



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월25일  
(11) 등록번호 10-2206195  
(24) 등록일자 2021년01월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/06 (2006.01) HO1L 51/00 (2006.01)  
HO1L 51/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 11/06 (2021.01)  
HO1L 51/0059 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0029465(분할)
- (22) 출원일자 2020년03월10일  
심사청구일자 2020년03월10일
- (65) 공개번호 10-2020-0031584
- (43) 공개일자 2020년03월24일
- (62) 원출원 특허 10-2016-0096092  
원출원일자 2016년07월28일  
심사청구일자 2017년04월04일
- (30) 우선권주장  
1020150111093 2015년08월06일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020160141359 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
에스에프씨주식회사  
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89
- (72) 발명자  
이창희  
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89  
서현중  
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 20 항

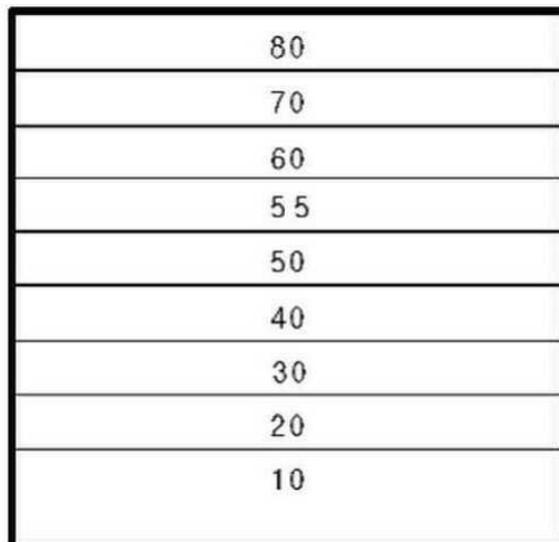
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 **고효율을 갖는 유기 발광 소자**

(57) 요약

본 발명은 고효율과 저전압구동이 가능하며 또한 장수명을 갖는 유기발광소자에 관한 것으로, 보다 자세하게는 제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극; 상기 제1전극과 상기 제2전극사이에 형성된 발광층 및 전자밀도조절층을 순차적으로 포함하며, 상기 발광층이 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 아민 화합물을 1종이상 포함하고, 또한 상기 전자밀도조절층이 [화학식 F] 내지 [화학식 H] 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 상기 [화학식 A], [화학식 B] 및 [화학식 F] 내지 [화학식 H]의 구조는 발명의 상세한 설명에 기재된 바와 동일하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 51/0062* (2013.01)

*H01L 51/5012* (2013.01)

*H01L 51/5072* (2013.01)

*H01L 2924/12044* (2013.01)

(72) 발명자

**윤서연**

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89

**심소영**

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89

**김시인**

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업5로 89

명세서

청구범위

청구항 1

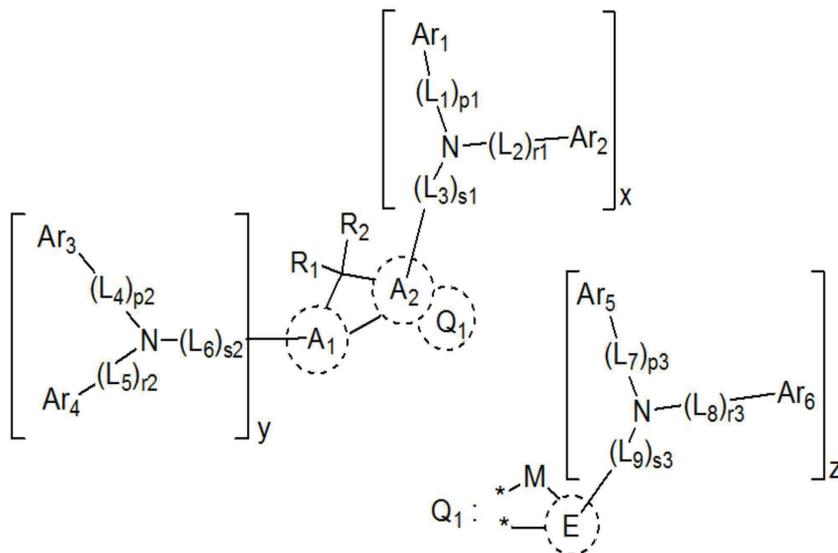
제1전극;

상기 제1전극에 대향된 제2전극;

상기 제1전극과 상기 제2전극사이에 형성된 발광층, 전자밀도조절층 및 전자수송층을 순차적으로 포함하며,

상기 발광층이 하기 [화학식 A]로 표시되는 아민 화합물을 1종이상 포함하고, 또한 상기 전자밀도조절층이 하기 [화학식 F] 내지 [화학식 H] 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 유기발광소자.

[화학식 A]



상기 [화학식 A]에서,

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 및 E는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 방향족 헤테로고리이고;

상기 A<sub>1</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두 개의 탄소원자와, 상기 A<sub>2</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자와 5원환을 형성함으로써 각각 축합고리를 형성하며;

상기 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>9</sub>는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 중에서 선택되며;

상기 M은 N-R<sub>3</sub>, CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, O, S, Se 중에서 선택되는 어느 하나이며;

상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>7</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>6</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느 하나이되,

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택되는 어느 하나 이

상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

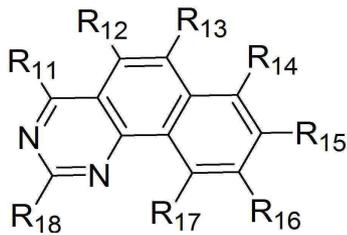
상기 p1 내지 p4, r1 내지 r4, s1 내지 s4는 각각 1 내지 3의 정수이되, 이들 각각이 2 이상인 경우에 각각의 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>9</sub>는 서로 동일하거나 상이하고,

상기 x는 1 이고, y 및 z는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 0 또는 1의 정수이되, y 및 z가 동시에 0인 경우는 제외하며,

상기 Ar<sub>1</sub> 과 Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>과 Ar<sub>4</sub> 및 Ar<sub>5</sub>와 Ar<sub>6</sub> 은 각각 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

상기 화학식 A에서 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성한다.

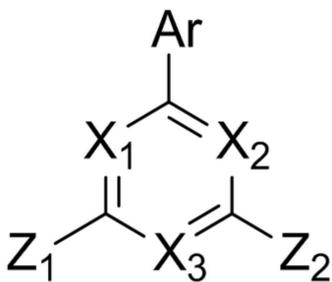
[화학식 F]



상기 [화학식 F]에서,

상기 치환기 R<sub>11</sub> 내지 R<sub>18</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 할로젠기, 시아노기 중에서 선택되는 치환기이다.

[화학식 G]



상기 [화학식 G]에서,

상기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub>은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 질소원자 또는 CR'이되,

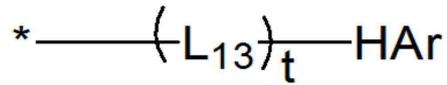
상기 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 질소원자이고,

상기 R'은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 할로젠기, 시아노기 중에서 선택되며,

상기 Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

상기 Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 하기 [구조식 A]로 표시되는 치환기이다.

[구조식 A]



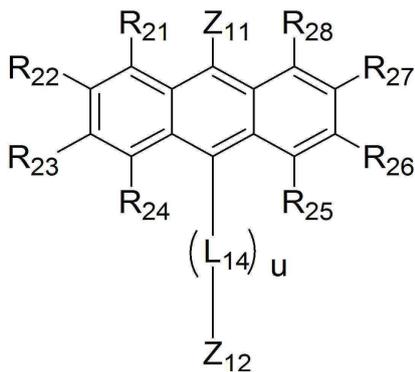
상기 [구조식 A]에서,

상기 L<sub>13</sub>은 단일결합 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기 중에서 선택되며,

상기 HAr은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기이고,

상기 t는 0 내지 3의 정수이되, 상기 t가 2이상인 경우 각각의 연결기 L<sub>13</sub>은 각각 동일하거나 상이하다.

[화학식 H]



상기 [화학식 H] 에서,

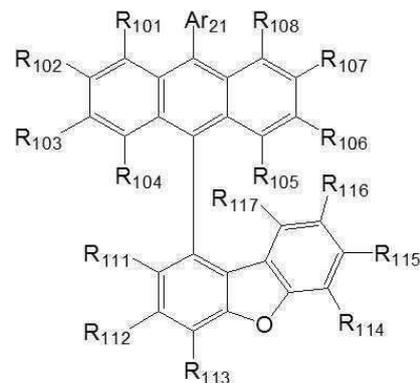
치환기 Z<sub>11</sub> 및 Z<sub>12</sub>는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기이며,

상기 연결기 L<sub>14</sub>는 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기이고,

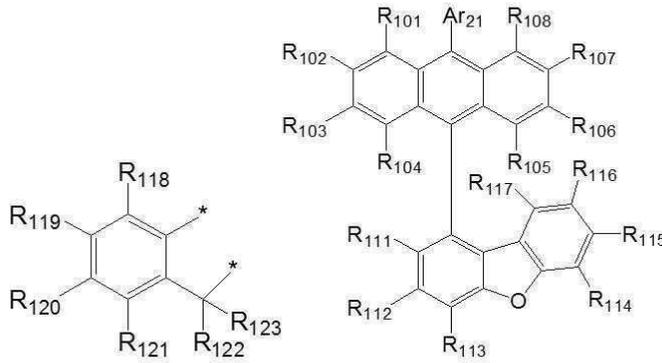
상기 u는 0 내지 2의 정수이되, 상기 u가 2 인경우 각각의 연결기 L<sub>14</sub>는 각각 동일하거나 상이하며,

상기 치환기 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>28</sub>은 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

단, 상기 전자밀도조절층은 [화학식 I] 내지 [화학식 K] 중 어느 하나로 표시되는 화합물은 제외한다.



[화학식 I]



구조식 Q:

[화학식 J]

상기 [화학식 I] 및 [화학식 J]에서,

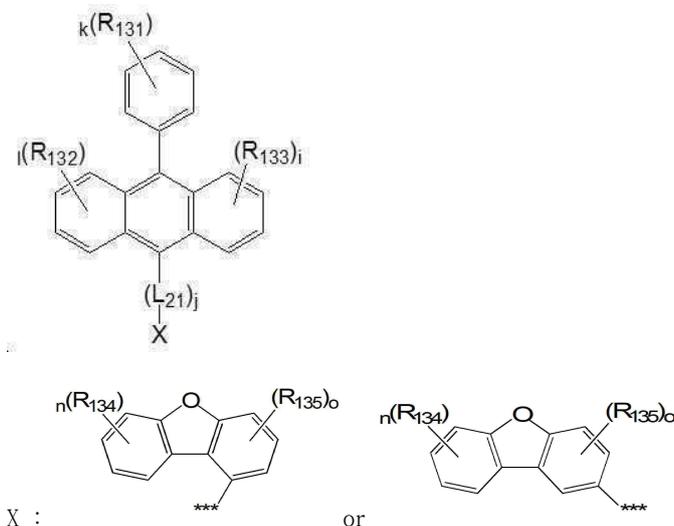
치환기 R<sub>101</sub> 내지 R<sub>108</sub>, R<sub>111</sub> 내지 R<sub>123</sub>은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 붕소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알루미늄기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 싸이올기, 히드록시기, 셀레늄기, 텔루륨기, 아마이드기, 에테르기 및 에스테르기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 치환기 Ar<sub>21</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기이며;

상기 [화학식 J]에서,

치환기 R<sub>111</sub> 내지 R<sub>113</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기 또는 치환기 R<sub>114</sub> 내지 R<sub>117</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 구조식 Q 내의 치환기 R<sub>122</sub> 및 치환기 R<sub>123</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합 고리를 형성하기 위한 단일결합이며,

상기 R<sub>122</sub> 및 R<sub>123</sub>은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.



X :

OR

[화학식 K]

상기 [화학식 K]에서,

치환기  $R_{131}$  내지  $R_{135}$ 는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이중원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 붕소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알루미늄기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 싸이올기, 히드록시기, 셀레늄기, 텔루륨기, 아미드기, 에테르기 및 에스테르기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기  $R_{131}$  내지  $R_{135}$ 의 치환기가 결합되지 않은 방향족 고리의 탄소에는 수소가 결합되며,

상기 연결기  $L_{21}$ 은 단일 결합, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기이며;

상기  $j$ 는 0 내지 2의 정수이고,

상기  $k$ 는 1 내지 5의 정수이고,

상기  $l$ ,  $i$  및  $n$ 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

상기  $o$ 는 1 내지 3의 정수이되,

상기  $k$  내지  $o$ 가 각각 2 이상인 경우 각각의  $R_{61}$  내지  $R_{65}$ 는 서로 동일하거나 상이하며,

상기 [화학식 A], [화학식 F] 내지 [화학식 H]에서의 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 7 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

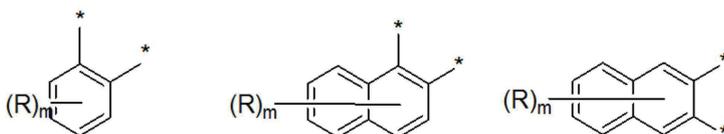
상기 화학식 A에서의  $A_1$ ,  $A_2$  및 E는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 3**

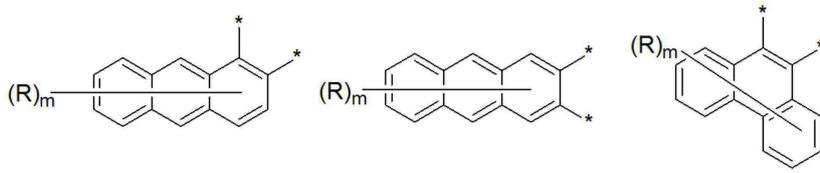
제 2 항에 있어서,

상기 [화학식 A]에서의 상기 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 [구조식 10] 내지 [구조식 21] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

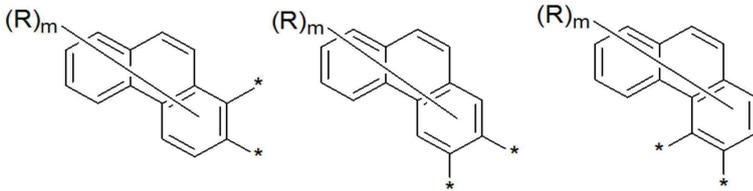
[구조식 10] [구조식 11] [구조식 12]



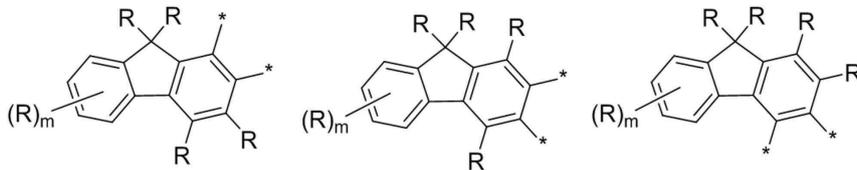
[구조식 13] [구조식 14] [구조식 15]



[구조식 16] [구조식 17] [구조식 18]



[구조식 19] [구조식 20] [구조식 21]



상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 "-\*"는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성하거나, 또는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>에서의 M을 포함하는 5원환을 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며,

상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]의 방향족 탄화수소 고리가 A<sub>1</sub>고리 또는 A<sub>2</sub>고리에 해당하면서 구조식 Q<sub>1</sub>와 결합하는 경우에는 이들 중 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하며;

상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 상기 R은 제1항에서 정의한 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하고, m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2이상인 경우 또는 R이 2이상인 경우에는 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 유기발광소자는 제1 전극이 양극이고, 제2전극이 음극이며,

상기 양극과 발광층 사이에 정공수송층을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

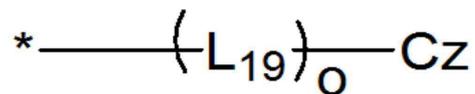
상기 [화학식 F]에서의 치환기 R<sub>16</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기 발광소자.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 [화학식 G]에서의 상기 Z1 및 Z2중 적어도 하나는 하기 [구조식 B]인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

[구조식 B]



상기 [구조식 B]에서, Cz는 치환 또는 비치환된 카바졸기이고,

L19는 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며,

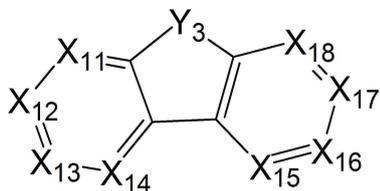
0는 0 내지 2의 정수이다.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 [구조식 A]에서의 HAr은 하기 [구조식 C]로 표시되는 치환기 인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

[구조식 C]



상기 [구조식 C]에서,

X11 내지 X18은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 N 또는 CR31이되 이들중 하나는 구조식 A내 연결기 L19에 연결되는 단일 결합을 포함하는 탄소원자 이고, 상기 CR31이 2개 이상인 경우에 이들은 각각 동일하거나 상이하하며,

Y3은 O, 또는 S 이며,

R31은 상기 화학식 G에서의 R' 와 동일하다.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 [화학식 G]에서, X1 내지 X3 중 적어도 두 개가 N인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 [화학식 H] 내 L14는 단일결합, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기이고,

치환기 Z11 및 Z12는 각각 동일하거나 상이하하며, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기 중 어느 하나이되,

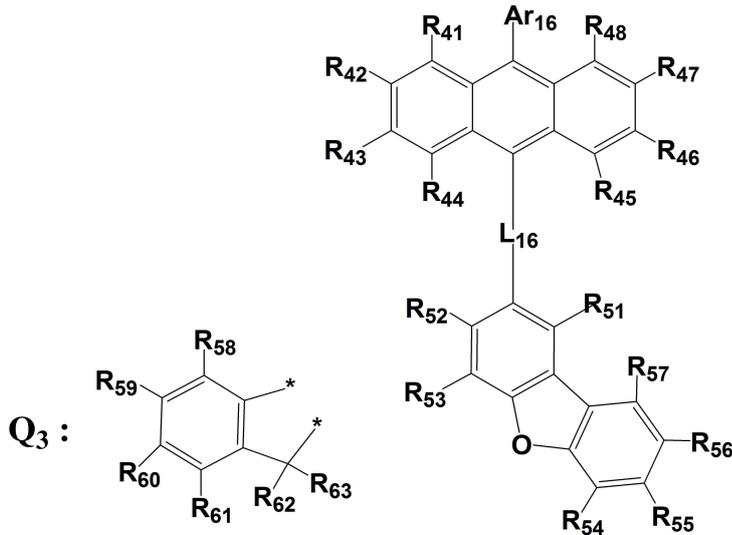
상기 치환기 Z11 및 Z12 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 10**

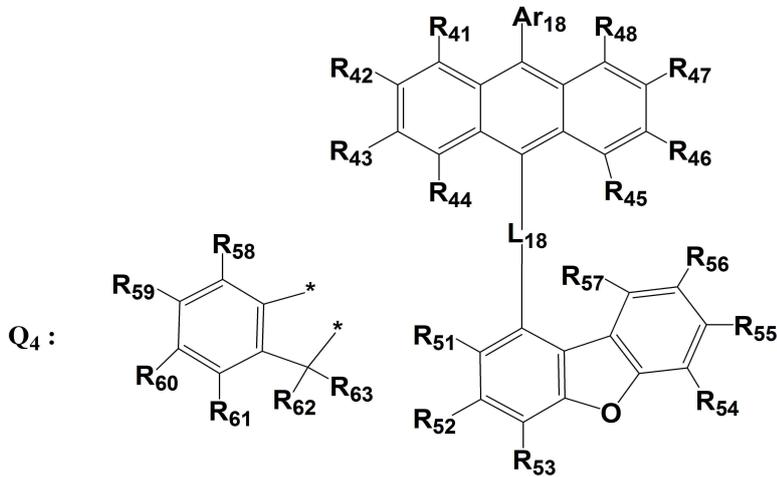
제 1항에 있어서,

상기 [화학식 H]로 표시되는 화합물이 [화학식 H-2] 및 [화학식 H-4]로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

[화학식 H-2]



[화학식 H-4]



상기 [화학식 H-2] 및 [화학식 H-4]에서,

상기 치환기 R<sub>41</sub> 내지 R<sub>48</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>63</sub>은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 실릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 치환기 Ar<sub>16</sub> 및 Ar<sub>18</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기이며;

상기 연결기 L<sub>16</sub>은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기 중에서 선택되며,

상기 연결기 L<sub>18</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기이며,

상기 [화학식 H-2]에서, 치환기 R<sub>52</sub> 및 R<sub>53</sub> 또는 R<sub>54</sub> 내지 R<sub>57</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 Q<sub>3</sub> 내의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합고리를 형성하기 위한 단일결합이며,

상기 [화학식 H-4]에서, 치환기 R<sub>51</sub> 내지 R<sub>53</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기 또는 치환기 R<sub>54</sub> 내지 R<sub>57</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 Q<sub>4</sub> 내의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합고리를 형성하기 위한 단일결합이며,

상기 치환기 R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub>은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

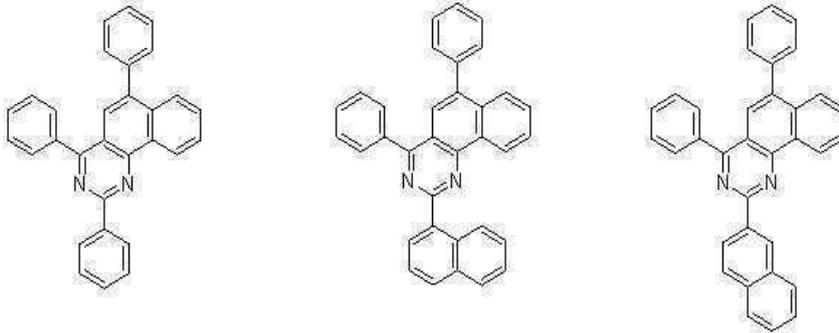
상기 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 7 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴실릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

**청구항 11**

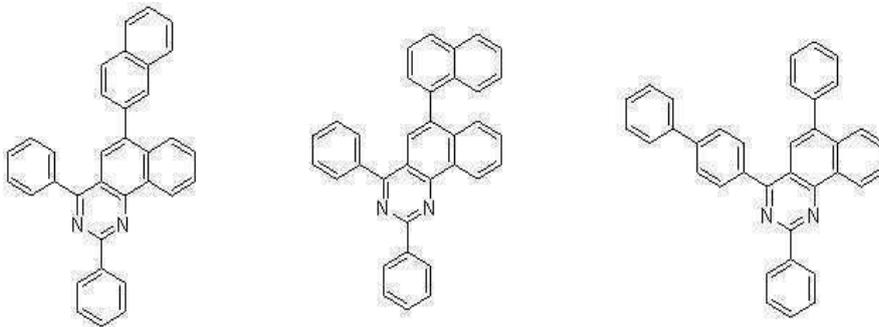
제 1항에 있어서,

상기 [화학식F]로 표시되는 화합물은 하기 [화합물1] 내지 [화합물30]으로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 소자.

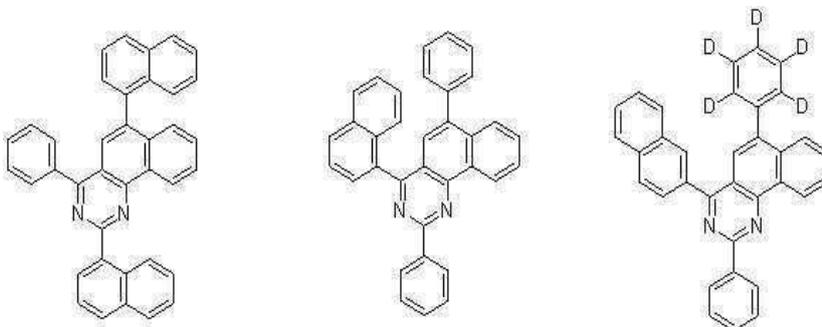
[화합물 1] [화합물 2] [화합물 3]



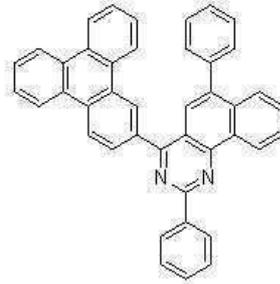
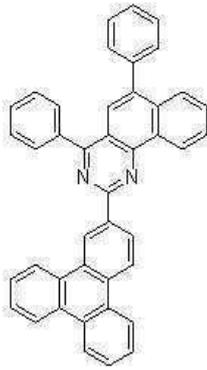
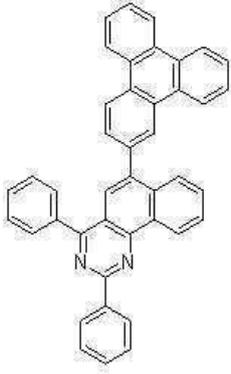
[화합물 4] [화합물 5] [화합물 6]



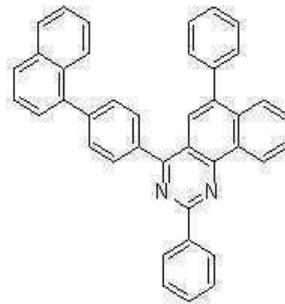
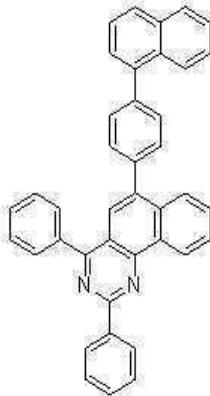
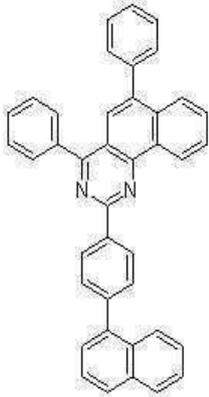
[화합물 7] [화합물 8] [화합물 9]



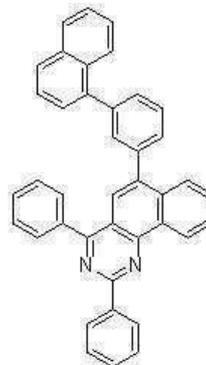
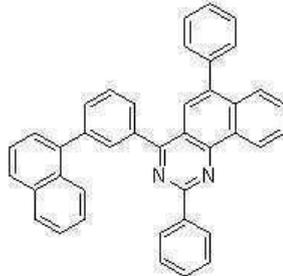
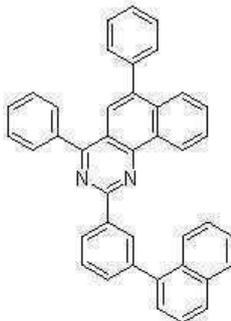
[화합물 10] [화합물 11] [화합물 12]



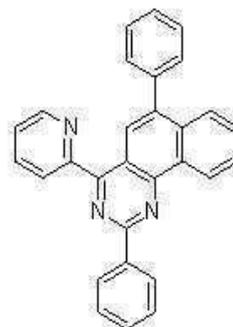
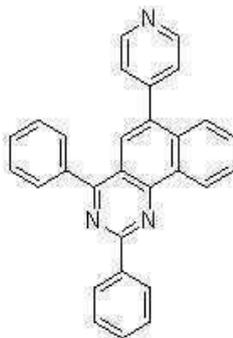
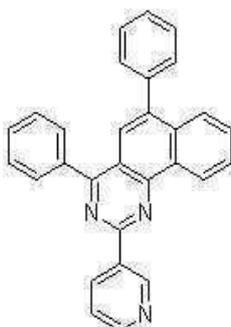
[화합물 13] [화합물 14] [화합물 15]



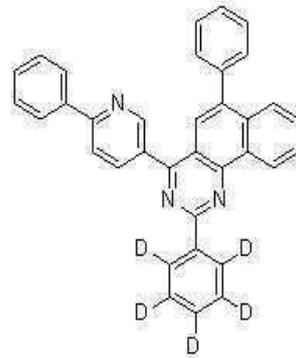
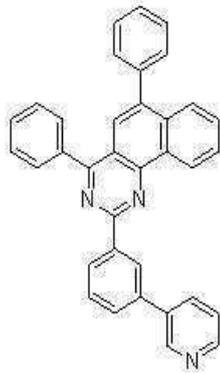
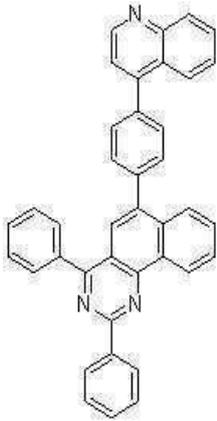
[화합물 16] [화합물 17] [화합물 18]



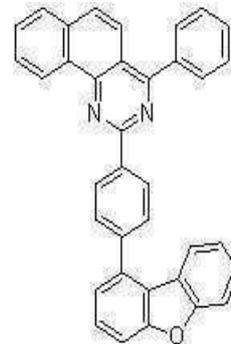
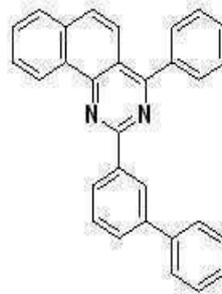
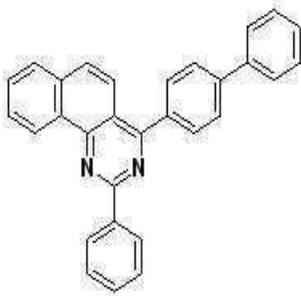
[화합물 19] [화합물 20] [화합물 21]



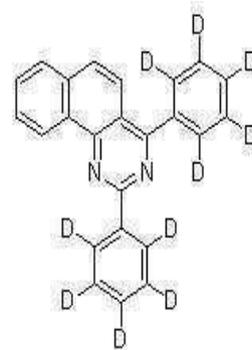
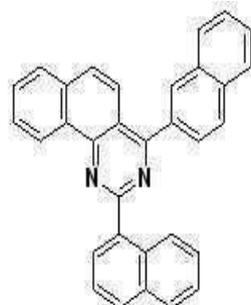
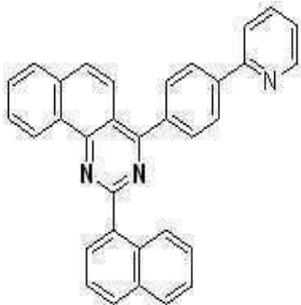
[화합물 22] [화합물 23] [화합물 24]



[화합물 25] [화합물 26] [화합물 27]



[화합물 28] [화합물 29] [화합물 30]

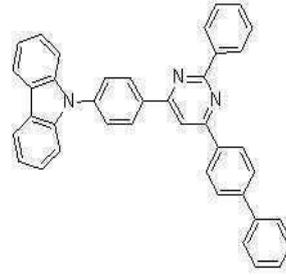
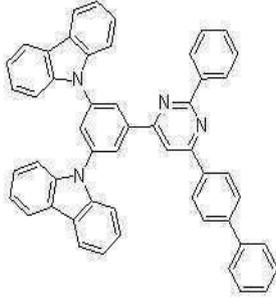
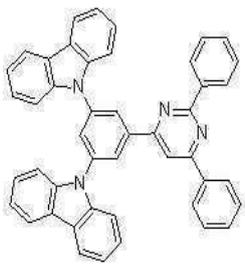


**청구항 12**

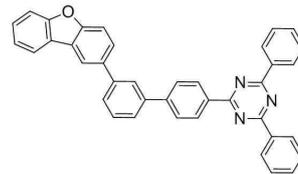
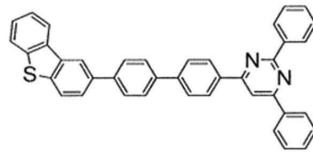
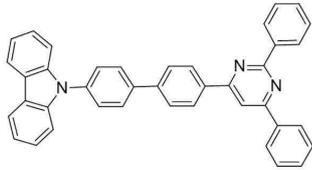
제1항에 있어서,

상기 [화학식 G] 로 표시되는 화합물은 하기 [화합물101] 내지 [화합물132]으로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 소자.

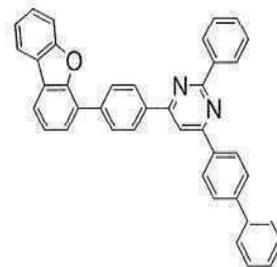
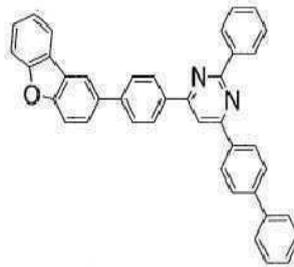
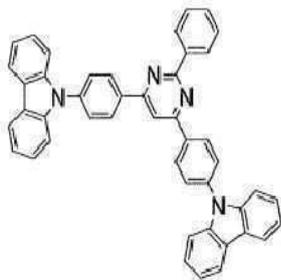
[화합물 101] [화합물 102] [화합물 103]



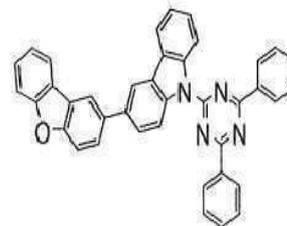
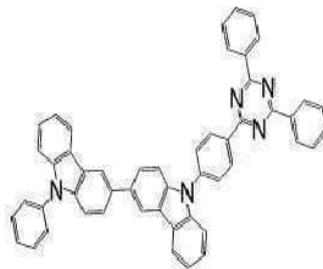
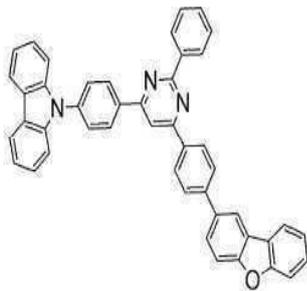
[화합물 104] [화합물 105] [화합물 106]



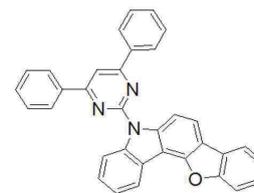
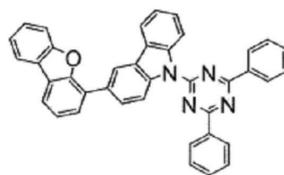
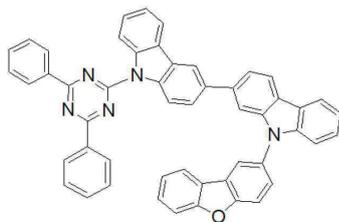
[화합물 107] [화합물 108] [화합물 109]



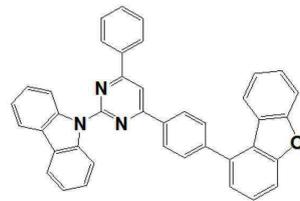
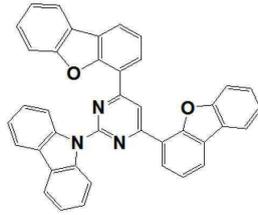
[화합물 110] [화합물 111] [화합물 112]



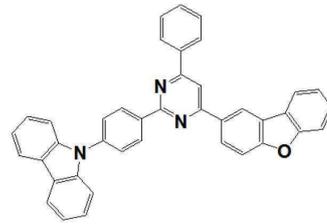
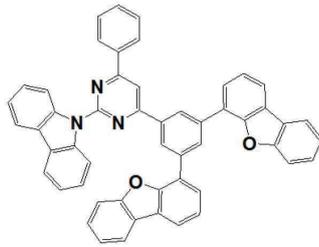
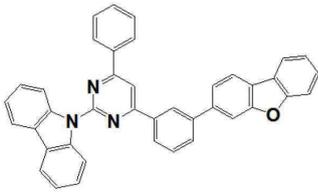
[화합물 113] [화합물 114] [화합물 115]



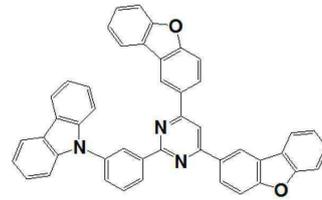
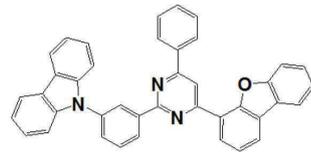
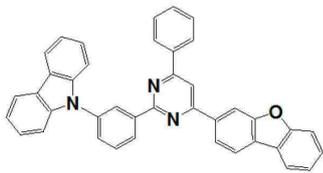
[화합물 116] [화합물 117] [화합물 118]



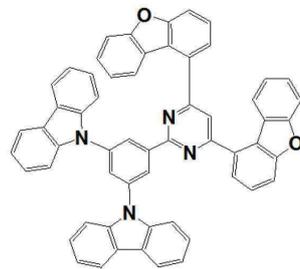
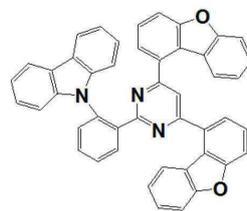
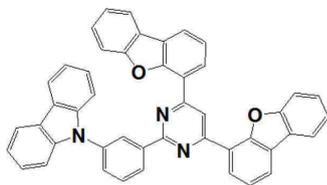
[화합물 119] [화합물 120] [화합물 121]



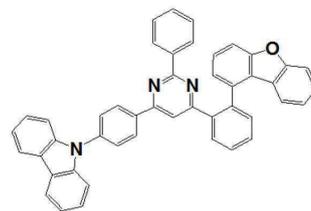
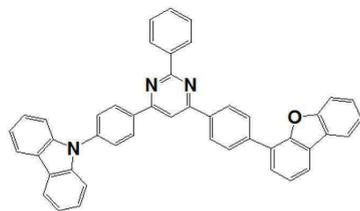
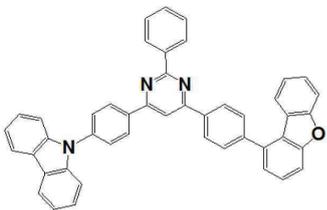
[화합물 122] [화합물 123] [화합물 124]



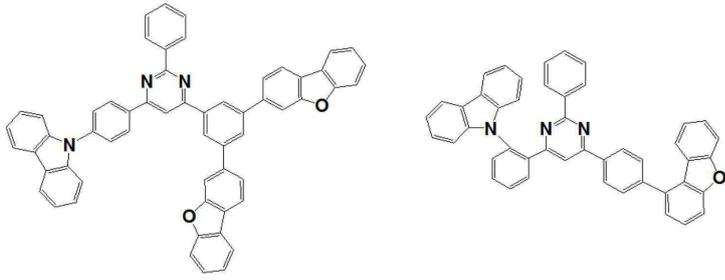
[화합물 125] [화합물 126] [화합물 127]



[화합물 128] [화합물 129] [화합물 130]



[화합물 131] [화합물 132]



**청구항 13**

제1항에 있어서,

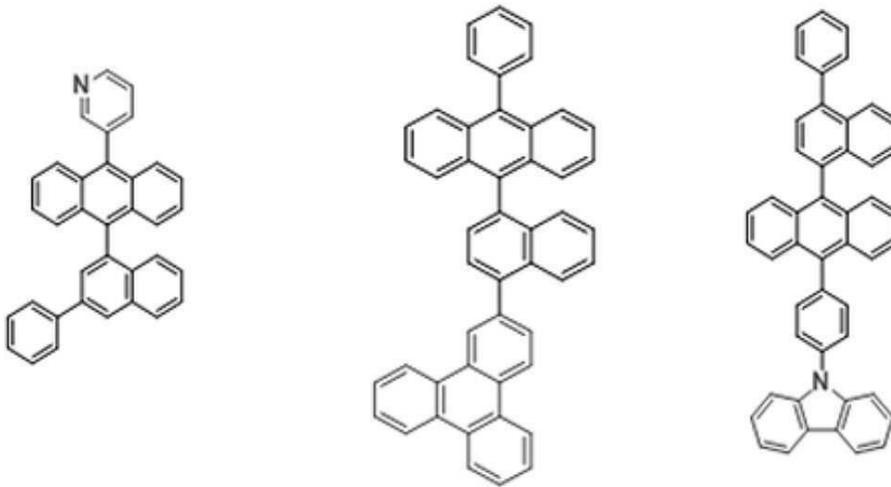
상기 [화학식 H]에서의 치환기 Z<sub>11</sub>은 각각 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 14**

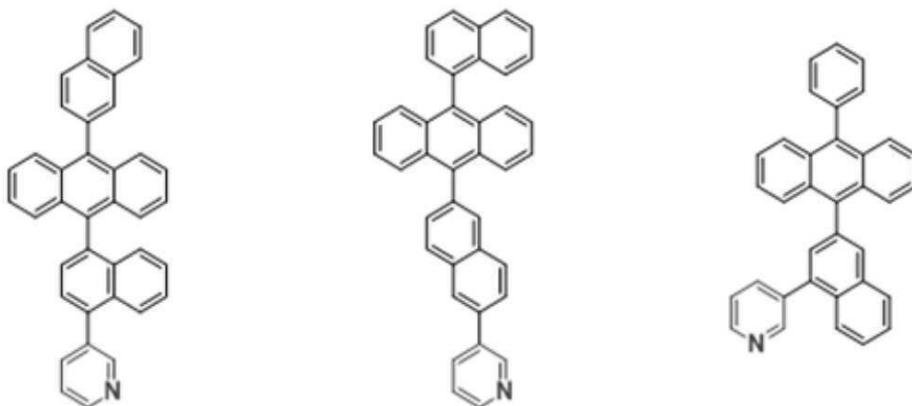
제1항에 있어서,

상기 [화학식 H]으로 표시되는 화합물은 하기 [화합물339] 내지 [화합물348]로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 소자.

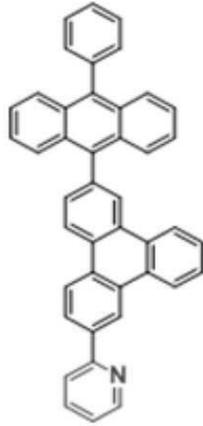
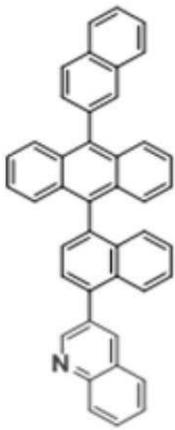
[화합물 339] [화합물 340] [화합물 341]



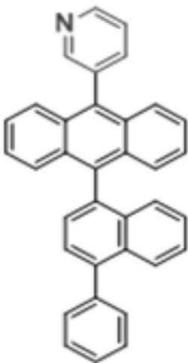
[화합물 342] [화합물 343] [화합물 344]



[화합물 345] [화합물 346] [화합물 347]



[화합물 348]

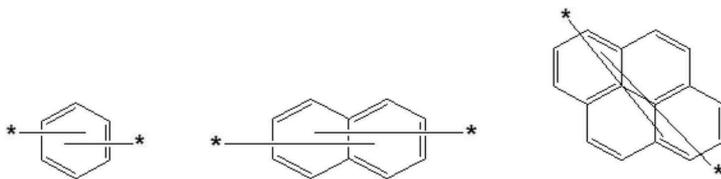


**청구항 15**

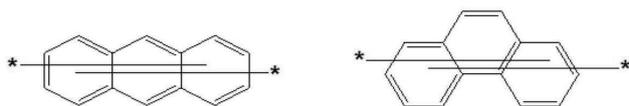
제1항에 있어서,

상기 [화학식 A] 내 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>9</sub>는 단일결합이거나, 아래 [구조식 22], [구조식 23], [구조식 25], [구조식 27], [구조식 28] 및 [구조식 30] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기발광 소자.

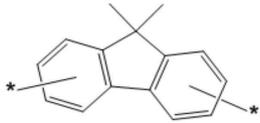
[구조식 22] [구조식 23] [구조식 25]



[구조식 27] [구조식 28]



[구조식 30]



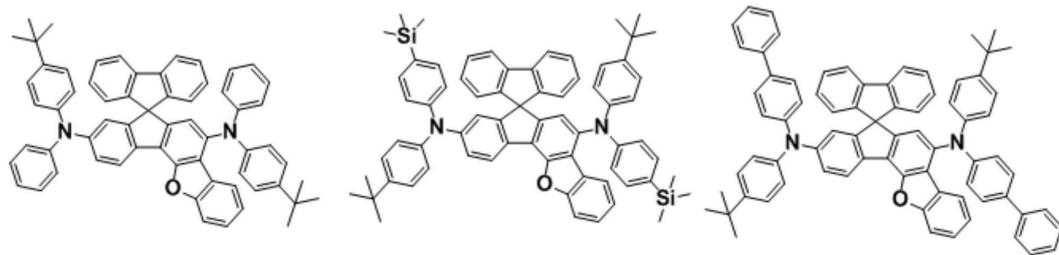
상기 연결기에서 방향족 고리의 탄소자리는 수소 또는 중수소가 결합될 수 있다.

**청구항 16**

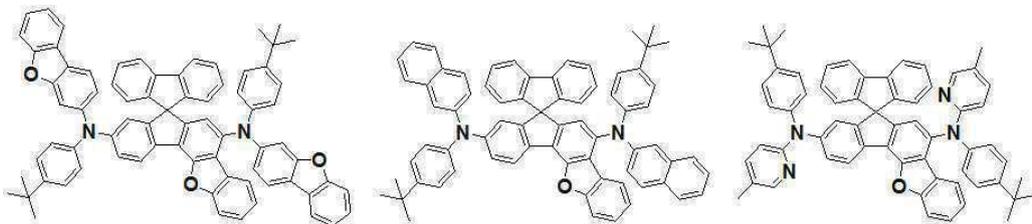
제1항에 있어서,

상기 아민화합물은 하기 <화학식 1> 내지 <화학식 24>, <화학식 33> 내지 <화학식 84>, <화학식 86 > 내지 <화학식 90>, <화학식 93> 내지 <화학식 96>, <화학식 99> 내지 <화학식 101>, <화학식 103 > 내지 <화학식 116>, <화학식 118> 내지 <화학식 141>, <화학식 150> 내지 <화학식 159>, <화학식 161>, <화학식 163>, <화학식 166 > 내지 <화학식 196 >, <화학식 202 > 내지 <화학식 209>, <화학식 211> 내지 <화학식 221>, <화학식 225>, <화학식 226 >, <화학식 232 > 내지 <화학식 238> 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 발광소자.

