(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 6 월 8 일 (08.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/095054 A1

(51) 국제특허분류:
C07D 209/56 (2006.01) *C07D 401/14* (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07D 307/91 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C07D 333/76 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/013456

(22) 국제출원일: 2016 년 11 월 22 일 (22.11.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0172036 2015 년 12 월 4 일 (04.12.2015) KR

(71) 출원인: **덕산네오룩스 주식회사 (DUK SAN NEOLUXCO.,LTD.)** [KR/KR]; 31027 충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32, Chungcheongnam-do (KR).

(72) 발명자: **장재완 (JANG, Jae Wan)**; 31044 충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥 3 길 23 신비텔 13 동 202 호, Chungcheongnam-do (KR). **김 슬 기 (KIM, Seul-gi)**; 34421 대전시 대덕구 동춘당로 31 번길 31 (송촌동, 대호빌라) A 동 201 호, Daejeon (KR). **김원삼 (KIM, Wonsam)**; 18429 경기도 화성시 동탄공원로 21-13 모아미래도 APT 947 동 705 호, Gyeonggi-do (KR). **박보람 (PARK, Bo Ram)**; 58738 전라남도 목포시 남해로 39 번길 11, Jeollanam-do (KR). **최승원 (CHOI, Seung-won)**; 16909 경기도 용인시 기흥구 연원로 42 번길 2, 119 동 203 호 (마북동, 연원마을벽산아파트), Gyeonggi-do (KR). **하종진 (HA, Jong-jin)**; 31044 충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥 3 길 19-1 신비텔 12 동 405 호, Chungcheongnam-do (KR). **여승원 (YEO, Seungwon)**; 34673 대전시 동구 동구청로 203 번길 36 103 동 1205 호(판암동, 미리내아파트), Daejeon (KR).

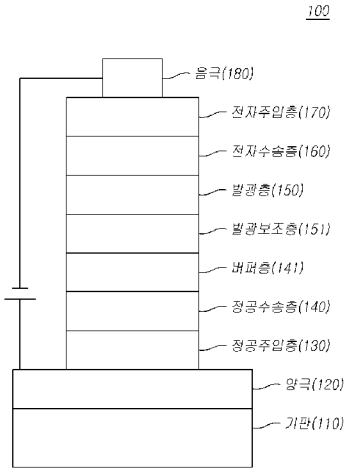
(74) 대리인: **김정은 (KIM, Jeongeun)**; 06235 서울시 강남구 테헤란로 16 길 13, 동원빌딩 201 호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: COMPOUND FOR ORGANIC-ELECTRIC ELEMENT, ORGANIC-ELECTRIC ELEMENT USING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE FOR SAME

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



110 ... Substrate
120 ... Positive electrode
130 ... Hole injection layer
140 ... Hole transport layer
141 ... Buffer layer
150 ... Light emitting layer
151 ... Light emitting auxiliary layer
160 ... Electron transport layer
170 ... Electron injection layer
180 ... Negative electrode

(57) **Abstract**: Disclosed are: an organic-electric element including a compound represented by Chemical Formula 1, a first electrode, a second electrode, and an organic material layer between the first electrode and the second electrode; and an electronic device comprising the organic-electric element. By including the compound represented by Chemical Formula 1 in the organic material layer, the driving voltage of the organic-electric element can be reduced, and the light emitting efficiency and lifespan thereof can be improved.

(57) **요약서**: 화학식 1 로 표시되는 화합물과, 제 1 전극, 제 2 전극 및 제 1 전극과 제 2 전극 사이의 유기물층을 포함하는 유기전기소자 및 이를 포함하는 전자장치가 개시되며, 유기물층에 화학식 1 로 표시되는 화합물을 포함함으로써, 유기전기소자의 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

WO 2017/095054 A1

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치

배경기술

[1] 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.

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

[3] 그리고, 상기 발광 재료는 분자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[4] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작은 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 발광층에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[5] 현재 휴대용 디스플레이 시장은 대면적 디스플레이로 그 크기가 증가하고 있는 추세이며, 이로 인해 기존 휴대용 디스플레이에서 요구되던 소비적력보다 더 큰 소비전력이 요구되고 있다. 따라서, 배터리라는 제한적인 전력 공급원을 가지고 있는 휴대용 디스플레이 입장에서는 소비전력이 매우 중요한 요소가 되었고, 효율과 수명 문제 또한 반드시 해결해야 하는 상황이다.

[6] 효율과 수명, 구동전압 등은 서로 연관이 있으며, 효율이 증가되면 상대적으로 구동전압이 떨어지고, 구동전압이 떨어지면서 구동 시 발생하는 주울열(Joule heating)에 의한 유기물질의 결정화가 적어져 결과적으로 수명이 높아지는

경향을 나타낸다. 하지만 상기 유기물층을 단순히 개선한다고 하여 효율을 극대화시킬 수는 없다. 왜냐하면, 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T_1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있기 때문이다. 따라서 발광층 내에서 효율적으로 전하 균형(charge balance)을 이룰 수 있는 정공수송 및/또는 발광 재료의 개발이 필요한 실정이다.

[7] 한편, 유기전기소자의 수명단축 원인 중 하나인 양극전극(ITO)으로부터 금속 산화물이 유기층으로 침투확산되는 것을 지연시키면서, 소자 구동시 발생되는 주울열(Joule heating)에 대해서도 안정된 특성, 즉 높은 유리 전이 온도를 갖는 정공 수송층 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 견딜 수 있는 재료, 즉 내열특성이 강한 재료 개발이 필요한 실정이다.

[8] 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 발광층의 호스트와 정공수송층의 재료에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

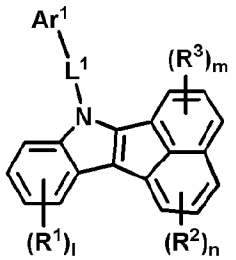
발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 소자의 구동전압을 낮추고, 소자의 발광효율, 색순도 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

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

[11] 

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

발명의 효과

[13] 본 발명의 실시예에 따른 화합물을 이용함으로써 소자의 구동전압을 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 소자의 발광효율, 색순도 및 수명을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 본 발명에 따른 유기전기발광소자의 예시도이다.

[15] [부호의 설명]

[16] 100: 유기전기소자 110: 기판

[17] 120: 제 1전극 130: 정공주입층

[18] 140: 정공수송층 141: 버퍼층

[19] 150: 발광층 151: 발광보조층

[20] 160: 전자수송층 170: 전자주입층

[21] 180: 제 2전극

발명의 실시를 위한 형태

[22] 도 1은 본 발명에 따른 유기전기발광소자의 예시도이다.

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

[24] 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.

[25] 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 구성 요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[26] 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 구성 요소가 다른 구성 요소 "위에" 또는 "상에" 있다고 하는 경우, 이는 다른 구성 요소 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 구성 요소가 있는 경우도 포함할 수 있다고 이해되어야 할 것이다. 반대로, 어떤 구성 요소가 다른 부분 "바로 위에" 있다고 하는 경우에는 중간에 또 다른 부분이 없는 것을 뜻한다고 이해되어야 할 것이다.

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

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

[29] 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.

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

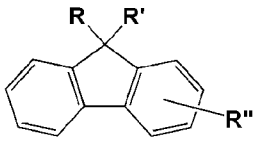
[31] 본 발명에 사용된 용어 "알켄일기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[32] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[33] 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.

[34] 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.

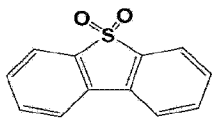
[35] 본 발명에 사용된 용어 "플루오렌일기" 또는 "플루오렌일렌기"는 다른 설명이 없는 한 각각 하기 구조에서 R, R' 및 R"이 모두 수소인 1가 또는 2가 작용기를 의미하며, "치환된 플루오렌일기" 또는 "치환된 플루오렌일렌기"는 치환기 R, R', R" 중 적어도 하나가 수소 이외의 치환기인 것을 의미하며, R과 R'이 서로 결합되어 이들이 결합된 탄소와 함께 스파이로 화합물을 형성한 경우를 포함한다.

[36] 

[37] 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 단일고리형, 고리집합체, 접합된 여러 고리계, 스파이로 화합물 등을 포함한다.

[38] 본 발명에 사용된 용어 "헤테로고리기"는 "헤테로아릴기" 또는 "헤테로아릴렌기"와 같은 방향족 고리뿐만 아니라 비방향족 고리도 포함하며, 다른 설명이 없는 한 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 고리를 의미하나 여기에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 사용된 용어 "헤테로원자"는 다른 설명이 없는 한 N, O, S, P 또는 Si를 나타내며, 헤테로고리기는 헤테로원자를 포함하는 단일고리형, 고리집합체, 접합된 여러 고리계, 스파이로 화합물 등을 의미한다.

[39] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO_2를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.

[40] 

[41] 본 발명에서 사용된 용어 "고리"는 단일환 및 다환을 포함하며, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함하고, 방향족 및 비방향족 고리를 포함한다.

[42] 본 발명에서 사용된 용어 "다환"은 바이페닐, 터페닐 등과 같은 고리 집합체(ring assemblies), 접합된(fused) 여러 고리계 및 스파이로 화합물을 포함하며, 방향족뿐만 아니라 비방향족도 포함하고, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함한다.

[43] 본 발명에서 사용된 용어 "고리 집합체(ring assemblies)"는 둘 또는 그 이상의 고리계(단일고리 또는 접합된 고리계)가 단일결합이나 또는 이중결합을 통해서 서로 직접 연결되어 있고 이와 같은 고리 사이의 직접 연결의 수가 이 화합물에 들어 있는 고리계의 총 수보다 1개가 적은 것을 의미한다. 고리 집합체는 동일 또는 상이한 고리계가 단일결합이나 이중결합을 통해 서로 직접 연결될 수 있다.

[44] 본 발명에서 사용된 용어 "접합된 여러 고리계"는 적어도 두개의 원자의 공유하는 접합된(fused) 고리 형태를 의미하며, 둘 이상의 탄화수소류의 고리계가 접합된 형태 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리계가 적어도 하나 접합된 형태 등을 포함한다. 이러한 접합된 여러 고리계는 방향족고리, 헤테로방향족고리, 지방족 고리 또는 이들 고리의 조합일 수 있다.

[45] 본 발명에서 사용된 용어 "스파이로 화합물"은 '스파이로 연결(spiro union)'을 가지며, 스파이로 연결은 2개의 고리가 오로지 1개의 원자를 공유함으로써 이루어지는 연결을 의미한다. 이때, 두 고리에 공유된 원자를 '스파이로 원자'라 하며, 한 화합물에 들어 있는 스파이로 원자의 수에 따라 이들을 각각 '모노스파이로-', '다이스파이로-', '트라이스파이로-' 화합물이라 한다.

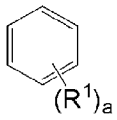
[46] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕시카르보닐기의 경우 알콕시기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[47] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로겐, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C_1-C_{20}의 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, C_1-C_{20}의 알킬아민기, C_1-C_{20}의 알킬티오펜기, C_6-C_{20}의 아릴티오펜기, C_2-C_{20}의 알켄일기, C_2-C_{20}의 알킨일기, C_3-C_{20}의 시클로알킬기, C_6-C_{20}의 아릴기, 중수소로 치환된 C_6-C_{20}의 아릴기, C_8-C_{20}의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의

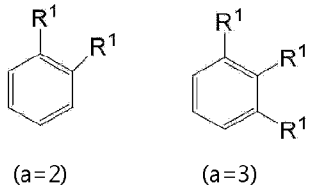
헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20}의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[48] 본 명세서에서 각 기호 및 그 치환기의 예로 예시되는 아릴기, 아릴렌기, 헤테로고리기 등에 해당하는 '기 이름'은 '가수를 반영한 기의 이름'을 기재할 수도 있지만, '모체화합물 명칭'으로 기재할 수도 있다. 예컨대, 아릴기의 일종인 '페난트렌'의 경우, 1가의 '기'는 '페난트릴'로 2가의 기는 '페난트릴렌' 등과 같이 가수를 구분하여 기의 이름을 기재할 수도 있지만, 가수와 상관없이 모체 화합물 명칭인 '페난트렌'으로 기재할 수도 있다. 유사하게, 피리미딘의 경우에도, 가수와 상관없이 '피리미딘'으로 기재하거나, 1가인 경우에는 피리미딘일기, 2가의 경우에는 피리미딘일렌 등과 같이 해당 가수의 '기의 이름'으로 기재할 수도 있다.

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

[50] 

[51] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R^1은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R^1은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R^1은 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.

[52] 

[53] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

[54] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(120)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.

[55] 유기물층은 제 1전극(120) 상에 순차적으로 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광층(150), 전자수송층(160) 및 전자주입층(170)을 포함할 수 있다. 이때, 이들 층 중 적어도 하나가 생략되거나, 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층(151), 전자수송보조층, 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이

정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[56] 또한, 미도시하였지만, 본 발명의 일 실시예에 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.

[57] 상기 유기물층에 적용되는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 발광보조층(151), 전자수송보조층, 전자수송층(160), 전자주입층(170) 등의 재료, 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 재료, 또는 광효율 개선층의 재료로 사용될 수 있을 것이다. 예컨대, 본 발명의 화합물은 발광층(150), 정공수송층(140) 및/또는 발광보조층(151) 재료로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 정공수송층(140) 및/또는 발광층(150) 재료로 사용될 수 있다.

[58] 한편, 동일한 코어일지라도 어느 위치에 어느 치환기를 결합시키냐에 따라 밴드갭(band gap), 전기적 특성, 계면 특성 등이 달라질 수 있으므로, 코어의 선택 및 이에 결합된 서브(sub)-치환체의 조합에 대한 연구가 필요하며, 특히 각 유기물층 간의 에너지 준위 및 T_1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있다.

[59] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 정공수송층(140) 및/또는 발광층(150)을 형성함으로써 각 유기물층 간의 에너지 레벨 및 T_1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등을 최적화하여 유기전기소자의 수명 및 효율을 동시에 향상시킬 수 있다.

[60] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기발광소자는 다양한 증착법(deposition)을 이용하여 제조될 수 있을 것이다. PVD나 CVD 등의 증착 방법을 사용하여 제조될 수 있는데, 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. 또한, 정공수송층(140)과 발광층(150) 사이에 발광보조층(151)을, 발광층(150)과 전자수송층(160) 사이에 전자수송보조층을 추가로 더 형성할 수 있다.

[61] 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, 롤투롤 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.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[63] WOLED(White Organic Light Emitting Device)는 고해상도 실현이 용이하고

공정성이 우수한 한편, 기존의 LCD의 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(stacking) 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.

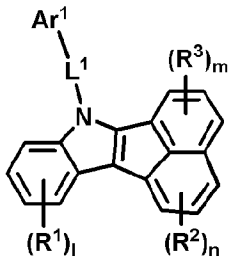
[64] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.

[65] 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.

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

[67] 본 발명의 일 측면에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[68] <화학식 1>

[69] 

[70] 상기 화학식 1에서, 각 기호의 정의는 아래와 같이 정의될 수 있다.

[71] R^1 내지 R^3은 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; 및 $-L^a-N(R^a)(R^b)$;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[72] R^1이 아릴기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{18}의 아릴기일 수 있고, 예시적으로 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 트리페닐렌 등일 수 있다. R^1이 헤테로고리기인 경우, 바람직하게는 C_2-C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2-C_{12}의 헤테로고리기일 수 있고, 예시적으로 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 퀴나졸린, 카바졸, 벤조싸이에노피리딘, 다이벤조퓨란,

다이벤조싸이오펜 등일 수 있다. R^1이 플루오렌일기인 경우, 9,9-다이메틸-9H-플루오렌일 수 있고, R^1이 알킬기인 경우 tert-부틸기일 수 있다.

[73] R^2 및 R^3이 헤테로고리기인 경우, 바람직하게는 C_2-C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2-C_{18}의 헤테로고리기일 수 있고, 예시적으로 피리딘, 카바졸, 다이벤조싸이오펜, 아세나프토인돌 등일 수 있다.

[74] 또한, R^1 내지 R^3은 서로 독립적으로 이웃한 기끼리 또는 R^2와 R^3가 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성할 수 있다. 즉, 이웃한 R^1끼리, 이웃한 R^2끼리, 이웃한 R^3끼리, 또는 R^2와 R^3가 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며, 이때 형성된 고리는 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; 및 이들의 조합일 수 있다. 예컨대, 이들이 서로 결합하여 벤젠, 나프탈렌 등의 고리를 형성할 수 있으며, 특히 R^2와 R^3이 서로 결합하여 벤젠이나 나프탈렌 등을 형성할 수 있다.

[75] l은 0 내지 4의 정수이며, m 및 n은 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이고, 이들 각각이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^1 내지 R^3은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[76] Ar^1은 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; $-L^a-N(R^a)(R^b)$; C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[77] Ar^1이 아릴기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{18}의 아릴기일 수 있고, 예시적으로 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페난트렌, 트리페닐렌 등일 수 있다. Ar^1이 헤테로고리기인 경우, 바람직하게는 C_2-C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2-C_{18}의 헤테로고리기일 수 있고, 예시적으로 피리딘, 피리미딘, 트리아진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 벤조퀴나졸린, 다이벤조퀴나졸린, 카바졸, 다이벤조싸이오펜, 다이벤조퓨란, 벤조싸이에노피리미딘, 벤조퓨로피리미딘, 나프토퓨로피리미딘, 아세나프토인돌, 피리미도인돌, 5,5-다이메틸-5H-인데노피리미딘 등일 수 있다. Ar^1이 플루오렌일기인 경우, 9,9-다이메틸-9H-플루오렌일 수 있고, 알켄일기인 경우 에텐일기일 수 있다.

[78] L^1은 서로 독립적으로 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[79] L^1이 아릴렌기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴렌기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{12}의 아릴렌기일 수있고, 예시적으로 페닐, 나프탈렌, 바이페닐 등이 될 수 있다. L^1이 헤테로고리기인 경우, 바람직하게는 C_2-C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2-C_{18}의 헤테로고리기일 수 있고, 예시적으로 피리딘, 피리미딘,

트리아진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 벤조퀴나졸린, 다이벤조퀴나졸린, 카바졸, 벤조싸이에노피리미딘, 벤조퓨로피리미딘, 나프토퓨로피리미딘, 아세나프토인돌, 피리미도인돌, 5,5-다이메틸-5H-인데노피리미딘 등일 수 있다. L^1이 플루오렌일렌기인 경우, 9,9-다이메틸-9H-플루오렌일 수 있다.

[80] 상기 L^a은 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[81] L^a가 아릴렌기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴렌기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{12}의 아릴렌기가 될 수 있고, 예시적으로 페닐, 나프탈렌, 바이페닐 등이 될 수 있다. L^a가 헤테로고리기인 경우, 바람직하게는 C_2-C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2-C_{12}의 헤테로고리기일 수 있고, 예시적으로 다이벤조싸이오펜이 될 수 있다. L^a가 플루오렌일렌기인 경우, 9,9-다이메틸-9H-플루오렌일 수 있다.

[82] R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; -L'-N(R')(R"); 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[83] 상기 R^a 및 R^b가 아릴기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{18}의 아릴기일 수 있고, 예시적으로 페닐, 바이페닐, 터페닐, 나프틸, 페난트렌 등일 수 있다. R^a 및 R^b가 헤테로고리기인 경우, 바람직하게는 C_2-C_{30}의 헤테로고리기, 더욱 바람직하게는 C_2-C_{12}의 헤테로고리기일 수 있고, 예시적으로 피리딘, 카바졸, 다이벤조싸이오펜, 다이벤조퓨란 등일 수 있다. R^a 및 R^b가 플루오렌일기인 경우, 9,9-다이메틸-9H-플루오렌일 수 있고, 9,9-다이페닐-9H-플루오렌, 9,9'-스파이로바이플루오렌 등이 될 수 있다.

[84] 상기 L'은 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. L'이 아릴렌기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴렌기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{12}의 아릴렌기일 수 있고, 예시적으로 페닐, 바이페닐 등이 될 수 있다.

[85] 상기 R' 및 R"은 서로 독립적으로 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[86] R' 및 R"이 아릴기인 경우, 바람직하게는 C_6-C_{30}의 아릴기, 더욱 바람직하게는 C_6-C_{12}의 아릴기일 수 있고, 예시적으로 페닐, 나프틸, 바이페닐 등이 될 수 있다.

[87] 한편, L^1이 단일결합이고 Ar^1이 메틸 또는 페닐인 경우, R^1 내지 R^3가 모두

수소인 경우는 제외한다. 바람직하게는, L^1이 단일결합이고 Ar^1이 메틸 또는 페닐인 경우, R^1 내지 R^3 중 적어도 하나는 C_6-C_{60}의 아릴기, 플루오렌일기, O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기 및 $-L^a-N(R^a)(R^b)$로 이루어진 군에서 선택되거나, R^1 내지 R^3 중 적어도 한쌍의 이웃한 기가 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성하거나, R^2와 R^3가 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성한다.

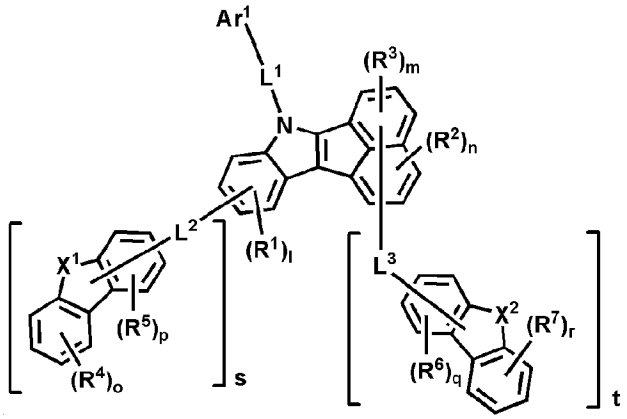
[88] 상기 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 알킬기, 융합고리기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕실기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일렌기, R^1 내지 R^3 중 이웃한 기끼리 서로 결합하여 형성된 고리, 및 R^2와 R^3가 서로 결합하여 형성된 고리 각각은 중수소; 할로겐; 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕실기; C_1-C_{20}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_6-C_{20}의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20}의 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 시클로알킬기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; C_8-C_{20}의 아릴알켄일기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[89] 예컨대, R^1-R^3는 서로 독립적으로 페닐, 트리페닐렌, 카바졸, 퀴나졸린, 트리아진, 벤조싸이에노피리미딘, 피리미도인돌, 벤조카바졸, 메틸, 플루오로, 시아노 등으로 더 치환될 수 있고, Ar^1은 중수소, 페닐, 피리딘, 다이벤조싸이오펜, 나프틸, 카바졸, 다이벤조퓨란, 바이페닐, 플루오렌, 중수소 치환 페닐, 메틸, 에톡시, 프로펜 등으로 더 치환될 수 있고, L^1, L^a, L' 각각은 중수소, 페닐, 나프틸, 다이벤조퓨란, 메톡시, 메틸, t-부틸 등으로 더 치환될 수 있고, R^a 및 R^b는 중수소, 페닐, 나프틸, 다이벤조퓨란, 메톡시, 메틸, t-부틸 등으로 더 치환될 수 있다.

[90] 바람직하게는, 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[91] <화학식 2>

[92]



[93] 상기 화학식 2에서, Ar^1, L^1, R^1 내지 R^3, l, m, 및 n 등은 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

[94] s는 0 내지 4의 정수이고, t는 0 내지 6의 정수이며, 이때, s+t는 1 이상의 정수이다.

[95] L^2 및 L^3은 서로 독립적으로, 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[96] X^1 및 X^2는 서로 독립적으로 N, N-L^4-Ar^2, O, S, C(R^8)(R^9) 또는 Si(R^{10})(R^{11})일 수 있다. 이때, X^1이 N인 경우에는 X^1은 L^2와 연결되고, X^2가 N인 경우에는 X^2는 L^3과 연결될 수 있다.

[97] R^4 내지 R^7은 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; 및 -L^a-N(R^a)(R^b);로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 또한, R^4 내지 R^7은 각각 이웃한 기끼리, R^4와 R^5끼리, 또는 R^6과 R^7끼리 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성할 수 있다.

[98] o, p, q 및 r은 각각 0 내지 4의 정수이며, 이들 각각이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^4 내지 R^7은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[99] R^8 내지 R^{11}은 서로 독립적으로 수소; 중수소; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{30}의 알켄일기; C_2-C_{30}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; C_1-C_{30} 실릴기; C_6-C_{60}의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; 플루오렌일기; 및 -L^a-N(R^a)(R^b)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 이때, R^8과 R^9는 서로 결합하여 이들이 결합된 탄소(C)와 함께 스파이로(spiro)화합물을 형성할 수 있으며, R^{10}과 R^{11}은 서로 결합하여 이들이 결합된 규소(Si)와 함께 스파이로(spiro)화합물을 형성할 수 있다.

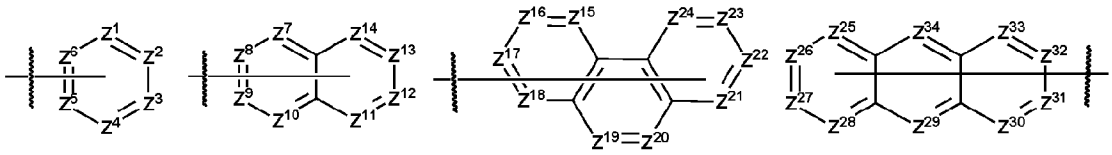
[100] 상기 L^4는 서로 독립적으로, 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[101] 상기 Ar^2는 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; -L^a-N(R^a)(R^b); C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

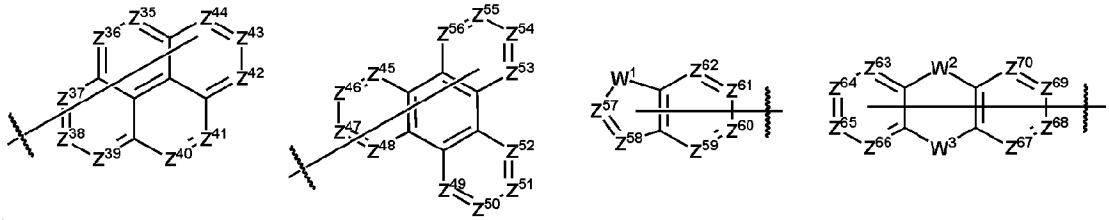
[102] 상기 R^a, R^b 및 L^a는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

[103] 또한, 상기 화학식 1의 Ar^1은 하기 그룹 중 하나일 수 있다.

[104] <Z-1> <Z-2> <Z-3> <Z-4>

[105] 

[106] <Z-5> <Z-6> <Z-7> <Z-8>

[107] 

[108] 상기 Z-1 내지 Z-8 그룹에서, Z^1 내지 Z^{70}은 서로 독립적으로 C, C(R^{12}) 또는 N일 수 있으며, Z^1 내지 Z^{70} 중 C인 경우에 C는 상기 화학식 1의 L^1 또는 N과 결합된다. 바람직하게는, Z-1의 Z^1 내지 Z^6 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-2의 Z^7 내지 Z^{14} 중 하나는 C이고 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-3의 Z^{15} 내지 Z^{24} 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-4의 Z^{25} 내지 Z^{34} 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-5의 Z^{35} 내지 Z^{44} 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-6의 Z^{45} 내지 Z^{56} 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-7의 Z^{57} 내지 Z^{62} 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있으며, Z-8의 Z^{63} 내지 Z^{70} 중 하나는 C이고, 적어도 하나는 N일 수 있다.

