

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일

2017 년 12 월 7 일 (07.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2017/209488 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 491/107 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

C07D 251/24 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/005637

(22) 국제출원일:

2017 년 5 월 30 일 (30.05.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0068871 2016 년 6 월 2 일 (02.06.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)

[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).

(72) 발명자: 심재의 (SIM, Jae Yi); 16858 경기도 용인시

수지구 수지로112번길 10, Gyeonggi-do (KR). 한송이

(HAN, Song le); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112

번길 10, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 정안 (HONESTY & JR PARTNERS

INTELLECTUAL PROPERTY LAW GROUP); 06103

서울시 강남구 선릉로 615, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국

내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA,

LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,

MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,

TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역

내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING SAME

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

(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescent device comprising same, the compound, according to the present invention, being used for an organic layer of the organic electroluminescent device, preferably, a light-emitting layer, an electron transport layer or an auxiliary electron transport layer, thereby enabling the enhancement of the light-emitting efficiency, driving voltage, lifespan, etc. of the organic electroluminescent device.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층, 바람직하게는 발광층, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층에 사용됨에 따라 유기 전계 발광 소자의 발광 효율, 구동 전압, 수명 등을 향상시킬 수 있다.



WO 2017/209488 A1

명세서

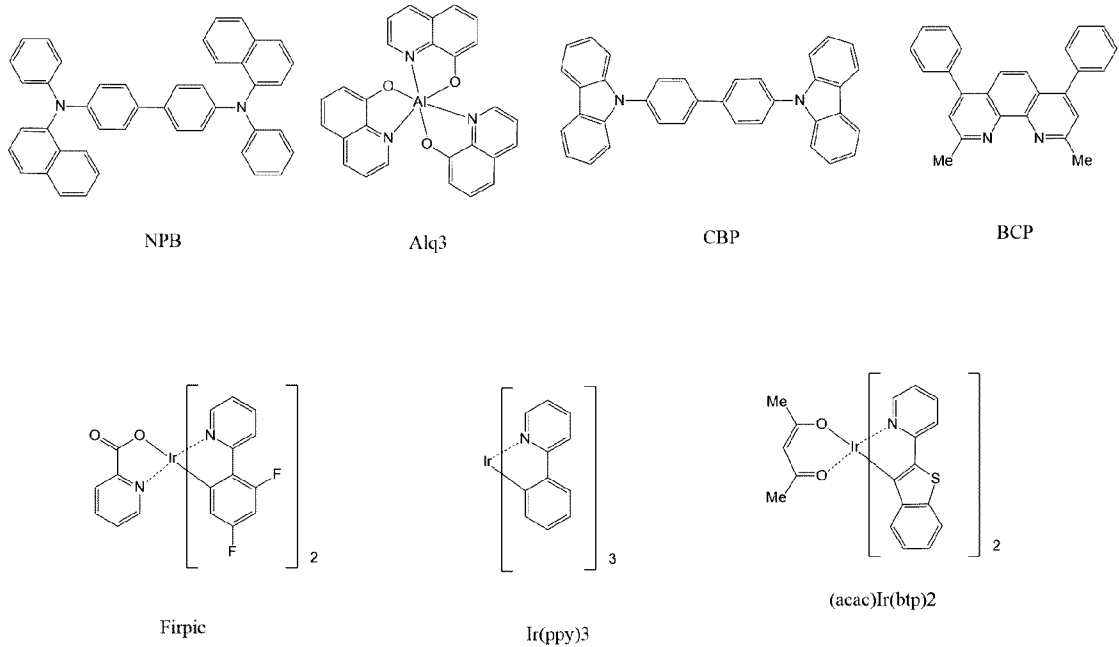
발명의 명칭: 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용될 수 있는 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 1950년대 베르나소스(Bernanose)의 유기 박막 발광 관측을 시점으로 하여, 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계 발광(electroluminescent, EL) 소자에 대한 연구가 이어져 오다가, 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층과 발광층의 기능층으로 나눈 적층구조의 유기 전계 발광 소자가 제시되었다. 이후, 고효율, 고수명의 유기 전계 발광 소자를 만들기 위하여, 소자 내 각각의 특징적인 유기물층을 도입하는 형태로 발전하여 왔으며, 이에 사용되는 특화된 물질의 개발로 이어졌다.
- [3] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어주면 양극에서는 정공이 유기물층으로 주입되고, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이때, 유기물층으로 사용되는 물질은 그 기능에 따라, 발광물질, 정공주입 물질, 정공수송 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [4] 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 물질과, 보다 나은 천연색을 구현하기 위한 노란색 및 주황색 발광 물질로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 물질로서 호스트/도펀트 계를 사용할 수 있다.
- [5] 도펀트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도펀트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도펀트로 나눌 수 있다. 이때, 인광 재료의 개발은 이론적으로 형광에 비해 4배까지 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에, 인광 도펀트 뿐만 아니라 인광 호스트 재료들에 대한 연구도 많이 진행되고 있다.
- [6] 현재까지 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 차단층, 전자 수송층 재료로는 NPB, BCP, Alq₃ 등이 널리 알려져 있으며, 발광층 재료로는 안트라센 유도체들이 보고되고 있다. 특히, 발광층 재료 중 효율 향상 측면에서 장점을 가지고 있는 Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 청색(blue), 녹색(green), 적색(red)의 인광 도펀트 재료로 사용되고 있으며, 4,4-디카바졸리비페닐(4,4-dicarbazolybiphenyl, CBP)은 인광 호스트 재료로 사용되고 있다.

[7]



- [8] 그러나 종래의 유기물층 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮아 열적 안정성이 매우 좋지 않기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 수명 측면에서 만족할 만한 수준이 되지 못하고 있다. 따라서, 성능이 뛰어난 유기물층 재료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

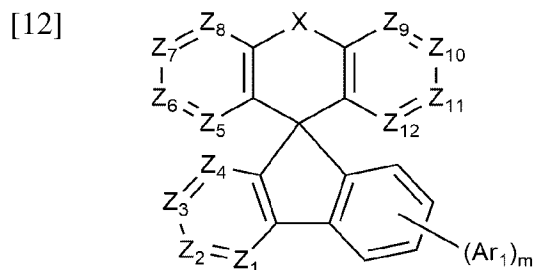
기술적 과제

- [9] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 유기 전계 발광 소자의 효율, 수명 및 안정성 등을 향상시킬 수 있는 신규 화합물 및 상기 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

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

[11] [화학식 1]



- [13] 상기 화학식 1에서,
 [14] X는 O 또는 N(R₁)이고;
 [15] Z₁ 내지 Z₁₂는 각각 독립적으로 N 또는 C(R₂)이나, 상기 Z₁ 내지 Z₁₂ 중 적어도 하나는 N이며;

- [16] m은 0 내지 4의 정수이며;
- [17] Ar₁은 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이고, 상기 Ar₁이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;
- [18] R₁은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;
- [19] R₂는 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R₂가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;
- [20] 상기 R₁ 및 R₂의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;
- [21] [화학식 2]
- [22]
$$\begin{array}{c} * - L_1 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad L_2 - R_3 \end{array}$$
- [23] 상기 화학식 2에서,
- [24] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;
- [25] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, C₆~C₁₈의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며;
- [26] R₃은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;
- [27] 상기 L₁ 및 L₂의 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기와, 상기 R₃의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.
- [28] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 전술한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [29] 본 발명에서의 "알킬"은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [30] 본 발명에서의 "알케닐(alkenyl)"은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl),

2-부텐일(2-butenyl) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

- [31] 본 발명에서의 "알키닐(alkynyl)"은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진, 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기이며, 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [32] 본 발명에서의 "아릴"은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된, 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소만을 포함(예를 들어, 탄소수는 8 내지 60일 수 있음)하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)를 갖는 1가 치환기도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오레닐 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [33] 본 발명에서의 "헤테로아릴"은 핵원자수 5 내지 60개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, P, S 및 Se 중에서 선택된 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합되어 있고, 고리 형성 원자로서 탄소 외에 N, O, P, S 및 Se 중에서 선택된 헤테로 원자를 포함하고, 분자 전체가 비-방향족성(non-aromaticity)를 갖는 1가 그룹도 포함하는 것으로 해석된다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리; 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리; 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [34] 본 발명에서의 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 5 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [35] 본 발명에서의 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'는 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함하는 것으로 해석한다. 이러한 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [36] 본 발명에서의 "아릴아민"은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 아민을 의미한다.
- [37] 본 발명에서의 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.

- [38] 본 발명에서의 "헤테로시클로알킬"은 핵원자수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [39] 본 발명에서의 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 5 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [40] 본 발명에서의 "축합 고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

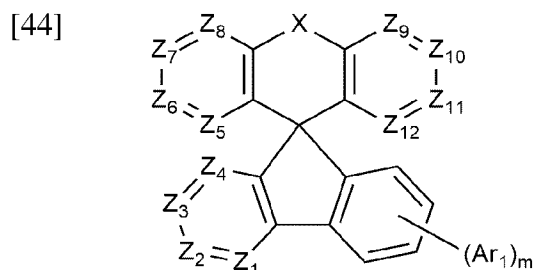
발명의 효과

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

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

- [43] [화학식 1]



- [45] 상기 화학식 1에서,
- [46] X는 O 또는 N(R₁)이고;
- [47] Z₁ 내지 Z₁₂는 각각 독립적으로 N 또는 C(R₂)이나, 상기 Z₁ 내지 Z₁₂ 중 적어도 하나는 N이며;
- [48] m은 0 내지 4의 정수이며;
- [49] Ar₁은 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이고, 상기 Ar₁이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;
- [50] R₁은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;
- [51] R₂는 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R₂가 복수 개인 경우 이들은

서로 동일하거나 상이하며;

- [52] 상기 R_1 및 R_2 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

- [53] [화학식 2]



- [55] 상기 화학식 2에서,

- [56] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

- [57] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, $C_6 \sim C_{18}$ 의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며;

- [58] R_3 은 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;

- [59] 상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기와, 상기 R_3 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

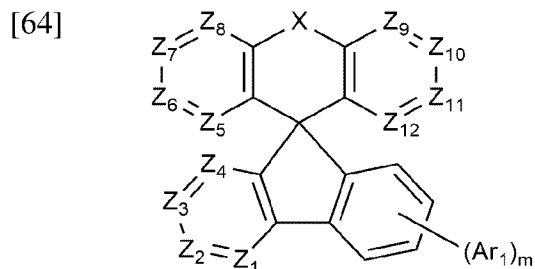
발명의 실시를 위한 형태

- [60] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

- [61] 1. 신규 유기 화합물

- [62] 본 발명의 신규 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

- [63] [화학식 1]



- [65] 상기 화학식 1에서,

- [66] X는 O 또는 $N(R_1)$ 이고;

- [67] Z_1 내지 Z_{12} 는 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_2)$ 이나, 상기 Z_1 내지 Z_{12} 중 적어도 하나는 N이며;

- [68] m은 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이며;

- [69] Ar_1 은 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이고, 상기 Ar_1 이 복수 개인 경우 이들은

서로 동일하거나 상이하며;

[70] R_1 은 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;

[71] R_2 는 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R_2 가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

[72] 상기 R_1 및 R_2 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

[73] [화학식 2]



[75] 상기 화학식 2에서,

[76] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

[77] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 단일결합, $C_6 \sim C_{18}$ 의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며;

[78] R_3 은 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;

[79] 상기 L_1 및 L_2 의 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기와, 상기 R_3 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[80] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 헤테로원자인 N이 하나 이상 포함된 스파이로[아크리딘-플루오렌]계 모이어티 또는 스파이로[플루오렌-크산텐]계 핵심 코어에 EWG(electron-withdrawing group)과 결합되어, 전기화학적 안정성이 매우 우수하고, 기존의 스파이로[아크리딘-플루오렌]계 모이어티 또는 스파이로[플루오렌-크산텐]계 화합물보다 전자 이동성이 매우 증대되어 특히 우수할 뿐 높은 유리 전이온도 및 열적 안정이 우수하여 청색 발광 효율이 상승되는 특성들을 나타낸다.

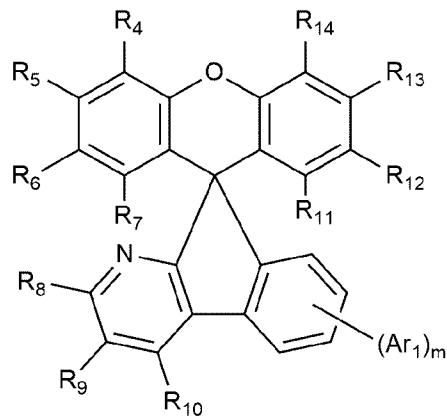
[81] 이로 인해, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 전자 수송 능력 및 발광 특성이 우수하기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 유기물층인 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 어느 하나의 재료로 사용될 수 있다. 바람직하게는 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층에 추가로 적층되는 전자수송 보조층 중 어느 하나의 재료, 보다 바람직하게는 전자 수송층 또는

전자 수송 보조층의 재료로 사용될 수 있다. 또한, 전자 수송 보조층의 역할로는 높은 삼중항 에너지를 갖고 있기 때문에 TTF(triplet-triplet fusion) 효과로 인한 우수한 효율 상승을 나타낼 수 있다. 또한, 기본적으로 낮은 HOMO와 높은 LUMO 에너지 레벨로 인하여 넓은 밴드갭을 가지는 물리화학적 성질로 인하여 발광층에서 생성된 엑시톤이 발광층에 인접하는 전자 수송층 또는 정공 수송층으로 확산되는 것을 방지할 수 있다. 발광층 내에서 발광에 기여하는 엑시톤의 수가 증가되어 소자의 발광 효율이 개선될 수 있고, 소자의 내구성 및 안정성이 향상되어 소자의 수명이 효율적으로 증가될 수 있다. 개발된 재료들이 대부분 저전압 구동이 가능하고 분자간 결합이 원활하여 소자 제작 시 무정형의 형태(morphology) 특성이 우수하여 수명이 개선되는 물리적 특징들을 나타낸다.

- [82] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화합물은 하기 화학식 3 내지 10 중 어느 하나로 표시되는 화합물인 것이 전자 수송 능력이 우수하다. 바람직하게는 하기 화학식 3 내지 6, 8 및 9 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있으며, 보다 바람직하게는 하기 화학식 3 내지 5, 8 및 9 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다:

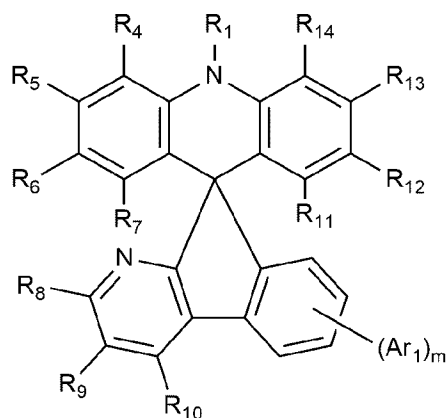
[83] [화학식 3]

[84]



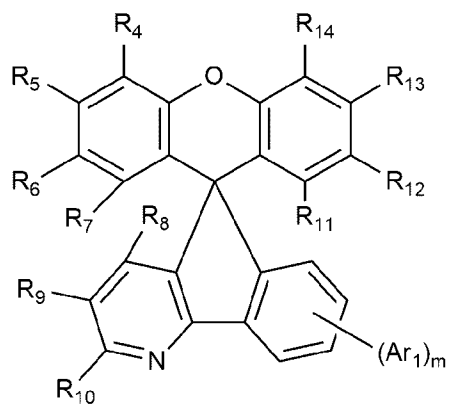
[85] [화학식 4]

[86]



[87] [화학식 5]

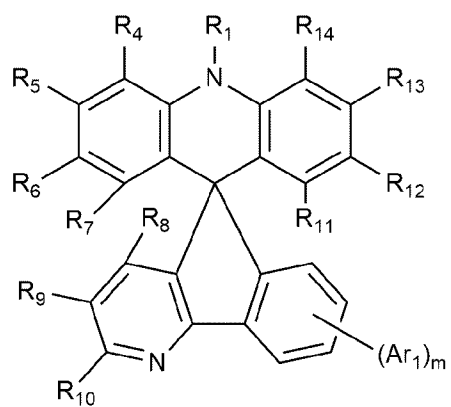
[88]



[89]

[화]학식 6]

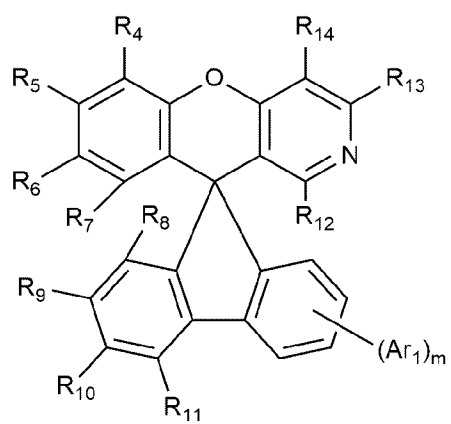
[90]



[91]

[화]학식 7]

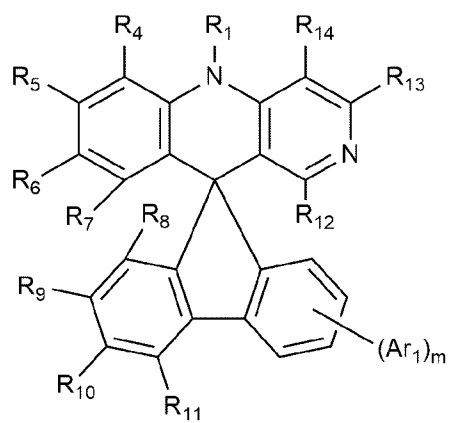
[92]



