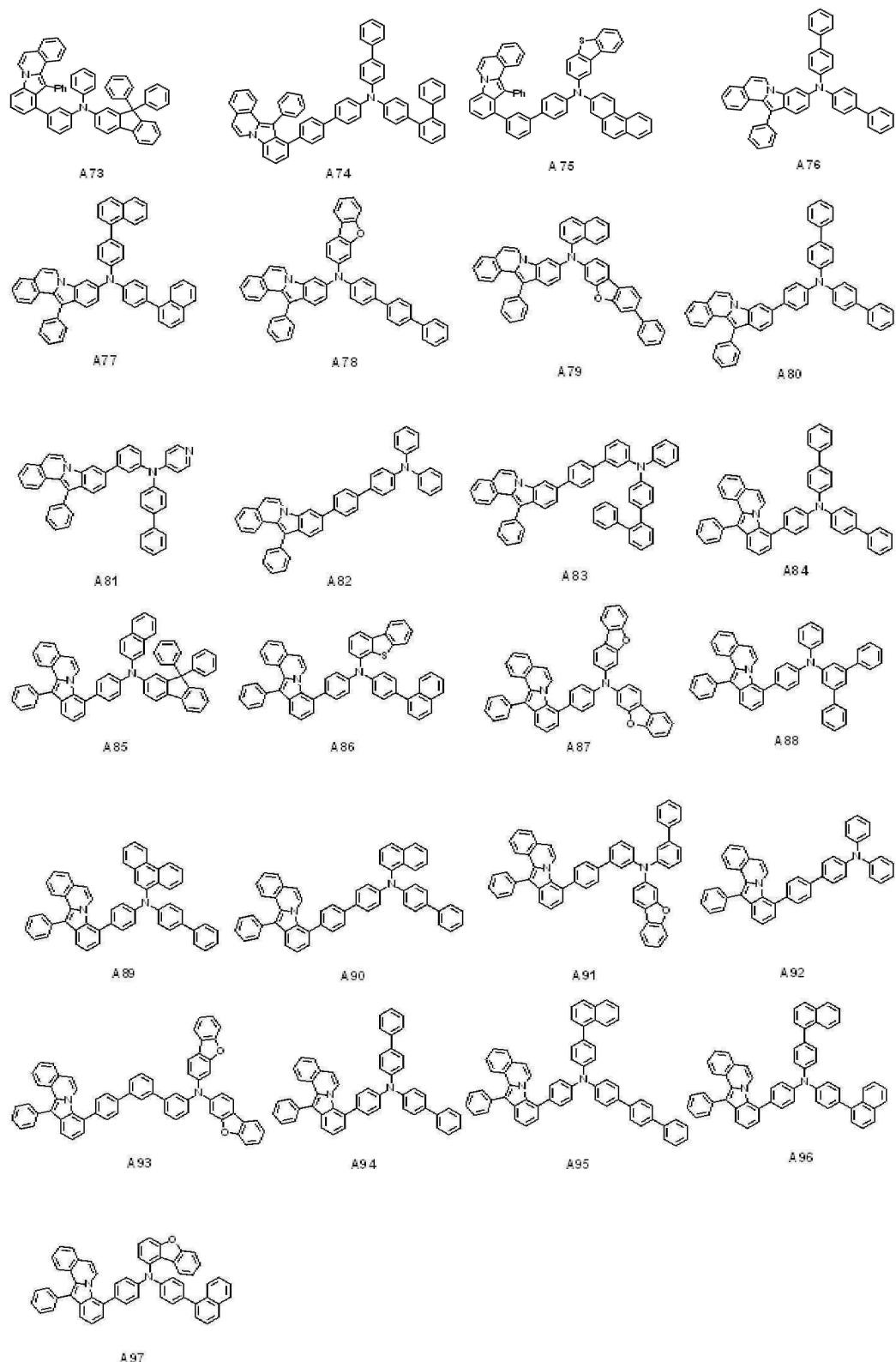
제 1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 유기층은 하기 화합물군 1 및 화합물군 2에 표시된 아민 화합물들 중 적어도 하나를 포함하는 유기 전계 발광 소자:

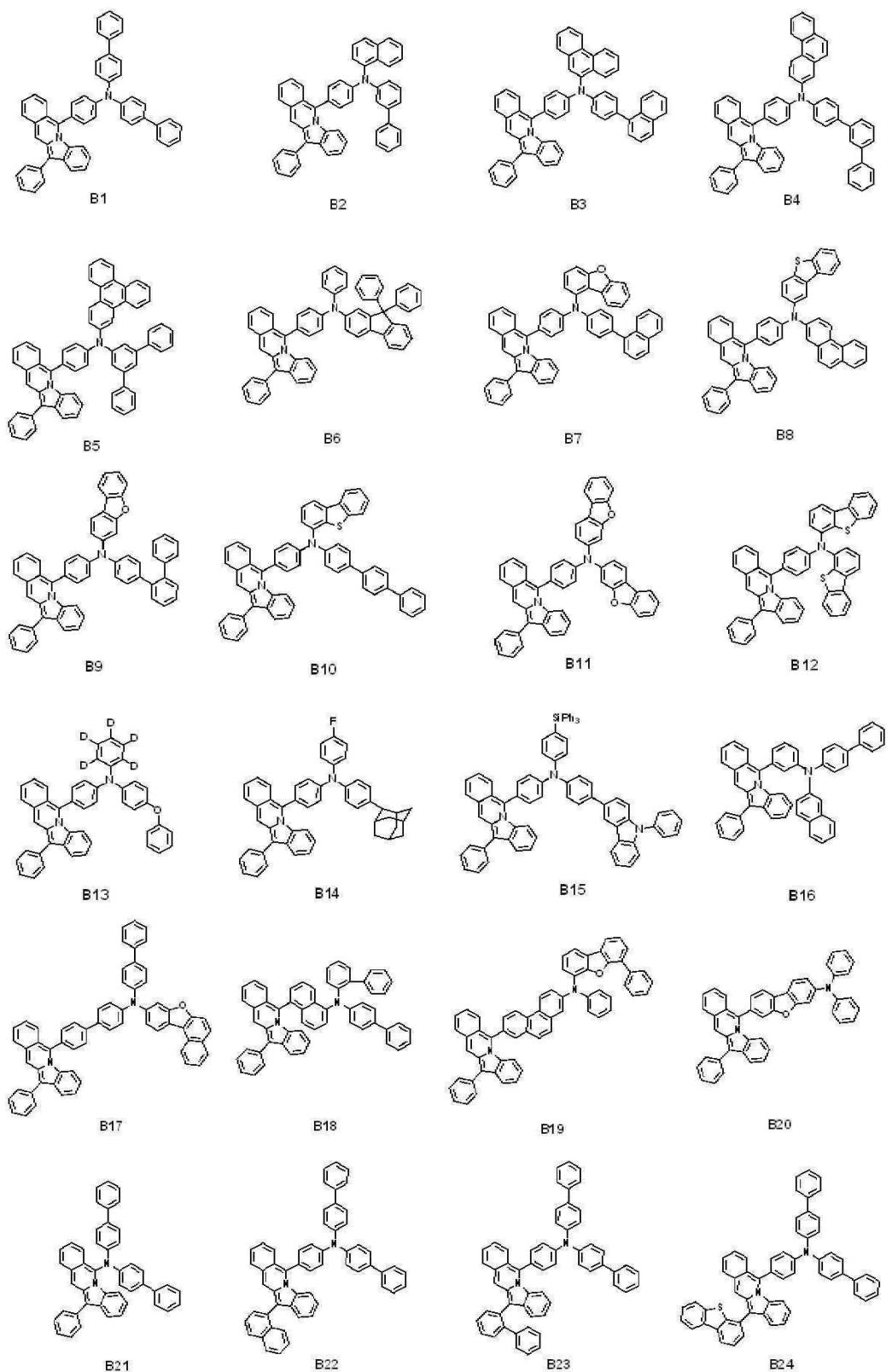
[화합물군 1]

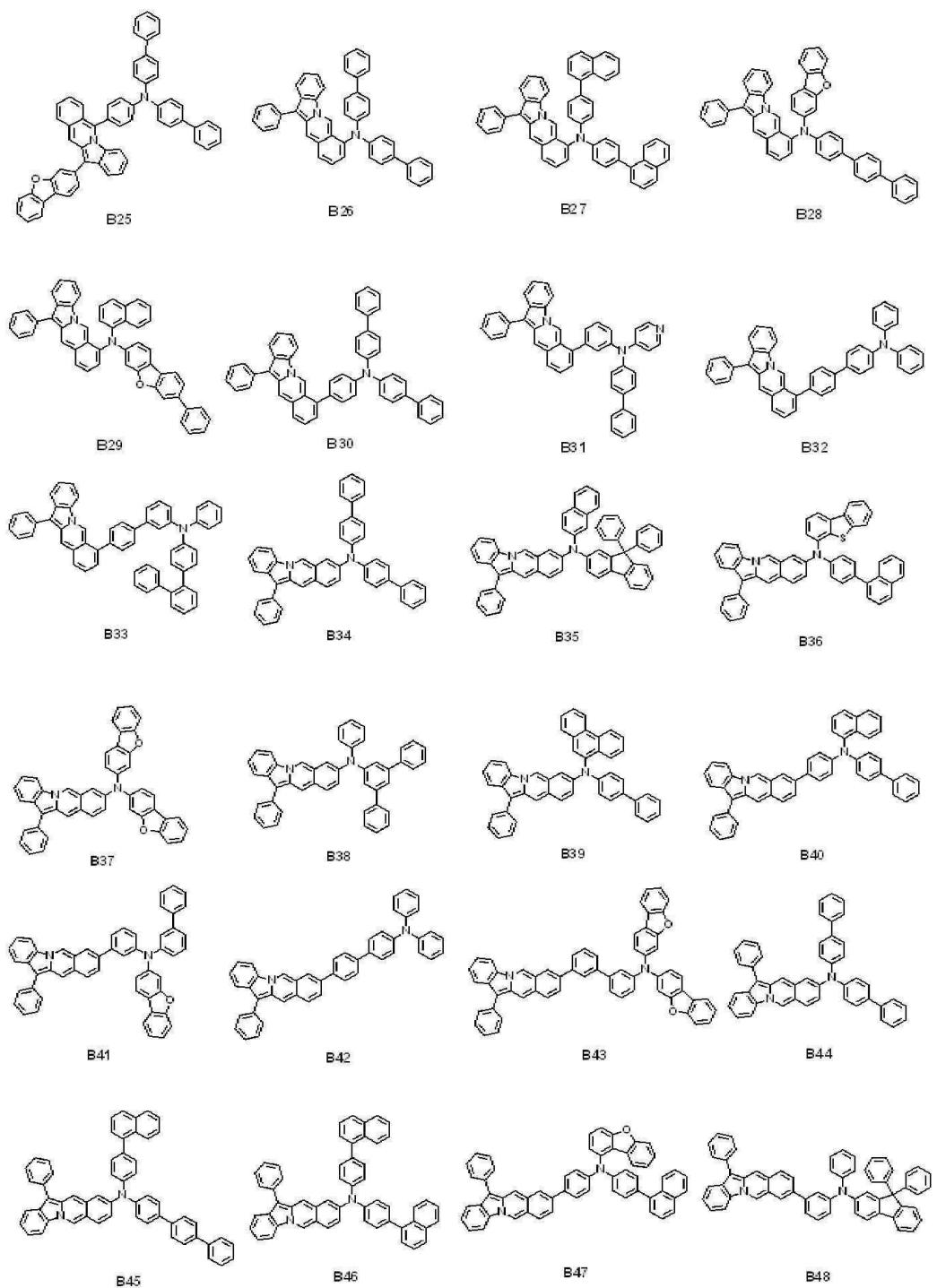


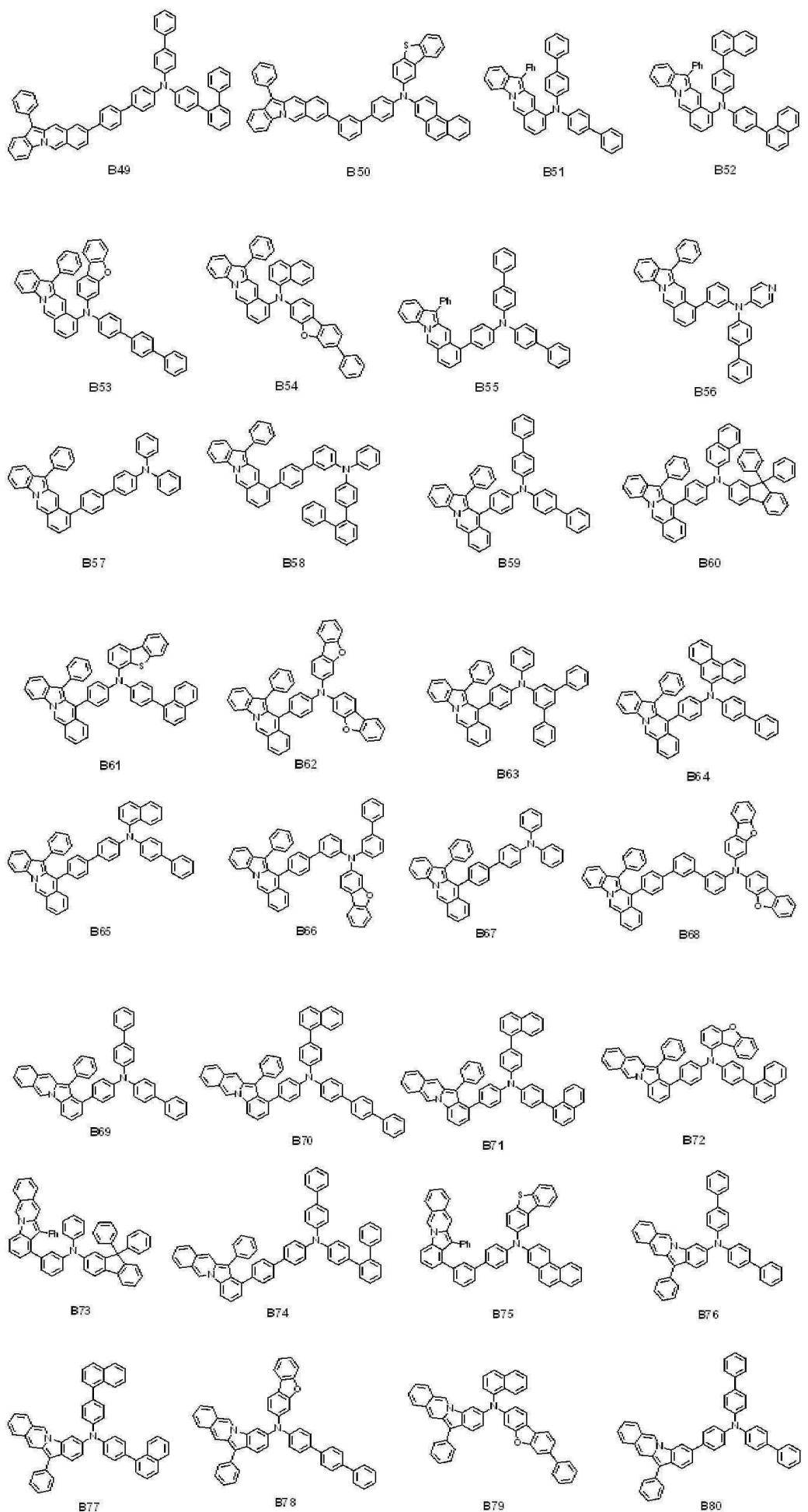


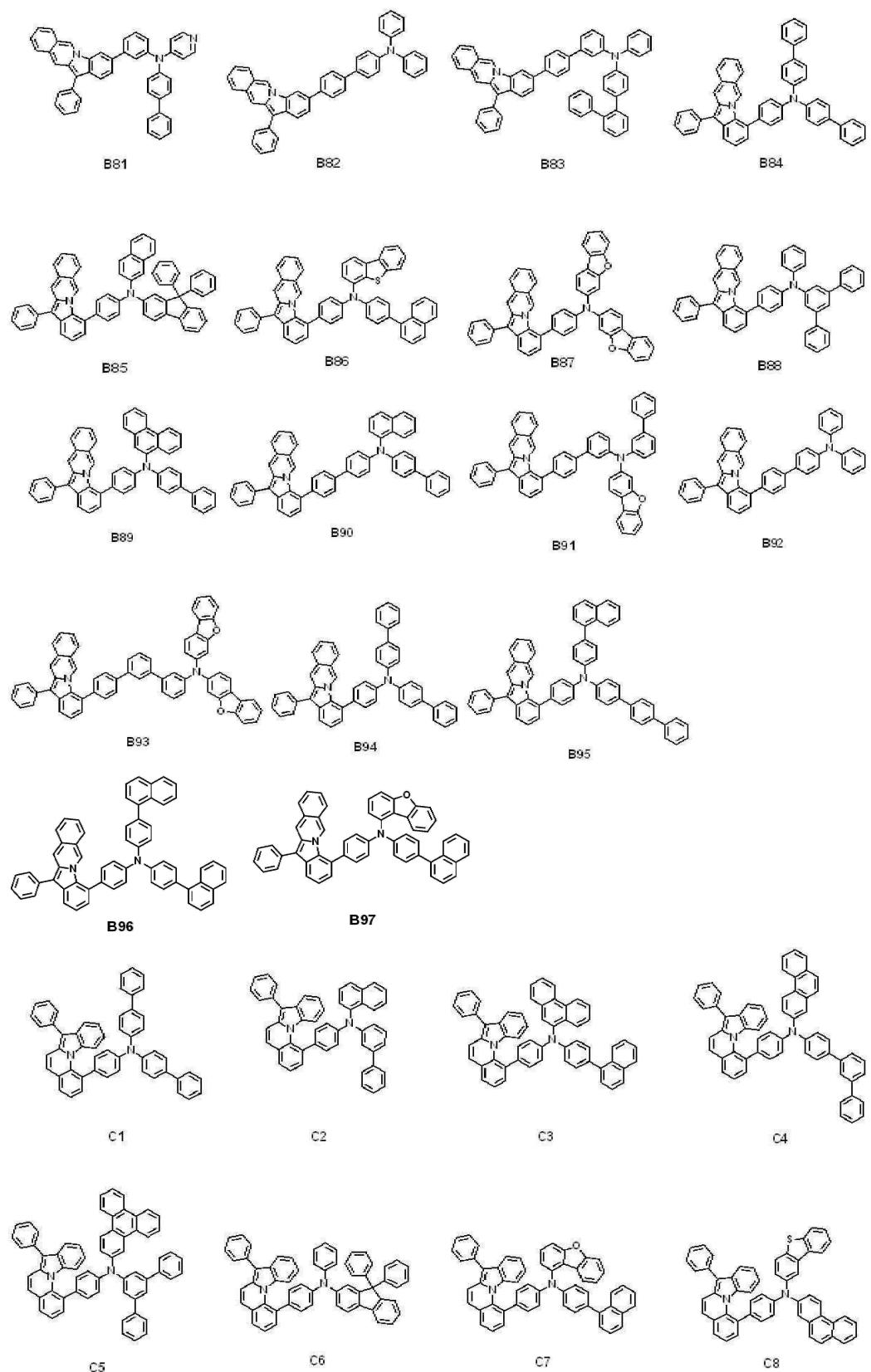


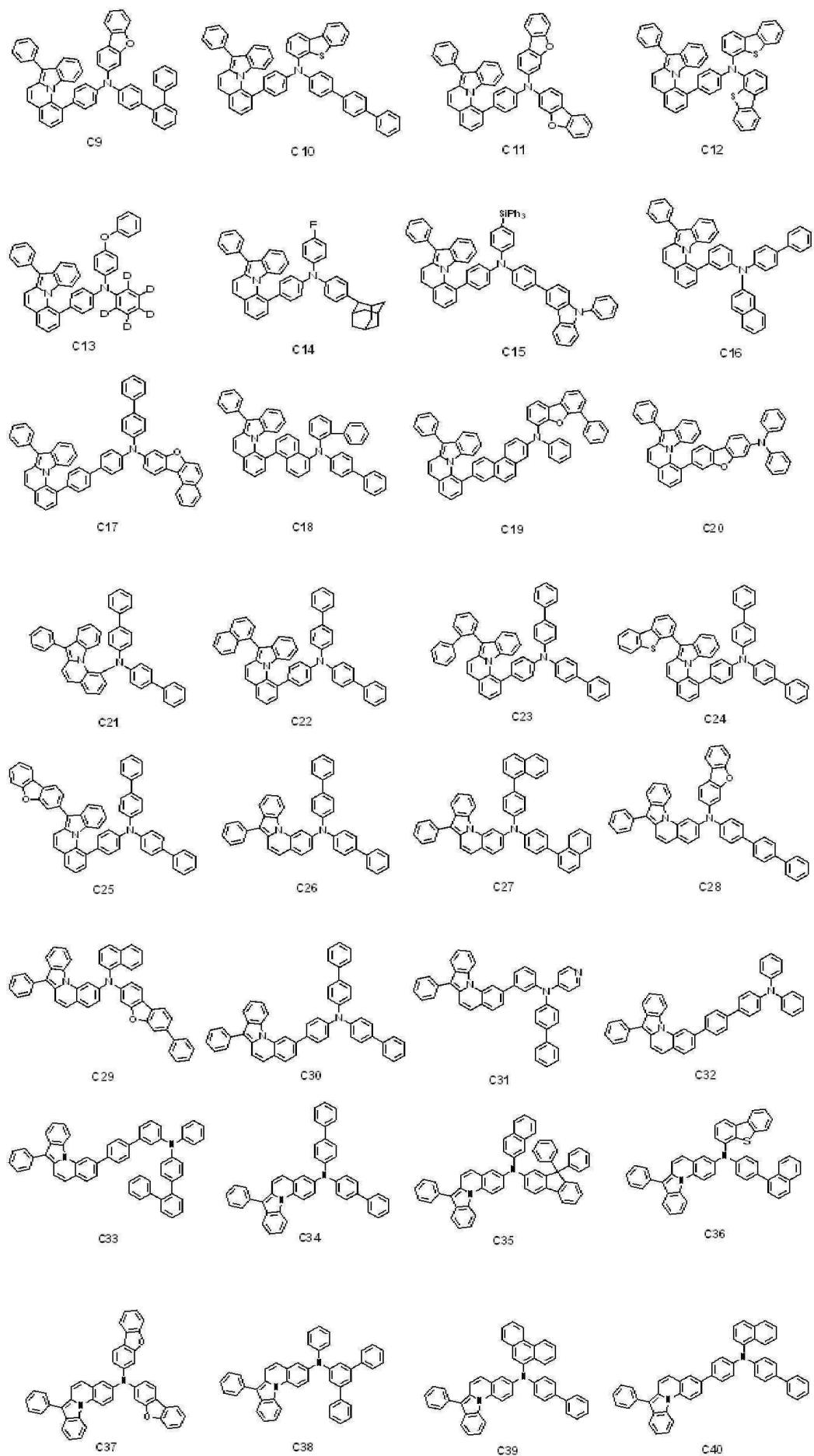


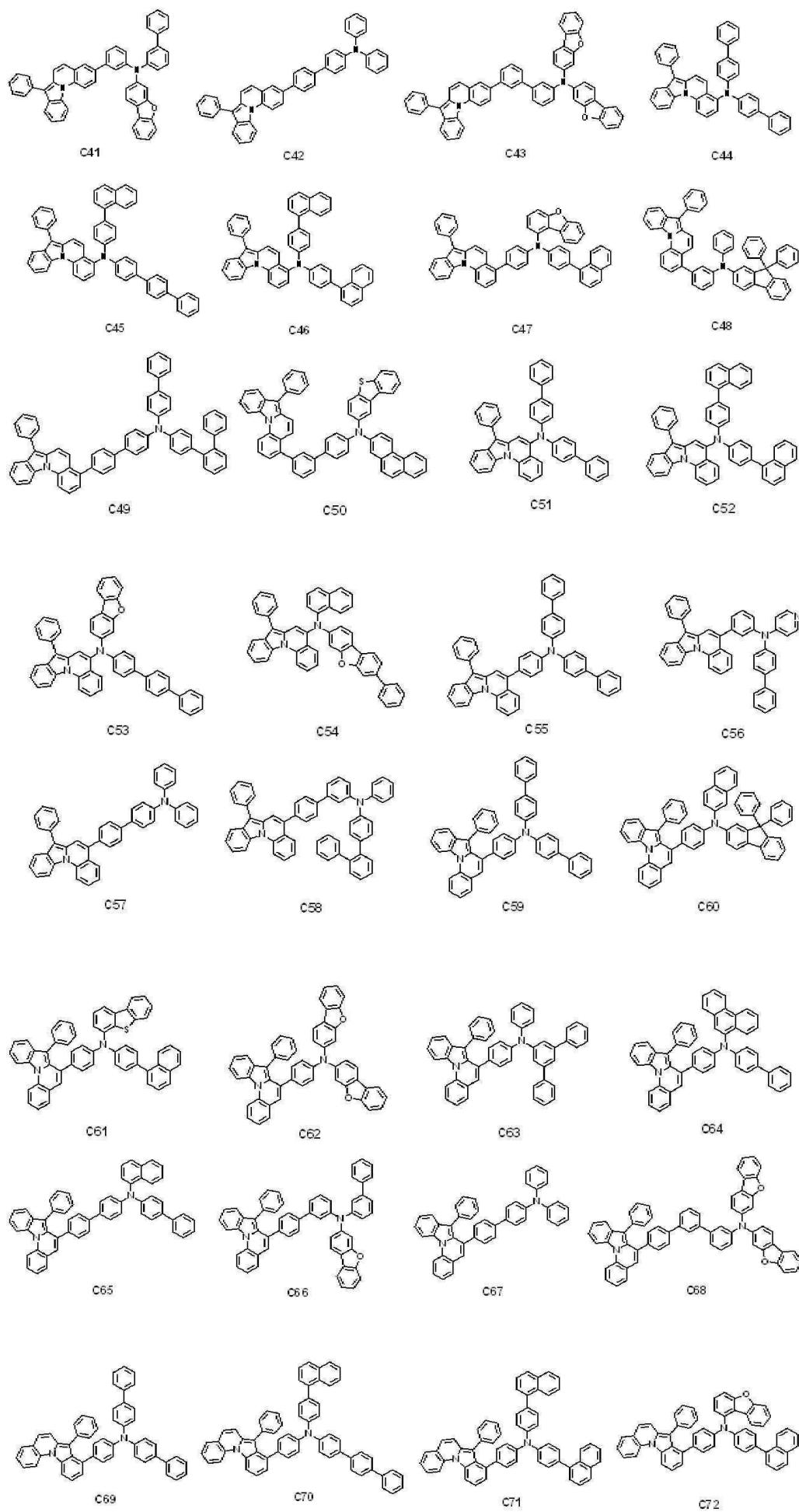


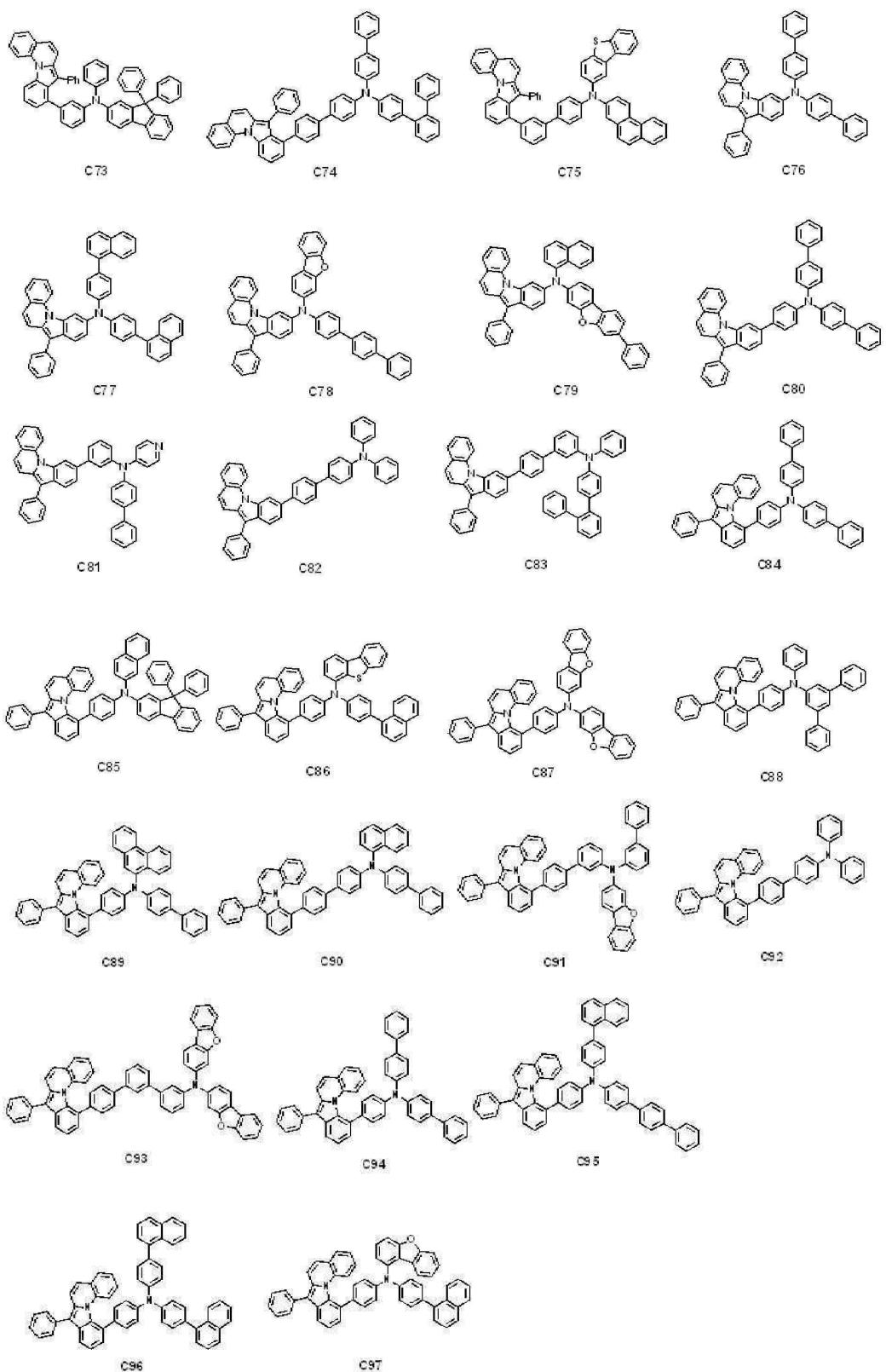


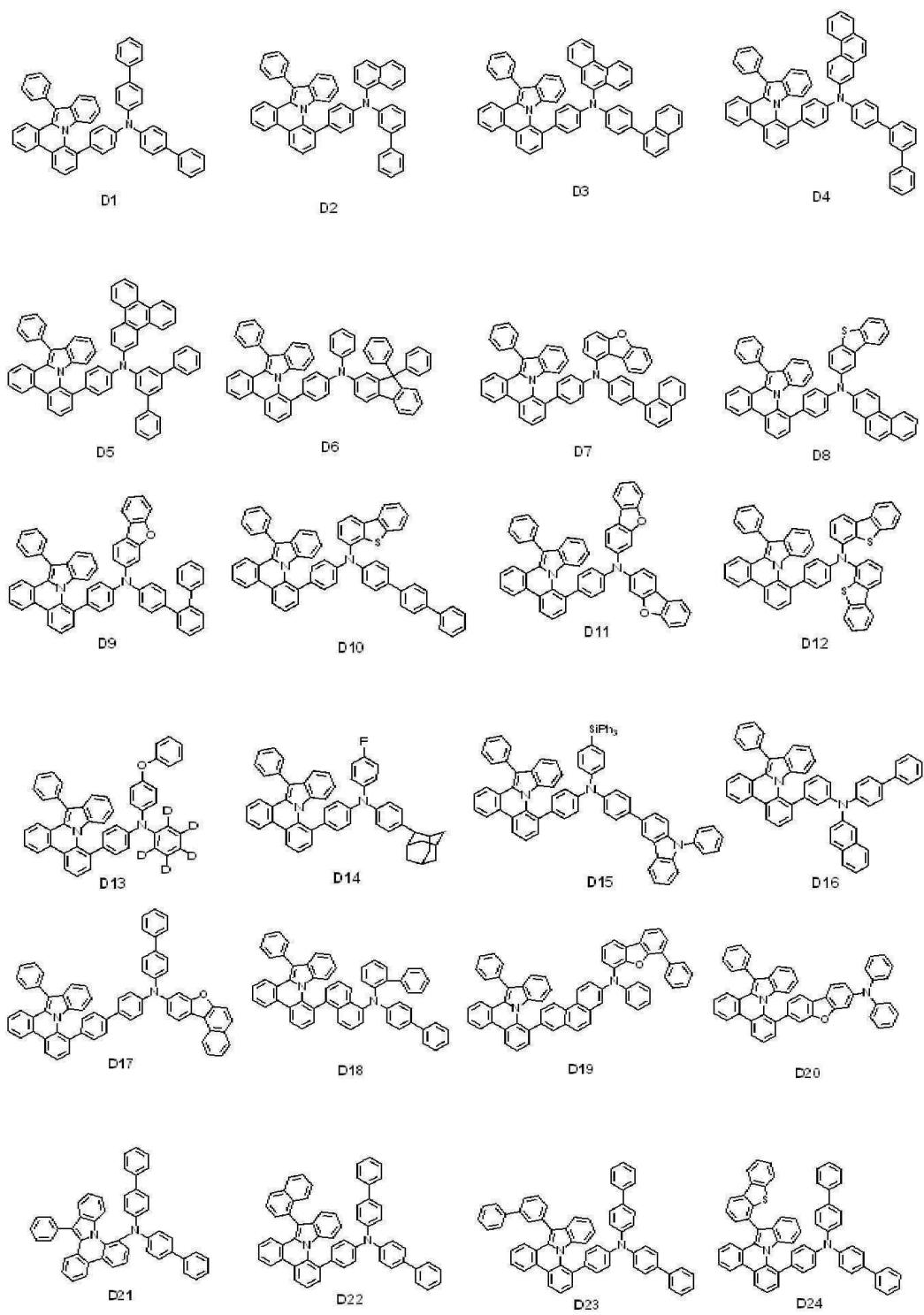


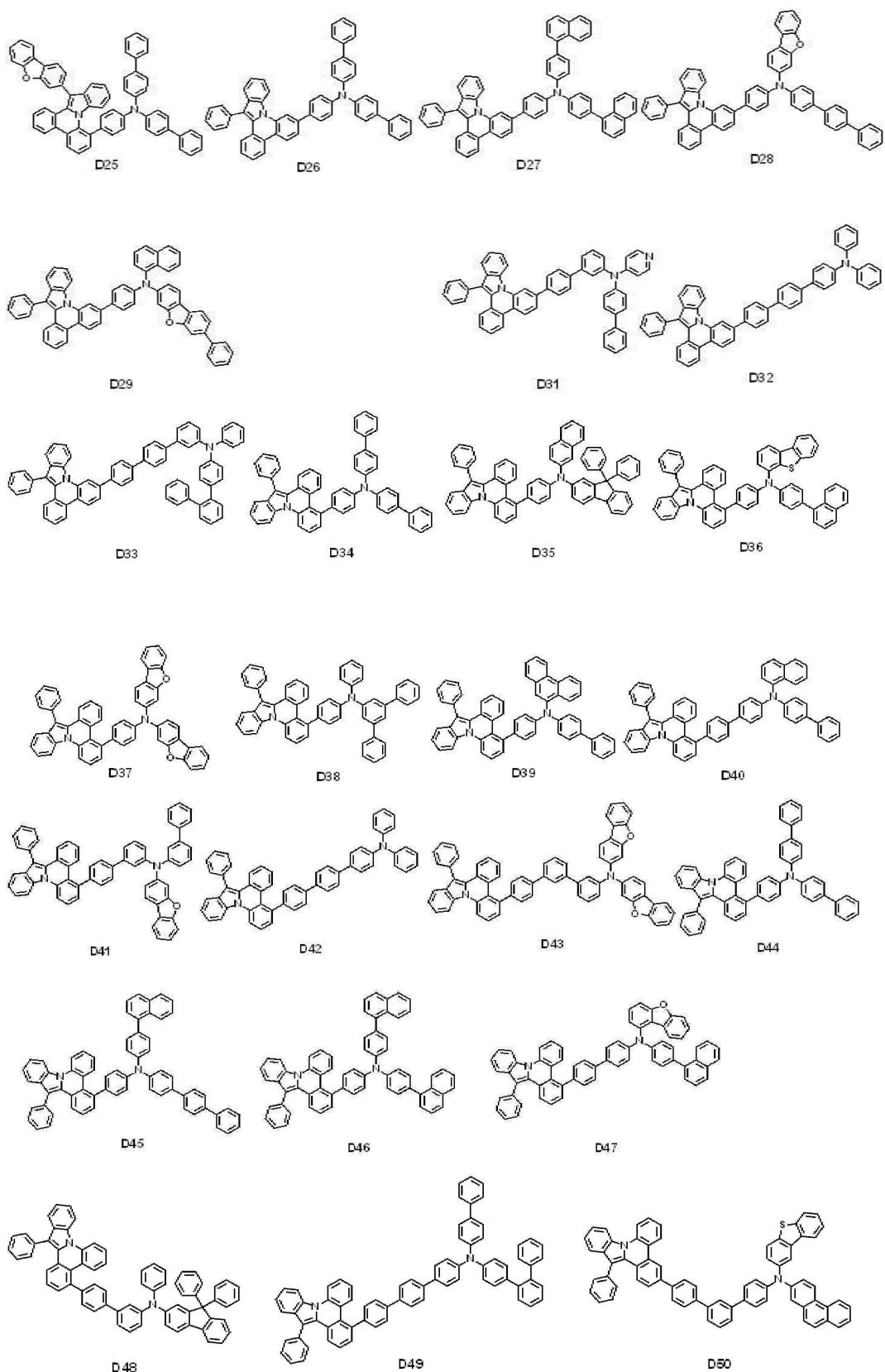


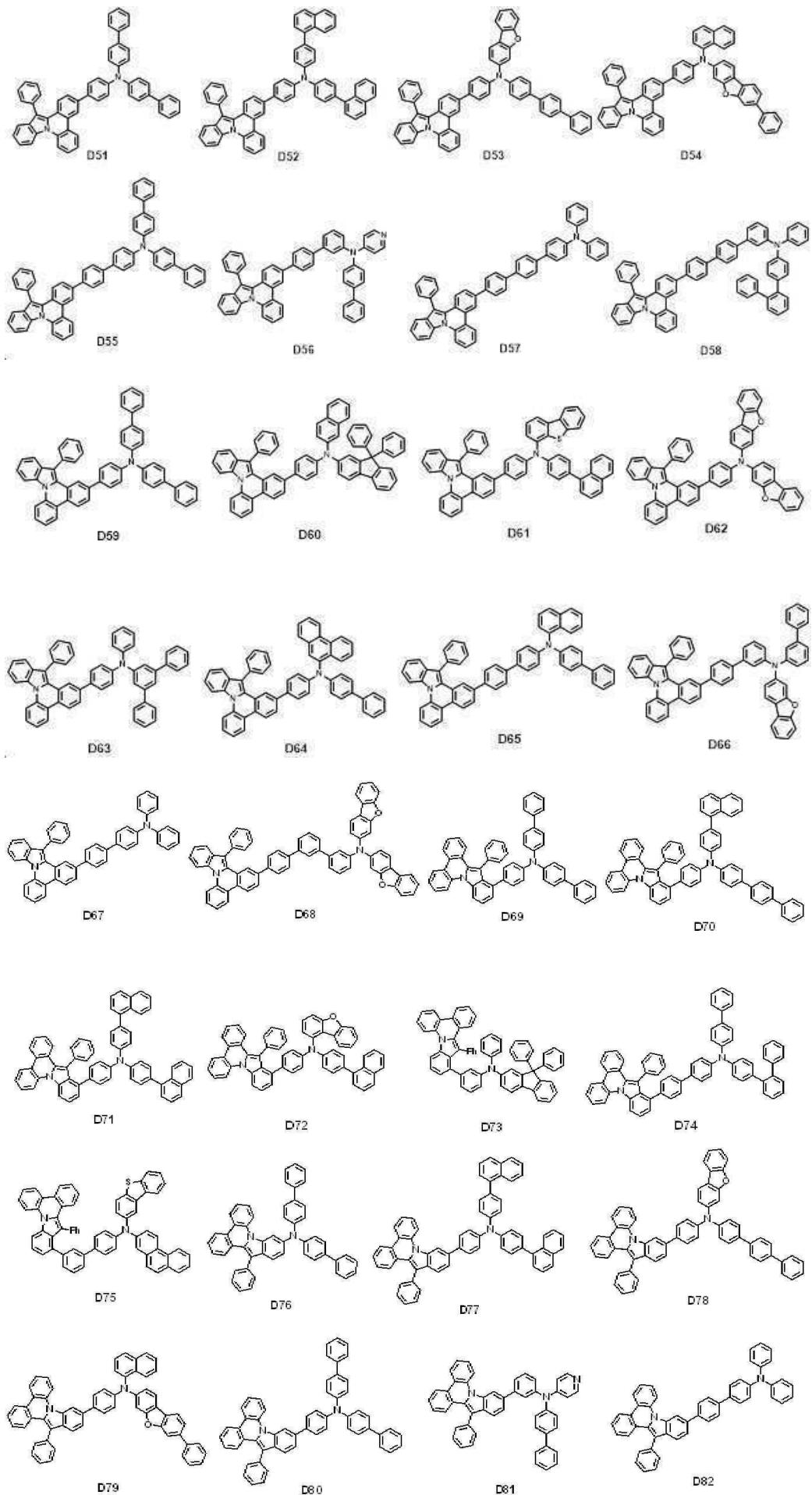


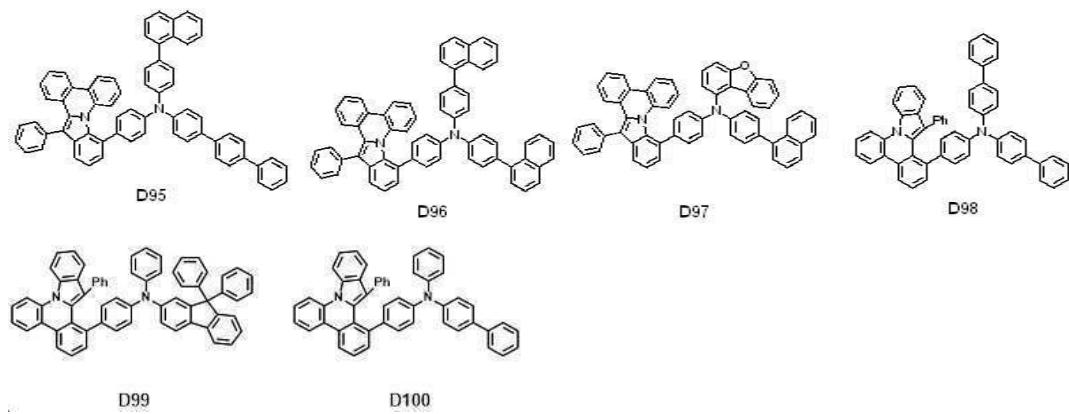
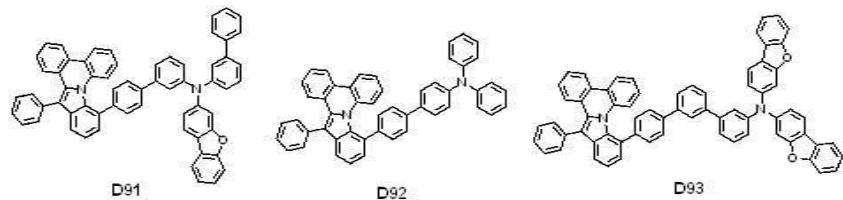
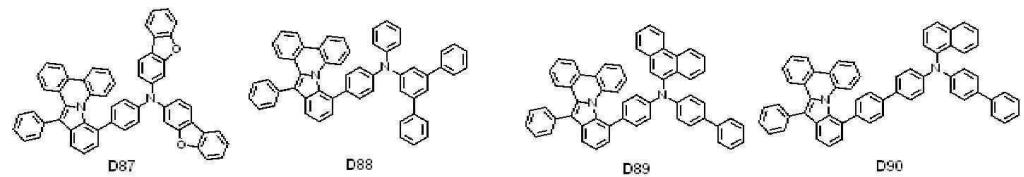
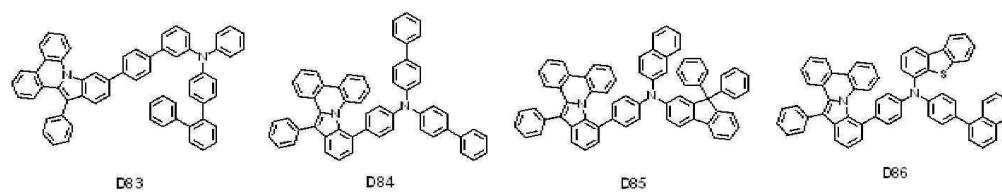




