

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0141004 (43) 공개일자 2014년12월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 209/60 (2006.01) C07D 403/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2013-0062177 (22) 출원일자 2013년05월31일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 덕산하이메탈(주) 울산광역시 북구 무룡1로 66 (연암동) (72) 발명자 소기호 충남 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 19-1, 신비텔 11동 202호 최연희 충남 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 17, 신비텔 9동 405호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김은구

전체 청구항 수 : 총 8 항

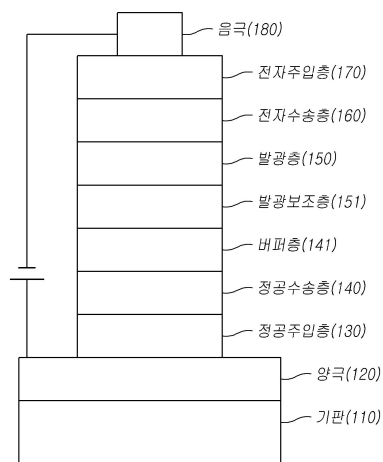
(54) 발명의 명칭 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치

(57) 요약

본 발명은 소자의 발광효율, 안정성 및 수명을 향상시킬 수 있는 신규 화합물 및 이를 이용한 유기전기소자, 그 전자 장치를 제공한다.

대표도 - 도1

100



(72) 발명자

이범성

충남 천안시 서북구 한들3로 100, 112동 2101호 (백석동, 백석마을아이파크)

김대성

경기 용인시 처인구 백옥대로1068번길 12, 101동 601호 (김량장동, 현대아파트)

이윤석

서울 강남구 역삼로11길 13-7, (역삼동)

윤진호

충남 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 21, 신비텔 1 2동 201호

오대환

충남 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 21, 신비텔 1 3동 202호

김석현

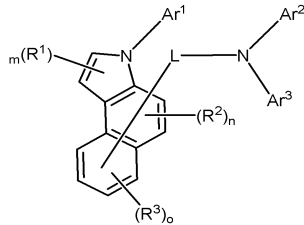
경기 성남시 분당구 내정로 186, 101동 1801호 (수내동, 파크타운대림아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (1)로 표시되며,

화학식 (1)



여기서,

m은 0 내지 2의 정수이며,

n은 0 내지 2의 정수이며,

o는 0 내지 4의 정수이며,

n+o는 0 내지 5의 정수이며,

R^1 내지 R^3 는, 상기 m, n 및 o가 2 이상인 경우 각각 복수로서 서로 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로, 중 수소; 삼중수소; 할로젠; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기; $C_1\sim C_{30}$ 의 알콕실기; $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴옥시기; 및 $-L'-N(R_a)(R_b)$ (여기서 상기 L'은 단일결합; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 2가의 $C_2\sim C_{60}$ 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 2가의 $C_1\sim C_{60}$ 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택됨);로 이루어진 군에서 선택되며,

Ar^1 은 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 융합고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기; 및 $-L'-N(R_a)(R_b)$ (여기서 상기 L'은 단일결합; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 2가의 $C_2\sim C_{60}$ 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 2가의 $C_1\sim C_{60}$ 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택됨);로 이루어진 군에서 선택되며,

Ar^2 및 Ar^3 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 융합고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택되며,

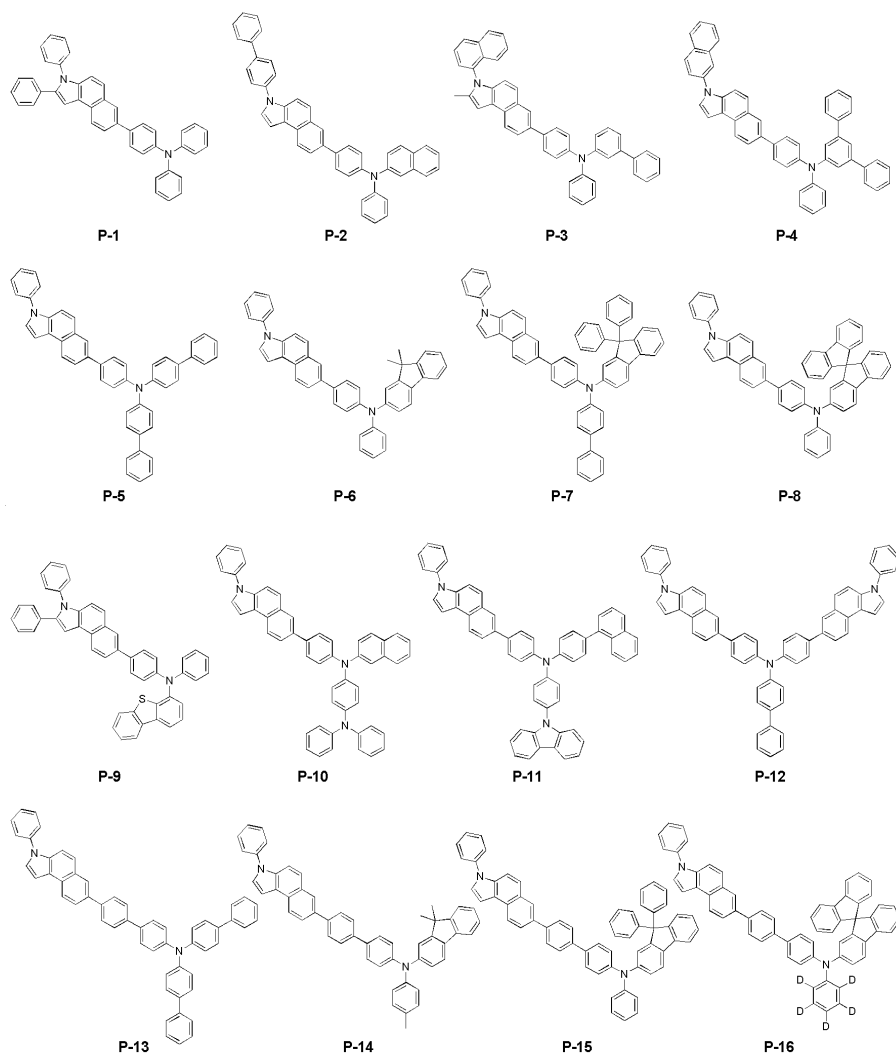
L은 단일결합; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 2가의 $C_2\sim C_{60}$ 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 2가의 $C_1\sim C_{60}$ 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되며,

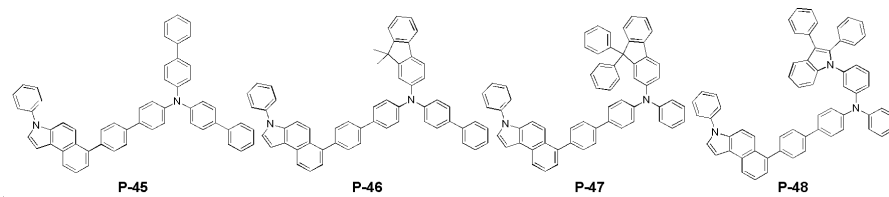
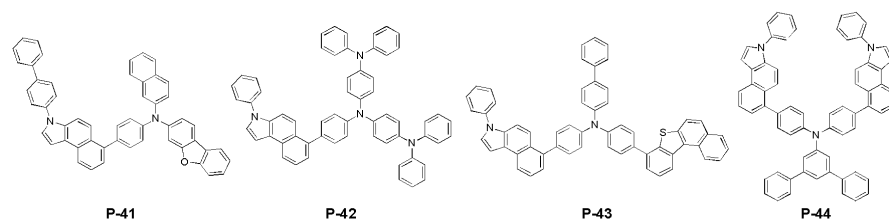
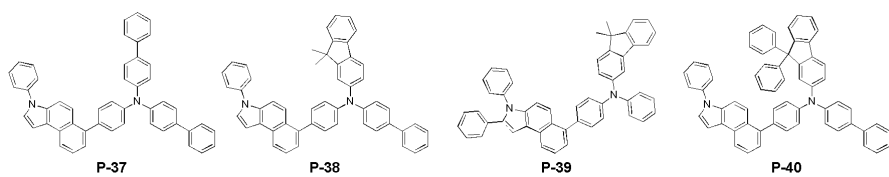
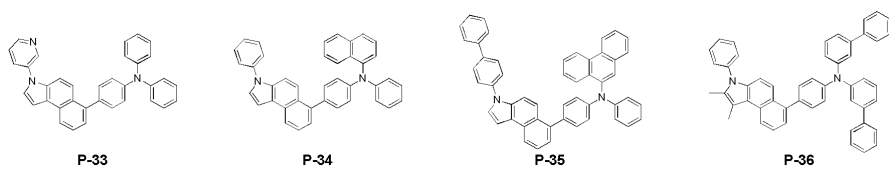
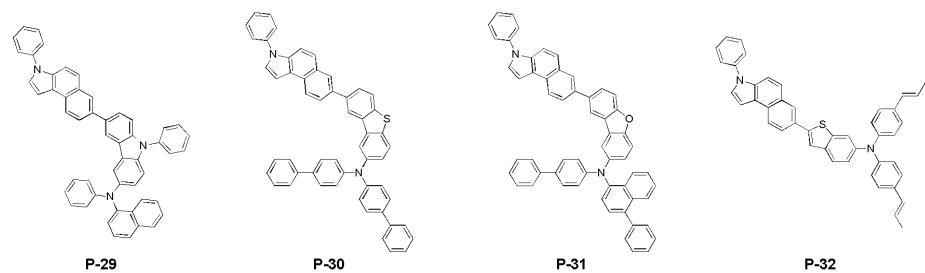
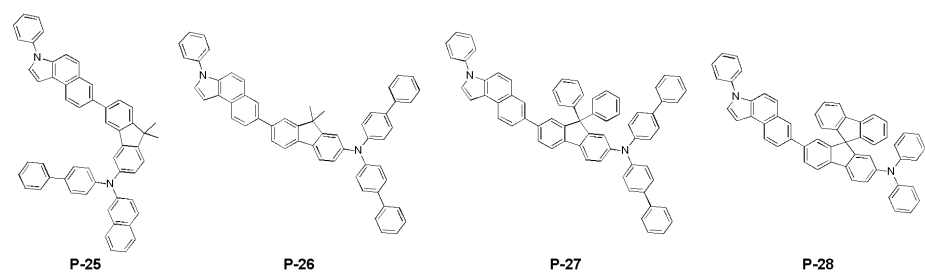
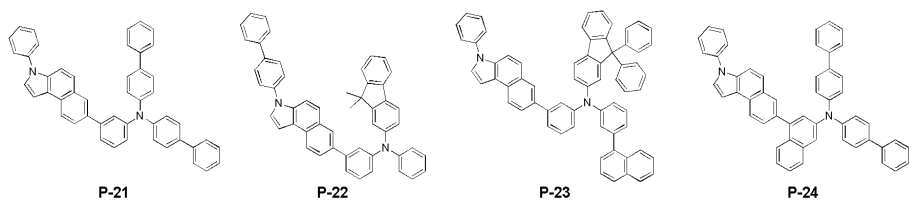
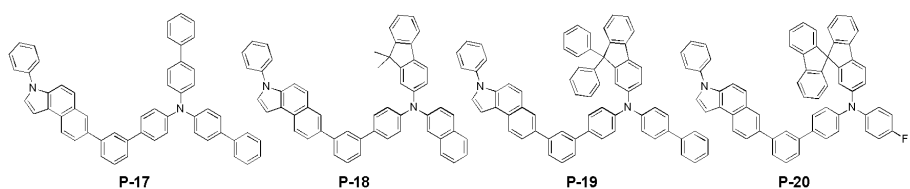
여기서, 상기 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알콕실기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일렌기, 지방족 탄화수소기는 각각 중수소, 할로젠, 실란기, 실록산기, 붕소기, 게르마늄기, 시아노기, 니트로기, $-L''-N(R_c)(R_d)$ (여기서 L'' , R_c 및 R_d 는 각각 상기 L' , R_a 및 R_b 의 정의와 동일함), $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬싸이오기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕실기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알킨일기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 플루오렌일기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

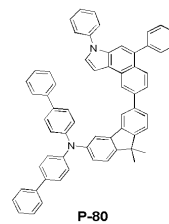
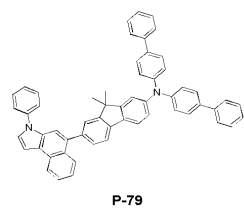
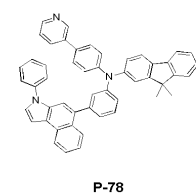
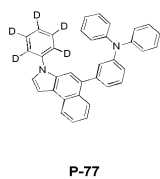
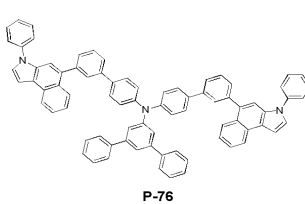
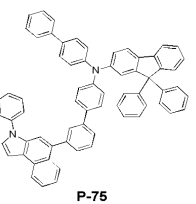
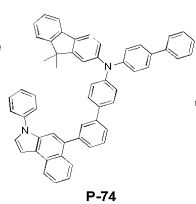
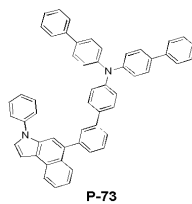
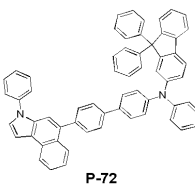
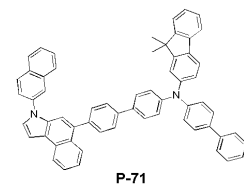
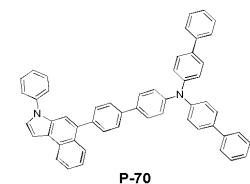
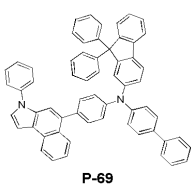
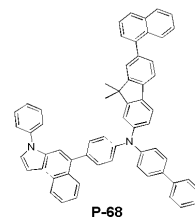
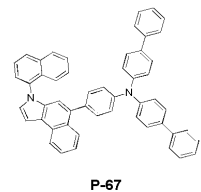
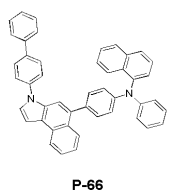
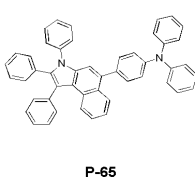
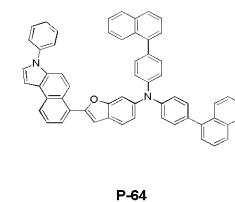
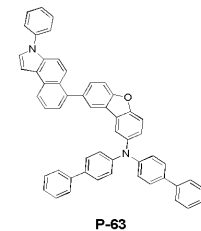
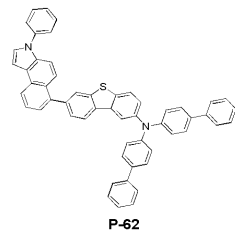
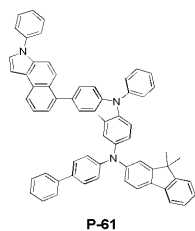
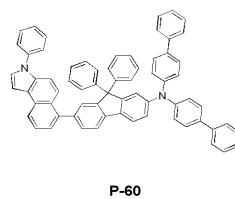
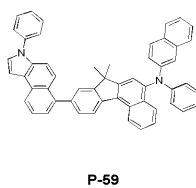
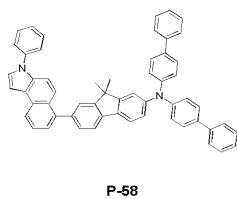
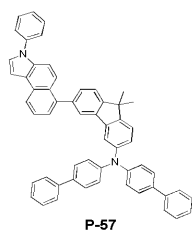
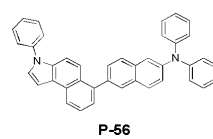
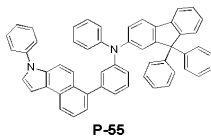
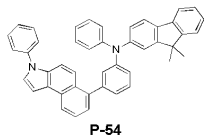
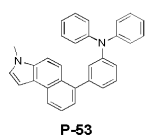
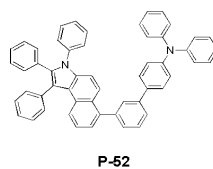
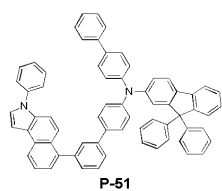
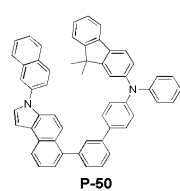
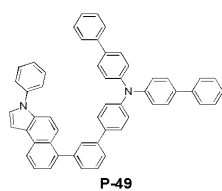
청구항 2

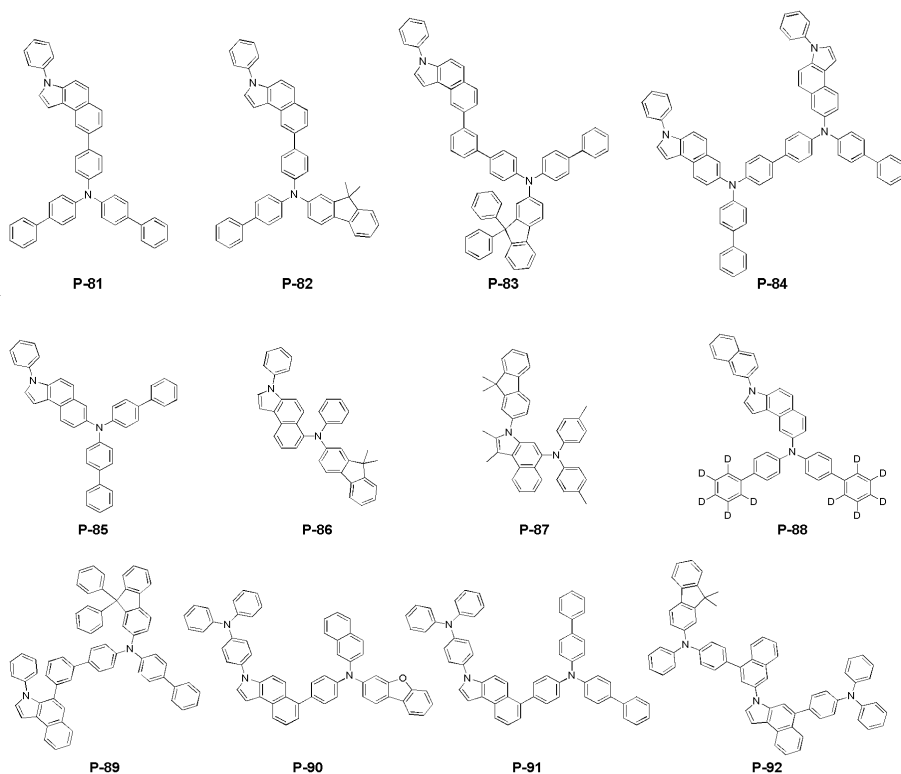
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 것 중 어느 하나임을 특징으로 하는 화합물.









