



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년12월15일  
 (11) 등록번호 10-1473019  
 (24) 등록일자 2014년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 15/20 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)  
 C07D 211/10 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0031429  
 (22) 출원일자 2009년04월10일  
 심사청구일자 2011년04월28일  
 (65) 공개번호 10-2010-0112903  
 (43) 공개일자 2010년10월20일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W02006132356 A1  
 KR1020080051506 A  
 KR100989467 B1

(73) 특허권자  
 주식회사 엘지화학  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
 배재순  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 104동 1203호  
 (전민동, 엑스포아파트)  
 권혁준  
 대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, LG화학기  
 술원 사원아파트 3동 110호 (도룡동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 정순성

전체 청구항 수 : 총 8 항

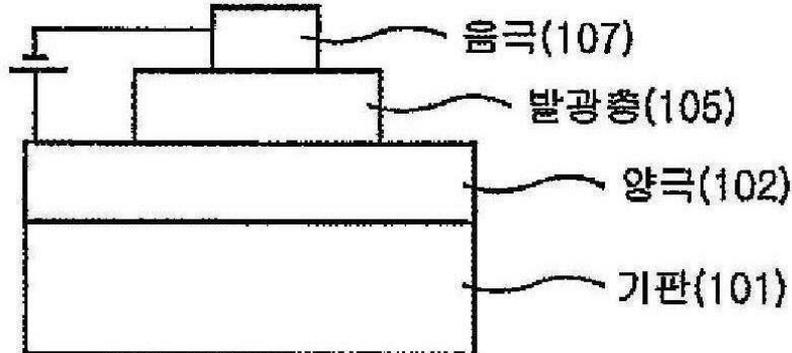
심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 **신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 화합물은 유기 발광 소자를 비롯한 유기 전자 소자에서 정공 주입, 정공 수송, 전자 주입 및 수송, 발광 물질 역할 등을 할 수 있으며, 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 효율, 구동전압 및 수명 면에서 우수한 특성을 나타낸다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**장혜영**

대전광역시 서구 둔산북로 121, 아너스빌 833호 (둔산동)

**홍성길**

대전광역시 유성구 가정로 295, 3동 207호 (도룡동, LG사원아파트)

**김성소**

경기도 파주시 조리읍 대원로 45, 동문그린씨티아파트 511동 902호

**신창환**

대전광역시 서구 유등로17번길 109, 초록마을아파트 중흥S클래스 505동 1003호 (복수동)

**한혜은**

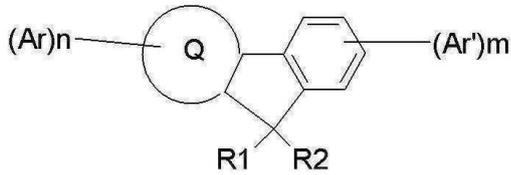
대전광역시 서구 대덕대로 415, 101동 401호 (만년동, 상아아파트)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Q는 페난트렌, 파이렌 또는 안트라센이고,

n은 1 내지 8의 정수, m은 1 내지 4의 정수이며,

Ar 및 Ar'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 나프틸기로 치환 또는 비치환된 나프틸기이고,

상기 n이 2 이상의 정수인 경우에 상기 2 이상의 Ar은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 m이 2 이상의 정수인 경우에 상기 2 이상의 Ar'은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R1 및 R2는 스피로 결합하여, 플루오렌 화합물을 형성하고,

상기 형성된 플루오렌 화합물은 C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기; C<sub>3</sub> ~ C<sub>50</sub>의 헤테로고리기; C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기로 치환된 카르보닐기; C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기로 치환된 포스포릴기; 또는 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴아민기로 치환 또는 비치환되며,

상기 형성된 플루오렌 화합물에 치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기는 추가로 C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기로 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub> ~ C<sub>50</sub>의 헤테로고리기; C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기; C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴아민기; 또는 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>의 알킬기로 치환 또는 비치환되고,

상기 형성된 플루오렌 화합물에 치환된 C<sub>3</sub> ~ C<sub>50</sub>의 헤테로고리기는 추가로 C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기로 치환 또는 비치환되며,

상기 형성된 플루오렌 화합물에 치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴아민기는 추가로 C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기; 실란기; C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴아민기; 또는 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>의 알킬기로 치환 또는 비치환된다.

**청구항 2**

삭제

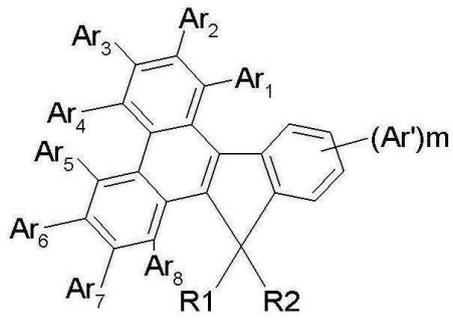
**청구항 3**

삭제

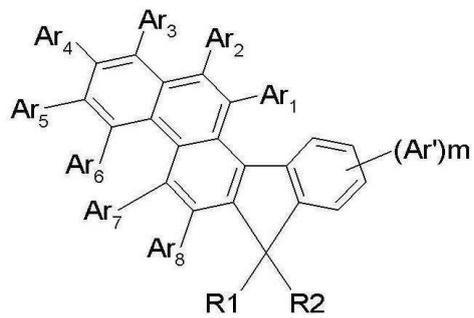
**청구항 4**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 5 내지 화학식 13 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

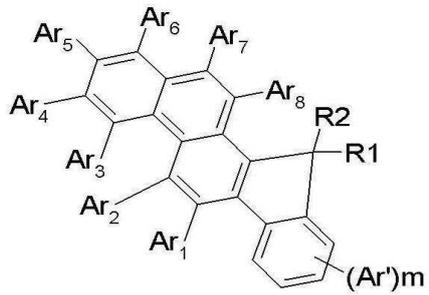
[화학식 5]



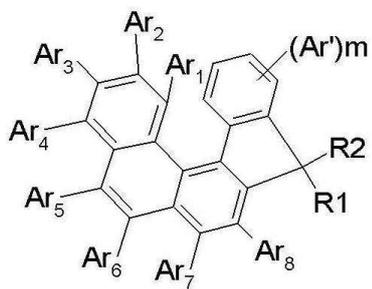
[화학식 6]



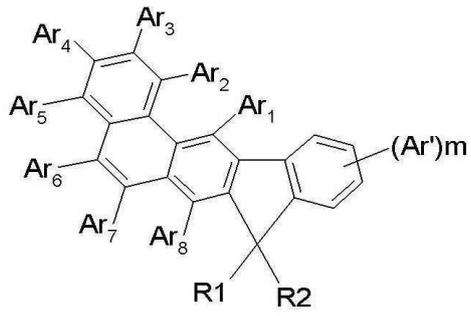
[화학식 7]



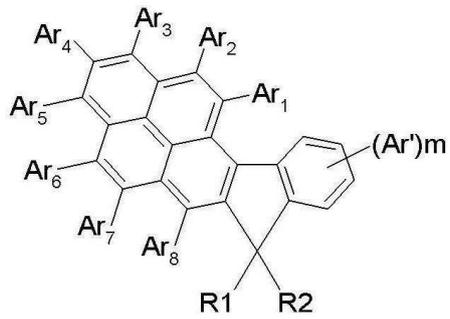
[화학식 8]



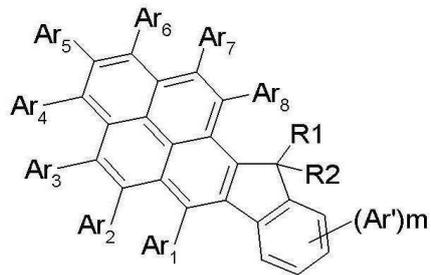
[화학식 9]



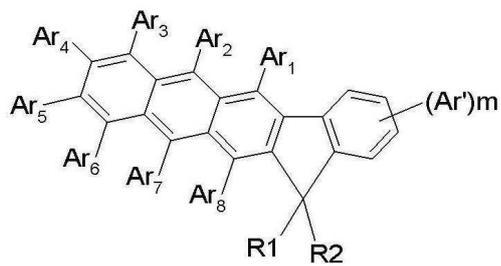
[화학식 10]



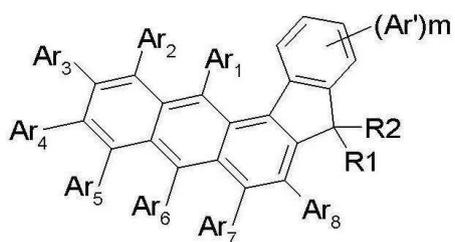
[화학식 11]



[화학식 12]



[화학식 13]



상기 화학식 5 내지 13에 있어서, R1, R2, Ar' 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 상기 화학식 1의 Ar의 정의와 동일하다.

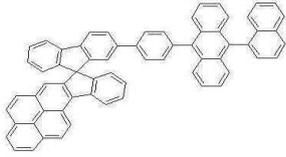
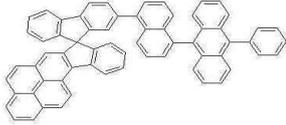
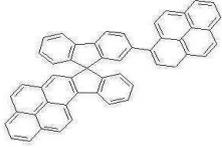
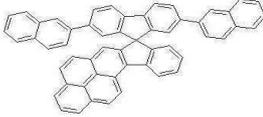
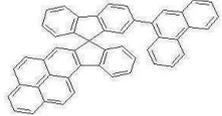
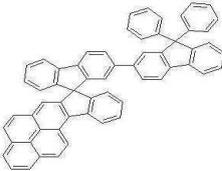
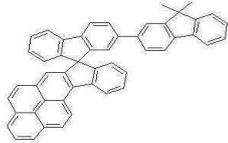
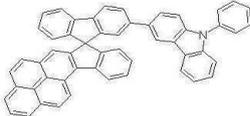
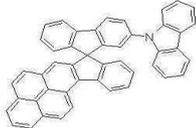
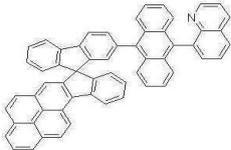
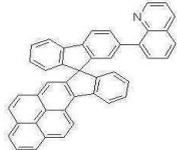
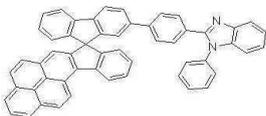
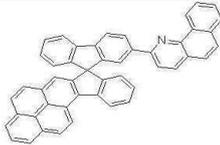
**청구항 5**

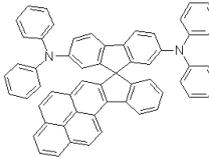
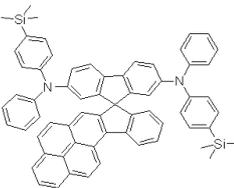
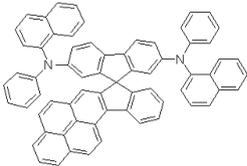
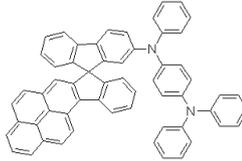
삭제

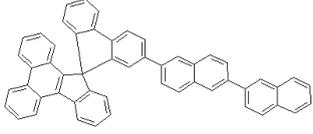
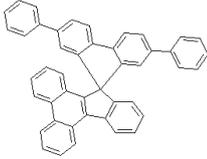
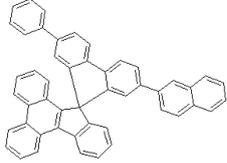
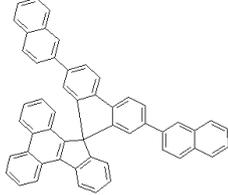
**청구항 6**

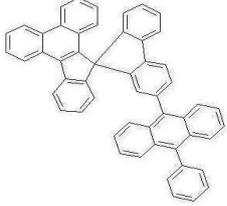
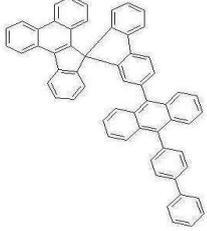
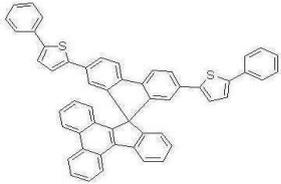
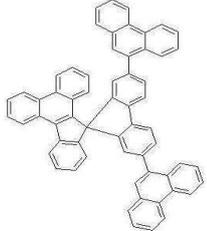
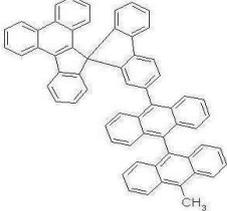
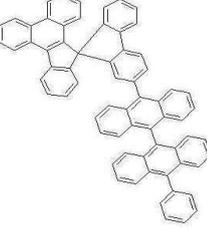
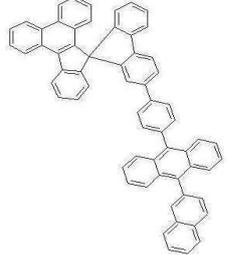
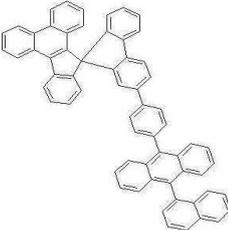
청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

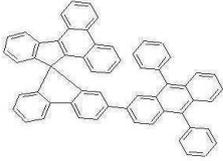
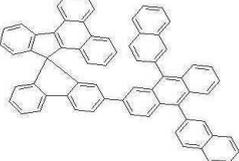
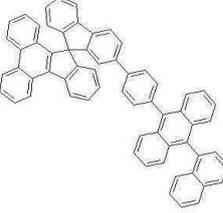
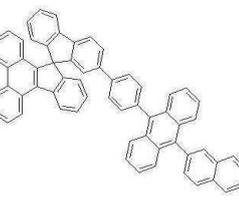
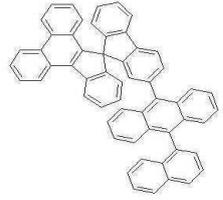
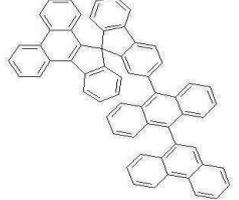
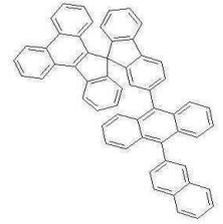
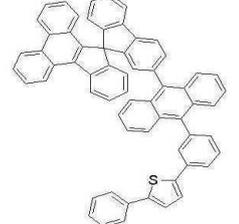
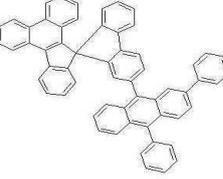
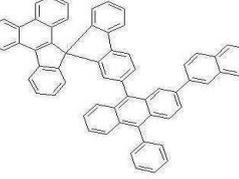
|        |  |        |  |
|--------|--|--------|--|
| 1-1-13 |  | 1-1-14 |  |
| 1-1-15 |  | 1-1-16 |  |
| 1-1-17 |  | 1-1-18 |  |
| 1-1-19 |  | 1-1-20 |  |
| 1-1-21 |  | 1-1-22 |  |
| 1-1-23 |  | 1-1-24 |  |
| 1-1-25 |  | 1-1-26 |  |