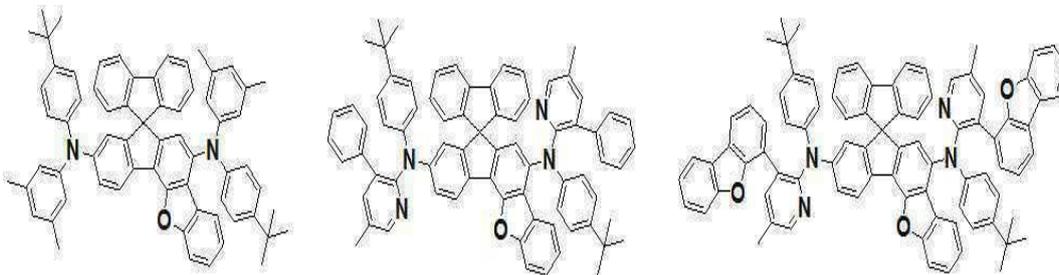
<화학식 1 >      <화학식 2 >      <화학식 3 >



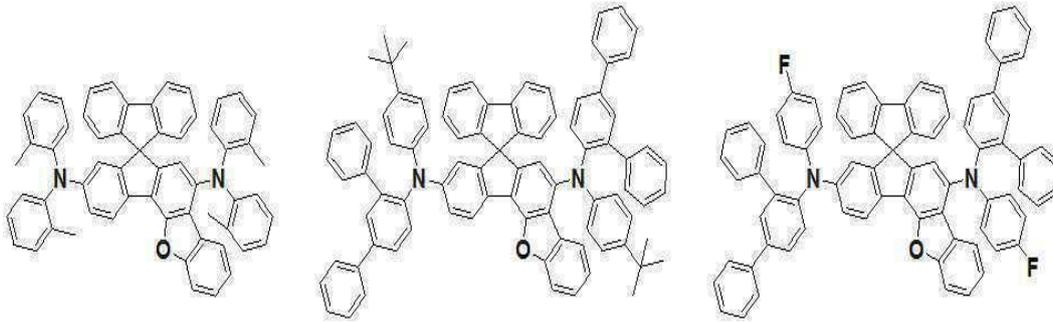
<화학식 4 >      <화학식 5 >      <화학식 6 >



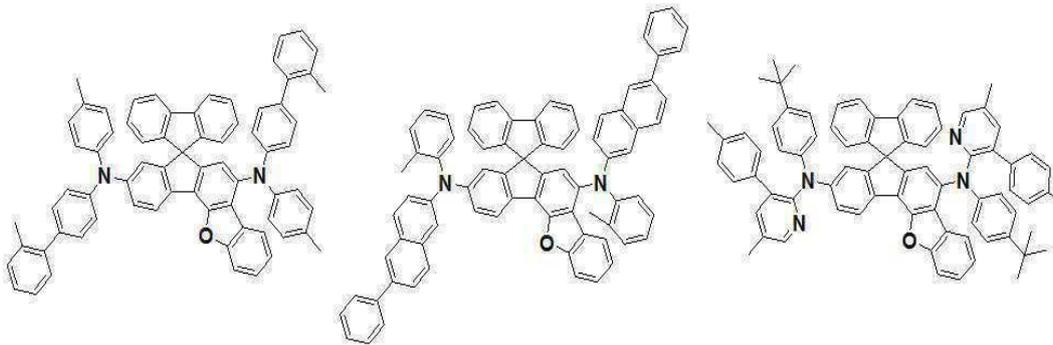
<화학식 7 >      <화학식 8 >      <화학식 9 >



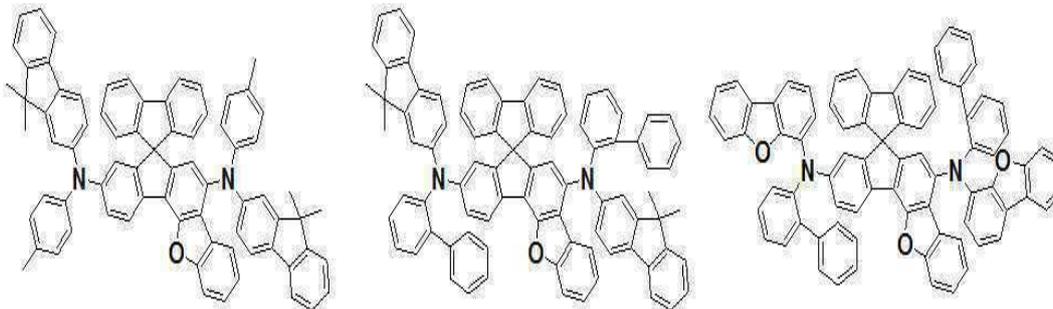
<화학식 10 >   <화학식 11 >   <화학식 12>



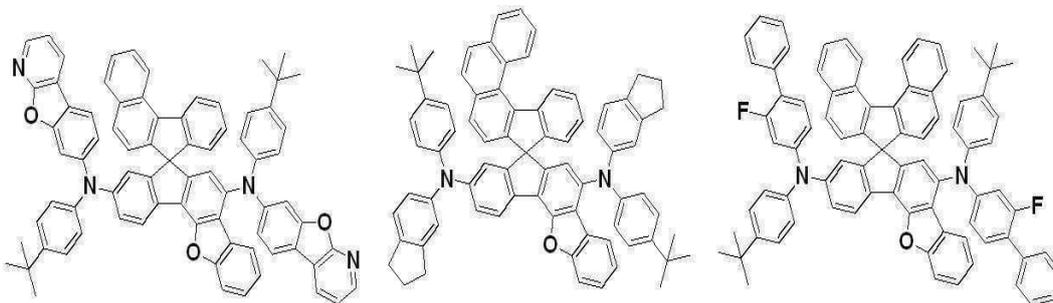
<화학식 13 >   <화학식 14 >   <화학식 15>



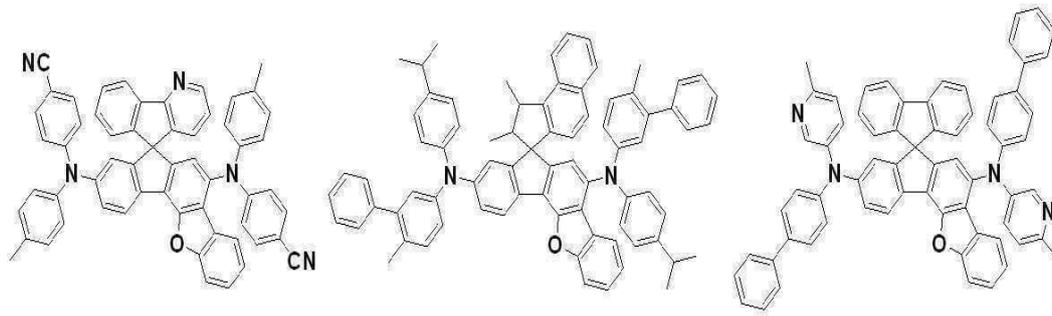
<화학식 16 >   <화학식 17 >   <화학식 18>



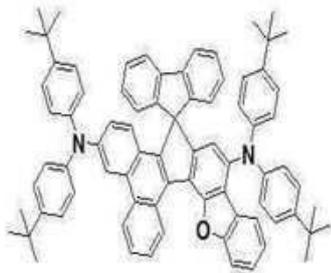
<화학식 19 >   <화학식 20 >   <화학식 21>



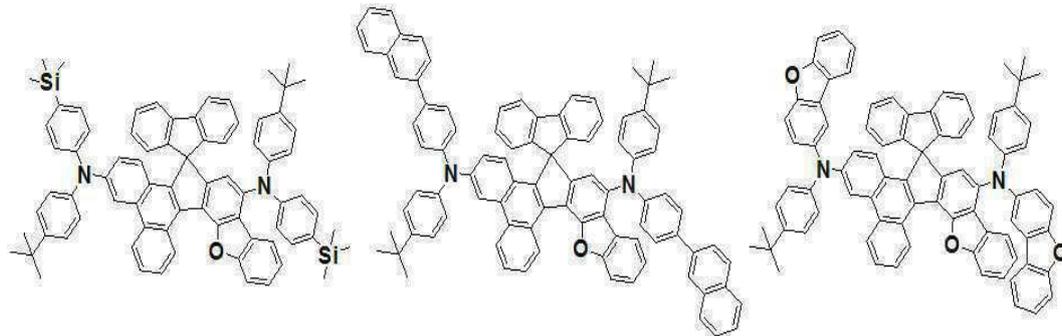
<화학식 22 > <화학식 23 > <화학식 24>



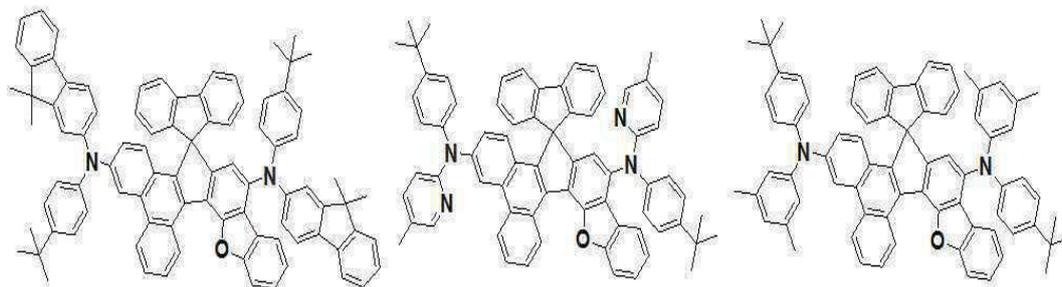
<화학식 33>



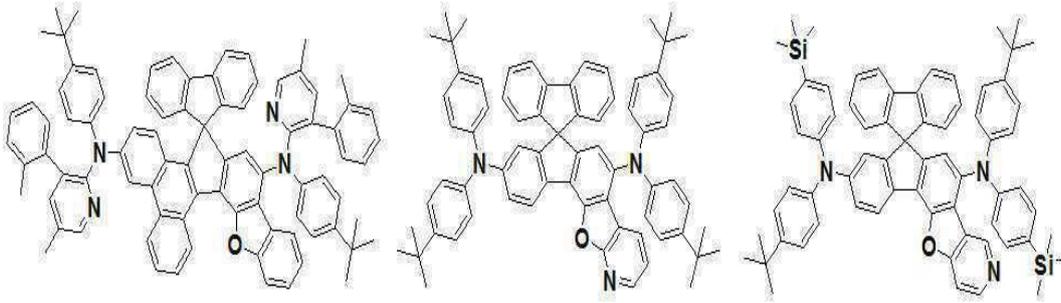
<화학식 34 > <화학식 35 > <화학식 36>



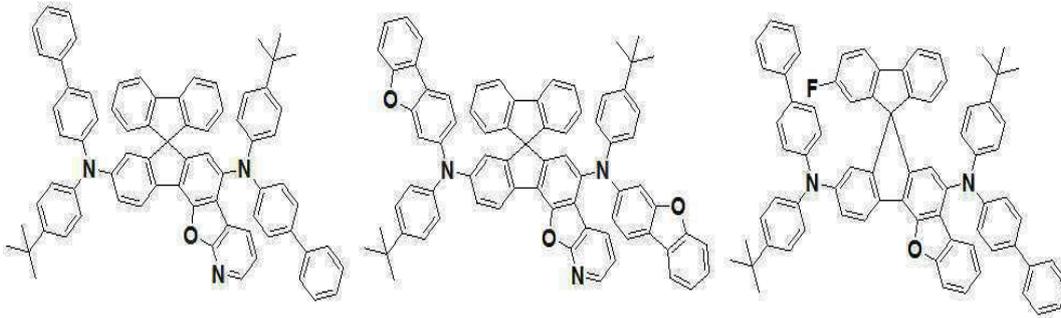
<화학식 37 > <화학식 38 > <화학식 39>



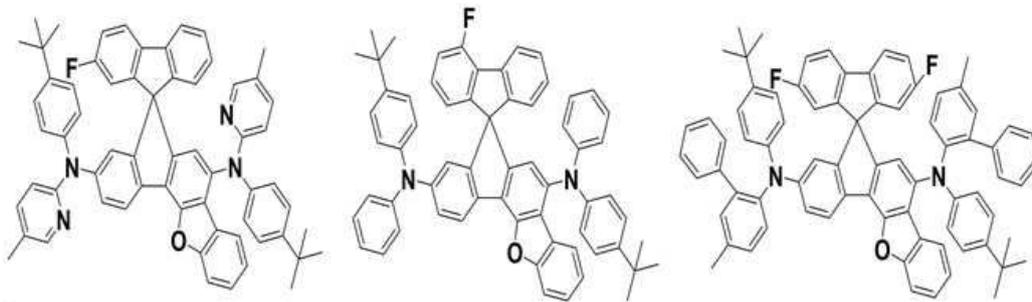
<화학식 40 >   <화학식 41 >   <화학식 42>



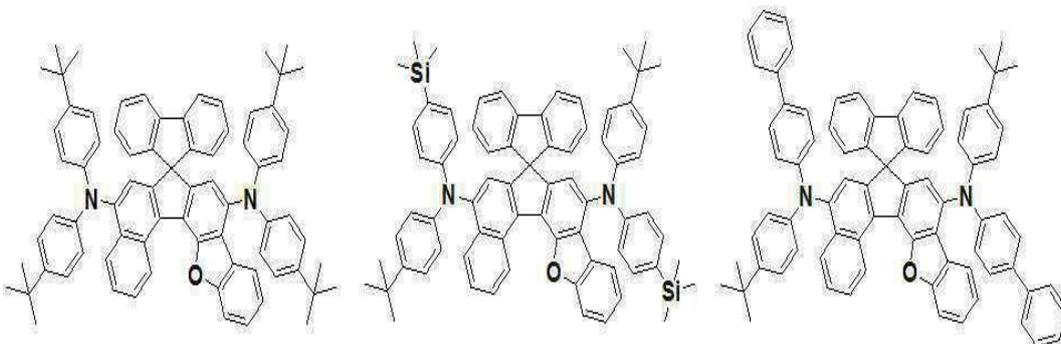
<화학식 43 >   <화학식 44 >   <화학식 45>



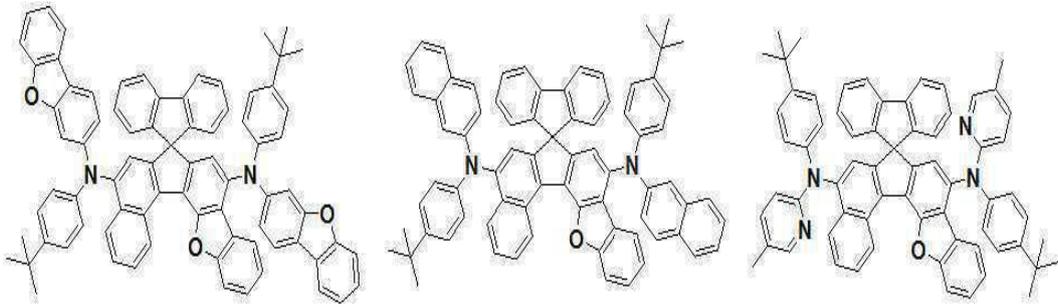
<화학식 46 >   <화학식 47 >   <화학식 48>



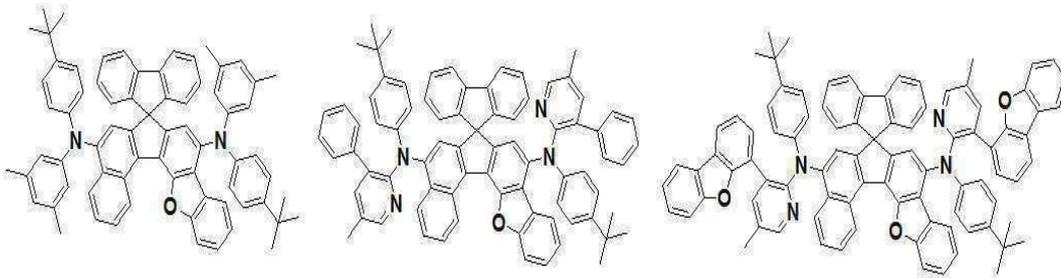
<화학식 49 >   <화학식 50 >   <화학식 51>



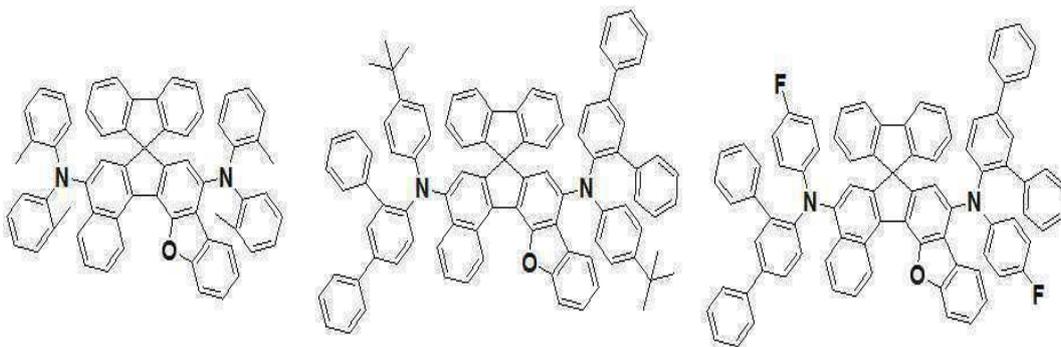
<화학식 52 > <화학식 53 > <화학식 54>



<화학식 55 > <화학식 56 > <화학식 57>



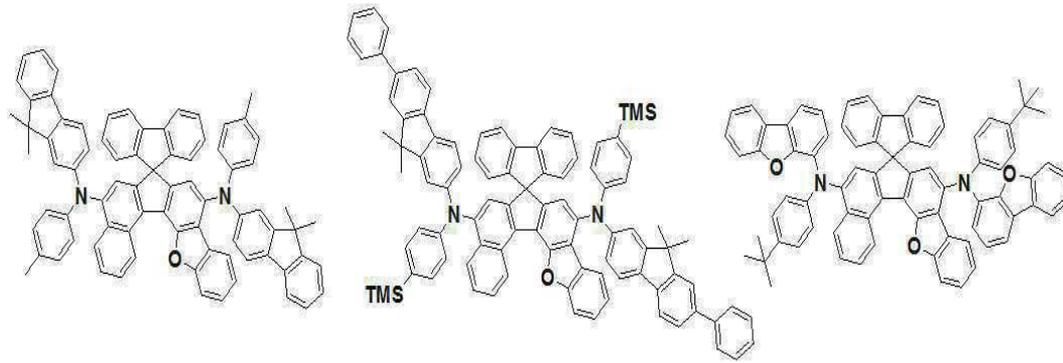
<화학식 58 > <화학식 59 > <화학식 60>



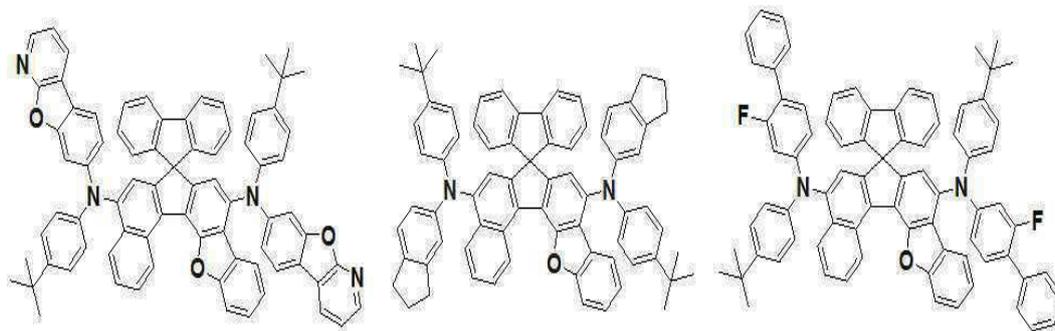
<화학식 61 > <화학식 62 > <화학식 63>



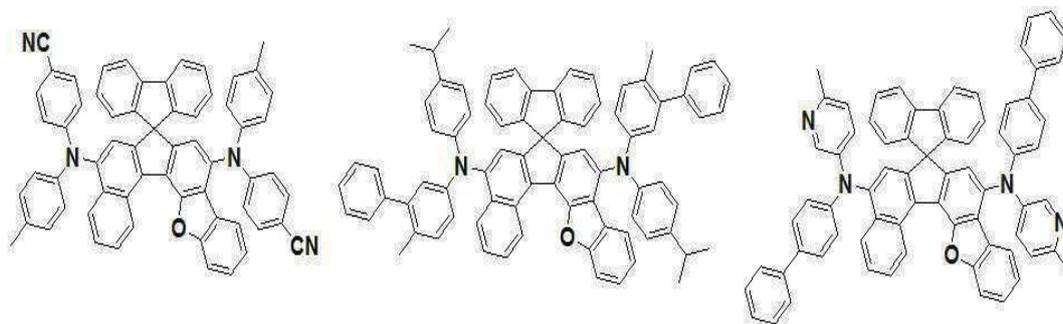
<화학식 64 > <화학식 65 > <화학식 66>



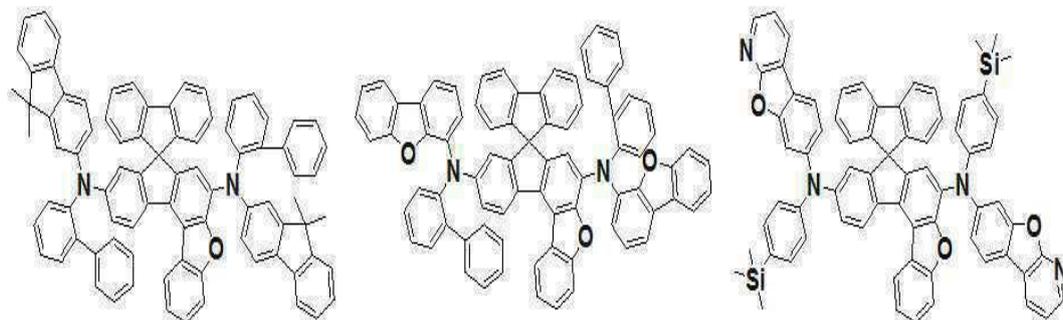
<화학식 67 > <화학식 68 > <화학식 69>



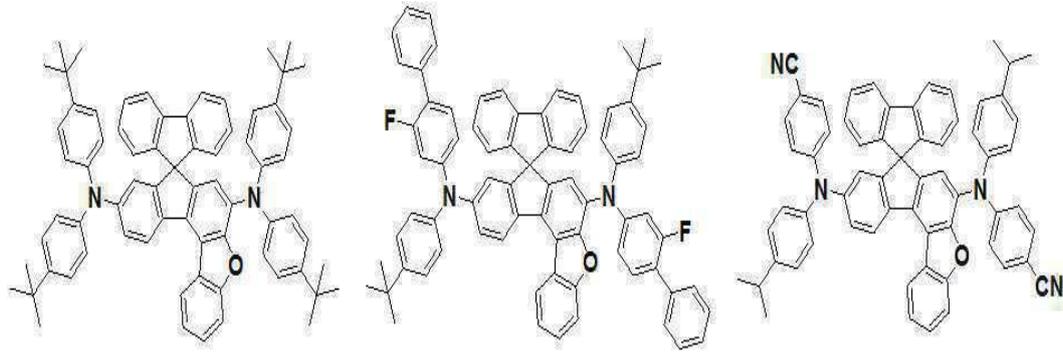
<화학식 70 > <화학식 71 > <화학식 72>



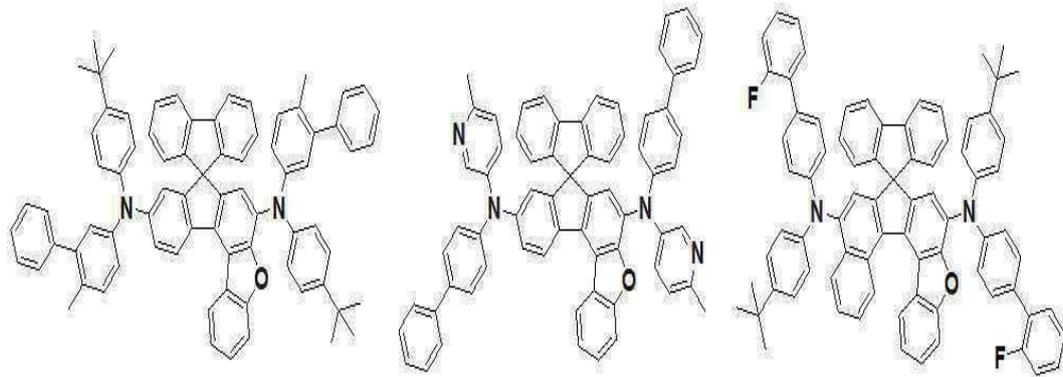
<화학식 73 > <화학식 74 > <화학식 75>



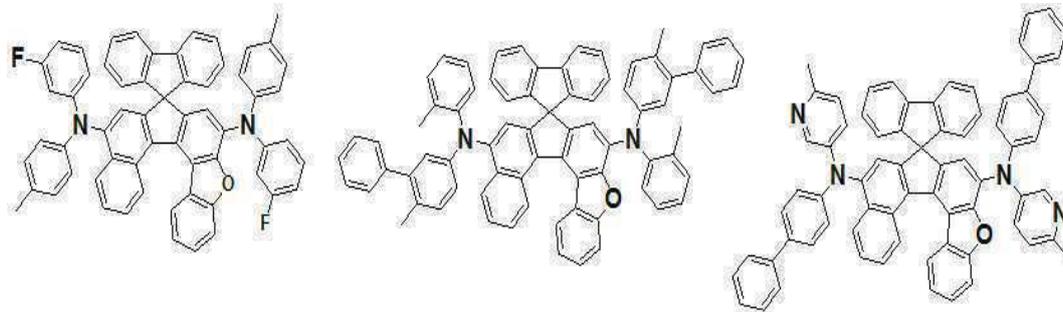
<화학식 76 > <화학식 77 > <화학식 78>



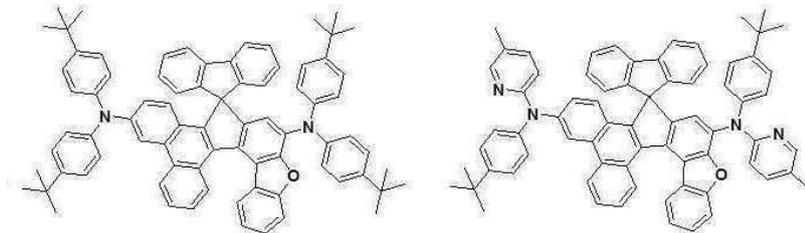
<화학식 79 > <화학식 80 > <화학식 81>



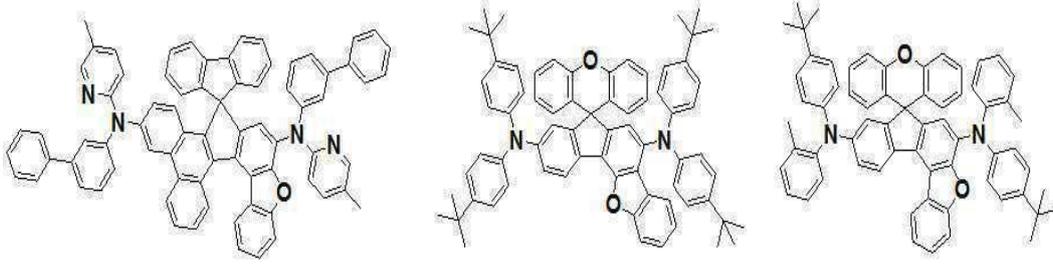
<화학식 82 > <화학식 83 > <화학식 84>



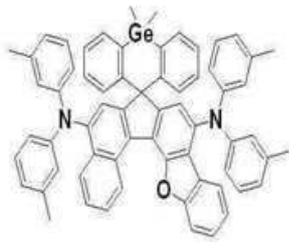
<화학식 86 > <화학식 87>



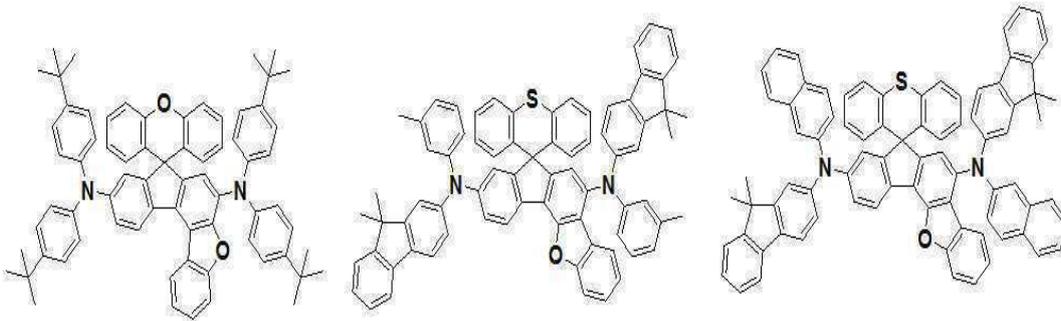
<화학식 88 > <화학식 89 > <화학식 90>



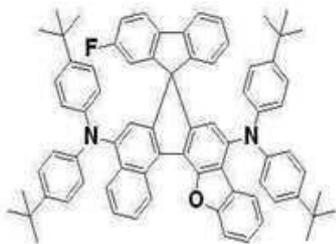
<화학식 93>



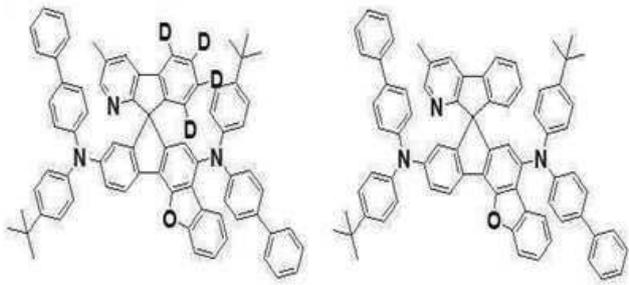
<화학식 94 > <화학식 95 > <화학식 96>



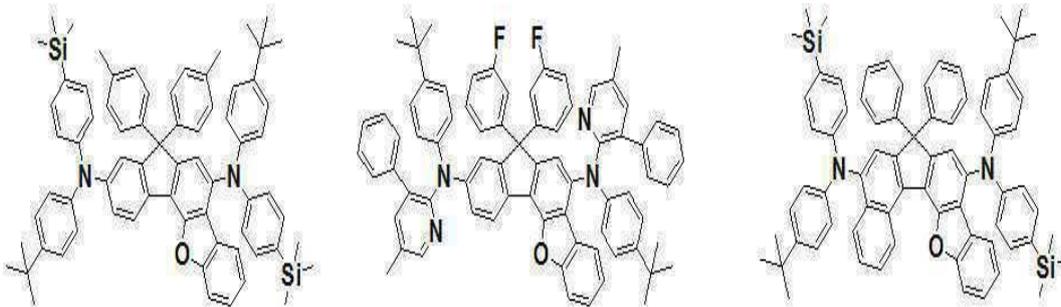
<화학식 99>



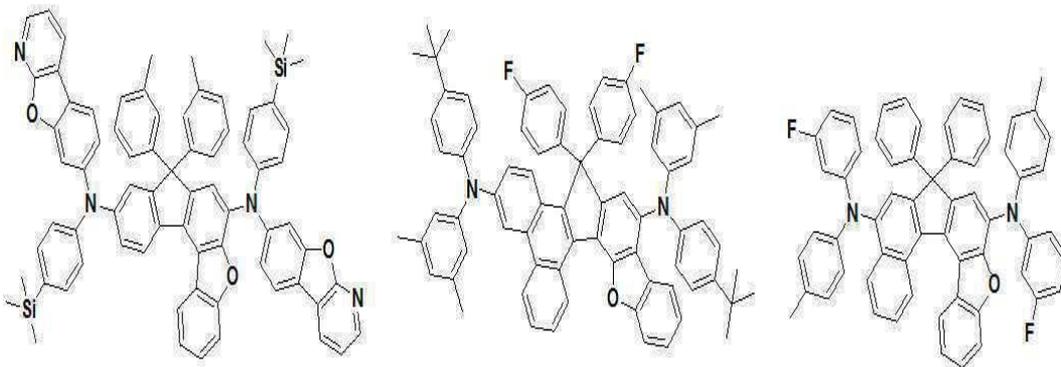
<화학식 100 ><화학식 101 >



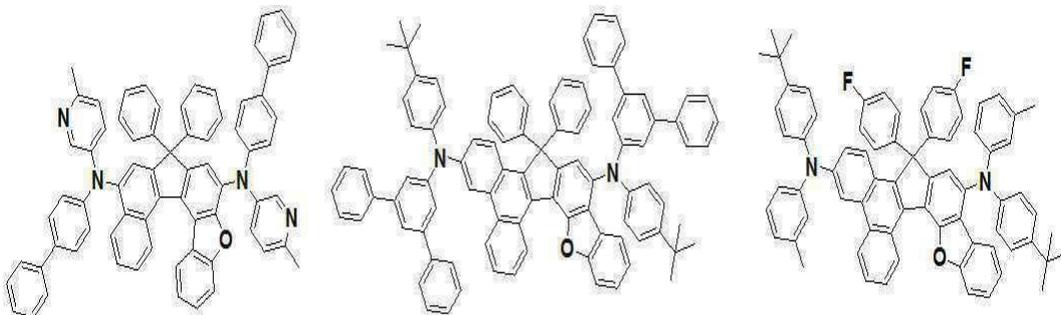
<화학식 103 > <화학식 104 ><화학식 105>



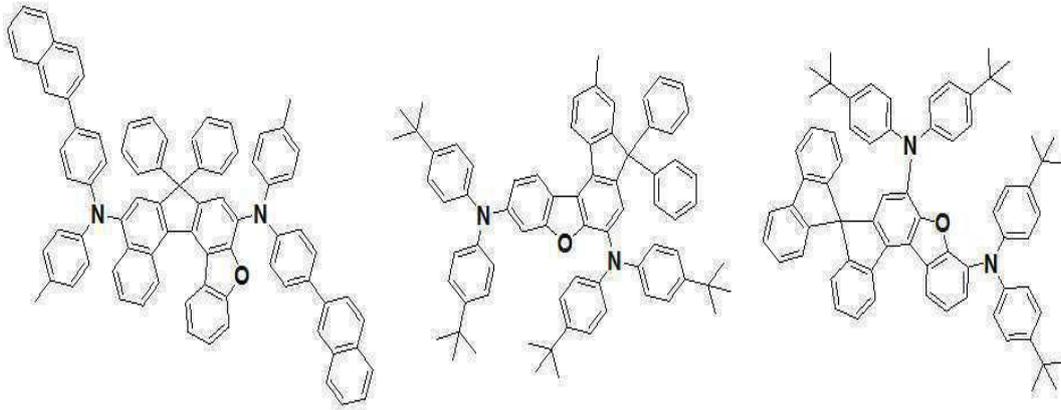
<화학식 106 ><화학식 107 ><화학식 108>



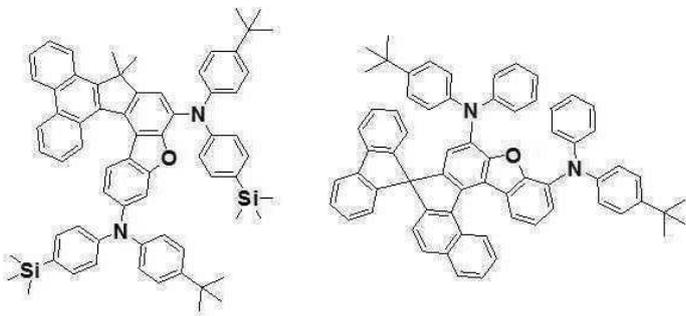
<화학식 109 ><화학식 110 ><화학식 111>



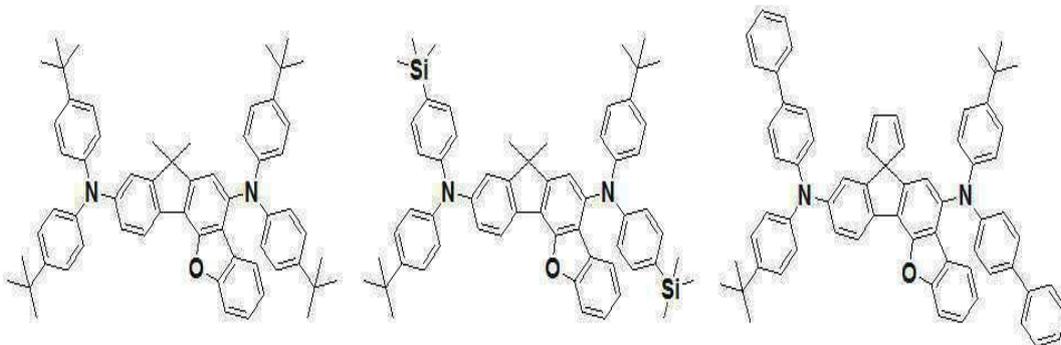
<화학식 112 > <화학식 113 > <화학식 114 >



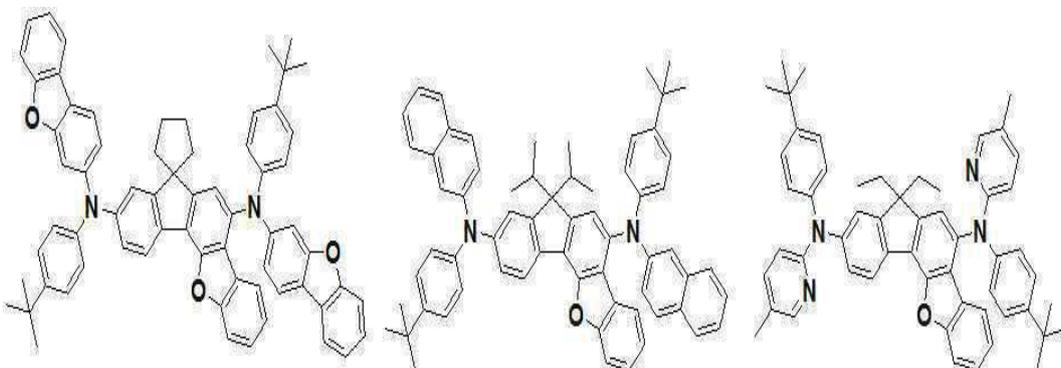
<화학식 115 > <화학식 116 >



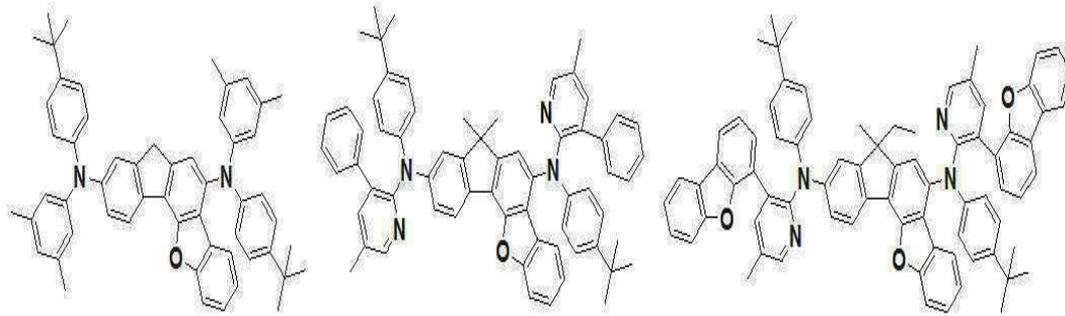
<화학식 118 > <화학식 119 > <화학식 120 >



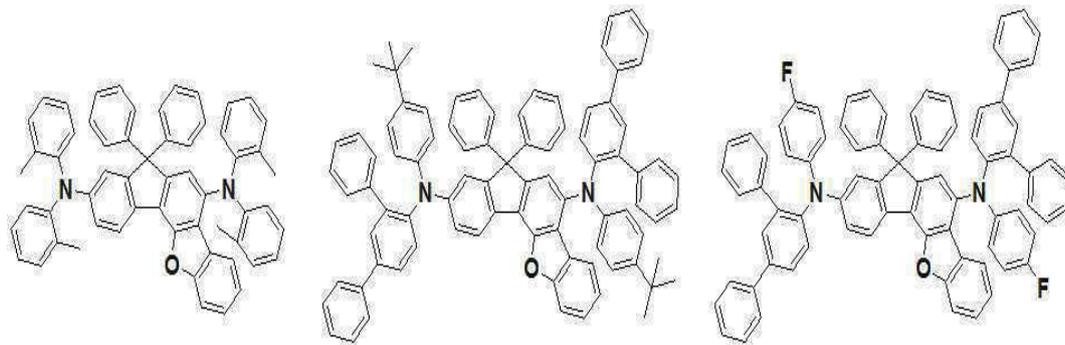
<화학식 121 > <화학식 122 > <화학식 123 >



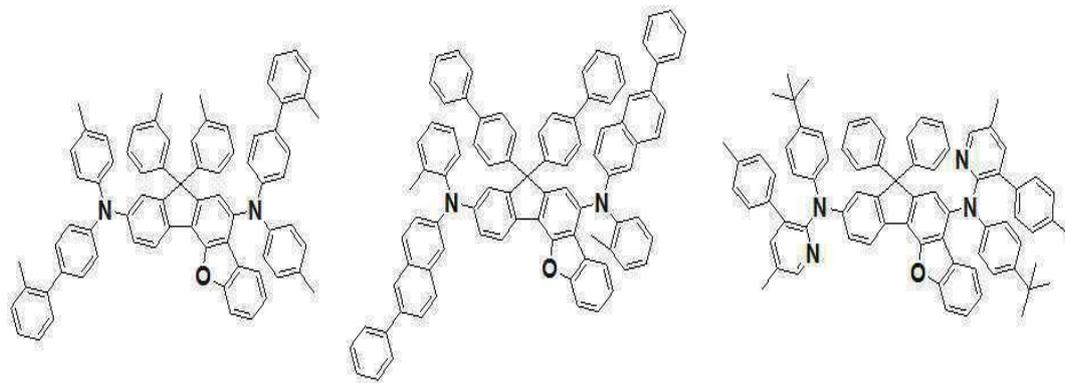
<화학식 124 > <화학식 125 > <화학식 126 >



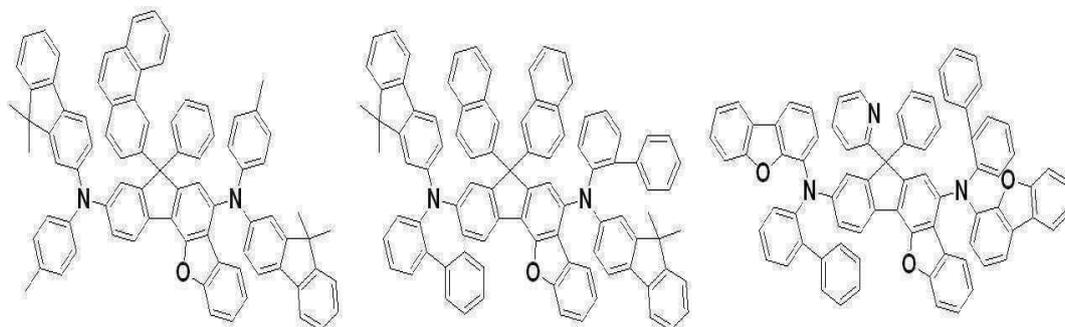
<화학식 127 > <화학식 128 > <화학식 129 >



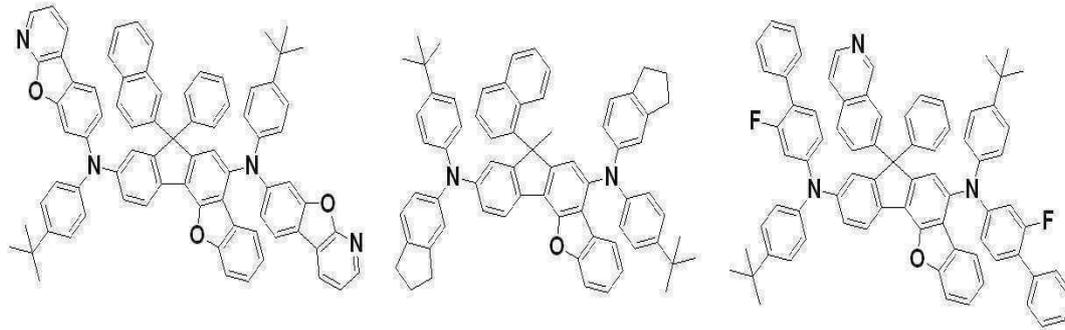
<화학식 130 > <화학식 131 > <화학식 132 >



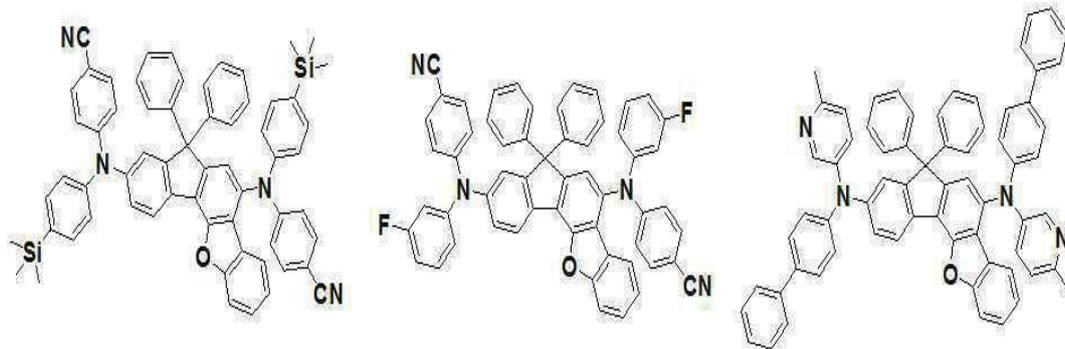
<화학식 133 > <화학식 134 > <화학식 135 >



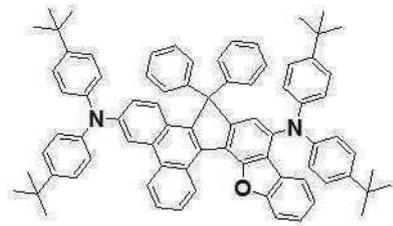
<화학식 136 > <화학식 137 > <화학식 138 >



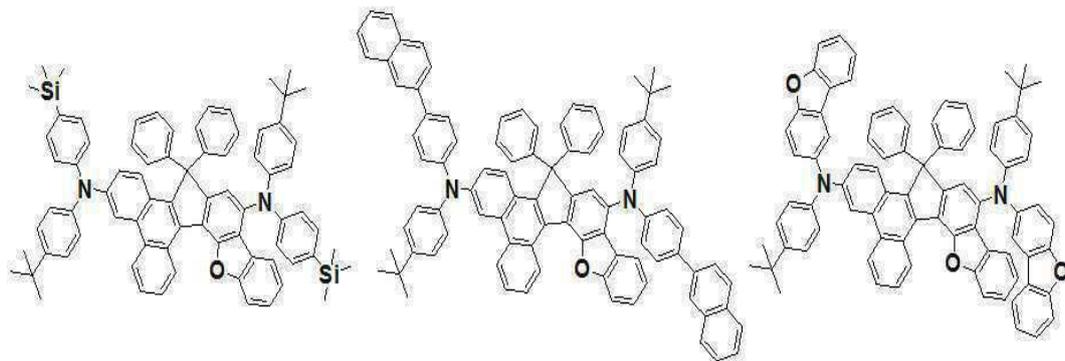
<화학식 139 > <화학식 140 > <화학식 141 >



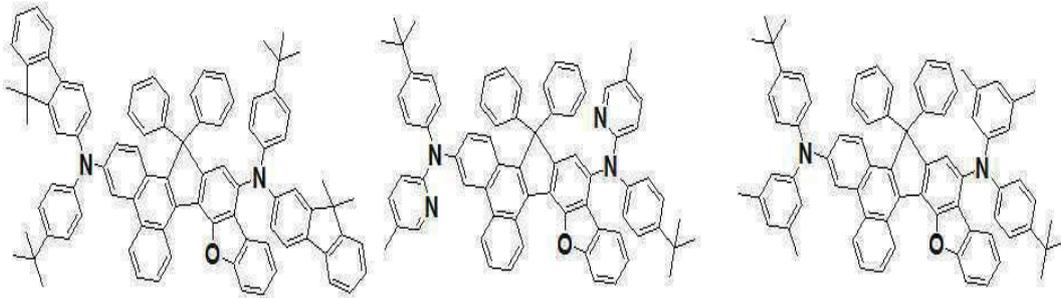
<화학식 150 >



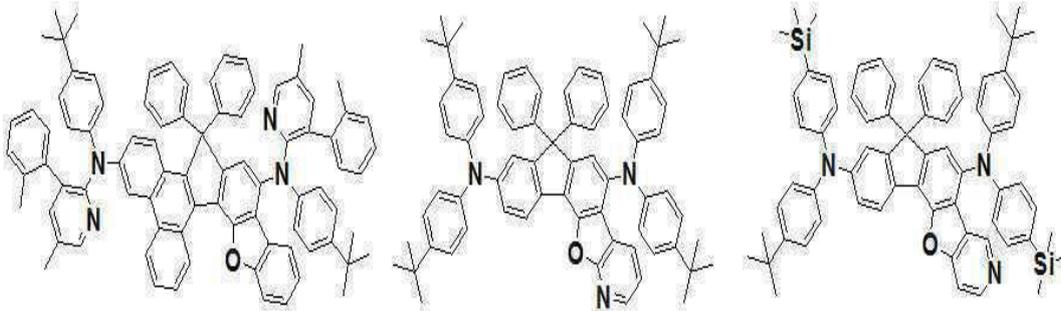
<화학식 151 > <화학식 152 > <화학식 153 >



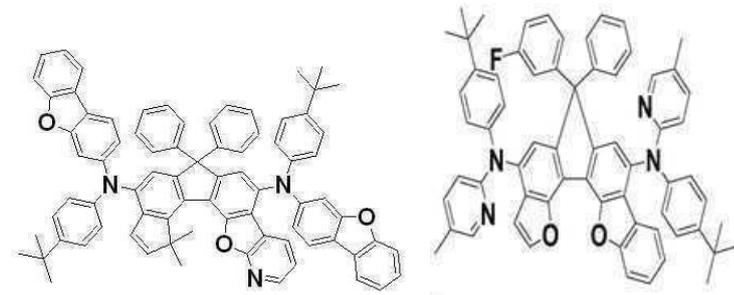
<화학식 154 ><화학식 155 ><화학식 156>



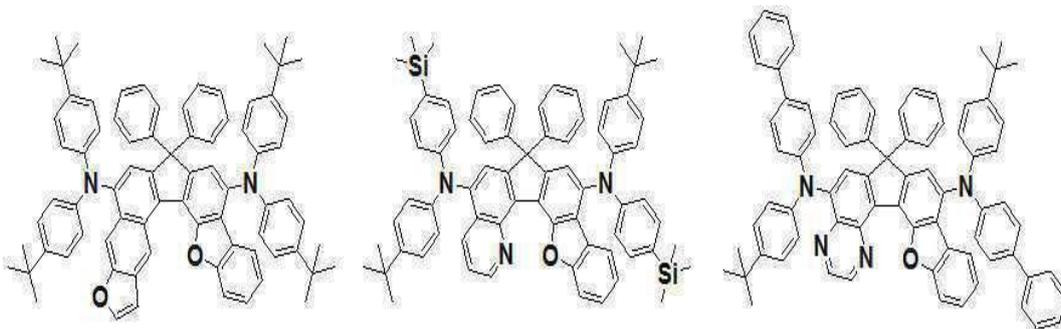
<화학식 157 ><화학식 158 ><화학식 159>



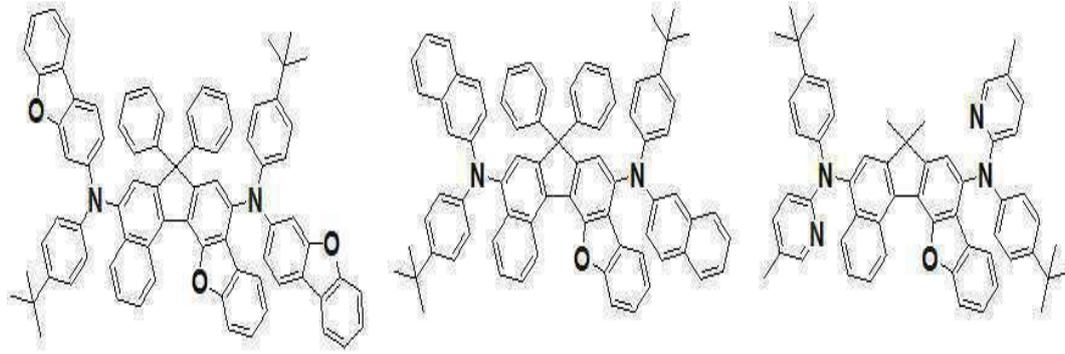
<화학식 161 ><화학식 163>



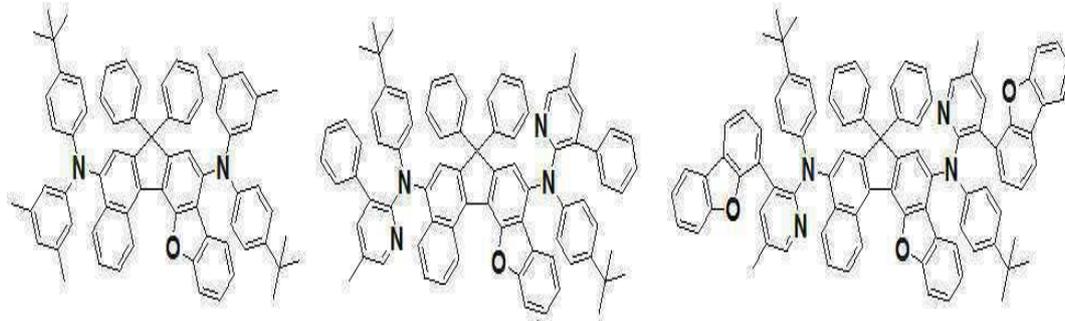
<화학식 166 ><화학식 167 ><화학식 168>



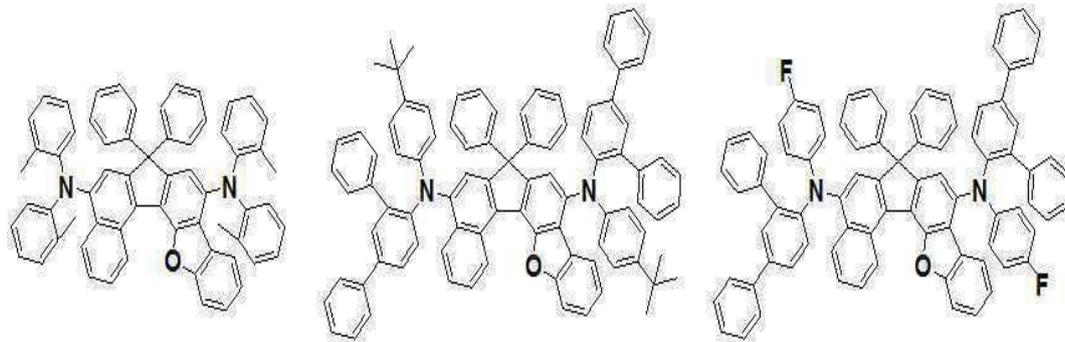
<화학식 169 > <화학식 170 > <화학식 171>



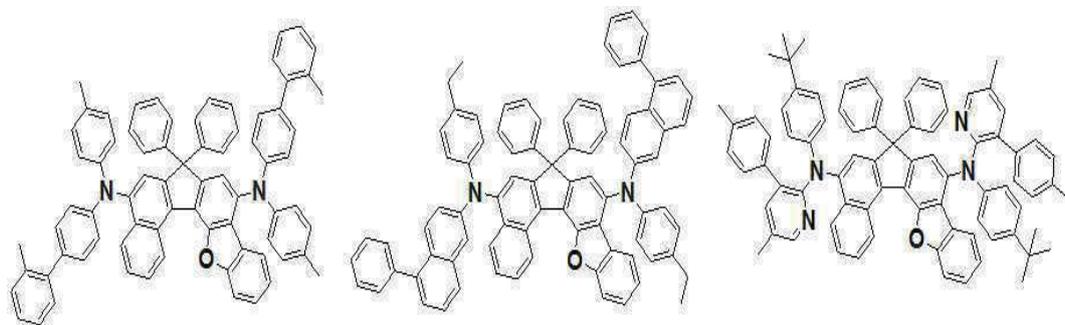
<화학식 172 > <화학식 173 > <화학식 174>



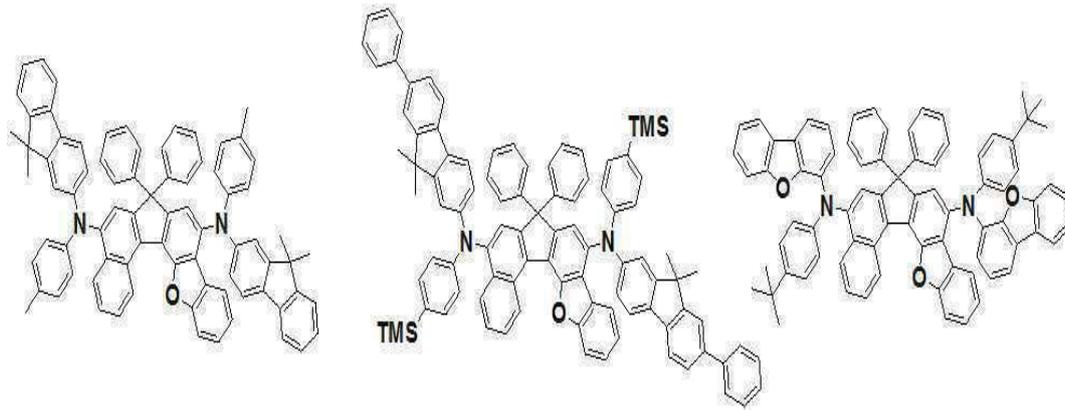
<화학식 175 > <화학식 176 > <화학식 177>



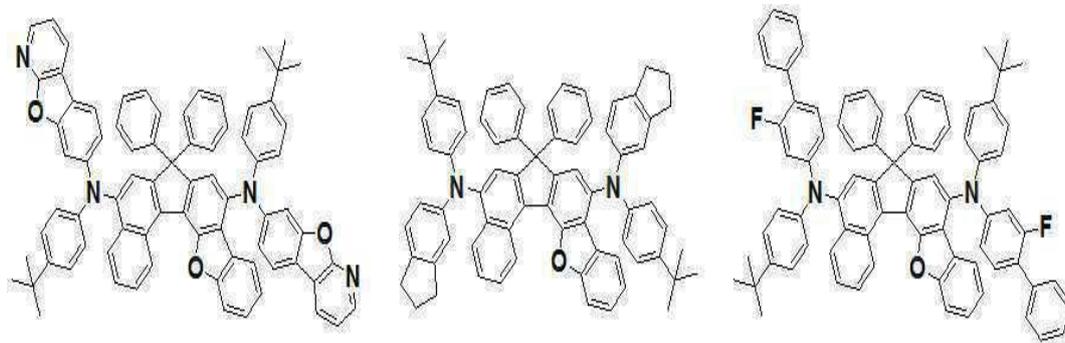
<화학식 178 > <화학식 179 > <화학식 180>



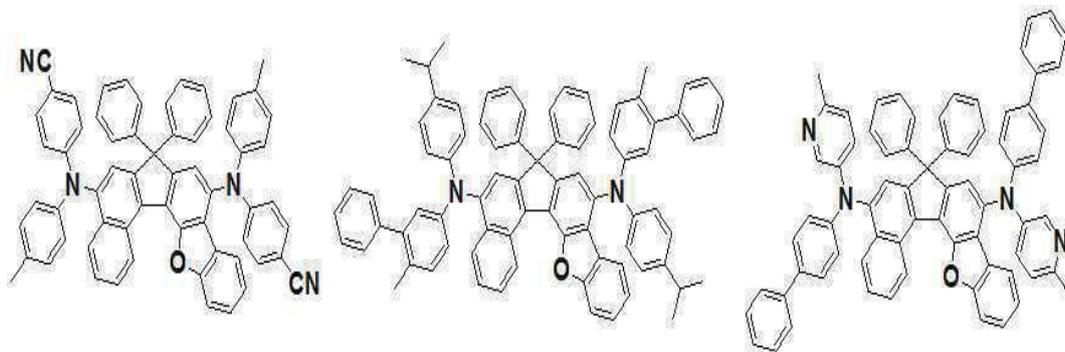
<화학식 181 > <화학식 182 > <화학식 183 >



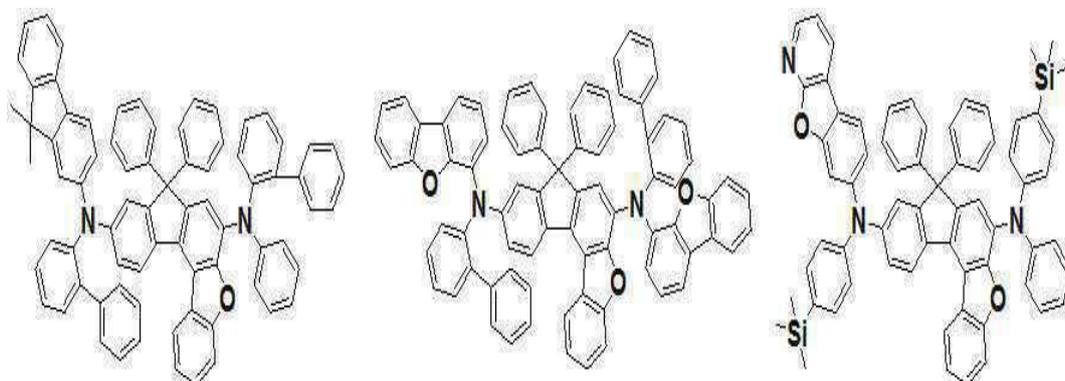
<화학식 184 > <화학식 185 > <화학식 186 >



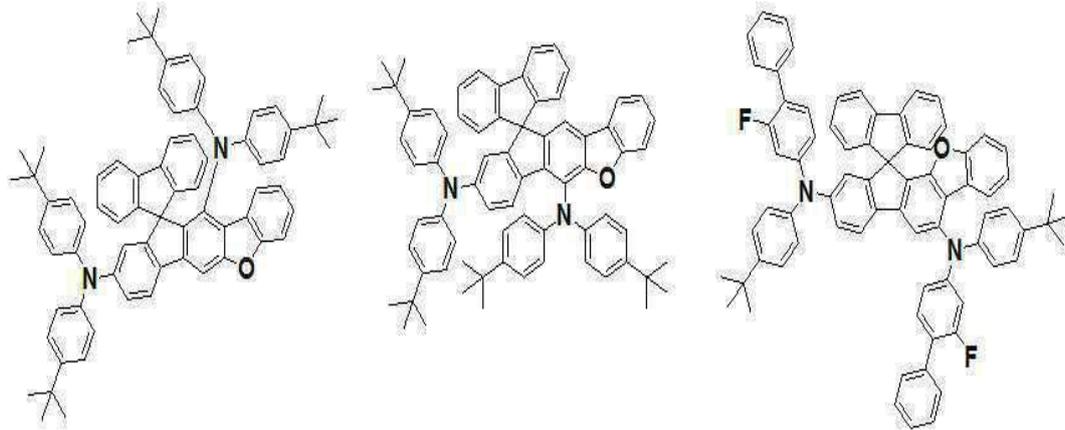
<화학식 187 > <화학식 188 > <화학식 189 >



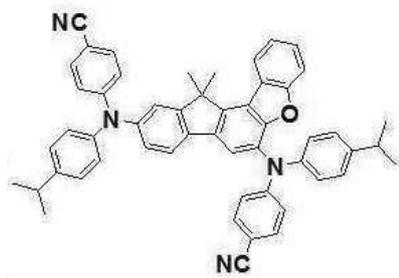
<화학식 190 > <화학식 191 > <화학식 192 >



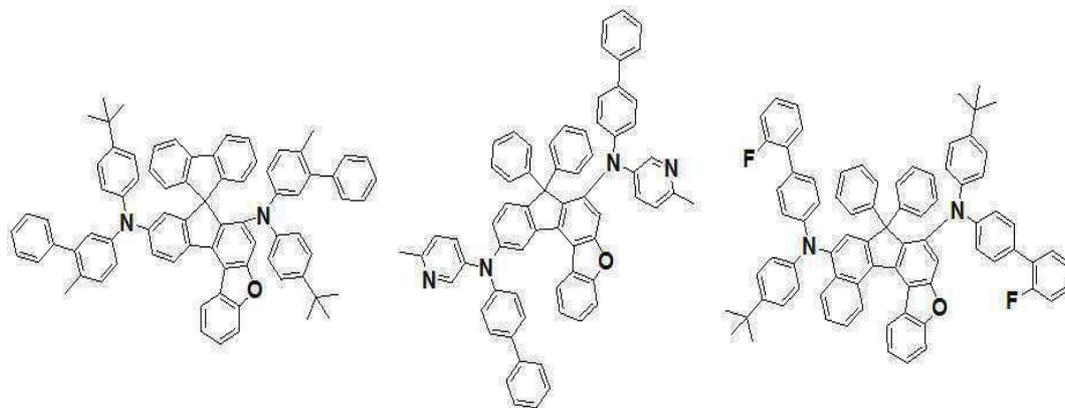
<화학식 193 ><화학식 194 ><화학식 195>



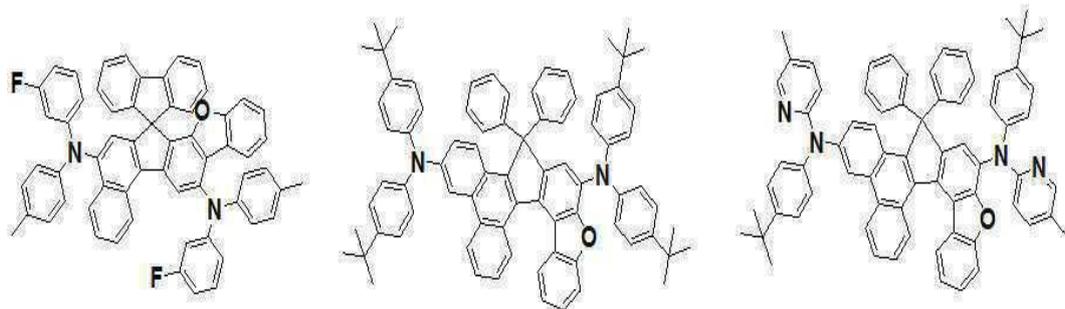
<화학식 196 >



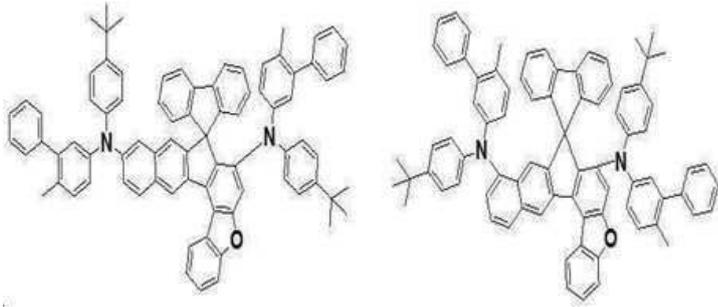
<화학식 202 ><화학식 203 ><화학식 204>



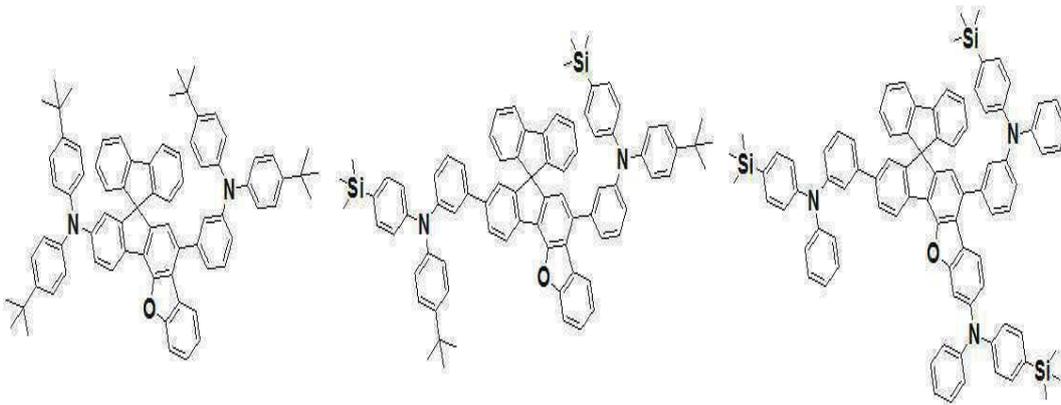
<화학식 205 ><화학식 206 ><화학식 207>



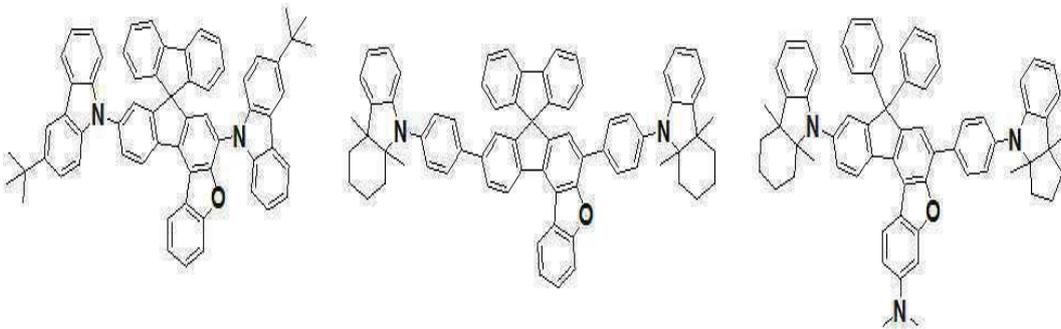
<화학식 208 ><화학식 209 >



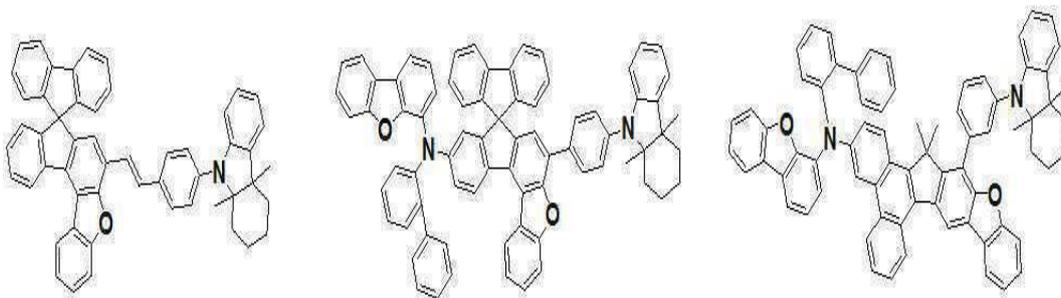
<화학식 211 ><화학식 212 ><화학식 213 >



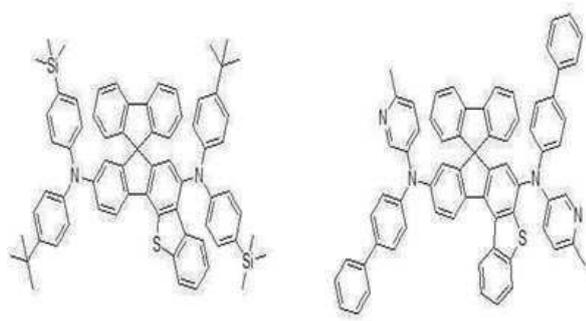
<화학식 214 ><화학식 215 ><화학식 216 >



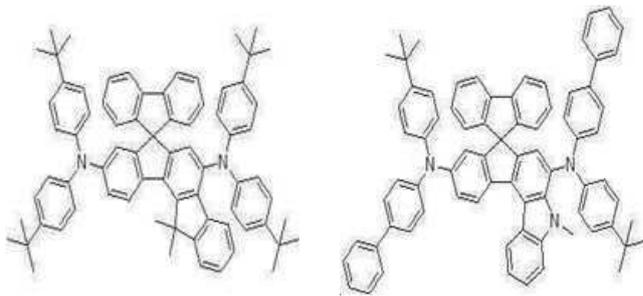
<화학식 217 ><화학식 218 ><화학식 219 >



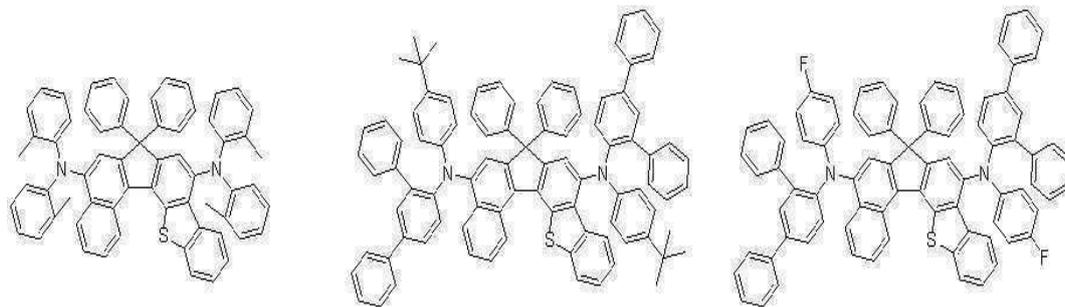
<화학식 220 ><화학식 221 >



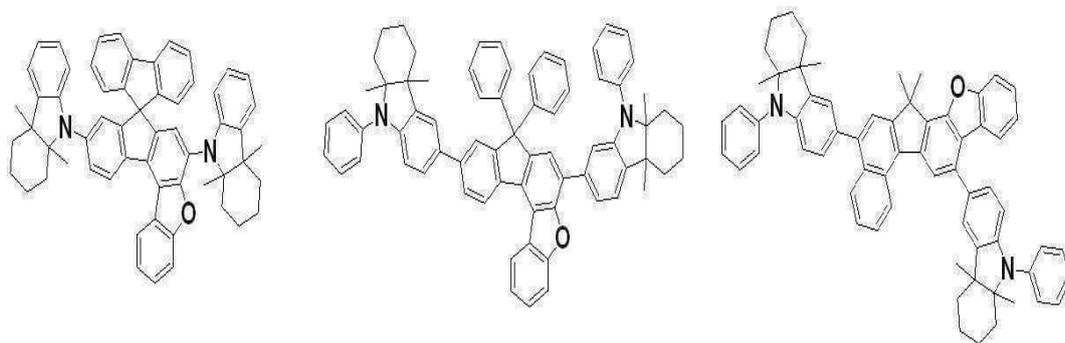
<화학식 225><화학식 226 >



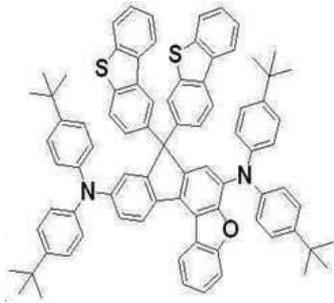
<화학식 232 ><화학식 233 ><화학식 234>



<화학식 235 ><화학식 236 ><화학식 237>



<화학식 238 >



**청구항 17**

제 1 항에 있어서,

상기 발광층이 호스트와 도판트를 포함하며, 상기 [화학식 A]로 표시되는 화합물은 도판트로서 사용되는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

**청구항 18**

제4항에 있어서,

상기 양극과 정공수송층 사이에 정공주입층이 포함되며, 상기 전자수송층과 음극 사이에 전자주입층이 포함되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

상기 유기발광소자의 각각의 층 중에서 선택된 하나 이상의 층은 증착공정 또는 용액공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**청구항 20**

제 1 항에 있어서,

상기 유기발광소자는 평판 디스플레이 장치; 플렉시블 디스플레이 장치; 단색 또는 백색의 평판 조명용 장치; 및, 단색 또는 백색의 플렉시블 조명용 장치;에서 선택되는 어느 하나의 장치에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기발광소자내 발광층에 특정한 구조를 갖는 발광재료를 사용하며, 또한 발광층과 전자주입층의 사이에 유기발광소자의 효율을 증가시키기 위한 특정한 구조를 갖는 전자밀도 조절층을 도입함으로써 얻어지는, 고효율 및 저전압 구동 특성을 갖는 유기발광소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광 소자(organic light emitting diode)는 자발광형 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라, 응답시간이 빠르며, 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[0003] 일반적인 유기 발광 소자는 빛을 발광하는 유기 발광층 및 유기 발광층을 사이에 두고 상호 대향하는 양극(애노드)과 음극(캐소드)을 포함하고 있다.

[0004] 보다 구체적으로 상기 유기 발광 소자는 상기 양극상부에 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극이 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가질 수 있다. 여기에서 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 유기화합물로 이루어진

유기 박막들이다.

- [0005] 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다. 상기 양극 및 음극간에 전압을 인가하면, 양극으로부터 주입된 정공은 정공수송층을 경유하여 발광층으로 이동하고, 음극으로부터 주입된 전자는 전자수송층을 경유하여 발광층으로 이동한다. 상기 정공 및 전자와 같은 캐리어들은 발광층 영역에서 재결합하여 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변하면서 광이 생성된다.
- [0006] 한편, 유기 발광 소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 상기 발광 재료는 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다.
- [0007] 또한, 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-도판트 시스템을 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 형성하는 호스트보다 에너지 대역 간격이 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.
- [0008] 이러한 발광층 중 도판트 화합물에 관한 종래기술로서 공개특허공보 제 10-2008-0015865(2008.02.20)에는 아릴 아민이 결합된 인데노플루오렌 유도체 등을 이용한 유기 발광 소자가 개시되어 있고, 공개특허공보 제10-2012-0047706호(2012.05.14)에서는 한분자내에 디벤조퓨란 또는 디벤조티오펜이 플루오렌과 함께 존재하거나, 벤조퓨란 또는 디벤조티오펜이 카바졸과 함께 존재하는 구조의 화합물을 이용한 유기발광 소자가 개시되어 있다.
- [0009] 또한, 공개특허공보 제10-2012-0092555호 (2012.08.21.)에서는 2개의 삼중항 여기자들의 충돌 및 융합에 의해 일중항 여기자들이 발생하는 이러한 현상인 TTF (Triplet-Triplet Fusion) 현상을 보다 효율적으로 일으키기 위해, 발광층과 전자주입층 사이에 블로킹층을 두고, 발광층의 호스트의 삼중항에너지보다 블로킹층의 삼중항 에너지가 더 큰 조건을 만족하여 TTF 현상을 보다 효율적으로 일으키도록 삼중항 여기자들을 발광층에 가두어 두며, 전자주입층과 블로킹층의 어피니티값이 특정한 범위를 만족하는 재료를 포함하는 유기발광소자를 디자인하여 형광 발광의 효율을 증가시키는 유기발광소자에 관해 기재되어 있다.
- [0010] 그러나, 상기 선행문헌은 TTF 현상을 보다 효율적으로 일으킴으로써, 발광효율을 증진시키려는 방법에 해당되며, 이를 구현하기 위해서는 호스트에서 생성된 삼중항 여기자의 소멸을 방지하기 위해 호스트의 삼중항 에너지값보다 블로킹층 재료의 삼중항 에너지값을 높은 재료가 블로킹층에 사용되어야 하며, 특정한 축합고리 형태의 방향족 헤테로시클릭 화합물이 블로킹층에 포함되어야 하는 한계를 가지고 있다.
- [0011] 또한, 유기발광소자의 효율을 개선하기 위한 또 다른 종래기술로서, 공개특허공보 제10-2006-0022676호 (2006.03.10.)에서는 발광층과 전자수송층 사이에 전자의 양을 조정하기 위한 억제층을 설치하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자에 관해 기재되어 있다.
- [0012] 그러나, 상기 선행문헌을 포함하는 종래기술에서 보다 효율적인 발광특성을 가지는 유기발광소자를 제조하기 위한 다양한 종류의 방법이 시도되었음에도 불구하고 아직도 고효율 및 저전압 구동과 장수명 등의 보다 개선된 발광효율을 갖는 유기발광소자의 개발의 필요성은 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

**선행기술문헌**

- [0013] 공개특허공보 제 10-2008-0015865(2008.02.20)
- [0014] 공개특허공보 제10-2012-0047706호(2012.05.14)
- [0015] 공개특허공보 제10-2012-0092555호(2012.08.21.)
- [0016] 공개특허공보 제10-2006-0022676호(2006.03.10.)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

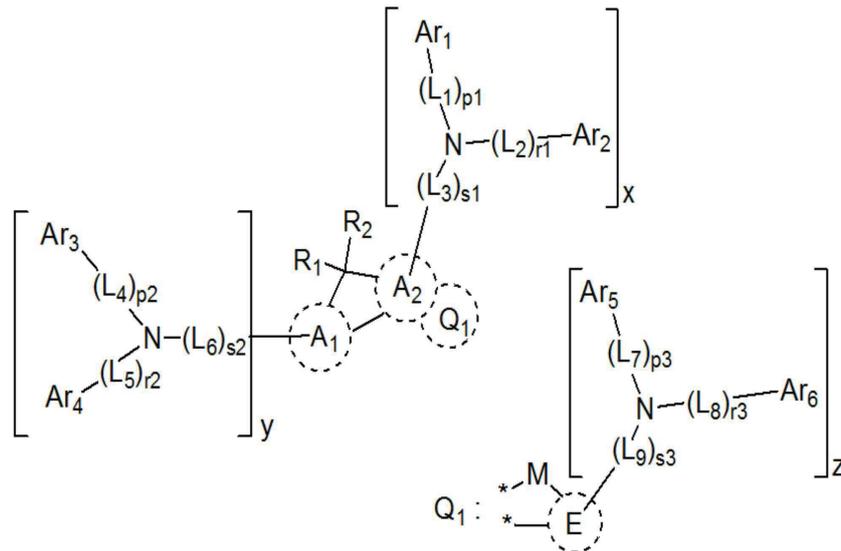
- [0017] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 고효율 및 저전압 구동과 장수명 의 특성을 갖는 유기발광

소자를 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

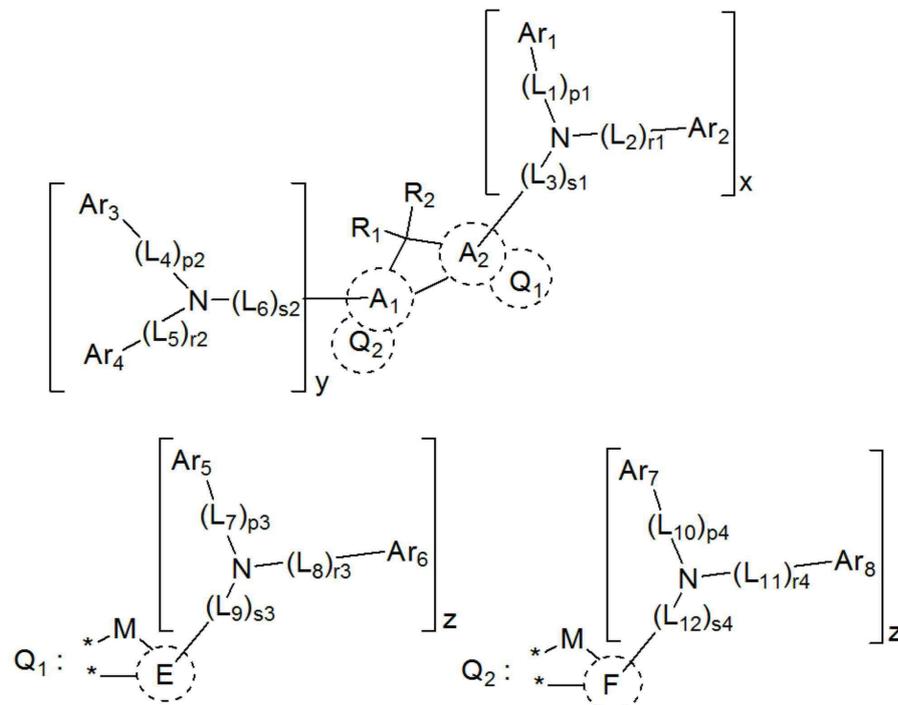
[0018] 본 발명은 제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극; 상기 제1전극과 상기 제2전극사이에 형성된 발광층 및 전자밀도조절층을 순차적으로 포함하며, 상기 발광층이 하기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 아민 화합물을 1종이상 포함하고, 또한 상기 전자밀도조절층이 하기 [화학식 F] 내지 [화학식 H] 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0019] [화학식 A]



[0020]

[0021] [화학식 B]



[0022]

[0023] 상기 [화학식 A] 및 [화학식 B]에서,

[0024] A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 방향족 헤테로고리이고;

[0025] 상기 A<sub>1</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두 개의 탄소원자와, 상기 A<sub>2</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자와 5원환을 형성함으로써 각각 축합고리를 형성하며;

[0026] 상기 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>12</sub>는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며;

[0027] 상기 M은 N-R<sub>3</sub>, CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, GeR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, O, S, Se 중에서 선택되는 어느 하나이며;

[0028] 상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 아릴게르마늄기 시아노기, 니트로기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느 하나이되,

[0029] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[0030] 상기 p1 내지 p4, r1 내지 r4, s1 내지 s4는 각각 1 내지 3의 정수이되, 이들 각각이 2 이상인 경우에 각각의 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>12</sub>는 서로 동일하거나 상이하고,

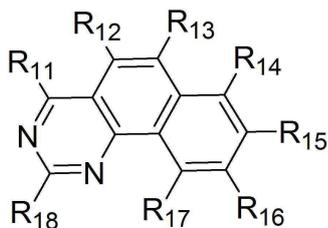
[0031] 상기 x는 1 또는 2의 정수이고, y 및 z는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이며,

[0032] 상기 Ar<sub>1</sub> 과 Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>과 Ar<sub>4</sub>, Ar<sub>5</sub>와 Ar<sub>6</sub>, 및 Ar<sub>7</sub>과 Ar<sub>8</sub>은 각각 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0033] 상기 화학식 A에서 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고,

[0034] 상기 화학식 B에서 상기 A<sub>1</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>2</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고, 상기 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성할 수 있다.

[0035] [화학식 F]



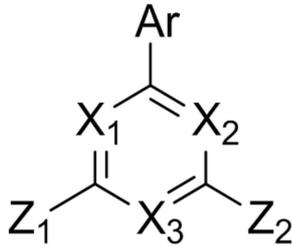
[0036]

[0037] 상기 [화학식 F]에서,

[0038] 치환기 R11 내지 R18은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내

지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠기, 시아노기 중에서 선택되는 치환기이다.

[0039] [화학식 G]



[0040]

[0041] 상기 [화학식 G]에서,

[0042] X1 내지 X3은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 질소원자 또는 CR'이되,

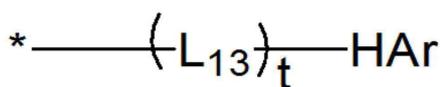
[0043] X1 내지 X3 중 적어도 하나는 질소원자이고,

[0044] 상기 R'은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠기, 시아노기 중에서 선택되며,

[0045] 상기 Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

[0046] 상기 Z1 및 Z2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 하기 [구조식 A]로 표시되는 치환기이다.

[0047] [구조식 A]



[0048]

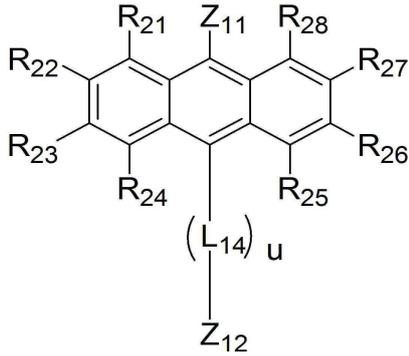
[0049] 상기 [구조식 A]에서,