[109] W^1 내지 W^3은 단일결합, C(R^{13})(R^{14}), N(Ar^3), O, S 또는 Si(R^{15})(R^{16})일 수 있다.

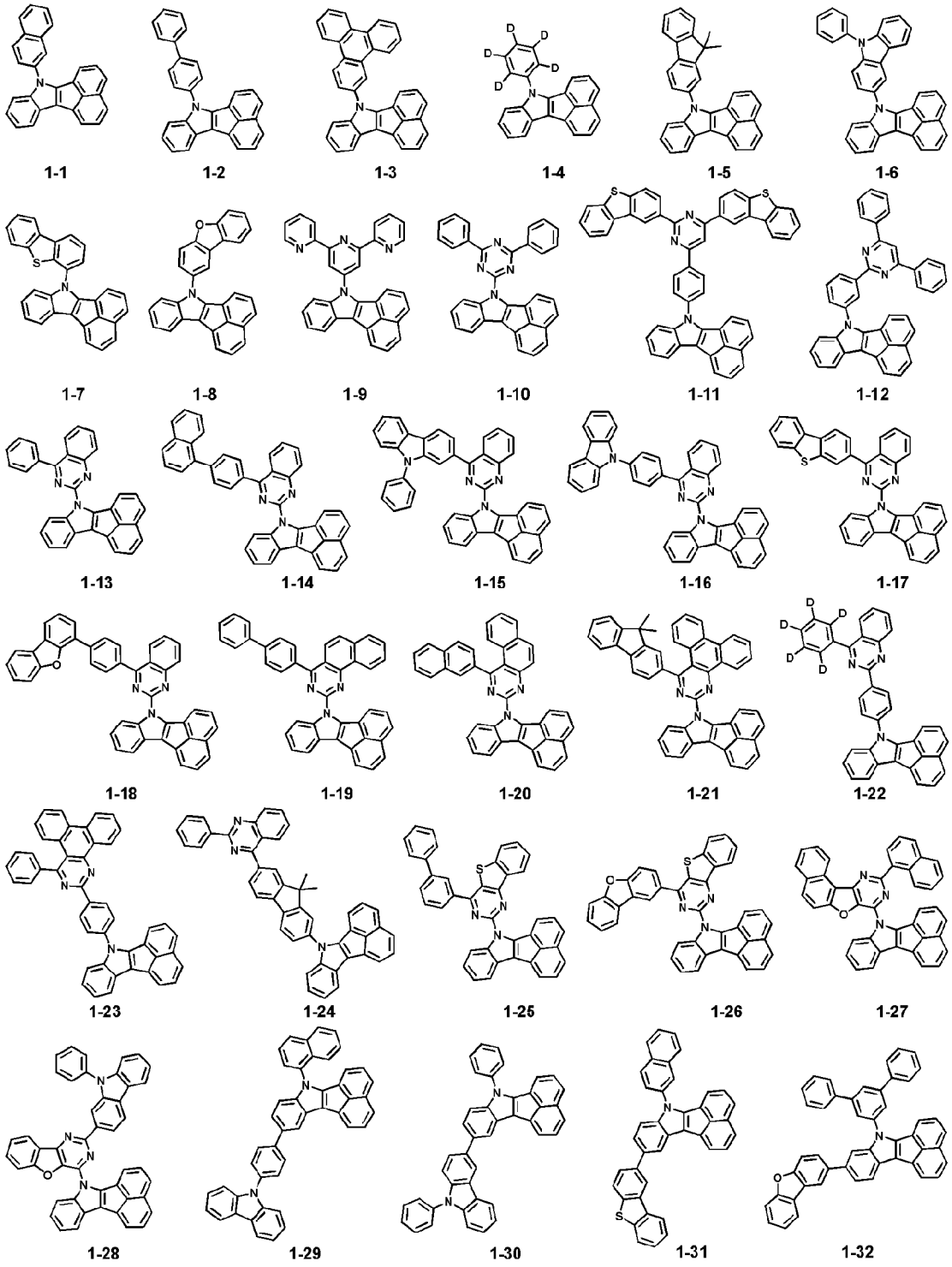
[110] 상기 R^{12}, R^{13} 내지 R^{16}은 서로 독립적으로 수소; 중수소; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{30}의 알켄일기; C_2-C_{30}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; C_1-C_{30}의 실릴기; C_6-C_{60}의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; 플루오렌일기; 및 -L^a-N(R^a)(R^b)로 이루어진 군에서 선택되며, 이웃한 기끼리 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 선택적으로 형성할 수 있다. 한편, 상기 R^{13}과 R^{14}끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고, R^{15}와 R^{16}도 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[111] 상기 Ar^3은 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; -L^a-N(R^a)(R^b); C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

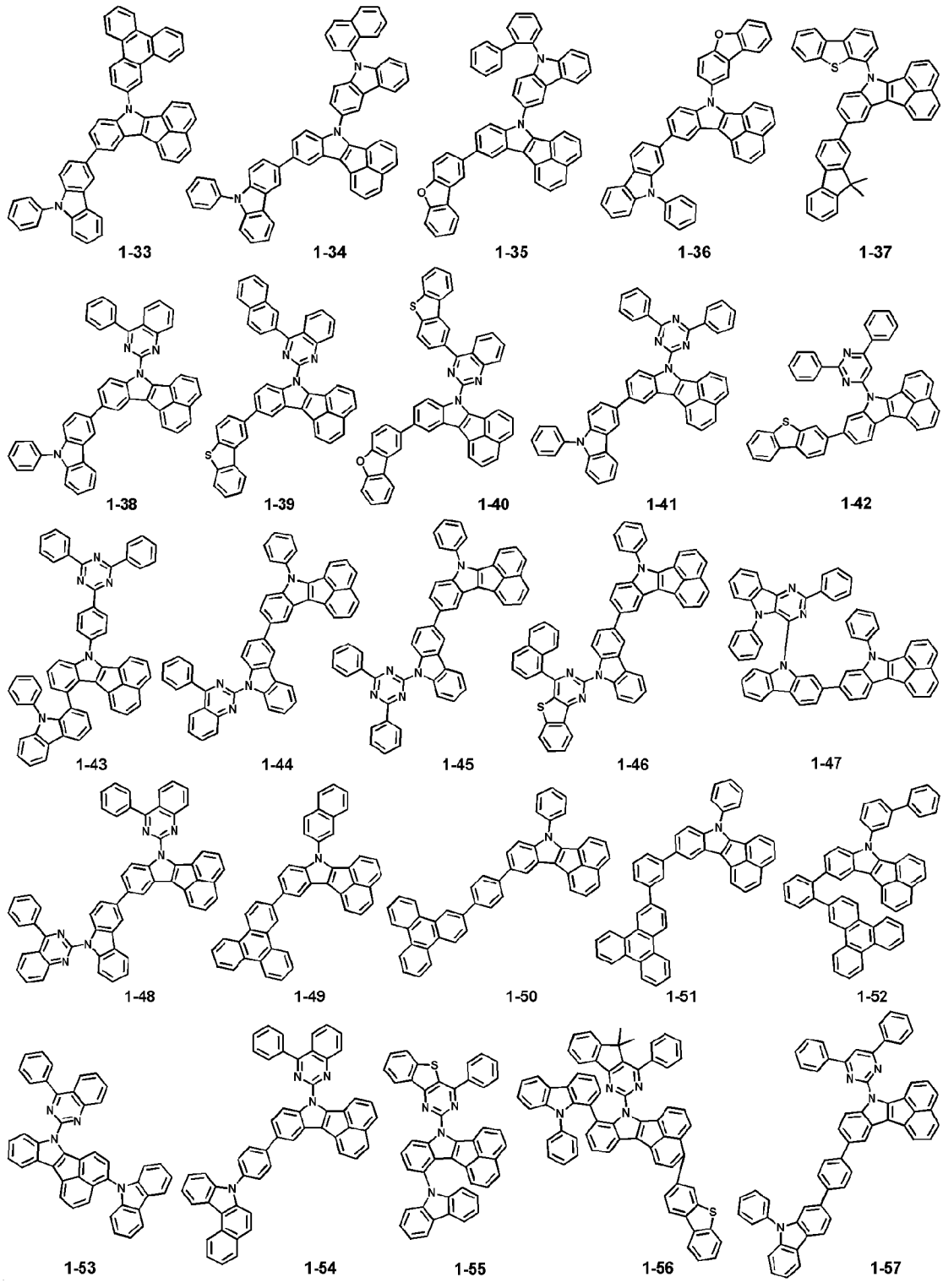
[112] 한편, R^a, R^b 및 L^a는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

[113] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 중 하나일 수 있다.

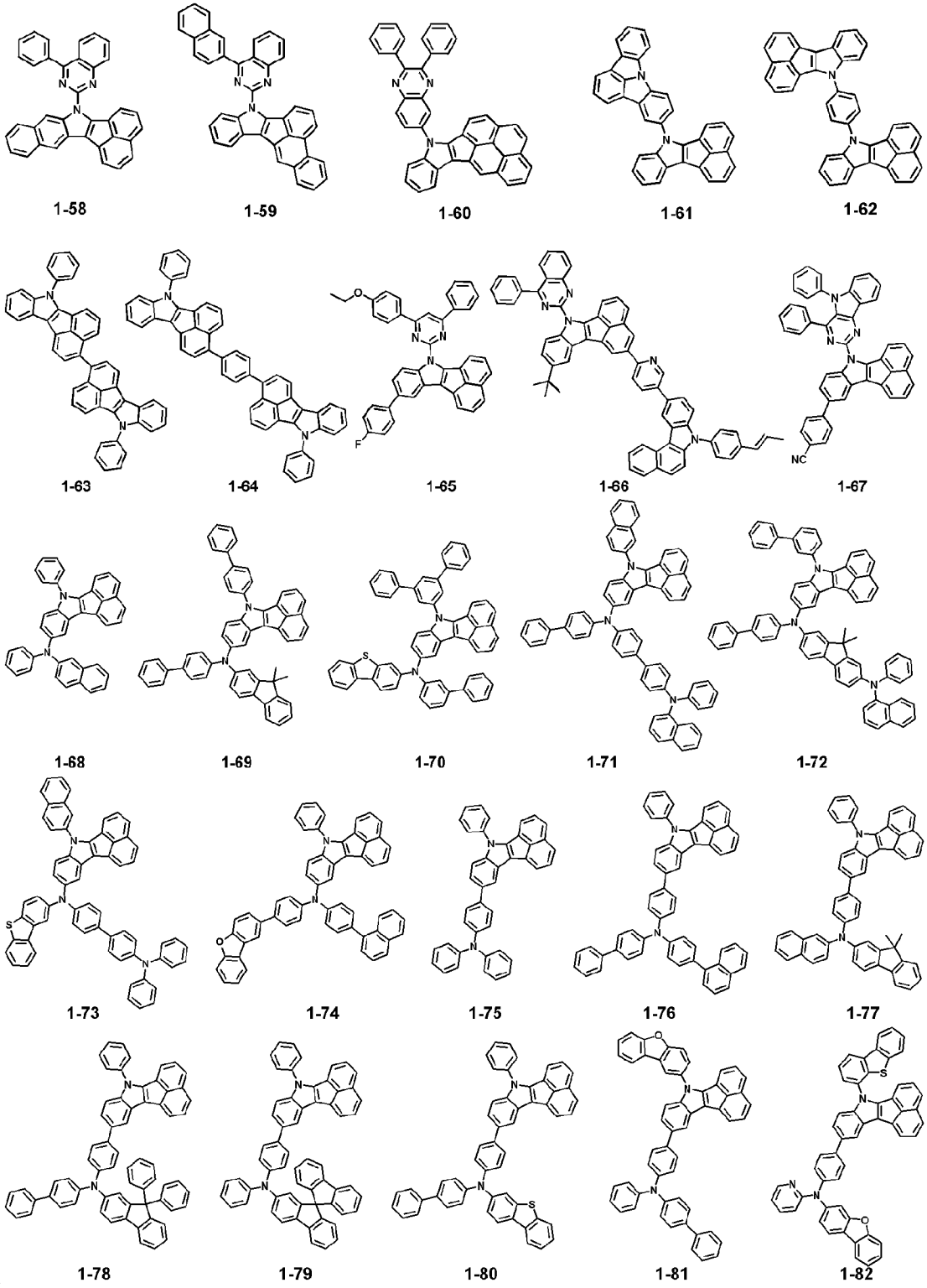
[114]


1-1
1-2
1-3
1-4
1-5
1-6
1-7
1-8
1-9
1-10
1-11
1-12
1-13
1-14
1-15
1-16
1-17
1-18
1-19
1-20
1-21
1-22
1-23
1-24
1-25
1-26
1-27
1-28
1-29
1-30
1-31
1-32

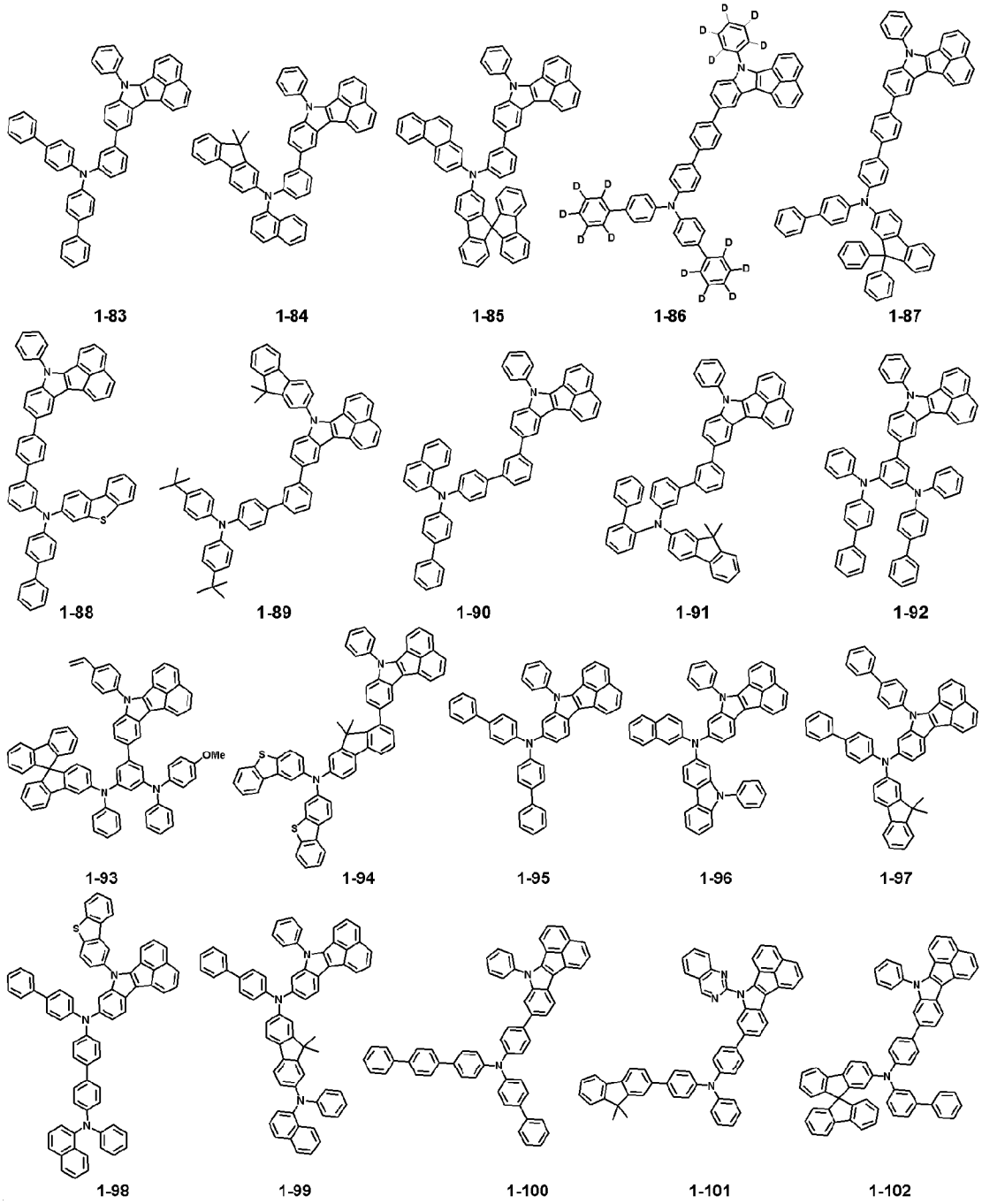
[115]


1-33
1-34
1-35
1-36
1-37
1-38
1-39
1-40
1-41
1-42
1-43
1-44
1-45
1-46
1-47
1-48
1-49
1-50
1-51
1-52
1-53
1-54
1-55
1-56
1-57

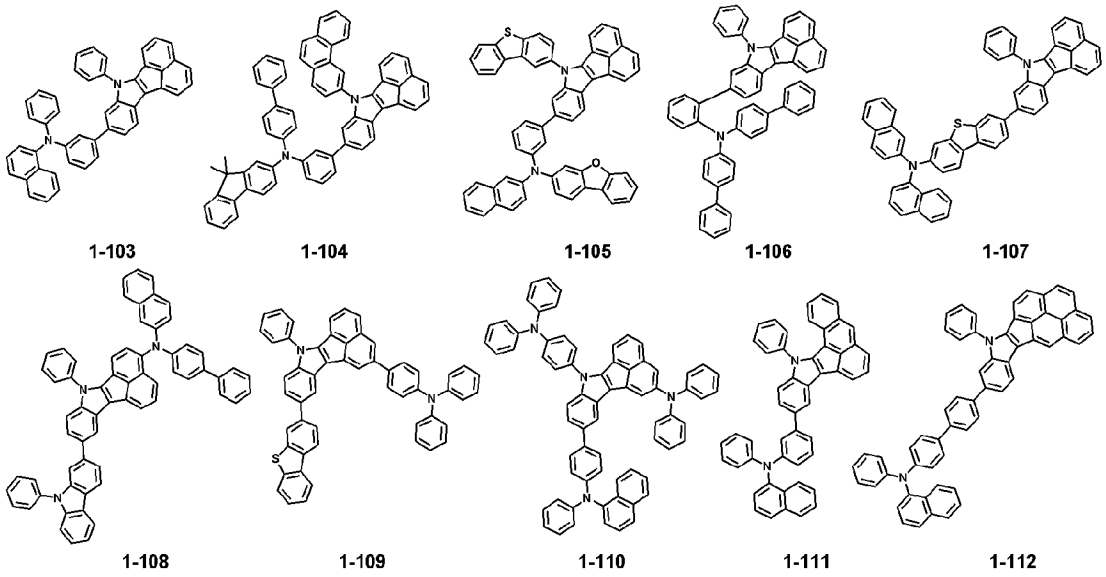
[116]


1-58
1-59
1-60
1-61
1-62
1-63
1-64
1-65
1-66
1-67
1-68
1-69
1-70
1-71
1-72
1-73
1-74
1-75
1-76
1-77
1-78
1-79
1-80
1-81
1-82

[117]


1-83
1-84
1-85
1-86
1-87
1-88
1-89
1-90
1-91
1-92
1-93
1-94
1-95
1-96
1-97
1-98
1-99
1-100
1-101
1-102

[118]



[119] 다른 실시예로, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 유기전기소자용 화합물을 제공한다.

[120] 또 다른 실시예로, 본 발명은 상기 화학식 1표 표시되는 화합물을 함유하는 유기전기소자를 제공한다.

[121] 이때, 유기전기소자는 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함할 수 있으며, 상기 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있으며, 화학식 1은 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층 또는 발광층 중 적어도 하나의 층에 함유될 수 있으며, 1종 단독 화합물 또는 2종 이상의 혼합물의 성분으로 함유될 수 있다. 즉, 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층 또는 발광층의 재료로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 발광층의 인광 호스트 재료 및/또는 정공수송층의 재료로 사용될 수 있다.

[122] 본 발명의 또 다른 실시예로, 본 발명은 상기 제 1전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 또는 상기 제 2전극의 일측면 중 상기 유기물층과 반대되는 일측 중 적어도 하나에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자를 제공한다.

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

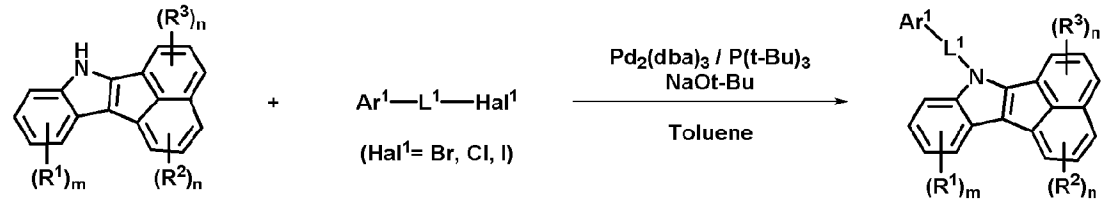
[124]

[125] **<u>합성예</u>**

[126] 예시적으로 본 발명에 따른 화합물(Final Products)은 하기 반응식 1과 같이 Sub 1과 Sub 2를 반응시켜 제조되나 이에 한정되는 것은 아니다.

[127] <반응식 1>

[128]

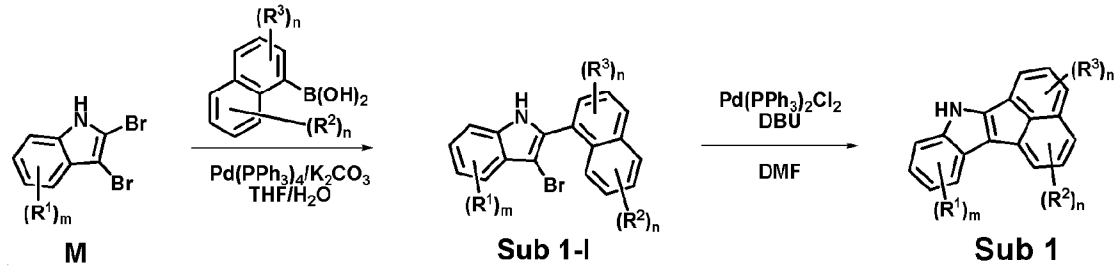


[129] **I. Sub 1의 합성**

[130] 상기 반응식 1의 Sub 1은 하기 반응식 2 내지 반응식 3의 반응경로에 의해 합성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[131] <반응식 2>

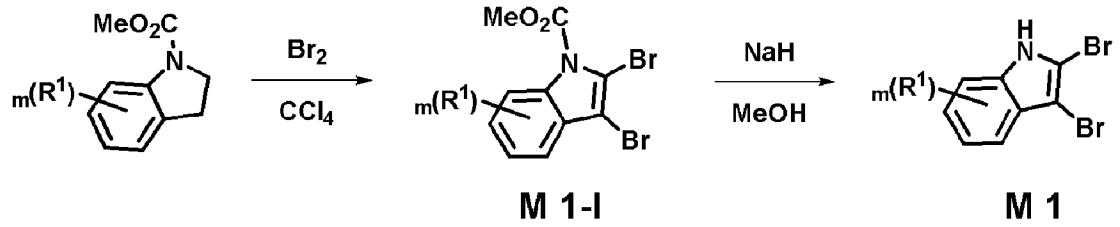
[132]



[133] <반응식 3> M 1, M 1', M 1"의 합성

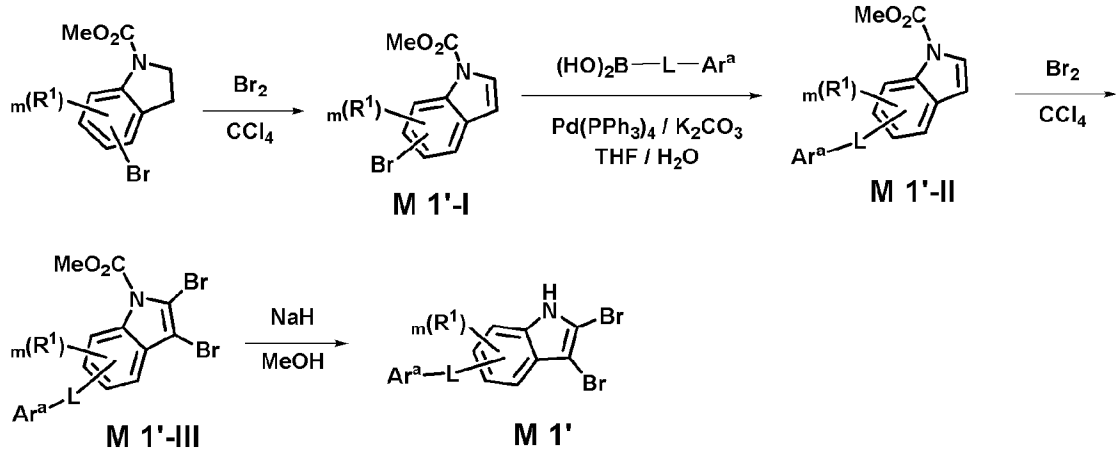
[134] (1) M 1의 합성

[135]



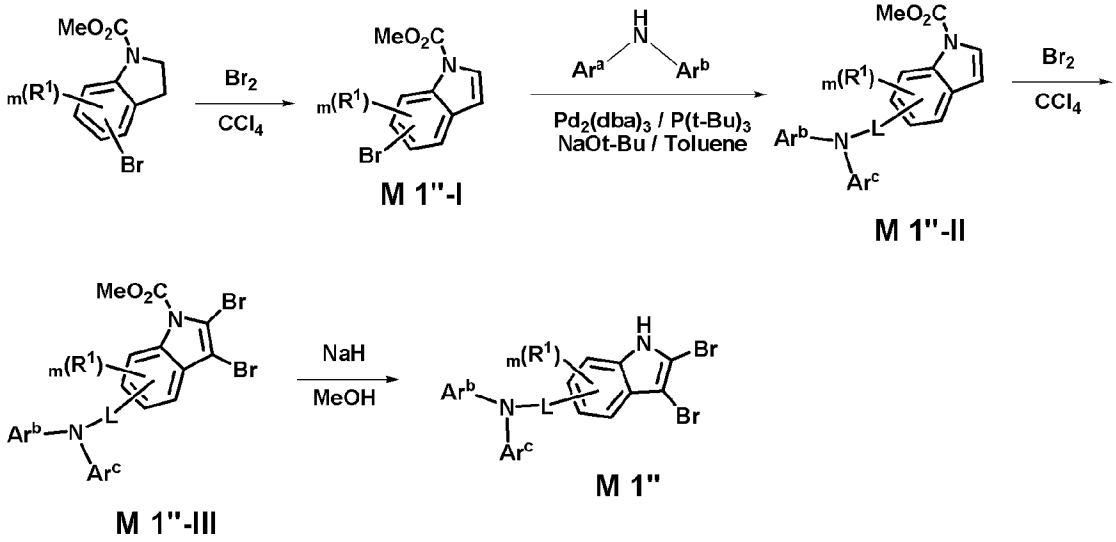
[136] (2) M 1'의 합성

[137]



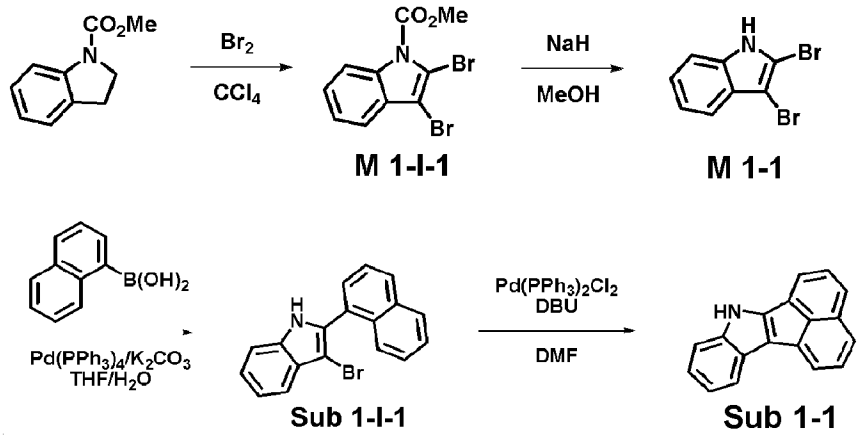
[138] (3) M 1"의 합성

[139]



[140] 1. Sub 1-1의 합성예

[141]



[142] 1) M 1-I-1의 합성

[143] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (847ml)과 methyl indoline-1-carboxylate (10g, 56.43mmol)을 넣고, CCl_4 (395ml) + Br_2 (72.15g, 451.47mmol) 용액을 첨가하고, 상온에서 교반하였다. 반응이 완료된 후 10% $NaHSO_3$ 수용액을 첨가하고 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 17.66g (수율: 94%)을 얻었다.

