



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월28일
 (11) 등록번호 10-1923171
 (24) 등록일자 2018년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07D 307/91 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C07D 307/91 (2013.01)
 C09K 11/06 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0073550
 (22) 출원일자 2015년05월27일
 심사청구일자 2018년04월19일
 (65) 공개번호 10-2016-0139159
 (43) 공개일자 2016년12월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140102089 A*
 WO2014104144 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 덕산네오룩스 주식회사
 충청남도 천안시 서북구 입장면 쑥골길 21-32
 (72) 발명자
 박정철
 경기도 수원시 영통구 효원로 363, 105동 1804호
 매탄 3동 매탄위브하늘채 아파트
 최연희
 충청남도 천안시 서북구 성거읍 천흥3길 17 신비
 텔 9동 405호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김정은

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 금보라

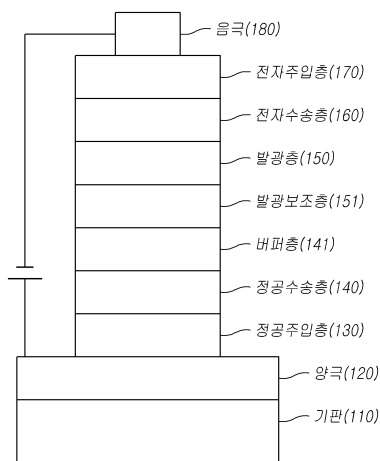
(54) 발명의 명칭 **유기전기 소자용 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자 장치**

(57) 요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다. 또한, 제 1전극, 제 2전극 및 상기 제 1전극과 상기 제 2전극 사이의 유기물층을 포함하는 유기전기소자를 제공하며, 상기 유기물층은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다. 유기전기소자의 유기물층에 화학식 1로 표시되는 화합물이 포함되면, 구동전압을 낮출 수 있고, 발광효율, 색순도 및 수명 등을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1088 (2013.01)

(72) 발명자

이문재

충청남도 천안시 동남구 통정3로 68, 112동 104호
(신방동, 신방한성필하우스아파트)

문성윤

충청남도 천안시 서북구 성거읍 천홍3길 19-1, 신
비텔 11동 204호

김기원

경기도 수원시 영통구 영통로 498, 129동 1801호
(영통동, 황골마을주공1단지아파트)

박남진

충청남도 천안시 서북구 성거읍 천홍3길 19-1, 신
비텔 12동 405호

이정욱

전라북도 군산시 서당길 11, 104동 305호 (구암동,
현대아파트)

명세서

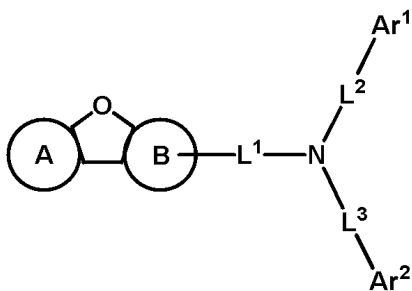
청구범위

청구항 1

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 유기물층;을 포함하는 유기전기소자에 있어서,
상기 유기물층은 발광층, 상기 양극과 발광층 사이에 형성된 정공수송층, 및 상기 발광층과 정공수송층 사이에 형성된 발광보조층을 포함하며,

상기 정공수송층 또는 발광보조층은 하기 화학식 1로 표시되는 단독 화합물 또는 2종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전기소자:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

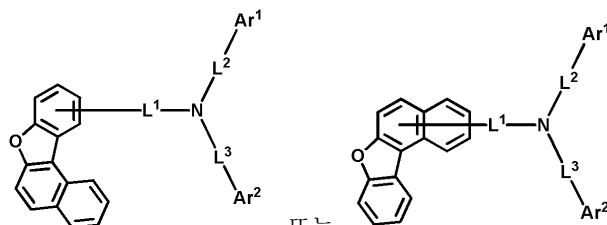
A환 및 B환은 서로 독립적으로 C₆의 아릴기 또는 C₁₀의 아릴기이며, 단 A환과 B환이 동시에 C₆의 아릴기인 경우는 제외하며,

상기 A환은 적어도 하나의 R¹으로 치환될 수 있고, 상기 B환은 적어도 하나의 R²로 치환될 수 있으며, 상기 R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 중수소; 시아노기; C₆-C₁₈의 아릴기; N 또는 S의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₁₃의 헤테로고리; C₄의 지방족고리와 C₆의 방향족고리의 융합고리; C₁-C₁₀의 알킬기; 및 C₂-C₁₀의 알켄일기;로 이루어진 군에서 선택되며,

L¹은 C₆-C₁₆의 아릴렌기이며,

L² 및 L³은 서로 독립적으로 단일결합 또는 C₆-C₁₀의 아릴렌기이며,

Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로 C₆-C₁₈의 아릴기이며,



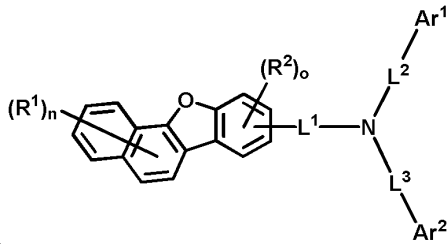
단, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서
표시되는 화합물은 제외하고, 여기서 Ar¹, Ar² 및 L¹ 내지 L³은 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

청구항 2

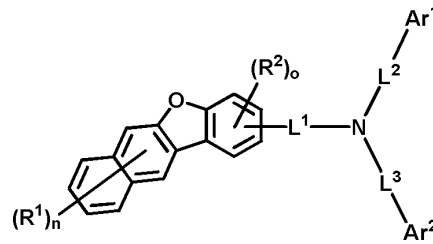
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 9 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자:

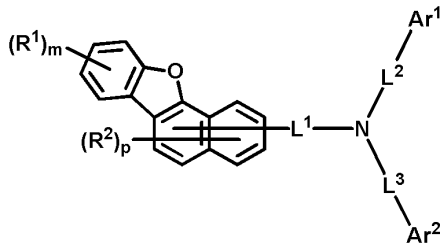
<화학식 2>



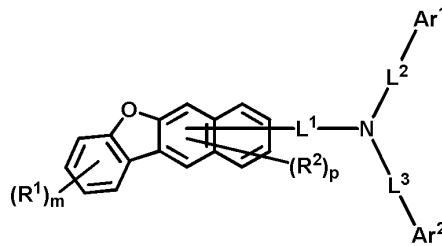
<화학식 3>



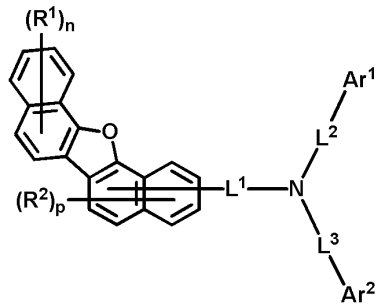
<화학식 4>



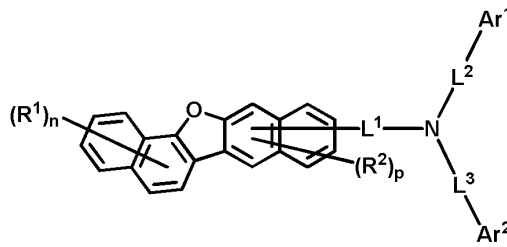
<화학식 5>



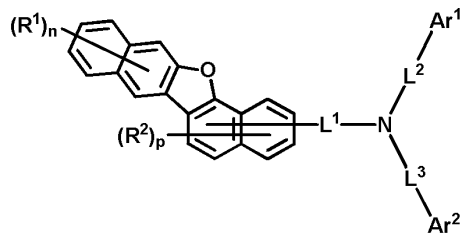
<화학식 6>



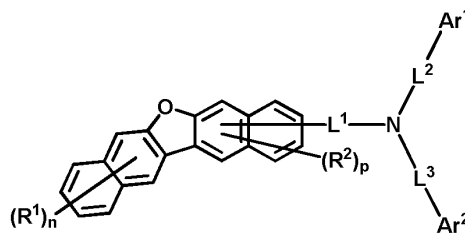
<화학식 7>



<화학식 8>



<화학식 9>



상기 화학식 2 내지 화학식 9에서, R¹, R², L¹ 내지 L³, Ar¹ 및 Ar²는 제 1항에서 정의된 것과 동일하며,

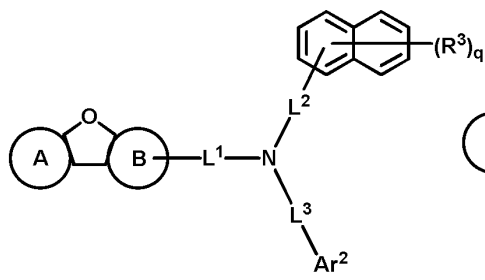
m는 0 내지 4의 정수이며, n은 0 내지 6의 정수이며, o는 0 내지 3의 정수이며, p는 0 내지 5의 정수이며, m, n, o 및 p가 2 이상의 정수인 경우 복수의 R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 3

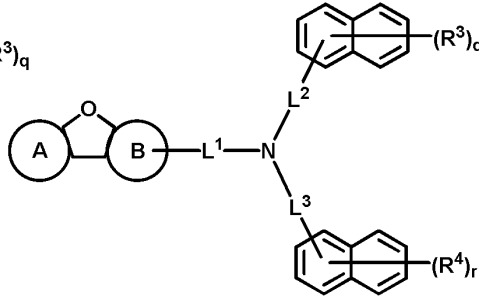
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 10 또는 화학식 11 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자:

<화학식 10>



<화학식 11>



상기 화학식 10 및 화학식 11에서, A환, B환, L¹, L², L³, Ar¹는 제1항에서 정의된 것과 같고,

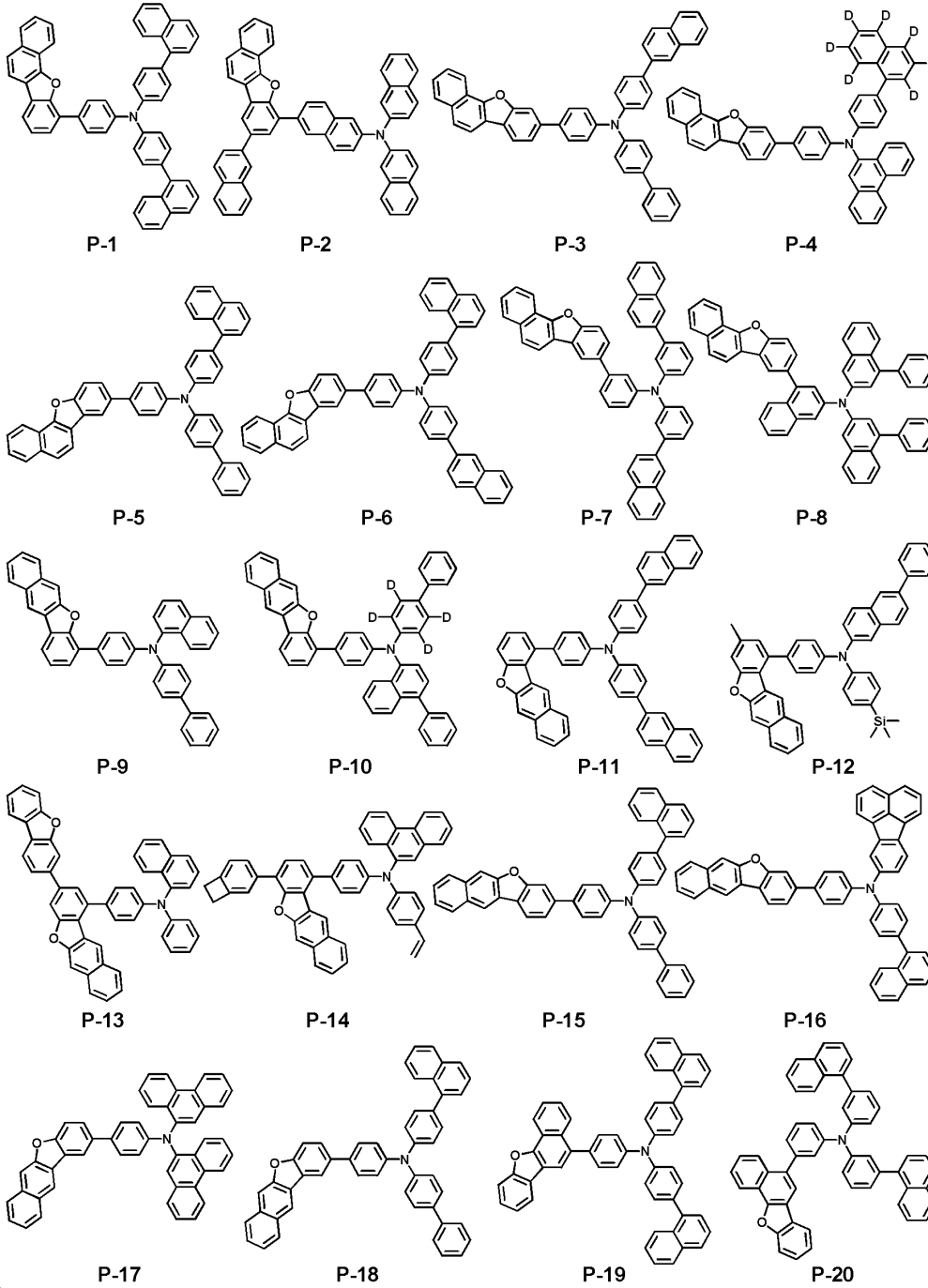
R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 중수소; 할로겐; C₁-C₁₀의 알킬기 또는 C₆-C₁₈의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₁₀의 알킬기; C₂-C₁₀의 알켄일기; 및 중수소로 치환된 C₆-C₁₈의 아릴기;로 이루어진 군에서 선택되며,

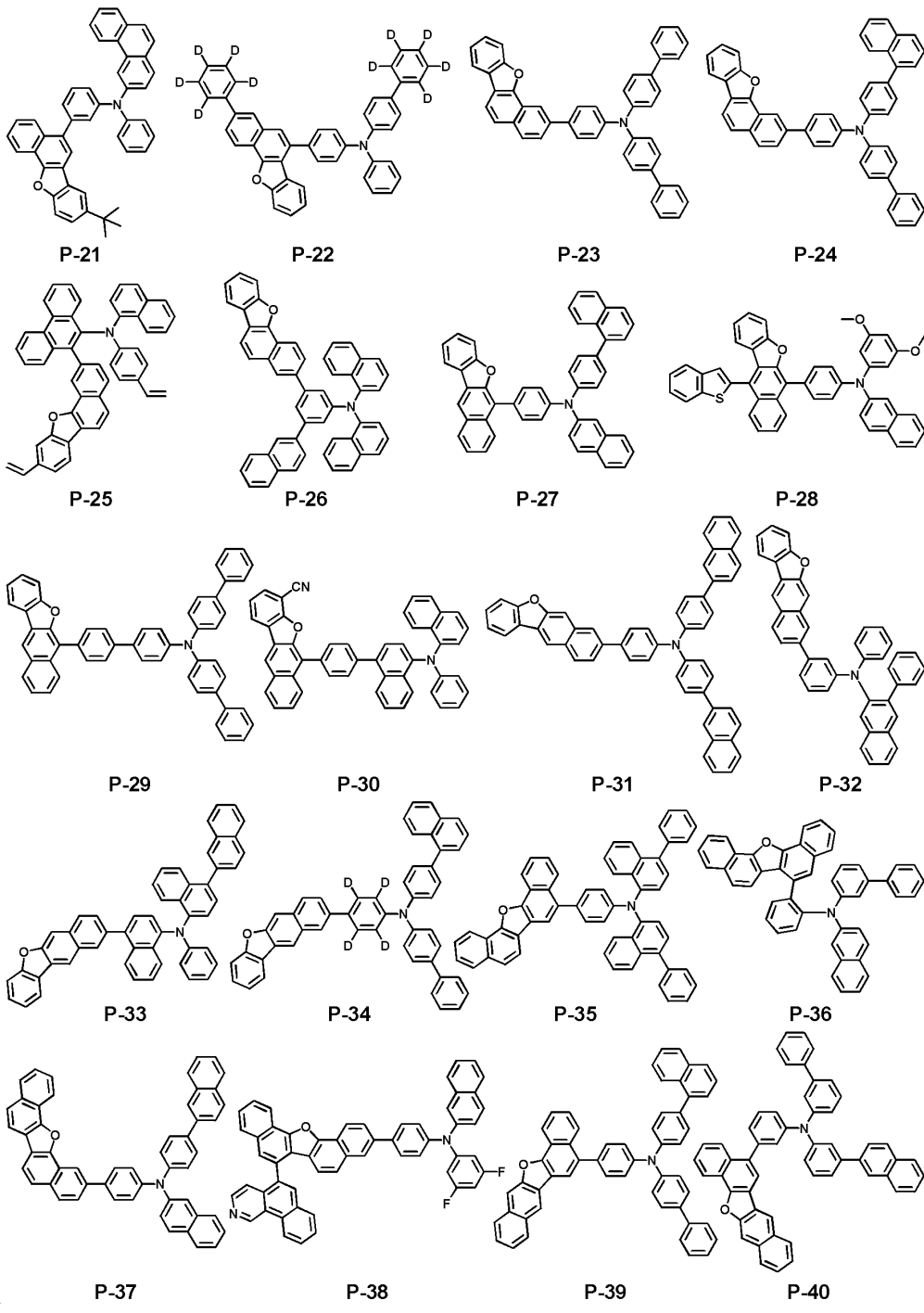
q 및 r은 서로 독립적으로 0 내지 7의 정수이며, q 및 r이 2 이상의 정수인 경우 복수의 R³ 및 R⁴는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

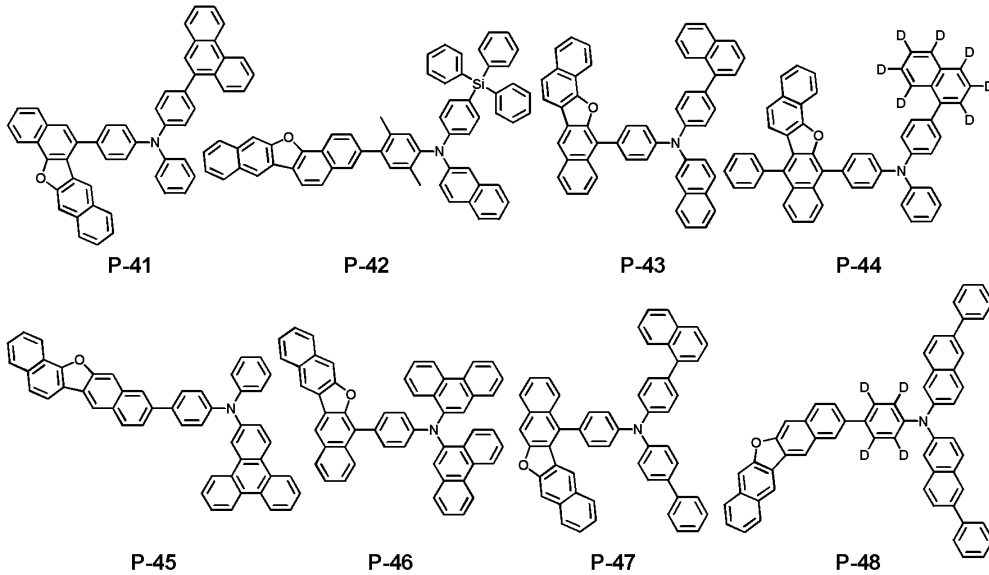
청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 유기전기소자:







청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 유기물층은 스핀코팅 공정, 노즐 프린팅 공정, 잉크젯 프린팅 공정, 슬롯코팅 공정, 딥코팅 공정 또는 몰투를 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기전기소자.