[0050] L13은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며,

[0051] HAr은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기이고,

[0052] t는 0 내지 3의 정수이되, 상기 t가 2이상인 경우 각각의 연결기 L13은 각각 동일하거나 상이하다.

[0053] [화학식 H]



[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

상기 [화학식 H] 에서,

치환기  $Z_{11}$  및  $Z_{12}$ 는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기이며,

상기 연결기  $L_{14}$ 는 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기이고,

$u$ 는 0 내지 2의 정수이되, 상기  $u$ 가 2 인경우 각각의 연결기  $L_{14}$ 는 각각 동일하거나 상이하며,

치환기  $R_{21}$  내지  $R_{28}$ 은 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 아릴게르마늄기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

### 발명의 효과

[0060]

본 발명에 따른 유기발광소자는 발광층과 전자밀도조절층을 구비하며, 각각의 층내 포함되는 재료의 종류가 특정 구조를 가지게 됨으로써, 종래 기술에 따라 제조된 유기발광소자 보다 고효율 및 저전압 구동과 장수명의 특성을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0061]

도 1은 본 발명의 구현에 따른 유기발광소자의 구조를 도시한 그림이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062]

이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 각 도면에 있어서, 구조물들의 사이즈나 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하거나 축소하여 도시한 것이고, 특징적 구성이 드러나도록 공지의 구성들은 생략하여 도시하였으므로 도면으로 한정하지는 아니한다.

[0063]

또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않으며, 또한 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 그리고 도면에서, 설명의 편의를 위해, 일부 층 및 영역의 두께를 과장되게 나타내었다.

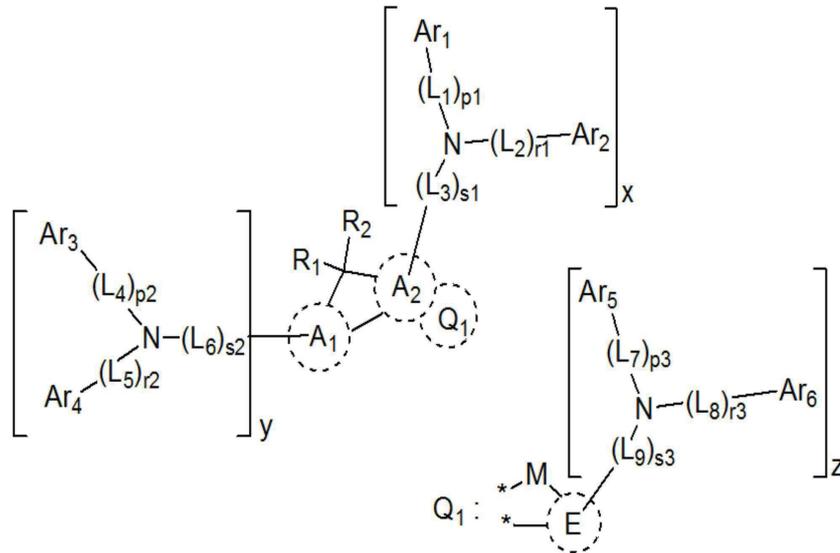
[0064]

또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "~상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로

상측에 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다.

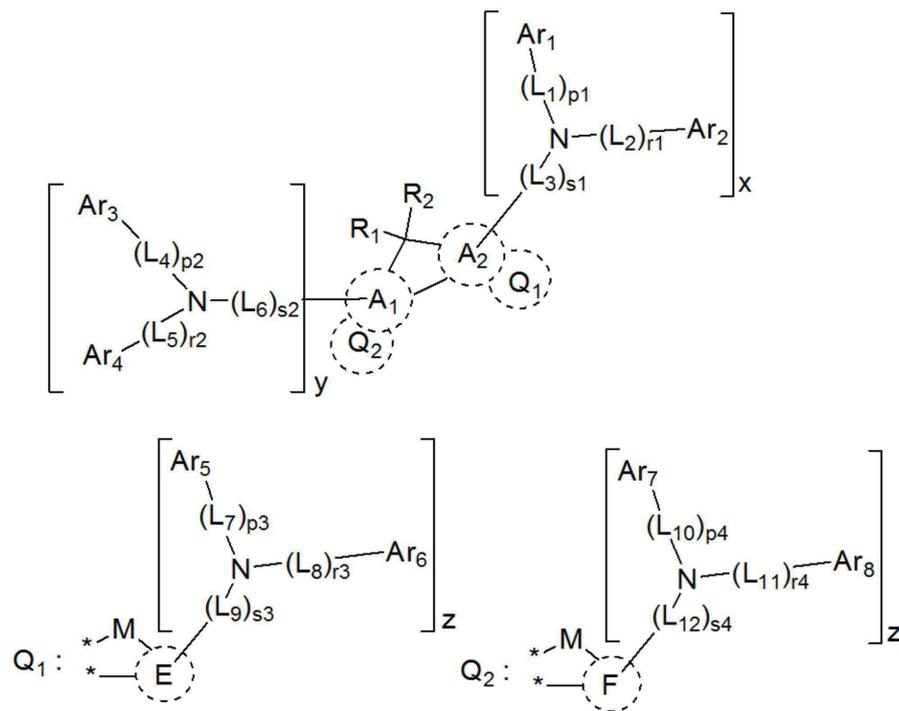
[0065] 본 발명은 제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극; 상기 제1전극과 상기 제2전극사이에 형성된 발광층 및 전자밀도조절층을 순차적으로 포함하며, 상기 발광층이 하기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 아민 화합물을 1종이상 포함하고, 또한 상기 전자밀도조절층이 하기 [화학식 F] 내지 [화학식 H] 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0066] [화학식 A]



[0067]

[0068] [화학식 B]



[0069]

[0070] 상기 [화학식 A] 및 [화학식 B]에서,

[0071] A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 방향족 헤테로고리이고;

[0072] 상기 A<sub>1</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두 개의 탄소원자와, 상기 A<sub>2</sub>의 방향족 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원

자는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자와 5원환을 형성함으로써 각각 축합고리를 형성하며;

[0073] 상기 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>12</sub>는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 알키닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헥테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헥테로아릴렌기 중에서 선택되며;

[0074] 상기 M은 N-R<sub>3</sub>, CR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>, GeR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>, O, S, Se 중에서 선택되는 어느 하나이며;

[0075] 상기 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헥테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헥테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 아릴게르마늄기 시아노기, 니트로기, 할로젠기 중에서 선택되는 어느 하나이되,

[0076] 상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족, 방향족의 단일환 또는 다환 고리의 탄소원자는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 헥테로원자로 치환될 수 있으며;

[0077] 상기 p1 내지 p4, r1 내지 r4, s1 내지 s4는 각각 1 내지 3의 정수이되, 이들 각각이 2 이상인 경우에 각각의 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>12</sub>는 서로 동일하거나 상이하고,

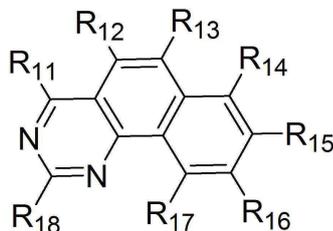
[0078] 상기 x는 1 또는 2의 정수이고, y 및 z는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이며,

[0079] 상기 Ar<sub>1</sub> 과 Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>과 Ar<sub>4</sub>, Ar<sub>5</sub>와 Ar<sub>6</sub>, 및 Ar<sub>7</sub>과 Ar<sub>8</sub>은 각각 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고;

[0080] 상기 화학식 A에서 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고,

[0081] 상기 화학식 B에서 상기 A<sub>1</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>2</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하고, 상기 A<sub>2</sub> 고리내 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성할 수 있다.

[0082] [화학식 F]



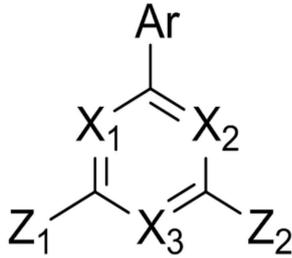
[0083]

[0084] 상기 [화학식 F]에서,

[0085] 치환기 R11 내지 R18은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헥테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30

의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠기, 시아노기 중에서 선택되는 치환기이다.

[0086] [화학식 G]



[0087]

[0088] 상기 [화학식 G]에서,

[0089] X1 내지 X3은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 질소원자 또는 CR'이되,

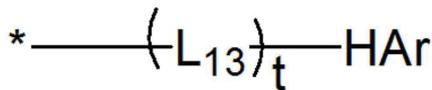
[0090] X1 내지 X3 중 적어도 하나는 질소원자이고,

[0091] 상기 R'은 수소, 중수소, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 할로젠기, 시아노기 중에서 선택되며,

[0092] 상기 Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

[0093] 상기 Z1 및 Z2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 하기 [구조식 A]로 표시되는 치환기이다.

[0094] [구조식 A]



[0095]

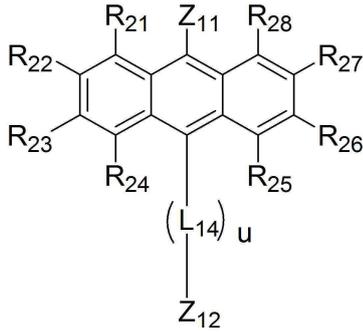
[0096] 상기 [구조식 A]에서,

[0097] L13은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며,

[0098] HAr은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기이고,

[0099] t는 0 내지 3의 정수이되, 상기 t가 2이상인 경우 각각의 연결기 L13은 각각 동일하거나 상이하다.

[0100] [화학식 H]



[0101]

[0102]

상기 [화학식 H] 에서,

[0103]

치환기 Z<sub>11</sub> 및 Z<sub>12</sub>는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴기이며,

[0104]

상기 연결기 L<sub>14</sub>는 단일결합이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기이고,

[0105]

u는 0 내지 2의 정수이되, 상기 u가 2 인경우 각각의 연결기 L<sub>14</sub>는 각각 동일하거나 상이하며,

[0106]

치환기 R<sub>21</sub> 내지 R<sub>28</sub>은 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시지, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 아릴게르마늄기, 시아노기, 니트로기, 할로젠 기 중에서 선택되는 어느 하나이며,

[0107]

상기 [화학식 A], [화학식 B], [화학식 F] 내지 [화학식 H]에서의 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로젠화된 알킬기, 탄소수 2 내지 24의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 7 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴실릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

[0108]

한편, 본 발명에서의 상기 "치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기", "치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기" 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 범위를 고려하여 보면, 상기 탄소수 1 내지 30의 알킬기 및 탄소수 6 내지 50의 아릴기의 탄소수의 범위는 각각 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것으로 보아야 한다.

[0109]

또한, 본 발명의 화합물에서 사용되는 아릴기는 하나의 수소제거에 의해서 방향족탄화수소로부터 유도된 유기라디칼로, 5 내지 7원, 바람직하게는 5 또는 6원을 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 또한 상기 아릴기에 치환기가 있는 경우 이웃하는 치환기와 서로 융합 (fused)되어 고리를 추가로 형성할 수 있다.

[0110]

상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 인데닐, 플루오레닐기, 테트라히드로나프틸기, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일등과 같은 방향족 그룹을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0111] 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 아미노기 (-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이 경우 "알킬아미노기"라 함), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 7 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0112] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 탄소인 탄소수 2 내지 24의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 융합(fused)되어 고리를 형성할 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0113] 또한 본 발명에서 상기 방향족 헤테로고리는 방향족 탄화수소 고리에서 방향족 탄소중 하나 이상이 N, O, P, Si, S, Ge, Se, Te 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0114] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0115] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소부틸옥시, sec-부틸옥시, 펜틸옥시, iso-아밀옥시, 헥실옥시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0116] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리페닐실릴, 트리메톡시실릴, 디메톡시페닐실릴, 디페닐메틸실릴, 디페닐비닐실릴, 메틸사이클로부틸실릴, 디메틸퓨릴실릴 등을 들 수 있고, 상기 실릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

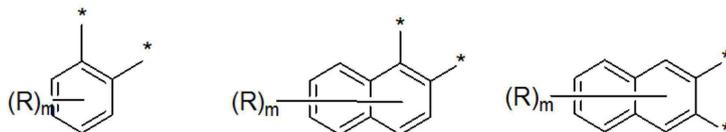
[0117] 한편 본 발명에서 "(유기층이) 유기 화합물을 1종 이상 포함한다"란, "(유기층이) 본 발명의 범주에 속하는 1종의 유기 화합물 또는 상기 유기 화합물의 범주에 속하는 서로 다른 2종 이상의 화합물을 포함할 수 있다"로 해석될 수 있다.

[0118] 본 발명에 있어서 상기 화학식 A 또는 화학식 B로 표시되는 아민 화합물은 상기 화학식 A에서, 구조식 Q<sub>1</sub>이 A<sub>2</sub>고리에 연결되는 경우에 상기 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>를 포함하는 아민기는 반드시 A<sub>2</sub> 고리에 결합되게 되는 구조적 특징을 가지며, 또한 화학식 B에서 구조식 Q<sub>2</sub>가 A<sub>1</sub>고리에 연결되고, 구조식 Q<sub>1</sub>이 A<sub>2</sub>고리에 연결되는 경우에 상기 A<sub>2</sub> 고리에는 반드시 Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>를 포함하는 아민기가 결합되는 구조적 특징을 가진다.

[0119] 이 경우에, 상기 화학식 A 또는 화학식 B에서의 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리일 수 있다.

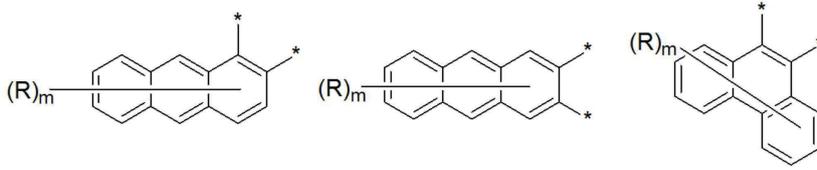
[0120] 상기와 같이, 화학식 A 또는 화학식 B에서의 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E 및 F가 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리에 해당하는 경우에, 상기 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소 고리는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 [구조식 10] 내지 [구조식 21] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0121] [구조식 10] [구조식 11] [구조식 12]



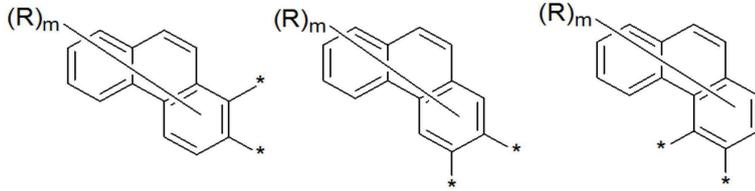
[0122]

[0123] [구조식 13] [구조식 14] [구조식 15]



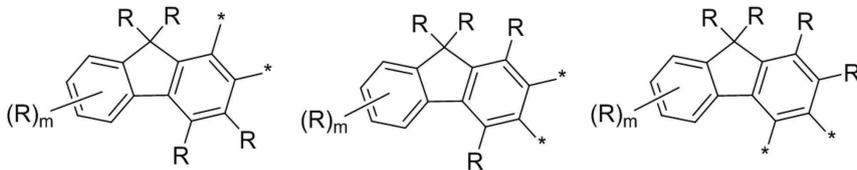
[0124]

[0125] [구조식 16] [구조식 17] [구조식 18]



[0126]

[0127] [구조식 19] [구조식 20] [구조식 21]



[0128]

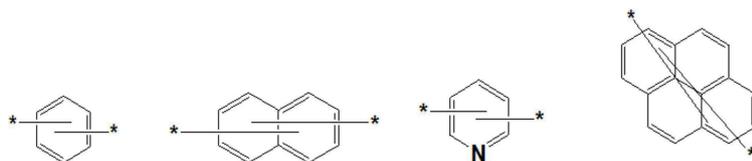
[0129] 상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 "\*"는 상기 치환기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성하거나, 또는 상기 구조식 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>에서의 M을 포함하는 5원환을 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며,

[0130] 상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]의 방향족 탄화수소 고리가 A<sub>1</sub>고리 또는 A<sub>2</sub>고리에 해당하면서 구조식 Q<sub>1</sub> 또는 구조식 Q<sub>2</sub>와 결합하는 경우에는 이들 중 서로 이웃한 두개의 탄소원자는 상기 구조식 Q<sub>1</sub>의 \*와 결합하거나 또는 구조식 Q<sub>2</sub>의 \*와 결합하여 축합고리를 형성하며;

[0131] 상기 [구조식 10] 내지 [구조식 21]에서 상기 R은 앞서 정의한 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하고, m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2이상인 경우 또는 R이 2이상인 경우에는 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

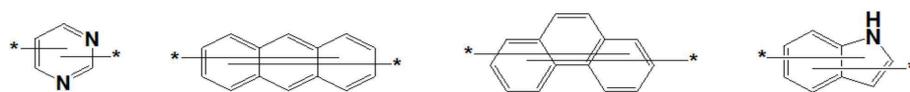
[0132] 또한 상기 [화학식 A] 및 [화학식 B] 내 연결기 L<sub>1</sub> 내지 L<sub>12</sub>는 단일결합이거나, 아래 [구조식 22] 내지 [구조식 30] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0133] [구조식 22] [구조식 23] [구조식 24] [구조식 25]



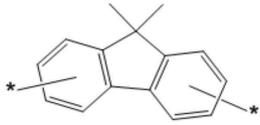
[0134]

[0135] [구조식 26] [구조식 27] [구조식 28] [구조식 29]



[0136]

[0137] [구조식 30]

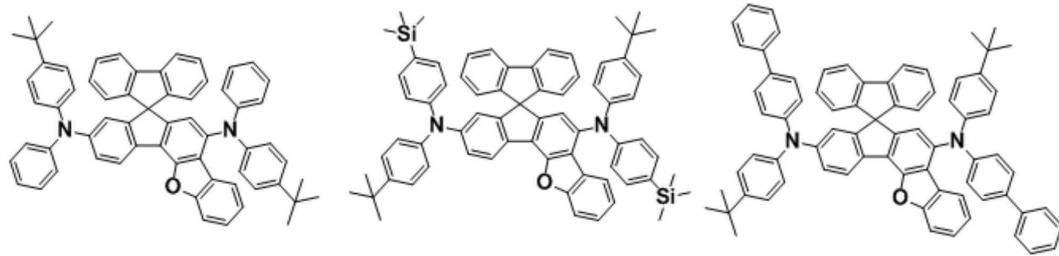


[0138]

[0139] 상기 연결기에서 방향족 고리의 탄소자리는 수소 또는 중수소가 결합될 수 있다.

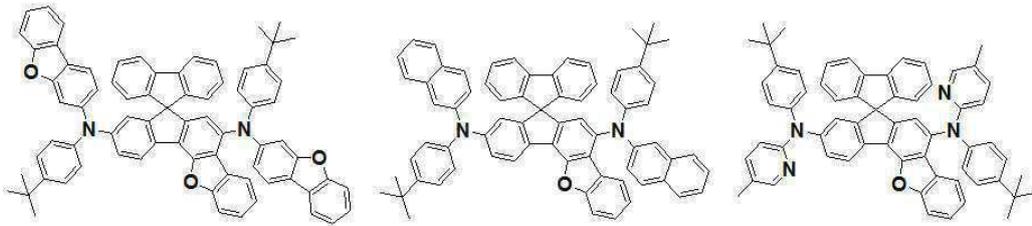
[0140] 본 발명에서 [화학식 A] 내지 [화학식 B]로 표시되는 아민화합물의 구체적인 예로서는 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 239] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0141] <화학식 1>      <화학식 2>      <화학식 3>



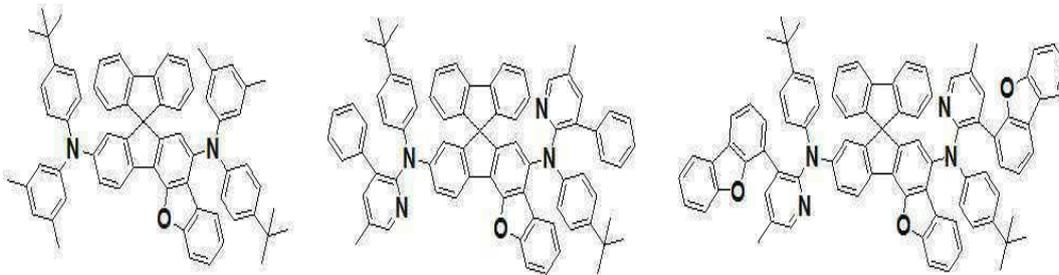
[0142]

[0143] <화학식 4>      <화학식 5>      <화학식 6>



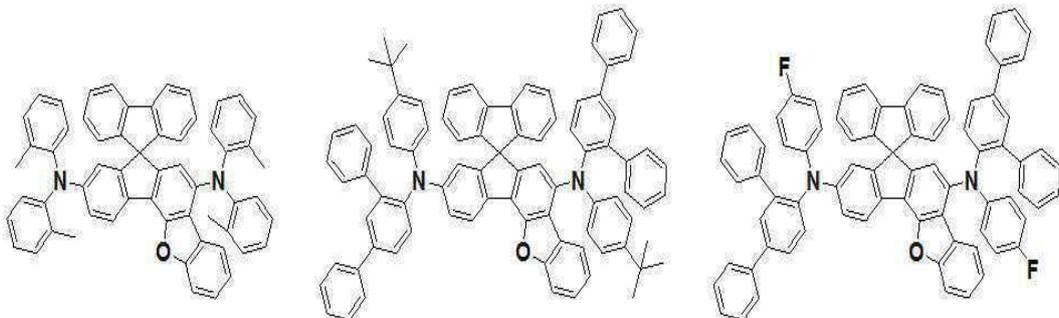
[0144]

[0145] <화학식 7>      <화학식 8>      <화학식 9>



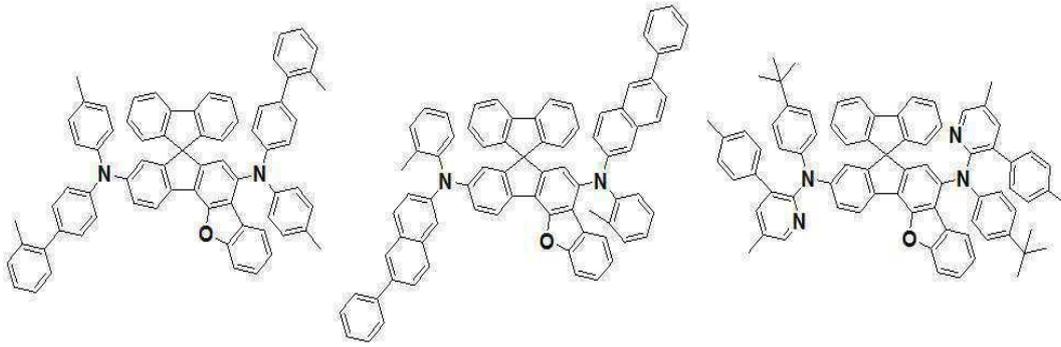
[0146]

[0147] <화학식 10>      <화학식 11>      <화학식 12>



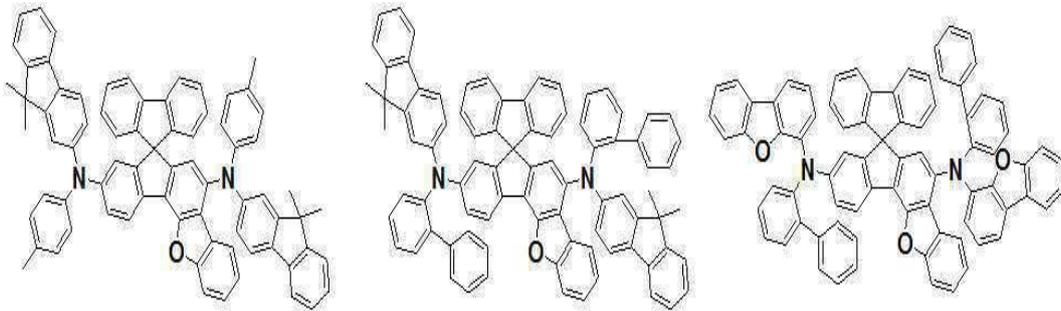
[0148]

[0149] <화학식 13 > <화학식 14 > <화학식 15>



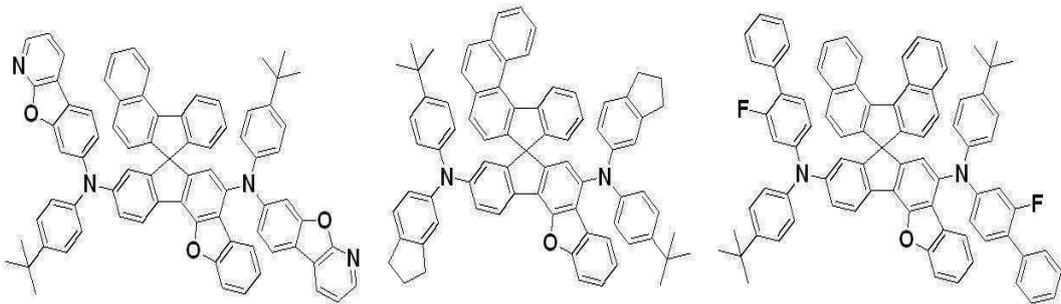
[0150]

[0151] <화학식 16 > <화학식 17 > <화학식 18>



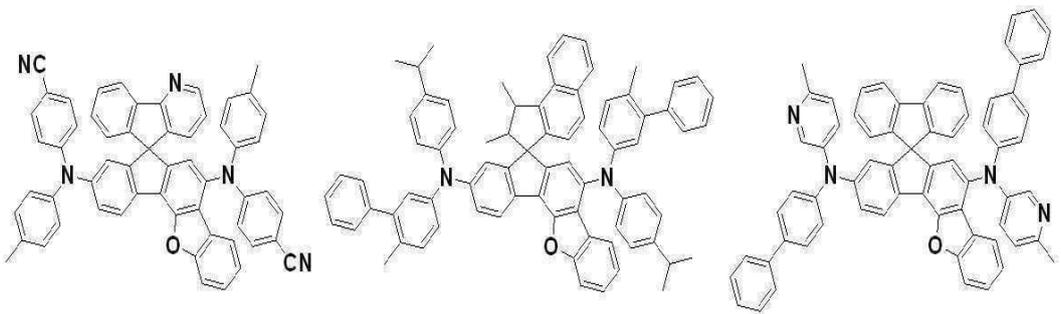
[0152]

[0153] <화학식 19 > <화학식 20 > <화학식 21>



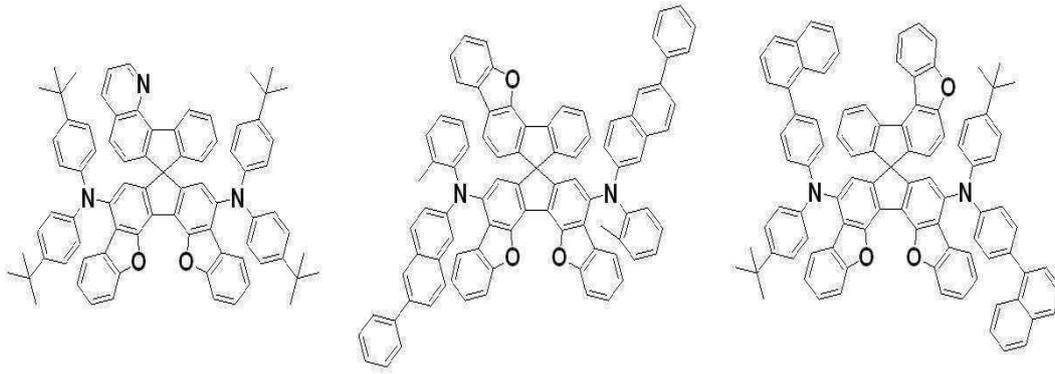
[0154]

[0155] <화학식 22 > <화학식 23 > <화학식 24>



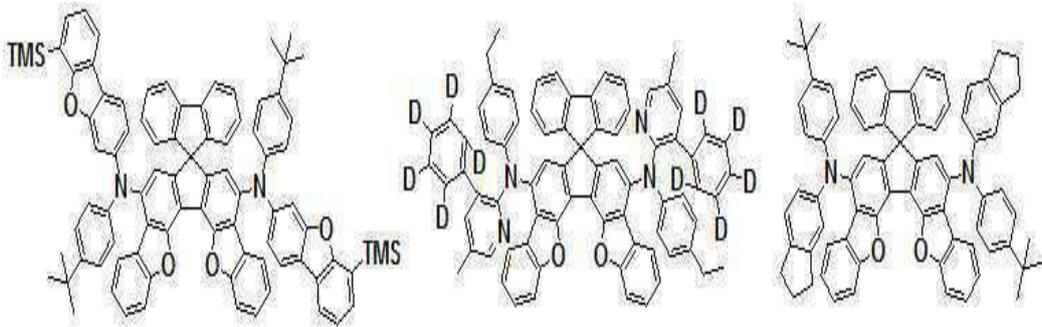
[0156]

[0157] <화학식 25 > <화학식 26 > <화학식 27>



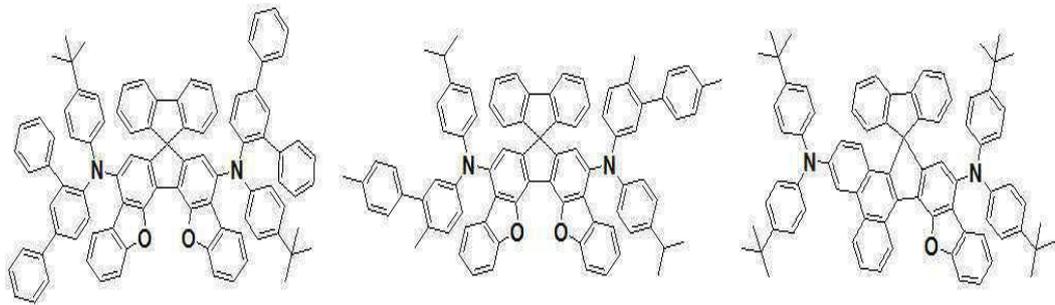
[0158]

[0159] <화학식 28 > <화학식 29 > <화학식 30>



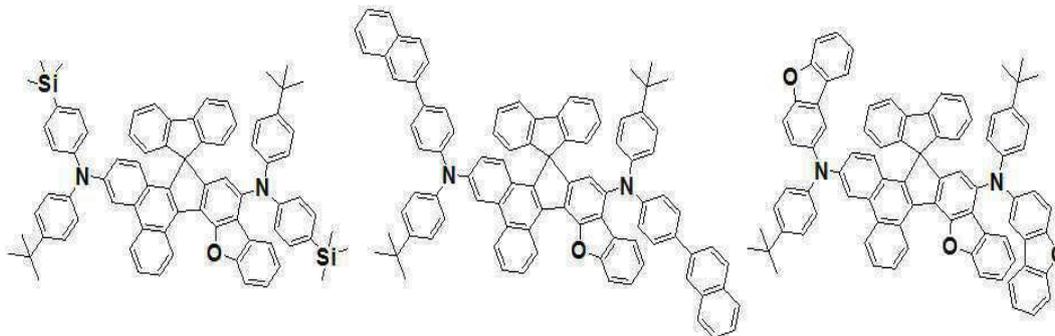
[0160]

[0161] <화학식 31 > <화학식 32 > <화학식 33>



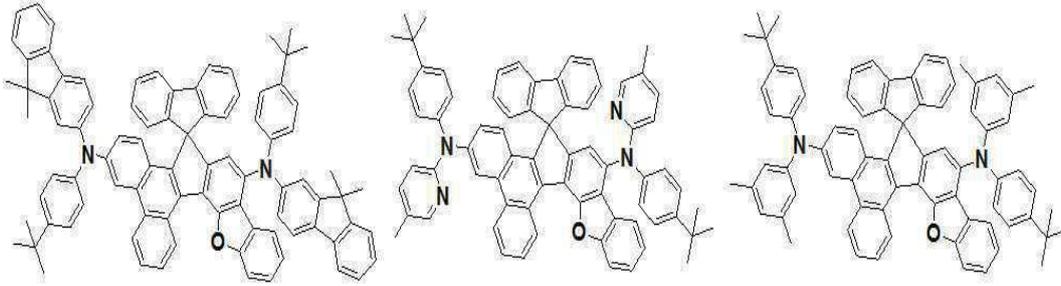
[0162]