[144] 2) M 1-1의 합성

[145] M 1-I-1 (17.66g, 53.04mmol)을 MeOH (1326ml)에 넣고, NaH (2.55g, 106.07mmol)를 첨가하여 혼합용액을 교반 환류시켰다. 반응이 완료되면 실온으로 식히고 감압 장치를 이용하여 MeOH를 제거하고 EtOAc에 녹였다. 유기물 층을 NH_4Cl 포화용액과 brine으로 씻어주고 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 13.42g (수율: 92%)을 얻었다.

[146] 3) Sub 1-I-1의 합성

[147] 둥근바닥플라스크에 naphthalen-1-ylboronic acid (75.07g, 436.46mmol)를 넣고

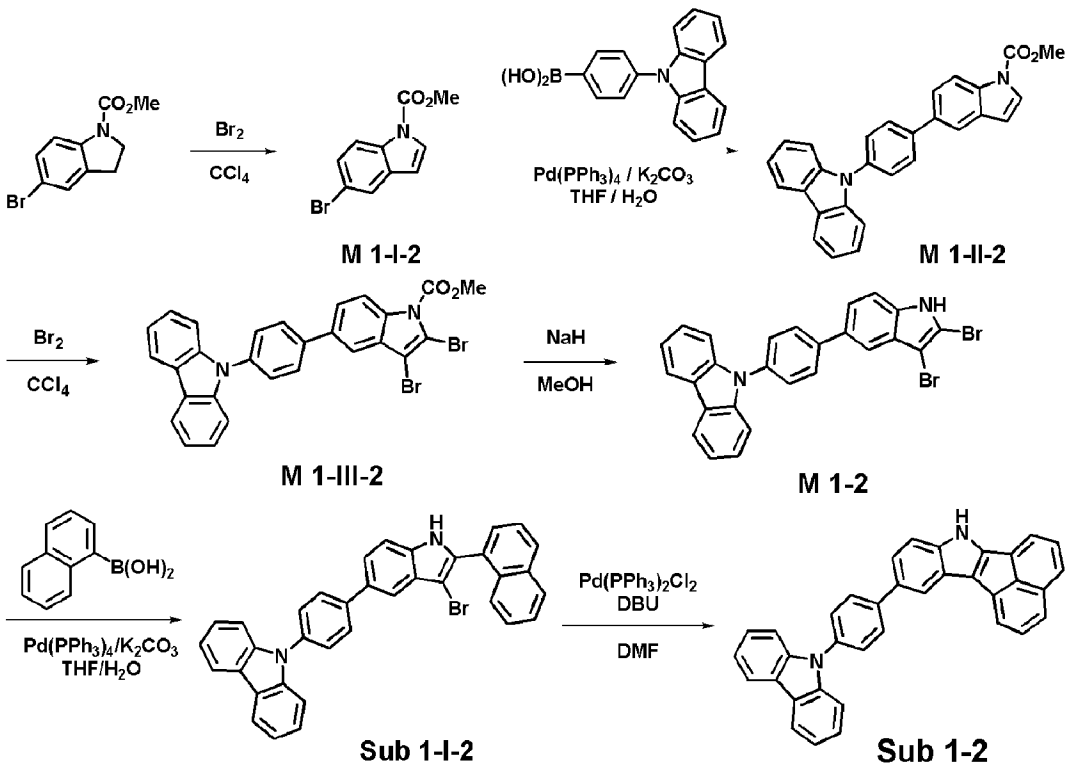
THF (1920ml)로 녹인 후에, M 1-1 (120.00g, 436.46mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7.57g, 6.55mmol), K_2CO_3 (90.48g, 654.69mmol), 물 (960ml)을 넣은 다음, 80℃ 상태에서 가열 환류시켰다. 반응이 완료되면 상온에서 증류수를 넣어 희석시키고 메틸렌클로라이드와 물로 추출하였다. 유기층을 $MgSO_4$로 건조하여 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 88.60g (수율: 63%)을 얻었다.

[148] 4) Sub 1-1의 합성

[149] Sub 1-I-1 (88.60g, 322.25mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$(22.62g, 32.23mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(68.68g, 451.15mmol)을 무수 DMF(644ml)에 녹여, 140℃에서 교반하였다. 반응이 완료된 후, 톨루엔을 넣어 희석시키고 celite를 이용하여 Pd를 제거하고, 물로 세척한 후, 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 84.10g (수율: 81%)을 얻었다.

[150] 2. Sub 1-2 의 합성예

[151]



[152] 1) M 1-I-2의 합성

[153] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (1171ml)과 methyl 5-bromoindoline-1-carboxylate (30g, 117.14mmol)을 넣고, CCl_4 (351ml) + Br_2 (18.72g, 117.14mmol) 용액을 첨가하고, 상온에서 교반하였다. 반응이 완료되면 10% $NaHSO_3$ 수용액 첨가하고 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 23.51g을(수율: 79%) 얻었다.

[154] 2) M 1-II-2의 합성

[155] 둥근바닥플라스크에 (4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)boronic acid (26.57g, 92.53mmol)을 넣고, M 1-I-2 (23.51g, 92.53mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (3.21g, 2.78mmol), K_2CO_3 (38.37g, 277.59mmol), THF (407mL), 물 (203mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 33.53g (수율: 87%)을 얻었다.

[156] 3) M 1-III-2의 합성

[157] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (396ml)과 M 1-II-2 (11g, 26.41mmol)을 넣고, CCl_4 (185ml) + Br_2 (33.77g, 211.3mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 13.95 (수율: 92%) 얻었다.

[158] 4) M 1-2의 합성

[159] M 1-III-2 (13.95g, 24.29mmol)을 MeOH (607ml)에 넣고, NaH (1.17g, 48.58mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 11.29g (수율: 90%)을 얻었다.

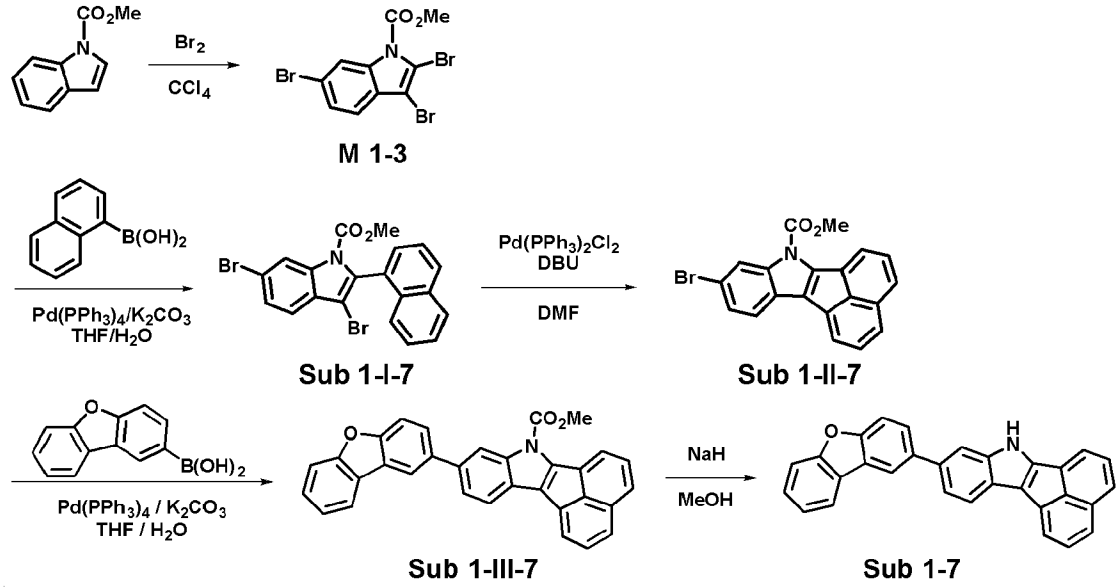
[160] 5) Sub 1-I-2의 합성

[161] 둥근바닥플라스크에 naphthalen-1-ylboronic acid (3.76g, 21.87mmol)를 넣고, M 1-2 (11.29g, 21.87mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.38g, 0.33mmol), K_2CO_3 (4.53g, 32.8mmol), THF (96ml), 물 (48ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 9.0g (수율: 73%)을 얻었다.

[162] 6) Sub 1-2의 합성

[163] Sub 1-I-2 (14g, 35.33mmol)에 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.48g, 3.53mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(7.53g, 49.46mmol), 무수 DMF(71ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-1 합성방법을 사용하여 생성물 6.91g (수율: 62%)을 얻었다.

[164] 3. Sub 1-7의 합성예

[165] 

[166] 1) M 1-3의 합성

[167] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (998ml)과 methyl 1H-indole-1-carboxylate (25g, 142.7mmol)을 넣고, CCl_4 (428ml) + Br_2 (182g, 1141.62mmol) 용액을 첨가하고,

상온에서 10일 이상 교반하였다. 반응이 완료되면 10% $NaHSO_3$ 수용액 첨가하고 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 42.29g (수율: 89%)을 얻었다.

[168] 2) Sub 1-I-7의 합성

[169] 둥근바닥플라스크에 naphthalen-1-ylboronic acid (35.08g, 203.94mmol)를 넣고, M 1-3 (84g, 203.94mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.36g, 2.04mmol), K_2CO_3 (28.19g, 203.94mmol), THF (897ml), 물 (448ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 29.96g (수율: 32%)을 얻었다.

[170] 3) Sub 1-II-7의 합성

[171] Sub 1-I-7 (30g, 35.34mmol)에 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (4.59g, 6.53mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(13.93g, 91.48mmol), 무수 DMF(131ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 15.08g (수율: 60%)을 얻었다.

[172] 4) Sub 1-III-7의 합성

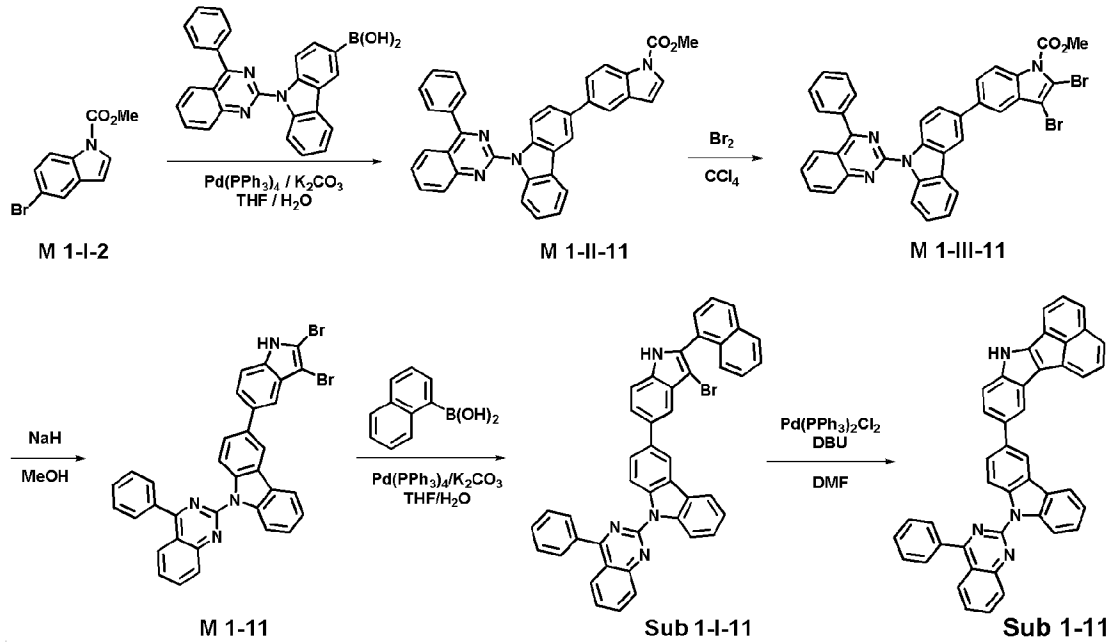
[173] 둥근바닥플라스크에 dibenzo[b,d]furan-2-ylboronic acid (8.45g, 39.87mmol)을 넣고, Sub 1-II-7 (15.08g, 39.87mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.38g, 1.2mmol), K_2CO_3 (16.53g, 119.61mmol), THF (175mL), 물 (88mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 16.52g (수율: 89%)을 얻었다.

[174] 5) Sub 1-7의 합성

[175] Sub 1-III-7 (16.52g, 35.49mmol)을 MeOH (887ml)에 넣고, NaH (1.70g, 70.98mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 13.30g (수율: 92%)을 얻었다.

[176] 4. Sub 1-11의 합성예

[177]



[178] 1) M 1-II-11의 합성

[179] 둥근바닥플라스크에 (9-(4-phenylquinazolin-2-yl)-9H-carbazol-3-yl)boronic acid (65.37g, 157.43mmol)을 넣고, M 1-I-2 (40g, 157.43mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (5.46g, 4.72mmol), K_2CO_3 (65.28g, 472.29mmol), THF (693mL), 물 (346mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물을 71.16g (수율: 83%)을 얻었다.

[180] 2) M 1-III-11의 합성

[181] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (1101ml)과 M 1-II-11 (40g, 73.45mmol)을 넣고, CCl_4 (514ml) + Br_2 (93.90g, 587.58mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 45.40 (수율: 88%)을 얻었다.

[182] 3) M 1-11의 합성

[183] M 1-III-11 (45.40g, 64.64mmol)을 MeOH (1616ml)에 넣고, NaH (3.10g, 129.27mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 36.23g (수율: 87%)을 얻었다.

[184] 4) Sub 1-I-11의 합성

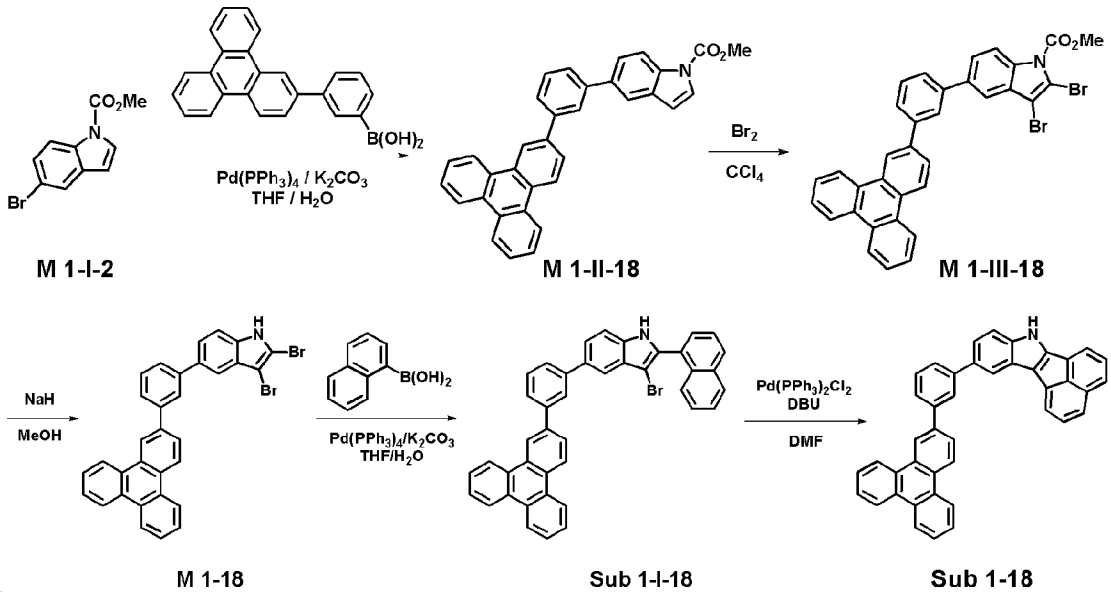
[185] naphthalen-1-ylboronic acid (9.67g, 56.23mmol)에, M 1-11 (36.23g, 56.23mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.97g, 0.84mmol), K_2CO_3 (11.66g, 84.34mmol), THF (247ml), 물 (124ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 28.78g (수율: 74%)을 얻었다.

[186] 5) Sub 1-11의 합성

[187] Sub 1-I-11 (28.78g, 41.61mmol)에 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.92g, 4.16mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(8.87g, 58.26mmol), 무수 DMF(83ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 14.99g (수율: 59%)을 얻었다.

[188] 5. Sub 1-18의 합성예

[189]



[190] 1) M 1-II-18의 합성

[191] 둥근바닥플라스크에 (3-(triphenylen-2-yl)phenyl)boronic acid (52.08g,

149.56mmol)을 넣고, M 1-I-2 (38g, 149.56mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (5.18g, 4.49mmol), K_2CO_3 (62.01g, 448.68mmol), THF (658mL), 물 (329mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 53.57g (수율: 75%)을 얻었다.

[192] 2) M 1-III-18의 합성

[193] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (1256ml)과 M 1-II-11 (40g, 83.76mmol)을 넣고, CCl_4 (586ml) + Br_2 (107.08g, 670.07mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 49.49 (수율: 93%)을 얻었다.

[194] 3) M 1-18의 합성

[195] M 1-III-18 (49.49g, 77.89mmol)을 MeOH (1947ml)에 넣고, NaH (3.74g, 155.79mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 40.47g (수율: 90%)을 얻었다.

[196] 4) Sub 1-I-18의 합성

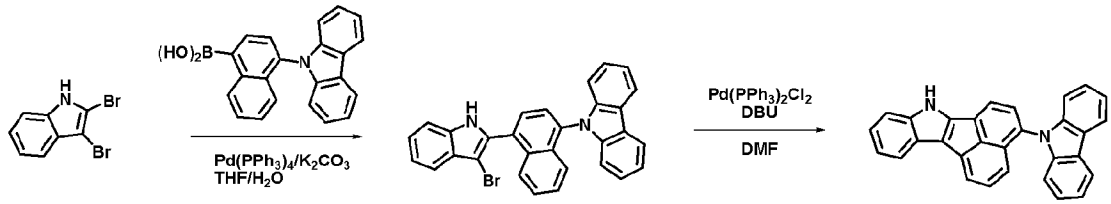
[197] naphthalen-1-ylboronic acid (12.06g, 70.1mmol)에, M 1-18 (40.47g, 70.1mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.22g, 1.05mmol), K_2CO_3 (14.53g, 105.15mmol), THF (308ml), 물 (154ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 33.28g (수율: 76%)을 얻었다.

[198] 5) Sub 1-18의 합성

[199] Sub 1-I-18 (33.28g, 53.28mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (3.74g, 5.33mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(11.36g, 74.6mmol), 무수 DMF(107ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 18.25g (수율: 63%)을 얻었다.

[200] 6. Sub 1-20의 합성예

[201]



[202] 1) Sub 1-I-20의 합성

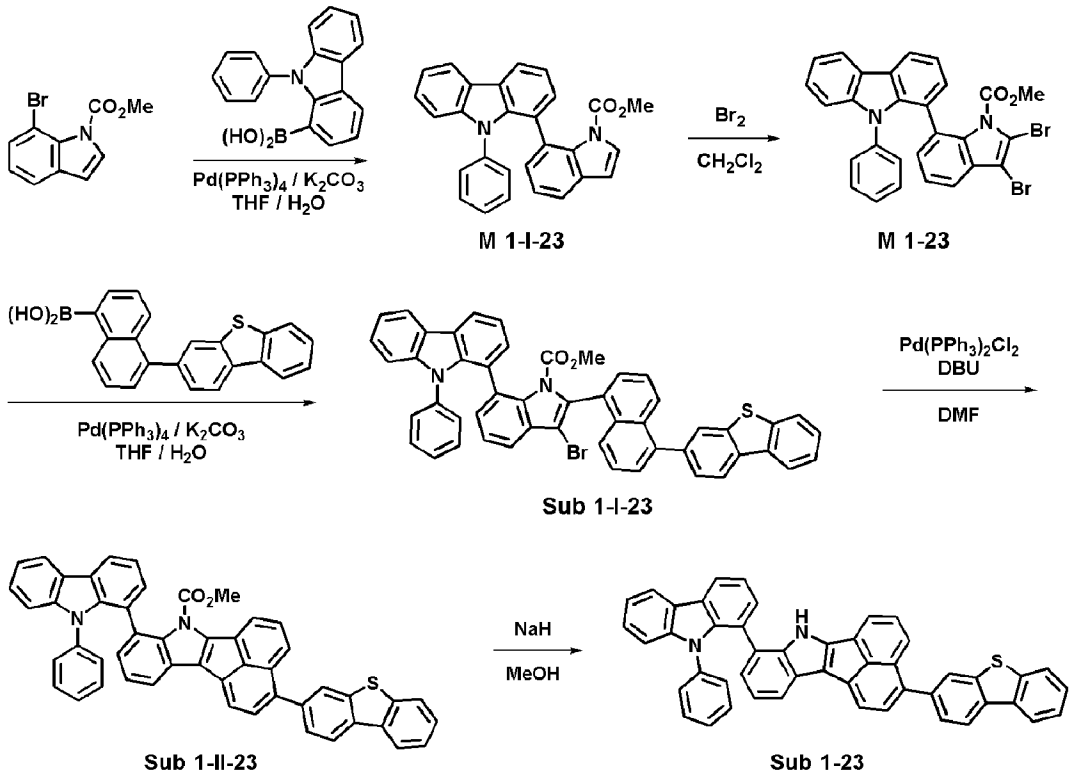
[203] (4-(9H-carbazol-9-yl)naphthalen-1-yl)boronic acid (24.53g, 72.74mmol)에, THF (320ml), M 1-1 (20.00g, 72.74mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.26g, 1.09mmol), K_2CO_3 (15.08g, 109.11mmol), 물 (160ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 21.27g (수율: 60%)을 얻었다.

[204] 2) Sub 1-20의 합성

[205] Sub 1-I-20(21.27g, 43.64mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$(3.06g, 4.36mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(9.30g, 61.10mmol), 무수 DMF(87ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 13.84g (수율: 78%)을 얻었다.

[206] 7. Sub 1-23의 합성예

[207]



[208] 1) M 1-I-23의 합성

[209] (9-phenyl-9H-carbazol-1-yl)boronic acid (28.25g, 98.39mmol)에, methyl 7-bromo-1H-indole-1-carboxylate (25g, 98.39mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (3.41g, 2.95mmol), K_2CO_3 (40.8g, 295.18mmol), THF (433ml), 물 (216ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 35.65g (수율: 87%)을 얻었다.

[210] 2) M 1-23의 합성

[211] 둥근바닥플라스크에 CH_2Cl_2 (588ml)과 M 1-I-23 (35g, 84.04mmol)을 넣고, 상기 반응기를 ice bath에 설치하여 ice 분위기를 만들어주었다. CH_2Cl_2와 Br_2 (53.72g, 336.15mmol) 용액을 천천히 첨가하고, 첨가가 완료되면 5분 뒤에 차가운 5% $NaHSO_3$ 수용액 첨가하고 유기층을 다시 차가운 $NaHCO_3$로 씻어준 뒤, NaCl 포화수용액으로 씻어준다. 유기층을 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 40.54g (수율: 84%)을 얻었다.

[212] 3) Sub 1-I-23의 합성

[213] (5-(dibenzo[b,d]thiophen-3-yl)naphthalen-1-yl)boronic acid (25.01g, 70.59mmol)에, M 1-23 (40.54g, 70.59mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.45g, 2.12mmol), K_2CO_3 (29.27g, 211.78mmol), THF (311ml), 물 (155ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 43.69g (수율: 77%)을 얻었다.

[214] 4) Sub 1-II-23의 합성

[215] Sub 1-I-23 (43.69g, 54.36mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (3.82g, 5.44mmol),

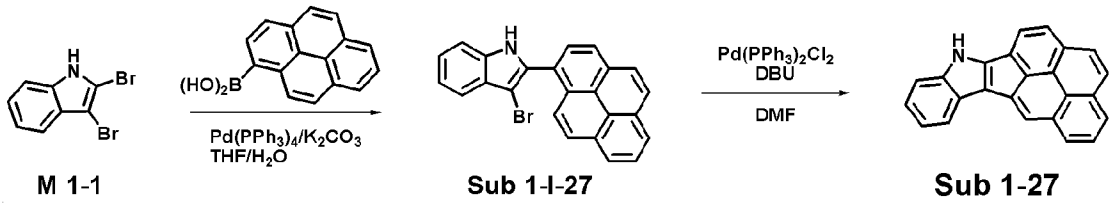
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(11.59g, 76.10mmol), 무수 DMF(109ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 24.36g (수율: 62%)을 얻었다.

[216] 5) Sub 1-23의 합성

[217] Sub 1-II-23 (20g, 27.67mmol)을 MeOH (692ml)에 넣고, NaH (1.33g, 55.34mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 16.37g (수율: 89%)을 얻었다.