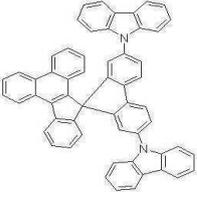
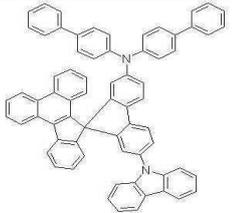
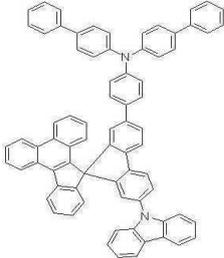
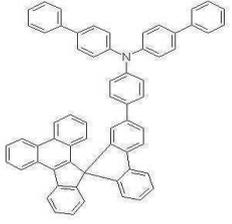
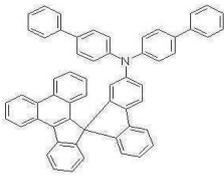
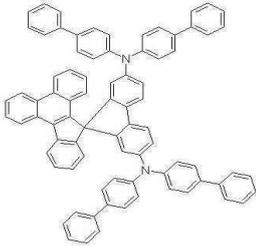
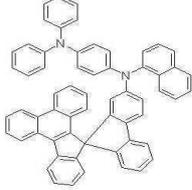
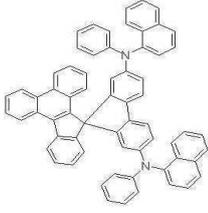
|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-1-27 |    | 1-1-28 |    |
| 1-1-29 |    | 1-1-30 |    |
| 1-1-31 |    | 1-1-32 |    |
| 1-1-33 |    | 1-1-34 |    |
| 1-1-35 |    | 1-1-36 |    |
| 1-1-37 |  | 1-1-38 |  |
| 1-1-39 |  | 1-1-40 |  |

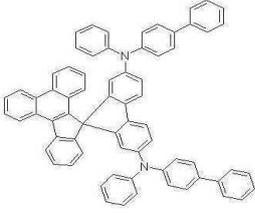
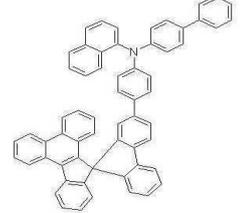
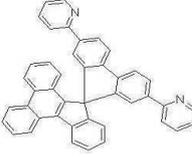
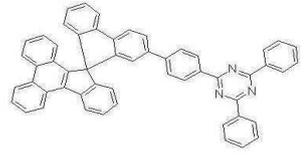
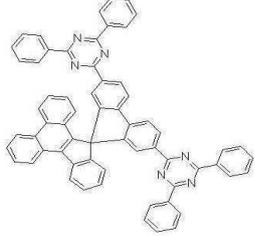
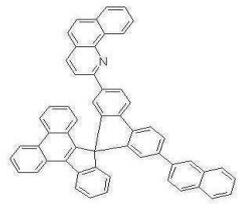
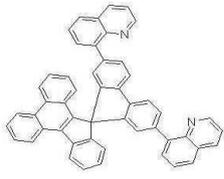
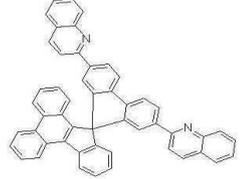
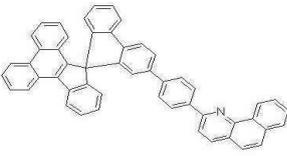
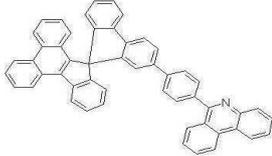
|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-1-41 |  | 1-1-42 |  |
| 1-1-43 |  | 1-1-44 |  |
| 1-1-45 |  | 1-1-46 |  |

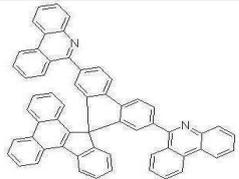
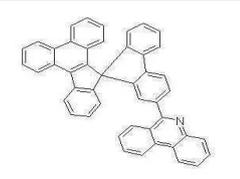
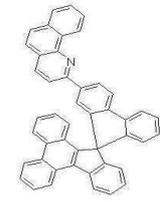
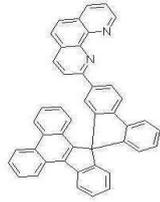
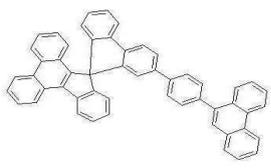
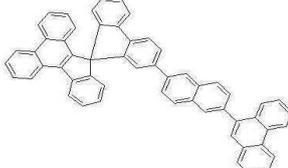
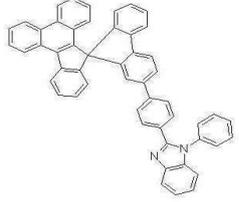
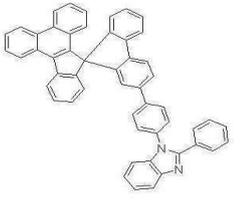
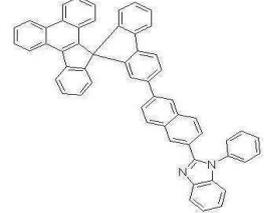
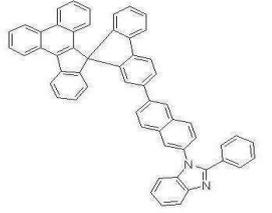
|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-15 |  | 1-2-16 |  |
| 1-2-17 |  | 1-2-18 |  |

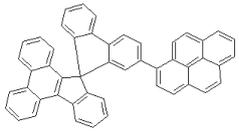
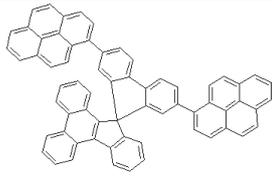
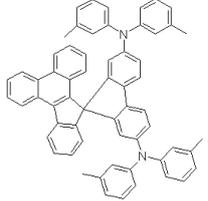
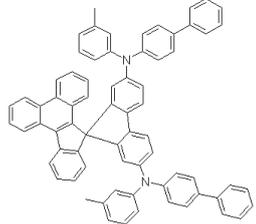
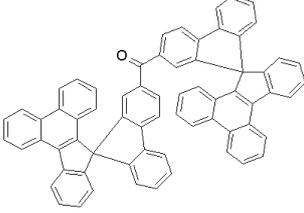
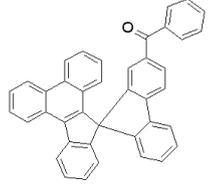
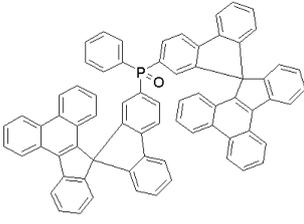
|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-19 |    | 1-2-20 |    |
| 1-2-21 |   | 1-2-22 |   |
| 1-2-23 |  | 1-2-24 |  |
| 1-2-25 |  | 1-2-26 |  |

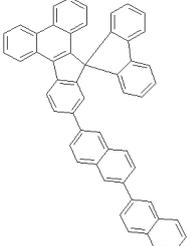
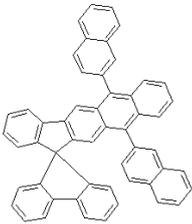
|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-27 |    | 1-2-28 |    |
| 1-2-29 |    | 12-30  |    |
| 1-2-31 |    | 1-2-32 |    |
| 1-2-33 |   | 1-2-34 |   |
| 1-2-35 |  | 1-2-36 |  |

|        |  |        |   |
|--------|--|--------|---|
| 1-2-38 |   | 1-2-39 |   |
| 1-2-40 |   | 1-2-41 |   |
| 1-2-42 |   | 1-2-43 |   |
| 1-2-44 |  | 1-2-45 |  |

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-46 |    | 1-2-47 |    |
| 1-2-48 |    | 1-2-49 |    |
| 1-2-50 |    | 1-2-51 |    |
| 1-2-52 |   | 1-2-53 |   |
| 1-2-54 |  | 1-2-55 |  |

|               |   |               |  |
|---------------|---|---------------|--|
| <p>1-2-56</p> |    | <p>1-2-57</p> |    |
| <p>1-2-58</p> |    | <p>1-2-59</p> |    |
| <p>1-2-60</p> |    | <p>1-2-61</p> |    |
| <p>1-2-62</p> |   | <p>1-2-63</p> |   |
| <p>1-2-64</p> |  | <p>1-2-65</p> |  |

|        |   |  |  |
|--------|---|--|--|
| 1-2-66 |  | 1-2-67   |  |
| 1-2-68 |  | 1-2-69   |  |
|        | 1-2-71  |    |  |
|        | 1-2-73  |   |  |
|        | 1-2-75  |  |  |

|        |   |       |  |
|--------|---|-------|--|
| 1-2-76 |  | 1-3-2 |  |
|--------|---|-------|--|

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 적어도 1층의 유기물층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기물층은 청구항 1, 청구항 4 및 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서, 상기 유기물층은 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 한 층을 포함하고, 상기 정공 주입층 및 정공 수송층 중 적어도 한 층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

**청구항 11**

청구항 9에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

**청구항 12**

청구항 9에 있어서, 상기 유기물층은 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 한 층을 포함하고, 상기 전자 주입층 및 전자 수송층 중 적어도 한 층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

**청구항 13**

청구항 9에 있어서, 상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 인광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 및 유기 트랜지스터로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자 소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 본 명세서에서, 유기 전자 소자란 유기 반도체 물질을 이용한 전자 소자로서, 전극과 유기 반도체 물질 사이의 정공 및/또는 전자의 교류를 필요로 한다. 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exiton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자 소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기 반도체 물질층에 정공 및/또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 작동하는 형태의 전자소자이다.

[0003] 유기 전자 소자의 예로는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 드럼, 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질을 필요로 한다. 이하에서는 주로 유기 발광 소자에 대하여 구체적으로 설명하지만, 상기 유기 전자 소자들에서는 전자/정공 주입 물질, 전자/정공 추출 물질, 전자/정공 수송 물질 또는 발광 물질이 모두 유사한 원리로 작용한다.

[0004] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기 에너지를 빛 에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 양극과 음극 및 이들 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함할 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기 발광 소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동

전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0005] 유기 발광 소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공 주입 재료, 정공 수송 재료, 전자 수송 재료, 전자 주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 친연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료가 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다. 그 원리는 발광층을 주로 구성하는 호스트보다 에너지 대역 간극이 작고 발광 효율이 우수한 도판트를 발광층에 소량 혼합하면, 호스트에서 발생한 엑시톤이 도판트로 수송되어 효율이 높은 빛을 내는 것이다. 이 때 호스트의 파장이 도판트의 파장대로 이동하므로, 이용하는 도판트의 종류에 따라 원하는 파장의 빛을 얻을 수 있다.

[0006] 진술한 유기 발광 소자가 갖는 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공 주입 물질, 정공 수송 물질, 발광 물질, 전자 수송 물질, 전자 주입 물질 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하나, 아직까지 안정하고 효율적인 유기 발광 소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

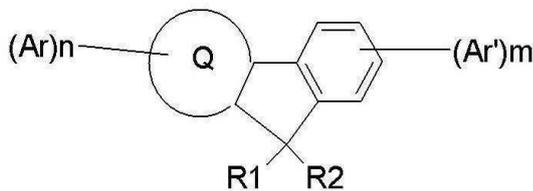
[0007] 본 발명자들은 신규한 구조를 갖는 화합물을 밝혀내었다. 또한, 상기 신규한 화합물을 이용하여 유기 전자 소자의 유기물층을 형성하는 경우 소자의 효율 상승, 구동 전압 하강 및 안정성 상승 등의 효과를 나타낼 수 있다는 사실을 밝혀내었다.

[0008] 이에 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 이용한 유기 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제 해결수단**

[0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

**화학식 1**



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] Q는 C<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub>의 축합 방향족 다환기이고,

[0013] n은 1 내지 8의 정수, m은 1 내지 4의 정수이며,

[0014] Ar 및 Ar'은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub>의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub>의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>의 알킬티옥시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub>의 아릴티옥시기, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub>의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 붕소기, 치환 또는 비치환된 실란기, 카르보닐기, 포스포릴기, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 히드록시기, 할로젠기, 아미드기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되고, 서로 인접하는 기와 지방족, 방향족, 지방족헤테로 또는 방향족헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있으며, 상기 n이 2 이상의 정수인 경우에 상기 2 이상의 Ar은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 m이 2 이상의 정수인 경우에 상기 2 이상의

Ar'은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

[0015] R1 및 R2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub>의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub>의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub>의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub>의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴기, 및 치환 또는 비치환되고 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub>의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0016] 또한, 본 발명은

[0017] 1) 아릴보론산계 또는 아릴보로네이트계 화합물로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 A를 팔라듐(Pd) 촉매하에서 할라이드 아릴 화합물과 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 B를 제조하는 단계,

[0018] 2) 상기 화합물 B를 무수용매에 녹인 후, n-, sec- 또는 tert-BuLi로 리튬화(lithiation) 한 후, 치환 또는 비치환된 케톤계 화합물인 R1COR2와 반응시켜 모노알코올계 화합물로서 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 C를 제조하는 단계, 및

[0019] 3) 상기 화합물 C를 산성 조건에서 반응시켜 고리를 연결하는 단계

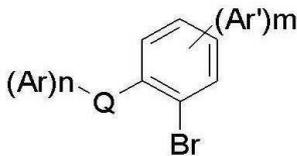
[0020] 를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

**화학식 2**

[0021] (Ar)<sub>n</sub>-Q-B(OR)<sub>2</sub>

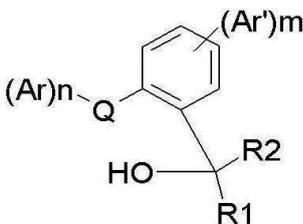
**화학식 3**

[0022]



**화학식 4**

[0023]



[0024] 상기 Ar, Ar', Q, n 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R, R1 및 R2는 상기 화학식 1의 R1 및 R2의 정의와 동일하다.

[0025] 또한, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기물층 중 1 층 이상은 상기 신규한 화합물을 포함하는 것인 유기 전자 소자를 제공한다.