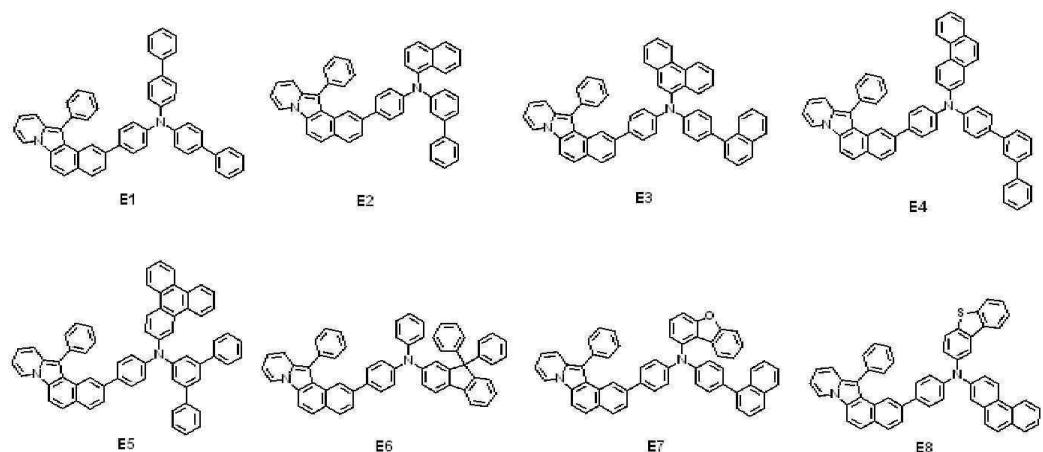


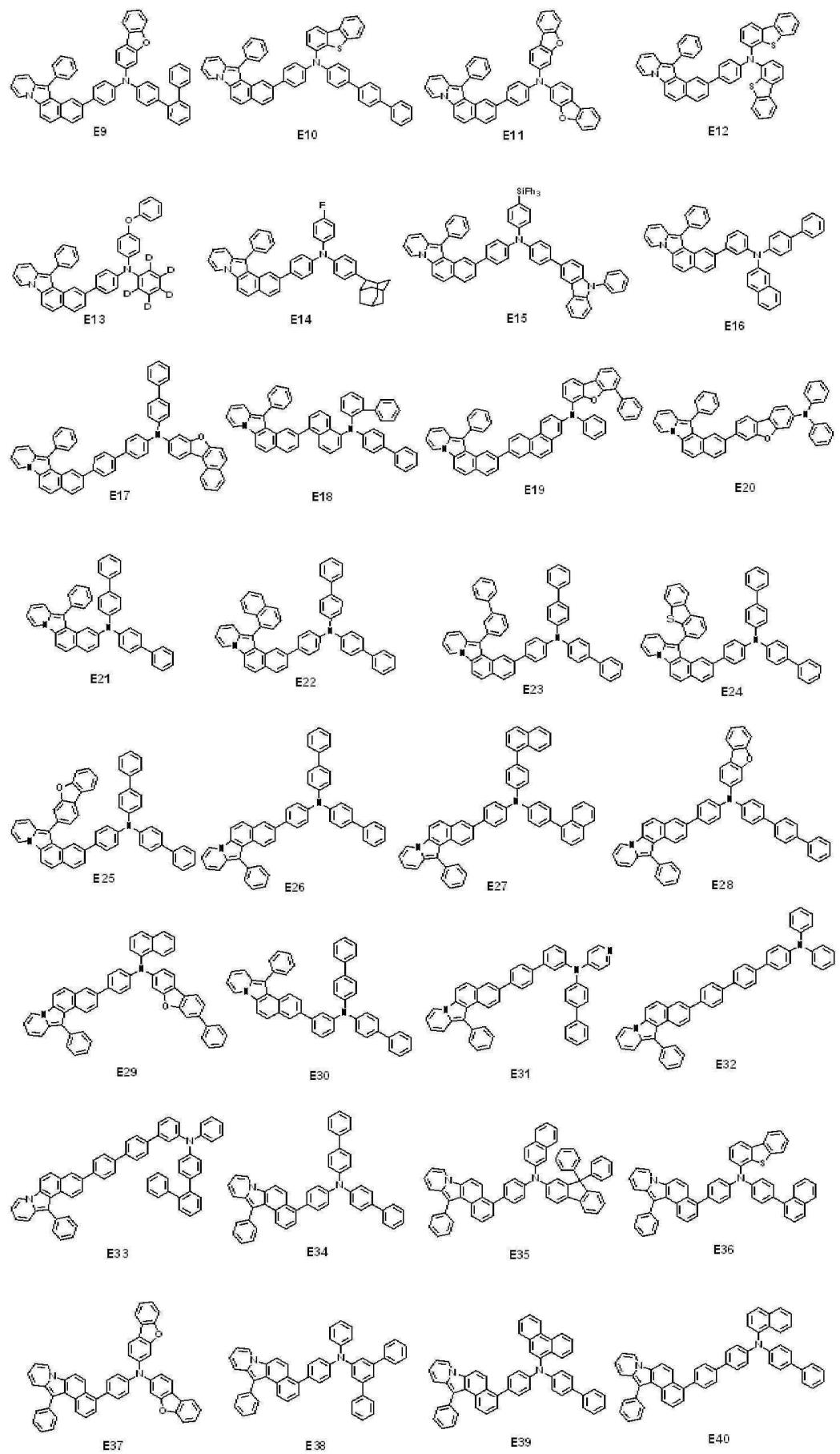


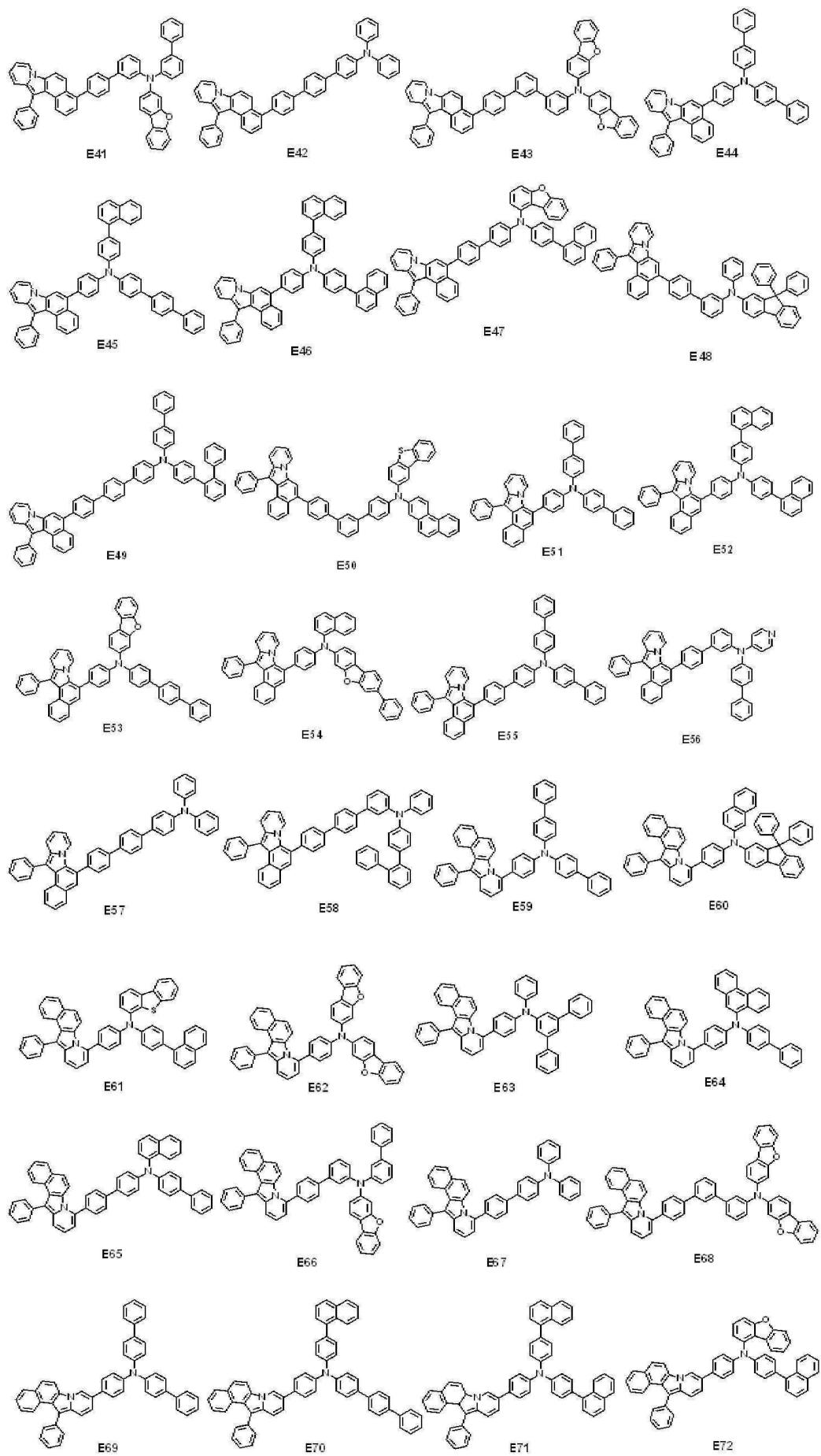


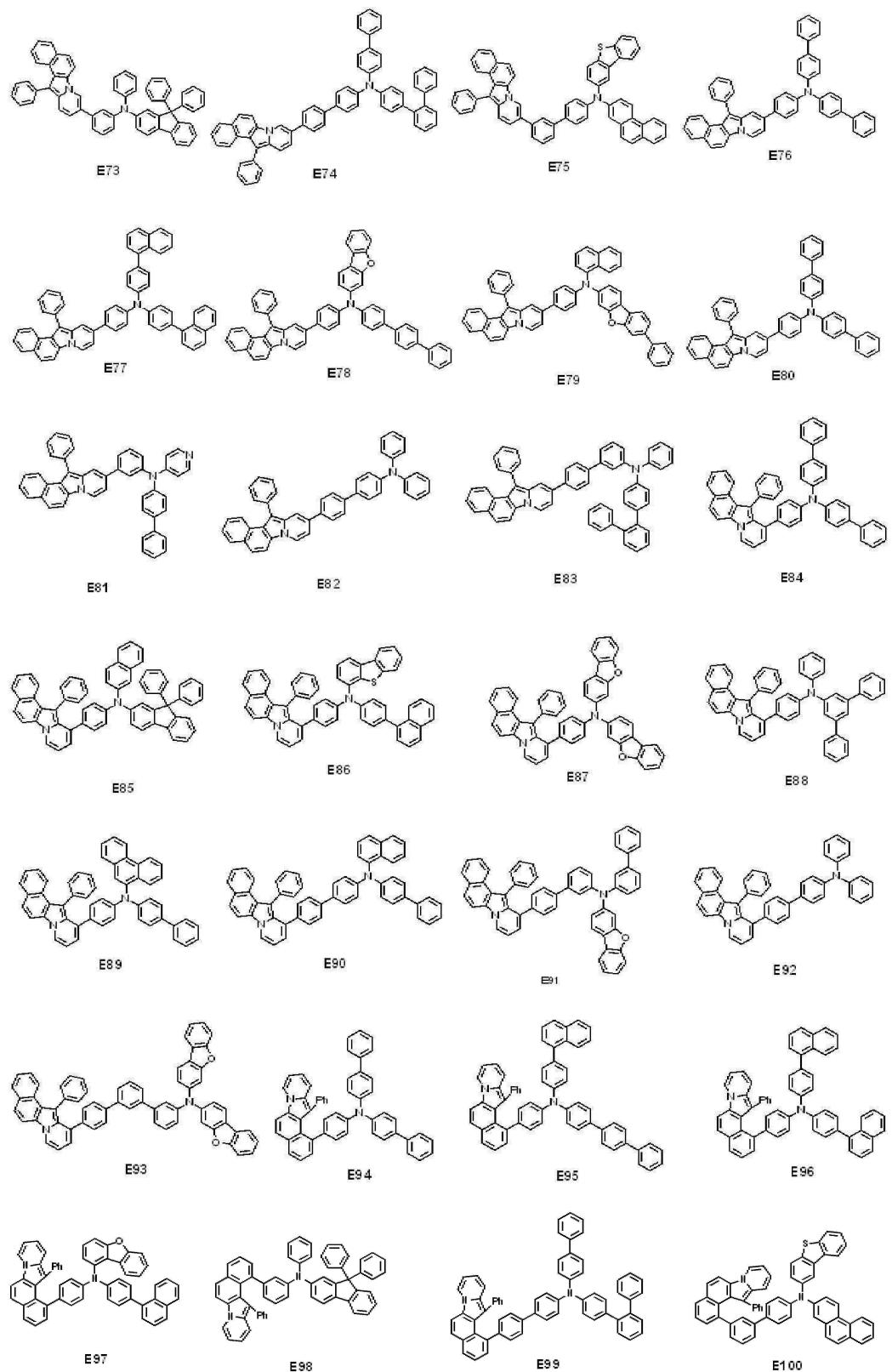


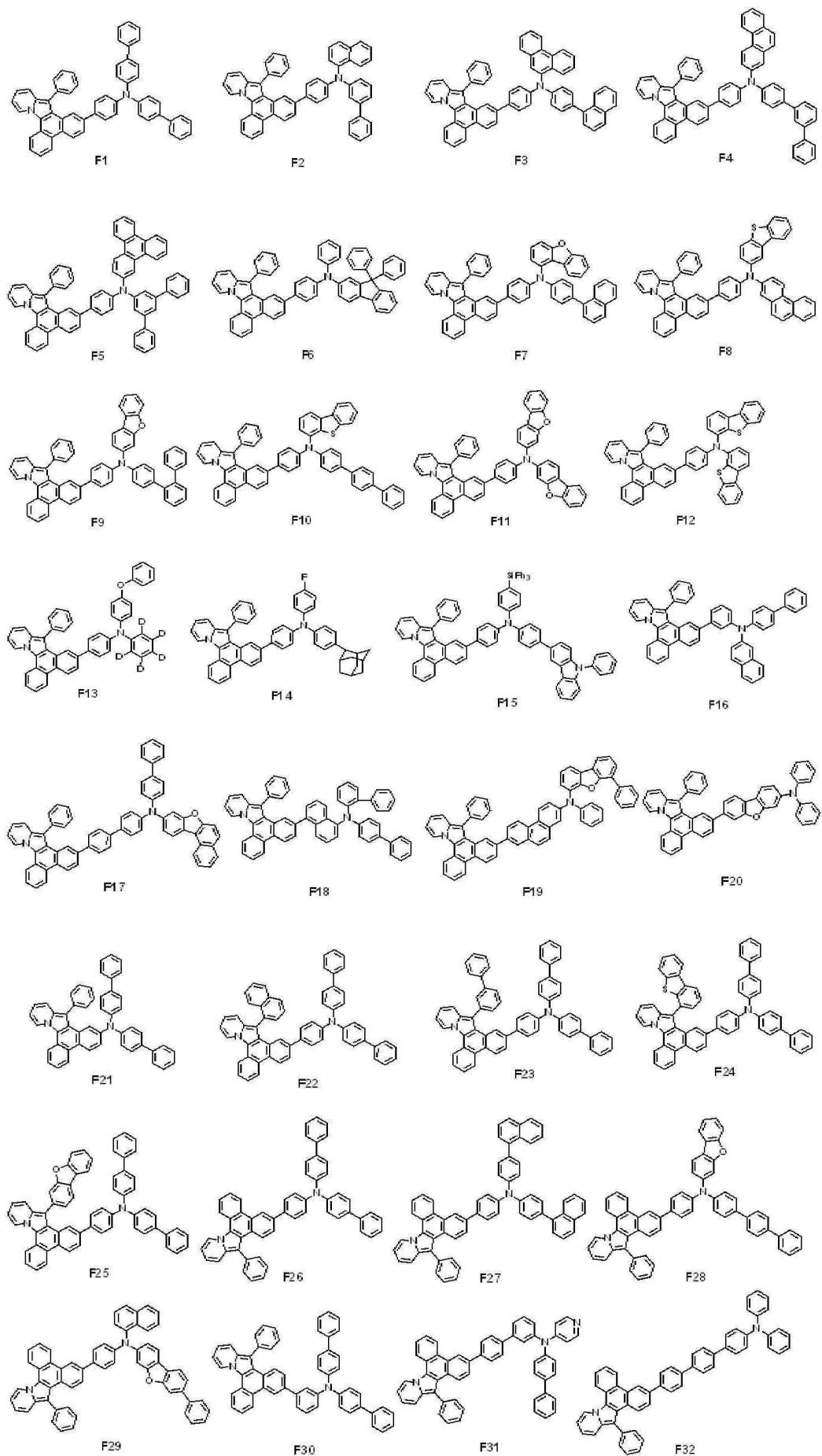
[화합물군 2]

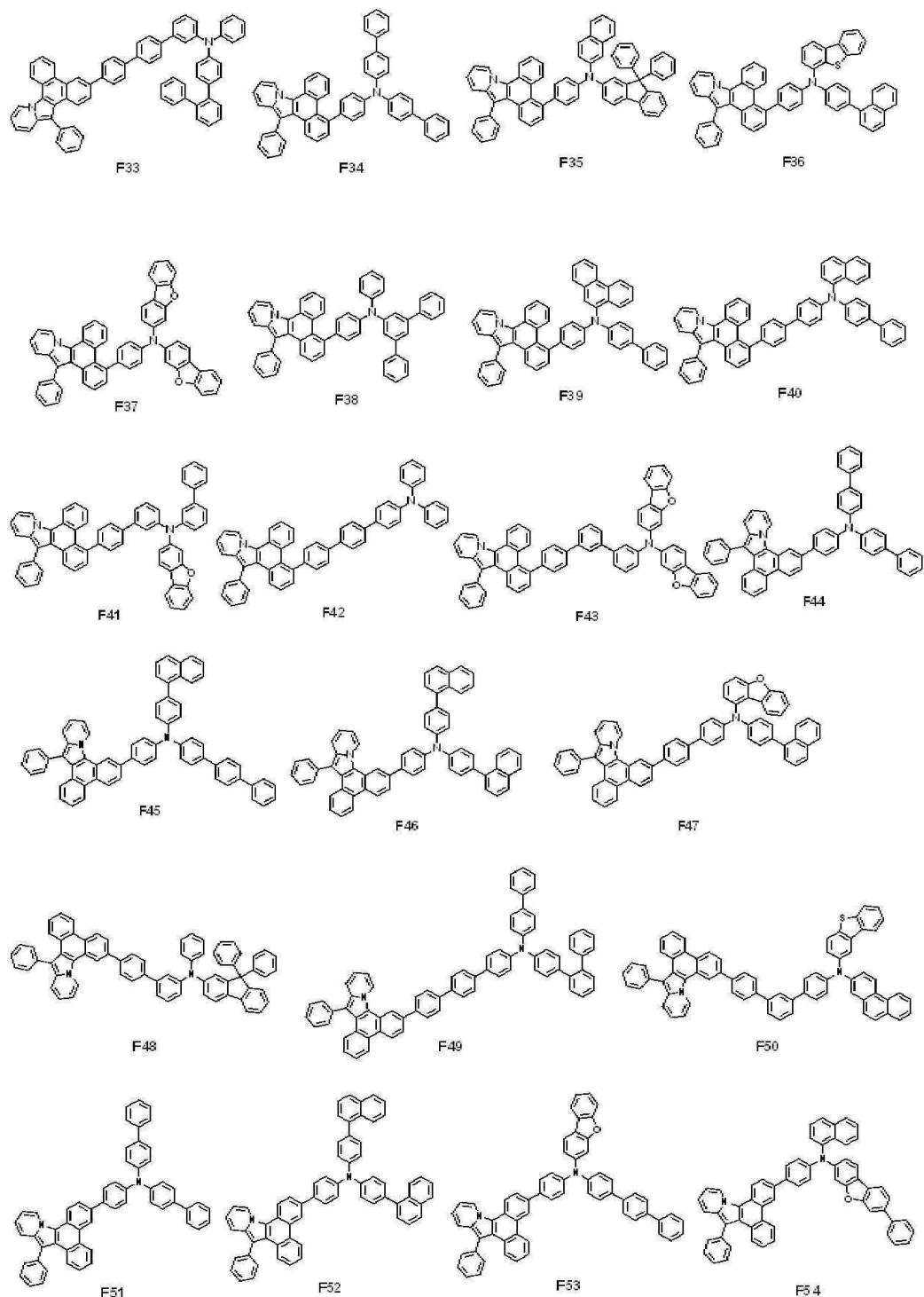


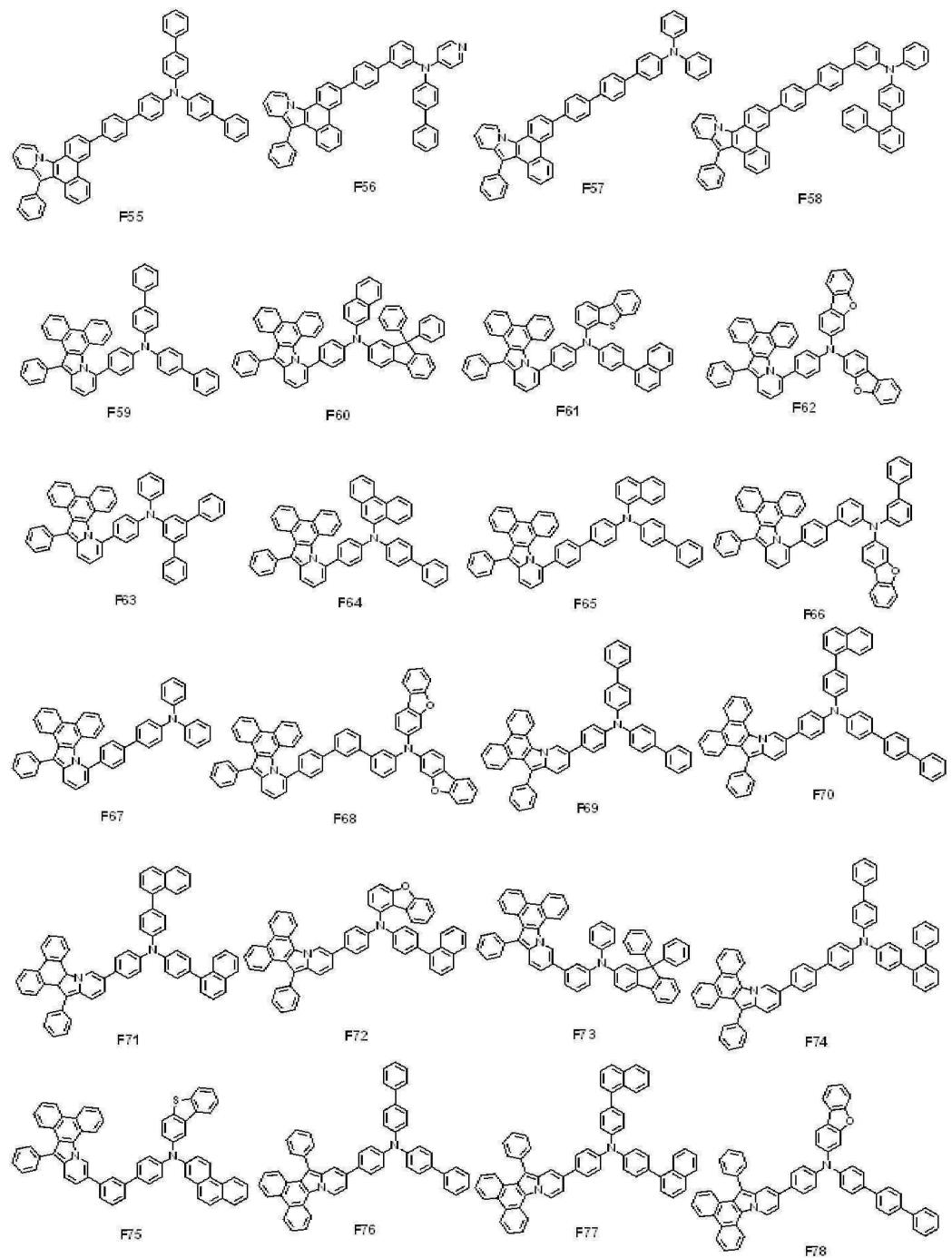


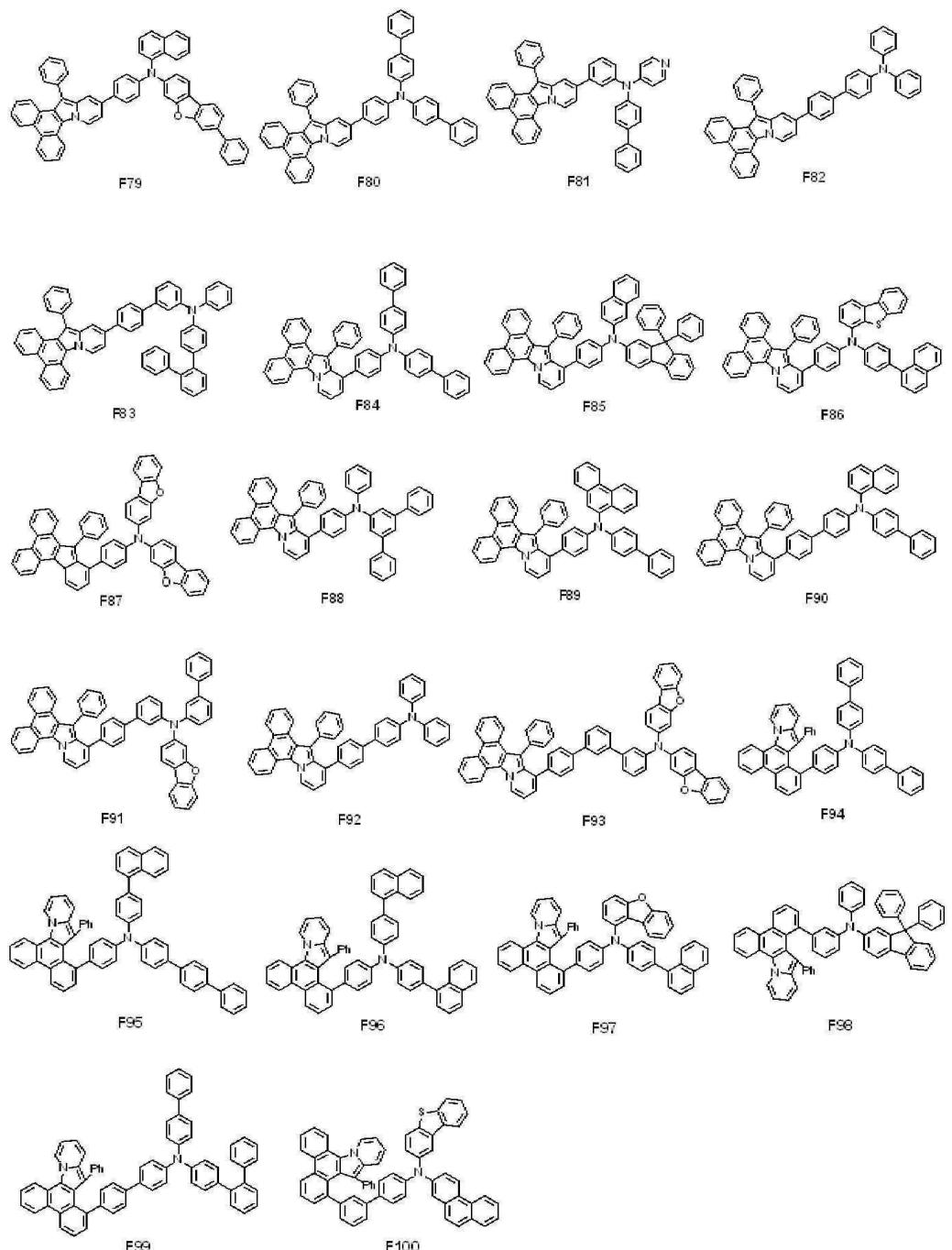








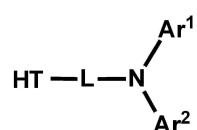




청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물:

[화학식 1]



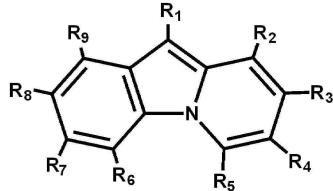
상기 화학식 1에서,

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이며,

HT는 하기 화학식 2로 표시된다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

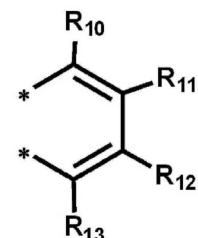
R₁ 내지 R₉는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

R₂와 R₃, R₃과 R₄, R₄와 R₅, R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 선택되는 하나 또는 두개의 쌍은 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하고,

상기 R₂와 R₃, 상기 R₃과 R₄, 및 상기 R₄와 R₅ 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍이 상기 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우, R₈은 수소 원자이며,

상기 6각 탄화수소 고리는 하기 화학식 3으로 표시된다:

[화학식 3]

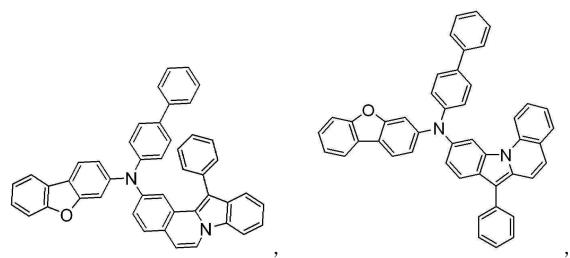


상기 화학식 3에서,

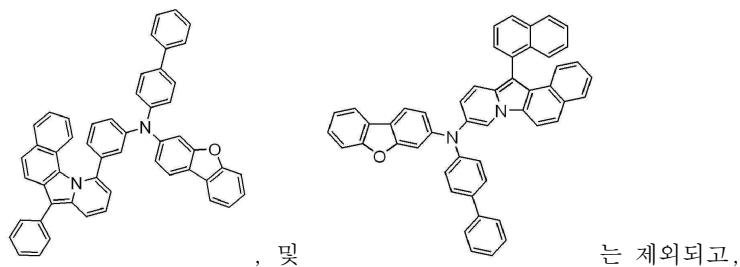
R₁₀ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

*는 상기 화학식 2와 결합하는 부분이며,

상기 6각 탄화수소 고리를 형성하지 않는 R₂ 내지 R₉ 중 어느 하나, 또는 R₁₀ 내지 R₁₃ 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합하고,

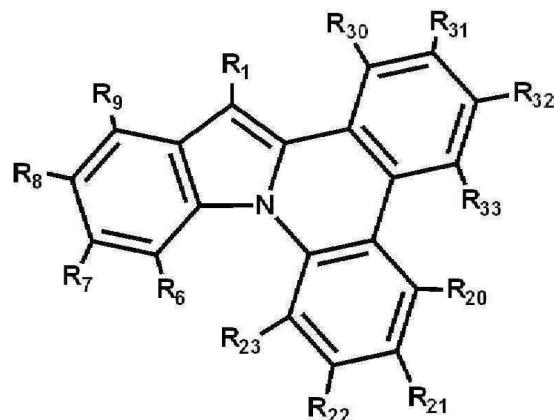


단, 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물에서



상기 화학식 2에서 R_2 와 R_3 , 및 R_4 와 R_5 의 두 개의 쌍이 상기 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우, 하기 화학식 2-1d로 표시된다:

[화학식 2-1d]



상기 화학식 2-1d에서,

R_{20} 내지 R_{23} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

R_1 , R_7 내지 R_9 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고,

R_6 내지 R_9 , R_{20} , R_{22} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합한다.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

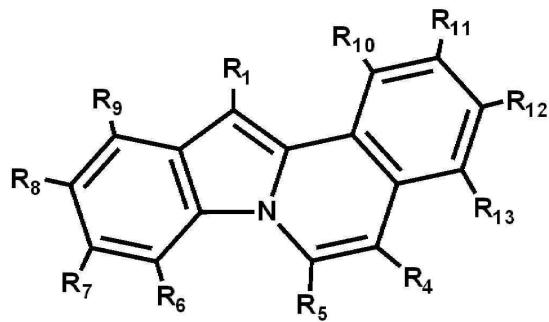
삭제

청구항 19

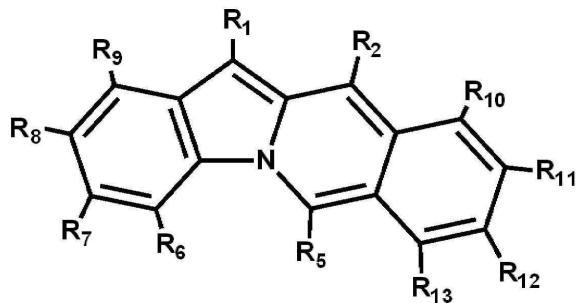
제 14항에 있어서,

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1c 중 어느 하나로 표시되거나, 또는 상기 화학식 2-1d로 표시되는 아민 화합물:

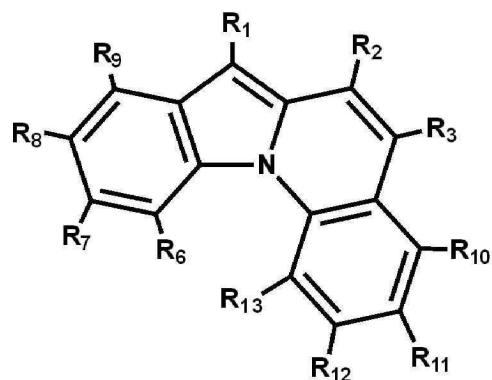
[화학식 2-1a]



[화학식 2-1b]



[화학식 2-1c]



상기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1c에서,

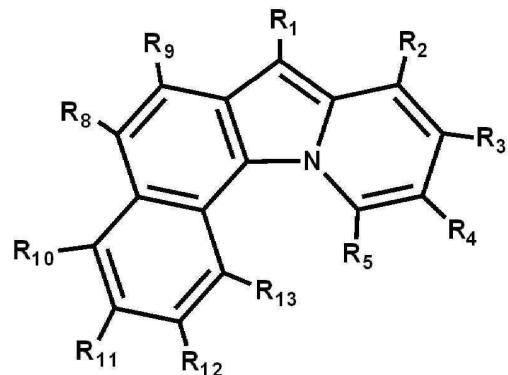
R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고,R₁₀ 내지 R₁₃은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 20

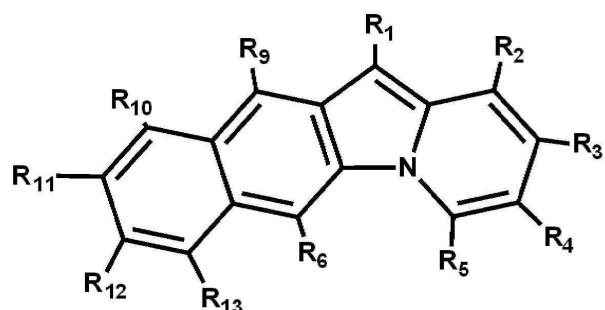
제 14항에 있어서,

상기 화학식 2-2는 하기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물:

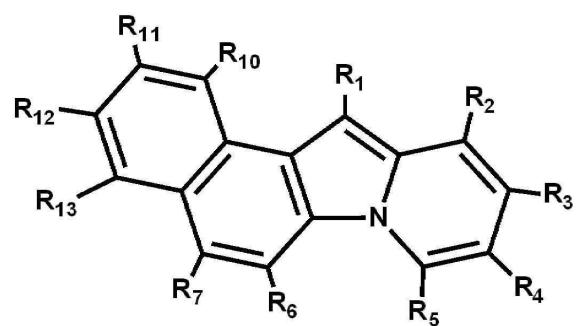
[화학식 2-2a]



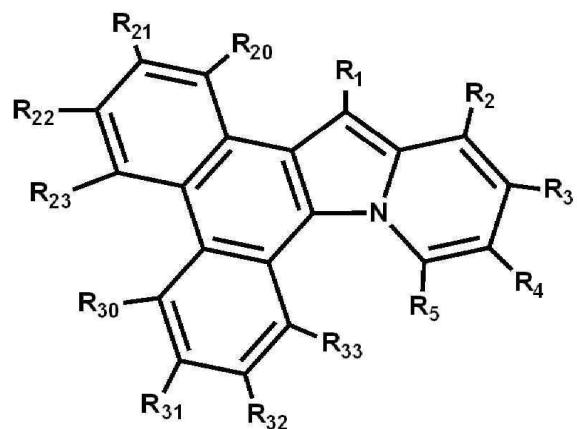
[화학식 2-2b]



[화학식 2-2c]



[화학식 2-2d]



상기 화학식 2-2d에서,

R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수

2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고,

상기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d에서,

R_1 내지 R_9 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고,

R_{10} 내지 R_{13} 은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 21

제 14항에 있어서,

R_1 은 비치환된 페닐기, 비치환된 나프닐기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 디벤조퓨라닐기, 비치환된 디벤조티오펜기인 아민 화합물.

청구항 22

제 14항에 있어서,

L 은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 2가의 비페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 터페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨란기인 아민 화합물.

청구항 23

제 14항에 있어서,

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 비페닐기, 치환 또는 비치환된 터페닐기, 치환 또는 비치환된 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 아다만틸기, 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기, 치환 또는 비치환된 피리디닐기인 아민 화합물.

청구항 24

제 14항에 있어서,

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로,

할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 10 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴옥시기, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 18 이상 50 이하의 트리아릴실릴기, 및 아다만틸기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 또는

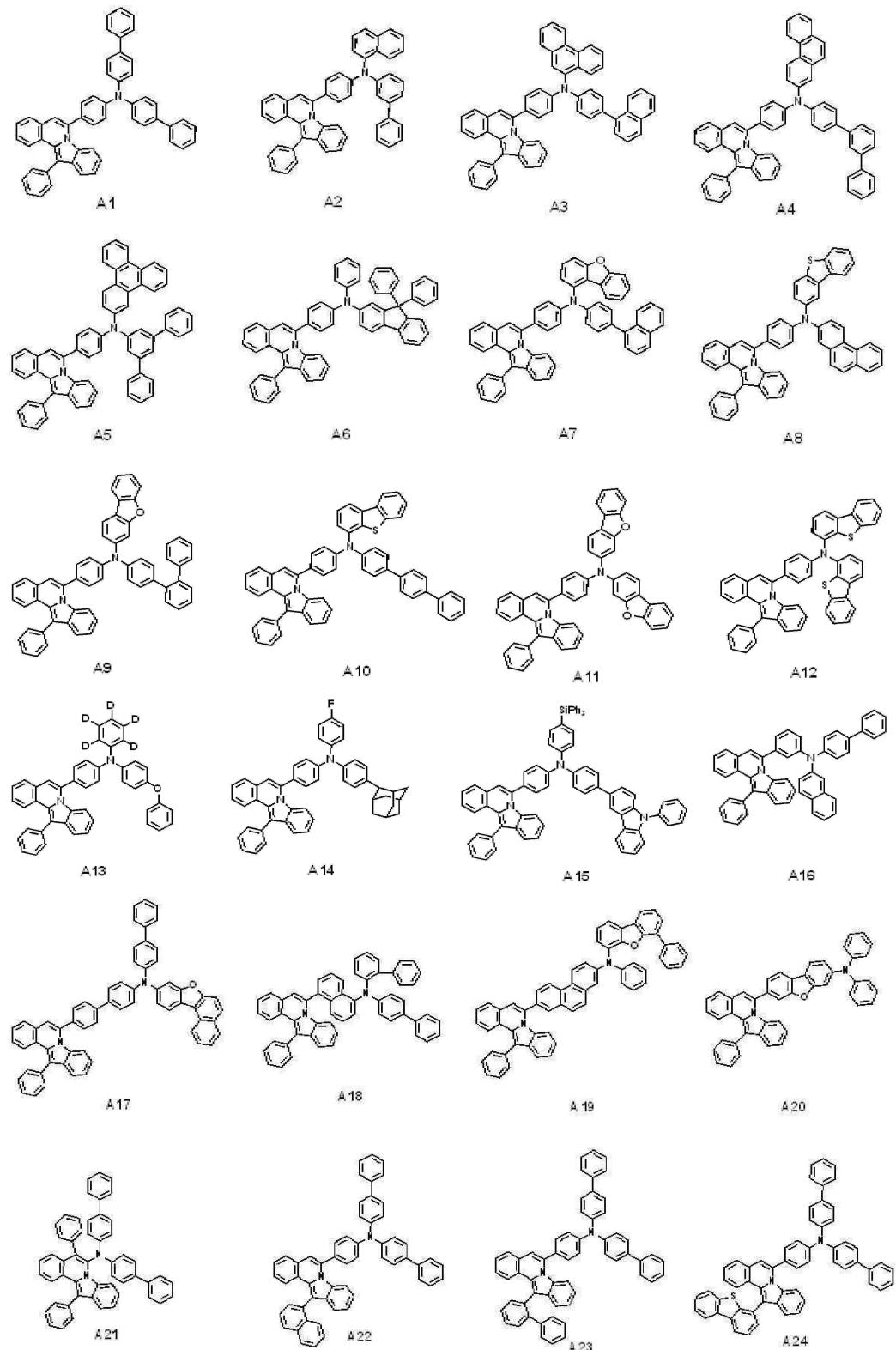
할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 10 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴옥시기, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 18 이상 50 이하의 트리아릴실릴기, 및 아다만틸기 중 적어도 하나로 치환기로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기인 아민 화합물.

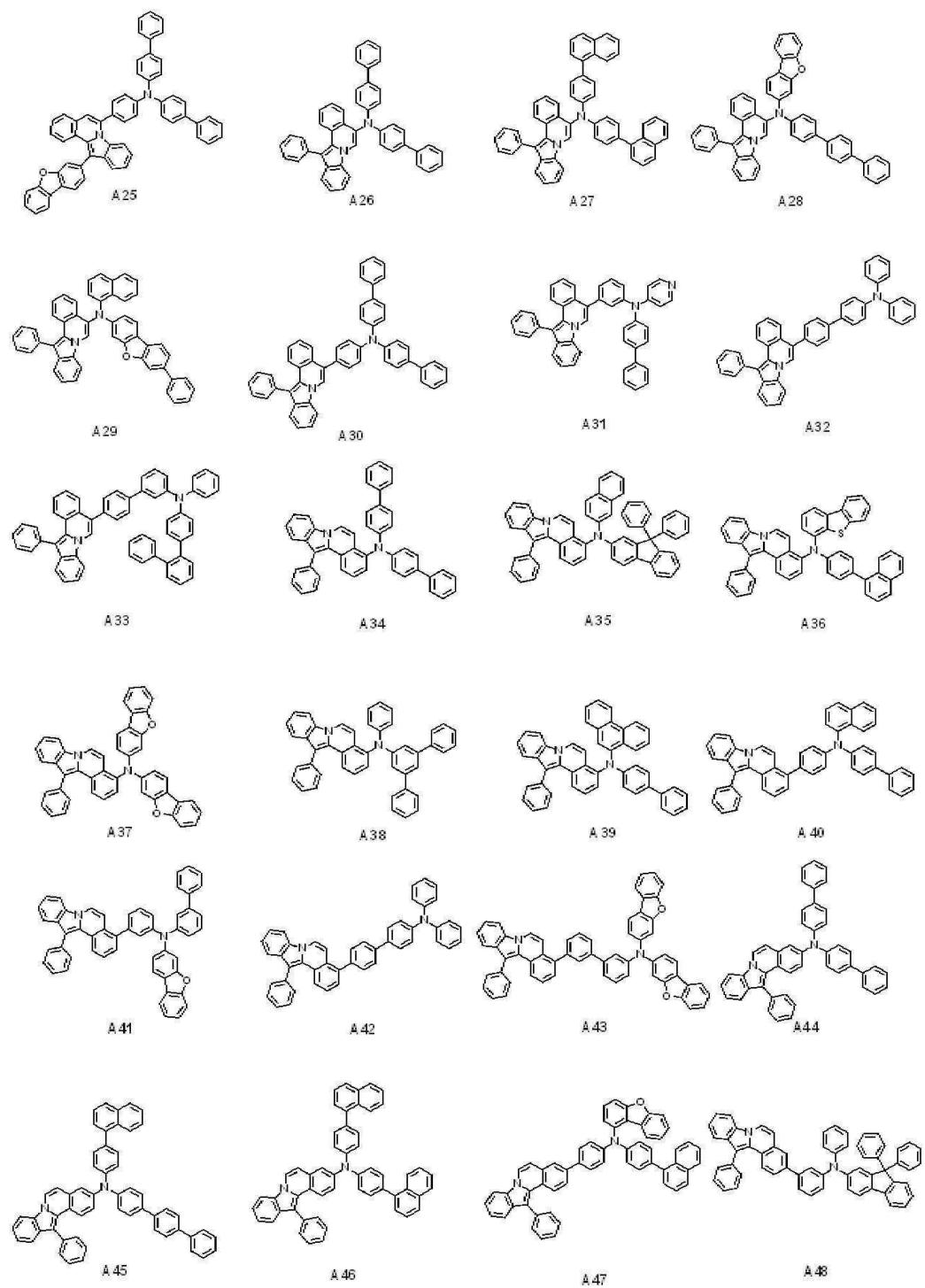
청구항 25

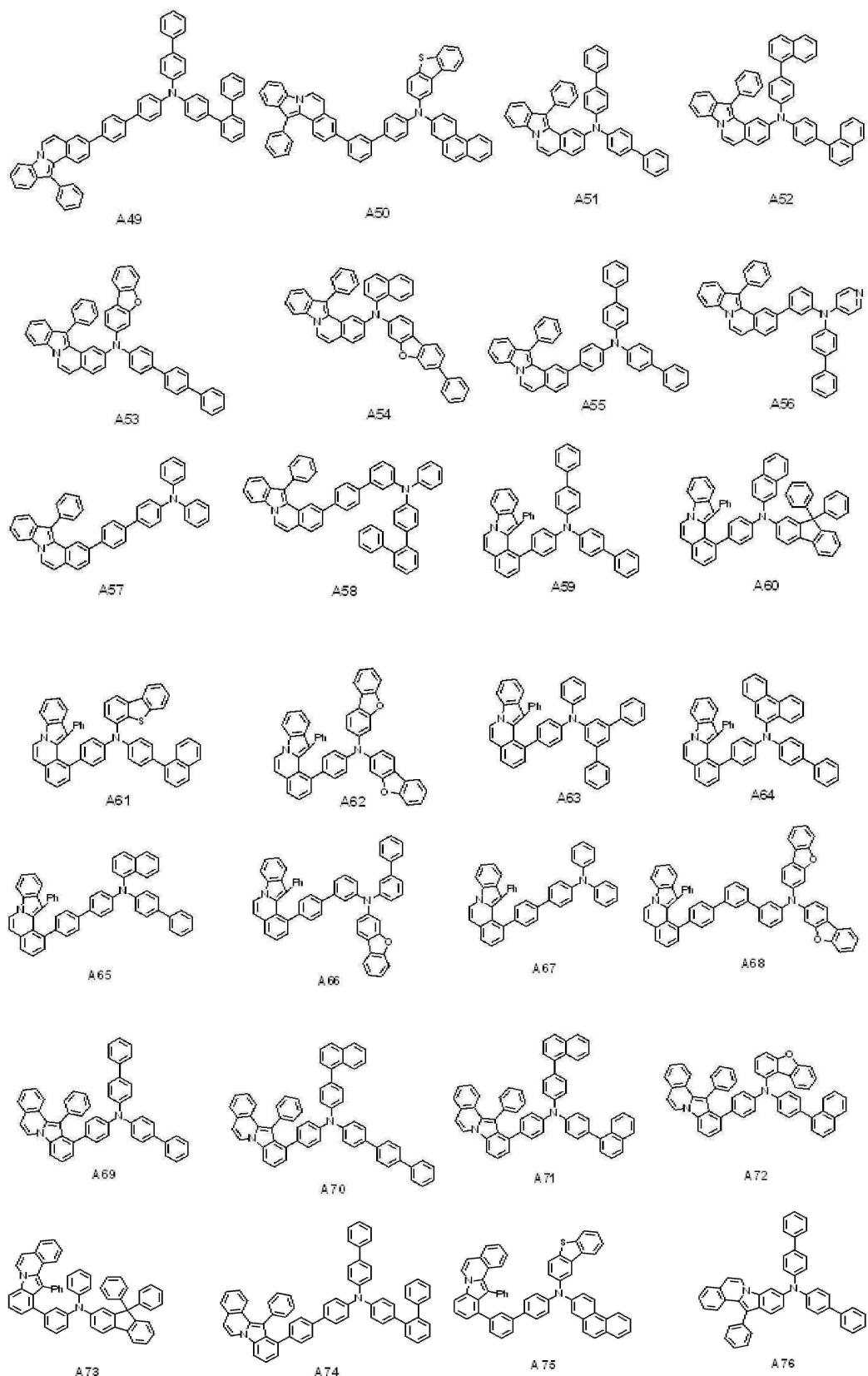
제 14항에 있어서,

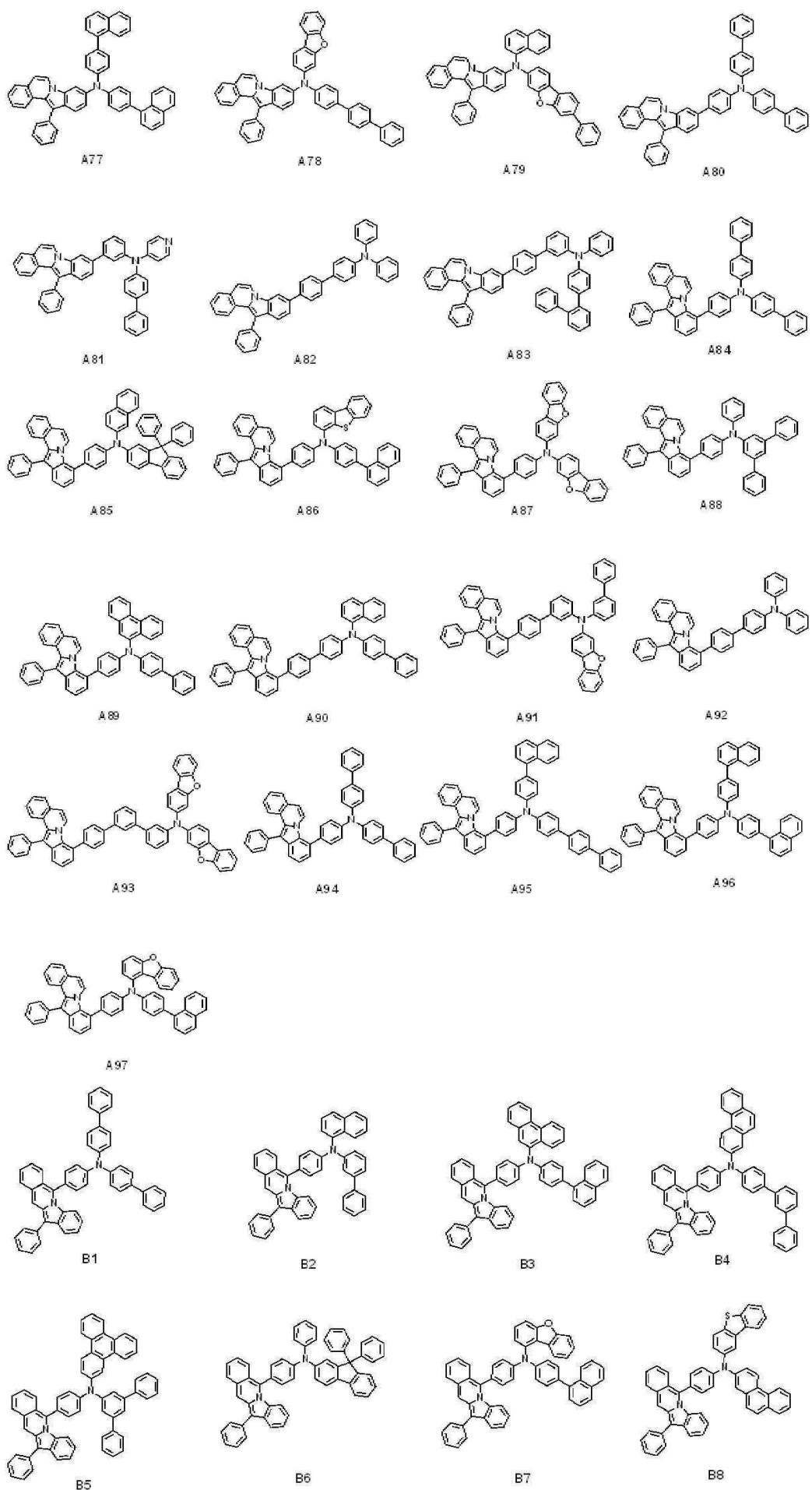
상기 화학식 1은 하기 화합물군 1 및 화합물군 2의 화합물들 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물:

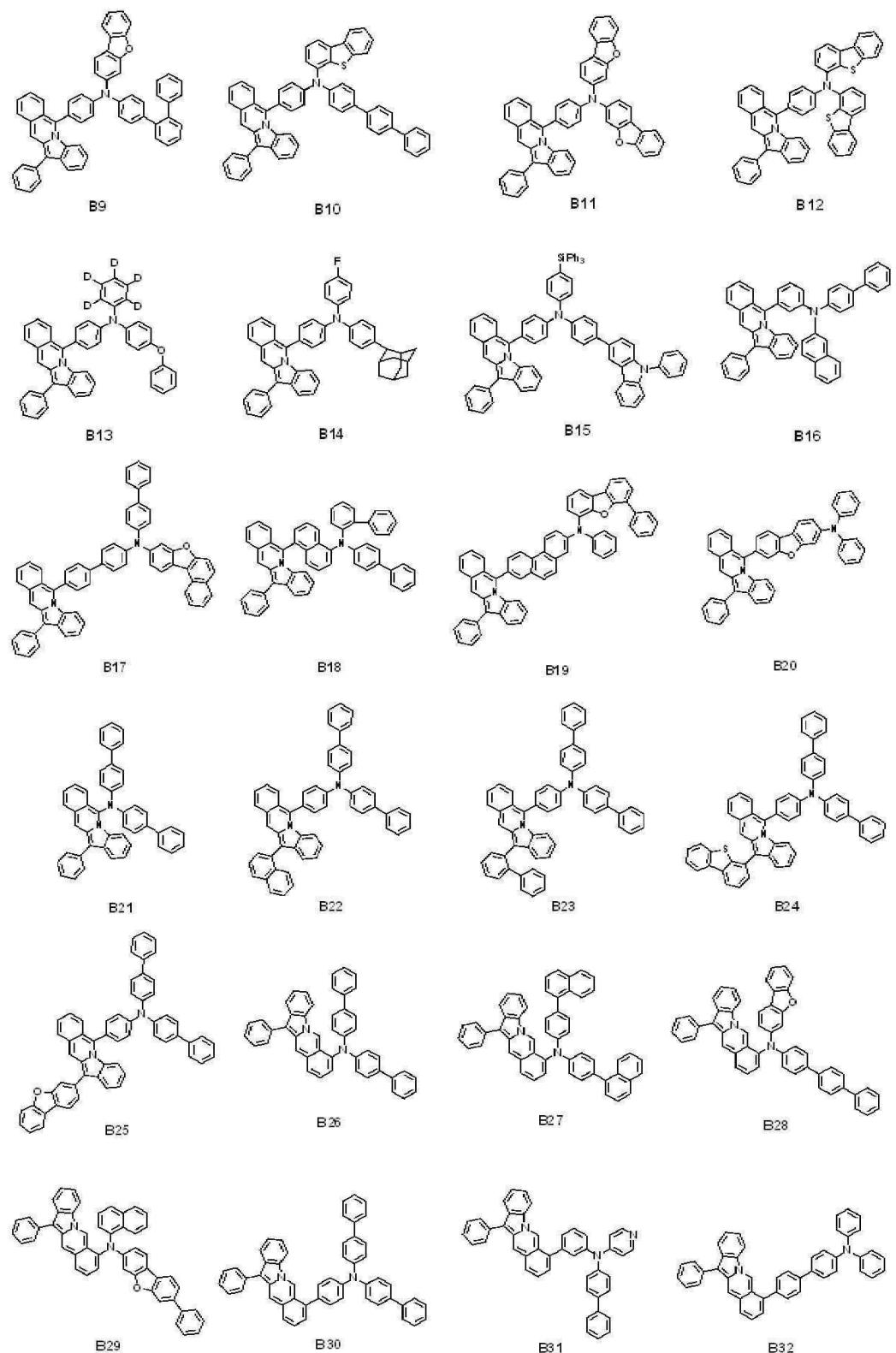
[화합물군 1]