[218] 8. Sub 1-27의 합성예

[219]



[220] 1) Sub 1-I-27의 합성

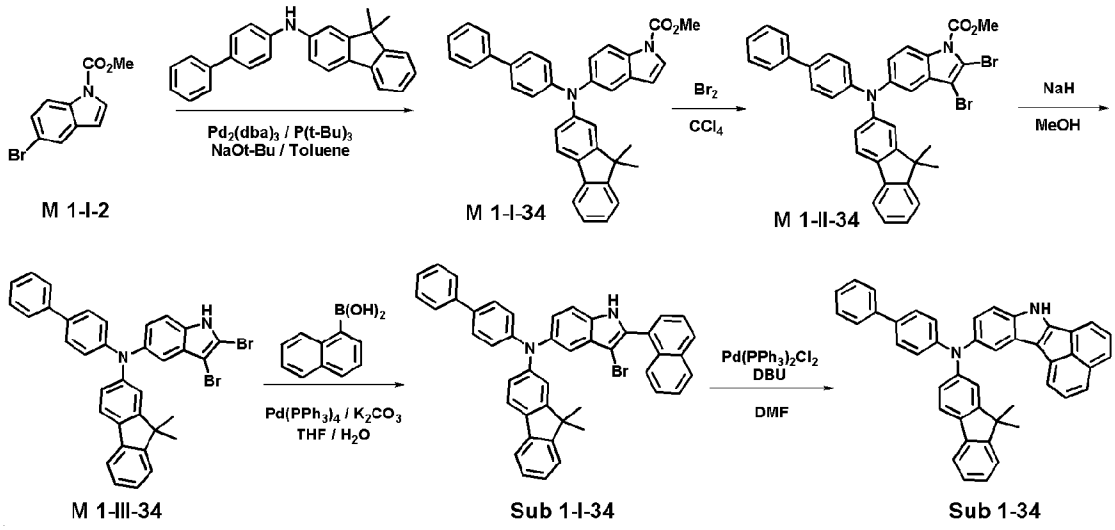
[221] pyren-1-ylboronic acid (23.27g, 94.57mmol)에, THF (416ml), M 1-1 (26.00g, 94.57mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.64g, 1.42mmol), K_2CO_3 (19.60g, 141.85mmol), 물 (208ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 21.36g (수율: 57%)을 얻었다.

[222] 2) Sub 1-27의 합성

[223] Sub 1-I-27(21.36g, 53.90mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$(3.78g, 5.39mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(11.49g, 75.46mmol), 무수 DMF(108ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 12.92g(수율: 76%)을 얻었다.

[224] 9. Sub 1-34의 합성예

[225]



[226] 1) M 1-I-34의 합성

[227] M-I-2 (15.60g, 61.40mmol)을 둥근바닥플라스크에 Toluene (645ml)로 녹인 후에, N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine (22.19g, 61.40mmol), Pd_2

$(dba)_3$ (1.69g, 1.84mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.99g, 4.91mmol), NaOt-Bu (17.70g, 184.19mmol)을 참가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 27.25g (수율: 83%)을 얻었다.

[228] 2) M 1-II-34의 합성

[229] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (1017ml)과 M 1-I-34 (27.2g, 50.87mmol)을 넣고, CCl_4 (356ml) + Br_2 (65.04g, 406.99mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 31.70g (수율: 90%)을 얻었다.

[230] 3) M 1-III-34의 합성

[231] M 1-II-34 (31.70g, 45.78mmol)을 MeOH (1144ml)에 넣고, NaH (2.20g, 91.56mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 25.27g (수율: 87%)을 얻었다.

[232] 4) Sub 1-I-34의 합성

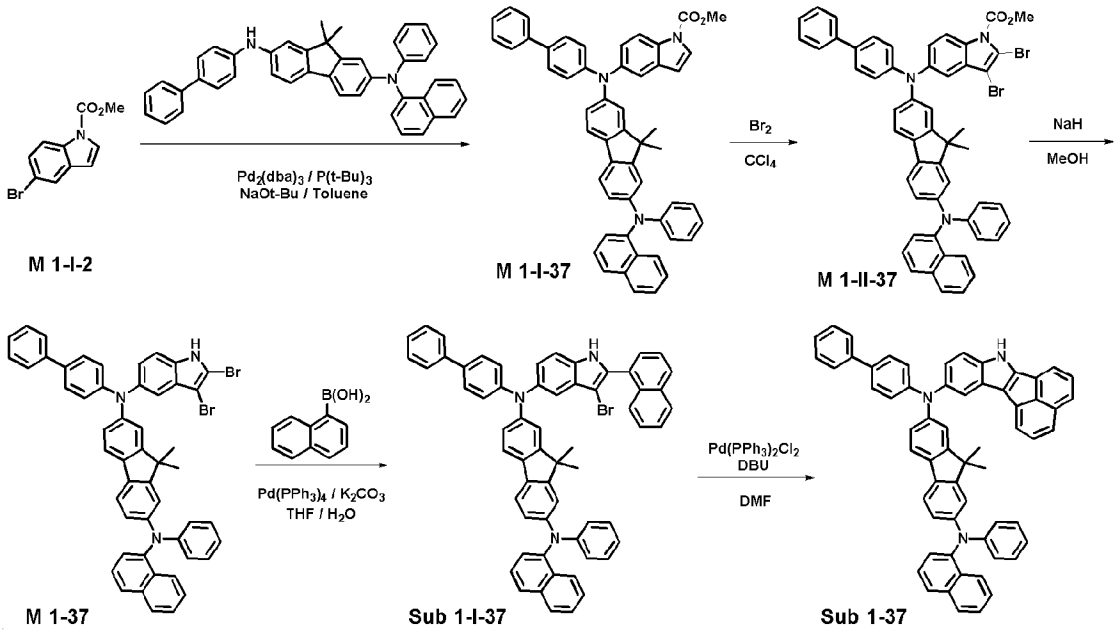
[233] naphthalen-1-ylboronic acid (6.83g, 39.72mmol)에, THF (175l)로 녹인 후에, Sub 1-I-34 (25.20g, 39.72mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.69g, 0.6mmol), K_2CO_3 (8.23g, 59.58mmol), THF (175ml), 물 (87ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 20.04g (수율: 74%)을 얻었다.

[234] 5) Sub 1-34의 합성

[235] Sub 1-I-34 (20g, 29.34mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.06g, 2.93mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(6.25g, 41.07mmol), 무수 DMF(59ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 10.22g(수율: 58%)을 얻었다.

[236] 10. Sub 1-37의 합성예

[237]



[238] 1) M 1-I-37의 합성

[239] M-I-2 (12.60g, 49.59mmol)을 둥근바닥플라스크에 Toluene (521ml)로 녹인 후에, N2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-N7-(naphthalen-1-yl)-N7-phenyl-9H-fluorene-2,7-diamine (28.70g, 49.59mmol), $Pd_2(dba)_3$ (1.36g, 1.49mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.80g, 3.97mmol), NaOt-Bu (14.30g, 148.77mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-34 합성방법을 사용하여 생성물 29.46g (수율: 79%)을 얻었다.

[240] 2) M 1-II-37의 합성

[241] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (779ml)과 M 1-I-37 (29.3g, 38.97mmol)을 넣고, CCl_4 (272ml) + Br_2 (49.82g, 311.73mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 31.19g (수율: 88%)을 얻었다.

[242] 3) M 1-III-37의 합성

[243] M 1-II-37 (31.1g, 34.19mmol)을 MeOH (854ml)에 넣고, NaH (1.64g, 68.37mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 24.17g (수율: 83%)을 얻었다.

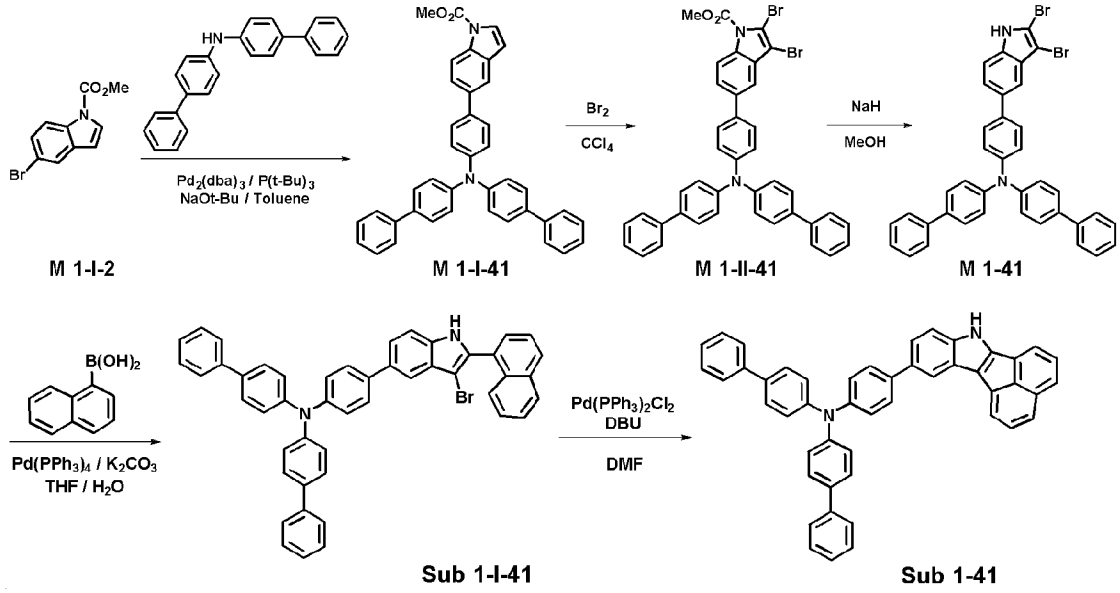
[244] 4) Sub 1-I-37의 합성

[245] naphthalen-1-ylboronic acid (4.87g, 28.3mmol)에, Sub 1-I-37 (24.10g, 28.3mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.49g, 0.42mmol), K_2CO_3 (5.87g, 42.45mmol), THF (125ml), 물 (62ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 18.06g (수율: 71%)을 얻었다.

[246] 5) Sub 1-37의 합성

[247] Sub 1-I-37 (18g, 20.02mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (1.41g, 2mmol), 1,8-iazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (4.27g, 28.03mmol), 무수 DMF(40ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 10.11g(수율: 55%)을 얻었다.

[248] 11. Sub 1-41의 합성예

[249] 

[250] 1) M 1-I-41의 합성

[251] M-I-2 (13g, 51.16mmol)을 둥근바닥플라스크에 Toluene (537ml)로 녹인 후에,

di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine (16.45g, 51.16mmol), $Pd_2(dba)_3$ (1.41g, 1.53mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.83g, 4.09mmol), NaOt-Bu (14.75g, 153.49mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-34 합성방법을 사용하여 생성물 25.11g (수율: 86%)을 얻었다.

[252] 2) M 1-II-41의 합성

[253] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (872ml)과 M 1-I-41 (24.9g, 43.63mmol)을 넣고, CCl_4 (305ml) + Br_2 (55.78g, 349.05mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 28.92g (수율: 91%) 얻었다.

[254] 3) M 1-41의 합성

[255] M 1-II-41 (28.9g, 39.67mmol)을 MeOH (991ml)에 넣고, NaH (1.90g, 79.34mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 23.14g을(수율: 87%) 얻었다.

[256] 4) Sub 1-I-41의 합성

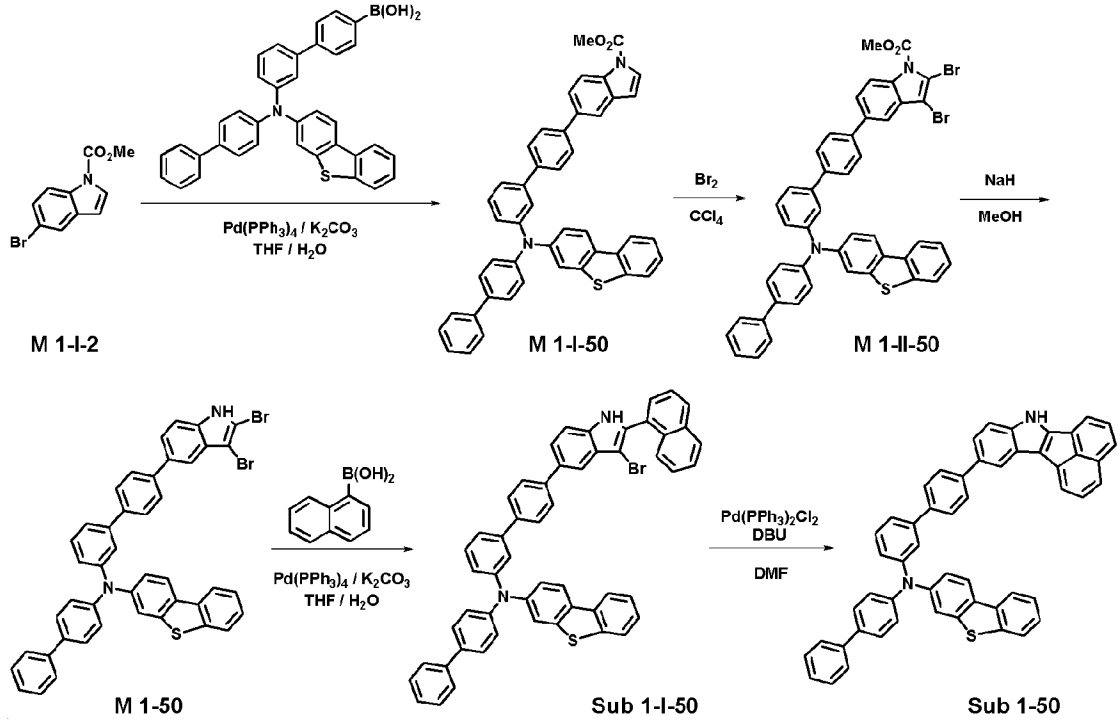
[257] naphthalen-1-ylboronic acid (5.93g, 34.45mmol)에, M 1-41 (23.10g, 34.45mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.60g, 0.52mmol), K_2CO_3 (7.14g, 51.68mmol), THF (152ml), 물 (76ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 19.04g (수율: 77%)을 얻었다.

[258] 5) Sub 1-41의 합성

[259] Sub 1-I-41 (19g, 26.47mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (1.86g, 2.65mmol), 1,8-iazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (5.64g, 37.06mmol), 무수 DMF(53ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 10.11g(수율: 60%)을 얻었다.

[260] 12. Sub 1-50의 합성예

[261]



[262] 1) M 1-I-50의 합성

[263] 둥근바닥플라스크에 (3'-([1,1'-biphenyl]-4-yl(dibenzo[b,d]thiophen-3-yl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)boronic acid (35.77g, 65.33mmol)을 넣고, M 1-I-2 (16.6g, 65.33mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.26g, 1.96mmol), K_2CO_3 (27.09g, 196mmol), THF (287mL), 물 (144mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 33.58g (수율: 76%)을 얻었다.

[264] 2) M 1-II-50의 합성

[265] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (987ml)과 M 1-I-50 (33.4g, 49.35mmol)을 넣고, CCl_4 (345ml) + Br_2 (63.09g, 395.78mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 35.01g (수율: 85%)을 얻었다.

[266] 3) M 1-50의 합성

[267] M 1-II-50 (35g, 41.94mmol)을 MeOH (1048ml)에 넣고, NaH (2.01g, 83.87mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 26.70g (수율: 82%)을 얻었다.

[268] 4) Sub 1-I-50의 합성

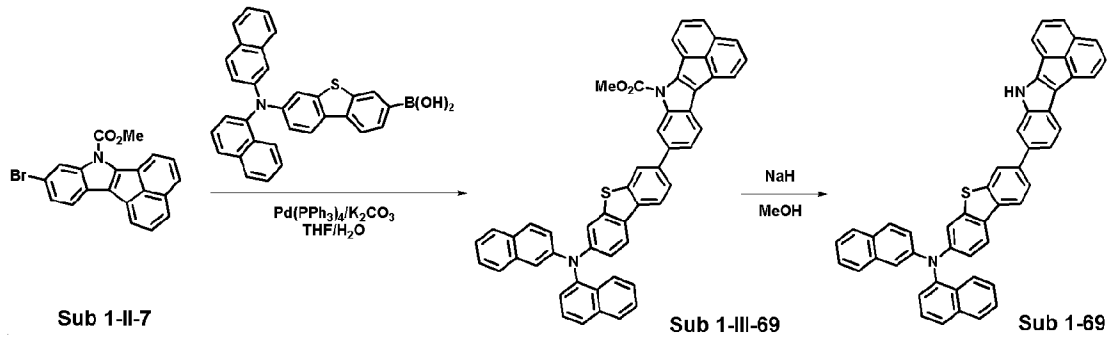
[269] naphthalen-1-ylboronic acid (5.91g, 34.38mmol)에, M 1-50 (26.70g, 34.38mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.60g, 0.52mmol), K_2CO_3 (7.13g, 51.57mmol), THF (151ml), 물 (76ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 20.11g (수율: 71%)을 얻었다.

[270] 5) Sub 1-50의 합성

[271] Sub 1-I-50 (20g, 24.28mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (1.70g, 2.43mmol), 1,8-iazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (5.17g, 33.99mmol), 무수 DMF(53ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 9.92g (수율: 55%)을 얻었다.

[272] 13. Sub 1-69의 합성예

[273]



[274] 1) Sub 1-III-69 의 합성

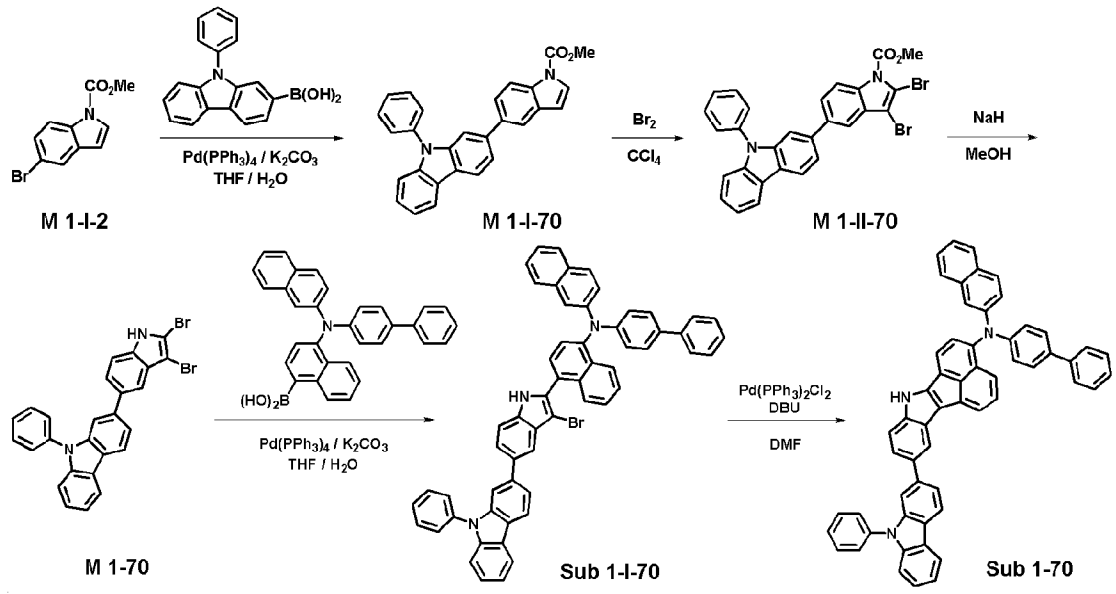
[275] 둥근바닥플라스크에 (7-(naphthalen-1-yl(naphthalen-2-yl)amino)dibenzo[b,d]thiophen-3-yl)boronic acid (11.77g, 23.76mmol)을 넣고, Sub 1-II-7 (9.2g, 23.76mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.82g, 0.71mmol), K_2CO_3 (9.85g, 71.28mmol), THF (105mL), 물 (52mL)을 첨가하고, 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 14.06g (수율: 79%)을 얻었다.

[276] 2) Sub 1-69의 합성

[277] Sub 1-III-69 (14g, 18.69mmol)을 MeOH (467ml)에 넣고, NaH (0.90g, 37.39mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 10.33g (수율: 80%)을 얻었다.

[278] 14. Sub 1-70의 합성예

[279]



[280] 1) M 1-I-70의 합성

[281] 둥근바닥플라스크에 (9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)boronic acid (13.56g, 47.23mmol)을 넣고, M 1-I-2 (12g, 47.23mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.64g, 1.42mmol), K_2CO_3 (19.58g, 141.63mmol), THF (208mL), 물 (104mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 17.90g (수율: 91%)을 얻었다.

[282] 2) M 1-II-70의 합성

[283] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (850ml)과 M 1-I-70 (17.7g, 42.5mmol)을 넣고, CCl_4 (297ml) + Br_2 (54.33g, 339.99mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 22.45g (수율: 92%)을 얻었다.

[284] 3) M 1-70의 합성

[285] M 1-II-70 (22.4g, 39.01mmol)을 MeOH (975ml)에 넣고, NaH (1.87g, 78.01mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 16.91g (수율: 84%)을 얻었다.

[286] 4) Sub 1-I-70의 합성

[287] (4-([1,1'-biphenyl]-4-yl(naphthalen-2-yl)amino)naphthalen-1-yl)boronic acid (15.23g, 32.74mmol)에, M 1-70 (16.90g, 32.74mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.57g, 0.49mmol), K_2CO_3 (6.79g, 49.11mmol), THF (144ml), 물 (72ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 21.04g (수율: 75%)을 얻었다.

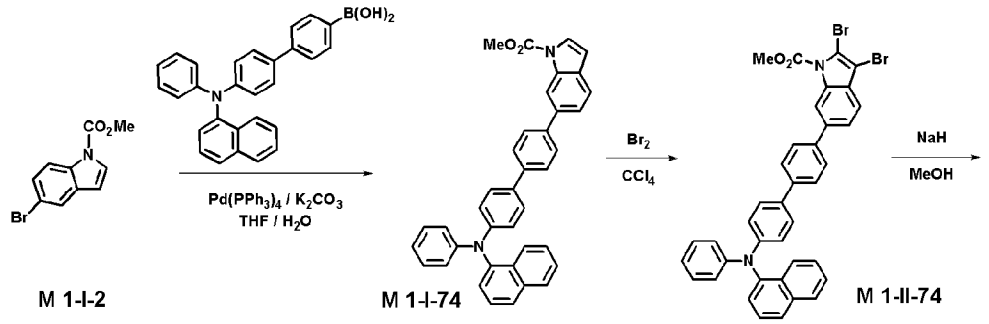
[288] 5) Sub 1-70의 합성

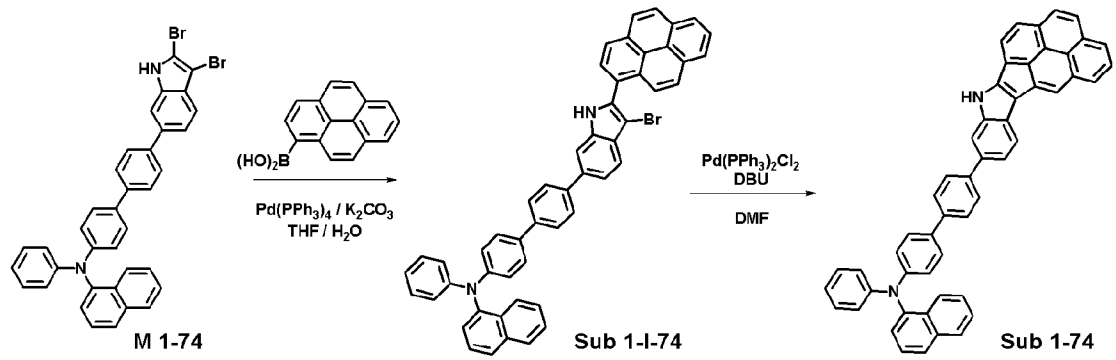
[289] Sub 1-I-70 (21g, 24.51mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (1.72g, 2.45mmol), 1,8-iazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (5.22g, 34.31mmol), 무수 DMF(49ml)을 첨가하고

상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 9.7g (수율: 51%)을 얻었다.

[290] 15. Sub 1-74의 합성예

[291]





[292] 1) M 1-I-74의 합성

[293] 둥근바닥플라스크에 (4'-(naphthalen-1-yl(phenyl)amino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)boronic acid (26.64g, 64.15mmol)을 넣고, M 1-I-2 (16.30g, 64.15mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (2.22g, 1.92mmol), K_2CO_3 (26.60g, 192.46mmol), THF (282mL), 물 (141mL)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 30.05g (수율: 86%)을 얻었다.

[294] 2) M 1-II-74의 합성

[295] 둥근바닥플라스크에 CCl_4 (1098ml)과 M 1-I-74 (29.9g, 54.9mmol)을 넣고, CCl_4 (384ml) + Br_2 (70.19g, 439.18mmol)을 첨가하고 상기 M 1-I-1 합성방법을 사용하여 생성물 34.32g (수율: 89%)을 얻었다.

[296] 3) M 1-74의 합성

[297] M 1-II-74 (34.3g, 48.83mmol)을 MeOH (1220ml)에 넣고, NaH (2.34g, 97.66mmol)를 첨가하고 상기 M 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 24.86g (수율: 79%)을 얻었다.