[93]

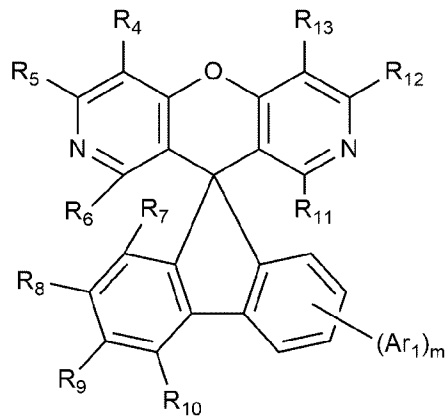
[화]학식 8]

[94]



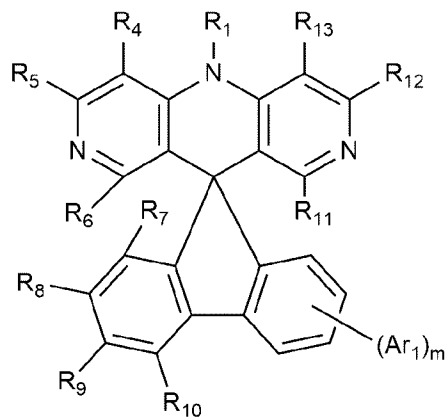
[95] [화학식 9]

[96]



[97] [화학식 10]

[98]



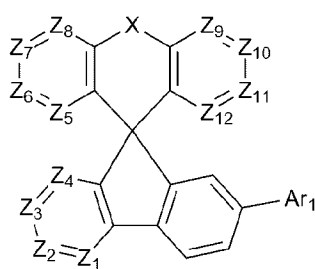
[99] 상기 화학식 3 내지 10에서,

[100] R_4 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고;[101] 상기 R_4 내지 R_{14} 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;[102] R_1 , Ar_1 및 m 각각은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[103] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 화합물인 것이 전자 수송 능력이 우수하다:

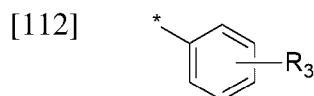
[104] [화학식 11]

[105]

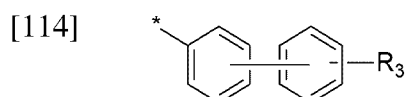


- [106] 상기 화학식 11에서,
 [107] X , Z_1 내지 Z_{12} 및 Ar_1 각각은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.
 [108] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈레닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기로 이루어진 군에서 선택되며,
 [109] 상기 L_1 및 L_2 의 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈레닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.
 [110] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 Ar_1 은 하기 화학식 12 내지 14 중 어느 하나로 표시되는 치환기일 수 있다:

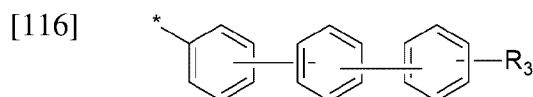
[111] [화학식 12]



[113] [화학식 13]



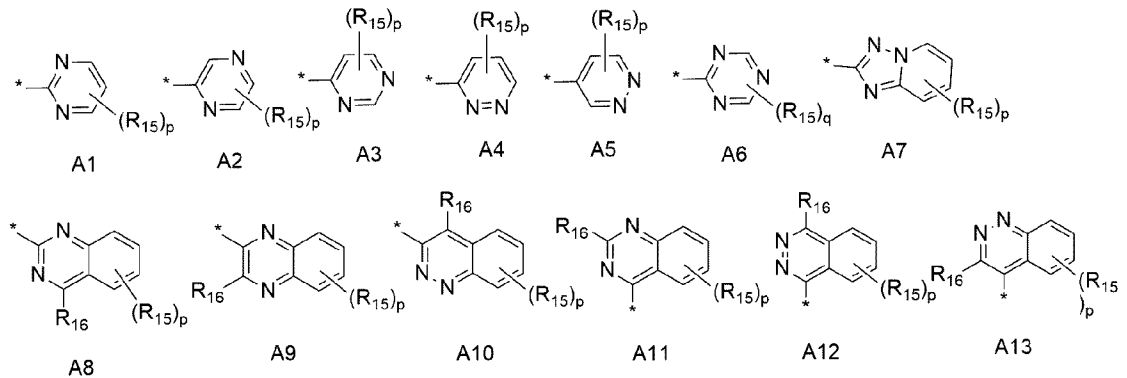
[115] [화학식 14]



- [117] 상기 화학식 12 내지 14에서,
 [118] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;
 [119] R_3 은 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.
 [120] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_3 은 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 적어도 2개 이상의 N을 포함하는 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기일 수 있다.
 [121] 본 발명의 보다 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_3 은 피리미딘, 피라진, 트리아진, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 페난트로이미다졸, 이미다조피리딘, 퀴나졸린 및 트리아졸로피리딘으로 이루어진 군에서 선택되며,
 [122] 상기 R_3 의 피리미딘, 피라진, 트리아진, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 페난트로이미다졸, 이미다조피리딘, 퀴나졸린 및 트리아졸로피리딘은 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[123] 본 발명의 보다 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_3 은 하기 A1 내지 A13 중 어느 하나로 표시되는 치환기일 수 있다:

[124]



[125] 상기 A1 내지 A13에서,

[126] *은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

[127] p 는 0 내지 3의 정수이며;

[128] q 는 0 내지 2의 정수이며;

[129] R_{15} 는 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R_{15} 가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

[130] R_{16} 은 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며;

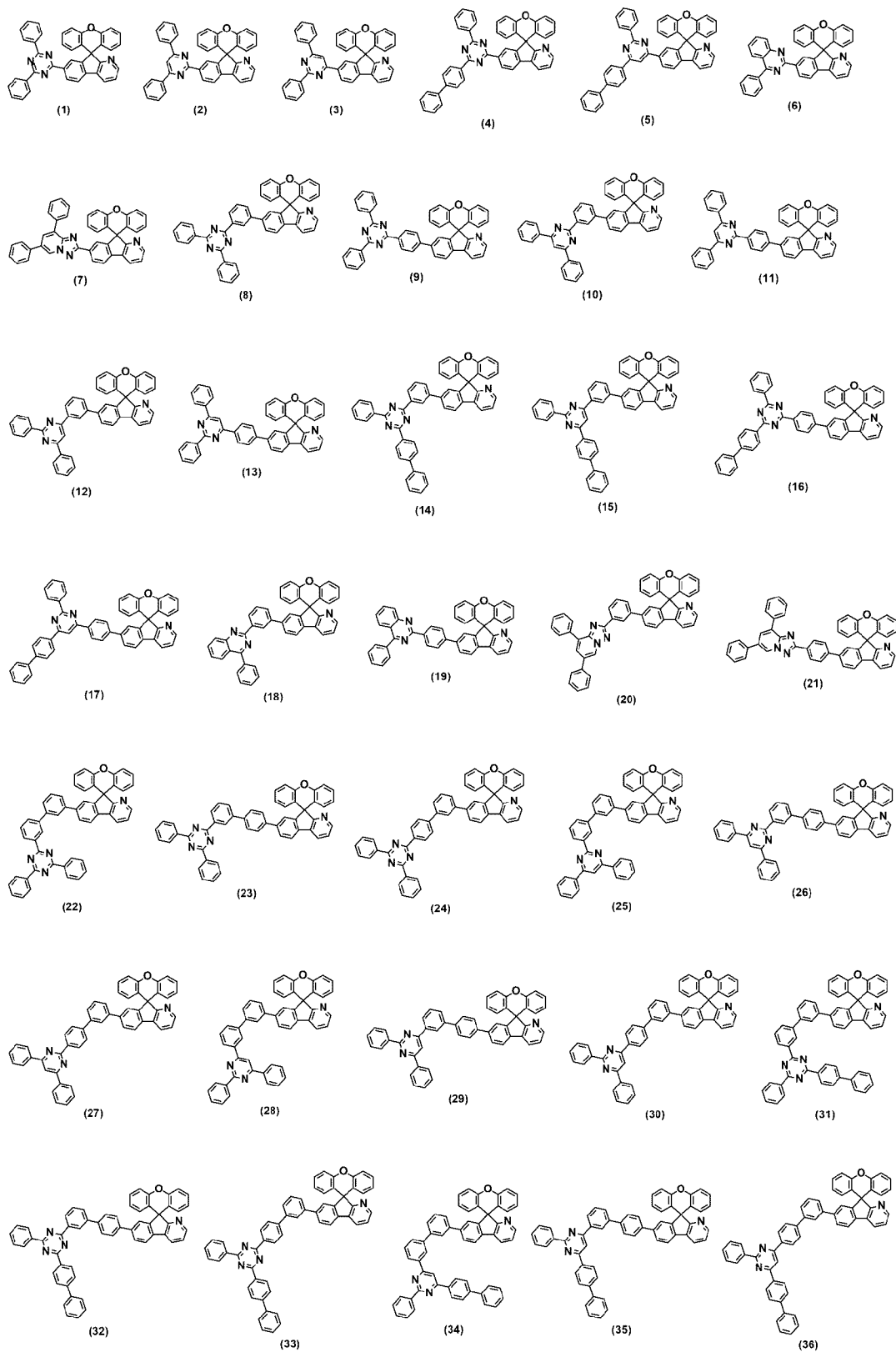
[131] 상기 R_{15} 및 R_{16} 의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[132] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_{15} 는 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기일 수 있다.

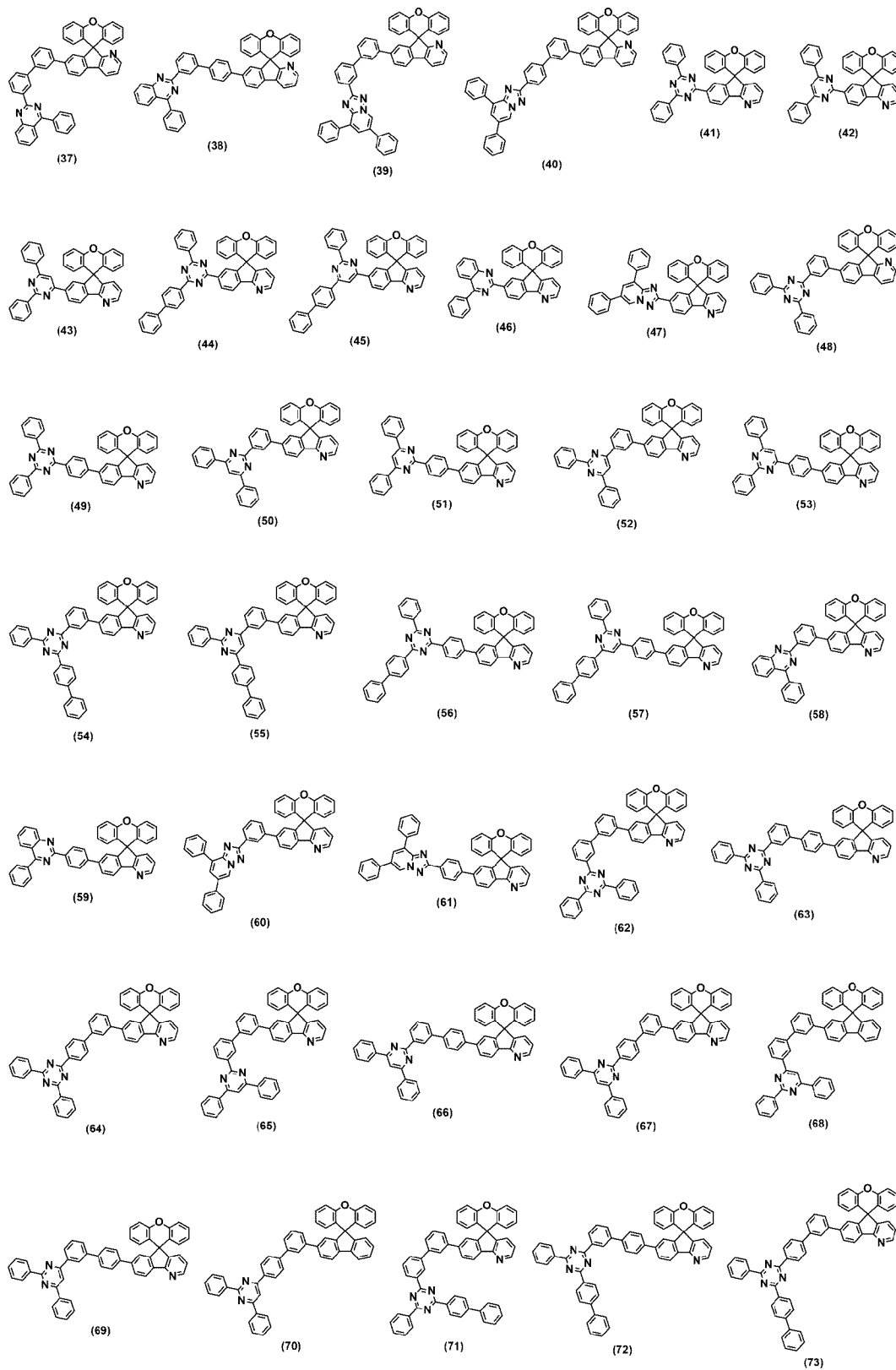
[133] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 R_{16} 은 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기일 수 있다.

[134] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로 나타낼 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다:

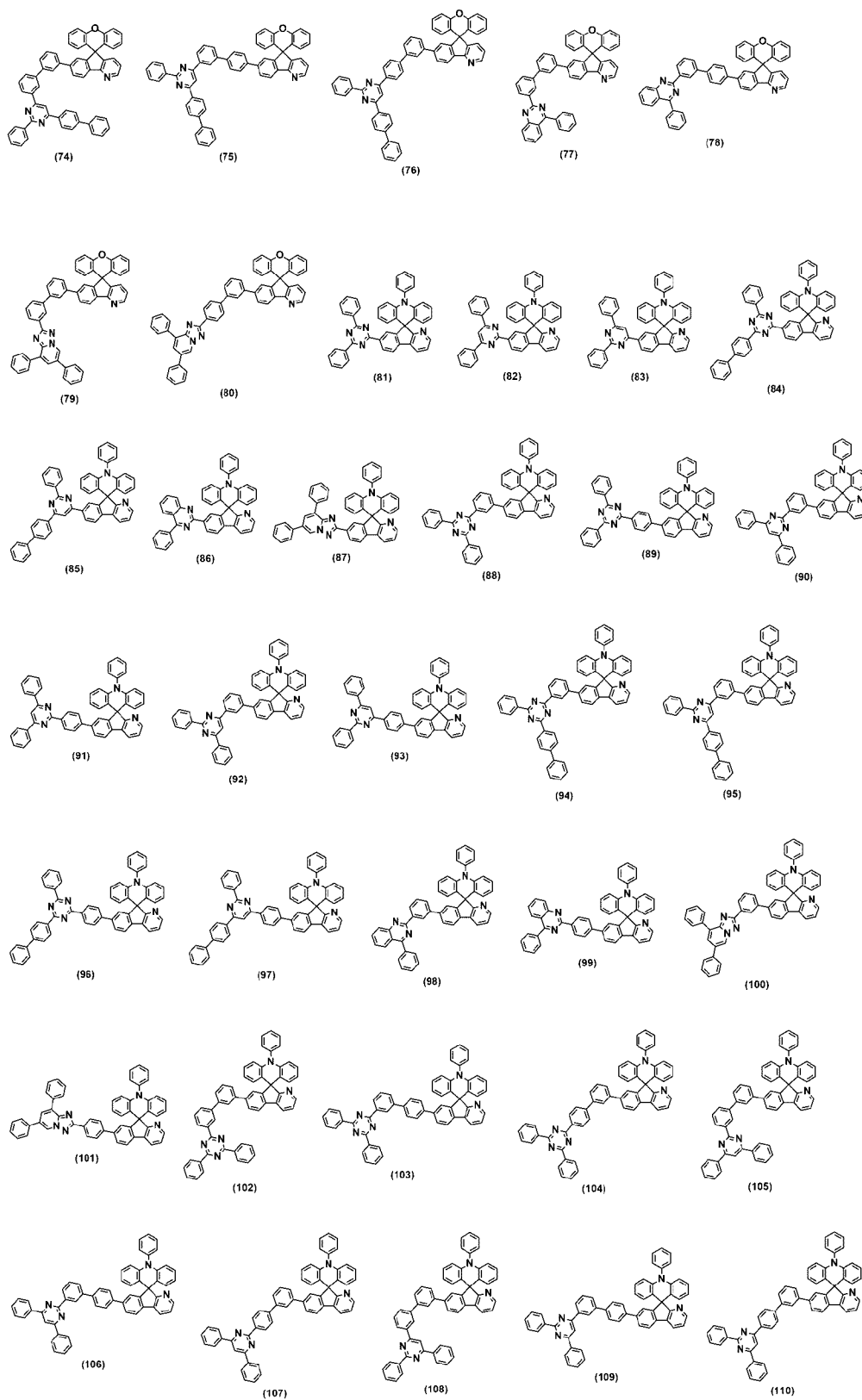
[135]



