



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월06일
(11) 등록번호 10-1896008
(24) 등록일자 2018년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 13/62 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
H01L 31/042 (2014.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0059135
(22) 출원일자 2012년06월01일
심사청구일자 2017년03월16일
(65) 공개번호 10-2013-0135516
(43) 공개일자 2013년12월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080031808 A*
KR1020110057400 A*
Blue organic light-emitting diodes using novel spiro[fluorene-benzofluorene]-type host materials, Dyes and Pigments, 2009, Vol.83, pp.66-71
Blue organic electroluminescent devices based on the spiro[fluorene-7,9-benzofluorene] derivatives as host and dopant materials, Synthetic Metals 158 (2008) pp. 870-875
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
덕산네오룩스 주식회사
충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32

(72) 발명자
백장열
경기 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, 지하 3호 (백현동, 프린스타운)
최연희
충남 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 17, 신비텔 9동 405호
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

전체 청구항 수 : 총 10 항

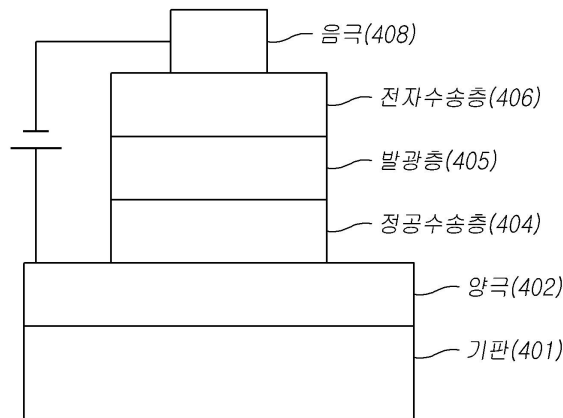
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **벤조플루오렌을 포함하는 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치**

(57) 요약

본 발명은 벤조플루오렌 화합물 및 그 유도체를 포함하는 유기전기소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 소자의 발광효율, 색순도 및 수명을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

최대혁

경기 용인시 기흥구 흥덕2로 126, 703동 1302호 (영덕동, 흥덕마을7단지흥덕힐스테이트아파트)

박용욱

경기 안양시 동안구 관평로138번길 63, 713동 209호 (평촌동, 초원부영아파트)

소기호

경기 성남시 분당구 대왕판교로385번길 7, (백현동)

엄가영

경기 이천시 갈산로87번길 59, 103동 305호 (갈산동, 신일해피트리아파트)

이제우

경기 고양시 덕양구 백양로 126, 1109동 1803호 (화정동, 은빛마을11단지아파트)

황선필

경기 안산시 상록구 광덕산3로 68, 301호 (월피동)

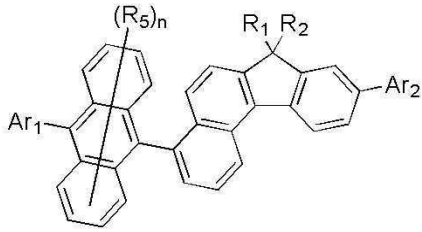
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 유기전기소자용 화합물.

<화학식 3>



상기 화학식 3에서,

(1) **Ar₁**은 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 케르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **C₆~C₆₀의 아릴기**;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기로, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 **C₂~C₆₀의 헤테로고리**;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₂~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 C₂~C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **C₆~C₆₀의 아릴아민기**; 및

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₁~C₅₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **플루오렌기**; 로 이루어진 군에서 선택되며,

(2) **Ar₂**는 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 케르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **C₆~C₆₀의 아릴기**; 및

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기로, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 **C₂~C₆₀의 헤테로고리**;

(3) R_1 , R_2 는 각각 서로 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; 및

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 로 이루어진 군에서 선택되며, R_1 과 R_2 는 서로 결합하여 스피로 화합물을 형성할 수 있고,

(4) R_3 는 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고 O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{30}$ 의 알콕시기;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{30}$ 의 시클로알킬기, $C_2\sim C_{30}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기;

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴옥시기; 및

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기;로 이루어진 군에서 선택되며,

(5) n 은 1 또는 2의 정수이고,

(6) R_1 및 R_2 , Ar_1 및 Ar_2 각각은 인접한 기와 결합 또는 반응하여 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2 , Ar_1 및 Ar_2 각각은 서로 인접한 기와 결합 또는 반응하여 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자용 화합물.

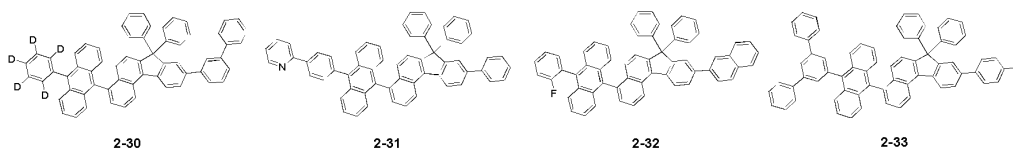
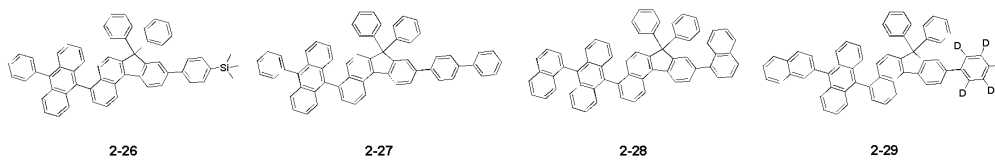
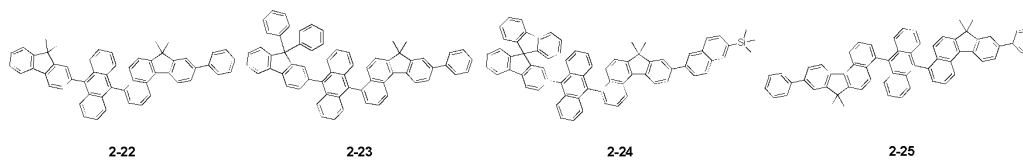
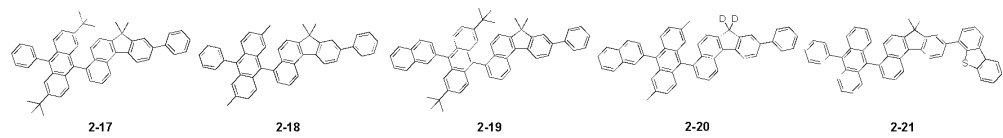
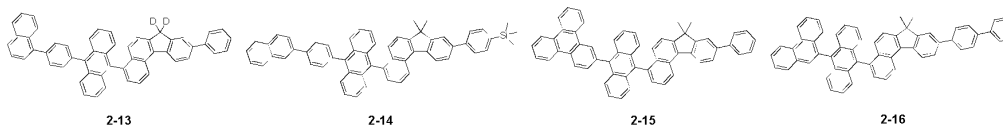
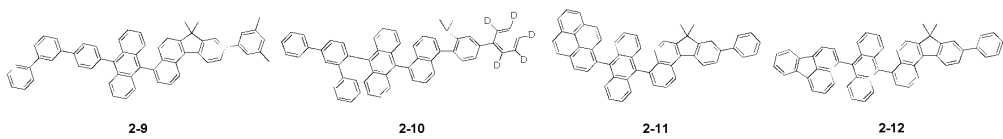
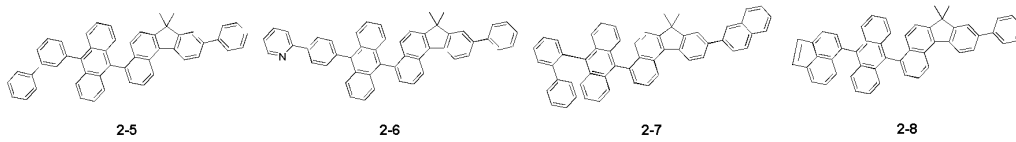
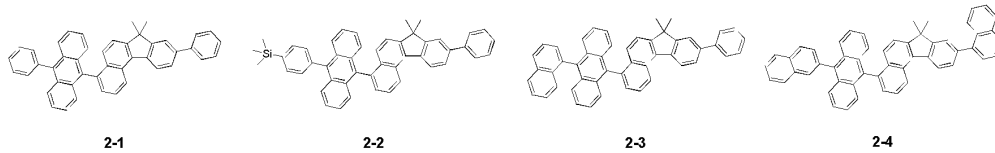
청구항 3

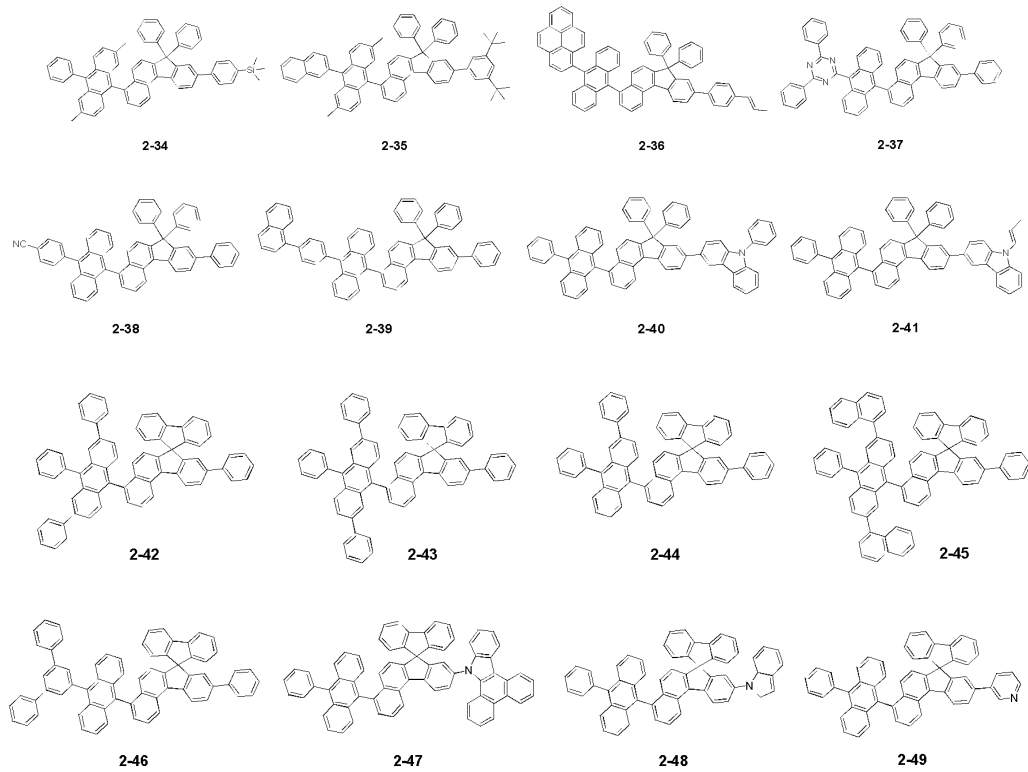
삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자용 화합물.





청구항 5

제 1항 또는 제2항의 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전기소자.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 화합물을 용액공정에 의해 상기 유기물층으로 형성하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 7

제 5항에 있어서,

순차적으로 적층된 제1 전극, 상기 유기물층 및 제 2전극을 포함하는 유기전기소자

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 유기물층은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자주입층, 전자 수송층 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 9

제 8항에 있어서

상기 화합물은 상기 발광층 물질로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 10

제 5항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부;를 포함하는 전자장치.

청구항 11

제 10항에 있어서

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

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 1980년대 이스트만 코닥사의 씨. 더블유. 탕(C. W. Tang) 등은 각종 역할을 각 재료에 분담시킨 적층 구조 소자를 개발함으로써, 유기 재료를 이용한 유기전기발광 소자를 실용적인 것으로 만들었다. 그들은 전자를 수송할 수 있는 형광체와 정공을 수송할 수 있는 유기물을 적층하고, 양쪽의 전하를 형광체의 층 중에 주입하여 발광시킴으로써, 10 V 이하의 전압으로 1000 cd/m² 이상의 고휘도를 얻을 수 있도록 하였다.

[0003] 종래의 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT(cathode ray thbe)에 비해 경량화가 가능하나, 시야각이 제한되고 배면광(back light)이 반드시 필요한 문제점이 있었다. 그러나, 새로운 평면표시소자인 유기전계발광소자(organic light emitting diode; OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 탄소해질 수 있으며, 빠른 응답속도 등의 장점을 가지고 있으며, 최근에는 풀-컬러(full-color) 디스플레이 또는 조명용의 응용이 기대되고 있다.

[0004] 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.

[0005] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 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 발광 색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.

[0006] 특히, 유기전기소자의 우수한 수명 특성을 위해 정공 수송층 또는 완충층(buffer layer)으로 삽입되는 유기물질에 관해 여러 연구가 진행되고 있으며, 이를 위해 양극으로부터 유기층으로의 높은 정공 이동 특성을 부여하면서 증착 후 박막 형성시 균일도가 높고 결정화도가 낮은 정공 주입층 재료가 요구되고 있다.

[0007] 유기전기소자의 수명단축의 원인 중 하나인 양극전극(ITO)으로부터 금속 산화물이 유기층으로 침투 확산되는 것을 지연시키며, 소자 구동시 발생하는 주울열(Joule heating)에 대해서도 안정된 특성, 즉 높은 유리 전이 온도를 갖는 정공 주입층 재료에 대한 개발이 필요하다. 또한 정공 수송층 재료의 낮은 유리전이 온도는 소자 구동시에 박막 표면의 균일도가 무너지는 특성에 따라 소자수명에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 또한, OLED 소자의 형성에 있어서 증착방법이 주류를 이루고 있으며, 이러한 증착방법에 오랫동안 견딜 수 있는 재료 즉 내열성 특성이 강한 재료가 필요한 실정이다.

[0008] 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.