[298] 4) Sub 1-I-74의 합성

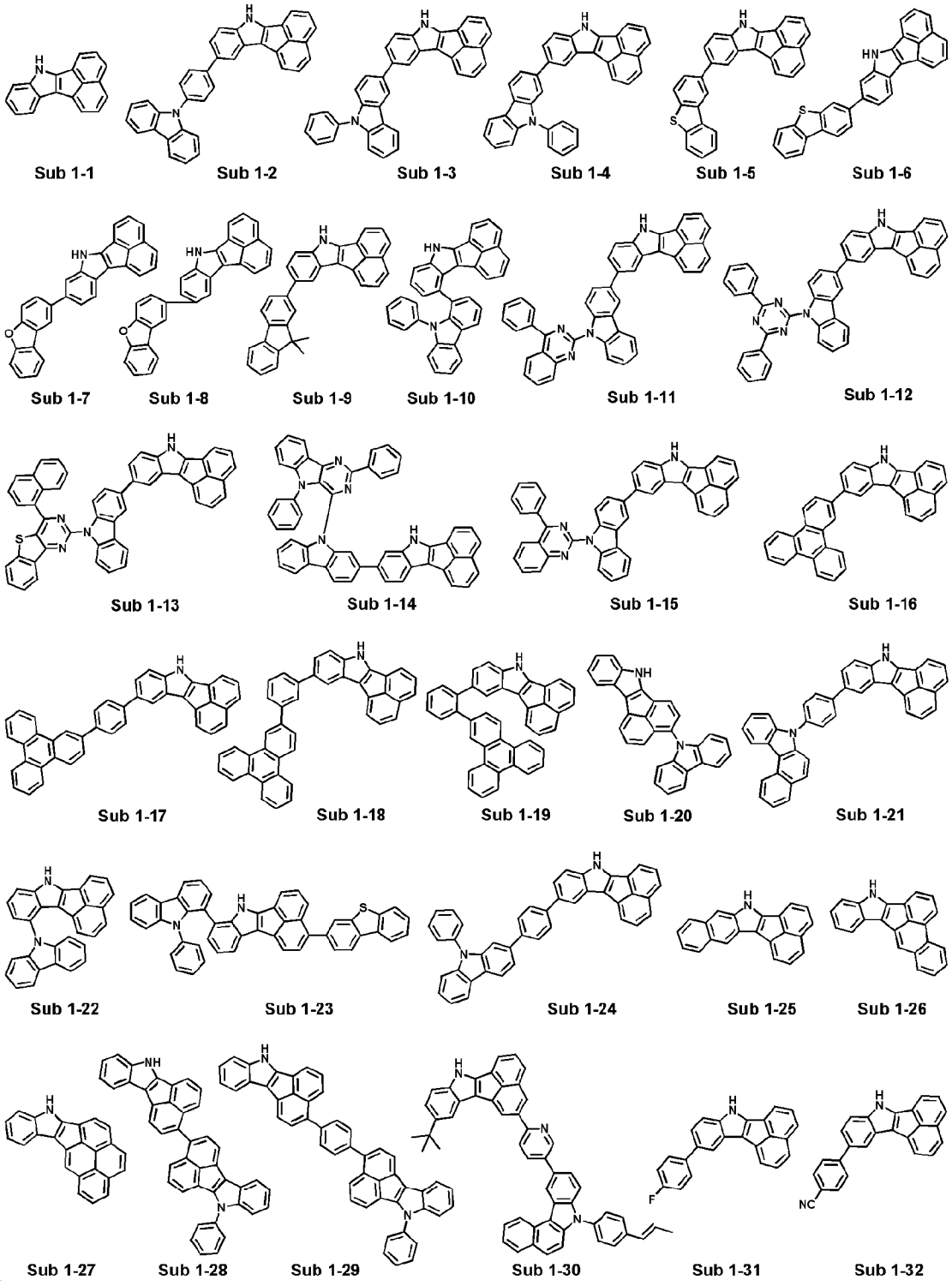
[299] pyren-1-ylboronic acid (9.47g, 38.49mmol)에, M 1-74 (24.80g, 38.49mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.67g, 0.58mmol), K_2CO_3 (7.98g, 57.73mmol), THF (169ml), 물 (85ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-I-1의 합성방법을 사용하여 생성물 20.04g (수율: 68%)을 얻었다.

[300] 5) Sub 1-74의 합성

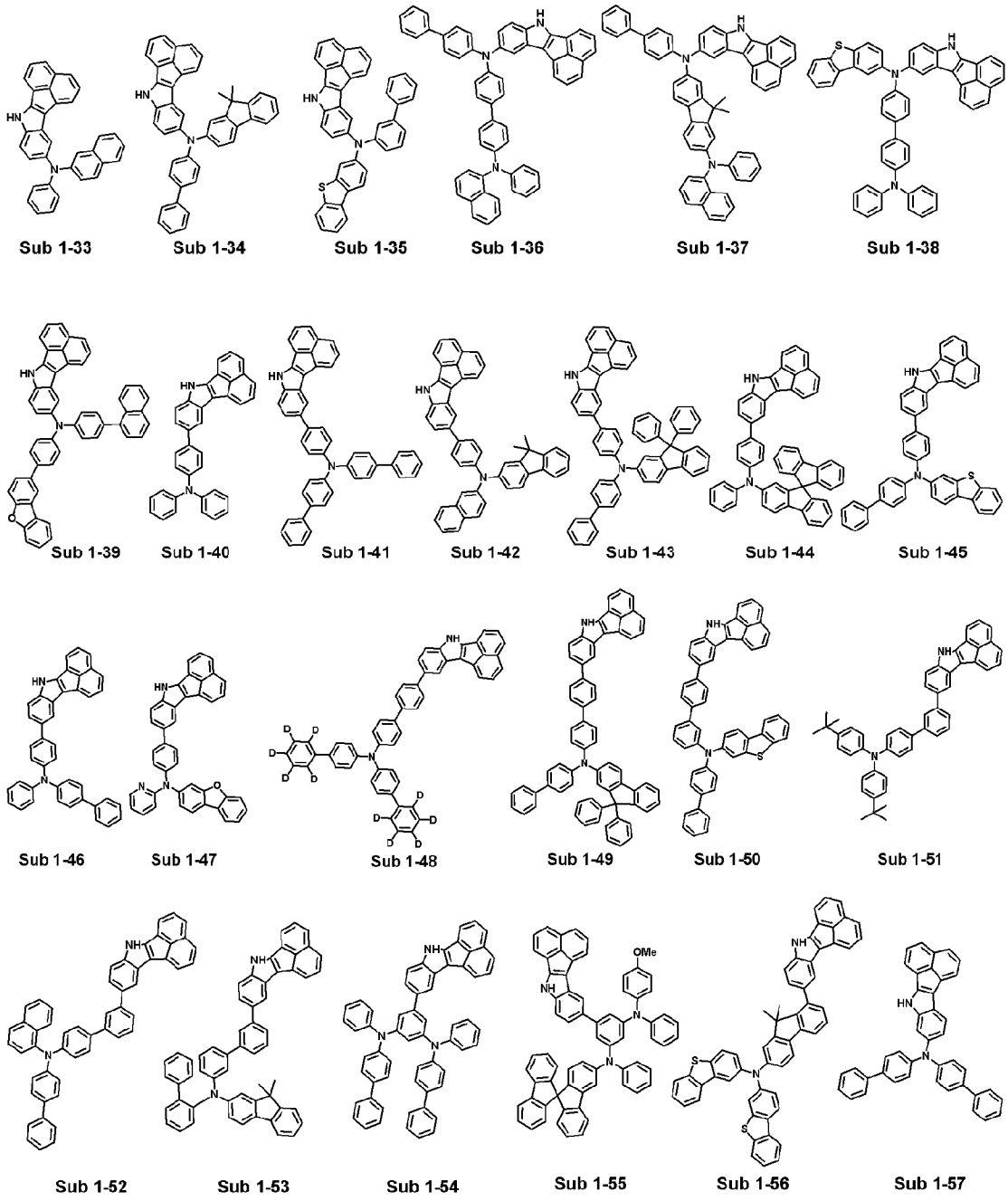
[301] Sub 1-I-74 (20g, 26.12mmol)에, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (1.83g, 2.61mmol), 1,8-iazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (5.57g, 36.57mmol), 무수 DMF(52ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-1의 합성방법을 사용하여 생성물 10.02g (수율: 56%)을 얻었다.

[302] Sub 1에 속하는 화합물은 아래와 같은 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표 1은 Sub 1에 속하는 일부 화합물의 FD-MS(Field Desorption-Mass Spectrometry)값을 나타낸 것이다.

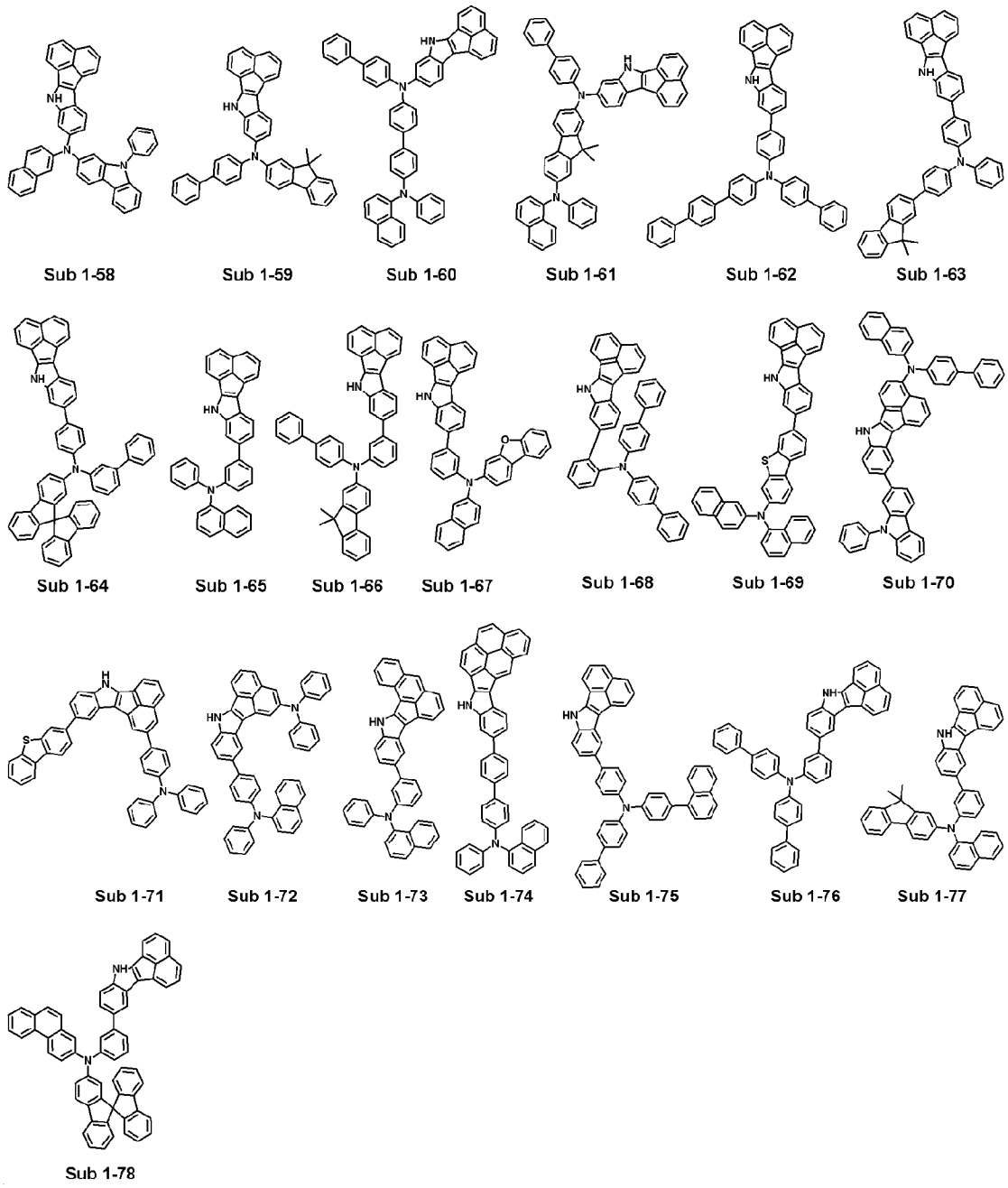
[303]



[304]


Sub 1-33
Sub 1-34
Sub 1-35
Sub 1-36
Sub 1-37
Sub 1-38
Sub 1-39
Sub 1-40
Sub 1-41
Sub 1-42
Sub 1-43
Sub 1-44
Sub 1-45
Sub 1-46
Sub 1-47
Sub 1-48
Sub 1-49
Sub 1-50
Sub 1-51
Sub 1-52
Sub 1-53
Sub 1-54
Sub 1-55
Sub 1-56
Sub 1-57

[305]


Sub 1-58
Sub 1-59
Sub 1-60
Sub 1-61
Sub 1-62
Sub 1-63
Sub 1-64
Sub 1-65
Sub 1-66
Sub 1-67
Sub 1-68
Sub 1-69
Sub 1-70
Sub 1-71
Sub 1-72
Sub 1-73
Sub 1-74
Sub 1-75
Sub 1-76
Sub 1-77
Sub 1-78

[306] [표 1]

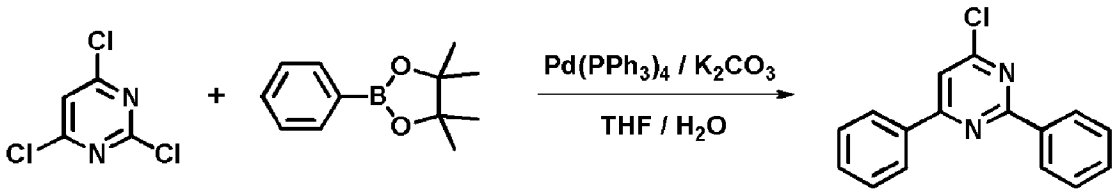
[307]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 1-1	m/z=241.09($C_{18}H_{11}N$=241.29)	Sub 1-2	m/z=482.18($C_{36}H_{22}N_2$=482.57)
Sub 1-4	m/z=482.18($C_{36}H_{22}N_2$=482.57)	Sub 1-6	m/z=423.11($C_{30}H_{17}NS$=423.53)
Sub 1-7	m/z=407.13($C_{30}H_{17}NO$=407.48)	Sub 1-8	m/z=407.13($C_{30}H_{17}NO$=407.46)
Sub 1-9	m/z=433.18($C_{33}H_{23}N$=433.54)	Sub 1-11	m/z=610.22($C_{44}H_{26}N_4$=610.70)
Sub 1-18	m/z=543.20($C_{42}H_{25}N$=543.65)	Sub 1-19	m/z=406.15($C_{30}H_{18}N_2$=406.48)
Sub 1-23	m/z=664.20($C_{48}H_{28}N_2S$=664.83)	Sub 1-26	m/z=315.10($C_{24}H_{13}N$=315.37)
Sub 1-34	m/z=600.26($C_{45}H_{32}N_2$=600.77)	Sub 1-35	m/z=590.18($C_{42}H_{26}N_2S$=590.74)
Sub 1-37	m/z=817.35($C_{61}H_{43}N_3$=818.04)	Sub 1-40	m/z=484.19($C_{36}H_{24}N_2$=484.60)
Sub 1-41	m/z=636.26($C_{48}H_{32}N_2$=636.80)	Sub 1-47	m/z=650.27($C_{49}H_{34}N_2$=650.83)
Sub 1-50	m/z=742.24($C_{54}H_{34}N_2S$=742.94)	Sub 1-60	m/z=777.31($C_{58}H_{39}N_3$=777.97)
Sub 1-63	m/z=676.29($C_{51}H_{36}N_2$=676.86)	Sub 1-69	m/z=690.21($C_{50}H_{30}N_2S$=690.86)
Sub 1-70	m/z=775.30($C_{58}H_{37}N_3$=775.96)	Sub 1-72	m/z=701.28($C_{52}H_{35}N_3$=701.87)
Sub 1-74	m/z=684.26($C_{52}H_{32}N_2$=684.84)		

[308] **II. Sub 2의 합성**

[309] 1. Sub 2-14 합성예

[310]

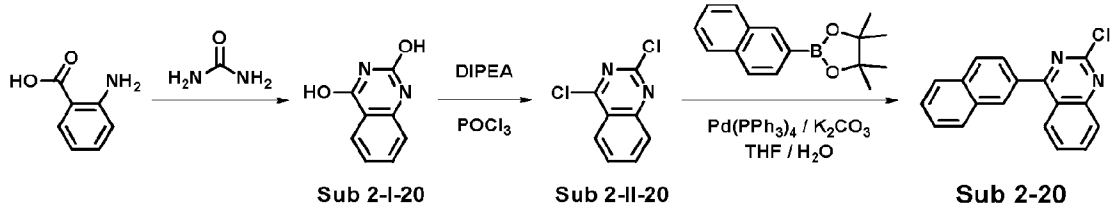


Sub 2-14

[311] Phenylboronic acid pinacol ester (22.3 g, 109 mmol), THF(240 ml), 2,4,6-trichloropyrimidine (10 g, 54.5 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (3.8 g, 3.27 mmol), K_2CO_3 (45.2 g, 327 mmol), 물(120 ml) 을 첨가하고 90℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 유기물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 9.5g (수율: 65 %)을 얻었다.

[312] 2. Sub 2-20 합성예

[313]



Sub 2-I-20 Sub 2-II-20 Sub 2-20

[314] (1) Sub 2-I-20 합성예

[315] 2-aminobenzoic acid (15.22 g, 111 mmol)를 둥근바닥플라스크에 urea (46.66 g, 776.9 mmol)와 함께 넣고 160℃에서 교반하였다. TLC로 반응을 확인한 후, 100℃까지 냉각시키고 물 (55ml)을 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 반응이 완료되면 생성된 고체를 감압여과하고 물로 세척 후 건조하여 생성물 14.58g (수율: 81%)을 얻었다.

[316] (2) Sub 2-II-20 합성예

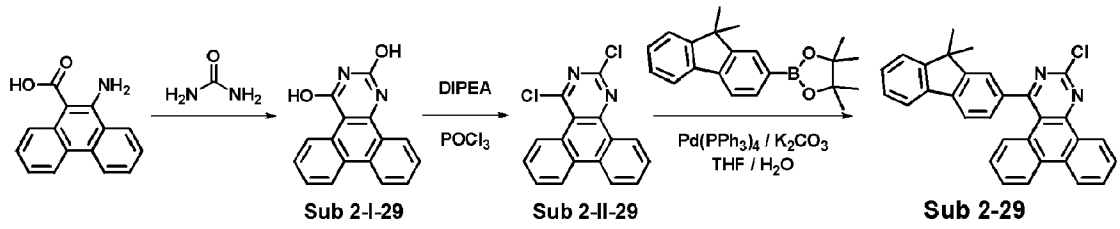
[317] Sub 2-I-20 (14.58 g, 89.9 mmol)을 둥근바닥플라스크에 $POCl_3$ (60ml)를 상온에서 녹인 후에, N,N-Diisopropylethylamine (29.05 g, 224.8 mmol)을 천천히 적가시킨 후, 90℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 농축한 후 얼음물 (120ml)을 넣고 상온에서 1시간동안 교반하였다. 생성된 고체를 감압여과하고 건조하여 생성물 15.39g (수율: 86%)을 얻었다.

[318] (3) Sub 2-20 합성예

[319] 4,4,5,5-tetramethyl-2-(naphthalen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane (19.15g, 75.36mmol)에, THF(332ml), 2,4-dichloroquinazoline (15g, 75.36mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.31g, 1.13mmol), K_2CO_3 (15.62g, 113mmol), 물(166ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-14 합성법을 이용하여 생성물 10.74g (수율: 49 %)을 얻었다.

[320] 3. Sub 2-29 합성예

[321]



[322] (1) Sub 2-I-29 합성예

[323] 10-aminophenanthrene-9-carboxylic acid (60.22 g, 253.8 mmol)에 urea (106.71 g, 1776.8 mmol), 물 (130ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-I-20 합성법을 사용하여 생성물 41.94g (수율: 63%)을 얻었다.

[324] (2) Sub 2-II-29 합성예

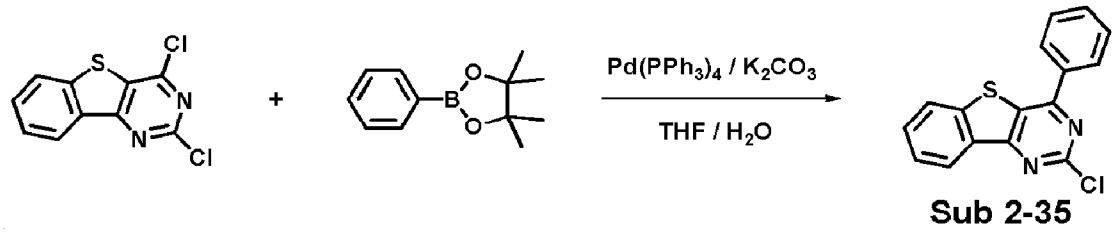
[325] Sub 2-I-29 (41.94 g, 159.9 mmol)에 $POCl_3$ (110ml), *N,N*-Diisopropylethylamine (51.67 g, 399.8 mmol)을 첨가하고 상기 Sub 2-II-20 합성법을 사용하여 생성물 40.19g (수율: 84%)을 얻었다.

[326] (3) Sub 2-29 합성예

[327] Sub 2-II-29 (13.00g, 43.46mmol)에 2-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (13.92g, 43.46mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (0.75g, 0.65mmol), K_2CO_3 (9.01g, 65.18mmol), THF(191ml), 물(96ml)를 첨가하고 상기 Sub 2-14 합성법을 사용하여 생성물 10.33g (수율: 52%)을 얻었다.

[328] 4. Sub 2-35 합성예

[329]

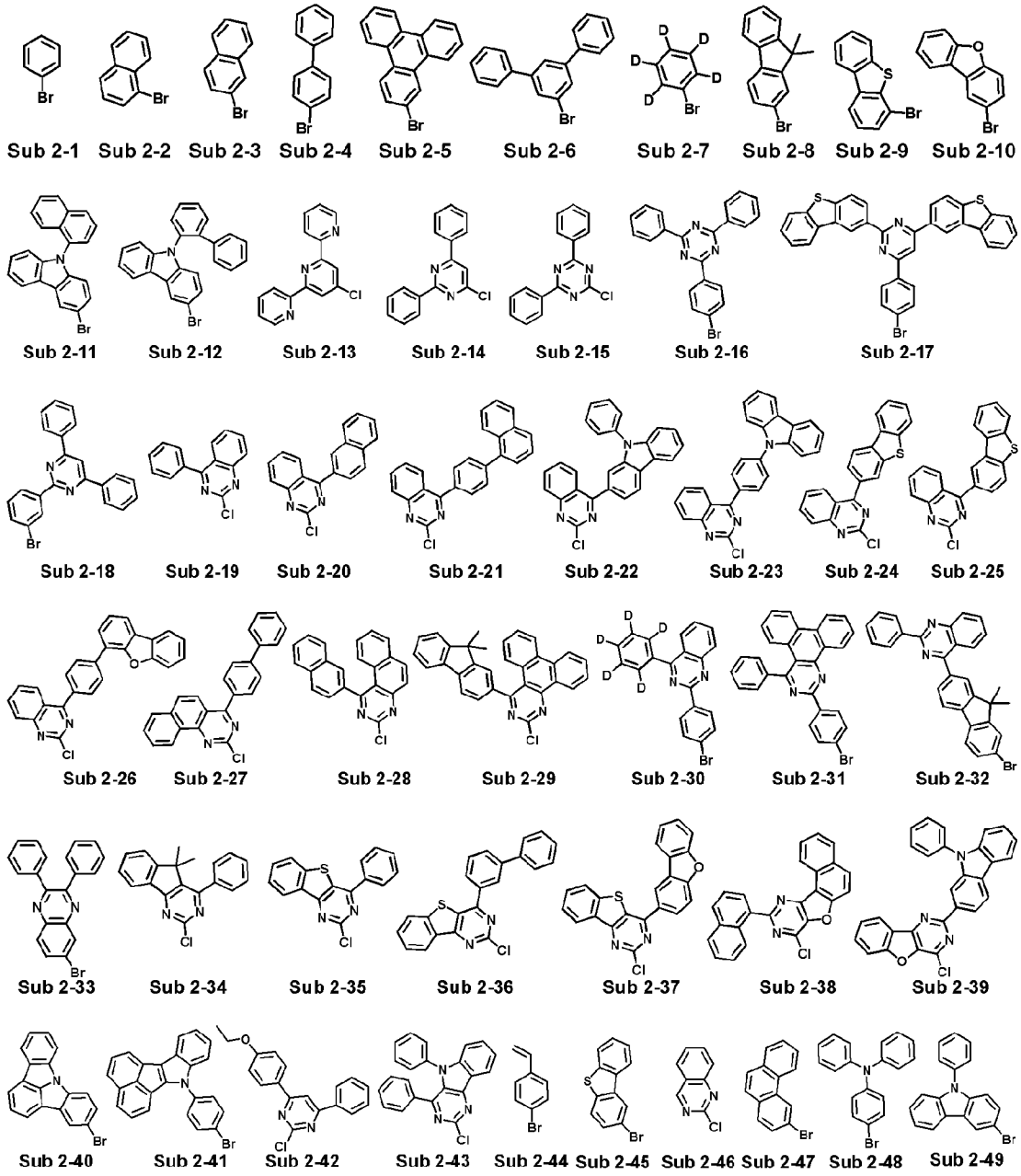


Sub 2-35

[330] Phenylboronic acid pinacol ester (13.60g, 66.64mmol)에, THF(293ml), 2,4-dichlorobenzo[4,5]thieno[3,2-d]pyrimidine (17g, 66.64mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (1.16g, 1mmol), K_2CO_3 (13.81g, 99.95mmol), 물(147ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-14 합성법을 이용하여 생성물 8.70g (수율: 44%)을 얻었다.

[331] Sub 2에 속하는 화합물은 아래와 같은 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표 2는 Sub 2에 속하는 일부 화합물의 FD-MS값을 나타낸 것이다.

[332]



[333] [표 2]

[334]

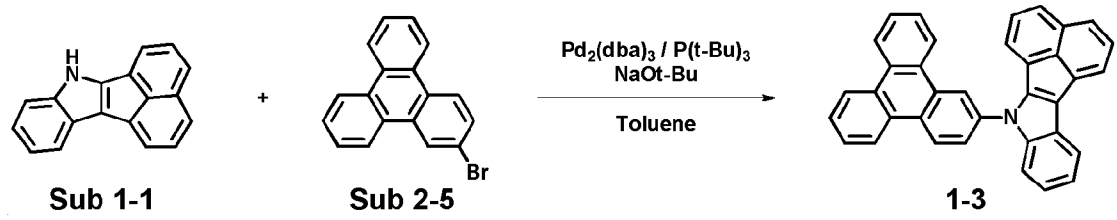
화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 2-1	m/z=155.96(C_6H_5Br=157.01)	Sub 2-2	m/z=205.97($C_{10}H_7Br$=207.07)
Sub 2-5	m/z=306.00($C_{18}H_{11}Br$=307.19)	Sub 2-6	m/z=308.02($C_{18}H_{13}Br$=309.21)
Sub 2-8	m/z=272.02($C_{15}H_{13}Br$=273.17)	Sub 2-10	m/z=245.97($C_{12}H_7BrO$=247.09)
Sub 2-14	m/z=266.06($C_{16}H_{11}ClN_2$=266.72)	Sub 2-19	m/z=240.05($C_{14}H_9ClN_2$=240.69)
Sub 2-20	m/z=290.06($C_{18}H_{11}ClN_2$=290.75)	Sub 2-27	m/z=366.09($C_{24}H_{15}ClN_2$=366.85)
Sub 2-29	m/z=456.14($C_{31}H_{21}ClN_2$=456.96)	Sub 2-32	m/z=476.09($C_{29}H_{21}BrN_2$=477.41)
Sub 2-33	m/z=360.03($C_{20}H_{13}BrN_2$=361.24)	Sub 2-35	m/z=296.02($C_{16}H_9ClN_2S$=296.77)
Sub 2-36	m/z=372.05($C_{22}H_{13}ClN_2S$=372.87)	Sub 2-45	m/z=261.95($C_{12}H_7BrS$=263.15)
Sub 2-46	m/z=164.01($C_8H_5ClN_2$=164.59)	Sub 2-48	m/z=323.03($C_{18}H_{14}BrN$=324.22)

[335] **III. 최종생성물(Final Product)의 합성예**

[336] Sub 1 (1 당량)을 둥근바닥플라스크에 Toluene으로 녹인 후에, Sub 2 (1 당량), $Pd_2(dba)_3$ (0.03 당량), (t-Bu)3P (0.06 당량), NaOt-Bu (3 당량)을 첨가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 최종 생성물(final product)를 얻었다.