청구항 3

제 1전극, 제 2전극, 및 상기 제 1전극과 상기 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서,

상기 유기물층은 제 1항 내지 제 2항 중 어느 한 항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층, 정공수송층 및 발광보조층을 포함하며,

상기 발광층, 정공수송층 또는 발광보조층 중 적어도 하나에 상기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 제 1전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 광효율 개선층을 포함하는 유기전기소자.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 및 롤투롤 공정 중 어느 하나에 의해 형성됨을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 7

제 3 항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부;를 포함하는 전자장치.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 유기전기소자는 유기전기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전자장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기전기소자는 통상 양극과 음극 및 이 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물 층은 유기전기소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.

[0003] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.

[0004] 유기 전기 발광소자에 있어 가장 문제시되는 것은 수명과 효율인데, 디스플레이가 대면적화되면서 이러한 효율이나 수명 문제는 반드시 해결되어야 하는 상황이다.

[0005] 효율과 수명, 구동전압 등은 서로 연관이 있으며, 효율이 증가되면 상대적으로 구동전압이 떨어지고, 구동전압이 떨어지면서 구동시 발생하는 주열(Joule heating)에 의한 유기물질의 결정화가 적어져 결과적으로 수명이 높아지는 경향을 나타낸다.

[0006] 하지만 상기 유기물층을 단순히 개선한다고 하여 효율을 극대화시킬 수는 없다. 왜냐하면 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있기 때문이다.

[0007] 또한, 최근 유기 전기 발광소자에 있어 정공수송층에서의 발광 문제를 해결하기 위해서는 반드시 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층이 존재하여야 하며, 각각의 발광층(R, G, B)에 따른 서로 다른 발광 보조층의 개발이 필요한 시점이다.

[0008] 일반적으로 전자수송층에서 발광층으로 전자(electron)가 전달되고 정공(hole)이 정공수송층에서 발광층으로 전달되어 재조합(recombination)에 의해 엑시톤(exciton)이 생성된다.

[0009] 하지만 정공수송층에 사용되는 물질의 경우 낮은 HOMO 값을 가져야 하기 때문에 대부분 낮은 T1 값을 가지며, 이로 인해 발광층에서 생성된 엑시톤(exciton)이 정공수송층으로 넘어가게 되어 결과적으로 발광층 내 전하 불균형(charge unbalance)을 초래하여 정공수송층 계면에서 발광하게 된다.

[0010] 정공수송층 계면에서 발광될 경우, 유기전기소자의 색순도 및 효율이 저하되고 수명이 짧아지는 문제점이 발생하게 된다. 따라서 높은 T1 값을 가지며, 정공 수송층 HOMO 에너지 준위와 발광층의 HOMO 에너지 준위 사이의 HOMO 준위를 갖는 발광보조층이 개발이 절실히 요구된다.

[0011] 한편, 유기전기소자의 수명단축 원인 중 하나인 양극전극(ITO)으로부터 금속 산화물이 유기층으로 침투확산되는 것을 지연시키면서, 소자 구동시 발생하는 주열(Joule heating)에 대해서도 안정된 특성, 즉 높은 유리 전이 온도를 갖는 정공 주입층 재료에 대한 개발이 필요하다. 정공수송층 재료의 낮은 유리전이 온도는 소자 구동시, 박막 표면의 균일도를 저하시키는 특성이 있는바, 이는 소자수명에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 또한, OLED 소자는 주로 증착 방법에 의해 형성되는데, 증착시 오랫동안 건드릴 수 있는 재료, 즉 내열특성이 강한 재료 개발이 필요한 실정이다.

[0012] 즉, 유기전기소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 발광보조층 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정되고 효율적인 유기전기소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있으며, 특히

발광보조층과 정공수송층의 재료 조합에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

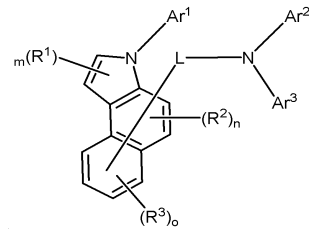
발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압, 고내열성, 색순도 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 제공한다.



[0015]

[0016] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 화학식으로 표시되는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 화합물을 이용함으로써 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압, 고내열성을 달성할 수 있고, 소자의 색순도 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명에 따른 유기전기발광소자의 예시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0020] 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가지도록 하고 있음에 유의해야 한다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략한다.

[0021] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0022] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.

[0023] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로겐"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)이다.

[0024] 본 발명에 사용된 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수의 단일결합을 가지며, 직쇄 알킬기, 분지쇄 알킬기, 사이클로알킬(지환족)기, 알킬-치환된 사이클로알킬기, 사이클로알킬-치환된 알킬기를 비롯한 포화 지방족 작용기의 라디칼을 의미한다.

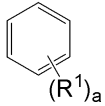
[0025] 본 발명에 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로젠알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로겐으로 치환된 알킬기를 의미한다.

- [0026] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로알킬기"는 알킬기를 구성하는 탄소 원자 중 하나 이상이 헤테로원자로 대체된 것을 의미한다.
- [0027] 본 발명에 사용된 용어 "알켄일기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명에 사용된 용어 "알콕실기", "알콕시기", 또는 "알킬옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알킬기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 1 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에 사용된 용어 "알켄옥실기", "알켄옥시기", "알켄일옥실기", 또는 "알켄일옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 알켄일기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명에 사용된 용어 "아릴옥실기" 또는 "아릴옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 아릴기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명에 사용된 용어 "아릴기" 및 "아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서 아릴기 또는 아릴렌기는 단일 고리 또는 다중 고리의 방향족을 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 방향족 고리를 포함한다. 예컨대, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 플루오렌기, 스퀴아노플루오렌기일 수 있다.
- [0033] 접두사 "아릴" 또는 "아르"는 아릴기로 치환된 라디칼을 의미한다. 예를 들어 아릴알킬기는 아릴기로 치환된 알킬기이며, 아릴알켄일기는 아릴기로 치환된 알켄일기이며, 아릴기로 치환된 라디칼은 본 명세서에서 설명한 탄소수를 가진다.
- [0034] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕실카르보닐기의 경우 알콕실기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.
- [0035] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로알킬"은 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 알킬을 의미한다. 본 발명에 사용된 용어 "헤테로아릴기" 또는 "헤테로아릴렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 $C_2 \sim C_{60}$ 의 아릴기 또는 아릴렌기를 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 이웃한 작용기기가 결합하여 형성될 수도 있다.
- [0036] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 다른 설명이 없는 한 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 2 내지 60의 탄소수를 가지며, 단일 고리 및 다중 고리 중 적어도 하나를 포함하며, 헤테로지방족 고리 및 헤테로방향족 고리를 포함한다. 이웃한 작용기가 결합하여 형성될 수도 있다.
- [0037] 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타낸다.
- [0038] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "지방족"은 $C_1 \sim C_{60}$ 의 지방족 탄화수소를 의미하며, "지방족고리"는 $C_3 \sim C_{60}$ 의 지방족 탄화수소 고리를 의미한다.
- [0039] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "포화 또는 불포화 고리"는 포화 또는 불포화 지방족고리 또는 $C_6 \sim C_{60}$ 의 방향족고리 또는 헤테로고리를 의미한다.
- [0040] 진술한 헤테로화합물 이외의 그 밖의 다른 헤테로화합물 또는 헤테로라디칼은 하나 이상의 헤테로원자를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "카르보닐"이란 -COR'로 표시되는 것이며, 여기서 R'은 수소, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{30}$ 아릴기, $C_3 \sim C_{30}$ 의 사이클로알킬기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알켄일기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.
- [0042] 다른 설명이 없는 한, 본 발명에 사용된 용어 "에테르"란 -R-O-R'로 표시되는 것이며, 여기서 R 또는 R'은 각각 서로 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{30}$ 아릴기, $C_3 \sim C_{30}$ 의 사이클로알킬기, $C_2 \sim C_{20}$ 의 알켄일기, $C_2 \sim C_{20}$ 의

알킨일기, 또는 이들의 조합인 것이다.

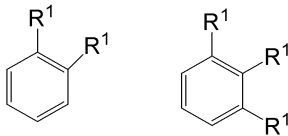
[0043] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕실기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알킨일기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의로 동일하게 적용된다.



[0045]

[0046] a가 0의 정수인 경우 치환기 R^1 은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R^1 은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R^1 은 서로 동일하거나 다를 수 있으며, a가 4 내지 6의 정수인 경우 이와 유사한 방식으로 벤젠 고리의 탄소에 결합하며, 한편 벤젠 고리를 형성하는 탄소에 결합된 수소의 표시는 생략한다.



[0047]

[0048] 도 1은 본 발명에 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[0049] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(110)과 제 2전극(180) 사이에 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기물층을 구비한다. 이때, 제 1전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으며, 인버트형의 경우에는 제 1전극이 캐소드이고 제 2전극이 애노드일 수 있다.

[0050] 유기물층은 제 1전극(120) 상에 순차적으로 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함할 수 있다. 이때, 발광층(150)을 제외한 나머지 층들이 형성되지 않을 수 있다. 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층(151), 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0051] 또한, 미도시하였지만, 본 발명에 따른 유기전기소자는 제 1전극과 제 2전극 중 적어도 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 일면에 형성된 보호층 또는 광효율 개선층(Capping layer)을 더 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 또는 광효율 개선층의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 화합물은 발광층(150), 정공수송층(140) 및/또는 발광보조층(151)으로 사용될 수 있을 것이다.

[0053] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키느냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브(sub)-치환체의 조합도 아주 중요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.

[0054] 이미 설명한 것과 같이, 최근 유기 전기 발광소자에 있어 정공수송층에서의 발광 문제를 해결하기 위해서는 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층이 형성하는 것이 바람직하며, 각각의 발광층(R, G, B)에 따른 서로 다른 발광 보조층의 개발이 필요한 시점이다. 한편, 발광보조층의 경우 정공수송층 및 발광층(호스트)과의 상호관계를 파악해야하므로 유사한 코어를 사용하더라도 사용되는 유기물층이 달라지면 그 특징을 유추하기는 매우 어려울 것이다.

[0055] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 발광층 또는 발광보조층을 형성함으로써 각 유기물층 간의 에너지 레벨(level) 및 T1 값, 물질의 고유특성(mobility, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자는 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여 제조될 수 있다. 예컨대, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(120)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(180)으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.

[0057] 또한, 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정, 몰투몰 공정, 닥터 블레이딩 공정, 스크린 프린팅 공정, 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기물층은 다양한 방법으로 형성될 수 있으므로, 그 형성방법에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본 발명에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0059] WOLED(White Organic Light Emitting Device)는 고해상도 실현이 용이하고 공정성이 우수한 한편, 기존의LCD의 칼라필터 기술을 이용하여 제조될 수 있는 이점이 있다. 주로 백라이트 장치로 사용되는 백색 유기발광소자에 대한 다양한 구조들이 제안되고 특허화되고 있다. 대표적으로, R(Red),G(Green),B(Blue) 발광부들을 상호평면적으로 병렬배치(side-by-side) 방식, R,G,B 발광층이 상하로 적층되는 적층(stack) 방식이 있고, 청색(B) 유기발광층에 의한 전계발광과 이로부터의 광을 이용하여 무기형광체의 자발광(photo-luminescence)을 이용하는 색변환물질(color conversion material, CCM) 방식 등이 있는데, 본 발명은 이러한 WOLED에도 적용될 수 있을 것이다.

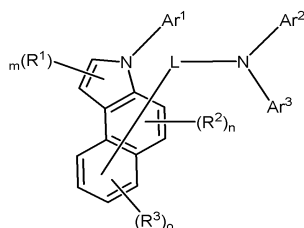
[0060] 또한, 본 발명에 따른 유기전기소자는 유기전기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.

[0061] 본 발명의 다른 실시예는 상술한 본 발명의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 제어하는 제어부를 포함하는 전자장치를 포함할 수 있다. 이때, 전자장치는 현재 또는 장래의 유무선 통신단말일 수 있으며, 휴대폰 등의 이동 통신 단말기, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 전자장치를 포함한다.

[0062] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다.

[0063] 본 발명의 일측면에 따른 화합물은 하기 화학식 (1)로 표시된다.