[0009] 진술한 유기전기소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨

대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기전기소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

발명의 내용

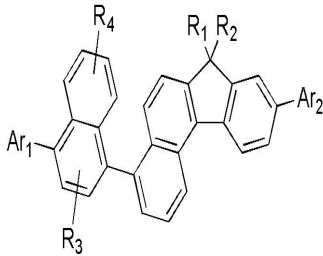
해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 소자의 높은 발광효율, 고내열성, 색순도 및 수명을 향상시킬 수 있는 벤조플루오렌 화합물 및 그 유도체를 이용한 유기전기소자, 그 단말을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 구체적으로, 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하고, 소자의 높은 발광효율, 고내열성, 색순도, 안정성 및 수명의 향상이라는 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0012]

상기 화학식에서,

[0014] (1) **Ar₁**은 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **C₆~C₆₀의 아릴기**;

[0015] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 **C₂~C₆₀의 헤테로고리기**;

[0016] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₂~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 C₂~C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **C₆~C₆₀의 아릴아민기**; 및

[0017] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₁~C₅₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 **플루오렌기**; 로 이루어진 군에서 선택되며,

[0018] (2) **Ar₂**는 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테

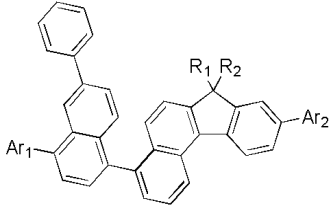
로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 및

- [0019] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기; 로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0020] (3) R_1 , R_2 는 각각 서로 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기; 및
- [0021] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기; 로 이루어진 군에서 선택되며, 이들은 서로 결합하여 스피로 화합물을 형성할 수 있고,
- [0022] (4) R_3 , R_4 는 각각 서로 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기;
- [0023] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기;
- [0024] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴아민기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기;
- [0025] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{30}$ 의 알콕시기;
- [0026] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{30}$ 의 시클로알킬기, $C_2\sim C_{30}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기 및 $C_2\sim C_{60}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기;
- [0027] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{30}$ 의 아릴옥시기; 및
- [0028] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬아민기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬티오펜기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴티오펜기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{20}$ 의 시클로알킬기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기;로 이루어진 군에서 선택되며,

[0029] (5) R_1 내지 R_4 , Ar_1 , Ar_2 각각은 인접한 기와 결합 또는 반응하여 치환 또는 비치환된 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있다.

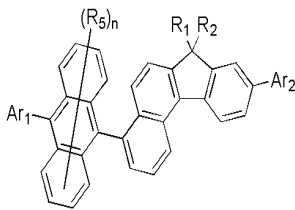
[0030] 또한 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 2 내지 화학식 4 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 제공한다.

화학식 2



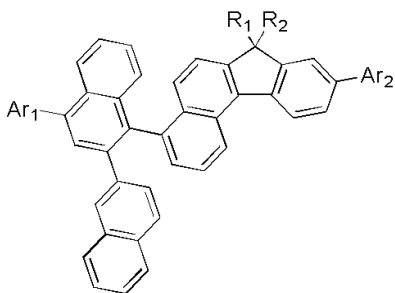
[0031]

화학식 3



[0032]

화학식 4



[0033]

[0034] (1) Ar_1 , Ar_2 , R_1 , R_2 는 상기 화학식 1에서 정의된 Ar_1 , Ar_2 , R_1 , R_2 와 같다.

[0035] (2) R_3 는 수소, 중수소, 삼중수소, 할로겐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{20}$ 의 알콕시기, $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, 중수소로 치환된 $C_6\sim C_{20}$ 의 아릴기, $C_7\sim C_{20}$ 의 아릴알킬기, $C_8\sim C_{20}$ 의 아릴알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 $C_1\sim C_{50}$ 의 알킬기;

[0036] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고 O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기;

[0037] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₂~C₂₀의 알케닐기;

[0038] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁~C₃₀의 알콕시기;

[0039] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₂~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기, C₂~C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴아민기;

[0040] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₃₀의 아릴옥시기; 및

[0041] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴기; 로 이루어진 군에서 선택된다.

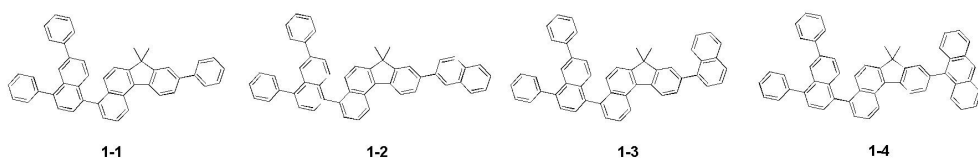
[0042] (3) n은 1 또는 2의 정수이다.

[0043] (4) 상기 화학식 3의 (R₅)_n 은 안트라센의 9번 및 10번 위치를 제외한 다른 위치에 적어도 하나의 R₅가 치환될 수 있음을 의미한다.

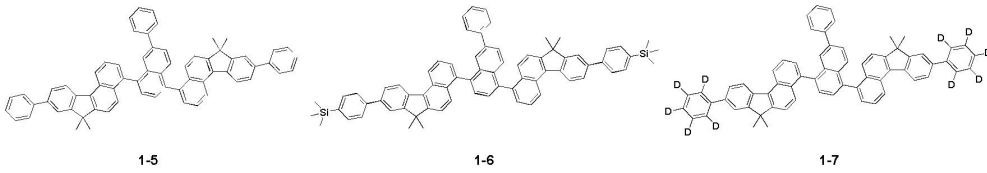
[0044] 본 명세서에서 '아릴기'는 단일환 또는 복소환의 방향족을 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 방향족 링을 포함한다. 예컨대, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 플루오렌기, 스파이로 플루오렌기일 수 있다.

[0045] 또한, '헤테로고리기'는 링을 형성하는 탄소 대신 이종원자(헤테로원자)를 포함하는 방향족 또는 지환족의 단일 환 또는 복소환 고리를 의미하며, 이웃한 치환기가 결합 또는 반응에 참여하여 형성된 헤테로 방향족 또는 지환족 고리를 포함한다.

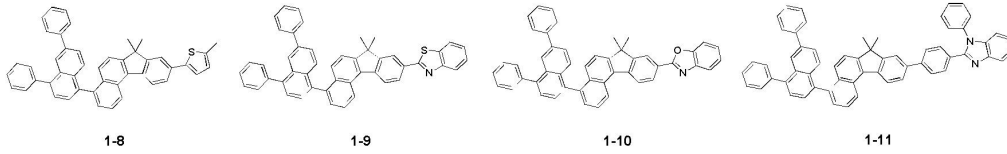
[0046] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 1 내지 화학식 4는 하기 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



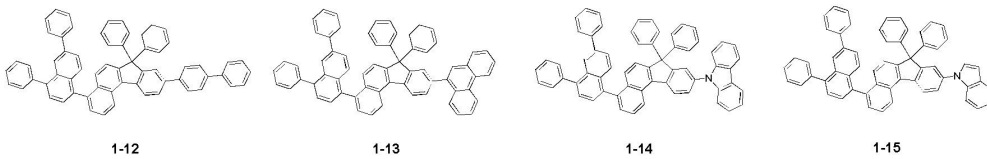
[0047]



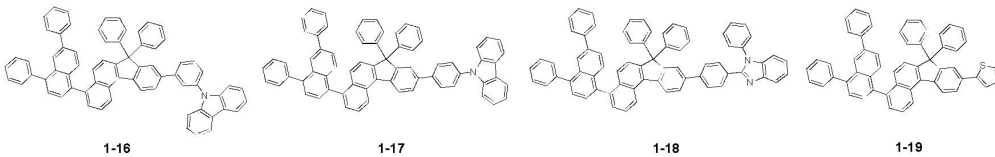
[0048]



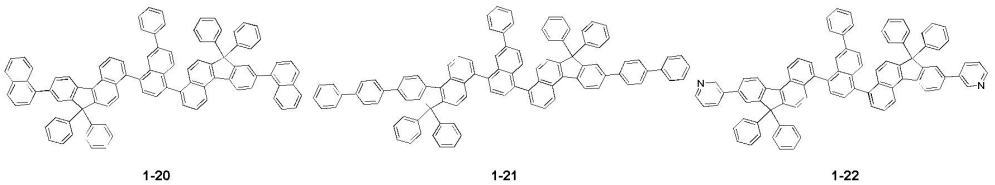
[0049]



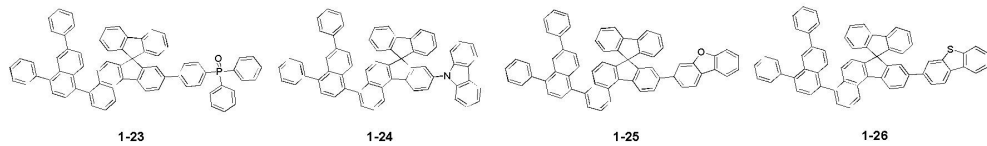
[0050]



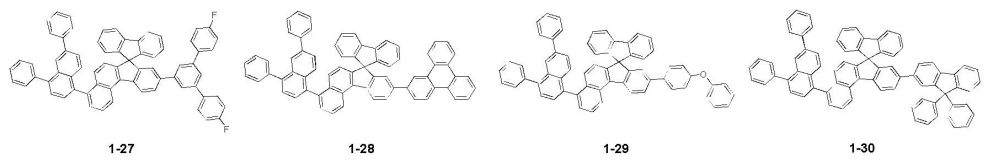
[0051]



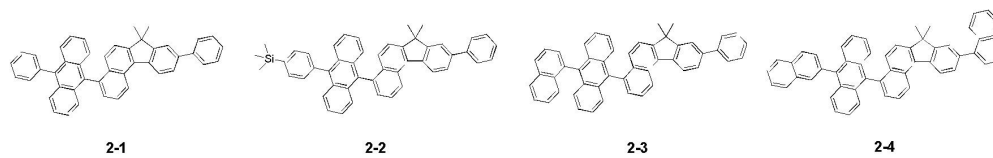
[0052]



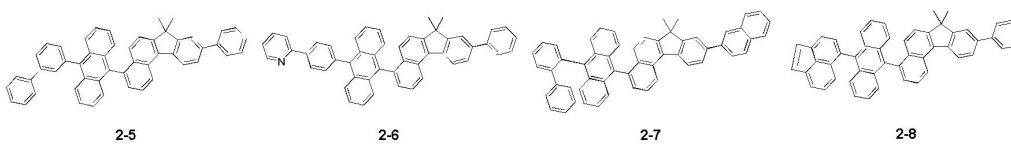
[0053]



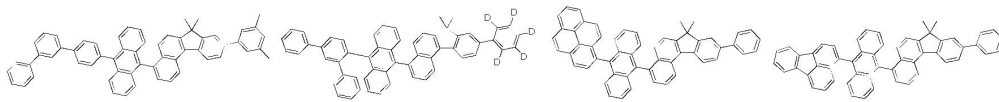
[0054]



[0055]



[0056]



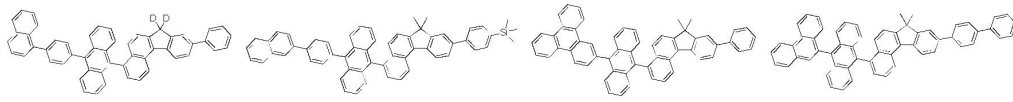
2-9

2-10

2-11

2-12

[0057]



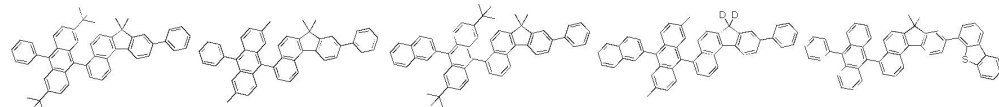
2-13

2-14

2-15

2-16

[0058]



2-17

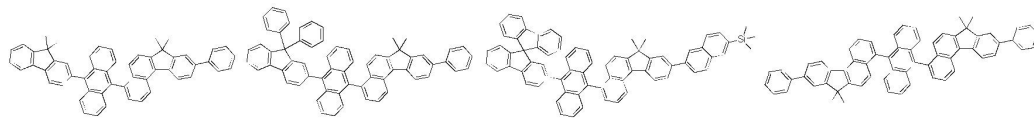
2-18

2-19

2-20

2-21

[0059]



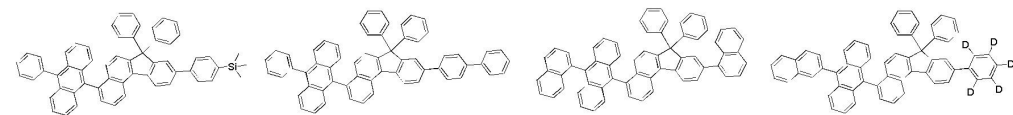
2-22

2-23

2-24

2-25

[0060]



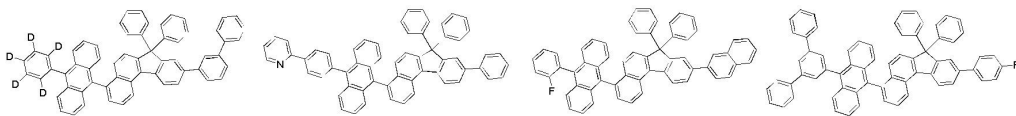
2-26

2-27

2-28

2-29

[0061]



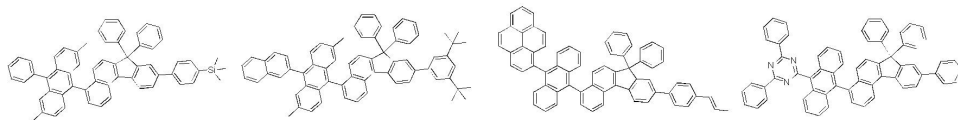
2-30

2-31

2-32

2-33

[0062]



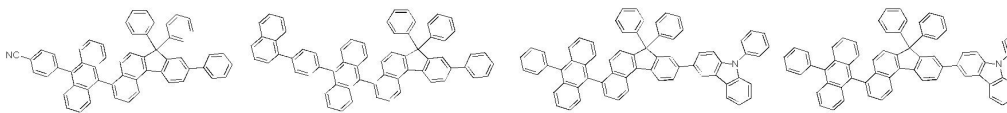
2-34

2-35

2-36

2-37

[0063]



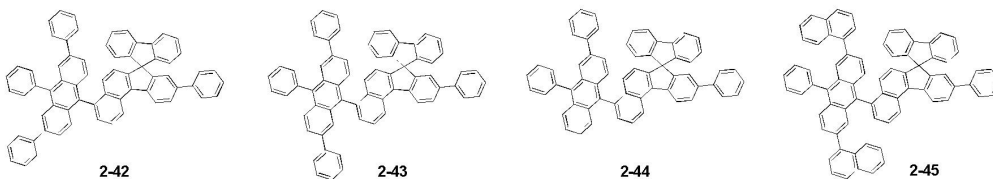
2-38

2-39

2-40

2-41

[0064]