[337] 1. 1-3 합성예

[338]

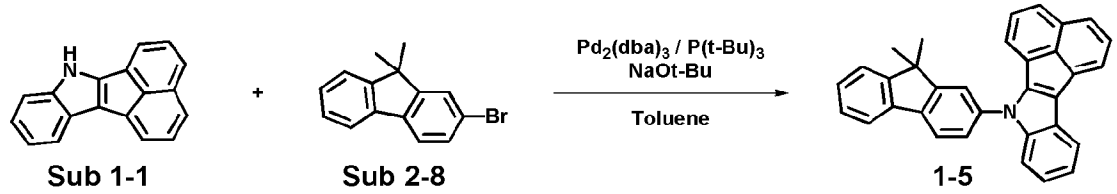


Sub 1-1 Sub 2-5 1-3

[339] Sub 1-1 (5.4g, 22.38mmol)을 둥근바닥플라스크에 Toluene(235ml)으로 녹인 후에, Sub 2-5 (6.87g, 22.38mmol), $Pd_2(dba)_3$ (1.02g, 1.12mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.45g, 2.24mmol), NaOt-Bu (6.45g, 67.14mmol)을 첨가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH_2Cl_2와 물로 추출한 후 유기층을 $MgSO_4$로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 7.01g (수율: 67%)을 얻었다.

[340] 2. 1-5 합성예

[341]



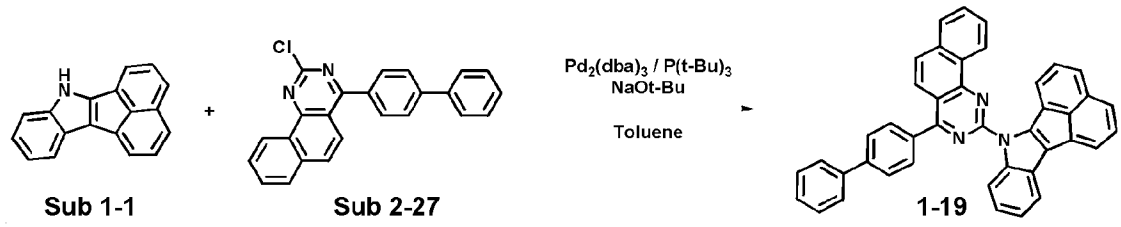
Sub 1-1 Sub 2-8 1-5

[342] Sub 1-1 (5.2g, 21.55mmol)에, Toluene(226ml), Sub 2-8 (5.89g, 21.55mmol), Pd_2

$(dba)_3$ (0.99g, 1.08mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.44g, 2.16mmol), NaOt-Bu (6.21g, 64.65mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.10g (수율: 76%)을 얻었다.

[343] 3. 1-19 합성예

[344]

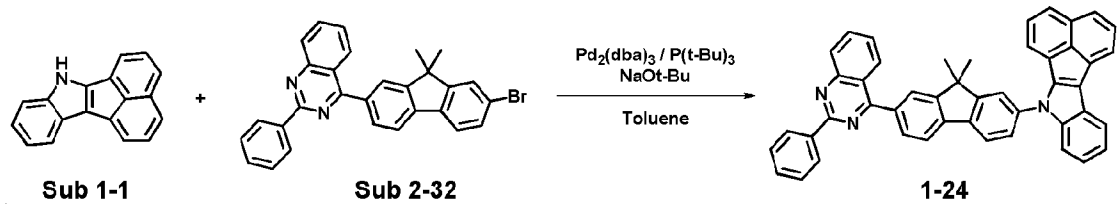


Sub 1-1 Sub 2-27 1-19

[345] Sub 1-1 (4.2g, 17.41mmol), Toluene(183ml)에, Sub 2-27 (6.39g, 17.41mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.8g, 0.87mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.35g, 1.74mmol), NaOt-Bu (5.02g, 52.22mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.16g (수율: 72%)을 얻었다.

[346] 4. 1-24 합성예

[347]

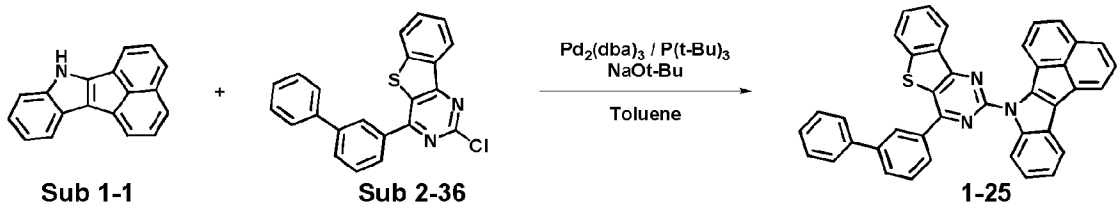


Sub 1-1 Sub 2-32 1-24

[348] Sub 1-1 (4.4g, 18.24mmol)에, Toluene(191ml), Sub 2-32 (8.71g, 18.24mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.83g, 0.91mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.37g, 1.82mmol), NaOt-Bu (5.26g, 54.71mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.09g (수율: 61%)을 얻었다.

[349] 5. 1-25 합성예

[350]

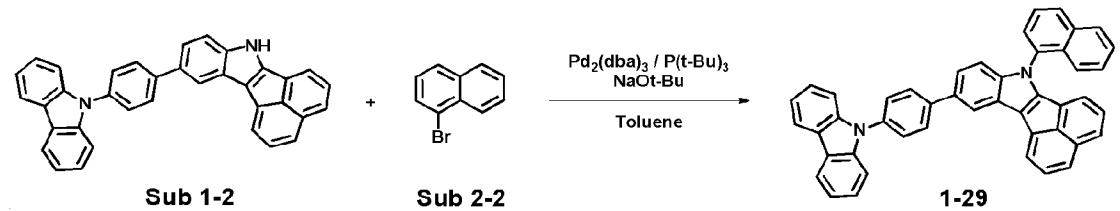


Sub 1-1 Sub 2-36 1-25

[351] Sub 1-1 (4.3g, 17.82mmol)에, Toluene(187ml), Sub 2-36 (6.64g, 17.82mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.82g, 0.89mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.36g, 1.78mmol), NaOt-Bu (5.14g, 53.46mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7g (수율: 68%)을 얻었다.

[352] 6. 1-29 합성예

[353]

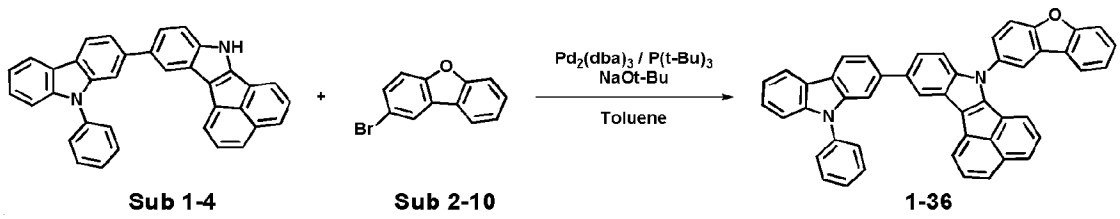


Sub 1-2 Sub 2-2 1-29

[354] Sub 1-2 (6.7g, 13.88mmol)에, Toluene(146ml), Sub 2-2 (2.87g, 13.88mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.64g, 0.69mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.28g, 1.39mmol), NaOt-Bu (4g, 41.65mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.01g (수율: 83%)을 얻었다.

[355] 7. 1-36 합성예

[356]

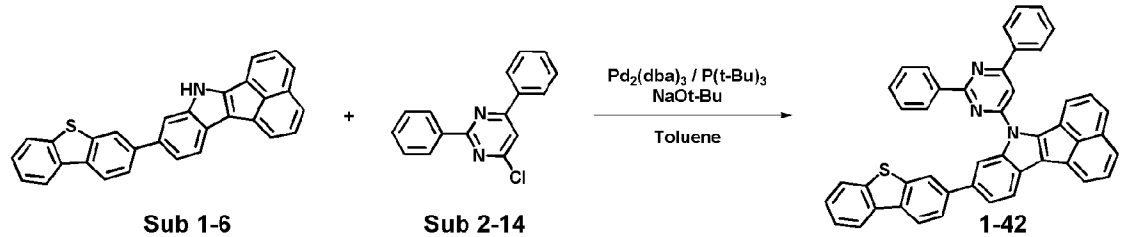


Sub 1-4 Sub 2-10 1-36

[357] Sub 1-4 (6.6g, 13.68mmol)에, Toluene(144ml), Sub 2-10 (3.38g, 13.68mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.63g, 0.68mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.28g, 1.37mmol), NaOt-Bu (3.94g, 41.03mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.01g (수율: 79%)을 얻었다.

[358] 8. 1-42 합성예

[359]

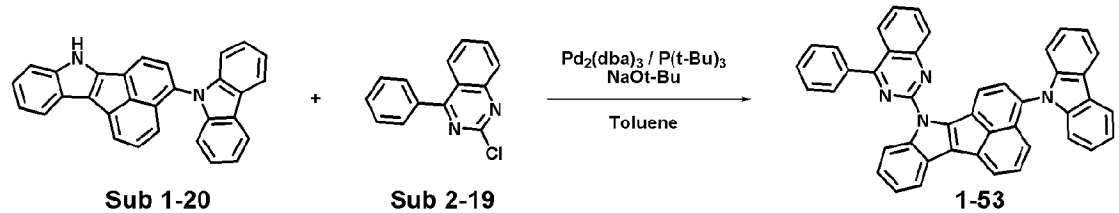


Sub 1-6 Sub 2-14 1-42

[360] Sub 1-6 (6.2g, 14.64mmol)에, Toluene(154ml), Sub 2-14 (3.9g, 14.64mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.67g, 0.73mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.3g, 1.46mmol), NaOt-Bu (4.22g, 43.92mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.08g (수율: 74%)을 얻었다.

[361] 9. 1-53 합성예

[362]

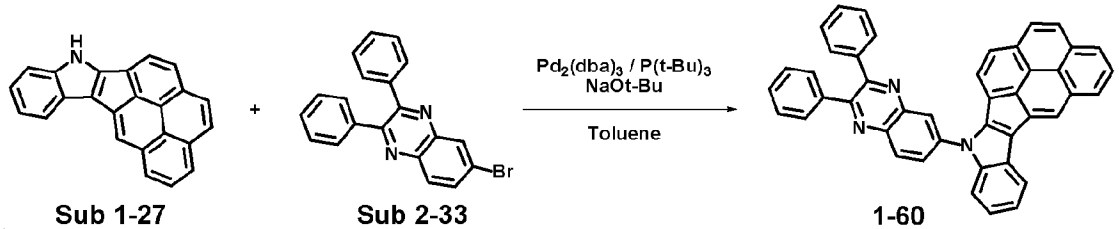


Sub 1-20 Sub 2-19 1-53

[363] Sub 1-20 (6.1g, 15.01mmol)에, Toluene(157ml), Sub 2-19 (3.61g, 15.01mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.69g, 0.75mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.3g, 1.5mmol), NaOt-Bu (4.33g, 45.02mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.06g (수율: 77%)을 얻었다.

[364] 10. 1-60 합성예

[365]

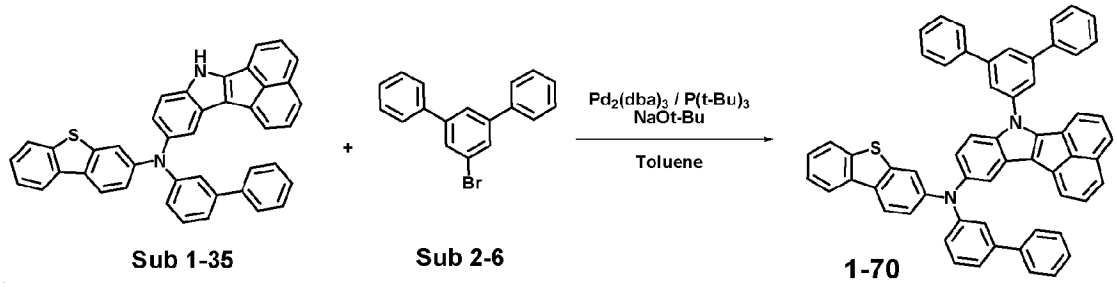


Sub 1-27 Sub 2-33 1-60

[366] Sub 1-27 (6.1g, 15.01mmol)에, Toluene (201ml), Sub 2-33 (4.62g, 19.19mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.88g, 0.96mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.39g, 1.92mmol), NaOt-Bu (5.53g, 57.57mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.03g (수율: 60%)을 얻었다.

[367] 11. 1-70의 합성예

[368]

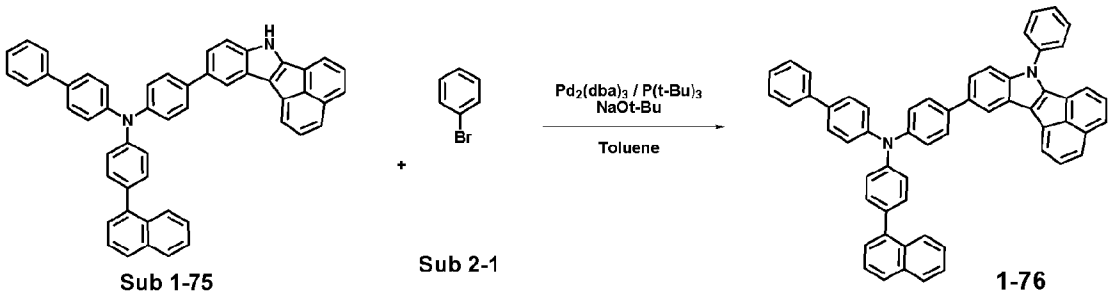


Sub 1-35 Sub 2-6 1-70

[369] Sub 1-35 (6.50g, 11mmol)에, Toluene (115ml), Sub 2-6 (3.4g, 11mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.3g, 0.33mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.18g, 0.88mmol), NaOt-Bu (3.17g, 32.99mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 6.39g (수율: 71%)을 얻었다.

[370] 12. 1-76의 합성예

[371]

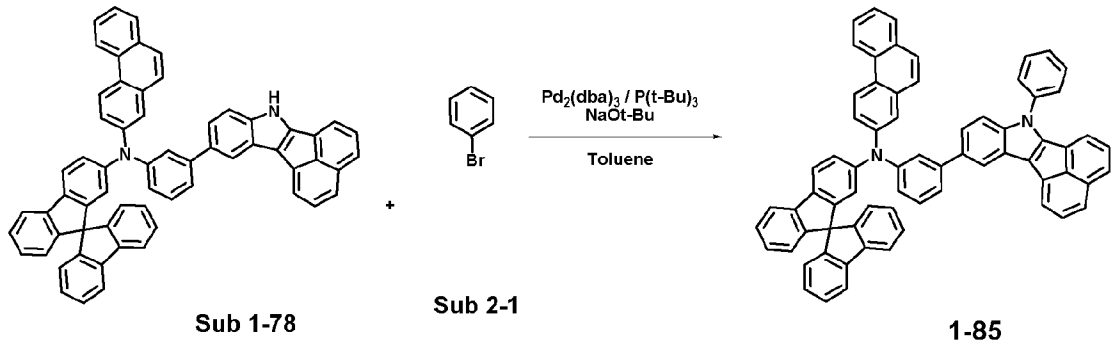


Sub 1-75 Sub 2-1 1-76

[372] Sub 1-75 (7g, 10.19mmol)에, Toluene (107ml), Sub 2-1 (1.6g, 10.19mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.28g, 0.31mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.16g, 0.82mmol), NaOt-Bu (2.94g, 30.57mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 6.45g (수율: 83%)을 얻었다.

[373] 13. 1-85의 합성예

[374]

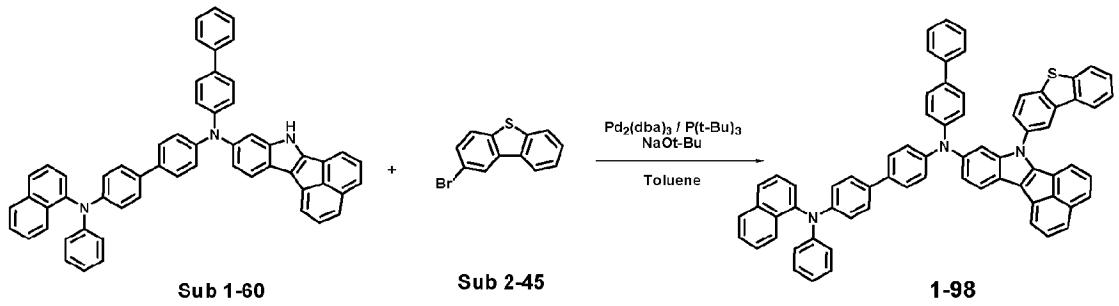


Sub 1-78 Sub 2-1 1-85

[375] Sub 1-78 (7.34g, 8.92mmol)에, Toluene (94ml), Sub 2-1 (1.4g, 8.92mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.24g, 0.27mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.14g, 0.71mmol), NaOt-Bu (2.57g, 26.75mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 6.25g (수율: 78%)을 얻었다.

[376] 14. 1-98의 합성예

[377]

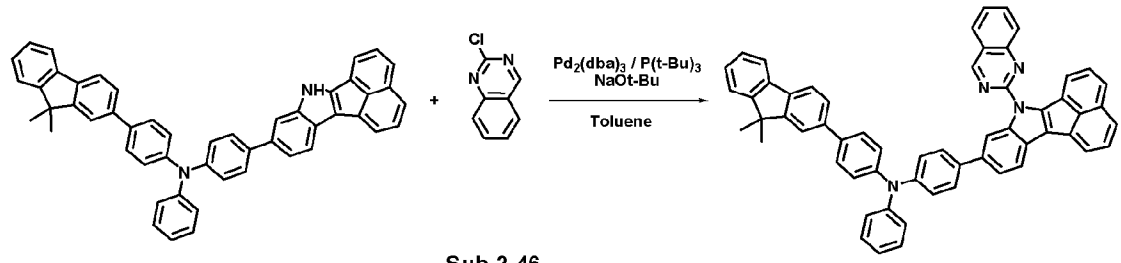


Sub 1-60 Sub 2-45 1-98

[378] Sub 1-60 (7.39g, 9.5mmol)에, Toluene (100ml), Sub 2-45 (2.5g, 9.5mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.26g, 0.29mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.15g, 0.76mmol), NaOt-Bu (2.74g, 28.50mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 6.66g (수율: 78%)을 얻었다.

[379] 15. 1-101의 합성예

[380]

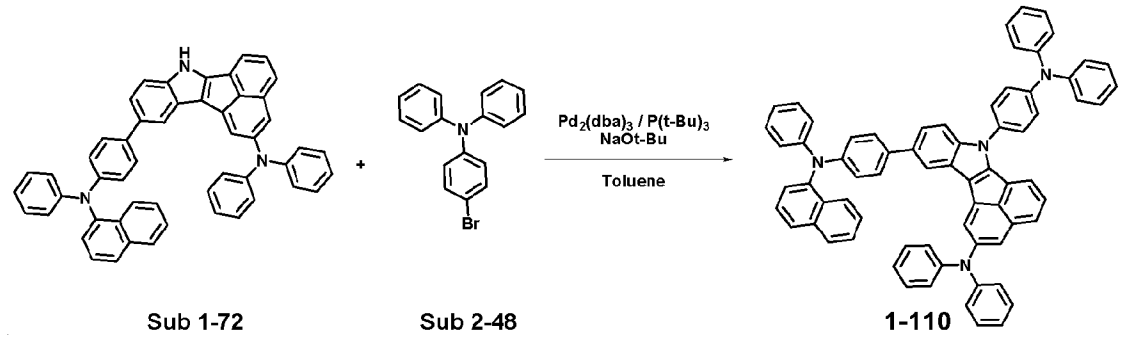


Sub 1-63 Sub 2-46 1-101

[381] Sub 1-63 (7.81g, 11.54mmol)에, Toluene (121ml), Sub 2-46 (1.9g, 11.54mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.32g, 0.35mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.19g, 0.92mmol), NaOt-Bu (3.33g, 34.63mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 6.41g (수율: 69%)을 얻었다.

[382] 16. 1-110의 합성예

[383]

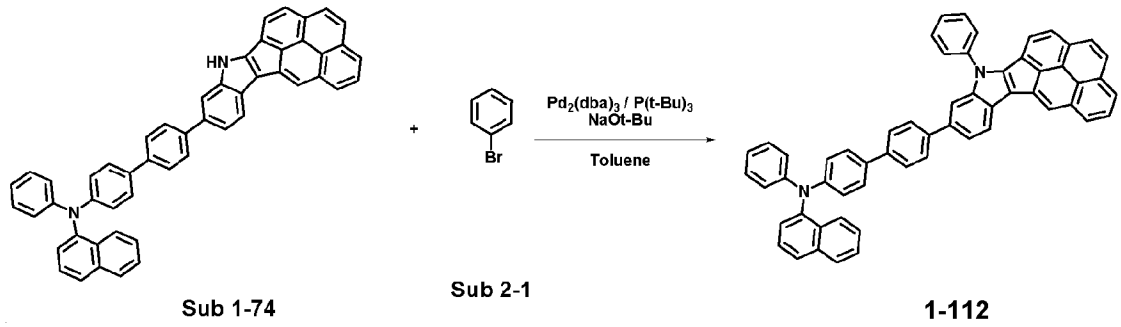


Sub 1-72 Sub 2-48 1-110

[384] Sub 1-72 (6.93g, 9.87mmol)에, Toluene (104ml), Sub 2-48 (3.2g, 9.87mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.27g, 0.3mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.16g, 0.79mmol), NaOt-Bu (2.85g, 29.61mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 6.81g (수율: 73%)을 얻었다.

[385] 17. 1-112의 합성

[386]



Sub 1-74 Sub 2-1 1-112

[387] Sub 1-74 (8.72g, 12.74mmol)에, Toluene (134ml), Sub 2-1 (2g, 12.74mmol), $Pd_2(dba)_3$ (0.35g, 0.38mmol), $P(t\text{-}Bu)_3$ (0.21g, 1.02mmol), NaOt-Bu (3.67g, 38.21mmol)을 첨가하고 상기 1-3 합성방법을 사용하여 생성물 7.95g (수율: 82%)을 얻었다.

[388] [표 3]

[389]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
1-3	m/z=467.17($C_{36}H_{21}N$=467.56)	1-5	m/z=433.18($C_{33}H_{23}N$=433.54)
1-6	m/z=482.18($C_{36}H_{22}N_2$=482.59)	1-7	m/z=423.11($C_{30}H_{17}NS$=423.53)
1-8	m/z=407.13($C_{30}H_{17}NO$=407.47)	1-10	m/z=472.17($C_{33}H_{20}N_4$=472.55)
1-12	m/z=547.20($C_{40}H_{25}N_3$=547.66)	1-13	m/z=445.16($C_{32}H_{19}N_3$=445.53)
1-14	m/z=571.20($C_{43}H_{25}N_3$=571.68)	1-15	m/z=610.22($C_{44}H_{26}N_4$=610.72)
1-17	m/z=551.15($C_{38}H_1N_3S$=551.67)	1-18	m/z=611.20($C_{44}H_{25}N_3O$=611.70)
1-19	m/z=571.20($C_{42}H_{25}N_3$=571.67)	1-20	m/z=545.19($C_{40}H_{23}N_3$=545.65)
1-21	m/z=661.25($C_{49}H_{31}N_3$=661.81)	1-22	m/z=526.22($C_{38}H_{18}D_5N_3$=526.65)
1-23	m/z=621.22($C_{46}H_{27}N_3$=621.74)	1-24	m/z=637.25($C_{47}H_{31}N_3$=637.77)
1-25	m/z=577.16($C_{40}H_{23}N_3S$=577.70)	1-27	m/z=585.18($C_{42}H_{23}N_3O$=585.67)
1-29	m/z=608.23($C_{46}H_{28}N_2$=608.73)	1-30	m/z=558.21($C_{42}H_{26}N_2$=558.68)
1-31	m/z=549.16($C_{40}H_{23}NS$=549.69)	1-33	m/z=708.26($C_{54}H_{32}N_2$=708.86)
1-35	m/z=724.25($C_{54}H_{32}N_2O$=724.86)	1-36	m/z=648.22($C_{48}H_{28}N_2O$=648.75)
1-37	m/z=615.20($C_{45}H_{29}NS$=615.79)	1-38	m/z=686.25($C_{50}H_{30}N_4$=686.82)
1-39	m/z=677.19($C_{48}H_{27}N_3S$=677.83)	1-40	m/z=717.19($C_{50}H_{27}N_3OS$=717.85)
1-41	m/z=713.26($C_{51}H_{31}N_5$=713.84)	1-42	m/z=653.19($C_{46}H_{27}N_3S$=653.79)
1-44	m/z=686.25($C_{50}H_{30}N_4$=686.82)	1-45	m/z=713.26($C_{51}H_{31}N_5$=713.84)
1-46	m/z=792.23($C_{56}H_{33}N_4S$=792.96)	1-49	m/z=593.21($C_{46}H_{27}N$=593.73)
1-51	m/z=619.23($C_{48}H_{29}N$=619.77)	1-53	m/z=610.22($C_{44}H_{26}N_4$=610.70)
1-54	m/z=736.26($C_{54}H_{32}N_4$=736.88)	1-57	m/z=788.29($C_{58}H_{36}N_4$=788.95)
1-59	m/z=545.19($C_{40}H_{23}N_3$=545.65)	1-60	m/z=595.20($C_{44}H_{25}N_3$=595.69)
1-68	m/z=534.21($C_{40}H_{26}N_2$=534.66)	1-69	m/z=752.32($C_{57}H_{40}N_2$=752.96)
1-70	m/z=818.28($C_{60}H_{38}N_2S$=819.04)	1-71	m/z=903.36($C_{68}H_{45}N_3$=904.13)
1-72	m/z=969.41($C_{73}H_{51}N_3$=970.23)	1-73	m/z=883.30($C_{64}H_{41}N_3S$=884.11)
1-75	m/z=560.23($C_{42}H_{28}N_2$=560.70)	1-76	m/z=762.30($C_{58}H_{38}N_2$=762.96)
1-77	m/z=726.30($C_{55}H_{38}N_2$=726.92)	1-78	m/z=876.35($C_{67}H_{44}N_2$=877.10)
1-79	m/z=798.30($C_{61}H_{38}N_2$=798.99)	1-80	m/z=742.24($C_{54}H_{34}N_2S$=742.94)
1-83	m/z=712.29($C_{54}H_{36}N_2$=712.90)	1-84	m/z=726.30($C_{55}H_{38}N_2$=726.92)

[390]

1-85	m/z=898.33($C_{69}H_{42}N_2$=899.11)	1-87	m/z=925.38($C_{73}H_{48}N_2$=953.20)
1-88	m/z=818.28($C_{60}H_{38}N_2S$=819.04)	1-90	m/z=762.30($C_{58}H_{38}N_2$=762.96)
1-95	m/z=636.26($C_{48}H_{32}N_2$=636.80)	1-96	m/z=699.27($C_{52}H_{33}N_3$=699.86)
1-97	m/z=752.32($C_{57}H_{40}N_2$=752.96)	1-98	m/z=959.33($C_{70}H_{45}N_3S$=960.21)
1-100	m/z=788.32($C_{60}H_{40}N_2$=788.99)	1-101	m/z=804.33($C_{59}H_{40}N_4$=805.00)
1-102	m/z=874.33($C_{67}H_{42}N_2$=875.09)	1-103	m/z=610.24($C_{46}H_{30}N_2$=610.76)
1-104	m/z=852.35($C_{65}H_{44}N_2$=853.08)	1-108	m/z=825.33($C_{64}H_{41}N_3$=852.05)
1-109	m/z=742.24($C_{54}H_{34}N_2S$=742.94)	1-110	m/z=944.39($C_{70}H_{48}N_4$=945.18)
1-111	m/z=660.26($C_0H_3N_2$=)	1-112	m/z=760.29($C_{58}H_{36}N_2$=760.94)

[391] 한편, 상기에서는 화학식 1로 표시되는 본 발명의 예시적 합성예를 설명하였지만, 이들은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응, Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (*Org*. Lett. 2011, 13, 5504), Suzuki cross-coupling 반응 등에 기초한 것으로 구체적 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 1에 정의된 다른 치환기 (R^1~R^3, L^1, Ar^1 등의 치환기)가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다. 또한, 이들에 구체적으로 명시되지 않은 치환기가 결합되더라도 상기 반응들은 진행할 것이다.