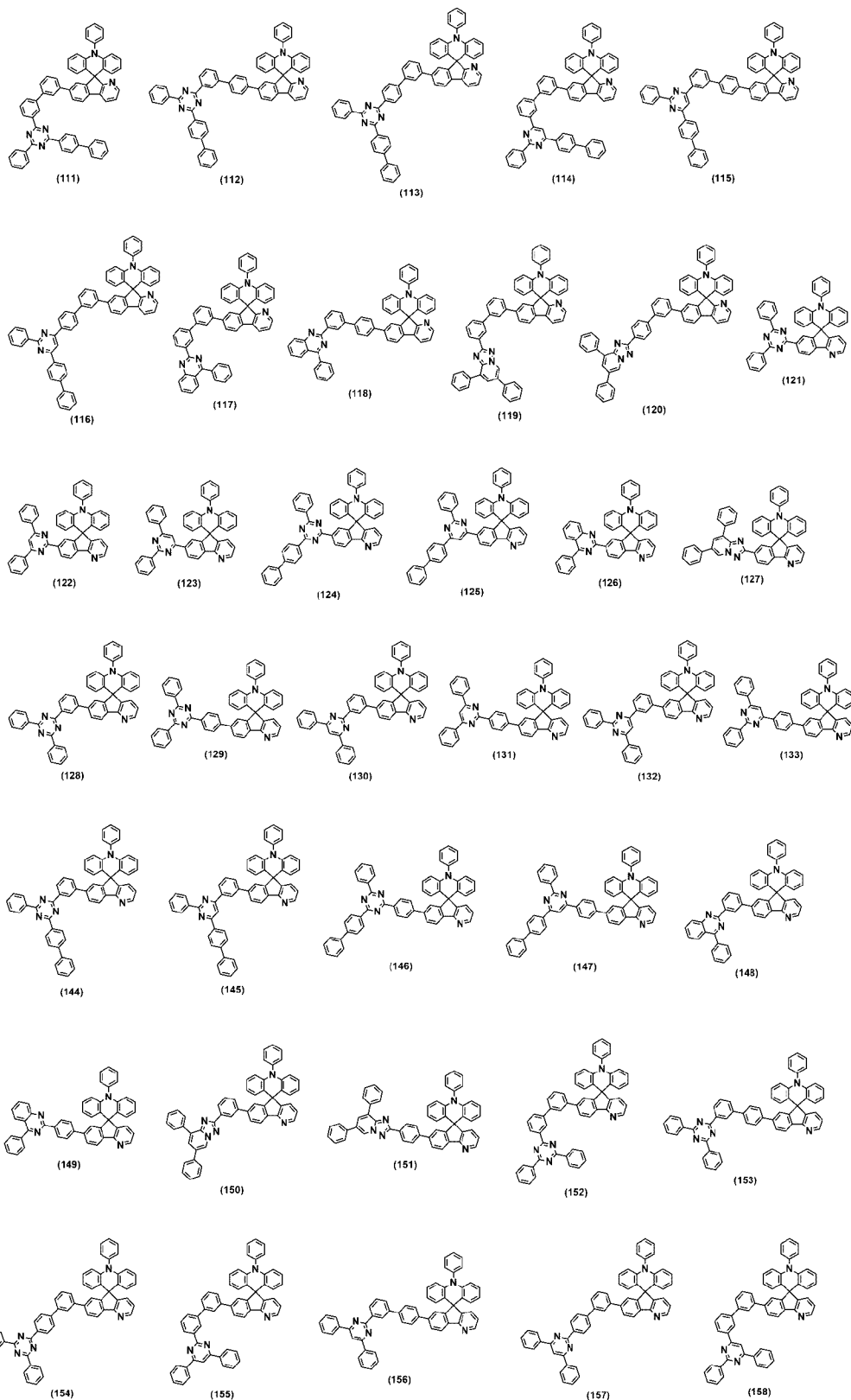
[136]



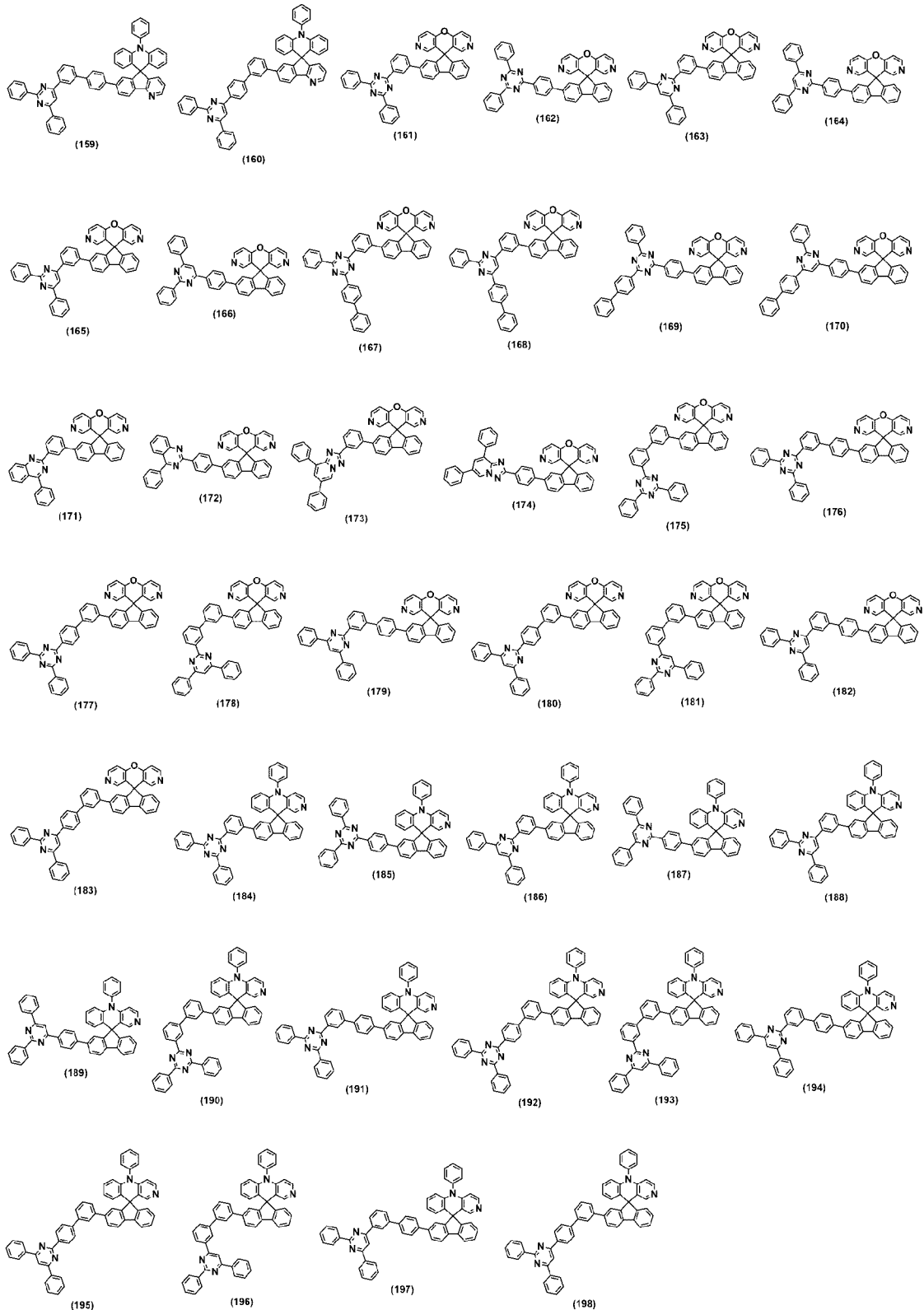
[137]



[138]



[139]



[140] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있다(Chem. Rev., 60:313 (1960); J. Chem. SOC. 4482 (1955); Chem. Rev. 95: 2457 (1995) 등 참조). 본 발명의 화합물에 대한 상세한 합성 과정은 후술하는 합성예에서 구체적으로 기술하도록 한다.

[141]

[142] **2. 유기 전계 발광 소자**

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

[144] 구체적으로, 본 발명은 양극(anode), 음극(cathode), 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다. 이때, 상기 화합물은 단독 또는 2 이상 혼합되어 사용될 수 있다.

[145] 상기 1층 이상의 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 발광 보조층, 수명 개선층, 전자 수송층, 전자수송 보조층 및 전자 주입층 중 어느 하나 이상일 수 있고, 이 중에서 적어도 하나의 유기물층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[146] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 스파이로플루오렌크산텐 또는 스파이로아크리딘플루오렌의 모이어티는 기본적으로 전기화학적 안정성이 매우 우수하고, 높은 유리전이온도와 캐리어 수송 능력이 우수하며, 전자 이동성 또한 매우 우수하여 청색 발광 효율이 상승되는 특성들을 나타낸다. 상기 화학식 1로 대표되는 재료들은 핵심 코어와 EWG(electron-withdrawing group)과 결합하는 것이 구조적인 특징적이며, 전자 이동성이 특히 우수할 뿐 높은 유리 전이온도 및 열적 안정이 우수하다. 따라서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층인 것이 바람직하다.

[147] 본 발명의 일례에 따르면, 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료를 포함할 수 있는데, 이때 호스트 재료로서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기 전계 발광 소자의 발광층 재료, 바람직하게는 녹색의 인광 호스트로 포함할 경우, 발광층에서 정공과 전자의 결합력이 높아지기 때문에, 유기 전계 발광 소자의 효율(발광효율 및 전력효율), 수명, 휘도 및 구동전압 등이 향상될 수 있다.

[148] 전술한 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 기판, 양극, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조일 수 있다. 이때, 상기 발광층과 전자 수송층 사이에는 전자 수송 보조층이 추가로 적층될 수 있고, 상기 전자수송층 위에는 전자 주입층이 추가로 적층될 수 있다. 본 발명에서 상기 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 수송 보조층 및 전자 주입층 중 하나 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 발광층, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[149] 또, 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조는 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층될 뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는

접착층이 삽입된 구조일 수 있다.

- [150] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 유기물층 중 적어도 하나 이상(예컨대, 전자 수송층 또는 전자 수송 보조층)이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 다른 유기물층 및 전극을 형성하여 제조될 수 있다.
- [151] 상기 유기물층은 진공 증착법이나 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [152] 본 발명에서 사용 가능한 기판으로는 특별히 한정되지 않으며, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등이 사용될 수 있다.
- [153] 또, 양극 물질로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 또는 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [154] 또, 음극 물질로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [155]
- [156] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

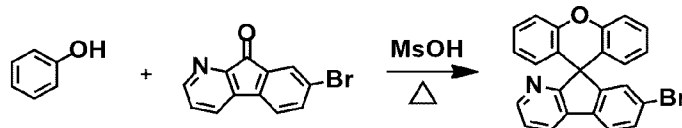
[157]

[158]

[159] **[준비예 1] Core 1의 합성**

[160] 7-브로모스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐]의 합성

[161]



- [162] 7-브로모-9H-인덴노[2,1-b]피리딘-9-온 30 g (0.12 mol)과 페놀 108.6 g (1.15 mol)에 메탄설폰산 30 mL (0.46 mol)를 가하였다. 혼합액을 120°C에서 12시간 가열환류하였다. 상온으로 온도를 낮추고 반응액에 정제수 300 mL로 반응을 종결하였다. 혼합액을 CH₂Cl₂ 1.0 L로 추출한 후, 분리한 유기층을 포화탄산칼슘 500 mL로 중화하고, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 31.4 g (수율 66%)을 얻었다.

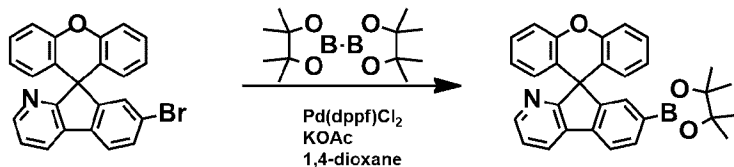
[163] $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3) : δ 8.35 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.25 (m, 4H), 7.15 (d, 1H), 6.77 (t, 2H), 6.40 (d, 2H)

[164] [LCMS] : 412

[165]

[166] [준비예 2] 7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인데노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐]의 합성

[167]



[168] 상기 <준비예 1>에서 합성된

7-브로모스파이로[인데노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐] 31.0 g (75.2 mmol)과 4,4,4',4',5,5,5',5'-옥타메틸-2,2'-비(1,3,2-디옥사보로란) 22.9 g (90.2 mmol)에 디옥산 600 mL를 가하였다. 다음, Pd(dppf)Cl_2 3.1 g (3.8 mmol)와 KOAc 22.1 g (226 mmol)을 첨가한 후 130 에서 3시간 동안 가열환류하였다. 그 다음, 상온으로 온도를 낮추고 반응액에 염화암모늄 수용액 500 mL를 투입하여 반응을 종결시키고, E.A 1.0 L로 추출하고, 증류수로 세척하였다. 이후, 얻어진 유기층을 무수 MgSO_4 로 건조하고, 감압증류한 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 26.9 g (수율 78%)을 얻었다.

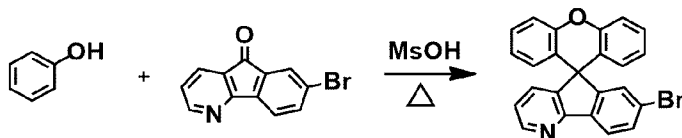
[169] [LCMS] : 459

[170]

[171] [준비예 3] Core 2의 합성

[172] 7-브로모스파이로[인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]의 합성

[173]



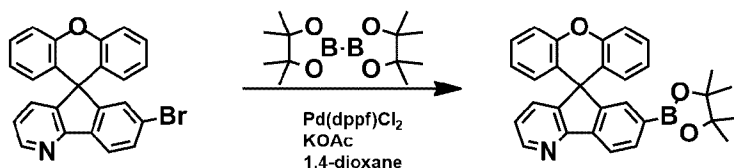
[174] 상기 [준비예 1]과 동일한 과정을 수행하여 Core 2의 구조이성질체에 해당하는 목적 화합물 32.3 g (68%)을 얻었다.

[175] [LCMS] : 412

[176]

[177] [준비예 4] 7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인데노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]의 합성

[178]



[179] 상기 [준비예 2]와 동일한 과정을 수행하여 준비예 2의 구조이성질체에

해당하는 목적 화합물 18.7 g (76%)을 얻었다.

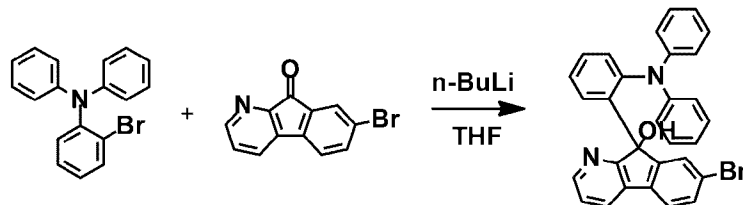
[180] [LCMS] : 459

[181]

[182] **[준비예 5] Core 3의 합성**

[183] <단계 1> 7-브로모-9-(2-(디페닐아미노)페닐)-9H-인데노[2,1-b]피리딘-9-올의
합성

[184]



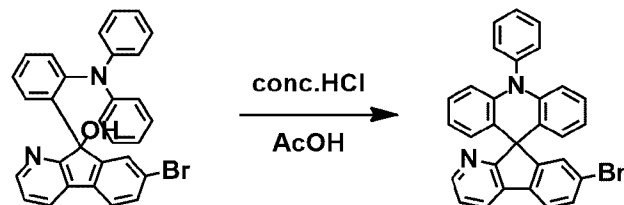
[185] 2-브로모-N,N-디페닐아닐린 30 g (92.5 mmol)에 THF 500 mL를 가하였다. 반응액의 온도를 -78 °C로 낮추고 n-BuLi 2.5M 용액 42.1 mL (105 mmol)를 1시간에 걸쳐 천천히 적가하였다. 다음, 7-브로모-9H-인데노[2,1-b]피리딘-9-온 25.1 g (102 mmol)을 THF 500 mL에 용해시켜 반응액에 천천히 첨가한 후 동일 온도에서 1시간 동안 교반하고, 상온에서 24시간 동안 추가로 교반하였다. 그 다음, 반응액에 정제수 500 mL를 투입하여 반응을 종결시킨 후 E.A 1.5 L로 추출하고, 증류수로 세척하였다. 이후, 얻어진 유기층을 무수 MgSO₄로 건조하고, 감압증류한 후 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 33.2 g (수율 75%)을 얻었다.

[186] [LCMS] : 505

[187]

[188] <단계 2> 7'-브로모-10-페닐-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인데노[2,1-b]피리
딘]의 합성

[189]



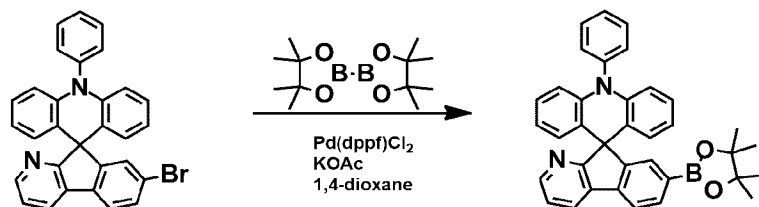
[190] 7-브로모-9-(2-(디페닐아미노)페닐)-9H-인데노[2,1-b]피리딘-9-올 33.0 g (65.3 mmol)에 AcOH 330 mL와 conc.HCl 3 방울을 가하였다. 반응액을 100°C에서 2시간 동안 가열 환류하였다. 상온으로 온도를 냉각하고, 반응액에 정제수 500 mL를 투입하여 반응을 종결시킨 후 생성된 고체를 감압여과하고 혼풍 건조하여 목적 화합물 28.6 g (수율 90%)을 얻었다.