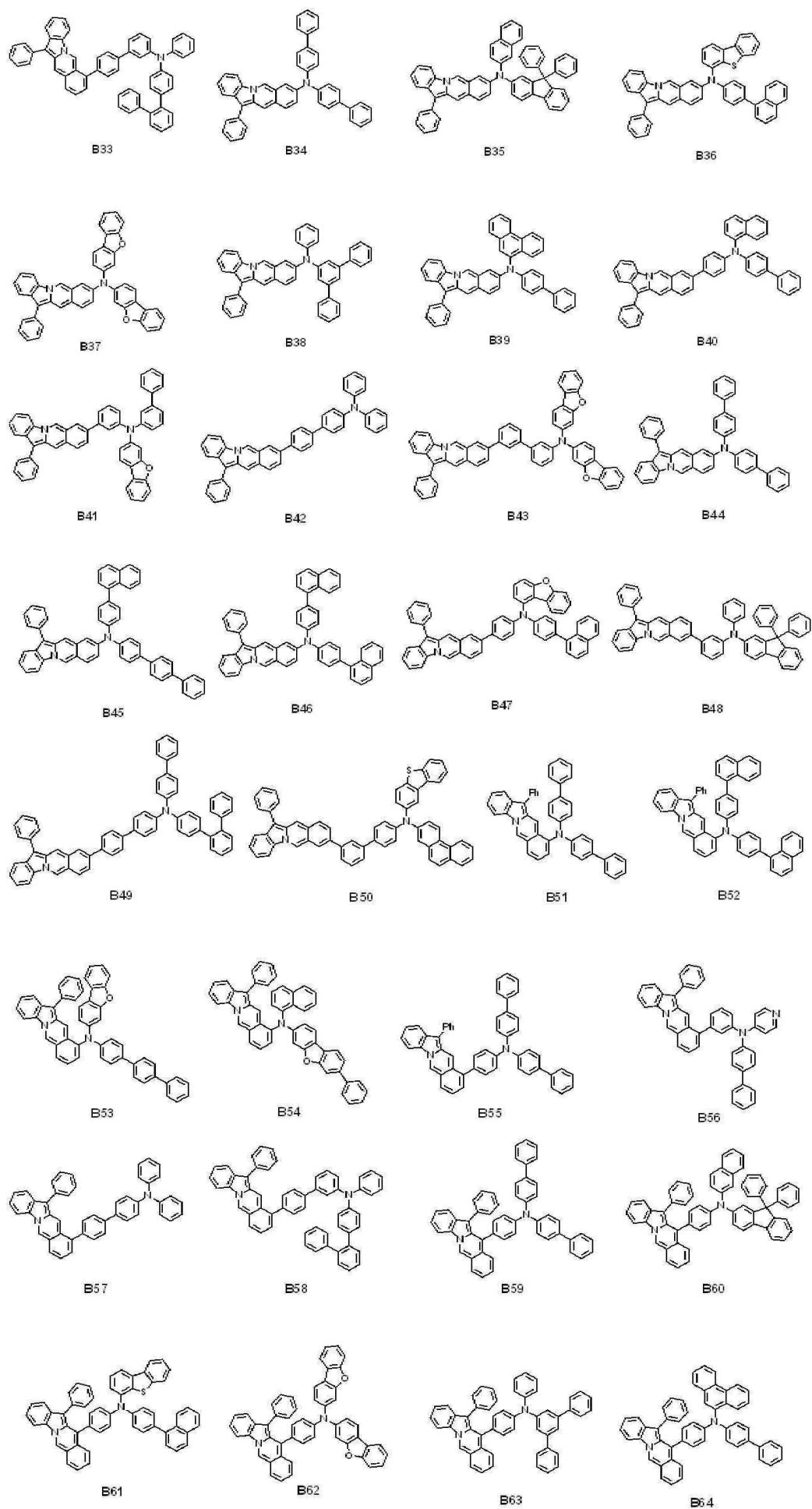


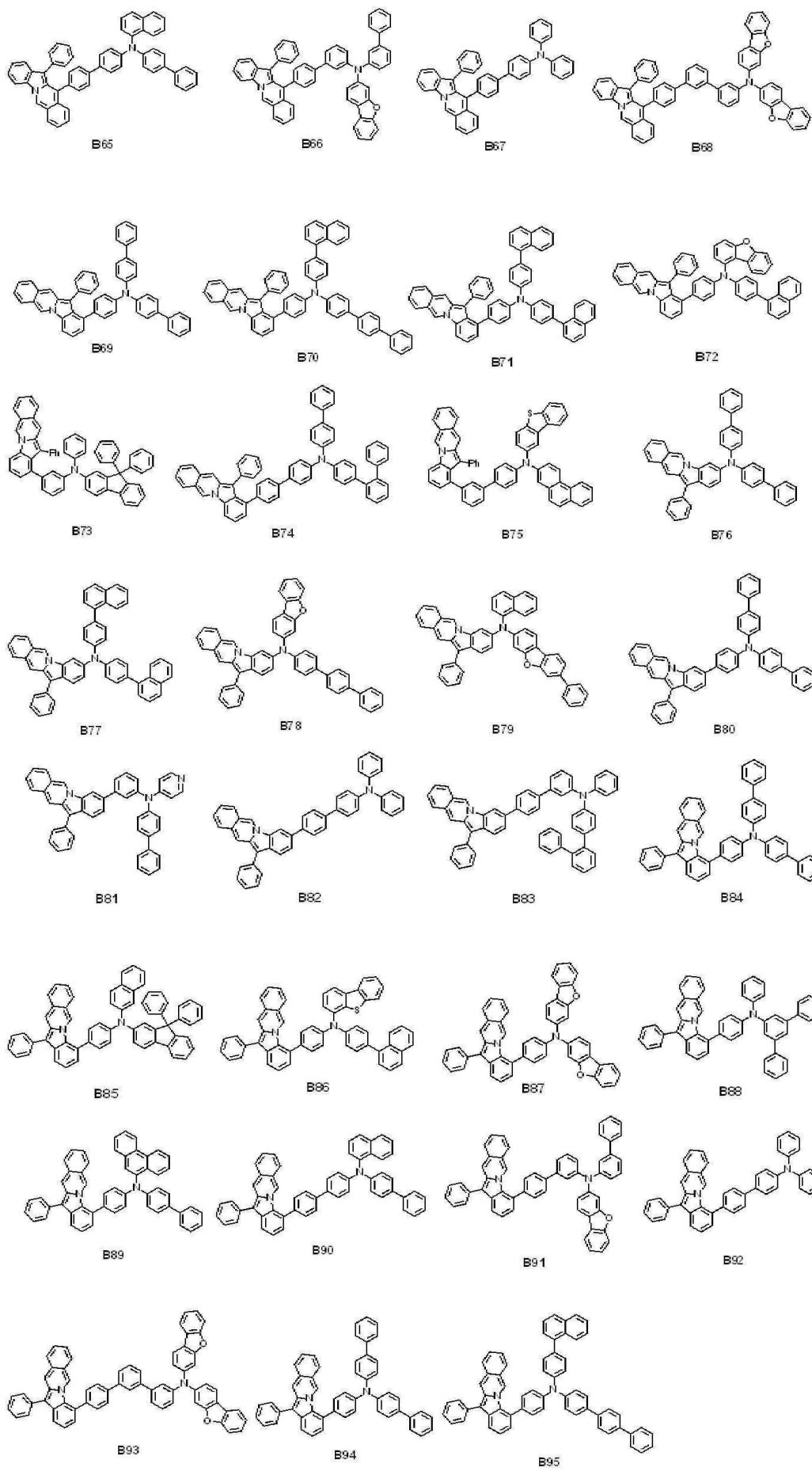


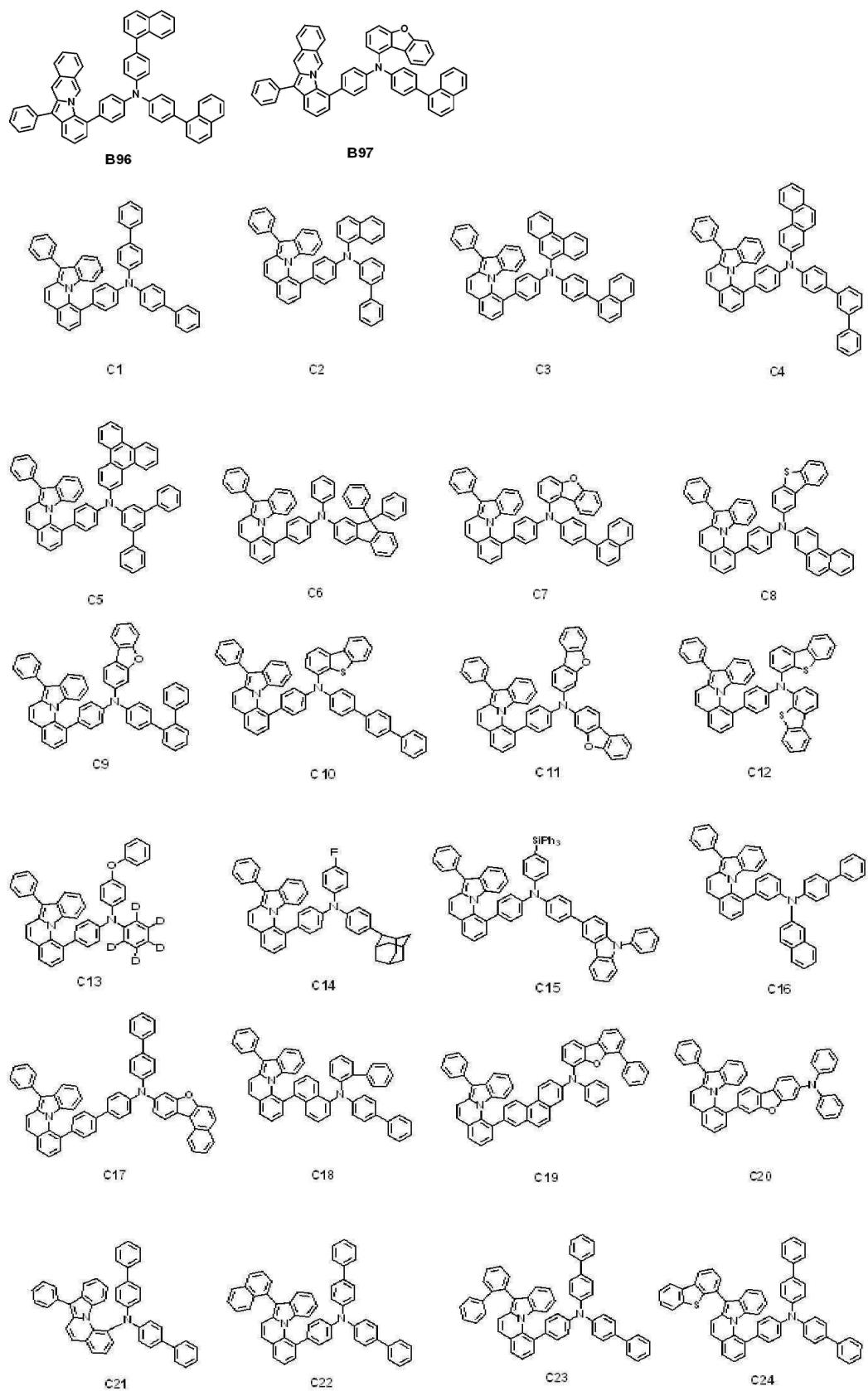


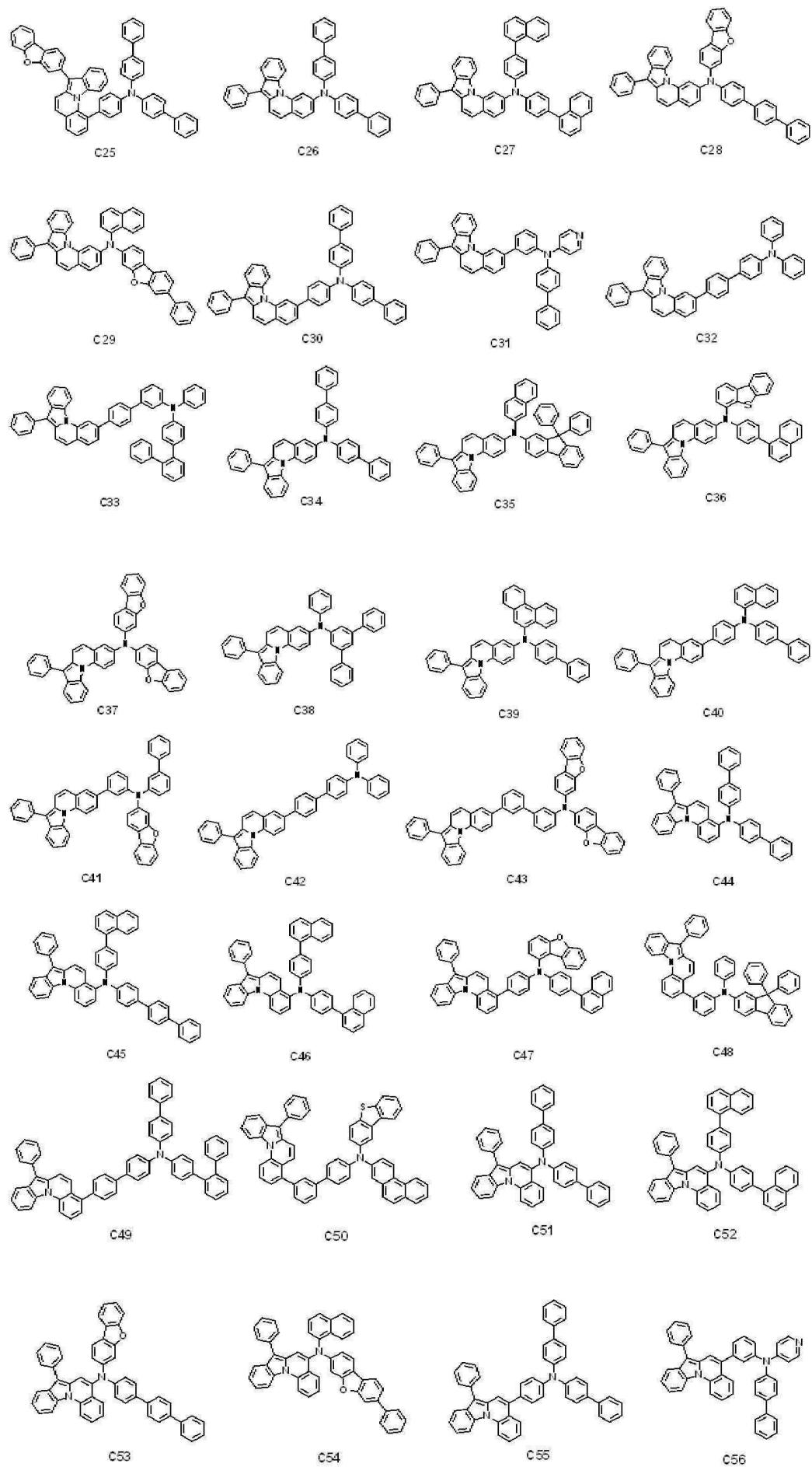


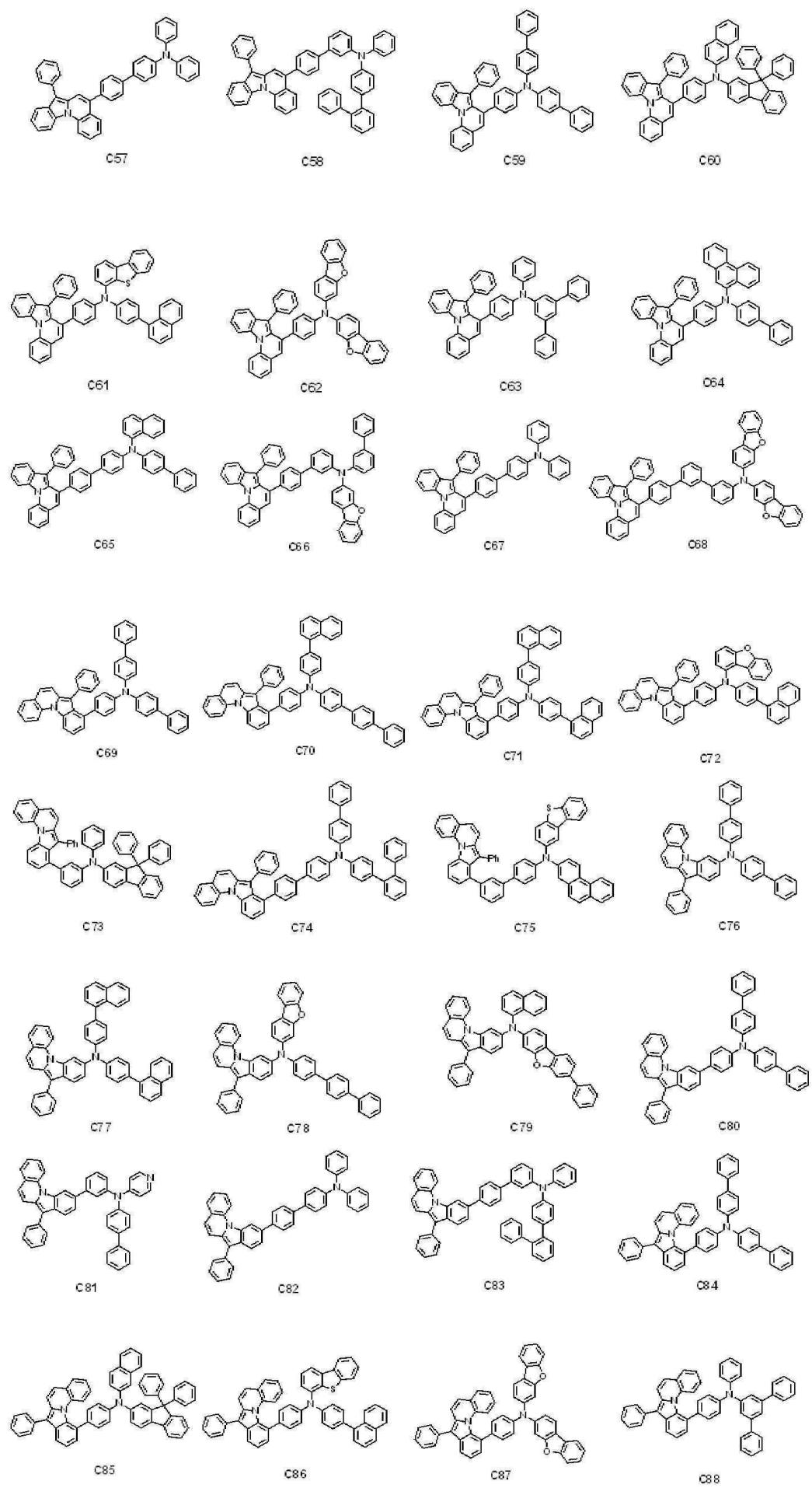


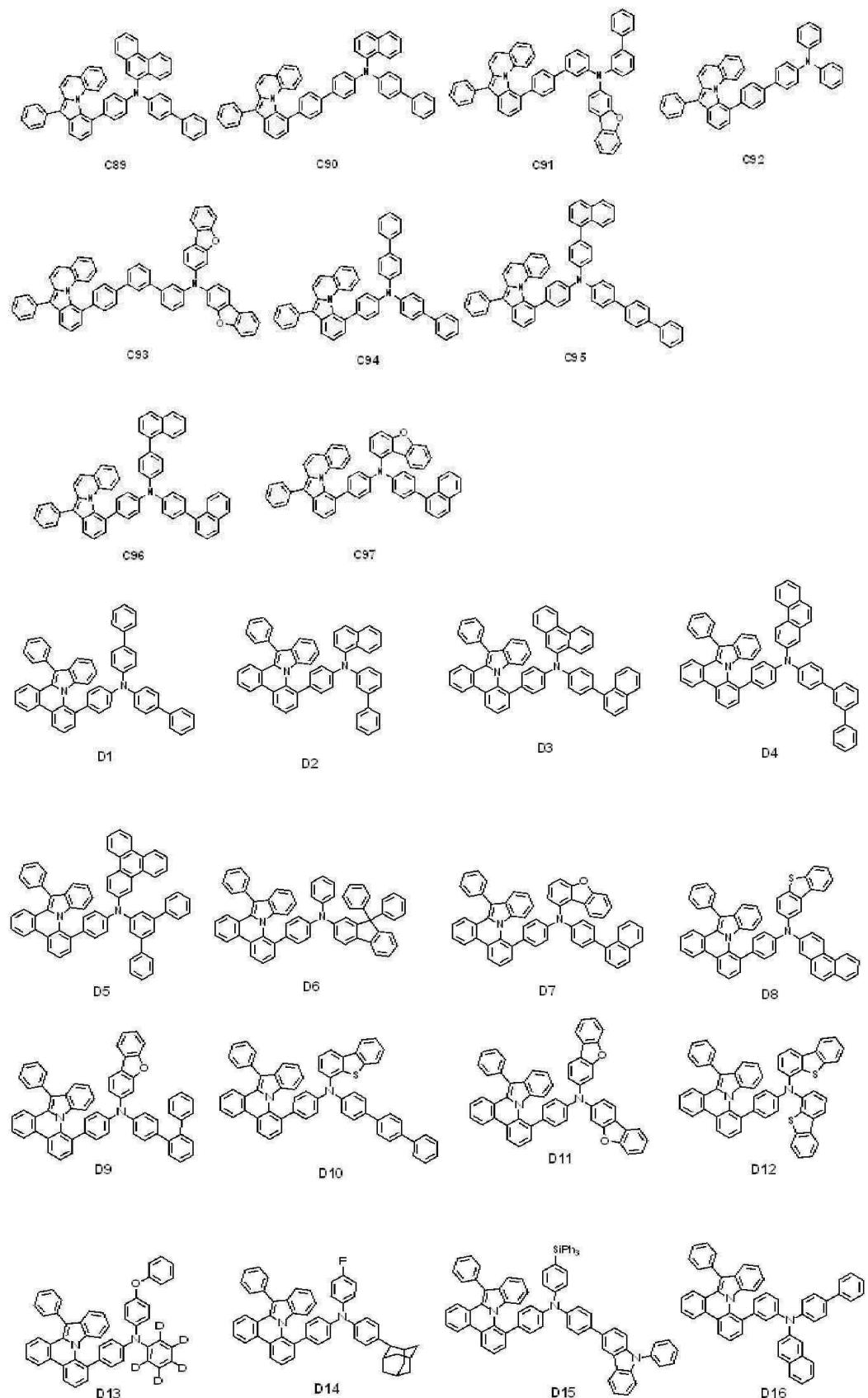


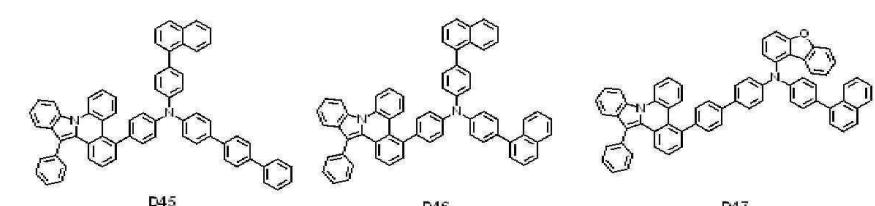
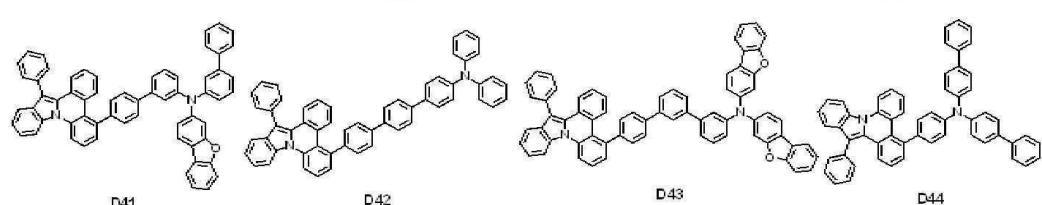
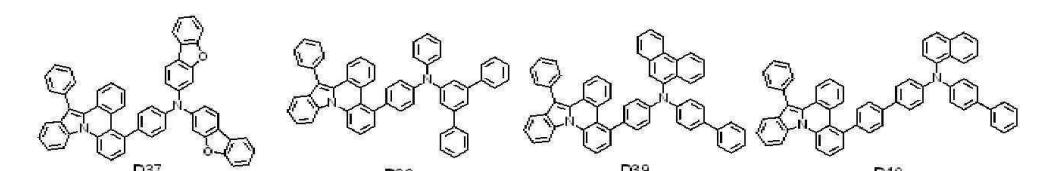
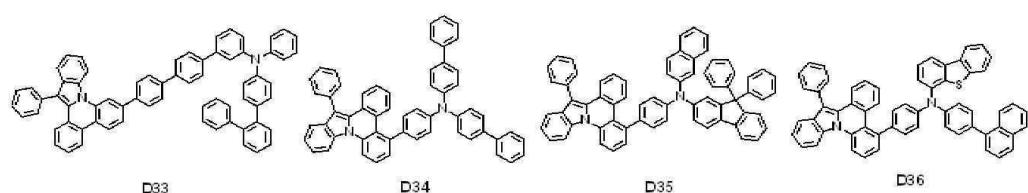
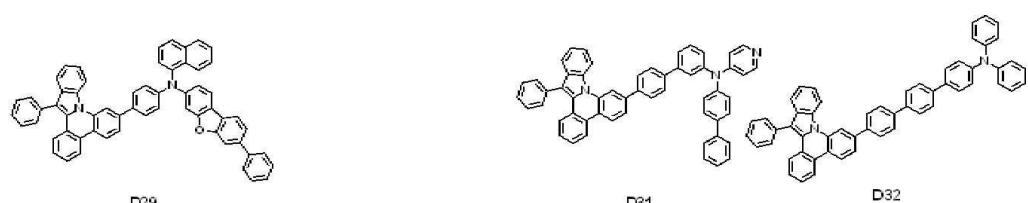
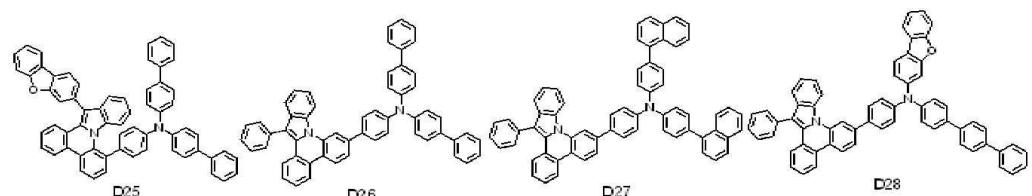
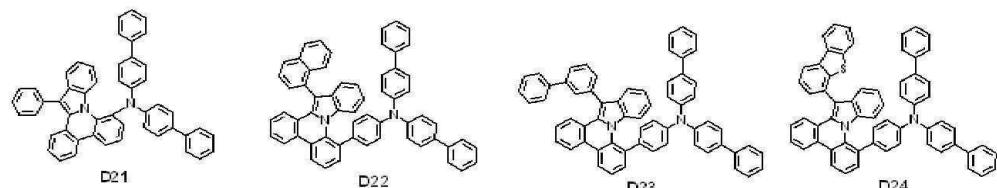
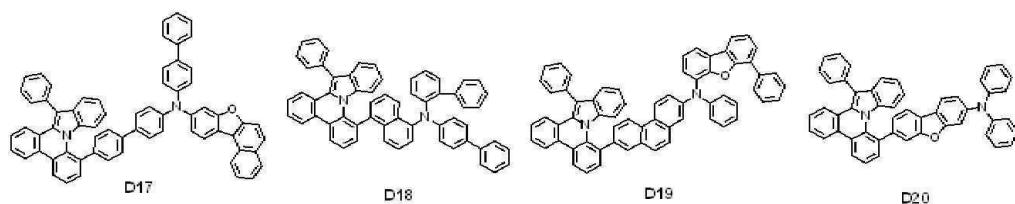


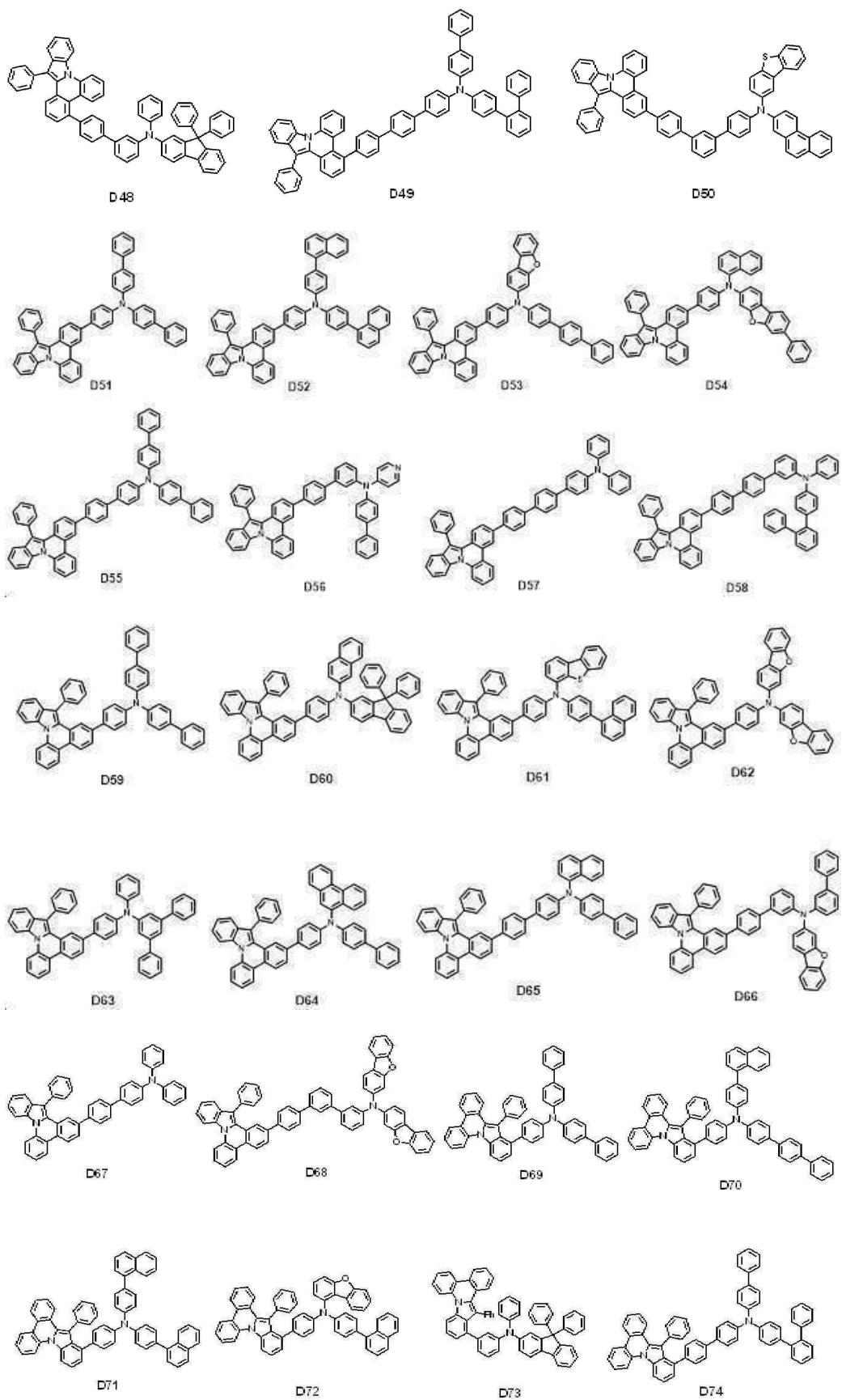


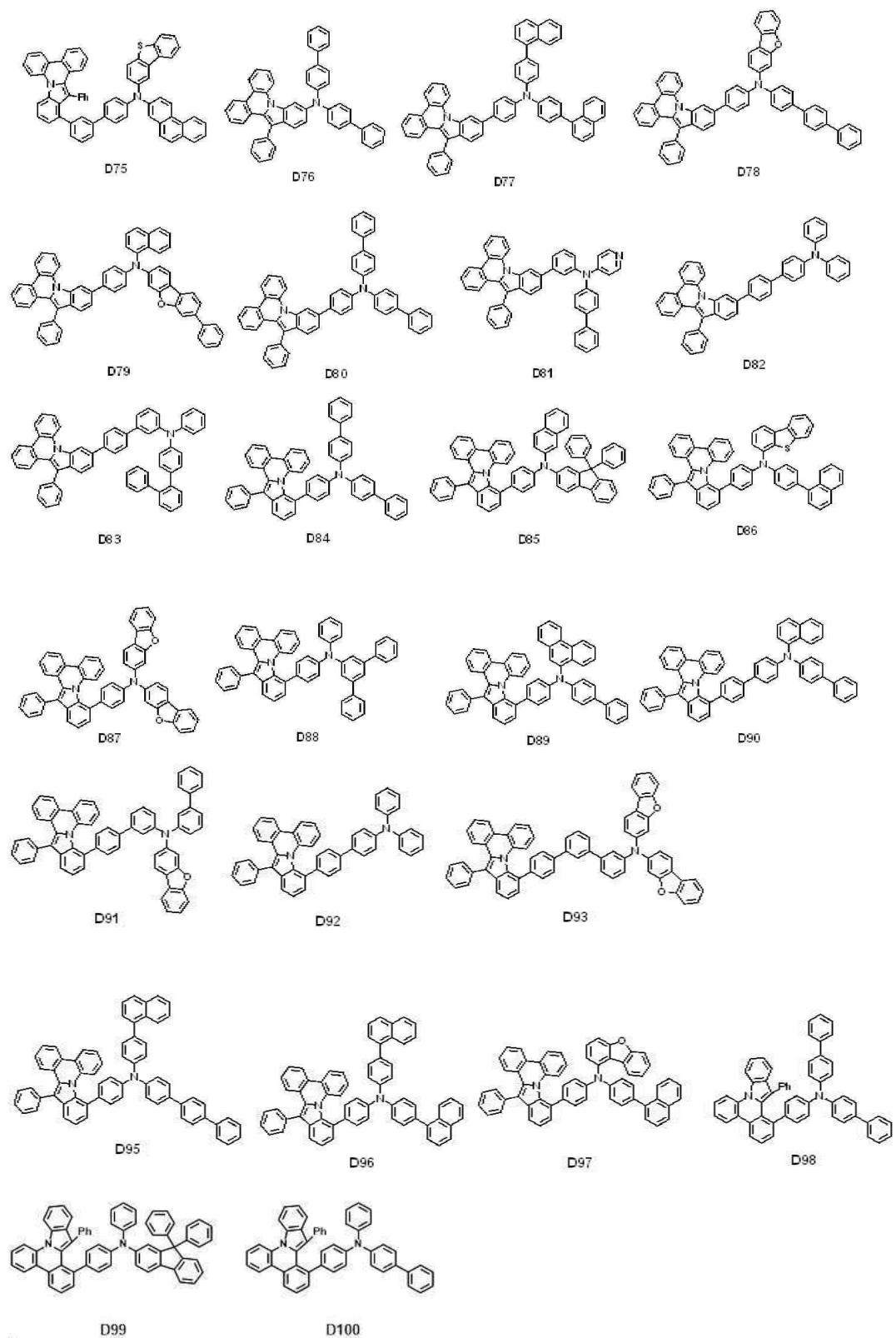




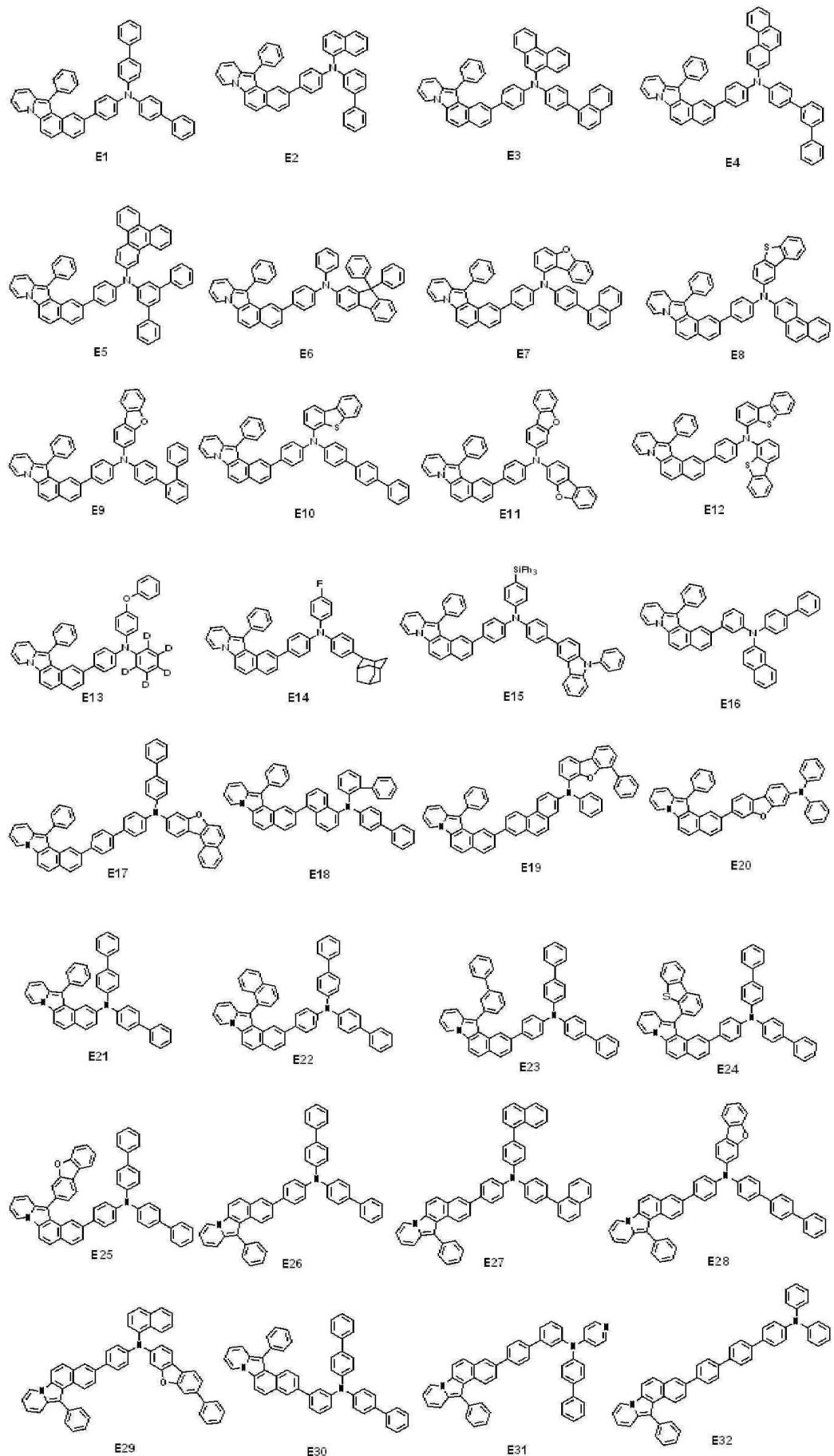


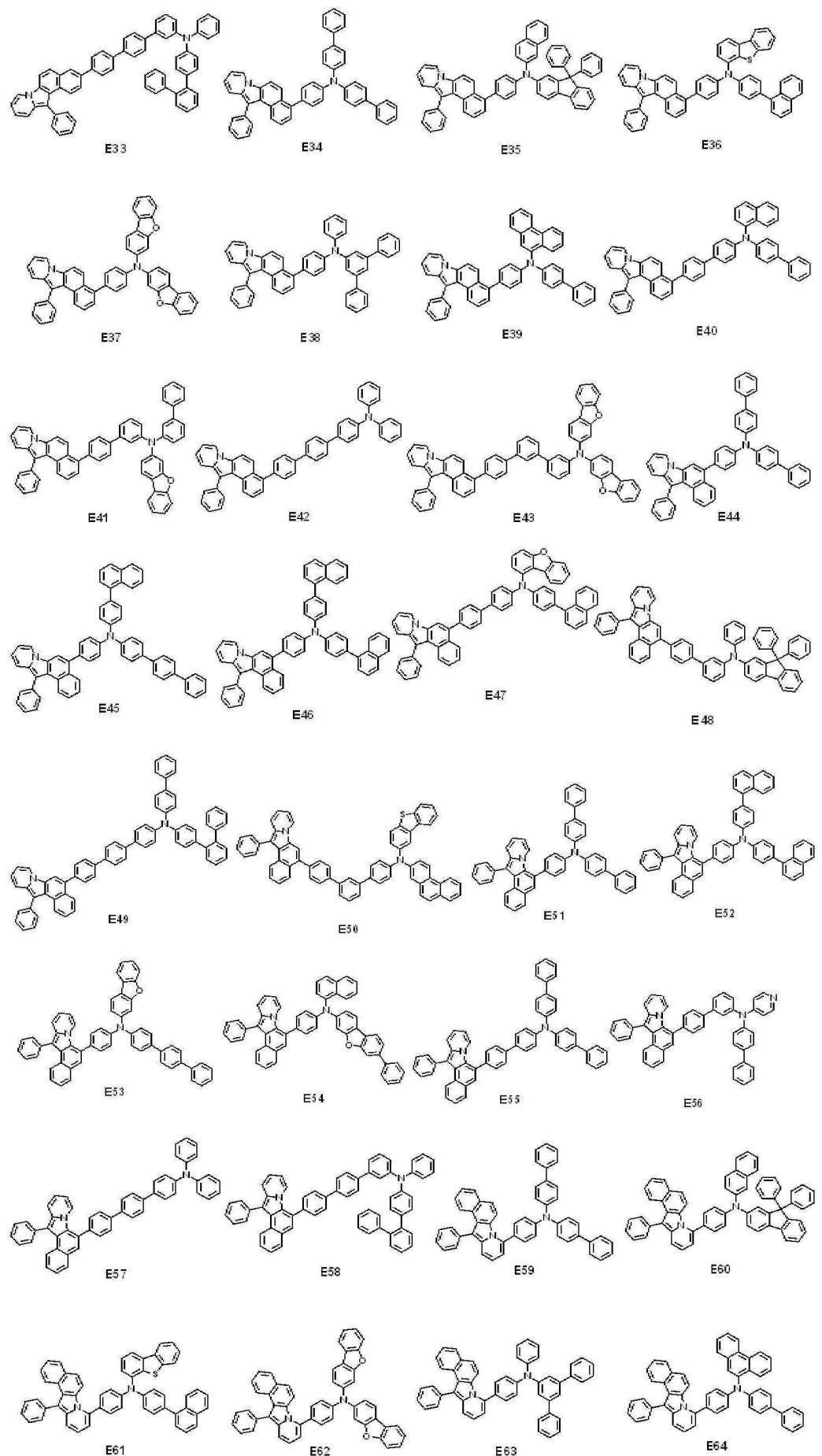


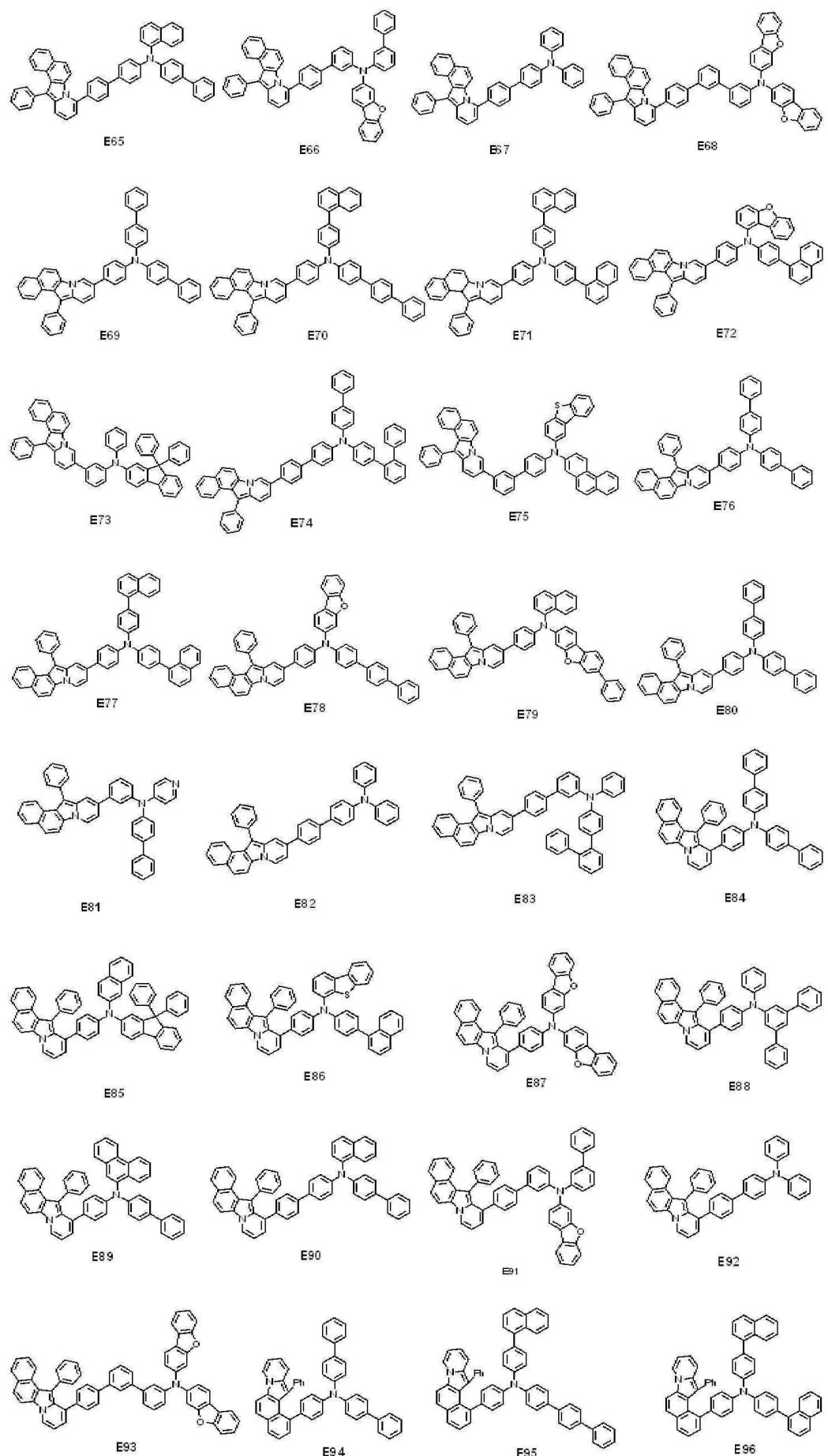


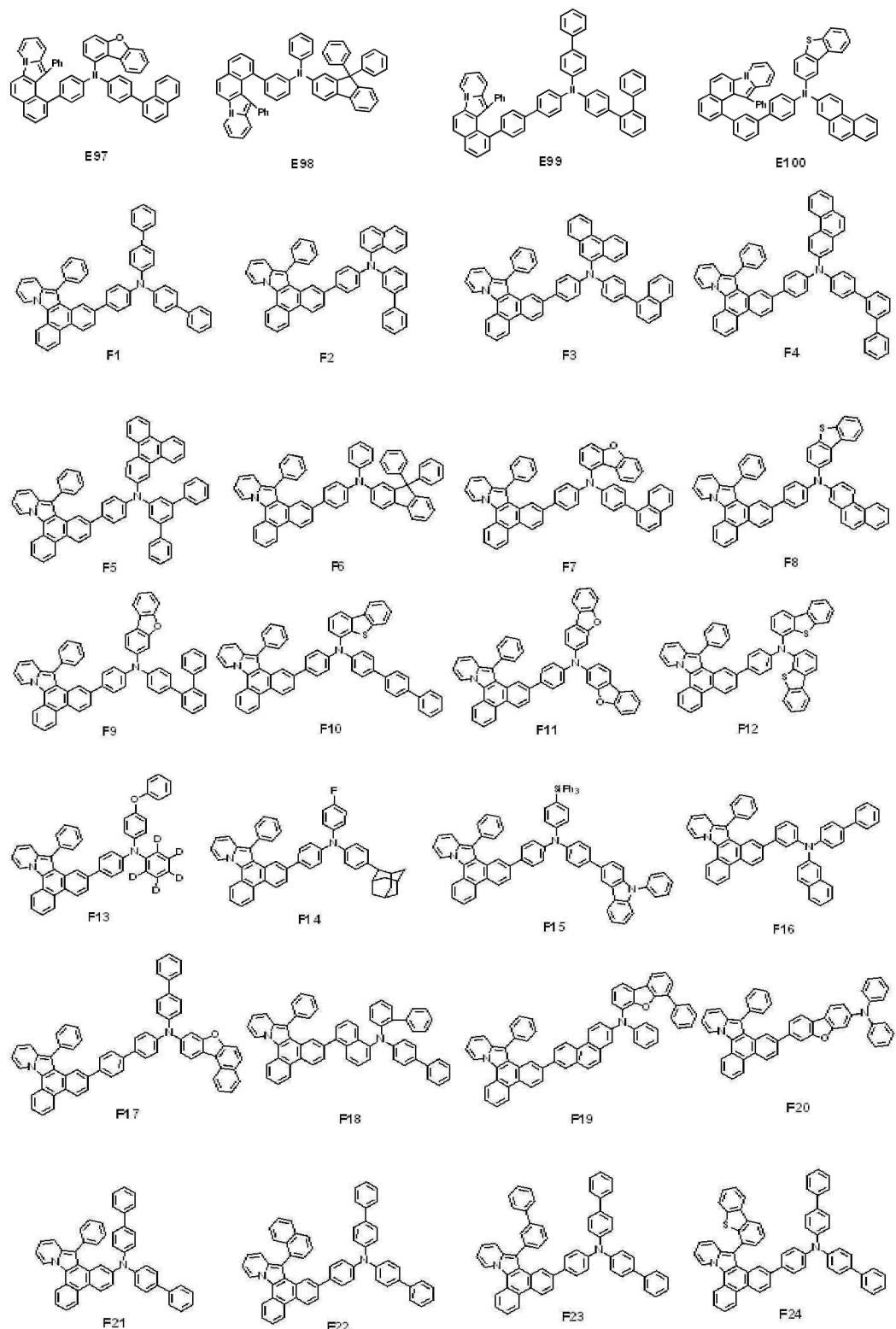


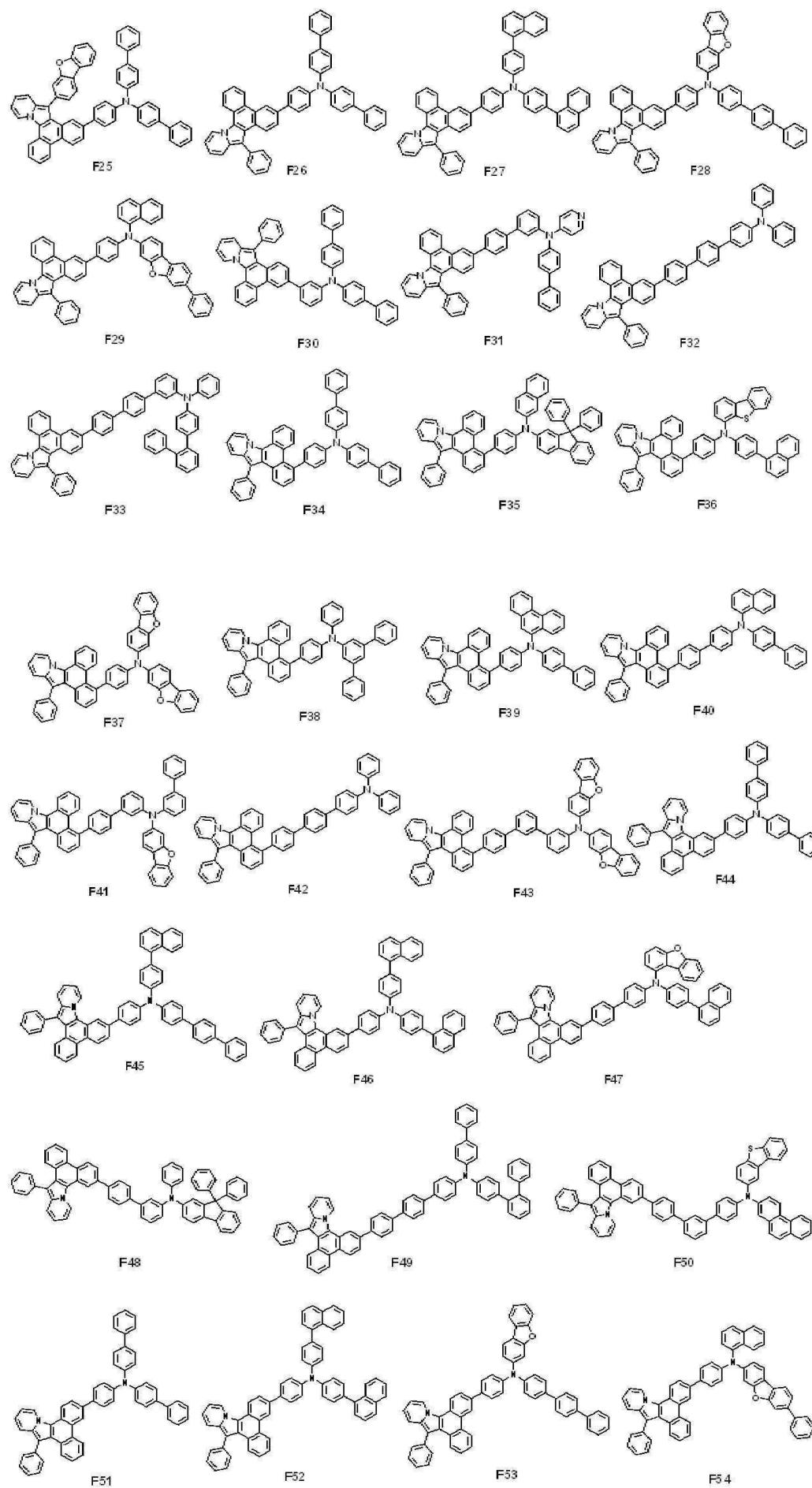
[화합물군 2]