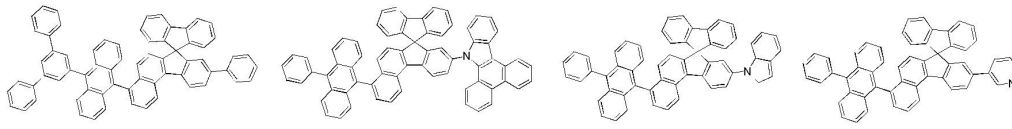
2-42

2-43

2-44

2-45

[0065]



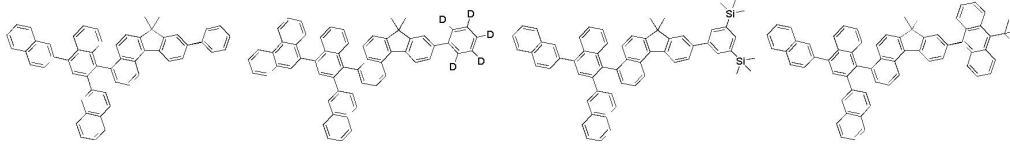
2-46

2-47

2-48

2-49

[0066]



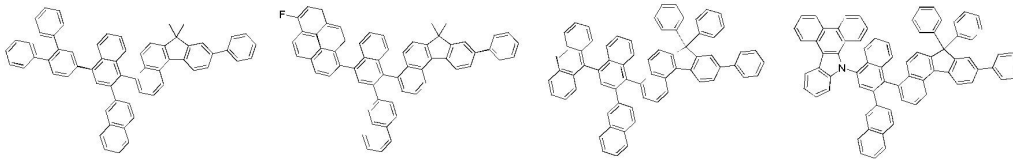
3-1

3-2

3-3

3-4

[0067]



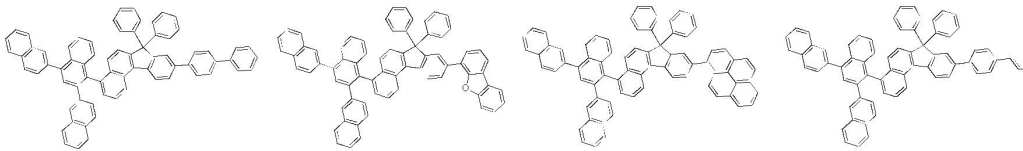
3-5

3-6

3-7

3-8

[0068]



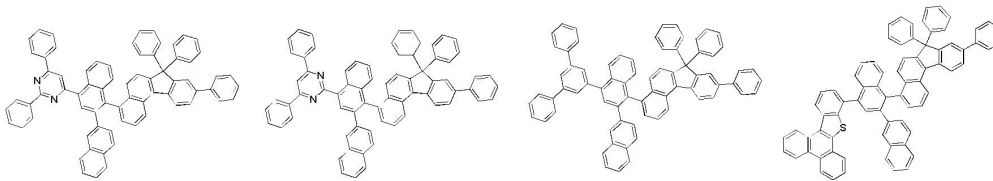
3-9

3-10

3-11

3-12

[0069]



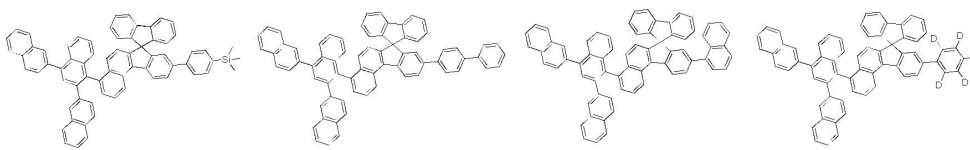
3-13

3-14

3-15

3-16

[0070]



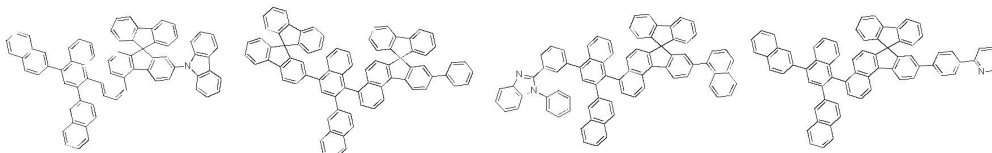
3-17

3-18

3-19

3-20

[0071]



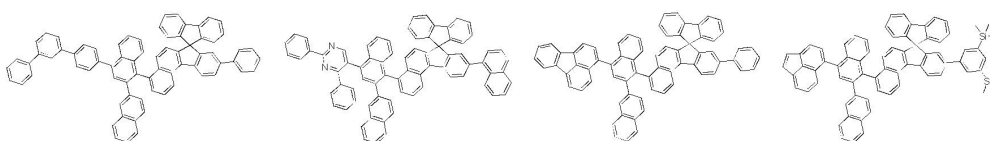
3-21

3-22

3-23

3-24

[0072]



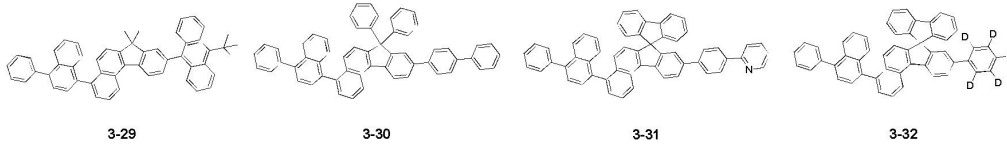
3-25

3-26

3-27

3-28

[0073]



[0074]

[0075] 상기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물들은 상기에서 제시된 화합물들 중 하나일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 이때 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물들의 각 치환기들이 광범위한 관계로 모든 화합물들을 예시하는 것은 현실적으로 어려우므로 대표적인 화합물들을 예시적으로 설명한 것이나, 이에 제시되지 않은 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물들도 본 명세서의 일부를 구성할 수 있다.

[0076] 또 다른 측면에서, 본 발명은 상기의 화학식으로 표시되는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 이 유기전기소자를 포함하는 전자 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0077] 본 발명에 따르는 벤조플루오렌 및 그 유도체를 이용함으로써 소자의 높은 발광효율, 고내열성, 색순도 및 수명을 크게 향상시킬 수 있는 효과를 나타내기 때문에, 디스플레이 장치, 유기전기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT) 및 조명 등에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0078] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전기발광소자의 예를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

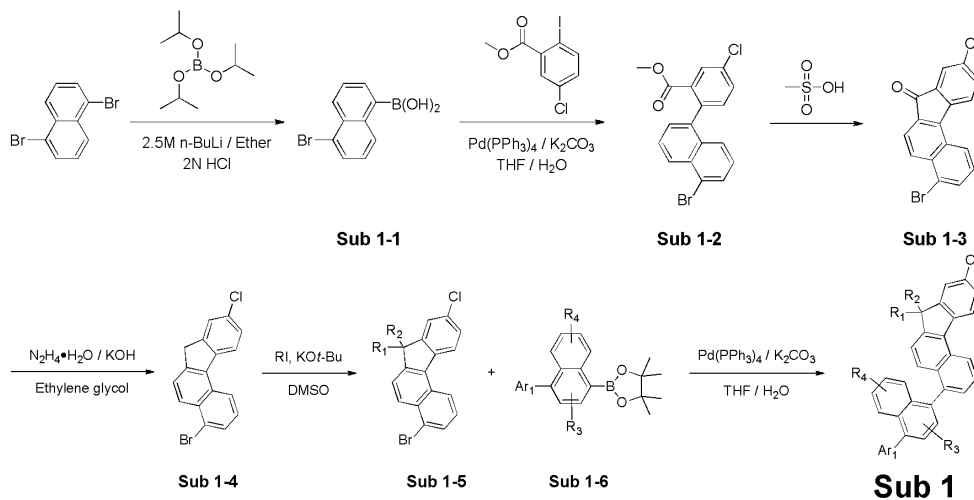
[0079] 이하에서 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다.

[0080] 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.

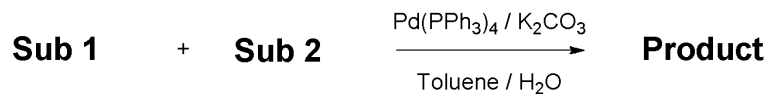
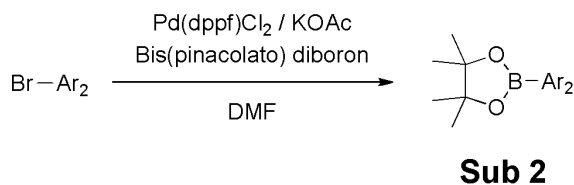
[0081] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0082] 이하에서 상기 화학식 1 내지 화학식 4에 속하는 화합물들 중 일부 화합물에 대한 제조예 또는 합성예를 설명한다. 다만, 화학식 1 내지 화학식 4에 속하는 화합물들의 수가 많기 때문에 이들 중 일부를 예시적으로 설명하기로 한다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자, 즉 당업자라면 하기에서 설명한 제조예들을 통해, 예시하지 않은 본 발명에 속하는 화합물을 제조할 수 있다.

[0083] 일반적 합성법 예시



[0084]



[0085]

[0086] 상기 예시된 일반적 합성법 중 "Sub 1-1 → Sub 1-2" 합성, "Sub 1-5 + Sub 1-6 → Sub1" 합성 및 "Sub 1 + Sub 2 → Product" 합성법은 Suzuki cross-coupling 반응에 기초한 것으로서, 선행논문 중 Herrmann, W. A. The Suzuki cross-coupling. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (2nd Edition) **2002**, 1, 591-598. 및 Jones, W. D. Synthetic chemistry: The key to successful organic synthesis is. Science **2002**, 295, 289-290. 등에 예시되어 있다.

[0087] 또한, "Br-Ar₂ → Sub 2" 합성법은 Miyaura boration 반응에 기초한 것으로서, 선행논문 중 Ishiyama, T., Itoh, Y., Kitano, T., Miyaura, N. Synthesis of arylboronates via the palladium(0)-catalyzed cross-coupling reaction of tetra(alkoxo)diborons with aryl triflates. Tetrahedron Lett. **1997**, 38, 3447-3450. 등에 예시되어 있다.

[0088] Sub 1 합성법

실시예 1

[0089] Sub 1-1 합성법

[0090] 1,5-dibromonaphthalene을 무수 Ether에 녹이고, 반응물의 온도를 -78 °C로 낮추고, n-BuLi (2.5 M in hexane)을 천천히 적가하고 난 후, 반응물을 30분 동안 교반시켰다. 반응물의 온도를 -78°C로 낮추고, Triisopropylborate를 적가하였다. 상온에서 교반한 뒤 물을 넣어 희석시키고 2 N HCl를 넣어준다. 반응이 완료 되면 ethyl acetate와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 재결정하여 원하는 Sub 1-1을 얻었다. (수율: 78%).

실시예 2

[0091] Sub 1-2 합성법

[0092] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-1 (1당량)을 THF에 녹인 후에, methyl 5-chloro-2-iodobenzoate (1.5당량), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 80°C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 Sub 1-2를 얻었다. (수율: 71%).

실시예 3

[0093] Sub 1-3 합성법

[0094] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-2 (1당량)를 Methanesulfonic acid (50당량)에 녹이고 50-60°C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 0°C 까지 낮추고 물을 투입 후, 고체로 석출된 것을 여과하여 소량의 물로 세척하였다. CH₂Cl₂에 다시 녹여 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 Sub 1-3을 얻었다. (수율: 85%).

실시예 4

[0095] Sub 1-4 합성법

[0096] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-3 (1당량)을 Ethylene glycol에 녹인 후에, Hydrazine monohydrate (30당량), KOH (2.5당량) 첨가한 후, 185°C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 0°C까지 낮추고 물을 투입 후, 고체로 석출된 것을 여과하여 소량의 물로 세척하였다. CH₂Cl₂에 다시 녹여 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 Sub 1-4를 얻었다. (수율: 92%).

실시예 5

[0097] Sub 1-5 합성법

[0098] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-4 (1당량), KO^t-Bu (3당량)를 DMSO에 녹인 후에 0°C에서 5분 동안 교반시키고 상온으로 올려서 R-I (3당량)를 첨가하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 Sub 1-5를 얻었다. (수율: 90%).

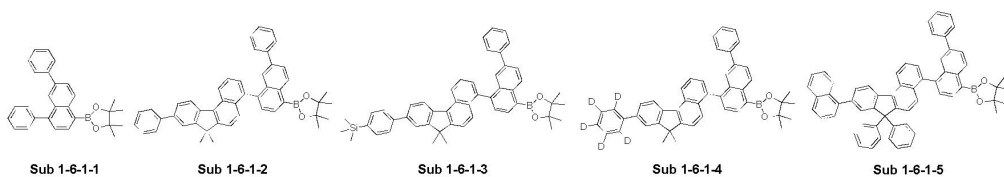
[0099] R-I의 R은 화학식 (1)에서 설명한 R₁, R₂와 같고 구체적으로 메틸, 페닐 등으로 한정할 수 있으며, R이 페닐일 경우 고리를 형성하여 Spiro 결합을 할 수 있다.

실시예 6

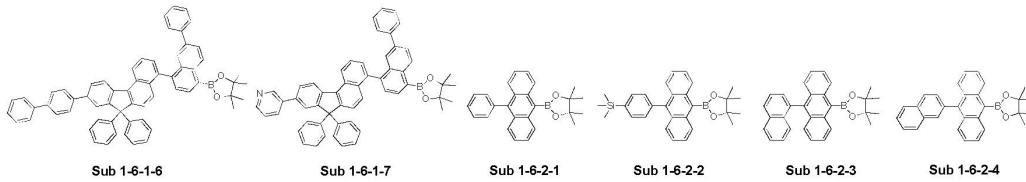
[0100] Sub 1 합성법

[0101] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-5 (1.5당량)을 THF에 녹인 후에, Sub 1-6 (1당량), Pd(PPh₃)₄(0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 80°C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 Sub 1을 얻었다.