[191] [LCMS] : 487

[192]

[193] **[준비예 6] 10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-**
스파이로[아크리딘-9,9'-인데노[2,1-b]피리딘]의 합성

[194]



[195]

7-브로모스파이로[인테노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐] 대신 7'-브로모-10-페닐-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인테노[2,1-b]피리딘]을 사용한 것을 제외하고는 [준비에 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 22.1 g (수율 72%)을 얻었다.

[196]

[LCMS] : 534

[197]

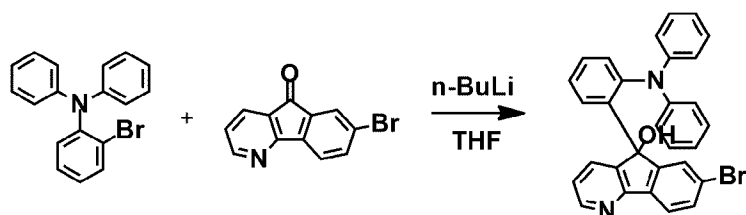
[198]

[준비에 7] Core 4의 합성

[199]

<단계 1> 7-브로모-5-(2-(디페닐아미노)페닐)-5H-인테노[1,2-b]피리딘-5-올의 합성

[200]



[201]

상기 [준비에 5]의 단계 1과 동일한 과정을 수행하여 준비예 5의 구조이성질체에 해당하는 목적 화합물 20.5 g (72%)을 얻었다.

[202]

[203]

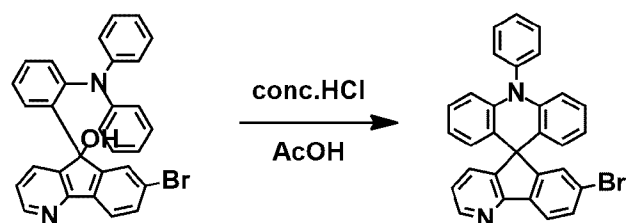
*[LCMS] : 505

[204]

[205]

<단계 2> 7'-브로모-10-페닐-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인테노[1,2-b]피리딘]의 합성

[206]



[207]

상기 [준비에 5]의 단계 2와 동일한 과정을 수행하여 준비예 5의 구조이성질체에 해당하는 목적 화합물 20.5 g (72%)을 얻었다.

[208]

[209]

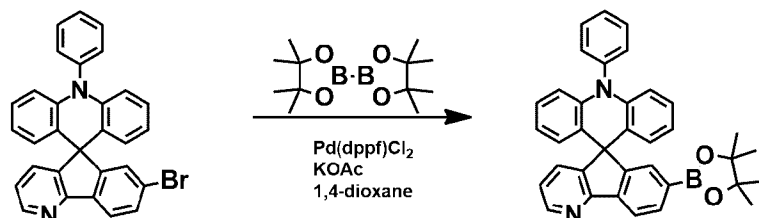
*[LCMS] : 487

[210]

[211]

[준비에 8] 10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인테노[2,1-b]피리딘]의 합성

[212]



[213]

7-브로모스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐] 대신 7'-브로모-10-페닐-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인덴노[1,2-b]피리딘]을 사용한 것을 제외하고는 [준비에 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 14.5 g (수율 65%)을 얻었다.

[214]

[LCMS] : 534

[215]

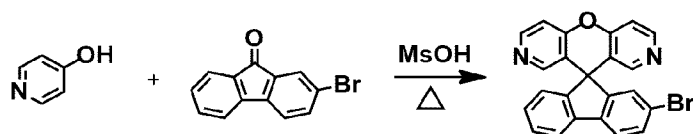
[216]

[준비에 9] Core 5 의 합성

[217]

2-브로모스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]의 합성

[218]



[219]

페놀 대신 4-하이드록시피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [준비에 1]과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 13.5 g (수율 48%)을 얻었다.

[220]

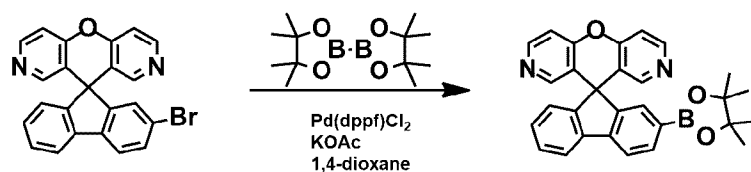
[LCMS] : 413

[221]

[222]

[준비에 10] 2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]의 합성

[223]



[224]

7-브로모스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐] 대신 2-브로모스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]을 사용한 것을 제외하고는 [준비에 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 9.8 g (수율 52%)을 얻었다.

[225]

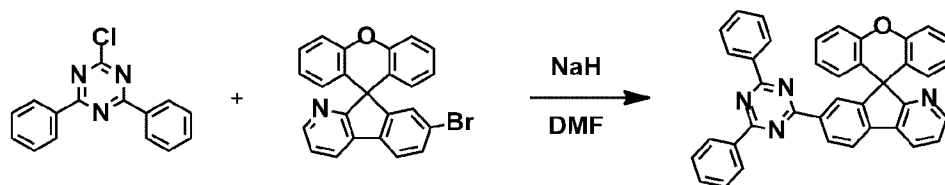
[LCMS] : 460

[226]

[227]

[합성예 1] 화합물 1의 합성

[228]



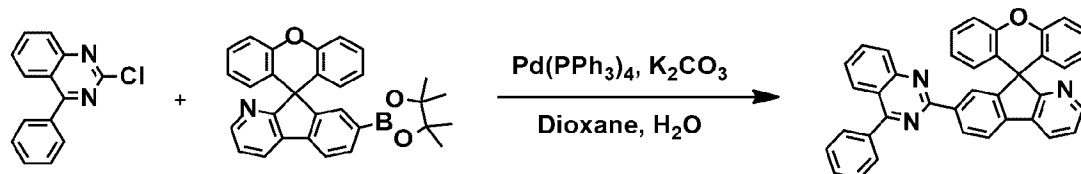
[229] 준비예 1의 Core 1 5.0 g (12.1 mmol)과 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진 4.9 g (18.2 mmol)에 DMF 100 mL를 가하였다. 60% NaH 0.97g (24.3 mmol)을 반응액에 첨가하였다. 상온에서 12시간 동안 교반 후 정제수 100 mL를 가하여 반응을 종결하였다. 혼합액을 E.A 300 mL로 추출한 후, 증류수로 2회 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 4.2 g (수율 62%)을 얻었다.

[230] [LCMS] : 564

[231]

[232] [합성예 2] 화합물 6의 합성

[233]



[234] 준비예 2의

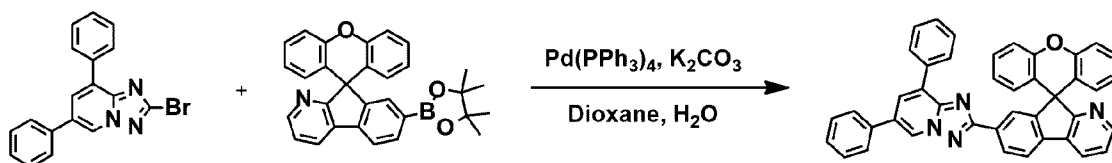
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐] 7.0 g (15.2 mmol)과 2-클로로-4-페닐퀴나졸린 4.8 g (19.8 mmol)에 디옥산 200 mL, H_2O 50 mL를 가하였다. $Pd(PPh_3)_4$ 0.88 g (0.8 mmol), K_2CO_3 6.3 g (45.7 mmol)을 첨가 후 $120^\circ C$ 에서 6시간 가열환류하였다. 상온으로 온도를 낮추고 반응액에 정제수 500 mL로 반응을 종결하였다. 혼합액을 E.A 1.0 L로 추출한 후, 증류수로 세척하였다. 얻어진 유기층을 무수 $MgSO_4$ 로 건조하고, 감압증류하고 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물 4.3 g (수율 52%)을 얻었다.

[235] [LCMS] : 537

[236]

[237] [합성예 3] 화합물 7의 합성

[238]



[239] 준비예 2의

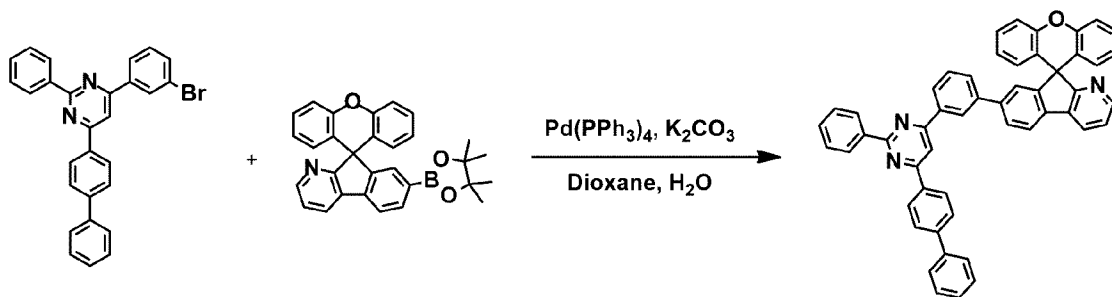
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐]과 2-브로모-6,8-디페닐-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.8 g (수율 45%)을 얻었다.

[240] [LCMS] : 602

[241]

[242] [합성예 4] 화합물 15의 합성

[243]



[244] 준비예 2의

7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐]과 4-([1,1'-비페닐]-4-일)-6-(3-브로모페닐)-2-페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 2.9 g (수율 53%)을 얻었다.

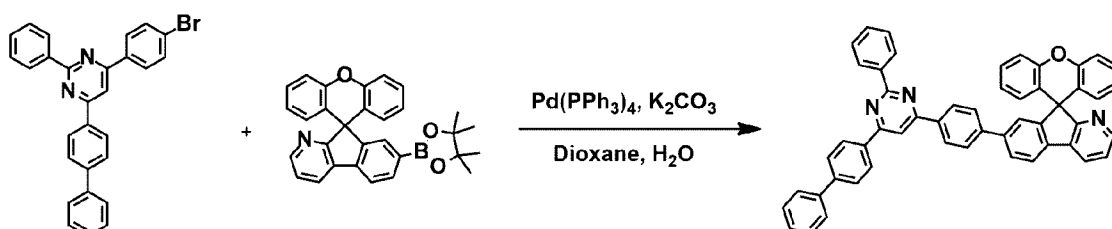
[245] [LCMS] : 715

[246]

[247]

[248] [합성예 5] 화합물 17의 합성

[249]



[250] 준비예 2의

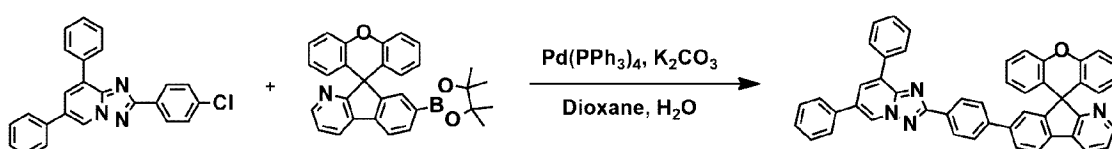
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐]과 4-([1,1'-비페닐]-4-일)-6-(4-브로모페닐)-2-페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.5 g (수율 40%)을 얻었다.

[251] [LCMS] : 715

[252]

[253] [합성예 6] 화합물 21의 합성

[254]



[255] 준비예 2의

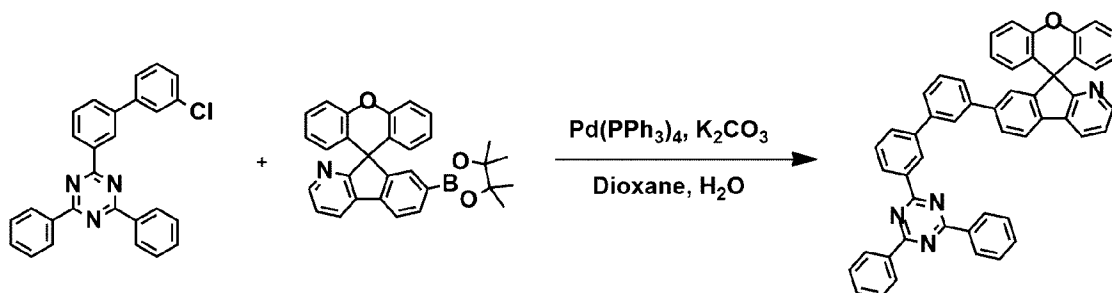
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9,9'-크산텐]과 2-(4-클로로페닐)-6,8-디페닐-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.5 g (수율 34%)을 얻었다.

[256] [LCMS] : 678

[257]

[258] [합성예 7] 화합물 22의 합성

[259]



[260] 준비예 2 의

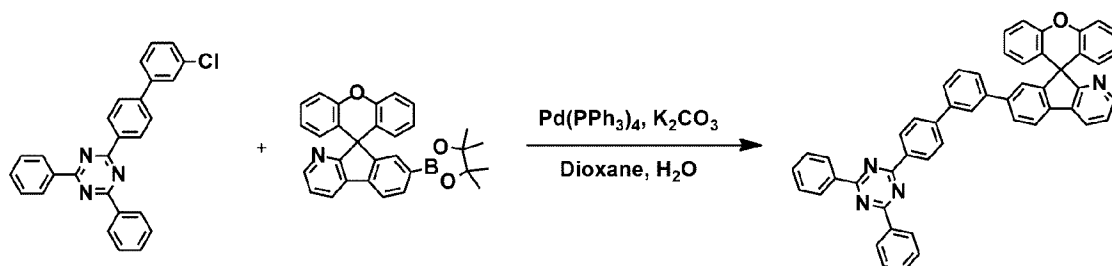
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9, 9'-크산텐]과 2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.4 g (수율 54%)을 얻었다.

[261] [LCMS] : 716

[262]

[263] [합성예 8] 화합물 24의 합성

[264]



[265] 준비예 2 의

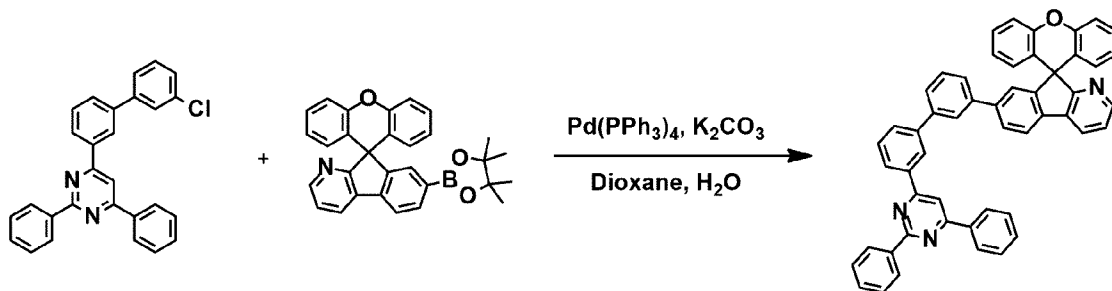
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9, 9'-크산텐]과 2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.2 g (수율 48%)을 얻었다.

[266] [LCMS] : 716

[267]

[268] [합성예 9] 화합물 28의 합성

[269]



[270] 준비예 2 의

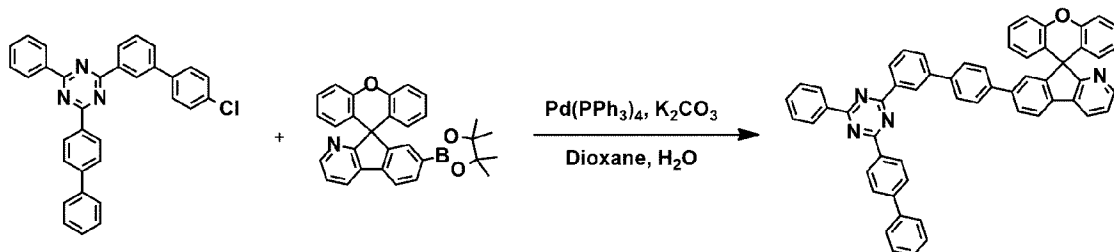
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9, 9'-크산텐]과 4-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-2,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 6.0 g (수율 45%)을 얻었다.

[271] [LCMS] : 715

[272]

[273] [합성예 10] 화합물 32의 합성

[274]



[275] 준비예 2의

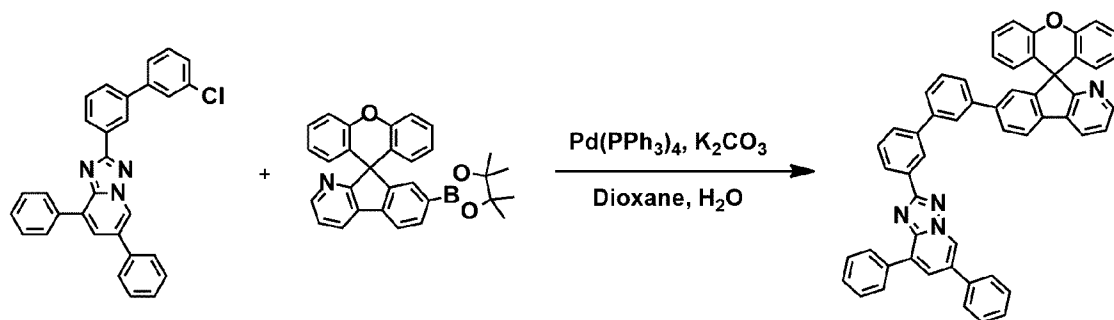
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9, 9'-크산텐]과 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-(4'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.1 g (수율 54%)을 얻었다.