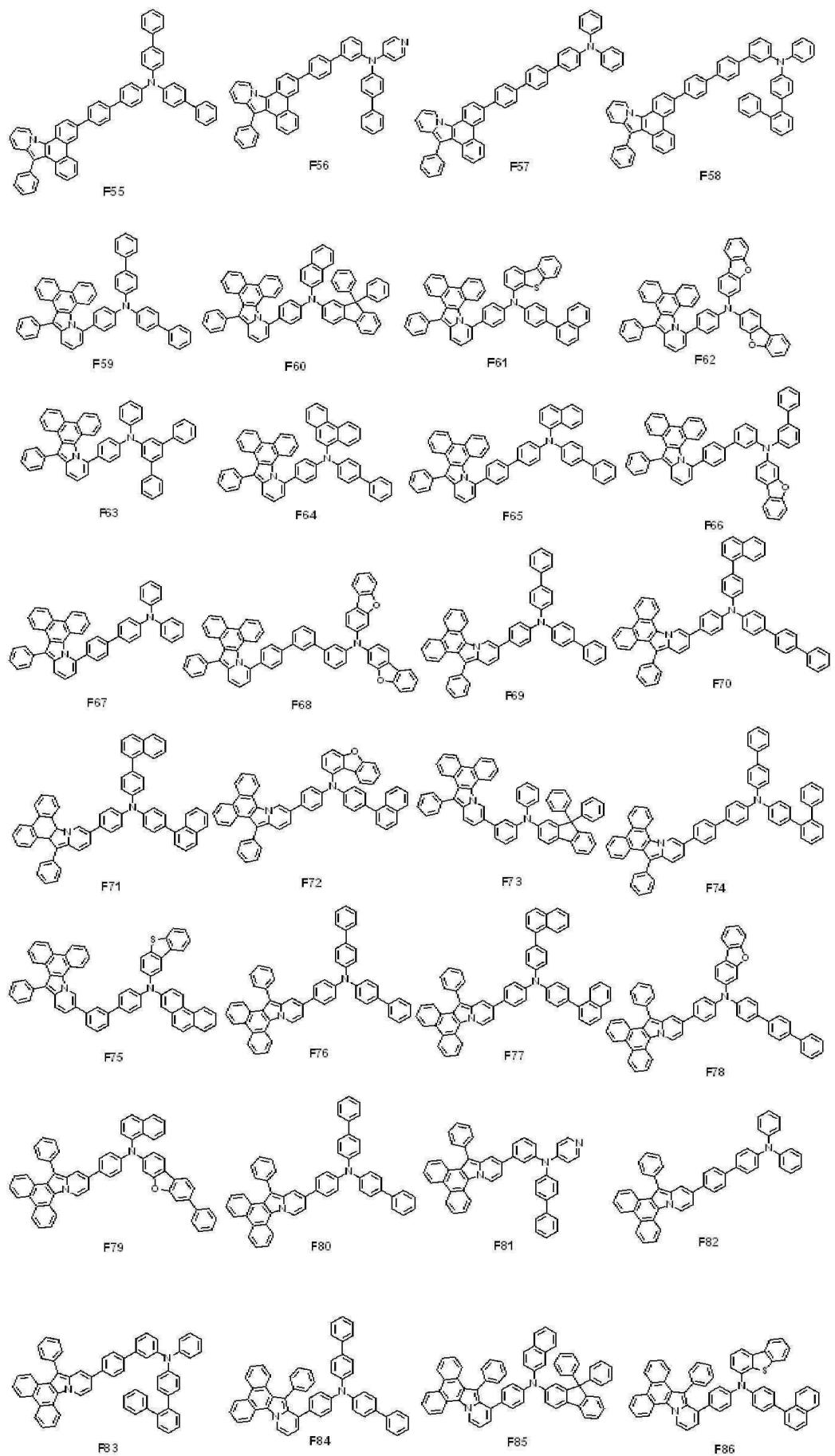


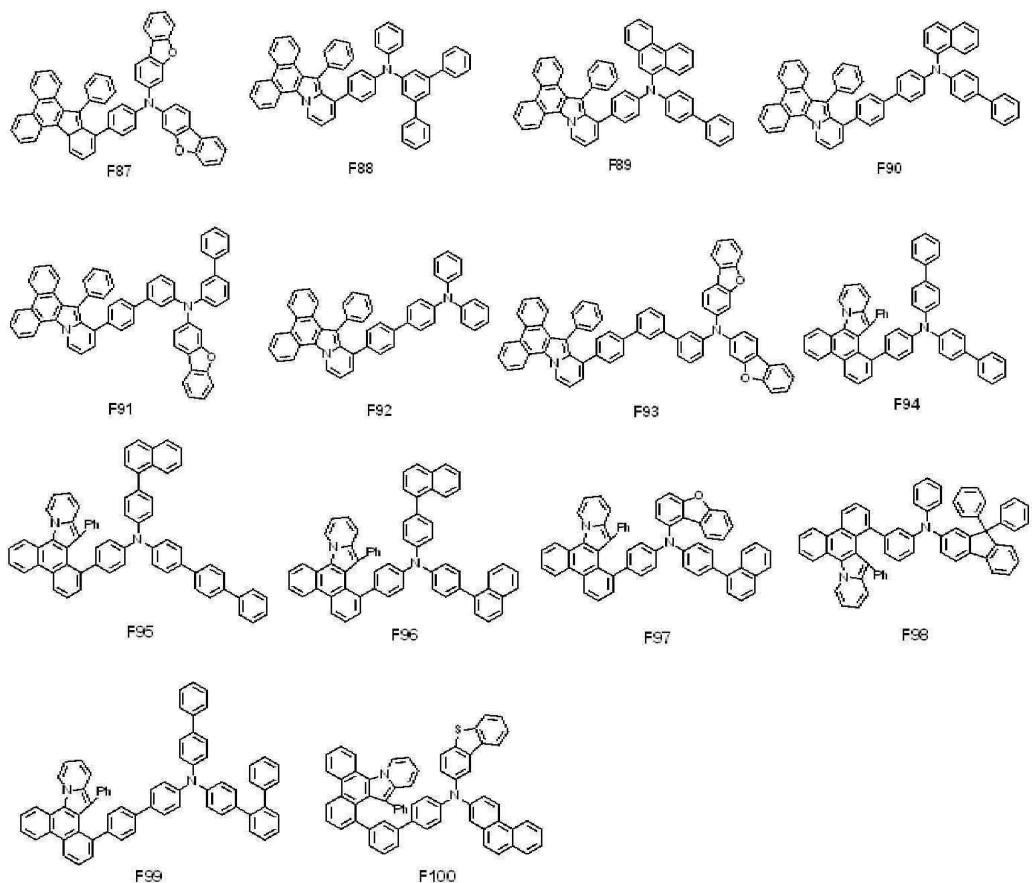












발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 아민 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대한 것이며, 보다 상세하게는 정공 수송 영역에 사용되는 아민 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대한 것이다.

배경기술

[0002]

최근, 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Electroluminescence Display)의 개발이 왕성하게 이루어져 왔다. 유기 전계 발광 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르고, 제1 전극 및 제2 전극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에 있어서 재결합시킴으로써, 발광층에 있어서 유기 화합물을 포함하는 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

〔0003〕

유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서는, 유기 전계 발광 소자의 저 구동 전압화, 고 발광 효율화 및 장수명화가 요구되고 있으며, 이를 안정적으로 구현할 수 있는 유기 전계 발광 소자용 재료 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0004]

또한, 고효율 유기 전계 발광 소자를 구현하기 위해 발광층의 엑시톤 에너지의 확산 등을 억제하기 위한 정공 수송층의 재료에 대한 개발이 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

〔0005〕

본 발명의 목적은 발광 효율 및 소자 수명을 개선할 수 있는 유기 전계 발광 소자용 재료인 아민 화합물을 제공하는 것이다.

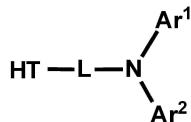
[0006]

본 발명의 다른 목적은 피리돌인돌을 포함한 아민 화합물을 포함하여 열전하 내성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 실시예는 제1 전극; 상기 제1 전극 상에 배치된 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 상기 제2 전극 사이에 배치된 복수의 유기층들; 을 포함하고, 상기 유기층들 중 적어도 하나의 유기층은 하기 화학식 1로 표시되는 아민화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

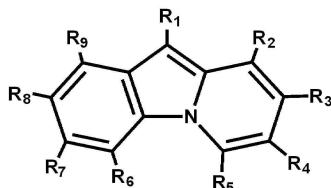
[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이며, HT는 하기 화학식 2로 표시된다.

[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] 상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_9 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , R_4 와 R_5 , R_6 과 R_7 , R_7 과 R_8 , 및 R_8 과 R_9 중 적어도 한 쌍은 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하고, 상기 R_2 와 R_3 , 상기 R_3 과 R_4 , 및 상기 R_4 와 R_5 중 적어도 한 쌍이 상기 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우, R_8 은 수소 원자이다.

[0014] 상기 유기층들은 발광층; 및 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송 영역; 을 포함하고, 상기 정공 수송 영역은 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함할 수 있다.

[0015]

상기 발광층은 청색광 또는 녹색광을 방출할 수 있다.

[0016]

상기 유기층들은 발광층; 상기 제1 전극과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 주입층; 및 상기 정공 주입층과 상기 발광층 사이에 배치된 정공 수송층; 을 포함하고, 상기 정공 수송층은 상기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함할 수 있다.

[0017]

상기 R_2 와 R_3 , 상기 R_3 과 R_4 , 및 상기 R_4 와 R_5 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 상기 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다.

[0018]

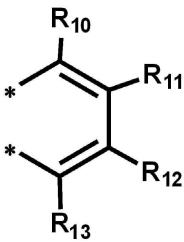
상기 R_6 과 R_7 , 상기 R_7 과 R_8 , 및 상기 R_8 과 R_9 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 상기 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다.

[0019]

상기 6각 탄화수소 고리는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0020]

[화학식 3]



[0021]

[0022]

상기 화학식 3에서, R_{10} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, * 는 상기 화학식 2와 결합하는 부분이다.

[0023]

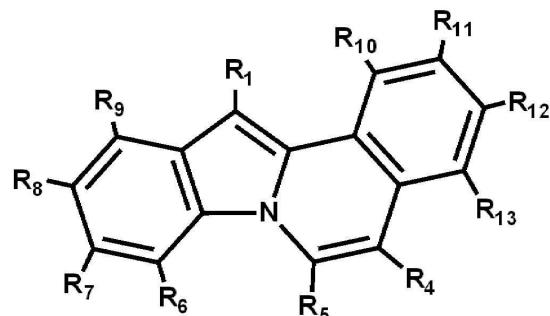
상기 6각 탄화수소 고리를 형성하지 않는 R_2 내지 R_9 중 어느 하나, 또는 상기 R_{10} 내지 R_{13} 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합할 수 있다.

[0024]

상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

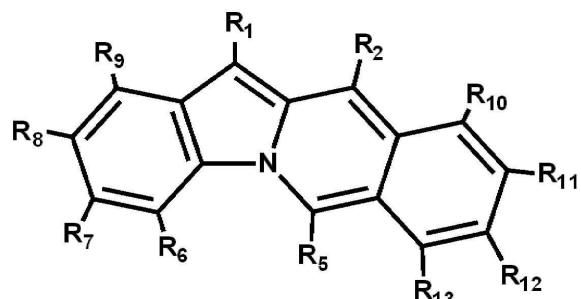
[0025]

[화학식 2-1a]



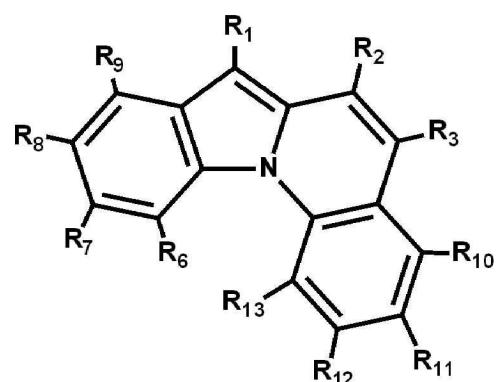
[0026]

[화학식 2-1b]



[0028]

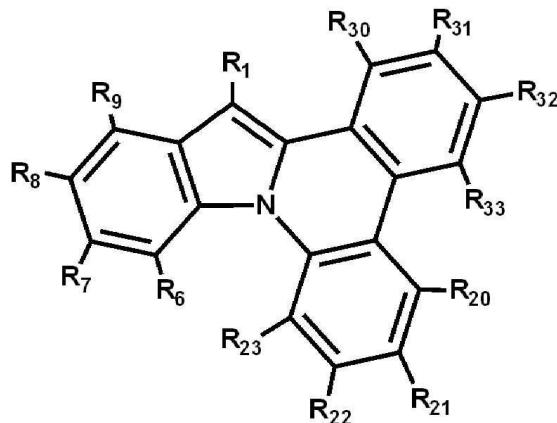
[화학식 2-1c]



[0030]

[0031]

[화학식 2-1d]



[0032]

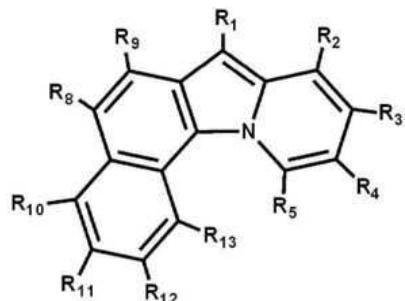
상기 화학식 2-1d에서, R_{20} 내지 R_{23} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, 상기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d에서, R_1 내지 R_9 는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고, R_{10} 내지 R_{13} 은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[0034]

상기 화학식 2-2는 하기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

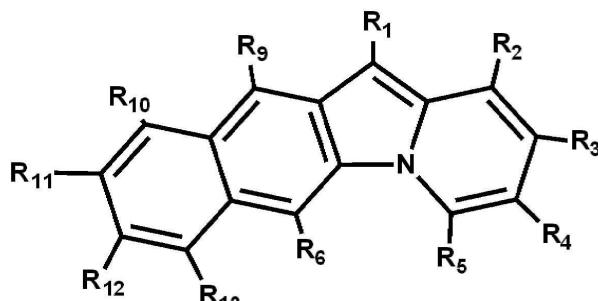
[0035]

[화학식 2-2a]



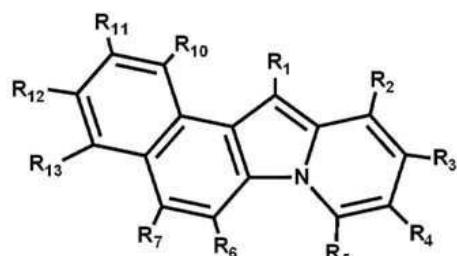
[0036]

[화학식 2-2b]



[0038]

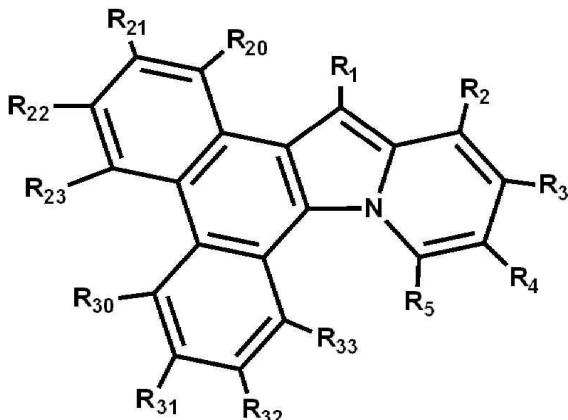
[화학식 2-2c]



[0040]

[0041]

[화학식 2-2d]



[0042]

[0043]

상기 화학식 2-2d에서, R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, 상기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d에서, R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고, R₁₀ 내지 R₁₃은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[0044]

R₁은 비치환된 페닐기, 비치환된 나프닐기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 디벤조퓨라닐기, 비치환된 디벤조티오펜기일 수 있다.

[0045]

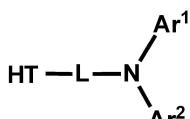
L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 2가의 비페닐기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 터페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨란기일 수 있다.

[0046]

다른 실시예는 하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 제공한다.

[0047]

[화학식 1]



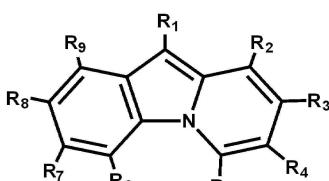
[0048]

[0049]

상기 화학식 1에서, Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이며, HT는 하기 화학식 2로 표시된다.

[0050]

[화학식 2]



[0051]

[0052]

상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₉는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤�테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, R₂와 R₃, R₃과 R₄, R₄와 R₅, R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 적어도 한 쌍은 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하고,

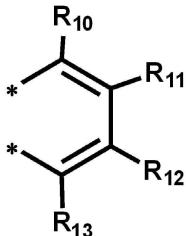
상기 R_2 와 R_3 , 상기 R_3 과 R_4 , 및 상기 R_4 와 R_5 중 적어도 한 쌍이 상기 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우, R_8 은 수소 원자이다.

[0053] 상기 R_2 와 R_3 , 상기 R_3 과 R_4 , 및 상기 R_4 와 R_5 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 상기 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다.

[0054] 상기 R_6 과 R_7 , 상기 R_7 과 R_8 , 및 상기 R_8 과 R_9 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 상기 6각 탄화수소 고리를 형성하는 아민 화합물.

[0055] 상기 6각 탄화수소 고리는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[화학식 3]

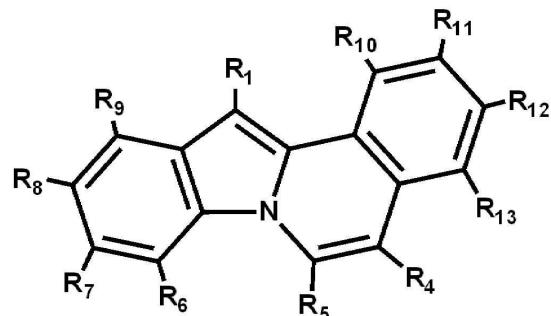


[0057] [0058] 상기 화학식 3에서, R_{10} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, *는 상기 화학식 2와 결합하는 부분이다.

[0059] 상기 6각 탄화수소 고리를 형성하지 않는 R_2 내지 R_9 중 어느 하나, 또는 상기 R_{10} 내지 R_{13} 중 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합할 수 있다.

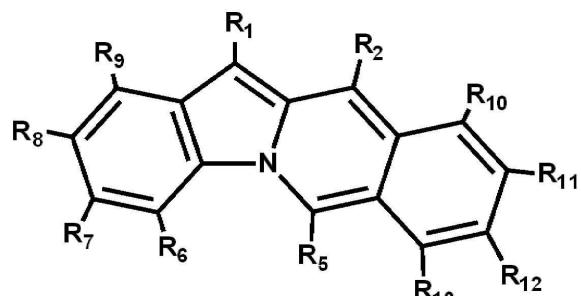
[0060] 상기 화학식 2는 하기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[화학식 2-1a]



[0062]

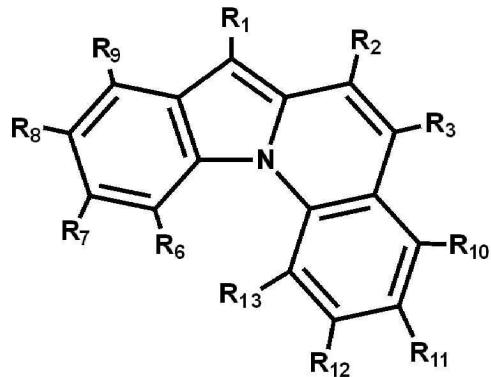
[화학식 2-1b]



[0064]

[0065]

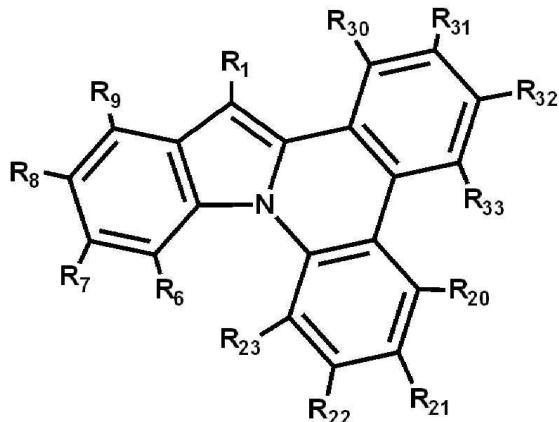
[화학식 2-1c]



[0066]

[0067]

[화학식 2-1d]



[0068]

[0069]

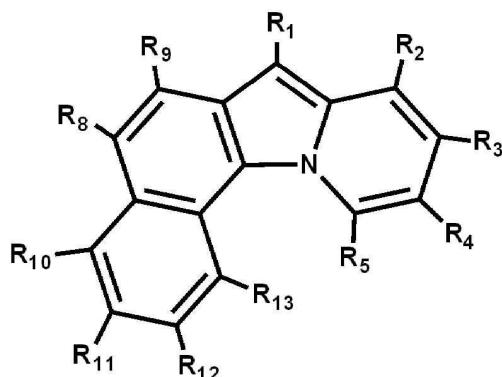
상기 화학식 2-1d에서, R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, 상기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d에서, R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고, R₁₀ 내지 R₁₃은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[0070]

상기 화학식 2-2는 하기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0071]

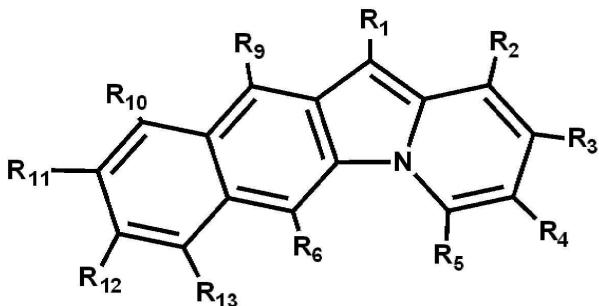
[화학식 2-2a]



[0072]

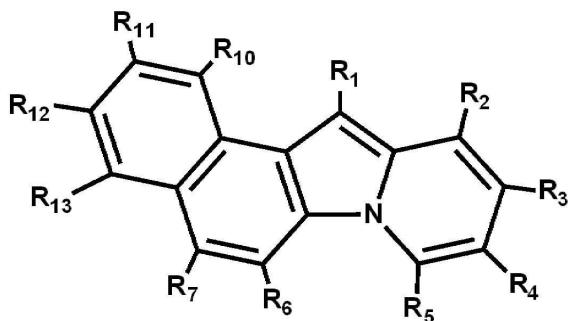
[0073]

[화학식 2-2b]



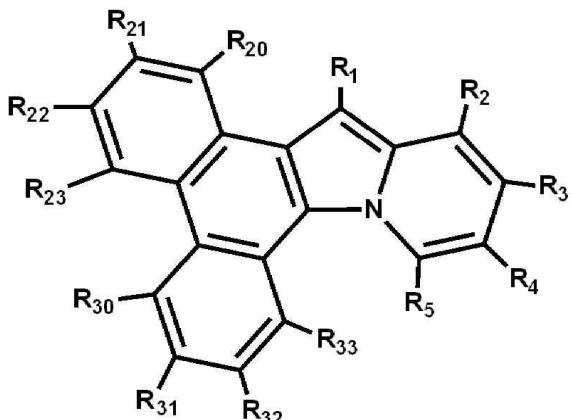
[0074]

[화학식 2-2c]



[0075]

[화학식 2-2d]



[0076]

상기 화학식 2-2d에서, R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, 상기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d에서, R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고, R₁₀ 내지 R₁₃은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[0080]

R₁은 비치환된 페닐기, 비치환된 나프닐기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 디벤조퓨라닐기, 비치환된 디벤조티오펜기일 수 있다.

[0081]

L은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 2가의 비페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 터페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨란기일 수 있다.

[0082]

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 비페닐기, 치환 또는 비치환된 터페닐기, 치환 또는 비치환된 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 아다만틸기, 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기, 치환 또

는 비치환된 디벤조티오펜기, 치환 또는 비치환된 피리디닐기일 수 있다.

[0083] Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 10 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴옥시기, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 18 이상 50 이하의 트리아릴실릴기, 및 아다만틸기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 또는 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 10 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴옥시기, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 18 이상 50 이하의 트리아릴실릴기, 및 아다만틸기 중 적어도 하나로 치환기로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기일 수 있다.

발명의 효과

[0084] 일 실시예의 아민 화합물은 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 소자 수명을 개선할 수 있다.

[0085] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 정공 수송 영역에 일 실시예의 아민 화합물을 포함하여 고효율을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0086] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0087] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0088] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0089] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0090] 본 명세서에서, "-*"는 연결되는 위치를 의미한다.

[0091] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된"은 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 실릴기, 봉소기, 포스핀 옥사이드기, 포스핀 설플라이드기, 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, 탄화수소 고리기, 아릴기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 비페닐기는 아릴기로 해석될 수도 있고, 페닐기로 치환된 페닐기로 해석될 수도 있다.

[0092] 본 명세서에서, 할로겐 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자가 있다.

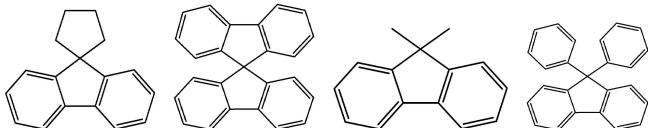
[0093] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 1 이상 50 이하, 1 이상 30 이하, 1 이상 20 이하, 1 이상 10 이하 또는 1 이상 6 이하이다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, i-부틸기, 2-에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 시클로펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-에틸헥실기, 2-부틸헥실기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기,

n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 2,2-디메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-부틸헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기, 2-에틸옥틸기, 2-부틸옥틸기, 2-헥실옥틸기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 아다만틸기, 2-에틸데실기, 2-부틸데실기, 2-헥실데실기, 2-옥틸데실기, n-운데실기, n-도데실기, 2-에틸도데실기, 2-부틸도데실기, 2-헥실도데실기, 2-옥틸도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, 2-에틸헥사데실기, 2-부틸헥사데실기, 2-헥실헥사데실기, 2-옥틸헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 2-에틸이코실기, 2-부틸이코실기, 2-헥실이코실기, 2-옥틸이코실기, n-헵이코실기, n-도코실기, n-트리코실기, n-테트라코실기, n-펜타코실기, n-헥사코실기, n-헵타코실기, n-옥타코실기, n-노나코실기, 및 n-트리아콘틸기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0094] 본 명세서에서, 탄화수소 고리기는 지방족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기이거나, 또는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미하는 것일 수 있다. 탄화수소 고리기는 헤테로 원자를 포함하지 않으며 고리 형성 탄소수 5 이상 20 이하의 고리일 수 있다. 탄화수소 고리기는 단환 고리일 수 있으며, 예를 들어 본 명세서에서 6각 탄화수소 고리는 벤젠고리일 수 있다.

[0095] 본 명세서에서, 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미한다. 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 아릴기의 고리 형성 탄소수는 6 이상 30 이하, 6 이상 20 이하, 또는 6 이상 15 이하일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 바이페닐기, 터페닐기, 퀼터페닐기, 퀸크페닐기, 섹시페닐기, 트리페닐에닐기, 피페닐기, 벤조 플루오란테닐기, 크리세닐기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0096] 본 명세서에서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수도 있다. 플루오레닐기가 치환되는 경우의 예시는 하기와 같다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.



[0097] 본 명세서에서, 헤테로아릴기는 이종 원소로 O, N, P, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기일 수 있다. 헤테로아릴기의 고리 형성 탄소수는 2 이상 30 이하 또는 2 이상 20 이하이다. 헤테로아릴기는 단환식 헤테로아릴기 또는 다환식 헤테로아릴기일 수 있다. 다환식 헤테로아릴기는 예를 들어, 2환 또는 3환 구조를 갖는 것일 수 있다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 퀴녹살린기, 페녹사진기, 프탈라진기, 피리도 피리미딘기, 피리도 피라진기, 피라지노 피라진기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, N-아릴카바졸기, N-헤테로아릴카바졸기, N-알킬카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 티에노티오펜기, 벤조퓨란기, 페난트롤린기, 티아졸기, 이소옥사졸기, 옥사디아졸기, 티아디아졸기, 페노티아진기, 디벤조실룰기 및 디벤조퓨란기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0099] 본 명세서에서, 실릴기는 알킬실릴기 및 아릴실릴기를 포함한다. 실릴기의 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

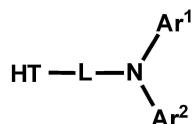
[0100] 본 명세서에서, 옥시기는 알콕시기 및 아릴옥시기를 포함할 수 있다. 알콕시기는 칙쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 1 이상 20 이하 또는 1 이상 10 이하인 것일 수 있다. 옥시기의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로록시, 이소프로록시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 벤질옥시 등이 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 본 명세서에서, 아미노기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 이상 30 이하일 수 있다. 아미노기는 알킬 아미노기 및 아릴 아미노기를 포함할 수 있다. 아미노기의 예로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 나프틸아미노기, 9-메틸-안트라세닐아미노기, 트리페닐아미노기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0102] 이하, 도면들을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자 및 이에 포함된 일 실시예의 아민화합물에 대하여 설명한다.

- [0103] 도 1 내지 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 1 내지 도 3을 참조하면, 일 실시의 유기 전계 발광 소자(10)는 순차적으로 적층된 제1 전극(EL1), 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 전자 수송 영역(ETR), 및 제2 전극(EL2)을 포함할 수 있다.
- [0104] 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)은 서로 마주하고 배치되며, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2) 사이에는 복수의 유기층들이 배치될 수 있다. 복수의 유기층들은 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 및 전자 수송 영역(ETR)을 포함할 수 있다.
- [0105] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)는 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2) 사이에 배치된 복수의 유기층들 중 적어도 하나의 유기층에 후술하는 일 실시예의 아민 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로 정공 수송 영역(HTR)에 일 실시예의 아민 화합물을 포함할 수 있다.
- [0106] 도 2는 도 1과 비교하여, 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)을 포함하고, 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL) 및 전자 수송층(ETL)을 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 단면도를 나타낸 것이다. 또한, 도 3은 도 1과 비교하여 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 및 전자 저지층(EBL)을 포함하고, 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL), 전자 수송층(ETL), 및 정공 저지층(HBL)을 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 단면도를 나타낸 것이다. 한편, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송층(HTL)은 후술하는 일 실시예의 아민 화합물을 포함할 수 있다.
- [0107] 한편, 도면에 도시되지는 않았으나 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송층(HTL)은 복수의 서브 정공 수송층들(미도시)을 포함할 수 있으며, 서브 정공 수송층들(미도시) 중 발광층(EML)에 인접한 서브 정공 수송층에 후술하는 일 실시예의 아민 화합물을 포함할 수 있다.
- [0108] 제1 전극(EL1)은 도전성을 갖는다. 제1 전극(EL1)은 금속 합금 또는 도전성 화합물로 형성될 수 있다. 제1 전극(EL1)은 애노드(anode)일 수 있다. 또한, 제1 전극(EL1)은 화소 전극일 수 있다. 제1 전극(EL1)은 투파형 전극, 반투파형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제1 전극(EL1)이 투파형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등을 포함할 수 있다. 제1 전극(EL1)이 반투파형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투파막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다. 예를 들어, 제1 전극(EL1)은 ITO/Ag/ITO의 3층 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제1 전극(EL1)의 두께는 약 1000Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 1000Å 내지 약 3000Å일 수 있다.
- [0109] 정공 수송 영역(HTR)은 제1 전극(EL1) 상에 제공된다. 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 정공 베퍼층(미도시), 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0110] 정공 수송 영역(HTR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0111] 예를 들어, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 또는 정공 수송층(HTL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 정공 주입 물질 및 정공 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송 영역(HTR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)로부터 차례로 적층된 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/정공 베퍼층(미도시), 정공 주입층(HIL)/정공 베퍼층(미도시), 정공 수송층(HTL)/정공 베퍼층, 또는 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/전자 저지층(EBL)의 구조를 가질 수 있으나, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 정공 수송 영역(HTR)은, 진공 증착법, 스판 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0113] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2) 사이의 유기층들 중 적어도 하나의 유기층은 하기 하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송 영역(HTR)은 하기 화학식 1로 표시되는 아민 화합물을 포함할 수 있다.

[0114] [화학식 1]



[0115]

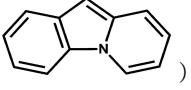
화학식 1에서 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이고, L 은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴렌기이다.

[0116]

화학식 1에서 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 10 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴옥시기, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 18 이상 50 이하의 트리아릴실릴기, 및 아다만틸기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기일 수 있다.

[0117]

또한, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 10 이하의 알콕시기, 탄소수 1 이상 20 이하의 아릴옥시기, 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 탄소수 18 이상 50 이하의 트리아릴실릴기, 및 아다만틸기 중 적어도 하나의 치환기로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2

이상 40 이하의 헤테로아릴기일 수 있다. 한편, Ar_1 및 Ar_2 가 피리도인돌(pyridoindole) 부분()을 포함하는 것은 제외된다.

[0118]

Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 비페닐기, 치환 또는 비치환된 터페닐기, 치환 또는 비치환된 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 플루오레닐기, 치환 또는 비치환된 아다만틸기, 치환 또는 비치환된 디벤조퓨란기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기, 치환 또는 비치환된 퍼리디닐기일 수 있다.

[0119]

구체적으로, Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로, 비치환된 페닐기, 나프틸기로 치환된 페닐기, 페닐기로 치환된 페닐기, 중수소로 치환된 페닐기, 할로겐 원자로 치환된 페닐기, 아릴옥시기로 치환된 페닐기, 아다만틸기로 치환된 페닐기, 비치환된 비페닐기, 페닐기로 치환된 비페닐기, 비치환된 터페닐기, 비치환된 페난트렌기, 비치환된 트리페닐렌기, 비치환된 나프틸기, 페닐기로 치환된 나프틸기, 비치환된 플루오레닐기, 페닐기로 치환된 플루오레닐기, 비치환된 디벤조퓨란기, 페닐기로 치환된 디벤조퓨란기, 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기, 페닐기로 치환된 디벤조티오펜기, 또는 비치환된 퍼리디닐기일 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0120]

화학식 1에서 Ar_1 및 Ar_2 는 동일하거나 서로 상이한 것일 수 있다.

[0121]

화학식 1에서 L 은 직접 결합, 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 2가의 비페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 터페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 페난트렌기, 치환 또는 비치환된 나프틸렌기, 또는 치환 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨란기일 수 있다.

[0122]

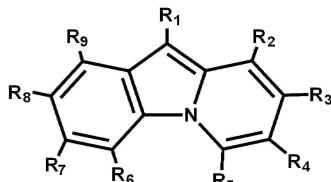
예를 들어, 화학식 1에서 L 은 직접 결합, 비치환된 페닐렌기, 비치환된 2가의 비페닐기, 비치환된 2가의 터페닐기, 치환 또는 비치환된 2가의 페난트렌기, 비치환된 나프틸렌기, 또는 비치환된 2가의 디벤조퓨란기일 수 있으나 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0123]

화학식 1에서 HT는 하기 화학식 2로 표시된다. 즉, 화학식 1로 표시되는 일 실시예의 아민 화합물을 하기 화학식 2로 표시되는 피리도인돌 부분을 포함하는 것일 수 있다.

[0125]

[화학식 2]



[0126]

[0127] 화학식 2에서, R₁ 내지 R₉는 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기이다. R₁ 내지 R₉는 동일하거나 적어도 하나가 서로 상이한 것일 수 있다.

[0128]

[0128] R₂ 내지 R₉ 중 이웃하는 두 개의 치환기들을 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다. 두 개의 치환기들이 서로 결합하여 형성하는 6각 탄화수소 고리는 방향족 고리로 헤테로원자를 포함하지 않는 것일 수 있다. 일 실시예에서 6각 탄화수소 고리는 벤젠 고리일 수 있다.

[0129]

[0129] 화학식 2에서, R₂ 내지 R₉ 중 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것을 제외한 나머지 중 어느 하나, 또는 두 개의 치환기들이 서로 결합하여 형성하는 6각 탄화수소 고리에서 상기 화학식 1의 L과 결합할 수 있다. 또한, 화학식 2에서 R₂ 내지 R₉ 중 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하는 부분과, 상기 화학식 1의 L과 결합하는 부분을 제외한 나머지는 수소 원자일 수 있다.

[0130]

[0130] 화학식 2에서, R₂와 R₃, R₃과 R₄, R₄와 R₅, R₅과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 적어도 한 쌍은 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다. R₂와 R₃, R₃과 R₄, R₄와 R₅, R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 하나의 쌍 또는 두 개의 쌍은 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다.

[0131]

[0131] R₂ 내지 R₉ 중 6각 탄화수소 고리를 형성하지 않는 어느 하나에서 상기 화학식 1의 L과 결합할 수 있다. 또한, R₂와 R₃, R₃과 R₄, R₄와 R₅, R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 서로 결합하여 형성한 6각 탄화수소 고리 부분에서 화학식 1의 L과 결합할 수 있다. 화학식 2에서 R₂와 R₃, R₃과 R₄, 및 R₄와 R₅ 중 적어도 한 쌍이 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성하는 경우 R₈은 수소 원자일 수 있다.

[0132]

[0132] 즉, 일 실시예의 아민 화합물에서 화학식 2의 R₂ 내지 R₉ 중 R₂와 R₃, R₃과 R₄, 및 R₄와 R₅ 중 적어도 한 쌍이 서로 결합하여 6각 탄화수소 고리를 형성할 때, R₈의 위치에서 화학식 1의 L과 결합하는 경우는 제외된다.

[0133]

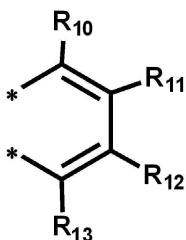
[0133] 화학식 2에서 R₁은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기일 수 있다. 예를 들어, R₁은 비치환된 폐닐기, 비치환된 나프틸기, 비치환된 바이페닐기, 비치환된 디벤조퓨라닐기, 비치환된 디벤조티오펜기일 수 있으나 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0134]

[0134] 화학식 2에서, R₂와 R₃, R₃과 R₄, R₄와 R₅, R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 적어도 한 쌍은 서로 결합하여 하기 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성할 수 있다.

[0135]

[화학식 3]

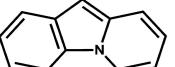


[0136]

[0137] 화학식 3에서, R_{10} 내지 R_{13} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기일 수 있다. 한편, 화학식 3에서 *는 상기 화학식 2와 결합하는 부분이다.

[0138] 즉, 화학식 2에서 R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , R_4 와 R_5 , R_6 과 R_7 , R_7 과 R_8 , 및 R_8 과 R_9 중 적어도 한 쌍은 서로 결합하여 벤젠 고리를 형성할 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서 화학식 2의 R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , R_4 와 R_5 , R_6 과 R_7 , R_7 과 R_8 , 및 R_8 과 R_9 중 적어도 한 쌍은 서로 결합하여 피리도인돌 부분에 축합하는 벤젠 고리를 형성할 수 있다.

[0139] 화학식 1 내지 화학식 3을 참조할 때, 일 실시예의 아민 화합물은 피리도인돌 부분을 포함하는 4환 내지 5환의 축합환을 치환기로 갖는 것일 수 있다. 일 실시예의 아민 화합물은 피리도인돌 부분을 포함하는 4환 내지 5환의 축합환을 치환기로 갖는 모노아민 화합물일 수 있다.

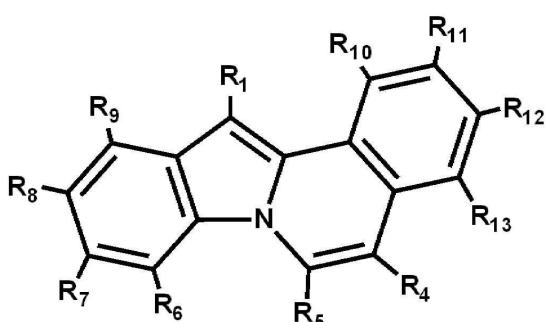
[0140] 일 실시예의 아민 화합물은 피리도인돌 부분()과 아릴아민 부분(*-N(Ar₁)-Ar₂)을 모두 포함하는 것일 수 있다. 일 실시예의 아민 화합물은 피리도인돌 부분과 아릴아민 부분을 모두 포함하여 장수명 특성과 고발광 효율 특성을 모두 나타낼 수 있다.

[0141] 일 실시예의 아민 화합물은 장수명 특성을 갖는 아릴아민 부분에 열/전하 내성이 우수한 피리도인돌 부분을 도입하여 고온 및 전하에 대한 내성을 개선시킴으로써 소자 수명을 더욱 향상시키는 유기 전계 발광 소자용 재료로 사용될 수 있다. 또한, 피리도인돌 부분에 포함된 질소 원자가 아민 화합물 분자 전체의 정공 수송 능력을 보다 향상시켜 유기 전계 발광 소자의 발광층 내에서의 정공과 전자의 재결합 확률을 증가시킴으로서 일 실시예의 아민 화합물은 유기 전계 발광 소자가 개선된 발광 효율을 나타내도록 할 수 있다.

[0142] 화학식 2에서, R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , R_4 와 R_5 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 상기의 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것일 수 있다. 즉, 화학식 2에서 R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , R_4 와 R_5 중 선택되는 하나의 쌍이 6각 탄화수소 고리를 형성하거나, R_2 와 R_3 , 및 R_4 와 R_5 가 각각 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것일 수 있다.

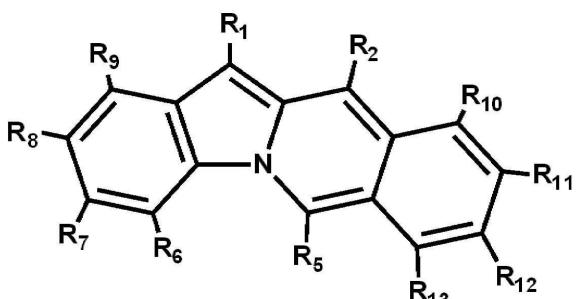
[0143] 화학식 2는 하기 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0144] [화학식 2-1a]



[0145]

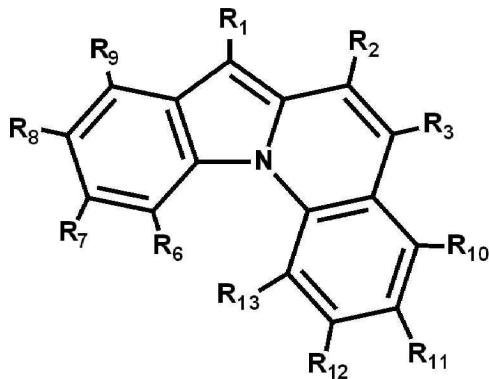
[0146] [화학식 2-1b]



[0147]

[0148]

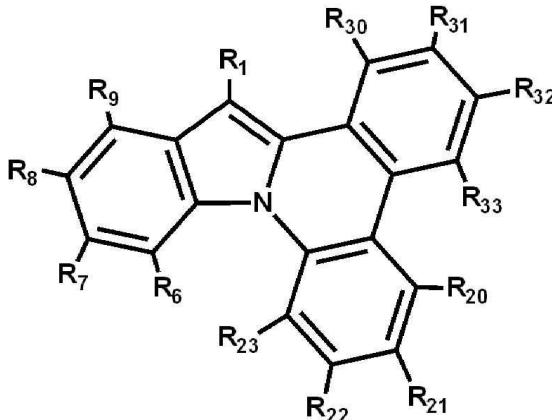
[화학식 2-1c]



[0149]

[0150]

[화학식 2-1d]



[0151]

[0152]

화학식 2-1a 내지 화학식 2-1c는 각각 R_2 와 R_3 , R_3 과 R_4 , 및 R_4 와 R_5 의 한 쌍이 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것을 나타낸 것이고, 화학식 2-1d는 R_2 와 R_3 및 R_4 와 R_5 의 두 개의 쌍이 각각 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것을 나타낸 것일 수 있다.

[0153]

화학식 2-1d에서, R_{20} 내지 R_{23} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기일 수 있다. R_{20} 내지 R_{23} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 은 동일하거나 적어도 하나가 서로 상이한 것일 수 있다.

[0154]

또한 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d에서, R_1 내지 R_9 는 상기 화학식 2에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있으며, R_{10} 내지 R_{13} 에 대하여는 상기 화학식 3에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

[0155]

화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d에서 R_8 은 수소 원자일 수 있다. 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d에 있어서, R_8 은 상기 화학식 1의 L과 결합되지 않는다.

[0156]

한편, 화학식 2-1a에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{10} 내지 R_{13} 중 어느 하나일 수 있으며, 화학식 2-1b에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{10} 내지 R_{13} 중 어느 하나일 수 있다. 화학식 2-1c에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R_2 , R_3 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{10} 내지 R_{13} 중 어느 하나일 수 있으며, 화학식 2-1d에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R_6 , R_7 , R_9 , R_{20} 내지 R_{23} , 및 R_{30} 내지 R_{33} 중 어느 하나일 수 있다. 즉, 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d로 표시되는 아민 화합물은 R_1 및 R_8 에서는 상기 화학식 1의 L과 결합되지 않는다.

[0157]

화학식 2-1a 내지 화학식 2-1c는 피리도인돌에 하나의 벤젠 고리가 축합하여 화학식 1의 "HT"가 4환의 축합환을 이루는 경우를 나타낸 것이다. 또한, 화학식 2-1d는 피리도인돌에 두 개의 벤젠 고리가 축합하여 화학식 1의

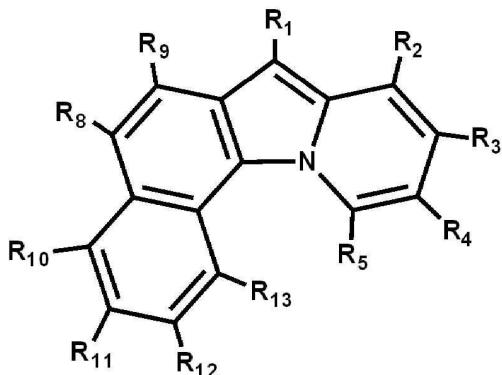
"HT"가 5환의 축합환을 이루는 경우를 나타낸 것이다.

[0158] 한편, 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d는 피리도인돌 부분의 피리딘부에 방향족 탄화수소기가 축합된 경우를 나타낸 것일 수 있다.

[0159] 또한, 화학식 2에서 R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 선택되는 하나 또는 두 개의 쌍은 상기의 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것일 수 있다. 즉, 화학식 2에서 R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉ 중 선택되는 하나의 쌍이 6각 탄화수소 고리를 형성하거나, R₆과 R₇, 및 R₈과 R₉가 각각 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것일 수 있다.

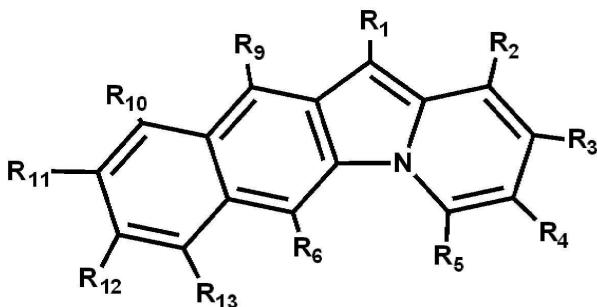
[0160] 화학식 2는 하기 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[화학식 2-2a]



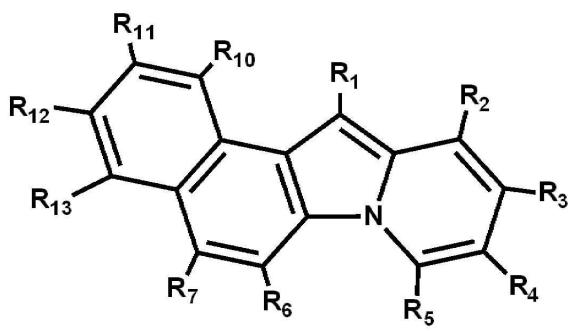
[0162]

[화학식 2-2b]



[0164]

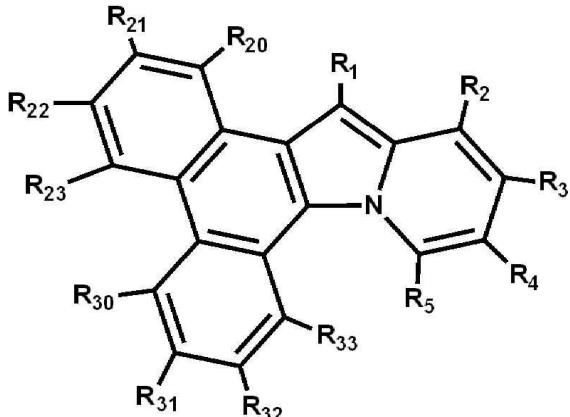
[화학식 2-2c]



[0166]

[0167]

[화학식 2-2d]



[0168]

[0169]

화학식 2-2a 내지 화학식 2-2c는 각각 R₆과 R₇, R₇과 R₈, 및 R₈과 R₉의 쌍이 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것을 나타낸 것이고, 화학식 2-2d는 R₆과 R₇ 및 R₈과 R₉의 두 개의 쌍이 각각 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것을 나타낸 것일 수 있다.

[0170]

화학식 2-2d에서, R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 40 이하의 아릴기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 40 이하의 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기일 수 있다.

[0171]

또한 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d에서, R₁ 내지 R₉는 상기 화학식 2에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있으며, R₁₀ 내지 R₁₃에 대하여는 상기 화학식 3에서 설명한 내용과 동일한 내용이 적용될 수 있다.

[0172]

화학식 2-2a에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R₂ 내지 R₅, R₈, R₉, R₁₀ 내지 R₁₃ 중 어느 하나일 수 있으며, 화학식 2-2b에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R₂ 내지 R₅, R₆, R₉, R₁₀ 내지 R₁₃ 중 어느 하나일 수 있다. 화학식 2-2c에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R₂ 내지 R₅, R₆, R₇, R₁₀ 내지 R₁₃ 중 어느 하나일 수 있으며, 화학식 2-2d에 있어서 화학식 1의 L과 결합되는 위치는 R₂ 내지 R₅, R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃ 중 어느 하나일 수 있다.

[0173]

화학식 2-2a 내지 화학식 2-2c는 피리도인돌에 하나의 벤젠 고리가 축합하여 화학식 1의 "HT"가 4환의 축합환을 이루는 경우를 나타낸 것이다. 또한, 화학식 2-2d는 피리도인돌에 두 개의 벤젠 고리가 축합하여 화학식 1의 "HT"가 5환의 축합환을 이루는 경우를 나타낸 것이다.