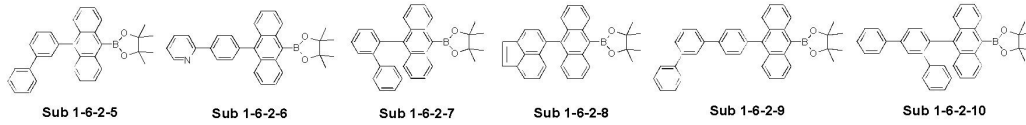
[0102] Sub 1-6의 예시는 아래와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



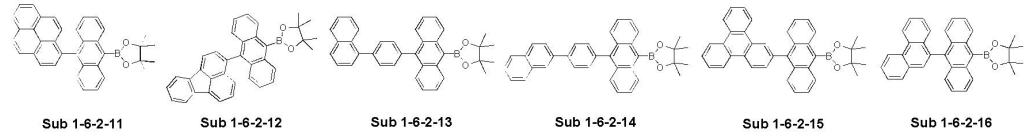
[0103]



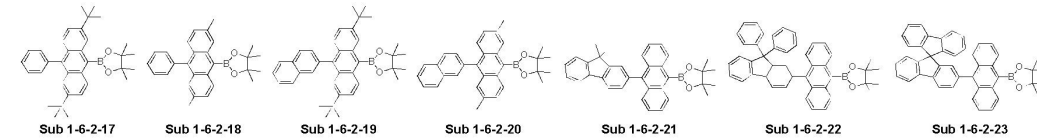
[0104]



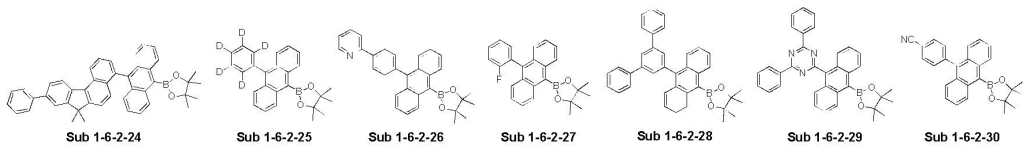
[0105]



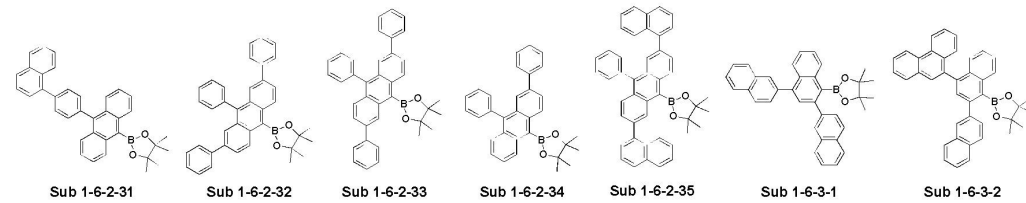
[0106]



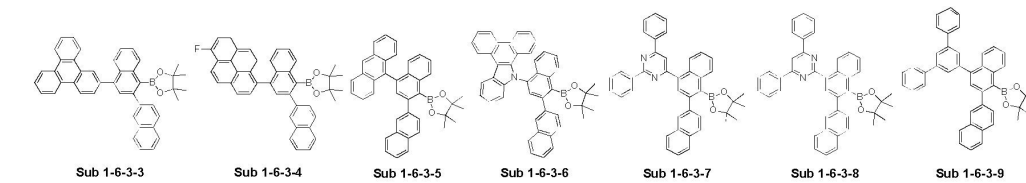
[0107]



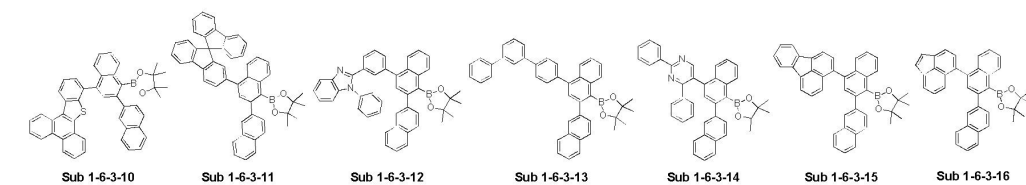
[0108]



[0109]



[0110]



[0111]

[0112] 상기 화합물 Sub 1-6-1-1 내지 Sub 1-6-3-16에 대해 질량분석법(HRMS)을 수행한 결과, 하기 표 1과 같았다.

표 1

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 1-6-1-1	m/z=406.21(C ₂₈ H ₂₇ BO ₂ =406.32)	Sub 1-6-1-2	m/z=648.32(C ₄₇ H ₄₁ BO ₂ =648.64)
Sub 1-6-1-3	m/z=720.36(C ₅₀ H ₄₉ BO ₂ Si=720.82)	Sub 1-6-1-4	m/z=653.35(C ₄₇ H ₃₆ D ₅ BO ₂ =653.67)
Sub 1-6-1-5	m/z=822.37(C ₆₁ H ₄₇ BO ₂ =822.84)	Sub 1-6-1-6	m/z=848.38(C ₆₃ H ₄₉ BO ₂ =848.87)
Sub 1-6-1-7	m/z=773.35(C ₅₆ H ₄₄ BN ₂ O ₂ =773.77)	Sub 1-6-2-1	m/z=380.19(C ₂₆ H ₂₅ BO ₂ =380.29)
Sub 1-6-2-2	m/z=452.23(C ₂₉ H ₃₃ BO ₂ Si=452.47)	Sub 1-6-2-3	m/z=430.21(C ₃₀ H ₂₇ BO ₂ =430.35)
Sub 1-6-2-4	m/z=430.21(C ₃₀ H ₂₇ BO ₂ =430.35)	Sub 1-6-2-5	m/z=456.23(C ₃₂ H ₂₉ BO ₂ =456.38)
Sub 1-6-2-6	m/z=457.22(C ₃₁ H ₂₈ BN ₂ O ₂ =457.37)	Sub 1-6-2-7	m/z=456.23(C ₃₂ H ₂₉ BO ₂ =456.38)
Sub 1-6-2-8	m/z=454.21(C ₃₂ H ₂₇ BO ₂ =454.37)	Sub 1-6-2-9	m/z=532.26(C ₃₈ H ₃₃ BO ₂ =532.48)
Sub 1-6-2-10	m/z=532.26(C ₃₈ H ₃₃ BO ₂ =532.48)	Sub 1-6-2-11	m/z=504.23(C ₃₆ H ₂₉ BO ₂ =504.43)
Sub 1-6-2-12	m/z=504.23(C ₃₆ H ₂₉ BO ₂ =504.43)	Sub 1-6-2-13	m/z=506.24(C ₃₆ H ₃₁ BO ₂ =506.44)
Sub 1-6-2-14	m/z=506.24(C ₃₆ H ₃₁ BO ₂ =506.44)	Sub 1-6-2-15	m/z=530.24(C ₃₈ H ₃₁ BO ₂ =530.46)
Sub 1-6-2-16	m/z=480.23(C ₃₄ H ₂₉ BO ₂ =480.40)	Sub 1-6-2-17	m/z=492.32(C ₃₄ H ₄₁ BO ₂ =492.50)
Sub 1-6-2-18	m/z=408.23(C ₂₈ H ₂₉ BO ₂ =408.34)	Sub 1-6-2-19	m/z=542.34(C ₃₈ H ₄₃ BO ₂ =542.56)

[0113]

Sub 1-6-2-20	m/z=458.24(C ₃₂ H ₃₁ BO ₂ =458.40)	Sub 1-6-2-21	m/z=496.26(C ₃₅ H ₃₃ BO ₂ =496.45)
Sub 1-6-2-22	m/z=620.29(C ₄₅ H ₃₇ BO ₂ =620.59)	Sub 1-6-2-23	m/z=618.27(C ₄₅ H ₃₅ BO ₂ =618.57)
Sub 1-6-2-24	m/z=622.30(C ₄₅ H ₃₉ BO ₂ =622.60)	Sub 1-6-2-25	m/z=385.23(C ₂₆ H ₂₀ D ₅ BO ₂ =385.32)
Sub 1-6-2-26	m/z=457.22(C ₃₁ H ₂₈ BN ₂ O ₂ =457.37)	Sub 1-6-2-27	m/z=398.19(C ₂₆ H ₂₄ BFO ₂ =398.28)
Sub 1-6-2-28	m/z=532.26(C ₃₈ H ₃₃ BO ₂ =532.48)	Sub 1-6-2-29	m/z=535.24(C ₃₅ H ₃₀ BN ₃ O ₂ =535.44)
Sub 1-6-2-30	m/z=405.19(C ₂₇ H ₂₄ BN ₂ O ₂ =405.30)	Sub 1-6-2-31	m/z=506.24(C ₃₆ H ₃₁ BO ₂ =506.44)
Sub 1-6-2-32	m/z=532.26(C ₃₈ H ₃₃ BO ₂ =532.48)	Sub 1-6-2-33	m/z=532.26(C ₃₈ H ₃₃ BO ₂ =532.48)
Sub 1-6-2-34	m/z=456.23(C ₃₂ H ₂₉ BO ₂ =456.38)	Sub 1-6-2-35	m/z=632.29(C ₄₆ H ₃₇ BO ₂ =632.60)
Sub 1-6-3-1	m/z=506.24(C ₃₆ H ₃₁ BO ₂ =506.44)	Sub 1-6-3-2	m/z=556.26(C ₄₀ H ₃₃ BO ₂ =556.50)
Sub 1-6-3-3	m/z=606.27(C ₄₄ H ₃₅ BO ₂ =606.56)	Sub 1-6-3-4	m/z=600.26(C ₄₂ H ₃₄ BFO ₂ =600.53)
Sub 1-6-3-5	m/z=556.26(C ₄₀ H ₃₃ BO ₂ =556.50)	Sub 1-6-3-6	m/z=645.28(C ₄₆ H ₃₆ BN ₂ O ₂ =645.59)
Sub 1-6-3-7	m/z=610.28(C ₄₂ H ₃₅ BN ₂ O ₂ =610.55)	Sub 1-6-3-8	m/z=610.28(C ₄₂ H ₃₅ BN ₂ O ₂ =610.55)
Sub 1-6-3-9	m/z=608.29(C ₄₄ H ₃₇ BO ₂ =608.57)	Sub 1-6-3-10	m/z=662.25(C ₄₆ H ₃₅ BO ₂ S=662.64)

[0114]

Sub 1-6-3-11	m/z=694.30(C ₅₁ H ₃₉ BO ₂ =694.67)	Sub 1-6-3-12	m/z=648.29(C ₄₅ H ₃₇ BN ₂ O ₂ =648.60)
Sub 1-6-3-13	m/z=608.29(C ₄₄ H ₃₇ BO ₂ =608.57)	Sub 1-6-3-14	m/z=610.28(C ₄₂ H ₃₅ BN ₂ O ₂ =610.55)
Sub 1-6-3-15	m/z=580.26(C ₄₂ H ₃₃ BO ₂ =580.52)	Sub 1-6-3-16	m/z=530.24(C ₃₈ H ₃₁ BO ₂ =530.46)

[0115]

[0116]

Sub 1-6은 상기 제시된 화합물(Sub 1-6-1-1 내지 Sub 1-6-3-16)에 한정되는 것은 아니다. 즉, Sub 1-6의 Ar₁은 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴기;

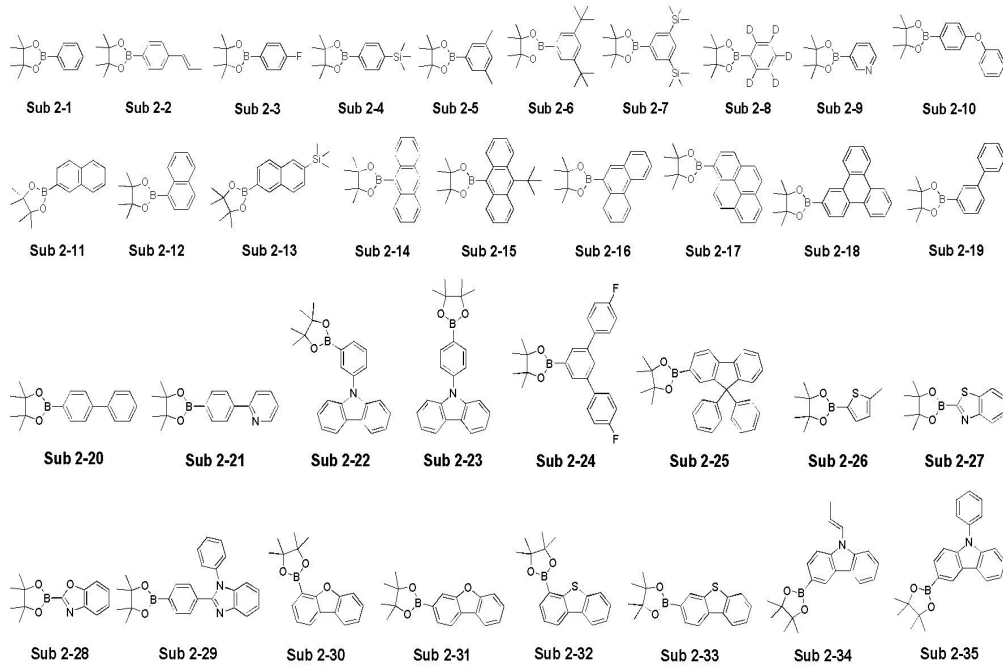
- [0117] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고 O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기;
- [0118] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₂~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 C₂~C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴아민기; 및
- [0119] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₁~C₅₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 플루오렌기; 로 이루어진 군에서 선택된 화합물을 포함할 수 있다.
- [0120] 또한, Sub 1-6의 R₃, R₄는 각각 서로 독립적으로 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁~C₅₀의 알킬기;
- [0121] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기;
- [0122] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₂~C₂₀의 알케닐기;
- [0123] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₁~C₃₀의 알콕시기;
- [0124] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₃~C₃₀의 시클로알킬기, C₂~C₃₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₆₀의 아릴기 및 C₂~C₆₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴아민기;
- [0125] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로 고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₃₀의 아릴옥시기; 및
- [0126] 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오젠기, C₆~C₂₀의 아릴티오젠기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴기; 로 이루어진 군에서 선택된 화합물을 포함할 수 있다.

실시예 7

[0127] Sub 2 합성법

[0128] 브롬화합물 (1당량)을 DMF에 녹인 후에, Bis(pinacolato) diboron (1.1당량), Pd(dppf)Cl₂ (0.03 mmol), KOAc (3당량)을 첨가한 후, 90~100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 DMF를 제거하고 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 Sub 2를 얻었다.

[0129] Sub 2의 예시는 아래와 같으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0130] 상기 화합물 Sub 2-1 내지 Sub 2-35에 대해 질량분석법(HRMS)을 수행한 결과는 하기 표 2과 같았다.