[0163] <화학식 34 > <화학식 35 > <화학식 36>



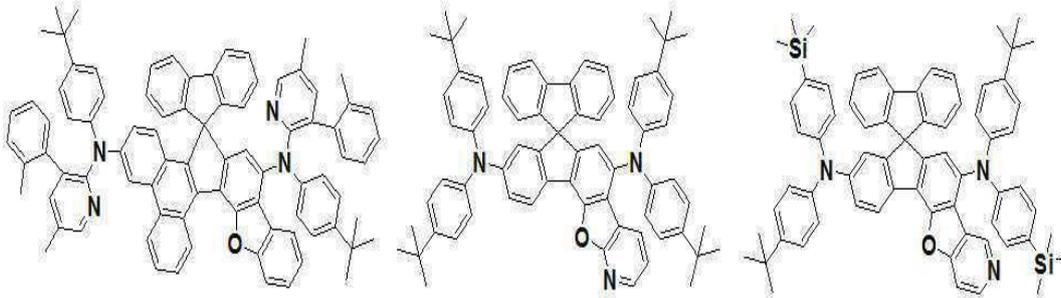
[0164]

[0165] <화학식 37 > <화학식 38 > <화학식 39>



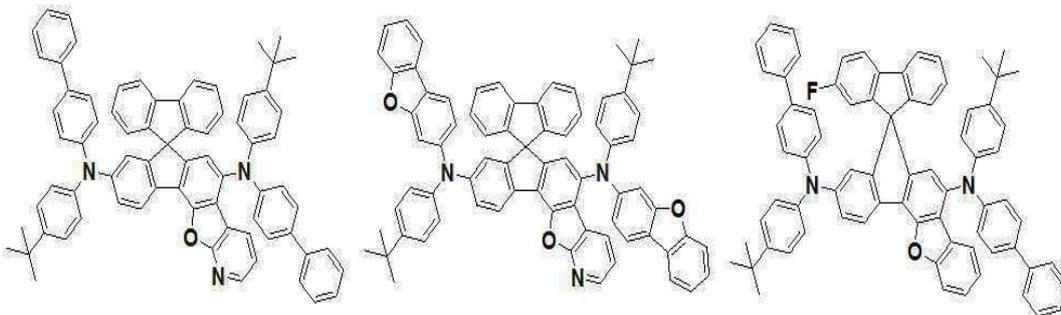
[0166]

[0167] <화학식 40 > <화학식 41 > <화학식 42>



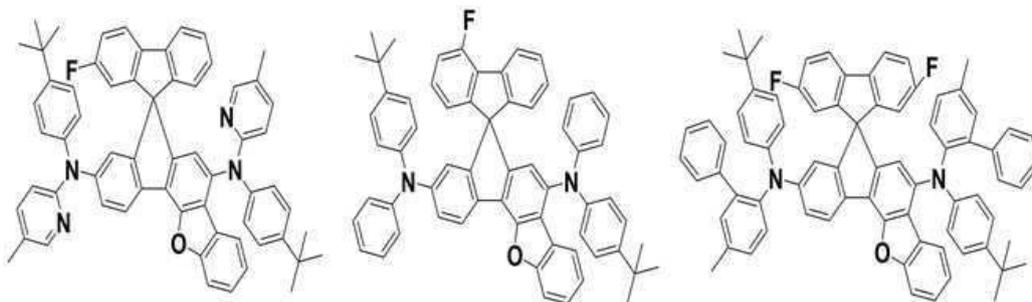
[0168]

[0169] <화학식 43 > <화학식 44 > <화학식 45>



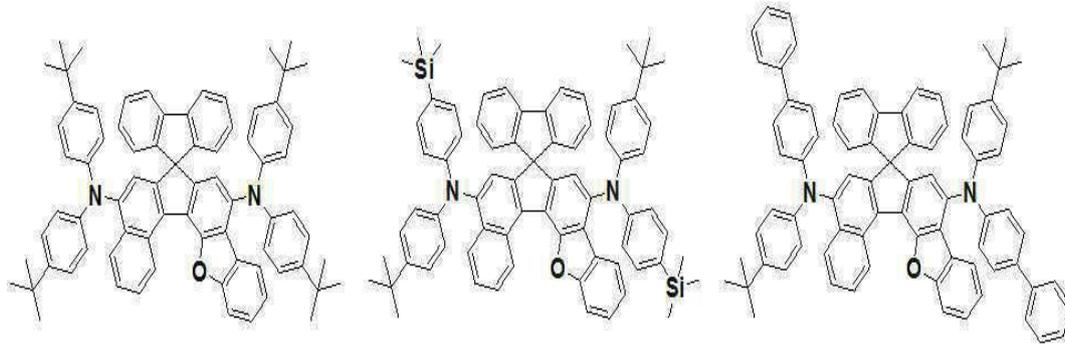
[0170]

[0171] <화학식 46 > <화학식 47 > <화학식 48>



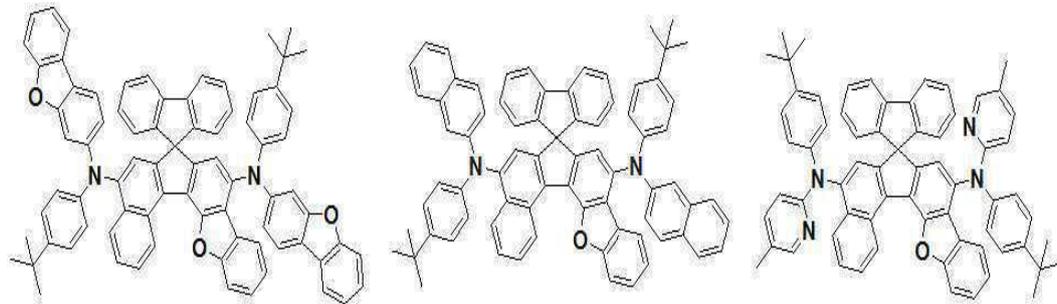
[0172]

[0173] <화학식 49 > <화학식 50 > <화학식 51>



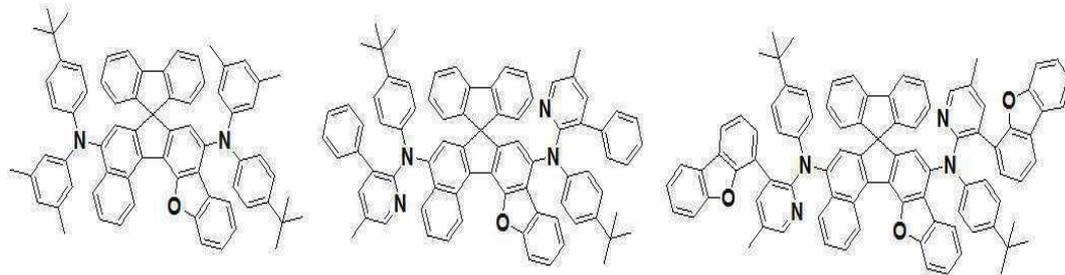
[0174]

[0175] <화학식 52 > <화학식 53 > <화학식 54>



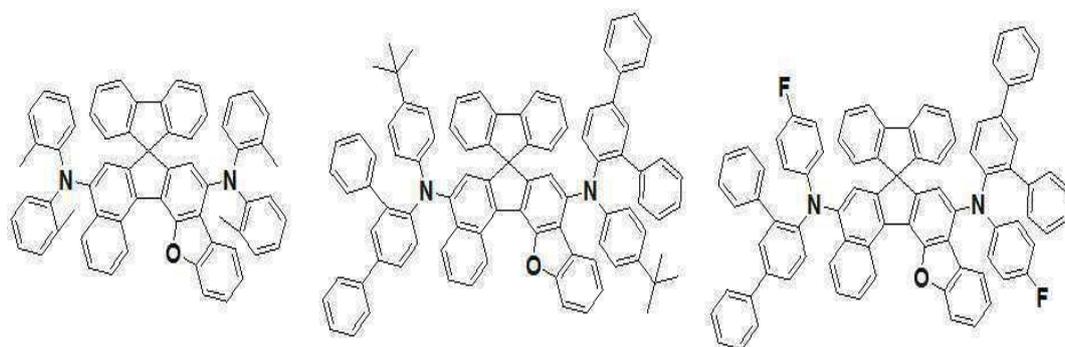
[0176]

[0177] <화학식 55 > <화학식 56 > <화학식 57>



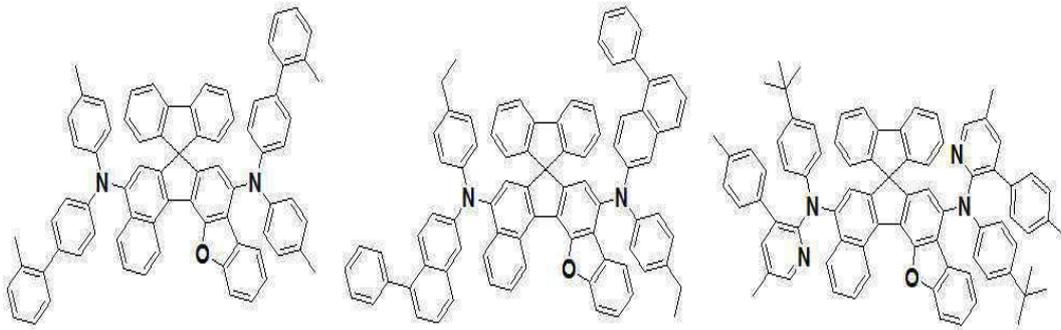
[0178]

[0179] <화학식 58 > <화학식 59 > <화학식 60>



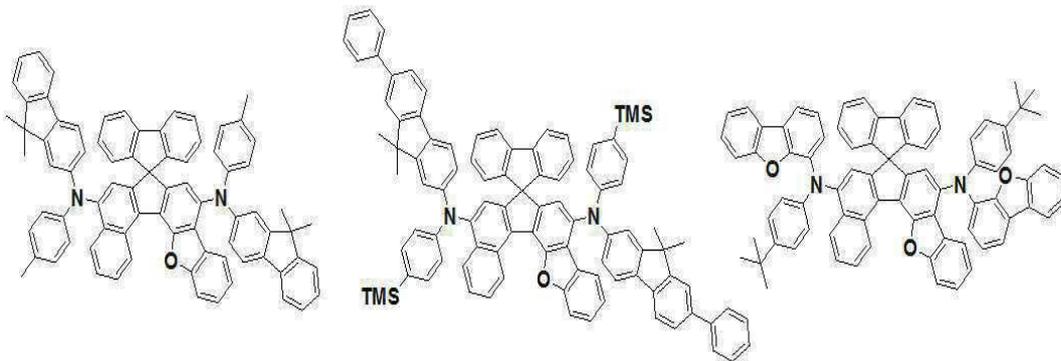
[0180]

[0181] <화학식 61 > <화학식 62 > <화학식 63>



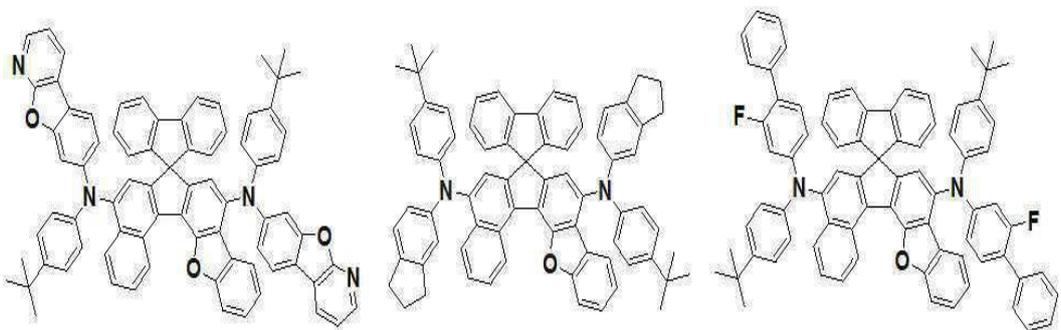
[0182]

[0183] <화학식 64 > <화학식 65 > <화학식 66>



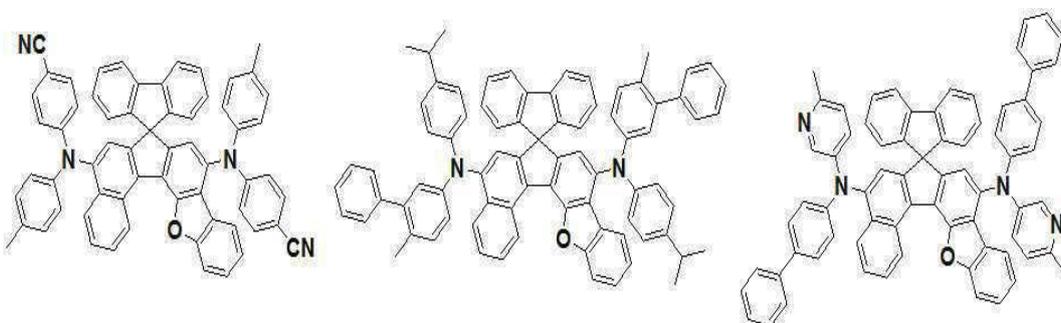
[0184]

[0185] <화학식 67 > <화학식 68 > <화학식 69>



[0186]

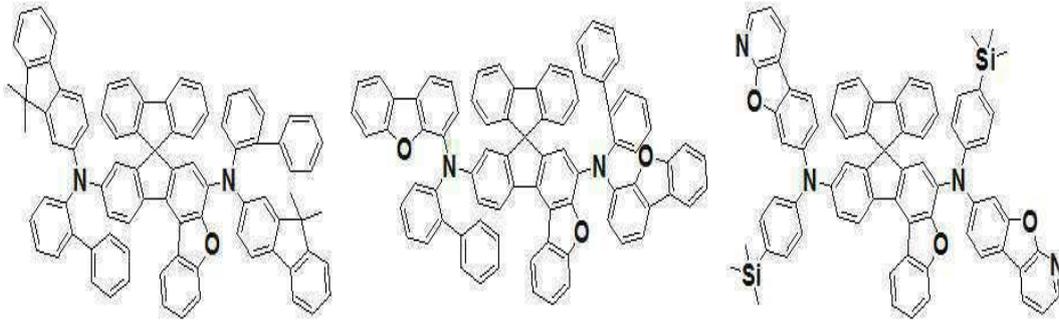
[0187] <화학식 70 > <화학식 71 > <화학식 72>



[0188]

[0189]

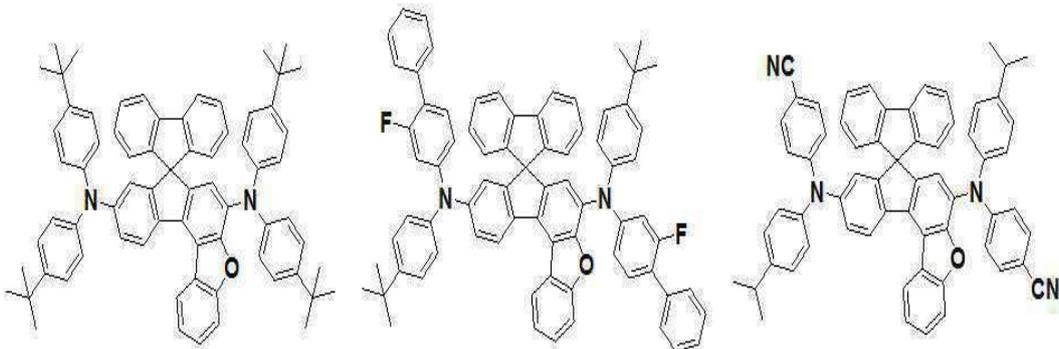
<화학식 73 > <화학식 74 > <화학식 75>



[0190]

[0191]

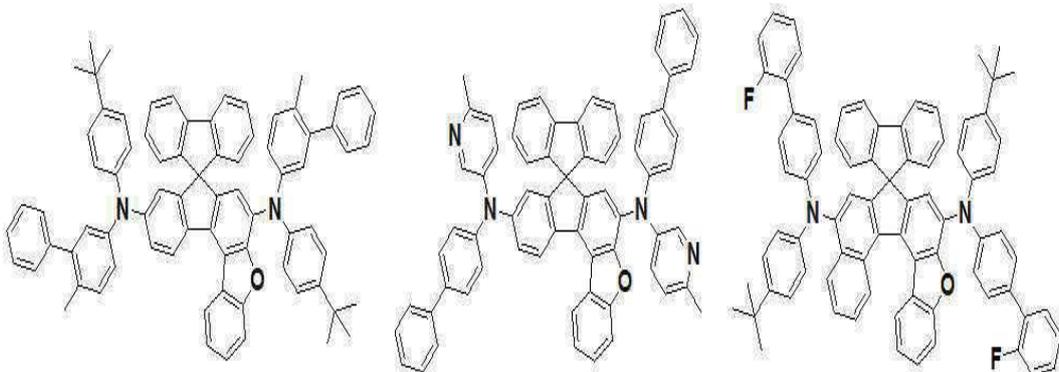
<화학식 76 > <화학식 77 > <화학식 78>



[0192]

[0193]

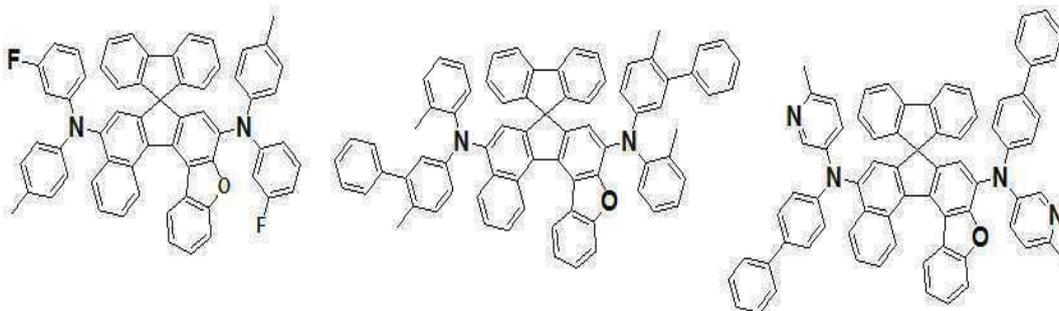
<화학식 79 > <화학식 80 > <화학식 81>



[0194]

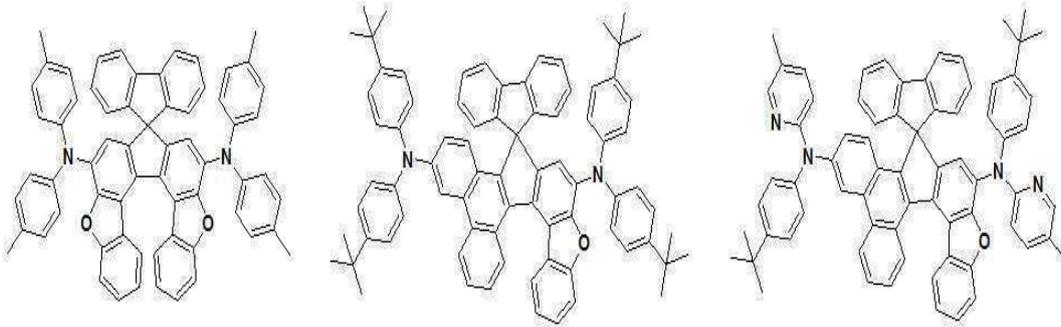
[0195]

<화학식 82 > <화학식 83 > <화학식 84>



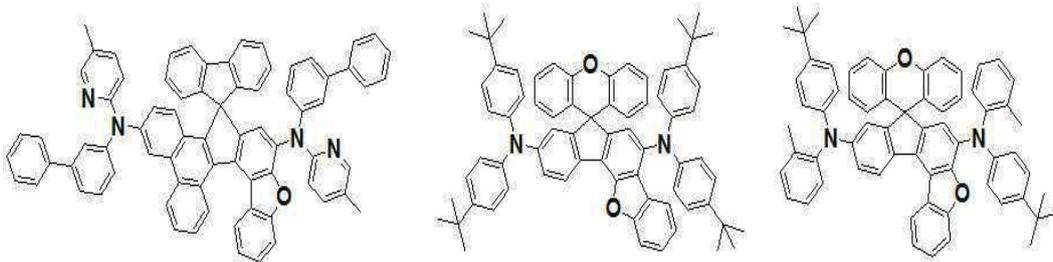
[0196]

[0197] <화학식 85 > <화학식 86 > <화학식 87>



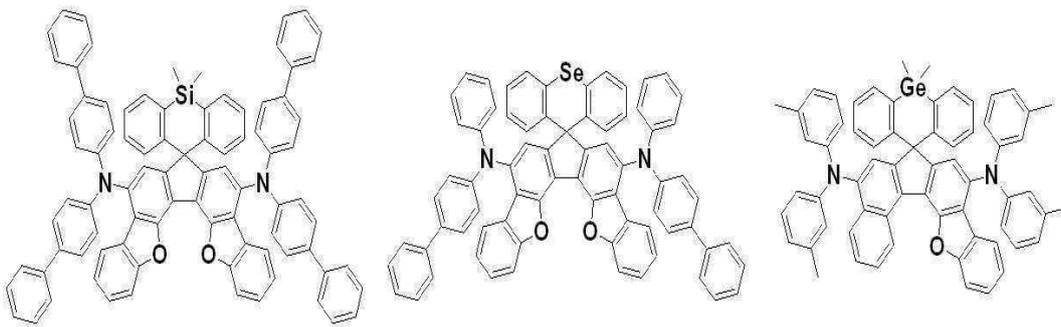
[0198]

[0199] <화학식 88 > <화학식 89 > <화학식 90>



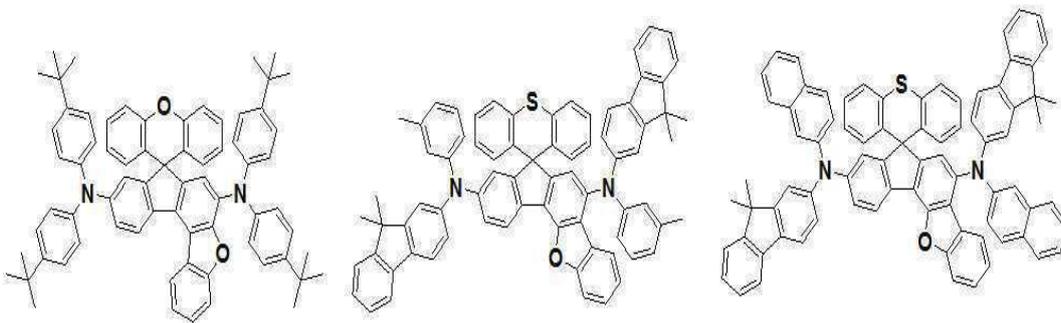
[0200]

[0201] <화학식 91 > <화학식 92 > <화학식 93>



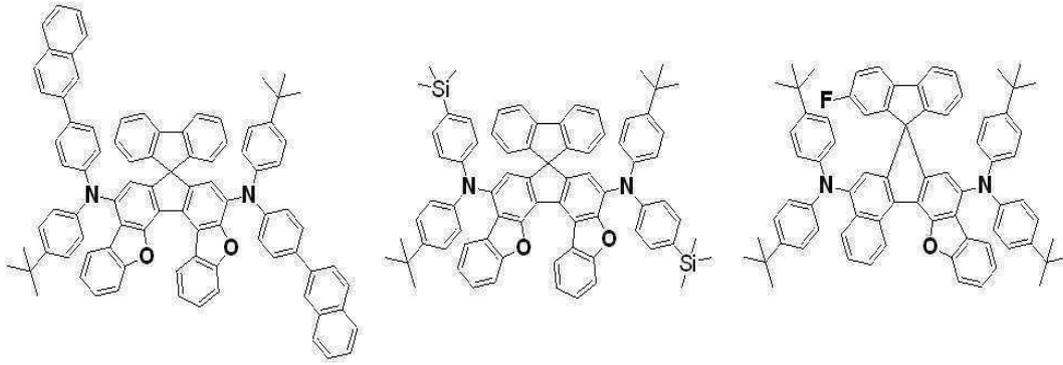
[0202]

[0203] <화학식 94 > <화학식 95 > <화학식 96>



[0204]

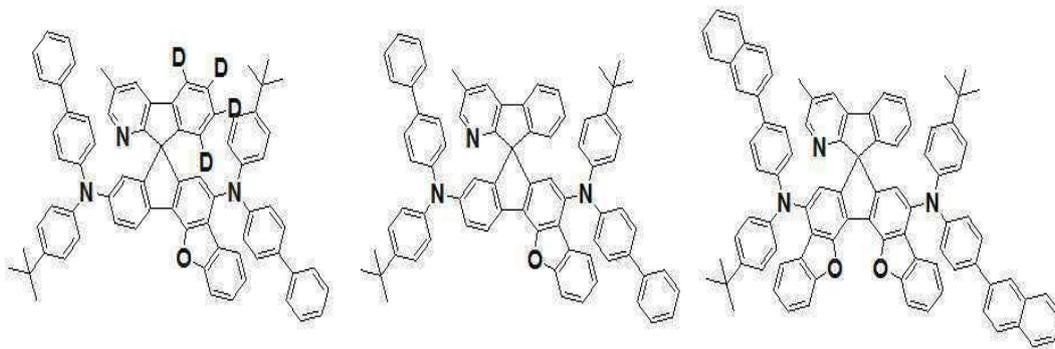
[0205] <화학식 97 > <화학식 98 > <화학식 99 >



[0206]

[0207]

[0208] <화학식 100 > <화학식 101 > <화학식 102 >



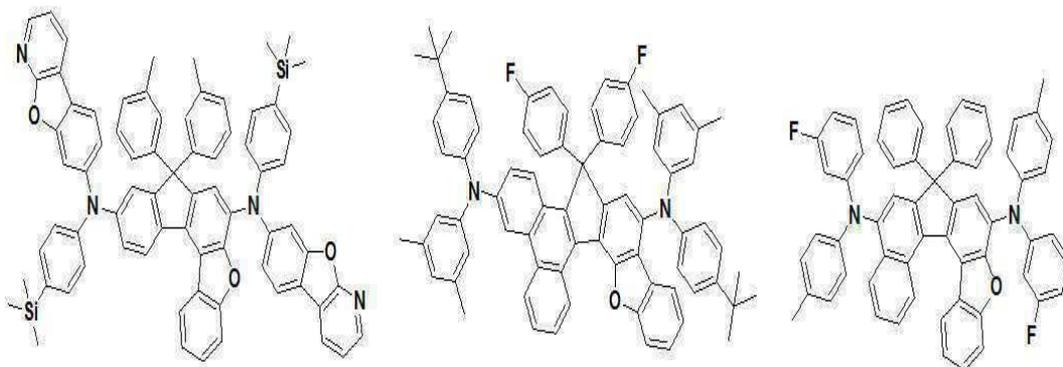
[0209]

[0210] <화학식 103 > <화학식 104 > <화학식 105 >



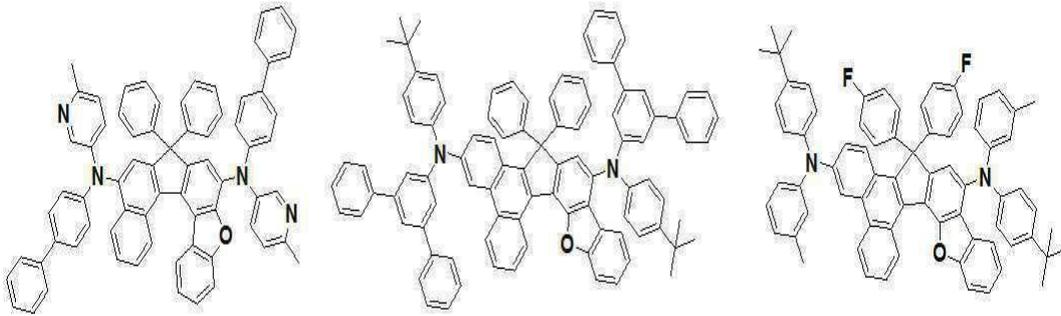
[0211]

[0212] <화학식 106 > <화학식 107 > <화학식 108 >



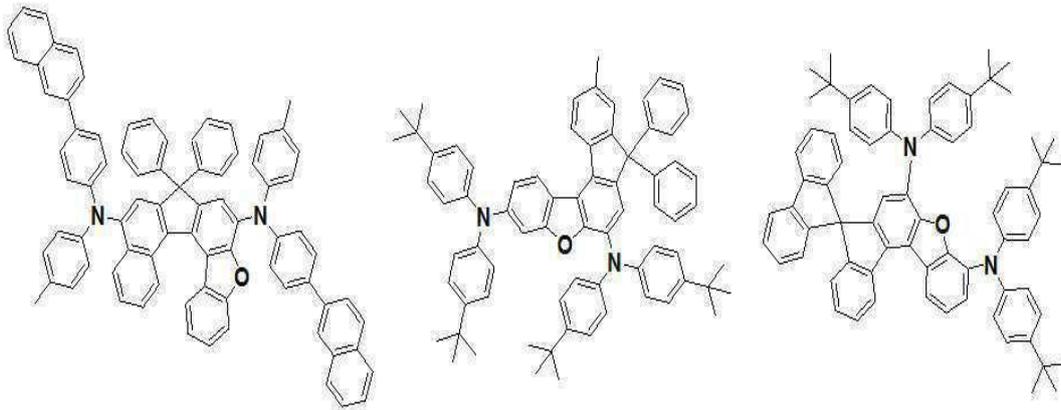
[0213]

[0214] <화학식 109 > <화학식 110 > <화학식 111>



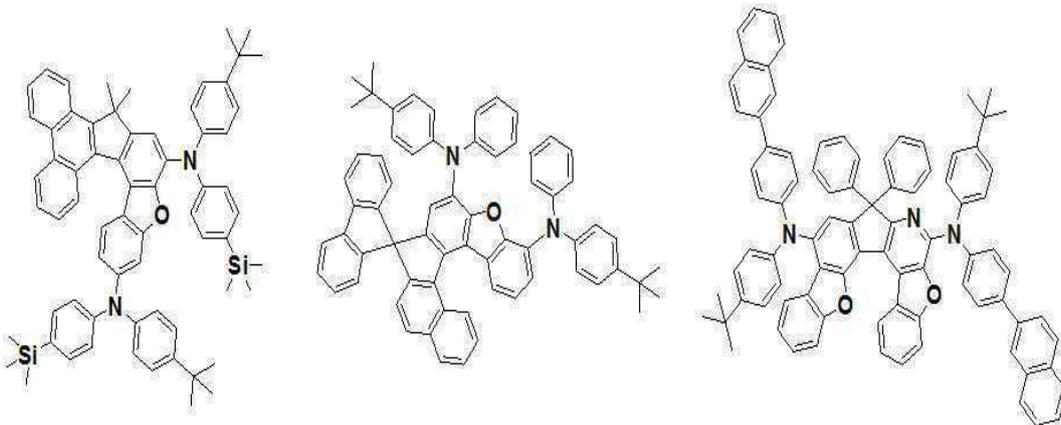
[0215]

[0216] <화학식 112 > <화학식 113 > <화학식 114>



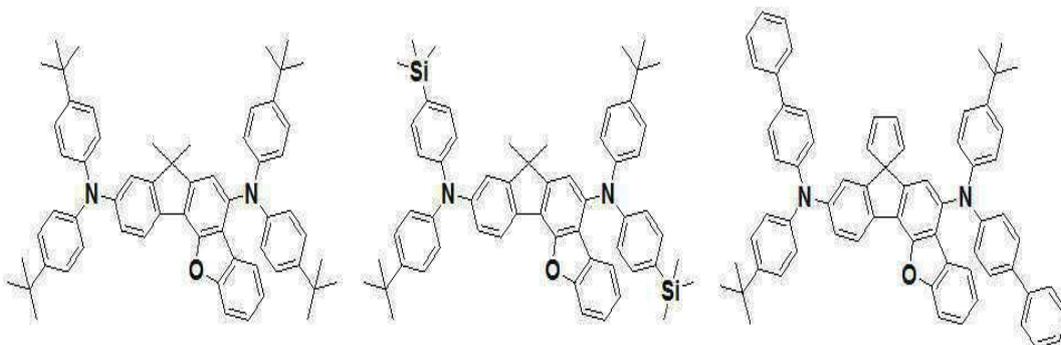
[0217]

[0218] <화학식 115 > <화학식 116 > <화학식 117>



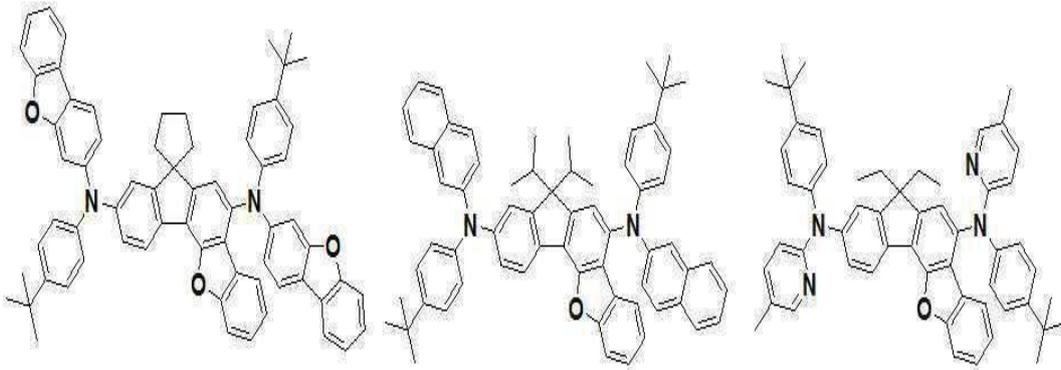
[0219]

[0220] <화학식 118 > <화학식 119 > <화학식 120>



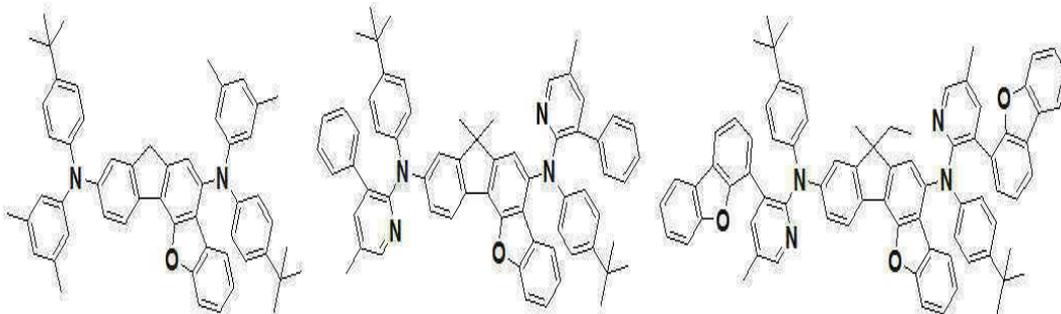
[0221]

[0222] <화학식 121 > <화학식 122 > <화학식 123 >



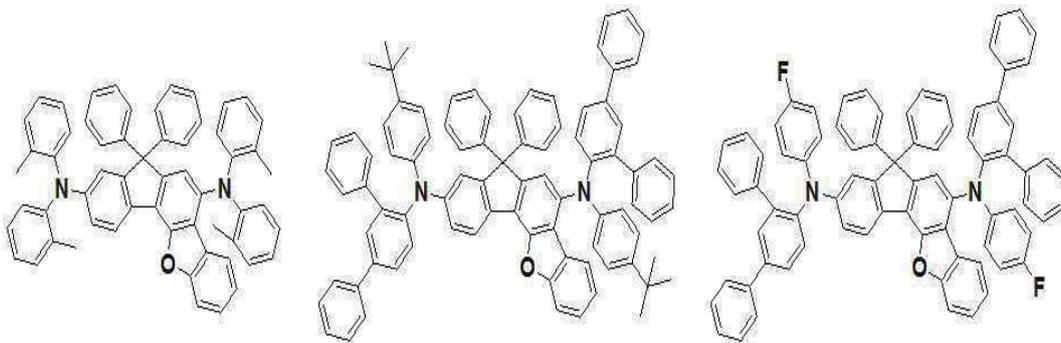
[0223]

[0224] <화학식 124 > <화학식 125 > <화학식 126 >



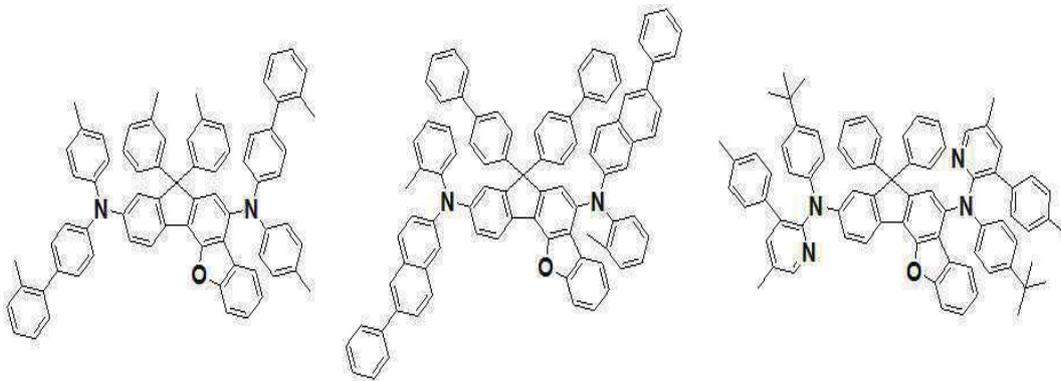
[0225]

[0226] <화학식 127 > <화학식 128 > <화학식 129 >



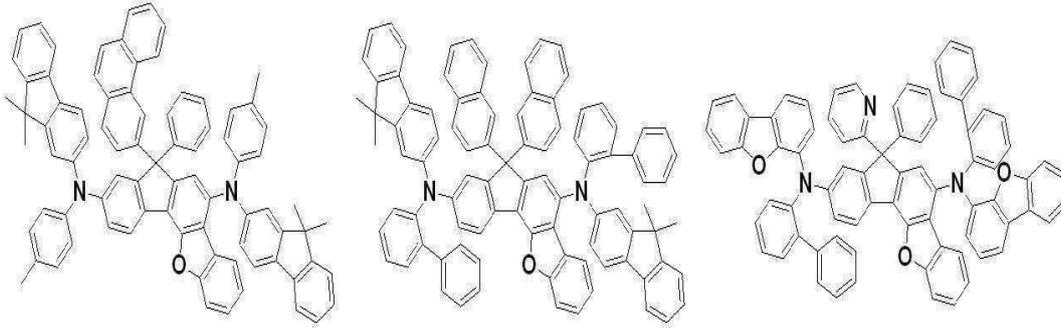
[0227]

[0228] <화학식 130 > <화학식 131 > <화학식 132 >



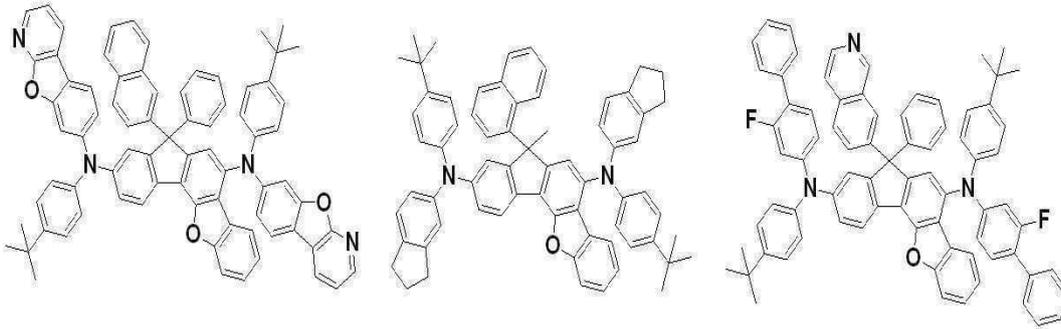
[0229]

[0230] <화학식 133 > <화학식 134 > <화학식 135 >



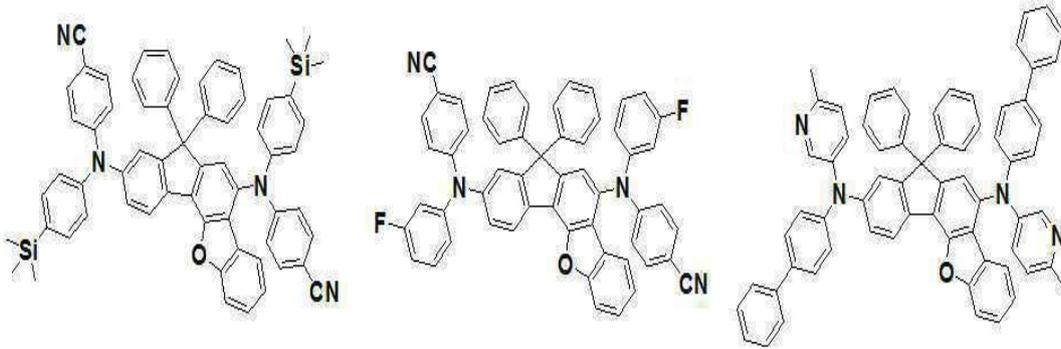
[0231]

[0232] <화학식 136 > <화학식 137 > <화학식 138 >



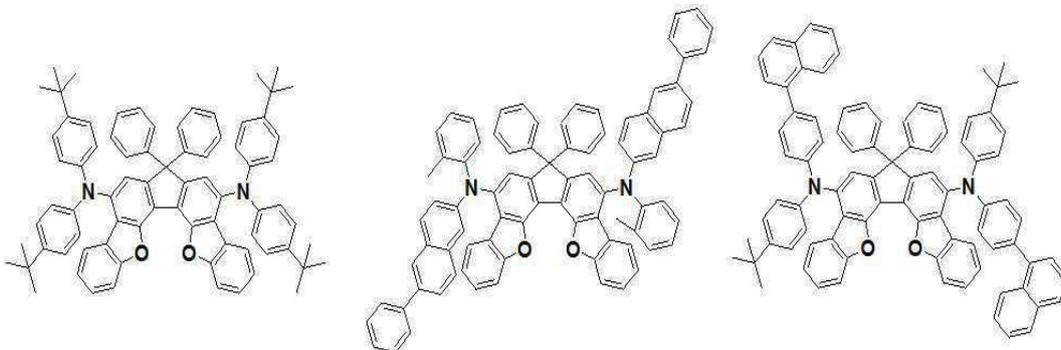
[0233]

[0234] <화학식 139 > <화학식 140 > <화학식 141 >



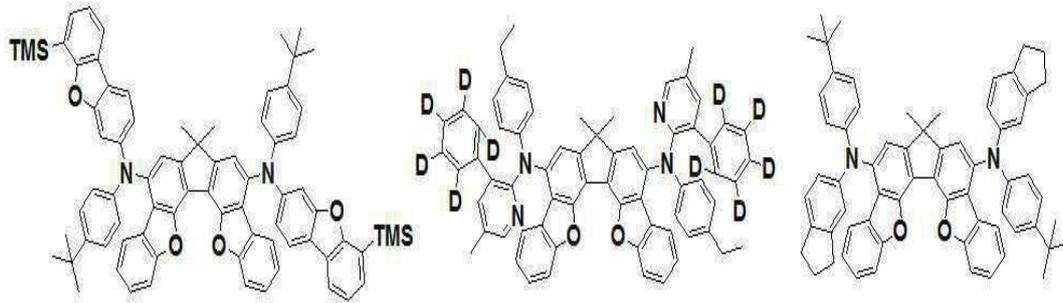
[0235]

[0236] <화학식 142 > <화학식 143 > <화학식 144 >



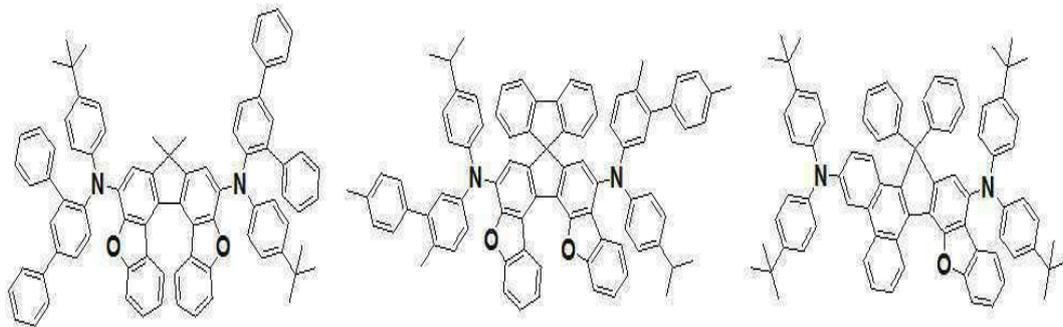
[0237]

[0238] <화학식 145 > <화학식 146 > <화학식 147>



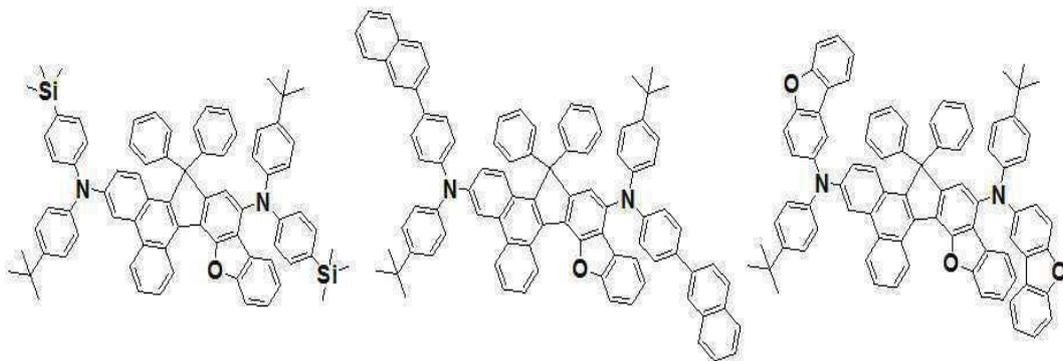
[0239]

[0240] <화학식 148 > <화학식 149 > <화학식 150>



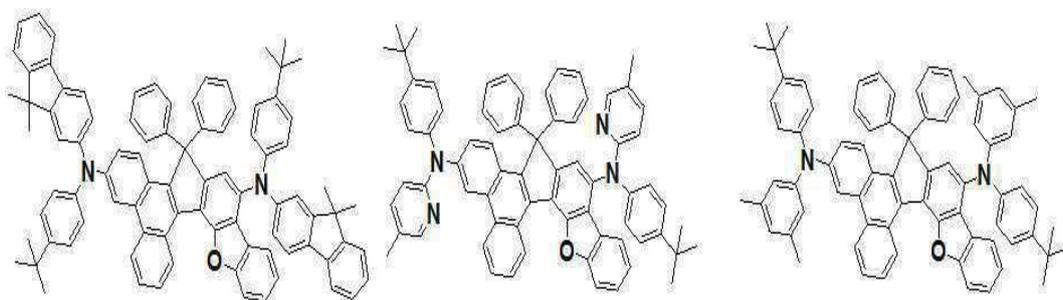
[0241]

[0242] <화학식 151 > <화학식 152 > <화학식 153>



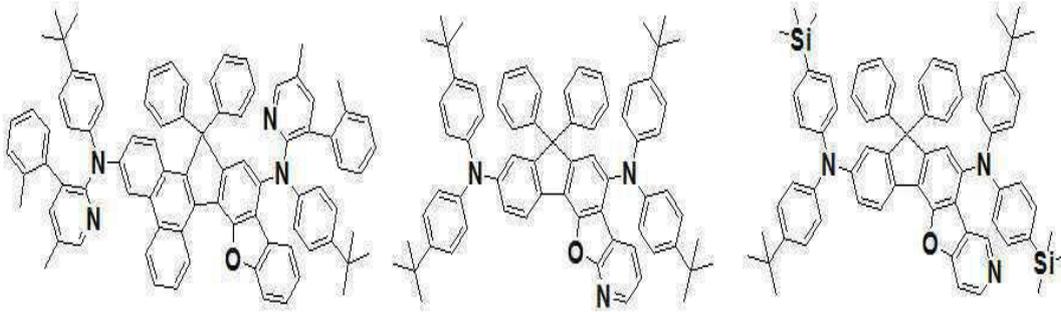
[0243]

[0244] <화학식 154 > <화학식 155 > <화학식 156>



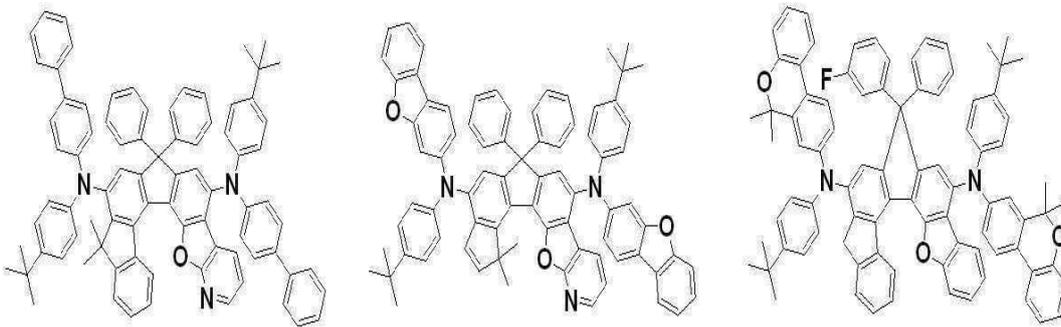
[0245]

[0246] <화학식 157 ><화학식 158 ><화학식 159>



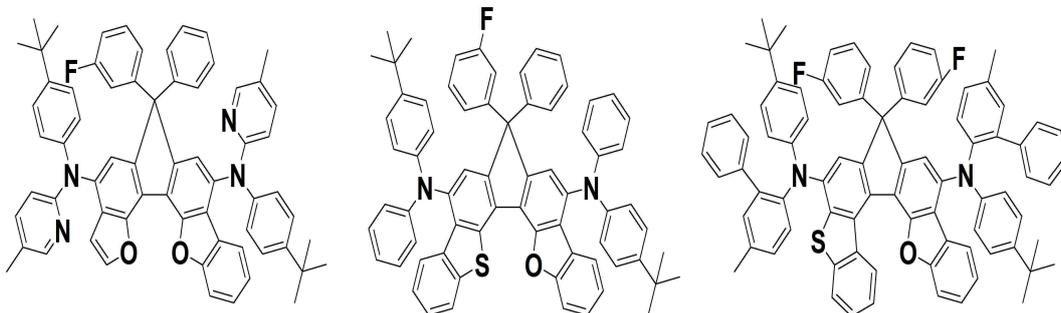
[0247]

[0248] <화학식 160 ><화학식 161 ><화학식 162>



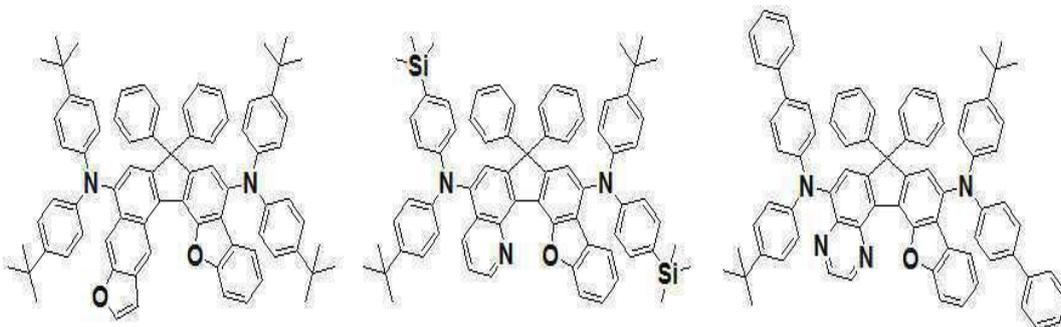
[0249]

[0250] <화학식 163 ><화학식 164 ><화학식 165>



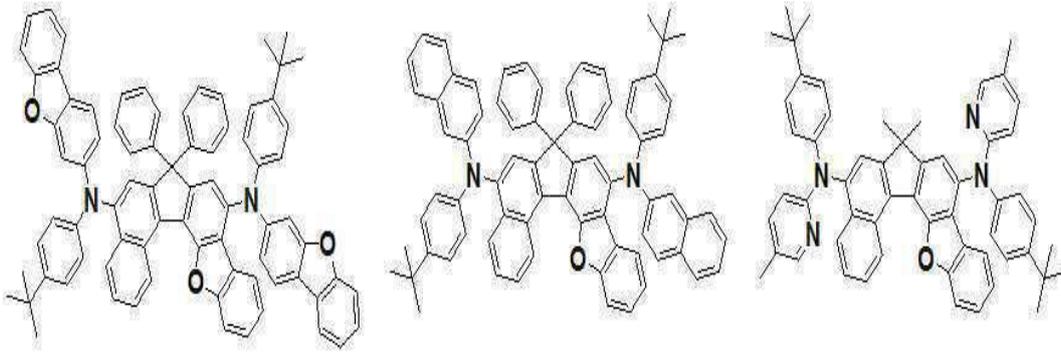
[0251]

[0252] <화학식 166 ><화학식 167 ><화학식 168>



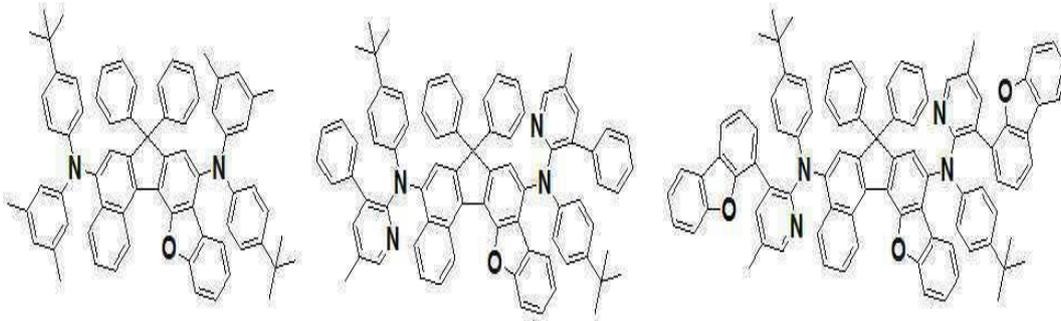
[0253]

[0254] <화학식 169 > <화학식 170 > <화학식 171>



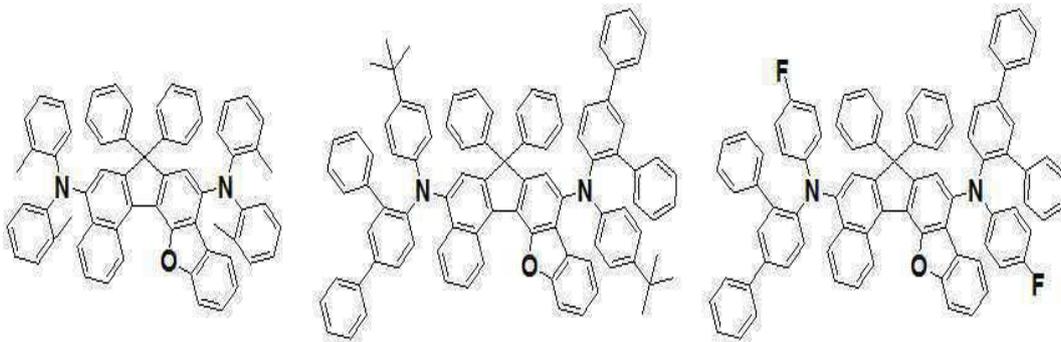
[0255]