[392] 한편, M 1, M 1', M 1"을 합성시 Bromination 방법은 SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 11 *(3)*, 253-259 (1981), *J. Nat. Prod.* 2006, *69,* 1596-1600를 참조하여 이용할 수 있다.

[393]

[394] 유기전기소자의 제조평가

[395] [실시예 1] 적색유기전기발광소자 (인광호스트)

[396] 본 발명의 화합물을 발광층의 발광 호스트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 4,4',4"-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine ("2-TNATA"로 약기함)막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 위에 정공수송 화합물로서 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-Nphenylamino]biphenyl ("NPD"로 약기함)막을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상부에 호스트 물질로 본 발명 화합물 1-13을, 도판트 물질로 bis-(1-phenylisoquinoline)iridium(III)acetylacetonate ("$(piq)_2Ir(acac)$"로 약기함)를 사용하여 95:5 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 발광층을 증착하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 정공저지층으로 (1,1'-biphenyl-4-olato)bis(2-methyl-8-quinolinolato)aluminum ("BAlq"로 약기함)을 10 nm 두께로 진공증착하고, 상기 정공저지층 상에 전자수송층으로

tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum ("Alq_3"로 약칭함)을 40 nm 두께로 진공증착하였다. 이후, 전자주입층으로 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

[397] [실시예 2] 내지 [실시예 20] 적색유기전기발광소자

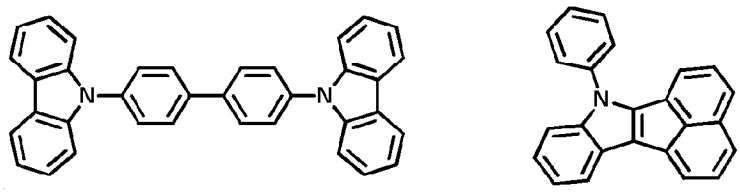
[398] 실시예 2 내지 실시예20의 경우, 발광층의 적색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 1-13 대신 하기 표 4에 기재된 본 발명의 각 화합물을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

[399] [비교예 1] 및 [비교예 2]

[400] 비교예1 및 비교예 2는, 발광층의 적색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 1-13 대신 하기 비교화합물 1 및 2를 각각 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

[401] <비교화합물 1> <비교화합물 2>

[402]



[403] 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 20, 비교예 1 및 비교예 2에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 2500cd/m^2 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 4와 같다.

[404] [표 4]

[405]

	화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm2)	휘도 (cd/m^2)	효율 (cd/A)	수명 T(95)	CIE	
							x	y
비교예(1)	비교화합물 1	6.5	35.2	2500	7.1	69.2	0.66	0.32
비교예(2)	비교화합물 2	6.3	30.5	2500	8.2	83.4	0.66	0.31
실시예(1)	화합물 1-13	5.2	18.4	2500	13.6	124.0	0.65	0.32
실시예(2)	화합물 1-14	5.2	18.8	2500	13.3	123.5	0.66	0.32
실시예(3)	화합물 1-15	5.4	19.6	2500	12.8	118.3	0.66	0.31
실시예(4)	화합물 1-17	5.5	19.8	2500	12.6	119.5	0.66	0.32
실시예(5)	화합물 1-18	5.4	19.2	2500	13.0	118.2	0.65	0.32
실시예(6)	화합물 1-19	5.4	18.9	2500	13.2	120.7	0.66	0.31
실시예(7)	화합물 1-20	5.2	18.5	2500	13.5	121.2	0.66	0.32
실시예(8)	화합물 1-21	5.3	19.5	2500	12.8	121.8	0.65	0.32
실시예(9)	화합물 1-22	5.3	20.0	2500	12.5	118.5	0.66	0.32
실시예(10)	화합물 1-23	5.4	19.3	2500	12.9	119.6	0.66	0.32
실시예(11)	화합물 1-25	5.4	19.8	2500	12.6	119.5	0.65	0.31
실시예(12)	화합물 1-27	5.5	19.5	2500	12.8	119.2	0.65	0.32
실시예(13)	화합물 1-59	5.4	19.1	2500	13.1	122.0	0.66	0.31
실시예(14)	화합물 1-38	5.5	17.0	2500	14.7	106.7	0.65	0.32
실시예(15)	화합물 1-39	5.4	16.7	2500	15.0	106.9	0.66	0.31
실시예(16)	화합물 1-40	5.4	16.9	2500	14.8	107.7	0.66	0.32
실시예(17)	화합물 1-53	5.5	16.9	2500	14.8	106.6	0.65	0.31
실시예(18)	화합물 1-54	5.5	17.5	2500	14.3	109.9	0.65	0.32
실시예(19)	화합물 1-44	5.6	21.6	2500	11.6	96.4	0.66	0.32
실시예(20)	화합물 1-46	5.6	22.5	2500	11.1	94.1	0.65	0.32

[406] 상기 표 4의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 발광층의 인광호스트 재료로 사용한 유기전기발광소자는 발광효율과 구동전압 그리고 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다.

[407] 즉, 일반적인 호스트물질로 사용되는 CBP인 비교화합물 1 보다는 비교화합물 2와 같은 코어를 가진 화합물이 우수한 소자 결과를 나타내었고, 비교화합물 2의 코어에 헤테로고리기가 치환되어 있는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물이 구동전압은 가장 낮고, 효율 및 수명은 극대화되는 가장 우수한 소자 결과를 나타내었다.

[408] 이는 본 발명의 코어에 전자수송(electron transfer, ET) 특성을 갖는 헤테로고리기(실시예 1 내지 실시예 13)가 치환되면서 LUMO 에너지 값이 상대적으로 낮아져 전자수송층으로 전자를 용이하게 받을 수 있고 이로 인해 발광층 내의 전하균형(charge balance)을 향상시켜 결과적으로 낮은 구동 전압, 높은 효율 및 수명의 결과를 야기시킨 것으로 판단된다. 따라서 이는 본 발명의 코어에 ET 특성을 갖는 헤테로고리기가 치환되면서, 화학적 물리적 특성이

현저히 달라질 수 있음을 시사하고 있다.

[409] 또한, 본 발명의 화합물에서 Ar^1이 헤테로고리기이면서, R^1 내지 R^3의 위치에 다른 치환기가 치환될 경우(실시예 14 내지 실시예 18)가 실시예 1 내지 실시예 13의 경우 보다 효율이 증가하고 수명이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Ar^1이 벤젠이고(비교예 2), R^1 내지 R^3의 위치에 다른 치환기가 추가적으로 치환될 경우(실시예 19 내지 실시예 20)에는 비교예 2보다는 효율 및 수명이 상승하는 것을 알 수 있었다.

[410] 특히 코어의 R^1 내지 R^3의 위치에 카바졸, 다이벤조퓨란, 다이벤조싸이오펜이 치환되었을 때 효율이 상승하는 것을 알 수 있었으며, 카바졸의 2차 치환기가 헤테로고리기를 갖는 경우에는 효율 및 수명이 가장 극대화되는 것을 알 수 있었다.

[411] 이는 동일한 모핵일지라도 특정 치환기가 도입됨에 따라 화합물의 에너지 레벨과 같은 화학적 특성이 달라지고, 패킹밀도(packing density)와 같은 소자적 특성이 달라져 현저히 다른 소자 특성이 나타날 수 있음을 시사하고 있다.

[412] 특히 인광호스트의 경우 정공수송층 및 도펀트와의 상호관계를 파악해야 하는 바 유사한 모핵을 사용하더라도 본 발명의 화합물이 인광호스트에서 나타내는 특징을 유추하기는 매우 어려울 것이다.

[413] [실시예 21] 녹색유기전기발광소자 (인광호스트)

[414] 본 발명의 화합물을 발광층의 발광 호스트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기 발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 2-TNATA 막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 위에 정공수송 화합물로서 NPD 막을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상부에 호스트 물질로 본 발명 화합물 1-10을, 도판트 물질로 tris(2-phenylpyridine)-iridium ("$Ir(ppy)_3$"으로 약기함)을 사용하여 95:5 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 발광층을 증착하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 정공저지층으로 BAlq을 10 nm 두께로 진공증착하고, 상기 정공저지층 상에 전자수송층으로 Alq_3을 40 nm 두께로 진공증착하였다. 이후, 전자주입층으로 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

[415] [실시예 22] 내지 [실시예 32] 녹색유기전기발광소자

[416] 실시예 22 내지 실시예 32는, 발광층의 녹색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 1-10 대신 하기 표 5에 기재된 본 발명의 각 화합물을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 21과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

[417] [비교예 3] 및 [비교예 4]

[418] 비교예 3 및 비교예 4는 발광층의 녹색 호스트 물질로 본 발명의 화합물 1-10 대신 상기 비교화합물 1 및 2를 각각 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 21과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

[419] 본 발명의 실시예 21 내지 실시예 32, 비교예 3 및 비교예 4에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 5000cd/m^2 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 5와 같다.

[420] [표 5]

[421]

	화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm2)	휘도 (cd/m^2)	효율 (cd/A)	수명 T(95)	CIE	
							X	Y
비교예(3)	비교화합물 1	5.9	21.2	5000	23.6	56.4	0.31	0.6
비교예(4)	비교화합물 2	5.7	18.9	5000	26.4	87.6	0.31	0.61
실시예(21)	화합물 1-10	5.4	13.1	5000	38.2	126.6	0.3	0.60
실시예(22)	화합물 1-12	5.5	13.9	5000	36.1	124.7	0.31	0.61
실시예(23)	화합물 1-41	5.3	12.3	5000	40.8	119.2	0.30	0.60
실시예(24)	화합물 1-42	5.4	12.7	5000	39.3	116.3	0.31	0.61
실시예(25)	화합물 1-45	5.5	15.0	5000	33.4	102.6	0.30	0.61
실시예(26)	화합물 1-33	5.5	16.8	5000	29.8	100.9	0.31	0.61
실시예(27)	화합물 1-49	5.5	16.8	5000	29.8	93.3	0.30	0.60
실시예(28)	화학물 1-29	5.5	16.0	5000	31.2	99.5	0.31	0.60
실시예(29)	화합물 1-30	5.5	15.3	5000	32.7	97.3	0.30	0.60
실시예(30)	화합물 1-31	5.5	16.4	5000	30.5	95.2	0.31	0.61
실시예(31)	화합물 1-35	5.3	13.3	5000	37.5	111.5	0.30	0.60
실시예(32)	화합물 1-37	5.4	14.2	5000	35.2	104.7	0.31	0.61

[422] 상기 표 5의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 발광층의 인광호스트 재료로 사용한 소자가 비교예 3 및 4의 소자보다 낮은 구동전압과 높은 발광효율 및 장수명을 나타내는 것을 확인하였다.

[423] 이는 본 발명의 코어에 ET 특성을 갖는 헤테로고리기(실시예 21 내지 실시예 22)가 치환되면서 LUMO 에너지 값이 상대적으로 낮아져 전자수송층으로 전자를 쉽게 받을 수 있고 이로 인해 발광층 내의 전하균형을 향상시켜 결과적으로 낮은 구동전압, 높은 효율 및 장수명의 결과를 야기시킨 것으로 판단된다. 따라서 이는 본 발명의 코어에 ET 특성을 갖는 헤테로고리기가 치환되면서, 화학적 물리적 특성이 현저히 달라질 수 있음을 시사하고 있다.

[424] 또한, 본 발명의 화합물의 Ar^1이 헤테로고리기이면서, R^1 내지 R^3의 위치에 다른 치환기가 치환될 경우(실시예 23 내지 실시예 24)가 실시예 21 내지 실시예 22인 경우 보다 효율이 증가하고 수명이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Ar^1이 벤젠(비교예4) 또는 나프탈렌인 경우, R^1 내지 R^3의 위치에 다른 치환기가 추가적으로 치환될 때(실시예 28 네지 실시예 30)에는 비교예 4보다 효율 및 수명이 상승하는 것을 알 수 있었다.

[425] 따라서 코어의 R^1 내지 R^3의 위치에 추가적으로 치환기가 치환되었을 때 효율이 상승하는 것을 알 수 있었다. 또한 카바졸의 2차 치환기가 헤테로고리기를 갖는 경우(실시예 25)에는 효율 및 수명이 극대화되는 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[426] 즉, 이는 동일한 모핵일지라도 특정 치환기가 도입됨에 따라 화합물의 에너지 레벨과 같은 화학적 특성이 달라지고, 패킹밀도와 같은 소자적 특성이 달라져 현저히 다른 소자 특성이 나타날 수 있음을 시사하고 있다.

[427] 특히 인광호스트의 경우 정공수송층 및 도펀트와의 상호관계를 파악해야 하는 바 유사한 코어를 사용하더라도 본 발명의 화합물이 인광호스트에서 나타내는 특징을 유추하기는 매우 어려울 것이다.

[428] [실시예 33] 녹색유기전기발광소자 (정공수송층)

[429] 본 발명의 화합물을 정공수송층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 2-TNATA 막을 진공증착하여 60 nm 두께의 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 상에 본 발명의 화합물 1-68을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 상부에 호스트 물질로 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl ("CBP"로 약기함)을 사용하였으며, 도판트 물질로 $Ir(ppy)_3$를 사용하여 90:10 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 발광층을 증착하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 정공저지층으로 BAlq를 10 nm 두께로 진공증착하고, 상기 정공저지층 상에 전자수송층으로 Alq_3을 40 nm 두께로 진공증착하였다. 이후, 전자주입층으로 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

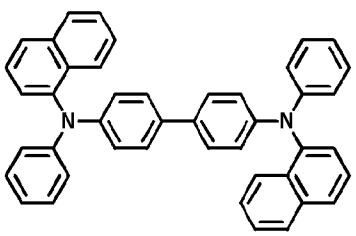
[430] [실시예 34] 내지 [실시예 59] 녹색유기전기발광소자

[431] 실시예 34 내지 실시예 59는, 정공수송층 물질로 본 발명의 화합물 1-68 대신 하기 표 6에 기재된 본 발명의 각 화합물을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 33과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

[432] [비교예 5]

[433] 비교예 5는 정공수송층 물질로 본 발명의 화합물 1-68 대신 하기 비교화합물 3을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 33과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제조하였다.

[434] <비교화합물 3>

[435] 

[436] 본 발명의 실시예 33 내지 실시예 59 및 비교예 5에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresearch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 5000cd/m^2 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 6과 같다.

[437] [표 6]

[438]

	화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm2)	휘도 (cd/m^2)	효율 (cd/A)	수명 T(95)	CIE	
							X	Y
비교예(5)	비교화합물 1	6	21.6	5000	23.1	56.5	0.33	0.62
실시예(33)	화합물 1-68	5.4	16.5	5000	30.3	117.8	0.32	0.61
실시예(34)	화합물 1-69	5.5	16.6	5000	30.2	117.7	0.33	0.6
실시예(35)	화합물 1-71	5.4	14.2	5000	35.3	126.7	0.31	0.61
실시예(36)	화합물 1-72	5.5	14.4	5000	34.7	125.4	0.32	0.6
실시예(37)	화합물 1-73	5.5	14.7	5000	34.1	128.4	0.33	0.61
실시예(38)	화합물 1-75	5.5	15.3	5000	32.7	119.9	0.32	0.6
실시예(39)	화합물 1-77	5.4	16.6	5000	30.1	119.7	0.32	0.61
실시예(40)	화합물 1-78	5.5	16.7	5000	30	120.3	0.32	0.6
실시예(41)	화합물 1-79	5.5	16.7	5000	30	119.2	0.32	0.61
실시예(42)	화합물 1-80	5.5	16.4	5000	30.4	122.7	0.32	0.61
실시예(43)	화합물 1-83	5.4	15.8	5000	31.6	121.2	0.31	0.61
실시예(44)	화합물 1-84	5.5	15.3	5000	32.6	124	0.32	0.6
실시예(45)	화합물 1-87	5.5	16.1	5000	31.1	121	0.32	0.6
실시예(46)	화합물 1-88	5.5	14.7	5000	33.9	128.6	0.33	0.61
실시예(47)	화합물 1-90	5.4	14.0	5000	35.8	126.6	0.32	0.61
실시예(48)	화합물 1-95	5.5	16.8	5000	29.8	115.5	0.32	0.61
실시예(49)	화합물 1-96	5.6	16.0	5000	31.3	117.5	0.31	0.61
실시예(50)	화합물 1-97	5.6	16.9	5000	29.5	118.5	0.31	0.6
실시예(51)	화합물 1-98	5.4	14.7	5000	33.9	126	0.33	0.61
실시예(52)	화합물 1-100	5.5	14.4	5000	34.7	126.4	0.32	0.6
실시예(53)	화합물 1-102	5.4	14.5	5000	34.5	127	0.32	0.6
실시예(54)	화합물 1-103	5.5	16.4	5000	30.4	120	0.32	0.61
실시예(55)	화합물 1-104	5.4	15.9	5000	31.5	119.4	0.31	0.61
실시예(56)	화합물 1-108	5.6	16.2	5000	30.8	120.3	0.32	0.6
실시예(57)	화합물 1-109	5.6	16.4	5000	30.5	119.3	0.32	0.6
실시예(58)	화합물 1-111	5.5	16.3	5000	30.6	122.9	0.33	0.61
실시예(59)	화합물 1-112	5.6	16.8	5000	29.7	121.2	0.33	0.61

[439] 상기 표 6의 측정 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 정공수송층 재료로 사용한 소자가 비교화합물 3을 정공수송층의 재료로 사용한

소자보다 발광효율과 수명이 현저히 개선된 것을 확인하였다.

[440] 이와 같은 결과는, 본 발명 화합물의 모핵 R^1 내지 R^3에 아민기($-L^a-N(R^a)(R^b)$)를 적용시킴으로써 정공수송층으로도 사용할 수 있게 하였고, 본 발명화합물의 고유 특성인 깊은 HOMO 에너지 레벨과 높은 T1 값을 갖기 때문에, 전자를 저지(blocking)하는 능력을 향상시킴과 동시에 정공이 발광층으로 원활하게 수송되어 결과적으로 엑시톤이 발광층 내에 더욱 쉽게 생성되면서 효율이 향상되는 것으로 판단된다.

[441] 앞에서 설명한 특성인 깊은 HOMO 에너지 레벨, 높은 T1 값 등을 종합해 보면, 본 발명 화합물의 모핵 R^1 내지 R^3에 아민기($-L^a-N(R^a)(R^b)$)를 도입함에 따라 밴드갭, 전기적 특성, 계면 특성 등이 크게 변화될 수 있다는 것을 보여주며 이는 소자의 성능향상에 주요 인자로 작용한다는 것을 확인할 수 있다.

[442] 또한 정공수송층의 경우에는 발광층(호스트)과의 상호관계를 파악해야 하는바, 유사한 코어를 사용하더라도 본 발명 화합물이 사용된 정공수송층에서 나타내는 특징을 유추하는 것은 통상의 기술자라 하더라도 매우 어려울 것이다.

[443] 아울러, 전술한 소자 제작의 평가 결과에서는 발광층 또는 정공수송층의 관점에서 소자특성을 설명하였으나, 발광층의 재료로 사용되는 화합물은 전자수송층, 전자주입층, 정공주입층, 정공수송층 및 발광보조층 등 유기전기소자의 다른 유기물층에 단일 또는 다른 재료와의 혼합물로 사용될 수 있다. 따라서 본 발명의 화합물은 발광층 이외에 다른 유기물층, 예를 들어 전자수송층, 전자주입층, 정공주입층, 정공수송층 및 발광보조층 등에 단일 또는 다른 재료와의 혼합물로 사용될 수 있다.

[444] 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 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

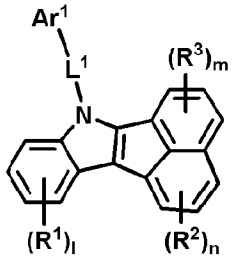
[445] **CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION**

[446] 본 특허출원은 2015년 12월 4일 한국에 출원한 특허출원번호 제10-2015-0172036호에 대해 미국 특허법 119조 내지 121조, 365조 (35 U.S.C §19조 내지 §121조, §365조)에 따라 우선권을 주장하며, 그 모든 내용은 참고문헌으로 본 특허출원에 병합된다. 아울러, 본 특허출원은 미국 이외에 국가에 대해서도 위와 동일한 이유로 우선권을 주장하면 그 모든 내용은 참고문헌으로 본 특허출원에 병합된다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^3은 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; 및 -L^a-N(R^a)(R^b);로 이루어진 군에서 선택되며, 이웃한 R^1끼리, 이웃한 R^2끼리, 이웃한 R^3끼리, 또는 R^2와 R^3끼리 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성할 수 있으며,

l은 0 내지 4의 정수이며, m 및 n은 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이며,

L^1은 서로 독립적으로 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택되고,

Ar^1은 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; -L^a-N(R^a)(R^b); C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

단, L^1이 단일결합이고 Ar^1이 메틸 또는 페닐인 경우, R^1 내지 R^3이 모두 수소인 경우는 제외하며,

상기 L^a는 서로 독립적으로 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로아릴렌기;로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}

의 알콕실기; -L'-N(R')(R"); 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 L'은 서로 독립적으로 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로아릴렌기;로 이루어진 군에서 선택되고,

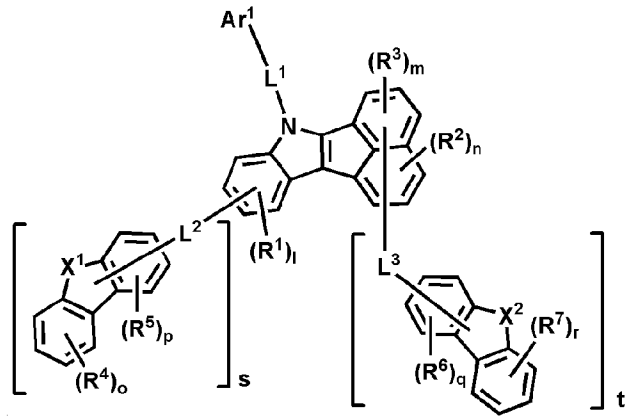
상기 R' 및 R"은 서로 독립적으로 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 알킬기, 융합고리기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕실기, 아릴옥시기, 아릴렌기, 플루오렌일렌기, R^1 내지 R^3 중 이웃한 기끼리 서로 결합하여 형성된 고리, 및 R^2와 R^3가 서로 결합하여 형성된 고리 각각은 중수소; 할로겐; 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C_1-C_{20}의 알킬싸이오기; C_1-C_{20}의 알콕실기; C_1-C_{20}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_6-C_{20}의 아릴기; 중수소로 치환된 C_6-C_{20}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{20}의 헤테로고리기; C_3-C_{20}의 시클로알킬기; C_7-C_{20}의 아릴알킬기; C_8-C_{20}의 아릴알켄일기; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서,

Ar^1, L^1, R^1 내지 R^3, l, m, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하며,

s는 0 내지 4의 정수이고, t는 0 내지 6의 정수이며, 단 s+t는 1 이상의

정수이며,

L^2 및 L^3은 서로 독립적으로, 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택되며,

X^1 및 X^2는 서로 독립적으로 N, N-L^4-Ar^2, O, S, $C(R^8)(R^9)$ 또는 $Si(R^{10})(R^{11})$이며, X^1이 N인 경우 X^1은 L^2와 결합되며, X^2가 N인 경우 X^2는 L^3과 결합되며

R^4 내지 R^7은 서로 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_6-C_{60}의 방향족 고리와 C_3-C_{60}의 지방족 고리의 융합고리기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; 및 -L^a-N(R^a)(R^b);로 이루어진 군에서 선택되며, R^4 내지 R^7 중 이웃한 기끼리, R^4와 R^5끼리, 또는 R^6과 R^7끼리 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 형성할 수 있으며,

o, p, q 및 r은 각각 0 내지 4의 정수이며,

상기 L^4는 서로 독립적으로, 단일결합; C_6-C_{60}의 아릴렌기; 플루오렌일렌기; 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기;로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 Ar^2는 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; -L^a-N(R^a)(R^b); C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

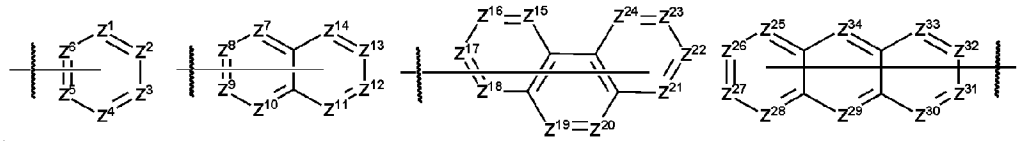
상기 R^8 내지 R^{11}은 서로 독립적으로 수소; 중수소; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{30}의 알켄일기; C_2-C_{30}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; C_1-C_{30} 실릴기; C_6-C_{60}의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; 플루오렌일기; 및 -L^a-N(R^a)(R^b)로 이루어진 군에서 선택되며, R^8과 R^9끼리, 또는 R^{10}과 R^{11}끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며,

상기 L^a, R^a 및 R^b는 제 1항에서 정의된 것과 동일하다.