[0064] 화학식 (1)



[0065]

[0066] 여기서,

[0067] m은 0 내지 2의 정수이며,

[0068] n은 0 내지 2의 정수이며,

[0069] o는 0 내지 4의 정수이며,

[0070] n+o는 0 내지 5의 정수이며,

[0071] R¹ 내지 R³는, 상기 m, n 및 o가 2 이상인 경우 각각 복수로서 서로 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로, 중수소; 삼중수소; 할로젠; C₆~C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; C₁~C₅₀의 알킬기; C₂~C₂₀의 알켄일기; C₁~C₃₀의 알콕실기; C₆~C₃₀의 아릴옥시기; 및

$-L'-N(R_a)(R_b)$ (여기서 상기 L' 은 단일결합; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 2가의 $C_2\sim C_{60}$ 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 2가의 $C_1\sim C_{60}$ 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택됨);로 이루어진 군에서 선택되며,

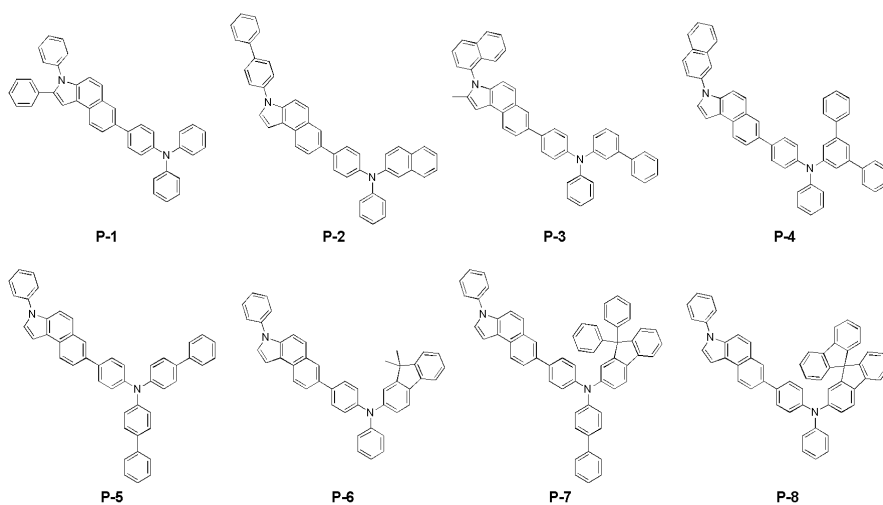
[0072] Ar^1 은 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 융합고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기; 및 $-L'-N(R_a)(R_b)$ (여기서 상기 L' 은 단일결합; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 2가의 $C_2\sim C_{60}$ 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 2가의 $C_1\sim C_{60}$ 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_a 및 R_b 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택됨);로 이루어진 군에서 선택되며,

[0073] Ar^2 및 Ar^3 는 서로 독립적으로 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 융합고리기; $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택되며,

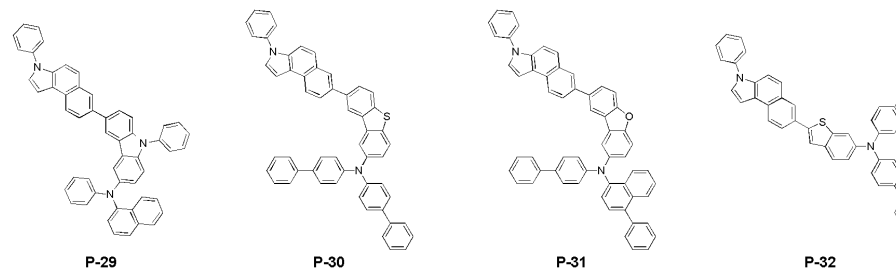
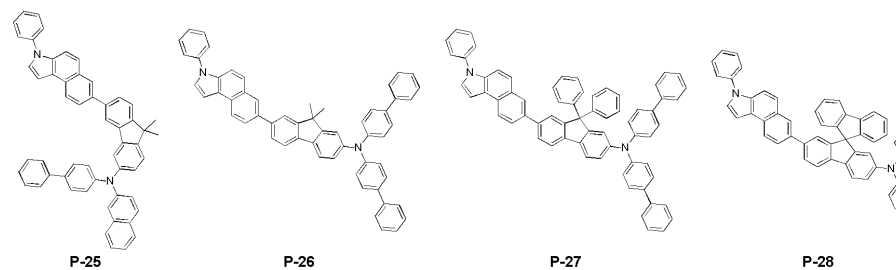
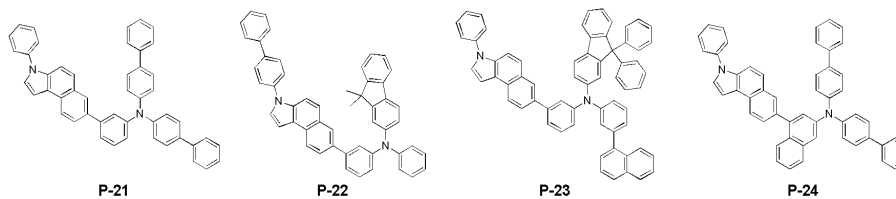
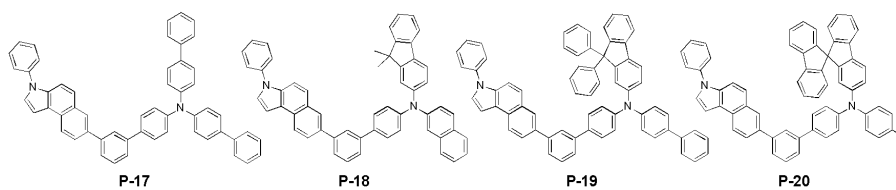
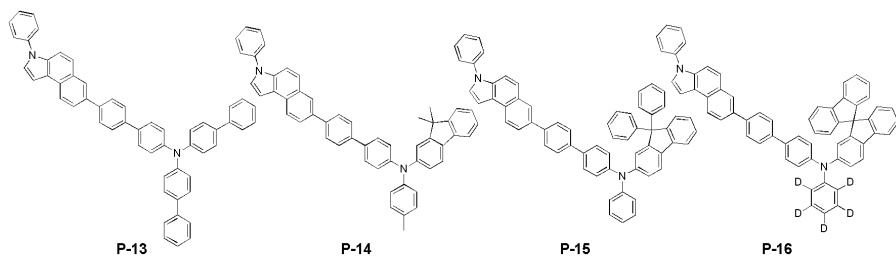
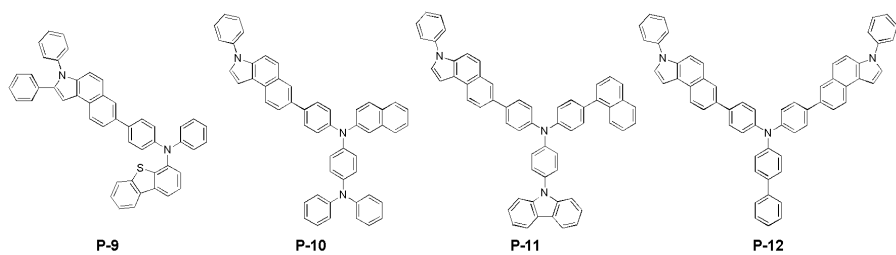
[0074] L 은 단일결합; $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; O, N, S, Si 및 P 중 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 2가의 $C_2\sim C_{60}$ 헤테로고리기; $C_3\sim C_{60}$ 의 지방족고리와 $C_6\sim C_{60}$ 의 방향족고리의 2가 융합고리기; 및 2가의 $C_1\sim C_{60}$ 지방족 탄화수소기;로 이루어진 군에서 선택되며,

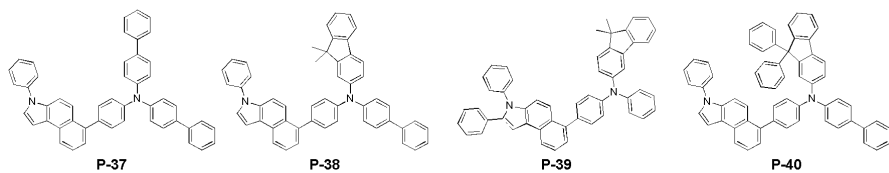
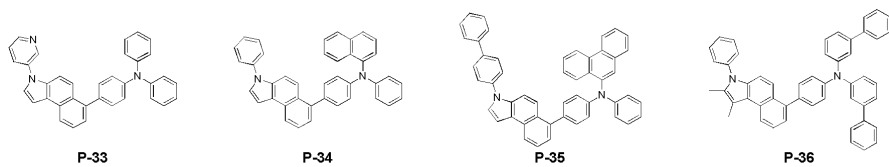
[0075] 여기서, 상기 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알콕실기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일렌기, 지방족 탄화수소기는 각각 중수소, 할로젠, 실란기, 실록산기, 붕소기, 게르마늄기, 시아노기, 니트로기, $-L''-N(R_c)(R_d)$ (여기서 L'' , R_c 및 R_d 는 각각 상기 L' , R_a 및 R_b 의 정의와 동일함), $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬싸이오기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕실기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알켄일기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알킨일기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 플루오렌일기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

[0076] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 것 중 어느 하나일 수 있다.

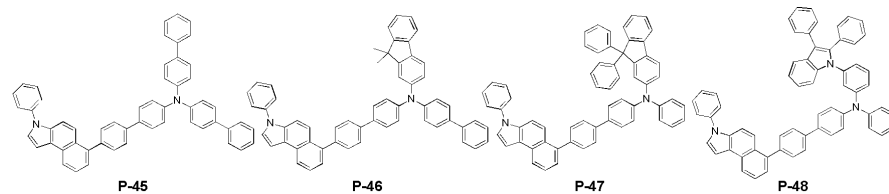
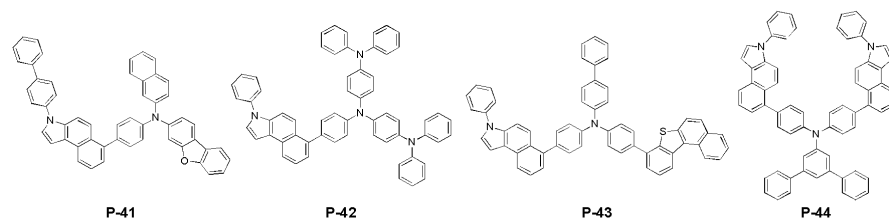


[0077]

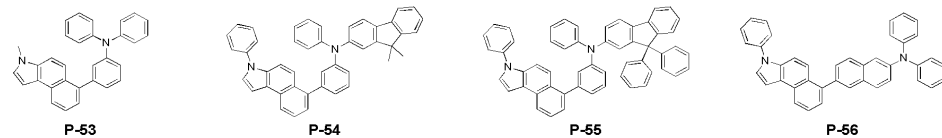
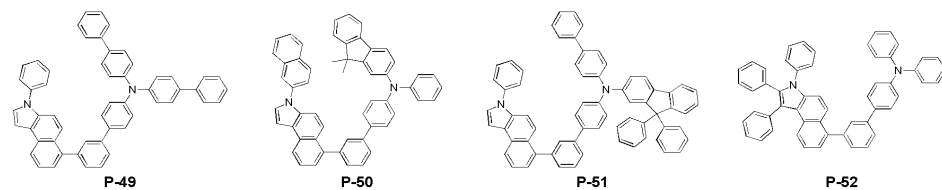




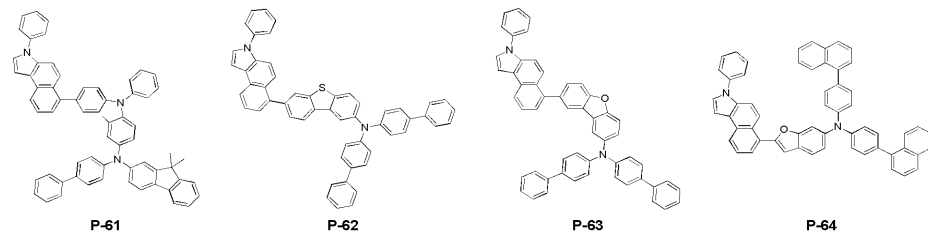
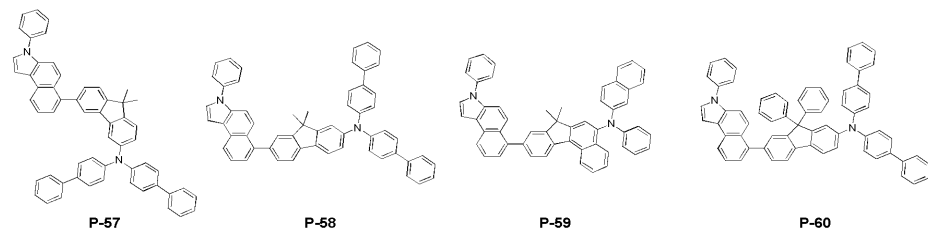
[0081]



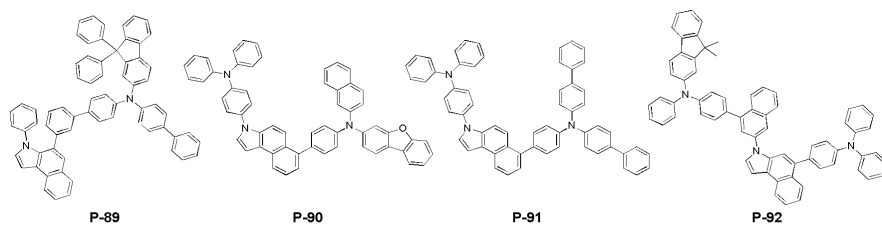
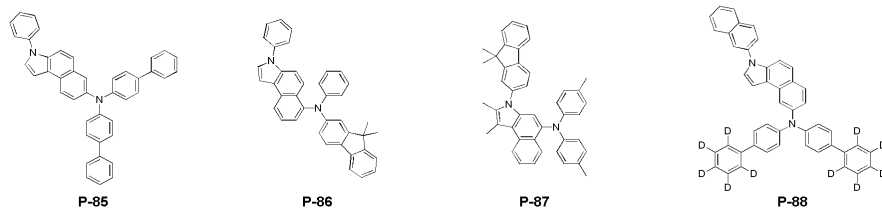
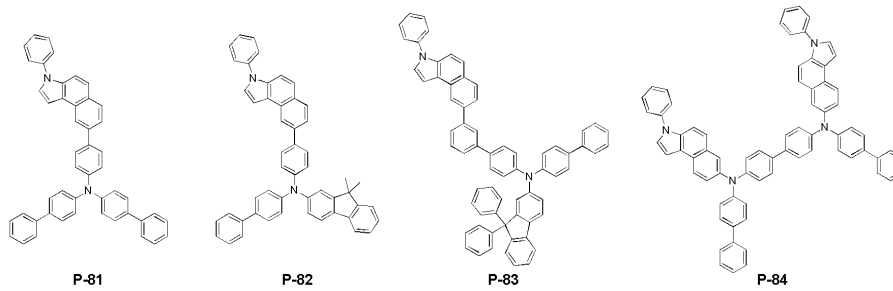
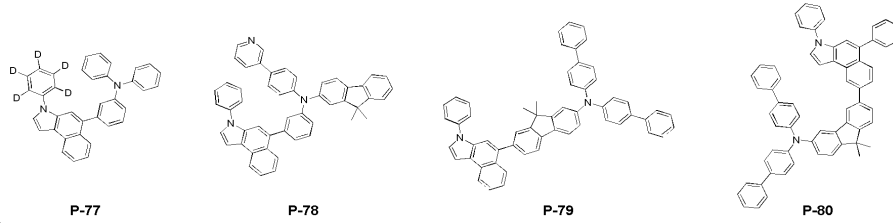
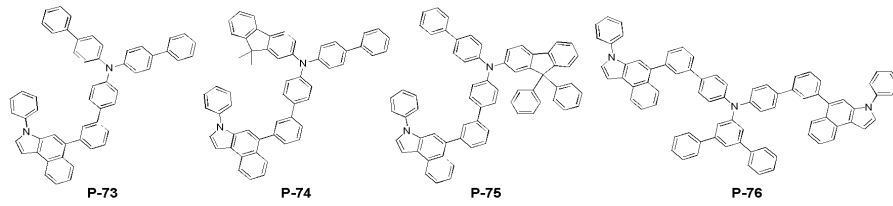
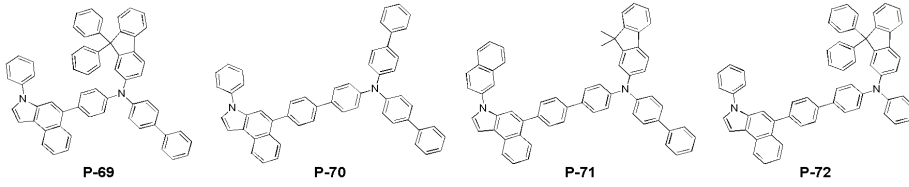
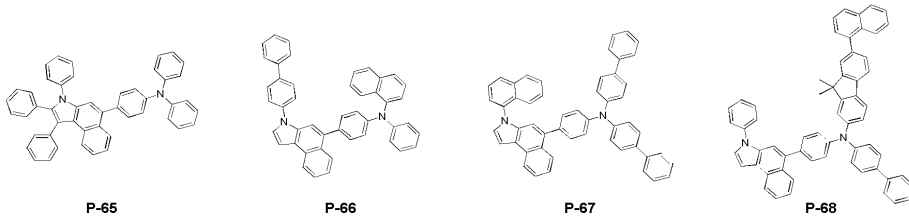
[0082]



[0083]



[0084]



본 발명의 또 다른 구체 예에서, 본 발명은 제 1전극, 제 2전극, 및 상기 제 1전극과 상기 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

본 발명의 또 다른 구체 예에서, 본 발명은 상기 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층은

발광층, 정공수송층 및 발광보조층을 포함하며, 상기 발광층, 정공수송층 또는 발광보조층 중 적어도 하나에 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0091] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 본 발명은 상기 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 제 1전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 광효율 개선층을 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

[0092] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 본 발명은 상기 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 및 몰투몰 공정 중 어느 하나에 의해 형성될 수 있다.

[0093] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 본 발명은 상기 유기물층을 포함하는 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치 및 상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부 를 포함하는 전자장치를 제공한다.

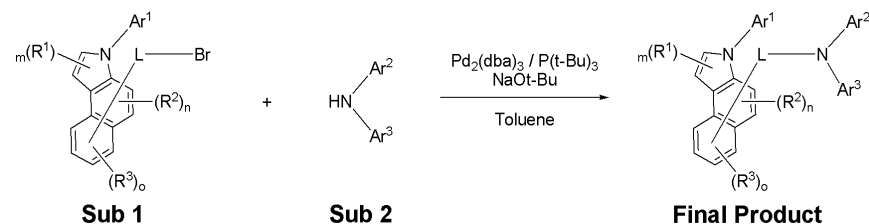
[0094] 본 발명의 일 실시예에 따르는 유기전기소자는 유기전기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기 트랜지스터(유기 TFT), 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 적어도 하나일 수 있다.

[0095] 이하에서, 본 발명에 따른 화학식 (1)로 표시되는 화합물의 합성에 및 유기전기소자의 제조예에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0096] 합성예

[0097] 본 발명에 따른 화합물(Final product)은 하기 <반응식 1>에 나타난 바와 같이 Sub 1과 Sub 2를 반응시켜 제조하였다.