[0256] <화학식 172 > <화학식 173 > <화학식 174>



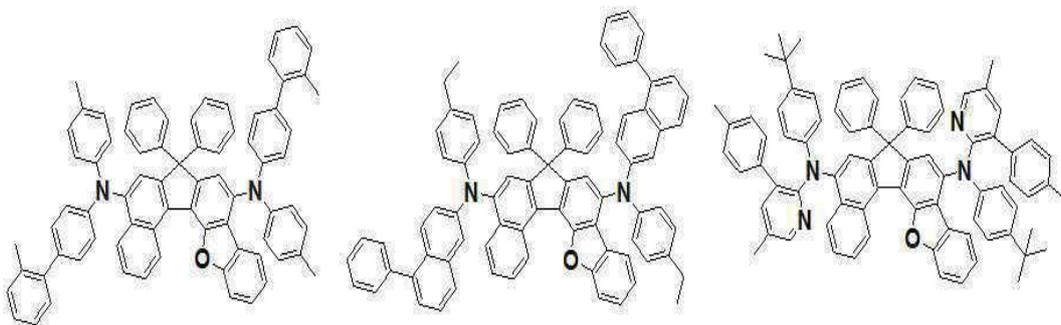
[0257]

[0258] <화학식 175 > <화학식 176 > <화학식 177>



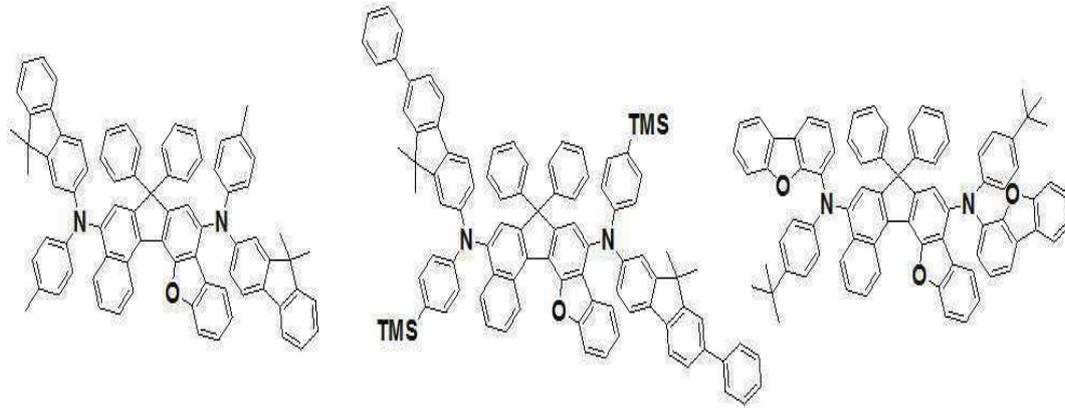
[0259]

[0260] <화학식 178 > <화학식 179 > <화학식 180>



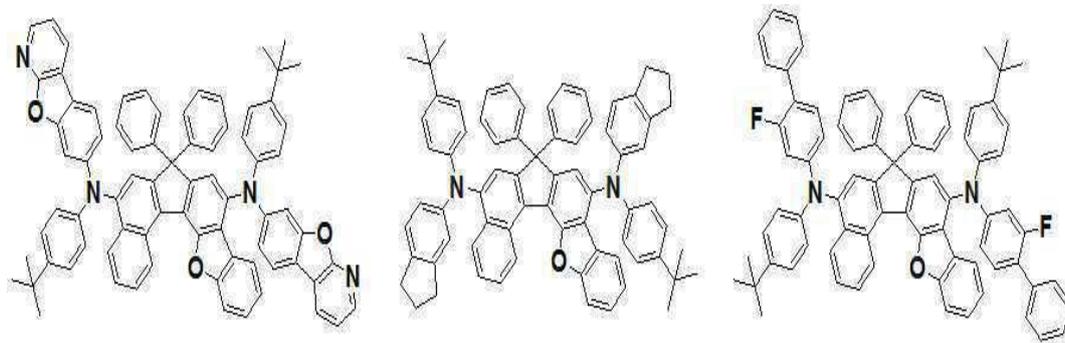
[0261]

[0262] <화학식 181 ><화학식 182 ><화학식 183>



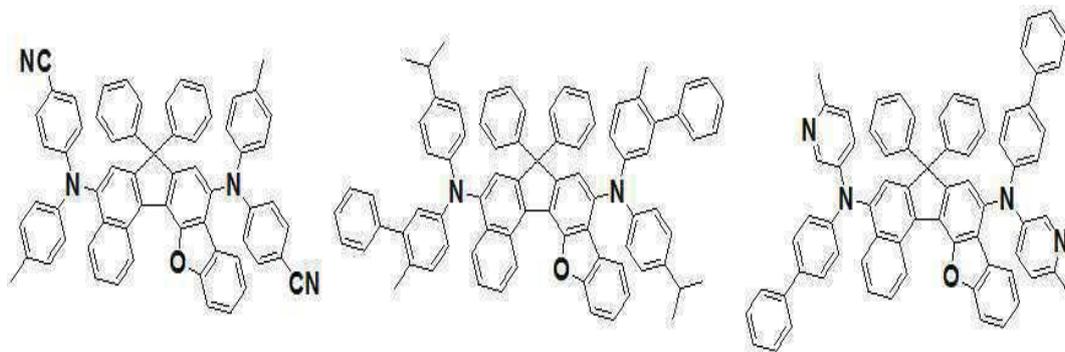
[0263]

[0264] <화학식 184 ><화학식 185 ><화학식 186>



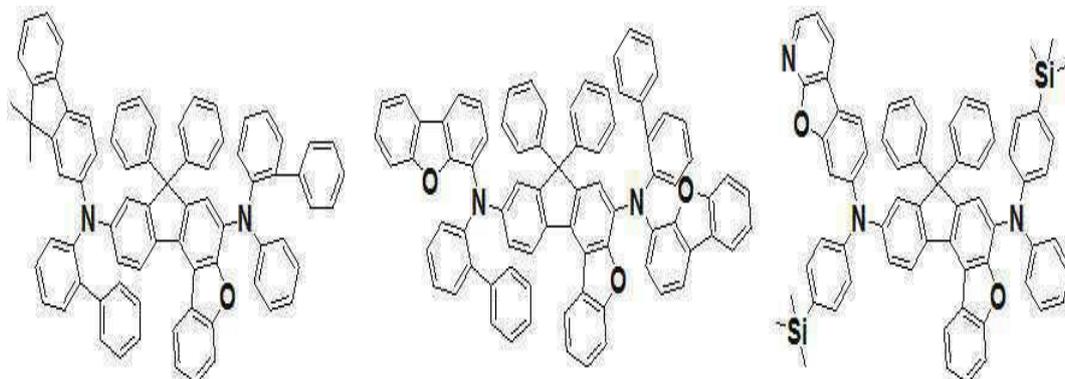
[0265]

[0266] <화학식 187 ><화학식 188 ><화학식 189>



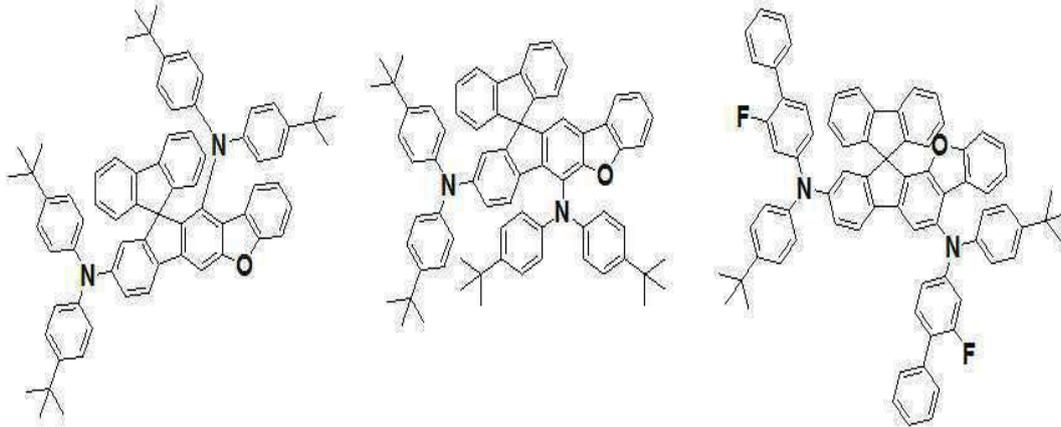
[0267]

[0268] <화학식 190 ><화학식 191 ><화학식 192>



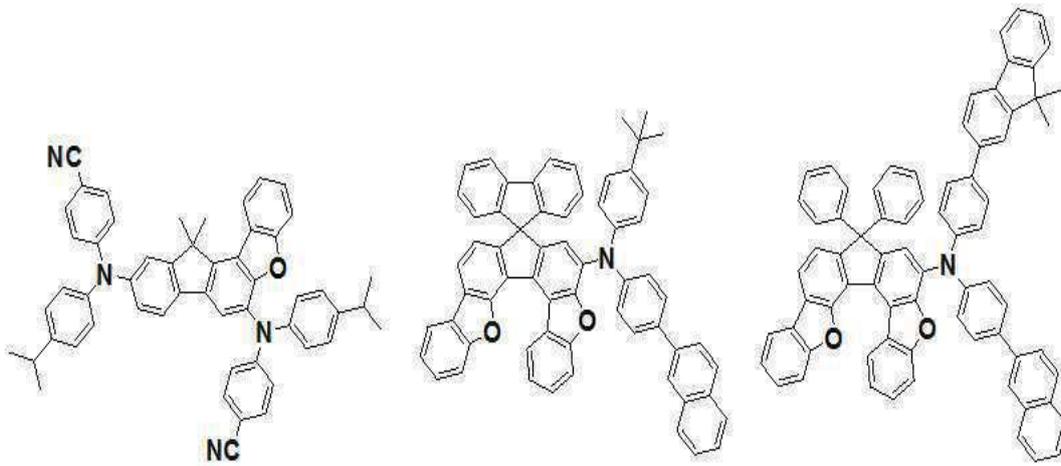
[0269]

[0270] <화학식 193 ><화학식 194 ><화학식 195>



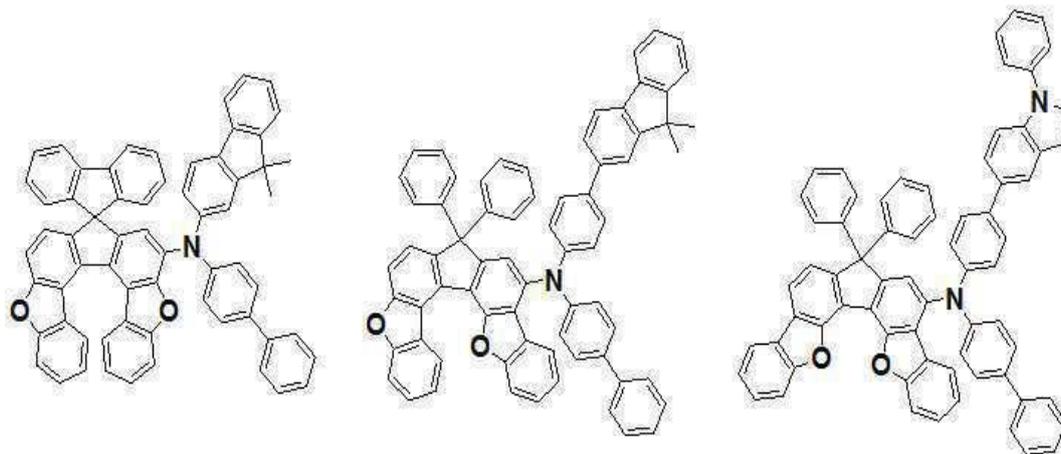
[0271]

[0272] <화학식 196 ><화학식 197 ><화학식 198>



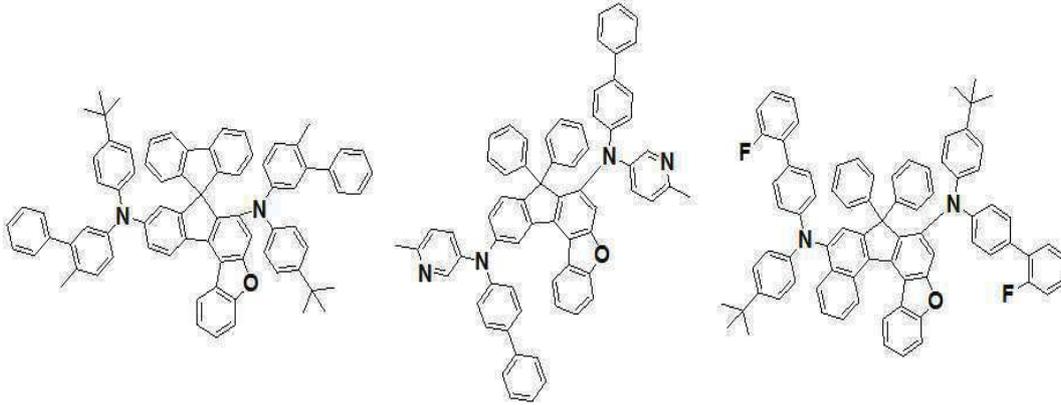
[0273]

[0274] <화학식 199 ><화학식 200 ><화학식 201>



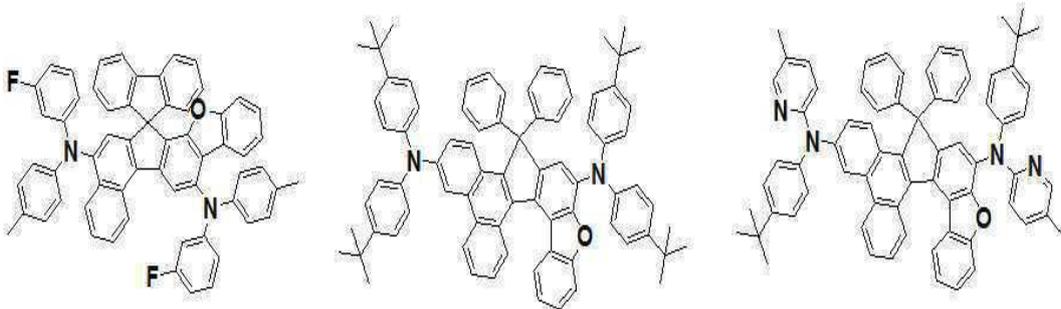
[0275]

[0276] <화학식 202 ><화학식 203 ><화학식 204>



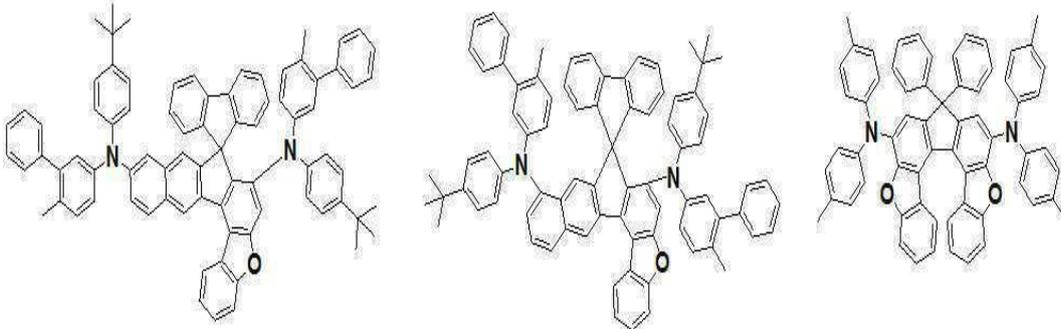
[0277]

[0278] <화학식 205 ><화학식 206 ><화학식 207>



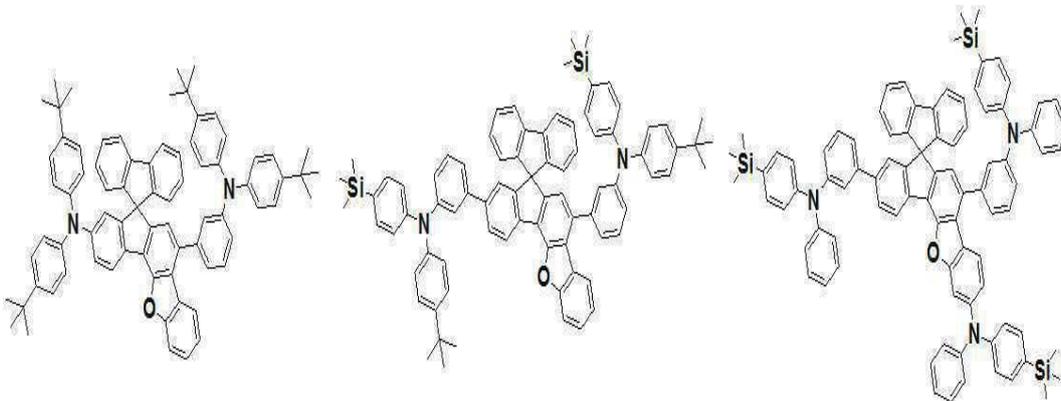
[0279]

[0280] <화학식 208 ><화학식 209 ><화학식 210>



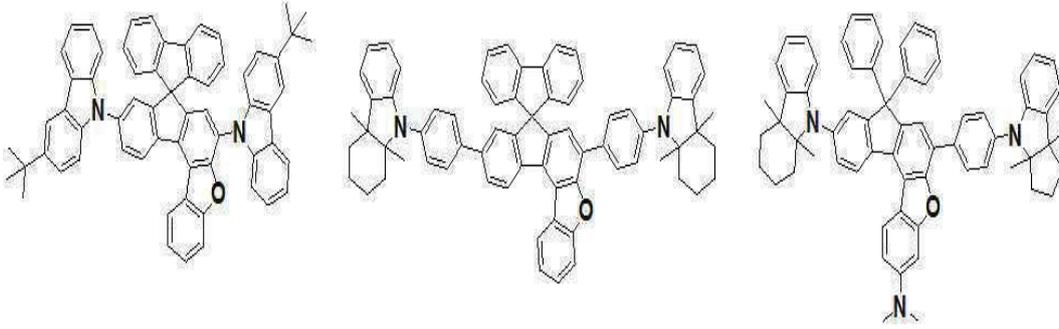
[0281]

[0282] <화학식 211 ><화학식 212 ><화학식 213>



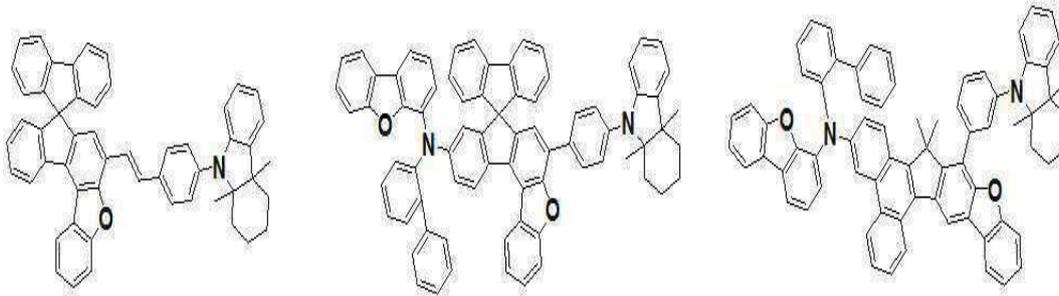
[0283]

[0284] <화학식 214 > <화학식 215 > <화학식 216 >



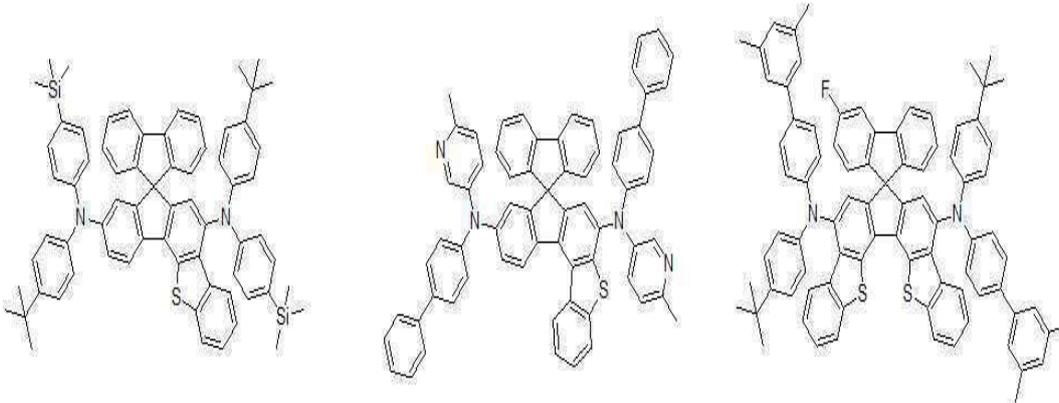
[0285]

[0286] <화학식 217 > <화학식 218 > <화학식 219 >



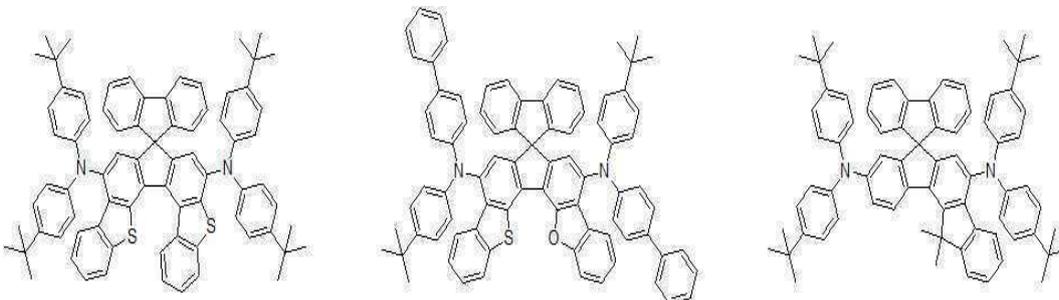
[0287]

[0288] <화학식 220 > <화학식 221 > <화학식 222 >



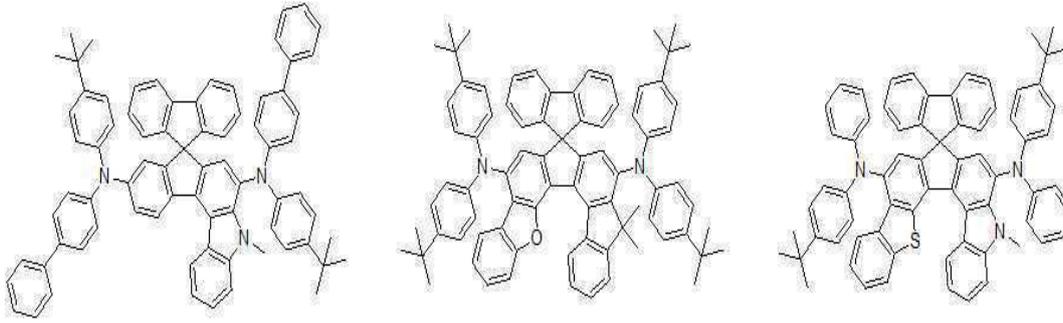
[0289]

[0290] <화학식 223 > <화학식 224 > <화학식 225 >



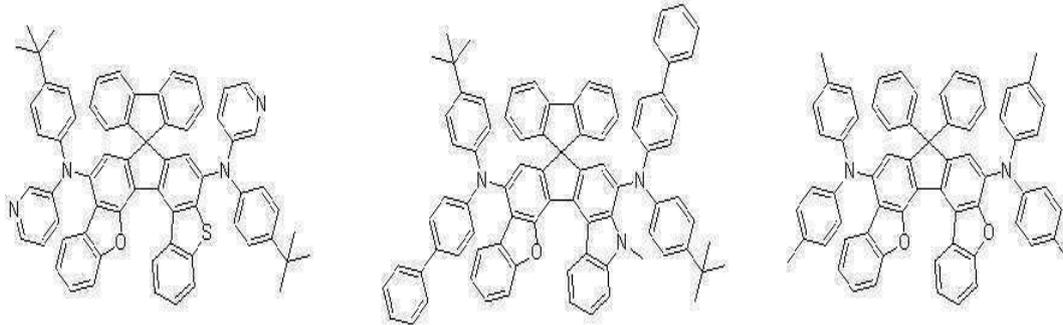
[0291]

[0292] <화학식 226 > <화학식 227 > <화학식 228 >



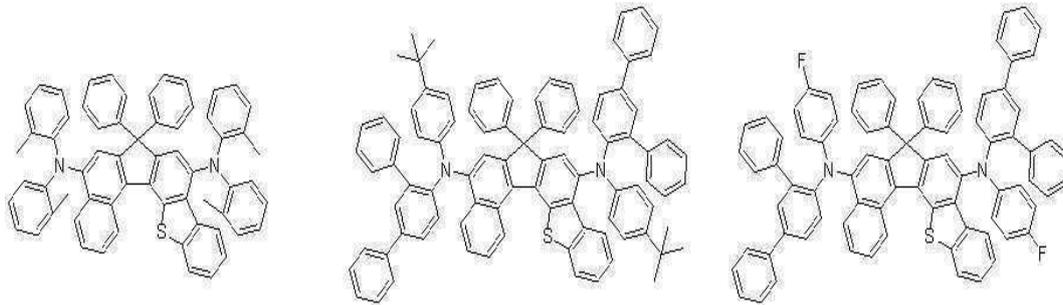
[0293]

[0294] <화학식 229 > <화학식 230 > <화학식 231 >



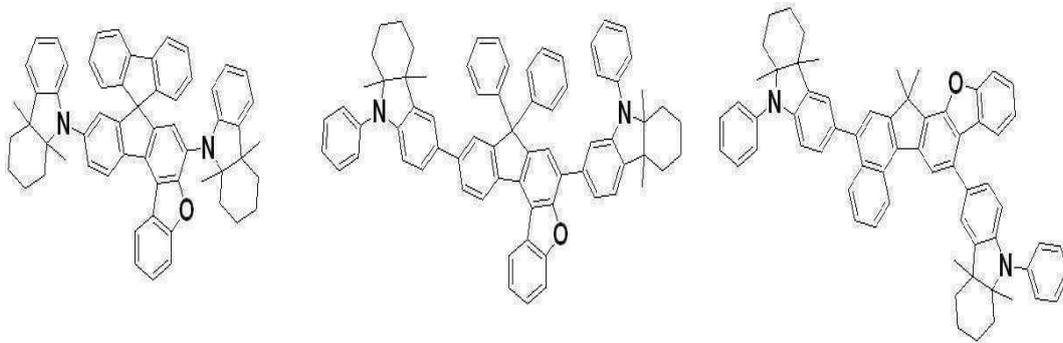
[0295]

[0296] <화학식 232 > <화학식 233 > <화학식 234 >



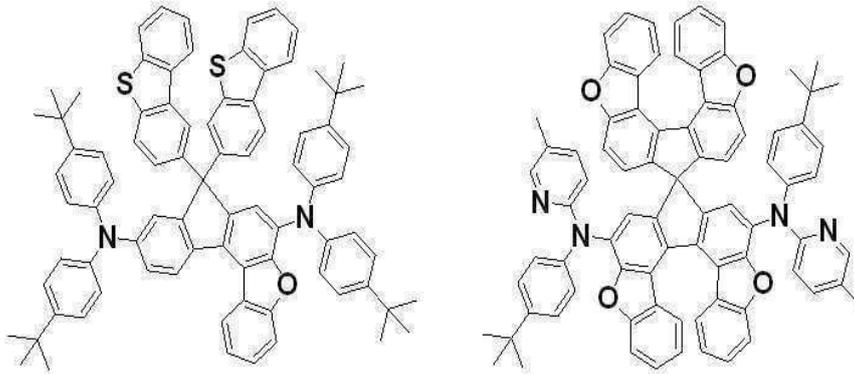
[0297]

[0298] <화학식 235 > <화학식 236 > <화학식 237 >



[0299]

[0300] <화학식 238 > <화학식 239 >



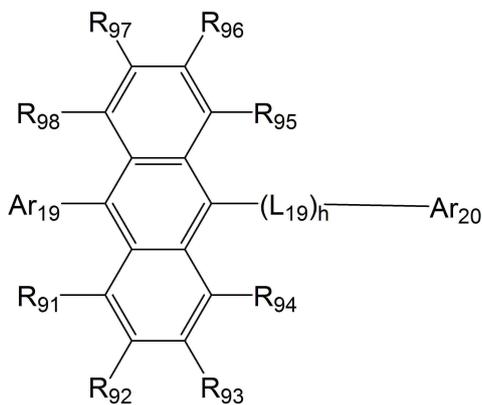
[0301]

[0302] 본 발명에 따른 유기발광소자의 발광층은 호스트와 도판트를 포함하여 이루어지고,

[0303] 상기 [화학식 A] 및 [화학식 B]로 표시되는 아민 화합물은 발광층내 도판트로써 사용되며, 본 발명에서의 발광층의 또 다른 구성요소로서의 호스트 화합물의 예로서, 안트라센 화합물이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0304] 본 발명에서 상기 호스트로서 안트라센 화합물이 사용되는 경우에 이는 아래 화학식 C로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0305] [화학식 C]



[0306]

[0307] 상기 [화학식 C]에서

[0308] R<sub>91</sub> 내지 R<sub>98</sub>은 동일하거나 상이하며, 각각 앞서 기재된 화학식 A 및 화학식 B에서의 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>에서 정의된 바와 동일하며,

[0309] 치환기 Ar<sub>19</sub> 및 Ar<sub>20</sub> 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 중에서 선택되는 어느 하나이며;

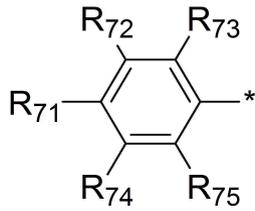
[0310] L<sub>19</sub>는 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0311] h는 1 내지 3의 정수이되, 상기 h가 2 이상인 경우에 각각의 L<sub>19</sub>는 서로 동일하거나 상이하다.

[0312] 보다 구체적으로, 본 발명에서 상기 화학식 C로 표시되는 안트라센 유도체에서의 치환기 Ar<sub>19</sub>는 하기 화학식 C-

1로 표시되는 치환기일 수 있다.

[0313] [화학식 C-1]



[0314]

[0315] 상기 R<sub>71</sub> 내지 R<sub>75</sub>는 각각 동일하거나 상이하고, 각각 앞서 기재된 화학식 A 및 화학식 B에서의 치환기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>에서 정의된 바와 동일하며, 서로 이웃하는 치환기와 결합하여 포화 혹은 불포화 고리를 형성할 수 있다.

[0316]

보다 바람직하게는, 상기 화학식 C의 안트라센 유도체에서 상기 L<sub>19</sub>는 단일결합이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기일 수 있고, 상기 h는 1 내지 2의 정수이되, 상기 h가 2 이상인 경우에 각각의 L<sub>19</sub>는 서로 동일하거나 상이하다.

[0317]

또한 상기 발광층은 상기 도판트와 호스트이외에도 다양한 호스트와 다양한 도펀트 물질을 추가로 포함할 수 있다.

[0318]

본 발명은 유기발광소자내 발광층과 전자밀도조절층을 순차적으로 포함하며 발광층에 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 아민 화합물을 1종 이상 사용하고, 상기 전자밀도조절층에 상기 [화학식 F] 내지 [화학식 H]로 표시되는 화합물 중 1종이상을 사용함으로써, 종래기술에 따른 유기발광소자에 비해 개선된 효율 및 저전압 구동의 특성과 장수명의 효과를 가질 수 있다.

[0319]

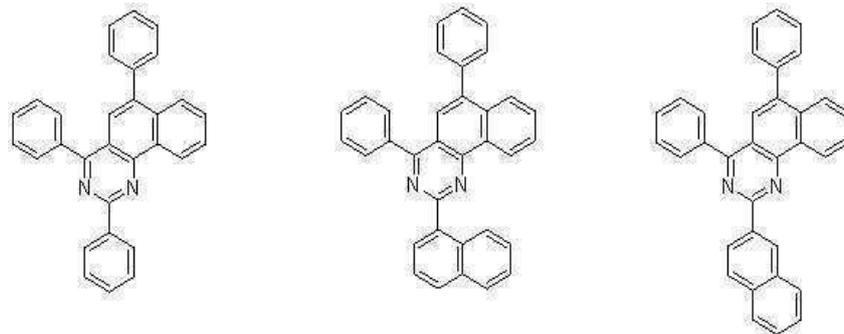
본 발명에서, 상기 전자밀도조절층내 사용가능한 화합물로서, 상기 [화학식 F]로 표시되는 화합물은 [화학식 F]에서의 벤조 퀴나졸린 고리내 치환기 R<sub>18</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기일 수 있다.

[0320]

보다 구체적으로, 상기 [화학식 F]로 표시되는 화합물은 하기 [화합물 1] 내지 [화합물 30]으로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정된 것은 아니다.

[0321]

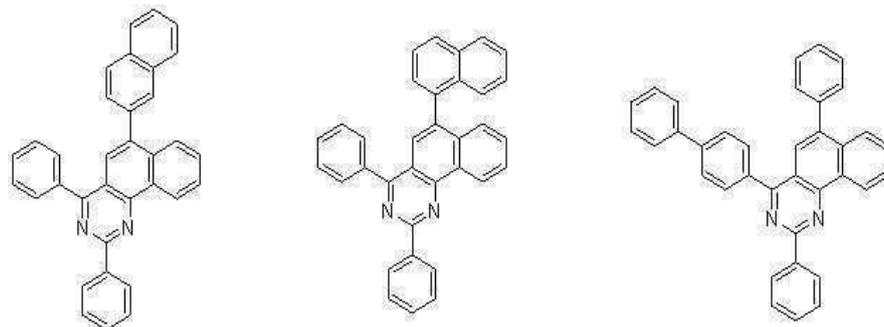
[화합물 1] [화합물 2] [화합물 3]



[0322]

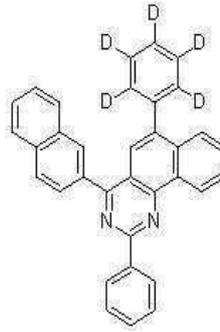
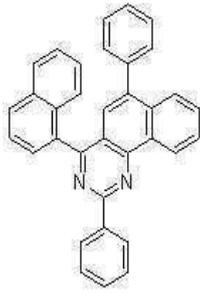
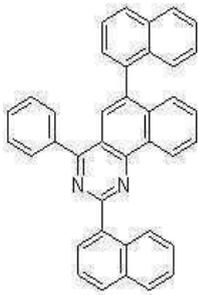
[0323]

[화합물 4] [화합물 5] [화합물 6]



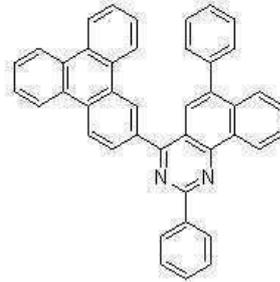
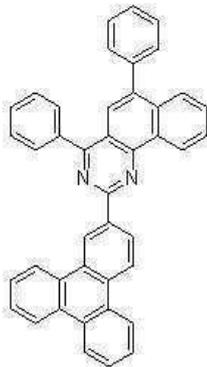
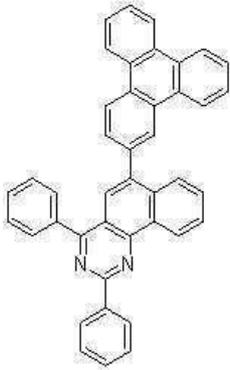
[0324]

[0325] [화합물 7] [화합물 8] [화합물 9]



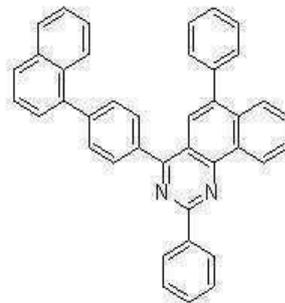
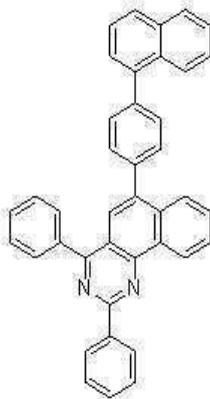
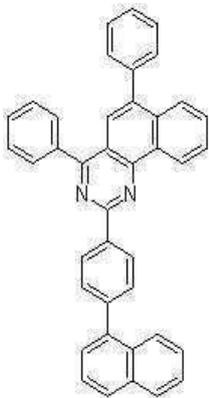
[0326]

[0327] [화합물 10] [화합물 11] [화합물 12]



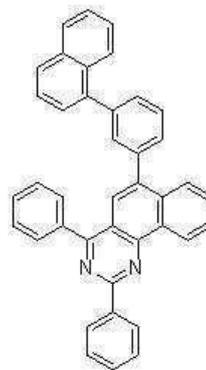
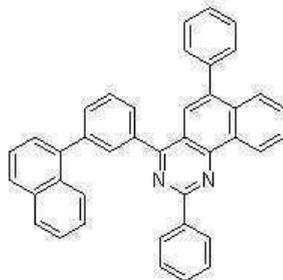
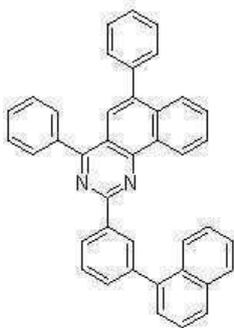
[0328]

[0329] [화합물 13] [화합물 14] [화합물 15]



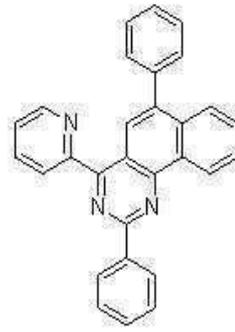
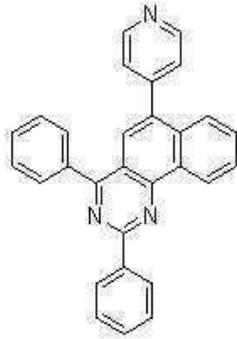
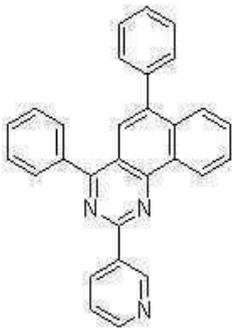
[0330]

[0331] [화합물 16] [화합물 17] [화합물 18]



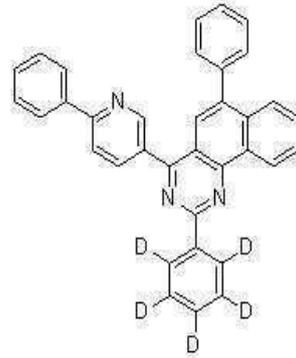
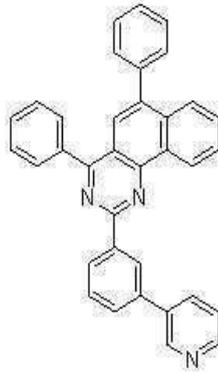
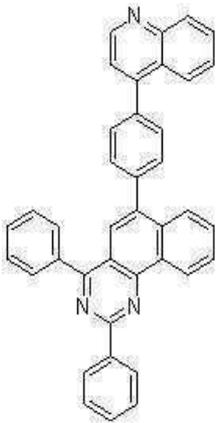
[0332]

[0333] [화합물 19] [화합물 20] [화합물 21]



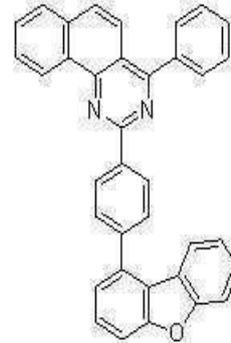
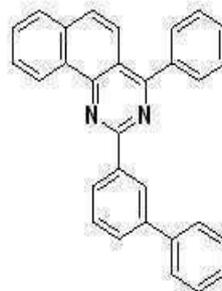
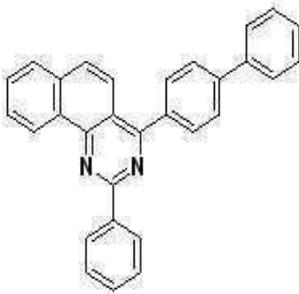
[0334]

[0335] [화합물 22] [화합물 23] [화합물 24]



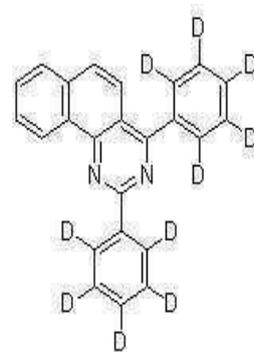
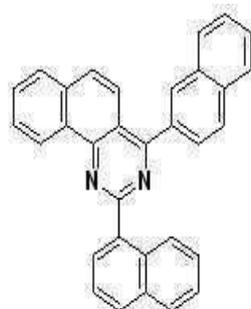
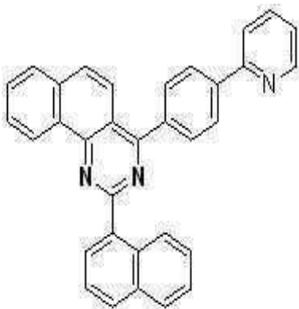
[0336]

[0337] [화합물 25] [화합물 26] [화합물 27]



[0338]

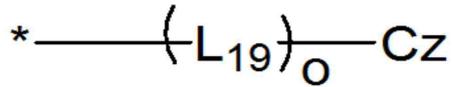
[0339] [화합물 28] [화합물 29] [화합물 30]



[0340]

[0341] 또한 본 발명에서의 상기 전자밀도조절층내 사용가능한 화합물로서, 상기 [화학식 G]로 표시되는 화합물은 [화학식 G]에서의 상기 Z1 및 Z2중 적어도 하나가 하기 [구조식 B]일 수 있다.

[0342] [구조식 B]



[0343]

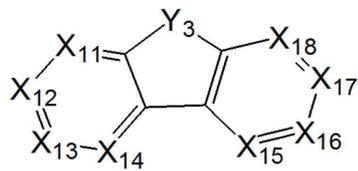
[0344] 상기 [구조식 B]에서, Cz는 치환 또는 비치환된 카바졸기이고,

[0345] L19는 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며, 바람직하게는 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택될 수 있고,

[0346] o는 0 내지 2의 정수이다.

[0347] 또한, 본 발명에서의 상기 [화학식 G]내 [구조식 A]에서의 HAr은 하기 [구조식 C]로 표시되는 치환기 일 수 있다.

[0348] [구조식 C]



[0349]

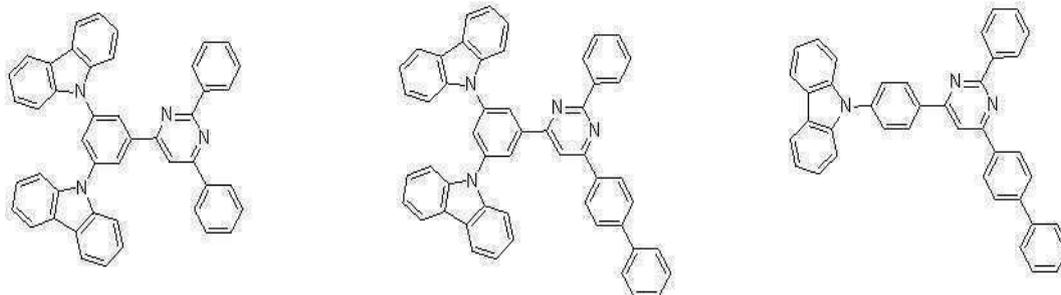
[0350] 상기 [구조식 C]에서,

[0351] X11 내지 X18은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 N 또는 CR31이되, 이들중 하나는 구조식 A내 연결기 L13에 연결되는 단일 결합을 포함하는 탄소원자일 수 있고, Y3은 O, 또는 S 이며, R31은 상기 화학식 G에서의 R'와 동일하고, 이 경우에, 상기 CR31이 2개 이상인 경우에 이들은 각각 동일하거나 상이하다.

[0352] 일실시예로서, 본 발명에서의 상기 [화학식 G]내 X1 내지 X3 중 적어도 두 개가 N일 수 있다. 즉, 상기 [화학식 G]로 표시되는 전자밀도 조절층용 재료는 피리미딘 구조를 가질 수 있다.

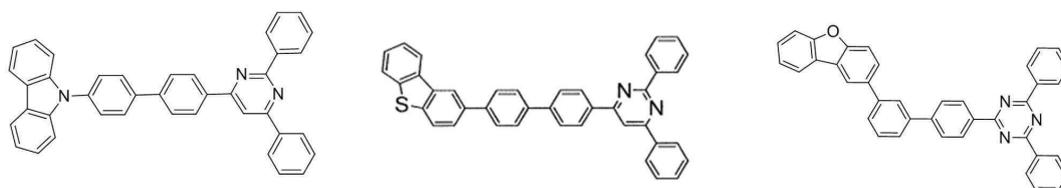
[0353] 본 발명에서의 상기 [화학식 G]로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 [화합물101] 내지 [화합물132]으로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정된 것을 아니다.

[0354] [화합물 101] [화합물 102] [화합물 103]



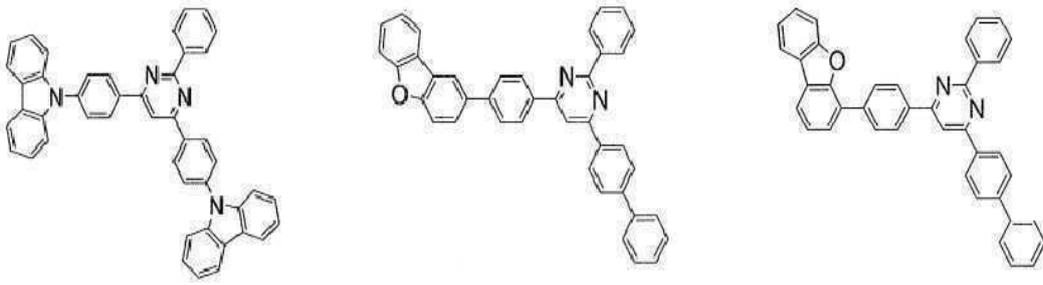
[0355]

[0356] [화합물 104] [화합물 105] [화합물 106]



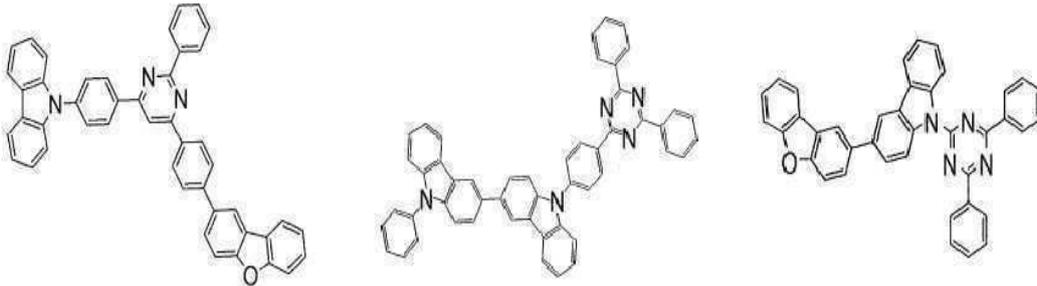
[0357]

[0358] [화합물 107] [화합물 108] [화합물 109]



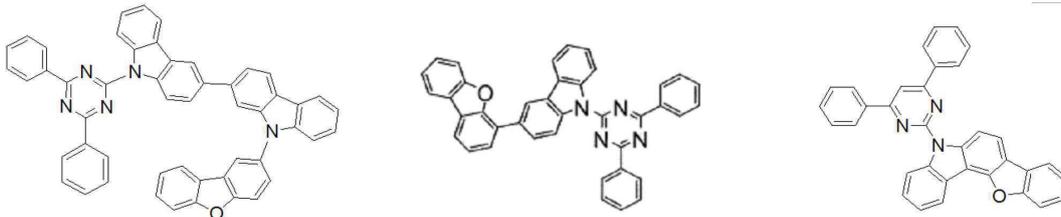
[0359]

[0360] [화합물 110] [화합물 111] [화합물 112]



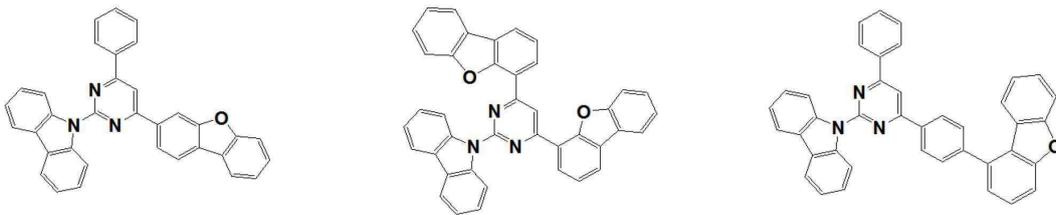
[0361]

[0362] [화합물 113] [화합물 114] [화합물 115]



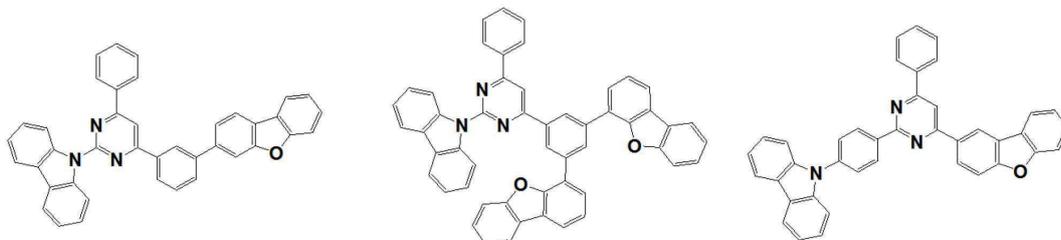
[0363]

[0364] [화합물 116] [화합물 117] [화합물 118]



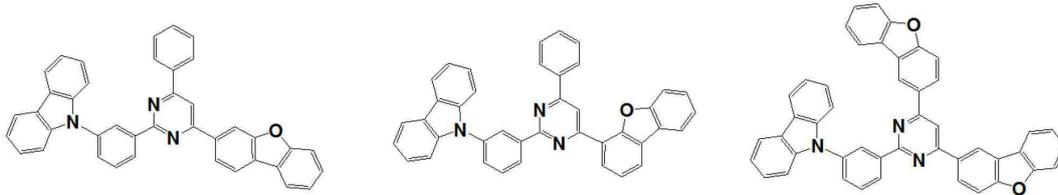
[0365]

[0366] [화합물 119] [화합물 120] [화합물 121]



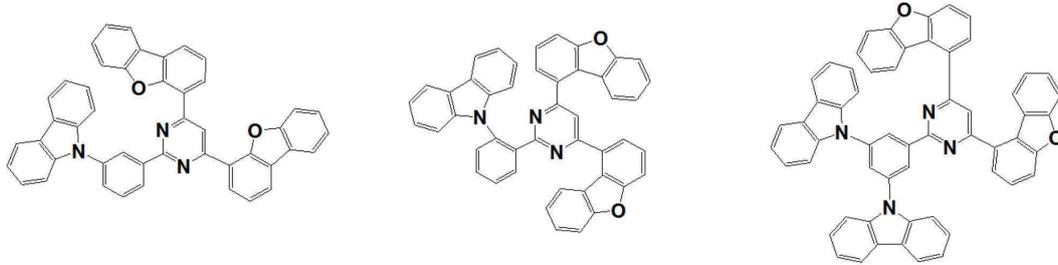
[0367]

[0368] [화합물 122] [화합물 123] [화합물 124]



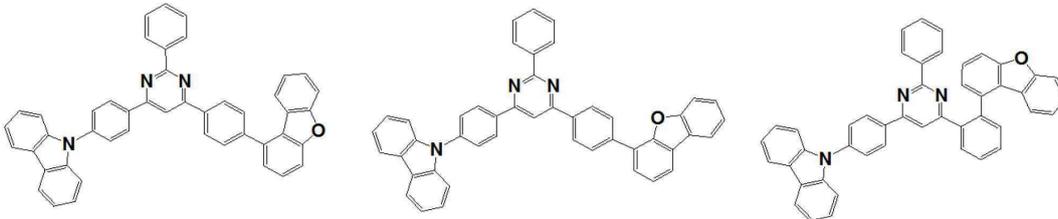
[0369]

[0370] [화합물 125] [화합물 126] [화합물 127]



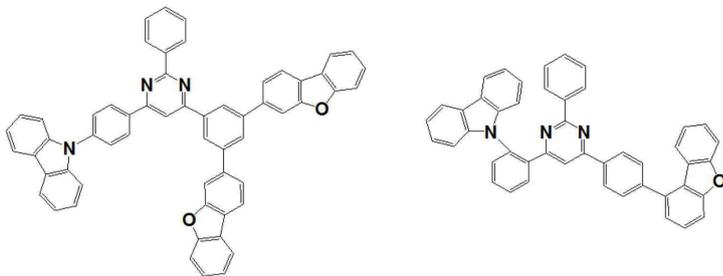
[0371]

[0372] [화합물 128] [화합물 129] [화합물 130]



[0373]

[0374] [화합물 131] [화합물 132]



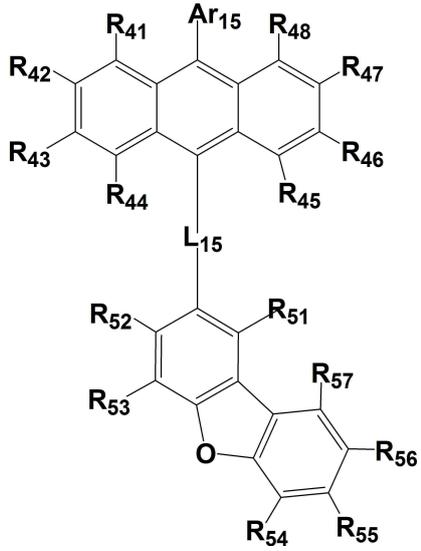
[0375]

[0376] 한편, 본 발명에서의 전자밀도조절층에 사용할 수 있는, 상기 [화합식 H]로 표시되는 화합물은 안트라센 고리의 10번 위치에 치환기 Z<sub>11</sub>이 결합하며, 또한 안트라센 고리의 9번 위치에 연결기 L<sub>14</sub>가 결합되고 상기 연결기 L<sub>14</sub>와 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기가 결합되는 것을 특징으로 한다.

[0377] 일실시예로서, 본 발명에서 상기 [화합식 H] 내 L<sub>14</sub>는 단일결합, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴기이고, 치환기 Z<sub>11</sub> 및 Z<sub>12</sub>는 각각 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기중 어느 하나이되, 상기 치환기 Z<sub>11</sub> 및 Z<sub>12</sub> 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기일 수 있다.