청구항 8

제 1항의 유기전기소자를 포함하는 디스플레이장치; 및

상기 디스플레이장치를 구동하는 제어부를 포함하는 전자장치.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 및 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나인 것을 특징으로 하는 전자장치.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

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

- [0003] 유기전기소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전자수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.
- [0004] 현재 휴대용 디스플레이 시장은 대면적 디스플레이로 그 크기가 증가하고 있는 추세이며, 이로 인해 기존 휴대용 디스플레이에서 요구하던 소비전력보다 더 큰 소비전력이 요구되고 있다. 따라서, 배터리라는 제한적인 전력 공급원을 가지고 있는 휴대용 디스플레이 입장에서는 소비전력이 중요한 요소가 되었고, 효율과 수명 문제 또한 반드시 해결해야 하는 중요한 요소이다.
- [0005] 효율과 수명, 구동전압 등은 서로 연관이 있으며, 효율이 증가되면 상대적으로 구동전압이 떨어지고, 구동전압이 떨어지면서 구동시 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 T1 값, 물질의 고유특성(이동도, 계면특성 등) 등이 최적의 조합을 이루었을 때 긴 수명과 높은 효율을 동시에 달성할 수 있기 때문이다.
- [0006] 또한, 최근 유기전기발광소자에 있어 정공수송층에서의 발광 문제 및 구동전압 문제를 해결하기 위해서 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층(다층의 정공수송층)이 존재하여야 하며, 각각의 발광층에 따른 서로 다른 발광보조층의 개발이 필요한 시점이다.
- [0007] 일반적으로 전자수송층에서 발광층으로 전자(electron)가 전달되고 정공수송층에서 발광층으로 정공(hole)이 전달되어 발광층 내에서 전자와 정공의 재조합(recombination)이 이루어져 엑시톤(exciton)을 형성하게 된다.
- [0008] 하지만 정공수송층에 사용되는 물질의 경우 낮은 HOMO 값을 가져야 하기 때문에 대부분 낮은 T1 값을 가지며, 이로 인해 발광층에서 생성된 엑시톤(exciton)이 정공수송층으로 넘어가게 되어 결과적으로 발광층 내 전하 불균형(charge unbalance)을 초래하여 정공수송층 계면에서 발광하게 된다.
- [0009] 정공수송층 계면에서 발광될 경우, 유기전기소자의 색순도 및 효율이 저하되고 수명이 짧아지는 문제점이 발생하게 된다. 따라서, 정공수송층의 HOMO 에너지 준위와 발광층의 HOMO 에너지 준위 사이의 HOMO 에너지 준위를 갖는 물질이어야 하며, 높은 T1 값을 가지고, 적당한 구동전압 범위 내(full device의 blue 소자 구동전압 범위 내) 정공 이동도(hole mobility)를 갖는 발광보조층 물질의 개발이 절실히 요구된다.
- [0010] 하지만 이는 단순히 발광보조층 물질의 코어에 대한 구조적 특성으로 이루어질 수 없으며, 발광 보조층 물질의 코어 및 sub-치환기의 특성 그리고 발광보조층과 정공수송층, 발광보조층과 발광층 간의 알맞은 조합이 이루어졌을 때 고효율 및 고수명의 소자가 구현될 수 있는 것이다.
- [0011] 한편, 유기전기소자의 수명단축 원인 중 하나인 양극전극(ITO)으로부터 금속산화물이 유기층으로 침투확산되는 것을 지연시키면서, 소자 구동시 발생하는 주울열(Joule heating)에 대해서도 안정된 특성, 즉 높은 유리 전이 온도를 갖는 정공주입/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.
- [0012] 또한, OLED 소자는 주로 증착 방법에 의해 형성되는데, 증착시 오랫동안 견딜 수 있는 재료, 즉 내열특성이 강한 재료 개발이 필요한 실정이다.
- [0013] 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 하며 특히 발광보조층과 정공수송층의 재료에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

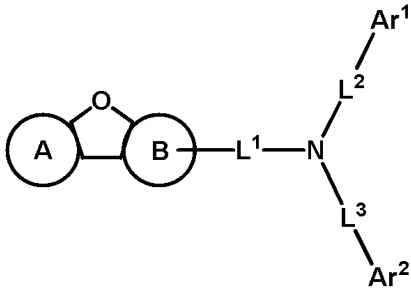
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 효율적인 전자저지능력 및 정공 수송 능력을 갖는 화합물을 제공함과 동시에, 이러한 화합물을 이용하여 소자의 높은 발광효율, 낮은 구동전압, 고내열성, 색순도 및 수명을 향상시킬 수 있는 화합물, 이를 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 제공한다. 하기 화학식은 3차 아민에 방향족 고리가 추가적으로 축합된(fused) 형태인 다이벤조퓨란을 갖는 화합물을 나타낸다.



[0016] .
 [0017] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용한 유기전기소자 및 그 전자장치를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 분자의 평면성을 높이는 치환기를 도입한 특정 화합물을 유기전기소자의 재료로 이용함으로써 정공 수송 능력 및 열적 안정성이 향상되고, 발광층 내에 전하균형을 이루기에 용이한 HOMO 에너지 레벨과 높은 T1 값을 가져 유기전기소자의 발광 효율, 내열성, 수명 등이 향상시킬 수 있고 구동전압을 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 유기전기발광소자의 예시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.
- [0021] 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.
- [0022] 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.
- [0023] 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.
- [0024] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에서 사용된 바와 같이, 달리 언급하지 않는 한, 하기 용어의 의미는 하기와 같다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 용어 "할로" 또는 "할로젠"은 다른 설명이 없는 한 불소(F), 브롬(Br), 염소(Cl) 또는 요오드(I)이다.
- [0026] 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.
- [0027] 본 발명에 사용된 용어 "할로알킬기" 또는 "할로젠알킬기"는 다른 설명이 없는 한 할로젠으로 치환된 알킬기를

의미한다.

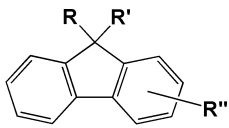
[0028] 본 발명에 사용된 용어 "알켄일기" 또는 "알킨일기"는 다른 설명이 없는 한 각각 2 내지 60의 탄소수의 이중결합 또는 삼중결합을 가지며, 직쇄형 또는 측쇄형 사슬기를 포함하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 사용된 용어 "시클로알킬"은 다른 설명이 없는 한 3 내지 60의 탄소수를 갖는 고리를 형성하는 알킬을 의미하며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 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.

[0031] 본 발명에 사용된 용어 "아릴옥실기" 또는 "아릴옥시기"는 산소 라디칼이 부착된 아릴기를 의미하며, 다른 설명이 없는 한 6 내지 60의 탄소수를 가지며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명에 사용된 용어 "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.

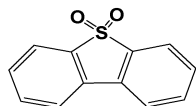


[0033]

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] 또한 "헤테로고리기"는, 고리를 형성하는 탄소 대신 SO₂를 포함하는 고리도 포함할 수 있다. 예컨대, "헤테로고리기"는 다음 화합물을 포함한다.



[0037]

[0038] 또한, 본 명세서에서는 1가 또는 2가의 작용기를 작용기 명칭으로 명명하거나 모체화합물 앞에 가수를 표기하여 명명하기로 한다. 예컨대 "2가의 벤조티오펜"은 모체화합물인 벤조티오펜의 2가의 작용기를 의미하며, 유사하게 "2가의 다이벤조티오펜"은 모체화합물인 다이벤조티오펜의 2가의 작용기를, "2가의 퓨란"은 모체화합물인 퓨란의 2가의 작용기를, "2가의 다이벤조퓨란"은 모체화합물인 다이벤조퓨란의 2가의 작용기를, "2가의 피리미딘"은 모체화합물인 피리미딘의 2가의 작용기를 나타내는 것으로 한다.

[0039] 본 발명에서 사용된 용어 "고리"는 단일환 및 다환을 포함하며, 탄화수소고리는 물론 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리를 포함하고, 방향족 및 비방향족 고리를 포함한다.

[0040] 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.

[0041] 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.

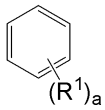
[0042] 본 발명에서 사용된 용어 "접합된 여러 고리계"는 적어도 두개의 원자의 공유하는 접합된(fused) 고리 형태를 의미하며, 둘 이상의 탄화수소류의 고리계가 접합된 형태 및 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 헤테로고리계가 적어도 하나 접합된 형태 등을 포함한다. 이러한 접합된 여러 고리계는 방향족고리, 헤테로방향족고리, 지방족 고리 또는 이들 고리의 조합일 수 있다.

[0043] 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.

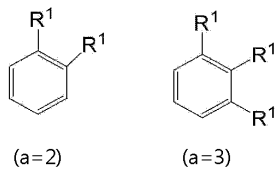
[0044] 또한 접두사가 연속으로 명명되는 경우 먼저 기재된 순서대로 치환기가 나열되는 것을 의미한다. 예를 들어, 아릴알콕시기의 경우 아릴기로 치환된 알콕시기를 의미하며, 알콕시카르보닐기의 경우 알콕시기로 치환된 카르보닐기를 의미하며, 또한 아릴카르보닐알켄일기의 경우 아릴카르보닐기로 치환된 알켄일기를 의미하며 여기서 아릴카르보닐기는 아릴기로 치환된 카르보닐기이다.

[0045] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용된 용어 "치환 또는 비치환된"에서 "치환"은 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁-C₂₀의 알킬기, C₁-C₂₀의 알콕시기, C₁-C₂₀의 알킬아민기, C₁-C₂₀의 알킬티오펜기, C₆-C₂₀의 아릴티오펜기, C₂-C₂₀의 알켄일기, C₂-C₂₀의 알킨일기, C₃-C₂₀의 시클로알킬기, C₆-C₂₀의 아릴기, 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기, C₈-C₂₀의 아릴알켄일기, 실란기, 붕소기, 게르마늄기, 및 O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환됨을 의미하며, 이들 치환기에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 또한 명시적인 설명이 없는 한, 본 발명에서 사용되는 화학식은 하기 화학식의 지수 정의에 의한 치환기 정의와 동일하게 적용된다.



[0047] 여기서, a가 0의 정수인 경우 치환기 R¹은 부존재하며, a가 1의 정수인 경우 하나의 치환기 R¹은 벤젠 고리를 형성하는 탄소 중 어느 하나의 탄소에 결합하며, a가 2 또는 3의 정수인 경우 각각 다음과 같이 결합하며 이때 R¹은 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.



[0049] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자에 대한 예시도이다.

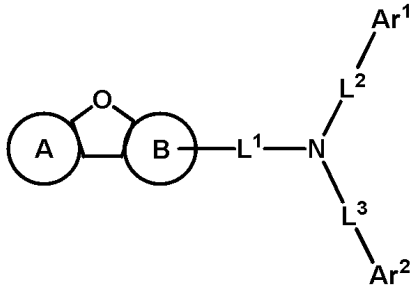
[0051] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자(100)는 기판(110) 상에 형성된 제 1전극(120), 제 2전극(180) 및 제 1전극(120)과 제 2전극(180) 사이에 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기물층을 구비한다. 이때, 제 1전극(120)은 애노드(양극)이고, 제 2전극(180)은 캐소드(음극)일 수 있으며, 인버트형의 경우에는 제 1전극이 캐소드이고 제 2전극이 애노드일 수 있다.

[0052] 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), 버퍼층(141) 등을 더 포함할 수도 있고, 전자수송층(160) 등이 정공저지층의 역할을 할 수도 있을 것이다.

[0053] 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.

- [0054] 상기 유기물층에 적용되는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 정공주입층(130), 정공수송층(140), 전자수송층(160), 전자주입층(170), 발광층(150)의 호스트 또는 도펀트 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 발광보조층(151) 재료로 사용될 수 있다.
- [0055] 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.
- [0056] 이미 설명한 것과 같이, 일반적으로 유기전기 발광소자에 있어 정공수송층에서의 발광 문제를 해결하기 위해서는 정공수송층과 발광층 사이에 발광보조층이 형성하는 것이 바람직하며, 각각의 발광층(R, G, B)에 따른 서로 다른 발광보조층의 개발이 필요하다.
- [0057] 한편, 발광보조층의 경우 정공수송층 및 발광층(호스트)과의 상호관계를 파악해야하므로 유사한 코어를 사용하더라도 사용되는 유기물층이 달라지면 그 특징을 유추하기는 매우 어려운 것이다.
- [0058] 따라서, 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 정공수송층 및/또는 발광보조층을 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.
- [0059] 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 추가로 형성할 수 있다.
- [0060] 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.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형 일 수 있다.
- [0062] 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 상호 평면적으로 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.
- [0063] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기전기소자는 유기전기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기트랜지스터, 단색 또는 백색 조명용 소자 중 하나일 수 있다.
- [0064] 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.
- [0065] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 화합물에 대하여 설명한다.
- [0066] 본 발명의 일 측면에 따른 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0067] <화학식 1>



[0068] .
 [0069] 상기 화학식 1에서, 각 기호는 아래와 같이 정의될 수 있다.

[0070] A환 및 B환은 서로 독립적으로, C₆-C₁₀의 아릴기;이며, 상기 A환은 적어도 하나의 R¹로 치환될 수 있으며, 상기 B환은 적어도 하나의 R²로 치환될 수 있으며, 이때, A환과 B환이 동시에 C₆의 아릴기인 경우는 제외될 수 있다.

[0071] 바람직하게는, A환 및 B 환은 서로 독립적으로 C₆ 또는 C₁₀의 아릴기일 수 있으며, 보다 바람직하게는 페닐 또는 나프틸일 수 있으나, 동시에 페닐인 경우는 제외한다.

[0072] R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 중수소; 삼중수소; 할로젠; 시아노기; 나이트로기; C₆-C₆₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리기; C₃-C₆₀의 지방족고리와 C₆-C₆₀의 방향족고리의 융합고리기; C₁-C₅₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₁-C₃₀의 알콕실기; 및 C₆-C₃₀의 아릴옥시기;로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0073] 바람직하게는, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 시아노기, C₆-C₆₀의 아릴기, O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₆₀의 헤테로고리기, C₃-C₆₀의 지방족고리와 C₆-C₆₀의 방향족고리의 융합고리기, C₁-C₅₀의 알킬기, 또는 C₂-C₂₀의 알켄일기일 수 있다.

[0074] 또한, 바람직하게는, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 시아노기, C₆-C₃₀의 아릴기, O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₃₀의 헤테로고리기, C₃-C₂₀의 지방족고리와 C₆-C₂₄의 방향족고리의 융합고리기, C₁-C₂₀의 알킬기, 또는 C₂-C₂₀의 알켄일기일 수 있다.

[0075] 또한, 바람직하게는, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 시아노기, 메틸기, tert-부틸기, 에틸기, 페닐기, 나프틸기, 벤조싸이엔일기, 디벤조퓨릴기, 벤조이소퀴놀릴기 또는 다이하이드로사이클로부타벤젠일기 등일 수 있으며, 이들 각각은 중수소로 더 치환될 수 있다.

[0076] L¹은 C₆-C₆₀의 아릴렌기일 수 있으며, 바람직하게는 C₆-C₃₀의 아릴렌기일 수 있다. 또한, 바람직하게는, L¹은 페닐렌기, 나프틸렌기, 바이페닐렌기, 페난트렌일렌기 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 이들 각각은 중수소, 메틸 또는 나프틸로 더 치환될 수 있다.

[0077] L² 및 L³은 서로 독립적으로 단일결합; 또는 C₆-C₆₀의 아릴렌기;일 수 있으며, 바람직하게는 서로 독립적으로 단일결합 또는 C₆-C₃₀의 아릴렌기일 수 있다. 또한, 바람직하게는, L² 및 L³은 서로 독립적으로 단일결합, 페닐렌기 또는 나프틸렌기 등일 수 있으며, 이들 각각은 중수소로 더 치환될 수 있다.

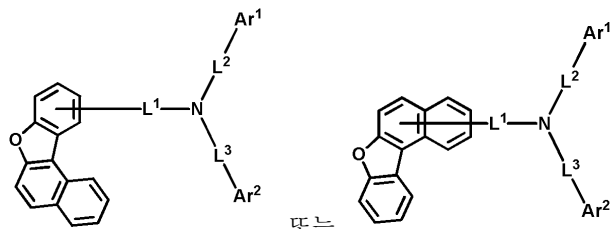
[0078] Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로 C₆-C₆₀의 아릴기;일 수 있으며, 바람직하게는 서로 독립적으로 C₆-C₃₀의 아릴기일 수 있다. 또한, 바람직하게는 Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기, 페난트렌일기, 플루오란테닐기 또는 트리페닐렌일기 등일 수 있으며, 이들 각각은 중수소, 플루오로, 에틸, 메톡시, 트리페닐실란 또는 트리메틸실란으로 더 치환될 수 있다.

[0079] 상기 R¹ 및 R²가 아릴기, 플루오렌일기, 헤테로고리기, 융합고리기, 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 알콕시기 및 아릴옥시기인 경우, 이들 각각은 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

[0080] 상기 L¹의 아릴렌기는 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₆-C₂₀의 아릴기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; O, N, S, Si 및 P로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C₂-C₂₀의 헤테로고리기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

[0081] 상기 L² 및 L³의 아릴렌기는 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있다.

[0082] 상기 Ar¹ 및 Ar²의 아릴기는 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된 실란기; 실록산기; 붕소기; 게르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 더욱 치환될 수 있으며, 이들 각 치환기가 인접한 경우 이들은 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

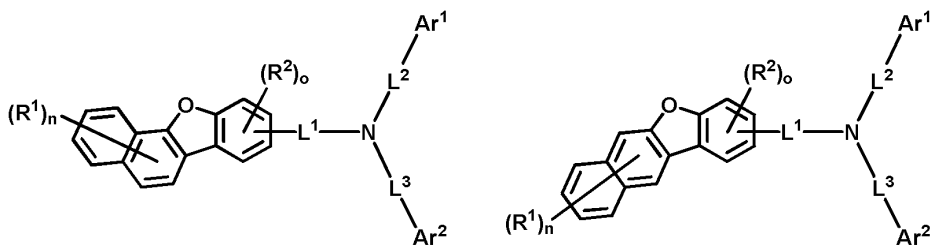


[0083] 이때, 화학식 1로 표시되는 화합물에서 또는 화학식 2로 표시되는 화합물은 제외하며, Ar¹, Ar² 및 L¹ 내지 L³은 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

[0084] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 9 중 하나로 표시될 수 있다.