[0098] <반응식 1>

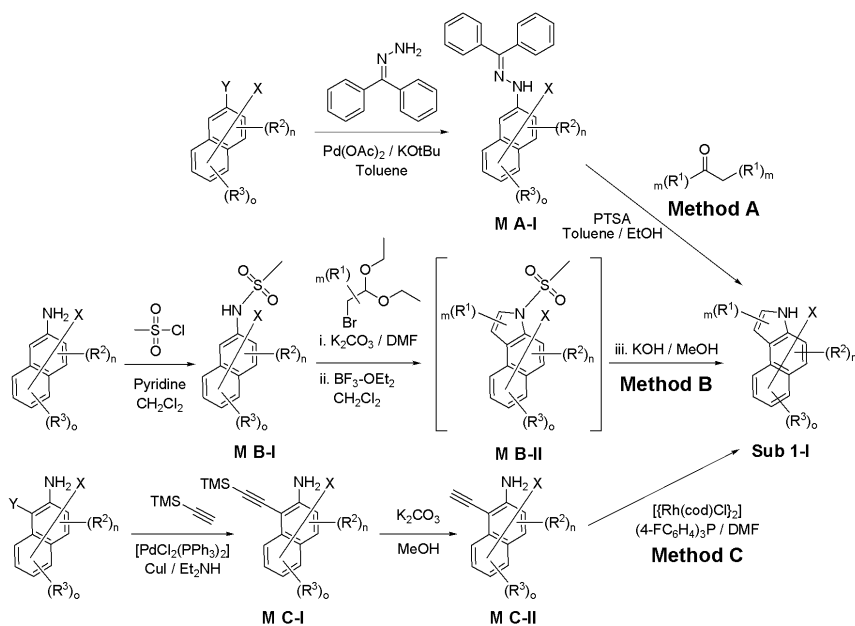


[0099]

[실시예 1] : Sub 1의 합성

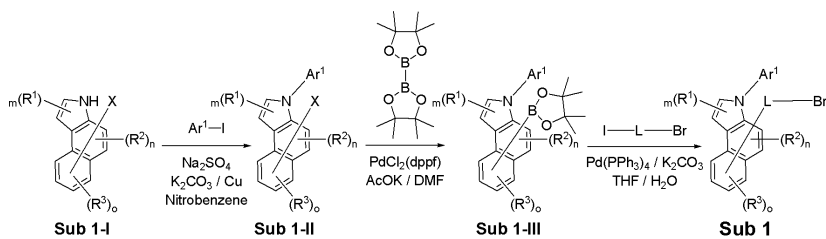
[0101] 상기 Sub 1을 하기 <반응식 2> 및 <반응식 3>의 반응경로에 의해 합성하였다. 단, 여기서 X= Br 또는 Cl이고 Y= Br 또는 I이다.

[0102] <반응식 2>



[0103]

[0104] <반응식 3>

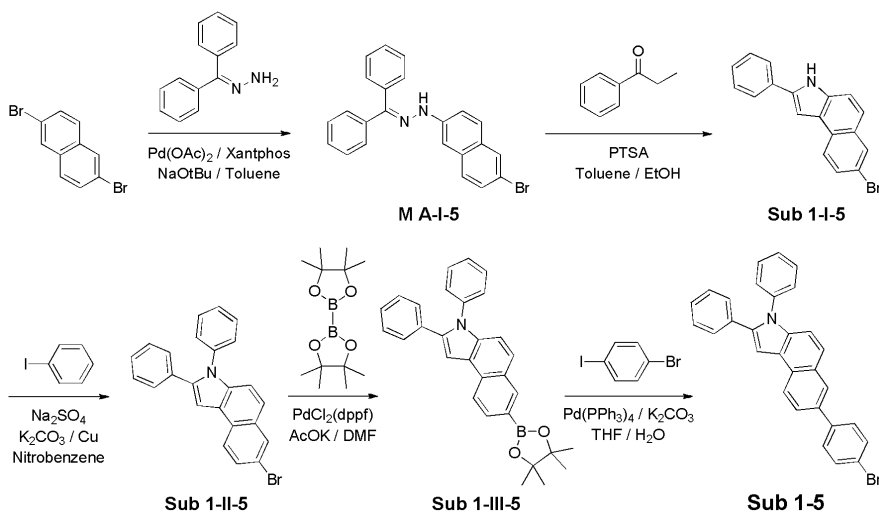


[0105]

[0106] 상기 Sub 1에 속하는 구체적인 화합물의 합성예는 다음과 같다

[0107] (1) Sub 1-5 합성

[0108] <반응식 4>



[0109]

[0110] 1) M A-I-5 합성

[0111] 출발물질인 2,6-dibromonaphthalene (144.46 g, 505.2 mmol)을 둥근바닥플라스크에 톨루엔(toluene)으로 녹인 후에, (diphenylmethylene)hydrazine (49.57 g, 252.6 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.57 g, 2.5 mmol), 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (1.61 g, 2.8 mmol), NaOt-Bu (33.99 g, 353.6 mmol)을 첨가하

고 80℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 97.31 g (수율: 96%)를 얻었다.

[0112] 2) 중간체 Sub 1-I-5 합성

[0113] 상기 합성에서 얻어진 M A-I-5 (97.31 g, 242.5 mmol)를 둥근바닥플라스크에 톨루엔(toluene)으로 녹인 후에, propiophenone (48.81 g, 363.7 mmol), *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate (92.25 g, 485 mmol), EtOH을 첨가하고 90℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 24.22 g (수율: 31%)를 얻었다.

[0114] 3) 중간체 Sub 1-II-5 합성

[0115] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-5 (24.22 g, 75.2 mmol)를 둥근바닥플라스크에 nitrobenzene으로 녹인 후, iodobenzene (23 g, 112.8 mmol), Na_2SO_4 (10.68 g, 75.2 mmol), K_2CO_3 (10.39 g, 75.2 mmol), Cu (1.43 g, 22.6 mmol)를 첨가하고 200℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 nitrobenzene을 제거하고 CH_2Cl_2 와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 21.86 g (수율: 73%)를 얻었다.

[0116] 4) 중간체 Sub 1-III-5 합성

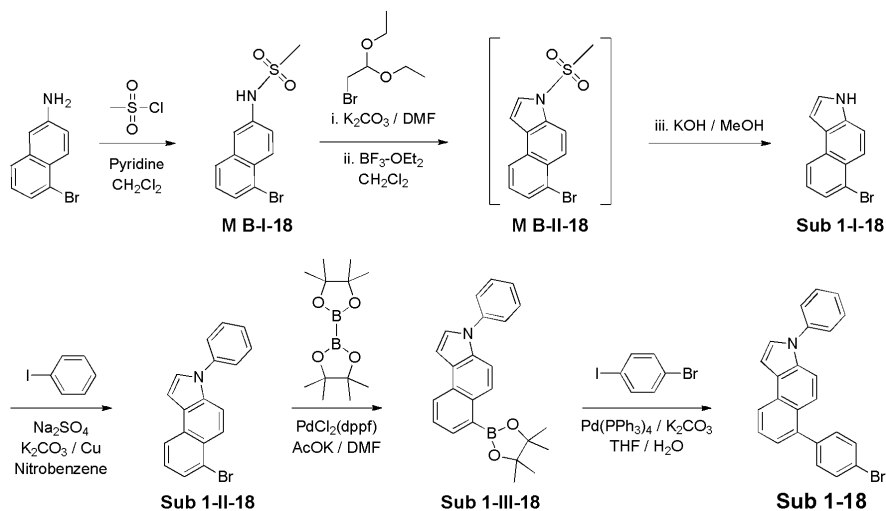
[0117] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-5 (21.86 g, 54.9 mmol)를 둥근바닥플라스크에 DMF로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (15.33 g, 60.4 mmol), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (1.34 g, 1.6 mmol), KOAc (16.16 g, 164.7 mmol)를 첨가하고 90℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 DMF를 제거하고 CH_2Cl_2 와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 20.78 g (수율: 85%)를 얻었다.

[0118] 5) Sub 1-5 합성

[0119] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-III-5 (20.78 g, 46.7 mmol)를 둥근바닥플라스크에 THF로 녹인 후에, 1-bromo-4-iodobenzene (19.8 g, 70 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.7 g, 2.3 mmol), K_2CO_3 (19.35 g, 140 mmol), 물을 첨가하고 80℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 17.04 g (수율: 77%)를 얻었다.

[0120] (2) Sub 1-18 합성

[0121] <반응식 5>



[0123] 1) M B-I-18 합성

[0124] 출발물질인 5-bromonaphthalen-2-amine (74.57 g, 335.8 mmol)을 둥근바닥플라스크에 CH_2Cl_2 로 녹인 후에, 반응물의 온도를 0°C 로 낮추고 pyridine (81.1ml, 1007.3 mmol)을 첨가하였다. 0°C 를 유지한 상태로 methanesulfonyl chloride (57.7 g, 503.7 mmol) 용액 (in CH_2Cl_2)을 천천히 적가하여 1시간 동안 교반한 뒤, 상온에서 2시간 교반하였다. 반응이 완료되면 포화 NaHCO_3 수용액을 넣고 15분 동안 교반하고 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 10% HCl 로 세척하고 MgSO_4 로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 79.62 g (수율: 79%)를 얻었다.

[0125] 2) 중간체 Sub 1-I-18 합성

[0126] 상기 합성에서 얻어진 M B-I-18 (79.62 g, 265.2 mmol)을 둥근바닥플라스크에 DMF로 녹인 후에, 2-bromo-1,1-diethoxyethane (104.55 g, 530.5 mmol), K_2CO_3 (109.98 g, 795.7 mmol)를 첨가하고 110°C 에서 교반하였다. 반응이 완료되면 무기물의 고체는 감압여과로 제거하고 소량의 CH_2Cl_2 로 세척하였다. 증류를 통해 DMF를 제거한 생성물 (123.68 g, 297.1 mmol)을 CH_2Cl_2 로 녹인 후에, boron trifluoride etherate (45.5ml, 368.4 mmol)를 첨가하여 상온에서 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 후, 두 번 더 boron trifluoride etherate (11.4 ml ea, 184.2 mmol total)를 첨가하고 상온에서 교반하였다. 반응이 완료되면 포화 NaHCO_3 수용액을 넣고 교반한 뒤 CH_2Cl_2 와 물로 추출하고 유기층을 CaCl_2 로 건조하여 농축한 후 생성물 M B-II-18 (89.57 g, 276.3 mmol)을 얻었다. 이 M B-II-18에 5% methanolic KOH (4650ml, 4144.3 mmol) 용액을 첨가한 뒤 환류시켰다. 반응이 완료되면 생성된 고체를 감압여과하고 물로 세척하였다. 여과액은 아세트산을 넣어준 뒤 NaCl 을 첨가하였고 생성된 고체는 감압여과 후 물로 세척하고 건조된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 40.8 g (수율: 63% over three steps)를 얻었다.

[0127] 3) 중간체 Sub 1-II-18 합성

[0128] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-18 (40.8 g, 165.8 mmol)에 iodobenzene (50.73 g, 248.7 mmol), Na_2SO_4 (23.55 g, 165.8 mmol), K_2CO_3 (22.91 g, 165.8 mmol), Cu (3.16 g, 49.7 mmol), nitrobenzene을 상기 Sub 1-II-5 합성법을 사용하여 생성물 40.06 g (수율: 75%)를 얻었다.

[0129] 4) 중간체 Sub 1-III-18 합성

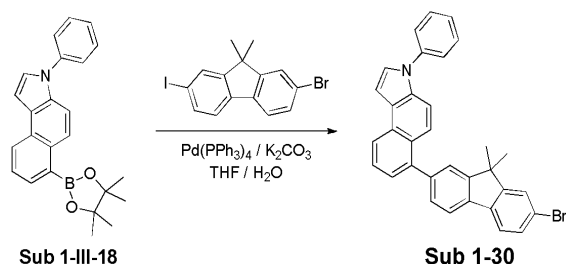
[0130] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-18 (40.06 g, 124.3 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (34.73 g, 136.8 mmol), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (3.05 g, 3.7 mmol), KOAc (36.61 g, 373 mmol), DMF를 상기 Sub 1-III-5 합성법을 사용하여 생성물 39.94 g (수율: 87%)를 얻었다.

[0131] 5) Sub 1-18 합성

[0132] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-III-18 (23.81 g, 64.5 mmol)에 1-bromo-4-iodobenzene (27.36 g, 96.7 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3.73 g, 3.2 mmol), K_2CO_3 (26.74 g, 193.4 mmol), THF, 물을 상기 Sub 1-5 합성법을 사용하여 생성물 19.52 g (수율: 76%)를 얻었다.

[0133] (3) Sub 1-30 합성예

[0134] <반응식 6>

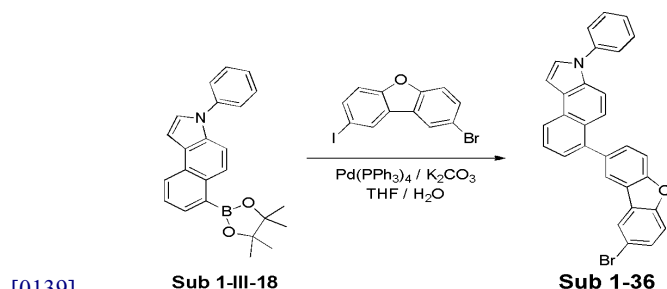


[0135]

[0136] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-III-18 (7.67 g, 20.8 mmol)에 2-bromo-7-iodo-9,9-dimethyl-9H-fluorene (12.43 g, 31.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.2 g, 1 mmol), K₂CO₃ (8.61 g, 62.3 mmol), THF, 물을 상기 Sub 1-5 합성법을 사용하여 생성물 8.66 g (수율: 81%)를 얻었다.

[0137] (4) Sub 1-36 합성

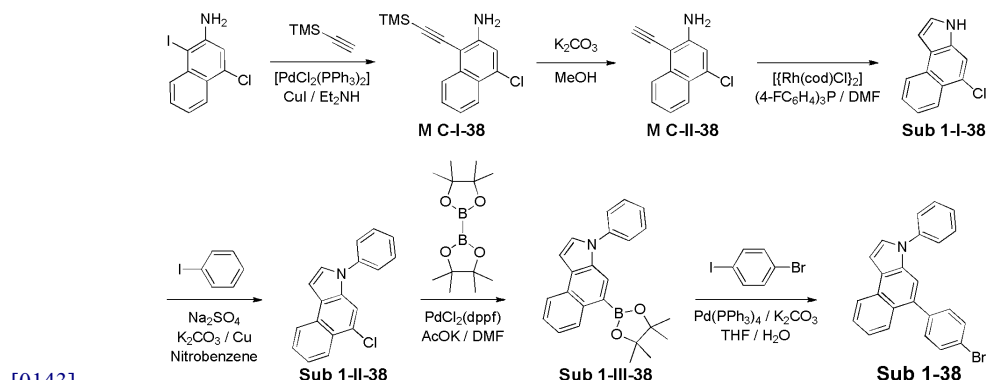
[0138] <반응식 7>



[0140] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-III-18 (7.38 g, 20 mmol)에 2-bromo-8-iododibenzo[*b,d*]furan (11.18 g, 30 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.15 g, 1 mmol), K₂CO₃ (8.29 g, 60 mmol), THF, 물을 상기 Sub 1-5 합성법을 사용하여 생성물 7.71 g (수율: 79%)를 얻었다.

[0141] (5) Sub 1-38 합성

[0142] <반응식 8>



[0144] 1) M C-I-38 합성

[0145] 출발물질인 4-chloro-1-iodonaphthalen-2-amine (35.84 g, 118.1 mmol)을 둥근바닥플라스크에 Diethylamine으로 녹인 후에, trimethylsilylacetylene (34.79 g, 354.2 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (1.66 g, 2.4 mmol), cuprous iodide (0.9 g, 4.7 mmol)를 첨가하고 상온에서 교반하였다. 반응이 완료되면 포화 NaHCO₃ 수용액을 넣고 교반한 뒤 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 29.75 g (수율: 92%)를 얻었다.

[0146] 2) M C-II-38 합성

[0147] 상기 합성에서 얻어진 M C-I-38 (29.75 g, 108.6 mmol)를 둥근바닥플라스크에 MeOH로 녹인 후에, K₂CO₃ (16.52 g, 119.5 mmol)를 첨가하고 상온에서 교반하였다. 반응이 완료되면 포화 NaHCO₃ 수용액을 넣고 교반한 뒤 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 15.55 g (수율: 71%)를 얻었다

[0148] 3) 중간체 Sub 1-I-38 합성

[0149] 상기 합성에서 얻어진 M C-II-38 (15.55 g, 77.1 mmol)를 둥근바닥플라스크에 DMF로 녹인 후에, $[\{Rh(cod)Cl\}_2]$ (0.38 g, 0.8 mmol), tris(4-fluorophenyl)phosphine (0.98 g, 3.1 mmol)를 첨가하고 85°C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 포화 $NaHCO_3$ 수용액을 넣고 교반한 뒤 CH_2Cl_2 와 물로 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 11.82 g (수율: 76%)를 얻었다.