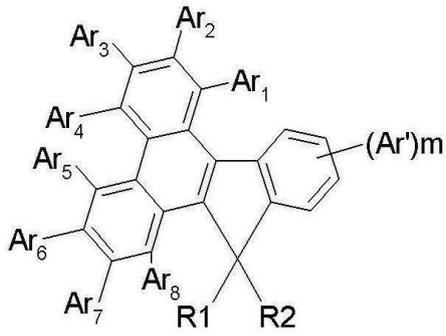
**효과**

[0026] 본 발명에 따른 신규한 화합물은 다양한 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴아민기, 아릴카르보닐기, 아릴포스포릴기 등을 도입하여, 유기 발광 소자를 비롯한 유기 전자 소자의 유기물층 재료로서 사용될 수 있다. 상기 본 발명에 따른 화합물을 유기물층의 재료로서 이용한 유기 발광 소자를 비롯한 유기 전자 소자는 효율, 구동전압, 수명 등에서 우수한 특성을 나타낸다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

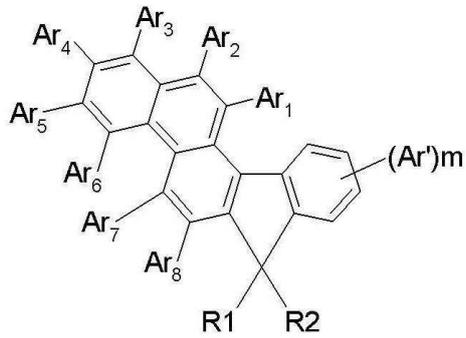
- [0027] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0028] 본 발명에 따른 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명에 따른 화합물에 있어서, 상기 화학식 1의 치환기들을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0030] 상기 Q는 C<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub>의 축합 방향족 다환기로서, 벤젠 고리가 3개 내지 4개 축합된 방향족 다환기일 수 있다. 상기 Q의 구체적인 예로는 페난트렌, 파이렌, 안트라센, 크라이센 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있으며, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 2 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 스틸베닐기(stylybenyl), 스티레닐기(styrenyl) 등의 아릴기가 연결된 알케닐기가 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 20의 입체적 방해를 주지 않는 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 시클로알케닐기는 탄소수 5 내지 30인 것이 바람직하고, 보다 구체적으로는 오각형 또는 육각형 고리 내에 에테닐렌을 갖는 고리 화합물 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하고, 보다 구체적으로 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아민기라 함은 -N(Z1)(Z2)의 형태일 수 있고, 상기 Z1 및 Z2는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C<sub>1</sub> ~ C<sub>50</sub>의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub> ~ C<sub>50</sub>의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>50</sub>의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>50</sub>의 사이클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 C<sub>5</sub> ~ C<sub>50</sub>의 헤테로 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C<sub>6</sub> ~ C<sub>50</sub>의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C<sub>2</sub> ~ C<sub>50</sub>의 헤테로아릴기 등이다. 상기 아릴아민기에 있어서, 아릴기라 함은 탄소수 5 내지 30인 것이 바람직하고, 아릴아민기의 보다 구체적인 예는 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 페닐비페닐아민기, 나프틸비페닐아민기, 디나프틸아민기, 디비페닐아민기, 디안트라세닐아민기, 3-메틸-페닐아민기, 4-메틸-나프틸아민기, 2-메틸-비페닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디톨릴 아민기, 페닐 톨릴 아민기, 트리페닐아미노페닐 아민기, 페닐 비페닐아미노 페닐 아민기, 나프틸 페닐아미노페닐 비페닐아민기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 6 내지 30인 것이 바람직하다. 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 스틸벤 등을 들 수 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페나트렌기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 헤테로아릴기는 이종 원자로 O, N 또는 S를 포함하는 고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 카바졸기, 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 피라다진기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀린기, 아크리딜기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 할로젠기로는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 화학식 1의 Ar, Ar', R1 및 R2에 치환될 수 있는 치환기로는 중수소, 할로겐 원자, 카르보닐기, 에스테르기, 포스포릴기, 이미드기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아릴티옥시기, 알킬티옥시기, 알킬아민기, 아랄킬아민기, 아릴아민기, 알케닐기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 실란기, 붕소기, C<sub>6</sub> ~ C<sub>30</sub>의 아릴기, C<sub>3</sub> ~ C<sub>30</sub>의 헤테로아릴기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명에 따른 화합물에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 5 내지 화학식 13으로 표시될 수 있다.

화학식 5



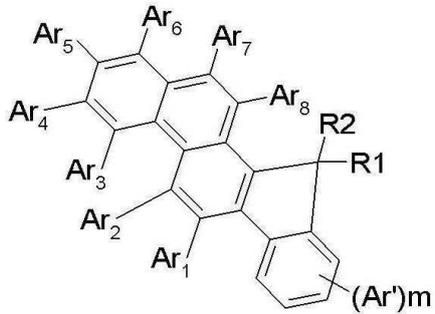
[0042]

화학식 6



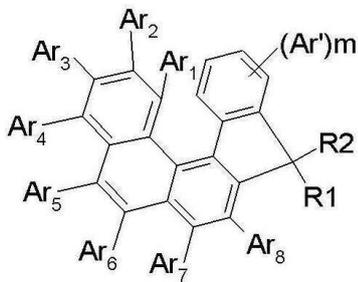
[0043]

화학식 7



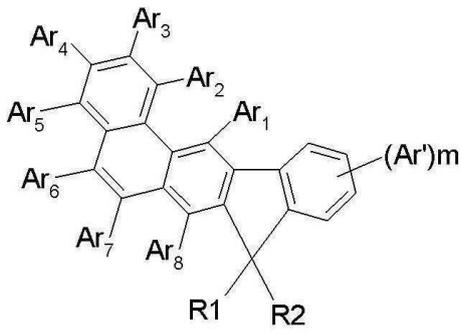
[0044]

화학식 8



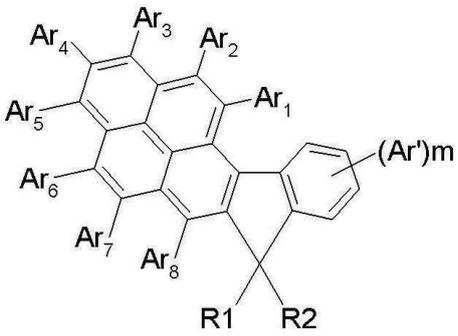
[0045]

화학식 9



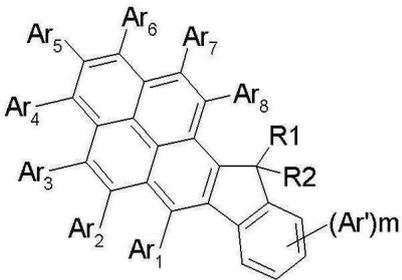
[0046]

화학식 10



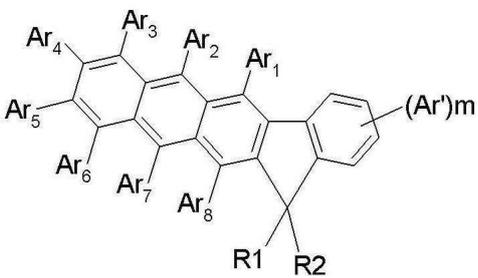
[0047]

화학식 11



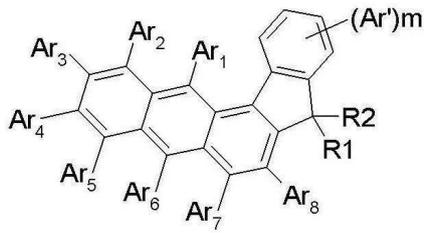
[0048]

화학식 12



[0049]

화학식 13



[0050]

[0051]

[0052]

[0053]

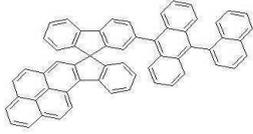
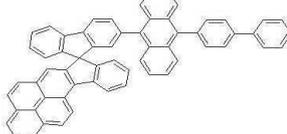
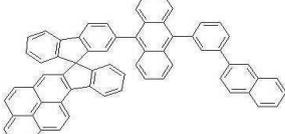
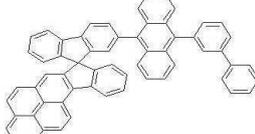
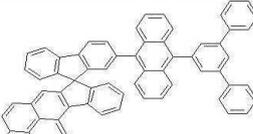
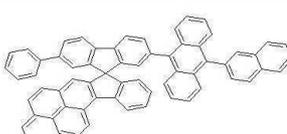
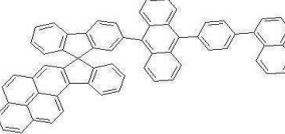
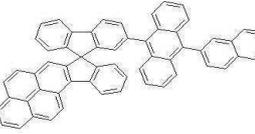
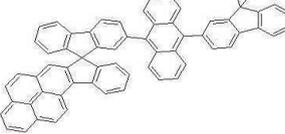
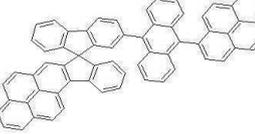
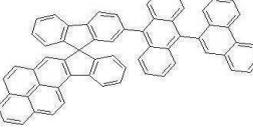
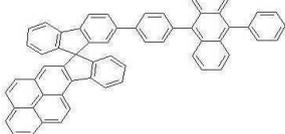
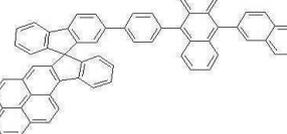
상기 화학식 5 내지 13에 있어서, R1, R2, Ar' 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고,

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 상기 화학식 1의 Ar의 정의와 동일하다.

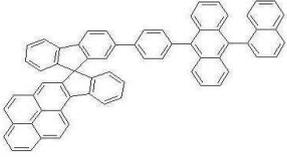
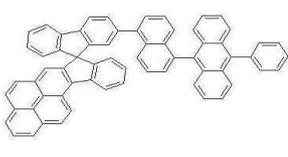
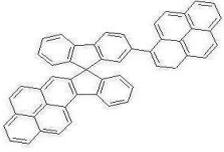
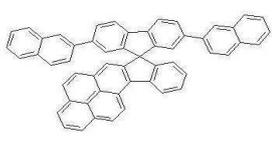
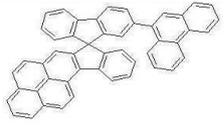
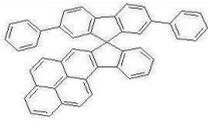
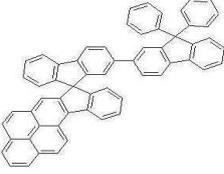
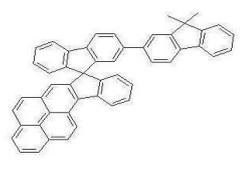
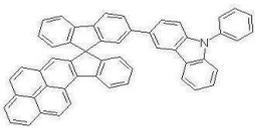
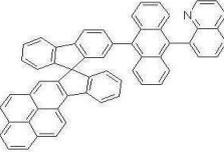
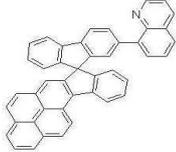
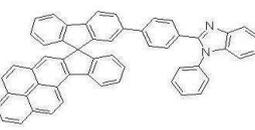
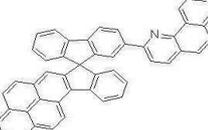
상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 바람직한 구체적인 예로는 하기 화합물들이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

| 번호     | 화학식 | 번호     | 화학식 |
|--------|-----|--------|-----|
| 1-1-1  |     | 1-1-2  |     |
| 1-1-3  |     | 1-1-4  |     |
| 1-1-5  |     | 1-1-6  |     |
| 1-1-7  |     | 1-1-8  |     |
| 1-1-9  |     | 1-1-10 |     |
| 1-1-11 |     | 1-1-12 |     |

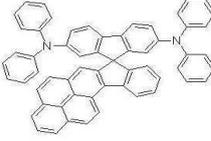
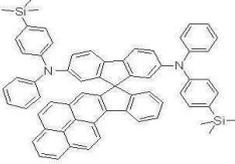
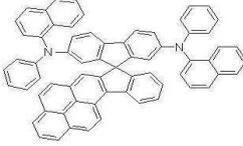
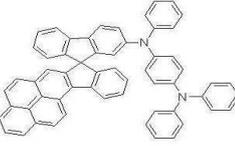
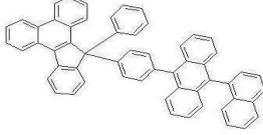
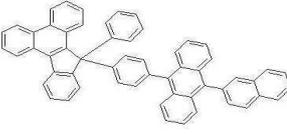
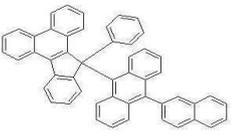
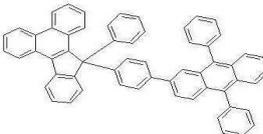
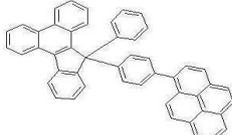
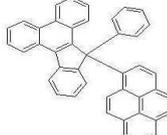
[0054]

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-1-13 |    | 1-1-14 |    |
| 1-1-15 |    | 1-1-16 |    |
| 1-1-17 |    | 1-1-18 |    |
| 1-1-19 |    | 1-1-20 |    |
| 1-1-21 |   | 1-1-22 |   |
| 1-1-23 |  | 1-1-24 |  |
| 1-1-25 |  | 1-1-26 |  |

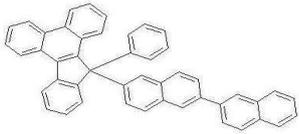
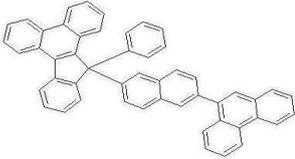
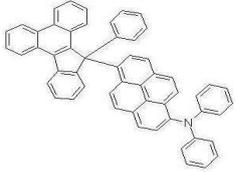
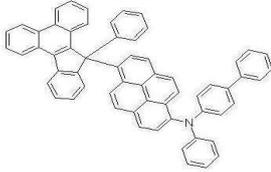
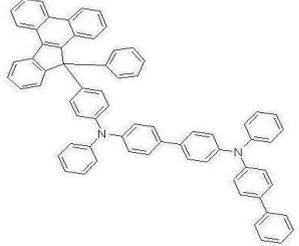
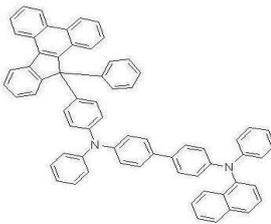
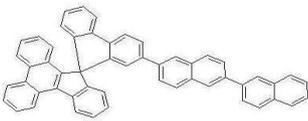
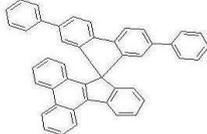
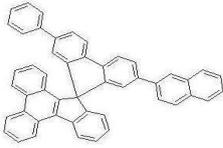
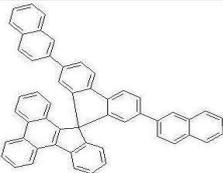
[0055]