표 2

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 2-1	m/z=204.13(C ₁₂ H ₁₇ BO ₂ =204.07)	Sub 2-2	m/z=244.16(C ₁₅ H ₂₁ BO ₂ =244.14)
Sub 2-3	m/z=222.12(C ₁₂ H ₁₆ BFO ₂ =222.06)	Sub 2-4	m/z=276.17(C ₁₅ H ₂₅ BO ₂ Si=276.25)
Sub 2-5	m/z=232.16(C ₁₄ H ₂₁ BO ₂ =232.13)	Sub 2-6	m/z=316.26(C ₂₀ H ₃₃ BO ₂ =316.29)
Sub 2-7	m/z=348.21(C ₁₈ H ₃₃ BO ₂ Si ₂ =348.44)	Sub 2-8	m/z=209.16(C ₁₂ H ₁₂ D ₅ BO ₂ =209.10)
Sub 2-9	m/z=205.13(C ₁₁ H ₁₆ BNO ₂ =205.06)	Sub 2-10	m/z=296.16(C ₁₈ H ₂₁ BO ₃ =296.17)
Sub 2-11	m/z=254.15(C ₁₆ H ₁₉ BO ₂ =254.13)	Sub 2-12	m/z=254.15(C ₁₆ H ₁₉ BO ₂ =254.13)

[0131]

Sub 2-13	m/z=326.19(C ₁₉ H ₂₇ BO ₂ Si=326.31)	Sub 2-14	m/z=304.16(C ₂₀ H ₂₁ BO ₂ =304.19)
Sub 2-15	m/z=360.23(C ₂₄ H ₂₉ BO ₂ =360.30)	Sub 2-16	m/z=304.16(C ₂₀ H ₂₁ BO ₂ =304.19)
Sub 2-17	m/z=328.16(C ₂₂ H ₂₁ BO ₂ =328.21)	Sub 2-18	m/z=354.18(C ₂₄ H ₂₃ BO ₂ =354.25)
Sub 2-19	m/z=280.16(C ₁₈ H ₂₁ BO ₂ =280.17)	Sub 2-20	m/z=280.16(C ₁₈ H ₂₁ BO ₂ =280.17)
Sub 2-21	m/z=281.16(C ₁₇ H ₂₀ BNO ₂ =281.16)	Sub 2-22	m/z=369.19(C ₂₄ H ₂₄ BNO ₂ =369.26)
Sub 2-23	m/z=369.19(C ₂₄ H ₂₄ BNO ₂ =369.26)	Sub 2-24	m/z=392.18(C ₂₄ H ₂₃ BF ₂ O ₂ =392.25)
Sub 2-25	m/z=444.23(C ₃₁ H ₂₉ BO ₂ =444.37)	Sub 2-26	m/z=224.10(C ₁₁ H ₁₇ BO ₂ S= 224.13)
Sub 2-27	m/z=261.10(C ₁₃ H ₁₆ BNO ₂ S=261.15)	Sub 2-28	m/z=245.12(C ₁₃ H ₁₆ BNO ₃ =245.08)
Sub 2-29	m/z=396.20(C ₂₅ H ₂₅ BN ₂ O ₂ =396.29)	Sub 2-30	m/z=294.14(C ₁₈ H ₁₉ BO ₃ =294.15)
Sub 2-31	m/z=294.14(C ₁₈ H ₁₉ BO ₃ =294.15)	Sub 2-32	m/z=310.12(C ₁₈ H ₁₉ BO ₂ S=310.22)
Sub 2-33	m/z=310.12(C ₁₈ H ₁₉ BO ₂ S=310.22)	Sub 2-34	m/z=333.19(C ₂₁ H ₂₄ BNO ₂ =333.23)
Sub 2-35	m/z=369.19(C ₂₄ H ₂₄ BNO ₂ =369.26)		

[0132]

[0133]

Sub 2는 상기 제시된 화합물(Sub 2-1 내지 Sub 2-34)에 한정되는 것은 아니다. 즉, Sub 2의 Ar₂는 수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₁~C₂₀의 알킬아민기, C₁~C₂₀의 알킬티오펜기, C₆~C₂₀의 아릴티오펜기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₂~C₂₀의 알키닐기, C₃~C₂₀의 시클로알킬기, C₆~C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기 및 C₂~C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환된 C₆~C₆₀의 아릴기; 및

[0134]

수소, 중수소, 삼중수소, 할로젠기, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀의 알케닐기, C₁~C₂₀의 알콕시기, C₆~C₂₀의 아릴아민기, C₆~C₆₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆~C₂₀의 아릴기, C₇~C₂₀의 아릴알킬기, C₈~C₂₀의 아릴알케닐기, C₂~C₂₀의 헤테로고리기, 니트릴기 및 아세틸렌기로 이루어진 군에서 선택된 치환기로 치환 또는 비치환되고, O, N, S, Si, P 중 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 C₂~C₆₀의 헤테로고리기; 로 이루어진 군에서 선택된 화합물을 포함할 수 있다.

실시예 8

[0135]

Product 합성법

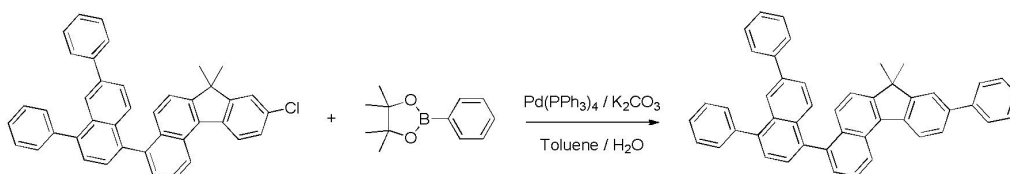
[0136]

상기 합성에서 얻어진 Sub 1 화합물 (1당량)을 Toluene에 녹인 후에, Sub 2 화합물 (1.1당량), Pd(PPh₃)₄(0.05 mmol), K₂CO₃(3당량), 물을 첨가한 후, 100 °C에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 product를 얻었다.

실시예 9

[0137]

Product 1-1 합성법 예시



1-1

[0138]

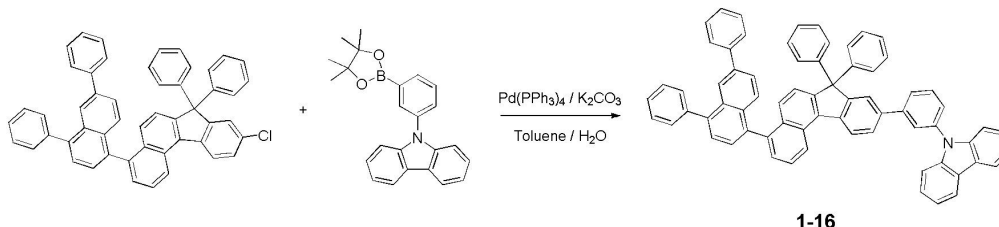
[0139]

9-chloro-4-(4,6-diphenylnaphthalen-1-yl)-7,7-dimethyl-7H-benzo[c]fluorine (13.55 g, 24.3 mmol)을

Toluene에 녹인 후에, 4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane (5.46 g, 26.8 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 10.26 g (수율:71%) 얻었다.

실시예 10

[0140] **Product 1-16 합성법 예시**

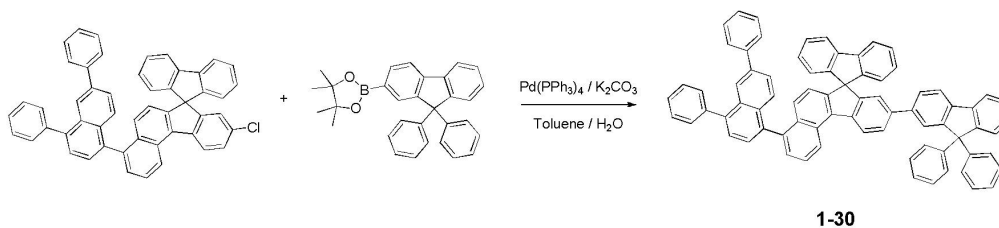


[0141]

[0142] 9-chloro-4-(4,6-diphenylnaphthalen-1-yl)-7,7-diphenyl-7H-benzo[c]fluorene (10.31 g, 15.1 mmol)을 Toluene에 녹인 후에, 9-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole (6.14 g, 16.6 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 9.44 g (수율: 70%) 얻었다.

실시예 11

[0143] **Product 1-30 합성법 예시**

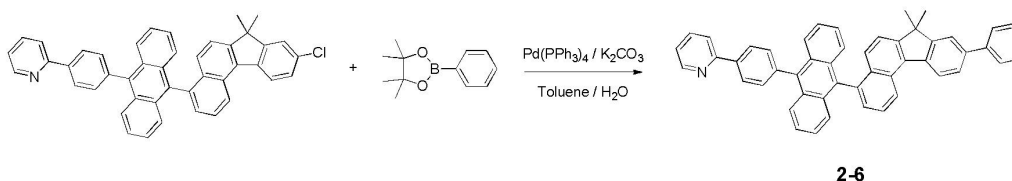


[0144]

[0145] 9-chloro-4-(4,6-diphenylnaphthalen-1-yl)spiro[benzo[c]fluorene-7,9'-fluorene] (10.17 g, 15.0 mmol)을 Toluene에 녹인 후에, 2-(9,9-diphenyl-9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (7.32 g, 16.5 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 11.26 g (수율: 78%) 얻었다.

실시예 12

[0146] **Product 2-6 합성법 예시**



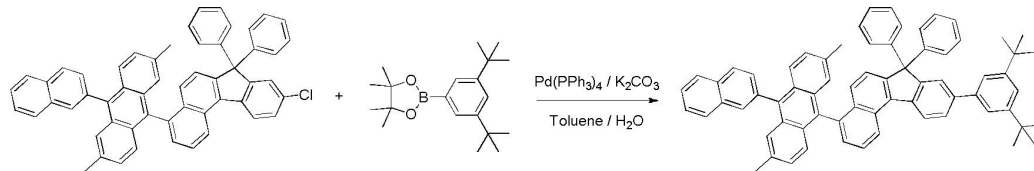
[0147]

[0148] 2-(4-(10-(9-chloro-7,7-dimethyl-7H-benzo[c]fluoren-4-yl)anthracen-9-yl)phenyl)pyridine (10.86 g, 17.9 mmol)을 Toluene에 녹인 후에, 4,4,5,5-tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolane (4.01 g, 19.7 mmol),

Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 10.09 g (수율: 87%) 얻었다.

실시예 13

Product 2-35 합성법 예시

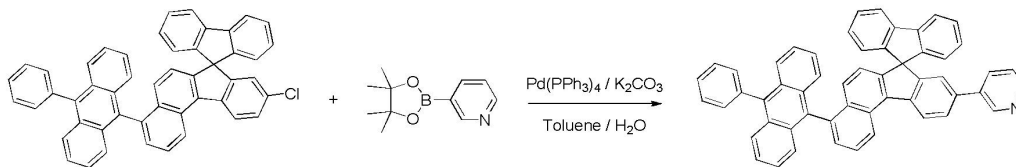


2-35

9-chloro-4-(2,6-dimethyl-10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-yl)-7,7-diphenyl-7H-benzo[c]fluorene (9.98 g, 13.6 mmol)을 Toluene에 녹인 후, 2-(3,5-di-tert-butylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.73 g, 15.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 10.12 g (수율: 84%) 얻었다.

실시예 14

Product 2-49 합성법 예시

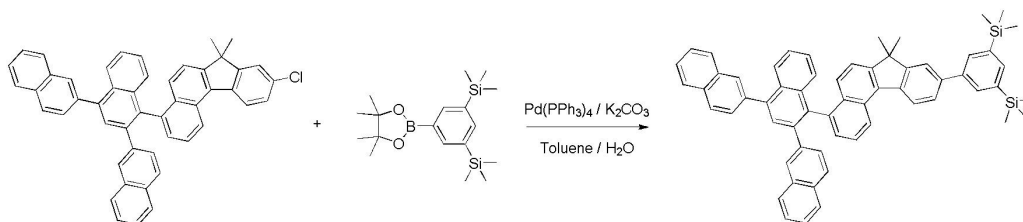


2-49

9-chloro-4-(10-phenylanthracen-9-yl)spiro[benzo[c]fluorene-7,9'-fluorene] (13.71 g, 21.0 mmol)을 Toluene에 녹인 후, 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyridine (4.73 g, 23.1 mmol), Pd(PPh₃)₄(0.05 mmol), K₂CO₃(3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 10.05 g (수율: 69%) 얻었다.

실시예 15

Product 3-3 합성법 예시



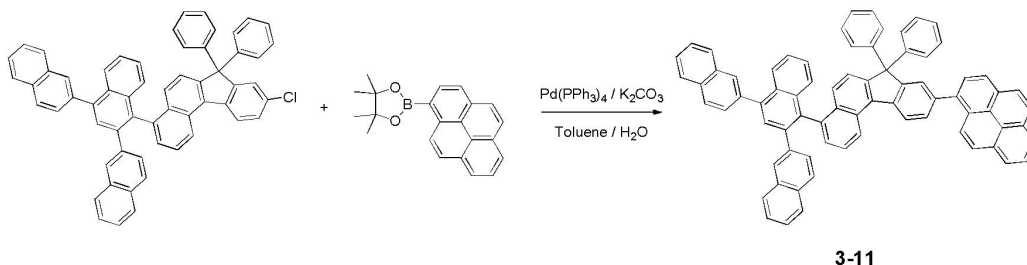
3-3

4-([2,1':3',2''-ternaphthalen]-4'-yl)-9-chloro-7,7-dimethyl-7H-benzo[c]fluorene (8.94 g, 13.6 mmol)을 Toluene에 녹인 후, (5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3-phenylene)bis(trimethylsilyl) (4.73 g, 15.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 10.05 g (수율: 69%) 얻었다.

methylsilane) (5.21 g, 15.0 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃ 에서 교반 하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 9.37 g (수율: 82%) 얻었다.