[0085] <화학식 2>

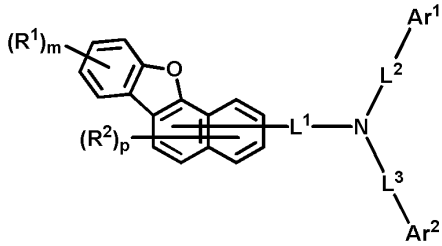
<화학식 3>



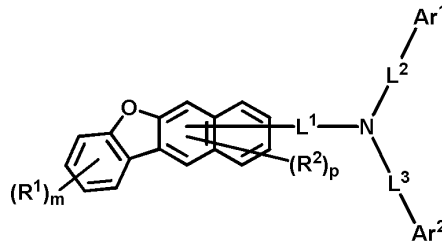
[0086]

[0087]

<화학식 4>



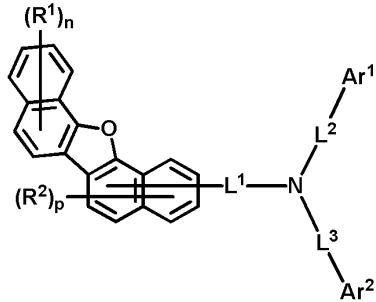
<화학식 5>



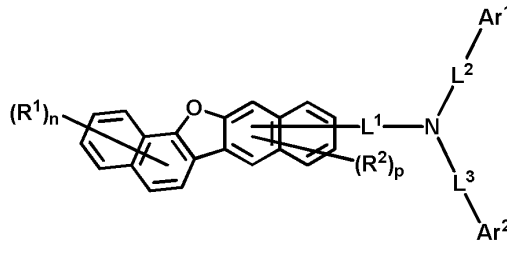
[0088]

[0089]

<화학식 6>



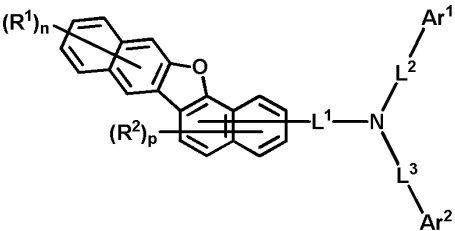
<화학식 7>



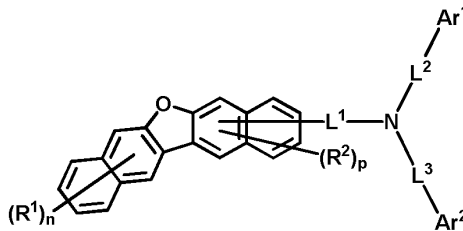
[0090]

[0091]

<화학식 8>



<화학식 9>



[0092]

[0093]

상기 화학식 2 내지 화학식 9에서, R¹, R², L¹ 내지 L³, Ar¹ 및 Ar²는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 같다. 그리고, 상기 m는 0 내지 4의 정수이며, n은 0 내지 6의 정수이며, o는 0 내지 3의 정수이며, p는 0 내지 5의 정수이며, m, n, o 및 p가 2 이상의 정수인 경우 복수의 R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

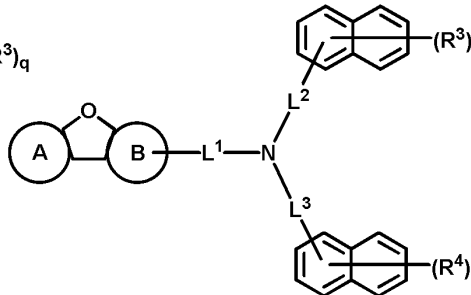
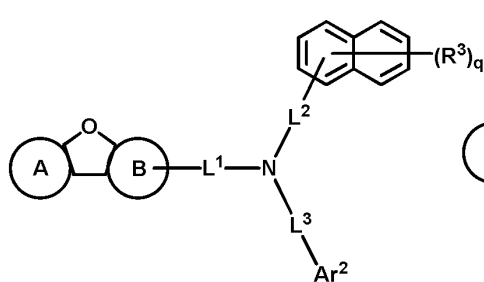
[0094]

또한, 상기 화학식 1은 하기 화학식 10 또는 화학식 11 중 하나로 표시될 수 있다.

[0095]

<화학식 10>

<화학식 11>



[0096]

[0097]

상기 화학식 10 및 화학식 11에서, A환 및 B환은 상기 화학식 1에서 정의된 것과 같다.

[0098]

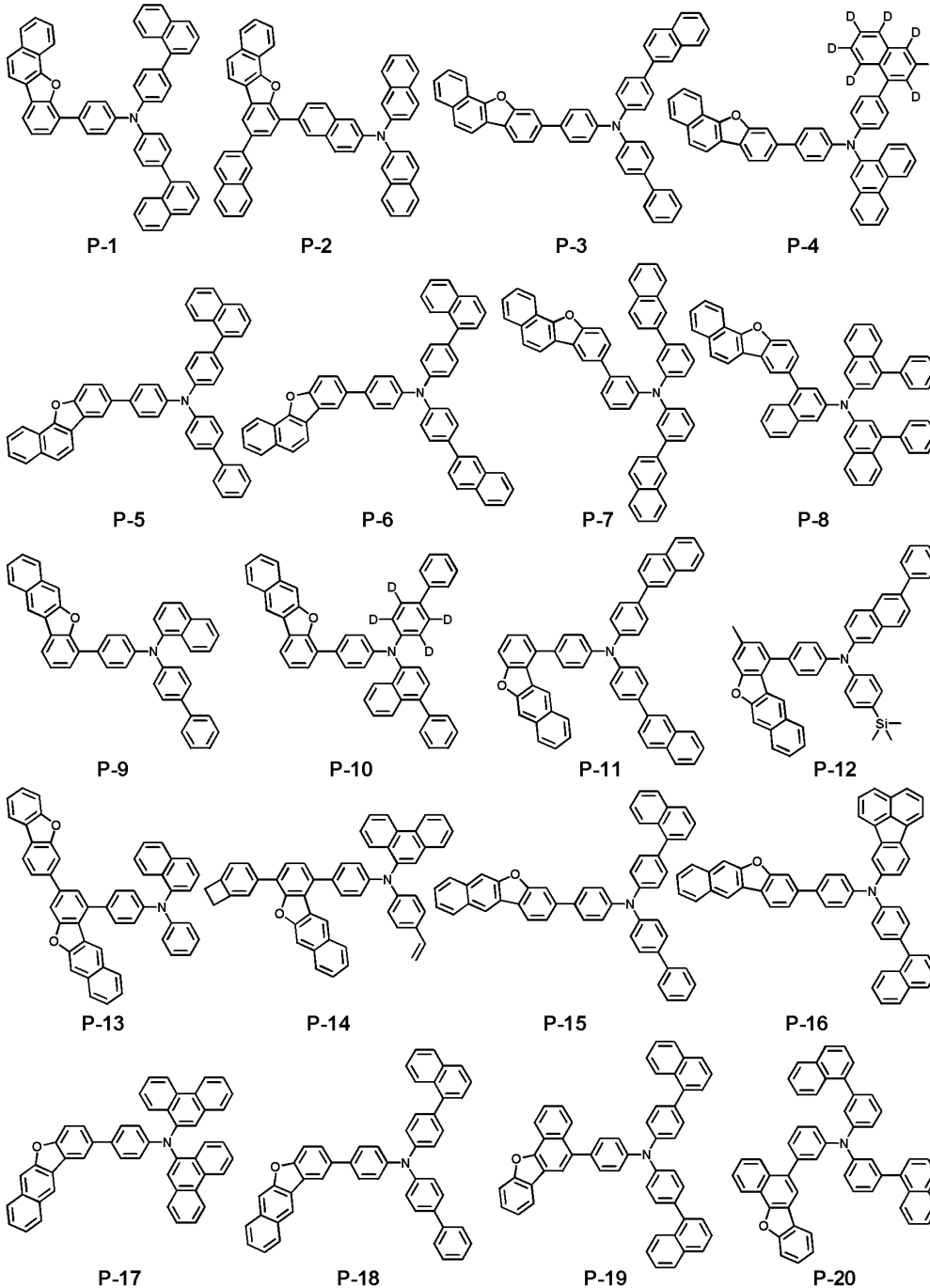
상기 L¹은 C₆-C₃₀의 아릴렌기;이며, L² 및 L³은 서로 독립적으로 단일결합; 또는 C₆-C₃₀의 아릴렌기;이며, Ar²는 C₆-C₃₀의 아릴기;일 수 있다.

[0099]

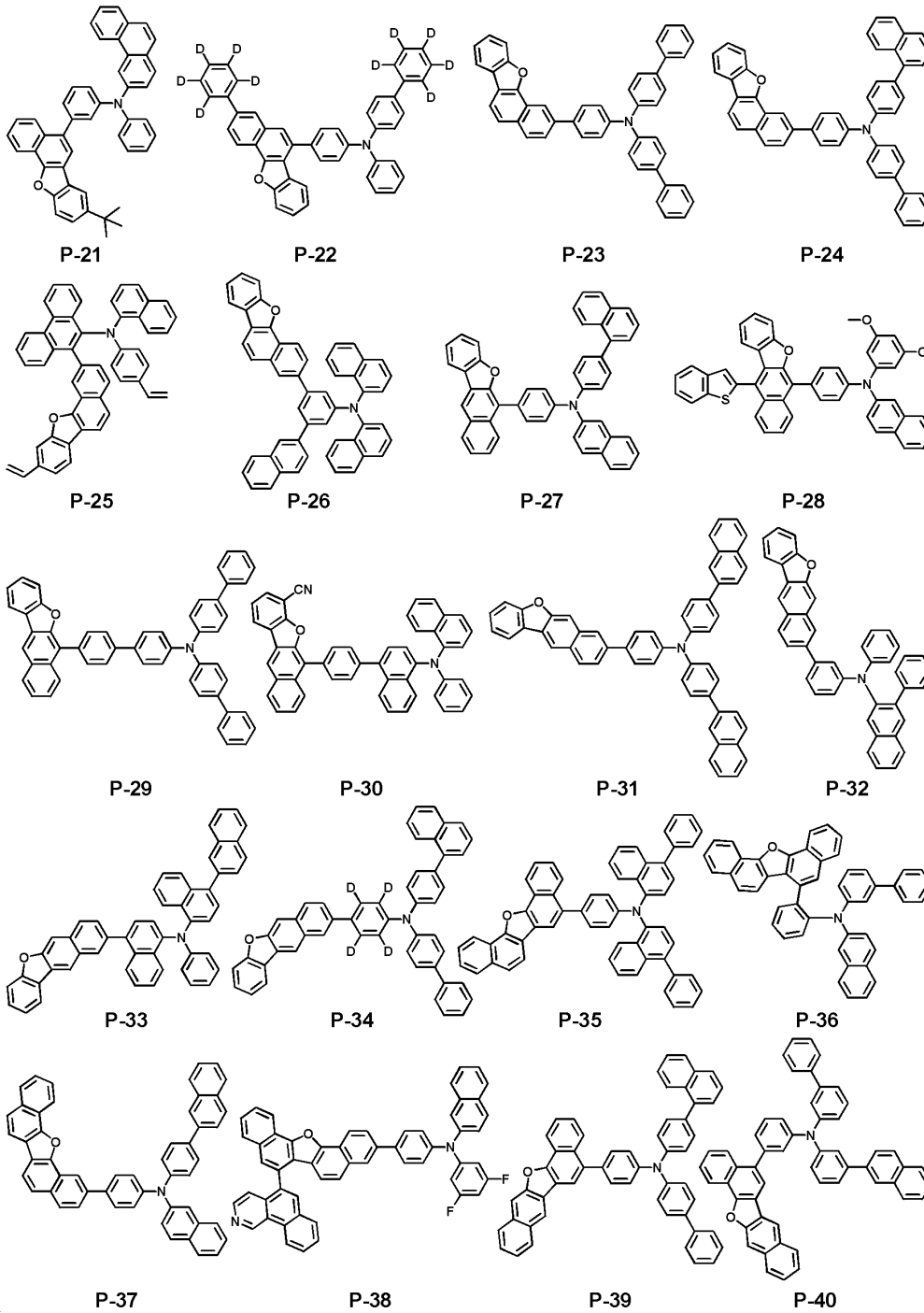
상기 R³ 및 R⁴는 서로 독립적으로 중수소; 할로젠; C₁-C₂₀의 알킬기 또는 C₆-C₂₀의 아릴기로 치환 또는 비치환된

실란기; 실록산기; 붕소기; 케르마늄기; 시아노기; 니트로기; C₁-C₂₀의 알킬싸이오기; C₁-C₂₀의 알콕실기; C₁-C₂₀의 알킬기; C₂-C₂₀의 알켄일기; C₂-C₂₀의 알킨일기; 중수소로 치환된 C₆-C₂₀의 아릴기; 플루오렌일기; C₃-C₂₀의 시클로알킬기; C₇-C₂₀의 아릴알킬기; 및 C₈-C₂₀의 아릴알켄일기;로 이루어진 군에서 선택되며, q 및 r은 서로 독립적으로 0 내지 7의 정수이며, q 및 r이 2 이상의 정수인 경우 복수의 R³ 및 R⁴는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

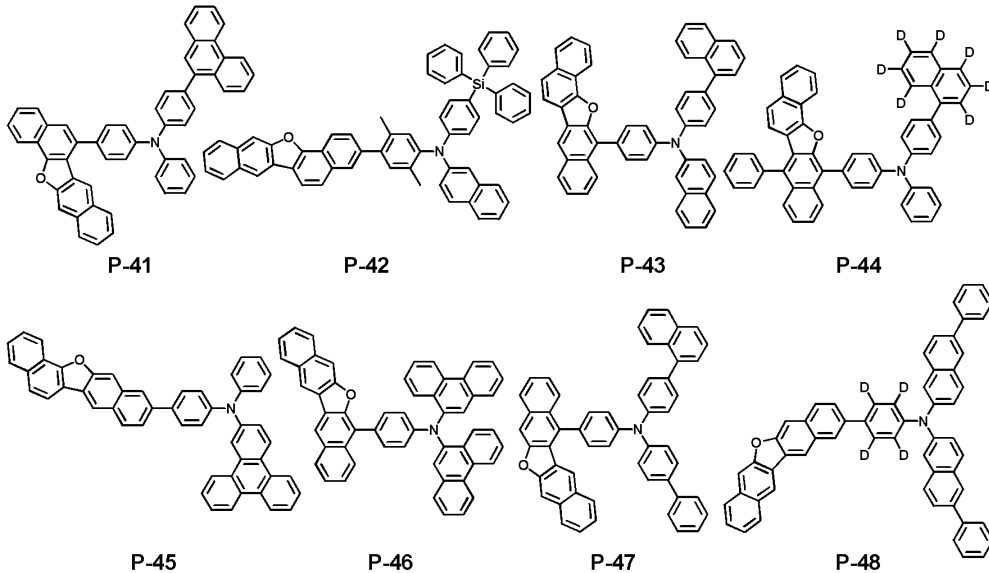
[0100] 구체적으로, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 하나일 수 있다.



[0101]



[0102]



[0103]

[0104]

본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 제 1전극; 제 2전극; 및 상기 제 1전극과 제 2전극 사이에 형성된 유기물층;을 포함하는 유기전기소자를 제공하며, 이때 상기 유기물층 정공주입층, 정공수송층, 발광보조층 및 발광층 중 적어도 하나이며, 이러한 유기물층에는 상기 화합물 중 적어도 하나가 포함될 수 있다. 즉, 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 1종 단독 화합물 또는 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있다. 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 단독 화합물 또는 2종 이상의 화합물을 포함하는 혼합물은 정공수송층 및/또는 발광보조층에 포함되거나 이들 층을 형성할 수 있다.

[0105]

이하에서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성에 및 유기전기소자의 제조에 관하여 실시예를 들어 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0106]

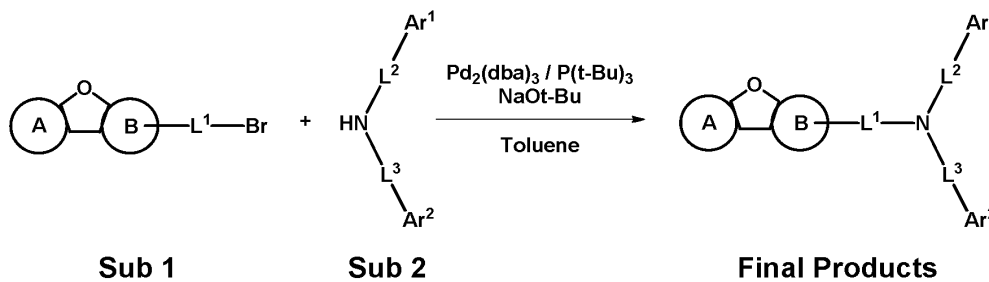
합성예

[0107]

본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물(final products)은 하기 반응식 1과 같이 Sub 1과 Sub 2를 반응시켜 합성되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108]

<반응식 1>



[0109]

A환, B환, L¹ 내지 L³, Ar¹ 및 Ar²는 상기 화학식 1에서 정의된 것과 동일하다.