[0174]

한편, 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d는 피리도인돌 부분의 인돌부에 방향족 탄화수소기가 축합된 경우를 나타낸 것일 수 있다.

[0175]

화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d 및 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2e에 있어서, R₁은 비치환된 페닐기이고 R₂ 내지 R₁₃, R₂₀ 내지 R₂₃, 및 R₃₀ 내지 R₃₃ 중 화학식 1과 결합하지 않는 부분은 모두 수소 원자일 수 있다.

[0176]

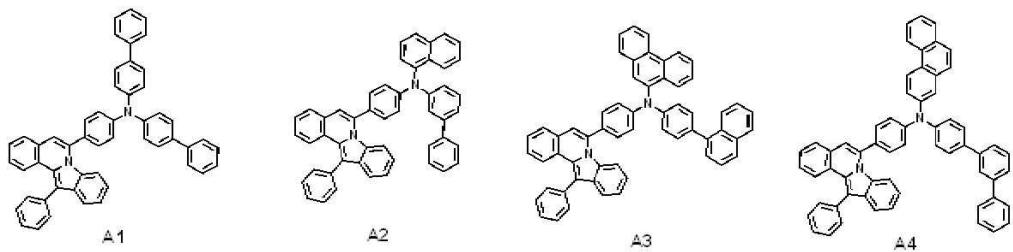
화학식 1로 표시되는 일 실시예의 아민 화합물은 하기 화합물군 1 및 화합물군 2에 표시된 화합물들 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다. 즉, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 적어도 하나의 유기층에 하기 화합물군 1 및 화합물군 2에 표시된 화합물들 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0177]

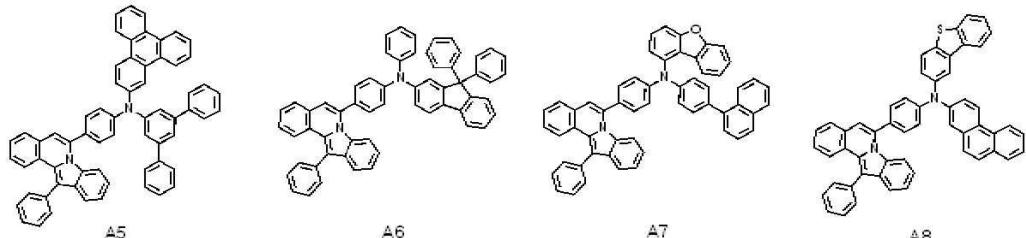
화합물군 1은 화학식 1의 HT 부분이 화학식 2-1a 내지 화학식 2-1d 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물들을 나타낸 것이다. 또한, 화합물군 2는 화학식 1의 HT 부분이 화학식 2-2a 내지 화학식 2-2d 중 어느 하나로 표시되는 아민 화합물들을 나타낸 것이다.

[0178]

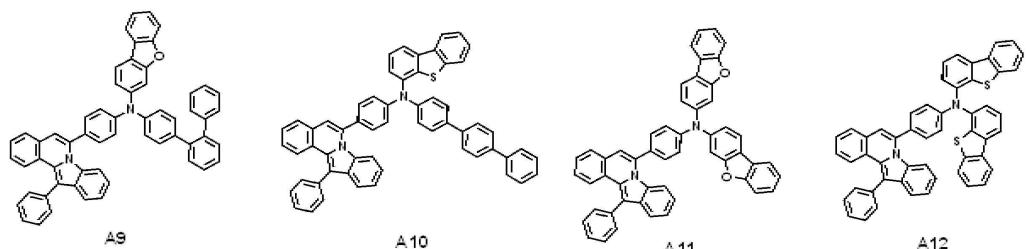
[화합물군 1]



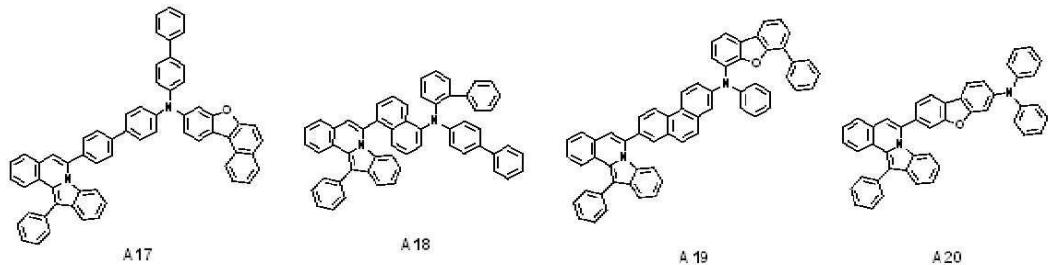
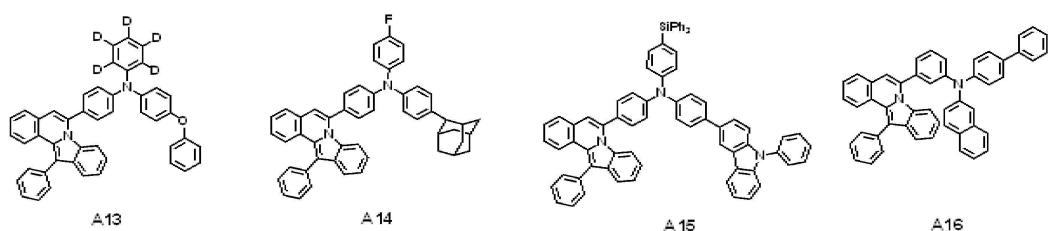
[0179]



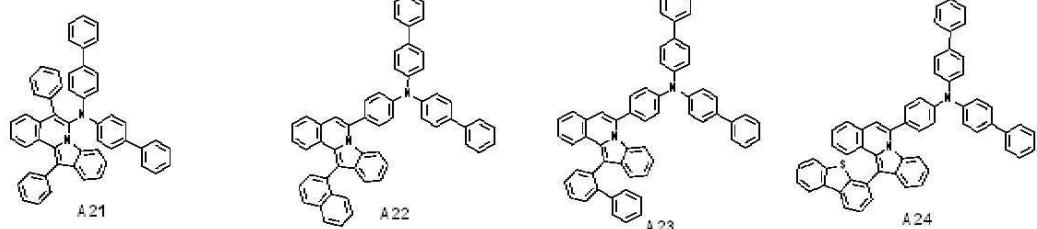
[0180]

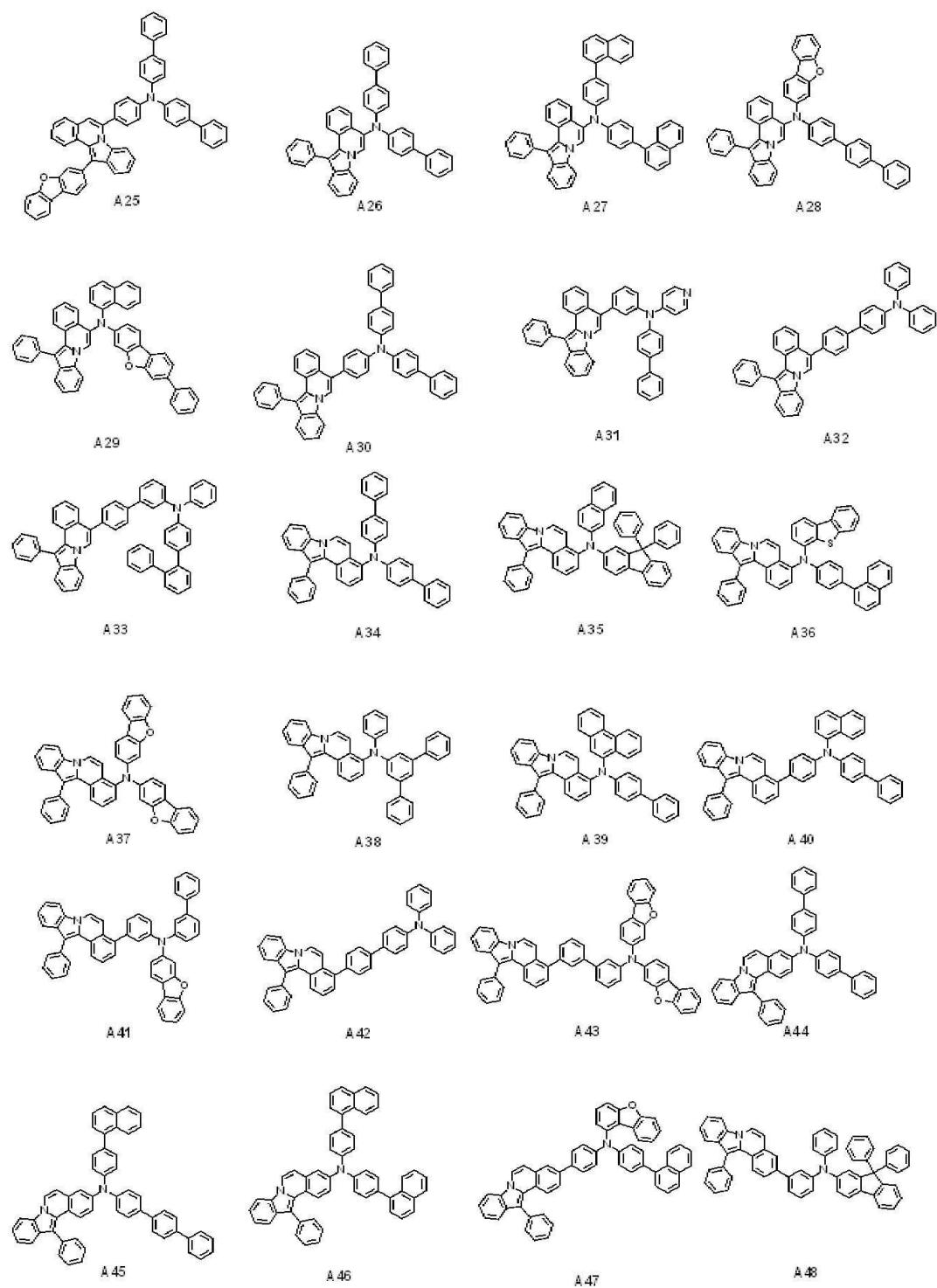


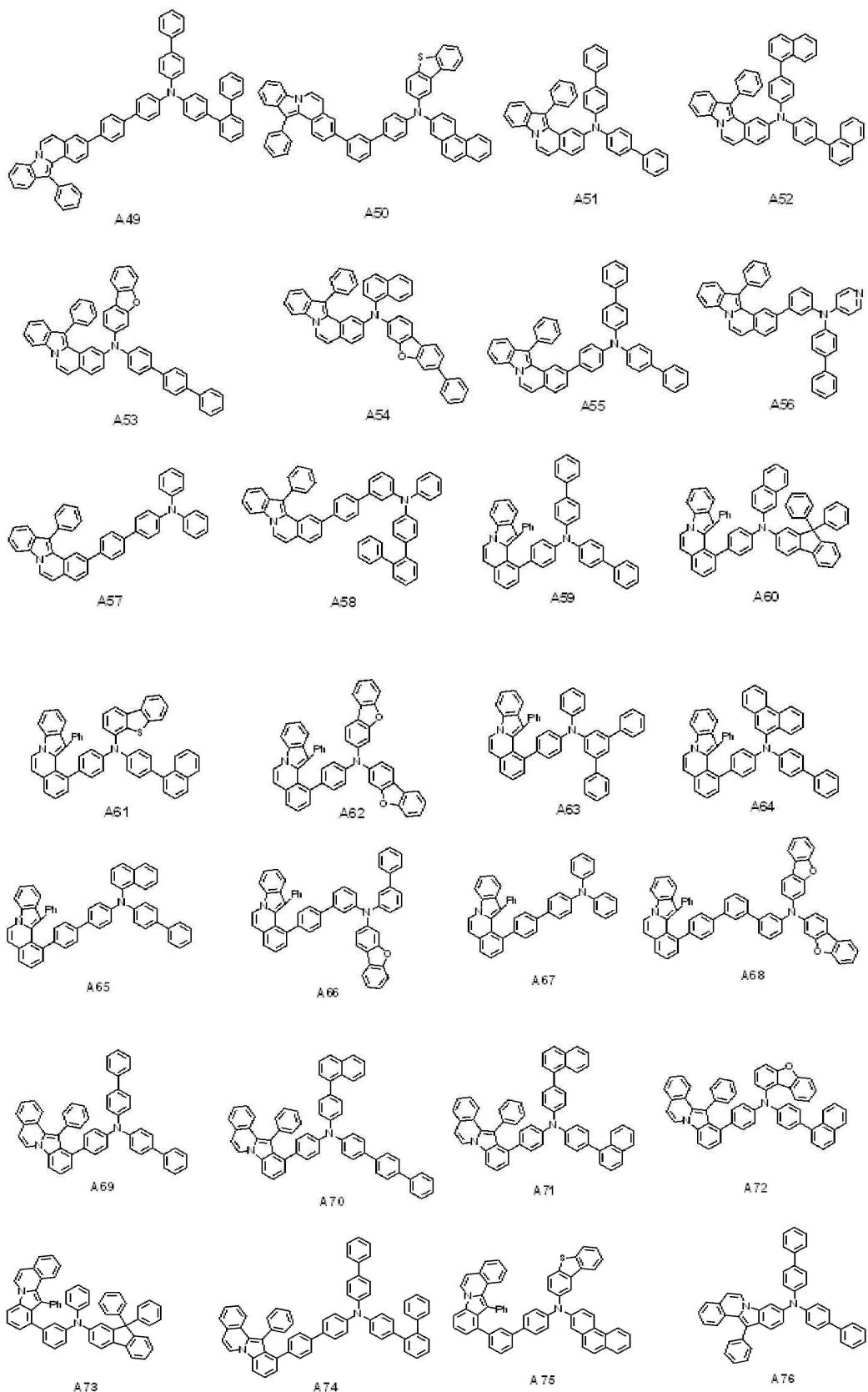
[0181]

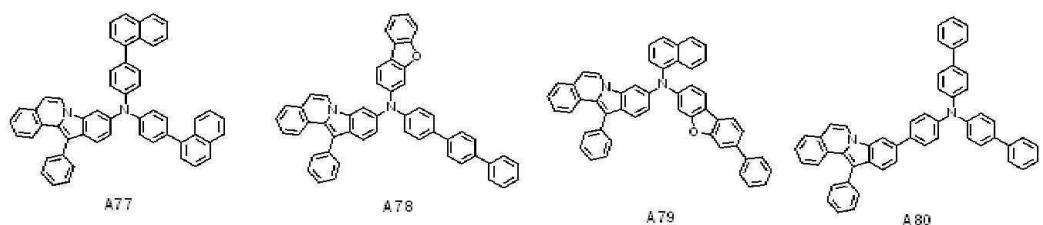


[0182]

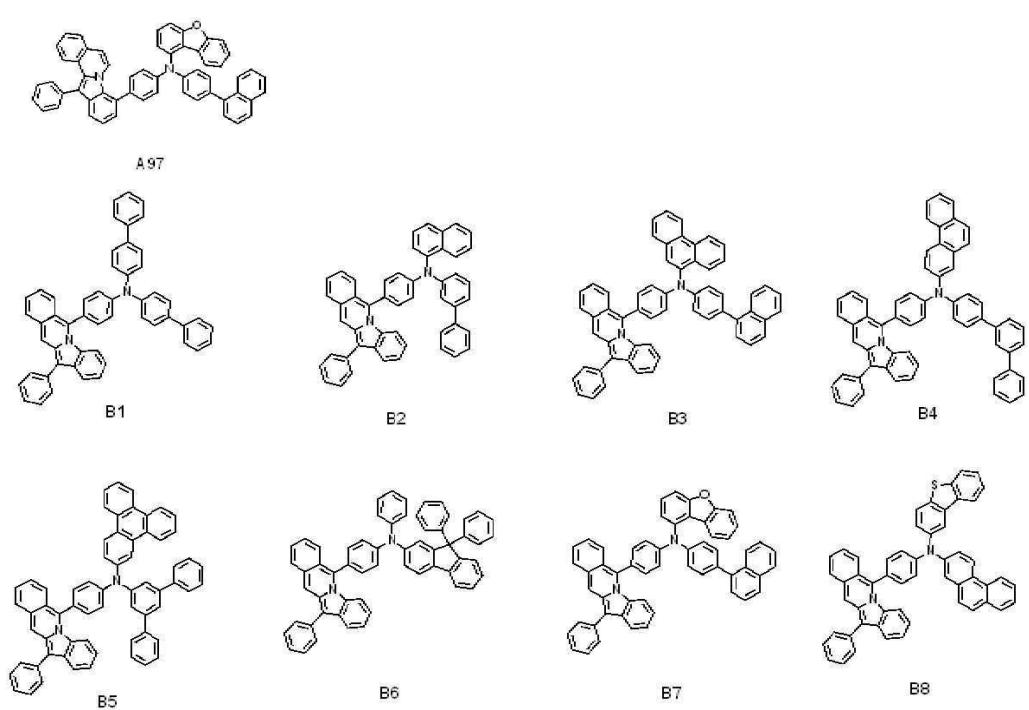
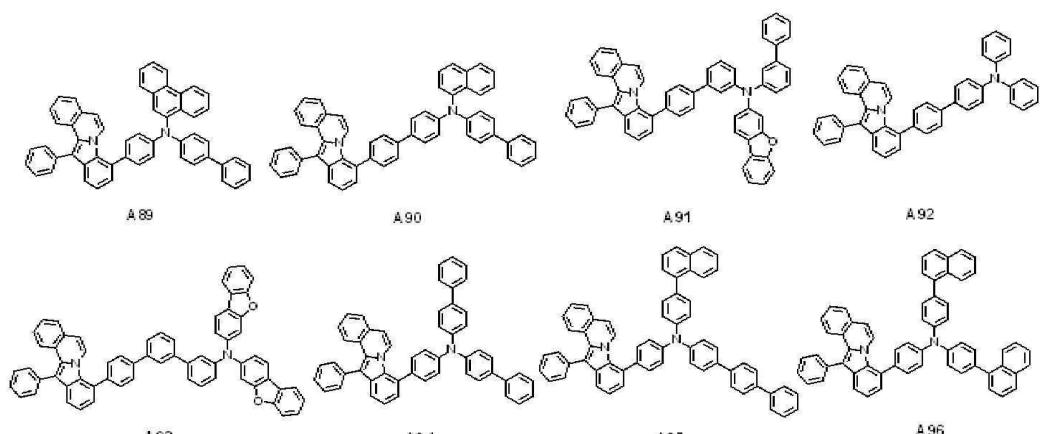
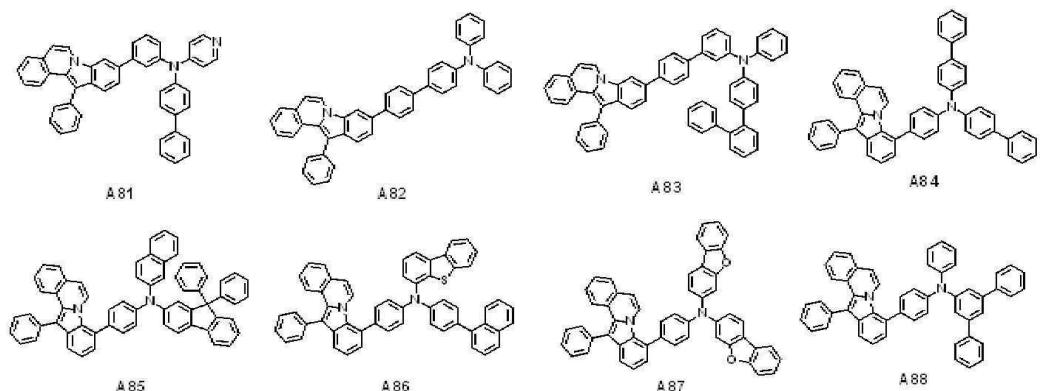


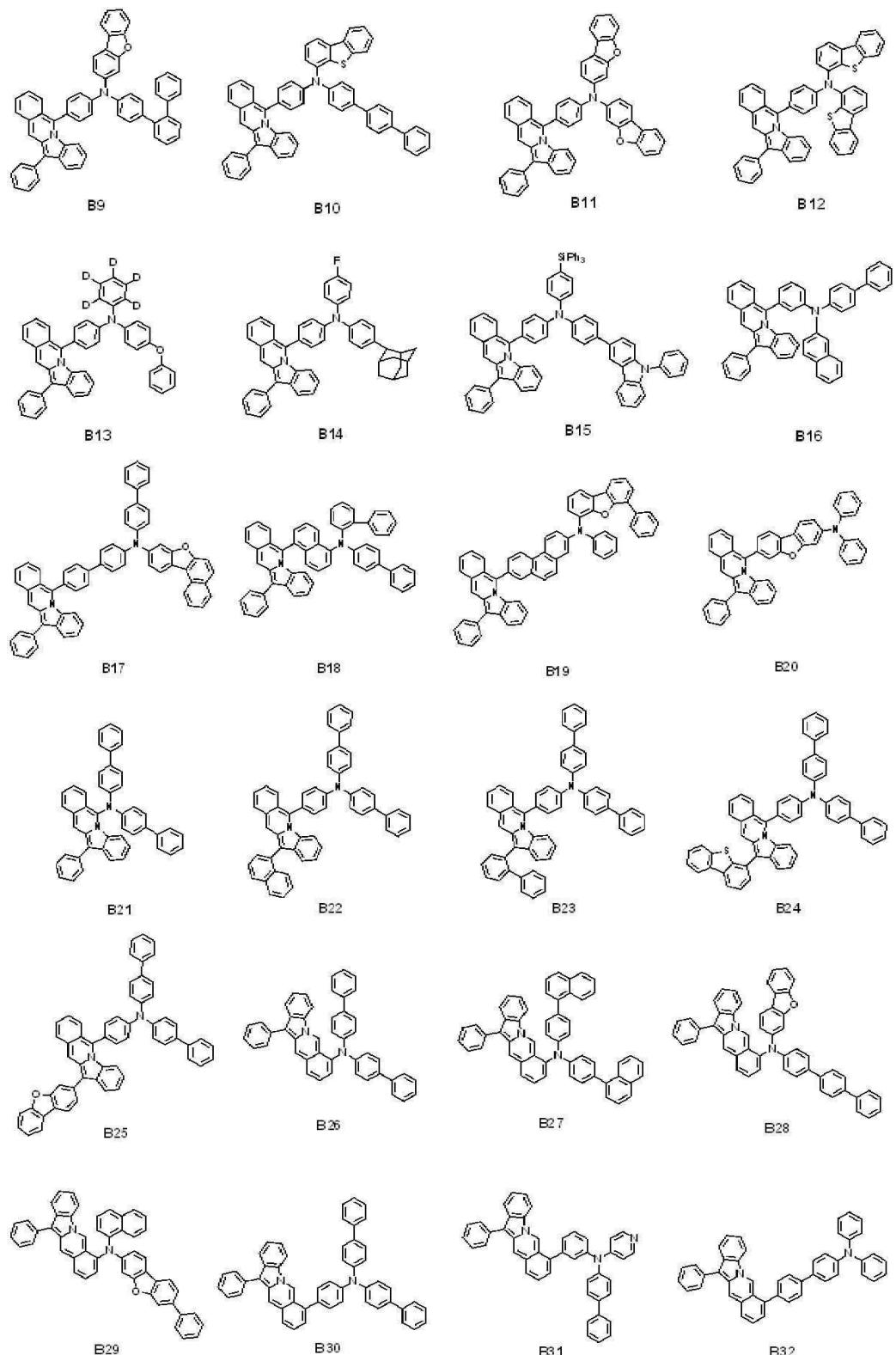


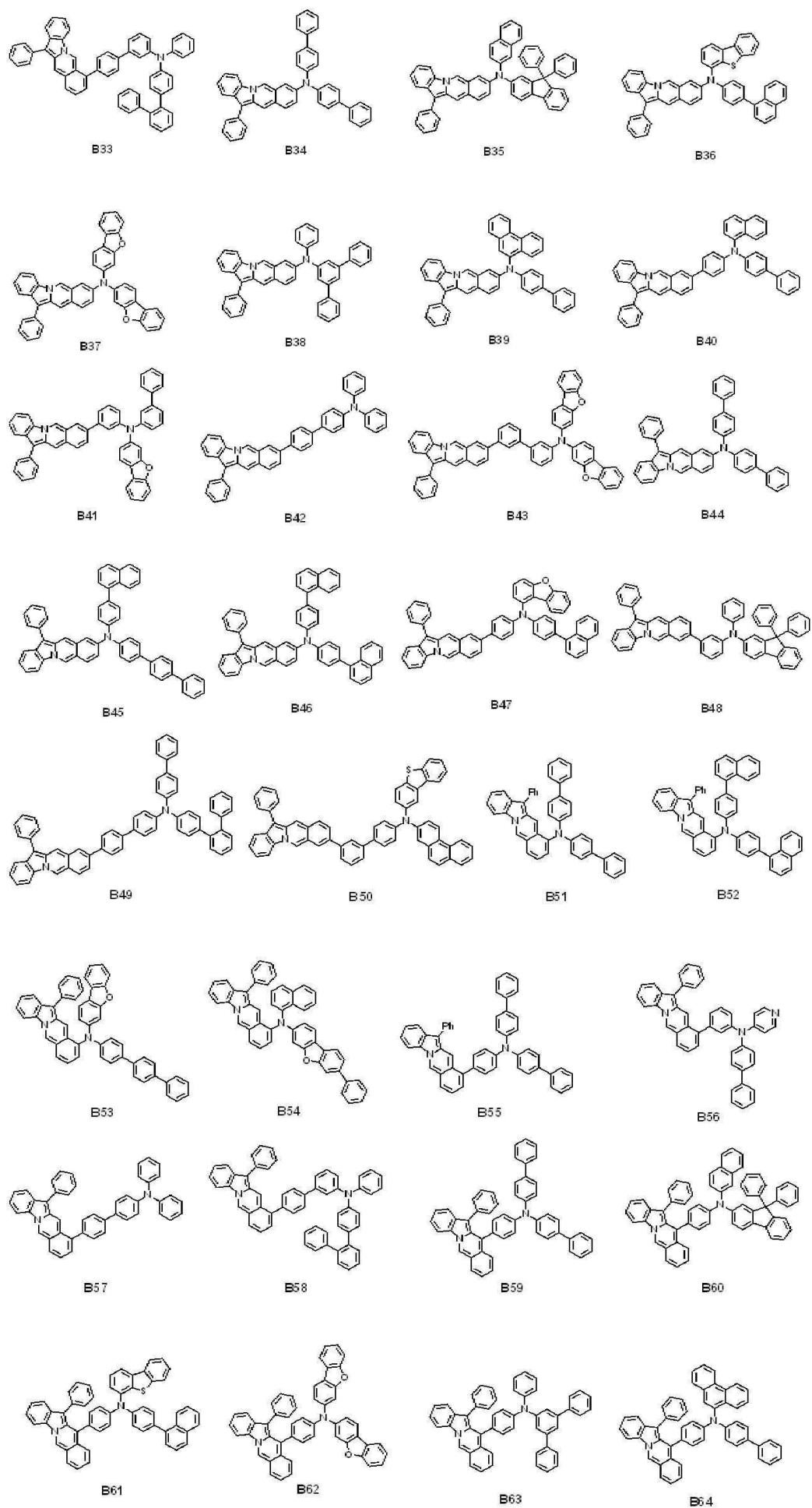


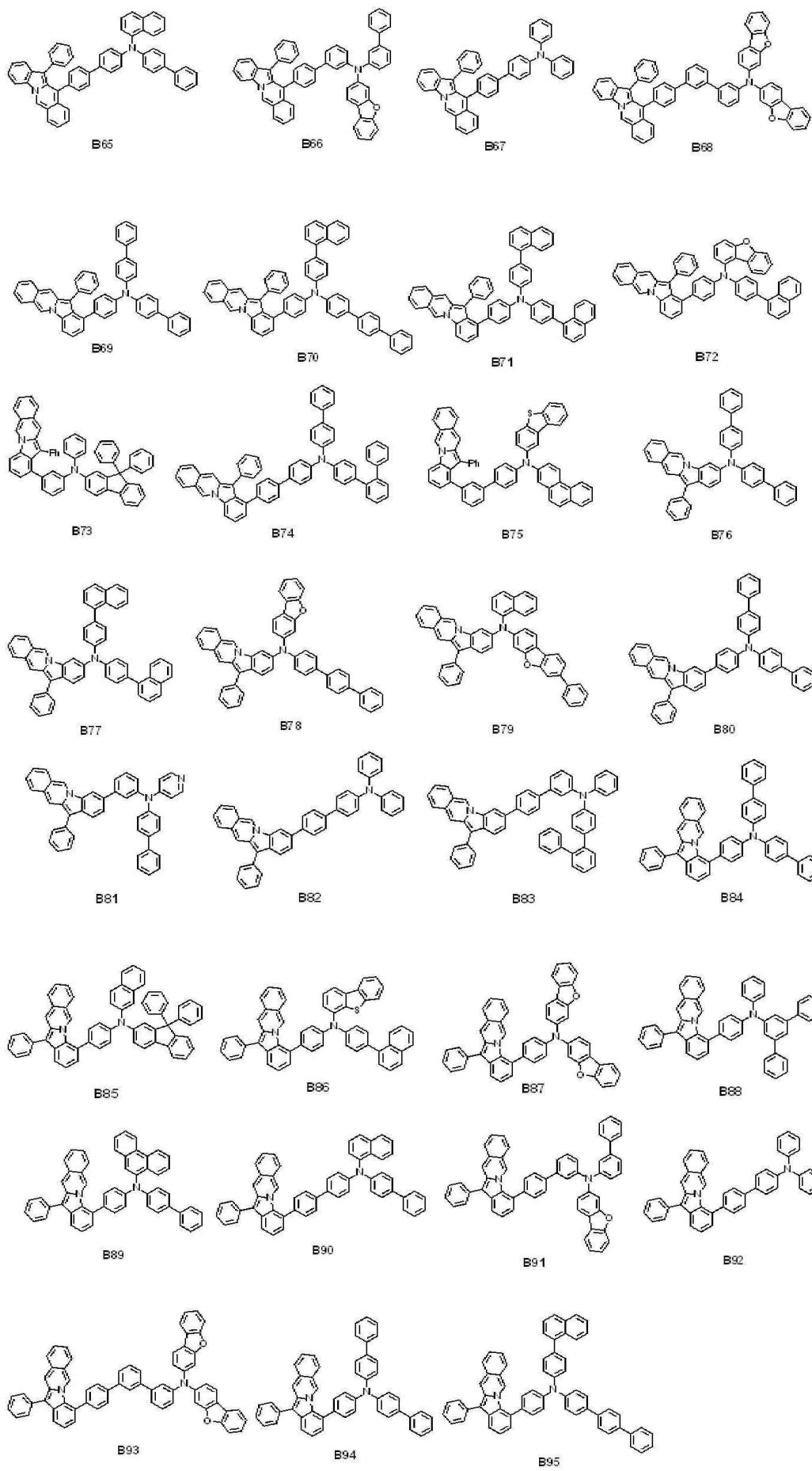


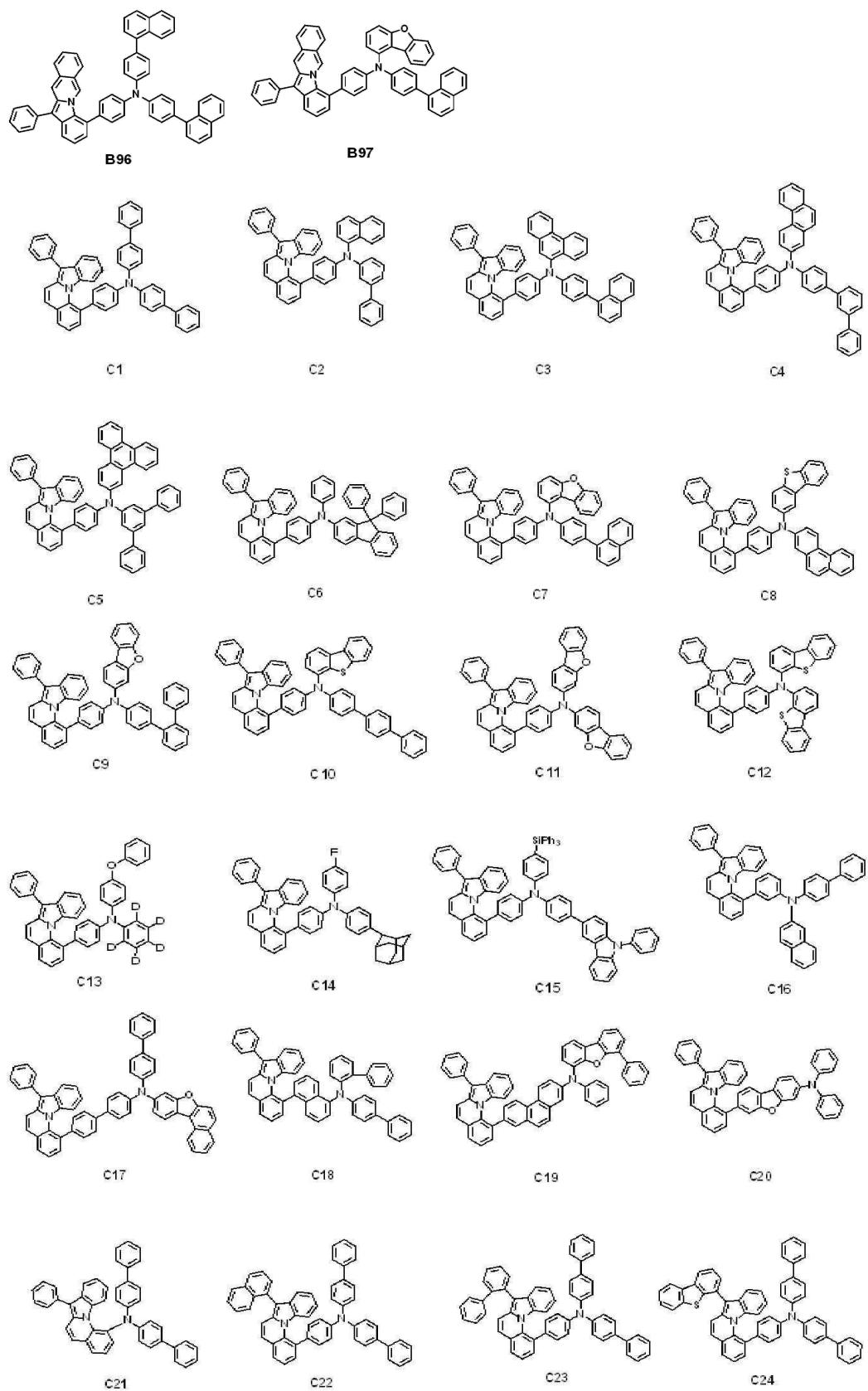
[0185]

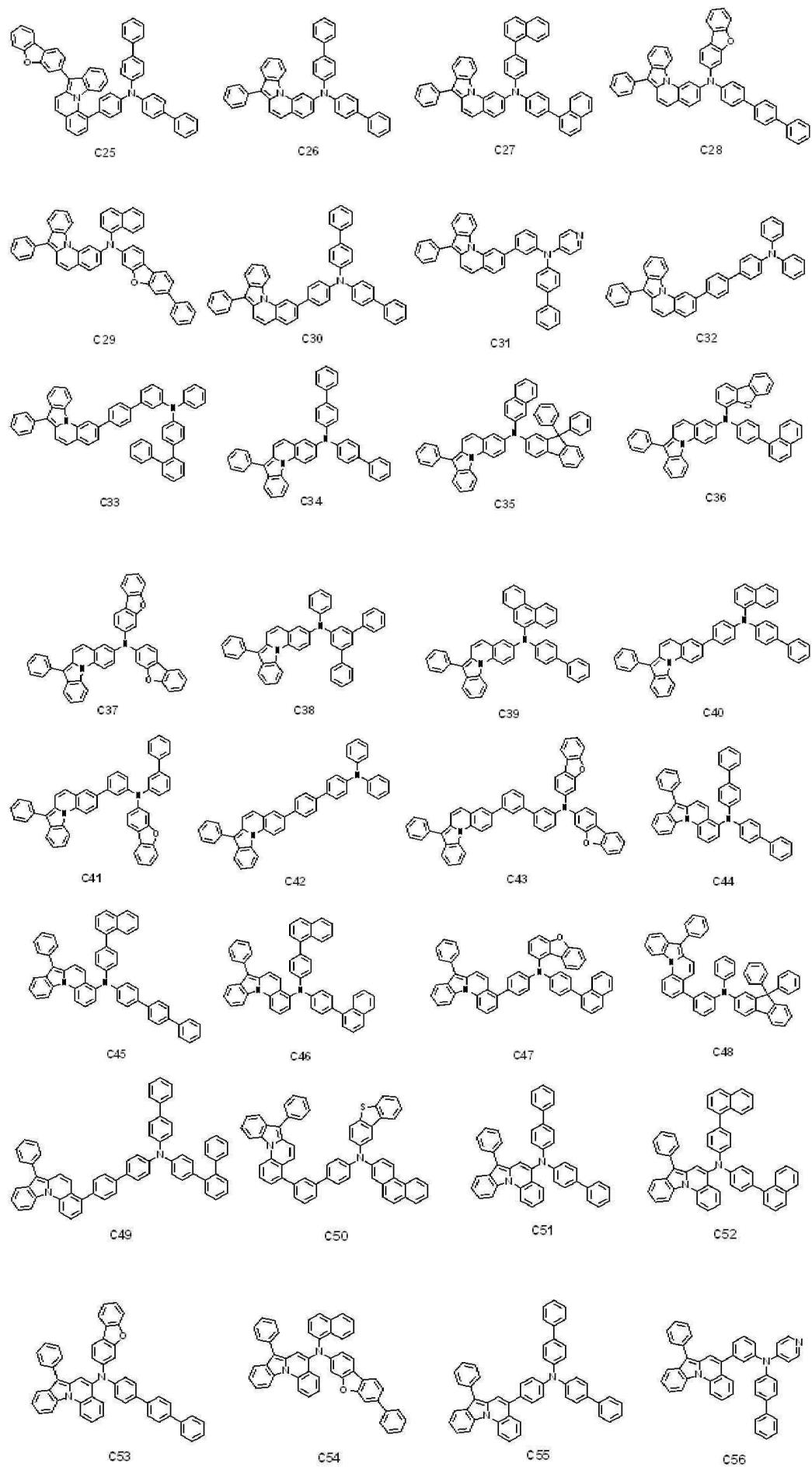


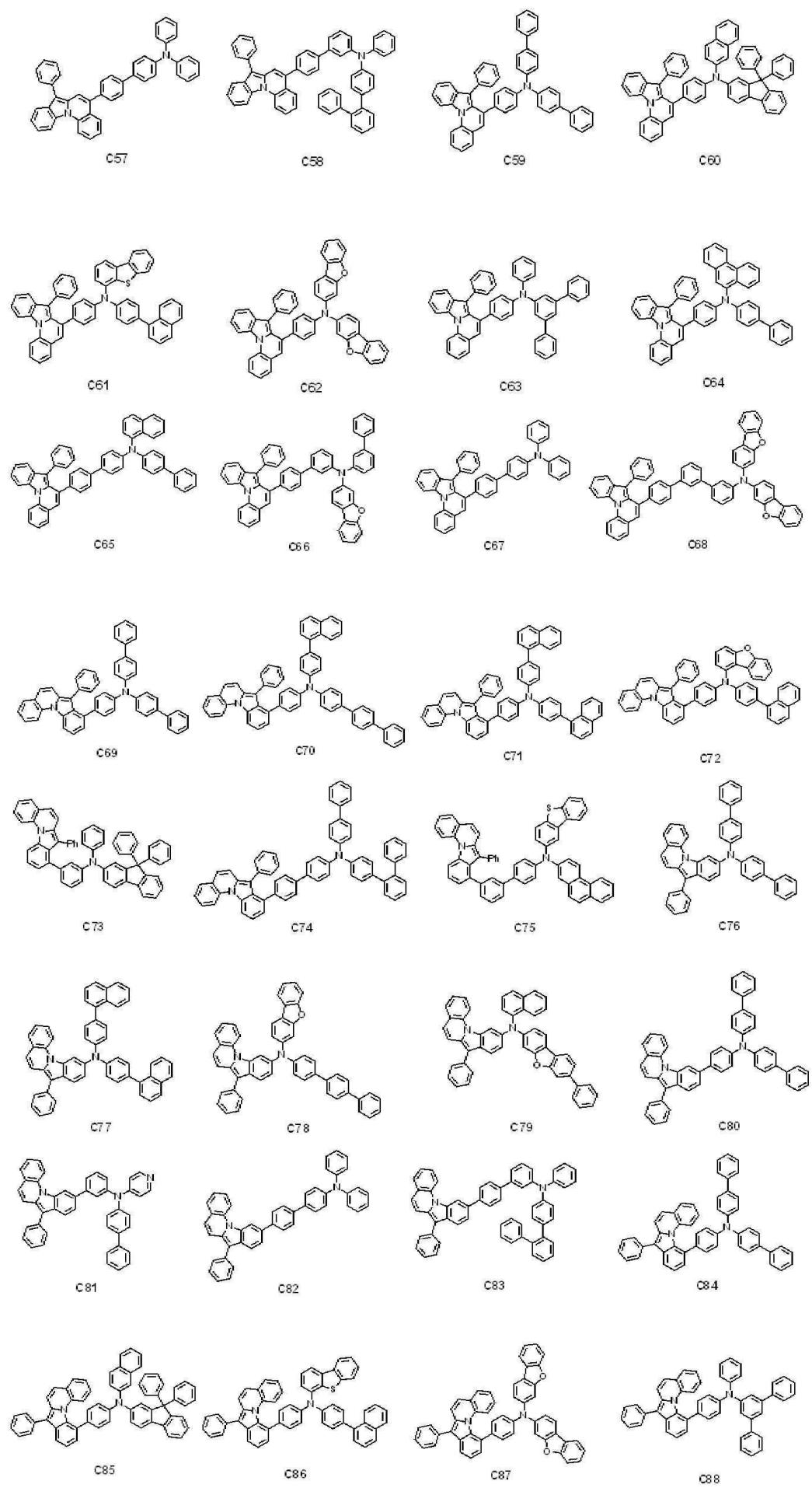


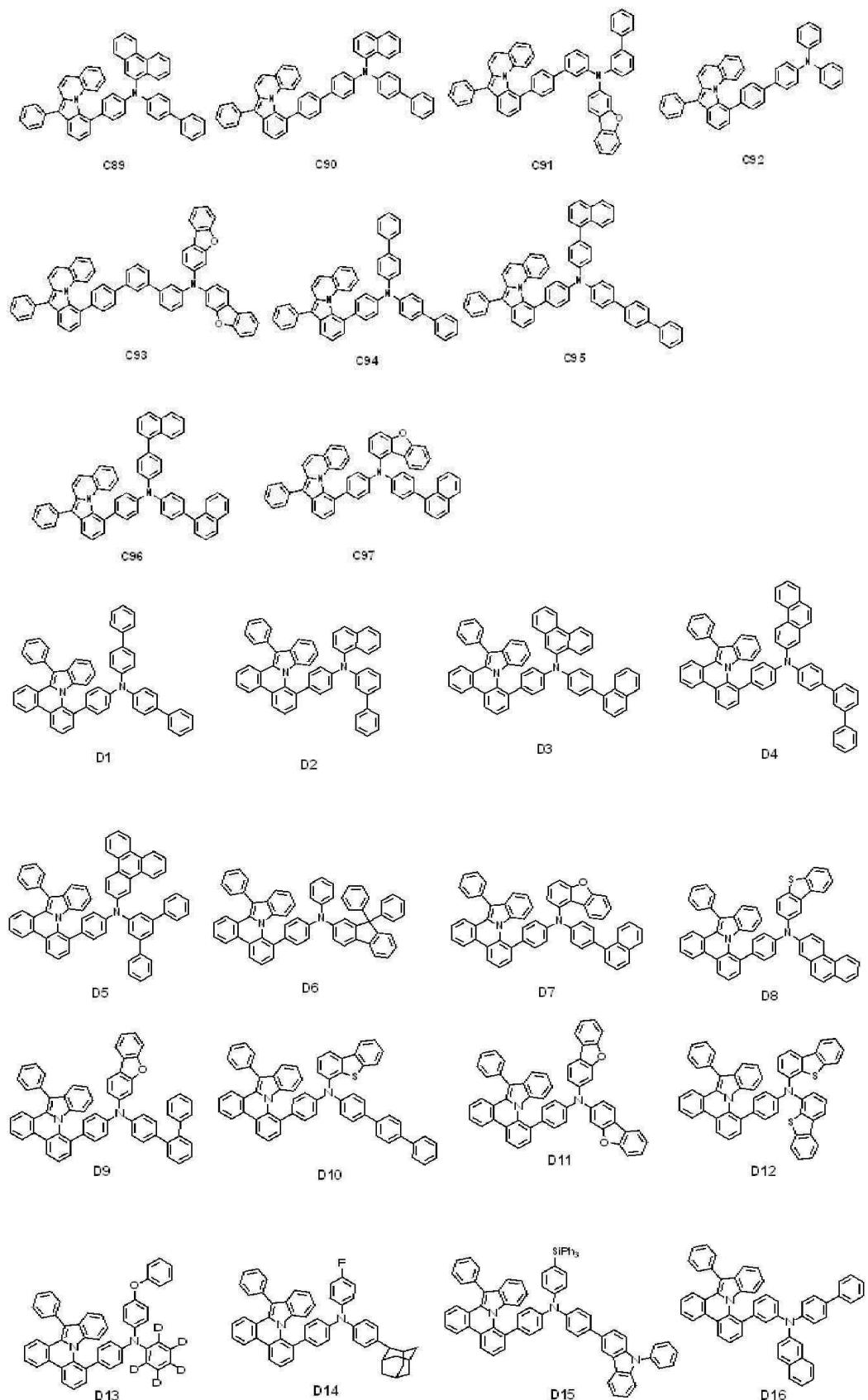


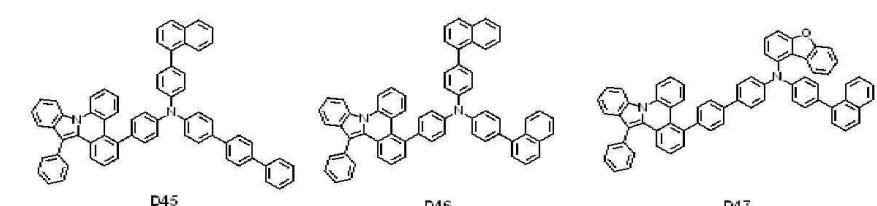
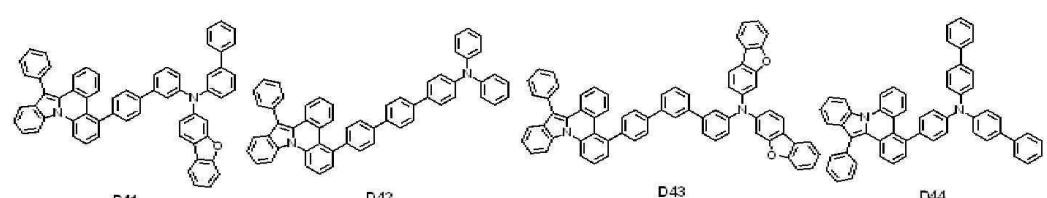
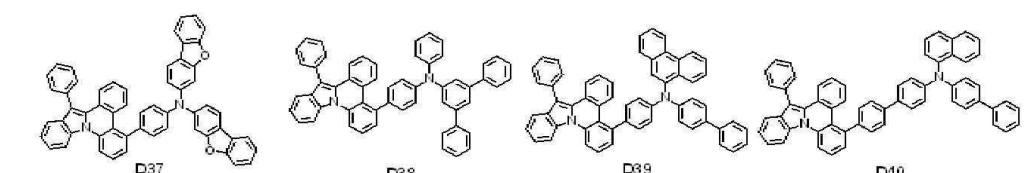
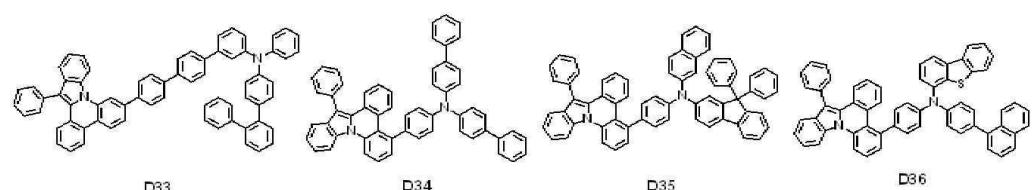
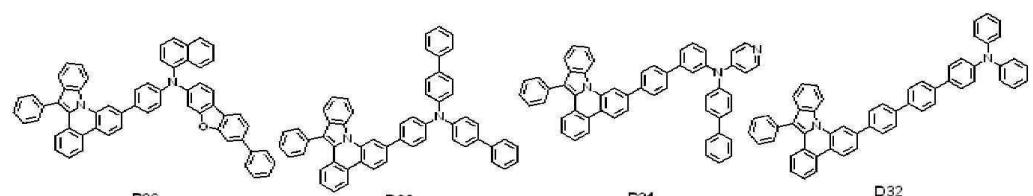
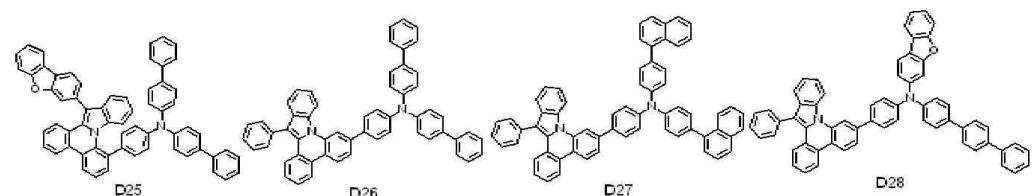
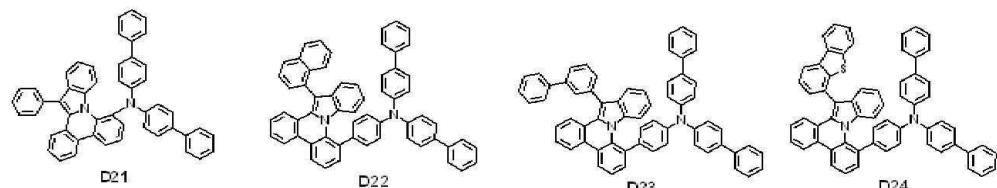
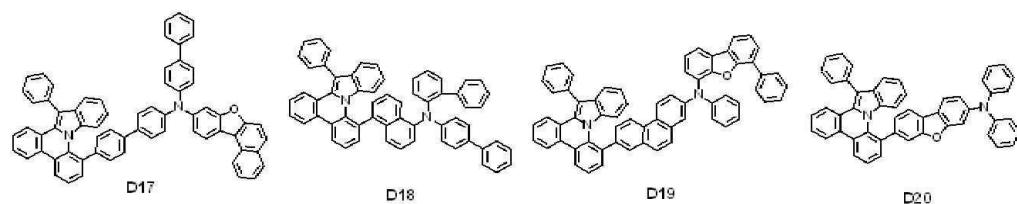