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-1-27 |    | 1-1-28 |    |
| 1-1-29 |    | 1-1-30 |    |
| 1-1-31 |    | 1-1-32 |    |
| 1-1-33 |    | 1-1-34 |    |
| 1-1-35 |    | 1-1-36 |    |
| 1-1-37 |  | 1-1-38 |  |
| 1-1-39 |  | 1-1-40 |  |

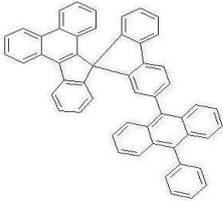
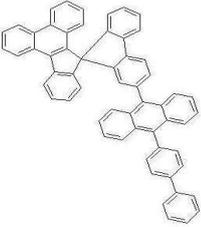
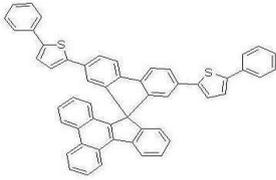
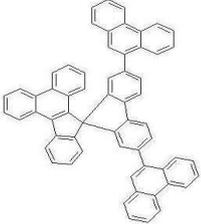
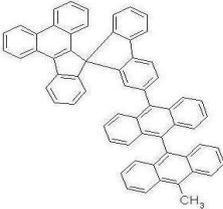
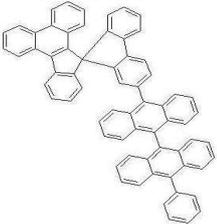
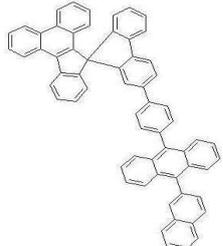
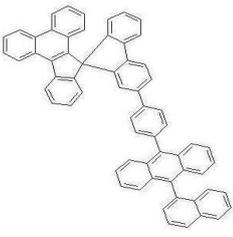
[0056]

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-1-41 |    | 1-1-42 |    |
| 1-1-43 |    | 1-1-44 |    |
| 1-1-45 |    | 1-1-46 |    |
| 1-2-1  |    | 1-2-2  |    |
| 1-2-3  |    | 1-2-4  |    |
| 1-2-5  |  | 1-2-6  |  |
| 1-2-7  |  | 1-2-8  |  |

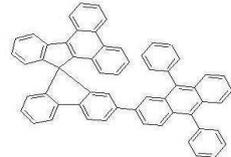
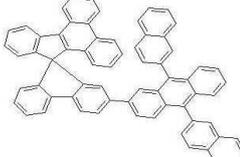
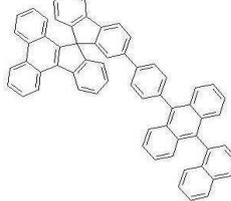
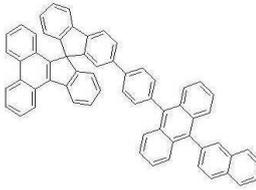
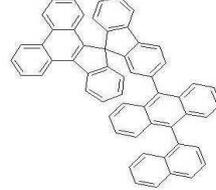
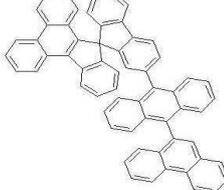
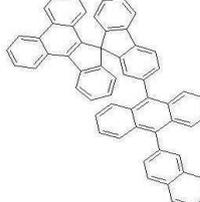
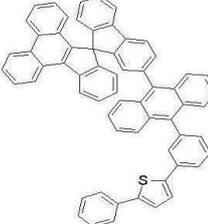
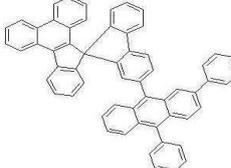
[0057]

|        |   |        |   |
|--------|---|--------|---|
| 1-2-9  |    | 1-2-10 |   |
| 1-2-11 |    | 1-2-12 |   |
| 1-2-13 |    | 1-2-14 |   |
| 1-2-15 |    | 1-2-16 |   |
| 1-2-17 |  | 1-2-18 |  |

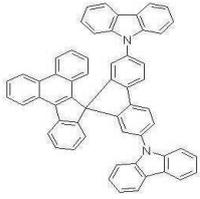
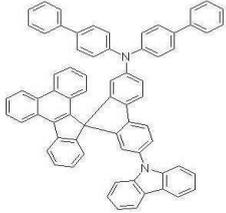
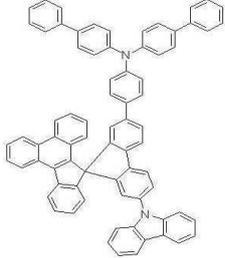
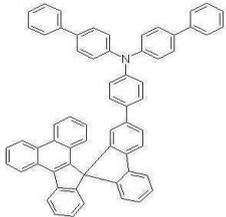
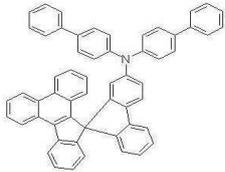
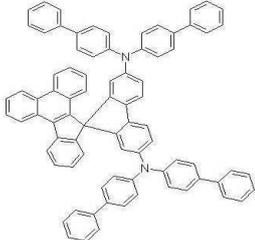
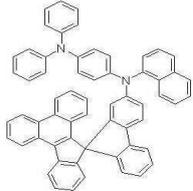
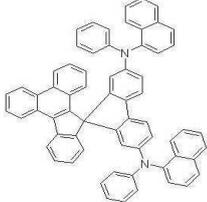
[0058]

|        |  |        |   |
|--------|--|--------|---|
| 1-2-19 |   | 1-2-20 |   |
| 1-2-21 |   | 1-2-22 |   |
| 1-2-23 |   | 1-2-24 |   |
| 1-2-25 |  | 1-2-26 |  |

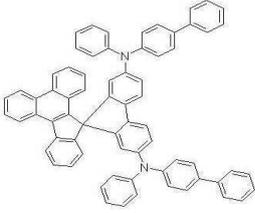
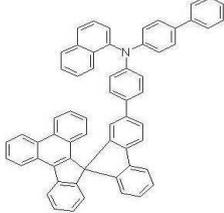
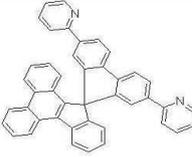
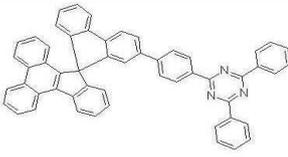
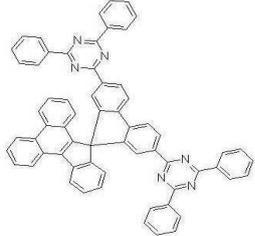
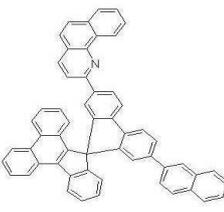
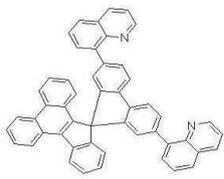
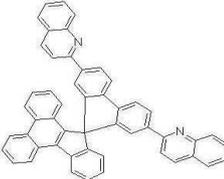
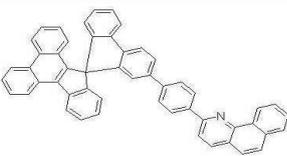
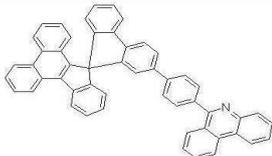
[0059]

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-27 |    | 1-2-28 |    |
| 1-2-29 |    | 12-30  |    |
| 1-2-31 |    | 1-2-32 |    |
| 1-2-33 |   | 1-2-34 |   |
| 1-2-35 |  | 1-2-36 |  |

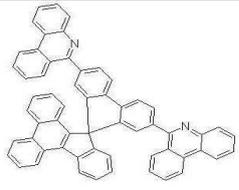
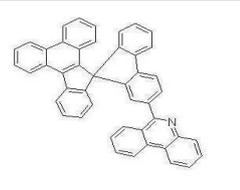
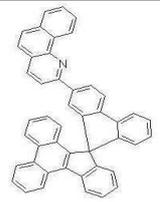
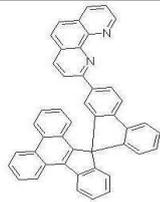
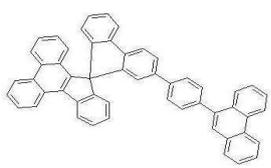
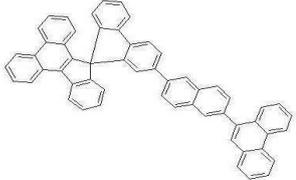
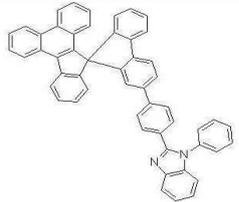
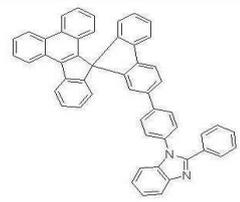
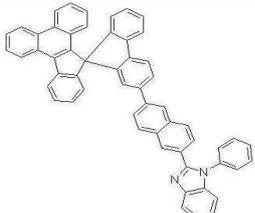
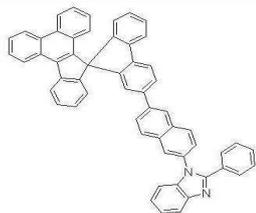
[0060]

|        |  |        |   |
|--------|--|--------|---|
| 1-2-38 |   | 1-2-39 |   |
| 1-2-40 |   | 1-2-41 |   |
| 1-2-42 |   | 1-2-43 |   |
| 1-2-44 |  | 1-2-45 |  |

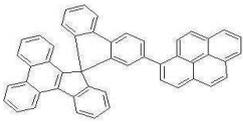
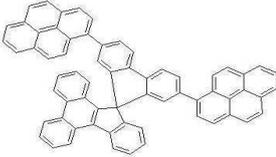
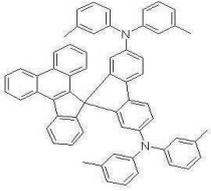
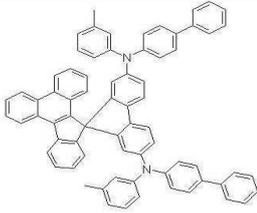
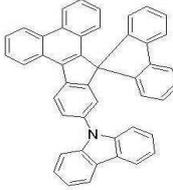
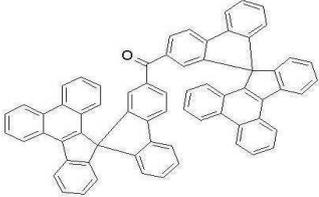
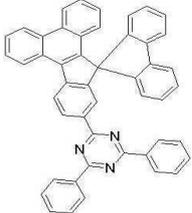
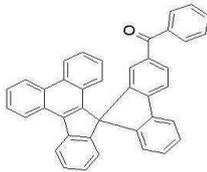
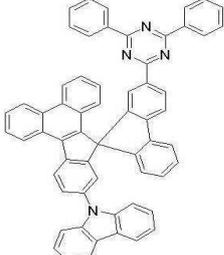
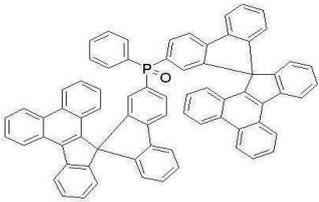
[0061]

|               |   |               |  |
|---------------|---|---------------|--|
| <p>1-2-46</p> |    | <p>1-2-47</p> |    |
| <p>1-2-48</p> |    | <p>1-2-49</p> |    |
| <p>1-2-50</p> |    | <p>1-2-51</p> |    |
| <p>1-2-52</p> |   | <p>1-2-53</p> |   |
| <p>1-2-54</p> |  | <p>1-2-55</p> |  |

[0062]

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-56 |    | 1-2-57 |    |
| 1-2-58 |    | 1-2-59 |    |
| 1-2-60 |    | 1-2-61 |    |
| 1-2-62 |   | 1-2-63 |   |
| 1-2-64 |  | 1-2-65 |  |

[0063]

|        |   |        |  |
|--------|---|--------|--|
| 1-2-66 |    | 1-2-67 |    |
| 1-2-68 |    | 1-2-69 |    |
| 1-2-70 |    | 1-2-71 |    |
| 1-2-72 |   | 1-2-73 |   |
| 1-2-74 |  | 1-2-75 |  |

[0064]

|        |  |        |  |
|--------|--|--------|--|
| 1-2-76 |  | 1-2-77 |  |
| 1-3-1  |  | 1-3-2  |  |
| 1-3-3  |  | 1-3-4  |  |
| 1-3-5  |  | 1-3-6  |  |
| 1-3-7  |  | 1-3-8  |  |

[0065]

|       |  |        |  |
|-------|--|--------|--|
| 1-3-9 |  | 1-3-10 |  |
|-------|--|--------|--|

[0066]

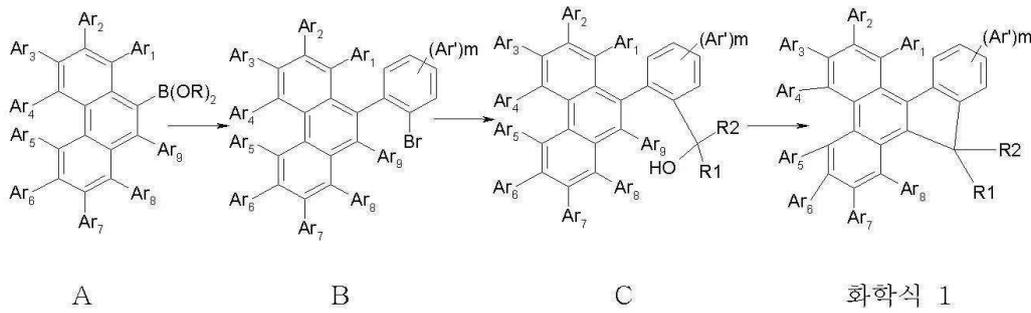
[0067]

또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법은 1) 아릴보론산계 또는 아릴보로네이트계 화합물로서 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 A를 팔라듐(Pd) 촉매하에서 할라이드 아릴 화합물과 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응시켜 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 B를 제조하는 단계, 2) 상기 화합물 B를 무수용매에 녹인 후, n-, sec- 또는 tert-BuLi로 리튬화(lithiation) 한 후, 치환 또는 비치환된 케톤계 화합물인 R1COR2와 반응시켜 모노알코올계 화합물로서 상기 화학식 4로 표시되는 화합물 C를 제조하는 단계, 및 3) 상기 화합물 C를 산성 조건에서 반응시켜 고리를 연결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0068]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 대표적으로 Q가 페난트렌기인 경우 하기 반응식 1의 반응과정과 같이 제조될 수 있다. 하기 반응식 1은 화학식 1로 표시되는 화합물을 합성하기 위한 예시일 뿐 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0069] [반응식 1]



[0070]

[0071] 상기 반응식 1에 따라 화학식 1로 표시되는 스피로 유도체는

[0072] 1) 9-페난트렌보론산 또는 9-페난트렌 보로네이트 화합물 A 유도체에 팔라듐(Pd) 촉매 하에서 1,2-디브로모 벤젠 또는 1-브로모-2-요오도벤젠 화합물을 스즈키 결합(Suzuki coupling)으로 반응하여 화합물 B를 제조한다.