[0150] 4) 중간체 Sub 1-II-38 합성

[0151] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-38 (11.82 g, 58.6 mmol)에 iodobenzene (17.94 g, 87.9 mmol), Na_2SO_4 (8.33 g, 58.6 mmol), K_2CO_3 (8.1 g, 58.6 mmol), Cu (1.12 g, 17.6 mmol), nitrobenzene을 상기 Sub 1-II-5 합성법을 사용하여 생성물 12.05 g (수율: 74%)를 얻었다.

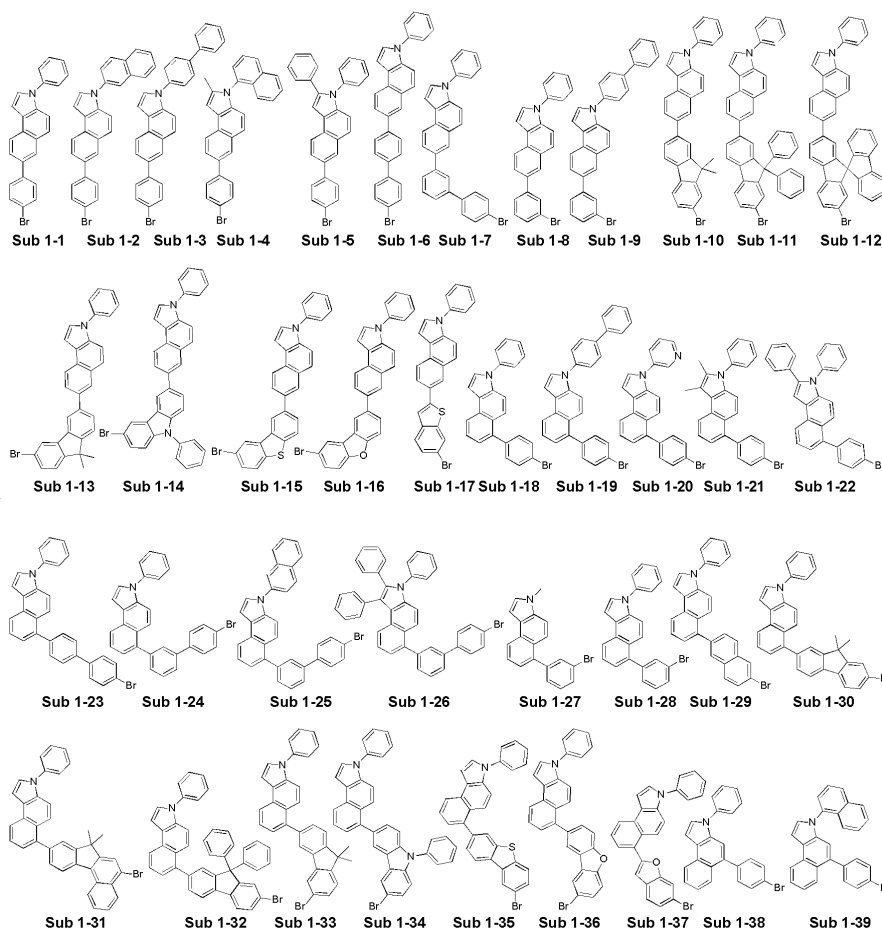
[0152] 5) 중간체 Sub 1-III-38 합성

[0153] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-38 (12.05 g, 43.4 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (12.12 g, 47.7 mmol), $Pd(dppf)Cl_2$ (1.06 g, 1.3 mmol), KOAc (12.77 g, 130.2 mmol), DMF를 상기 Sub 1-III-5 합성법을 사용하여 생성물 13.46 g (수율: 84%)를 얻었다.

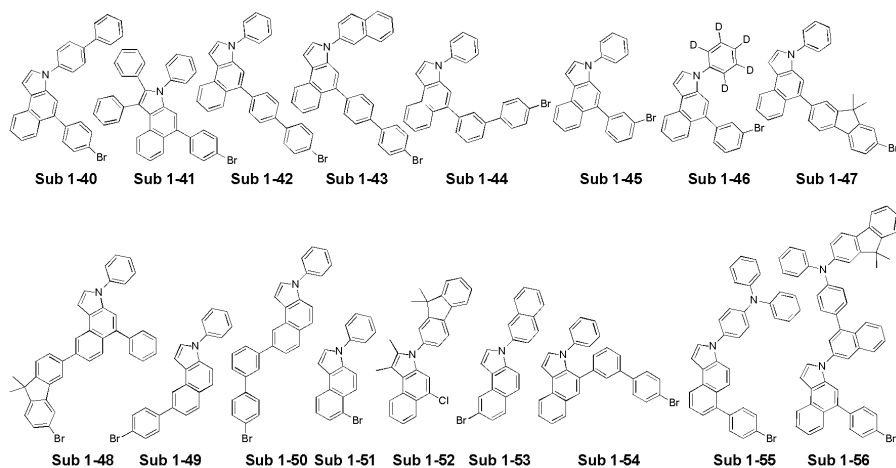
[0154] 6) Sub 1-38 합성

[0155] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-III-38 (13.46 g, 36.5 mmol)에 1-bromo-4-iodobenzene (15.47 g, 54.7 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.11 g, 1.8 mmol), K_2CO_3 (15.11 g, 109.4 mmol), THF, 물을 상기 Sub 1-5 합성법을 사용하여 생성물 10.6 g (수율: 73%)를 얻었다.

[0156] 한편, Sub 1의 예시는 아래와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들의 FD-MS는 아래 표 1과 같다.



[0158]



[0159]

표 1

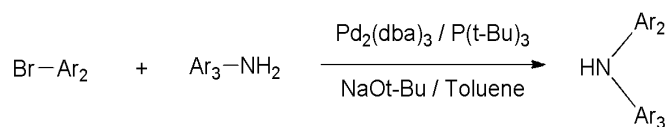
화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 1-1	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)	Sub 1-2	m/z=447.06(C ₂₈ H ₁₈ BrN=448.35)
Sub 1-3	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN= 474.39)	Sub 1-4	m/z=461.08(C ₂₉ H ₂₀ BrN=462.38)
Sub 1-5	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)	Sub 1-6	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-7	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)	Sub 1-8	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)
Sub 1-9	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)	Sub 1-10	m/z=513.11(C ₃₃ H ₂₄ BrN=514.45)
Sub 1-11	m/z=637.14(C ₄₃ H ₂₈ BrN=638.59)	Sub 1-12	m/z=635.12(C ₄₃ H ₂₆ BrN=636.58)
Sub 1-13	m/z=513.11(C ₃₃ H ₂₄ BrN=514.45)	Sub 1-14	m/z=562.10(C ₃₆ H ₂₃ BrN ₂ =563.49)
Sub 1-15	m/z=503.03(C ₃₀ H ₁₈ BrNS=504.44)	Sub 1-16	m/z=487.06(C ₃₀ H ₁₈ BrNO=488.37)
Sub 1-17	m/z=453.02(C ₂₆ H ₁₆ BrNS=454.38)	Sub 1-18	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)
Sub 1-19	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)	Sub 1-20	m/z=398.04(C ₂₃ H ₁₅ BrN ₂ =399.28)
Sub 1-21	m/z=425.08(C ₂₆ H ₂₀ BrN=426.35)	Sub 1-22	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-23	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)	Sub 1-24	m/z=473.0(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-25	m/z=523.09(C ₃₄ H ₂₂ BrN=524.45)	Sub 1-26	m/z=625.14(C ₄₂ H ₂₈ BrN=626.58)
Sub 1-27	m/z=335.03(C ₁₉ H ₁₄ BrN=336.23)	Sub 1-28	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)
Sub 1-29	m/z=447.06(C ₂₈ H ₁₈ BrN=448.35)	Sub 1-30	m/z=513.11(C ₃₃ H ₂₄ BrN=514.45)
Sub 1-31	m/z=563.12(C ₃₇ H ₂₆ BrN=564.51)	Sub 1-32	m/z=637.14(C ₄₃ H ₂₈ BrN=638.59)
Sub 1-33	m/z=513.11(C ₃₃ H ₂₄ BrN=514.45)	Sub 1-34	m/z=562.10(C ₃₆ H ₂₃ BrN ₂ =563.49)
Sub 1-35	m/z=503.03(C ₃₀ H ₁₈ BrNS=504.44)	Sub 1-36	m/z=487.06(C ₃₀ H ₁₈ BrNO=488.37)
Sub 1-37	m/z=437.04(C ₂₆ H ₁₆ BrNO=438.32)	Sub 1-38	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)
Sub 1-39	m/z=447.06(C ₂₈ H ₁₈ BrN=448.35)	Sub 1-40	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-41	m/z=549.11(C ₃₆ H ₂₄ BrN=550.49)	Sub 1-42	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-43	m/z=523.09(C ₃₄ H ₂₂ BrN=524.45)	Sub 1-44	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-45	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)	Sub 1-46	m/z=402.08(C ₂₄ H ₁₁ D ₅ BrN=403.33)
Sub 1-47	m/z=513.11(C ₃₃ H ₂₄ BrN=514.45)	Sub 1-48	m/z=589.14(C ₃₉ H ₂₈ BrN=590.55)
Sub 1-49	m/z=397.05(C ₂₄ H ₁₆ BrN=398.29)	Sub 1-50	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-51	m/z=321.02(C ₁₈ H ₁₂ BrN=322.20)	Sub 1-52	m/z=421.16(C ₂₉ H ₂₄ ClN=421.96)
Sub 1-53	m/z=371.03(C ₂₂ H ₁₄ BrN=372.26)	Sub 1-54	m/z=473.08(C ₃₀ H ₂₀ BrN=474.39)
Sub 1-55	m/z=564.12(C ₃₆ H ₂₅ BrN ₂ =565.50)	Sub 1-56	m/z=806.23(C ₅₅ H ₃₉ BrN ₂ =807.82)

[0160]

[0161] [실시예 2] : Sub 2의 합성

[0162] 상기 Sub 2는 하기 <반응식 9>에 나타난 반응경로에 의해 합성하였다.

[0163] <반응식 9>



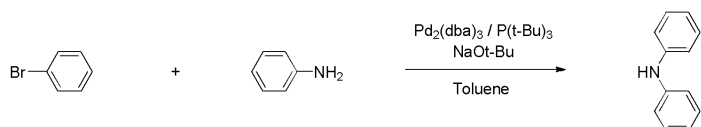
Sub 2

[0164]

[0165] Sub 2에 속하는 구체적 화합물의 합성에는 다음과 같다.

[0166] (1) Sub 2-1 합성

[0167] <반응식 10>



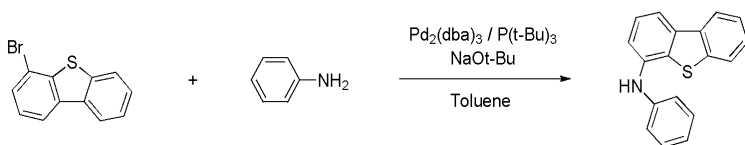
Sub 2-1

[0168]

[0169] 출발물질인 bromobenzene (6.62 g, 42.2 mmol)을 둥근바닥플라스크에 톨루엔(toluene)으로 녹인 후에, aniline (7.85 g, 84.3 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.16 g, 1.3 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (1.6ml, 3.4 mmol), NaOt-Bu (12.16 g, 126.5 mmol)을 첨가하고 40℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2 와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO_4 로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 생성물 5.71 g (수율: 80%)를 얻었다.

[0170] (2) Sub 2-5 합성예

[0171] <반응식 11>



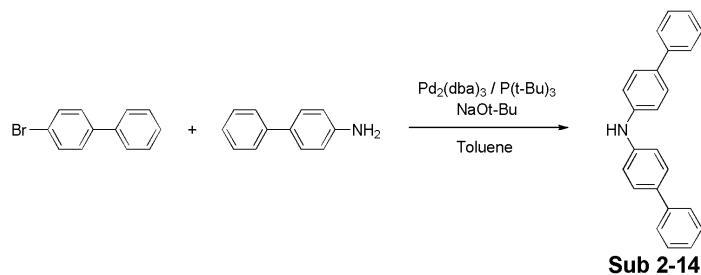
Sub 2-5

[0172]

[0173] 출발물질인 4-bromodibenzo[*b,d*]thiophene (6.41 g, 24.4 mmol)에 aniline (4.54 g, 48.7 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.67 g, 0.7 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (1ml, 1.9 mmol), NaOt-Bu (7.02 g, 73.1 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 Sub 2-1 합성법을 사용하여 생성물 5.16 g (수율: 77%)를 얻었다.

[0174] (3) Sub 2-14 합성예

[0175] <반응식 12>

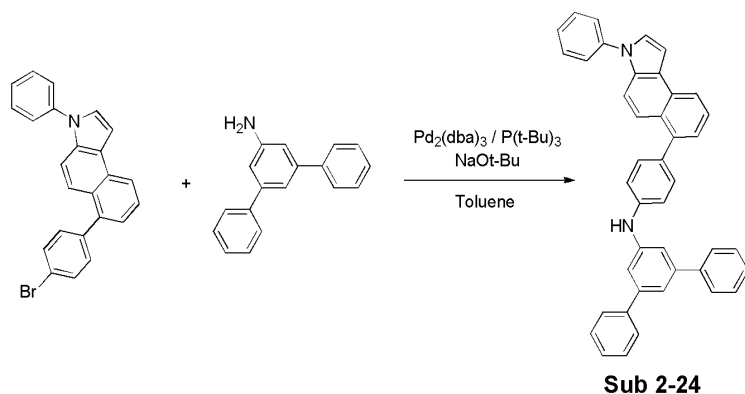


[0176]

[0177] 출발물질인 4-bromo-1,1'-biphenyl (15.53 g, 66.6 mmol)에 [1,1'-biphenyl]-4-amine (22.55 g, 133.2 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1.83 g, 2 mmol), 50% $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (2.6ml, 5.3 mmol), NaOt-Bu (19.21 g, 199.9 mmol), 톨루엔 (toluene)을 상기 Sub 2-1 합성법을 사용하여 생성물 16.92 g (수율: 79%)를 얻었다.

[0178] (4) Sub 2-24 합성예

[0179] <반응식 13>

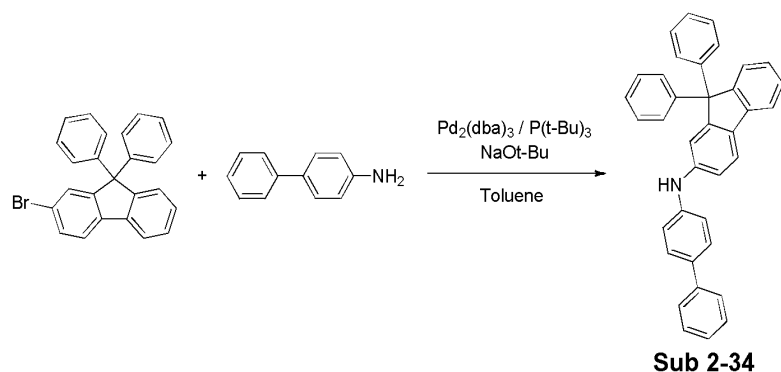


[0180]

[0181] 출발물질인 6-(4-bromophenyl)-3-phenyl-3H-benzo[e]indole (7.11 g, 17.9 mmol)에 [1,1':3',1''-terphenyl]-5'-amine (8.76 g, 35.7 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.49 g, 0.5 mmol), 50% $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (0.7ml, 1.4 mmol), NaOt-Bu (5.15 g, 53.6 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 Sub 2-1 합성법을 사용하여 생성물 7.13 g (수율: 71%)를 얻었다.