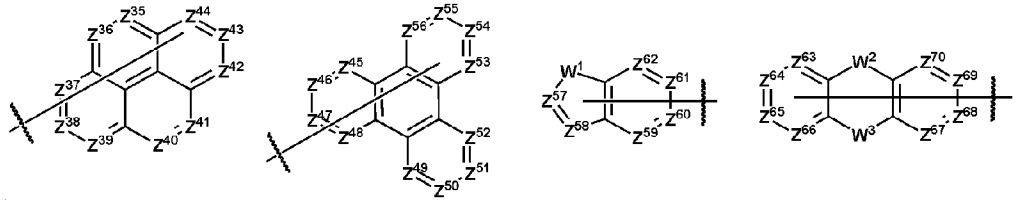
[청구항 3] 제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 Ar^1이 하기 그룹 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

<Z-1> <Z-2> <Z-3> <Z-4>



<Z-5> <Z-6> <Z-7> <Z-8>



Z^1 내지 Z^{70}은 서로 독립적으로 C, CR^{12} 또는 N이며,

W^1 내지 W^3은 단일결합, $C(R^{13})(R^{14})$, $N(Ar^3)$, O, S 또는 $Si(R^{15})(R^{16})$이며,

R^{12}는 수소; 중수소; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{30}의 알켄일기; C_2-C_{30}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; C_1-C_{30}의 실릴기; C_6-C_{60}의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; 플루오렌일기; 및 $-L^a-N(R^a)(R^b)$로 이루어진 군에서 선택되며, 이웃한 기끼리 서로 결합하여 적어도 하나의 고리를 선택적으로 형성할 수 있으며,

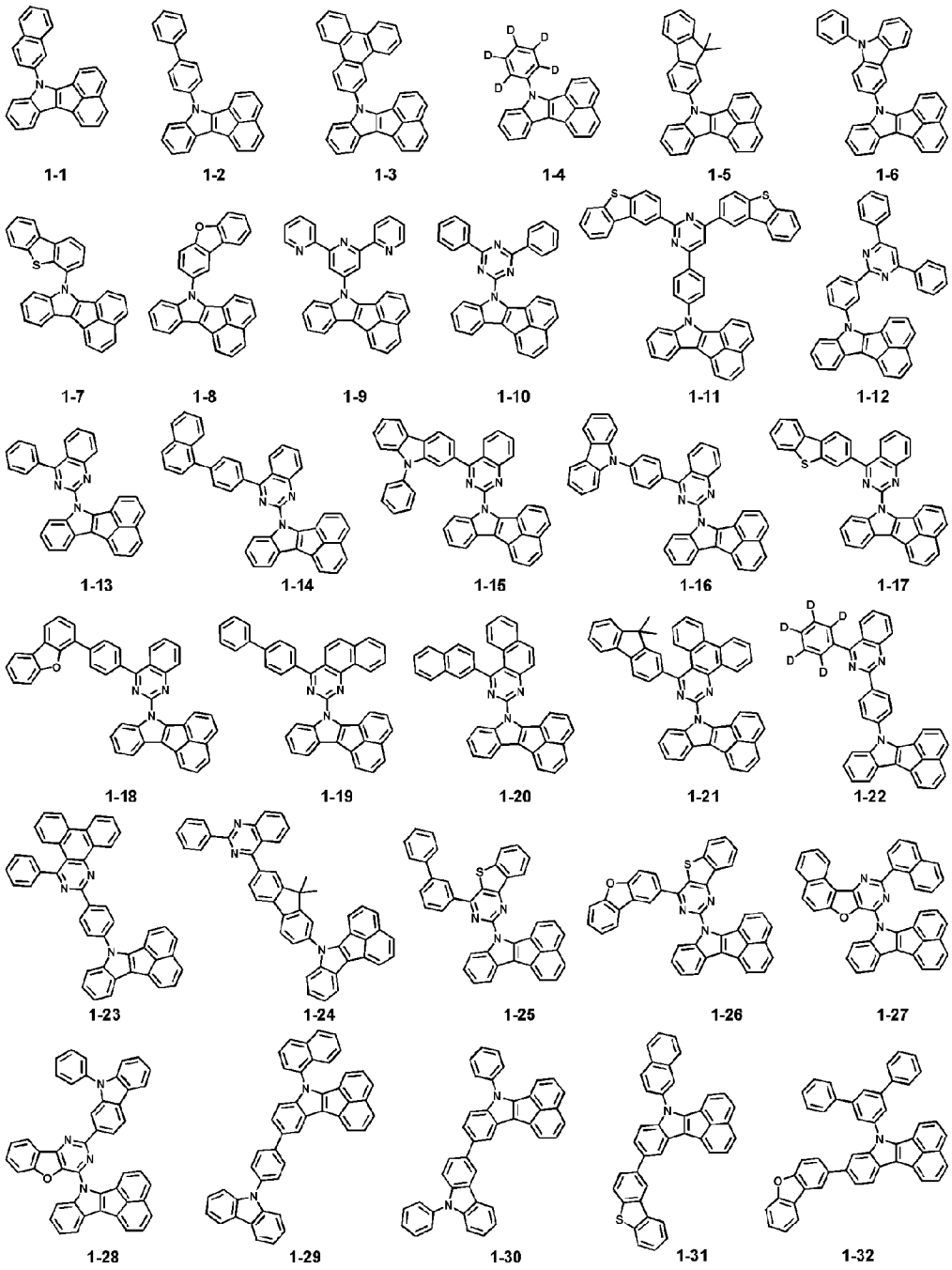
R^{13} 내지 R^{16}은 서로 독립적으로 수소; 중수소; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{30}의 알켄일기; C_2-C_{30}의 알킨일기; C_1-C_{30}의 알콕실기; C_6-C_{30}의 아릴옥시기; C_1-C_{30}의 실릴기; C_6-C_{60}의 아릴기; O, N, S, Si 및 P 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; 플루오렌일기; 및 $-L^a-N(R^a)(R^b)$로 이루어진 군에서 선택되거나, R^{13}과 R^{14}끼리 또는 R^{15}와 R^{16}끼리 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며,

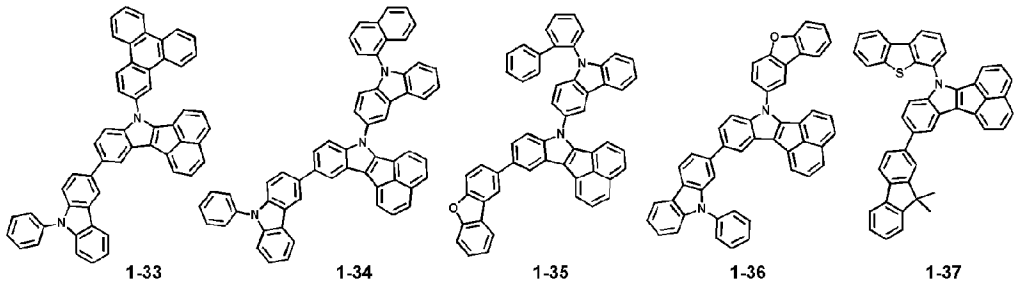
Ar^3은 C_6-C_{60}의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C_2-C_{60}의 헤테로고리기; C_3-C_{60}의 지방족고리와 C_6-C_{60}의 방향족고리의 융합고리기; C_1-C_{50}의 알킬기; C_2-C_{20}의 알켄일기; C_2-C_{20}의 알킨일기; $-L^a-N(R^a)(R^b)$; C_1-C_{30}의 알콕실기; 및 C_6-C_{30}의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 L^a, R^a 및 R^b는 제 1항에서 정의된 것과 동일하다.

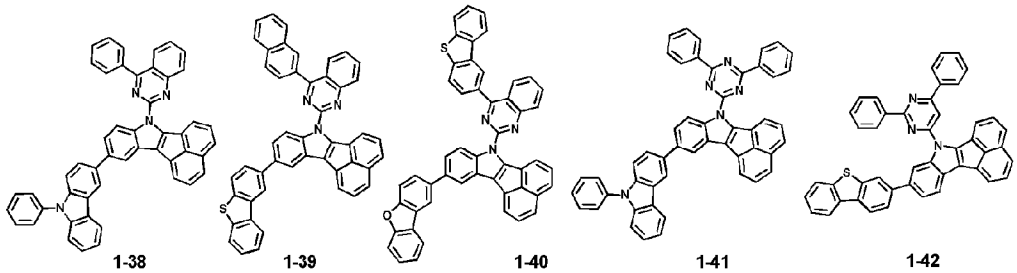
[청구항 4] 제 1항에 있어서,

하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

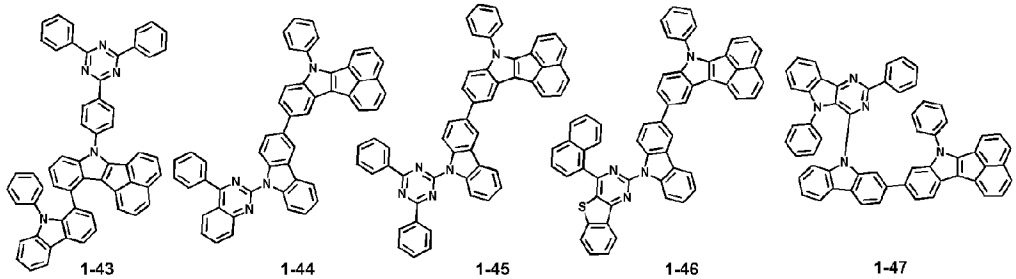

1-1
1-2
1-3
1-4
1-5
1-6
1-7
1-8
1-9
1-10
1-11
1-12
1-13
1-14
1-15
1-16
1-17
1-18
1-19
1-20
1-21
1-22
1-23
1-24
1-25
1-26
1-27
1-28
1-29
1-30
1-31
1-32



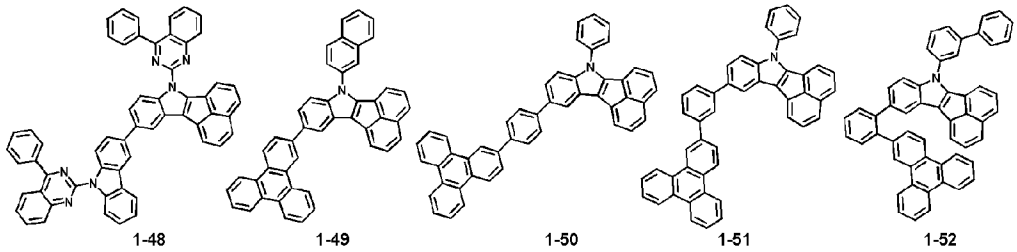
1-33 1-34 1-35 1-36 1-37



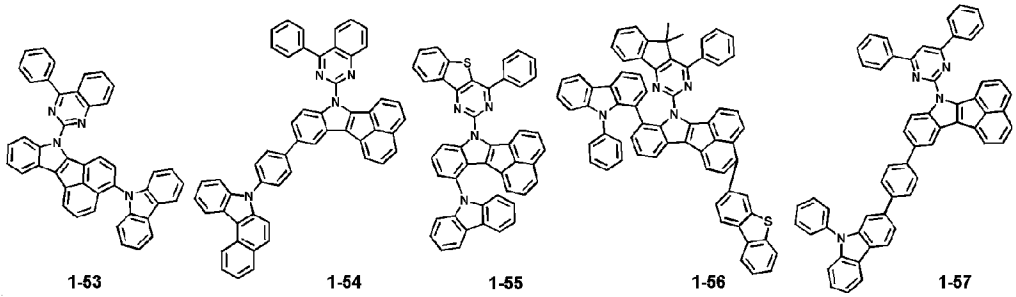
1-38 1-39 1-40 1-41 1-42



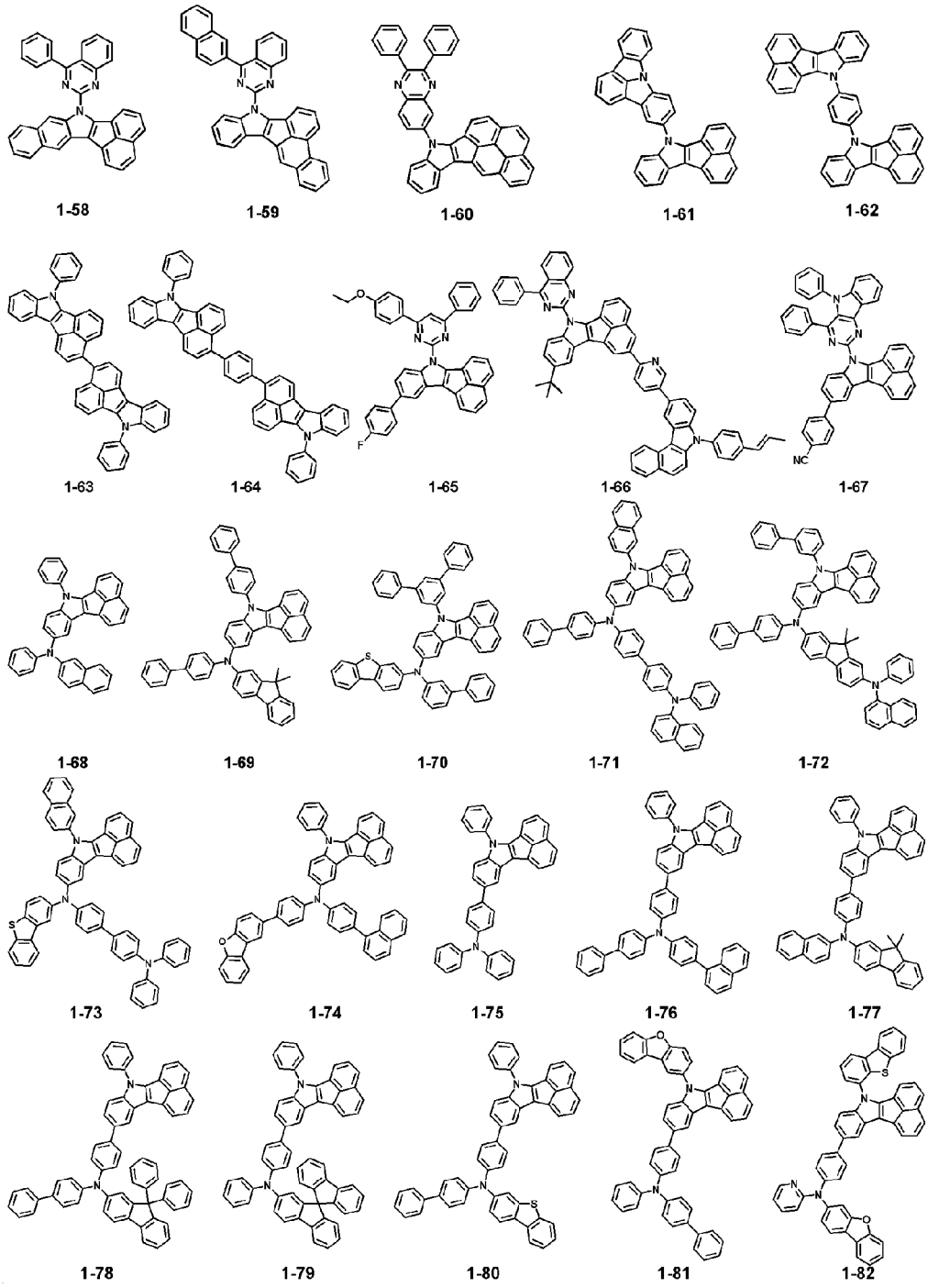
1-43 1-44 1-45 1-46 1-47

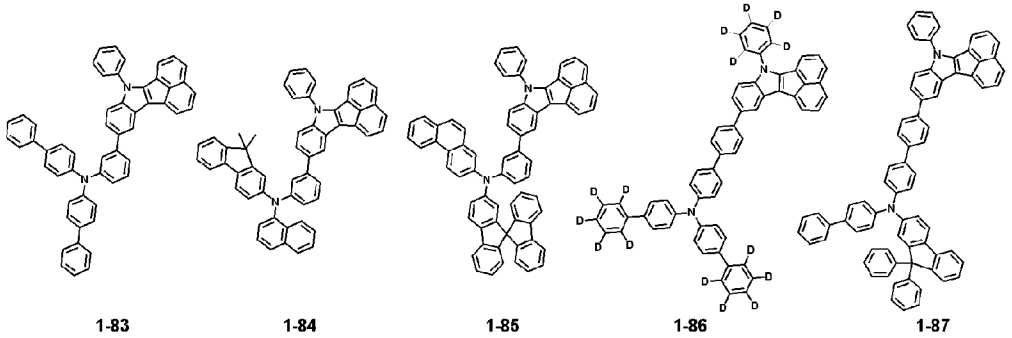


1-48 1-49 1-50 1-51 1-52

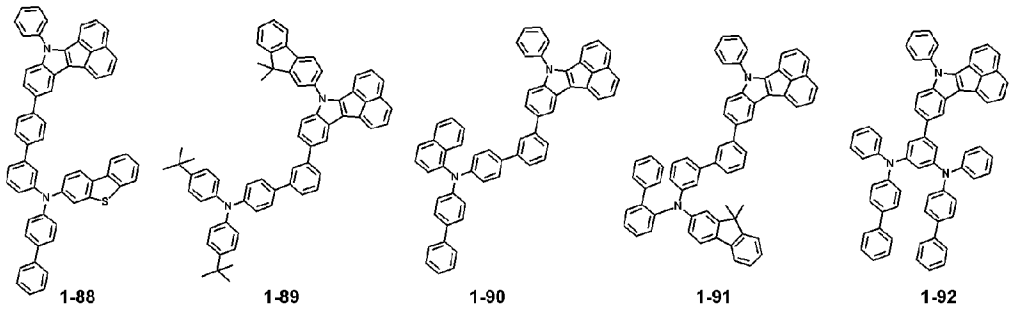


1-53 1-54 1-55 1-56 1-57

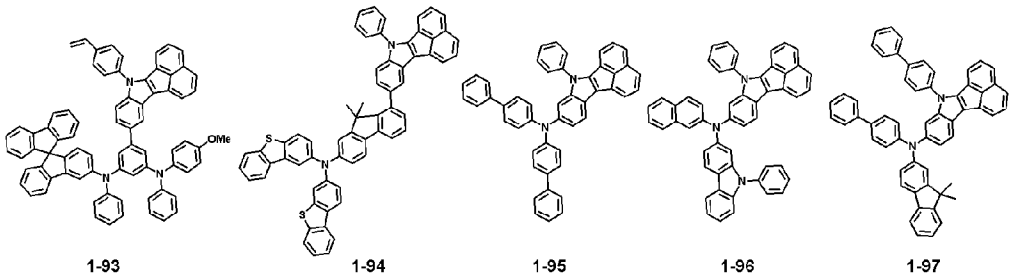

1-58
1-59
1-60
1-61
1-62
1-63
1-64
1-65
1-66
1-67
1-68
1-69
1-70
1-71
1-72
1-73
1-74
1-75
1-76
1-77
1-78
1-79
1-80
1-81
1-82



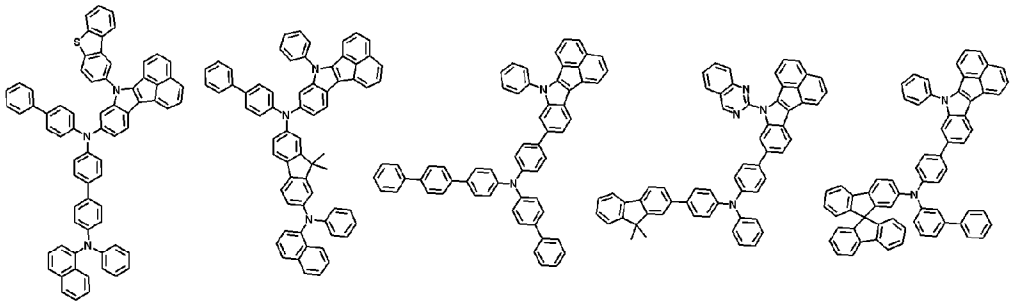
1-83 1-84 1-85 1-86 1-87



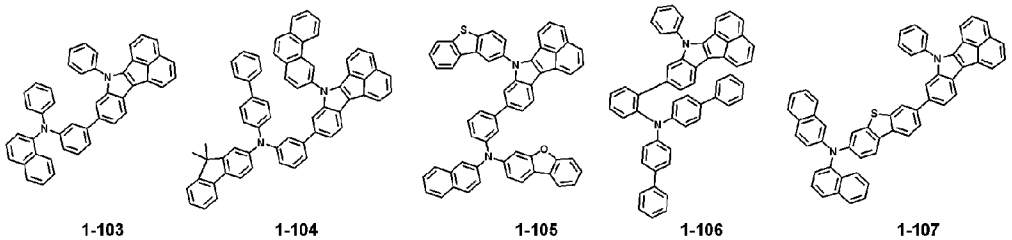
1-88 1-89 1-90 1-91 1-92



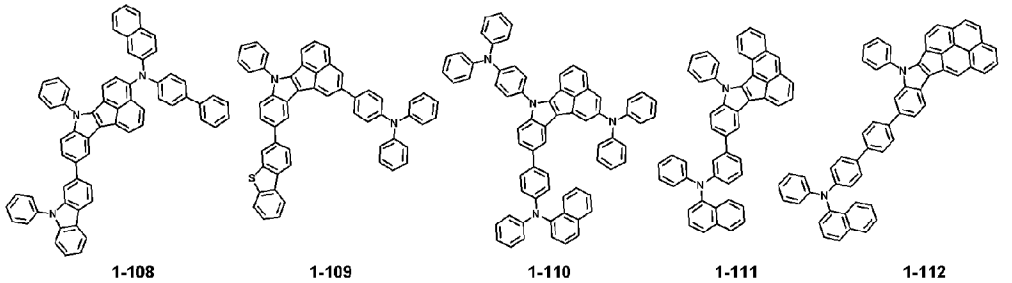
1-93 1-94 1-95 1-96 1-97



1-98 1-99 1-100 1-101 1-102



1-103 1-104 1-105 1-106 1-107



1-108 1-109 1-110 1-111 1-112

.

[청구항 5] 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함하는 유기전기소자에 있어서,
상기 유기물층은 제 1항의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

[청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 화합물은 상기 유기물층의 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층, 발광층, 전자수송보조층 및 전자수송층 중 적어도 하나의 층에 포함되며,
상기 화합물은 1종 단독 화합물 또는 2종 이상의 혼합물의 성분으로 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

[청구항 7] 제 5항에 있어서,
상기 제 1전극과 제 2전극의 일면 중 상기 유기물층과 반대되는 적어도 일면에 형성되는 광효율 개선층을 더 포함하는 유기전기소자.

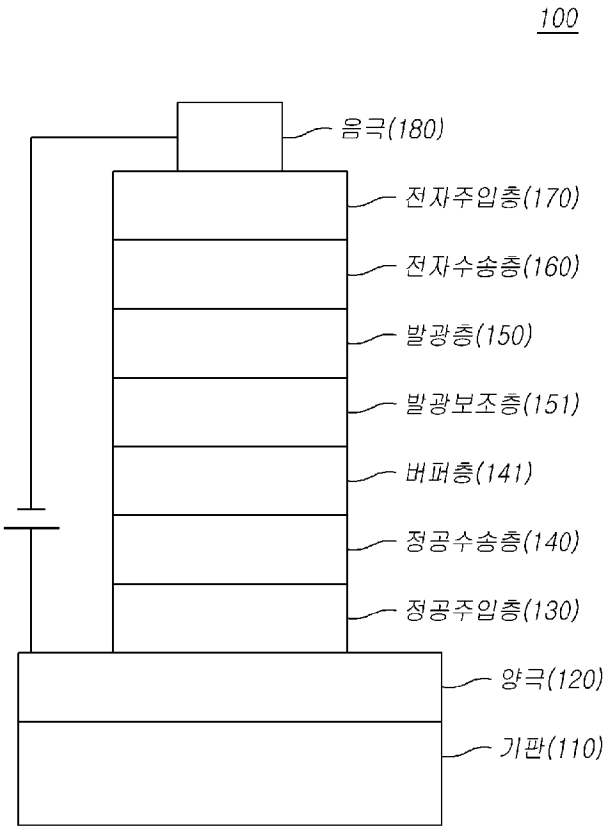
[청구항 8] 제 5항에 있어서,
상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 또는 롤투롤 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

[청구항 9] 제 5항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및
상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부;를 포함하는 전자장치.

[청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전자장치.

WO 2017/095054 PCT/KR2016/013456

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/013456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 209/56(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C07D 307/91(2006.01)i, C07D 333/76(2006.01)i, C07D 401/14(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 209/56; G03G 5/06; C07D 209/82; H01L 29/786; H01L 51/30; C07D 403/04; C07D 307/91; C07D 333/76; C07D 401/14; C09K 11/06; 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), Google & Keywords: acenaphth[1,2-b]indol, organic electric element, organic layerS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0111106 A (SFC CO., LTD.) 05 October 2015 See claims 4-7; and paragraph [0255].	1-10
X	JP 2009-049088 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 05 March 2009 See paragraph [0046]; and figure 3.	1-5,8-10
X	WROBEL, Z. et al., "Synthesis of 1-hydroxyindoles and Indoles from Ortho-nitroarylethanes", Tetrahedron, 14 April 1997, vol. 53, no. 15, pages 5501-5514 See page 5506; and diagram 2.	1
A	JP 04-329547 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 18 November 1992 See paragraph [0044], compounds 33-35.	1-10
A	JP 2009-009966 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 15 January 2009 See claims 1, 7; paragraphs [0001], [0093], [0127], [0255].	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 FEBRUARY 2017 (22.02.2017)	**22 FEBRUARY 2017 (22.02.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/013456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0111106 A	05/10/2015	NONE	
JP 2009-049088 A	05/03/2009	JP 5101948 B2	19/12/2012
JP 04-329547 A	18/11/1992	NONE	
JP 2009-009966 A	15/01/2009	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2016/013456

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 209/56(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C07D 307/91(2006.01)i, C07D 333/76(2006.01)i, C07D 401/14(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 209/56; G03G 5/06; C07D 209/82; H01L 29/786; H01L 51/30; C07D 403/04; C07D 307/91; C07D 333/76; C07D 401/14; C09K 11/06; 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), Google & 키워드: acenaphth[1,2-b]indol, 유기전기소자, 유기물층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0111106 A (에스에프씨 주식회사) 2015.10.05 청구항 4-7; 및 단락 [0255] 참조.	1-10
X	JP 2009-049088 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2009.03.05 단락 [0046]; 및 도면 3 참조.	1-5,8-10
X	WROBEL, Z. 등, "Synthesis of 1-hydroxyindoles and indoles from ortho-nitroarylethanes." Tetrahedron, 1997.04.14, 53권, 15호, 페이지 5501-5514 페이지 5506; 및 도식 2 참조.	1
A	JP 04-329547 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) 1992.11.18 단락 [0044], 화합물 33-35 참조.	1-10
A	JP 2009-009966 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2009.01.15 청구항 1, 7; 단락 [0001], [0093], [0127], [0255] 참조.	1-10

☐ 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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 02월 22일 (22.02.2017)	2017년 02월 22일 (22.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조한솔
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/013456

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0111106 A	2015/10/05	없음	
JP 2009-049088 A	2009/03/05	JP 5101948 B2	2012/12/19
JP 04-329547 A	1992/11/18	없음	
JP 2009-009966 A	2009/01/15	없음	