[0073] 2) 상기 1) 단계에서 제조된 화합물 B 유도체를 무수용매에 녹인 후, n-,sec-,tert-BuLi으로 Lithiation한 후, 치환 또는 비치환된 R1COR2인 케톤 화합물과 반응시켜 모노알코올(monoalcohol) 화합물 C 유도체를 제조하는 단계, 및

[0074] 3) 상기 2) 단계에서 제조된 화합물 C 유도체를 산성조건에서 반응시켜 고리를 연결하여 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다.

[0075] 상기 반응식 1에서, Ar', R1, R2 및 m은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>9</sub>는 상기 화학식 1의 Ar의 정의와 동일하다.

[0076] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 화학식에 표시된 코어 구조에 다양한 치환체를 도입함으로써 유기 발광 소자에서 사용되는 유기물층으로 사용되기에 적합한 특성을 가질 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 발광 소자의 어느 층에 사용해도 특성을 나타낼 수 있으나, 특히 다음과 같은 특성을 띌 수 있다.

[0077] 치환 또는 비치환된 아릴아민기가 도입된 화합물들은 발광층, 정공 주입 및 정공 수송층 물질로 적합하며, N을 포함하는 헤테로 고리환 치환체가 도입된 경우 전자 주입, 전자 전달층 및 홀 저지층 물질로 적합하다.

[0078] 화합물의 컨จู게이션 길이와 에너지 밴드갭은 밀접한 관계가 있다. 구체적으로, 화합물의 컨จู게이션 길이가 길수록 에너지 밴드갭이 작아진다. 전술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 코어는 제한된 컨จู게이션을 포함하고 있으므로, 이는 에너지 밴드갭이 작은 성질에서부터 큰 성질을 갖는다.

[0079] 또한, 상기와 같은 구조의 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기 발광 소자 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송층 물질들은 HOMO(highest occupied molecular orbital)를 따라 정공을 전달해 줄 수 있을 만큼의 에너지 준위를 갖게 하며, 발광층으로부터 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)를 따라 넘어오는 전자를 막아 줄 정도의 에너지 준위를 가질 수 있는 화합물이 될 수 있다. 특히, 본 화합물의 코어 구조는 전자에 안정적인 특성을 보여 소자의 수명 향상에 기여할 수 있다. 발광층 및 전자 수송층 물질에 사용되도록 치환체들을 도입하여 이루어진 유도체들은 다양한 아릴아민계 도펀트, 아릴계 도펀트, 금속을 함유한 도펀트 등에 적당한 에너지 밴드갭을 갖도록 제조가 가능하다.

[0080] 또한, 상기 코어 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 에너지 밴드갭을 미세하게 조절이 가능하게 하며, 한편으로 유기물 사이에서의 계면 특성을 향상시키며 물질의 용도를 다양하게 할 수 있다.

[0081] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유리 전이 온도(Tg)가 높아 열적 안정성이 우수하다. 이러한 열적 안정성의 증가는 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인이 된다.

[0082] 또한, 본 발명에 따른 유기 전자 소자는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전자 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0083] 본 발명의 유기 전자 소자는 전술한 화합물들을 이용하여 한 층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는,

통상의 유기 전자 소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

- [0084] 상기 화학식 1의 화합물은 유기 전자 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 본 발명의 유기 전자 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 전자 소자는 유기물층으로서 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 유기 전자 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.
- [0086] 따라서, 본 발명의 유기 전자 소자에서, 상기 유기물층은 정공 주입층 및 정공 수송층을 포함할 수 있고, 이 정공 주입층 및 정공 수송층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 유기물층은 발광층을 포함할 수 있고, 이 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0088] 이와 같은 다층 구조의 유기물층에서 상기 화학식 1의 화합물은 발광층, 정공 주입/정공 수송과 발광을 동시에 하는 층, 정공 수송과 발광을 동시에 하는 층, 또는 전자 수송과 발광을 동시에 하는 층 등에 포함될 수 있다.
- [0089] 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자의 구조는 도 1 내지 도 4에 나타난 것과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 도 1에는 기판(101) 위에 양극(102), 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0091] 도 2에는 기판(101) 위에 양극(102), 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0092] 도 3에는 기판(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0093] 도 4에는 기판(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송층(104), 전자 수송 및 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자의 구조가 예시되어 있다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 전자 수송 및 발광층(105)에 포함될 수 있다.
- [0094] 예컨대, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 스퍼터링(sputtering)이나 전자빔 증착(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층을 포함하는 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수도 있다.
- [0095] 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층 등을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수 있다. 또한, 상기 유기물층은 다양한 고분자 소재를 사용하여 증착법이 아닌 용매 공정(solvent process), 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 닥터 블레이딩, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등의 방법에 의하여 더 적은 수의 층으로 제조할 수 있다.
- [0096] 상기 양극 물질로는 통상 유기물층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 본 발명에서 사용될 수 있는 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO : Al 또는 SnO<sub>2</sub> : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸화합물의), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)화합물의](PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은,

주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0098] 상기 정공 주입 물질로는 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 잘 주입받을 수 있는 물질로서, 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다. 정공 주입 물질의 구체적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0099] 상기 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0100] 상기 발광 물질로는 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 결합시킴으로써 가시광선 영역의 빛을 낼 수 있는 물질로서, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질이 바람직하다. 구체적인 예로는 8-히드록시-퀴놀린 알루미늄 착물(Alq<sub>3</sub>); 카르바졸 계열 화합물; 이량체화 스티릴(dimerized styryl) 화합물; BAlq; 10-히드록시벤조 퀴놀린-금속 화합물; 벤족사졸, 벤즈티아졸 및 벤즈이미다졸 계열의 화합물; 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV) 계열의 고분자; 스피로(spiro) 화합물; 폴리플루오렌, 루브렌 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0101] 상기 전자 수송 물질로는 음극으로부터 전자를 잘 주입 받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로서, 전자에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq<sub>3</sub>를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0102] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[0103] 본 발명에 따른 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기 발광 소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

[0104] 따라서, 상기 유기 전자 소자는 유기 발광 소자, 유기 인광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 및 유기 트랜지스터로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0105] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물들의 제조방법 및 이들을 이용한 유기 전자 소자의 제조방법 및 성능에 대하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 설명을 위한 것이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0106] 실시예에 있어서 평가 방법은 하기와 같다.

[0107] 1. 구동전압 : Kethley 236(source measure unit)을 사용하여 측정

[0108] 2. 전류효율 : SpectraScan Pr-650을 사용하여 측정

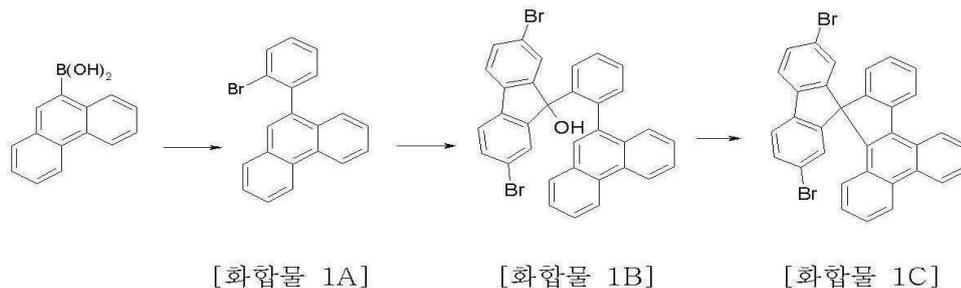
[0109] 3. 색좌표 : SpectraScan Pr-650을 사용하여 측정

[0110] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 일반적으로 다단계 화학 반응으로 제조될 수 있다. 즉, 일부 중간체 화합물이 먼저 제조되고, 그 중간체 화합물들로부터 화학식 1의 화합물이 제조된다. 예증적인 중간체 화합물들은 하기 합성예에 나타낸 화합물 1A, 1B, 1C, 2B, 2C, 3A, 3B, 3C, 4A, 4B, 5A, 5B 등과 같은 화합물들이다.

[0111] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0112] <실시예>

[0113] <합성예 1>



[0114]

[0115] 1) 화합물 1A의 제조

[0116] 페난트렌-9-일-9-보론산(phenanthren-9-yl-9-boronic acid, 22.2g, 100mmol), 1-브로모-2-요오도벤젠(28.3g, 100mmol)을 테트라하이드로퓨란(400mL)에 완전히 녹인 후, 2M 탄산칼륨 수용액을 첨가하고, 테트라비스트리페닐 포스피노 팔라듐(2.3g, 2mmol)을 넣은 후, 10시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고, 생성된 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, CHCl<sub>3</sub>/n-Hex으로 재결정하여 상기 화합물 1A인 9-(2-브로모페닐)페난트렌(9-(2-bromophenyl)phenanthrene, 27.3g, 수율 82%)을 제조하였다.

[0117] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 333

[0118] 2) 화합물 1B의 제조

[0119] 상기 1)에서 합성한 화합물 1A(12g, 36mmol)를 질소 분위기하에서 무수 THF(100mL)를 넣고, -78°C로 반응 온도를 유지하였다. n-BuLi(2.5M in HEX, 17.2mL, 43mmol)을 반응 용액에 적가하였다. 약 40분 동안 교반한 후 반응 혼합 용액에 2,7-디브로모플루오레논(2,7-dibromofluorenone, 12g, 35mmol)을 가해 교반하였다. 약 1시간 후 상온으로 승온한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 수용성 염화암모늄 용액을 가한 후 THF층을 분리하였다. 무수 황산 마그네슘으로 유기층을 건조시킨 후, 에틸에테르를 가해 고체 화합물 1B를 제조하였다.

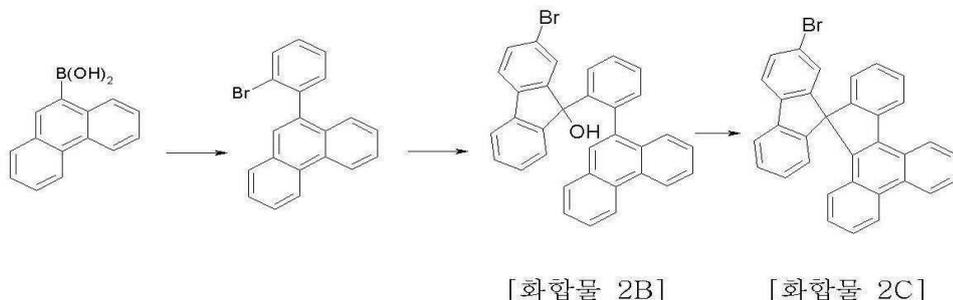
[0120] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 592

[0121] 3) 화합물 1C의 제조

[0122] 상기 2)에서 얻은 화합물 1B를 더 이상 정제하지 않고, 아세트산 100mL를 가해 교반하였다. 반응 용액에 황산 2mL를 적가한 후 80°C에서 가열 교반하였다. 8시간 동안 교반 후 상온으로 식혀 생성된 노란색 고체를 여과하고, 물과 에탄올로 씻은 후 건조하여 화합물 1C(18.3g, 수율 91%)를 제조하였다.

[0123] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 574

[0124] <합성예 2>



[0125]

[0126] 1) 화합물 2B의 제조

[0127] 상기 합성예 1의 1)에서 합성한 화합물 1A(12g, 36mmol)를 질소 분위기하에서 무수 THF(100mL)를 넣고, -78°C로 반응 온도를 유지하였다. n-BuLi(2.5M in HEX, 17.2mL, 43mmol)을 반응 용액에 적가하였다. 약 40분 동안 교반한 후 반응 혼합 용액에 2-브로모플루오레논(2-bromofluorenone, 9.1g, 35mmol)을 가해 교반하였다. 약 1시간

후 상온으로 승온한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 수용성 염화암모늄 용액을 가한 후 THF층을 분리하였다. 무수 황산 마그네슘으로 유기층을 건조시킨 후, 에틸에테르를 가해 고체 화합물 2B를 제조하였다.

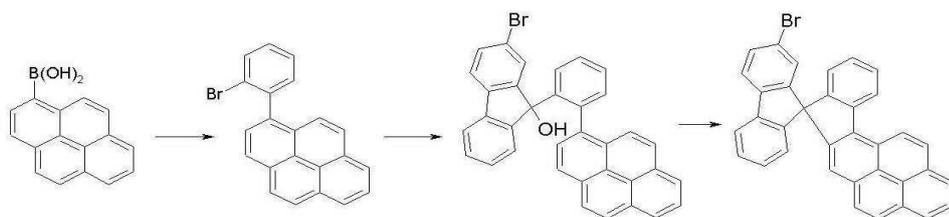
[0128] MS :  $[M+H]^+ = 513$

[0129] **2) 화합물 2C의 제조**

[0130] 상기 1)에서 얻은 화합물 2B를 더 이상 정제하지 않고, 아세트산 100mL를 가해 교반하였다. 반응 용액에 황산 2mL을 적가한 후 80°C에서 가열 교반하였다. 8시간 동안 교반 후 상온으로 식혀 생성된 노란색 고체를 여과하고, 물과 에탄올로 씻은 후 건조하여 화합물(13.7g, 수율 79%)를 제조하였다.

[0131] MS :  $[M+H]^+ = 495$

[0132] **<합성에 3>**



[화합물 3A]

[화합물 3B]

[화합물 3C]

[0133]

[0134] **1) 화합물 3A의 제조**

[0135] 파이렌-1-일-1-보론산(pyren-1-yl-1-boronic acid, 28.1g, 100mmol), 1-브로모-2-요오도벤젠(28.3g, 100mmol)을 테트라하이드로퓨란(400mL)에 완전히 녹인 후, 2M 탄산칼륨 수용액을 첨가하고, 테트라비스트리페닐포스피노 팔라듐(2.3g, 2mmol)을 넣은 후, 10시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고, 생성된 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, CHCl<sub>3</sub>/n-Hex으로 재결정하여 상기 화합물 3A(23.6g, 수율 66%)를 제조하였다.