[276] [LCMS] : 792

[277]

[278] [합성예 11] 화합물 39의 합성

[279]



[280] 준비예 2 의

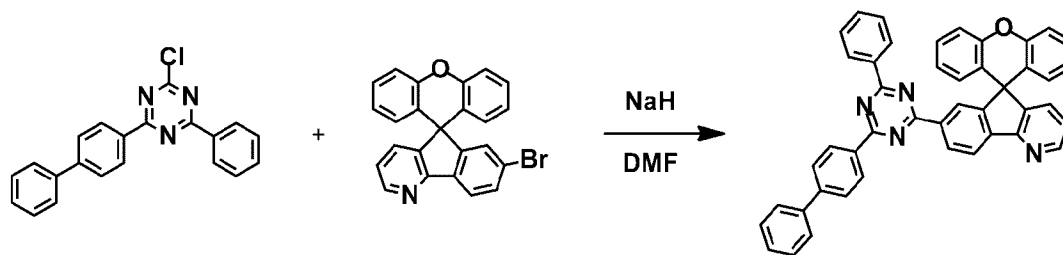
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[2,1-b]피리딘-9, 9'-크산텐]과 2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-6,8-디페닐-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.0 g (수율 52%)을 얻었다.

[281] [LCMS] : 754

[282]

[283] [합성예 12] 화합물 44의 합성

[284]



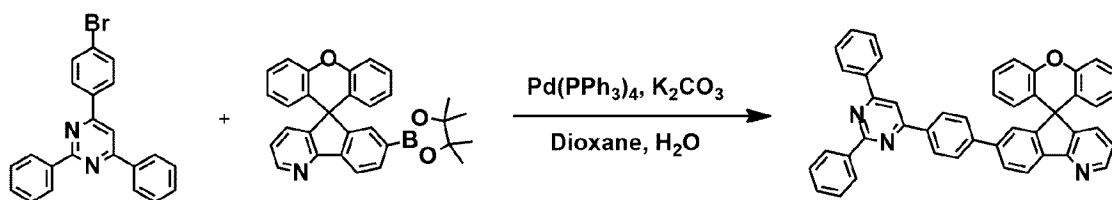
[285] 준비예 3의 7-브로모스파이로[인테노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]과 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-클로로-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 1]과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.8 g (수율 43%)을 얻었다.

[286] [LCMS] : 640

[287]

[288] [합성예 13] 화합물 53의 합성

[289]



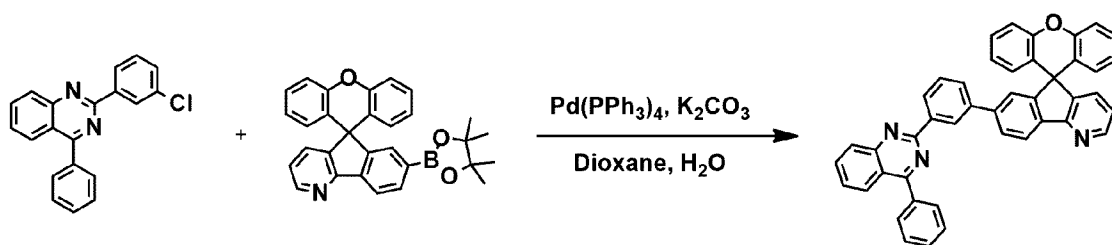
[290] 준비예 4의 7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인테노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]과 4-(4-브로모페닐)-2,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.3 g (수율 49%)을 얻었다.

[291] [LCMS] : 639

[292]

[293] [합성예 14] 화합물 58의 합성

[294]



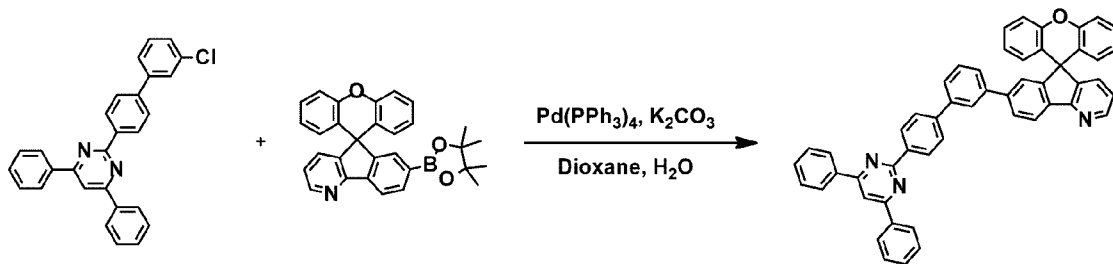
[295] 준비예 4의 7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인테노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]과 2-(3-클로로페닐)-4-페닐퀴나졸린을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.4 g (수율 40%)을 얻었다.

[296] [LCMS] : 613

[297]

[298] [합성예 15] 화합물 67의 합성

[299]



[300] 준비예 4의

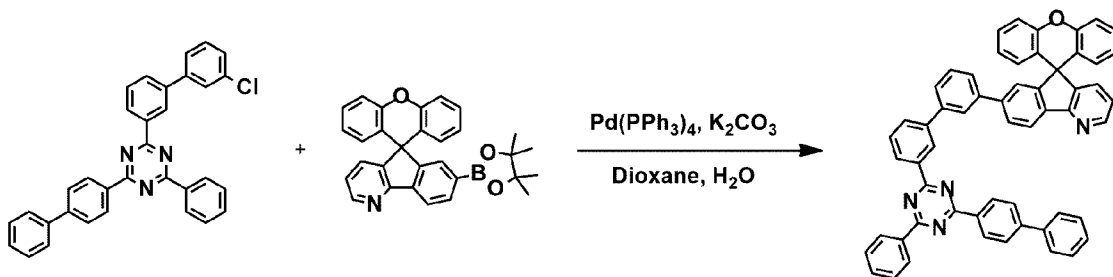
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]과 2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-4,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 7.2 g (수율 60%)을 얻었다.

[301] [LCMS] : 715

[302]

[303] [합성예 16] 화합물 71의 합성

[304]



[305] 준비예 4의

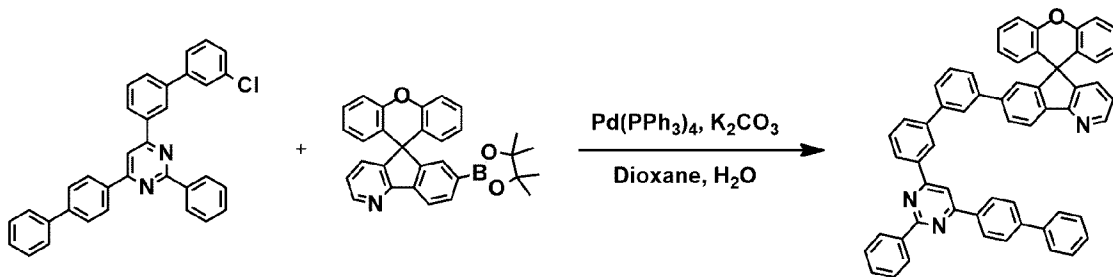
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]과 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.6 g (수율 42%)을 얻었다.

[306] [LCMS] : 792

[307]

[308] [합성예 17] 화합물 74의 합성

[309]



[310] 준비예 4의

7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인덴노[1,2-b]피리딘-5,

9'-크산텐]과

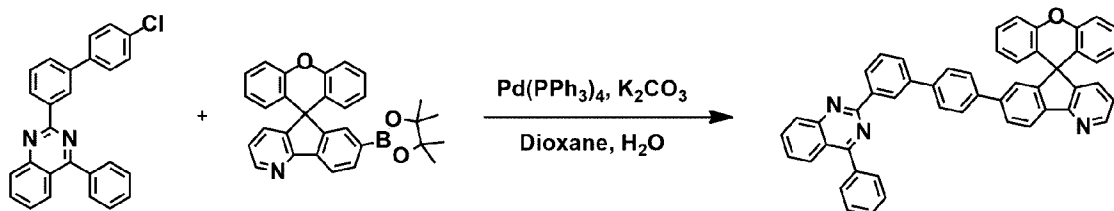
4-([1,1'-비페닐]-4-일)-6-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-2-페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.9 g (수율 50%)을 얻었다.

[311] [LCMS] : 791

[312]

[313] [합성예 18] 화합물 78의 합성

[314]



[315] 준비예 4의

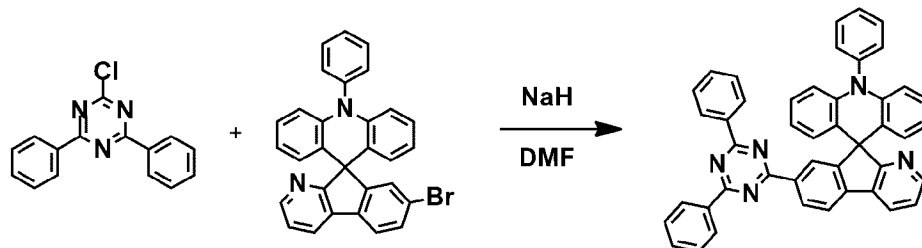
7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[인테노[1,2-b]피리딘-5,9'-크산텐]과 2-(4'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-4-페닐퀴나졸린을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.0 g (수율 59%)을 얻었다.

[316] [LCMS] : 689

[317]

[318] [합성예 19] 화합물 81의 합성

[319]



[320] 준비예 5의

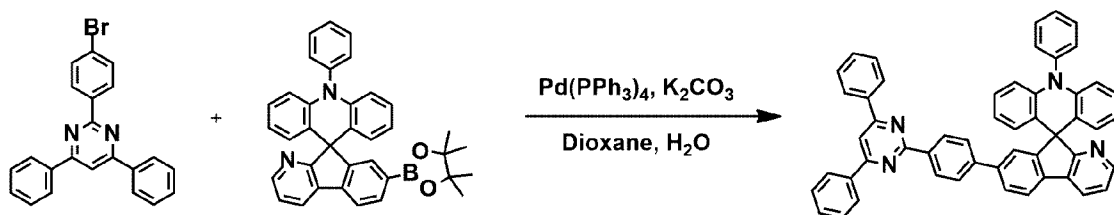
7'-브로모-10-페닐-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인테노[2,1-b]피리딘]과 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 1]과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 2.6 g (수율 41%)을 얻었다.

[321] [LCMS] : 639

[322]

[323] [합성예 20] 화합물 91의 합성

[324]



[325] 준비예 6의

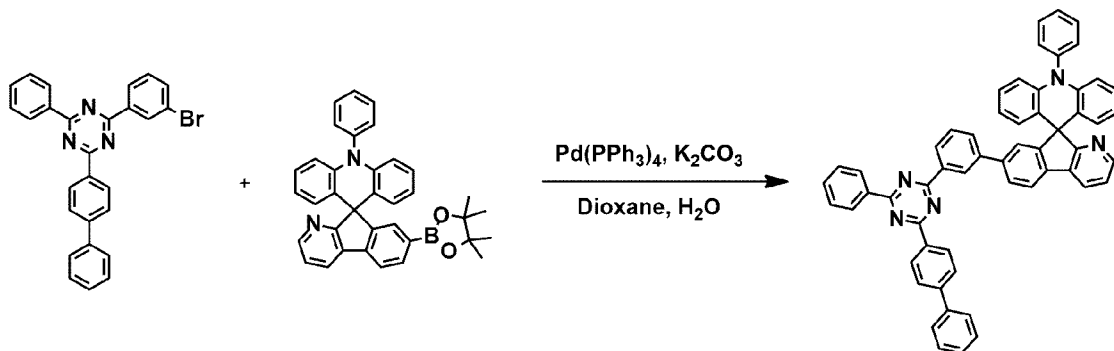
10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인데노[2,1-b]피리딘]과 2-(4-브로모페닐)-4,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.5 g (수율 44%)을 얻었다.

[326] [LCMS] : 714

[327]

[328] [합성예 21] 화합물 94의 합성

[329]



[330] 준비예 6의

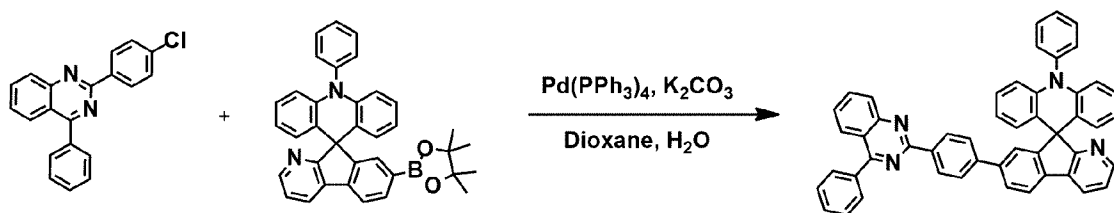
10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인데노[2,1-b]피리딘]과 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-(3-브로모페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.0 g (수율 52%)을 얻었다.

[331] [LCMS] : 791

[332]

[333] [합성예 22] 화합물 99의 합성

[334]



[335] 준비예 6의

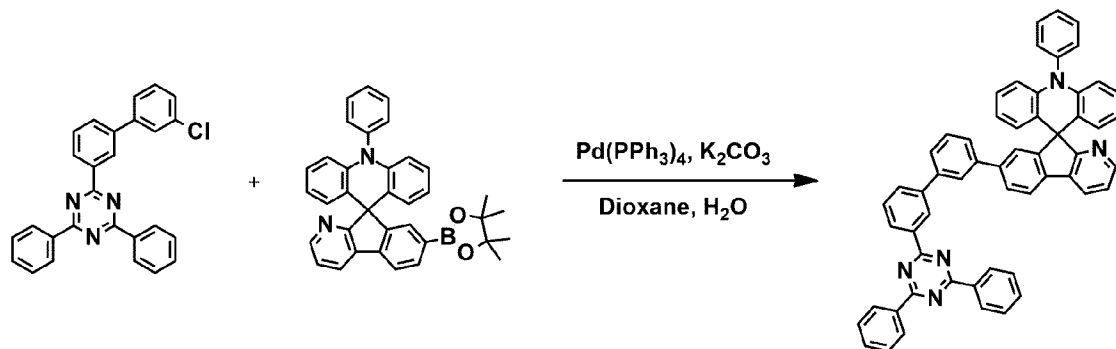
10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인데노[2,1-b]피리딘]과 2-(4-클로로페닐)-4-페닐퀴나졸린을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 2.2 g (수율 65%)을 얻었다.

[336] [LCMS] : 688

[337]

[338] [합성예 23] 화합물 102의 합성

[339]



[340]

준비에 6의
10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리
딘-9,9'-인덴노[2,1-b]피리딘]과
2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을
제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.3 g (수율
40%)을 얻었다.

[341]

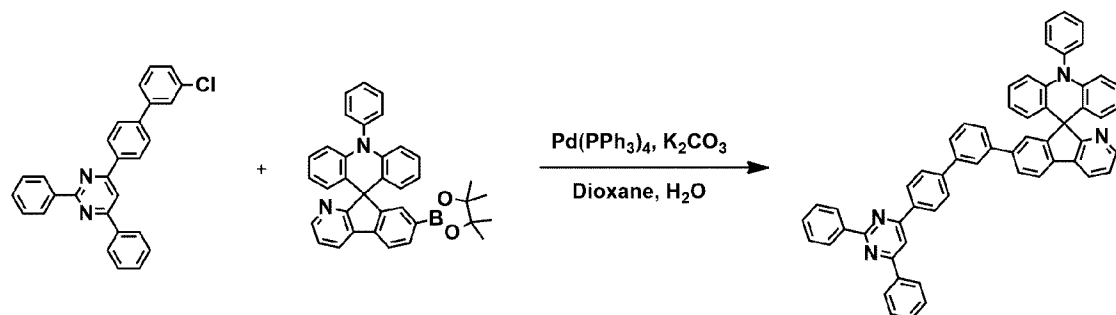
[LCMS] : 791

[342]

[343]

[합성예 24] 화합물 110의 합성

[344]



[345]

준비에 6의
10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리
딘-9,9'-인덴노[2,1-b]피리딘]과
4-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-2,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는
[합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.2 g (수율 35%)을 얻었다.

[346]

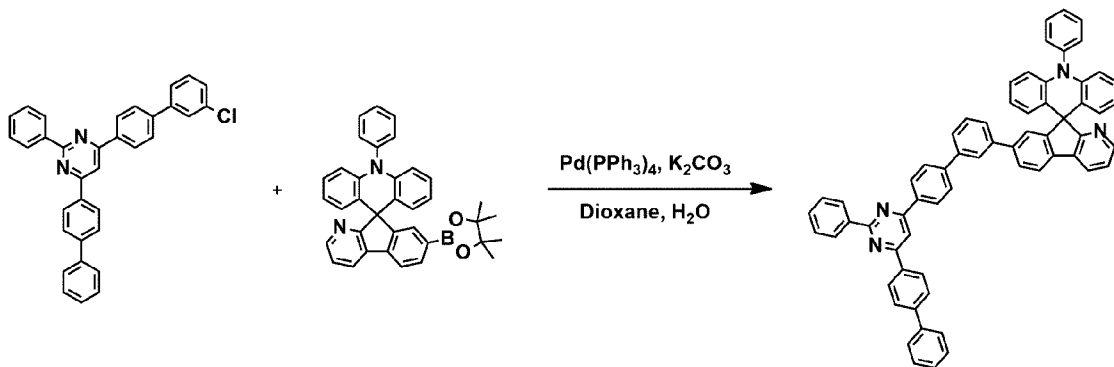
[LCMS] : 790

[347]

[348]

[합성예 25] 화합물 116의 합성

[349]



[350]

준비에 6의

10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인덴노[2,1-b]피리딘]과
4-([1,1'-비페닐]-4-일)-6-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-2-페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.2 g (수율 46%)을 얻었다.