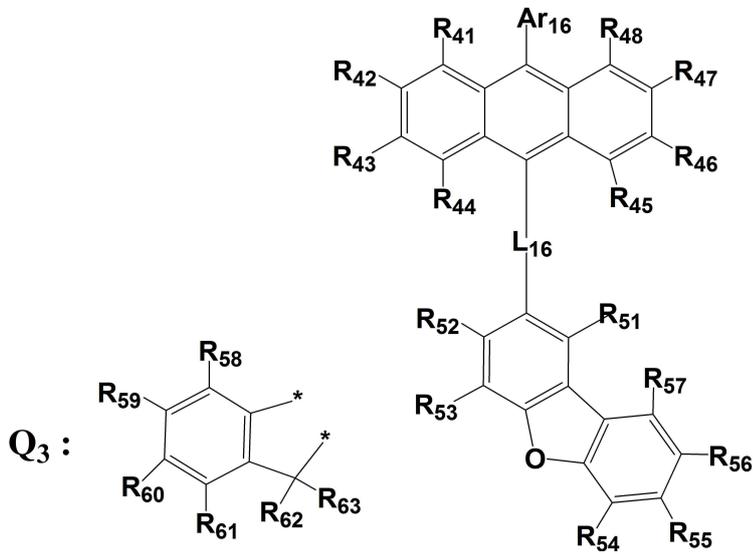
[0378] 보다 구체적으로, 본 발명에서의 상기 [화합식 H]로 표시되는 화합물은 [화합식 H-1] 내지 [화합식 H-4]로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0379] [화학식 H-1]



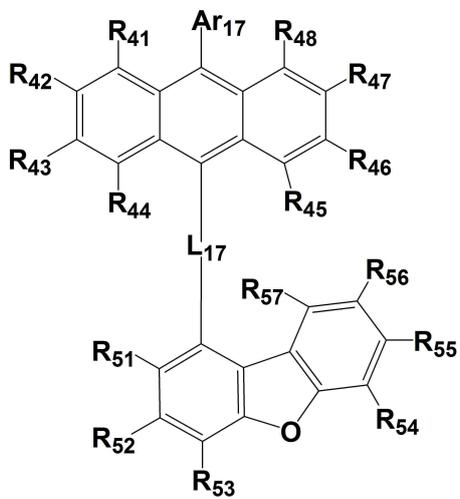
[0380]

[0381] [화학식 H-2]



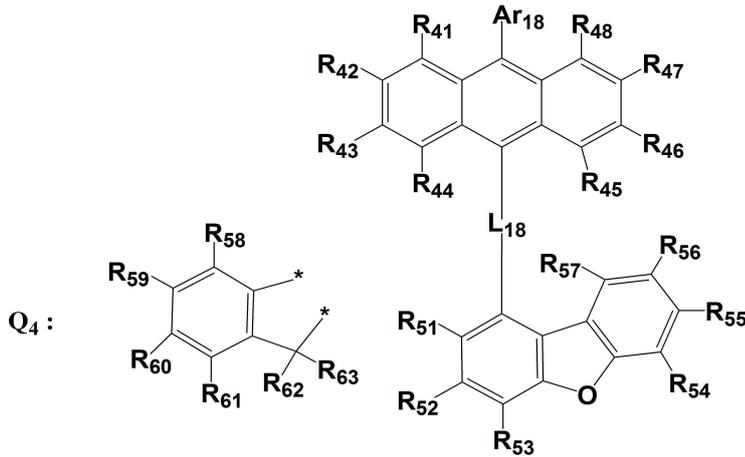
[0382]

[0383] [화학식 H-3]



[0384]

[0385] [화학식 H-4]



[0386]

[0387] 상기 [화학식 H-1] 내지 [화학식 H-4]에서,

[0388] 치환기 R<sub>41</sub> 내지 R<sub>48</sub>, R<sub>51</sub> 내지 R<sub>63</sub>은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 게르마늄기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 붕소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알루미늄기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 싸이올기, 히드록시기, 셀레늄기, 텔루륨기, 아미드기, 에테르기 및 에스테르기 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0389] 상기 치환기 Ar<sub>15</sub> 내지 Ar<sub>18</sub>은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기이며;

[0390] 상기 연결기 L<sub>15</sub> 내지 L<sub>18</sub>은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 50의 헤테로아릴렌기 중에서 선택되며,

[0391] 상기 [화학식 H-2]에서, 치환기 R<sub>52</sub> 및 R<sub>53</sub> 또는 R<sub>54</sub> 내지 R<sub>57</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 Q3 내의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합고리를 형성하기 위한 단일결합이며,

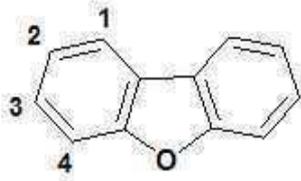
[0392] 상기 [화학식 H-4]에서, 치환기 R<sub>51</sub> 내지 R<sub>53</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기 또는 치환기 R<sub>54</sub> 내지 R<sub>57</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 Q4 내의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합고리를 형성하기 위한 단일결합이며,

[0393] 상기 R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub>은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

[0394] 상기 '치환 또는 비치환된'에서의 '치환'은 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 7 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 의미한다.

[0395] 또한 본 발명에서의 상기 [화학식 H]내 치환기 Z<sub>11</sub>은 각각 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기일 수 있다.

[0396] 즉, 상기 [화학식 H-1] 내지 [화학식 H-4]로 표시되는 전자밀도조절층에 사용될 수 있는 화합물은 안트라센기의 9번위치에 연결기가 결합되고 상기 연결기에 하기 그림 1의 디벤조퓨란기의 1번 또는 2번위치가 결합되는 것을 기술적 특징으로 할 수 있다.



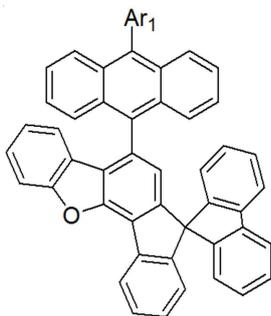
[그림 1]

[0397] 한편, 상기 [화학식 H-2] 및 [화학식 H-4]에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 전자밀도조절층의 안트라센 유도체는 화학식 H-2 에서, 디벤조퓨란 고리내 치환기 R<sub>52</sub> 및 R<sub>53</sub>, 또는 치환기 R<sub>54</sub> 내지 R<sub>57</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 구조식 Q3 내의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub> 에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합고리를 형성하기 위한 단일결합이며, 또한 화학식 H-4에서, 디벤조퓨란 고리내 치환기 R<sub>51</sub> 내지 R<sub>53</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기, 또는 치환기 R<sub>54</sub> 내지 R<sub>57</sub> 중 서로 인접한 두개의 치환기는 각각 상기 구조식 Q4 내의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub>에 연결된 탄소원자를 포함하는 5원환을 형성함으로써 축합고리를 형성하기 위한 단일결합일 수 있다.

[0399] 일실시예로서, 본 발명에서의 화학식 H-2내 상기 구조식 Q3의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub> 은 각각 동일하거나 상이하며 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기 일 수 있고, 또한, 화학식 H-4내 상기 구조식 Q4 의 치환기 R<sub>62</sub> 및 치환기 R<sub>63</sub> 은 각각 동일하거나 상이하며 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기 일 수 있다.

[0400] 한편, 상기 화학식 H-2에서의 치환기 R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub> 는 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고 또한, 화학식 H-4에서의 치환기 R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub>은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있어, 추가의 축합고리를 포함할 수 있다.

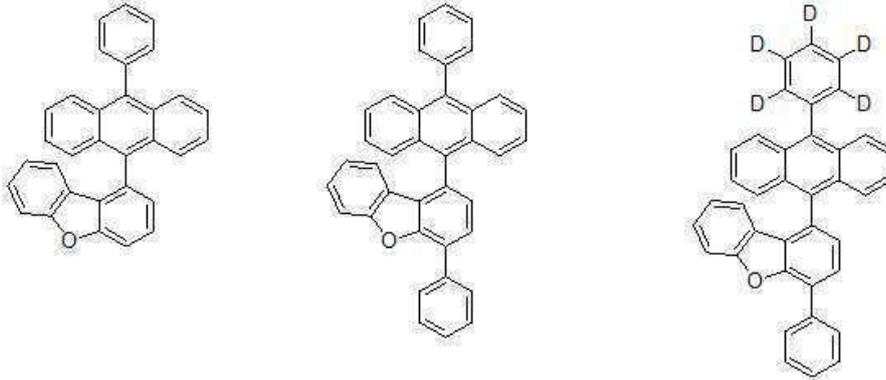
[0401] 예시적으로, 화학식 H-4로 표시되는 화합물에서 상기 치환기 R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub> 이 서로 연결되는 경우 하기 그림 2에 도시된 바와 같이 치환되거나 치환되지 않은 스피로비스플루오렌 고리를 포함할 수 있으며, 마찬가지로 화학식 H-2로 표시되는 화합물은 상기 치환기 R<sub>62</sub> 및 R<sub>63</sub>이 서로 연결되는 경우 치환되거나 치환되지 않은 스피로비스플루오렌 고리를 포함할 수 있다.



[그림 2]

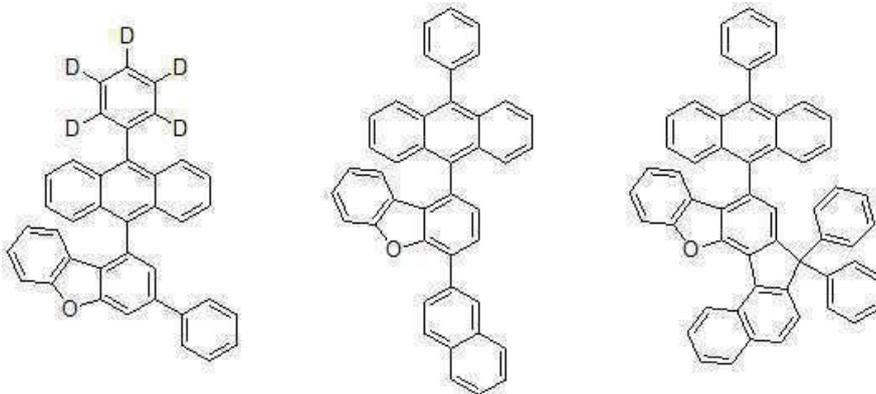
[0402] 본 발명에서의 상기 전자밀도조절층에 사용될 수 있는, [화학식 H] 로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 [화합물 201] 내지 [화합물 348]으로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정된 것을 아니다.

[0404] <화합물 201> <화합물 202><화합물 203>



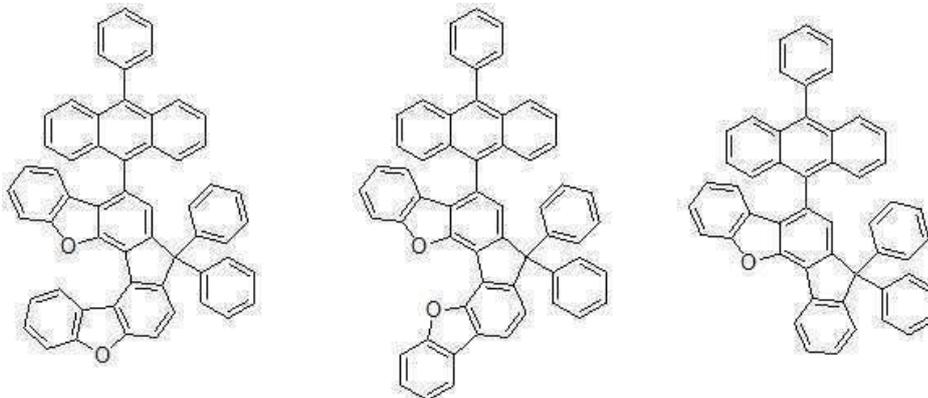
[0405]

[0406] <화합물 204><화합물 205><화합물 206>



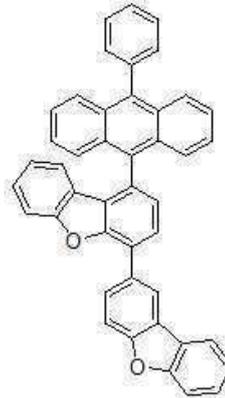
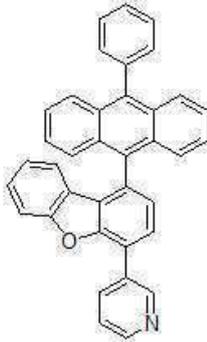
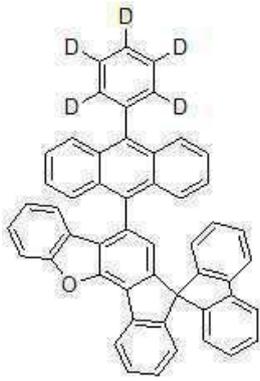
[0407]

[0408] <화합물 207><화합물 208><화합물 209>



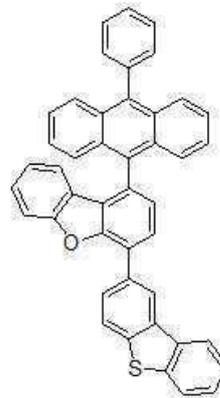
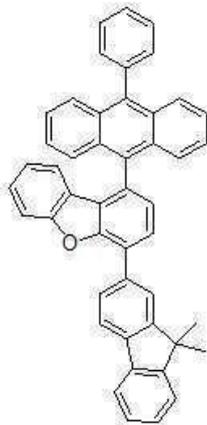
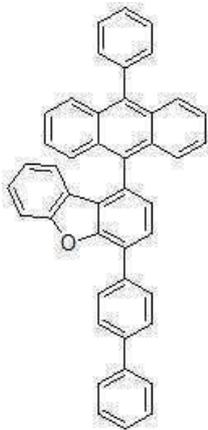
[0409]

[0410] <화합물 210><화합물 211><화합물 212>



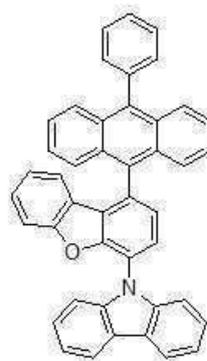
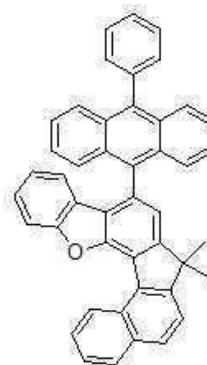
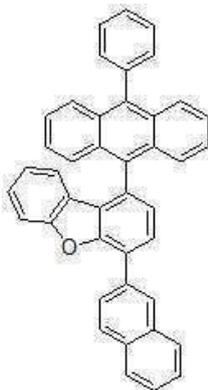
[0411]

[0412] <화합물 213><화합물 214><화합물 215>



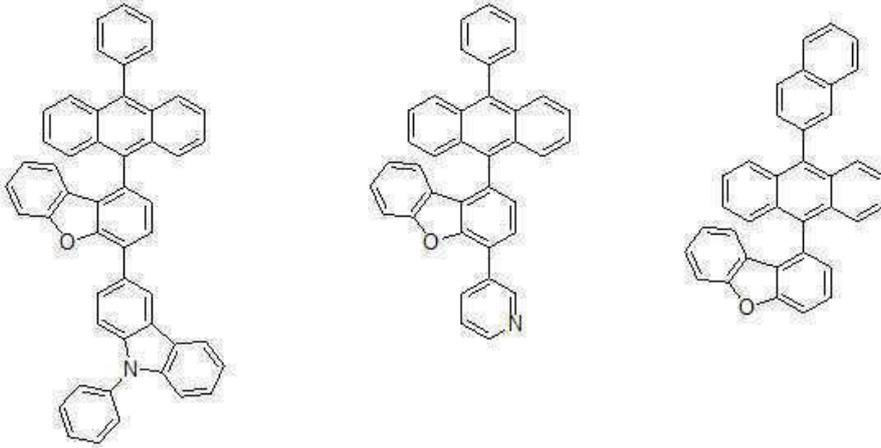
[0413]

[0414] <화합물 216><화합물 217><화합물 218>



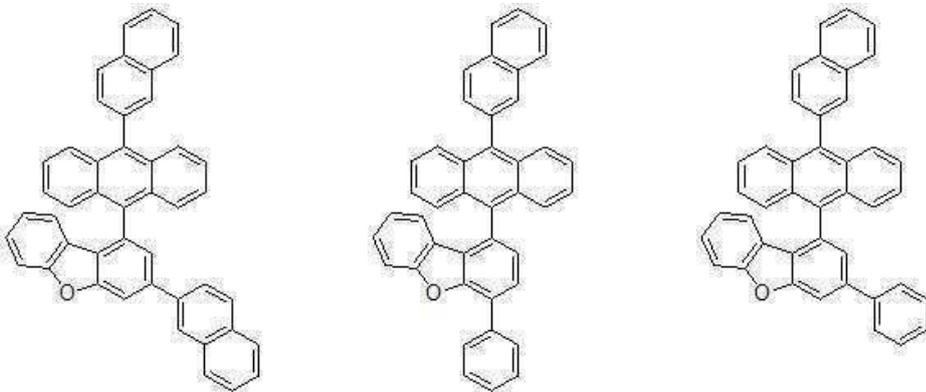
[0415]

[0416] <화합물 219><화합물 220><화합물 221>



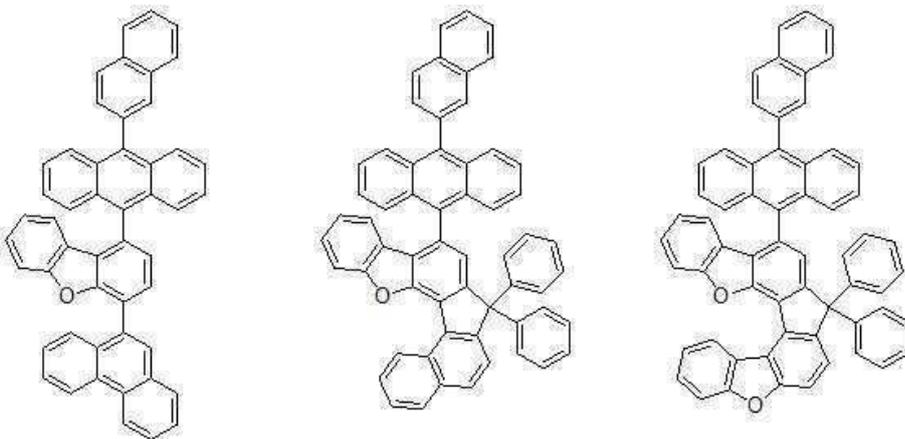
[0417]

[0418] <화합물 222><화합물 223><화합물 224>



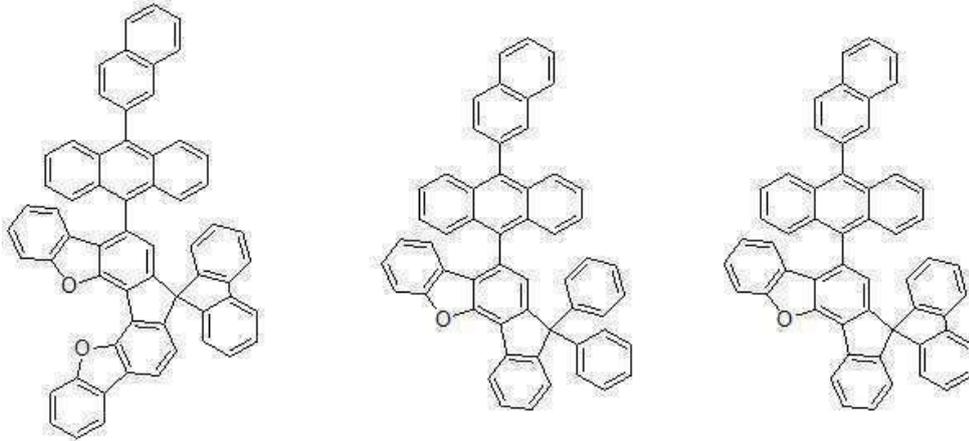
[0419]

[0420] <화합물 225><화합물 226><화합물 227>



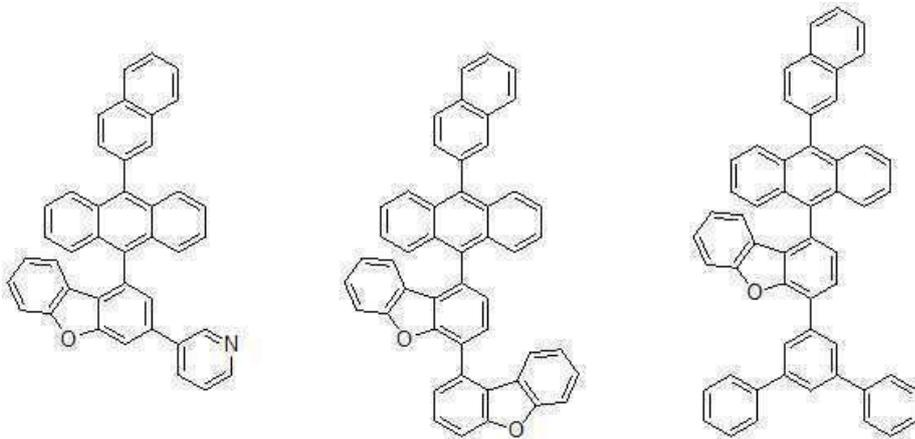
[0421]

[0422] <화합물 228><화합물 229><화합물 230>



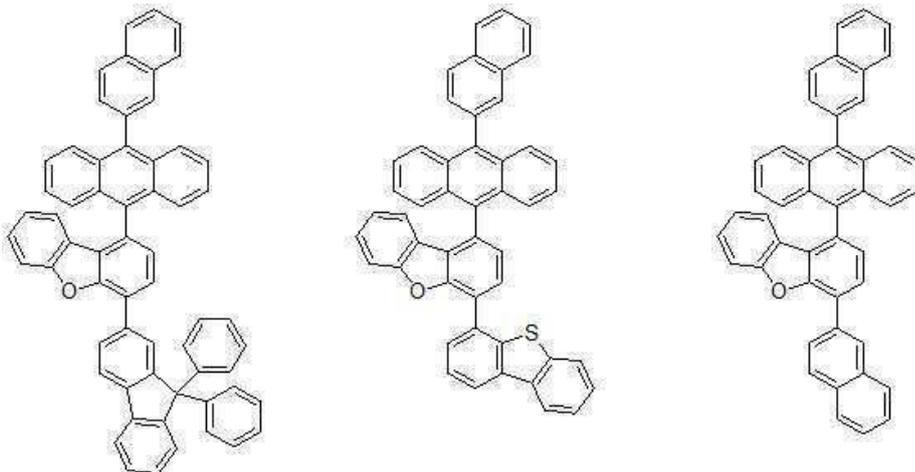
[0423]

[0424] <화합물 231><화합물 232><화합물 233>



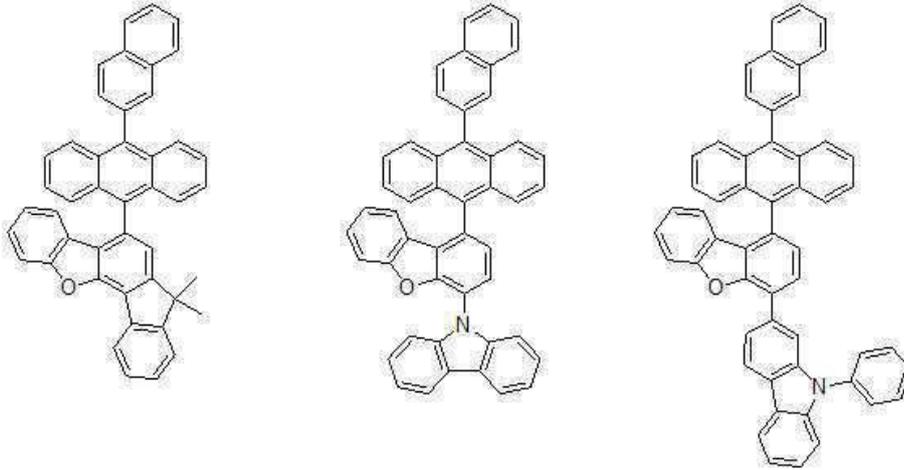
[0425]

[0426] <화합물 234><화합물 235><화합물 236>



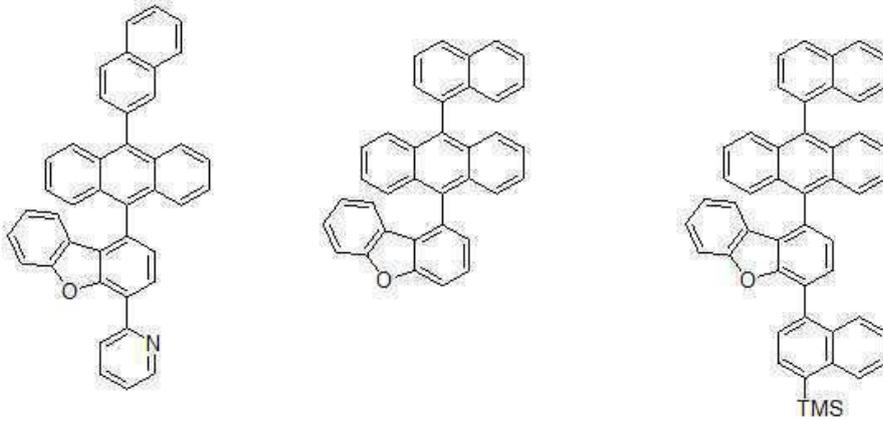
[0427]

[0428] <화합물 237><화합물 238><화합물 239>



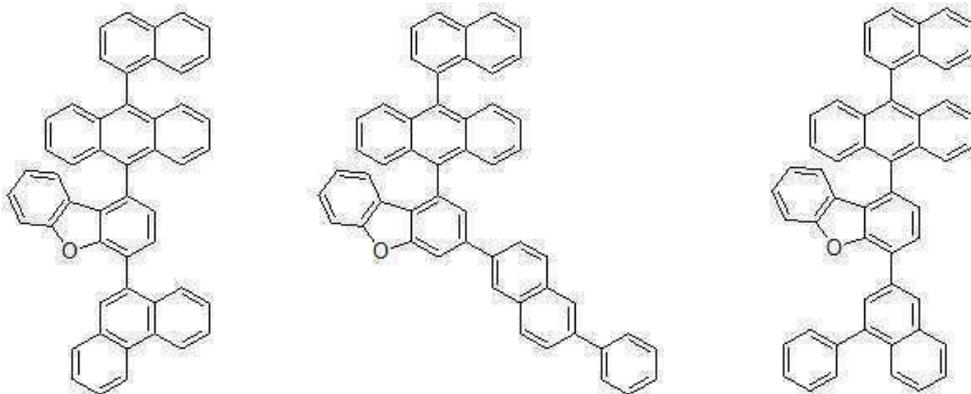
[0429]

[0430] <화합물 240><화합물 241><화합물 242>



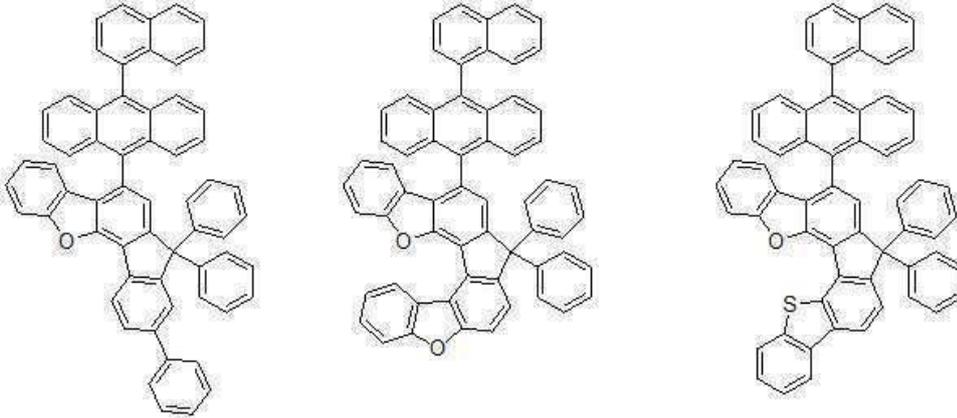
[0431]

[0432] <화합물 243><화합물 244><화합물 245>



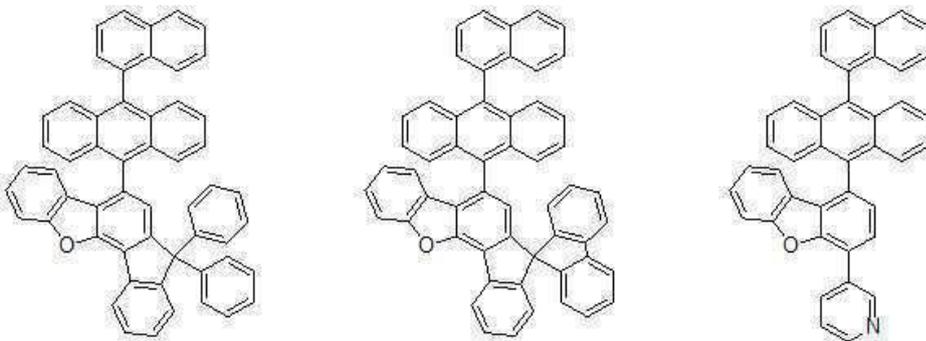
[0433]

[0434] <화합물 246><화합물 247><화합물 248>



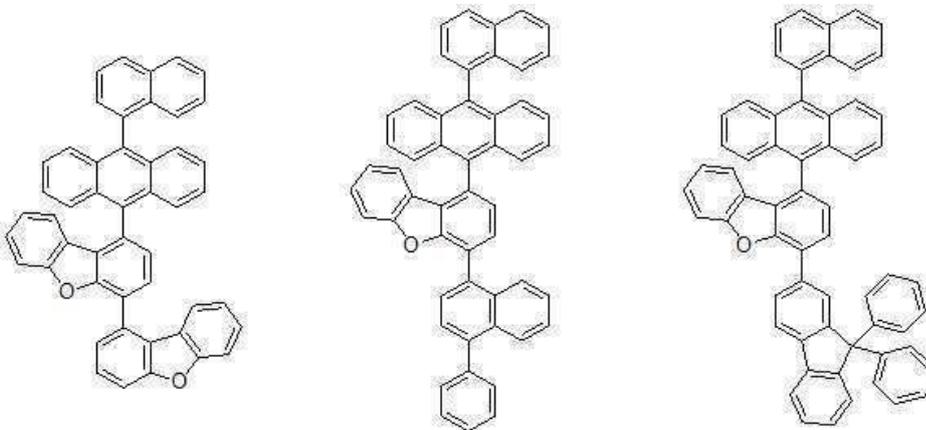
[0435]

[0436] <화합물 249><화합물 250><화합물 251>



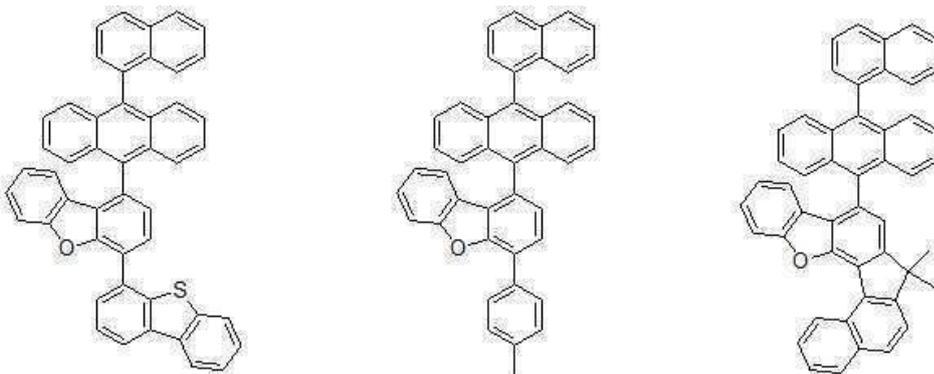
[0437]

[0438] <화합물 252><화합물 253><화합물 254>



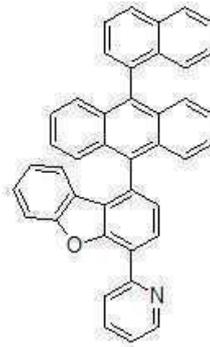
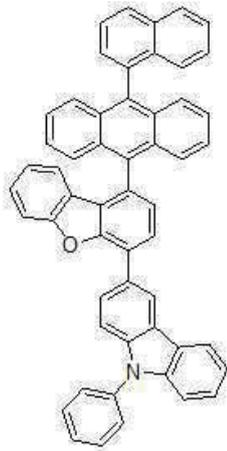
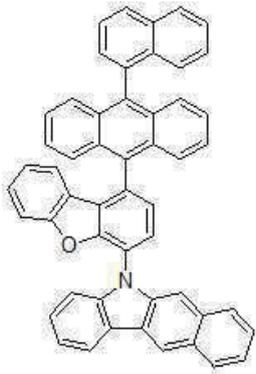
[0439]

[0440] <화합물 255><화합물 256><화합물 257>



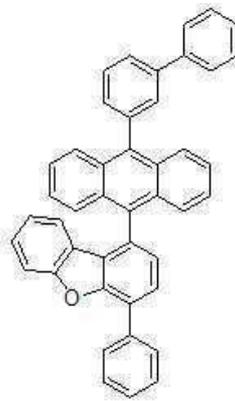
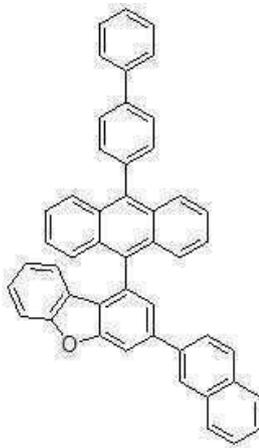
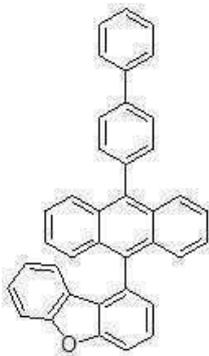
[0441]

[0442] <화합물 258><화합물 259><화합물 260>



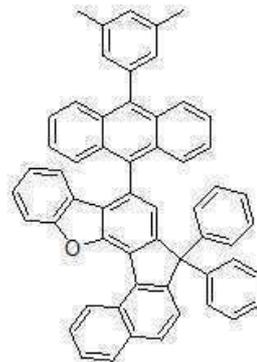
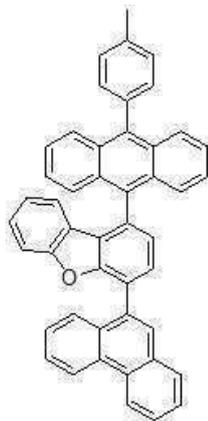
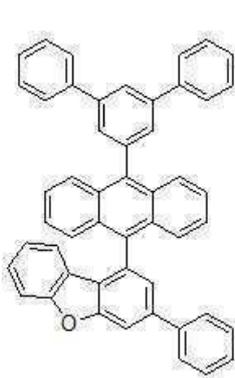
[0443]

[0444] <화합물 261><화합물 262><화합물 263>



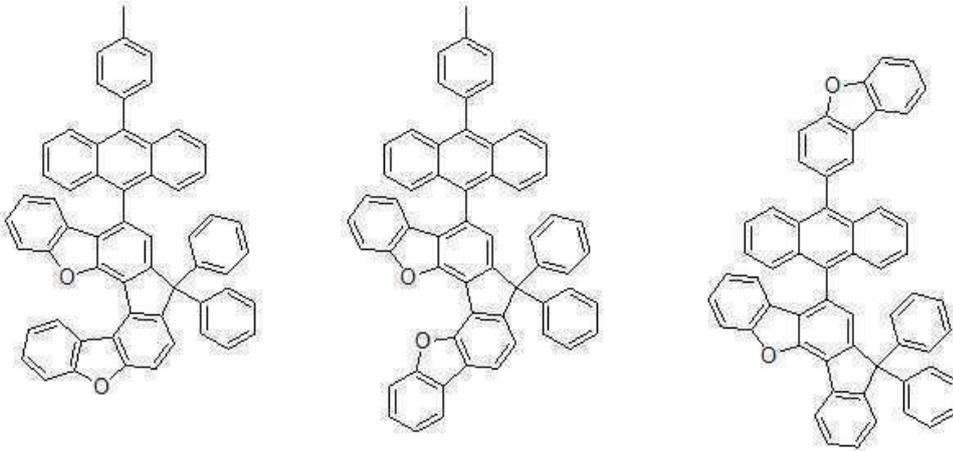
[0445]

[0446] <화합물 264><화합물 265><화합물 266>



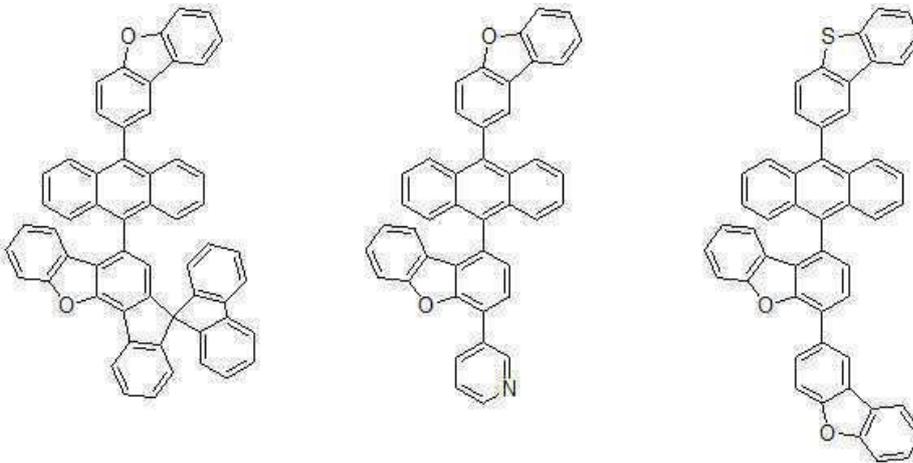
[0447]

[0448] <화합물 267><화합물 268><화합물 269>



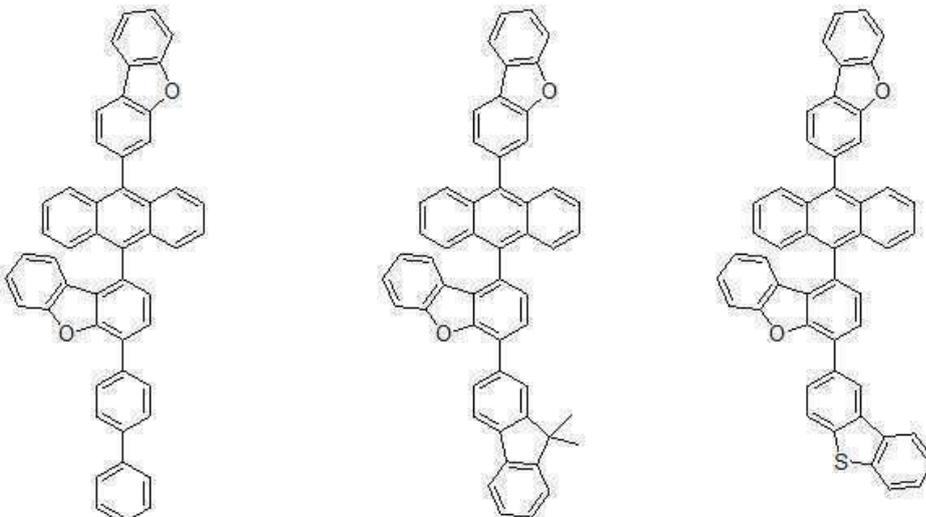
[0449]

[0450] <화합물 270><화합물 271><화합물 272>



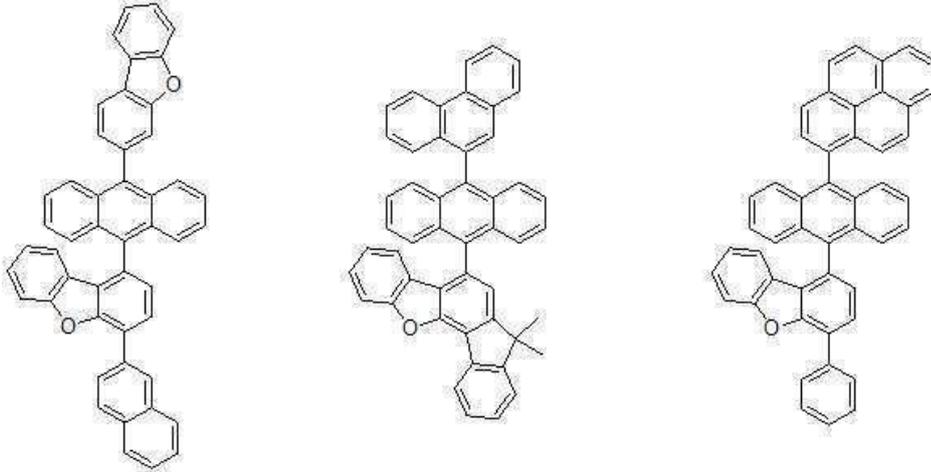
[0451]

[0452] <화합물 273><화합물 274><화합물 275>



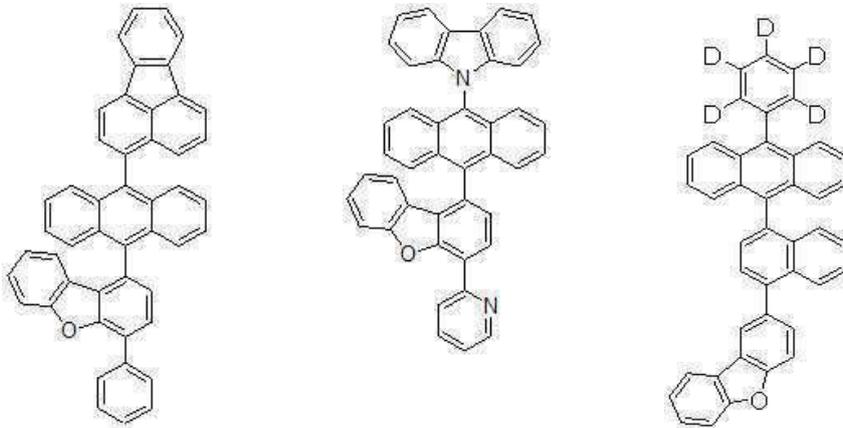
[0453]

[0454] <화합물 276><화합물 277><화합물 278>



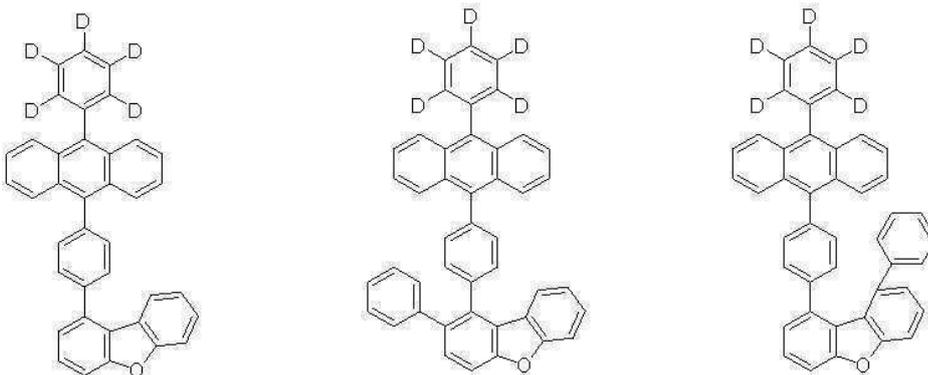
[0455]

[0456] <화합물 279><화합물 280><화합물 281>



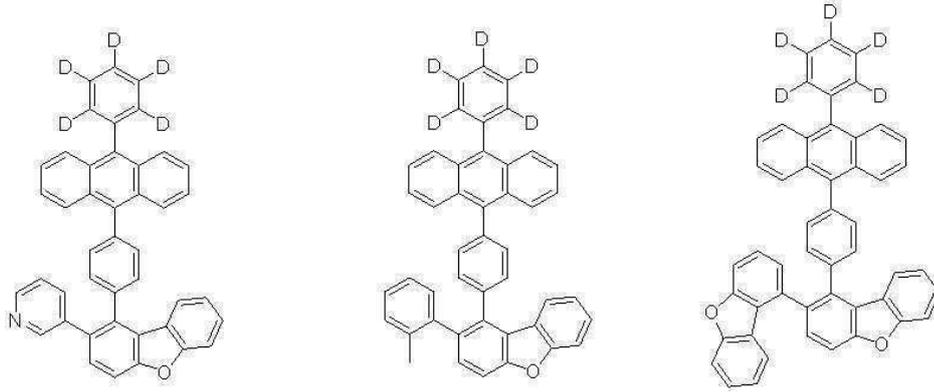
[0457]

[0458] <화합물 282> <화합물 283><화합물 284>



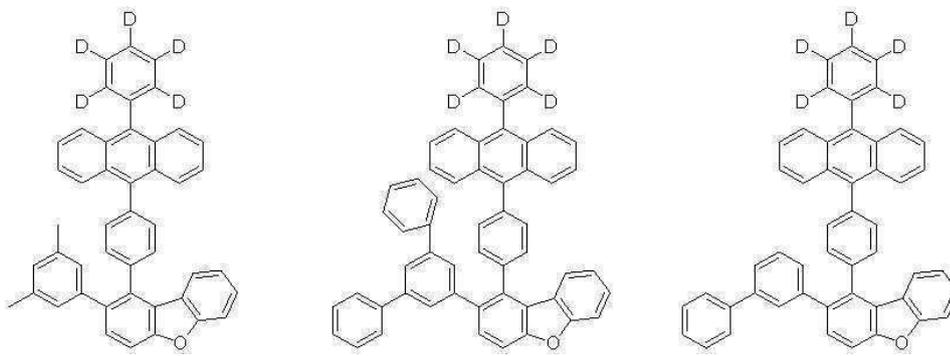
[0459]

[0460] <화합물 285> <화합물 286> <화합물 287>



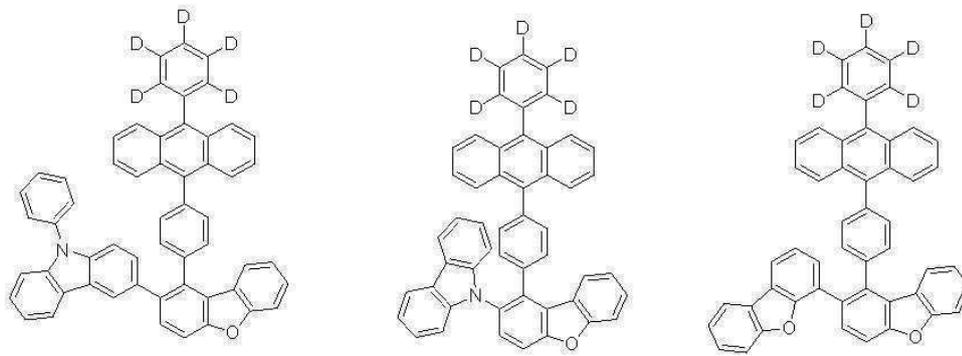
[0461]

[0462] <화합물 288> <화합물 289> <화합물 290>



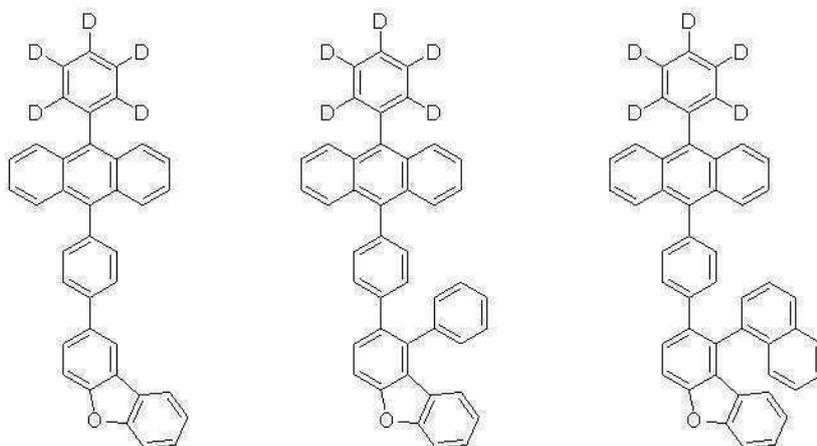
[0463]

[0464] <화합물 291> <화합물 292> <화합물 293>



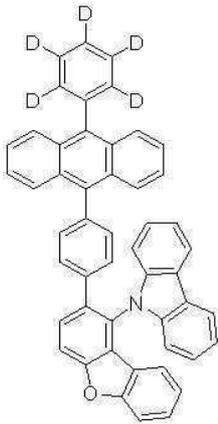
[0465]

[0466] <화합물 294> <화합물 295> <화합물 296>

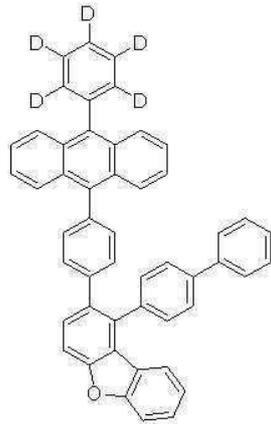


[0467]

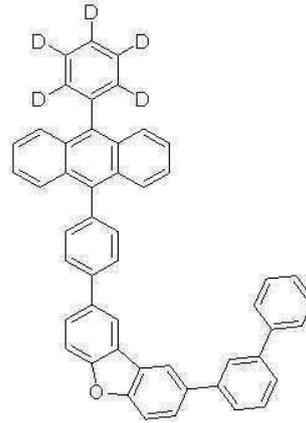
[0468] <화합물 297>



<화합물 298>

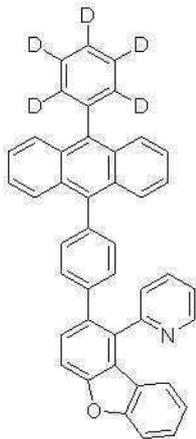


<화합물 299>

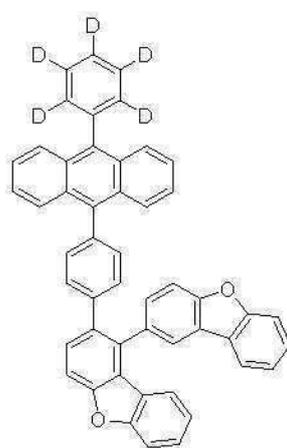


[0469]

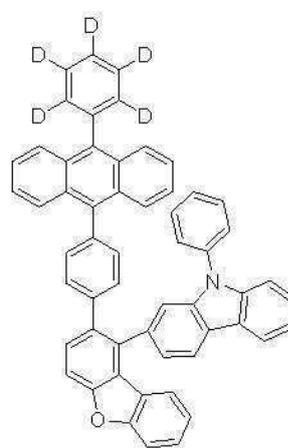
[0470] <화합물 300>



<화합물 301>

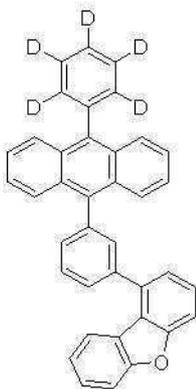


<화합물 302>

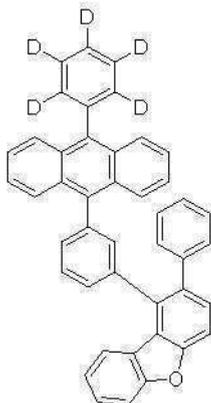


[0471]

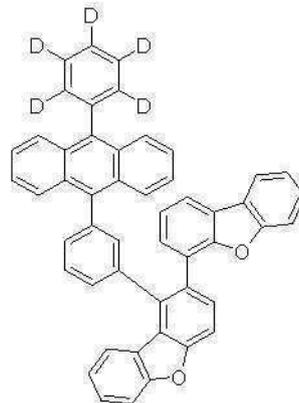
[0472] <화합물 303>



<화합물 304>

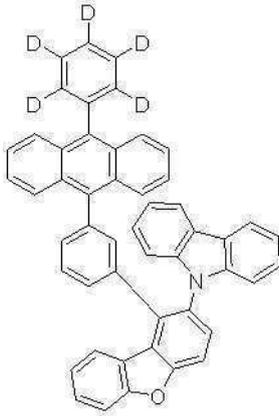


<화합물 305>

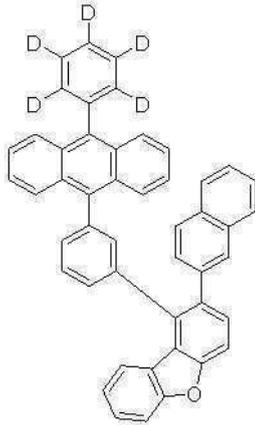


[0473]

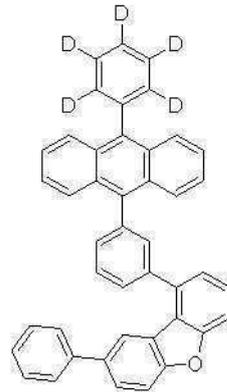
[0474] <화합물 306>



<화합물 307>

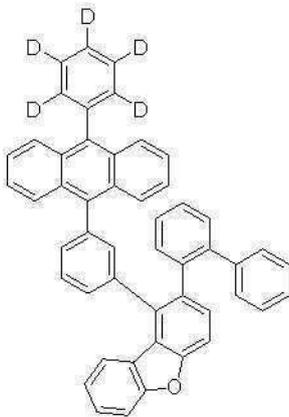


<화합물 308>

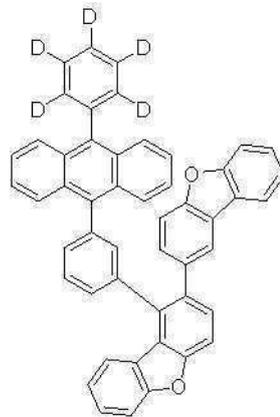


[0475]

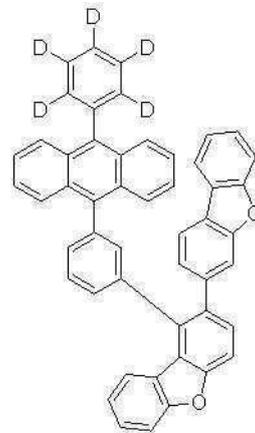
[0476] <화합물 309>



<화합물 310>

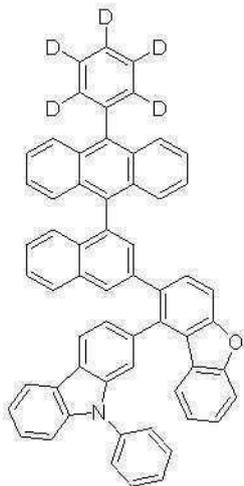


<화합물 311>

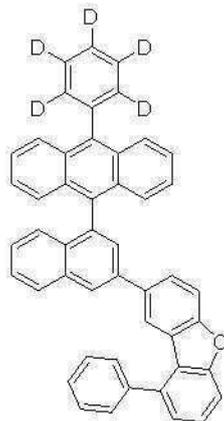


[0477]

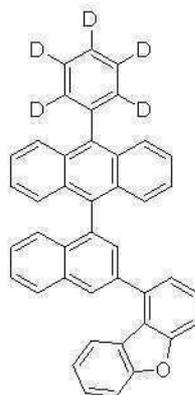
[0478] <화합물 312>



<화합물 313>

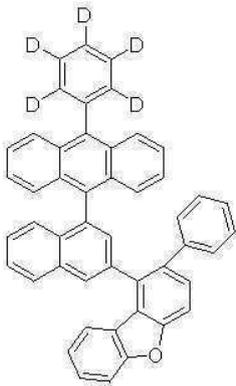


<화합물 314>

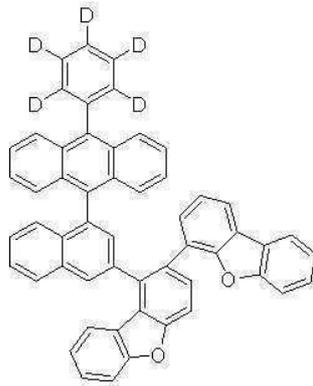


[0479]

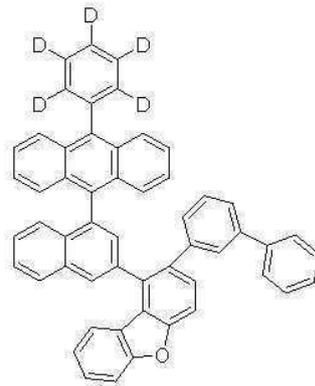
[0480] <화합물 315>



<화합물 316>

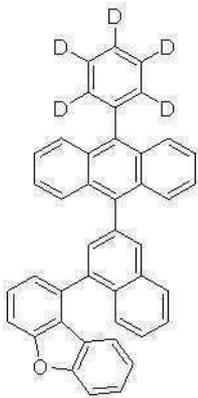


<화합물 317>

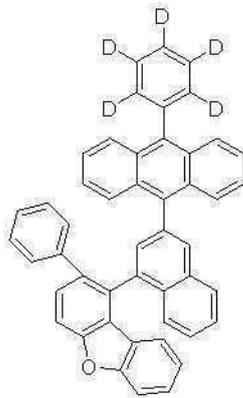


[0481]