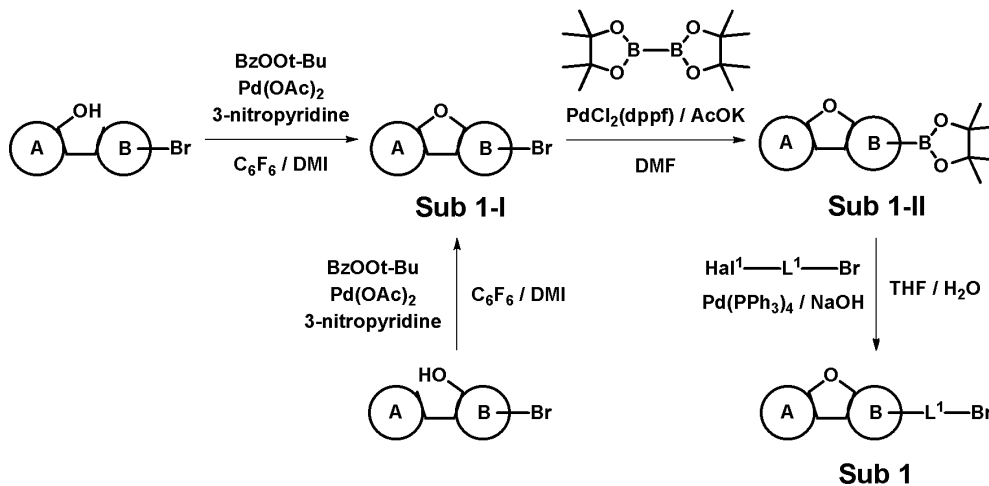
[0111]

I. Sub 1의 합성

[0112]

상기 반응식 1의 Sub 1은 하기 반응식 2의 반응경로에 의해 합성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0113] <반응식 2> Hal¹은 Br 또는 I

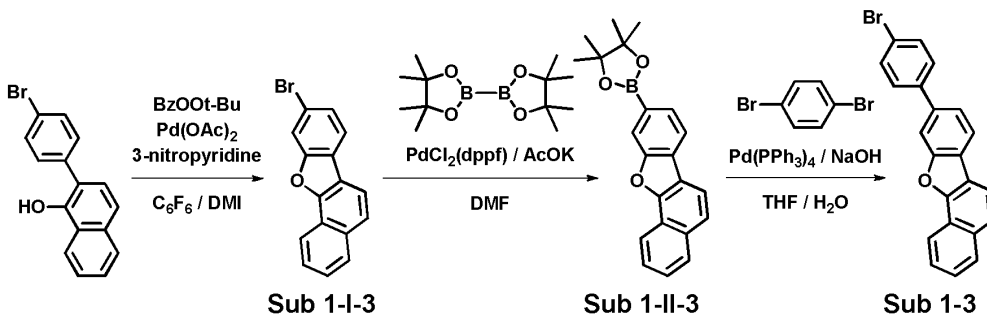


[0114]

[0115] Sub 1에 속하는 구체적 화합물의 합성에는 다음과 같다.

[0116] 1. Sub 1-3 합성예

[0117] <반응식 3>



[0118]

[0119] (1) Sub 1-I-3 합성

[0120] 출발물질인 2-(4-bromophenyl)naphthalen-1-ol (29.89 g, 99.91 mmol)를 둥근바닥플라스크에 Pd(OAc)₂ (2.24 g, 9.99 mmol), 3-nitropyridine (1.24 g, 9.99 mmol)과 함께 넣고 C₆F₆ (150ml), DMI (100ml)로 녹인 후, *tert*-butyl peroxybenzoate (38.81 g, 199.83 mmol)를 첨가하고 90℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 12.77 g (수율: 43%)를 얻었다.

[0121] (2) Sub 1-II-3 합성

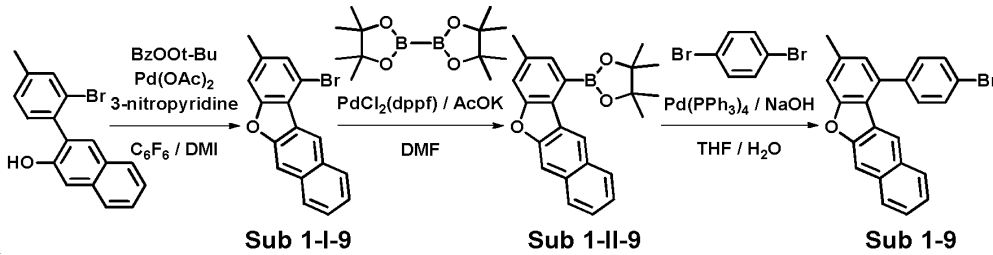
[0122] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-3 (12.77 g, 42.97 mmol)를 둥근바닥플라스크에 DMF (215ml)로 녹인 후에, Bis(pinacolato)diboron (12.00 g, 47.27 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.05 g, 1.29 mmol), KOAc (12.65 g, 128.92 mmol)를 첨가하고 90℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 증류를 통해 DMF를 제거하고 CH₂Cl₂와 물로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 12.43 g (수율: 84%)를 얻었다.

[0123] (3) Sub 1-3 합성

[0124] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-3 (12.43 g, 36.11 mmol)를 둥근바닥플라스크에 THF (120ml)로 녹인 후에, 1,4-dibromobenzene (9.37 g, 39.72 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.25 g, 1.08 mmol), NaOH (4.33 g, 108.34 mmol), 물 (60ml)을 첨가하고 80℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 10.51 g (수율: 78%)을 얻었다.

[0125] 2. Sub 1-9 합성예

[0126] <반응식 4>



[0127]

[0128] (1) Sub 1-I-9 합성

[0129] 출발물질인 3-(2-bromo-4-methylphenyl)naphthalen-2-ol (56.24 g, 179.57 mmol)에 Pd(OAc)₂ (4.03 g, 17.96 mmol), 3-nitropyridine (2.23 g, 17.96 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (69.76 g, 359.14 mmol), C₆F₆ (270ml), DMI (180ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 22.91 g (수율: 41%)를 얻었다.

[0130] (2) Sub 1-II-9 합성

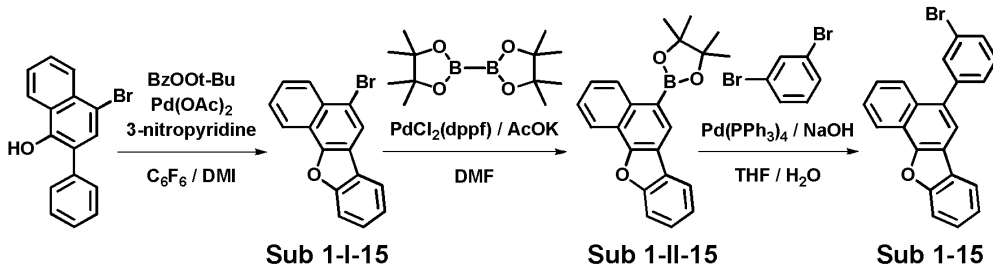
[0131] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-9 (22.91 g, 73.63 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (20.57 g, 80.99 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.80 g, 2.21 mmol), KOAc (21.68 g, 220.88 mmol), DMF (370ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 19.52 g (수율: 74%)를 얻었다.

[0132] (3) Sub 1-9 합성

[0133] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-9 (19.52 g, 54.49 mmol)에 1,4-dibromobenzene (14.14 g, 59.94 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.89 g, 1.63 mmol), NaOH (6.54 g, 163.47 mmol), THF (190ml), 물 (95ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 13.72 g (수율: 65%)을 얻었다.

[0134] 3. Sub 1-15 합성예

[0135] <반응식 5>



[0136]

[0137] (1) Sub 1-I-15 합성

[0138] 출발물질인 4-bromo-2-phenylnaphthalen-1-ol (53.89 g, 180.14 mmol)에 Pd(OAc)₂ (4.04 g, 18.01 mmol), 3-nitropyridine (2.24 g, 18.01 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (69.98 g, 360.28 mmol), C₆F₆ (270ml), DMI (180ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 24.09 g (수율: 45%)를 얻었다.

[0139] (2) Sub 1-II-15 합성

[0140] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-15 (24.09 g, 81.07 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (22.65 g, 89.18 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.99 g, 2.43 mmol), KOAc (23.87 g, 243.21 mmol), DMF (400ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 18.98 g (수율: 68%)를 얻었다.

[0141] (3) Sub 1-15 합성

[0142] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-15 (18.98 g, 55.14 mmol)에 1,3-dibromobenzene (14.31 g, 60.65 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.91 g, 1.65 mmol), NaOH (6.62 g, 165.42 mmol), THF (190ml), 물 (95ml)을 첨가하고 상기 Sub

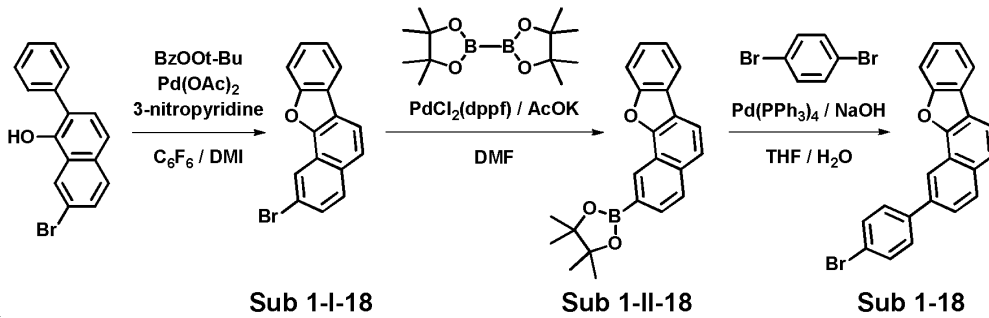
1-3 합성법을 사용하여 생성물 12.76 g (수율: 62%)을 얻었다.

[0143]

4. Sub 1-18 합성예

[0144]

<반응식 6>



[0145]

[0146]

(1) Sub 1-I-18 합성

[0147]

출발물질인 7-bromo-2-phenylnaphthalen-1-ol (35.93 g, 120.10 mmol)에 Pd(OAc)₂ (2.70 g, 12.01 mmol), 3-nitropyridine (1.49 g, 12.01 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (46.66 g, 240.21 mmol), C₆F₆ (180ml), DMI (120ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 16.42 g (수율: 46%)를 얻었다.

[0148]

(2) Sub 1-II-18 합성

[0149]

상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-18 (16.42 g, 55.26 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (15.44 g, 60.78 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.35 g, 1.66 mmol), KOAc (16.27 g, 165.77 mmol), DMF (275ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 15.22 g (수율: 80%)를 얻었다.

[0150]

(3) Sub 1-18 합성

[0151]

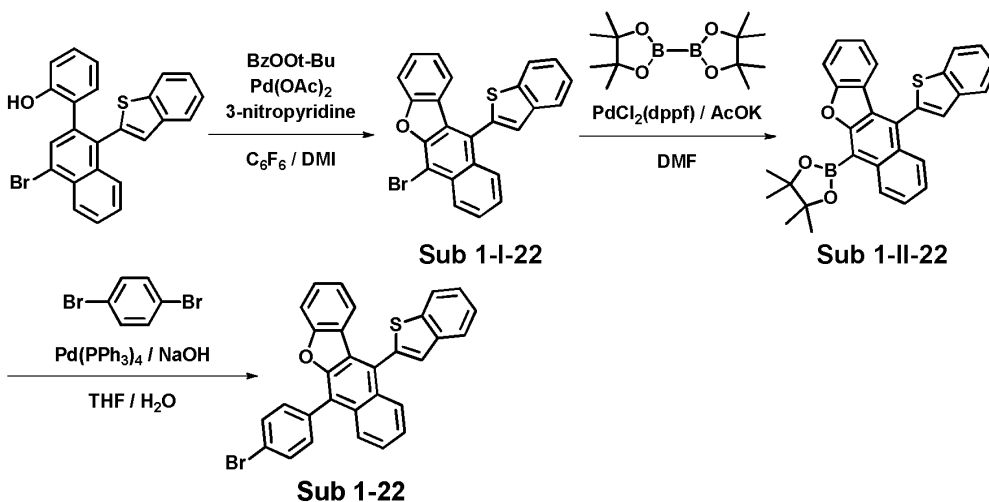
상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-18 (15.22 g, 44.22 mmol)에 1,4-dibromobenzene (11.47 g, 48.64 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.53 g, 1.33 mmol), NaOH (5.31 g, 132.65 mmol), THF (160ml), 물 (80ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 11.06 g (수율: 67%)을 얻었다.

[0152]

5. Sub 1-22 합성예

[0153]

<반응식 7>



[0154]

[0155]

(1) Sub 1-I-22 합성

[0156]

출발물질인 2-(1-(benzo[b]thiophen-2-yl)-4-bromonaphthalen-2-yl)phenol (68.85 g, 159.62 mmol)에 Pd(OAc)₂ (3.58 g, 15.96 mmol), 3-nitropyridine (1.98 g, 15.96 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (62.01 g, 319.24 mmol), C₆F₆ (240ml), DMI (160ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 26.04 g (수율: 38%)

를 얻었다.

[0157] (2) Sub 1-II-22 합성

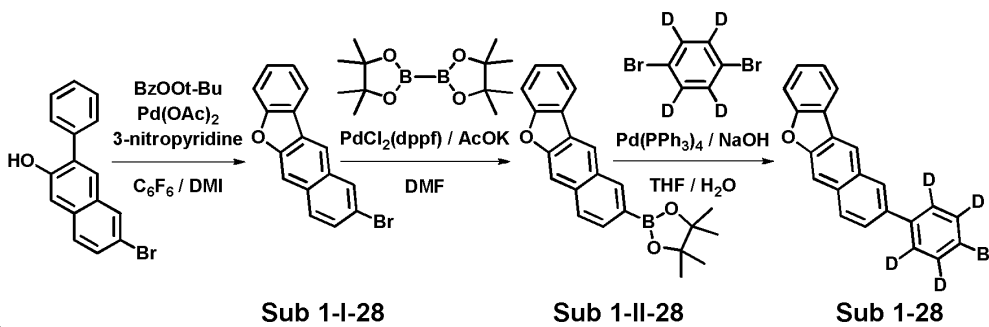
[0158] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-22 (26.04 g, 60.65 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (16.94 g, 66.72 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.49 g, 1.82 mmol), KOAc (17.86 g, 181.96 mmol), DMF (300ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 21.96 g (수율: 76%)를 얻었다.

[0159] (3) Sub 1-22 합성

[0160] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-22 (21.96 g, 46.10 mmol)에 1,4-dibromobenzene (11.96 g, 50.71 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.60 g, 1.38 mmol), NaOH (5.53 g, 138.29 mmol), THF (160ml), 물 (80ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 17.01 g (수율: 73%)을 얻었다.

[0161] 6. Sub 1-28 합성예

[0162] <반응식 8>



[0163] (1) Sub 1-I-28 합성

[0164] 출발물질인 6-bromo-3-phenylnaphthalen-2-ol (41.98 g, 140.33 mmol)에 Pd(OAc)₂ (3.15 g, 14.03 mmol), 3-nitropyridine (1.74 g, 14.03 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (54.51 g, 280.65 mmol), C₆F₆ (210ml), DMI (140ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 20.02 g (수율: 48%)를 얻었다.

[0166] (2) Sub 1-II-28 합성

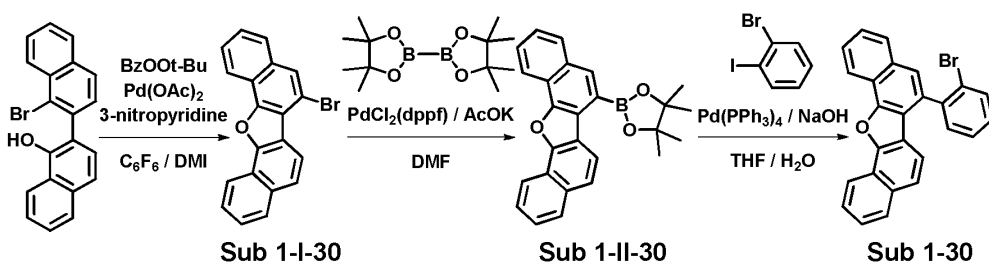
[0167] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-28 (20.02 g, 67.37 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (18.82 g, 74.11 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.65 g, 2.02 mmol), KOAc (19.84 g, 202.12 mmol), DMF (340ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 19.25 g (수율: 83%)를 얻었다.

[0168] (3) Sub 1-28 합성

[0169] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-28 (19.25 g, 55.93 mmol)에 1,4-dibromobenzene-d₄ (14.76 g, 61.52 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.94 g, 1.68 mmol), NaOH (6.71 g, 167.78 mmol), THF (200ml), 물 (100ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 12.45 g (수율: 59%)을 얻었다.

[0170] 7. Sub 1-30 합성예

[0171] <반응식 9>



[0172] (1) Sub 1-I-30 합성

[0174] 출발물질인 1'-bromo-[2,2'-binaphthalen]-1-ol (97.74 g, 279.88 mmol)에 Pd(OAc)₂ (6.28 g, 27.99 mmol), 3-nitropyridine (3.47 g, 27.99 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (108.72 g, 559.76 mmol), C₆F₆ (420ml), DMI (280ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 34.01 g (수율: 35%)를 얻었다.

[0175] (2) Sub 1-II-30 합성

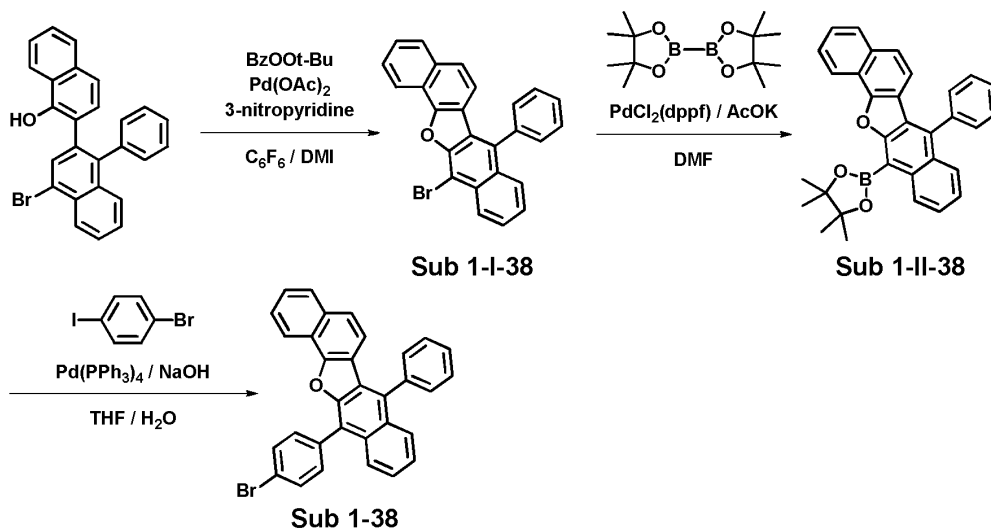
[0176] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-30 (34.01 g, 97.96 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (27.36 g, 107.75 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (2.40 g, 2.94 mmol), KOAc (28.84 g, 293.87 mmol), DMF (490ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 24.33 g (수율: 63%)를 얻었다.

[0177] (3) Sub 1-30 합성

[0178] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-30 (24.33 g, 61.71 mmol)에 1-bromo-2-iodobenzene (19.20 g, 67.88 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.14 g, 1.85 mmol), NaOH (7.41 g, 185.13 mmol), THF (220ml), 물 (110ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 15.67 g (수율: 60%)을 얻었다.

[0179] 8. Sub 1-38 합성예

[0180] <반응식 10>



[0181]

[0182] (1) Sub 1-I-38 합성

[0183] 출발물질인 4'-bromo-1'-phenyl-[2,2'-binaphthalen]-1-ol (68.05 g, 160.00 mmol)에 Pd(OAc)₂ (3.59 g, 16.00 mmol), 3-nitropyridine (1.99 g, 16.00 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (62.15 g, 319.99 mmol), C₆F₆ (240ml), DMI (160ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 21.67 g (수율: 32%)를 얻었다.