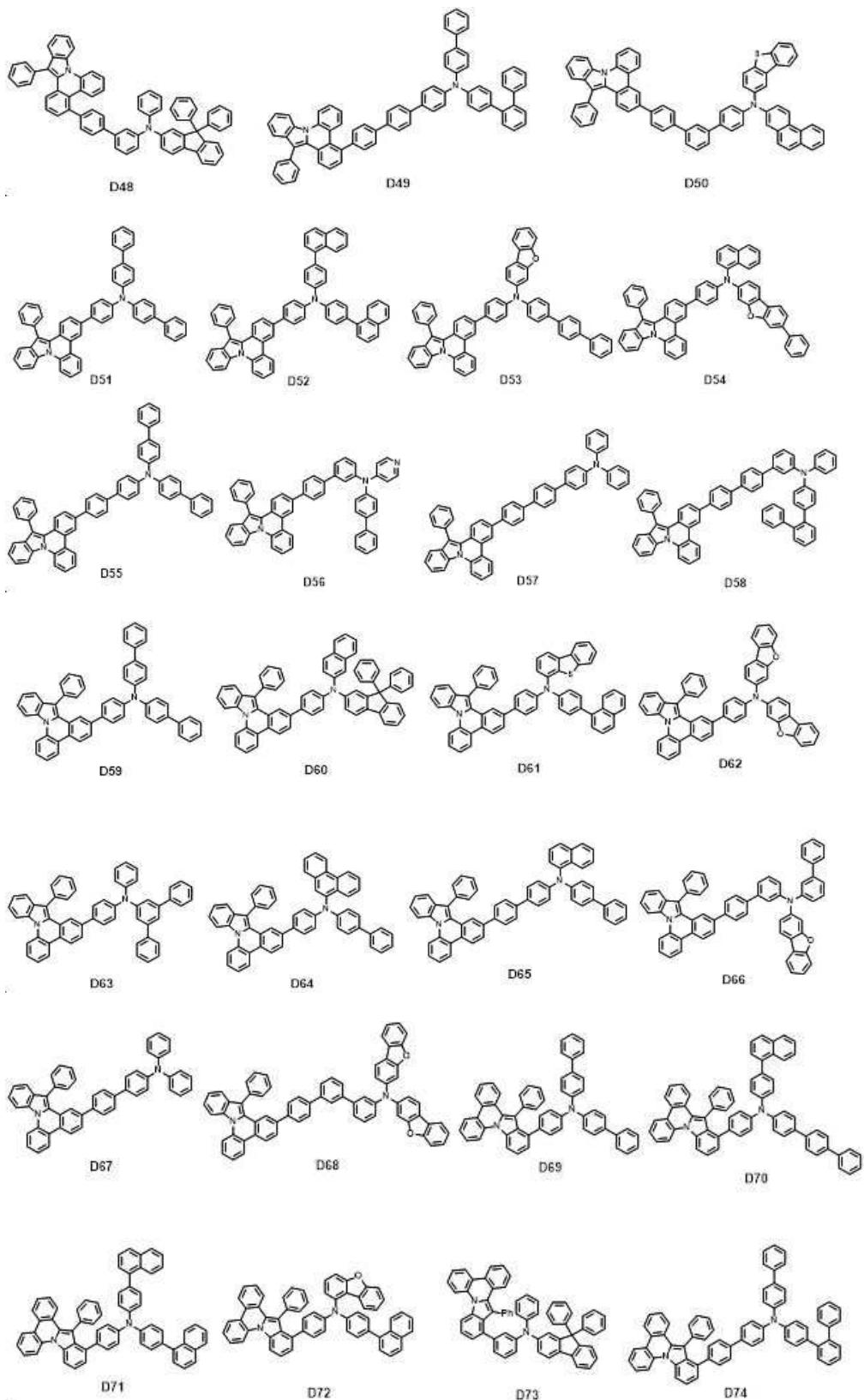


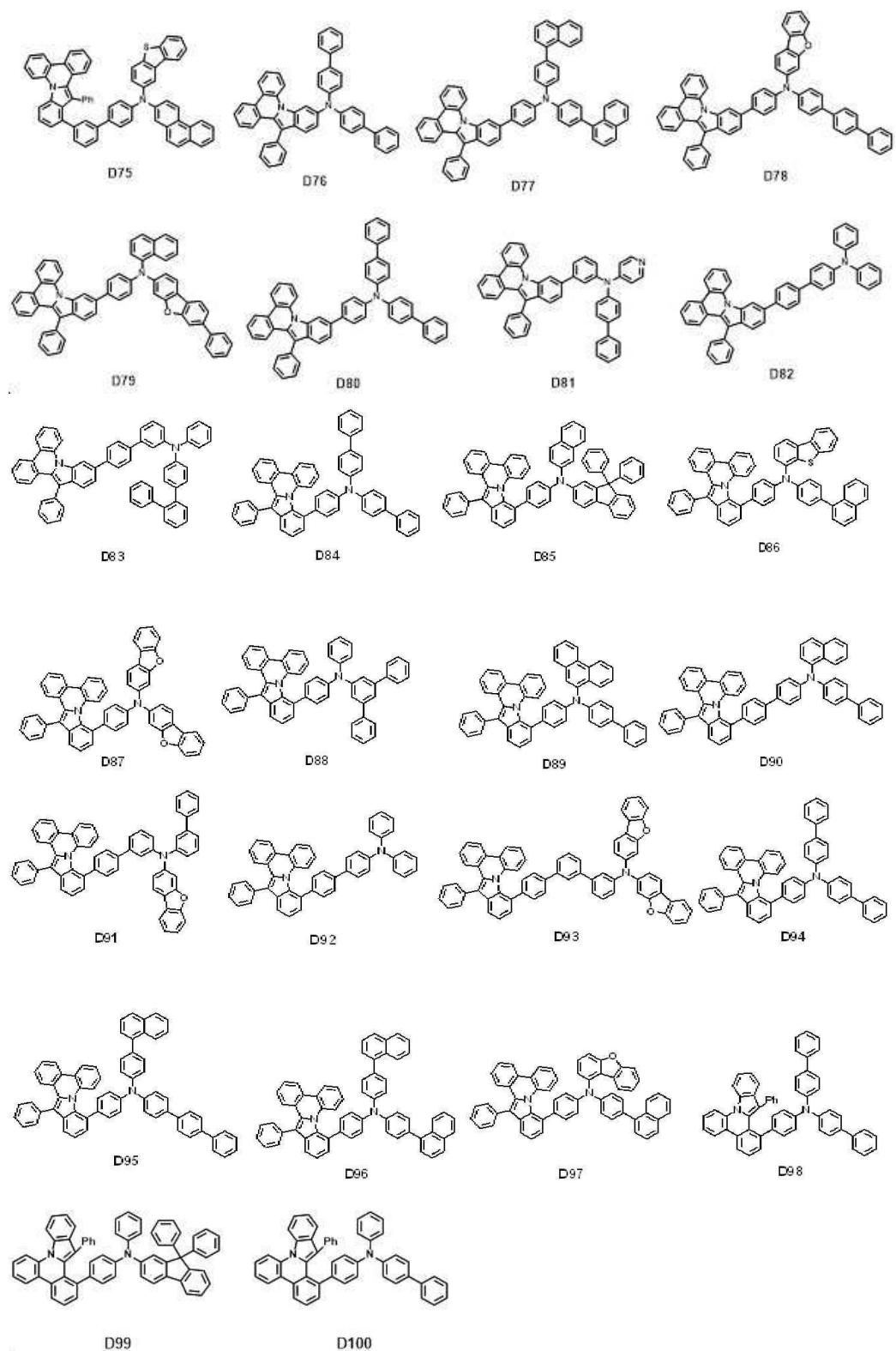






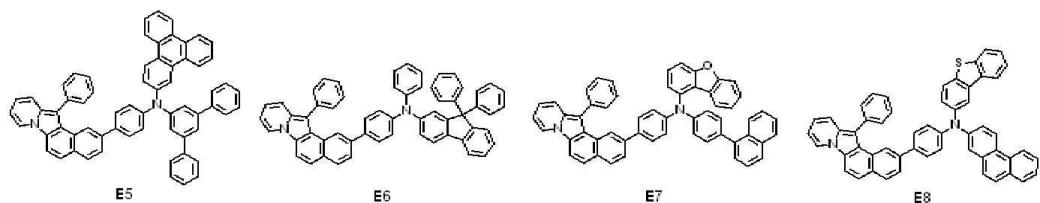
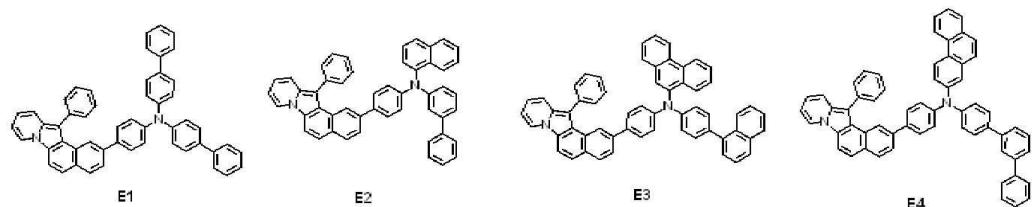




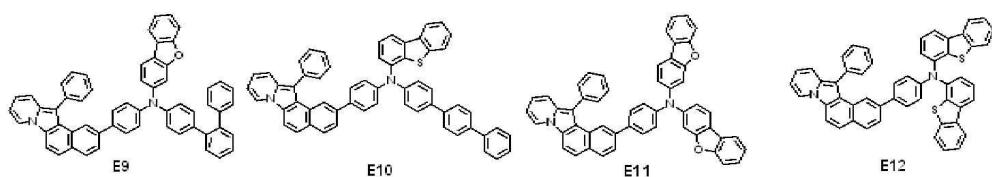


[0186]

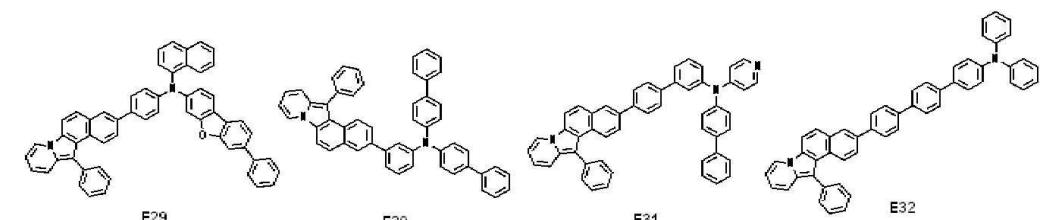
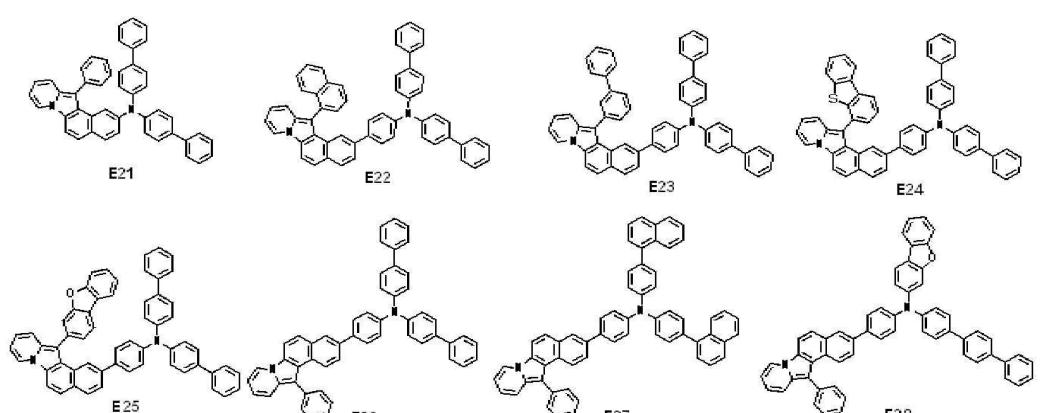
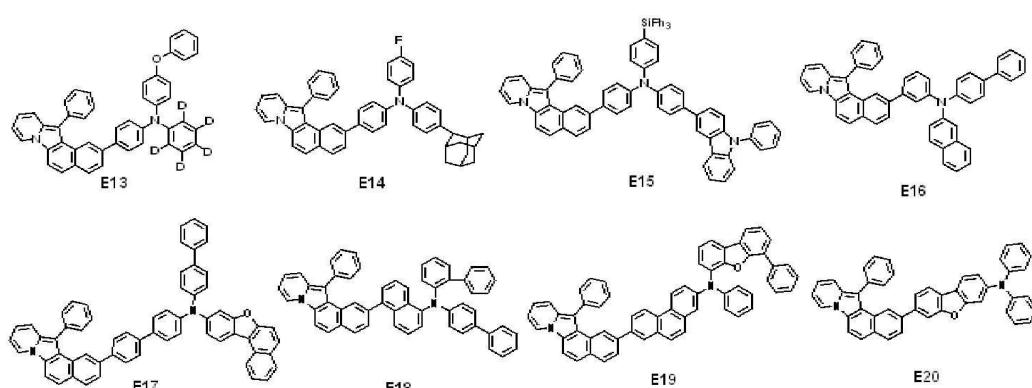
[화합물군 2]

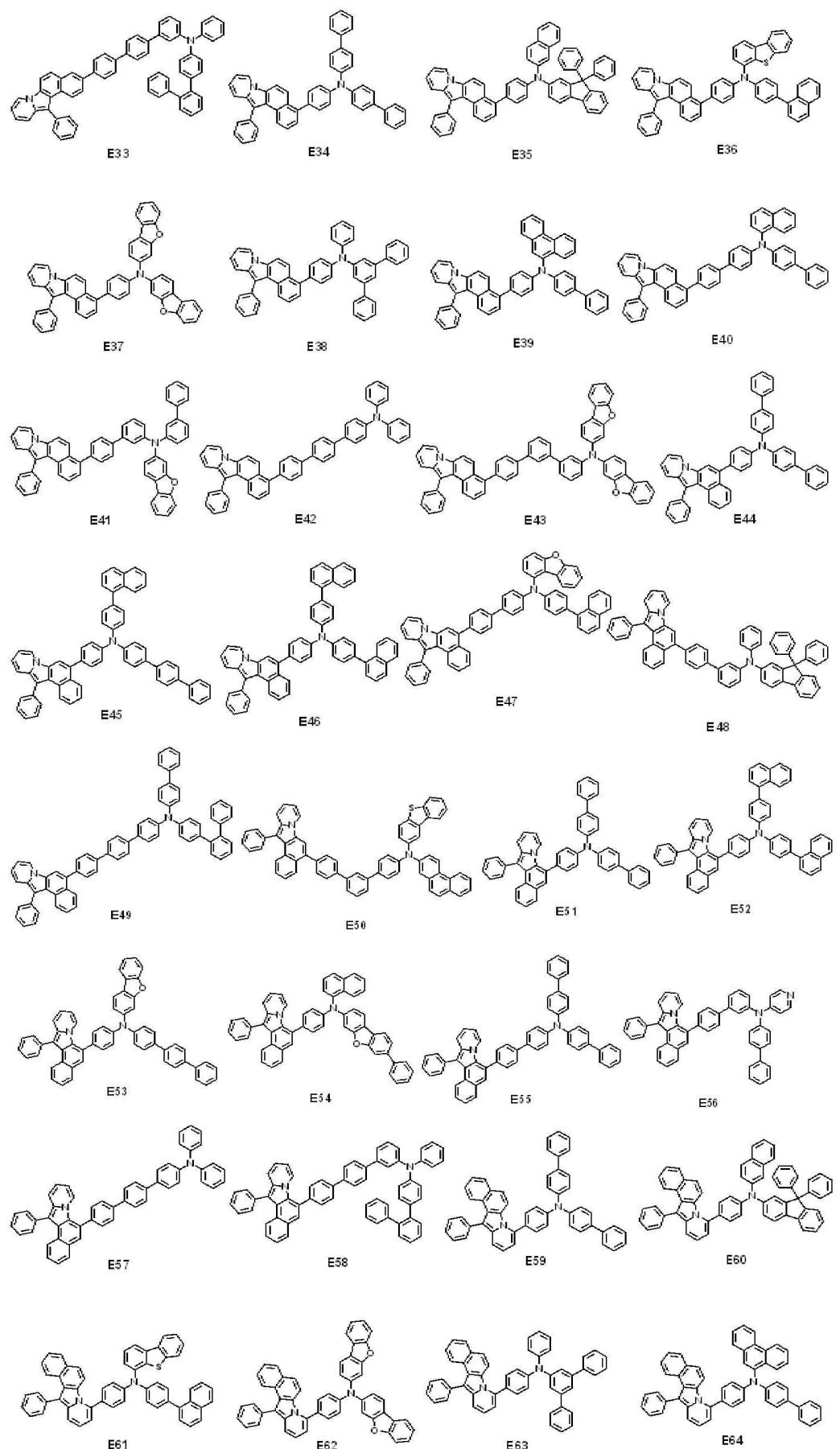


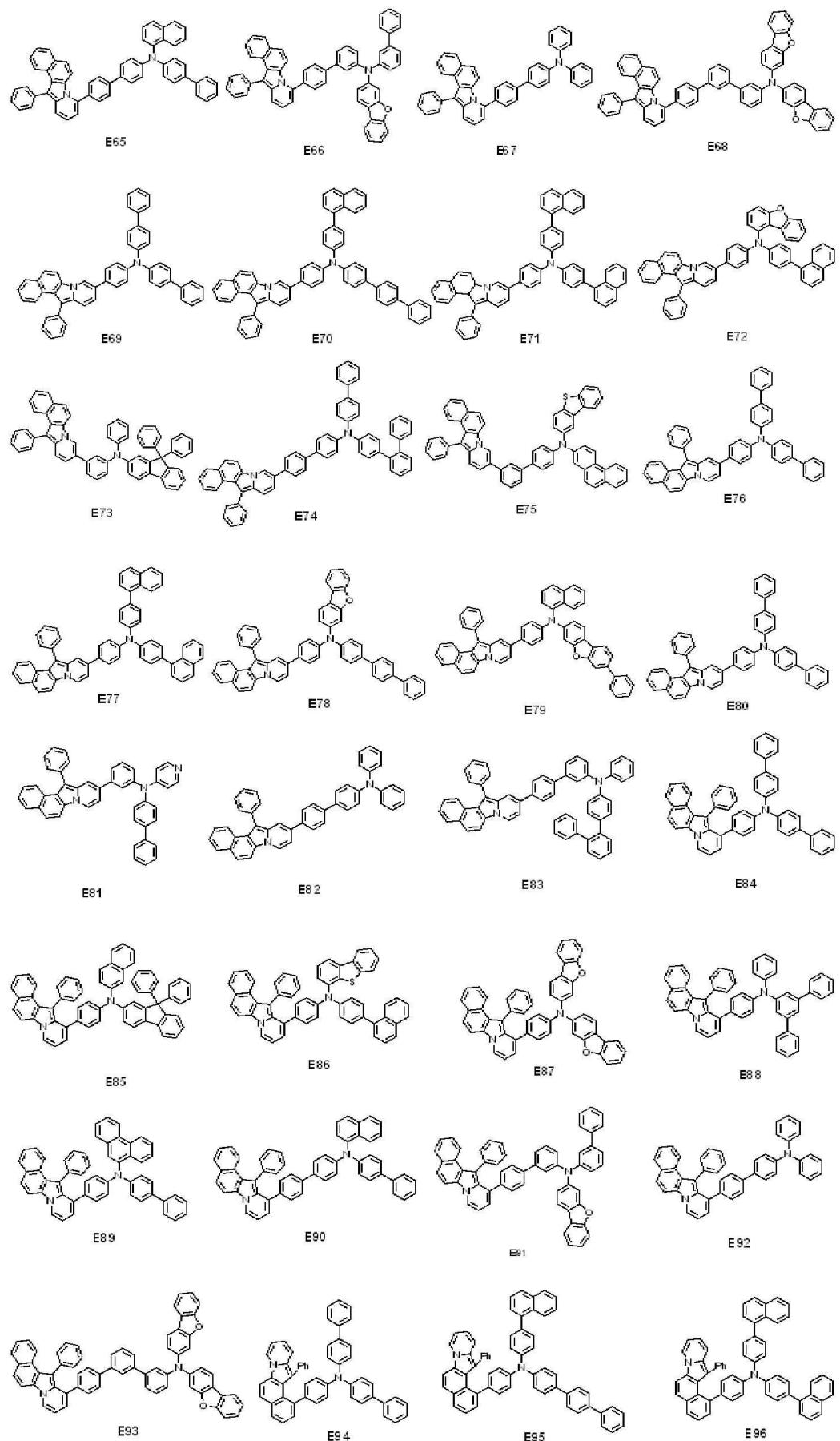
[0187]

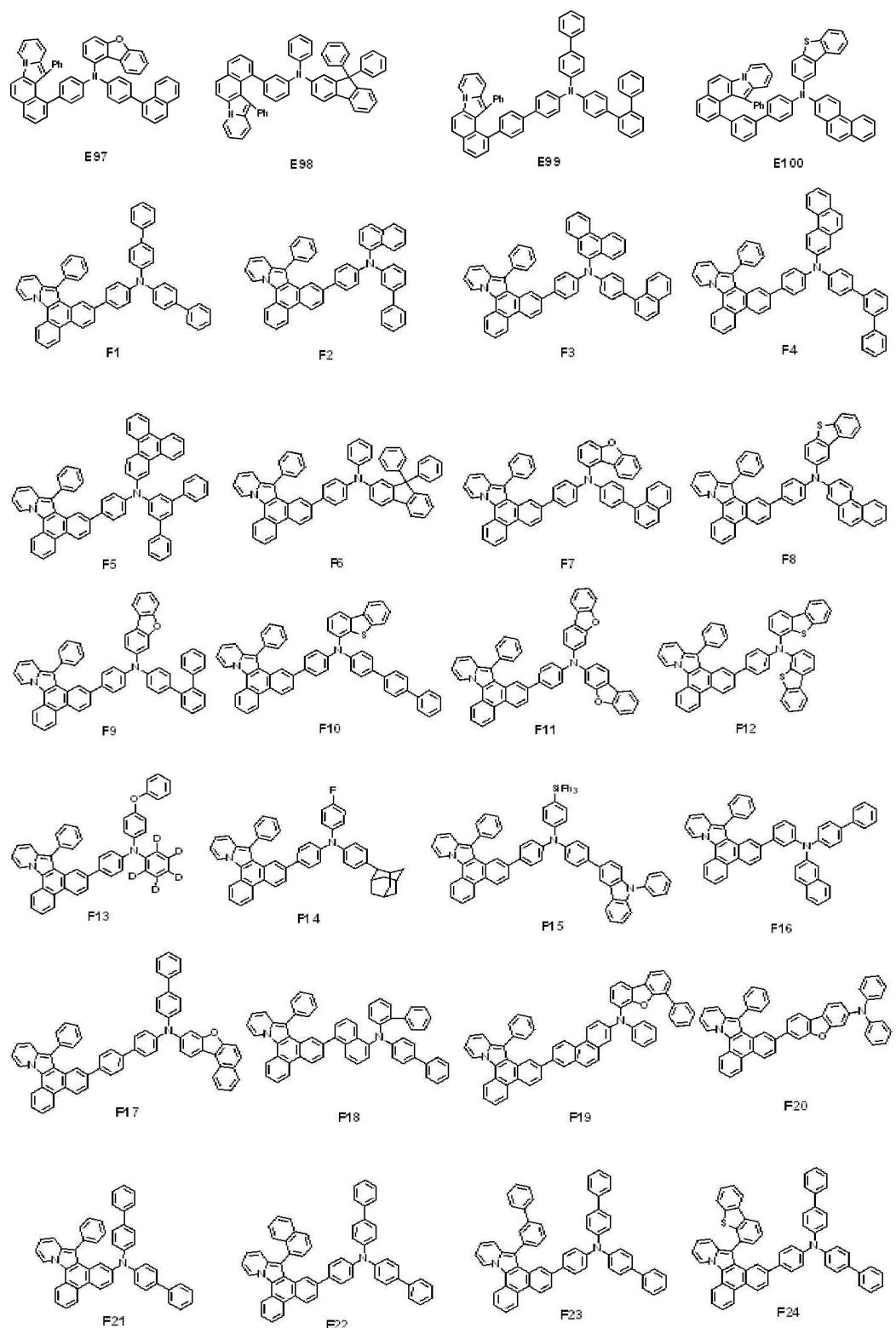


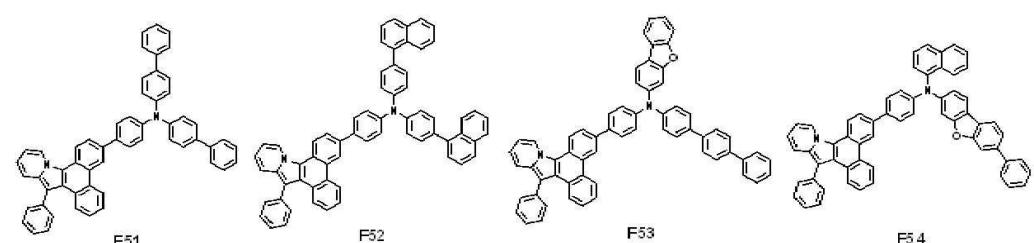
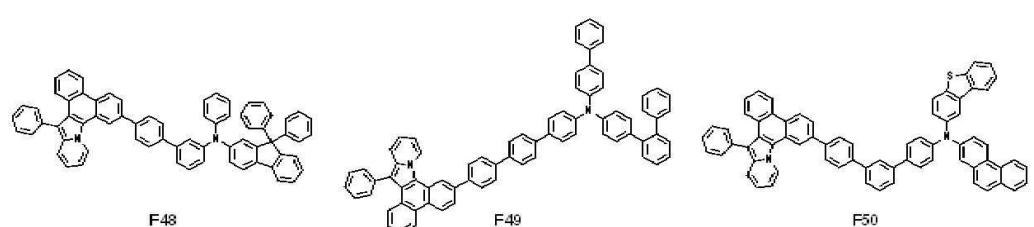
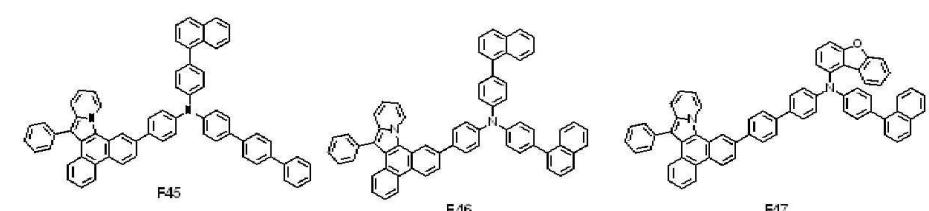
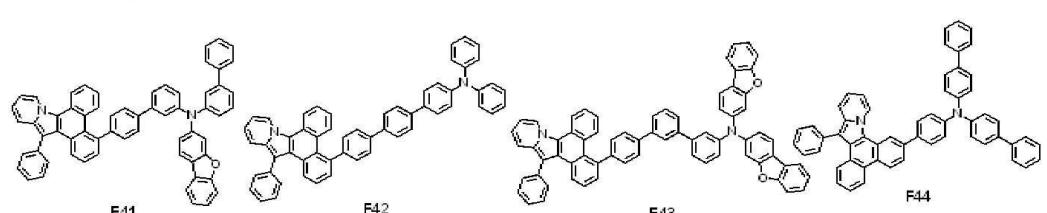
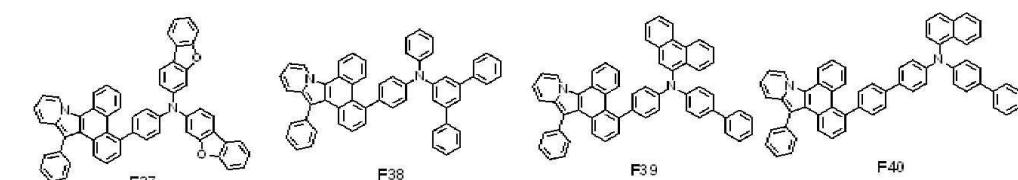
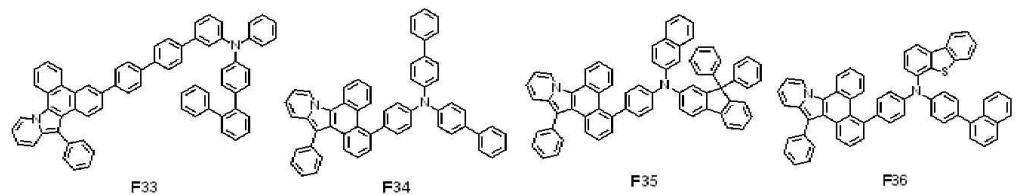
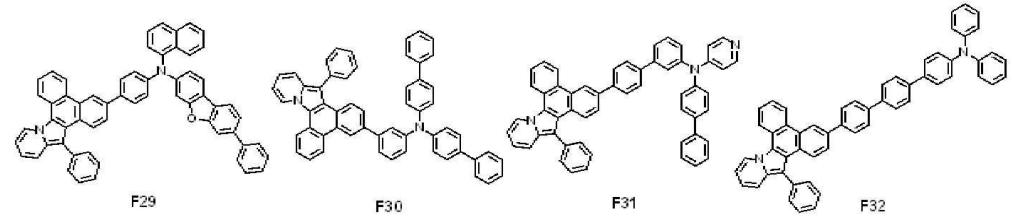
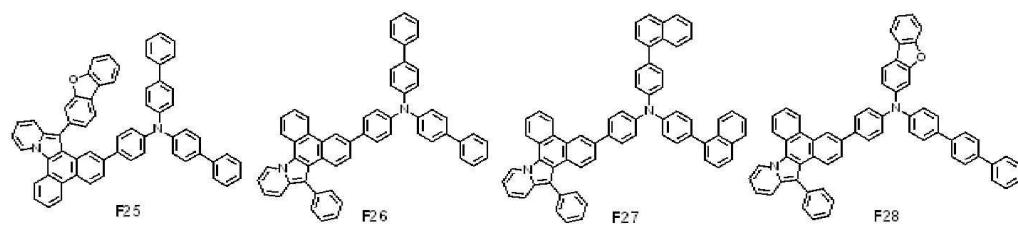
[0188]

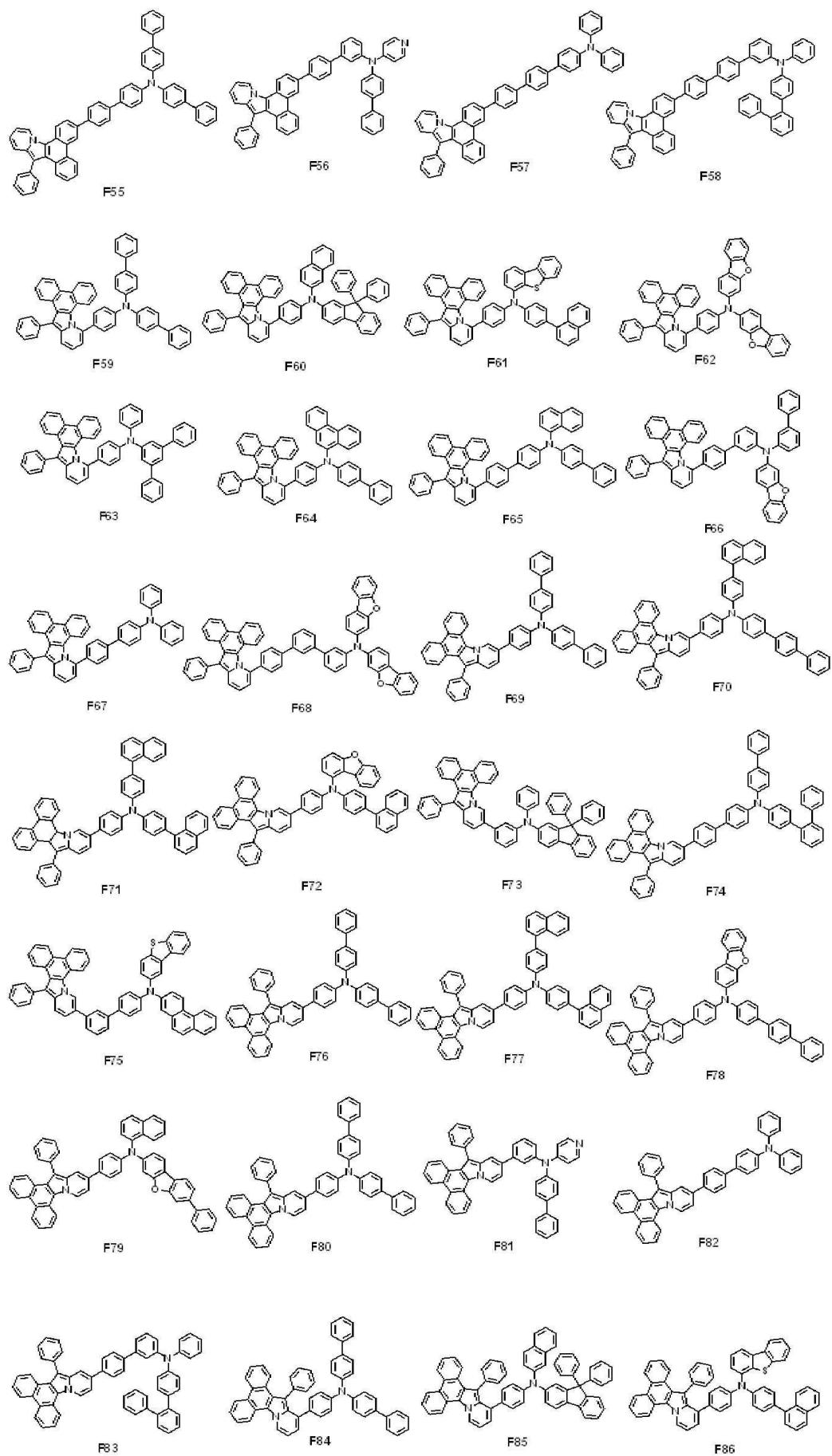


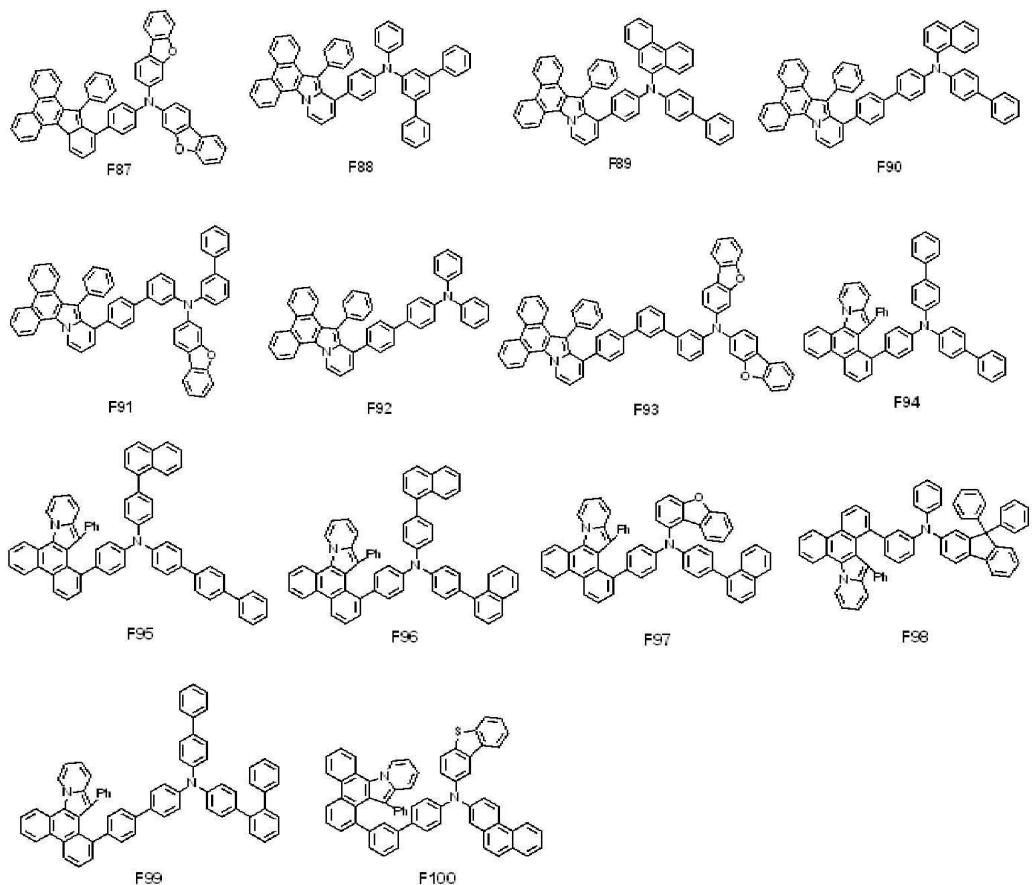










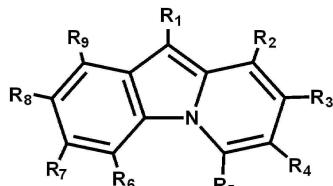


[0189] 화합물군 1의 화합물 A1 내지 화합물 A97은 R_2 와 R_3 이 서로 결합하여 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것에 해당한다. 화합물군 1의 화합물 B1 내지 화합물 B97은 R_3 과 R_4 가 서로 결합하여 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것에 해당한다. 화합물군 1의 화합물 C1 내지 화합물 C97은 R_4 와 R_5 가 서로 결합하여 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것에 해당한다. 또한, 화합물군 1의 화합물 D1 내지 화합물 D100은 R_2 와 R_3 및 R_4 와 R_5 가 각각 서로 결합하여 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것에 해당한다.

[0190] 화합물군 2의 화합물 E1 내지 화합물 E100은 R_8 과 R_9 가 서로 결합하여 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것에 해당한다. 화합물군 2의 화합물 F1 내지 화합물 F100은 R_6 과 R_7 및 R_8 과 R_9 가 각각 서로 결합하여 화학식 3으로 표시되는 6각 탄화수소 고리를 형성하는 것에 해당한다.

[0191] 상술한 일 실시예의 아민 화합물은 피리도인돌 부분을 포함한 축합환을 포함하여 양호한 열/전하 내성 및 우수한 발광 효율을 나타내는 유기 전계 발광 소자용 재료로 사용될 수 있다. 특히, 화학식 2로 표시되는 피리도인돌 부분에 있어서, R_8 의 위치는 아릴아민 부분으로 치환되지 않아 안정된 분자 구조를 나타낼 수 있다. 또한, 일 실시예의 아민 화합물은 화학식 2로 표시되는 피리도인돌 부분의 R_1 위치는 아릴아민 부분으로 치환되지 않아 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용될 경우 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명 특성을 개선할 수 있다.

[0192] [화학식 2]



[0193]

[0194] 도 1 내지 도 3에 도시된 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서, 정공 수송 영역(HTR)은 화합물군 1 및 화합물군 2에서 표시된 아민 화합물을 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다. 한편, 정공 수송 영역(HTR)은 화합물군

1 또는 화합물군 2의 아민 화합물 이외에 공지의 물질을 더 포함할 수 있다.

[0195] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 수송 영역(HTR)은 상술한 일 실시예의 아민 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시예의 아민 화합물은 정공 수송 영역(HTR)이 복수의 유기층으로 구성되는 경우 발광층(EML)에 인접한 유기층에 포함될 수 있다.

[0196] 예를 들어, 일 실시예의 아민 화합물은 정공 수송 영역(HTR)의 정공 수송층(HTL)에 포함될 수 있다. 또한, 정공 수송층(HTL)이 복수 개의 유기층들을 포함하는 경우 일 실시예의 아민 화합물은 복수 개의 유기층들 중 발광층(EML)에 인접한 층에 포함될 수 있다.

[0197] 구체적으로, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL)과 정공 수송층(HTL)을 포함하는 경우 일 실시예의 아민 화합물은 정공 수송층(HTL)에 포함될 수 있으며, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자의 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 및 전자 저지층(EBL)을 포함하는 경우 일 실시예의 아민 화합물은 전자 저지층(EBL)에 포함될 수 있다.

[0198] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송층(HTL)이 일 실시예의 아민 화합물을 포함하는 경우, 정공 주입층(HIL)은 공지의 정공 주입 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 주입층(HIL)은 트리페닐아민 함유 폴리에테르케톤(TPAPEK), 4-이소프로필-4'-메틸디페닐요오드늄테트라카이스(펜타플루오로페닐)붕산염(PPBI), N, N'-디페닐-N, N'-비스-[4-(페닐-m-톨릴-아미노)-페닐]-페닐-4, 4'-디아민(DNTPD), 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물, 4, 4', 4"-트리스(3-메틸 폐닐 아미노)트리페닐아민(m-MTDA), N, N'-디(1-나프틸)-N, N'-디페닐벤지딘(NPB), N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-디페닐-4,4'-디아민(α -NPD), 4,4',4"-트리스{N,N 디페닐 아미노} 트리페닐아민(TDATA), 4,4',4"-트리스(N,N-2-나프틸 폐닐아미노)트리페닐아민(2-TNATA), 폴리아닐린/도데실벤젠 설폰산(PANI/DBSA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/캄페설폰산(PANI/CSA), 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트)(PANI/PSS), 또는 HAT-CN(dipyrazino[2,3-f: 2',3'-h] quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile) 등을 포함할 수 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0199] 한편, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 정공 수송층(HTL)은 일 실시예의 아민 화합물 이외에 공지의 정공 수송 재료를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 정공 수송층(HTL)은 1,1-비스[(디-4-트릴아미노)페닐]시클로헥산(TAPC), N-페닐카르바졸(N-Phenyl carbazole), 폴리비닐카르바졸(Polyvinyl carbazole) 등의 카르바졸 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPB(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), TAPC(4,4' -Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMTPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl), mCP(1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene) 등을 더 포함할 수도 있다. 하지만, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0200] 앞서 언급한 바와 같이, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL) 외에, 정공 베퍼층 및 전자 저지층(EBL) 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 정공 베퍼층은 발광층(EML)에서 방출되는 광의 파장에 따른 공진 거리를 보상하여 광 방출 효율을 증가시킬 수 있다. 정공 베퍼층에 포함되는 물질로는 정공 수송 영역(HTR)에 포함될 수 있는 물질이 사용될 수 있다.

[0201] 한편, 정공 수송 영역(HTR)이 정공 수송층(HTL)과 발광층(EML) 사이에 배치된 전자 저지층(EBL)을 더 포함하는 경우 전자 저지층(EBL)은 전자 수송 영역(ETR)으로부터 정공 수송 영역(HTR)으로의 전자 주입을 방지하는 역할을 할 수 있다.

[0202] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송 영역(HTR)이 전자 저지층(EBL)을 포함하는 경우 전자 저지층(EBL)은 일 실시예의 아민 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 전자 저지층(EBL)은 일 실시예의 아민 화합물 이외에 당 기술분야에 알려진 일반적인 재료를 더 포함할 수 있다. 전자 저지층(EBL)은 예를 들어, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸계 유도체, 플루오렌(fluorine)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPD(N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), TAPC(4,4' -Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]), HMTPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 또는 mCP 등을 포함할 수 있다.

[0203] 즉, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송 영역(HTR)이 단일층인 경우 정공 수송 영역(HTR)은 상술한 일 실시예의 아민 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 정공 수송 영역(HTR)은 공지의 정공 주입 재료,

또는 공지의 정공 수송 재료를 더 포함할 수 있다.

[0204] 또한, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 정공 수송 영역(HTR)이 복수의 층을 포함하는 경우 정공 수송 영역(HTR)에 포함되는 복수의 층 중 적어도 하나의 층은 상술한 일 실시예의 아민 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 정공 수송 영역(HTR)에 포함되는 복수의 층 중 발광층(EML)에 인접한 층에 상술한 일 실시예의 아민 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 한편, 복수의 층 중 일 실시예의 아민 화합물을 포함하지 않는 층은 공지의 정공 주입 재료, 또는 공지의 정공 수송 재료를 포함할 수 있다. 또한, 일 실시예의 아민 화합물을 포함하는 층에서도 공지의 정공 주입 재료, 또는 공지의 정공 수송 재료를 더 포함할 수 있다.

[0205] 정공 수송 영역(HTR)의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 100Å 내지 약 5000Å일 수 있다. 정공 주입층(HIL)의 두께는, 예를 들어, 약 30Å 내지 약 1000Å이고, 정공 수송층(HTL)의 두께는 약 30Å 내지 약 1000Å 일 수 있다. 예를 들어, 전자 저지층(EBL)의 두께는 약 10Å 내지 약 1000Å일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR), 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL) 및 전자 저지층(EBL)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족 할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0206] 정공 수송 영역(HTR)은 앞서 언급한 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하 생성 물질을 더 포함할 수 있다. 전하 생성 물질은 정공 수송 영역(HTR) 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다. 전하 생성 물질은 예를 들어, p-도편트(dopant)일 수 있다. p-도편트는 퀴논(quinone) 유도체, 금속 산화물 및 시아노(cyano)기 함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, p-도편트의 비제한적인 예로는, TCNQ(Tetracyanoquinodimethane) 및 F4-TCNQ(2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) 등과 같은 퀴논 유도체, 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

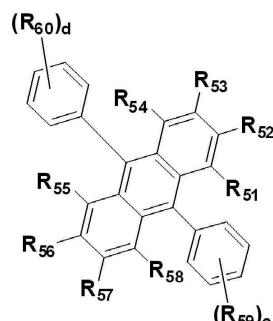
[0207] 발광층(EML)은 정공 수송 영역(HTR) 상에 제공된다. 발광층(EML)의 두께는 예를 들어, 약 100Å 내지 약 300Å 인 것일 수 있다. 발광층(EML)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0208] 발광층(EML)은 적색광, 녹색광, 청색광, 백색광, 황색광, 시안광 중 하나를 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 형광 발광 물질 또는 인광 발광 물질을 포함할 수 있다.

[0209] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 발광층(EML)은 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 플루오란텐 유도체, 크리센 유도체, 디하이드로벤즈안트라센 유도체, 또는 트리페닐렌 유도체를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 발광층(EML)은 안트라센 유도체 또는 피렌 유도체를 포함하는 것일 수 있다.

[0210] 발광층(EML)은 하기 화학식 4로 표시되는 안트라센 유도체를 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 4]

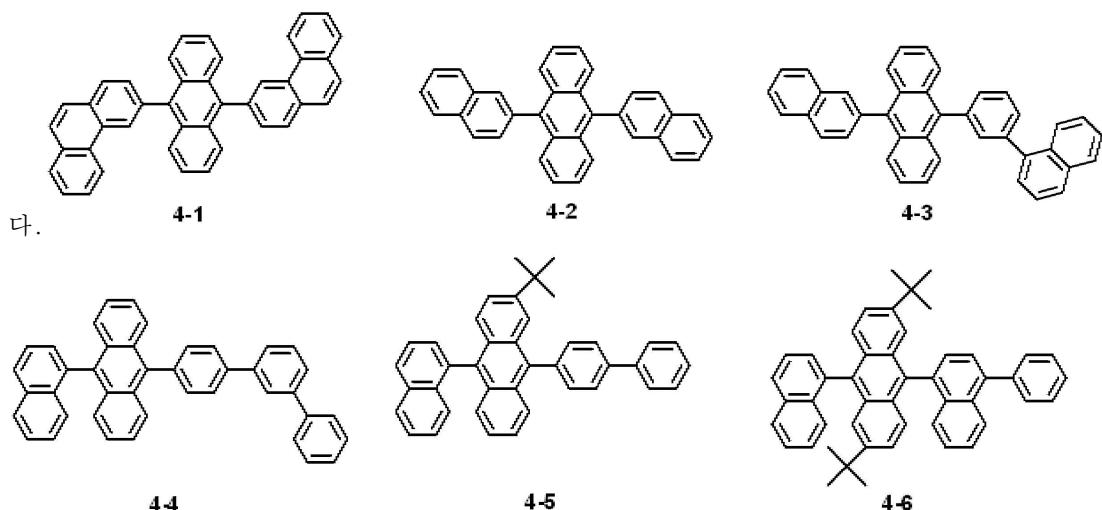


[0212]

[0213] 화학식 4에서, R₅₁ 내지 R₆₀은 각각 독립적으로, 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 인접하는 기와 결합하여 고리를 형성하는 것일 수 있다. 한편, R₅₁ 내지 R₆₀은 인접하는 기와 서로 결합하여 포화탄화수소 고리 또는 불포화탄화수소 고리를 형성할 수 있다.

[0214] 화학식 4에서 c 및 d는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수일 수 있다.

[0215] 화학식 4은 하기 화합물 4-1 내지 화합물 4-6 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있



다.

[0216] 도 1 내지 도 3에 도시된 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 발광층(EML)은 호스트 및 도편트를 포함할 수 있고, 발광층(EML)은 상술한 화학식 4로 표시되는 화합물을 호스트 재료로 포함할 수 있다.

[0217] 발광층(EML)은 호스트 물질로 당 기술분야에 알려진 일반적인 재료를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 발광층(EML)은 호스트 물질로 DPEPO(Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide), CBP(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl), mCP(1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzene), PPF (2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]furan), TcTa(4,4',4'''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine) 및 TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(n-vinylcarbazole)), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4'''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene), DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide), CP1(Hexaphenyl cyclotriphosphazene), UGH2 (1,4-Bis(triphenylsilyl)benzene), DPSiO₃ (Hexaphenylcyclotrisiloxane), DPSiO₄ (Octaphenylcyclotetrasiloxane), PPF(2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzofuran) 등을 호스트 재료로 사용할 수 있다.

[0218] 일 실시예에서 발광층(EML)은 공지의 도편트 재료로, 스티릴 유도체(예를 들어, 1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoryl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4'-(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-(E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi), 페릴렌 및 그 유도체(예를 들어, 2, 5, 8, 11-Tetra-t-butylperylene(TBP)), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1, 1-diphenylbenzene, 1, 4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene) 등의 2,5,8,11-Tetra-t-butylperylene(TBP)) 등을 포함할 수 있다.

[0219] 발광층(EML)이 적색광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, PBD:Eu(DBM)3(Phen)(tris(dibenzoylmethanato)phenanthoroline europium) 또는 페릴렌(Perylene)을 포함하는 형광 물질을 더 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 적색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도편트는 예를 들어, PIQIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetone iridium), PQIr(acac)(bis(1-phenylquinoline)acetylacetone iridium), PQIr(tris(1-phenylquinoline)iridium) 및 PtOEP(octaethylporphyrin platinum)과 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex), 루브렌(rubrene) 및 그 유도체 및 4-디시아노메틸렌-2-(p-디메틸아미노스티릴)-6-메틸-4H-페란(DCM) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.

[0220] 발광층(EML)이 녹색광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)을 포함하는 형광 물질을 더 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 녹색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도편트는 예를 들어, Ir(ppy)3(fac-tris(2-phenylpyridine)iridium)와 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex) 및 쿠마린(coumarin) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.

[0221] 발광층(EML)이 청색광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, 스피로-DPVBi(spiro-DPVBi), 스피로-6P(spiro-

6P), DSB(distyryl-benzene), DSA(distyryl-arylene), PFO(Polyfluorene)계 고분자 및 PPV(poly(p-phenylene vinylene)계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 형광 물질을 더 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 청색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도편트는 예를 들어, (4,6-F₂ppy)2Irpic와 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex), 페릴렌(perlene) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.

[0222] 한편, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)의 발광층(EML)은 청색광 또는 녹색광을 방출하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 450nm 이상 480nm 이하의 광장 영역의 청색광을 방출하는 것이거나, 490nm 이상 560nm 이하의 광장 영역의 녹색광을 방출하는 것이거나 일 수 있다.

[0223] 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)에서 전자 수송 영역(ETR)은 발광층(EML) 상에 제공된다. 전자 수송 영역(ETR)은, 정공 저지층(HBL), 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0224] 전자 수송 영역(ETR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0225] 예를 들어, 전자 수송 영역(ETR)은 전자 주입층(EIL) 또는 전자 수송층(ETL)의 단일층의 구조를 가질 수도 있고, 전자 주입 물질과 전자 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 전자 수송 영역(ETR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 발광층(EML)으로부터 차례로 적층된 전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL), 정공 저지층(HBL)/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL) 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 수송 영역(ETR)의 두께는 예를 들어, 약 100Å 내지 약 1500Å인 것일 수 있다.