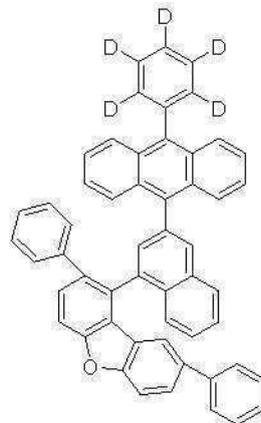
[0482] <화합물 318>



<화합물 319>

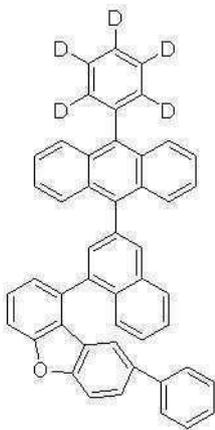


<화합물 320>

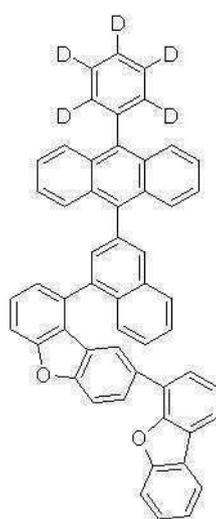


[0483]

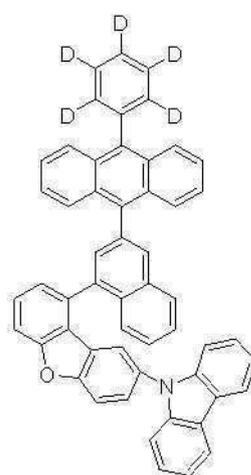
[0484] <화합물 321>



<화합물 322>

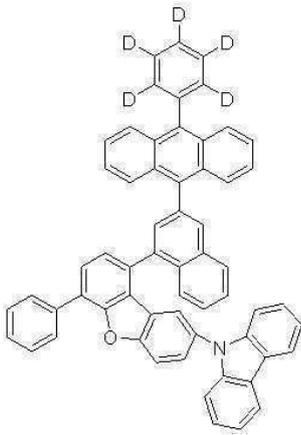


<화합물 323>

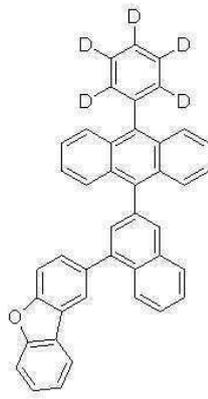


[0485]

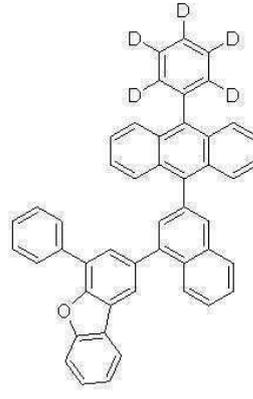
[0486] <화합물 324>



<화합물 325>

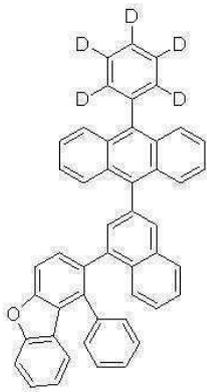


<화합물 326>

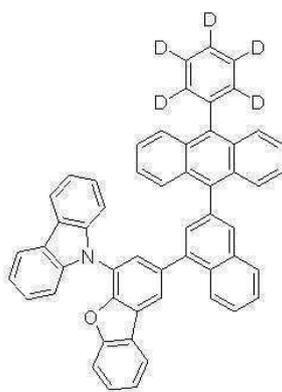


[0487]

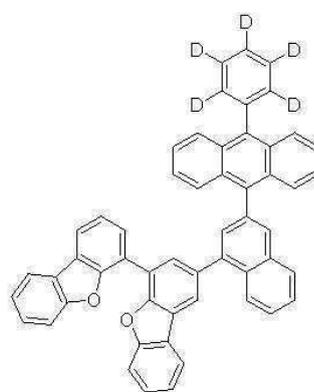
[0488] <화합물 327>



<화합물 328>

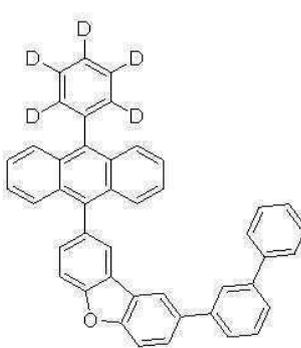


<화합물 329>

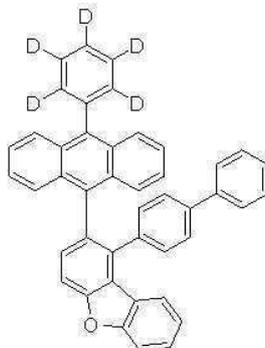


[0489]

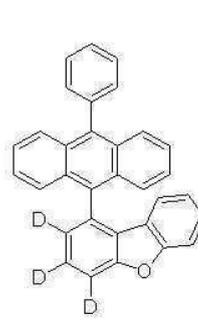
[0490] <화합물 330>



<화합물 331>

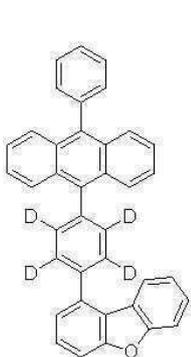


<화합물 332>

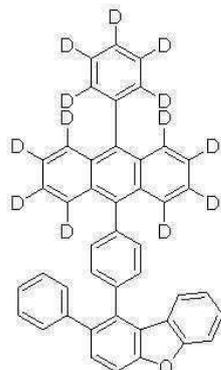


[0491]

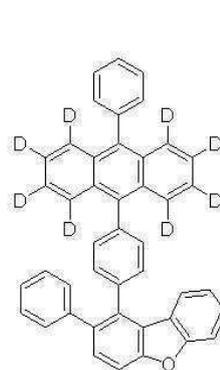
[0492] <화합물 333>



<화합물 334>

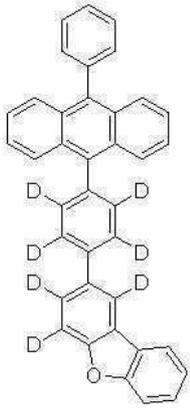


<화합물 335>

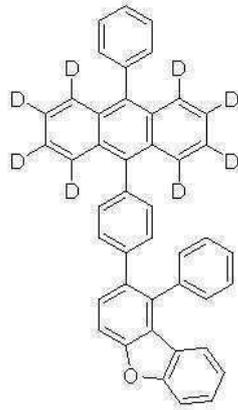


[0493]

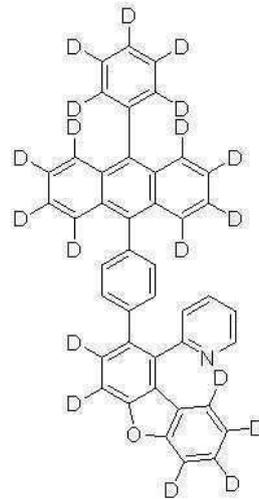
[0494] <화합물 336>



<화합물 337>

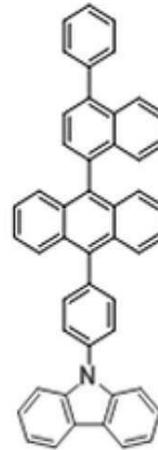
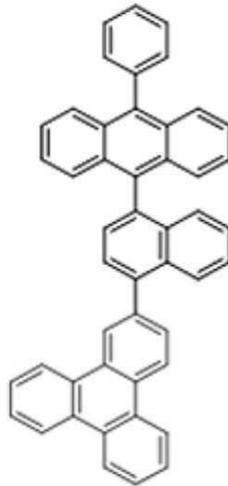
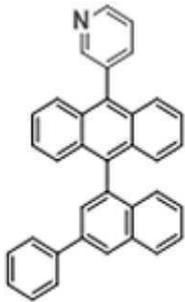


<화합물 338>



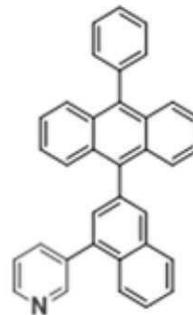
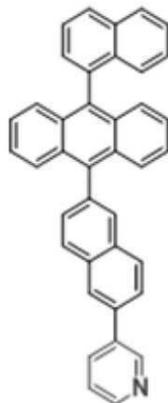
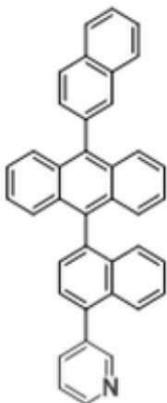
[0495]

[0496] [화합물 339] [화합물 340] [화합물 341]



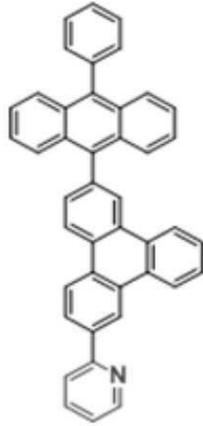
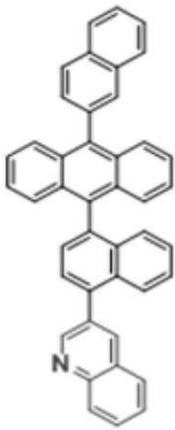
[0497]

[0498] [화합물 342] [화합물 343] [화합물 344]



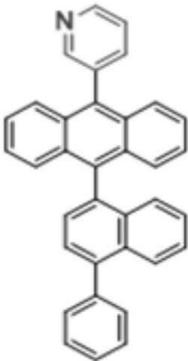
[0499]

[0500] [화합물 345] [화합물 346] [화합물 347]



[0501]

[0502] [화합물 348]



[0503]

[0504] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자를 설명한다.

[0505] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구조를 도시한 그림이다.

[0506] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 양극(20), 정공수송층(40), 호스트 및 도판트를 포함하는 발광층(50), 전자밀도조절층(55), 전자수송층(60) 및 음극(80)을 순차적 순서로 포함하는 유기 발광소자로서, 상기 양극을 제1 전극으로, 음극을 제2전극으로 하여, 상기 양극과 발광층 사이에 정공수송층을 포함하고, 전자밀도조절층과 음극 사이에 전자수송층을 포함한 유기발광소자에 해당한다.

[0507] 즉, 상기 발광층(50)과 전자수송층(60) 사이에 상기 [화학식 F] 내지 [화학식 H]로 표시되는 화합물 중 어느 하나로 표시되는 화합물을 1종 이상 포함하는 전자밀도조절층(55)을 포함하며, 상기 발광층 내에 도판트로서, 상기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 화합물을 1종이상 포함한다.

[0508] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 유기 발광 소자는 상기 양극(20)과 정공수송층(40) 사이에 정공주입층(30)이 포함되며, 상기 전자수송층(60)과 음극(80) 사이에 전자주입층(70)이 포함될 수 있다.

[0509] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기 발광 소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0510] 먼저 기판(10) 상부에 양극(애노드) 전극용 물질을 코팅하여 양극(20) 을 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 양극 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0511] 상기 양극(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다.

[0512] 상기 정공주입층 재료는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예

를 들어 2-TNATA [4,4',4''-tris(2-naphthylphenyl-phenylamino)-triphenylamine], NPD[N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine], TPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine], DNTPD[N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine] 등을 사용할 수 있다. 하지만 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0513] 또한 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘(a-NPD) 등을 사용할 수 있다. 하지만 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0514] 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 발광층(50)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 본 발명에 따른 전자밀도 조절층(55)를 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다.

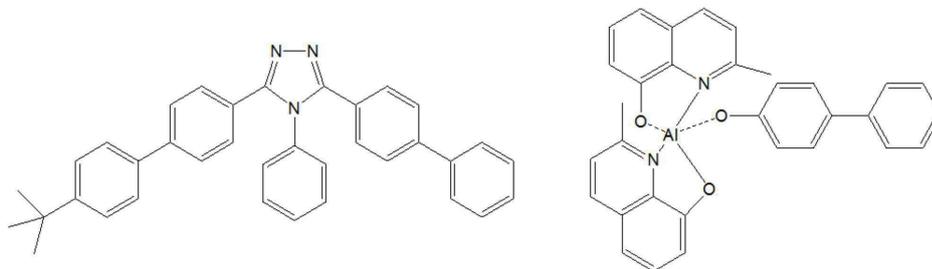
[0515] 여기서, 상기 발광층은 호스트와 도펀트로 이루어질 수 있으며, 이들을 구성하는 재료에 대해서는 앞서 기재한 바와 같다.

[0516] 또한, 본 발명의 구체적인 예에 의하면, 상기 발광층의 두께는 50 내지 2,000 Å인 것이 바람직하다.

[0517] 한편 본 발명에서 상기 발광층에는 호스트 및 이와 더불어, 도펀트 재료가 사용될 수 있다. 상기 발광층이 호스트 및 도펀트를 포함할 경우, 도펀트의 함량은 통상적으로 호스트 약 100 중량부를 기준으로하여 약 0.01 내지 약 20중량부의 범위에서 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0518] 한편, 상기 발광층 상에 본 발명에 따른 전자밀도조절층(55)이 형성되고, 이에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 음극 형성용 금속을 진공 열증착하여 음극(80) 전극을 형성함으로써 유기 발광소자(OLED)가 완성된다.

[0519] 한편, 본 발명에서 상기 전자수송층 재료로는 전자주입전극(Cathode)로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 공지의 전자수송물질을 이용할 수 있다. 공지의 전자수송물질의 예로는, 퀴놀린유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(Alq3), Liq, TAZ, Balq, 베릴륨비스(벤조퀴놀리-10-노에이트)(beryllium bis(benzoquinolin-10-olate: Bebq2), 화합물 401, 화합물 402, BCP, 옥사디아졸유도체인 PBD, BMD, BND 등과 같은 재료를 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

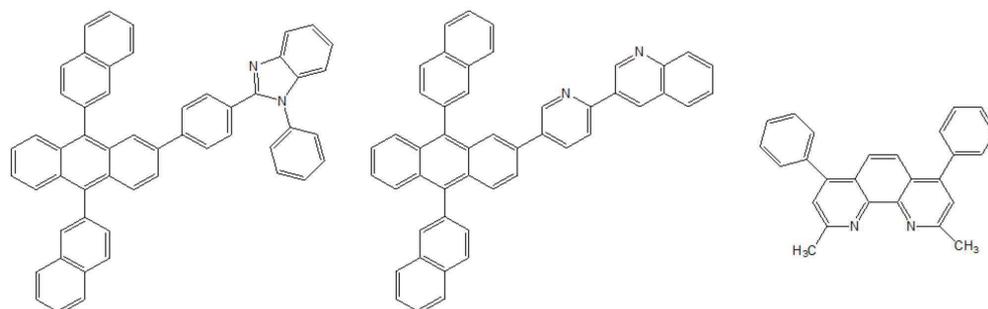


[0520]

[0521]

TAZ

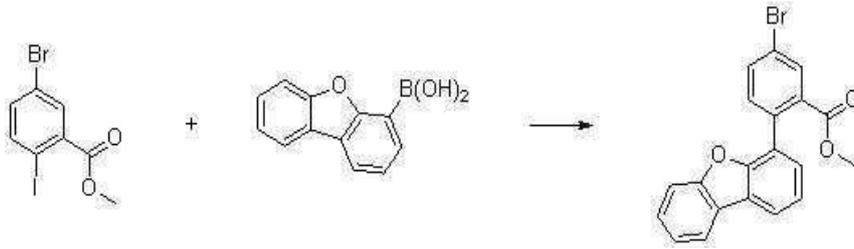
BAlq



[0522]



[0538] 합성예 1-(1): [중간체 1-a]의 합성



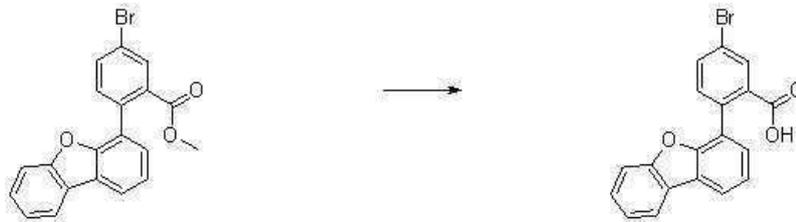
[0539]

[0540]

<중간체 1-a>

[0541] 500 mL 둥근바닥 플라스크 반응기에 메틸 5-브로모-2-아이오도벤조에이트 (25.0 g, 73 mmol), 4-디벤조퓨란보론산 (18.7 g, 88 mmol), 테트라키스 (트리페닐포스핀)팔라듐 (1.7 g, 0.15 mmol), 포타슘카보네이트 (20.2 g, 146.7 mmol)을 넣고 톨루엔 125 mL, 테트라하이드로퓨란 125 mL, 물 50 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 80 도로 승온시키고 10 시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 1-a>를 얻었다. (75.0 g, 60.1%)

[0542] 합성예 1-(2): [중간체 1-b]의 합성



[0543]

[0544]

<중간체 1-a>

<중간체 1-b>

[0545] 500 mL 둥근바닥 플라스크 반응기에 <중간체 1-a> (17.0 g, 45 mmol), 수산화나트륨 (2.14 g, 54 mmol), 에탄올 170 ml을 넣고 4 8시간 환류 교반 하였다. 얇은막 크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 냉각된 용액에 2-노말 염산을 적가, 산성화하여 생성된 고체는 30 분 교반 후 여과하였다. 디클로로메탄과 노말헥산으로 재결정하여 <중간체 1-b>를 얻었다. (14.5 g, 88.6%)

[0546] 합성예 1-(3): [중간체 1-c]의 합성



[0547]

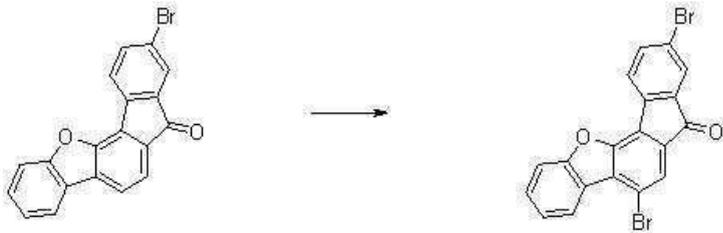
[0548]

<중간체 1-b>

<중간체 1-c>

[0549] 250 ml 둥근바닥 플라스크 반응기에 <중간체 1-b> (14.5 g, 39 mmol), 메탄설폰산 145 ml를 넣고 80 도로 승온 하여 3 시간 교반 하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결확인 후 실온으로 냉각 시켰다. 반응 용액은 얼음 물 150 ml에 천천히 적가 후 30 분 교반 하였다. 생성된 고체는 여과 후 물과 메탄올로 씻어 주어 <중간체 1-c>를 얻었다. (11.50 g, 83.4%)

[0550] 합성예 1-(4): [중간체 1-d]의 합성



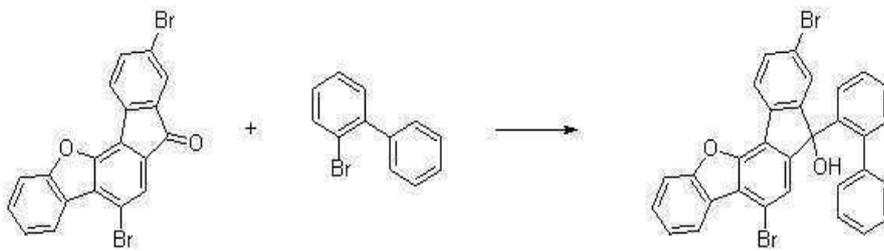
[0551]

[0552] <중간체 1-c>

<중간체 1-d>

[0553] 1 L 둥근바닥 플라스크 반응기에 <중간체 1-c> (11.5 g, 33 mmol), 디클로로메탄 300 ml을 넣고 상온 교반 하였다. 브롬(3.4 ml, 66 mmol)은 디클로로메탄 50 ml에 희석하여 적가하였고, 8 시간 상온 교반 하였다. 반응 완료 후 반응 용기에 아세톤 100 ml을 넣고 교반하였다. 생성된 고체는 여과 후 아세톤으로 씻어 주었다. 고체는 모노클로로벤젠으로 재결정하여 <중간체 1-d>를 얻었다. (11.0 g, 78%)

[0554] 합성예 1-(5): [중간체 1-e]의 합성



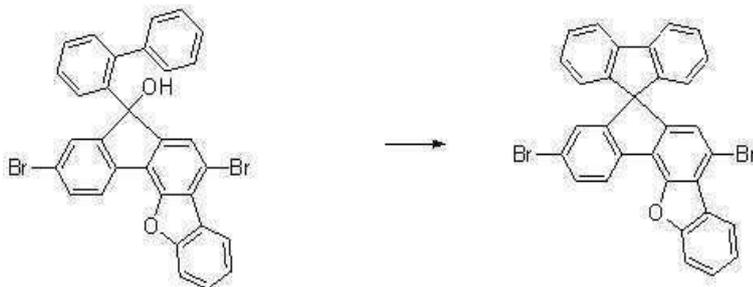
[0555]

[0556] <중간체 1-d>

<중간체 1-e>

[0557] 250 ml 둥근바닥 플라스크 반응기에 2-브로모바이페닐 (8.4 g, 0.036 mol)과 테트라하이드로퓨란 110 ml을 넣고 질소분위기에서 -78 도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 노말부틸리튬 (19.3 ml, 0.031 mol)을 동일 온도에서 적가하였다. 반응용액은 2 시간 교반 후 <중간체 1-d> (11.0 g, 0.026 mol)를 조금씩 넣고 상온에서 교반 하였다. 반응 용액색이 변하면 TLC로 반응 종결을 확인하였다. H<sub>2</sub>O 50 ml을 넣어 반응 종료 하고 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층 분리하여 감압 농축 후 아세트나이트릴로 재결정하여 <중간체 1-e> 를 얻었다. (12.2 g, 81.5%)

[0558] 합성예 1-(6): [중간체 1-f]의 합성



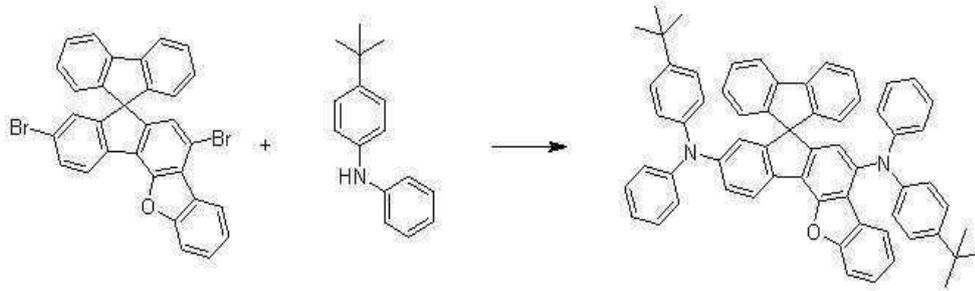
[0559]

[0560] <중간체 1-e>

<중간체 1-f>

[0561] 250 ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 1-e> (12.0 g, 0.021 mol)과 아세트산 120 ml, 황산 2ml을 넣고 5 시간 환류 교반 하였다. 고체가 생성되면 얇은막 크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 생성된 고체는 여과 후 H<sub>2</sub>O, 메탄올로 씻어준 후 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔 여과, 농축 후 상온 냉각하여 <중간체 1-f>를 얻었다. (10.7 g, 90%)

[0562] 합성예 1-(7): [화학식 1]의 합성



[0563] <중간체 1-f>

<화학식 1>

[0565] 250 ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 1-f> (5.0 g, 0.009 mol), (4-터셔리부틸페닐)-페닐아민 (4.7 g, 0.021 mol), 팔라듐(II)아세테이트 (0.08 g, 0.4 mmol), 소듐터셔리부톡사이드 (3.4 g, 0.035 mol), 트리터셔리부틸포스핀 (0.07 g, 0.4 mmol), 톨루엔 60 ml을 넣고 2 시간 환류 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각 하였다. 반응 용액은 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설레이트로 무수처리 후 감압농축하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리정제 후 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 <화학식 1>을 얻었다. (2.9 g, 38%)

[0566] MS (MALDI-TOF) : m/z 852.41 [M<sup>+</sup>]

[0567] 합성예 2: 화학식 33의 합성

[0568] 합성예2-(1): 중간체 2-a의 합성



[0569] <중간체 2-a>

[0571] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 4-브로모디벤조퓨란(100.0g,0.405mol), 에틸닐 트리메틸실란 (47.7g, 0.486mol), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (9.92g, 0.012mol), 요오드화구리(2.31g, 0.012mol), 트리페닐포스핀(10.6g, 0.040mol), 트리에틸아민 700ml을 넣고 질소분위기에서 5시간 환류교반 하였다. 반응완료 후 상온으로 냉각하고 헵탄 500ml 넣어 반응 종료하였다. 셀라이트와 실리카겔패드를 깔고 여과하였다. 여액은 감압 농축하여 <중간체2-a>(130g, 84%)얻었다.

[0572] 합성예2-(2): 중간체 2-b의 합성

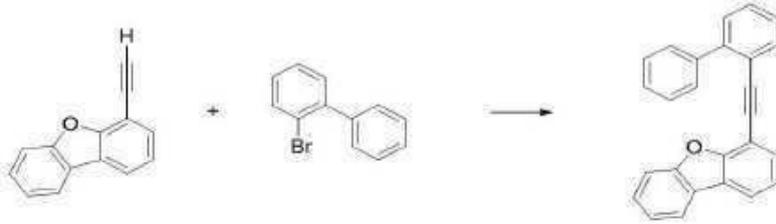


[0573] <중간체 2-a>

<중간체 2-b>

[0575] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-a>(130g, 0.492mol), 탄산칼륨(101.9g, 0.738mol), 메탄올 650ml, 테트라하이드로퓨란 650ml을 넣고 실온에서 2시간 교반 하였다. 반응완료 후 헵탄 500ml을 넣어 반응을 종료하였다. 반응용액은 여과하고 여액은 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층을 분리하여 마그네슘설레이트로 무수처리 후 여과하여 감압농축 하였다. 오일형태의 <중간체 2-b>(82g, 84%)얻었다.

[0576] 합성예2-(3): 중간체 2-c의 합성



[0577]

[0578] <중간체 2-b>

<중간체 2-c>

[0579] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 2-브로모바이페닐(66.0g, 0.283mol), <중간체 2-b>(65.3g, 0.340mol), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (6.94g, 0.008mol), 요오드화구리(1.62g, 0.008mol), 트리페닐포스핀 (7.4g, 0.028mol), 트리에틸아민 500ml을 넣고 질소분위기에서 5시간 환류교반 하였다. 반응완료 후 상온으로 냉각하고 헵탄 400ml 넣어 반응 종료하였다. 셀라이트와 실리카겔패드를 깔고 여과하였다. 여액은 감압 농축하고 생성된 고체를 여과하여 <중간체 2-c>(80g, 82%)얻었다.

[0580] 합성예2-(4): 중간체 2-d의 합성



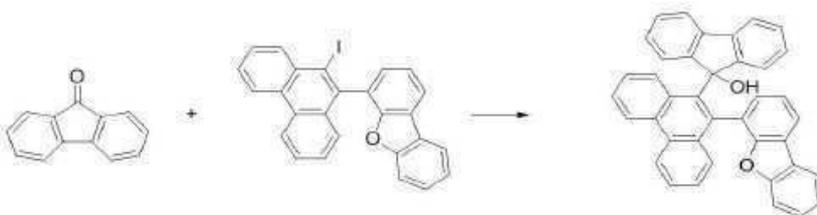
[0581]

[0582] <중간체 2-c>

<중간체 2-d>

[0583] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-c>(80.0g, 0.232mol)을 디클로로메탄 960ml에 녹여 넣고 질소분위기에서 -78도로 냉각하였다. 냉각된 용액에 일염화아이오딘 (278.4ml, 0.279mol)을 적가하고 상온에서 12시간 교반 하였다. 반응 완료 후 소듐사이오설페이트 포화 수용액을 넣고 교반하였다. 디클로로메탄과 물로 추출하여 유기층을 분리하고 감압농축하였다. 메탄올로 결정을 잡아 <중간체 2-d>(67g, 61.3%)얻었다.

[0584] 합성예2-(5): 중간체 2-e의 합성



[0585]

[0586] <중간체 2-d>

<중간체 2-e>

[0587] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-d>(54.8g, 0.117mol)과 테트라하이드로퓨란을 150ml 넣어 녹인 후 질소분위기에서 -78도로 냉각하였다. 냉각된 용액에 1.6몰 노말부틸리튬(62.4ml, 0.1mol)을 적가하고 동일온도에서 1시간 교반하였다. 9-플로오레논 (15.0g, 0.083mol)을 테트라하이드로퓨란 50ml에 녹여 적가하고 상온에서 8시간 교반하였다. 반응 완료 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 여과하여 감압농축 하였다. 오일형태의 <중간체 2-e>(33.2g, 76%)를 얻었다.

[0588] 합성예2-(6): 중간체 2-f의 합성



[0589]

[0590] <중간체 2-e>

<중간체 2-f>

[0591] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-e> (33.3g, 0.063mol)과 아세트산 330ml, 황산 3ml을 넣고 3시간 환류 교반 하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 생성된 고체는 여과 후 H<sub>2</sub>O, 메탄올로 씻어준다. <중간체 2-f>를 얻었다. (28.6g, 88%)

[0592] 합성예2-(7): 중간체 2-g의 합성



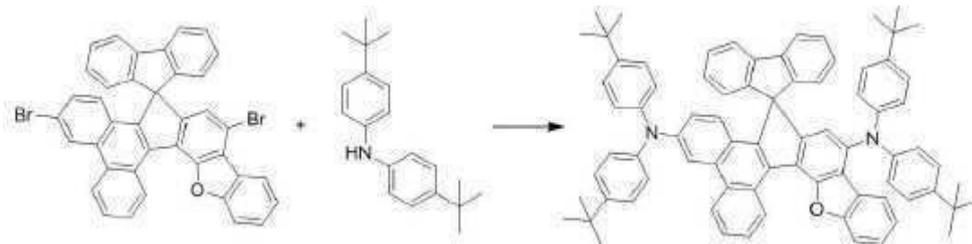
[0593]

[0594] <중간체 2-f>

<중간체 2-g>

[0595] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 2-f>(20.0g, 0.039mol)와 디클로로메탄 200ml을 넣어 녹였다. 실온에서 교반하는 중에 브롬(6ml, 0.118mol)을 디클로로메탄 40ml에 희석하여 적가하였다. 상온에서 12시간 교반하였으며 반응 완료 후 메탄올 100ml을 넣어 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 씻어주었다. 물질은 1,2-디클로로벤젠과 아세톤으로 재결정하여 <중간체 2-g>(16g, 60%)를 얻었다.

[0596] 합성예2-(8): 화학식 33의 합성



[0597]

[0598] <중간체 2-g>

<화학식 33>

[0599] 상기 합성예 1-(7)에서 <중간체 1-f> 대신 <중간체 2-g>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 33> (2.5 g, 31%)을 얻었다.

[0600] MS (MALDI-TOF) : m/z 1064.5 [M<sup>+</sup>]

[0601] 합성예 3: 화학식 49의 합성

[0602] 합성예3-(1): 중간체 3-a의 합성

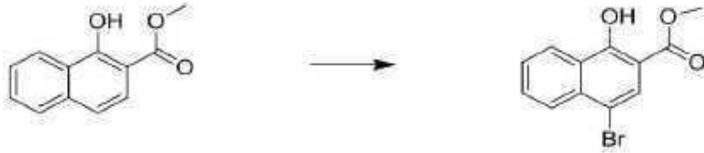


[0603]

[0604] <중간체 3-a>

[0605] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 1-하이드록시 2-나프탈산 ( 50g,266mmol), 메탄올 1000ml, 황산 100ml을 넣고 100시간 환류 교반 하였다. TLC로 반응 종결 확인 후 상온 냉각하였다. 용액은 감압 농축 후 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층을 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 여과, 감압 농축 후 헵탄을 과량 넣어 결정화 하여 <중간체 3-a>(39g, 72.6%)얻었다.

[0606] 합성예3-(2): 중간체 3-b의 합성



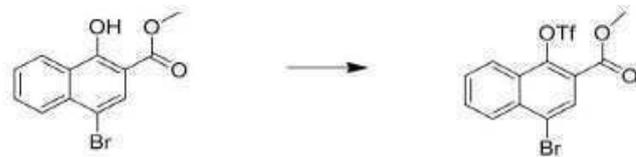
[0607]

[0608] <중간체 3-a>

<중간체 3-b>

[0609] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-a> (39.0g, 193mmol), 아세트산 390ml을 넣고 상온 교반하였다. 아세트산 80ml에 브롬 (11.8ml, 231mmol)을 희석하여 반응용액에 적가 하였다. 반응용액은 실온에서 5시간 교반하였다. 반응 완료후 생성된 고체를 여과하였고, 헵탄 슬러리 후 <중간체 3-b>(50g, 90%)를 얻었다.

[0610] 합성예3-(3): 중간체 3-c의 합성



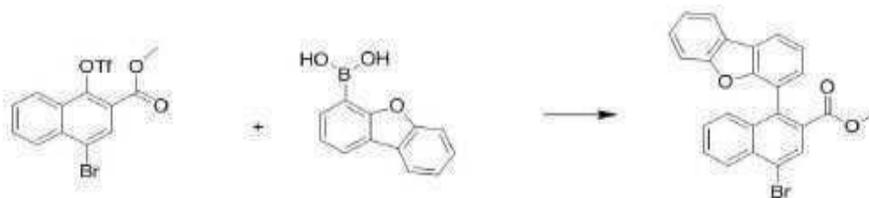
[0611]

[0612] <중간체 3-b>

<중간체 3-c>

[0613] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-b> (50g, 178mmol)과 디클로로메탄을 넣고 교반 하였다. 질소분위기에서 피리딘 (28.1g, 356mmol)을 반응용액에 넣고 상온에서 20분 교반 하였다. 반응 용액은 0도로 냉각 후 질소분위기에서 트리플루오로메탄설포닉 언하이드라이드 (65.24g, 231mmol)을 적가하였다. 3시간 교반 후 TLC로 반응 종결 확인, 물 20ml을 넣고 10분 교반하였다. 반응 용액은 감압 농축 후 컬럼분리하여 <중간체 3-c>(45g, 61%)를 얻었다.

[0614] 합성예3-(4): 중간체 3-d의 합성



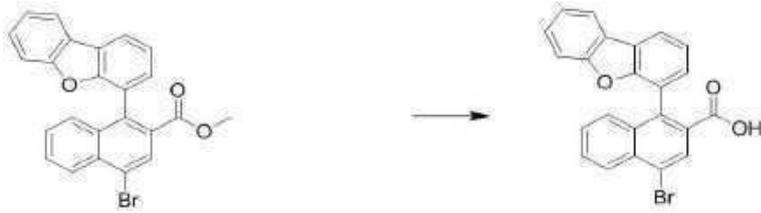
[0615]

[0616] <중간체 3-c>

<중간체 3-d>

[0617] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-c> (45.0g, 0.109mol), 4-디벤조보론산 (25.4g, 0.120mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(2.5g,0.22mmol), 포타슘카보네이트(30.1 g, 0.218mol)을 넣고 톨루엔 300 mL, 에탄올130mL, 물 90 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 80도로 승온시키고 5시간교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 <중간체3-d>를 얻었다.(22.0g, 46.1%)

[0618] 합성예3-(5): 중간체 3-e의 합성



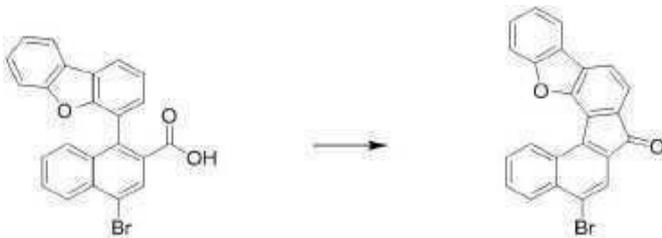
[0619]

[0620] <중간체 3-d>

<중간체 3-e>

[0621] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-d> (22.0, 0.051mol), 수산화나트륨(2.65g, 0.066mol)을 넣고 48시간 환류 교반 하였다. 반응 완료 후 실온으로 냉각 하였다. 냉각된 용액에 2-노말 염산을 적가, 산성화하여 생성된 고체는 30분 교반 후 여과하였다. 디클로로메탄과 노말헥산으로 재결정 하여 <중간체 3-e>를 얻었다. (17.6g, 82.7%)

[0622] 합성예3-(6): 중간체 3-f의 합성



[0623]

[0624] <중간체 3-e>

<중간체 3-f>

[0625] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-e> (17.6g, 0.042mol), 메탄설폰산 170ml를 넣고 80도로 승온 하여 3시간 교반 하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결확인 후 실온으로 냉각 시켰다. 반응 용액은 얼음물 150ml에 천천히 적가 후 30분 교반 하였다. 생성된 고체는 여과 후 물과 메탄올로 씻어 주었다. 고체는 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔패드에 여과하였다. 여액은 가열 농축 후 아세톤으로 재결정하여 <중간체 3-f> 얻었다. (12g, 71%)

[0626] 합성예3-(7): 중간체 3-g의 합성



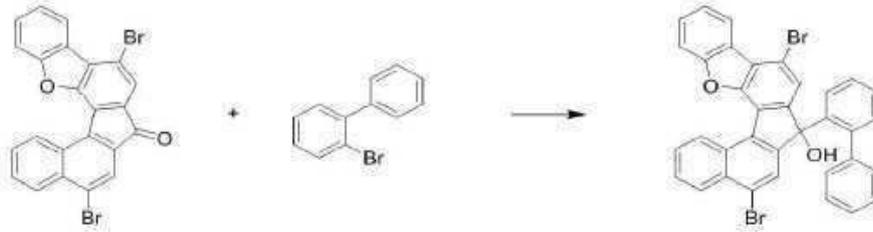
[0627]

[0628] <중간체 3-f>

<중간체 3-g>

[0629] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 3-f>(12.0g, 0.030mol)와 디클로로메탄 360ml을 넣었다. 실온에서 교반 하는 중에 브롬(3.1ml, 0.06mol)을 디클로로메탄 40ml에 희석하여 적가하였다. 상온에서 12시간 교반하였으며 반응 완료 후 메탄올 100ml을 넣어 생성된 고체를 여과하고 메탄올로 씻어주었다. 물질은 1,2-디클로로벤젠과 아세톤으로 재결정하여 <중간체 3-g>(10.3g, 71.7%)를 얻었다.

[0630] 합성예3-(8): 중간체 3-h의 합성



[0631]

[0632] <중간체 3-g>

<중간체 3-h>

[0633] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 3-g>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-h> (10.0 g, 73.4%)을 얻었다.

[0634] 합성예3-(9): 중간체 3-i의 합성



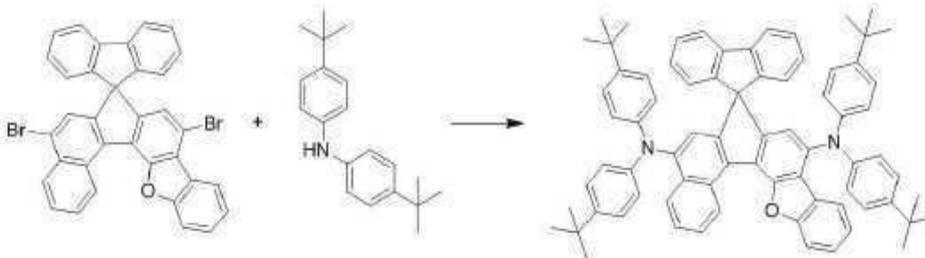
[0635]

[0636] <중간체 3-h>

<중간체 3-i>

[0637] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 3-h>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 3-i> (6.3 g, 64.8%)를 얻었다.

[0638] 합성예3-(10): 화학식 49의 합성



[0639]

[0640] <중간체 3-i>

<화학식 49>

[0641] 상기 합성예 1-(7)에서 <중간체 1-f> 대신 <중간체 3-i>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 49> (3.0 g, 36.1%)을 얻었다.

[0642] MS (MALDI-TOF) : m/z 1014.5 [M+]

[0643] 합성예 4: 화학식 76의 합성

[0644] 합성예4-(1): 중간체 4-a의 합성



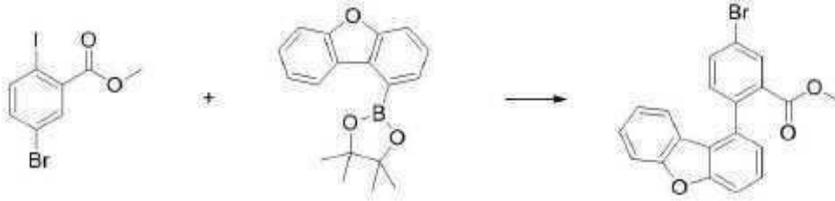
[0645]

[0646] <중간체 4-a>

[0647] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 1-브로모디벤조퓨란(20.0g,0.081mmol), 비스(피나콜라토)디보론(26.7g,

0.105mol), [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]디클로로팔라듐 (1.3g, 0.002mol), 포타슘아세테이트 (19.9g, 0.202mol), 1,4-다이옥산 200ml을 넣고 10시간 환류 교반하였다. 반응 완료 후 셀라이트 패드를 여과하였다. 여액은 감압 농축 후 컬럼분리하였고 디클로로메탄과헵탄으로 재결정 하여 <중간체 4-a> (17.0g, 70%)를 얻었다.

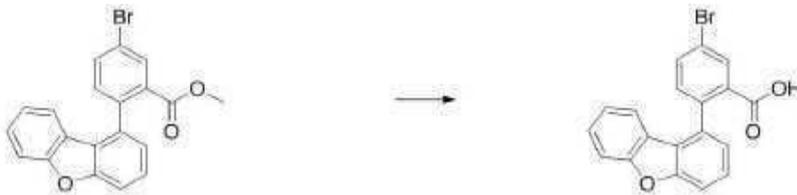
[0648] 합성예4-(2): 중간체 4-b의 합성



[0649] <중간체 4-a> <중간체 4-b>

[0651] 상기 합성예 1-(1)에서 4-디벤조보론산 대신 <중간체 4-a>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-b> (13.1 g, 68.9% )을 얻었다

[0652] 합성예4-(3): 중간체 4-c의 합성



[0653] <중간체 4-b> <중간체 4-c>

[0655] 상기 합성예 1-(2)에서 <중간체 1-a> 대신 <중간체 4-b>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-c> (11 g, 87% )을 얻었다

[0656] 합성예4-(4): 중간체 4-d의 합성



[0657] <중간체 4-c> <중간체 4-d>

[0659] 상기 합성예 1-(3)에서 <중간체 1-b> 대신 <중간체 4-c>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-d> (9.0 g, 86% )을 얻었다

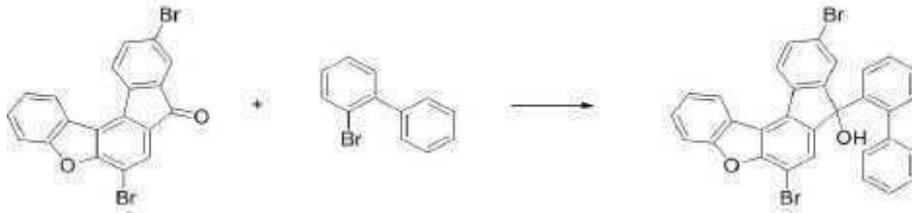
[0660] 합성예4-(5): 중간체 4-e의 합성



[0661] <중간체 4-d> <중간체 4-e>

[0663] 상기 합성예 1-(4)에서 <중간체 1-c> 대신 <중간체 4-d>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-e> (6.7g, 60.7% )을 얻었다

[0664] 합성예4-(6): 중간체 4-f의 합성



[0665]

[0666]

<중간체 4-e>

<중간체 4-f>

[0667] 상기 합성예 1-(5)에서 <중간체 1-d> 대신 <중간체 4-e>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-f> (5.2g, 55%)을 얻었다

[0668] 합성예4-(7): 중간체 4-g의 합성



[0669]

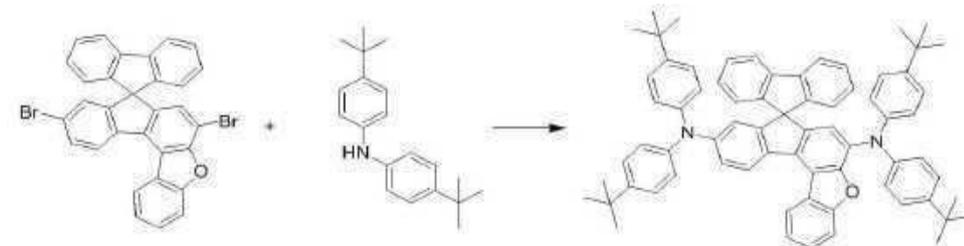
[0670]

<중간체 4-f>

<중간체 4-g>

[0671] 상기 합성예 1-(6)에서 <중간체 1-e> 대신 <중간체 4-f>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 4-g> (4.3g, 85.3%)을 얻었다

[0672] 합성예4-(8): 화학식 76의 합성



[0673]

[0674]

<중간체 4-g>

<화학식 76>

[0675] 상기 합성예 1-(7)에서 <중간체 1-f> 대신 <중간체 4-g>사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <화학식 76> (2.5g, 34%)을 얻었다.

[0676] MS (MALDI-TOF) : m/z 964.5 [M+]

[0677] 합성예 5: 화학식 231의 합성

[0678] 합성예 5-(1): 중간체 5-a의 합성



[0679]

[0680]

<중간체 5-a>

[0681] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 4-디벤조보론산(85.0g, 0.401mol), 비스무스(III)나이트레이트 펜타하이드레이트 (99.2g, 0.200mol), 톨루엔 400ml을 넣고 질소분위기에서 70도로 3시간 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각하고 생성된 고체를 여과하였다. 톨루엔으로 씻어준 후 <중간체 5-a> (61.5g, 72%)를 얻었다.

[0682] 합성예 5-(2): 중간체 5-b의 합성



[0683]

[0684] <중간체 5-a>

<중간체 5-b>

[0685] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 에틸시아노아세테이트(202.9g, 1.794mol)와 디메틸포름아마이드 500ml을 넣었다. 수산화칼륨 (67.10g, 1.196mol), 사이안화칼륨(38.95g, 0.598mol)을 넣고 디메틸포름아마이드 200ml을 넣고 상온 교반 하였다. 반응 용액에 <중간체 2-a>(127.5g, 0.737mol)을 조금씩 넣은 후 50도에서 72시간 교반하였다. 반응 완료 후 수산화나트륨 수용액(25%) 200ml을 넣고 환류 교반하였다. 3시간 교반 후 상온 냉각 하였고, 에틸아세테이트와 물로 추출 하였다. 유기층은 분리하여 감압 농축 하였고 컬럼크로마토그래피로 분리정제하여 <중간체 5-b>(20.0g, 16%)얻었다.

[0686] 합성예 5-(3): 중간체 5-c의 합성



[0687]

[0688] <중간체 5-b>

<중간체 5-c>

[0689] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-b>(20.0g, 0.096mol), 에탄올 600ml, 수산화칼륨 수용액(142.26g, 2.53mol) 170ml을 넣고 12시간 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 상온 냉각하였다. 반응 용액에 6노말 염산 400ml을 넣고 산성화하였고 생성된 고체는 20분 교반 후 여과하였다. 고체는 에탄올로 씻어준 후 <중간체 5-c>(17.0g, 88.5%)얻었다.

[0690] 합성예 5-(4): 중간체 5-d의 합성



[0691]

[0692] <중간체 5-c>

<중간체 5-d>

[0693] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-c>(17.0g, 0.075mol), 황산 15ml을 넣고 72시간 환류교반하였다. 반응 완료 후 상온 냉각 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 탄산수소나트륨 수용액으로 씻어 주었다. 유기층은 감압 농축중에 메탄올을 과량 넣고 생성된 고체를 여과하여 <중간체 5-d>(14.0g, 77.6%)를 얻었다.

[0694] 합성예 5-(5): 중간체 5-e의 합성



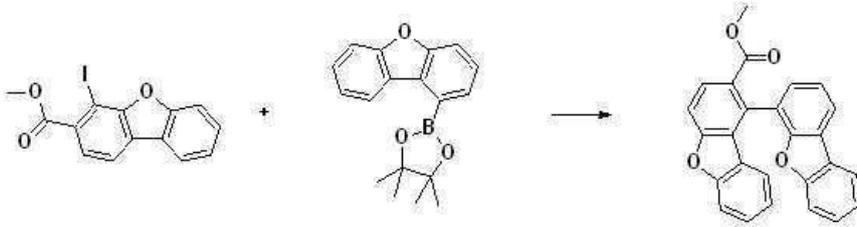
[0695]

[0696] <중간체 5-d>

<중간체 5-e>

[0697] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-d> (14.0g, 0.058mol)과 염산 20ml, 물 100ml을 넣고 0도로 냉각하여 1시간 교반 하였다. 동일 온도에서 소듐ไน트리트(7.4g, 0.116mol)수용액 50ml을 반응용액에 적가 후 1시간 교반하였다. 요오드화칼륨(30.0g, 0.180mol) 수용액 100ml을 적가 할 때 반응 용액의 온도가 5도를 넘지않게 주의하며 적가하였다. 5시간 상온에서 교반해주고 반응 완료 후 소듐사이오설페이트 수용액으로 씻은 후 에틸아세테이트와 물로 추출 하였다. 유기층은 분리 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로 분리 정제하여 <중간체 5-e>(9.1g, 48%)를 얻었다

[0698] 합성예 5-(6): 중간체 5-f의 합성



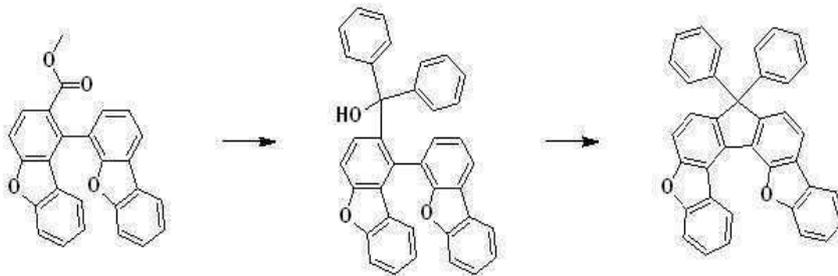
[0699]

[0700] <중간체 5-e>

<중간체 5-f>

[0701] 250mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-e>(9.3g, 25mmol), 4-디벤조퓨란보론산 (8.3g, 28mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.6g, 0.05mmol), 포타슘카보네이트(6.7g, 50mmol)을 넣고 톨루엔 50 mL, 테트라하이드로퓨란 50mL, 물 20 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 80도로 승온시키고 10시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 5-f>(5.3g, 52.3%)를 얻었다.

[0702] 합성예 5-(7): 중간체 5-g의 합성



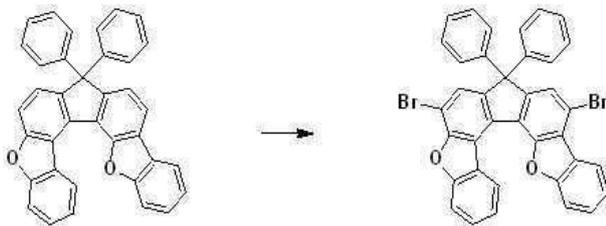
[0703]

[0704] <중간체 5-f>

<중간체 5-g>

[0705] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 브로모벤젠 (25.5g, 0.163mol)와 테트라하이드로퓨란 170ml을 넣고 질소분위기에서 -78도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 노말부틸리튬(1.6몰)(95.6ml, 0.153mol)을 적가하였다. 동일 온도에서 1시간 교반 후 <중간체 5-f>(20.0g, 0.051mol)을 넣은 후 상온에서 3시간 교반 하였다. 반응 완료 후 물 50ml을 넣고 30분 교반하였다. 에틸아세테이트와 물로 추출 후 유기층은 분리하여 감압 농축 하였다. 농축된 물질에 아세트산 200ml, 염산 1ml을 넣고 80도로 승온 교반하였다. 반응 완료 후 상온으로 냉각하였고 생성된 고체는 여과 하였다. 메탄올로 씻어준 후 <중간체 5-g>(20.0g, 78%)를 얻었다.

[0706] 합성예 5-(8): 중간체 5-h의 합성



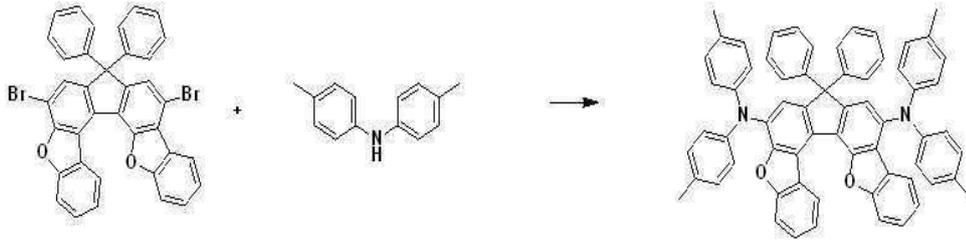
[0707]

[0708] <중간체 5-g>

<중간체 5-h>

[0709] 100mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-g>(20g, 58mmol), 디클로로메탄 40ml을 넣고 상온 교반 하였다. 브롬(5.8ml, 116mmol)을 디클로로메탄 10ml에 희석하여 적가하였고, 8시간 상온 교반 하였다. 반응 완료 후 반응 용기에 아세톤 20ml을 넣고 교반하였다. 생성된 고체는 여과 후 아세톤으로 씻어 주었다. 고체는 모노클로로벤젠으로 재결정하여 <중간체 5-h>(15.8g, 55%)를 얻었다.

[0710] 합성예 5-(9): 화학식 231의 합성



[0711]

[0712] <중간체 5-h>

<화학식 231>

[0713] 100ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-h> (4.0g, 0.006mol), 다이-p-톨릴아민 (3.2g, 0.016mol), 팔라듐 (II)아세테이트 (0.08g, 0.4mmol), 소듐터셔리부톡사이드(3.2g, 0.032mol), 트리터셔리부틸포스핀(0.08g, 0.4mmol), 톨루엔 50ml을 넣고 2시간 환류 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각 하였다. 반응 용액은 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설레이트로 무수처리 후 감압 농축하였다. 물질은 컬럼크로마토그래피로 분리정제 후 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 <화학식 231>(2.1g, 41%)을 얻었다.

[0714] MS (MALDI-TOF) : m/z 890.0 [M<sup>+</sup>]

[0715] **합성예 6: 화학식 98의 합성**

[0716] 합성예 6-(1): 중간체 6-a의 합성



[0717]

[0718] <중간체 5-f >

<중간체 6-a>

[0719] 100mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 5-f>(5.3g, 15mmol), 수산화나트륨(0.7g, 17mmol), 에탄올 50ml을 넣고 48시간 환류 교반 하였다. 얇은막 크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 냉각된 용액에 2-노말 염산을 적가, 산성화하여 생성된 고체는 30분 교반 후 여과하였다. 디클로로메탄과 노말헥산으로 재결정 하여 <중간체 6-a>(4.5g, 88.0%)를 얻었다.