[0184] (2) Sub 1-II-38 합성

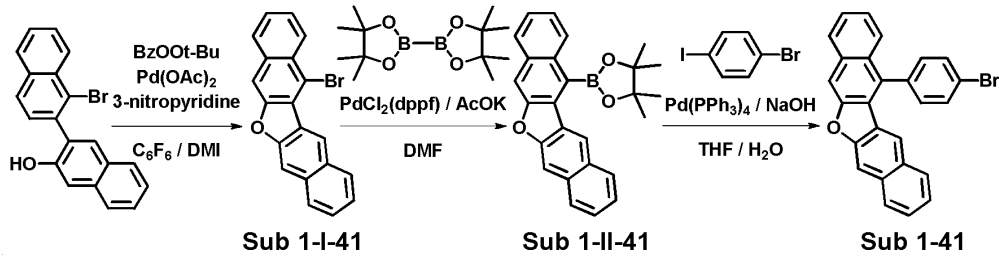
[0185] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-38 (21.67 g, 51.19 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (14.30 g, 56.31 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.25 g, 1.54 mmol), KOAc (15.07 g, 153.58 mmol), DMF (255ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 18.06 g (수율: 75%)를 얻었다.

[0186] (3) Sub 1-38 합성

[0187] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-38 (18.06 g, 38.40 mmol)에 1-bromo-4-iodobenzene (11.95 g, 42.23 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.33 g, 1.15 mmol), NaOH (4.61 g, 115.19 mmol), THF (140ml), 물 (70ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 13.81 g (수율: 72%)을 얻었다.

[0188] 9. Sub 1-41 합성예

[0189] <반응식 11>



[0190]

[0191] (1) Sub 1-I-41 합성

[0192] 출발물질인 1'-bromo-[2,2'-binaphthalen]-3-ol (62.91 g, 180.14 mmol)에 Pd(OAc)₂ (4.04 g, 18.01 mmol), 3-nitropyridine (2.24 g, 18.01 mmol), *tert*-butyl peroxybenzoate (69.98 g, 360.29 mmol), C₆F₆ (270ml), DMI (180ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-I-3 합성법을 사용하여 생성물 23.14 g (수율: 37%)를 얻었다.

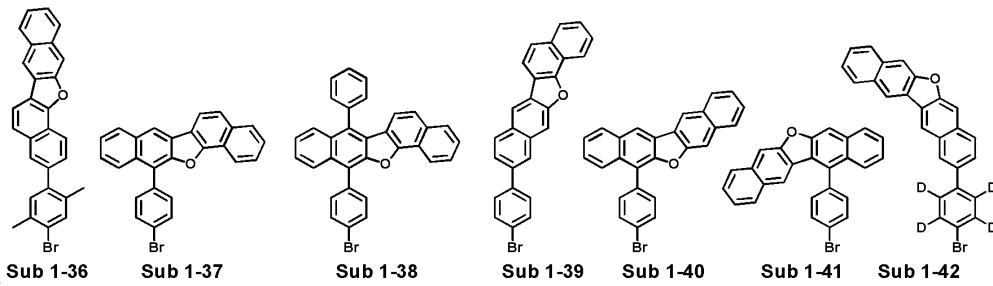
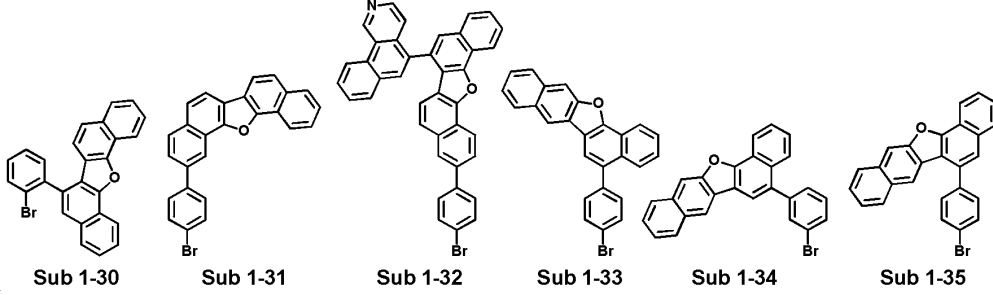
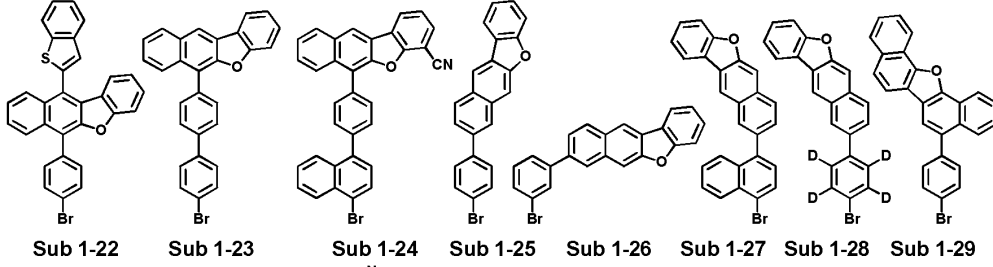
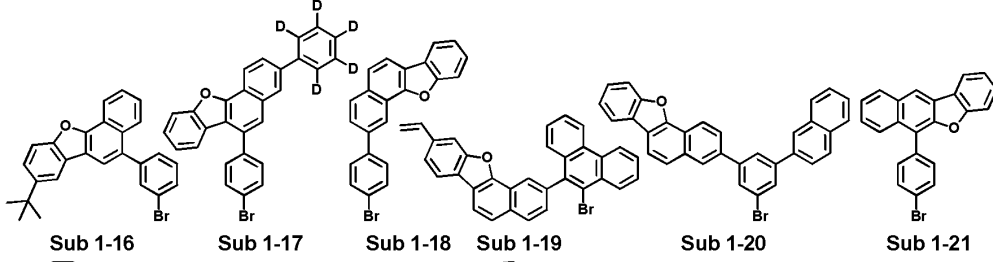
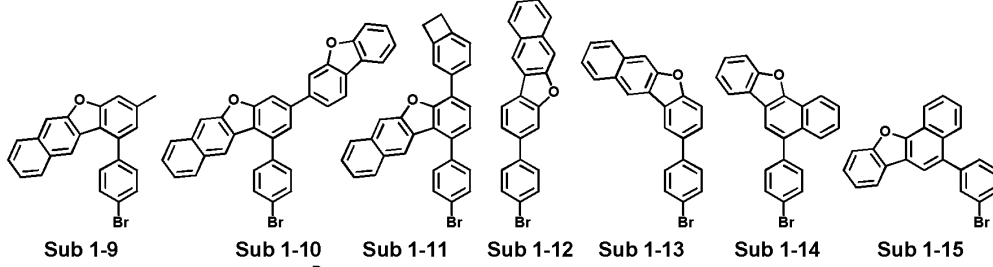
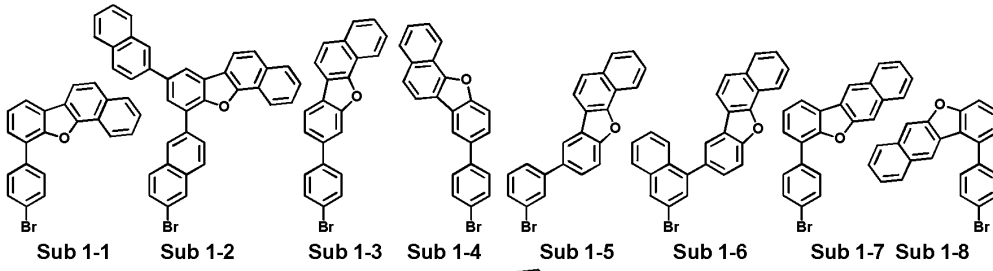
[0193] (2) Sub 1-II-41 합성

[0194] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-I-41 (23.14 g, 66.65 mmol)에 Bis(pinacolato)diboron (18.62 g, 73.31 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1.63 g, 2.00 mmol), KOAc (19.62 g, 199.94 mmol), DMF (330ml)를 첨가하고 상기 Sub 1-II-3 합성법을 사용하여 생성물 16.03 g (수율: 61%)를 얻었다.

[0195] (3) Sub 1-41 합성

[0196] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-II-41 (16.03 g, 40.66 mmol)에 1-bromo-4-iodobenzene (12.65 g, 44.72 mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.41 g, 1.22 mmol), NaOH (4.88 g, 121.97 mmol), THF (140ml), 물 (70ml)을 첨가하고 상기 Sub 1-3 합성법을 사용하여 생성물 11.01 g (수율: 64%)을 얻었다.

[0197] 한편, Sub 1에 속하는 화합물은 아래와 같은 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표 1은 Sub 1에 속하는 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0198]

[0199]

[0200] [표 1]

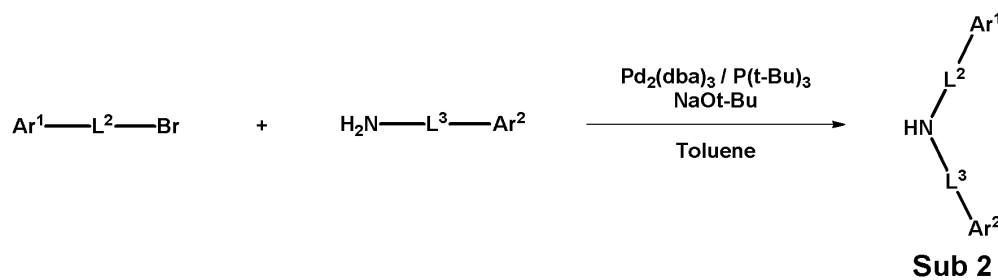
화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 1-1	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-2	m/z=548.08(C ₃₆ H ₂₁ BrO=549.46)
Sub 1-3	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-4	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)
Sub 1-5	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-6	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)
Sub 1-7	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-8	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)
Sub 1-9	m/z=386.03(C ₂₃ H ₁₅ BrO=387.27)	Sub 1-10	m/z=538.06(C ₃₄ H ₁₉ BrO ₂ =539.42)
Sub 1-11	m/z=474.06(C ₃₀ H ₁₉ BrO=475.38)	Sub 1-12	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)
Sub 1-13	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-14	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)
Sub 1-15	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-16	m/z=428.08(C ₂₆ H ₂₁ BrO=429.35)
Sub 1-17	m/z=453.08(C ₂₈ H ₁₂ D ₅ BrO=454.37)	Sub 1-18	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)
Sub 1-19	m/z=498.06(C ₃₂ H ₁₉ BrO=499.40)	Sub 1-20	m/z=498.06(C ₃₂ H ₁₉ BrO=499.40)
Sub 1-21	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-22	m/z=504.02(C ₃₀ H ₁₇ BrOS=505.42)
Sub 1-23	m/z=448.05(C ₂₈ H ₁₇ BrO=449.34)	Sub 1-24	m/z=523.06(C ₃₃ H ₁₈ BrNO=524.41)
Sub 1-25	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)	Sub 1-26	m/z=372.01(C ₂₂ H ₁₃ BrO=373.24)
Sub 1-27	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-28	m/z=376.04(C ₂₂ H ₉ D ₄ BrO=377.27)
Sub 1-29	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-30	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)
Sub 1-31	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-32	m/z=599.09(C ₃₉ H ₂₂ BrNO=600.50)
Sub 1-33	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-34	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)
Sub 1-35	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-36	m/z=450.06(C ₂₈ H ₁₉ BrO=451.35)
Sub 1-37	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-38	m/z=498.06(C ₃₂ H ₁₉ BrO=499.40)
Sub 1-39	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-40	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)
Sub 1-41	m/z=422.03(C ₂₆ H ₁₅ BrO=423.30)	Sub 1-42	m/z=426.06(C ₂₆ H ₁₁ D ₄ BrO=427.33)

[0201]

II. Sub 2의 합성

상기 반응식 1의 Sub 2는 하기 반응식 12의 반응경로에 의해 합성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<반응식 12>



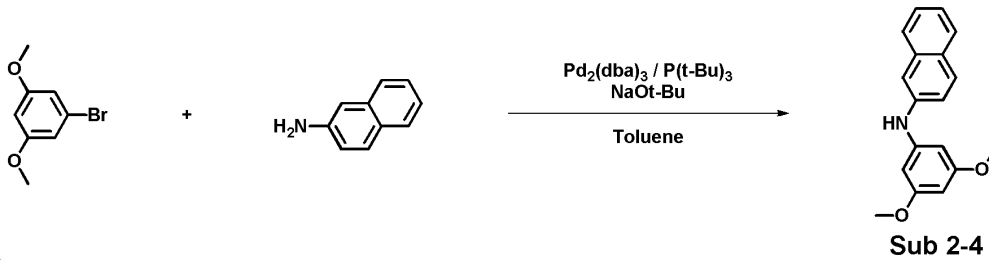
[0205]

Sub 2에 속하는 구체적 화합물의 합성예는 다음과 같다.

1. Sub 2-4 합성예

[0207]

[0208] <반응식 13>

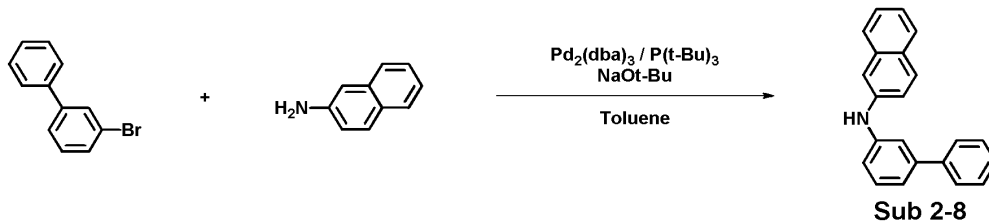


[0209]

[0210] 출발물질인 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene (9.62 g, 44.32 mmol)을 둥근바닥플라스크에 toluene (310ml)으로 녹인 후에, naphthalen-2-amine (6.98 g, 48.75 mmol), Pd₂(dba)₃ (1.22 g, 1.33 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.7ml, 3.55 mmol), NaOt-Bu (12.78 g, 132.96 mmol)을 첨가하고 80℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 8.42 g (수율: 68%)를 얻었다.

[0211] 2. Sub 2-8 합성예

[0212] <반응식 14>

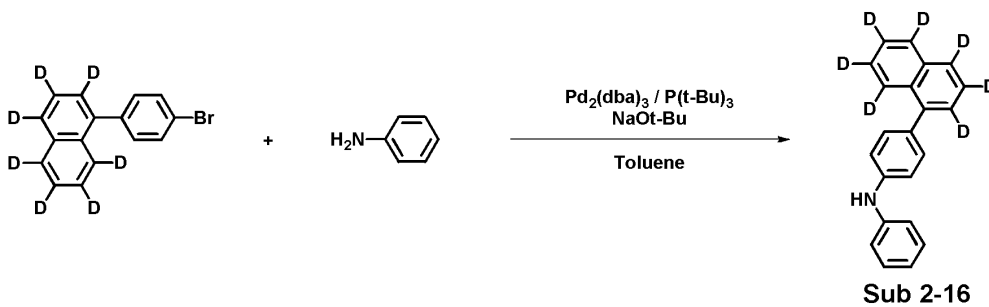


[0213]

[0214] 상기 합성에서 얻어진 3-bromo-1,1'-biphenyl (10.99 g, 47.15 mmol)에 naphthalen-2-amine (7.43 g, 51.86 mmol), Pd₂(dba)₃ (1.30 g, 1.41 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.8ml, 3.77 mmol), NaOt-Bu (13.59 g, 141.44 mmol), toluene (330ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-4 합성법을 사용하여 생성물 11.14 g (수율: 80%)를 얻었다.

[0215] 3. Sub 2-16 합성예

[0216] <반응식 15>

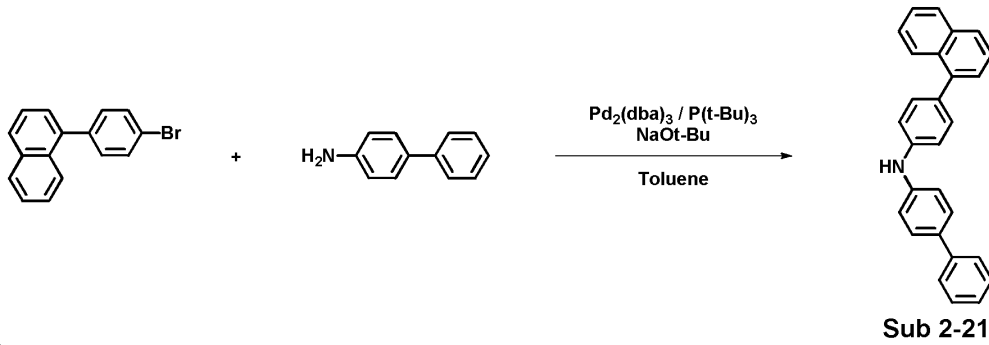


[0217]

[0218] 상기 합성에서 얻어진 naphthalene-1,2,3,4,5,6,7-d7,8-(4-bromophenyl)- (10.75 g, 37.04 mmol)에 aniline (3.79 g, 40.75 mmol), Pd₂(dba)₃ (1.02 g, 1.11 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.4ml, 2.96 mmol), NaOt-Bu (10.68 g, 111.13 mmol), toluene (260ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-4 합성법을 사용하여 생성물 8.18 g (수율: 73%)를 얻었다.

[0219] 4. Sub 2-21 합성예

[0220] <반응식 16>

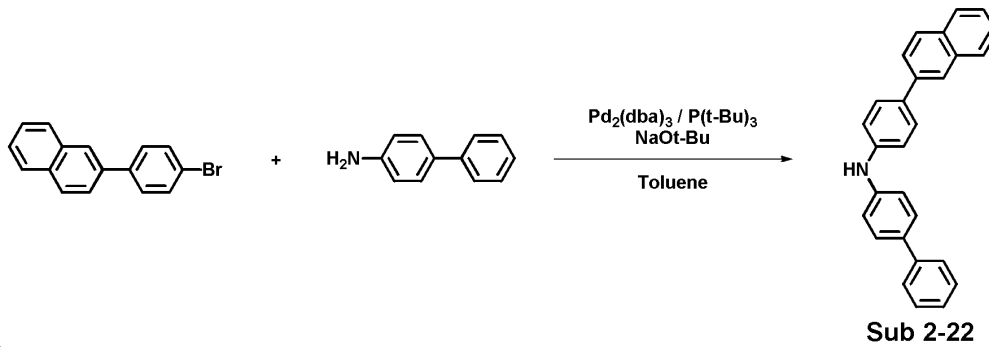


[0221]

[0222] 상기 합성에서 얻어진 1-(4-bromophenyl)naphthalene (20.23 g, 71.44 mmol)에 [1,1'-biphenyl]-4-amine (13.30 g, 78.59 mmol), Pd₂(dba)₃ (1.96 g, 2.14 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (2.8ml, 5.72 mmol), NaOt-Bu (20.60 g, 214.33 mmol), toluene (500ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-4 합성법을 사용하여 생성물 22.29 g (수율: 84%)를 얻었다.