[0182] (5) Sub 2-34 합성예

[0183] <반응식 14>



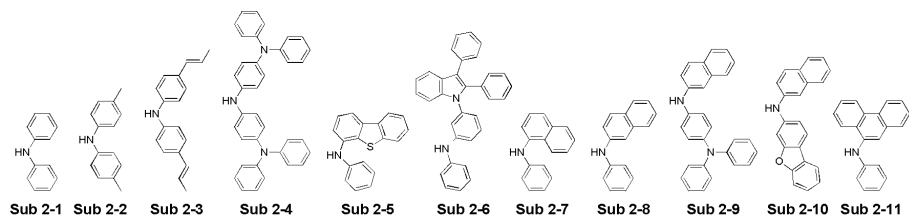
[0184]

[0185] 출발물질인 2-bromo-9,9-diphenyl-9H-fluorene (9.91 g, 24.9 mmol)에 [1,1'-biphenyl]-4-amine (8.44 g, 49.9 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.69 g, 0.7 mmol), 50% $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ (1ml, 2 mmol), NaOt-Bu (7.19 g, 74.8 mmol), 톨루

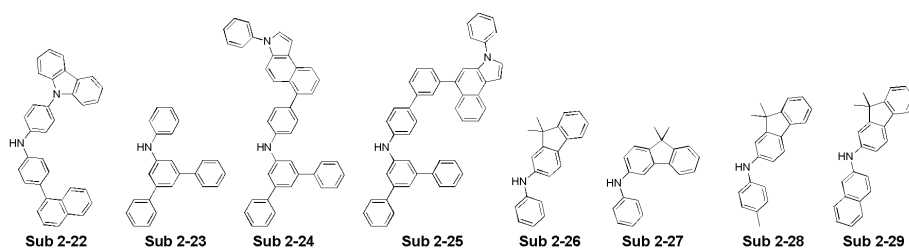
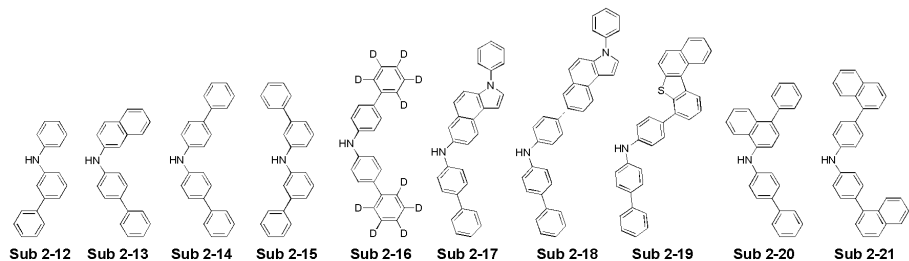
엔(toluene)을 상기 Sub 2-1 합성법을 사용하여 생성물 9.21 g (수율: 76%)를 얻었다.

[0186]

한편, Sub 2의 예시는 아래와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들의 FD-MS는 아래 표 2와 같다.



[0187]



[0188]

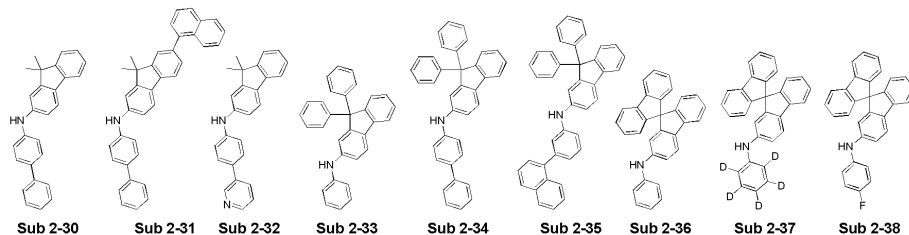


표 2

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 2-1	m/z=169.09(C ₁₂ H ₁₁ N=169.22)	Sub 2-2	m/z=197.12(C ₁₄ H ₁₅ N=197.28)
Sub 2-3	m/z=249.15(C ₁₈ H ₁₉ N=249.35)	Sub 2-4	m/z=503.24(C ₃₆ H ₂₉ N ₃ =503.64)
Sub 2-5	m/z=275.08(C ₁₈ H ₁₃ NS=275.37)	Sub 2-6	m/z=436.19(C ₃₂ H ₂₄ N ₂ =436.55)
Sub 2-7	m/z=219.10(C ₁₆ H ₁₃ N=219.28)	Sub 2-8	m/z=219.10(C ₁₆ H ₁₃ N=219.28)
Sub 2-9	m/z=386.18(C ₂₈ H ₂₂ N ₂ =386.49)	Sub 2-10	m/z=309.12(C ₂₂ H ₁₅ NO=309.36)
Sub 2-11	m/z=269.12(C ₂₀ H ₁₅ N=269.34)	Sub 2-12	m/z=245.12(C ₁₈ H ₁₅ N=245.32)
Sub 2-13	m/z=295.14(C ₂₂ H ₁₇ N=295.38)	Sub 2-14	m/z=321.15(C ₂₄ H ₁₉ N=321.41)
Sub 2-15	m/z=321.15(C ₂₄ H ₁₉ N=321.41)	Sub 2-16	m/z=331.21(C ₂₄ H ₉ D ₁₀ N=331.48)
Sub 2-17	m/z=410.18(C ₃₀ H ₂₂ N ₂ =410.51)	Sub 2-18	m/z=486.21(C ₃₆ H ₂₆ N ₂ =486.61)
Sub 2-19	m/z=477.16(C ₃₄ H ₂₃ N ₅ =477.62)	Sub 2-20	m/z=371.17(C ₂₈ H ₂₁ N=371.47)
Sub 2-21	m/z=421.18(C ₃₂ H ₂₃ N=421.53)	Sub 2-22	m/z=460.19(C ₃₄ H ₂₄ N ₂ =460.57)
Sub 2-23	m/z=321.15(C ₂₄ H ₁₉ N=321.41)	Sub 2-24	m/z=562.24(C ₄₂ H ₃₀ N ₂ =562.70)
Sub 2-25	m/z=638.27(C ₄₈ H ₃₄ N ₂ =638.80)	Sub 2-26	m/z=285.15(C ₂₁ H ₁₉ N=285.38)
Sub 2-27	m/z=285.15(C ₂₁ H ₁₉ N=285.38)	Sub 2-28	m/z=299.17(C ₂₂ H ₂₁ N=299.41)
Sub 2-29	m/z=335.17(C ₂₅ H ₂₁ N=335.44)	Sub 2-30	m/z=361.18(C ₂₇ H ₂₃ N=361.48)
Sub 2-31	m/z=487.23(C ₃₇ H ₂₉ N=487.63)	Sub 2-32	m/z=362.18(C ₂₆ H ₂₂ N ₂ =362.47)
Sub 2-33	m/z=409.18(C ₃₁ H ₂₃ N=409.52)	Sub 2-34	m/z=485.21(C ₃₇ H ₂₇ N=485.62)
Sub 2-35	m/z=535.23(C ₄₁ H ₂₉ N=535.68)	Sub 2-36	m/z=407.17(C ₃₁ H ₂₁ N=407.51)
Sub 2-37	m/z=412.20(C ₃₁ H ₁₆ D ₅ N=412.54)	Sub 2-38	m/z=425.16(C ₃₁ H ₂₀ FN=425.50)

[0189]

[0190]

[실시예 3] : 최종 생성물(Final Product) 합성

[0191]

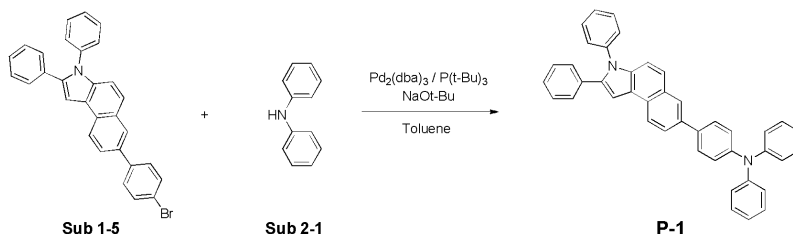
Sub 2 (1 당량)를 둥근바닥플라스크에 톨루엔(toluene)으로 녹인 후에, Sub 1 (1.2 당량), Pd₂(dba)₃ (0.03 당량), P(*t*-Bu)₃ (0.08 당량), NaO*t*-Bu (3 당량)을 첨가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column chromatography) 및 재결정하여 최종 생성물을 얻었다.

[0192]

(1) P-1 합성

[0193]

<반응식 15>



[0194]

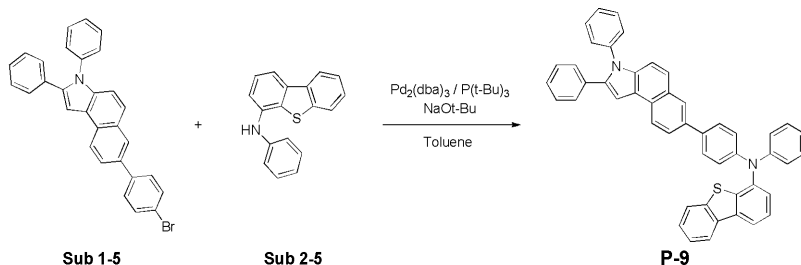
[0195]

상기 합성에서 얻어진 Sub 2-1 (2.43 g, 14.4 mmol)을 둥근바닥플라스크에 톨루엔(toluene)으로 녹인 후에, Sub 1-5 (8.17 g, 17.2 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.39 g, 0.4 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.1 mmol), NaO*t*-Bu (4.14 g, 43.1 mmol)을 첨가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Silica gel column

chromatography) 및 재결정하여 생성물 6.38 g (수율: 79%)를 얻었다.

[0196] (2) P-9 합성예

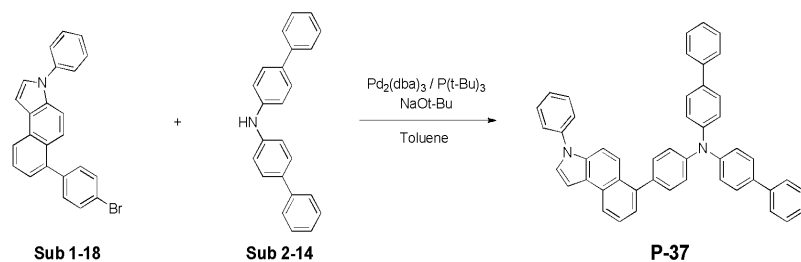
[0197] <반응식 16>



[0199] 상기 합성에서 얻어진 Sub 2-5 (3.91 g, 14.2 mmol)에 Sub 1-5 (8.08 g, 17 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.39 g, 0.4 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.6ml, 1.1 mmol), NaOt-Bu (4.09 g, 42.6 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 P-1 합성법을 사용하여 생성물 6.84 g (수율: 72%)를 얻었다.

[0200] (3) P-37 합성예

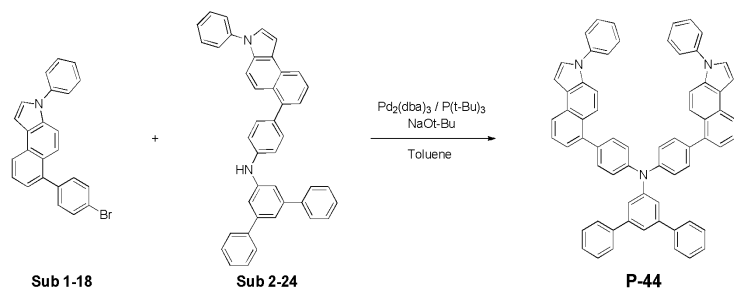
[0201] <반응식 17>



[0203] 상기 합성에서 얻어진 Sub 2-14 (4.37 g, 13.6 mmol)에 Sub 1-18 (6.5 g, 16.3 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.37 g, 0.4 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.5ml, 1.1 mmol), NaOt-Bu (3.92 g, 40.8 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 P-1 합성법을 사용하여 생성물 6.51 g (수율: 75%)를 얻었다.

[0204] (4) P-44 합성예

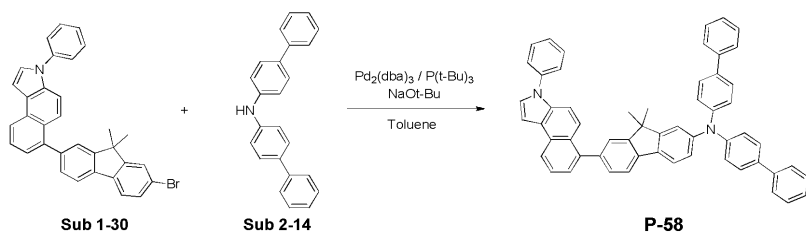
[0205] <반응식 18>



[0207] 상기 합성에서 얻어진 Sub 2-24 (6.32 g, 11.2 mmol)에 Sub 1-18 (5.37 g, 13.5 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.31 g, 0.3 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.4ml, 0.9 mmol), NaOt-Bu (3.24 g, 33.7 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 P-1 합성법을 사용하여 생성물 6.62 g (수율: 67%)를 얻었다.

(5) P-58 합성예

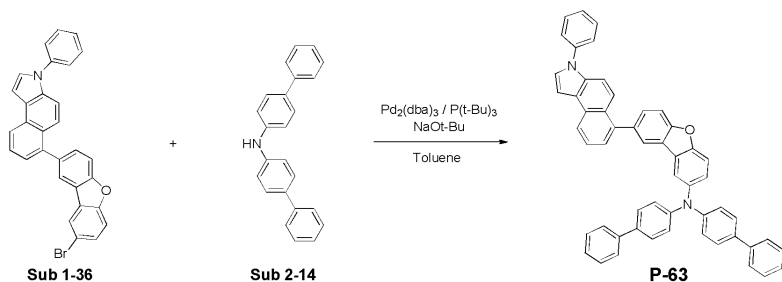
<반응식 19>



상기 합성에서 얻어진 Sub 2-14 (4.51 g, 14 mmol)에 Sub 1-30 (8.66 g, 16.8 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.39 g, 0.4 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.5ml, 1.1 mmol), NaOt-Bu (4.05 g, 42.1 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 P-1 합성법을 사용하여 생성물 7.52 g (수율: 71%)를 얻었다.

(6) P-63 합성예

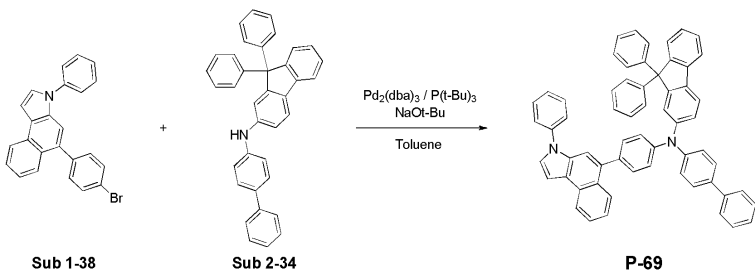
<반응식 20>



상기 합성에서 얻어진 Sub 2-14 (4.23 g, 13.2 mmol)에 Sub 1-36 (7.71 g, 15.8 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.36 g, 0.4 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.5ml, 1.1 mmol), NaOt-Bu (3.79 g, 39.5 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 P-1 합성법을 사용하여 생성물 6.62 g (수율: 69%)를 얻었다.

(7) P-69 합성예

<반응식 21>



상기 합성에서 얻어진 Sub 2-34 (7.06 g, 14.5 mmol)에 Sub 1-38 (6.95 g, 17.4 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.4 g, 0.4 mmol), 50% $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.6ml, 1.2 mmol), NaOt-Bu (4.19 g, 43.6 mmol), 톨루엔(toluene)을 상기 P-1 합성법을 사용하여 생성물 7.35 g (수율: 63%)를 얻었다.

한편, 상기와 같은 합성예에 따라 제조된 본 발명의 화합물 P-1 내지 P-92의 FD-MS 값은 아래 표 3과 같다.