[351]

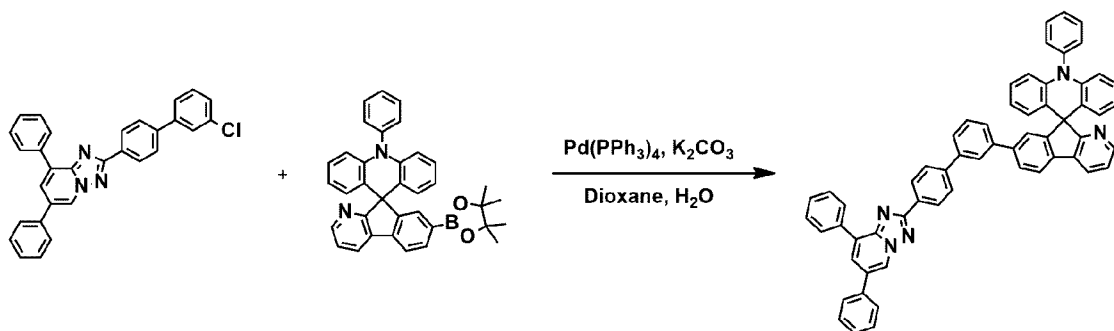
[LCMS] : 867

[352]

[353]

[합성예 26] 화합물 120의 합성

[354]



[355]

준비에 6의

10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,9'-인덴노[2,1-b]피리딘]과
2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-6,8-디페닐-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.2 g (수율 46%)을 얻었다.

[356]

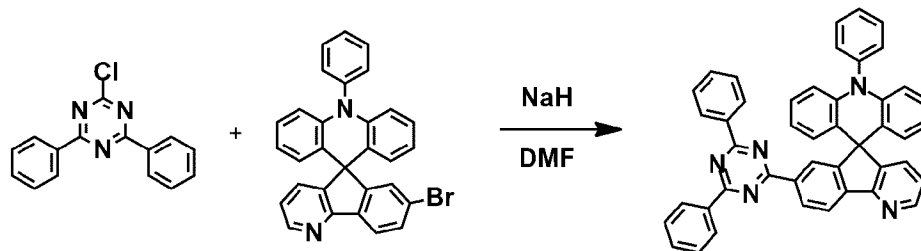
[LCMS] : 830

[357]

[358]

[합성예 27] 화합물 121의 합성

[359]



[360]

준비예 7의

7'-브로모-10-페닐-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인테노[1,2-b]피리딘]과 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 1]과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.7 g (수율 45%)을 얻었다.

[361]

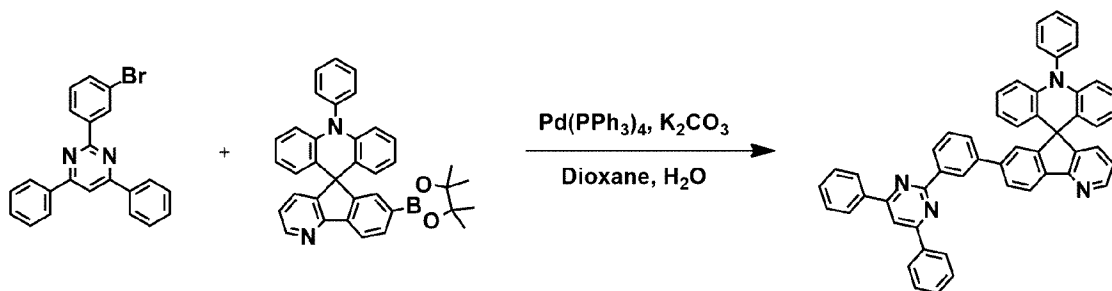
[LCMS] : 639

[362]

[363]

[합성예 28] 화합물 130의 합성

[364]



[365]

준비예 8의

10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인테노[1,2-b]피리딘]과 2-(3-브로모페닐)-4,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.2 g (수율 46%)을 얻었다.

[366]

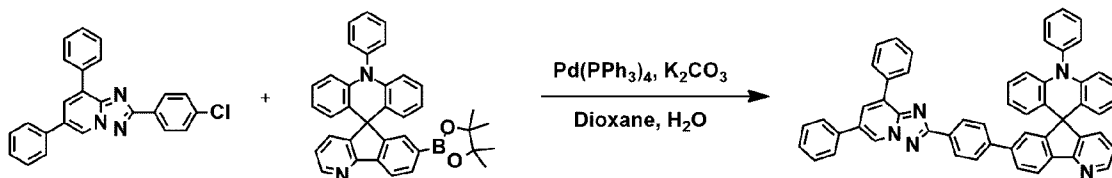
[LCMS] : 714

[367]

[368]

[합성예 29] 화합물 151의 합성

[369]



[370]

준비예 8의

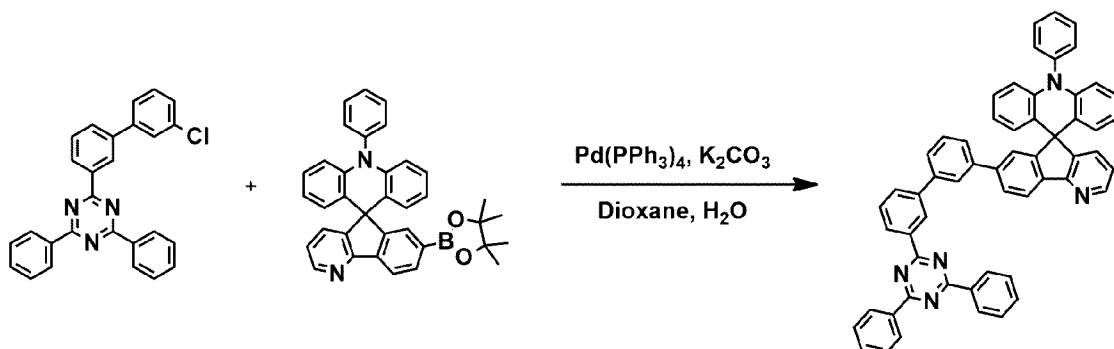
10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인테노[1,2-b]피리딘]과 2-(4-클로로페닐)-6,8-디페닐-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 4.7 g (수율 54%)을 얻었다.

[371] [LCMS] : 753

[372]

[373] [합성예 30] 화합물 152의 합성

[374]



[375] 준비예 8의

10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인데노[1,2-b]피리딘]과

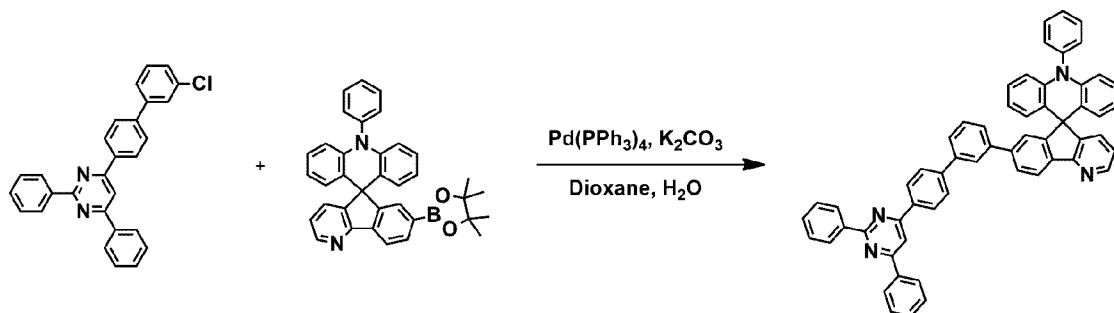
2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.3 g (수율 49%)을 얻었다.

[376] [LCMS] : 791

[377]

[378] [합성예 31] 화합물 160의 합성

[379]



[380] 준비예 8의

10-페닐-7'-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)-10H-스파이로[아크리딘-9,5'-인데노[1,2-b]피리딘]과

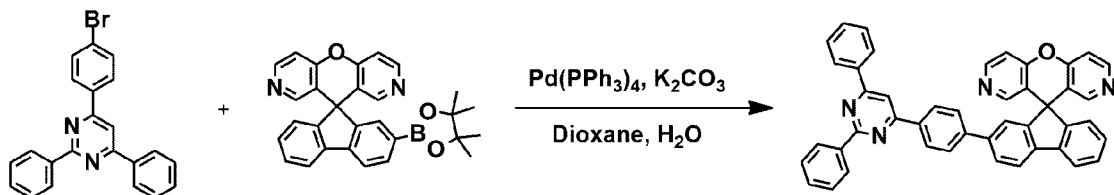
4-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-2,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.2 g (수율 41%)을 얻었다.

[381] [LCMS] : 790

[382]

[383] [합성예 32] 화합물 166의 합성

[384]



[385] 준비예 10의

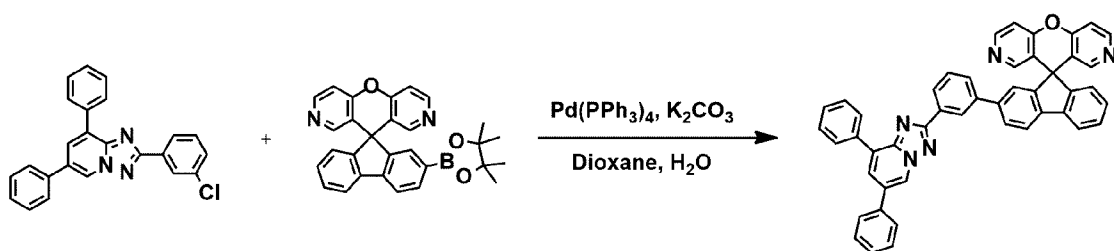
2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]과 4-(4-브로모페닐)-2,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 7.7 g (수율 67%)을 얻었다.

[386] [LCMS] : 640

[387]

[388] [합성예 33] 화합물 173의 합성

[389]



[390] 준비예 10의

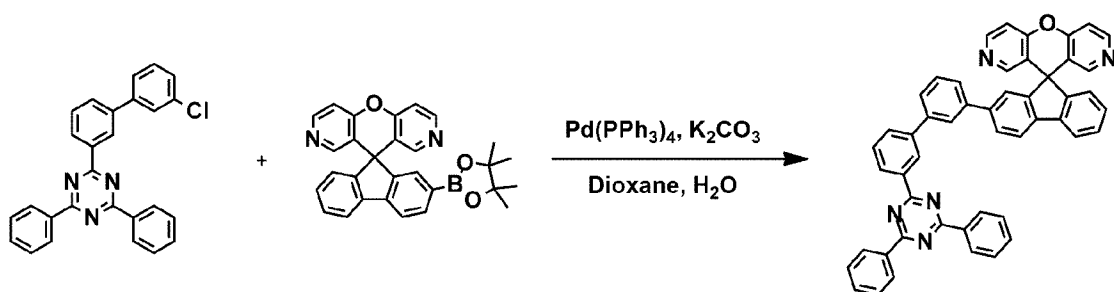
2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]과 2-(3-클로로페닐)-6,8-디페닐-[1,2,4]트리아졸로[1,5-a]피리딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 5.4 g (수율 49%)을 얻었다.

[391] [LCMS] : 679

[392]

[393] [합성예 34] 화합물 175의 합성

[394]



[395] 준비예 10의

2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]과 2-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-3-일)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진을 사용한 것을

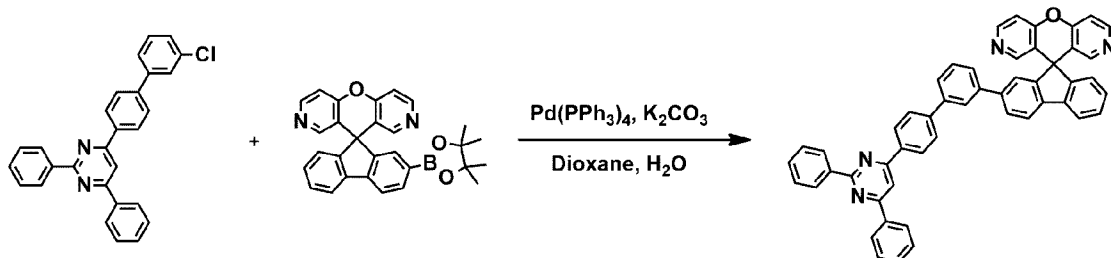
제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 3.1 g (수율 59%)을 얻었다.

[396] [LCMS] : 717

[397]

[398] **[합성예 35] 화합물 183의 합성**

[399]



[400] 준비예 10의

2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)스파이로[플루오렌-9,10'-피라노[3,2-c:5,6-c']디피리딘]과 4-(3'-클로로-[1,1'-비페닐]-4-일)-2,6-디페닐피리미딘을 사용한 것을 제외하고는 [합성예 2]와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물 2.7 g (수율 55%)을 얻었다.

[401] [LCMS] : 716

[402]

[403] **[실시예 1 내지 15] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[404] 합성예에서 합성된 화합물 1, 7, 17, 21, 24, 44, 53, 78, 81, 91, 99, 121, 151, 166, 183을 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 하기와 같이 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

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

[406] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (㈜두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (㈜두산전자, 30nm)/화합물 1, 7, 17, 21, 24, 44, 53, 78, 81, 91, 99, 121, 151, 166, 183 각각의 화합물 (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[407]

[408] **[비교예 1] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[409] 전자 수송층 물질로서 화합물 1 대신 Alq₃을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[410]

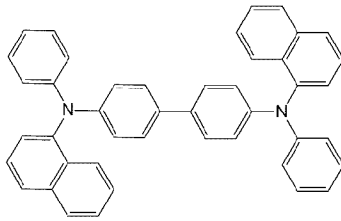
[411] **[비교예 2] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

[412] 전자 수송층 물질로서 화합물 1를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예

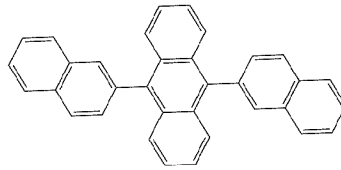
1과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[413] 상기 실시예 1 내지 15 및 비교예 1, 2에서 사용된 NPB, AND 및 Alq3의 구조는 하기와 같다.