[0223] 5. Sub 2-22 합성예

[0224] <반응식 17>

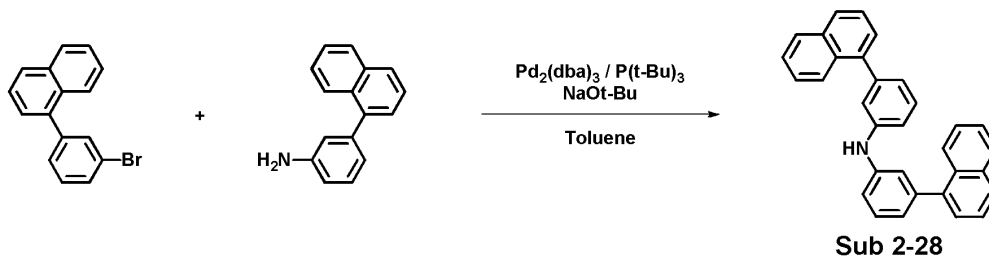


[0225]

[0226] 상기 합성에서 얻어진 2-(4-bromophenyl)naphthalene (10.08 g, 35.60 mmol)에 [1,1'-biphenyl]-4-amine (6.63 g, 39.16 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.98 g, 1.07 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.4ml, 2.85 mmol), NaOt-Bu (10.26 g, 106.79 mmol), toluene (250ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-4 합성법을 사용하여 생성물 10.71 g (수율: 81%)를 얻었다.

[0227] 6. Sub 2-28 합성예

[0228] <반응식 18>

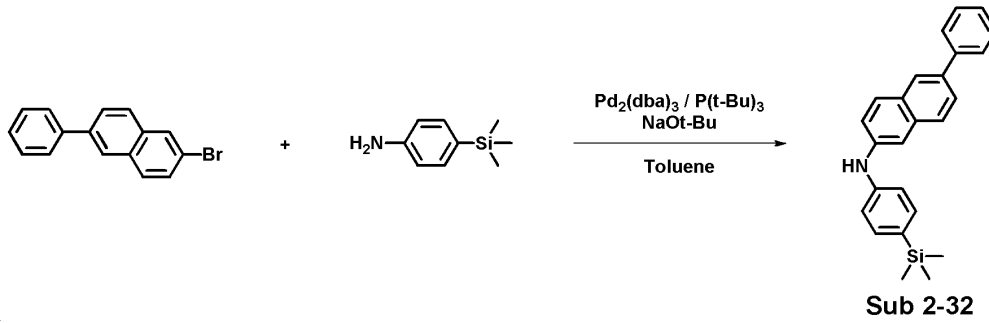


[0229]

[0230] 상기 합성에서 얻어진 1-(3-bromophenyl)naphthalene (11.32 g, 39.98 mmol)에 3-(naphthalen-1-yl)aniline (9.64 g, 43.98 mmol), Pd₂(dba)₃ (1.10 g, 1.20 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.6ml, 3.20 mmol), NaOt-Bu (11.53 g, 119.93 mmol), toluene (280ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-4 합성법을 사용하여 생성물 12.64 g (수율: 75%)를 얻었다.

[0231] 7. Sub 2-32 합성예

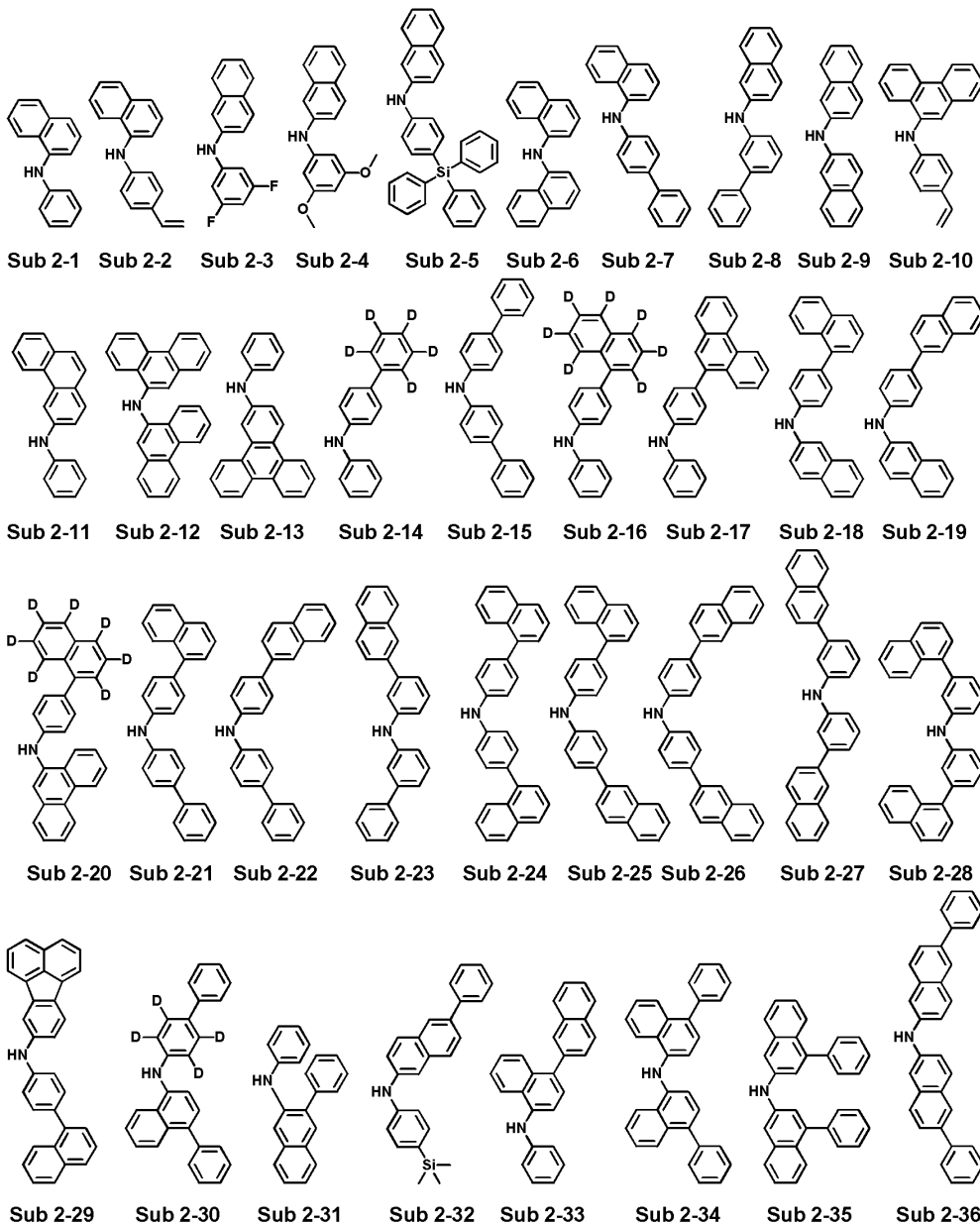
[0232] <반응식 19>



[0233]

[0234] 상기 합성에서 얻어진 2-bromo-6-phenylnaphthalene (12.53 g, 44.25 mmol)에 4-(trimethylsilyl)aniline (8.05 g, 48.68 mmol), Pd₂(dba)₃ (1.22 g, 1.33 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (1.7ml, 3.54 mmol), NaOt-Bu (12.76 g, 132.75 mmol), toluene (310ml)을 첨가하고 상기 Sub 2-4 합성법을 사용하여 생성물 11.39 g (수율: 70%)를 얻었다.

[0235] 한편, Sub 2에 속하는 화합물은 아래와 같은 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 표 2는 Sub 2에 속하는 화합물의 FD-MS 값을 나타낸 것이다.



[0236]

[0237] [표 2]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
Sub 2-1	m/z=219.10(C16H13N=219.28)	Sub 2-2	m/z=245.12(C18H15N=245.32)
Sub 2-3	m/z=255.09(C16H11F2N=255.26)	Sub 2-4	m/z=279.13(C18H17NO2=279.33)
Sub 2-5	m/z=477.19(C34H27NSi=477.67)	Sub 2-6	m/z=269.12(C20H15N=269.34)
Sub 2-7	m/z=295.14(C22H17N=295.38)	Sub 2-8	m/z=295.14(C22H17N=295.38)
Sub 2-9	m/z=269.12(C20H15N=269.34)	Sub 2-10	m/z=295.14(C22H17N=295.38)
Sub 2-11	m/z=269.12(C20H15N=269.34)	Sub 2-12	m/z=369.15(C28H19N=369.46)
Sub 2-13	m/z=319.14(C24H17N=319.40)	Sub 2-14	m/z=250.15(C18H10D5N=250.35)
Sub 2-15	m/z=321.15(C24H19N=321.41)	Sub 2-16	m/z=302.18(C22H10D7N=302.42)
Sub 2-17	m/z=345.15(C26H19N=345.44)	Sub 2-18	m/z=345.15(C26H19N=345.44)
Sub 2-19	m/z=345.15(C26H19N=345.44)	Sub 2-20	m/z=402.21(C30H14D7N=402.54)
Sub 2-21	m/z=371.17(C28H21N=371.47)	Sub 2-22	m/z=371.17(C28H21N=371.47)
Sub 2-23	m/z=371.17(C28H21N=371.47)	Sub 2-24	m/z=421.18(C32H23N=421.53)
Sub 2-25	m/z=421.18(C32H23N=421.53)	Sub 2-26	m/z=421.18(C32H23N=421.53)
Sub 2-27	m/z=421.18(C32H23N=421.53)	Sub 2-28	m/z=421.18(C32H23N=421.53)
Sub 2-29	m/z=419.17(C32H21N=419.52)	Sub 2-30	m/z=375.19(C28H17D4N=375.50)
Sub 2-31	m/z=295.14(C22H17N=295.38)	Sub 2-32	m/z=367.18(C25H25NSi=367.56)
Sub 2-33	m/z=345.15(C26H19N=345.44)	Sub 2-34	m/z=421.18(C32H23N=421.53)
Sub 2-35	m/z=421.18(C32H23N=421.53)	Sub 2-36	m/z=421.18(C32H23N=421.53)

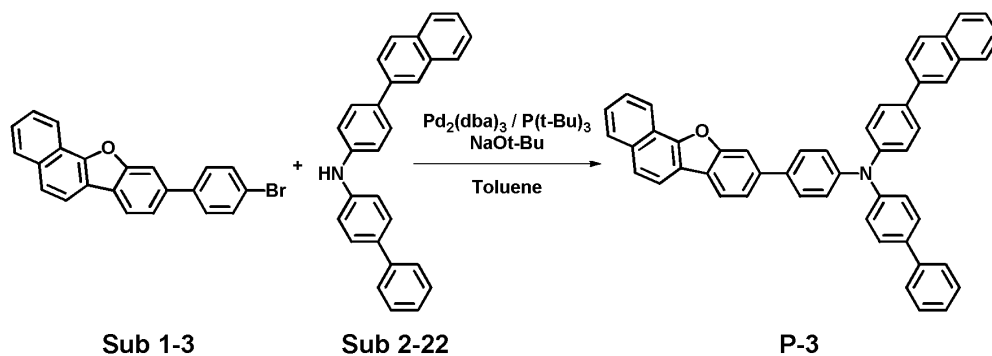
[0238]

[0239] **III. 최종생성물(Final Product) 합성**

[0240] Sub 1 (1 당량)을 둥근바닥플라스크에 toluene으로 녹인 후에, Sub 2 (1 당량), Pd₂(dba)₃ (0.03 당량), P(*t*-Bu)₃ (0.08 당량), NaOt-Bu (3 당량)을 첨가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 최종 생성물(final product)를 얻었다.

[0241] **1. P-3 합성에**

[0242] <반응식 20>

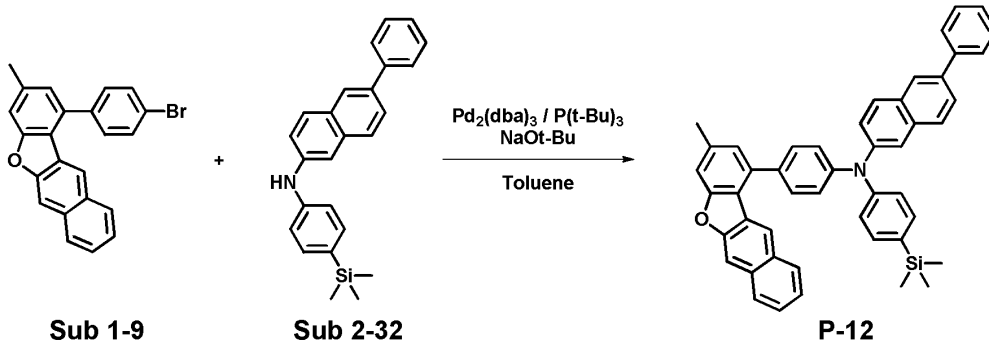


[0243]

[0244] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-3 (5.11 g, 13.69 mmol)을 둥근바닥플라스크에 toluene (140ml)으로 녹인 후에, Sub 2-22 (5.09 g, 13.69 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.38 g, 0.41 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.10 mmol), NaOt-Bu (3.95 g, 41.07 mmol)을 첨가하고 100℃에서 교반하였다. 반응이 완료되면 CH₂Cl₂와 물로 추출한 후 유기층을 MgSO₄로 건조하고 농축한 후 생성된 화합물을 silicagel column 및 재결정하여 생성물 7.82 g (수율: 86%)를 얻었다.

[0245] 2. P-12 합성예

[0246] <반응식 21>

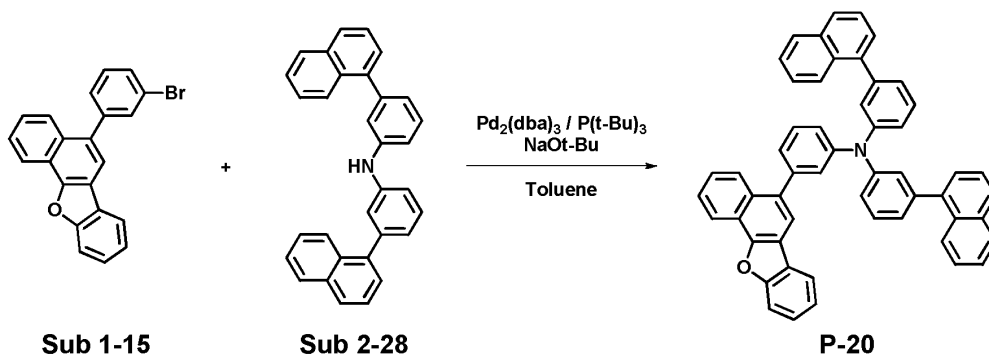


[0247]

[0248] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-9 (5.85 g, 15.11 mmol)에 Sub 2-32 (5.55 g, 15.11 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.41 g, 0.45 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.21 mmol), NaOt-Bu (4.36 g, 45.32 mmol), toluene (150ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.63 g (수율: 75%)를 얻었다.

[0249] 3. P-20 합성예

[0250] <반응식 22>

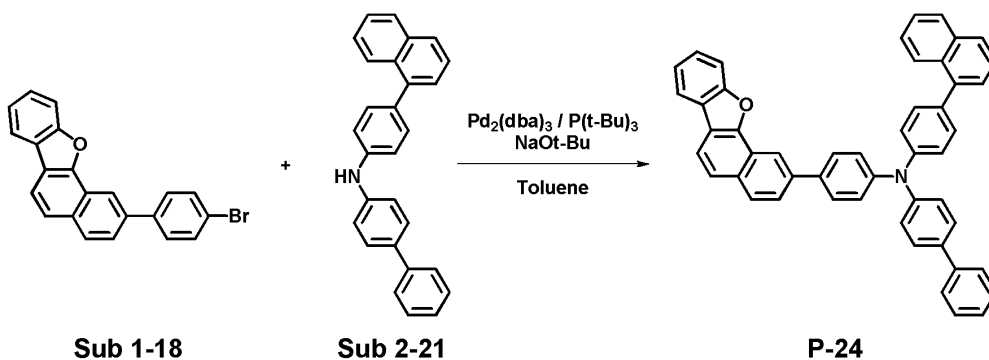


[0251]

[0252] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-15 (5.24 g, 14.04 mmol)에 Sub 2-28 (5.92 g, 14.04 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.39 g, 0.42 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.12 mmol), NaOt-Bu (4.05 g, 42.12 mmol), toluene (140ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.32 g (수율: 73%)를 얻었다.

[0253] 4. P-24 합성예

[0254] <반응식 23>

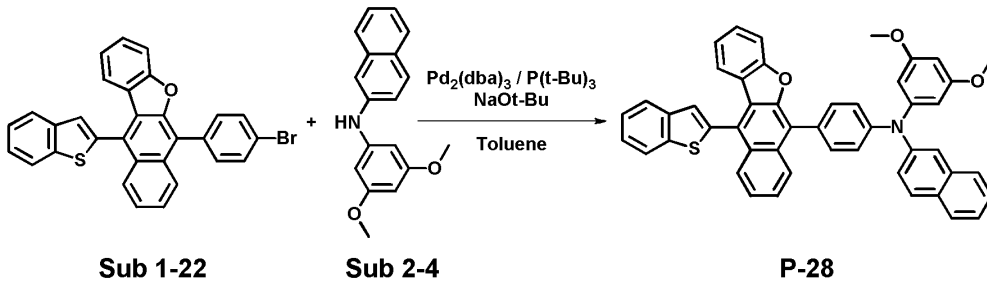


[0255]

[0256] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-18 (4.86 g, 13.02 mmol)에 Sub 2-21 (4.84 g, 13.02 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.36 g, 0.39 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.04 mmol), NaOt-Bu (3.75 g, 39.06 mmol), toluene (130ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.61 g (수율: 88%)를 얻었다.

[0257] 5. P-28 합성예

[0258] <반응식 24>

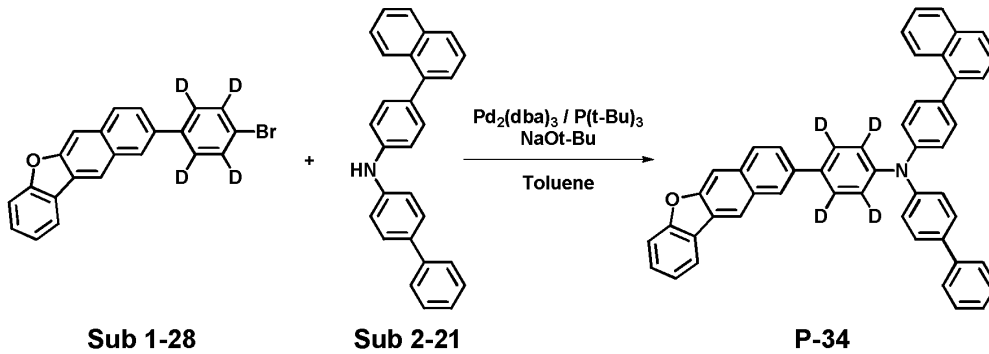


[0259]

[0260] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-22 (7.64 g, 15.12 mmol)에 Sub 2-4 (4.22 g, 15.12 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.42 g, 0.45 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.6ml, 1.21 mmol), NaOt-Bu (4.36 g, 45.35 mmol), toluene (150ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.45 g (수율: 70%)를 얻었다.