[0136] MS :  $[M+H]^+ = 357$

[0137] **2) 화합물 3B의 제조**

[0138] 상기 1)에서 합성한 화합물 3A(10g, 36mmol)를 질소 분위기하에서 무수 THF(100mL)를 넣고, -78°C로 반응 온도를 유지하였다. n-BuLi(2.5M in HEX, 17.2mL, 43mmol)을 반응 용액에 적가하였다. 약 40분 동안 교반한 후 반응 혼합 용액에 2-브로모플루오레논(2-bromofluorenone, 9.1g, 35mmol)을 가해 교반하였다. 약 1시간 후 상온으로 승온한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 수용성 염화암모늄 용액을 가한 후 THF층을 분리하였다. 무수 황산 마그네슘으로 유기층을 건조시킨 후, 에틸에테르를 가해 고체 화합물 3B를 제조하였다.

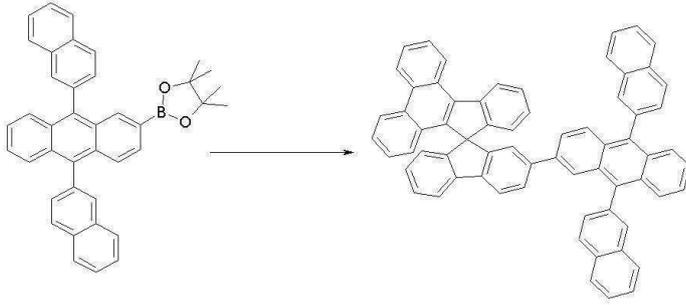
[0139] MS :  $[M+H]^+ = 537$

[0140] **3) 화합물 3C의 제조**

[0141] 상기 2)에서 얻은 화합물 3B를 더 이상 정제하지 않고, 아세트산 100mL를 가해 교반하였다. 반응 용액에 황산 2mL을 적가한 후 80°C에서 가열 교반하였다. 8시간 동안 교반 후 상온으로 식혀 생성된 노란색 고체를 여과하고, 물과 에탄올로 씻은 후 건조하여 화합물 3C(9.9 g, 수율 53 %)를 제조하였다.

[0142] MS :  $[M+H]^+ = 519$

[0143] <제조예 1> 화합물 1-2-28의 제조



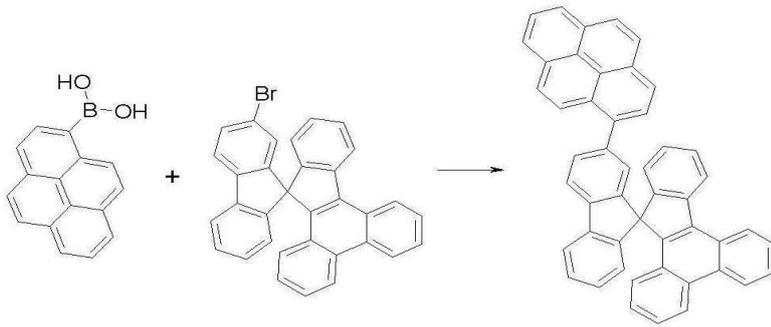
[화합물 1-2-28]

[0144]

[0145] 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 10g, 18.0mmol), 화합물 2C(8.9g, 18.0mmol) 및 탄산나트륨(5.0g, 35.9mmol)을 테트라히드로퓨란(300mL) 및 물(100mL)의 혼합물 내 현탁시켰다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.4g, 0.36mmol)을 상기 현탁액에 가하였다. 혼합물을 환류에서 약 24시간 동안 교반한 다음 실온으로 냉각하였다. 생성된 고체를 여과한 THF/EtOH로 정제하여 화합물 1-2-28(11.6g, 수율 76%)을 제조하였다.

[0146] MS :  $[M+H]^+ = 845$

[0147] <제조예 2> 화합물 1-2-66의 제조



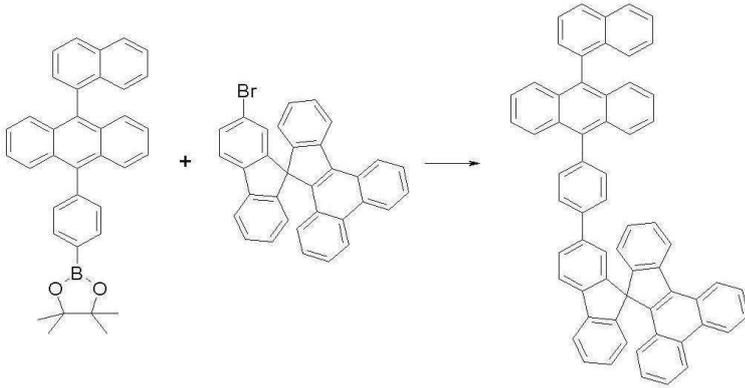
[화합물 1-2-66]

[0148]

[0149] 상기 제조예 1의 화합물 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 파이렌-1-일-1-보론산(pyrene-1-yl-1-boronic acid, 8.9g, 36.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응시켜 화합물 1-2-66(19.3g, 수율 87%)을 제조하였다.

[0150] MS :  $[M+H]^+ = 617$

[0151] <제조예 3> 화합물 1-2-29의 제조



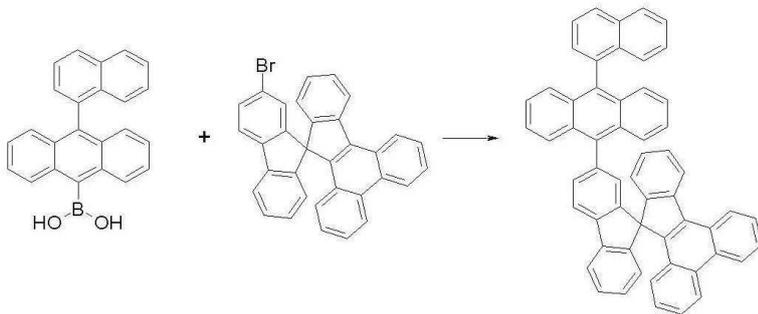
[화합물 1-2-29]

[0152]

[0153] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(4-(10-(나프탈렌-1-일)안트라센-9-일)페닐)-1,3,2-디옥사보로란(4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-(10-(naphthalen-1-yl)anthracen-9-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane, 5.1g, 10.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-29(7.0g, 수율 88%)를 제조하였다.

[0154] MS :  $[M+H]^+ = 795$

[0155] <제조예 4> 화합물 1-2-31의 제조



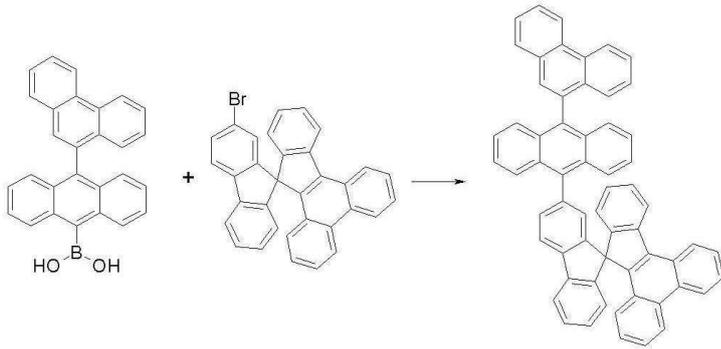
[화합물 1-2-31]

[0156]

[0157] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 상기 안트라센 보론산 화합물(3.5g, 10.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-31(4.1g, 수율 57%)을 제조하였다.

[0158] MS :  $[M+H]^+ = 719$

[0159] <제조예 5> 화합물 1-2-32의 제조



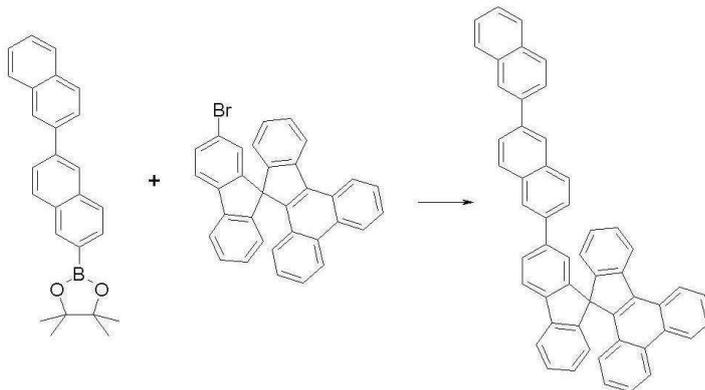
[화합물 1-2-32]

[0160]

[0161] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 상기 안트라센 보론산 화합물(4.0g, 10.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-32(4.9g, 수율 64%)을 제조하였다.

[0162] MS :  $[M+H]^+ = 769$

[0163] <제조예 6> 화합물 1-2-15의 제조



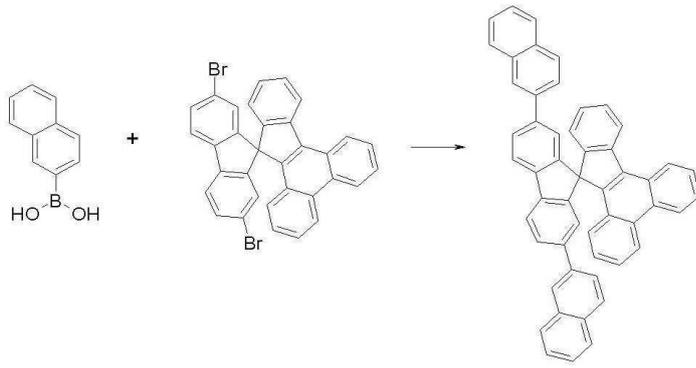
[화합물 1-2-15]

[0164]

[0165] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 4,4,5,5-테트라메틸-2-(2-(나프탈렌-7-일)나프탈렌-6-일)-1,3,2-디옥사보로란(4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-(naphthalen-7-yl)naphthalen-6-yl)-1,3,2-dioxaborolane, 4.0g, 10.5mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-15(4.7g, 수율 58%)를 제조하였다.

[0166] MS :  $[M+H]^+ = 669$

[0167] <제조예 7> 화합물 1-2-18의 제조

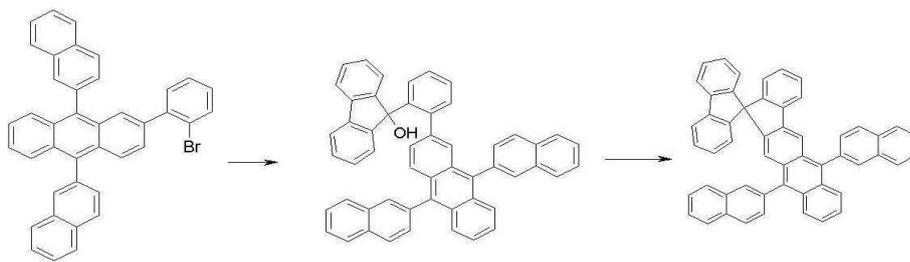


[화합물 1-2-18]

[0168] [0169] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 상기 2-나프탈렌 보론산 화합물(4.1g, 24.0mmol)을, 화합물 2C 대신에 화합물 1C를 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-18(4.9g, 수율 73%)을 제조하였다.

[0170] MS :  $[M+H]^+ = 669$

[0171] <제조예 8> 화합물 1-3-2의 제조



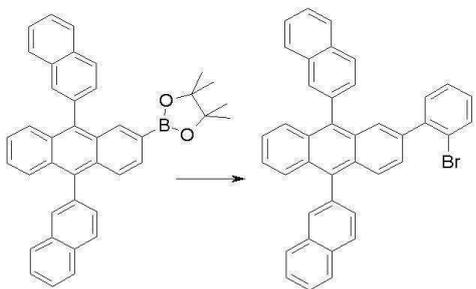
[화합물 4A]

[화합물 4B]

[화합물 1-3-2]

[0172]

[0173] 1) 화합물 4A의 제조



[화합물 4A]

[0174]

[0175] 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 56g, 100mmol), 1-브로모-2-요오도벤젠(28.3g, 100mmol)을 테트라하이드로퓨란(400mL)에 완전히 녹인 후, 2M 탄산칼륨 수용액을 첨가하고, 테트라비스트리페닐 포스피노 팔라듐(2.3g, 2mmol)을 넣은 후, 10시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고, 생성된 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조하고,  $CHCl_3/n$ -Hex으로 재결정하여 상기 화합물 4A(23.6g, 수율 66%)를 제조하였다.

[0176] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 585

[0177] 2) 화합물 4B의 제조

[0178] 상기 1)에서 합성한 화합물 4A(12g, 20.5mmol)를 질소 분위기하에서 무수 THF(100mL)를 넣고, -78°C로 반응 온도를 유지하였다. n-BuLi(2.5M in HEX, 11.5mL, 28.7mmol)을 반응 용액에 적가하였다. 약 40분 동안 교반한 후 반응 혼합 용액에 플루오레논(fluorenone, 3.6g, 20mmol)을 가해 교반하였다. 약 1시간 후 상온으로 승온한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 수용성 염화암모늄 용액을 가한 후 THF층을 분리하였다. 무수 황산 마그네슘으로 유기층을 건조시킨 후, 에틸에테르를 가해 고체 화합물 4B를 제조하였다.

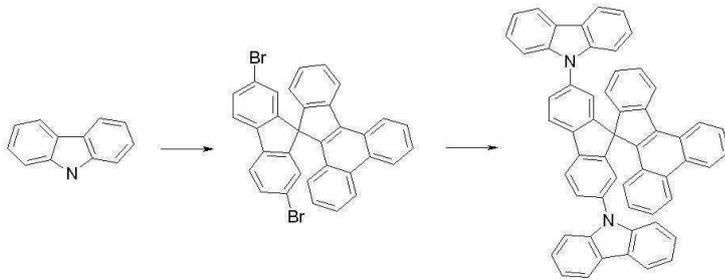
[0179] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 686

[0180] 3) 화합물 1-3-2의 제조

[0181] 상기 2)에서 얻은 화합물 4B를 더 이상 정제하지 않고, 아세트산 100mL를 가해 교반하였다. 반응 용액에 황산 2mL를 적가한 후 80°C에서 가열 교반하였다. 8시간 동안 교반 후 상온으로 식혀 생성된 노란색 고체를 여과하고, 물과 에탄올로 씻은 후 건조하여 화합물 1-3-2(12.2g, 수율 91%)를 제조하였다.

[0182] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 669

[0183] <제조예 9> 화합물 1-2-38의 제조



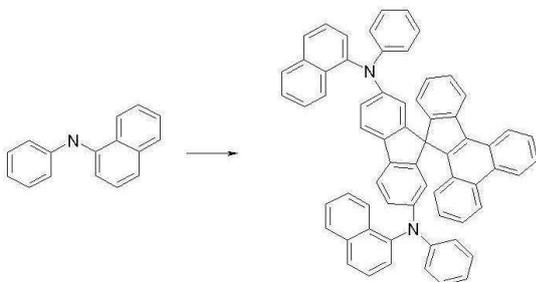
[화합물 1-2-38]

[0184]

[0185] 카바졸(4.0g, 24mmol), 화합물 1C(5.7g, 10mmol)를 자일렌 200ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드 1.4g(14mmol), Pd[P(t-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 0.1g(0.2mmol)을 첨가한 후, 5시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 노르말-헥산/CHCl<sub>3</sub> 용매로 재결정하여 화합물 1-2-38(4.7g, 수율 63%)를 제조하였다.