[0226] 전자 수송 영역(ETR)은, 진공 증착법, 스판 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.

[0227] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함할 경우, 예를 들어 전자 수송 영역(ETR)은 Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine, 2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene, TPBi(1,3,5-tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benzene), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,08)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Bebq2(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0228] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 수송층(ETL)을 포함하는 경우 전자 수송층(ETL)들의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들어 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 전자 수송층(ETL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.

[0229] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함할 경우, 전자 수송 영역(ETR)은 예를 들어, LiF, LiQ(8-hydroxyquinolinolata-lithium), Li₂O, BaO, NaCl, CsF, Yb와 같은 란타넘족 금속, 또는 RbCl, RbI, KI와 같은 할로겐화 금속 등이 사용될 수 있으나 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 유기 금속염은 에너지 밴드 갭(energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetone) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다.

[0230] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함하는 경우 전자 주입층(EIL)들의 두께는 약 1Å 내지 약 100Å, 약 3Å 내지 약 90Å일 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.

[0231] 전자 수송 영역(ETR)은 앞서 언급한 바와 같이, 정공 저지층(HBL)을 포함할 수 있다. 정공 저지층(HBL)은 예를 들어, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 및 Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 중

적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0232] 제2 전극(EL2)은 전자 수송 영역(ETR) 상에 제공된다. 제2 전극(EL2)은 도전성을 갖는다. 제2 전극(EL2)은 금속 합금 또는 도전성 화합물로 형성될 수 있다. 제2 전극(EL2)은 캐소드(cathode)일 수 있다. 제2 전극(EL2)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제2 전극(EL2)DL 투과형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다.

[0233] 제2 전극(EL2)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 예시된 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.

[0234] 도시하지는 않았으나, 제2 전극(EL2)은 보조 전극과 연결될 수 있다. 제2 전극(EL2)이 보조 전극과 연결되면, 제2 전극(EL2)의 저항을 감소 시킬 수 있다.

[0235] 유기 전계 발광 소자(10)에서, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)에 각각 전압이 인가됨에 따라 제1 전극(EL1)으로부터 주입된 정공(hole)은 정공 수송 영역(HTR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동되고, 제2 전극(EL2)으로부터 주입된 전자가 전자 수송 영역(ETR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동된다. 전자와 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 엑시톤을 생성하며, 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.

[0236] 유기 전계 발광 소자(10)가 전면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 반사형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 유기 전계 발광 소자(10)가 배면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 반사형 전극일 수 있다.

[0237] 상술한 일 실시예의 아민 화합물은 일 실시예의 유기 전계 발광 소자(10)용 재료로 포함될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 상술한 아민 화합물을 제1 전극(EL1) 및 제2 전극(EL2) 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층 또는 제2 전극(EL2) 상에 배치된 캡핑층(미도시)에 포함할 수도 있다.

[0238] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 상술한 아민 화합물을 제1 전극(EL1) 및 제2 전극(EL2) 사이에 배치된 적어도 하나의 유기층에 포함하여 우수한 발광 효율과 높은 신뢰성을 나타낼 수 있다. 특히, 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 상술한 아민 화합물을 정공 수송 영역(HTR)에 포함하여 높은 발광 효율과 개선된 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[0239] 구체적으로, 일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 일 실시예의 아민 화합물을 정공 수송 영역의 복수의 유기층들 중 발광층에 인접한 유기층에 포함하여 정공 수송 영역이 높은 정공 수송 능력을 유지하면서 전자의 이동을 억제하여 개선된 발광 효율을 나타낼 수 있다.

[0240] 특히, 일 실시예는 피리도인돌 부분과 아릴아민 부분을 모두 포함하는 아민 화합물을 피리도인돌 부분과 아릴아민 부분을 모두 포함하는 아민 화합물을 정공 수송 영역에 포함함으로써 아민 화합물은 양호한 신뢰성을 가질 수 있으며 이로 인하여 일 실시예의 유기 전계 발광 소자는 양호한 수명 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 피리도인돌 부분에 포함된 질소 원자가 아민 화합물 분자 전체의 정공 수송 능력을 보다 향상시켜 유기 전계 발광 소자의 발광층 내에서의 정공과 전자의 재결합 확률을 증가시킴으로서 일 실시예의 아민 화합물은 개선된 발광 효율을 나타내도록 할 수 있다.

[0241] 이하에서는, 실시예 및 비교예를 참조하면서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 아민 화합물 및 일 실시예의 아민 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 대해서 구체적으로 설명한다. 또한, 이하에 나타내는 실시예는 본 발명의 이해를 돋기 위한 일 예시이며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0242] [실시예]

[0243] 1. 아민 화합물의 합성

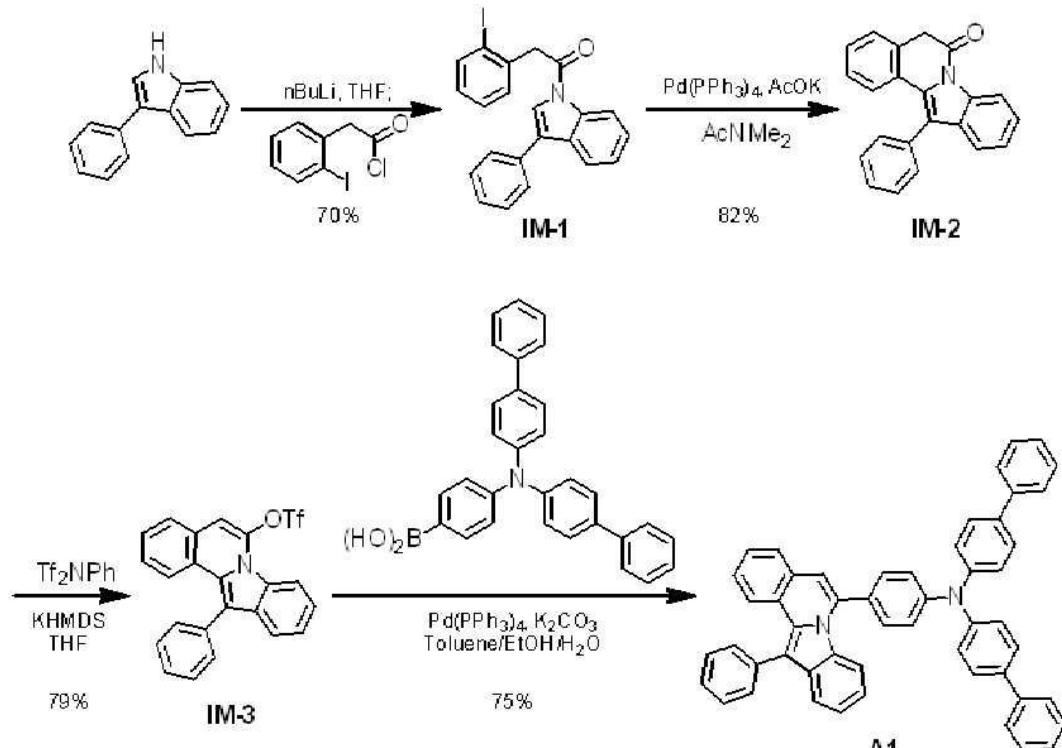
[0244] 먼저, 본 실시 형태에 따른 아민 화합물의 합성 방법에 대해서, 화합물군 1의 화합물 A1, 화합물 A28, 화합물 A57, 화합물 B36, 화합물 B46, 화합물 C47, 화합물 C87, 화합물 D47, 화합물 D60, 화합물 D74, 화합물 E6, 화합물 E25, 화합물 E55, 화합물 E73, 화합물 E89, 화합물 F21, 화합물 F63, 및 화합물 F82의 합성 방법을 예시하여 구체적으로 설명한다. 또한, 이하에 설명하는 아민 화합물의 합성법은 일 실시예로서, 본 발명의 실시형태에

따른 아민 화합물의 합성법이 하기의 실시예에 한정되지 않는다.

[0245] (화합물 A1의 합성)

[0246] 일 실시예에 따른 아민 화합물 A1은 예를 들어 하기 반응식 1에 의해 합성될 수 있다.

[0247] [반응식 1]



[0248]

<중간체 IM-1의 합성>

[0249]

아르곤(Ar) 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 3-phenyl-1H-indole 20.00 g(103.5 mmol) 및 THF 345 mL (0.3 M)를 추가하여, -78°C의 온도에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 72 mL(1.1 equiv)를 적하하였다. 동일한 온도 조건에서 1시간 동안 교반 후, 2-(2-iodophenyl)acetyl chloride 31.94 g (1.1 equiv, 113.8 mmol)의 THF 용액(28.5 mL, 1 mol/L)을 적하하여, 동일한 온도에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각한 후, 톨루엔으로 추출하였다. 이후 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순차적으로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-1(31.68 g, 수율 70%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 437이 분자 이온 피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-1인 것을 확인하였다.

[0250]

<중간체 IM-2의 합성>

[0251]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-1 25.00g (57.2 mmol), 초산칼륨 8.42g(1.5 equiv, 85.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ 3.30g(0.05 eq, 2.9 mmol) 및 N,N-dimethylamide 228 mL(0.25 M)를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 상온까지 공랭하여, 반응 용액에 물을 더해서 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-2(14.50 g, 수율 82%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 309가 분자 이온 피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-2인 것을 확인하였다.

[0252]

<중간체 IM-3의 합성>

[0253]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-2 10.00g(32.3 mmol) 및 THF 108 mL(0.3 M)를 추가하여 -78°C에서 교반하면서, 1.0mol/L의 KHMDS/THF 용액 35.6 mL(1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시

간 동안 교반한 후, *N,N'*-bis(trifluoromethanesulfonyl)aniline 13.86 g(1.2 equiv, 38.8 mmol)의 THF 용액(10.0 mL, 1 mol/L)을 적하하여, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 다음으로, 10% NaOH 수용액을 더한 후, 반응 용액을 AcOEt로 추출하였다. 수층을 제거해, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물인 중간체 IM-3 (11.27 g, 수율 79%)은 그대로 다음 반응에 이용했다. FAB-MS 측정으로, 질량수 *m/z* = 441이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-3인 것을 확인하였다.

[0255]

<화합물 A1의 합성>

[0256]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-3 10.00 g(22.7 mmol), 4-{di[(1, 1'-biphenyl)-4-yl]amino}phenylboronic acid 11.00 g(1.1 equiv, 24.9 mmol), K₂CO₃ 9.39 g(3.0 equiv, 68.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.31 g (0.05 eq, 1.1 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 159 mL를 차례로 추가하여, 80°C로 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거해, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매를 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 A1 (11.70 g, 수율 75%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 *m/z* = 688이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 A1인 것을 확인하였다.

[0257]

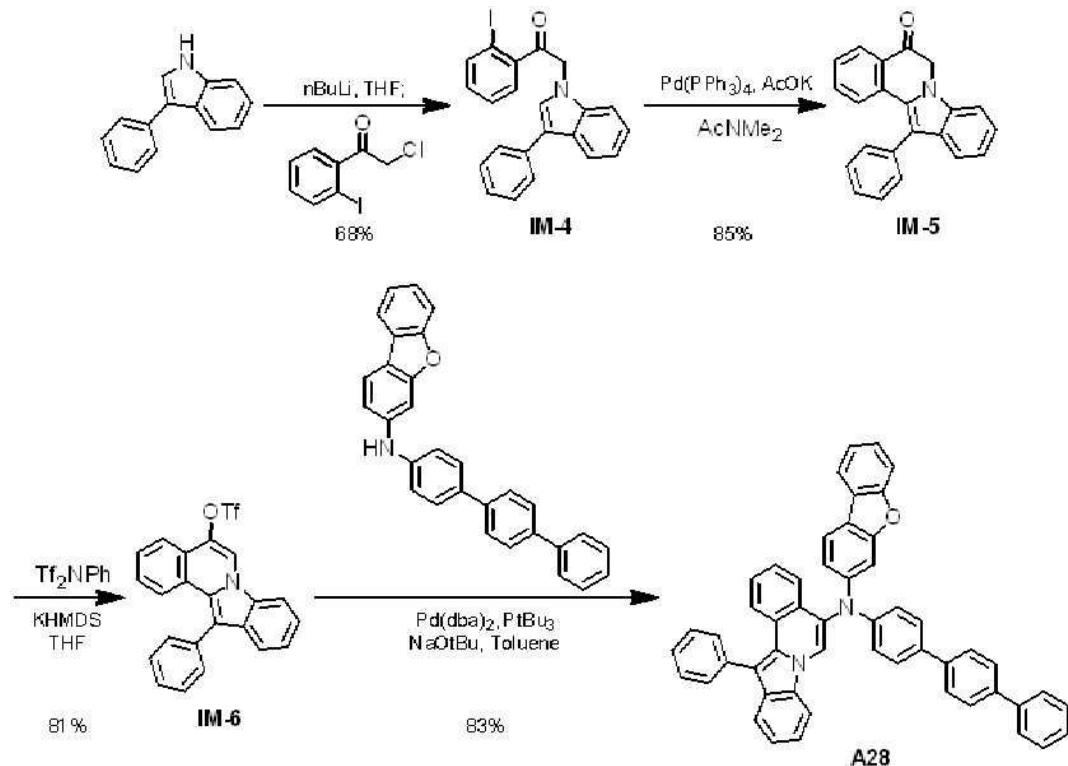
(화합물 A28의 합성)

[0258]

일 실시예에 따른 아민 화합물 A28은 예를 들어 하기 반응식 2에 의해 합성될 수 있다.

[0259]

[반응식 2]



[0260]

<중간체 IM-4의 합성>

[0261]

아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 3-phenyl-1H-indole 20.00 g(103.5 mmol) 및 THF 345 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 72 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반한 후, 2-chloro-1-(2-iodophenyl)ethanone 31.94 g(1.1 equiv, 113.8 mmol)의 THF 용액(28.5 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 2시간 동안 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각하여, 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄

의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여 중간체 IM-4 (30.77 g, 수율 68%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 437$ 이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-4인 것을 확인하였다.

[0263] <중간체 IM-5의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-4 25.00 g(57.2 mmol), 초산칼륨 8.42 g(1.5 equiv, 85.8 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 3.30 g(0.05 eq, 2.9 mmol) 및 N,N -dimethylamide 228 mL (0.25 M)를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 상온까지 공랭하여, 반응 용액에 물을 추가하여 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-5 (15.03 g, 수율 85%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 309$ 가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-5인 것을 확인하였다.

[0265] <중간체 IM-6의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-5 10.00 g(32.3 mmol) 및 THF 108 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.0mol/L의 KHMDS/THF 용액 35.6 mL(1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반한 후, N, N' -bis(trifluoromethanesulfonyl)aniline 13.86 g(1.2 equiv, 38.8 mmol)의 THF 용액 (10.0 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 10% NaOH 수용액을 더한 후, 반응 용액을 AcOEt로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물 IM-6 (11.56g, 수율 81%)은 그대로 다음 반응에 이용하였다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 441$ 이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-6인 것을 확인하였다.

[0267] <화합물 A28의 합성>

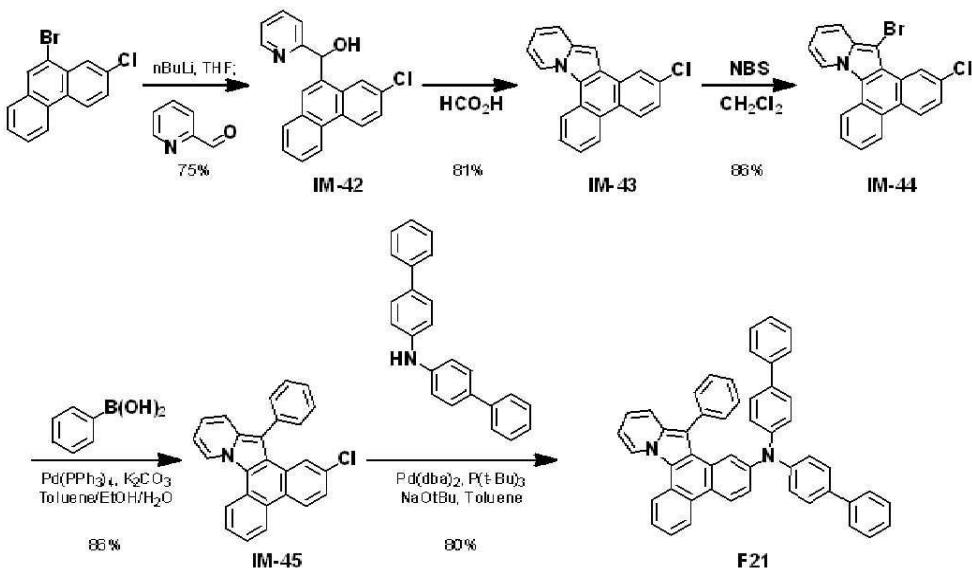
아르곤 분위기하, 200 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-6 10.00 g(18.5 mmol), $Pd(dba)_2$ 0.39 g (0.03 equiv, 0.7 mmol), Na^tBu 4.35 g (2.0 equiv, 45.3 mmol), 톨루엔 113 mL, N -(1, 1':4', 1'''-terphenyl)-4-yl]dibenzofuran-3-amine 10.25 g (1.1 equiv, 24.9 mmol) 및 tBu_3P 0.46 g (0.1 equiv, 2.3 mmol)을 차례로 추가하여, 가열 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 더해서 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고 $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 A28 (13.22 g, 수율 83%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 702$ 가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 A28인 것을 확인하였다.

[0269] (화합물 A57의 합성)

[0270] 일 실시예에 따른 아민 화합물 A57은 예를 들어 하기 반응식 3에 의해 합성될 수 있다.

[0271]

[반응식 3]



[0272]

[0273]

<중간체 IM-7의 합성>

[0274]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 3-phenyl-1*H*-indole 15.00 g (77.6 mmol), 1-bromo-4-chloro-2-ethynylbenzene 25.09 g(1.5 equiv, 116.4 mmol), K₃PO₄ 32.97 g(2.0 eq, 155.2 mmol) 및 DMSO 215 mL(0.2 M)를 차례로 추가하여, 120℃로 가열 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 상온까지 공랭하여, 반응 용액에 물을 더하고 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-7 (19.03 g, 수율 60%)을 얻었다. FAB-MS측정으로, 질량수 m/z = 408이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-7인 것을 확인하였다.

[0275]

<중간체 IM-8의 합성>

[0276]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-7 15.00 g(36.7 mmol), 초산칼륨 5.40 g(1.5 equiv, 55.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.12 g(0.05 eq, 1.8 mmol) 및 N, N-dimethylamide 146 mL (0.25 M)를 차례로 추가하여, 80℃로 가열 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 상온까지 공랭하여, 반응 용액에 물을 추가하고 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-8 (9.74 g, 수율 81%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량 수 m/z = 327이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-8인 것을 확인하였다.

[0277]

<화합물 A57의 합성>

[0278]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-8 8.00 g(24.4 mmol), [4'-(diphenylamino)-(1, 1'-biphenyl)-4-yl]boronic acid 9.80 g(1.1 equiv, 26.8 mmol), K₂CO₃ 10.12 g(3.0 equiv, 73.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.41 g (0.05 eq, 1.2 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 170 mL를 차례로 추가하여, 80℃에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 A57 (11.66 g, 수율 78%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량 수 m/z = 612가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 A57인 것을 확인하였다.

[0279]

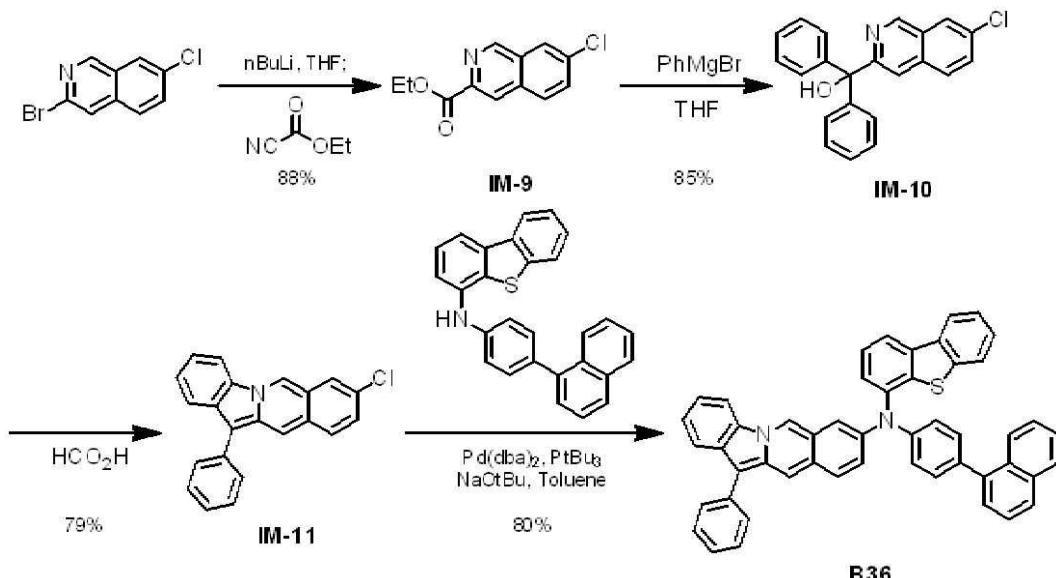
(화합물 B36의 합성)

[0280]

일 실시예에 따른 아민 화합물 B36은 예를 들어 하기 반응식 4에 의해 합성될 수 있다.

[0281]

<반응식 4>



[0282]

[0283] <중간체 IM-9의 합성>

[0284]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 3-bromo-7-chloroisouquinoline 20.00 g(82.5 mmol) 및 THF 275 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 56.7 mL(1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반한 후, ethyl cyanoformate 8.99 g (1.1 equiv, 90.7 mmol)의 THF 용액 (23 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각하여, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-9 (17.10 g, 수율 88%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 235가 분자 이온 피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-9인 것을 확인하였다.

[0285]

<중간체 IM-10의 합성>

[0286]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-10 15.00 g(63.6 mmol) 및 THF 213 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.0mol/L의 PhMgBr/THF 용액 159 mL (2.5 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반한 후, 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인한 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-10 (18.71 g, 수율 85%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 345가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-10인 것을 확인하였다.

[0287]

<중간체 IM-11의 합성>

[0288]

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-10 15.00 g(43.4 mmol) 및 포름산 145 mL(0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각하고, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-11 (11.23 g, 수율 79%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 327이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-11인 것을 확인하였다.

[0289]

<화합물 B36의 합성>

[0290]

아르곤 분위기하, 200 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-11 5.00 g(15.3 mmol), Pd(dba)₂ 0.26 g (0.03 equiv, 0.5 mmol), NaO^tBu 2.93 g (2.0 equiv, 30.5 mmol), 톨루엔 76 mL, N-[4-(naphthalen-1-

y1)phenyl]dibenzothiophen-4-amine 6.74 g(1.1 equiv, 16.8 mmol) 및 $^t\text{Bu}_3\text{P}$ 0.31 g(0.1 equiv, 1.5 mmol)을 차례로 추가하여, 가열 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 더해서 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 B36 (8.45 g, 수율 80%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 692$ 가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 B36인 것을 확인하였다.

[0291]

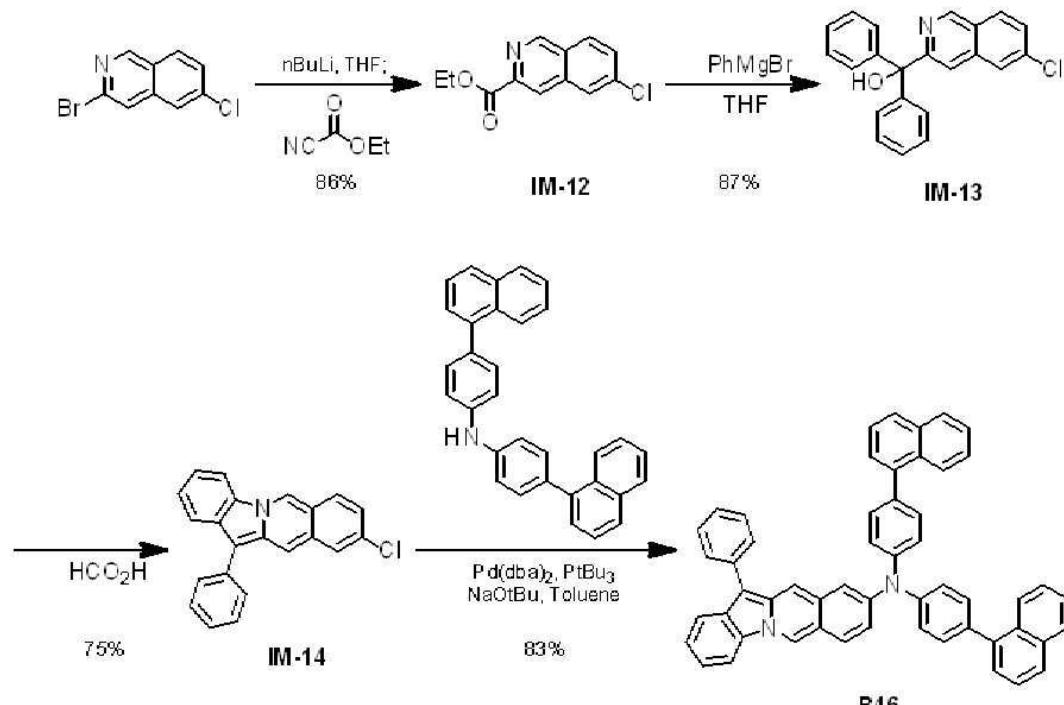
(화합물 B46의 합성)

[0292]

일 실시예에 따른 아민 화합물 B46은 예를 들어 하기 반응식 5에 의해 합성될 수 있다.

[0293]

[반응식 5]



[0294]

<중간체 IM-12의 합성>

[0295]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 3-bromo-6-chloroisouquinoline 20.00 g(82.5 mmol) 및 THF 275 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C 에서 교반하면서, 1.6mol/L의 $n\text{BuLi}$ /n-헥산 용액 56.7 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, ethyl cyanoformate 8.99 g(1.1 equiv, 90.7 mmol)의 THF 용액 (23 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각하여, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-12 (16.72 g, 수율 86%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 235$ 가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-12인 것을 확인하였다.

[0296]

<중간체 IM-13의 합성>

[0297]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-12 15.00 g(63.6 mmol) 및 THF 213 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C 에서 가열 교반하면서, 1.0mol/L의 PhMgBr /THF 용액 159 mL(2.5 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반한 후, 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각하여, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-13 (19.15 g, 수율

87%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 345$ 가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-13인 것을 확인하였다.

[0299] <중간체 IM-14의 합성>

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-13 15.00 g(43.4 mmol) 및 포름산 145 mL(0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-14 (10.66 g, 수율 75%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 327$ 이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-14인 것을 확인하였다.

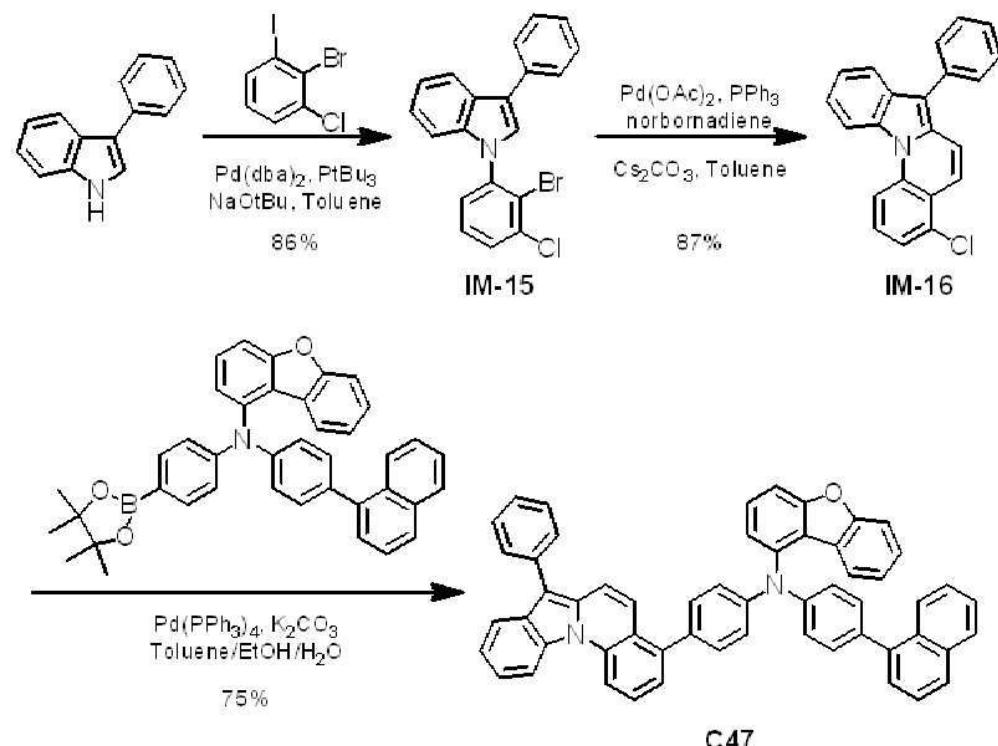
[0301] <화합물 B46의 합성>

아르곤 분위기하, 200 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-14 5.00 g(15.3 mmol), $Pd(dba)_2$ 0.26 g(0.03 equiv, 0.5 mmol), NaO^tBu 2.93 g(2.0 equiv, 30.5 mmol), 툴루엔 76 mL, bis[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]amine 7.07 g(1.1 equiv, 16.8 mmol) 및 tBu_3P 0.31 g (0.1 equiv, 1.5 mmol)을 차례로 추가하여, 가열 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 추가하여 유기층을 분취하였다. 수층에 툴루엔을 더해서 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하여, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 B46 (9.03 g, 수율 83%)을 얻었다. FAB-MS를 측정으로, 질량수 $m/z = 712$ 가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 B46인 것을 확인하였다.

[0303] (화합물 C47의 합성)

[0304] 일 실시예에 따른 아민 화합물 C47은 예를 들어 하기 반응식 6에 의해 합성될 수 있다.

[반응식 6]



[0306]

[0307] <중간체 IM-15의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 3-phenyl-1*H*-indole 15.00 g (77.6 mmol), $Pd(dba)_2$ 1.34 g(0.03 equiv, 2.3 mmol), NaO^tBu 8.95 g(1.2 equiv, 93.1 mmol), 툴루엔 388 mL, 2-bromo-1-chloro-3-iodobenzene

27.10 g(1.1 equiv, 85.4 mmol) 및 $^t\text{Bu}_3\text{P}$ 1.57 g(0.1 equiv, 7.8 mmol)을 차례로 추가하여, 가열 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 추가하여 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-15 (25.55 g, 수율 86%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 382가 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-15인 것을 확인하였다.

[0309] <중간체 IM-16의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-15 15.00g(39.2 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.88 g(0.1 equiv, 3.9 mmol), Cs_2CO_3 19.16 g(1.5 equiv, 58.8 mmol), 톨루엔 196 mL, norbornadiene 14.45 g(4.0 equiv, 156.8 mmol) 및 PPh_3 2.26 g(0.22 equiv, 8.6 mmol)을 차례로 추가하여, 120°C에서 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 추가하여 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-16 (11.18 g, 수율 87%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 327이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-16인 것을 확인하였다.

[0311] <화합물 C47의 합성>

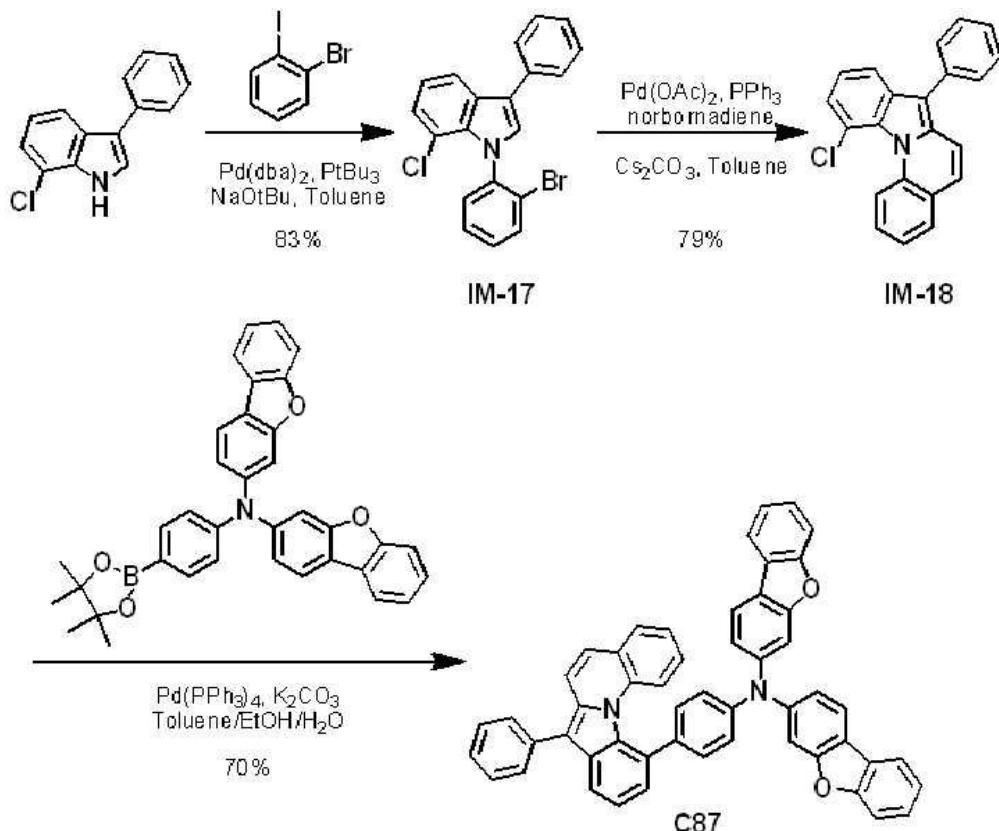
아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-16 8.00 g (24.4 mmol), N -[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]- N -[4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]dibenzo furan-1-amine 15.77 g(1.1 equiv, 26.8 mmol), K_2CO_3 10.12 g(3.0 equiv, 73.2 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.41 g(0.05 eq, 1.2 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 170 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 C47 (13.78 g, 수율 75%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 752가 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 화합물 C47인 것을 확인하였다.

[0313] (화합물 C87의 합성)

[0314] 일 실시예에 따른 아민 화합물 C87은 예를 들어 하기 반응식 7에 의해 합성될 수 있다.

[0315]

[반응식 7]



[0316]

[0317]

[0318]

<중간체 IM-17의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 7-chloro-3-phenyl-1*H*-indole 15.00 g(65.9 mmol), Pd(dba)₂ 1.14 g(0.03 equiv, 2.0 mmol), NaO^tBu 7.60 g(1.2 equiv, 79.1 mmol), 톨루엔 388 mL, 1-bromo-2-iodobenzene 20.50 g(1.1 equiv, 72.5 mmol) 및 ^tBu₃P 1.33 g(0.1 equiv, 6.6 mmol)을 차례로 추가하여, 가열 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 추가하여 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-17 (20.92 g, 수율 83%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 *m/z* = 382가 분자 이온피크로 판별된 것에 의해 중간체 IM-17임 것을 확인하였다.

[0319]

〈중간체 1M-18의 합성〉

[0320]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-17 15.00 g(39.2 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.88 g(0.1 equiv, 3.9 mmol), Cs_2CO_3 19.16 g(1.5 equiv, 58.8 mmol), 톨루엔 196 mL, norbornadiene 14.45 g(4.0 equiv, 156.8 mmol) 및 PPh_3 2.26 g(0.22 equiv, 8.6 mmol)을 차례로 추가하여, 120°C에서 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 추가하여 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고, MgSO_4 로 건조시켰다. MgSO_4 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-18(10.15 g, 수율 79%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 327$ 이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-18인 것을 확인하였다.

[0321]

〈화합물 C87의 합성〉

[0322]

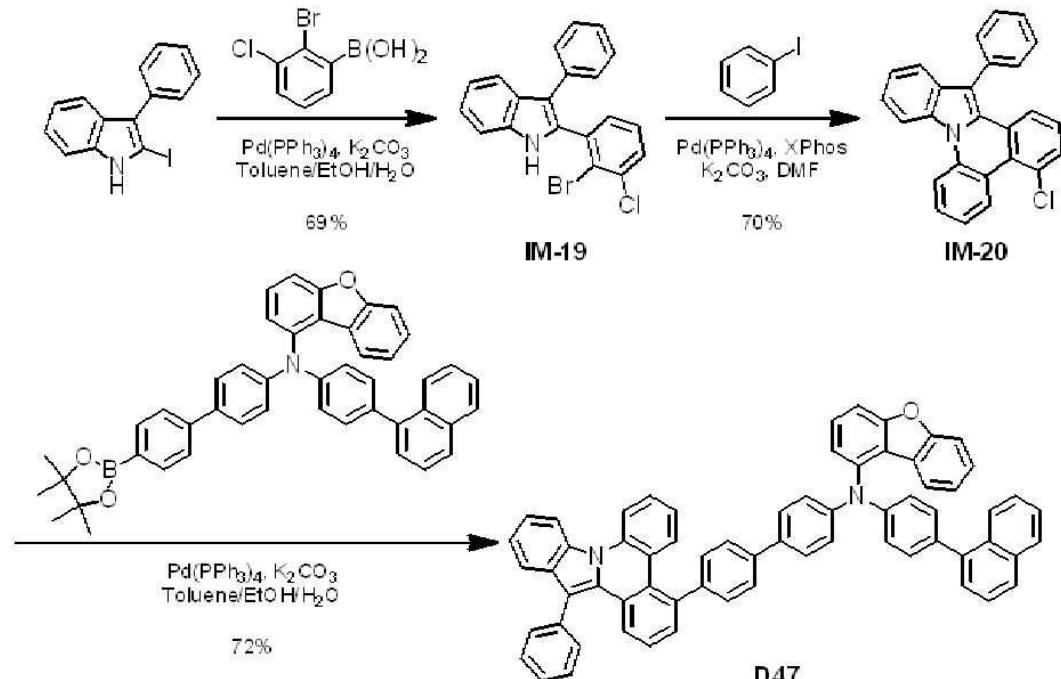
아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-18 8.00 g(24.4 mmol), *N*-(dibenzofuran-3-yl)-*N*-(4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)dibenzofuran-3-amine 14.80 g(1.1 equiv. 26.8

mmol), K_2CO_3 10.12 g(3.0 equiv, 73.2 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 1.41 g(0.05 eq, 1.2 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 170 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 C87 (12.25 g, 수율 70%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 716$ 이 문자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 C87인 것을 확인하였다.

(화합물 D47의 합성)

일 실시예에 따른 아민 화합물 D47은 예를 들어 하기 반응식 8에 의해 합성될 수 있다.

[반응식 8]



<중간체 IM-19의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 2-iodo-3-phenyl-1*H*-indole 15.00 g(47.00 mmol), 2-bromo-3-chlorophenylboronic acid 12.16 g(1.1 equiv, 51.7 mmol), K₂CO₃ 19.49 g(3.0 equiv, 141.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ 2.72 g (0.05 eq, 2.3 mmol) 및 틀루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 329 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 틀루엔으로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 틀루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-19 (12.41 g, 수율 69%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 *m/z* = 382가 문자 이온피크로서 판측된 것에 의해 중간체 IM-19인 것을 확인하였다.

<중간체 IM-20의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-19 10.00 g (26.1 mmol), iodobenzene 5.86 g (1.1 equiv, 28.7 mmol), K_2CO_3 10.83 g (3.0 equiv, 78.4 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 3.02 g (0.1 eq, 2.6 mmol), XPhos 1.25 g (0.1 eq, 2.6 mmol) 및 DMF 105 mL를 차례로 추가하여, 140°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 틀루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 틀루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-20 (6.91 g, 수율 70%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 377$ 이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-20인 것을 확인하였다.

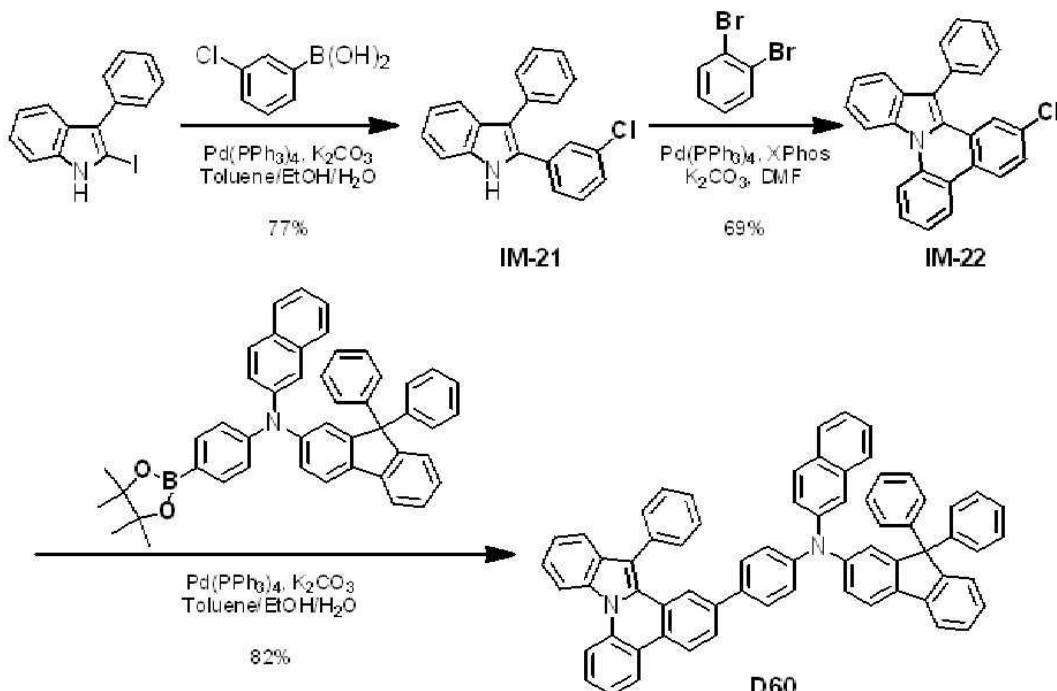
[0331] <화합물 D47의 합성>

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-20 5.00 g(13.2 mmol), *N*-[4-(naphthalen-1-yl)phenyl]-*N*-[4'-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)-(1, 1'-biphenyl)-4-yl]dibenzofuran-1-amine 9.66 g(1.1 equiv, 14.6 mmol), K_2CO_3 5.49 g(3.0 equiv, 39.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 D47 (8.38 g, 수율 72%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량 수 m/z = 879가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 D47인 것을 확인하였다.

[0333] (화합물 D60의 합성)

[0334] 일 실시예에 따른 아민 화합물 D60은 예를 들어 하기 반응식 9에 의해 합성될 수 있다.

[0335] [반응식 9]



[0336]

[0337] <중간체 IM-21의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 2-iodo-3-phenyl-1H-indole 15.00 g(47.00 mmol), 3-chlorophenylboronic acid 8.08 g(1.1 equiv, 51.7 mmol), K_2CO_3 19.49 g(3.0 equiv, 141.0 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 2.72 g(0.05 eq, 2.3 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 329 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화식염수로 세정한 후 $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-21 (10.99 g, 수율 77%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 303이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-21인 것을 확인하였다.

[0339] <중간체 IM-22의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-21 10.00 g (32.9 mmol), 1,2-dibromobenzene 8.54 g(1.1 equiv, 36.2 mmol), K_2CO_3 13.65 g(3.0 equiv, 98.8 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 3.80 g(0.1 eq, 3.3 mmol), XPhos 1.57 g (0.1 eq, 3.3 mmol) 및 DMF 132 mL를 차례로 추가하여, 140°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다.

$MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-22 (8.58 g, 수율 69%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 377이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-22인 것을 확인하였다.

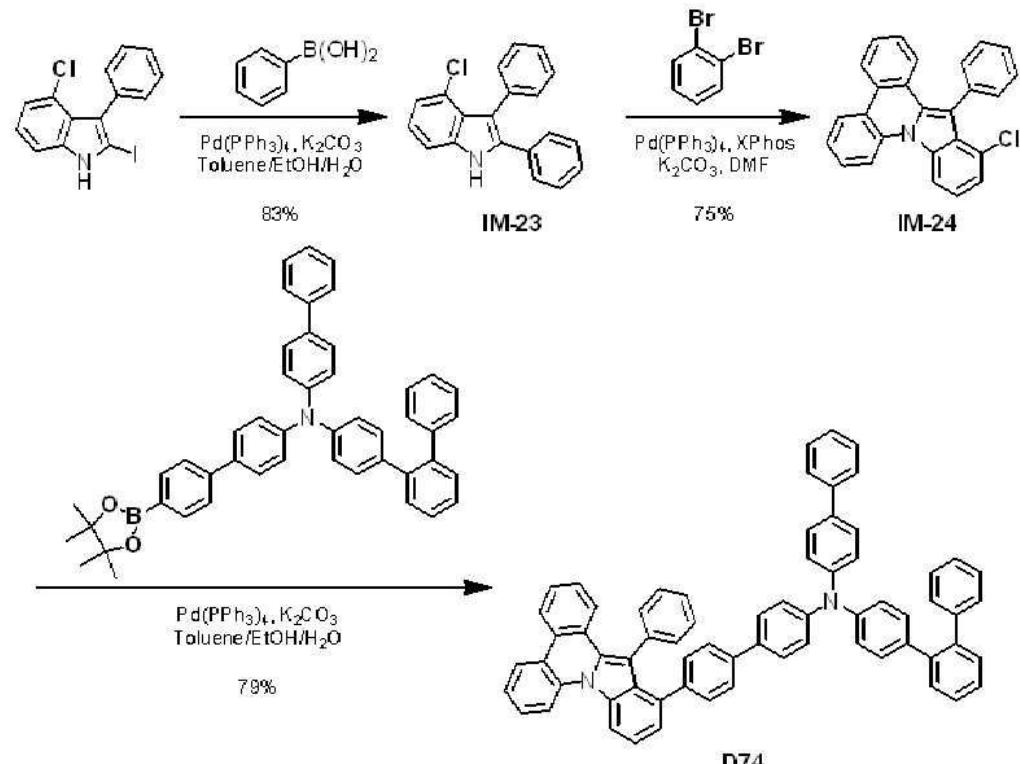
[0341] <화합물 D60의 합성>

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-22 5.00 g(13.2 mmol), *N*-(naphthalen-2-yl)-9, 9-diphenyl-*N*-[4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-9H-fluoren-2-amine 9.63 g(1.1 equiv, 14.6 mmol), K_2CO_3 5.49 g(3.0 equiv, 39.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.76 g(0.05 eq, 0.7 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 D60 (9.52 g, 수율 82%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 877이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 D60인 것을 확인하였다.

[0343] (화합물 D74의 합성)

일 실시예에 따른 아민 화합물 D74는 예를 들어 하기 반응식 10에 의해 합성될 수 있다.

[0345] [반응식 10]



[0346]

[0347] <중간체 IM-23의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 4-chloro-2-iodo-3-phenyl-1H-indole 15.00 g(42.4 mmol), boronic acid 5.69 g(1.1 equiv, 46.7 mmol), K_2CO_3 17.59 g(3.0 equiv, 127.3 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 2.45 g(0.05 eq, 2.1 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 296 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-23 (10.70 g, 수율 83%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 303이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-23인 것을 확인하였다.

[0349] <중간체 IM-24의 합성>

[0350] 아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-23 10.00 g (32.9 mmol), 1,2-dibromobenzene 8.54 g(1.1 equiv, 36.2 mmol), K_2CO_3 13.65 g(3.0 equiv, 98.8 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 3.80 g(0.1 eq, 3.3 mmol), XPhos 1.57 g(0.1 eq, 3.3 mmol) 및 DMF 132 mL를 차례로 추가하여, 140°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-24 (9.33 g, 수율 75%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 377이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-24인 것을 확인하였다.

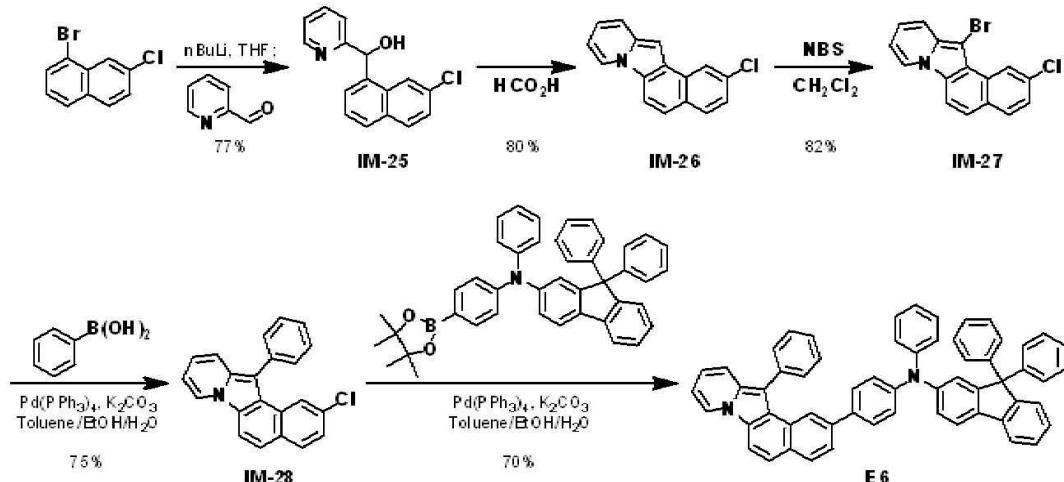
[0351] <화합물 D74의 합성>

[0352] 아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-24 5.00 g(13.2 mmol), *N*-(1, 1'-biphenyl)-4-yl]-*N*-[4'-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)-(1, 1'-biphenyl)-4-yl]-*N*-(1, 1':2', 1''-terphenyl)-4-amine 9.83 g(1.1 equiv, 14.6 mmol), K_2CO_3 5.49 g(3.0 equiv, 39.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.76 g(0.05 eq, 0.7 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 D74 (9.32 g, 수율 79%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 891이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 화합물 D74인 것을 확인하였다.

[0353] (화합물 E6의 합성)

[0354] 일 실시예에 따른 아민 화합물 E6는 예를 들어 하기 반응식 11에 의해 합성될 수 있다.

[0355] [반응식 11]



[0356]

[0357] <중간체 IM-25의 합성>

[0358] 아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 1-bromo-7-chloronaphthalene 25.00 g(103.5 mmol) 및 THF 345 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 71.2 mL(1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, picolinaldehyde 12.20 g(1.1 equiv, 113.9 mmol)의 THF 용액(29 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거해, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-25 (21.50 g, 수율 77%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 269가 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-25인 것을 확인하였다.

[0359] <중간체 IM-26의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-25 20.00 g (74.1 mmol) 및 포름산 247 mL (0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-26 (14.93 g, 수율 80%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 251이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-26인 것을 확인하였다.

[0361] <중간체 IM-27의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-26 12.00 g (47.7 mmol), CH₂Cl₂ 239 mL 및 N-bromosuccinimide 10.18 g (1.2 equiv, 57.2 mmol)를 차례로 추가하여, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, CHCl₃로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-27 (12.92 g, 수율 82%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 330이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-27인 것을 확인하였다.