[0261] 6. P-34 합성예

[0262] <반응식 25>

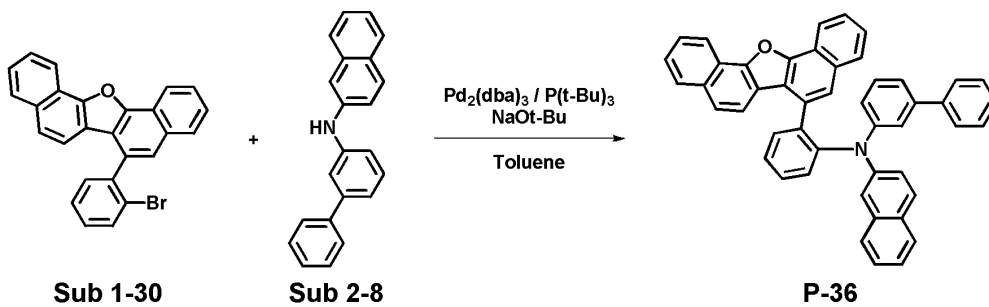


[0263]

[0264] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-28 (5.27 g, 13.97 mmol)에 Sub 2-21 (5.19 g, 13.97 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.38 g, 0.42 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.12 mmol), NaOt-Bu (4.03 g, 41.91 mmol), toluene (140ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.18 g (수율: 77%)를 얻었다.

[0265] 7. P-36 합성예

[0266] <반응식 26>

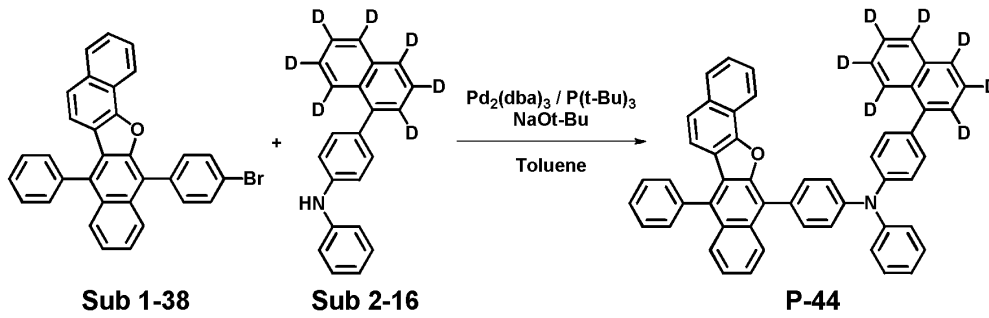


[0267]

[0268] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-30 (8.06 g, 19.04 mmol)에 Sub 2-8 (5.62 g, 19.04 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.52 g, 0.57 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.7ml, 1.52 mmol), NaOt-Bu (5.49 g, 57.12 mmol), toluene (190ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.77 g (수율: 64%)를 얻었다.

[0269] 8. P-44 합성예

[0270] <반응식 27>

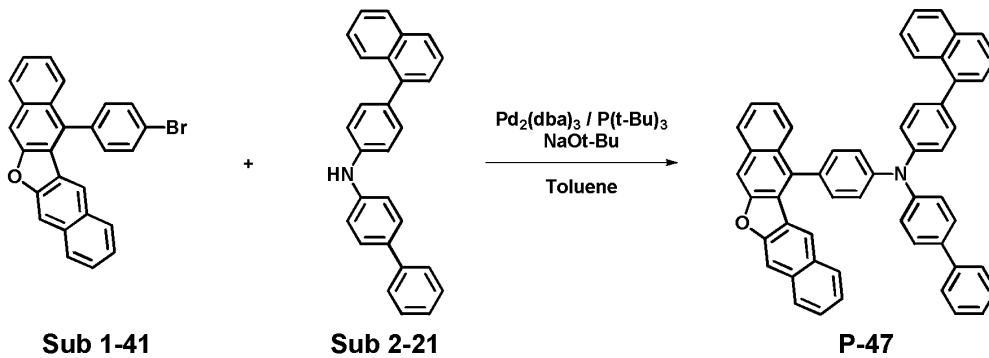


[0271]

[0272] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-38 (6.52 g, 13.06 mmol)에 Sub 2-16 (3.95 g, 13.06 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.36 g, 0.39 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 1.04 mmol), NaOt-Bu (3.76 g, 39.17 mmol), toluene (130ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.72 g (수율: 82%)를 얻었다.

[0273] 9. P-47 합성예

[0274] <반응식 28>



[0275]

[0276] 상기 합성에서 얻어진 Sub 1-41 (5.13 g, 12.12 mmol)에 Sub 2-21 (4.50 g, 12.12 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.33 g, 0.36 mmol), 50% P(*t*-Bu)₃ (0.5ml, 0.97 mmol), NaOt-Bu (3.49 g, 36.36 mmol), toluene (120ml)을 첨가하고 상기 P-3 합성법을 사용하여 생성물 7.35 g (수율: 85%)를 얻었다.

[0277] 한편, 상기과 같은 합성예에 따라 제조된 본 발명의 화합물 P-1 내지 P-48의 FD-MS 값은 하기 표 3과 같다.

[0278] [표 3]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
P-1	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-2	m/z=737.27(C ₅₆ H ₃₅ NO=737.88)
P-3	m/z=663.26(C ₅₀ H ₃₃ NO=663.80)	P-4	m/z=694.30(C ₅₂ H ₂₆ D ₇ NO=694.87)
P-5	m/z=663.26(C ₅₀ H ₃₃ NO=663.80)	P-6	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)
P-7	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-8	m/z=763.29(C ₅₈ H ₃₇ NO=763.92)
P-9	m/z=587.22(C ₄₄ H ₂₉ NO=587.71)	P-10	m/z=667.28(C ₅₀ H ₂₉ D ₄ NO=667.83)
P-11	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-12	m/z=673.28(C ₄₈ H ₃₉ NOSi=673.91)
P-13	m/z=677.24(C ₅₀ H ₃₁ NO ₂ =677.79)	P-14	m/z=689.27(C ₅₂ H ₃₅ NO=689.84)
P-15	m/z=663.26(C ₅₀ H ₃₃ NO=663.80)	P-16	m/z=711.26(C ₅₄ H ₃₃ NO=711.85)
P-17	m/z=661.24(C ₅₀ H ₃₁ NO=661.79)	P-18	m/z=663.26(C ₅₀ H ₃₃ NO=663.80)
P-19	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-20	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)
P-21	m/z=617.27(C ₄₆ H ₃₅ NO=617.78)	P-22	m/z=623.30(C ₄₆ H ₂₁ D ₁₀ NO=623.81)
P-23	m/z=613.24(C ₄₆ H ₃₁ NO=613.74)	P-24	m/z=663.26(C ₅₀ H ₃₃ NO=663.80)
P-25	m/z=663.26(C ₅₀ H ₃₃ NO=663.80)	P-26	m/z=687.26(C ₅₂ H ₃₃ NO=687.82)
P-27	m/z=637.24(C ₄₈ H ₃₁ NO=637.77)	P-28	m/z=703.22(C ₄₈ H ₃₃ NO ₃ S=703.85)
P-29	m/z=689.27(C ₅₂ H ₃₅ NO=689.84)	P-30	m/z=662.24(C ₄₉ H ₃₀ N ₂ O=662.78)
P-31	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-32	m/z=587.22(C ₄₄ H ₂₉ NO=587.71)
P-33	m/z=687.26(C ₅₂ H ₃₃ NO=687.82)	P-34	m/z=667.28(C ₅₀ H ₂₉ D ₄ NO=667.83)
P-35	m/z=763.29(C ₅₈ H ₃₇ NO=763.92)	P-36	m/z=637.24(C ₄₈ H ₃₁ NO=637.77)
P-37	m/z=687.26(C ₅₂ H ₃₃ NO=687.82)	P-38	m/z=774.25(C ₅₅ H ₃₂ F ₂ N ₂ O=774.85)
P-39	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-40	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)
P-41	m/z=687.26(C ₅₂ H ₃₃ NO=687.82)	P-42	m/z=847.33(C ₆₂ H ₄₅ NOSi=848.11)
P-43	m/z=687.26(C ₅₂ H ₃₃ NO=687.82)	P-44	m/z=720.32(C ₅₄ H ₂₈ D ₇ NO=720.90)
P-45	m/z=661.24(C ₅₀ H ₃₁ NO=661.79)	P-46	m/z=711.26(C ₅₄ H ₃₃ NO=711.85)
P-47	m/z=713.27(C ₅₄ H ₃₅ NO=713.86)	P-48	m/z=767.31(C ₅₈ H ₃₃ D ₄ NO=767.95)

[0279]

[0280]

한편, 상기에서는 화학식 1로 표시되는 본 발명의 화합물에 대한 예시적 합성예를 설명하였지만, 이들은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응, Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응 (*Org. Lett.* 2011, 13, 5504), Miyaura boration 반응 및 Suzuki cross-coupling 반응 등에 기초한 것으로 구체적인 합성예에 명시된 치환기 이외에 화학식 1에 정의된 다른 치환기 (A환, B환, L¹ 내지 L³, Ar¹, Ar² 등의 치환기)가 결합되더라도 상기 반응이 진행된다는 것을 당업자라면 쉽게 이해할 수 있을 것이다.

[0281]

예컨대, 반응식 1에서 Sub 1과 Sub 2 → Final Products 반응 및 반응식 12에서 출발물질 → Sub 2 반응은 모두 Buchwald-Hartwig cross coupling 반응에 기초한 것이고, 반응식 2에서 출발물질 → Sub 1-I 반응은 Pd(II)-catalyzed oxidative cyclization 반응에 기초한 것이며, 반응식 2에서 Sub 1-I → Sub 1-II 반응은 Miyaura boration 반응에 기초한 것이다. 이어서, 반응식 2에서 Sub 1-II → Sub 1 반응은 Suzuki cross-coupling 반응에 기초한 것이다. 이들에 구체적으로 명시되지 않은 치환기가 결합되더라도 상기 반응들은 진행할 것이다.

[0282]

유기전기소자의 제조평가

[0283]

[실시예 I-1] 그린유기전기발광소자 (정공수송층)

[0284]

본 발명의 화합물을 정공수송층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 먼저, 유기 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 4,4',4"-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine (이하 "2-

TNATA"로 약기함)을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 상에 본 발명의 화합물 P-1을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상에 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (이하, "CBP"로 약기함)을 호스트 물질로, tris(2-phenylpyridine)-iridium (이하, "Ir(ppy)₃"으로 약기함)을 도판트 물질로 사용하여 90:10 중량비로 도핑하여 30nm 두께로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이어서 상기 발광층 상에 ((1,1-비스페닐)-4-올레이토)비스(2-메틸-8-퀴놀린올레이토)알루미늄 (이하 "BALq"로 약기함)을 10 nm 두께로 진공증착하여 정공저지층을 형성하고, 상기 정공저지층 상에 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄 (이하 "Alq₃"로 약기함)을 40 nm 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 이후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하여 전자주입층을 형성하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

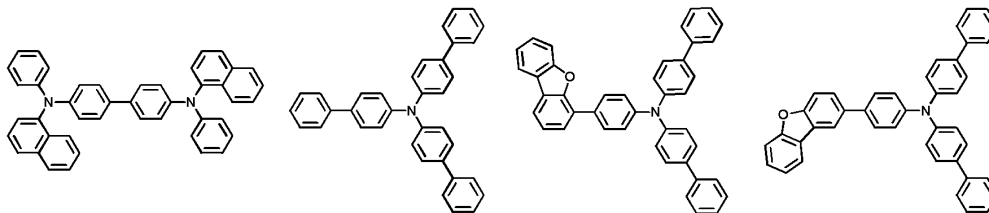
[0285] [실시예 I-2] 내지 [실시예 I-34] 그린유기전기발광소자 (정공수송층)

[0286] 정공수송층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 하기 표 4에 기재된 본 발명의 화합물 P-3 내지 P-48을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 I-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0287] [비교예 I-1] 내지 [비교예 I-8]

[0288] 정공수송층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 하기 비교화합물 1 내지 비교화합물 8을 각각 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 I-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

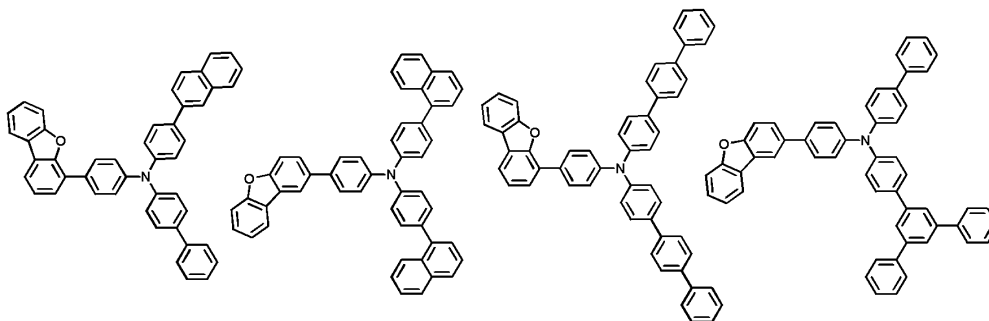
[0289] <비교화합물 1> <비교화합물 2> <비교화합물 3> <비교화합물 4>



[0290]

물 5> <비교화합물 6> <비교화합물 7> <비교화합물 8>

<비교화합



[0291]

[0292] 본 발명의 실시예 I-1 내지 실시예 I-34 및 비교예 I-1 내지 비교예 I-8에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresarch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 5000cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 4와 같다.

[0293] [표 4]

	화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	수명 T(95)	CIE	
							x	y
비교예(I-1)	비교화합물 1	6.0	21.5	5000	23.3	57.2	0.32	0.61
비교예(I-2)	비교화합물 2	5.9	19.9	5000	25.1	69.6	0.32	0.62
비교예(I-3)	비교화합물 3	5.9	17.6	5000	28.4	76.5	0.33	0.62
비교예(I-4)	비교화합물 4	5.8	17.8	5000	28.1	76.5	0.33	0.62
비교예(I-5)	비교화합물 5	5.8	15.4	5000	32.4	84.2	0.33	0.61
비교예(I-6)	비교화합물 6	5.8	15.5	5000	32.3	82.3	0.33	0.62
비교예(I-7)	비교화합물 7	5.9	18.5	5000	27.1	72.0	0.33	0.61
비교예(I-8)	비교화합물 8	5.9	18.4	5000	27.2	72.6	0.33	0.61
실시예(I-1)	화합물(P-1)	5.5	13.1	5000	38.1	139.1	0.33	0.61
실시예(I-2)	화합물(P-3)	5.6	12.8	5000	39.1	141.9	0.33	0.62
실시예(I-3)	화합물(P-4)	5.5	13.3	5000	37.5	137.4	0.33	0.62
실시예(I-4)	화합물(P-5)	5.5	12.5	5000	39.9	147.3	0.33	0.61
실시예(I-5)	화합물(P-6)	5.6	13.1	5000	38.3	140.9	0.33	0.61
실시예(I-6)	화합물(P-7)	5.5	13.2	5000	38.0	140.3	0.33	0.61
실시예(I-7)	화합물(P-9)	5.6	13.7	5000	36.5	133.2	0.33	0.61
실시예(I-8)	화합물(P-10)	5.7	13.7	5000	36.5	135.5	0.33	0.62
실시예(I-9)	화합물(P-11)	5.6	13.6	5000	36.7	135.4	0.33	0.61
실시예(I-10)	화합물(P-13)	5.6	13.9	5000	36.1	137.0	0.33	0.62
실시예(I-11)	화합물(P-15)	5.6	13.2	5000	37.8	139.9	0.33	0.61
실시예(I-12)	화합물(P-16)	5.6	13.7	5000	36.6	134.0	0.33	0.61
실시예(I-13)	화합물(P-17)	5.6	13.6	5000	36.7	135.8	0.33	0.61
실시예(I-14)	화합물(P-18)	5.6	13.1	5000	38.3	136.6	0.33	0.61
실시예(I-15)	화합물(P-19)	5.7	14.2	5000	35.2	132.7	0.33	0.61
실시예(I-16)	화합물(P-20)	5.6	14.1	5000	35.4	128.4	0.33	0.62
실시예(I-17)	화합물(P-21)	5.7	14.5	5000	34.4	128.2	0.33	0.62
실시예(I-18)	화합물(P-22)	5.6	14.2	5000	35.2	132.0	0.33	0.62
실시예(I-19)	화합물(P-23)	5.7	14.1	5000	35.4	129.9	0.33	0.61
실시예(I-20)	화합물(P-24)	5.7	13.7	5000	36.4	132.5	0.33	0.61
실시예(I-21)	화합물(P-26)	5.6	14.3	5000	35.0	131.7	0.33	0.62
실시예(I-22)	화합물(P-27)	5.7	14.1	5000	35.6	130.3	0.33	0.62
실시예(I-23)	화합물(P-29)	5.7	14.0	5000	35.7	129.1	0.33	0.62
실시예(I-24)	화합물(P-31)	5.7	14.2	5000	35.2	130.9	0.33	0.61

[0294]

실시예(I-25)	화합물(P-34)	5.7	14.0	5000	35.8	130.3	0.33	0.61
실시예(I-26)	화합물(P-35)	5.6	14.7	5000	34.1	125.1	0.33	0.62
실시예(I-27)	화합물(P-36)	5.7	14.9	5000	33.5	127.1	0.33	0.61
실시예(I-28)	화합물(P-37)	5.6	14.6	5000	34.2	127.4	0.33	0.62
실시예(I-29)	화합물(P-39)	5.7	14.5	5000	34.5	132.3	0.33	0.62
실시예(I-30)	화합물(P-43)	5.7	14.7	5000	34.1	127.6	0.33	0.62
실시예(I-31)	화합물(P-44)	5.7	14.8	5000	33.7	128.5	0.33	0.62
실시예(I-32)	화합물(P-46)	5.7	15.0	5000	33.4	126.5	0.33	0.62
실시예(I-33)	화합물(P-47)	5.7	14.3	5000	34.9	128.8	0.33	0.62
실시예(I-34)	화합물(P-48)	5.7	15.2	5000	32.8	125.3	0.33	0.62

[0295]