표 3

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
P-1	m/z=562.24(C ₄₂ H ₃₀ N ₂ =562.70)	P-2	m/z=612.26(C ₄₆ H ₃₂ N ₂ =612.76)
P-3	m/z=626.27(C ₄₇ H ₃₄ N ₂ =626.79)	P-4	m/z=688.29(C ₅₂ H ₃₆ N ₂ =688.86)
P-5	m/z=638.27(C ₄₈ H ₃₄ N ₂ =638.80)	P-6	m/z=602.27(C ₄₅ H ₃₄ N ₂ =602.76)
P-7	m/z=802.33(C ₆₁ H ₄₂ N ₂ =803.00)	P-8	m/z=724.29(C ₅₅ H ₃₆ N ₂ =724.89)
P-9	m/z=668.23(C ₄₈ H ₃₂ N ₂ S=668.85)	P-10	m/z=703.30(C ₅₂ H ₃₇ N ₃ =703.87)
P-11	m/z=777.31(C ₅₈ H ₃₉ N ₃ =777.95)	P-12	m/z=803.33(C ₆₀ H ₄₁ N ₃ =803.99)
P-13	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)	P-14	m/z=692.32(C ₅₂ H ₄₀ N ₂ =692.89)
P-15	m/z=802.33(C ₆₁ H ₄₂ N ₂ =803.00)	P-16	m/z=805.35(C ₆₁ H ₃₅ D ₅ N ₂ =806.01)
P-17	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)	P-18	m/z=728.32(C ₅₅ H ₄₀ N ₂ =728.92)
P-19	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)	P-20	m/z=818.31(C ₆₁ H ₃₉ FN ₂ =818.97)
P-21	m/z=638.27(C ₄₈ H ₃₄ N ₂ =638.80)	P-22	m/z=678.30(C ₅₁ H ₃₈ N ₂ =678.86)
P-23	m/z=852.35(C ₆₅ H ₄₄ N ₂ =853.06)	P-24	m/z=688.29(C ₅₂ H ₃₆ N ₂ =688.86)
P-25	m/z=728.32(C ₅₅ H ₄₀ N ₂ =728.92)	P-26	m/z=754.33(C ₅₇ H ₄₂ N ₂ =754.96)
P-27	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)	P-28	m/z=724.29(C ₅₅ H ₃₆ N ₂ =724.89)
P-29	m/z=701.28(C ₅₂ H ₃₅ N ₃ =701.85)	P-30	m/z=744.26(C ₅₄ H ₃₆ N ₂ S=744.94)
P-31	m/z=778.30(C ₅₈ H ₃₈ N ₂ O=778.94)	P-32	m/z=622.24(C ₄₄ H ₃₄ N ₂ S=622.82)
P-33	m/z=487.20(C ₃₅ H ₂₅ N ₃ =487.59)	P-34	m/z=536.23(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ =536.66)
P-35	m/z=662.27(C ₅₀ H ₃₄ N ₂ =662.82)	P-36	m/z=666.30(C ₅₀ H ₃₈ N ₂ =666.85)
P-37	m/z=638.27(C ₄₈ H ₃₄ N ₂ =638.80)	P-38	m/z=678.30(C ₅₁ H ₃₈ N ₂ =678.86)
P-39	m/z=678.30(C ₅₁ H ₃₈ N ₂ =678.86)	P-40	m/z=802.33(C ₆₁ H ₄₂ N ₂ =803.00)
P-41	m/z=702.27(C ₅₂ H ₃₄ N ₂ O=702.84)	P-42	m/z=820.36(C ₆₀ H ₄₄ N ₄ =821.02)
P-43	m/z=794.28(C ₅₈ H ₃₈ N ₂ S=795.00)	P-44	m/z=879.36(C ₆₆ H ₄₅ N ₃ =880.08)
P-45	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)	P-46	m/z=754.33(C ₅₇ H ₄₂ N ₂ =754.96)
P-47	m/z=802.33(C ₆₁ H ₄₂ N ₂ =803.00)	P-48	m/z=829.35(C ₆₂ H ₄₃ N ₃ =830.02)
P-49	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)	P-50	m/z=728.32(C ₅₅ H ₄₀ N ₂ =728.92)
P-51	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)	P-52	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)
P-53	m/z=424.19(C ₃₁ H ₂₄ N ₂ =424.54)	P-54	m/z=602.27(C ₄₅ H ₃₄ N ₂ =602.76)
P-55	m/z=726.30(C ₅₅ H ₃₈ N ₂ =726.90)	P-56	m/z=536.23(C ₄₀ H ₂₈ N ₂ =536.66)
P-57	m/z=754.33(C ₅₇ H ₄₂ N ₂ =754.96)	P-58	m/z=754.33(C ₅₇ H ₄₂ N ₂ =754.96)

[0221]

P-59	m/z=702.30(C ₅₃ H ₃₈ N ₂ =702.88)	P-60	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)
P-61	m/z=843.36(C ₆₃ H ₄₅ N ₃ =844.05)	P-62	m/z=744.26(C ₅₄ H ₃₆ N ₂ S=744.94)
P-63	m/z=728.28(C ₅₄ H ₃₆ N ₂ O=728.88)	P-64	m/z=778.30(C ₅₈ H ₃₈ N ₂ O=778.94)
P-65	m/z=638.27(C ₄₈ H ₃₄ N ₂ =638.80)	P-66	m/z=612.26(C ₄₆ H ₃₂ N ₂ =612.76)
P-67	m/z=688.29(C ₅₂ H ₃₆ N ₂ =688.86)	P-68	m/z=804.35(C ₆₁ H ₄₄ N ₂ =805.02)
P-69	m/z=802.33(C ₆₁ H ₄₂ N ₂ =803.00)	P-70	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)
P-71	m/z=804.35(C ₆₁ H ₄₄ N ₂ =805.02)	P-72	m/z=802.33(C ₆₁ H ₄₂ N ₂ =803.00)
P-73	m/z=714.30(C ₅₄ H ₃₈ N ₂ =714.89)	P-74	m/z=754.33(C ₅₇ H ₄₂ N ₂ =754.96)
P-75	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)	P-76	m/z=1031.42(C ₇₈ H ₅₃ N ₃ =1032.28)
P-77	m/z=491.24(C ₃₆ H ₂₁ D ₅ N ₂ =491.64)	P-78	m/z=679.30(C ₅₀ H ₃₇ N ₃ =679.85)
P-79	m/z=754.33(C ₅₇ H ₄₂ N ₂ =754.96)	P-80	m/z=830.37(C ₆₃ H ₄₆ N ₂ =831.05)
P-81	m/z=638.27(C ₄₈ H ₃₄ N ₂ =638.80)	P-82	m/z=678.30(C ₅₁ H ₃₈ N ₂ =678.86)
P-83	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)	P-84	m/z=970.40(C ₇₂ H ₅₀ N ₄ =971.19)
P-85	m/z=562.24(C ₄₂ H ₃₀ N ₂ =562.70)	P-86	m/z=526.24(C ₃₉ H ₃₀ N ₂ =526.67)
P-87	m/z=582.30(C ₄₃ H ₃₈ N ₂ =582.78)	P-88	m/z=622.32(C ₄₆ H ₂₂ D ₁₀ N ₂ =622.82)
P-89	m/z=878.37(C ₆₇ H ₄₆ N ₂ =879.10)	P-90	m/z=793.31(C ₅₈ H ₃₉ N ₃ O=793.95)
P-91	m/z=805.35(C ₆₀ H ₄₃ N ₃ =806.00)	P-92	m/z=895.39(C ₆₇ H ₄₉ N ₃ =896.13)

[0222]

[0223]

한편, 상기에서는 화학식 (1)로 표시되는 본 발명의 예시적 합성예를 설명하였지만, 이들은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응, Fischer indole Synthesis 반응 (*J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10251), Sulfonylation 반응, Sundberg Indole Synthesis 반응 (*J. Org. Chem.* 1984, **49**, 249 ; *J. Photochem. Photobiol.*, A. 2012. **238**, 35), Sonogashira cross coupling 반응, Protodesilylation 반응, Rhodium-catalyzed cycloisomerization 반응 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 2074), Ullmann 반응, Miyaura boration 반응 및 Suzuki cross-coupling 반응 등에 기초한 것으로 구체적 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 (1)에 정의된 다른 치환기(R¹~R³, L, Ar¹~Ar³)가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0224]

예컨대, <반응식 2>에서 M A-I → Sub 1-I 반응은 Fischer indole Synthesis 반응에 기초한 것이고, <반응식 2>에서 출발물질 → M B-I 반응은 Sulfonylation 반응에 기초한 것이며, <반응식 2>에서 M B-I → Sub 1-I 반응은 Sundberg Indole Synthesis 반응에 기초한 것이다. 또한 <반응식 2>에서 출발물질 → M C-I 반응은 Sonogashira cross coupling 반응에 기초한 것이고, <반응식 2>에서 M C-I → M C-II 반응은 Protodesilylation 반응에 기초한 것이며, <반응식 2>에서 M C-II → Sub 1-I 반응은 Rhodium-catalyzed cycloisomerization 반응에 기초한 것이다. 상기에 설명한 바와 같이 Sub 1-I의 합성은 Method A-C 방법이 사용되었고 이는 인돌 코어를 합성하는 다양한 방법(*Tetrahedron* 2011, **67**, 7195) 중에 일부를 적용한 예이다.

[0225]

이어서 <반응식 3>에서 Sub 1-I → Sub 1-II 반응은 Ullmann 반응에 기초한 것이고, <반응식 3>에서 Sub 1-II → Sub 1-III 반응은 Miyaura boration 반응에 기초한 것이며, <반응식 3>에서 Sub 1-III → Sub 1 반응은 Suzuki cross-coupling 반응에 기초한 것이다.

[0226]

<반응식 2>에서 출발물질 → M A-I 반응, <반응식 9>에서 출발물질 → Sub 2 반응, Product 합성 반응식(<반응식 15> 내지 <반응식 21>)은 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응에 기초한 것으로, 이들에 구체적으로 명시되지 않은 치환기가 결합되더라도 상기 반응들이 진행할 것이다.

[0227]

유기전기소자의 제조평가

[0228]

[실험예 I] : 그린 유기전기 발광소자의 제작 및 시험 (정공수송층)

[0229]

합성을 통해 얻은 본 발명의 화합물을 정공수송층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 4,4',4''-Tris[2-

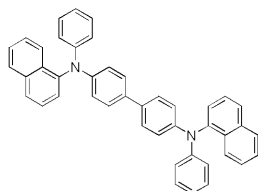
naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine(이하, 2-TNATA로 약기함) 막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공주입층 상에 본 발명의 화합물을 60 nm 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 그리고, 상기 정공수송층 상부에 CBP [4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl]을 호스트로, Ir(ppy)₃ [tris(2-phenylpyridine)-iridium] 을 도펀트로 사용하되 이들을 90:10 중량으로 도핑하여 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 다음으로, (1,1'-비스페닐)-4-올레이트)비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이트)알루미늄(이하, BAlq로 약기함)을 10 nm 두께로 진공증착하여 정공저지층을 형성하고, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄(이하, Alq₃로 약칭함)을 40nm 두께로 성막하여 전자수송층을 형성하였다. 이어서, 전자수송층 상에 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하여 전자주입층을 형성한 후, Al을 150nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기 발광소자를 제조하였다.

[0230] 실험예 I 에 따라 제조된 유기전기소자를 아래 표 4에서 실험예(1) 내지 실험예(92)로 표시하였다.

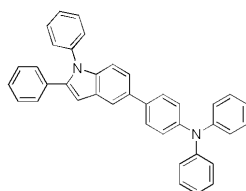
[0231] [비교예 1] 내지 [비교예 3]

[0232] 정공수송층 물질로 본 발명에 따른 화합물 대신 비교예 1은 하기 <비교화합물 1>을, 비교예 2는 하기 <비교화합물 2>를, 비교예 3은 하기 <비교화합물 3>을 사용한 점을 제외하고는 실험예 I 과 동일한 방법으로 유기전기 발광소자를 제작하였다.

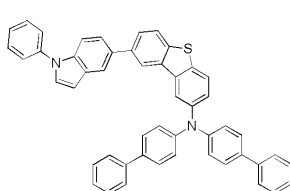
<비교화합물 1> NPB



<비교화합물 2>



<비교화합물 3>



[0233]

[0234] 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 제조된 유기전기소자를 아래 표 4에서 비교예(1) 내지 비교예(3)으로 표시하였다.

[0235] 실험예 I , 비교예 1 내지 비교예 3에 의해 제조된 유기전기 발광소자에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 그 측정 결과 5000cd/m² 기준 휘도에 서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였다.

[0236] 아래 표 4는 본 발명에 따른 화합물을 적용한 실험예 I 과 비교예 1 내지 비교예 3에 대한 소자제작 및 그 평가 결과를 나타낸다.

표 4

	화합물	Voltage (V)	Current Density (mA/cm ²)	Brightness (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Lifetime T(95)	CIE	
							x	y
비교예(1)	비교화합물 1	6.2	21.7	5000	23.1	68.8	0.33	0.61
비교예(2)	비교화합물 2	5.7	17.5	5000	28.6	94.6	0.33	0.62
비교예(3)	비교화합물 3	5.9	18.4	5000	27.2	90.1	0.33	0.62
실험예(1)	화합물(P-1)	5.0	14.1	5000	35.5	127.3	0.33	0.61
실험예(2)	화합물(P-2)	5.2	14.9	5000	33.5	117.8	0.33	0.61
실험예(3)	화합물(P-3)	5.5	15.3	5000	32.7	127.9	0.33	0.61
실험예(4)	화합물(P-4)	5.3	14.3	5000	34.9	119.0	0.33	0.61
실험예(5)	화합물(P-5)	4.8	13.2	5000	37.8	133.1	0.33	0.61
실험예(6)	화합물(P-6)	5.4	14.4	5000	34.8	122.0	0.33	0.61
실험예(7)	화합물(P-7)	4.9	12.6	5000	39.8	131.8	0.33	0.62
실험예(8)	화합물(P-8)	5.4	15.0	5000	33.3	123.5	0.33	0.61
실험예(9)	화합물(P-9)	5.2	14.4	5000	34.7	120.1	0.33	0.62
실험예(10)	화합물(P-10)	5.3	14.4	5000	34.6	116.4	0.34	0.62
실험예(11)	화합물(P-11)	5.5	13.8	5000	36.3	117.3	0.33	0.62
실험예(12)	화합물(P-12)	5.1	15.0	5000	33.4	122.4	0.33	0.61
실험예(13)	화합물(P-13)	5.1	14.2	5000	35.3	123.7	0.33	0.62
실험예(14)	화합물(P-14)	5.2	14.1	5000	35.5	128.3	0.33	0.62
실험예(15)	화합물(P-15)	5.4	15.4	5000	32.5	126.7	0.33	0.61
실험예(16)	화합물(P-16)	5.4	16.2	5000	30.8	118.5	0.33	0.61
실험예(17)	화합물(P-17)	5.5	15.4	5000	32.4	118.8	0.33	0.62
실험예(18)	화합물(P-18)	5.2	13.7	5000	36.5	117.9	0.33	0.61
실험예(19)	화합물(P-19)	5.4	13.7	5000	36.6	116.2	0.33	0.61
실험예(20)	화합물(P-20)	5.5	14.4	5000	34.7	128.4	0.33	0.62
실험예(21)	화합물(P-21)	5.5	15.2	5000	32.8	115.0	0.33	0.61
실험예(22)	화합물(P-22)	5.1	13.6	5000	36.7	116.4	0.33	0.62
실험예(23)	화합물(P-23)	5.2	15.5	5000	32.2	128.5	0.33	0.61
실험예(24)	화합물(P-24)	5.4	16.3	5000	30.7	117.2	0.34	0.61
실험예(25)	화합물(P-25)	5.4	14.2	5000	35.3	121.7	0.33	0.61
실험예(26)	화합물(P-26)	4.8	13.3	5000	37.6	131.7	0.33	0.61
실험예(27)	화합물(P-27)	5.1	15.1	5000	33.1	126.4	0.33	0.62
실험예(28)	화합물(P-28)	5.4	16.5	5000	30.3	117.9	0.34	0.61
실험예(29)	화합물(P-29)	5.1	14.7	5000	34.1	130.0	0.33	0.61
실험예(30)	화합물(P-30)	5.1	15.2	5000	33.0	121.2	0.33	0.61

[0237]

실험예(31)	화합물(P-31)	5.1	14.8	5000	33.7	129.8	0.33	0.62
실험예(32)	화합물(P-32)	5.5	15.1	5000	33.2	119.4	0.34	0.61
실험예(33)	화합물(P-33)	5.1	13.9	5000	35.9	119.9	0.34	0.62
실험예(34)	화합물(P-34)	5.2	12.6	5000	39.7	125.1	0.33	0.62
실험예(35)	화합물(P-35)	5.1	13.4	5000	37.4	130.5	0.33	0.62
실험예(36)	화합물(P-36)	5.5	14.2	5000	35.3	117.1	0.34	0.62
실험예(37)	화합물(P-37)	4.6	11.6	5000	43.2	139.4	0.33	0.62
실험예(38)	화합물(P-38)	4.5	11.0	5000	45.4	143.6	0.33	0.61
실험예(39)	화합물(P-39)	4.8	11.8	5000	42.4	137.3	0.33	0.61
실험예(40)	화합물(P-40)	4.8	11.5	5000	43.7	136.2	0.33	0.62
실험예(41)	화합물(P-41)	5.1	12.8	5000	38.9	125.0	0.33	0.62
실험예(42)	화합물(P-42)	5.2	14.5	5000	34.6	119.1	0.34	0.61
실험예(43)	화합물(P-43)	5.0	13.4	5000	37.3	132.9	0.33	0.62
실험예(44)	화합물(P-44)	5.0	12.1	5000	41.4	130.3	0.33	0.61
실험예(45)	화합물(P-45)	5.1	13.0	5000	38.5	128.2	0.33	0.62
실험예(46)	화합물(P-46)	5.1	12.3	5000	40.6	128.8	0.33	0.62
실험예(47)	화합물(P-47)	5.0	12.4	5000	40.4	126.3	0.33	0.61
실험예(48)	화합물(P-48)	5.1	12.6	5000	39.8	130.8	0.33	0.61
실험예(49)	화합물(P-49)	5.0	13.3	5000	37.6	132.9	0.33	0.61
실험예(50)	화합물(P-50)	4.8	12.4	5000	40.3	128.7	0.33	0.62
실험예(51)	화합물(P-51)	5.1	12.0	5000	41.8	125.8	0.33	0.61
실험예(52)	화합물(P-52)	5.2	13.3	5000	37.6	134.3	0.33	0.62
실험예(53)	화합물(P-53)	5.4	14.8	5000	33.9	125.6	0.33	0.61
실험예(54)	화합물(P-54)	5.1	12.0	5000	41.7	131.5	0.33	0.62
실험예(55)	화합물(P-55)	4.9	12.3	5000	40.5	129.6	0.33	0.61
실험예(56)	화합물(P-56)	4.8	13.3	5000	37.7	134.5	0.33	0.62
실험예(57)	화합물(P-57)	4.7	11.3	5000	44.2	136.0	0.33	0.62
실험예(58)	화합물(P-58)	4.6	11.2	5000	44.5	137.7	0.33	0.61
실험예(59)	화합물(P-59)	5.1	13.4	5000	37.3	126.0	0.33	0.61
실험예(60)	화합물(P-60)	4.8	13.1	5000	38.3	131.9	0.33	0.61
실험예(61)	화합물(P-61)	4.9	13.1	5000	38.1	126.9	0.33	0.61
실험예(62)	화합물(P-62)	5.2	12.1	5000	41.2	125.7	0.33	0.62
실험예(63)	화합물(P-63)	4.9	13.1	5000	38.1	132.1	0.33	0.62
실험예(64)	화합물(P-64)	5.0	14.7	5000	33.9	125.7	0.34	0.62
실험예(65)	화합물(P-65)	4.9	12.1	5000	41.5	132.2	0.33	0.61
실험예(66)	화합물(P-66)	4.9	12.7	5000	39.3	130.2	0.33	0.62