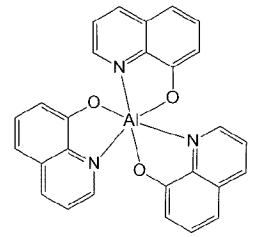
[414]



NPB



ADN



Alq3

[415] [평가예 1]

[416] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1, 2에서 각각 제작한 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm^2 에서의 구동전압, 전류효율, 발광파장을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[417]

[418] [표1]

전자 수송층	구동전압(V)	발광피크(nm)	전류효율(cd/A)
화합물 1	4.0	452	7.8
화합물 7	3.8	452	8.5
화합물 17	3.3	453	8.8
화합물 21	3.4	452	8.5
화합물 24	4.2	453	7.9
화합물 44	4.0	452	8.2
화합물 53	3.6	455	8.4
화합물 78	3.5	450	8.0
화합물 81	3.6	452	8.1
화합물 91	3.4	453	8.5
화합물 99	3.6	450	8.3
화합물 121	4.1	454	7.9
화합물 151	3.3	452	8.8
화합물 166	3.6	455	8.5
화합물 183	3.9	455	8.6
Alq ₃	5.4	458	5.8
-	5.2	458	6.2

[419]

[420] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물을 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(실시예 1 내지 13)는 종래의 Alq₃를 전자 수송층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 1) 및 전자 수송층이 없는 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 2)에 비해 구동전압, 발광피크 및 전류효율 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[421]

[422] [실시예 16 내지 34] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작

[423] 합성예에서 합성된 화합물 6, 15, 22, 28, 32, 39, 58, 67, 71, 74, 94, 102, 110, 116, 130, 152, 160, 173, 175를 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 아래의 과정에 따라 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[424] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면, 이소프로필 알코올, 아세톤,

메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후, UV OZONE 세정기(Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음, UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[425] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (주)두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (주)두산전자, 30nm)/ 화합물 6, 15, 22, 28, 32, 39, 58, 67, 71, 74, 94, 102, 110, 116, 130, 152, 160, 173, 175 (5 nm)/Alq₃ (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[426]

[427] **[비교예 3] 청색 유기 전계 발광 소자의 제조**

[428] 전자수송 보조층 물질로서 화합물 6을 사용하지 않고, 전자 수송층 물질인 Alq₃를 25 nm 대신 30 nm로 증착하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 16과 동일하게 수행하여 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[429]

[430] **[평가예 2]**

[431] 실시예 16 내지 34 및 비교예 3에서 각각 제조된 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 발광파장, 전류효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[432]

[433] [표2]

전자수송 보조층	구동 전압(V)	발광 피크(nm)	전류효율(cd/A)
화합물 6	4.2	455	7.8
화합물 15	3.4	452	8.2
화합물 22	3.3	450	8.9
화합물 28	3.2	452	8.5
화합물 32	3.5	455	8.3
화합물 39	3.3	452	8.6
화합물 58	3.8	451	8.2
화합물 67	3.7	452	8.4
화합물 71	3.8	453	8.0
화합물 74	3.5	451	8.6
화합물 94	3.6	452	8.3
화합물 102	3.2	451	8.8
화합물 110	3.4	452	8.4
화합물 116	3.7	453	8.1
화합물 130	3.6	452	8.3
화합물 152	3.3	450	8.7
화합물 160	3.5	453	8.4
화합물 173	3.4	452	8.7
화합물 175	3.5	451	8.9
-	4.8	458	6.0

[434]

[435] 상기 표2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 화합물을 전자수송 보조층에 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(실시에 16 내지 34)는 전자수송 보조층이 없는 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 3)에 비해 전류 효율, 발광피크 및 구동전압 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

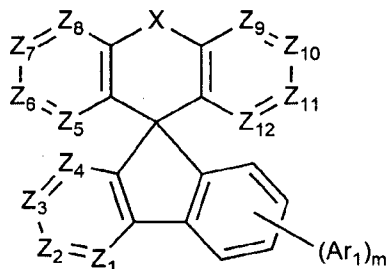
[436] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 사용될 수 있는 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[437]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 O 또는 N(R₁)이고;

Z₁ 내지 Z₁₂는 각각 독립적으로 N 또는 C(R₂)이나, 상기 Z₁ 내지 Z₁₂ 중 적어도 하나는 N이며;

m은 0 내지 4의 정수이며;

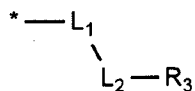
Ar₁은 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이고, 상기 Ar₁이 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

R₁은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;

R₂는 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R₂가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

상기 R₁ 및 R₂의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

*은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 단일결합, C₆~C₁₈의 아릴렌기 및 핵원자수 5 내지 18개의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군에서 선택되며;

R₃은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되며;

상기 L₁ 및 L₂의 아릴렌기 및 헤테로아릴렌기와, 상기 R₃의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의

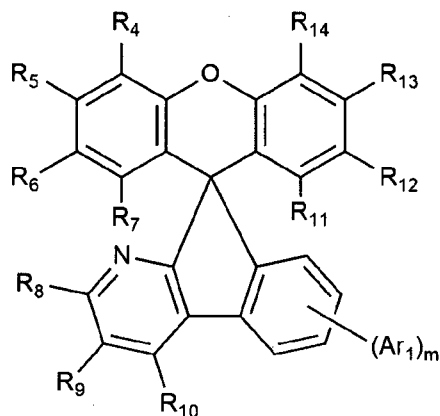
알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[청구항 2]

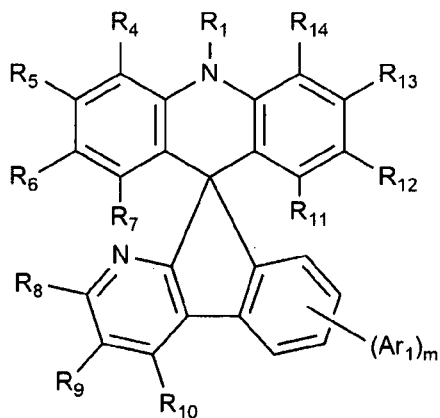
제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 3 내지 10 중 어느 하나로 표시되는, 화합물:

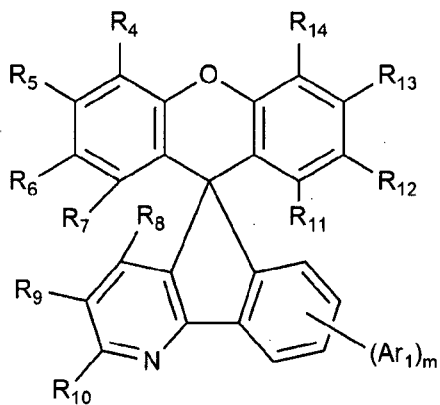
[화학식 3]



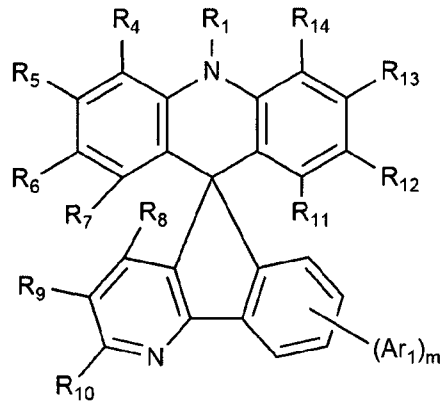
[화학식 4]



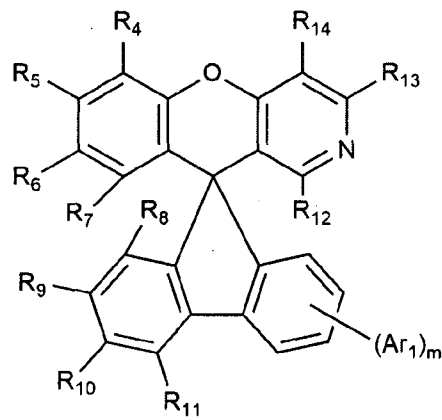
[화학식 5]



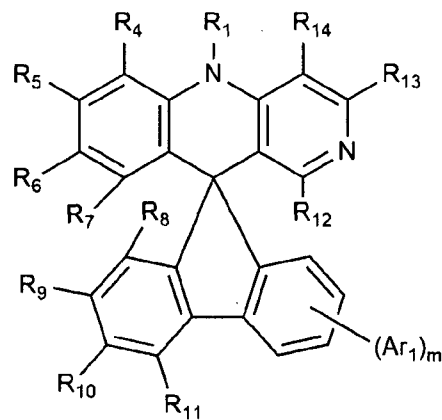
[화학식 6]



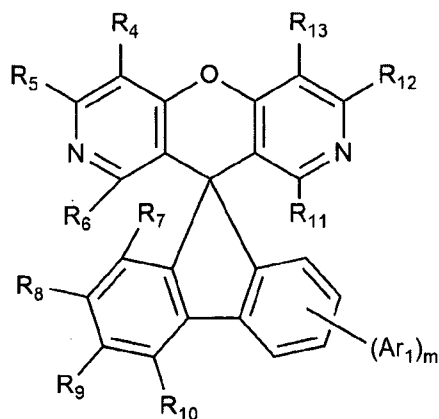
[화학식 7]



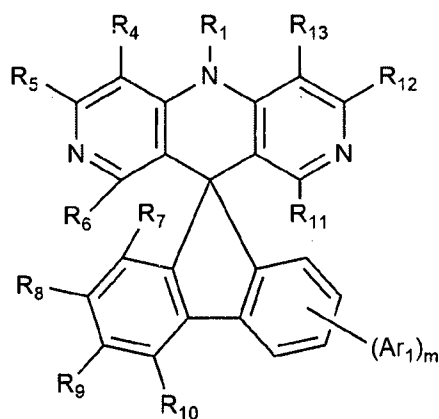
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]



상기 화학식 3 내지 10에서,

R_4 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고;

상기 R_4 내지 R_{14} 의 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 중수소, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

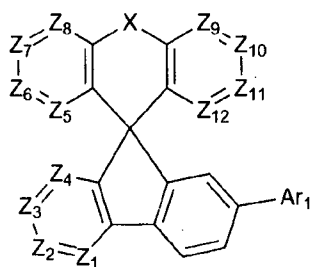
R_1 , Ar_1 및 m 각각은 제1항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는, 화합물:

[화학식 11]



상기 화학식 11에서,

X, Z₁ 내지 Z₁₂ 및 Ar₁ 각각은 제1항에서 정의된 바와 같다.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

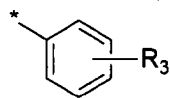
상기 L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈레닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기로 이루어진 군에서 선택되며,
상기 L₁ 및 L₂의 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈레닐기, 플루오레닐기 및 카바졸릴기는 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이한 화합물.

[청구항 5]

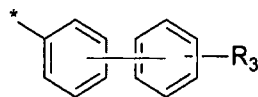
제1항에 있어서,

상기 Ar₁은 하기 화학식 12 내지 14 중 어느 하나로 표시되는 치환기인 화합물:

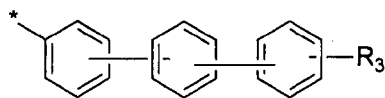
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



상기 화학식 12 내지 14에서,

*은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

R₃은 제1항에서 정의된 바와 같다.

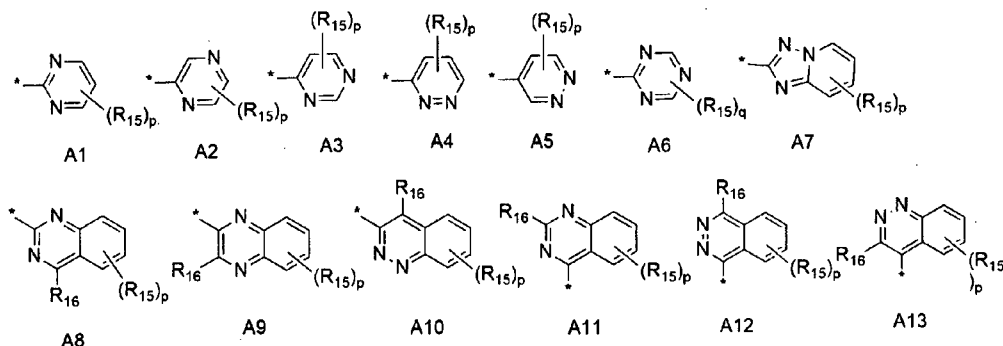
[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 R₃은 피리미딘, 피라진, 트리아진, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 페난트로이미다졸, 이미다조피리딘, 퀴나졸린 및 트리아졸로피리딘로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 R₃의 피리미딘, 피라진, 트리아진, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 페난트로이미다졸, 이미다조피리딘, 퀴나졸린 및 트리아졸로피리딘은 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이한 화합물.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 R₃은 하기 A1 내지 A13 중 어느 하나로 표시되는 치환기인 화합물:



상기 A1 내지 A13에서,

*은 결합이 이루어지는 부분을 의미하고;

p는 0 내지 3의 정수이며;

q는 0 내지 2의 정수이며;

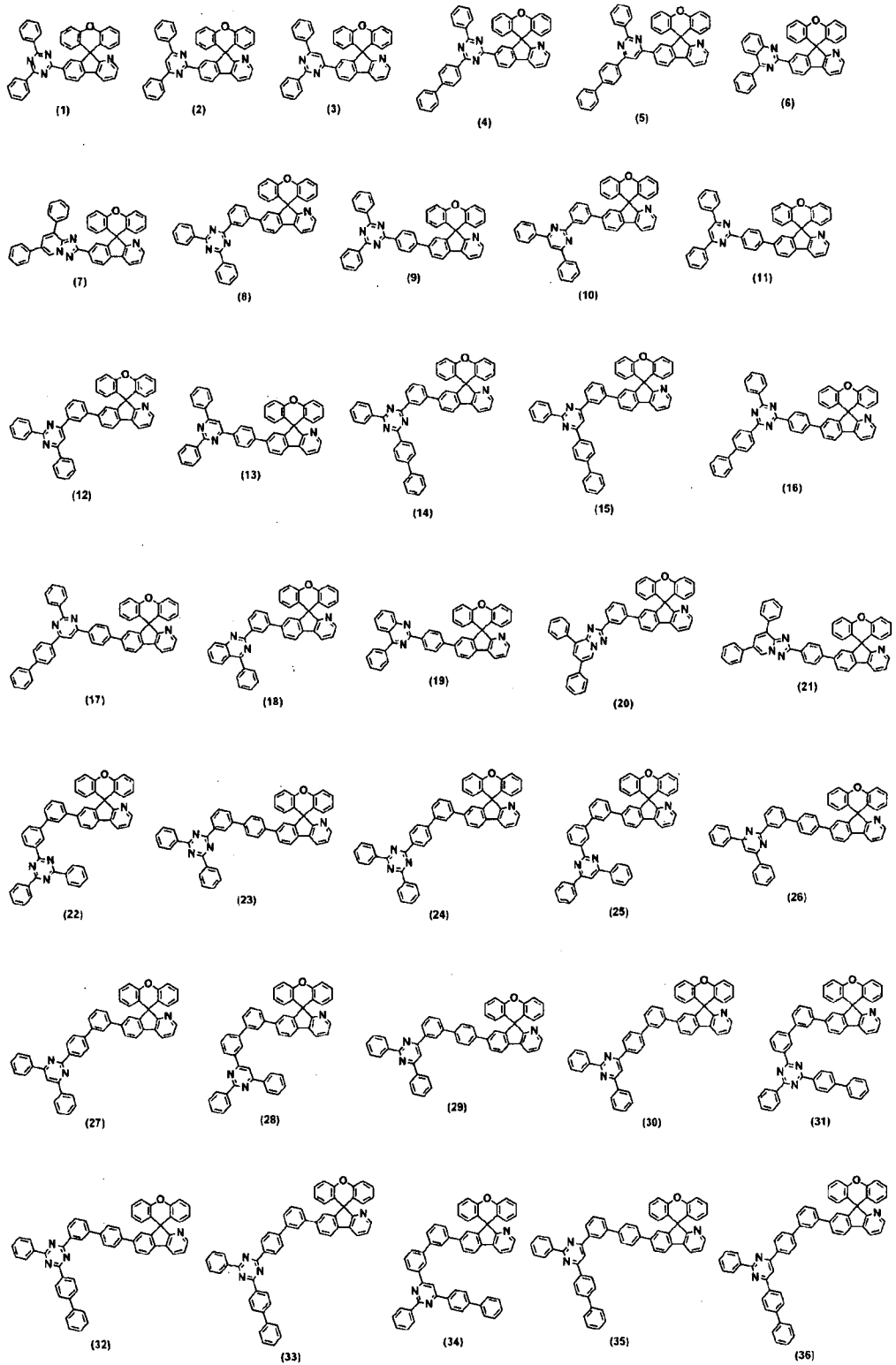
R₁₅는 C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R₁₅가 복수 개인 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며;

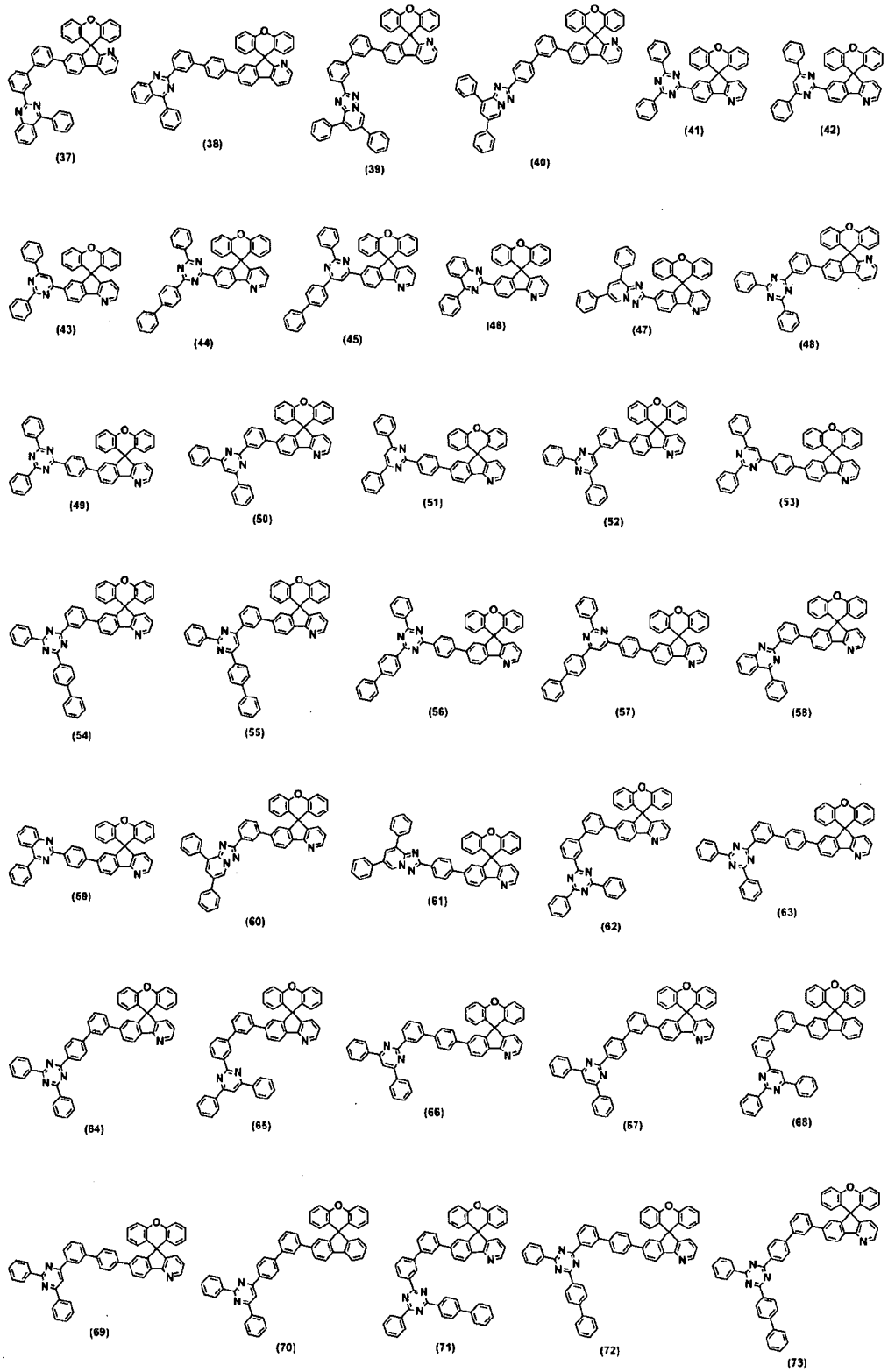
R₁₆은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며;