- [0296] 상기 표 4의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물을 정공수송층의 재료로 사용한 유기전기발광소자는 낮은 구동전압, 높은 발광 효율 및 높은 수명을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0297] 특히, 일반적으로 널리 사용되는 NPB 및 3차 아민에 아릴기가 모두 치환된 비교화합물 2를 사용한 비교예 I-1, 비교예 I-2보다는 3차 아민에 다이벤조퓨란이 치환된 비교화합물 3 내지 비교화합물 8을 사용한 비교예 I-3 내지 비교예 I-8이 발광 효율 면에서 더 높은 결과를 나타내었고, 비교예 I-3 내지 비교예 I-8 보다는 3차 아민에 방향족 고리가 추가적으로 축합된(fused) 형태의 다이벤조퓨란을 가지는 본 발명의 화합물을 사용한 실시예 I-1 내지 실시예 I-34가 더 낮은 구동전압을 가짐과 동시에 높은 발광 효율 및 현저히 개선된 수명을 나타내었다.
- [0298] 상기와 같은 결과는 본 발명의 화합물이 비교화합물 1 내지 비교화합물 8 보다 분자의 평면성을 높이는 치환기가 더 많이 도입되어 있기 때문인 것으로 판단된다.
- [0299] 분자의 평면성을 높이는 치환기를 도입하는 것은 분자간 파이-파이 스택킹 ($\pi-\pi$ Stacking)을 높임으로써 분자간의 파이-파이 오비탈 겹침($\pi-\pi$ orbital overlap)이 증가시키게 되고 이로 인해, 파이 오비탈의 비공유전자쌍(lone pair electron)이 분자간 수송(transfer)을 용이하게 함으로써 정공 수송 능력(hole transfer ability)의 향상으로 이어지게 된다. 따라서, 정공 수송 능력(hole transfer ability)이 우수해짐에 따라 ITO와 HTL 계면에 열화가 감소하여 소자의 수명이 향상되고, 발광층에 정공의 이동이 용이해져 정공과 전자의 발광층 내 전하 균형(charge balance)이 잘 이루어져 발광 효율 및 수명을 향상시키는 것으로 판단된다.
- [0300] 이와 같은 결과는 비교화합물 3 내지 비교화합물 8의 비교를 통해서도 확인해 볼 수 있는데, 비교화합물 7 및 비교화합물 8은 분자의 평면성을 낮추는 치환기가 도입되어 3차 아민에 다이벤조퓨란이 동일하게 치환되어있음에도 불구하고 비교화합물 3 내지 비교화합물 6에 비해 발광층 내 전하 균형이 감소하여 발광 효율이 좀 더 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0301] 3차 아민에 방향족 고리가 추가적으로 축합된(fused) 형태인 다이벤조퓨란을 가지는 본 발명의 화합물의 경우는 분자의 평면성이 더 증가 됨과 동시에 패킹 밀도(Packing density)가 높아져 비교적 낮은 구동 전압과 소자 구동시 발생하는 주열이 감소하여 높은 열적 안정성으로 비교화합물 3 내지 비교화합물 8보다 수명이 현저히 증가되는 것을 확인할 수 있다.
- [0302] 앞에서 설명한 특성(높은 정공 전달 능력 및 높은 열적 안정성)을 종합해보면 분자의 평면성을 높이는 치환기의 도입여부에 따라 전기적 특성 및 계면 특성 등이 크게 변화될 수 있다는 것을 보여주며, 이는 소자의 성능향상에 주요 인자로 작용한다는 것을 확인할 수 있다.
- [0303] 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.
- [0304] **[실시예 II-1] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)**
- [0305] 본 발명의 화합물을 발광보조층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 먼저 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 2-TNATA를 60 nm 두께로 진공증착하여 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 상에 비교화합물 1을 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상에 본 발명의 화합물 P-1을 20 nm의 두께로 진공증착하여 발광보조층을 형성한 후, 상기 발광보조층 상에 CBP를 호스트 물질로, Ir(ppy)₃을 도판트 물질로 사용하고 90:10 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 BAlq를 10 nm 두께로 진공증착하여 정공저지층을 형성하고, 상기 정공저지층 상에 Alq₃를 40 nm 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 이후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하여 전자주입층을 형성하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.
- [0306] **[실시예 II-2] 내지 [실시예 II-28] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)**
- [0307] 발광보조층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 하기 표 5에 기재된 본 발명의 화합물 P-3 내지 P-48을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 II-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.
- [0308] **[비교예 II-1] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)**

[0309] 발광보조층을 형성하지 않은 점을 제외하고는 상기 실시예 II-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

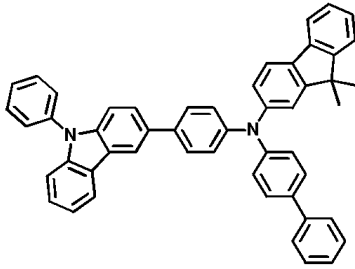
[0310] [비교예 II-2] 내지 [비교예 II-7] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0311] 발광보조층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 상기 비교화합물 3 내지 비교화합물 8을 각각 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 II-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0312] [실시예 II-29] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0313] 정공수송층 물질로 비교화합물 1 대신 하기 비교화합물 9를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 II-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0314] <비교화합물 9>



[0315]

[0316] [실시예 II-30] 내지 [실시예 II-46] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0317] 발광보조층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 하기 표 6에 기재된 본 발명의 화합물 P-3 내지 P-48을 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 II-29와 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0318] [비교예 II-8] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0319] 발광보조층을 형성하지 않은 점을 제외하고는 상기 실시예 II-29와 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0320] [비교예 II-9] 내지 [비교예 II-14] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0321] 발광보조층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 상기 비교화합물 3 내지 비교화합물 8을 각각 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 II-29와 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0322] 본 발명의 실시예 II-1 내지 실시예 II-46 및 비교예 II-1 내지 비교예 II-14에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresarch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 5000cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 5 및 표 6과 같다.

[0323] [표 5]

	정공수송층 화합물	발광보조층 화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	수명 (95)
비교예(II-1)	비교화합물 1	-	6.0	21.5	5000	23.3	57.2
비교예(II-2)	비교화합물 1	비교화합물 3	6.4	13.7	5000	36.5	105.9
비교예(II-3)	비교화합물 1	비교화합물 4	6.4	13.7	5000	36.6	101.4
비교예(II-4)	비교화합물 1	비교화합물 5	6.3	12.5	5000	40.0	116.8
비교예(II-5)	비교화합물 1	비교화합물 6	6.3	12.6	5000	39.8	116.5
비교예(II-6)	비교화합물 1	비교화합물 7	6.4	14.3	5000	35.0	96.5
비교예(II-7)	비교화합물 1	비교화합물 8	6.4	14.2	5000	35.2	96.3
실시예(II-1)	비교화합물 1	화합물(P-1)	6.2	11.0	5000	45.4	155.8
실시예(II-2)	비교화합물 1	화합물(P-3)	6.1	10.8	5000	46.1	155.6
실시예(II-3)	비교화합물 1	화합물(P-4)	6.1	11.0	5000	45.7	153.4
실시예(II-4)	비교화합물 1	화합물(P-5)	6.1	10.5	5000	47.4	160.1
실시예(II-5)	비교화합물 1	화합물(P-6)	6.1	11.0	5000	45.6	157.4
실시예(II-6)	비교화합물 1	화합물(P-7)	6.2	10.9	5000	45.7	154.0
실시예(II-7)	비교화합물 1	화합물(P-9)	6.2	11.3	5000	44.2	149.8
실시예(II-8)	비교화합물 1	화합물(P-10)	6.2	11.4	5000	44.0	146.7
실시예(II-9)	비교화합물 1	화합물(P-11)	6.2	11.3	5000	44.3	151.2
실시예(II-10)	비교화합물 1	화합물(P-15)	6.1	11.2	5000	44.5	151.0
실시예(II-11)	비교화합물 1	화합물(P-16)	6.2	11.5	5000	43.6	148.3
실시예(II-12)	비교화합물 1	화합물(P-18)	6.2	11.0	5000	45.4	153.7
실시예(II-13)	비교화합물 1	화합물(P-19)	6.3	11.3	5000	44.1	147.5
실시예(II-14)	비교화합물 1	화합물(P-20)	6.3	11.5	5000	43.5	149.1
실시예(II-15)	비교화합물 1	화합물(P-22)	6.2	11.5	5000	43.3	148.5
실시예(II-16)	비교화합물 1	화합물(P-23)	6.2	11.6	5000	43.1	150.3
실시예(II-17)	비교화합물 1	화합물(P-24)	6.3	11.4	5000	44.0	151.3
실시예(II-18)	비교화합물 1	화합물(P-27)	6.3	11.6	5000	43.2	152.6
실시예(II-19)	비교화합물 1	화합물(P-29)	6.2	11.5	5000	43.4	148.2
실시예(II-20)	비교화합물 1	화합물(P-34)	6.2	11.3	5000	44.2	149.4
실시예(II-21)	비교화합물 1	화합물(P-36)	6.3	11.8	5000	42.5	142.2
실시예(II-22)	비교화합물 1	화합물(P-39)	6.2	11.7	5000	42.8	152.5
실시예(II-23)	비교화합물 1	화합물(P-40)	6.3	11.8	5000	42.5	143.5
실시예(II-24)	비교화합물 1	화합물(P-41)	6.3	11.7	5000	42.7	142.6
실시예(II-25)	비교화합물 1	화합물(P-43)	6.3	11.8	5000	42.3	143.1
실시예(II-26)	비교화합물 1	화합물(P-44)	6.3	11.9	5000	42.0	144.0

[0324]

실시예(II-27)	비교화합물 1	화합물(P-47)	6.3	11.6	5000	43.0	152.4
실시예(II-28)	비교화합물 1	화합물(P-48)	6.3	11.8	5000	42.3	146.1

[0325]

[0326] [표 6]

	정공수송층 화합물	발광보조층 화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	수명 T(95)
비교예(II-8)	비교화합물 9	-	5.0	14.3	5000	35.0	97.3
비교예(II-9)	비교화합물 9	비교화합물 3	5.4	13.0	5000	38.5	119.7
비교예(II-10)	비교화합물 9	비교화합물 4	5.3	12.9	5000	38.6	120.1
비교예(II-11)	비교화합물 9	비교화합물 5	5.3	11.9	5000	42.0	129.3
비교예(II-12)	비교화합물 9	비교화합물 6	5.3	12.0	5000	41.7	131.4
비교예(II-13)	비교화합물 9	비교화합물 7	5.4	13.5	5000	37.0	115.5
비교예(II-14)	비교화합물 9	비교화합물 8	5.4	13.5	5000	37.1	115.2
실시예(II-29)	비교화합물 9	화합물(P-1)	5.2	10.3	5000	48.7	169.6
실시예(II-30)	비교화합물 9	화합물(P-3)	5.1	10.1	5000	49.4	170.9
실시예(II-31)	비교화합물 9	화합물(P-4)	5.1	10.4	5000	48.2	168.1
실시예(II-32)	비교화합물 9	화합물(P-5)	5.1	9.9	5000	50.4	175.5
실시예(II-33)	비교화합물 9	화합물(P-6)	5.1	10.3	5000	48.5	171.5
실시예(II-34)	비교화합물 9	화합물(P-7)	5.1	10.4	5000	48.1	164.2
실시예(II-35)	비교화합물 9	화합물(P-11)	5.2	10.7	5000	46.8	167.8
실시예(II-36)	비교화합물 9	화합물(P-15)	5.1	10.4	5000	48.0	167.8
실시예(II-37)	비교화합물 9	화합물(P-18)	5.2	10.3	5000	48.5	167.0
실시예(II-38)	비교화합물 9	화합물(P-19)	5.2	10.7	5000	46.8	164.1
실시예(II-39)	비교화합물 9	화합물(P-20)	5.2	10.7	5000	46.9	162.1
실시예(II-40)	비교화합물 9	화합물(P-24)	5.3	10.7	5000	46.7	166.0
실시예(II-41)	비교화합물 9	화합물(P-27)	5.2	10.8	5000	46.4	167.2
실시예(II-42)	비교화합물 9	화합물(P-34)	5.2	10.7	5000	46.7	162.6
실시예(II-43)	비교화합물 9	화합물(P-39)	5.3	10.7	5000	46.6	166.4
실시예(II-44)	비교화합물 9	화합물(P-44)	5.2	10.8	5000	46.5	163.1
실시예(II-45)	비교화합물 9	화합물(P-47)	5.2	10.8	5000	46.4	166.6
실시예(II-46)	비교화합물 9	화합물(P-48)	5.3	10.8	5000	46.5	162.1

[0327]

[0328] [실시예 III-1] 블루유기전기발광소자 (발광보조층)

[0329] 본 발명의 화합물을 발광보조층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다. 먼저 유리 기판에 형성된 ITO층(양극) 상에 2-TNATA를 60 nm 두께로 진공증착하여 정공주입층을 형성한 후, 상기 정공주입층 상에 비교화합물 9를 60 nm 두께로 진공증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서, 상기 정공수송층 상에 본 발명의 화합물 P-1을 20 nm의 두께로 진공증착하여 발광보조층을 형성한 후, 상기 발광보조층 상에 9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracene (이하 "ADN"으로 약기함)을 호스트 물질로, BD-052X (Idemitsu kosan 제조)을 도판트 물질로 사용하고 96:4 중량비로 도핑하여 30 nm 두께로 진공증착하여 발광층을 형성하였다. 이어서, 상기 발광층 상에 BA1q를 10 nm 두께로 진공증착하여 정공저지층을 형성하고, 상기 정공저지층 상에 Alq₃를 40 nm 두께로 진공증착하여 전자수송층을 형성하였다. 이후, 할로젠화 알칼리 금속인 LiF를 0.2 nm 두께로 증착하여 전자주입층을 형성하고, 이어서 Al을 150 nm의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기전기발광소자를 제조하였다.

[0330] [실시예 III-2] 내지 [실시예 II-12] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0331] 발광보조층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 하기 표 7에 기재된 본 발명의 화합물 P-3 내지 P-34를 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 III-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0332] [비교예 III-1] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0333] 발광보조층을 형성하지 않은 점을 제외하고는 상기 실시예 III-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하

였다.

[0334] [비교예 III-2] 내지 [비교예 III-7] 그린유기전기발광소자 (발광보조층)

[0335] 발광보조층 물질로 본 발명의 화합물 P-1 대신 상기 비교화합물 3 내지 비교화합물 8을 각각 사용한 점을 제외하고는 상기 실시예 III-1과 동일한 방법으로 유기전기발광소자를 제작하였다.

[0336] 본 발명의 실시예 III-1 내지 실시예 III-12 및 비교예 III-1 내지 비교예 III-7에 의해 제조된 유기전기발광소자들에 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(photoresarch)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 특성을 측정하였으며, 500cd/m² 기준 휘도에서 맥사이언스사에서 제조된 수명 측정 장비를 통해 T95 수명을 측정하였으며, 그 측정 결과는 하기 표 7과 같다.

[0337] [표 7]

	정공수송층 화합물	발광보조층 화합물	구동전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	휘도 (cd/m ²)	효율 (cd/A)	수명 T(95)
비교예(III-1)	비교화합물 9	-	4.2	12.2	500	4.1	95.8
비교예(III-2)	비교화합물 9	비교화합물 3	4.5	7.7	500	6.5	111.9
비교예(III-3)	비교화합물 9	비교화합물 4	4.4	7.6	500	6.6	109.1
비교예(III-4)	비교화합물 9	비교화합물 5	4.4	7.4	500	6.8	118.4
비교예(III-5)	비교화합물 9	비교화합물 6	4.3	7.2	500	6.9	120.7
비교예(III-6)	비교화합물 9	비교화합물 7	4.6	8.3	500	6.0	98.4
비교예(III-7)	비교화합물 9	비교화합물 8	4.6	8.1	500	6.2	103.2
실시예(III-1)	비교화합물 9	화합물(P-1)	4.3	6.7	500	7.5	166.5
실시예(III-2)	비교화합물 9	화합물(P-3)	4.3	6.6	500	7.6	170.7
실시예(III-3)	비교화합물 9	화합물(P-4)	4.3	6.7	500	7.4	162.7
실시예(III-4)	비교화합물 9	화합물(P-5)	4.3	6.6	500	7.6	175.7
실시예(III-5)	비교화합물 9	화합물(P-6)	4.3	6.7	500	7.5	168.5
실시예(III-6)	비교화합물 9	화합물(P-7)	4.3	6.7	500	7.5	162.2
실시예(III-7)	비교화합물 9	화합물(P-11)	4.3	6.8	500	7.4	155.6
실시예(III-8)	비교화합물 9	화합물(P-15)	4.4	6.7	500	7.4	159.8
실시예(III-9)	비교화합물 9	화합물(P-18)	4.3	6.7	500	7.5	164.3
실시예(III-10)	비교화합물 9	화합물(P-19)	4.4	6.8	500	7.4	159.3
실시예(III-11)	비교화합물 9	화합물(P-20)	4.4	6.8	500	7.4	154.8
실시예(III-12)	비교화합물 9	화합물(P-34)	4.4	6.8	500	7.3	155.3

[0338] 상기 표 5 내지 표 7의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물을 발광보조층의 재료로 사용한 유기전기발광소자는 비교예 II-1 내지 비교예 III-7의 유기전기발광소자에 비해 발광효율이 향상되고 수명이 현저히 개선되었다.

[0340] 이와 같은 결과는 발광보조층을 형성하지 않은 소자보다 비교화합물 3 내지 비교화합물 8 및 본 발명의 화합물을 발광보조층으로 사용한 소자가 발광 효율 및 수명이 향상된 것을 확인 할 수 있으며, 그 중에서도 본 발명의 화합물이 발광효율과 수명 면에서 월등히 높은 결과를 나타내는 것을 확인 할 수 있다.

[0341] 3차 아민에 방향족 고리가 추가적으로 축합된(fused) 형태인 다이벤조퓨란을 가지는 것(분자의 평면성을 높이는 치환기의 도입)은 정공수송층 뿐만 아니라 발광보조층(녹색 인광, 청색 형광)에서도 소자의 성능향상에 주요인자로 작용하는 것을 확인 할 수 있으며, 발광 보조층 재료로 사용한 본 발명의 화합물은 깊은 HOMO 에너지 레벨 및 높은 T1 값을 가져 발광층 내에 전하 균형을 유지시키고 효과적인 전자 블로킹 역할을 수행하게 되어 이로 인해 발광 효율과 수명이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0342] 아울러, 전술한 소자 제작의 평가 결과에서는 본 발명의 화합물을 정공수송층 및 발광보조층 중 한 층에만 적용한 소자 특성을 설명하였으나, 본 발명의 화합물을 정공수송층과 발광보조층 모두 적용하여 사용될 수 있다.

[0343] 이상의 설명은 본 발명을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로, 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상의 지식

을 가지는 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 사상과 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위내에 있는 모든 기술은 본 발명의 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

- | | | |
|--------|-------------|------------|
| [0344] | 100: 유기전기소자 | 110: 기판 |
| | 120: 제 1전극 | 130: 정공주입층 |
| | 140: 정공수송층 | 141: 버퍼층 |
| | 150: 발광층 | 151: 발광보조층 |
| | 160: 전자수송층 | 170: 전자주입층 |
| | 180: 제 2전극 | |

도면

도면1

100