실시예 16

[0158] **Product 3-11 합성법 예시**

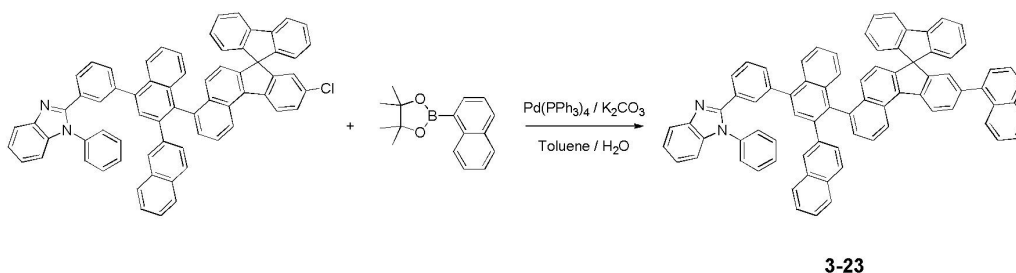


[0159]

[0160] 4-([2,1':3',2''-ternaphthalen]-4'-yl)-9-chloro-7,7-diphenyl-7H-benzo[c]fluorene (8.68 g, 11.1 mmol)을 Toluene에 녹인 후에, 4,4,5,5-tetramethyl-2-(pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane (4.01 g, 12.2 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 8.03 g (수율: 76%) 얻었다.

실시예 17

[0161] **Product 3-23 합성법 예시**



[0162]

[0163] 2-(3-(1-(9-chlorospiro[benzo[c]fluorene-7,9'-fluoren]-4-yl)-[2,2'-binaphthalen]-4-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole (9.82 g, 10.7 mmol)을 Toluene에 녹인 후에, 4,4,5,5-tetramethyl-2-(naphthalen-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane (2.98 g, 11.7 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.05 mmol), K₂CO₃ (3당량), 물을 첨가한 후, 100℃ 에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물을 9.69 g (수율: 89%) 얻었다.

[0164] 상기 화합물 1-1 내지 3-32 에 대해 질량분석법(HRMS)을 수행한 결과는 하기 표 3과 같았다.

표 3

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
1-1	m/z=598.27(C ₄₇ H ₃₄ =598.77)	1-2	m/z=648.28(C ₅₁ H ₃₆ =648.83)
1-3	m/z=648.28(C ₅₁ H ₃₆ =648.83)	1-4	m/z=698.30(C ₅₅ H ₃₈ =698.89)
1-5	m/z=840.38(C ₆₆ H ₄₈ =841.09)	1-6	m/z=984.45(C ₇₂ H ₆₄ Si ₂ =985.45)
1-7	m/z=850.44(C ₆₆ H ₃₈ D ₁₀ =851.15)	1-8	m/z=618.24(C ₄₆ H ₃₄ S=618.83)
1-9	m/z=655.23(C ₄₈ H ₃₃ NS=655.85)	1-10	m/z=639.26(C ₄₈ H ₃₃ NO=639.78)
1-11	m/z=790.33(C ₆₀ H ₄₂ N ₂ =790.99)	1-12	m/z=798.33(C ₆₃ H ₄₂ =799.01)
1-13	m/z=822.33(C ₆₅ H ₄₂ =823.03)	1-14	m/z=811.32(C ₆₃ H ₄₁ N=812.01)
1-15	m/z=761.31(C ₅₉ H ₃₉ N=761.95)	1-16	m/z=887.36(C ₆₉ H ₄₅ N=888.10)
1-17	m/z=887.36(C ₆₉ H ₄₅ N=888.10)	1-18	m/z=914.37(C ₇₀ H ₄₆ N ₂ =915.13)
1-19	m/z=742.27(C ₅₆ H ₃₈ S=742.97)	1-20	m/z=1188.47(C ₉₄ H ₆₀ =1189.48)
1-21	m/z=1240.50(C ₉₈ H ₆₄ =1241.56)	1-22	m/z=1090.43(C ₈₄ H ₅₄ N ₂ =1091.34)
1-23	m/z=920.32(C ₆₉ H ₄₅ OP=921.07)	1-24	m/z=809.31(C ₆₃ H ₃₉ N=809.99)
1-25	m/z=810.29(C ₆₃ H ₃₈ O=810.98)	1-26	m/z=826.27(C ₆₃ H ₃₈ S=827.04)
1-27	m/z=908.33(C ₆₉ H ₄₂ F ₂ =909.07)	1-28	m/z=870.33(C ₆₉ H ₄₂ =871.07)
1-29	m/z=812.31(C ₆₃ H ₄₀ O=812.99)	1-30	m/z=960.38(C ₇₆ H ₄₈ =961.19)
2-1	m/z=572.25(C ₄₅ H ₃₂ =572.74)	2-2	m/z=644.29(C ₄₈ H ₄₀ Si=644.92)

[0165]

2-3	m/z=622.27(C ₄₉ H ₃₄ =622.79)	2-4	m/z=672.28(C ₅₃ H ₃₆ =672.85)
2-5	m/z=648.28(C ₅₁ H ₃₆ =648.83)	2-6	m/z=649.28(C ₅₀ H ₃₅ N=649.82)
2-7	m/z=698.30(C ₅₅ H ₃₈ =698.89)	2-8	m/z=646.27(C ₅₁ H ₃₄ =646.82)
2-9	m/z=752.34(C ₅₉ H ₄₄ =752.98)	2-10	m/z=729.34(C ₅₇ H ₃₅ D ₅ =729.96)
2-11	m/z=696.28(C ₅₅ H ₃₆ =696.87)	2-12	m/z=696.28(C ₅₅ H ₃₆ =696.87)
2-13	m/z=672.28(C ₅₃ H ₃₂ D ₂ =672.85)	2-14	m/z=770.34(C ₅₈ H ₄₆ Si=771.07)
2-15	m/z=722.30(C ₅₇ H ₃₈ =722.91)	2-16	m/z=748.31(C ₅₉ H ₄₀ =748.95)
2-17	m/z=684.38(C ₅₃ H ₄₈ =684.95)	2-18	m/z=600.28(C ₄₇ H ₃₆ =600.79)
2-19	m/z=734.39(C ₅₇ H ₅₀ =735.01)	2-20	m/z=624.28(C ₄₉ H ₃₂ D ₂ =624.81)
2-21	m/z=678.24(C ₅₁ H ₃₄ S=678.88)	2-22	m/z=688.31(C ₅₄ H ₄₀ =688.90)
2-23	m/z=812.34(C ₆₄ H ₄₄ =813.03)	2-24	m/z=932.38(C ₇₁ H ₅₂ Si=933.26)

[0166]

2-25	m/z=814.36(C ₆₄ H ₄₆ =815.05)	2-26	m/z=768.32(C ₅₈ H ₄₄ Si=769.06)
2-27	m/z=772.31(C ₆₁ H ₄₀ =772.97)	2-28	m/z=796.31(C ₆₃ H ₄₀ =796.99)
2-29	m/z=751.33(C ₅₉ H ₃₃ D ₅ =751.96)	2-30	m/z=777.34(C ₆₁ H ₃₅ D ₅ =778.00)
2-31	m/z=773.31(C ₆₀ H ₃₉ N=773.96)	2-32	m/z=764.29(C ₅₉ H ₃₇ F=764.92)
2-33	m/z=866.33(C ₆₇ H ₄₃ F=866.33)	2-34	m/z=796.35(C ₆₀ H ₄₈ Si=797.11)
2-35	m/z=886.45(C ₆₉ H ₅₈ =887.20)	2-36	m/z=860.34(C ₆₈ H ₄₄ =861.08)
2-37	m/z=851.33(C ₆₄ H ₄₁ N ₃ =852.03)	2-38	m/z=721.28(C ₅₆ H ₃₅ N=721.88)
2-39	m/z=822.33(C ₆₅ H ₄₂ =823.03)	2-40	m/z=861.34(C ₆₇ H ₄₃ N=862.07)
2-41	m/z=825.34(C ₆₄ H ₄₃ N=826.03)	2-42	m/z=846.33(C ₆₇ H ₄₂ =847.05)
2-43	m/z=846.33(C ₆₇ H ₄₂ =847.05)	2-44	m/z=770.30(C ₆₁ H ₃₈ =770.95)
2-45	m/z=946.36(C ₇₅ H ₄₆ =947.17)	2-46	m/z=846.33(C ₆₇ H ₄₂ =847.05)
2-47	m/z=883.32(C ₆₉ H ₄₁ N=884.07)	2-48	m/z=735.29(C ₅₇ H ₃₇ N=735.91)
2-49	m/z=695.26(C ₅₄ H ₃₃ N=695.85)		
3-1	m/z=698.30(C ₅₅ H ₃₈ =698.89)	3-2	m/z=753.34(C ₅₉ H ₃₅ D ₅ =753.98)
3-3	m/z=842.38(C ₆₁ H ₅₄ Si ₂ =843.25)	3-4	m/z=854.39(C ₆₇ H ₅₀ =855.11)
3-5	m/z=798.33(C ₆₃ H ₄₂ =799.01)	3-6	m/z=792.32(C ₆₁ H ₄₁ F=792.98)
3-7	m/z=872.34(C ₆₉ H ₄₄ =873.09)	3-8	m/z=961.37(C ₇₅ H ₄₇ N=962.18)
3-9	m/z=898.36(C ₇₁ H ₄₆ =899.12)	3-10	m/z=912.34(C ₇₁ H ₄₄ O=913.11)
3-11	m/z=946.36(C ₇₅ H ₄₆ =947.17)	3-12	m/z=862.36(C ₆₈ H ₄₆ =863.09)
3-13	m/z=926.37(C ₇₁ H ₄₆ N ₂ =927.14)	3-14	m/z=926.37(C ₇₁ H ₄₆ N ₂ =927.14)
3-15	m/z=924.38(C ₇₃ H ₄₈ =925.16)	3-16	m/z=978.33(C ₇₅ H ₄₆ S=979.23)
3-17	m/z=892.35(C ₆₈ H ₄₈ Si=893.19)	3-18	m/z=896.34(C ₇₁ H ₄₄ =897.11)
3-19	m/z=870.33(C ₆₉ H ₄₂ =871.07)	3-20	m/z=825.34(C ₆₅ H ₃₅ D ₅ =826.04)
3-21	m/z=909.34(C ₇₁ H ₄₃ N=910.11)	3-22	m/z=1008.38(C ₈₀ H ₄₈ =1009.24)
3-23	m/z=1012.38(C ₇₈ H ₄₈ N ₂ =1013.23)	3-24	m/z=897.34(C ₇₀ H ₄₃ N=898.10)
3-25	m/z=922.36(C ₇₃ H ₄₆ =923.15)	3-26	m/z=974.37(C ₇₅ H ₄₆ N ₂ =975.18)
3-27	m/z=894.33(C ₇₁ H ₄₂ =895.09)	3-28	m/z=988.39(C ₇₃ H ₅₆ Si ₂ =989.40)

[0167]

3-29	m/z=602.30(C ₄₇ H ₃₈ =602.80)	3-30	m/z=646.27(C ₅₁ H ₃₄ =646.82)
3-31	m/z= 645.25(C ₅₀ H ₃₁ N=645.79)	3-32	m/z= 573.25(C ₄₅ H ₂₃ D ₅ =573.73)

[0168]

[0169]

한편, 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물들의 각 치환기는 광범위한 관계로, 대표적인 화합물들의 합성 예를 예시적으로 설명하였으나, 합성예로 예시적으로 설명하지 않은 화합물들도 본 명세서의 일부를 구성할 수 있다.

[0170]

또한, 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기발광소자를 비롯한 유기전기소자의 제조시 사용되는 정공주입층 물질, 정공수송층 물질, 발광층 물질, 및 전자 수송층 물질에 사용되는 치환기를 상기 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 제조할 수 있다.

[0171]

본 발명에 따른 화합물은 치환기의 종류 및 성질에 따라 유기전기발광소자에서 다양한 용도로 사용될 수 있다.

[0172]

본 발명의 화합물은 코어와 치환체에 의해 조절이 자유롭기 때문에 인광 또는 형광 발광층의 호스트 이외의 다양한 층으로 작용할 수 있다.

[0173]

본 발명의 유기전기소자는 전술한 화합물들을 이용하여 한층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기전기소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

- [0174] 본 발명의 화합물들을 유기전기발광소자의 다른 유기물층들, 예를 들어 정공수송층, 정공주입층, 전자주입층 전자수송층 및 발광보조층에 사용되더라도 동일한 효과를 얻을 수 있는 것은 자명하다.
- [0175] 한편 본 발명의 화합물은 용액 공정(soluble process)에 사용될 수 있다. 다시 말해 상기 화합물을 용액 공정(soluble process)에 의해 후술할 유기전기소자의 유기물층을 형성할 수 있다. 즉 상기 화합물을 유기물층으로 사용할 때 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조될 수 있다.
- [0176] 본 발명의 화합물들이 사용될 수 있는 유기전기소자는 예를 들어, 디스플레이 장치, 유기전기발광소자(OLED), 유기태양전지, 유기감광체(OPC) 드럼, 유기트랜지스트(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 등이 있다.
- [0177] 본 발명의 화합물들이 적용될 수 있는 유기전기소자 중 일례로 유기전기발광소자(OLED)에 대하여 설명하나, 본 발명은 이에 제한되지 않고 다양한 유기전기소자에 위에서 설명한 화합물들이 적용될 수 있다.
- [0178] 본 발명의 다른 실시예는 제1 전극, 제2 전극 및 이들 전극 사이에 배치된 유기물층을 포함하는 유기전기소자에 있어서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 본 발명의 화합물들을 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.
- [0179] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는 유기전기발광소자의 예를 도시한 것이다.
- [0180] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전기발광소자는, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층 중 1층 이상을 본 발명의 화합물을 포함하도록 형성하는 것을 제외하고는, 당 기술 분야에 통상의 제조 방법 및 재료를 이용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다.
- [0181] 본 발명에 다른 실시예에 따른 유기전기발광소자의 구조는 도 1 내지 도 6에 예시되어 있으나, 이들 구조에만 한정된 것은 아니다.
- [0182] 도 1 내지 도 6을 참조해보면, 유기전기발광소자는 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층을 포함하며, 발광층을 제외한 유기물층 중 적어도 일층이 생략될 수 있다.
- [0183] 미도시하였지만, 이러한 유기전기발광소자는 정공의 이동을 저지하는 정공저지층(HBL), 전자의 이동을 저지하는 전자저지층(EBL), 발광을 돕거나 보조하는 발광보조층 및 보호층이 더 위치할 수도 있다. 보호층의 경우 최상위층에서 유기물층을 보호하거나 음극을 보호하도록 형성될 수 있다.
- [0184] 이때, 본 발명의 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층을 포함하는 유기물층 중 하나 이상에 포함될 수 있다.
- [0185] 구체적으로, 본 발명의 화합물은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공저지층, 전자저지층, 발광보조층 및 보호층 중 하나 이상을 대신하여 사용되거나 이들과 함께 층을 형성하여 사용될 수도 있다. 물론 유기물층 중 한층에만 사용되는 것이 아니라 두층 이상에 사용될 수 있다.
- [0186] 특히, 본 발명의 화합물에 따라서 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자주입 재료, 전자수송 재료, 발광 재료 및 패시베이션(케핑) 재료로 사용될 수 있고, 특히 단독으로 발광물질 및 호스트/도판트에서 호스트 또는 도판트로 사용될 수 있으며, 정공 주입, 정공수송층으로 사용될 수 있다.
- [0187] 예컨대, 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전기발광소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증발(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0188] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기전기소자를 만들 수도 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다.
- [0189] 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용액 공정 또는 솔벤트 프로세스(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0190] 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전기발광소자는 위에서 설명한 화합물을 스핀 코팅(spin coating)이나 잉크

젯(ink jet) 공정과 같은 용액 공정(soluble process)에 사용될 수도 있다.