[0238]

실험예(67)	화합물(P-67)	5.0	12.3	5000	40.5	126.5	0.33	0.61
실험예(68)	화합물(P-68)	5.2	12.4	5000	40.3	130.9	0.33	0.62
실험예(69)	화합물(P-69)	4.8	11.2	5000	44.5	138.4	0.33	0.62
실험예(70)	화합물(P-70)	5.1	12.5	5000	39.9	133.1	0.33	0.61
실험예(71)	화합물(P-71)	4.8	12.3	5000	40.5	131.3	0.33	0.62
실험예(72)	화합물(P-72)	5.2	12.4	5000	40.4	126.7	0.33	0.62
실험예(73)	화합물(P-73)	4.9	12.5	5000	39.9	131.3	0.33	0.62
실험예(74)	화합물(P-74)	4.9	13.4	5000	37.3	125.9	0.33	0.61
실험예(75)	화합물(P-75)	5.1	12.8	5000	39.1	125.4	0.33	0.61
실험예(76)	화합물(P-76)	4.9	12.3	5000	40.7	129.3	0.33	0.61
실험예(77)	화합물(P-77)	5.1	13.5	5000	37.0	128.6	0.33	0.61
실험예(78)	화합물(P-78)	5.4	15.6	5000	32.0	116.4	0.33	0.62
실험예(79)	화합물(P-79)	4.6	11.9	5000	42.2	137.4	0.33	0.62
실험예(80)	화합물(P-80)	5.2	13.7	5000	36.6	117.8	0.33	0.62
실험예(81)	화합물(P-81)	5.3	14.9	5000	33.6	116.6	0.33	0.61
실험예(82)	화합물(P-82)	5.4	14.6	5000	34.3	125.8	0.33	0.61
실험예(83)	화합물(P-83)	5.3	14.6	5000	34.3	129.2	0.33	0.62
실험예(84)	화합물(P-84)	5.3	15.0	5000	33.4	119.5	0.34	0.61
실험예(85)	화합물(P-85)	5.4	15.2	5000	32.9	112.4	0.33	0.61
실험예(86)	화합물(P-86)	5.3	16.5	5000	30.3	112.9	0.33	0.61
실험예(87)	화합물(P-87)	5.4	15.9	5000	31.5	116.3	0.34	0.62
실험예(88)	화합물(P-88)	5.3	15.3	5000	32.6	112.4	0.34	0.61
실험예(89)	화합물(P-89)	5.1	13.6	5000	36.7	122.5	0.33	0.61
실험예(90)	화합물(P-90)	5.4	14.5	5000	34.4	116.9	0.34	0.61
실험예(91)	화합물(P-91)	5.4	16.0	5000	31.2	114.0	0.34	0.61
실험예(92)	화합물(P-92)	5.3	15.1	5000	33.2	115.7	0.33	0.61

[0239]

[0240]

상기 표 4의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기전기 발광소자용 재료를 정공수송층 재료로 사용할 경우 유기전기발광소자의 구동전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 발광효율과 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

[0241]

특히, NPB인 <비교화합물 1>보다 인돌코어를 가지는 <비교화합물 2> 및 <비교화합물 3>이 더 좋은 발광효율을 나타내었고, 벤젠고리가 하나 더 융합된 인돌 코어를 가지는 본 발명의 화합물이 <비교화합물 2> 및 <비교화합물 3> 보다 비교적 낮은 구동전압과 높은 효율 및 높은 수명을 나타내었다.

[0242]

이는 인돌 코어에 벤젠고리를 하나 더 추가로 융합시킨 경우, 높은 열적 안정성과 함께 평면성 (Planarity)이 증가하여 비교예 1 내지 비교예 3 보다 빠른 정공 이동도(hole mobility)를 가지기 때문인 것으로 판단된다.

[0243]

앞에서 설명한 높은 열적안정성, 빠른 정공이동도 등을 종합해보면 인돌코어에 벤젠고리를 하나 더 추가함에 따라 전기적 특성 및 계면 특성 등이 크게 변화될 수 있다는 것을 보여주며, 이는 소자의 성능향상에 주요 인자로 작용한다는 것을 확인할 수 있다.

[0244]

또한 정공수송층의 경우에는 발광층(호스트)과의 상호관계를 파악해야 하는바, 유사한 코어를 사용하더라도 본 발명에 따른 화합물이 사용된 정공수송층에서 나타나는 특징을 유추하는 것은 통상의 기술자라 하더라도 매우 어려울 것이다.

[0245]

[실험예 II] : 그린 유기전기 발광소자의 제작 및 시험 (발광보조층)

[0246]

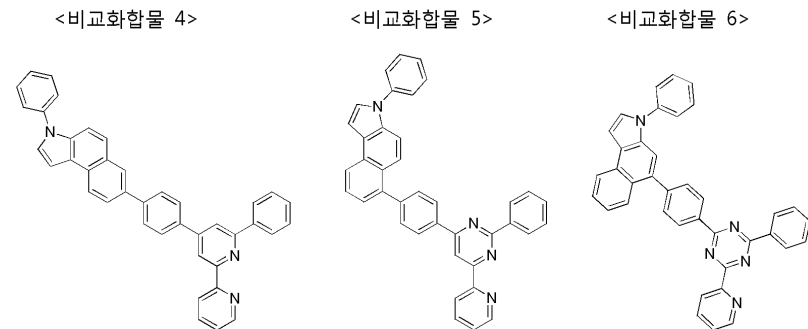
합성을 통해 얻은 본 발명의 화합물을 발광보조층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 2-TNATA 막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공주입층 상에 NPB를 60 nm 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 그리고, 상기 정공수송층 상부에 본 발명의 화합물을 20 nm의 두께로 진공증착하여 발광보조층을 형성하였다. 다

음으로, 상기 발광보조층 상부에 CBP [4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl]을 호스트로, Ir(ppy)₃ [tris(2-phenylpyridine)-iridium] 을 도펀트로 사용하되 이들을 90:10 중량으로 도핑하여 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 다음으로, BAlq를 10 nm 두께로 진공증착하여 정공저지층을 형성하고, Alq₃를 40nm 두께로 성막하여 전자수송층을 형성하였다. 이어서, 전자수송층 상에 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하여 전자주입층을 형성한 후, Al을 150nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기 발광소자를 제조하였다.

실험예 II에 따라 제조된 유기전기소자를 하기 표 5에서 실험예(93) 내지 실험예(144)로 표시하였다.

[비교예 4] 내지 [비교예 6]

발광보조층 물질로 본 발명에 따른 화합물 대신 비교예 4는 하기 <비교화합물 4>를, 비교예 5는 하기 <비교화합물 5>를, 비교예 6은 하기 <비교화합물 6>을 사용한 점을 제외하고는 실험예 II와 동일한 방법으로 유기전기 발광소자를 제작하였다.



비교예 4 내지 비교예 6에 따라 제조된 유기전기소자를 하기 표 5에서 비교예(4) 내지 비교예(6)으로 표시하였다.

[비교예 7]

발광보조층을 형성하지 않은 점을 제외하고는 실험예 II와 동일한 방법으로 유기전기 발광소자를 제작하였다.

비교예 7에 따라 제조된 유기전기소자를 하기 표 5에서 비교예(7)로 표시하였다.

실험예 II, 비교예 4 내지 비교예 7에 의해 제조된 유기전기 발광소자에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresarch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 그 측정 결과 5000cd/m² 기준 휘도에 서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였다.

아래 표 5는 본 발명에 따른 화합물을 적용한 실험예 II와 비교예 4 내지 비교예 7에 대한 소자제작 및 그 평가 결과를 나타낸다.

표 5

	화합물	Voltage (V)	Current Density (mA/cm ²)	Brightness (cd/m ²)	Efficiency (cd/A)	Lifetime T(95)	CIE	
							x	y
비교예(4)	비교화합물 4	5.9	13.6	5000	36.7	82.6	0.33	0.61
비교예(5)	비교화합물 5	5.7	14.0	5000	35.6	82.1	0.33	0.62
비교예(6)	비교화합물 6	5.8	15.0	5000	33.3	81.6	0.33	0.62
비교예(7)	발광보조층 없음	6.2	21.7	5000	23.1	68.8	0.33	0.61
실험예(93)	화합물(P-5)	5.0	11.0	5000	45.7	141.4	0.33	0.61
실험예(94)	화합물(P-7)	5.0	10.7	5000	46.7	144.4	0.33	0.61
실험예(95)	화합물(P-9)	5.4	11.7	5000	42.9	132.7	0.33	0.62
실험예(96)	화합물(P-10)	5.4	11.6	5000	43.1	137.7	0.33	0.61
실험예(97)	화합물(P-11)	5.1	11.7	5000	42.6	125.2	0.33	0.62
실험예(98)	화합물(P-12)	5.0	11.3	5000	44.1	138.5	0.33	0.61
실험예(99)	화합물(P-13)	5.1	11.1	5000	45.0	132.5	0.33	0.62
실험예(100)	화합물(P-15)	5.5	11.7	5000	42.8	136.9	0.33	0.61
실험예(101)	화합물(P-17)	4.8	11.0	5000	45.5	143.6	0.33	0.62
실험예(102)	화합물(P-19)	4.7	10.9	5000	45.9	148.4	0.33	0.61
실험예(103)	화합물(P-23)	5.3	11.2	5000	44.5	127.6	0.33	0.62
실험예(104)	화합물(P-25)	5.0	11.0	5000	45.3	144.5	0.33	0.62
실험예(105)	화합물(P-26)	4.9	10.9	5000	45.8	140.7	0.33	0.62
실험예(106)	화합물(P-27)	5.4	11.7	5000	42.6	137.9	0.33	0.61
실험예(107)	화합물(P-28)	5.0	11.4	5000	43.9	132.4	0.33	0.62
실험예(108)	화합물(P-29)	5.3	11.7	5000	42.8	132.7	0.33	0.61
실험예(109)	화합물(P-30)	5.3	11.6	5000	43.0	125.7	0.33	0.61
실험예(110)	화합물(P-31)	5.0	11.5	5000	43.5	136.0	0.33	0.62
실험예(111)	화합물(P-37)	4.8	10.2	5000	49.2	152.1	0.33	0.62
실험예(112)	화합물(P-38)	4.7	10.1	5000	49.3	150.8	0.33	0.61
실험예(113)	화합물(P-39)	4.7	10.1	5000	49.7	151.5	0.33	0.61
실험예(114)	화합물(P-40)	4.8	10.3	5000	48.4	150.9	0.33	0.61
실험예(115)	화합물(P-43)	5.0	10.5	5000	47.5	140.1	0.33	0.61
실험예(116)	화합물(P-44)	4.9	10.9	5000	45.7	147.5	0.33	0.62
실험예(117)	화합물(P-45)	4.9	10.4	5000	48.0	142.8	0.33	0.61
실험예(118)	화합물(P-46)	4.9	10.9	5000	46.0	148.1	0.33	0.61
실험예(119)	화합물(P-47)	4.8	11.1	5000	45.2	149.6	0.33	0.61
실험예(120)	화합물(P-49)	4.7	10.3	5000	48.6	150.5	0.33	0.61
실험예(121)	화합물(P-50)	4.9	10.7	5000	46.7	136.9	0.33	0.62

[0257]

실험예(122)	화합물(P-51)	4.6	9.8	5000	51.0	158.2	0.33	0.62
실험예(123)	화합물(P-57)	4.7	10.2	5000	49.2	151.2	0.33	0.61
실험예(124)	화합물(P-58)	4.8	10.1	5000	49.7	150.9	0.33	0.62
실험예(125)	화합물(P-59)	5.1	11.1	5000	45.1	139.2	0.33	0.61
실험예(126)	화합물(P-60)	5.0	10.9	5000	45.8	135.7	0.33	0.61
실험예(127)	화합물(P-61)	4.8	10.7	5000	46.7	142.1	0.33	0.62
실험예(128)	화합물(P-62)	5.0	10.8	5000	46.2	148.4	0.33	0.62
실험예(129)	화합물(P-63)	5.2	10.7	5000	46.9	139.0	0.33	0.61
실험예(130)	화합물(P-69)	4.8	10.2	5000	49.0	152.1	0.33	0.62
실험예(131)	화합물(P-70)	5.0	10.6	5000	47.2	144.5	0.33	0.61
실험예(132)	화합물(P-71)	5.2	11.1	5000	45.2	135.9	0.33	0.62
실험예(133)	화합물(P-72)	4.8	10.7	5000	46.9	142.6	0.33	0.61
실험예(134)	화합물(P-73)	4.6	10.2	5000	49.1	154.7	0.33	0.61
실험예(135)	화합물(P-74)	4.7	10.2	5000	48.9	152.3	0.33	0.61
실험예(136)	화합물(P-75)	4.6	10.3	5000	48.6	155.6	0.33	0.62
실험예(137)	화합물(P-76)	4.9	11.1	5000	45.2	136.2	0.33	0.61
실험예(138)	화합물(P-79)	4.7	10.0	5000	49.8	152.8	0.33	0.61
실험예(139)	화합물(P-80)	4.8	10.7	5000	46.8	143.6	0.33	0.62
실험예(140)	화합물(P-81)	5.2	11.6	5000	43.2	126.9	0.33	0.61
실험예(141)	화합물(P-82)	5.4	11.4	5000	43.8	131.2	0.33	0.61
실험예(142)	화합물(P-83)	4.9	10.9	5000	46.0	142.5	0.33	0.61
실험예(143)	화합물(P-84)	5.3	11.8	5000	42.3	126.3	0.33	0.62
실험예(144)	화합물(P-85)	5.5	11.8	5000	42.4	128.1	0.33	0.61

[0258]

[0259]

상기 표 5의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기전기 발광소자용 재료를 발광보조층 재료로 사용할 경우 유기전기 발광소자의 구동전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 발광효율과 수명을 현저히 개선시킬 수 있다. 즉, 동일한 인돌 타입의 코어를 갖더라도 N을 포함하고 있는 헤테로고리기(<비교화합물 4> 내지 <비교화합물 6>)보다 아릴아민기(본 발명에 따른 화합물)가 main 치환기로 왔을 때 전하균형(charge balance) 유지 및 높은 T1 값을 나타내어 구동전압을 낮추고 엑시톤이 발광층에 잘 머물도록 효과적인 블로킹을 하게 함으로써 결과적으로 효율과 수명 모두 크게 향상된 것을 볼 수 있다. 다시말해, 발광보조층으로 사용한 본 발명의 화합물들이 높은 T1 값과 깊은 HOMO 에너지 레벨을 가지면서 정공이 보다 원활하게 정공수송층에서 발광층으로 수송되고 엑시톤이 발광층 내에 가두어져 발광 누수가 방지됨에 따라 우수한 유기전기 발광소자의 구현이 가능 하게 된다.

[0260]

이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0261]

100: 유기전기소자	110: 기판
120: 제 1전극	130: 정공주입층
140: 정공수송층	141: 버퍼층
150: 발광층	151: 발광보조층
160: 전자수송층	170: 전자주입층
180: 제 2전극	

도면

도면1

100