[0720] 합성예 6-(2): 중간체 6-b의 합성



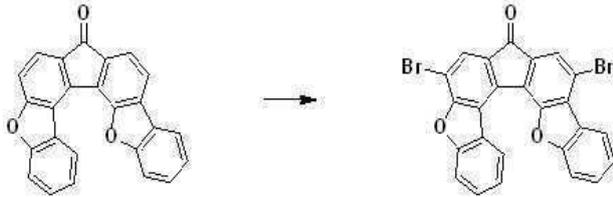
[0721]

[0722] <중간체 6-a>

<중간체 6-b>

[0723] 100ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 6-a>(4.5g, 12mmol), 메탄설폰산 30ml를 넣고 80도로 승온 하여 3시간 교반 하였다. 얇은막크로마토그래피로 반응 종결확인 후 실온으로 냉각 시켰다. 반응 용액은 얼음물 50ml에 천천히 적가 후 30분 교반 하였다. 생성된 고체는 여과 후 물과 메탄올로 씻어 주었다. <중간체 6-b> (3.8g, 88.8%)를 얻었다.

[0724] 합성예 6-(3): 중간체 6-c의 합성

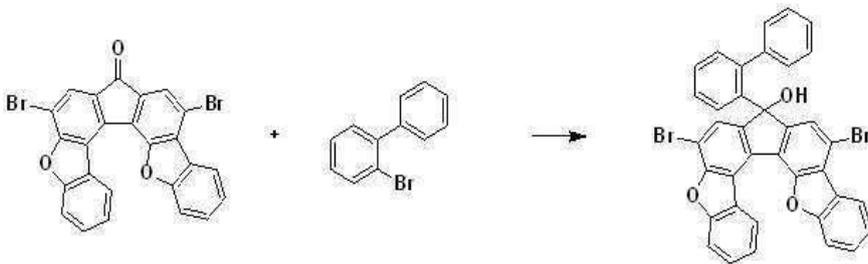


[0725]

[0726] <중간체 6-b> <중간체 6-c>

[0727] 100mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 6-b>(3.8g, 11mmol), 디클로로메탄 40ml을 넣고 상온 교반 하였다. 브롬(1.1ml, 22mmol)을 디클로로메탄 10ml에 희석하여 적가하였고, 8시간 상온 교반 하였다. 반응 완료 후 반응 용기에 아세톤 20ml을 넣고 교반하였다. 생성된 고체는 여과 후 아세톤으로 씻어 주었다. 고체는 모노클로로벤젠으로 재결정하여 <중간체 6-c>(3.0g, 55%)를 얻었다.

[0728] 합성예 6-(4): 중간체 6-d의 합성

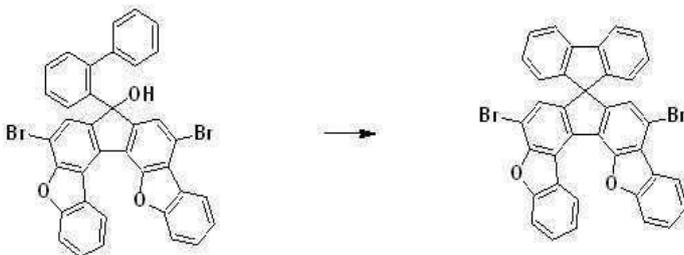


[0729]

[0730] <중간체 6-c> <중간체 6-d>

[0731] 100ml 둥근바닥플라스크 반응기에 2-브로모바이페닐 (2.1g, 0.009mol)과 테트라하이드로퓨란 30ml을 넣고 질소 분위기에서 -78도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 노말부틸리튬 (4.8ml, 0.008mol)을 동일 온도에서 적가하였다. 반응용액은 2시간 교반 후 <중간체 6-c>(3.0g, 0.006mol)를 조금씩 넣고 상온에서 교반 하였다. 반응 용액색이 변하면 TLC로 반응 종결을 확인하였다. H2O 10ml을 넣어 반응 종료 하고 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층 분리하여 감압 농축 후 아세토나이트릴로 재결정하여 <중간체 6-d>(2.5g, 64%)를 얻었다.

[0732] 합성예 6-(5): 중간체 6-e의 합성

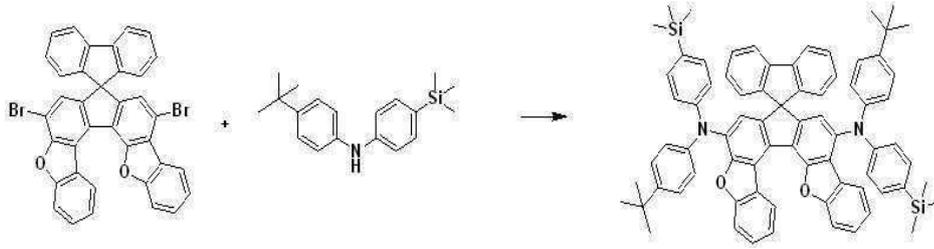


[0733]

[0734] <중간체 6-d> <중간체 6-e>

[0735] 100ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 6-d>(2.5g, 0.04mol)과 아세트산25ml, 황산 0.5ml을 넣고 5시간 환류 교반 하였다. 고체가 생성되면 얇은막크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 생성된 고체는 여과 후 H2O, 메탄올로 씻어준 후 모노클로로벤젠에 녹여 실리카겔 여과, 농축 후 상온 냉각하여 <중간체 6-e>(2.2g, 90%)를 얻었다.

[0736] 합성예 6-(6): 화학식 98의 합성



[0737]

[0738] <중간체 6-e>

<화학식 98>

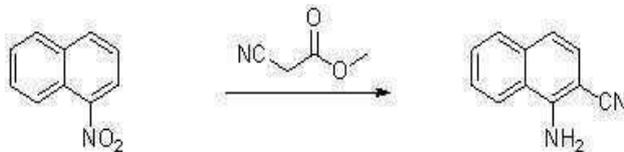
[0739] 100ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 6-e> (2.2g, 0.003mol), 4-(터셔리부틸)-N-(4-(트리메틸실릴)페닐)아민 (2.4g, 0.008mol), 팔라듐(II)아세테이트 (0.04g, 0.2mmol), 소듐터셔리부톡사이드(1.6g, 0.016mol), 트리터셔리부틸포스핀(0.04g, 0.2mmol), 톨루엔 30ml을 넣고 2시간 환류 교반하였다. 반응완료 후 상온 냉각 하였다. 반응 용액은 디클로로메탄과 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 마그네슘설페이트로 무수처리 후 감압 농축하였다. 물질은 컬럼크로마토그래피로 분리정제 후 디클로로메탄과 아세톤으로 재결정하여 <화학식 98>(1.4g, 43%)을 얻었다.

[0740] MS (MALDI-TOF) : m/z 1086.50 [M<sup>+</sup>]

[0741] 전자밀도 조절층(EDCL) 용 화합물의 제조에

[0742] 합성예 7: 화합물 10의 합성

[0743] 합성예 7-(1): 중간체 7-a의 합성



[0744]

[0745] [중간체 7-a]

[0746] 1-니트로나프탈렌 (97 g, 0.56 mol), 메틸 시아노아세테이트 (166.5 g, 1.68 mol), 시안화칼륨 (40.1 g, 0.62 mol), 수산화칼륨 (62.9 g, 1.12 mol)을 넣고 교반하였다. 디메틸포름아미드 970 mL을 넣고 60 °C에서 밤새 교반하였다. 상온에서 감압농축 하여 용매를 제거한 뒤 10% 수산화나트륨수용액 500 mL을 넣고 약 1시간 동안 환류시켰다. 컬럼 크로마토그래피로 분리한 후 톨루엔과 헵탄으로 재결정하여 [중간체 7-a] 50.8 g (수율 75%)을 얻었다.

[0747] 합성예 7-(2): 중간체 7-b의 합성



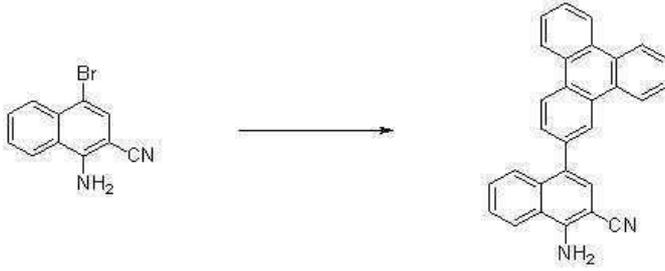
[0748]

[0749] [중간체 7-a]

[중간체 7-b]

[0750] [중간체 7-a] (18.5 g, 0.11 mol)을 디메틸포름아미드 200 mL에 녹인 후 0 °C에서 교반시켰다. 엔-브로모숙신아미드 (20.1 g, 0.11 mol)을 디메틸포름아미드 100 mL에 녹여서 1시간 동안 천천히 적가하였다. 상온으로 올린 후 12 시간 동안 교반 시켰다. 과량의 증류수로 여과시켜 메탄올로 씻어주고 톨루엔과 메탄올로 재결정하여 [중간체 7-b] 18.7 g (수율 69%)을 얻었다.

[0751] 합성예 7-(3): 중간체 7-c의 합성

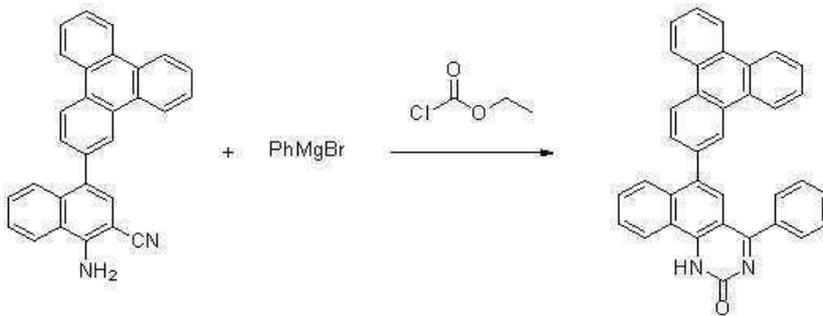


[0752]

[0753] [중간체 7-b] [중간체 7-c]

[0754] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 7-b]를 사용하고, 4-디벤조퓨란보론산 대신 트리페닐렌-2-일보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 7-c] 15.7 g (수율 57%)을 얻었다.

[0755] 합성예 7-(4): 중간체 7-d의 합성

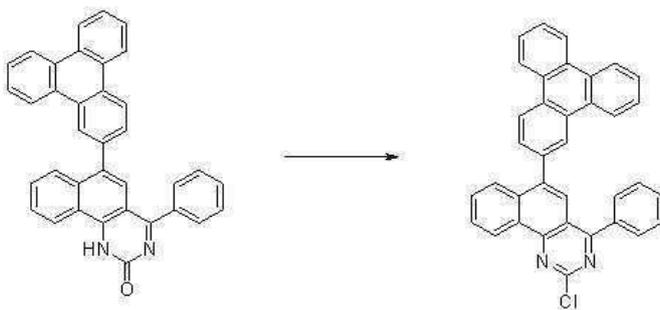


[0756]

[0757] [중간체 7-c] [중간체 7-d]

[0758] [중간체 7-c] (29.3 g, 75 mmol)를 테트라하이드로퓨란 100 mL에 넣고 교반하였다. 페닐 마그네슘브로마이드 (3.0 M in Et<sub>2</sub>O) (43.7 mL, 148 mmol)를 적하하고 0 °C에서 약 1시간 동안 환류시켰다. 에틸 클로로포메이트 (9.7 g, 89 mmol)를 적하한 후 약 1시간 정도 환류시켰다. 암모늄클로라이드수용액을 약산성이 될 때까지 투입하고 물과 헤파탄으로 씻어주어 [중간체 7-d] 29.9 g (수율 80%)을 얻었다.

[0759] 합성예 7-(5): 중간체 7-e의 합성

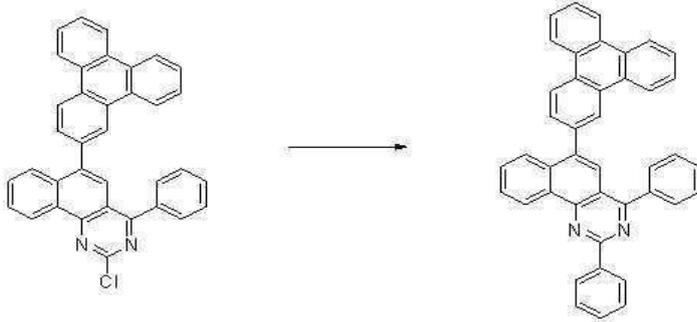


[0760]

[0761] [중간체 7-d] [중간체 7-e]

[0762] [중간체 7-d] (27.4 g, 55 mmol)를 옥시염화인 약 80 mL에 넣고 밤새 환류시켰다. 온도를 -20 °C로 냉각한 후 증류수를 약 300 mL를 천천히 넣었다. 물, 메탄올, 헤파탄으로 씻어주고 톨루엔과 헤파탄으로 재결정하여 [중간체 7-e] 12.7 g (수율 45%)을 얻었다.

[0763] 합성예 7-(6): 화합물 10의 합성



[0764]

[0765] [중간체 7-e] [화합물 10]

[0766] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 7-e]를 사용하고, 4-디벤조푸란보론산 대신 페닐보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [화합물 10] 9.2 g (수율 68%)을 얻었다.

[0767] MS (MALDI-TOF) :  $m/z$  558.21 [ $M^+$ ]

[0768] **합성예 8: 화합물 11의 합성**

[0769] 합성예 8-(1): 중간체 8-a의 합성

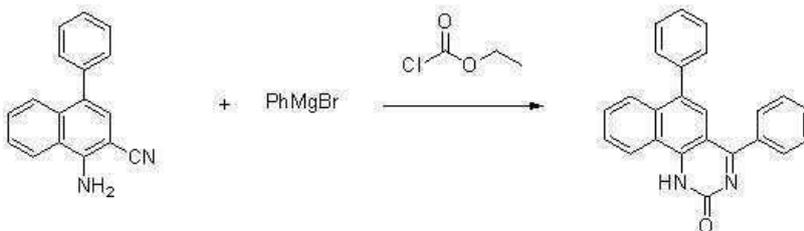


[0770]

[0771] [중간체 7-b] [중간체 8-a]

[0772] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 7-b]를 사용하고, 4-디벤조푸란보론산 대신 페닐보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 8-a] 22.2 g (수율 66%)을 얻었다.

[0773] 합성예 8-(2): 중간체 8-b의 합성

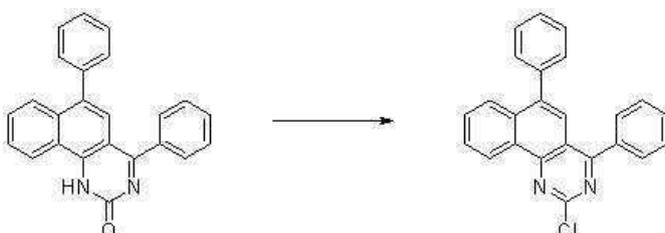


[0774]

[0775] [중간체 8-a] [중간체 8-b]

[0776] 합성예 7-4에서 사용한 [중간체 7-c] 대신 [중간체 8-a]를 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 8-b] 16.5 g (수율 78%)을 얻었다.

[0777] 합성예 8-(3): 중간체 8-c의 합성

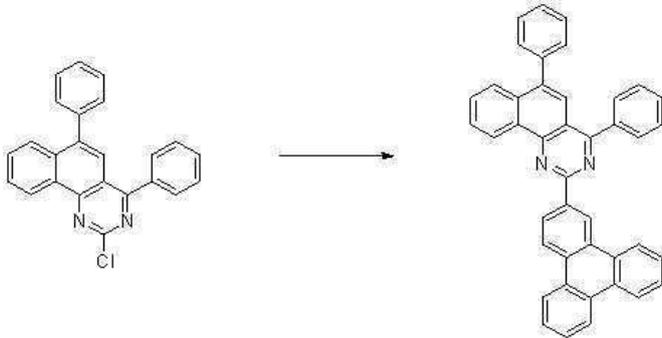


[0778]

[0779] [중간체 8-b] [중간체 8-c]

[0780] 합성예 7-5에서 사용한 [중간체 7-d] 대신 [중간체 8-b]를 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 8-c] 9.7 g (수율 44%)을 얻었다.

[0781] 합성예 8-(4): 화합물 11의 합성



[0782]

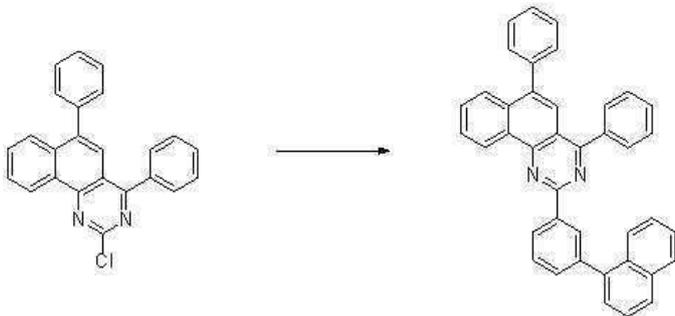
[0783] [중간체 8-c] [화합물 11]

[0784] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 8-c]를 사용하고, 4-디벤조퓨란보론산 대신 트리페닐렌-2-일보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [화합물 11] 4.9 g (수율 64%)을 얻었다.

[0785] MS (MALDI-TOF) :  $m/z$  558.21 [ $M^+$ ]

[0786] **합성예 9: 화합물 16의 합성**

[0787] 합성예 9-(1): 화합물 16의 합성



[0788]

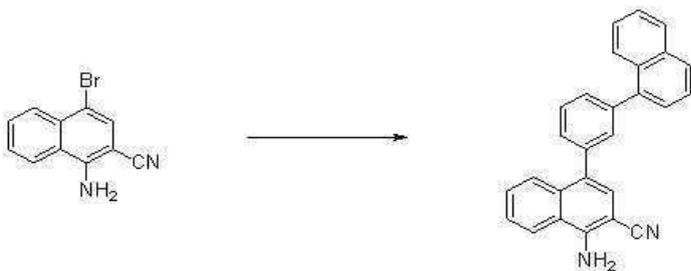
[0789] [중간체 8-c] [화합물 16]

[0790] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 8-c]를 사용하고, 4-디벤조퓨란보론산 대신 3-(나프탈렌-1-일)페닐보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [화합물 16] 5.6 g (수율 66%)을 얻었다.

[0791] MS (MALDI-TOF) :  $m/z$  534.21 [ $M^+$ ]

[0792] **합성예 10: 화합물 18의 합성**

[0793] 합성예 10-(1): 중간체 10-a의 합성

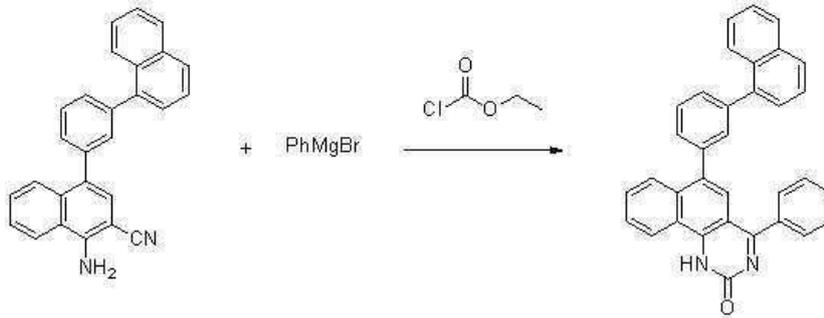


[0794]

[0795] [중간체 7-b] [중간체 10-a]

[0796] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 7-b]를 사용하고, 4-디벤조퓨란보론산 대신 3-(나프탈렌-1-일)페닐보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 10-a] 16.8 g (수율 53%)을 얻었다.

[0797] 합성예 10-(2): 중간체 10-b의 합성



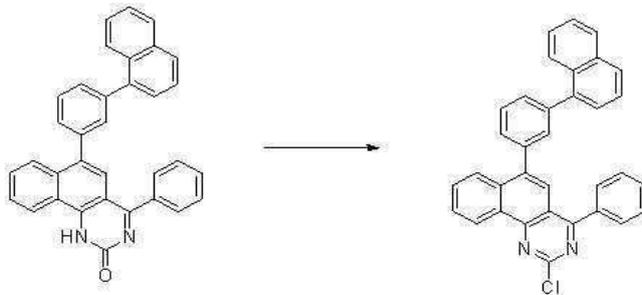
[0798]

[0799] [중간체 10-a]

[중간체 10-b]

[0800] 합성예 7-(4)에서 사용한 [중간체 7-c] 대신 [중간체 10-a]를 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 10-b] 13.7 g (수율 76%)을 얻었다.

[0801] 합성예 10-(3): 중간체 10-c의 합성



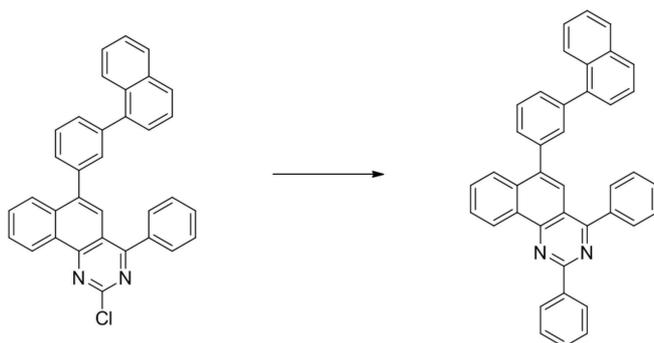
[0802]

[0803] [중간체 10-b]

[중간체 10-c]

[0804] 합성예 7-(5)에서 사용한 [중간체 7-d] 대신 [중간체 10-b]를 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [중간체 10-c] 10.3 g (수율 47%)을 얻었다.

[0805] 합성예 10-(4): 화합물 18의 합성



[0806]

[0807] [중간체 10-c]

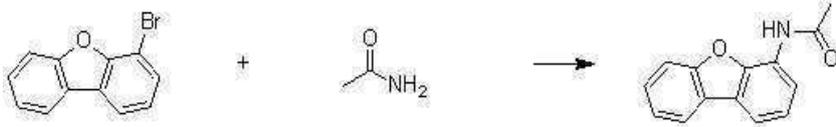
[화합물 18]

[0808] 합성예 6-(6)에서 사용한 [중간체 6-e] 대신 [중간체 10-c]를 사용하고, 4-디벤조퓨란보론산 대신 페닐보론산을 사용하여 동일한 방법으로 합성하여 [화합물 18] 5.9 g (수율 72%)을 얻었다.

[0809] MS (MALDI-TOF) : m/z 534.21 [M<sup>+</sup>]

[0810] 합성예11: 화합물 203의 합성

[0811] 합성예 11-(1): 중간체 11-a의 합성



[0812]

[0813]

<중간체 11-a>

[0814]

2L-둥근바닥플라스크 반응기에 4-브로모디벤조퓨란 (150.0g, 0.607mol), 아세트아마이드 (53.8g, 0.911mol), 요오드화구리 (57.8g, 0.30mol), (□)트랜스-1,2-디아미노사이클로헥산(63.9g, 0.60mol), 탄산칼륨 (167.8g, 1.21mol), 톨루엔 1500ml을 넣고 밤새 환류교반하였다. 반응 완료후실리카겔 패드에 여과하였고 뜨거운 톨루엔으로 여러 번 씻어 주었다. 여액은 감압 농축 후 고체가 생성되면 아세토나이트릴로 결정화 후 여과하여 <중간체 11-a>를 얻었다. (70.0g, 51%)

[0815]

합성예 11-(2): 중간체 11-b의 합성



[0816]

[0817]

<중간체 11-a>

<중간체 11-b>

[0818]

2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 11-a>(70.0g, 0.311mol)와 아세트산 630ml을 넣어 녹였다. 브롬 (49.7g, 0.311mol)과 아세트산 280ml을 섞어 반응기에 적가 하였다. 상온에서 2시간 교반 후 반응이 완결되면 물 100ml을 넣고 교반하였다. 생성된 회색고체에 에탄올 500ml을 넣고 교반 후 여과하였다. 고체는 에탄올에 슬러리 후 여과 건조하였다. <중간체 11-b>를 얻었다. (86.0g, 91%)

[0819]

합성예 11-(3): 중간체 11-c의 합성



[0820]

[0821]

<중간체 11-b>

<중간체 11-c>

[0822]

2L-둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 11-b>(86.0g, 0.283mol), 에탄올 600ml, 테트라하이드로퓨란 430ml을 넣어 녹인 후 교반하였다. 수산화칼륨 (47.6g, 0.848mol)은 물 260ml에 녹여 천천히 반응기에 넣고 밤새 환류교반 하였다. 반응완료 후 상온으로 냉각하였다. 에틸아세테이트와 물로 추출하여 유기층을 분리 감압 농축하였다. 생성된 고체에 에탄올 과량을 넣고 교반 후 여과하였다. 메틸렌클로라이드와 헵탄으로 재결정하여 <중간체 11-c>를 얻었다. (73.0g, 98%)

[0823]

합성예 11-(4): 중간체 11-d의 합성



[0824]

[0825]

<중간체 11-c>

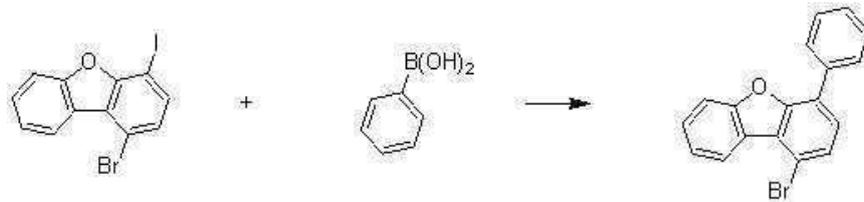
<중간체 11-d>

[0826]

2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 11-c> (73.0g, 0.279mol)와 염산 90ml, 물 440ml을 넣고 0도 냉각 교반 하였다. 소듐나이트리트(25.0g, 0.362mol)는 물 90ml에 녹여 반응 용액에 적가후 동일 온도에서 1시간 교반하였다. 요오드화칼륨(92.5g, 0.557mol)은 물 90ml에 녹여 반응용액에 적가 후 상온에서 교반하였다. 반응 완료 후 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 소듐사이오설페이트펜타하이드레이트 수용액으로 씻은 후 분리 감

압 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 <중간체 11-d>를 얻었다. (52.3g, 50.3%)

[0827] 합성예 11-(5): 중간체 11-e의 합성

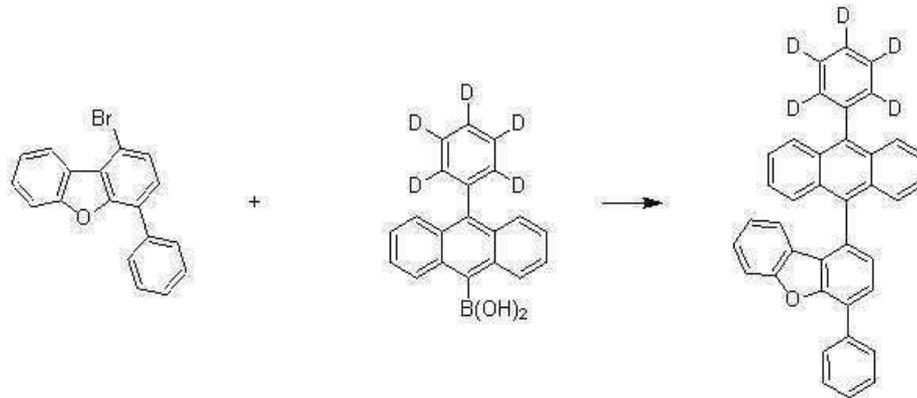


[0828]

[0829] <중간체 11-d> <중간체 11-e>

[0830] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 11-d> (15.0g, 40mmol), 페닐보론산(5.4g, 44mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.9g, 1mmol), 포타슘카보네이트 (11.1 g, 80mmol)을 넣고 톨루엔 100 mL, 메탄올 45mL, 물 30 mL를 넣었다. 반응기는 환류교반하여 밤새 교반하였다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하였다. 고체는 헵탄으로 재결정하여 <중간체 11-e>를 얻었다. (7.0g, 53.9%)

[0831] 합성예11-(6): 화합물 203의 합성



[0832]

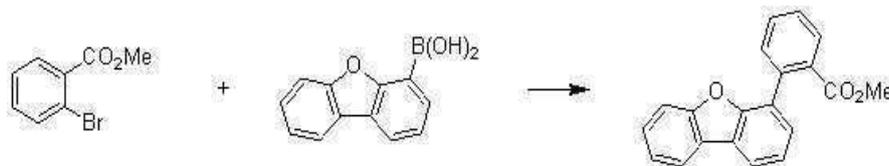
[0833] <중간체 11-e> <화합물 203>

[0834] 250mL 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 11-e> (7.0g, 22mmol), (10-페닐(d5)-안트라센-9-보론산 (7.9g, 26mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (0.5g, 1mmol), 포타슘카보네이트 (6.0 g, 43mmol)을 넣고 톨루엔 50 mL, 에탄올 21mL, 물 14 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 90도로 승온시키고 밤새 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 메탄올 50ml을 넣어 상온 교반하였다. 생성된 고체는 여과 후 메탄올로 씻어주었다. 고체는 톨루엔과 아세톤으로 재결정 하여 <화합물 203>을 얻었다.

[0835] MS (MALDI-TOF) : m/z 501.21 [M<sup>+</sup>]

[0836] 합성예 12: 화합물 209의 합성

[0837] 합성예 12-(1): 중간체 12-a의 합성



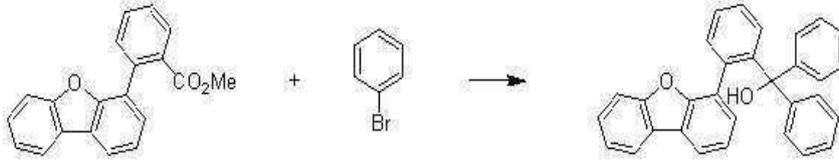
[0838]

[0839] <중간체 12-a>

[0840] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 메틸 2-브로모벤조에이트 (30.0g, 0.140mol), 4-디벤조보론산 (32.5g, 0.153 mol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.2g, 3mmol), 포타슘카보네이트(38.6 g, 0.279mol)을 넣고 톨루엔 210 mL, 메탄올 90mL, 물 60 mL를 넣었다. 반응기는 밤새 환류교반하였다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실 온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼크로마토그래피로

분리하여 <중간체 12-a>를 얻었다. (25.0g, 59.1%)

[0841] 합성예 12-(2): 중간체 12-b의 합성



[0842]

[0843] <중간체 12-a>

<중간체 12-b>

[0844] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 브로모벤젠 (28.6g, 182mmol)과 테트라하이드로푸란 220ml을 넣고 질소분위기에서 -78도로 냉각 하였다. 냉각된 반응 용액에 노말부틸리튬 (104.6ml, 167mmol)을 동일 온도에서 적가 하였다. 반응용액은 2시간 교반 후 <중간체 12-a>(22.0g, 73mmol)을 조금씩 넣고 상온에서 교반 하였다. 반응 완결 후 H<sub>2</sub>O 50ml을 넣어 반응 종료 하고 에틸아세테이트와 물로 추출하였다. 유기층은 분리하여 감압 농축하여 <중간체 12-b>를 얻었다. (28.0g, 90%)

[0845] 합성예 12-(3): 중간체 12-c의 합성



[0846]

[0847] <중간체 12-b>

<중간체 12-c>

[0848] 500ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 12-b> (28.0g, 66mmol)과 아세트산 310ml, 염산 2ml을 넣고 1시간 환류교반 하였다. 고체가 생성되면 얇은막크로마토그래피로 반응 종결 확인 후 실온으로 냉각 하였다. 생성된 고체는 여과 후 H<sub>2</sub>O, 메탄올로 씻어준 후 건조하여 <중간체 12-c>얻었다. (22.3g, 83.2%)

[0849] 합성예12-(4): 중간체 12-d의 합성



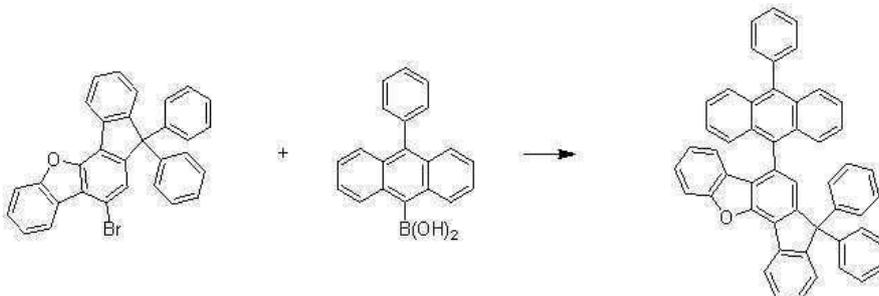
[0850]

[0851] <중간체 12-c>

<중간체 12-d>

[0852] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 12-c>(22.3g, 55mmol), 메틸렌클로라이드 500ml를넣어 녹였다. 브롬 (8.72g, 55mmol)은 메틸렌클로라이드 250ml과 섞어서 반응기에 천천히 적가 후 상온에서 3시간 교반하였다. 반응 완료 후 탄산수소나트륨 수용액으로 반응 용액을 씻어 주었다. 고체는 여과 후 톨루엔과 아세톤으로 재결정 하여 <중간체 12-d>를 얻었다. (25.0g, 94%)

[0853] 합성예12-(5): 화합물 209의 합성



[0854]

[0855] <중간체 12-d>

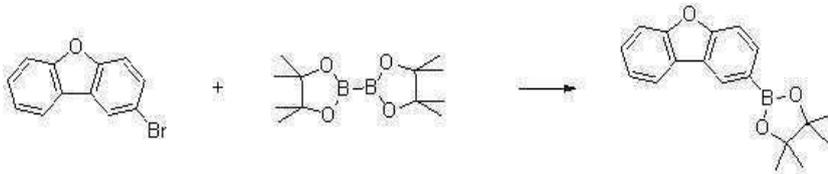
<화합물 209>



[0871] <중간체 14-a>

[0872] 500mL 둥근바닥플라스크 반응기에 (10-페닐(d5)-안트라센-9-보론산 (38.6g, 127mmol), 1-브로모-4-아이오도나프탈렌 (35.3g, 106 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.43g, 3 mmol), 포타슘카보네이트(27.35 g, 197.9mmol)을 넣고 톨루엔 150 mL, 테트라하이드로퓨란 150mL, 물 60 mL를 넣었다. 반응기의 온도를 90도로 승온시키고 밤새 교반시켰다. 반응이 종료되면 반응기의 온도를 실온으로 낮추고 에틸아세테이트로 추출하고 유기층을 분리하였다. 유기층은 감압농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 <중간체 14-a>를 얻었다. (39.2g, 79.7%)

[0873] 합성예14-(2): 중간체 14-b의 합성

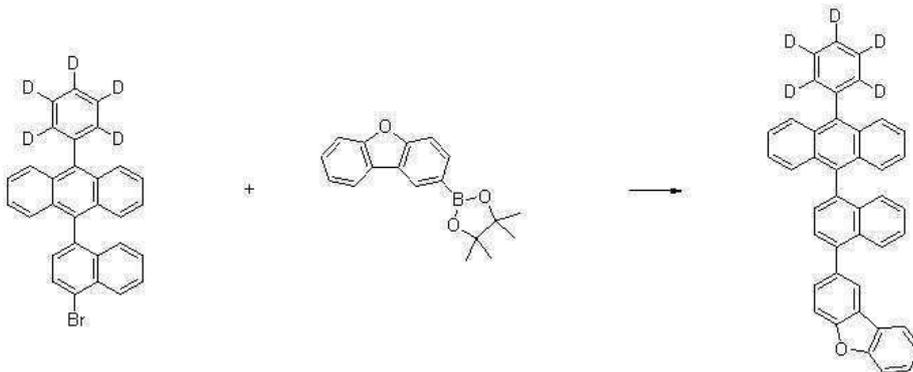


[0874]

[0875] <중간체 14-b>

[0876] 2L 둥근바닥플라스크 반응기에 2-브로모디벤조퓨란 (70.0g, 0.283mol), 비스(피나콜라토)디보론 (86.3g, 0.340mol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 (4.6g, 0.006mol), 포타슘아세테이트 (56.6g, 0.567mol), 1,4-다이옥산 700ml을 넣고 밤새 환류 교반하였다. 반응 완료 후 셀라이트 패드를 통과시켜 여액을 감압 농축 하였다. 물질은 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하여 <중간체 14-b>를 얻었다. (66.4g, 79%)

[0877] 합성예14-(3): 화합물 281의 합성



[0878]

[0879] <중간체 14-a> <중간체 14-b> <화합물 281>

[0880] 상기 합성예 14-(1)에서 (10-페닐(d5)-안트라센-9-보론산 대신 <중간체 14-b>를 사용하고, 1-브로모-4-아이오도나프탈렌 대신 <중간체 11-a>를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 <화합물 281> (8.5 g, 66.5%)를 얻었다.

[0881] MS (MALDI-TOF) : m/z 551.23 [M<sup>+</sup>]

[0882] 합성예15 : 화합물 106의 합성

[0883] 합성예 15-(1) : 중간체 15-a의 합성



[0884]

[0885] <중간체 15-a>

[0886] 1L 반응 용기에 테트라하이드로퓨란 500 mL에 2-브로모 디벤조퓨란 (33 g, 133.6 mmol)을 넣어준 후 질소 분위기 하에서 온도를 -78 °C로 냉각하였다. 30분 후 1.6M n-부틸리튬 (50 mL, 80 mmol)을 천천히 적가한 후 영하78

℃ 에서 1시간 교반시켰다. 영하78 ℃ 에서 트라이메틸 보레이트 (9.05 g, 87.1 mmol)을 천천히 적가하고, 상온 까지 승온시켰다. 2시간 교반 후 염산 수용액을 넣어 반응을 종료시키고 유기층을 추출하여 감압증류하였다. 헥산으로 재결정하여 생성된 고체를 여과 후 건조한 결과 <중간체 15-a>를 얻었다. (22 g, 78 %)

[0887] 합성예 15-(2) : 중간체 15-b의 합성

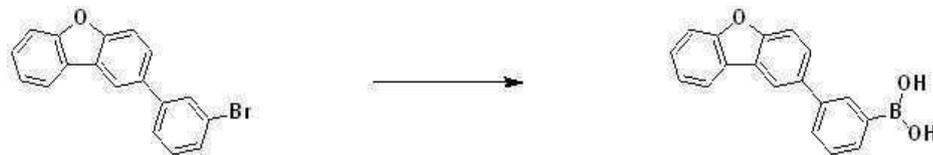


[0888]

[0889] <중간체 15-a> <중간체 15-b>

[0890] 2L 반응기에 3-브로모 아이오도 벤젠 (50 g, 159 mmol), <중간체 15-a> (22 g, 104 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 (3.7 g, 3.17 mmol), 탄산칼륨 (65.7 g, 476 mmol), 톨루엔 700 mL, 증류수 200 mL를 넣고 100 ℃에서 12시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 에틸아세테이트를 사용하여 유기층을 추출하였다. 유기층을 감압농축한 후 컬럼크로마토그래피로 분리하여 <중간체 15-b>를 얻었다. (16 g, 48 %).

[0891] 합성예 15-(3) : 중간체 15-c의 합성

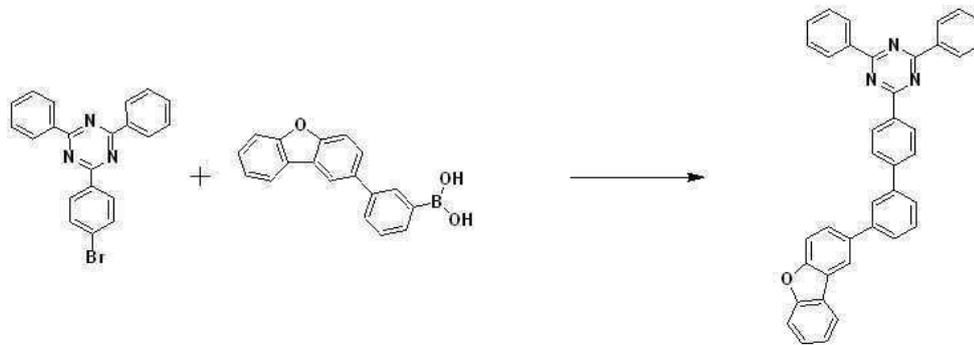


[0892]

[0893] <중간체 15-b> <중간체 15-c>

[0894] 합성예 15-(1)에서 사용한 2-브로모 디벤조퓨란 대신 <중간체 15-b>를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 <중간체 15-c> 를 얻었다.(9.5 g, 67 %)

[0895] 합성예 15-(4) : 화합물 106의 합성



[0896]

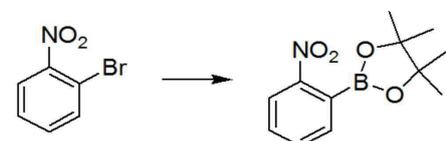
[0897] <중간체 15-c> <화합물 106>

[0897] 합성예 15-(2)에서 사용한 3-브로모 아이오도 벤젠 대신 2-(4-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진을 사용하고 <중간체 15-a> 대신 <중간체 15-c>를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 합성하여 화합물 106을 얻었다.(11 g, 61 %)

[0898] MS (MALDI-TOF) : m/z 551.20 [M<sup>+</sup>]

[0899] 합성예 16 : 화합물 115의 합성

[0900] 합성예 16-(1) : 중간체 16-a의 합성

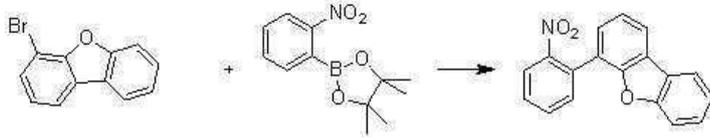


[0901]

[0902] <중간체 16-a>

[0903] 1L 둥근바닥플라스크 반응기에 1-브로모-2-나이트로벤젠(50g, 248mmol), 비스(피나콜라토)디보론 (81.7g, 322mmol), 1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센-팔라듐(II)디클로라이드 (4.03g, 5mmol), 포타슘아세테이트 (48.6g, 495mmol), 톨루엔 500ml를 넣고 밤새 환류 교반하였다. 반응 완료 후 셀라이트 패드를 통과시켜 여액을 감압 농축 하였다. 컬럼크로마토그래피로 분리 정제하여 <중간체 16-a>를 얻었다. (46.8g, 75.9%)

[0904] 합성예 16-(2) : 중간체 16-b의 합성



[0905] <중간체 16-a> <중간체 16-b>

[0907] 상기 합성예 15-(2)에서 3-브로모아이오도벤젠 대신 4-브로모디벤조퓨란을 사용하고 <중간체 15-a> 대신 <중간체 16-a>를 사용한 것을 제외하고는, 동일한 방법을 이용하여 <중간체 16-b>를 얻었다. (10.4g, 59.8%)

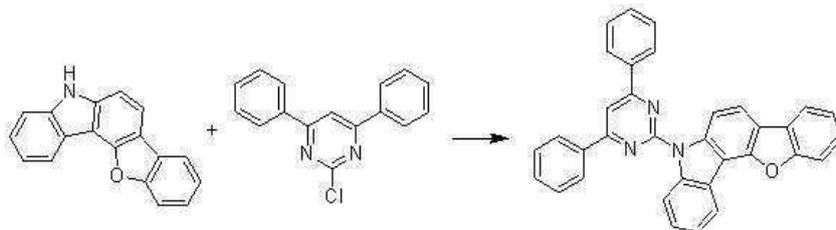
[0908] 합성예 16-(3) : 중간체 16-c의 합성



[0909] <중간체 16-b> <중간체 16-c>

[0911] 250ml 반응기에 <중간체 16-b>(10.4g, 36mmol)와 트리페닐포스핀(17.9g, 2mmol)을 넣고 1,2-디클로로벤젠 80ml 넣었다. 반응기의 온도를 승온하여 120도에서 밤새 교반하였다. 반응완료 후 반응용액은 가열하여 농축 후 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제하였다. <중간체 16-c>를 얻었다. (8.5g, 92%)

[0912] 합성예 16-(4) : 화합물 115의 합성



[0913] <중간체 16-c> <화합물 115>

[0915] 250ml 둥근바닥플라스크 반응기에 <중간체 16-c>(8.5g, 40mmol), 2-클로로-4,6-다이페닐피리미딘(7.6g, 37mmol), 비스(디벤질리텐아세톤)팔라듐(0)(0.4g, 0.6mmol), 트리-터셔리부틸포스핀 테트라하이드로보레이트 (0.9g, 3mmol), 소듐터셔리부톡사이드(6g, 62mmol), 자일렌 85ml 넣었다. 반응기의 온도를 승온하여 밤새 환류 교반 하였다. 반응용액은 여과 후 감압 농축하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제 후 톨루엔, 아세톤으로 재결정 하여 <화합물 115>을 얻었다. (8.1g, 50%)

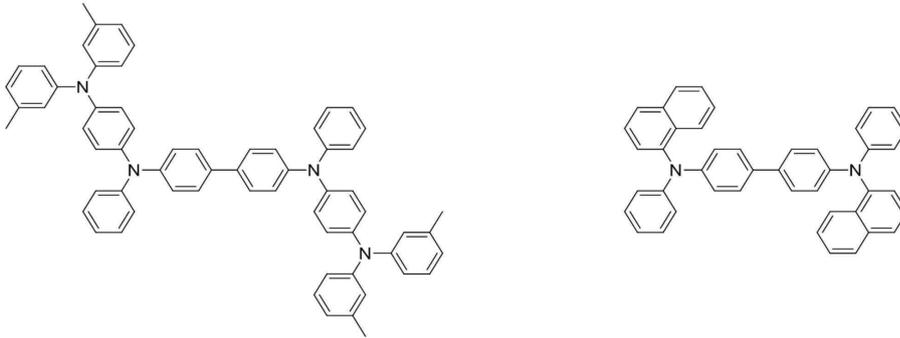
[0916] MS (MALDI-TOF) : m/z 487.17 [M<sup>+</sup>]

[0917] **실시예 1 ~ 20 : 유기발광소자의 제조 -효율**

[0918] ITO 글래스의 발광면적이 2mm×2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10<sup>-7</sup> torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 DNTPD(400 Å), α-NPD(200 Å) 순으로 성막한 후 발광층으로 BH와 도판트로서 본 발명에 따른 하기 표 1에 기재된 화합물 (중량비 97:3)을 혼합하여 성막(200 Å)한 다음, 전자밀도 조절층으로 본 발명에 따른 하기 표 1에 기재된 화합물을 성막(50 Å)하고, 이후에 전자 수송층으로 [화합식 E-1]을 250 Å, 전자 주입층으로 [화합식 E-2]를 5 Å, Al (1000 Å)의 순서로 성막하

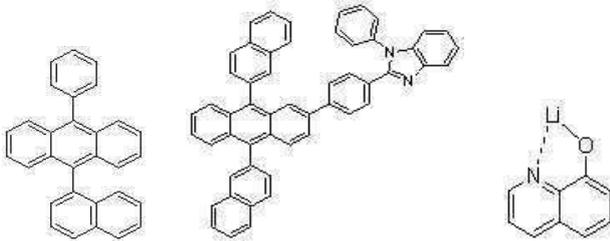
여 유기발광소자를 제조하였다. 상기 유기발광 소자의 발광특성은  $10 \text{ mA/cm}^2$  에서 측정하였다.

[0919] [DNTPD] [α-NPD]



[0920]

[0921] [BH] [화학식 E-1] [화학식 E-2]



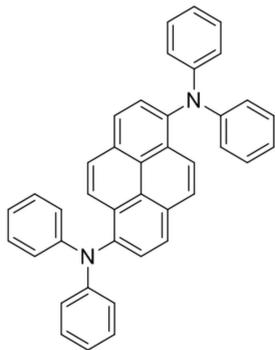
[0922]

[0923]

[0924] **비교예 1**

[0925] 상기 실시예 7에서 사용된 발광층 내 도판트로서 종래 기술에서 사용되는 화합물에 해당하는 하기 화학식 [BD 1]을 사용한 것 이외에는 동일하게 유기발광 소자를 제작하였으며, 상기 유기발광 소자의 발광 특성은  $10 \text{ mA/cm}^2$  에서 측정하였다. 상기 [BD1]의 구조는 다음과 같다.

[0926] [BD1]



[0927]

[0928] **비교예 2 내지 3**

[0929] ITO 글래스의 발광면적이  $2\text{mm} \times 2\text{mm}$  크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이  $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 DNTPD( $400 \text{ \AA}$ ), α-NPD( $200 \text{ \AA}$ ) 순으로 성막한 후, 발광층으로 BH와 도판트로서 하기 표 1에 기재된 화합물을 혼합(중량비 97:3)하여 성막( $200 \text{ \AA}$ )한 다음, 본 발명에 따른 전자밀도조절층을 형성하지 않고 전자 수송층으로 [화학식 E-1]을  $300 \text{ \AA}$ , 전자 주입층으로 [화학식 E-2]를  $5 \text{ \AA}$ , Al ( $1000 \text{ \AA}$ )의 순서로 성막하여 유기발광소자를 제조하였다. 상기 유기발광 소자의 발광특성은  $10 \text{ mA/cm}^2$  에서 측정하였다.

표 1

[0930]

	도판트	전자밀도조절층	V	CIEx	CIEy	EQE
실시예1	화학식 1	화합물 10	3.68	0.138	0.107	11.34
실시예2	화학식 1	화합물 18	3.73	0.138	0.107	11.46
실시예3	화학식 1	화합물 106	3.84	0.138	0.108	12.00
실시예4	화학식 1	화합물 203	3.79	0.138	0.106	11.44
실시예5	화학식 1	화합물 209	3.74	0.138	0.104	11.67
실시예6	화학식 1	화합물 213	3.85	0.138	0.104	11.74
실시예7	화학식 1	화합물 339	3.79	0.137	0.111	10.95
실시예8	화학식 1	화합물 340	3.78	0.137	0.109	11.56
실시예9	화학식 1	화합물 341	3.76	0.138	0.105	12.24
실시예10	화학식 33	화합물 10	3.76	0.138	0.104	11.55
실시예11	화학식 33	화합물 106	3.77	0.138	0.107	11.73
실시예12	화학식 33	화합물 115	3.71	0.137	0.108	11.23
실시예13	화학식 49	화합물 106	3.61	0.137	0.109	11.97
실시예14	화학식 49	화합물 115	3.65	0.137	0.108	12.01
실시예15	화학식 49	화합물 213	3.69	0.137	0.108	11.88
비교예1	BD1	화합물 339	3.79	0.135	0.109	10.54
비교예2	화학식 1	-	3.94	0.137	0.111	10.62
실시예16	화학식231	화합물 106	3.47	0.137	0.108	11.94
실시예17	화학식231	화합물 203	3.43	0.138	0.106	12.31
실시예18	화학식231	화합물 209	3.45	0.137	0.110	12.05
실시예19	화학식231	화합물 213	3.42	0.138	0.105	12.12
실시예20	화학식231	화합물 281	3.44	0.137	0.109	11.61
비교예3	화학식231	-	3.51	0.138	0.107	10.44

[0931]

**실시예 21 ~ 32: 유기발광소자의 제조 - 수명**

[0932]

ITO 글래스의 발광면적이 2mm×2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1×10<sup>-7</sup> torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 DNTPD(400 Å), TPD(200 Å) 순으로 성막한 후 발광층으로 BH1과 도판트로서 본 발명에 따른 하기 표 2에 기재된 화합물 (중량비 97:3)을 혼합하여 성막(200 Å)한 다음, 전자밀도 조절층으로 본 발명에 따른 하기 표 2에 기재된 화합물을 성막(50 Å)하고, 이후에 전자 수송층으로 [화학식 E-1]을 250 Å, 전자 주입층으로 [화학식 E-2]를 5 Å, Al (1000 Å)의 순서로 성막하여 유기발광소자를 제조하였다.

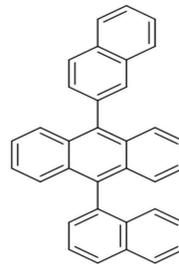
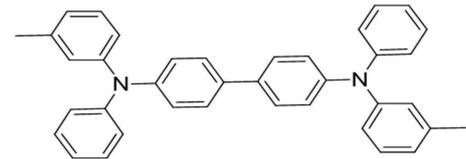
[0933]

상기 유기발광 소자의 발광특성은 10 mA/cm<sup>2</sup> 에서 측정하였다.

[0934]

[TPD] [BH1]

[0935]



[0936]

**비교예 4**

[0937]

상기 실시예 24에서, 사용된 발광층 내 도판트로서 비교예 1에서 사용한[BD1]을 사용한 것 이외에는 동일하게 유기발광 소자를 제작하였으며, 상기 유기발광 소자의 발광 특성은 10 mA/cm<sup>2</sup> 에서 측정하였다.

[0938]

**비교예 5 내지 6**

[0939]

ITO 글래스의 발광면적이 2mm×2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 ITO 글래스를 진공 챔버에 장

착한 후 베이스 압력이  $1 \times 10^{-7}$  torr가 되도록 한 후 상기 ITO 위에 DNTPD(400 Å), TPD(200 Å) 순으로 성막한 후, , 발광층으로 BH1과 도판트로서 하기 표 2에 기재된 화합물을 혼합(중량비 97:3)하여 성막(200 Å)한 다음, 본 발명에 따른 전자밀도조절층을 형성하지 않고 전자 수송층으로 [화학식 E-1]을 300 Å, 전자 주입층으로 [화학식 E-2]를 5 Å, Al (1000 Å)의 순서로 성막하여 유기발광소자를 제조하였다.

[0940] 상기 유기발광 소자의 발광특성은  $10 \text{ mA/cm}^2$  에서 측정하였다.

표 2

[0941]

	도판트	전자밀도조절층	V	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	T90
실시예21	화학식 1	화합물 11	3.92	0.136	0.106	450
실시예22	화학식 1	화합물 16	3.87	0.136	0.107	400
실시예23	화학식 1	화합물 345	3.79	0.137	0.111	368
실시예24	화학식 1	화합물 346	3.78	0.137	0.109	460
실시예25	화학식 1	화합물 347	3.76	0.138	0.105	744
실시예26	화학식 49	화합물 11	3.88	0.137	0.107	511
실시예27	화학식 49	화합물 16	3.67	0.137	0.106	490
실시예28	화학식 76	화합물 106	3.71	0.136	0.108	580
실시예29	화학식 76	화합물 115	3.75	0.137	0.109	470
비교예4	BD1	화합물 346	3.78	0.135	0.109	282
비교예5	화학식 1	-	3.94	0.137	0.111	284
실시예30	화학식 98	화합물 11	3.93	0.139	0.100	480
실시예31	화학식 98	화합물 16	3.91	0.139	0.100	590
실시예32	화학식 98	화합물 346	3.88	0.138	0.100	465
비교예6	화학식 98	-	3.87	0.138	0.103	260

[0942]

상기 표 1 및 표 2 에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유기발광소자의 경우에 전자밀도조절층을 구비하지 않은 비교예 들의 유기발광소자에 비해 저전압 구동 및 우수한 외부양자효율과 장수명 특성을 가지는 것을 알 수 있고, 또한 본 발명에 따른 유기발광소자는 비교예 1 및 4 에서 전자밀도조절층을 구비하지만 본 발명의 발광층에 사용되는 도판트가 아닌 종래 기술에 따른 도판트를 사용하는 경우의 유기발광소자와 대비하여도 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있어, 보다 개선된 효율의 유기발광소자를 제공할 수 있다.

도면

도면1

80
70
60
55
50
40
30
20
10