[0363] <중간체 IM-28의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-27 10.00 g (30.2 mmol), phenylboronic acid 4.06 g (1.1 equiv, 33.3 mmol), K₂CO₃ 12.54 g (3.0 equiv, 90.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.75 g (0.05 eq, 1.5 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 212 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-28 (7.44 g, 수율 75%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 327이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 중간체 IM-28인 것을 확인하였다.

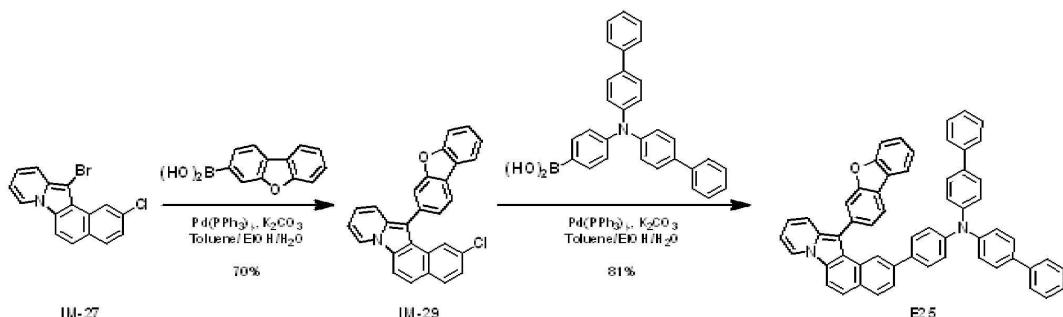
[0365] <화합물 E6의 합성>

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-28 5.00 g (13.2 mmol), N, 9, 9-triphenyl-N-[4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-9H-fluoren-2-amine 8.90 g (1.1 equiv, 14.6 mmol), K₂CO₃ 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 백색 고체의 화합물 E6 (7.20 g, 수율 70%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 776이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 화합물 E6인 것을 확인하였다.

[0367] (화합물 E25의 합성)

[0368] 일 실시예에 따른 아민 화합물 E25는 예를 들어 하기 반응식 12에 의해 합성될 수 있다.

[0369] [반응식 12]



[0370]

[0371] <중간체 IM-29의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-27 10.00 g (30.2 mmol), dibenzofuran-3-ylboronic acid 7.05 g(1.1 equiv, 33.3 mmol), K_2CO_3 12.54 g(3.0 equiv, 90.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 1.75 g(0.05 eq, 1.5 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 212 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-29 (8.85 g, 수율 70%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 417$ 이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 화합물 IM-29인 것을 확인하였다.

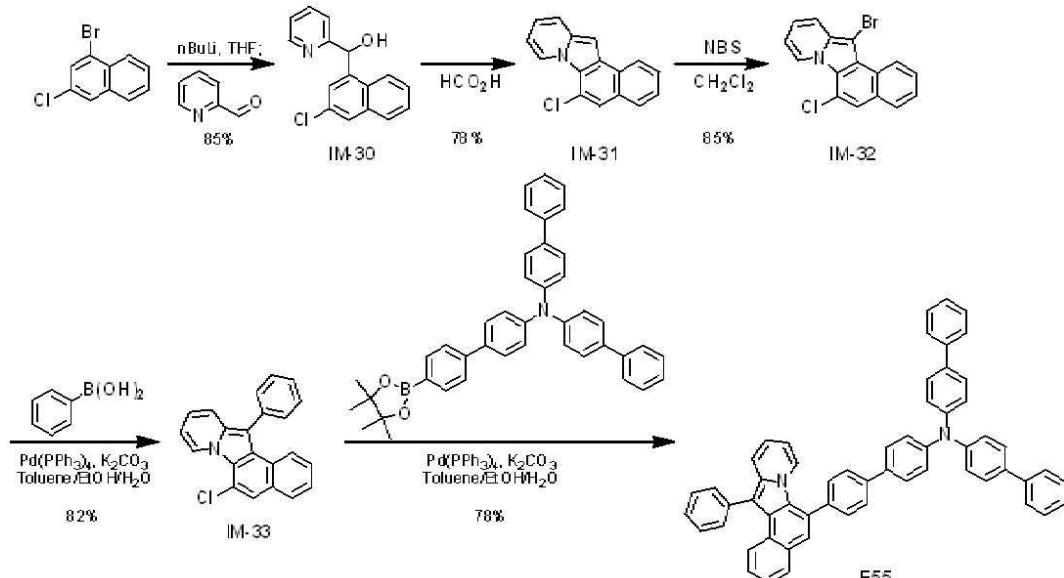
[0373] <화합물 E25의 합성>

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-29 5.00 g(12.0 mmol), 4-di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]aminophenylboronic acid 5.81 g(1.1 equiv, 13.2 mmol), K_2CO_3 4.96 g(3.0 equiv, 35.9 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.69 g(0.05 eq, 0.6 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 84 mL를 차례로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 백색 고체 화합물 E25 (7.55 g, 수율 81%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 778$ 이 분자 이온피크로 판측된 것에 의해 화합물 E25인 것을 확인하였다.

[0375] (화합물 E55의 합성)

일 실시예에 따른 아민 화합물 E55는 예를 들어 하기 반응식 13에 의해 합성될 수 있다.

[0376] [반응식 13]



[0378]

<중간체 IM-30의 합성>

아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 1-bromo-3-chloronaphthalene 25.00 g(103.5 mmol) 및 THF 345 mL(0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 71.2 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반한 후, picolinaldehyde 12.20 g(1.1 equiv, 113.9 mmol)의 THF 용액 (29 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-30 (23.73 g, 수율 85%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 269$ 가 분자

이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-30인 것을 확인하였다.

[0381] <중간체 IM-31의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-30 20.00 g(74.1 mmol) 및 포름산 247 mL (0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-31 (14.56 g, 수율 78%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 251이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-31인 것을 확인하였다.

[0383] <중간체 IM-32의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-31 12.00 g (47.7 mmol), CH₂Cl₂ 239 mL 및 N-bromosuccinimide 10.18 g(1.2 equiv, 57.2 mmol)를 차례로 추가하여, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, CHCl₃로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-32(13.40 g, 수율 85%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량 수 m/z = 330이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-32인 것을 확인하였다.

[0385] <중간체 IM-33의 합성>

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-33 10.00 g (30.2 mmol), phenylboronic acid 4.06 g(1.1 equiv, 33.3 mmol), K₂CO₃ 12.54 g(3.0 equiv, 90.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.75 g(0.05 eq, 1.5 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 212 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-33 (7.44 g, 수율 75%)을 얻었다. FAB-MS를 측정으로, 질량수 m/z = 327이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-33인 것을 확인하였다.

[0387] <화합물 E55의 합성>

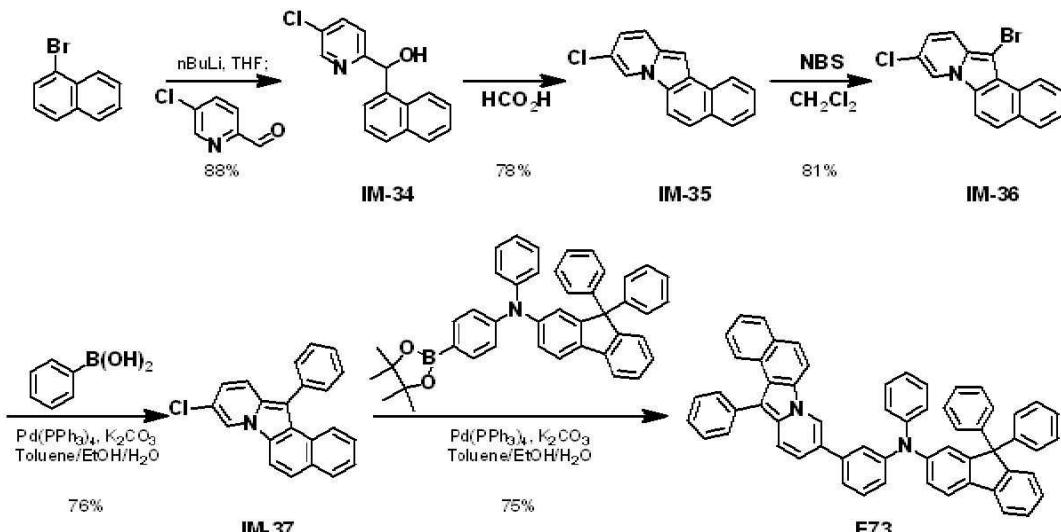
아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-33 5.00 g (13.2 mmol), N, N-di[(1, 1'-biphenyl)-4-yl]-4'-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)-(1, 1'-biphenyl)-4-amine 10.06 g(1.1 equiv, 14.6 mmol), K₂CO₃ 5.49 g(3.0 equiv, 39.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.76 g(0.05 eq, 0.7 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 백색 고체의 화합물 E55 (9.10 g, 수율 78%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 764가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 E55인 것을 확인하였다.

[0389] (화합물 E73의 합성)

[0390] 일 실시예에 따른 아민 화합물 E73은 예를 들어 하기 반응식 14에 의해 합성될 수 있다.

[0391]

<반응식 14>



[0392]

<중간체 IM-34의 합성>

[0394]

아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 1-bromonaphthalene 20.00 g(96.6 mmol) 및 THF 322 mL (0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 66.4 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, 5-chloropicolinaldehyde 15.04 g(1.1 equiv, 106.2 mmol)의 THF 용액 (27 mL, 1 mol/L)을 적하하여, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인한 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-34 (22.93 g, 수율 88%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 269가 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-34인 것을 확인하였다.

[0395]

<중간체 IM-35의 합성>

[0396]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 IM-34 20.00 g(74.1 mmol) 및 포름산 247 mL(0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-35 (14.56 g, 수율 78%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 251이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-35인 것을 확인하였다.

[0397]

<중간체 IM-36의 합성>

[0398]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-35 12.00 g (47.7 mmol), CH₂Cl₂ 239 mL 및 N-bromosuccinimide 10.18 g(1.2 equiv, 57.2 mmol)을 순차적으로 추가하여, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, CHCl₃로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-36 (12.77 g, 수율 81%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 330이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-36인 것을 확인하였다.

[0399]

<중간체 IM-37의 합성>

[0400]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-36 10.00 g (30.2 mmol), phenylboronic acid 4.06 g(1.1 equiv, 33.3 mmol), K₂CO₃ 12.54 g(3.0 equiv, 90.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.75 g(0.05 eq, 1.5 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 212 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로

건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-37 (7.73 g, 수율 78%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 327$ 이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 중간체 IM-37인 것을 확인하였다.

[0401]

<화합물 E73의 합성>

[0402]

아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-37 5.00 g(13.2 mmol), *N*, 9, 9-triphenyl-*N*-[4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-9*H*-fluoren-2-amine 10.06 g(1.1 equiv, 14.6 mmol), K_2CO_3 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.76 g(0.05 eq, 0.7 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 백색 고체의 화합물 E73 (8.88 g, 수율 75%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 776$ 이 분자 이온피크로 관측된 것에 의해 화합물 E73인 것을 확인하였다.

[0403]

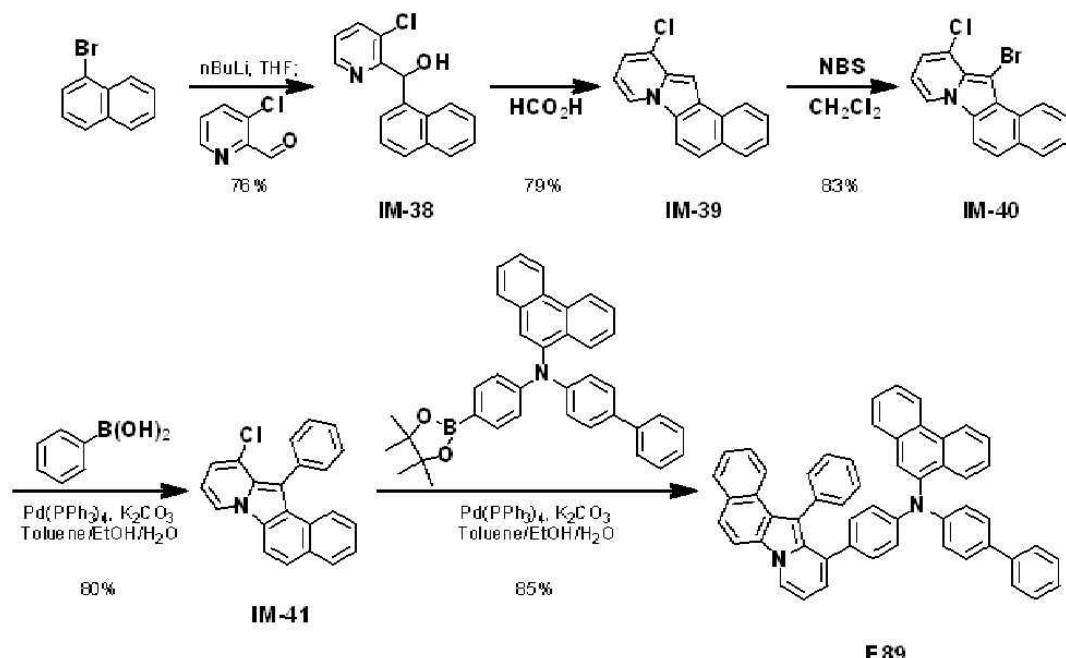
(화합물 E89의 합성)

[0404]

일 실시예에 따른 아민 화합물 E89는 예를 들어 하기 반응식 15에 의해 합성될 수 있다.

[0405]

[반응식 15]



[0406]

<중간체 IM-38의 합성>

[0407]

아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 1-bromonaphthalene 20.00 g (96.6 mmol) 및 THF 322 mL (0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 $nBuLi$ /n-헥산 용액 66.4 mL(1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, 3-chloropropionaldehyde 15.04 g (1.1 equiv, 106.2 mmol)의 THF 용액 (27 mL, 1 mol/L)을 적하하여, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인한 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-38 (19.80 g, 수율 76%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 $m/z = 269$ 가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-38인 것을 확인하였다.

[0408]

<중간체 IM-39의 합성>

[0409]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-38 20.00 g (74.1 mmol) 및 포름산 247 mL (0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 톨루엔으로

추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-39 (14.74 g, 수율 79%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 251이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-39인 것을 확인하였다.

[0411] <중간체 IM-40의 합성>

[0412] 아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-39 12.00 g (47.7 mmol), CH_2Cl_2 239 mL 및 N -bromosuccinimide 10.18 g (1.2 equiv, 57.2 mmol)을 순차적으로 추가하여, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, $CHCl_3$ 로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-40 (13.08 g, 수율 83%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 330이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-40인 것을 확인하였다.

[0413] <중간체 IM-41의 합성>

[0414] 아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-40 10.00 g (30.2 mmol), phenylboronic acid 4.06 g (1.1 equiv, 33.3 mmol), K_2CO_3 12.54 g (3.0 equiv, 90.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 1.75 g (0.05 eq, 1.5 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 212 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-41 (7.93 g, 수율 80%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 327이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-41인 것을 확인하였다.

[0415] <화합물 E89의 합성>

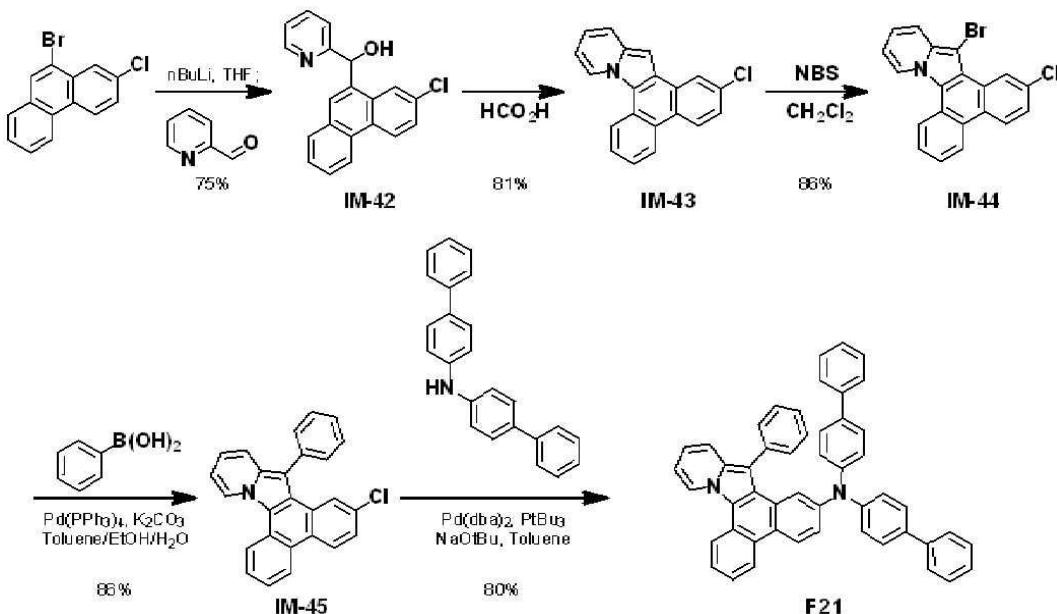
[0416] 아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-41 5.00 g (13.2 mmol), N -[(1, 1'-biphenyl)-4-yl]- N -[4-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phenanthren-9-amine 9.19 g (1.1 equiv, 14.6 mmol), K_2CO_3 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, $MgSO_4$ 로 건조시켰다. $MgSO_4$ 의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 E89 (9.24 g, 수율 85%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 712가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 화합물 E89인 것을 확인하였다.

[0417] (화합물 F21의 합성)

[0418] 일 실시예에 따른 아민 화합물 F21은 예를 들어 하기 반응식 16에 의해 합성될 수 있다.

[0419]

<반응식 16>



[0420]

[0421] <중간체 IM-42의 합성>

[0422]

아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 10-bromo-2-chlorophenanthrene 25.00 g (85.7 mmol) 및 THF 286 mL (0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 59.0 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, picolinaldehyde 10.10 g (1.1 equiv, 94.3 mmol)의 THF 용액 (24 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제하여, 중간체 IM-42 (20.57 g, 수율 75%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 319가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-42인 것을 확인하였다.

[0423] <중간체 IM-43의 합성>

[0424]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-42 20.00 g (62.5 mmol) 및 포름산 208 mL (0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-43 (15.29 g, 수율 81%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 301이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-43인 것을 확인하였다.

[0425] <중간체 IM-44의 합성>

[0426]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-43 12.00 g (39.8 mmol), CH₂Cl₂ 199 mL 및 N-bromosuccinimide 8.49 g (1.2 equiv, 47.7 mmol)을 순차적으로 추가하여, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, CHCl₃로 추출하였다. 수증을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-44 (13.02 g, 수율 86%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 380이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-44인 것을 확인하였다.

[0427] <중간체 IM-45의 합성>

[0428]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-44 10.00 g (26.3 mmol), phenylboronic acid 3.52 g (1.1 equiv, 28.9 mmol), K₂CO₃ 10.89 g (3.0 equiv, 78.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.52 g (0.05 eq, 1.3 mmol) 및

톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 184 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-45 (8.54 g, 수율 86%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 377이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-45인 것을 확인하였다.

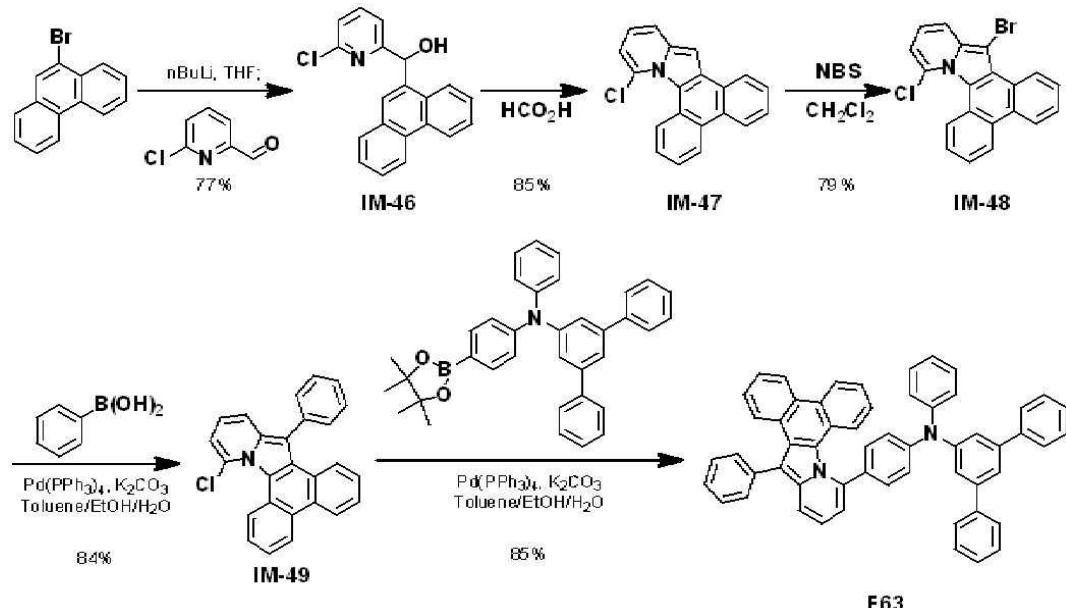
[0429] <화합물 F21의 합성>

[0430] 아르곤 분위기하, 200 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-45 5.00 g (13.2 mmol), Pd(dba)₂ 0.23 g (0.03 equiv, 0.4 mmol), NaO^tBu 2.54 g (2.0 equiv, 26.5 mmol), 톨루엔 66 mL, di[(1,1'-biphenyl)-4-yl]amine 4.68 g (1.1 equiv, 14.6 mmol) 및 ^tBu₃P 0.27 g (0.1 equiv, 1.3 mmol)을 순차적으로 추가하여, 가열 환류 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용매에 물을 추가하여 유기층을 분취하였다. 수층에 톨루엔을 추가하여 유기층을 추가로 추출한 후, 유기층을 합쳐서 식염수로 세정하고, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 F21 (7.01 g, 수율 80%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 662가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 화합물 F21인 것을 확인하였다.

[0431] (화합물 F63의 합성)

[0432] 일 실시예에 따른 아민 화합물 F63은 예를 들어 하기 반응식 17에 의해 합성될 수 있다.

[0433] [반응식 17]



[0434]

<중간체 IM-46의 합성>

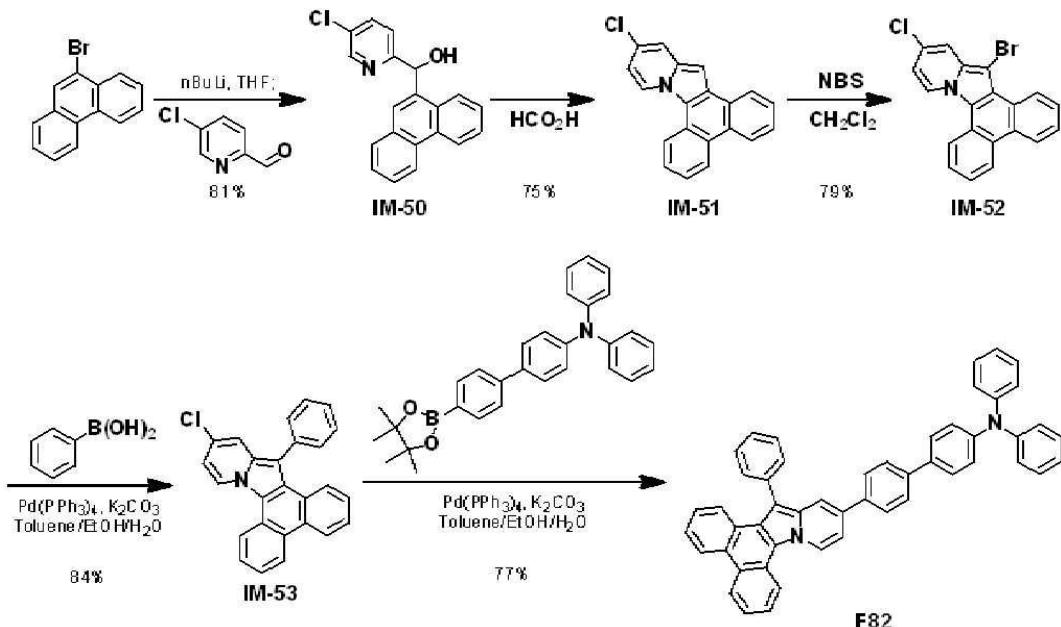
[0435] 아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 9-bromophenanthrene 25.00 g (97.2 mmol) 및 THF 324 mL (0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 66.8 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, 6-chloropicolinaldehyde 15.14 g (1.1 equiv, 106.9 mmol)의 THF 용액 (27 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-46 (23.94 g, 수율 77%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 319가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-46인 것을 확인하였다.

[0436] <중간체 IM-47의 합성>

- [0438] 아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-46 20.00 g (62.5 mmol) 및 포름산 208 mL (0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-47 (16.04 g, 수율 85%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량 수 m/z = 301이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-47인 것을 확인하였다.
- [0439] <중간체 IM-48의 합성>
- [0440] 아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-47 12.00 g (39.8 mmol), CH₂Cl₂ 199 mL 및 N-bromosuccinimide 8.49 g (1.2 equiv, 47.7 mmol)을 차례로 더해, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, CHCl₃로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-48 (11.96 g, 수율 79%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 380이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-48인 것을 확인하였다.
- [0441] <중간체 IM-49의 합성>
- [0442] 아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에, 중간체 IM-48 10.00 g (26.3 mmol), phenylboronic acid 3.52 g (1.1 equiv, 28.9 mmol), K₂CO₃ 10.89 g (3.0 equiv, 78.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.52 g (0.05 eq, 1.3 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 184 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-49 (8.34 g, 수율 84%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 377이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-49인 것을 확인하였다.
- [0443] <화합물 F63의 합성>
- [0444] 아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-49 5.00 g (13.2 mmol), N-phenyl-N-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-amine 7.62 g (1.1 equiv, 14.6 mmol), K₂CO₃ 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol) 및 툴루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 툴루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 툴루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 F63 (8.31 g, 수율 85%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 738이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 화합물 F63인 것을 확인하였다.
- [0445] (화합물 F82의 합성)
- [0446] 일 실시예에 따른 아민 화합물 F82는 예를 들어 하기 반응식 18에 의해 합성될 수 있다.

[0447]

<반응식 18>



[0448]

[0449] <중간체 IM-50의 합성>

[0450]

아르곤 분위기하, 1000 mL의 3구 플라스크에 9-bromophenanthrene 25.00 g (97.2 mmol) 및 THF 324 mL (0.3 M)를 추가하여, -78°C에서 교반하면서, 1.6mol/L의 nBuLi/n-헥산 용액 66.8 mL (1.1 equiv)를 적하하였다. 동일 온도 하에서 1시간 동안 교반 후, 5-chloropicolinaldehyde 15.14 g (1.1 equiv, 106.9 mmol)의 THF 용액 (27 mL, 1 mol/L)을 적하해, 동일 온도 하에서 30분 동안 교반하였다. 이 후 상온까지 온도를 상승시켜 추가로 교반하였다. 원료의 소실을 확인 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-50 (25.18 g, 수율 81%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 319가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-50인 것을 확인하였다.

[0451]

<중간체 IM-51의 합성>

[0452]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-50 20.00 g (62.5 mmol) 및 포름산 208 mL (0.3 M)를 추가하여, 120°C에서 가열 교반하였다. 반응 용액을 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 물로 냉각시켜, 톨루엔으로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 탄산수소나트륨 수용액과 포화 식염수로 순서대로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-51 (14.15 g, 수율 75%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 301이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-51인 것을 확인하였다.

[0453]

<중간체 IM-52의 합성>

[0454]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-51 12.00 g (39.8 mmol), CH₂Cl₂ 199 mL 및 N-bromosuccinimide 8.49 g (1.2 equiv, 47.7 mmol)을 순차적으로 추가하여, 상온에서 교반하였다. 반응 용액에 물을 추가한 후, CHCl₃로 추출하였다. 수층을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-52 (11.96 g, 수율 79%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 380이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-52인 것을 확인하였다.

[0455]

<중간체 IM-53의 합성>

[0456]

아르곤 분위기하, 500 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-52 10.00 g (26.3 mmol), phenylboronic acid 3.52 g (1.1 equiv, 28.9 mmol), K₂CO₃ 10.89 g (3.0 equiv, 78.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.52 g (0.05 eq, 1.3 mmol) 및 톨

루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 184 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수중을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 중간체 IM-53 (8.34 g, 수율 84%)을 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 377이 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 중간체 IM-53인 것을 확인하였다.

[0457] <화합물 F82의 합성>

[0458] 아르곤 분위기하, 300 mL의 3구 플라스크에 중간체 IM-53 5.00 g (13.2 mmol), *N, N*-diphenyl-4'-(4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaborolan-2-yl)-(1, 1'-biphenyl)-4-amine 6.51 g (1.1 equiv, 14.6 mmol), K₂CO₃ 5.49 g (3.0 equiv, 39.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.76 g (0.05 eq, 0.7 mmol) 및 톨루엔/에탄올(EtOH)/물(4/2/1)의 혼합 용액 93 mL를 순차적으로 추가하여, 80°C에서 가열 교반하였다. 상온까지 공랭 후, 반응 용액을 톨루엔으로 추출하였다. 수중을 제거하고, 유기층을 포화 식염수로 세정한 후, MgSO₄로 건조시켰다. MgSO₄의 여과 및 유기층의 농축을 실시하여, 획득한 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(전개층으로 헥산과 톨루엔의 혼합 용매 사용)로 정제해, 백색 고체의 화합물 F82 (6.74 g, 수율 77%)를 얻었다. FAB-MS 측정으로, 질량수 m/z = 662가 분자 이온피크로서 관측된 것에 의해 화합물 F82인 것을 확인하였다.

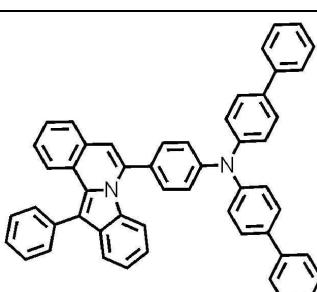
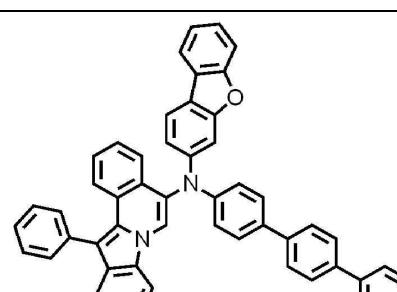
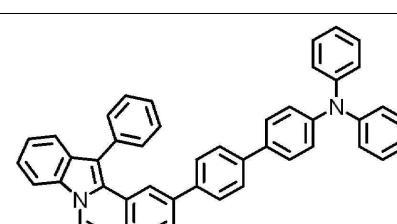
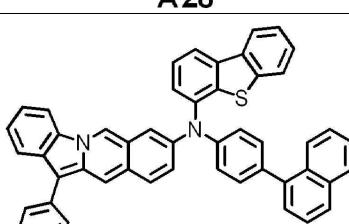
[0459] 2. 아민 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제작 및 평가

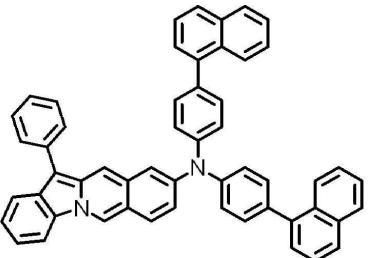
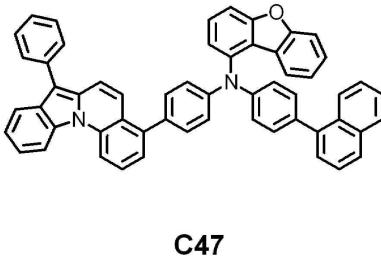
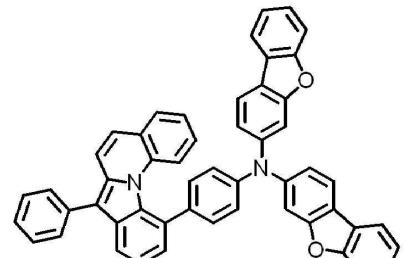
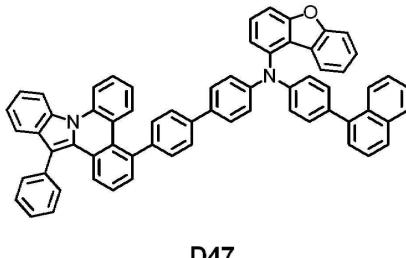
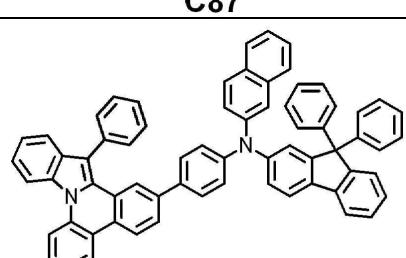
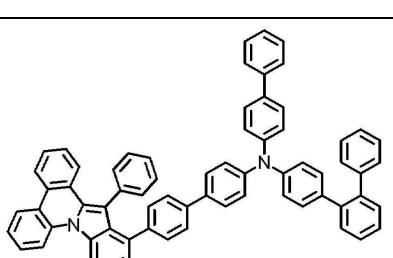
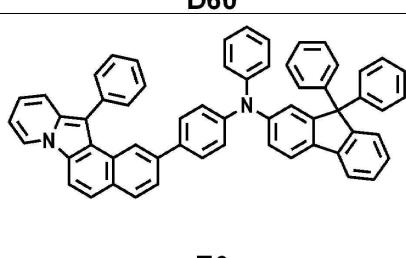
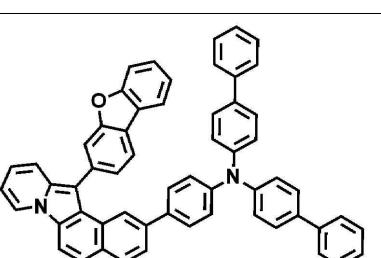
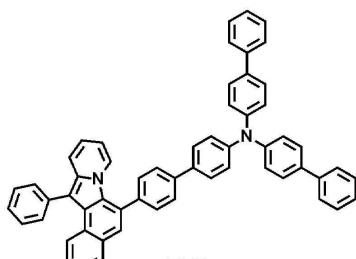
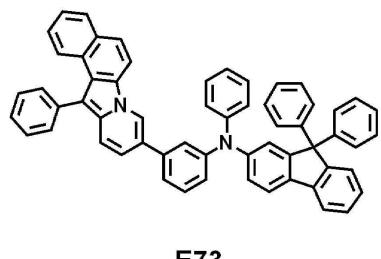
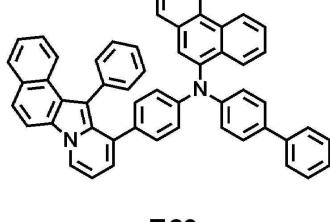
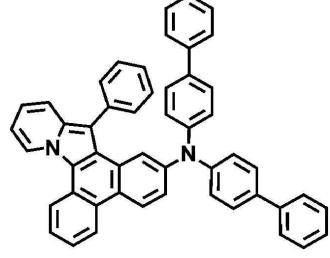
[0460] (유기 전계 발광 소자의 제작)

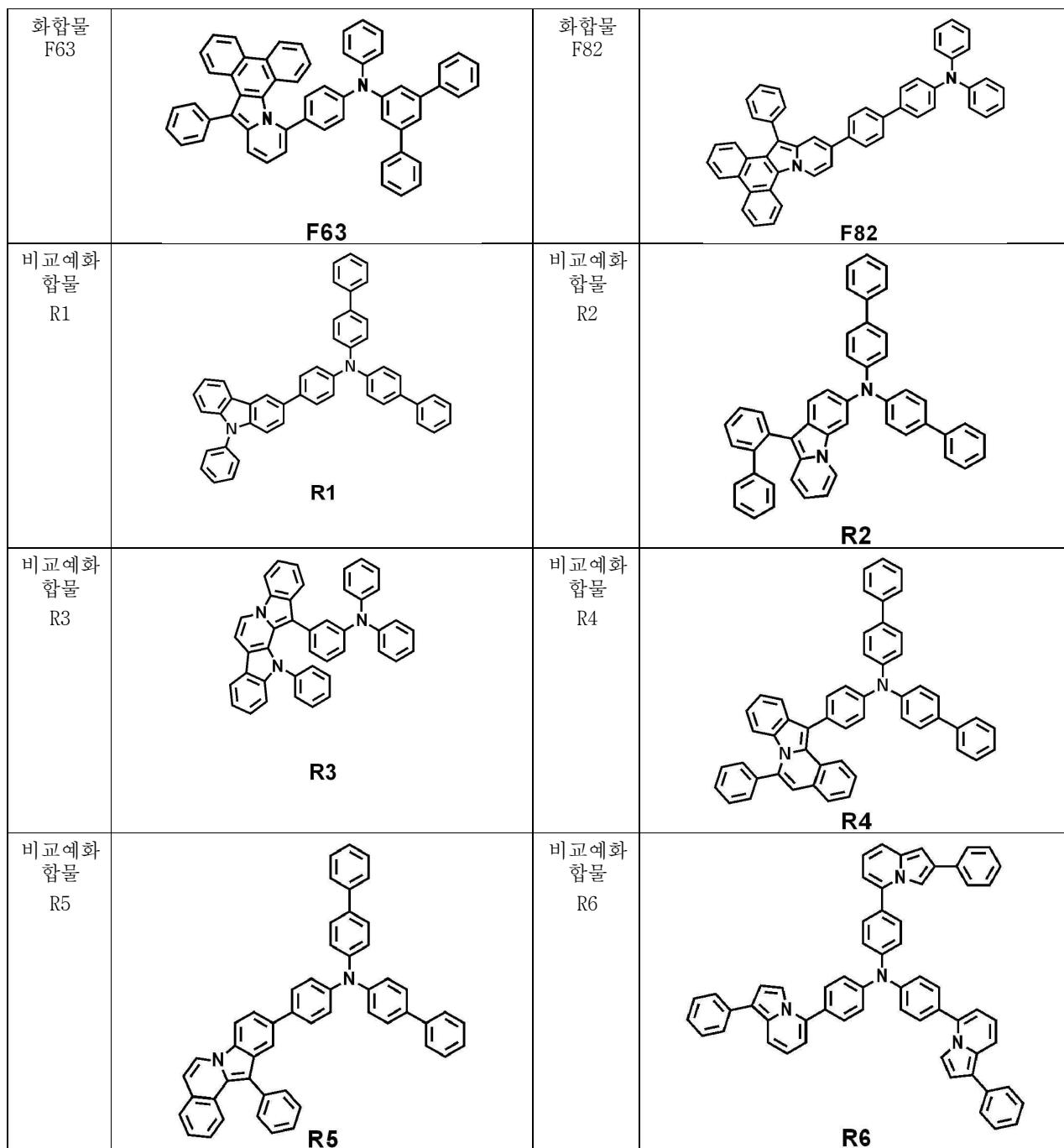
[0461] 일 실시예의 아민 화합물을 정공 수송층에 포함하는 일 실시예의 유기 전계 발광 소자를 아래의 방법으로 제조하였다. 상술한 화합물 A1, 화합물 A28, 화합물 A57, 화합물 B36, 화합물 B46, 화합물 C47, 화합물 C87, 화합물 D47, 화합물 D60, 화합물 D74, 화합물 E6, 화합물 E25, 화합물 E55, 화합물 E73, 화합물 E89, 화합물 F21, 화합물 F63, 및 화합물 F82의 아민 화합물을 정공 수송층 재료로 사용하여 실시예 1 내지 18의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다. 비교예 1 내지 6은 하기 비교예 화합물 R1 내지 R6을 정공 수송층 재료로 각각 사용하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0462] 실시예 1 내지 실시예 18 및 비교예 1 내지 비교예 6에서 정공 수송층에 사용한 화합물들은 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

화합물 A1	 <p style="text-align: center;">A1</p>	화합물 A28	 <p style="text-align: center;">A28</p>
화합물 A57	 <p style="text-align: center;">A57</p>	화합물 B36	 <p style="text-align: center;">B36</p>

화합물 B46		화합물 C47	 C47
화합물 C87		화합물 D47	 D47
화합물 D60		화합물 D74	 D74
화합물 E6		화합물 E25	 E25
화합물 E55		화합물 E73	 E73
화합물 E89		화합물 F21	 F21



- [0464] 유리 기판 상에 두께 1500 Å의 ITO를 패터닝한 후, 초순수로 세척하고 UV 오존 처리를 10분간 실시하였다. 그 후, 600 Å 두께로 2-TNATA를 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 다음으로 실시예 화합물 또는 비교예 화합물을 300 Å 두께로 증착하여 정공 수송층을 형성하였다.
- [0465] 이후, ADN에 TBP를 3% 도프한 250 Å 두께의 발광층을 형성하였다. 다음으로, Alq₃을 250 Å 두께로 증착하여 전자 수송층을 형성하고, LiF를 10 Å 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성하였다.
- [0466] 다음으로, Al을 1000 Å의 두께로 제공하여 제2 전극을 형성하였다.
- [0467] 실시예에서, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2 전극은 진공 증착 장치를 이용하여 형성하였다.
- [0468] (유기 전계 발광 소자의 특성 평가)
- [0469] 표 2에서는 실시예 1 내지 실시예 18 및 비교예 1 내지 비교예 6에 대한 유기 전계 발광 소자의 평가 결과를 나타내었다. 표 2에서는 제작된 유기 전계 발광 소자의 구동 전압, 발광 효율 및 소자 수명을 비교하여 나타내었

다. 표 2에 나타낸 실시예 및 비교예에 대한 특성 평가 결과에서는 발광 효율은 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서의 효율 값을 나타낸 것이고, 소자 수명은 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 반감 수명을 나타낸 것이다.

[0470] 실시예 및 비교예의 유기 전계 발광 소자의 전류 밀도, 전압, 발광 효율은 키슬리 인스트루먼트(Keithley Instrument)사의 2400시리즈 소스 미터(Source Meter), 코니카 미놀타(Konica Minolta)사 제품인 색체회도계 CS-200, 주식회사 일본 내셔널 인스트루먼트사 제품인 측정용 PC Program LabVIEW 2.0을 이용하여 암실에서 실시하였다.

표 2

소자 작성예	정공 수송층 물질	전압 (V)	발광 효율 (cd/A)	소자 수명[LT50] (hrs)
실시예 1	화합물 A1	5.4	7.8	2050
실시예 2	화합물 A28	5.5	7.8	2000
실시예 3	화합물 A57	5.6	7.6	2000
실시예 4	화합물 B36	5.7	7.9	2050
실시예 5	화합물 B46	5.6	8.0	1950
실시예 6	화합물 C47	5.9	8.0	1900
실시예 7	화합물 C87	5.6	7.7	2050
실시예 8	화합물 D47	5.9	7.9	2050
실시예 9	화합물 D60	5.8	7.8	2100
실시예 10	화합물 D74	5.7	7.8	2100
실시예 11	화합물 E6	5.6	7.7	2050
실시예 12	화합물 E25	5.6	7.7	2000
실시예 13	화합물 E55	5.8	7.6	2000
실시예 14	화합물 E73	5.7	7.8	2050
실시예 15	화합물 E89	5.8	7.8	2000
실시예 16	화합물 F21	5.6	7.6	2100
실시예 17	화합물 F63	5.8	7.8	2050
실시예 18	화합물 F82	5.6	7.6	2000
비교예 1	비교예 화합물 R1	6.3	6.4	1600
비교예 2	비교예 화합물 R2	6.2	6.4	1650
비교예 3	비교예 화합물 R3	6.5	6.0	1650
비교예 4	비교예 화합물 R4	6.0	7.0	1800
비교예 5	비교예 화합물 R5	6.0	7.0	1850
비교예 6	비교예 화합물 R6	6.7	5.8	1550

[0472] 표 2의 결과를 참조하면, 본 발명의 일 실시예의 아민 화합물을 정공 수송층 재료로 사용한 유기 전계 발광 소자의 실시예들의 경우 낮은 구동 전압, 우수한 소자 효율 및 양호한 소자 수명 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0473] 실시예 1 내지 실시예 18의 경우 비교예 1 내지 비교예 6과 비교하여 낮은 구동 전압과 높은 발광 효율을 나타내며 수명 특성에 있어서도 반감 수명이 개선된 것을 확인할 수 있다.

[0474] 실시예 1 내지 실시예 10에서는 정공수송층 재료로 화합물군 1의 아민 화합물을 사용하였다. 실시예 11 내지 실시예 18에서는 정공수송층 재료로 화합물군 2의 아민 화합물을 사용하였다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 10에서는 피리도인돌 부분의 피리딘 측에 방향족 탄화수소 고리가 축환한 일 실시예의 아민 화합물을 정공수송층 재료로 사용하였으며, 실시예 11 내지 실시예 18에서는 피리도인돌 부분의 인돌 측에 방향족 탄화수소 고리가 축환한 일 실시예의 아민 화합물을 정공수송층 재료로 사용하였다. 표 2의 결과를 참조하면, 화합물군 1 및 화합물군 2의 아민 화합물을 사용한 경우 모두에서 비교예에 비하여 우수한 발광 효율과 개선된 수명 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 7의 결과를 참조할 때, 6각 탄화수소 고리기가 축합된 위치에 관계없이 우수한 발광 효율과 수명 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0475] 또한, 실시예 8 내지 실시예 10과 실시예 16 내지 실시예 18에서는, 피리도인돌 부분에 2개의 6각 탄화수소 고리기가 축환된 아민 화합물을 정공 수송층을 사용하였으며, 이 경우 다른 실시예들에 비하여 발광 수명이 다소 향상된 것을 알 수 있다. 이는, 아릴아민 부분을 포함한 치환기의 HOMO 궤도가 축합환인 피리도인돌 부분에 넓

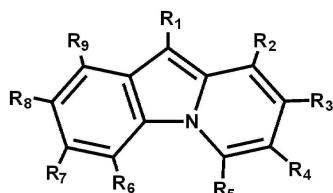
게 확장됨으로써, 라디칼(radical) 상태에서의 안정성이 개선되었기 때문인 것으로 보인다.

[0476] 비교예 1은 피리도인돌 부분 대신 카바졸기를 갖는 아민 화합물을 사용한 경우이고, 비교예 2는 피리도인돌 부분을 포함하나 6각 고리가 축환되지 않은 아민 화합물을 사용한 경우로 소자 수명과 발광 효율이 실시예에 비하여 낮게 나타났다. 이는, 실시예의 화합물들과 비교하여 아릴아민 부분을 포함한 치환기의 HOMO 궤도의 확장이 작아져, 라디칼 상태에서의 안정성이 저하되었기 때문인 것으로 판단된다.

[0477] 비교예 3에서는, 피리돈인돌 부분을 포함하나 실시예 화합물과 비교하여 피리도인돌에 추가로 인돌이 축환된 것에 있어서 차이가 있다. 이러한 비교예 3의 화합물 구조에서는, 캐리어 밸런스가 무너짐으로써 실시예와 비교하여 소자 효율 및 소자 수명이 모두 저하된 것을 확인할 수 있다.

[0478] 비교예 4 및 비교예 5에서는, 실시예의 아민 화합물과 유사한 피리도인돌 부분과 아릴 아민 부분을 갖는 것이지만, 실시예와 비교하여 특히 소자 수명이 저하하는 결과를 보였다. 이는 피리도인돌 부분 중에서도 특히 반응성이 높은 위치에서 아릴아민 부분과 결합하여, 라디칼 상태에서의 안정성이 저하되었기 때문인 것으로 예상된다. 참고로, 비교예 4에서의 아릴아민 부분의 결합위치는 하기 화학식 2로 표시되는 본 발명 "HT"에 있어서 R_1 의 위치에 해당하며, 비교예 5에서의 아릴아민 부분의 결합위치는 하기 화학식 2로 표시되는 본 발명 "HT"에 있어서 R_8 의 위치에 해당한다. 본 발명 실시예 화합물에서 화학식 2의 R_1 및 R_8 위치는 아릴아민 부분과 결합하지 않는다.

[0479] [화학식 2]



[0480]

[0481] 비교예 6에서는, 함질소 헤테로고리를 3개 보유한 재료로서, 분자의 대칭성이 너무 높아 분자 스태킹(stacking)이 유도되어 아모포스(amorphous)성이 저하됨으로써, 실시예와 비교해서 소자 효율 및 소자 수명이 모두 낮게 나타났다.

[0482] 따라서, 실시예 1 내지 실시예 18 및 비교예 1 내지 비교예 6의 결과를 참조할 때 일 실시예의 아민 화합물은 방향족 6각 고리가 축환된 피리도인돌 부분과 아릴아민 부분을 모두 포함하고, 아릴아민 부분과 피리도인돌 부분의 결합 위치를 최적화함으로써 발광 효율과 소자 수명을 모두 개선할 수 있다.

[0483] 즉, 일 실시예의 아민 화합물은 정공 수송 영역에 사용되어 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 개선할 수 있다.

[0484] 일 실시예의 아민 화합물은 6각 탄화수소 고리기가 적어도 하나 축환된 피리도인돌 부분 및 피리도인돌 부분에 결합한 아릴아민 부분을 포함하여 정공 수송 능력을 높이고 고열에 대한 내성 및 전하 내성을 증가시켜 일 실시예의 유기 전계 발광 소자의 발광 효율과 소자 수명을 향상시킬 수 있다.

[0485] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0486] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

부호의 설명

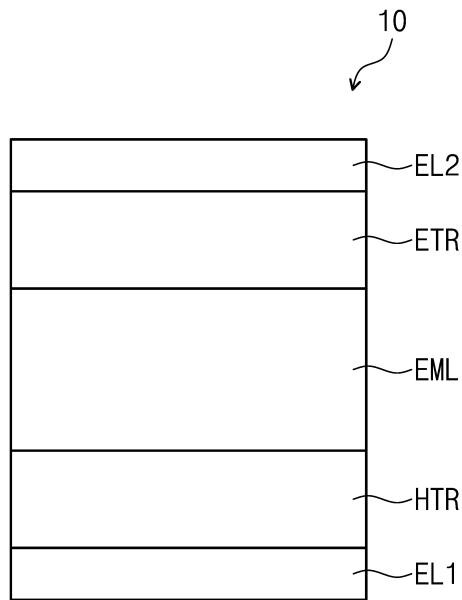
[0487] 10 : 유기 전계 발광 소자 EL1 : 제1 전극

EL2 : 제2 전극 HTR : 정공 수송 영역

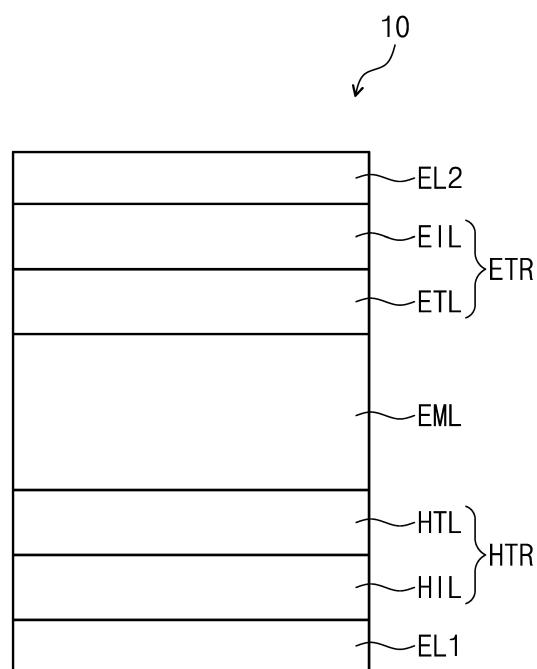
EML : 발광층 ETR : 전자 수송 영역

도면

도면1



도면2



도면3