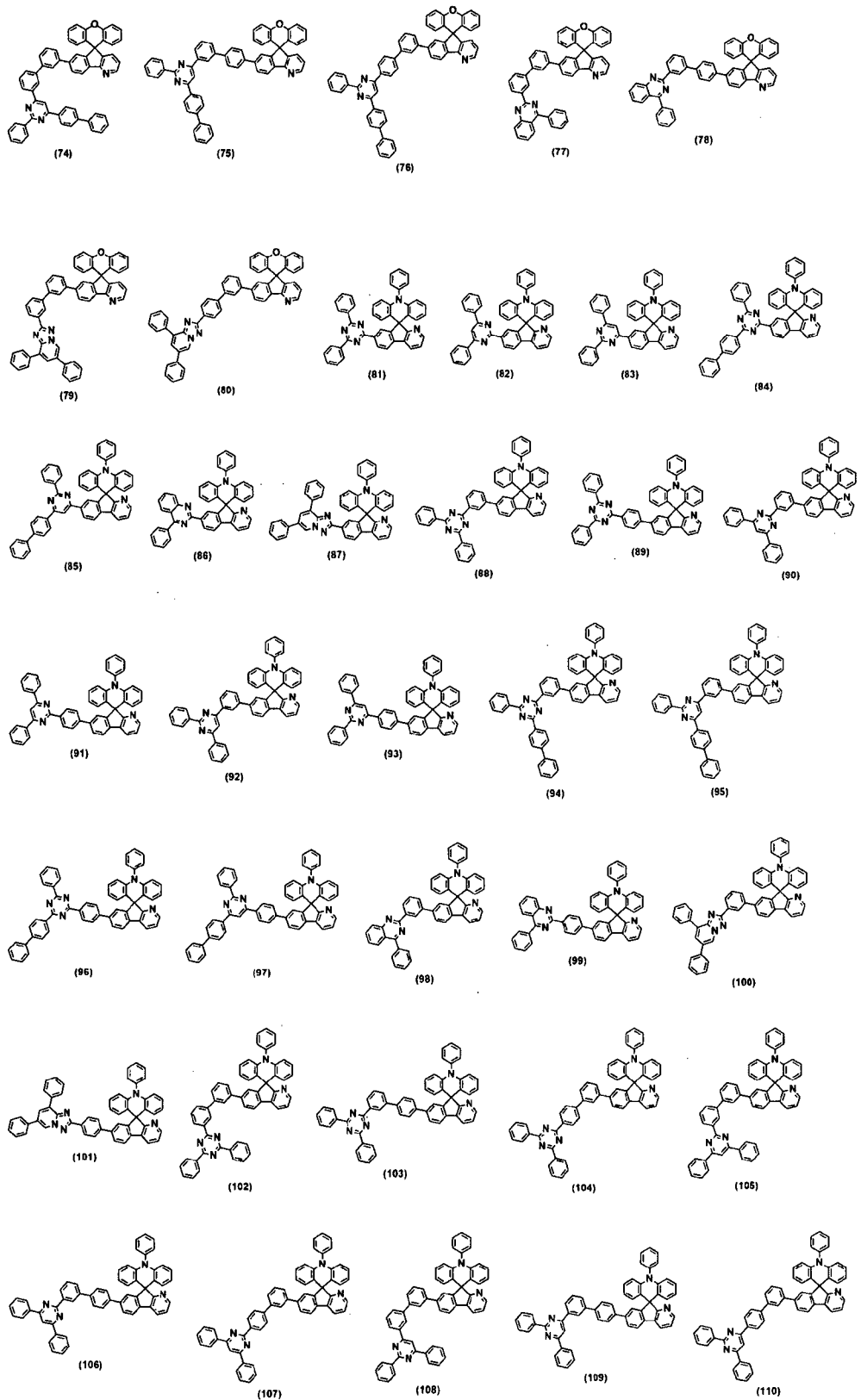
상기 R₁₅ 및 R₁₆의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로 중수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₆~C₆₀의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환되거나 비치환되고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

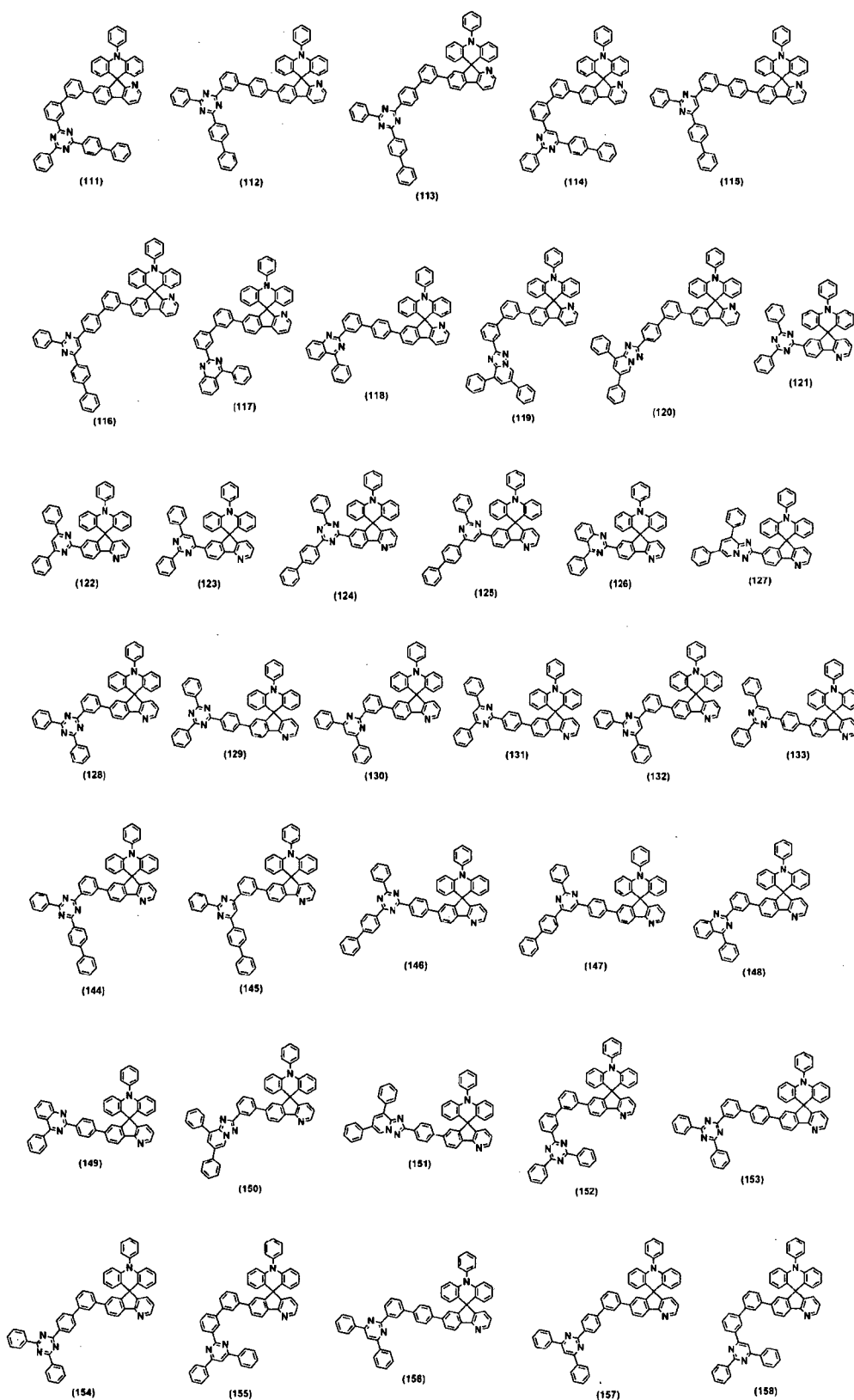
[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 R₁₅는 C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R₁₆은 수소, C₁~C₄₀의 알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 60개의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 화합물.

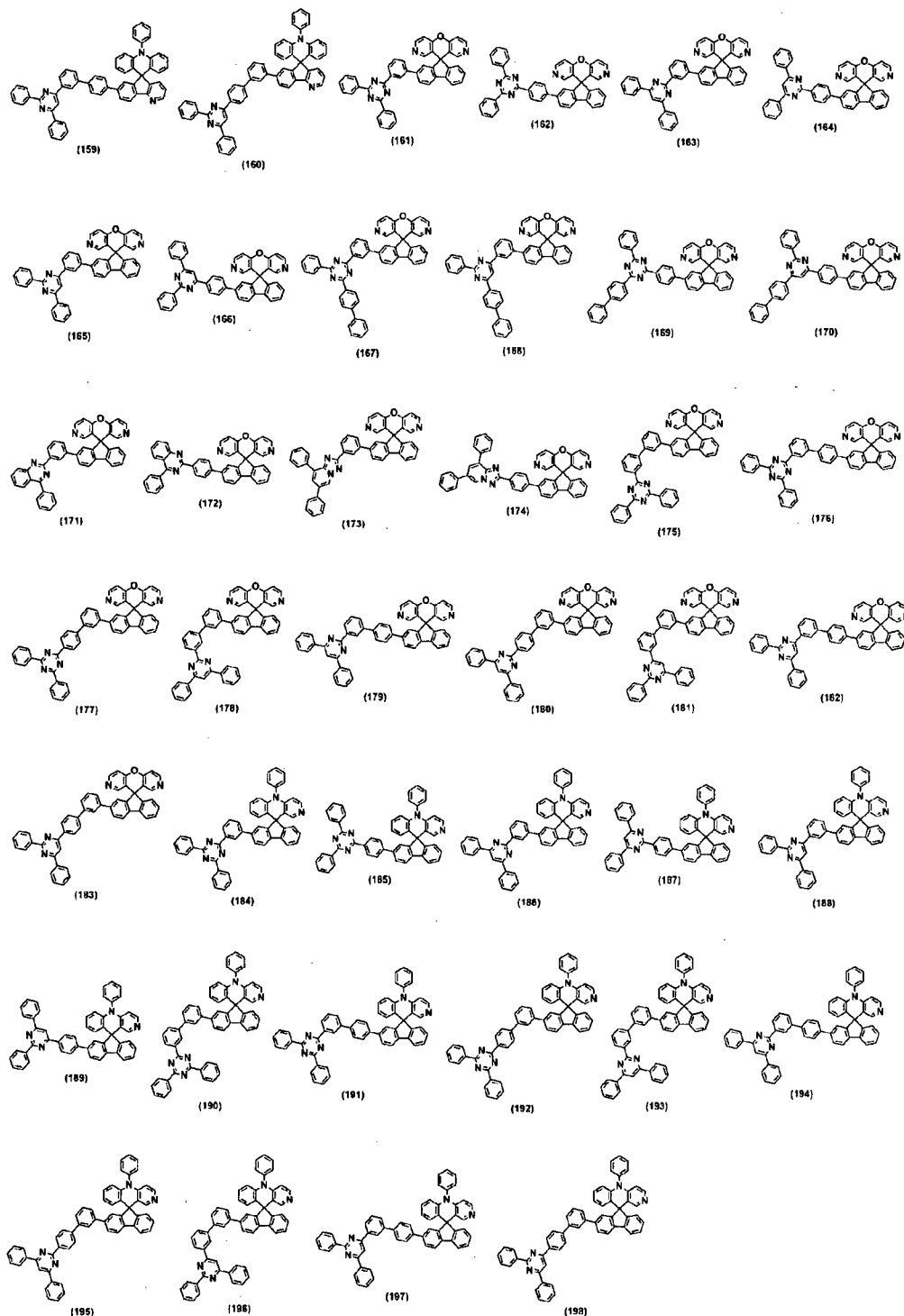
[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 아래의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:











- [청구항 10] (i) 양극, (ii) 음극, 및 (iii) 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자로서, 상기 1층 이상의 유기물층 중에서 적어도 하나는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 화합물을 포함하는 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 수송 보조층, 전자 주입층, 수명 개선층, 발광층 및 발광

보조층으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 전계 발광 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 491/107(2006.01)i, C07D 251/24(2006.01)i, C07D 471/04(2006.01)i, C07D 487/04(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 491/107; C07D 251/12; C07D 209/82; C09K 11/06; C07D 471/20; C07D 471/10; C07D 311/80; C07D 251/24; C07D 471/04; C07D 487/04; H01L 51/50; H01L 51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, Caplus) & Keywords: organic electroluminescence diode, spirofluorene xanthene, spiro-acridine-fluorene, organic layer, anode, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015-136880 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. et al.) 17 September 2015 See claims 1-18; paragraphs [0011]-[0013], [0151]-[0168].	1-11
X	WO 2014-123391 A1 (LG CHEM, LTD.) 14 August 2014 See claims 1, 7-9.	1,3,10-11
A	OHKUMA, H. et al., "Thermally Activated Delayed Fluorescence from a Spiro-diazafluorene Derivative", Chem. Lett., 2014, vol. 43, no. 7, pages 1017-1019. See the entire document.	1-11
A	KR 10-1593368 B1 (LG CHEM, LTD.) 11 February 2016 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2014-0045266 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 16 April 2014 See the entire document.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 SEPTEMBER 2017 (14.09.2017)

Date of mailing of the international search report

15 SEPTEMBER 2017 (15.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/005637

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2015-136880 A1	17/09/2015	CN 106103441 A JP 5867840 B1 TW 201538501 A US 2017-0018720 A1	09/11/2016 15/01/2016 16/10/2015 19/01/2017
WO 2014-123391 A1	14/08/2014	CN 104981471 A CN 104981471 B EP 2960240 A1 EP 2960240 B1 JP 2016-511748 A JP 6058818 B2 KR 10-1607740 B1 KR 10-2014-0100911 A TW 201446765 A TW 1481610 B US 2015-0259347 A1 US 9221820 B2	14/10/2015 08/03/2017 30/12/2015 03/05/2017 21/04/2016 11/01/2017 30/03/2016 18/08/2014 16/12/2014 21/04/2015 17/09/2015 29/12/2015
KR 10-1593368 B1	11/02/2016	NONE	
KR 10-2014-0045266 A	16/04/2014	JP 2016-500669 A KR 10-1636848 B1 US 2015-0200372 A1 US 9722186 B2 WO 2014-058123 A1	14/01/2016 07/07/2016 16/07/2015 01/08/2017 17/04/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 491/107(2006.01)i, C07D 251/24(2006.01)i, C07D 471/04(2006.01)i, C07D 487/04(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 491/107; C07D 251/12; C07D 209/82; C09K 11/06; C07D 471/20; C07D 471/10; C07D 311/80; C07D 251/24; C07D 471/04; C07D 487/04; H01L 51/50; H01L 51/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 유기 전계 발광 소자, 스파이로플루오렌크산텐, 스파이로아크리딘플루오렌, 유기물층, 양극, 음극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2015-136880 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. 등) 2015.09.17 청구항 1-18; 단락 [0011]-[0013], [0151]-[0168] 참조.	1-11
X	WO 2014-123391 A1 (주식회사 엘지화학) 2014.08.14 청구항 1, 7-9 참조.	1, 3, 10-11
A	OHKUMA, H. 등, "Thermally Activated Delayed Fluorescence from a Spiro-diazafluorene Derivative", Chem. Lett., 2014, 43권, 7호, 페이지 1017-1019. 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-1593368 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.02.11 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0045266 A (제일모직주식회사) 2014.04.16 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 09월 14일 (14.09.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 09월 15일 (15.09.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



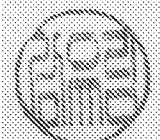
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

감유림

전화번호 +82-42-481-3516



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2015-136880 A1	2015/09/17	CN 106103441 A JP 5867840 B1 TW 201538501 A US 2017-0018720 A1	2016/11/09 2016/01/15 2015/10/16 2017/01/19
WO 2014-123391 A1	2014/08/14	CN 104981471 A CN 104981471 B EP 2960240 A1 EP 2960240 B1 JP 2016-511748 A JP 6058818 B2 KR 10-1607740 B1 KR 10-2014-0100911 A TW 201446765 A TW I481610 B US 2015-0259347 A1 US 9221820 B2	2015/10/14 2017/03/08 2015/12/30 2017/05/03 2016/04/21 2017/01/11 2016/03/30 2014/08/18 2014/12/16 2015/04/21 2015/09/17 2015/12/29
KR 10-1593368 B1	2016/02/11	없음	
KR 10-2014-0045266 A	2014/04/16	JP 2016-500669 A KR 10-1636848 B1 US 2015-0200372 A1 US 9722186 B2 WO 2014-058123 A1	2016/01/14 2016/07/07 2015/07/16 2017/08/01 2014/04/17