- [0191] 기관은 유기전기발광소자의 지지체이며, 실리콘 웨이퍼, 석영 또는 유리판, 금속판, 플라스틱 필름이나 시트 등이 사용될 수 있다.
- [0192] 기관 위에는 양극이 위치된다. 이러한 양극은 그 위에 위치되는 정공주입층으로 정공을 주입한다. 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질일 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO₂:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0193] 양극 위에는 정공주입층이 위치된다. 이러한 정공주입층의 물질로 요구되는 조건은 양극으로부터의 정공주입 효율이 높으며, 주입된 정공을 효율적으로 수송할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 이온화 포텐셜이 작고 가시광선에 대한 투명성이 높으며, 정공에 대한 안정성이 우수해야 한다.
- [0194] 정공주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이일 수 있다. 정공주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0195] 상기 정공주입층 위에는 정공수송층이 위치된다. 이러한 정공수송층은 정공주입층으로부터 정공을 전달받아 그 위에 위치되는 유기발광층으로 수송하는 역할을 하며, 높은 정공 이동도와 정공에 대한 안정성 및 전자를 막아주는 역할을 한다. 이러한 일반적 요구 이외에 차체 표시용으로 응용할 경우 소자에 대한 내열성이 요구되며, 유리 전이 온도(Tg)가 70 °C 이상의 값을 갖는 재료일 수 있다.
- [0196] 이와 같은 조건을 만족하는 물질들로는 NPD(혹은 NPB라 함), 스피로-아릴아민계화합물, 페릴렌-아릴아민계화합물, 아자시클로헥사트리엔화합물, 비스(디페닐비닐페닐)안트라센, 실리콘게르마늄옥사이드화합물, 실리콘계아릴아민화합물 등이 될 수 있다.
- [0197] 정공수송층 위에는 유기발광층이 위치된다. 이러한 유기발광층은 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자가 재결합하여 발광을 하는 층이며, 양자효율이 높은 물질로 이루어져 있다. 발광 물질로는 정공수송층과 전자수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자효율이 좋은 물질일 수 있다.
- [0198] 이와 같은 조건을 만족하는 물질 또는 화합물로는 녹색의 경우 Alq₃가, 청색의 경우 Balq(8-hydroxyquinoline beryllium salt), DPVBi(4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl) 계열, 스피로(Spiro) 물질, 스피로-DPVBi(Spiro-4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl)-1,1'-biphenyl), LiPBO(2-(2-benzoxazolyl)-phenolithium salt), 비스(디페닐비닐페닐비닐)벤젠, 알루미늄-퀴놀린 금속착체, 이미다졸, 티아졸 및 옥사졸의 금속착체 등이 있으며, 청색 발광 효율을 높이기 위해 페릴렌, 및 BczVBi(3,3'[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyl]bis(9-ethyl)-9H-carbazole; DSA(distrylamine)류)를 소량 도핑하여 사용할 수 있다. 적색의 경우는 녹색 발광 물질에 DCJTB([2-(1,1-dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo(ij)quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene]-propanedinitrile)와 같은 물질을 소량 도핑하여 사용할 수 있다.
- [0199] 잉크젯프린팅, 롤코팅, 스프인코팅 등의 공정을 사용하여 발광층을 형성할 경우에, 폴리페닐렌비닐렌(PPV) 계통의 고분자나 폴리 플루오렌(poly fluorene) 등의 고분자를 유기발광층에 사용할 수 있다.
- [0200] 유기발광층 위에는 전자수송층이 위치된다. 이러한 전자수송층은 그 위에 위치되는 음극으로부터 전자주입 효율이 높고 주입된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 물질이 필요하다. 이를 위해서는 전자 친화력과 전자 이동속도가 크고 전자에 대한 안정성이 우수한 물질로 이루어져야 한다.
- [0201] 이와 같은 조건을 충족시키는 전자수송 물질로는 구체적인 예로 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq₃를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0202] 전자수송층 위에는 전자주입층이 적용된다. 전자주입층은 Balq, Alq₃, Be(bq)₂, Zn(BTZ)₂, Zn(phq)₂, PBD,

spiro-PBD, TPBI, Tf-6P 등과 같은 금속착제화합물, imidazole ring 을 갖는 aromatic 화합물이나 boron화합물 등을 포함하는 저분자 물질을 이용하여 제작할 수 있다. 이때, 전자주입층은 100Å ~ 300Å의 두께 범위에서 형성될 수 있다.

[0203] 전자주입층 위에는 음극이 위치된다. 이러한 음극은 전자를 주입하는 역할을 한다. 음극으로 사용하는 재료는 양극에 사용된 재료를 이용하는 것이 가능하며, 효율적인 전자주입을 위해서는 일 함수가 낮은 금속일 수 있다. 특히 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 나트륨, 리튬, 알루미늄, 은 등의 적당한 금속, 또는 그들의 적절한 합금이 사용될 수 있다. 또한 100 μm 이하 두께의 리튬플루오라이드와 알루미늄, 산화리튬과 알루미늄, 스트론튬산화물과 알루미늄 등의 2 층 구조의 전극도 사용될 수 있다.

[0204] 전술하였듯이, 본 발명의 화합물에 따라서 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광소자에 적합한 정공주입 재료, 정공수송 재료, 발광 재료, 전자수송 재료 및 전자주입 재료로 사용할 수 있으며, 다양한 색의 호스트 또는 도판트 물질로 사용될 수 있다.

[0205] 본 발명에 따른 유기전기발광소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

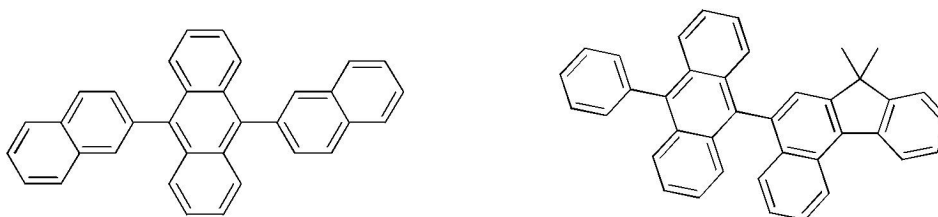
[0206] 한편 본 발명은, 위에서 설명한 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치와, 이 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 단말을 포함한다. 이 단말은 현재 또는 미래의 유무선 통신단말을 의미한다. 이상에서 전술한 본 발명에 따른 단말은 휴대폰 등의 이동 통신 단말기일 수 있으며, PDA, 전자사전, PMP, 리모콘, 네비게이션, 게임기, 각종 TV, 각종 컴퓨터 등 모든 단말을 포함한다.

[0207] **유기전기소자의 제조평가**

[0208] 합성을 통해 얻은 본 발명의 화합물을 발광층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 위에 600Å 두께의 정공주입층(정공주입층 물질: 4,4'4"-트리스[2-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민(2-TNATA)), 300Å 두께의 정공수송층(정공수송층 물질: N⁴, N^{4'}-디(나프탈렌-1-일)-N⁴, N^{4'}-디페닐비페닐-4,4'-디아민(NPB))을 형성한 후 450Å 두께의 BD-052X(Idemitsu사)가 7% 도핑된 발광층(이때, BD-052X는 청색 형광 도펀트이고, 발광 호스트 물질로는 본 발명의 화합물), 250Å 두께의 전자수송층(전자수송층 물질: 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃)), 10Å 두께의 전자주입층(전자주입층 물질: 불화리튬(LiF)) 및 1500Å 두께의 알루미늄 음극을 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0209] 비교를 위해, 본 발명의 화합물 대신에 하기식으로 표시되는 비교예(1)(ADN약기함)과 비교예(2)를 발광층 물질로 사용하여 시험예와 동일한 구조의 유기전계발광소자를 제작하였다.

[0210] 비교예 (1) 비교예 (2)



[0211] 이와 같이 제조된 실시예 및 비교예 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoreserch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 그 측정 결과 300cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T90 수명을 측정하였다.

[0212] 하기 표 4는 발명에 따른 화합물을 적용한 실시예 및 비교예에 대한 소자제작 및 그 평가 결과를 나타낸다.

[0213] 하기 표4의 화합물 A는 비교예(1)의 화합물 9,10-di(naphthalen-3-yl)anthracene 이고 화합물 B는 비교예(2)의 화합물 7,7-dimethyl-5-(10-phenylanthracen-9-yl)-7H-benzofluorene 에 해당한다.

표 4

	화합물	Voltage	Current Density	Brightness (cd/m ²)	Efficiency	Lifetime T(90)	CIE (x, y)
비교예(1)	화합물 A	6.7	7.0	300.0	4.3	79.4	(0.15, 0.15)
비교예(2)	화합물 B	6.6	6.7	300.0	4.5	85.7	(0.15, 0.14)
실시예(1)	화합물(1-1)	6.6	5.4	300.0	5.6	119.0	(0.14, 0.12)
실시예(2)	화합물(1-2)	6.7	4.5	300.0	6.7	143.9	(0.14, 0.12)
실시예(3)	화합물(1-3)	6.7	4.7	300.0	6.4	140.1	(0.14, 0.13)

[0214]

실시예(4)	화합물(1-4)	6.7	6.3	300.0	4.8	104.6	(0.15, 0.13)
실시예(5)	화합물(1-5)	6.6	6.1	300.0	5.0	93.3	(0.14, 0.12)
실시예(6)	화합물(1-6)	6.6	6.3	300.0	4.8	130.1	(0.14, 0.13)
실시예(7)	화합물(1-7)	6.7	6.4	300.0	4.7	92.4	(0.15, 0.12)
실시예(8)	화합물(1-8)	6.6	5.2	300.0	5.8	117.8	(0.15, 0.14)
실시예(9)	화합물(1-9)	6.7	4.6	300.0	6.5	139.8	(0.15, 0.12)
실시예(10)	화합물(1-10)	6.6	5.4	300.0	5.5	93.0	(0.14, 0.12)
실시예(11)	화합물(1-11)	6.6	6.2	300.0	4.9	150.0	(0.14, 0.13)
실시예(12)	화합물(1-12)	6.7	5.7	300.0	5.3	139.8	(0.14, 0.13)
실시예(13)	화합물(1-13)	6.6	5.4	300.0	5.6	114.0	(0.15, 0.12)
실시예(14)	화합물(1-14)	6.6	6.5	300.0	4.6	140.9	(0.15, 0.14)
실시예(15)	화합물(1-15)	6.6	6.5	300.0	4.6	139.5	(0.15, 0.13)
실시예(16)	화합물(1-16)	6.6	5.5	300.0	5.5	93.2	(0.14, 0.14)
실시예(17)	화합물(1-17)	6.7	5.5	300.0	5.4	111.2	(0.14, 0.14)
실시예(18)	화합물(1-18)	6.7	4.7	300.0	6.4	121.5	(0.15, 0.14)
실시예(19)	화합물(1-19)	6.7	6.3	300.0	4.8	103.5	(0.14, 0.13)
실시예(20)	화합물(1-20)	6.7	6.0	300.0	5.0	117.3	(0.15, 0.13)
실시예(21)	화합물(1-21)	6.7	6.5	300.0	4.6	109.7	(0.14, 0.14)
실시예(22)	화합물(1-22)	6.6	5.8	300.0	5.2	100.6	(0.15, 0.14)
실시예(23)	화합물(1-23)	6.7	5.4	300.0	5.6	111.9	(0.15, 0.13)
실시예(24)	화합물(1-24)	6.6	4.5	300.0	6.6	107.9	(0.15, 0.13)
실시예(25)	화합물(1-25)	6.7	6.5	300.0	4.6	136.4	(0.14, 0.13)
실시예(26)	화합물(1-26)	6.6	5.6	300.0	5.3	142.0	(0.15, 0.13)
실시예(27)	화합물(1-27)	6.6	4.8	300.0	6.2	149.1	(0.15, 0.14)
실시예(28)	화합물(1-28)	6.7	5.5	300.0	5.4	94.9	(0.14, 0.13)
실시예(29)	화합물(1-29)	6.6	5.9	300.0	5.1	110.8	(0.14, 0.13)
실시예(30)	화합물(1-30)	6.7	4.6	300.0	6.5	124.2	(0.15, 0.13)
실시예(31)	화합물(2-1)	6.7	5.2	300.0	5.8	130.9	(0.14, 0.13)
실시예(32)	화합물(2-2)	6.7	6.4	300.0	4.7	104.0	(0.15, 0.13)
실시예(33)	화합물(2-3)	6.6	4.7	300.0	6.4	142.8	(0.14, 0.12)
실시예(34)	화합물(2-4)	6.7	5.6	300.0	5.4	116.8	(0.15, 0.12)
실시예(35)	화합물(2-5)	6.7	5.1	300.0	5.9	147.6	(0.15, 0.13)
실시예(36)	화합물(2-6)	6.6	5.5	300.0	5.5	107.4	(0.15, 0.12)
실시예(37)	화합물(2-7)	6.7	4.6	300.0	6.5	147.0	(0.15, 0.12)
실시예(38)	화합물(2-8)	6.6	5.3	300.0	5.6	94.2	(0.14, 0.13)
실시예(39)	화합물(2-9)	6.6	4.7	300.0	6.4	102.7	(0.14, 0.12)
실시예(40)	화합물(2-10)	6.7	5.0	300.0	6.0	108.8	(0.14, 0.13)
실시예(41)	화합물(2-11)	6.7	4.8	300.0	6.2	93.5	(0.15, 0.13)
실시예(42)	화합물(2-12)	6.6	4.5	300.0	6.7	134.5	(0.14, 0.12)
실시예(43)	화합물(2-13)	6.7	5.6	300.0	5.4	125.1	(0.15, 0.12)
실시예(44)	화합물(2-14)	6.6	6.0	300.0	5.0	134.0	(0.15, 0.13)
실시예(45)	화합물(2-15)	6.6	4.7	300.0	6.4	143.1	(0.14, 0.12)
실시예(46)	화합물(2-16)	6.6	5.8	300.0	5.2	101.9	(0.15, 0.12)
실시예(47)	화합물(2-17)	6.7	5.0	300.0	6.0	131.4	(0.15, 0.12)
실시예(48)	화합물(2-18)	6.6	6.0	300.0	5.0	134.9	(0.15, 0.12)
실시예(49)	화합물(2-19)	6.6	6.5	300.0	4.6	137.8	(0.14, 0.12)
실시예(50)	화합물(2-20)	6.6	4.9	300.0	6.1	117.6	(0.15, 0.13)