[0186] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 747

[0187] <제조예 10> 화합물 1-2-45의 제조



[화합물 1-2-45]

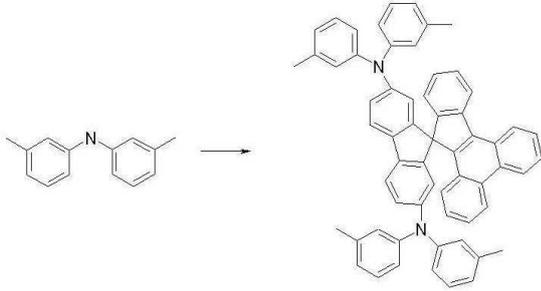
[0188]

[0189] 화합물 1C(5.1g, 8.8mmol), 1-나프틸페닐아민(4.2g, 19.4mmol)을 자일렌 150ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드(1.27g, 13.26mmol), Pd[P(t-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 0.045g(0.088mmol)을 첨가한 후, 5시간 동안 질소 기류 하에서

환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 에틸아세테이트에 녹인 후 에탄올로 결정화하여 여과한 뒤 진공 건조하여 화합물 1-2-45(4.1g, 수율 55%)를 제조하였다.

[0190] MS : [M+H]<sup>+</sup> =851

[0191] <제조예 11> 화합물 1-2-68의 제조



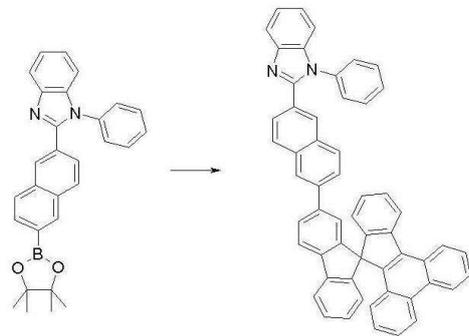
[화합물 1-2-68]

[0192]

[0193] 화합물 1C(5.7g, 10mmol), 디-(2-메틸페닐)아민(3.9g, 20mmol)을 자일렌 120ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드(1.27g, 13.26mmol), Pd[P(t-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 0.045g(0.088mmol)을 첨가한 후, 5시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 에틸아세테이트에 녹인 후 에탄올로 결정화하여 여과한 뒤 진공 건조하여 화합물 1-2-68(4.8g, 수율 60%)을 제조하였다.

[0194] MS : [M+H]<sup>+</sup> =807

[0195] <제조예 12> 화합물 1-2-64의 제조



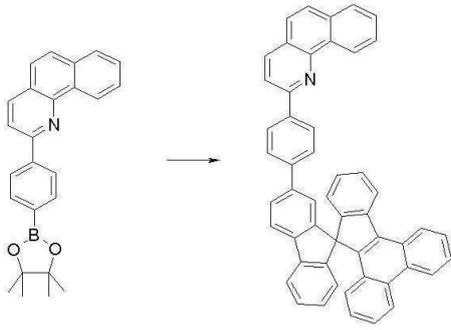
[화합물 1-2-64]

[0196]

[0197] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 2-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)나프탈렌-6-일)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸(2-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthalen-6-yl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole, 4.5g, 10.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-64(5.3g, 수율 73%)을 제조하였다.

[0198] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 735

[0199] <제조예 13> 화합물 1-2-54의 제조



[화합물 1-2-54]

[0200]

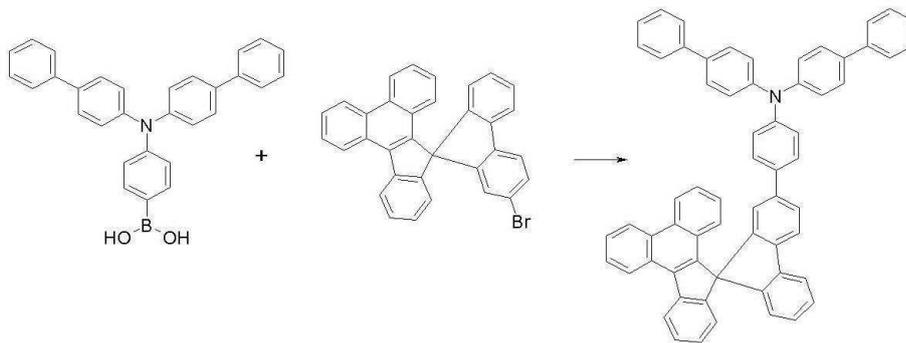
[0201] 상기 제조예 1의 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 2-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)벤조[h]퀴놀린(2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)benzo[h]quinoline, 4.6g, 12.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응하여 화합물 1-2-54(7.1g, 수율 88%)를 제조하였다.

[0202]

MS :  $[M+H]^+ = 670$

[0203]

<제조예 14> 화합물 1-2-41의 제조



[화합물 1-2-41]

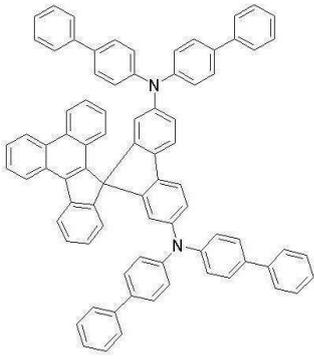
[0204]

[0205] 화합물 2C(8.6g, 19.4mmol), 4-(디바이페닐아미노)페닐보론산(4-(dibiphenylamino)phenylboronic acid, 9.6g, 19.4mmol)을 자일렌 150ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드(1.27g, 13.26mmol), Pd[P(t-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 0.045g(0.088mmol)을 첨가한 후, 5시간 동안 질소 기류 하에서 환류하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 클로로포름에 녹인 후 에탄올로 결정화하여 여과한 뒤 진공 건조하여 화합물 1-2-41(11.3g, 수율 72%)을 제조하였다.

[0206]

MS :  $[M+H]^+ = 812$

[0207] <제조예 15> 화합물 1-2-43의 제조



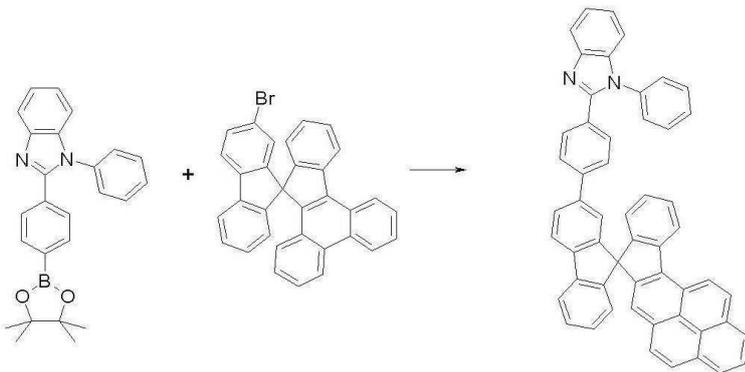
[화합물 1-2-43]

[0208]

[0209] 화합물 1C(5.7g, 10mmol), 비스바이페닐아민(7.1g, 22mmol)을 자일렌 120ml에 용해시키고, 나트륨-터셔리-부톡사이드(1.27g, 13.26mmol), Pd[P(t-Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 0.045g(0.088mmol)을 첨가한 후, 5시간 동안 질소 기류 하에서 환류 하였다. 반응 용액에 증류수를 넣고 반응을 종료시키고 유기층을 추출하였다. 에틸아세테이트에 녹인 후 에탄올로 결정화하여 여과한 뒤 진공 건조하여 화합물 1-2-43(5.1g, 수율 57%)를 제조하였다.

[0210] MS: [M+H]<sup>+</sup> = 1055

[0211] <제조예 16> 화합물 1-1-39의 제조



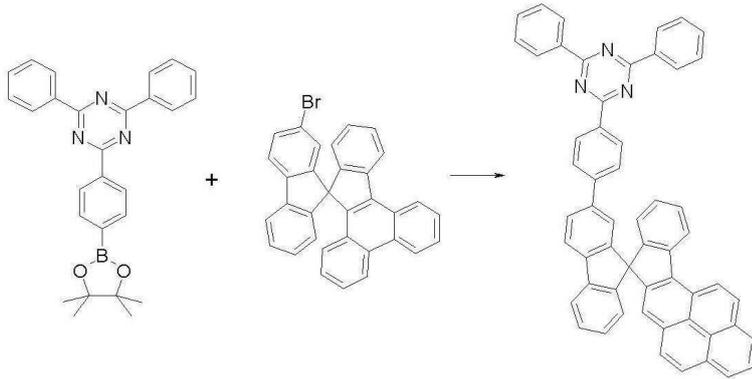
[화합물 1-1-39]

[0212]

[0213] 상기 제조예 1의 화합물 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 2-(2-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐렌-6-일)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸(2-(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenylene-6-yl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole, 4.0g, 10.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응시켜 화합물 1-1-39(5.2g, 수율 73%)을 제조하였다.

[0214] MS : [M+H]<sup>+</sup> = 709

[0215] <제조예 17> 화합물 1-2-49의 제조



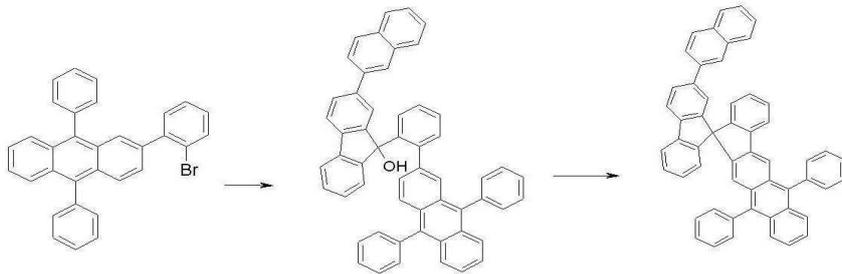
[화합물 1-2-49]

[0216]

[0217] 상기 제조예 1의 화합물 1-2-28의 제조예에 있어서, 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(2-[9,10-di-2-naphthalenyl-2-anthracenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 대신에 2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 4.8g, 11.0mmol)을 사용한 것을 제외하고 동일한 방법으로 반응시켜 화합물 1-2-49(3.4g, 수율 45%)를 제조하였다.

[0218] MS :  $[M+H]^+$  = 748

[0219] <제조예 18> 화합물 1-3-5의 제조



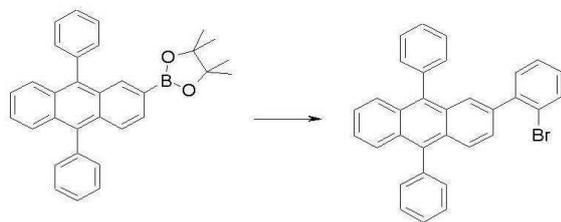
[화합물 5A]

[화합물 5B]

[화합물 1-3-5]

[0220]

[0221] 1) 화합물 5A의 제조



[화합물 5A]

[0222]

[0223] 2-[9,10-디-2-나프탈레닐-2-안트라세닐]-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란(4,4,5,5-tetramethyl-2-(9,10-diphenylanthracen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane, 9.1g, 20mmol), 1-브로모-2-요오도벤젠(5.7g, 20mmol)을 테트라하이드로퓨란(150mL)에 완전히 녹인 후, 2M 탄산칼륨 수용액을 첨가하고, 테트라비스트리페닐포스피노 팔라듐(0.46 g, 0.4mmol)을 넣은 후, 10시간 동안 가열 교반하였다. 상온으로 온도를 낮추고, 생성된 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조하고, CHCl<sub>3</sub>/n-Hex으로 재결정하여 상기 화합물 5A(7.4g, 수율 76%)를 제조하였다.

[0224] MS :  $[M+H]^+$  = 485

[0225] 2) 화합물 5B의 제조

[0226] 상기 1)에서 합성한 화합물 5A(7.4g, 15.2mmol)를 질소 분위기하에서 무수 THF(80mL)를 넣고,  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 반응 온도를 유지하였다. n-BuLi(2.5M in HEX, 9.1mL, 22.8mmol)을 반응 용액에 적가하였다. 약 40분 동안 교반한 후 반응 혼합 용액에 2-(나프탈렌-6-일)-9H-플루오렌-9-온(2-(naphthalen-6-yl)-9H-fluoren-9-one, 6.1g, 20mmol)을 가해 교반하였다. 약 1시간 후 상온으로 승온한 후 3시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물에 수용성 염화암모늄 용액을 가한 후 THF층을 분리하였다. 무수 황산 마그네슘으로 유기층을 건조시킨 후, 에틸에테르를 가해 고체 화합물 5B를 제조하였다.

[0227] MS :  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 712$

[0228] 3) 화합물 1-3-5의 제조

[0229] 상기 2)에서 얻은 화합물 5B를 더 이상 정제하지 않고, 아세트산 100mL를 가해 교반하였다. 반응 용액에 황산 2mL를 적가한 후  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 가열 교반하였다. 8시간 동안 교반 후 상온으로 식혀 생성된 노란색 고체를 여과하고, 물과 에탄올로 씻은 후 건조하여 화합물 1-3-5(13.1g, 수율 94%)를 제조하였다.

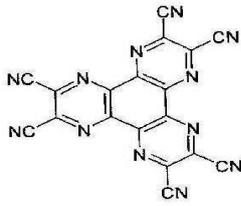
[0230] MS :  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 695$

[0231] <실험예 1-1>

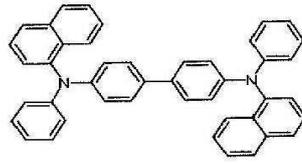
[0232] ITO(indium tin oxide)가 1,500Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔(Fischer Co.)사의 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀리포어(Millipore Co.)사 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[0233] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitriple hexaazatriphenylene)를 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 NPB(400Å)를 진공 증착한 후 발광층으로 호스트 H1과 도판트 D1 화합물을 300Å의 두께로 진공 증착하였다.