[0215]

실시예(51)	화합물(2-21)	6.7	4.6	300.0	6.6	134.1	(0.15, 0.13)
실시예(52)	화합물(2-22)	6.6	5.4	300.0	5.6	148.0	(0.14, 0.13)
실시예(53)	화합물(2-23)	6.6	5.4	300.0	5.5	106.2	(0.15, 0.12)
실시예(54)	화합물(2-24)	6.7	4.9	300.0	6.2	95.0	(0.14, 0.12)
실시예(55)	화합물(2-25)	6.6	4.4	300.0	6.8	118.8	(0.14, 0.13)
실시예(56)	화합물(2-26)	6.7	5.6	300.0	5.4	90.8	(0.15, 0.13)
실시예(57)	화합물(2-27)	6.7	6.4	300.0	4.7	106.2	(0.14, 0.13)
실시예(58)	화합물(2-28)	6.7	6.5	300.0	4.6	113.0	(0.15, 0.12)
실시예(59)	화합물(2-29)	6.7	5.1	300.0	5.9	91.8	(0.14, 0.12)
실시예(60)	화합물(2-30)	6.6	5.0	300.0	6.0	146.6	(0.14, 0.12)
실시예(61)	화합물(2-31)	6.7	4.7	300.0	6.3	114.9	(0.14, 0.13)
실시예(62)	화합물(2-32)	6.7	5.2	300.0	5.8	109.9	(0.15, 0.13)
실시예(63)	화합물(2-33)	6.7	6.1	300.0	5.0	101.9	(0.14, 0.13)
실시예(64)	화합물(2-34)	6.6	4.4	300.0	6.9	139.8	(0.14, 0.13)
실시예(65)	화합물(2-35)	6.7	4.9	300.0	6.1	106.7	(0.14, 0.12)
실시예(66)	화합물(2-36)	6.7	4.8	300.0	6.3	128.5	(0.14, 0.13)
실시예(67)	화합물(2-37)	6.7	5.2	300.0	5.8	134.6	(0.14, 0.12)
실시예(68)	화합물(2-38)	6.6	5.5	300.0	5.4	128.5	(0.14, 0.12)
실시예(69)	화합물(2-39)	6.7	6.0	300.0	5.0	104.2	(0.14, 0.13)
실시예(70)	화합물(2-40)	6.7	5.7	300.0	5.3	119.8	(0.14, 0.13)
실시예(71)	화합물(2-41)	6.7	6.0	300.0	5.0	116.3	(0.14, 0.12)
실시예(72)	화합물(2-42)	6.6	5.7	300.0	5.2	102.0	(0.15, 0.13)
실시예(73)	화합물(2-43)	6.6	5.4	300.0	5.6	107.7	(0.14, 0.12)
실시예(74)	화합물(2-44)	6.6	5.0	300.0	6.0	140.7	(0.15, 0.13)
실시예(75)	화합물(2-45)	6.7	6.0	300.0	5.0	102.5	(0.14, 0.12)
실시예(76)	화합물(2-46)	6.6	6.1	300.0	4.9	111.6	(0.14, 0.12)
실시예(77)	화합물(2-47)	6.6	5.3	300.0	5.6	118.2	(0.15, 0.13)
실시예(78)	화합물(2-48)	6.6	4.8	300.0	6.3	118.7	(0.15, 0.13)
실시예(79)	화합물(2-49)	6.7	4.8	300.0	6.3	99.4	(0.15, 0.13)
실시예(80)	화합물(3-1)	6.6	5.9	300.0	5.1	143.0	(0.15, 0.13)
실시예(81)	화합물(3-2)	6.7	4.4	300.0	6.8	128.2	(0.15, 0.14)
실시예(82)	화합물(3-3)	6.7	6.2	300.0	4.8	113.9	(0.15, 0.15)
실시예(83)	화합물(3-4)	6.7	5.1	300.0	5.9	139.2	(0.14, 0.15)
실시예(84)	화합물(3-5)	6.7	5.2	300.0	5.8	95.1	(0.14, 0.12)
실시예(85)	화합물(3-6)	6.7	5.9	300.0	5.0	118.6	(0.15, 0.14)
실시예(86)	화합물(3-7)	6.6	4.5	300.0	6.7	122.9	(0.15, 0.12)
실시예(87)	화합물(3-8)	6.6	4.7	300.0	6.4	139.4	(0.14, 0.13)
실시예(88)	화합물(3-9)	6.7	5.6	300.0	5.4	128.5	(0.15, 0.14)
실시예(89)	화합물(3-10)	6.7	6.2	300.0	4.9	133.9	(0.14, 0.15)
실시예(90)	화합물(3-11)	6.6	6.1	300.0	5.0	135.9	(0.15, 0.12)
실시예(91)	화합물(3-12)	6.7	5.8	300.0	5.2	92.0	(0.14, 0.15)
실시예(92)	화합물(3-13)	6.6	4.6	300.0	6.5	94.1	(0.15, 0.12)
실시예(93)	화합물(3-14)	6.7	5.8	300.0	5.2	115.0	(0.15, 0.14)
실시예(94)	화합물(3-15)	6.7	5.0	300.0	6.0	130.3	(0.14, 0.14)
실시예(95)	화합물(3-16)	6.6	5.5	300.0	5.4	90.5	(0.14, 0.15)
실시예(96)	화합물(3-17)	6.6	5.4	300.0	5.6	145.6	(0.14, 0.12)

[0216]

실시예(97)	화합물(3-18)	6.6	4.7	300.0	6.4	121.2	(0.14, 0.13)
실시예(98)	화합물(3-19)	6.6	5.5	300.0	5.5	147.9	(0.14, 0.14)
실시예(99)	화합물(3-20)	6.6	6.3	300.0	4.8	138.8	(0.14, 0.14)
실시예(100)	화합물(3-21)	6.7	6.4	300.0	4.7	118.9	(0.15, 0.14)
실시예(101)	화합물(3-22)	6.6	6.3	300.0	4.8	121.8	(0.15, 0.14)
실시예(102)	화합물(3-23)	6.7	6.5	300.0	4.6	91.3	(0.15, 0.14)
실시예(103)	화합물(3-24)	6.6	4.5	300.0	6.7	126.8	(0.15, 0.14)
실시예(104)	화합물(3-25)	6.6	4.9	300.0	6.2	139.0	(0.14, 0.14)
실시예(105)	화합물(3-26)	6.6	6.1	300.0	4.9	109.5	(0.14, 0.14)
실시예(106)	화합물(3-27)	6.7	5.5	300.0	5.5	144.3	(0.15, 0.12)
실시예(107)	화합물(3-28)	6.6	4.7	300.0	6.4	123.0	(0.14, 0.12)
실시예(108)	화합물(3-29)	6.7	5.0	300.0	6.0	90.6	(0.14, 0.14)
실시예(109)	화합물(3-30)	6.6	4.6	300.0	6.5	115.3	(0.14, 0.15)
실시예(110)	화합물(3-31)	6.7	5.8	300.0	5.2	135.1	(0.15, 0.13)
실시예(111)	화합물(3-32)	6.7	4.5	300.0	6.7	102.4	(0.14, 0.13)

[0217]

[0218]

상기 표 4의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기전계발광소자용 재료를 이용한 유기전계발광소자는 발광층 재료로 사용되어 비교예 1(ADN), 비교예 2, 보다 색순도, 높은 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 다시말해, 벤조플루오렌을 가지고 있는 화합물이 비교예(1) 보다는 효율 및 수명을 더 많이 개선시켰고, 벤조플루오렌의 5번 위치에 치환기가 도입되어 있는 비교예(2) 보다는 4번 위치에 치환기가 도입되어 있는 본 발명의 화합물이 효율 및 수명을 더 향상시키는 것을 볼 수 있다. 이는 벤조플루오렌의 5번 위치보다는 4번 위치가 bulky한 치환기의 도입이 수월하고 이러한 bulky 치환체는 구조적으로 좀 더 뒤틀린 구조 형태를 만들면서 비결정질(Amorphous) 형성 및 단파장 영역의 발광을 용이하게 하기 때문인 것으로 추측할 수 있다.

[0219]

상기와 같은 우수한 특성을 보이기 때문에 본 발명에 따른 화합물은 유기전기발광소자(OLED)뿐만 아니라, 디스플레이장치, 유기태양전지, 유기감광체(OPC), 유기트랜지스터(유기 TFT), 단색 또는 백색 조명용 소자 등에도 사용될 수 있다.

[0220]

한편, 본 발명의 화합물들을 유기전계발광소자의 다른 유기물층들, 예를 들어 발광층, 발광 보조층, 전자주입층, 전자수송층에 사용되더라도 동일한 효과를 얻을 수 있는 것은 자명하다.

[0221]

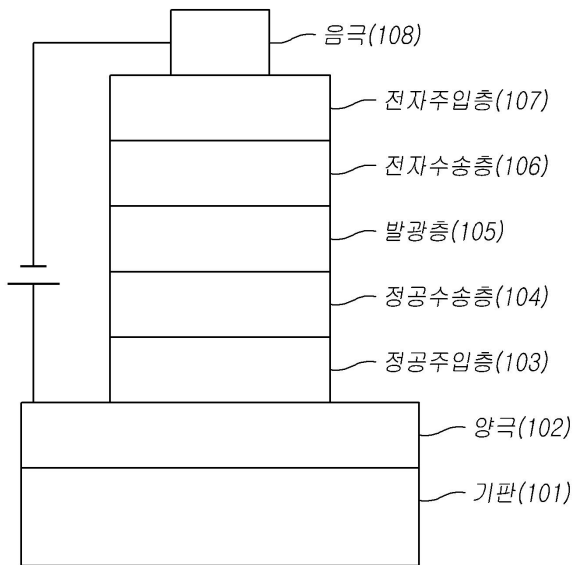
이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0222]

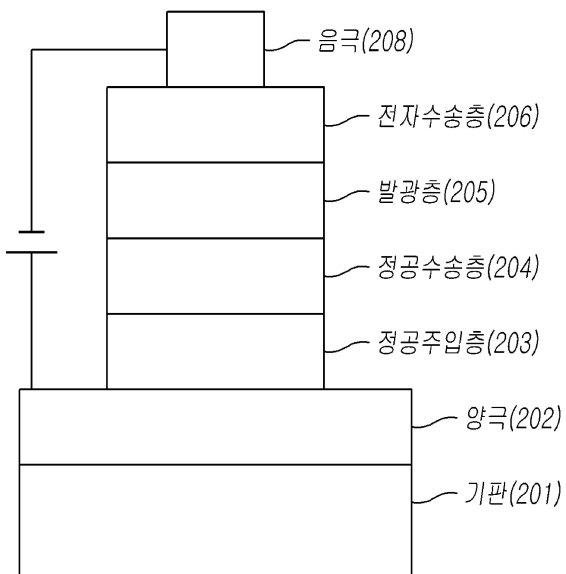
본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

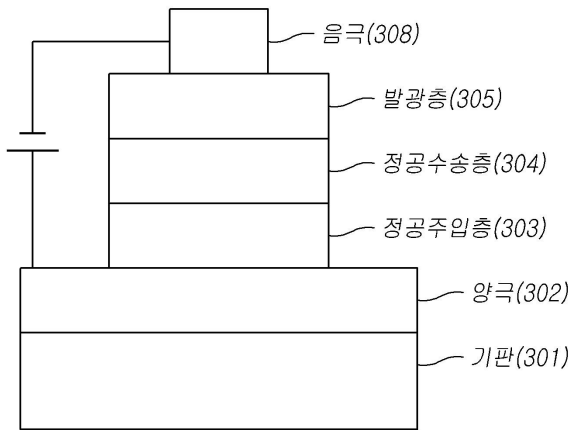
도면1



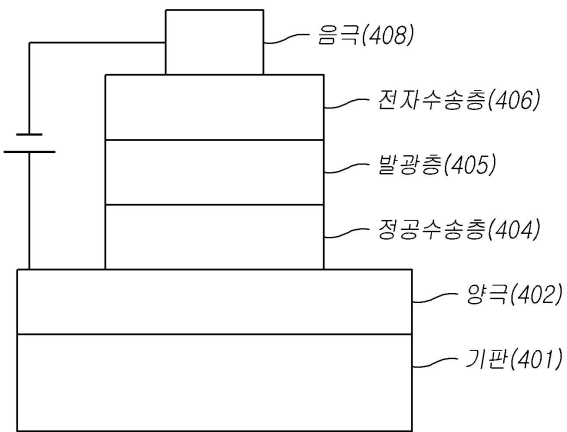
도면2



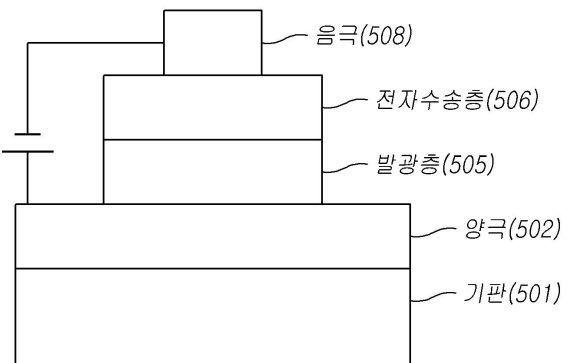
도면3



도면4



도면5



도면6