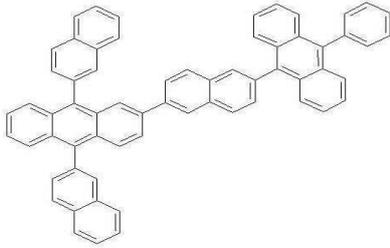
[헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌]



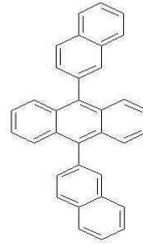
[NPB]



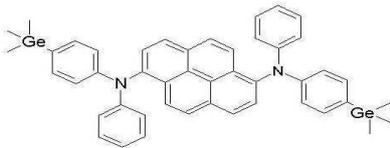
[H1]



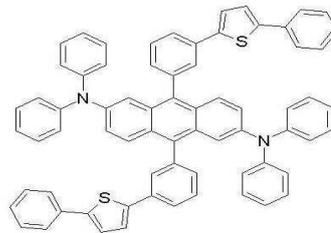
[H2]



[D1]

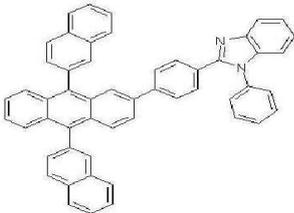


[D2]

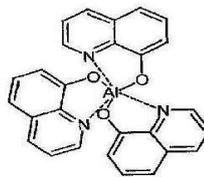


[0234]

[E1]



[Alq3]



[0235]

[0236]

상기 발광층 위에 상기 제조예 13에서 제조한 화합물 1-2-54를 200Å의 두께로 진공증착하여 전자 주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자 주입 및 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께의 리튬 플루라이드(LiF)와 2,000Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다. 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였고, 리튬플루라이드는 0.2 Å/sec, 알루미늄은 3 ~ 7 Å/sec의 증착속도를 유지하였다.

[0237]

<실험예 1-2>

[0238]

상기 실험예 1-1에서 상기 발광층 위에 상기 제조예 13에서 제조한 화합물 1-2-54 대신 화합물 1-1-39를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0239]

<실험예 1-3>

[0240]

상기 실험예 1-1에서 상기 발광층 위에 상기 제조예 13에서 제조한 화합물 1-2-54 대신 화합물 1-2-49를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0241]

<실험예 1-4>

[0242]

상기 실험예 1-1에서 상기 발광층 위에 상기 제조예 13에서 제조한 화합물 1-2-54 대신 화합물 1-2-64를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0243] <비교실험예 1>

[0244] 상기 실험예 1-1에서 상기 발광층 위에 상기 제조예 13에서 제조한 화합물 1-2-54 대신 상기 Alq<sub>3</sub>를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0245] 상기 실험예 1-1 내지 1-4와 같이 각각의 화합물을 전자 주입 및 수송층 물질로 사용하여 제조한 유기 발광 소자를 실험한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| 실험예<br>(100 mA/cm <sup>2</sup> ) | ETL 물질           | 전압(V) | 전류효율(cd/A) | 색좌표(x, y)      |
|----------------------------------|------------------|-------|------------|----------------|
| 비교실험예 1                          | Alq <sub>3</sub> | 9.61  | 6.45       | (0.133, 0.162) |
| 실험예 1-1                          | 1-2-54           | 8.80  | 6.47       | (0.133, 0.155) |
| 실험예 1-2                          | 1-1-39           | 5.94  | 6.01       | (0.134, 0.177) |
| 실험예 1-3                          | 1-2-49           | 7.58  | 6.43       | (0.133, 0.156) |
| 실험예 1-4                          | 1-2-64           | 7.64  | 6.48       | (0.133, 0.155) |

[0246]

[0247] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 실험예 1-1 내지 1-4의 소자가 비교실험예 1의 소자보다 저전압 및 효율 면에서 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

[0248] <실험예 2-1>

[0249] ITO(indium tin oxide)가 1,500Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때, 세제로는 피셔(Fischer Co.) 사의 제품을 사용하였으며, 증류수로는 밀리포어(Millipore Co.) 사 제품의 필터(Filter)로 2차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 수송시켰다. 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정한 후 진공 증착기로 기판을 수송시켰다.

[0250] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitriole hexaazatriphenylene)을 500Å의 두께로 열 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하였다. 그 위에 정공을 수송하는 물질인 NPB(400Å)를 진공 증착한 후 발광층으로 상기 제조예 1에서 제조한 화합물 1-2-28을 호스트로 화합물을 300Å의 두께로 진공 증착하고 도펀트 D2을 도핑하였다. 상기 발광층 위에 상기 E1을 200Å의 두께로 진공 증착하여 전자 주입 및 수송층을 형성하였다. 상기 전자 수송층 위에 순차적으로 12Å 두께의 리튬 플루라이드(LiF)와 2,000Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하고 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0251] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.4 ~ 0.7 Å/sec를 유지하였고, 음극의 리튬플루라이드는 0.3 Å/sec, 알루미늄은 2 Å/sec의 증착속도를 유지하였으며, 증착시 진공도는  $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-8}$  torr를 유지하였다.

[0252] <실험예 2-2>

[0253] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-3-2를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0254] <실험예 2-3>

[0255] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-2-66을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0256] <실험예 2-4>

[0257] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-2-29, 도펀트 D2 대신에 도펀트 D1를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0258] <실험예 2-5>

- [0259] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-2-31, 도펀트 D2 대신에 도펀트 D1를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0260] <실험예 2-6>
- [0261] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-2-32, 도펀트 D2 대신에 도펀트 D1를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0262] <실험예 2-7>
- [0263] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-2-15, 도펀트 D2 대신에 도펀트 D1를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0264] <실험예 2-8>
- [0265] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 화합물 1-2-18, 도펀트 D2 대신에 도펀트 D1를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0266] <비교실험예 2>
- [0267] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 H1 화합물을 녹색 발광층 물질로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0268] <비교실험예 3>
- [0269] 상기 실험예 2-1에서 화합물 1-2-28 대신 상기 H1 화합물을 청색 발광층의 호스트로, D2 대신에 D1을 도펀트로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0270] 상기 실험예 2-1 내지 2-8과 같이 각각의 화합물들을 발광층으로 사용하여 제조한 유기 발광 소자를 실험한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

**표 2**

| 실험예<br>(100 mA/cm <sup>2</sup> ) | 호스트    | 도펀트 | 전압(V) | 전류효율<br>(cd/A) | 색좌표<br>(x, y)  |
|----------------------------------|--------|-----|-------|----------------|----------------|
| 비교실험예 2                          | H1     | D2  | 8.83  | 19.2           | (0.313, 0.650) |
| 비교실험예 3                          | H1     | D1  | 9.09  | 4.13           | (0.133, 0.160) |
| 실험예 2-1                          | 1-2-28 | D2  | 7.51  | 19.5           | (0.312, 0.650) |
| 실험예 2-2                          | 1-3-2  | D2  | 7.47  | 19.8           | (0.314, 0.649) |
| 실험예 2-3                          | 1-2-66 | D1  | 8.54  | 4.56           | (0.133, 0.161) |
| 실험예 2-4                          | 1-2-29 | D1  | 8.85  | 4.20           | (0.132, 0.157) |
| 실험예 2-5                          | 1-2-31 | D1  | 8.73  | 4.43           | (0.133, 0.159) |
| 실험예 2-6                          | 1-2-32 | D1  | 8.63  | 4.17           | (0.134, 0.162) |
| 실험예 2-7                          | 1-2-15 | D1  | 8.87  | 4.69           | (0.133, 0.157) |
| 실험예 2-8                          | 1-2-18 | D1  | 8.57  | 4.48           | (0.133, 0.153) |

- [0271]
- [0272] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이 실험예 2-1 내지 2-2는 녹색 발광층의 호스트로 이용될 수 있고, 실험예 2-3 내지 2-8은 청색 및 녹색 발광층으로 이용될 수 있으며, 적당한 치환체가 도입된 경우, 비교실험예 2 내지 3보다 우수한 특성을 나타내었다.
- [0273] <실험예 3-1>
- [0274] 상기 실험예 2-3에서 화합물 NPB 대신 상기 화합물 1-2-41을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.
- [0275] <실험예 3-2>

[0276] 상기 실험예 2-3에서 화합물 NPB 대신 상기 화합물 1-2-43을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0277] <실험예 3-3>

[0278] 상기 실험예 2-3에서 화합물 NPB 대신 상기 화합물 1-2-45을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0279] <실험예 3-4>

[0280] 상기 실험예 2-3에서 화합물 NPB 대신 상기 화합물 1-2-68을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실험하였다.

[0281] 상기 실험예 3-1 내지 3-4와 같이 제조한 유기 발광 소자를 실험한 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

**표 3**

| 실험예<br>(100 mA/cm <sup>2</sup> ) | HTL 물질 | 전압(V) | 전류효율(cd/A) | 색좌표(x, y)      |
|----------------------------------|--------|-------|------------|----------------|
| 비교실험예 3                          | NPB    | 9.09  | 4.13       | (0.133, 0.159) |
| 실험예 3-1                          | 1-2-41 | 7.27  | 5.75       | (0.134, 0.162) |
| 실험예 3-2                          | 1-2-43 | 7.16  | 4.72       | (0.133, 0.157) |
| 실험예 3-3                          | 1-2-45 | 7.34  | 5.37       | (0.133, 0.153) |
| 실험예 3-4                          | 1-2-68 | 7.64  | 5.21       | (0.133, 0.159) |

[0282]

[0283] 상기 표 3에서 볼 수 있듯이 실험예 3-1 내지 3-4는 정공 전달층으로 이용될 수 있으며, 적당한 치환체로 도입된 경우, 비교실험예 3보다 우수한 특성을 나타내었다.

**도면의 간단한 설명**

[0284] 도 1은 기관(101) 위에 양극(102), 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

[0285] 도 2는 기관(101) 위에 양극(102), 정공 주입/정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

[0286] 도 3은 기관(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송 및 발광층(105), 전자 수송층(106) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

[0287] 도 4는 기관(101), 양극(102), 정공 주입층(103), 정공 수송층(104), 전자 수송 및 발광층(105) 및 음극(107)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자 구조의 예시이다.

[0288] 도 5는 화합물 1C의 <sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>) 이다.

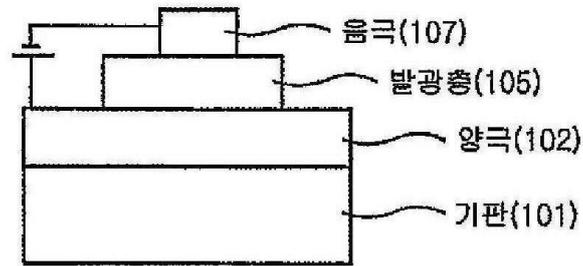
[0289] 도 6은 화합물 1-2-29의 질량스펙트럼이다

[0290] 도 7은 화합물 1-2-31의 질량스펙트럼이다.

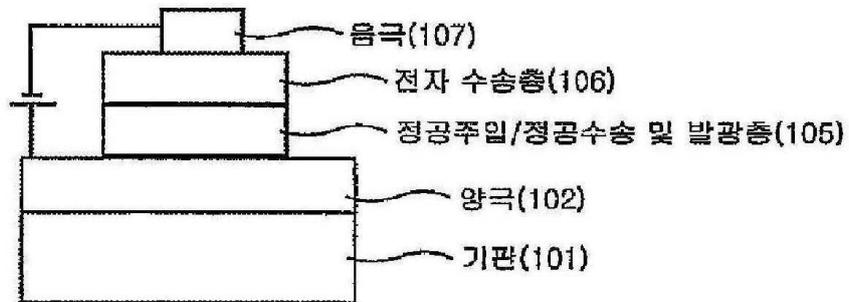
[0291] 도 8은 화합물 1-2-18의 질량스펙트럼이다.

도면

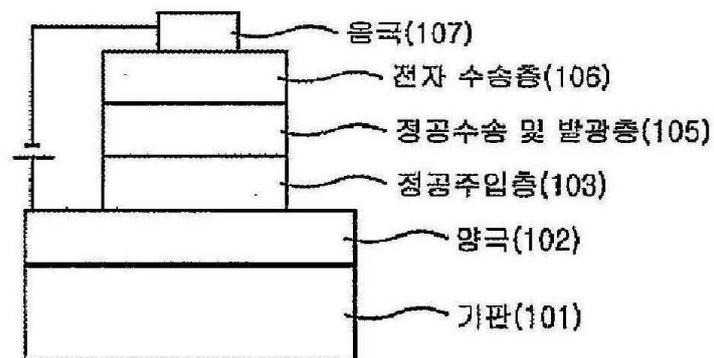
도면1



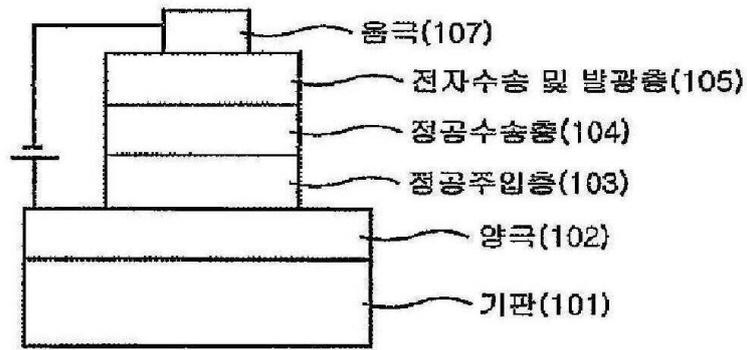
도면2



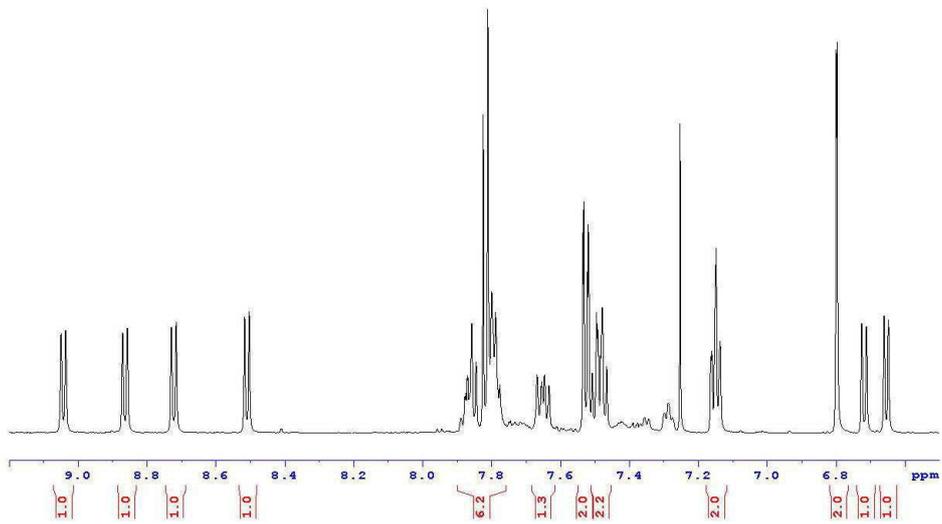
도면3



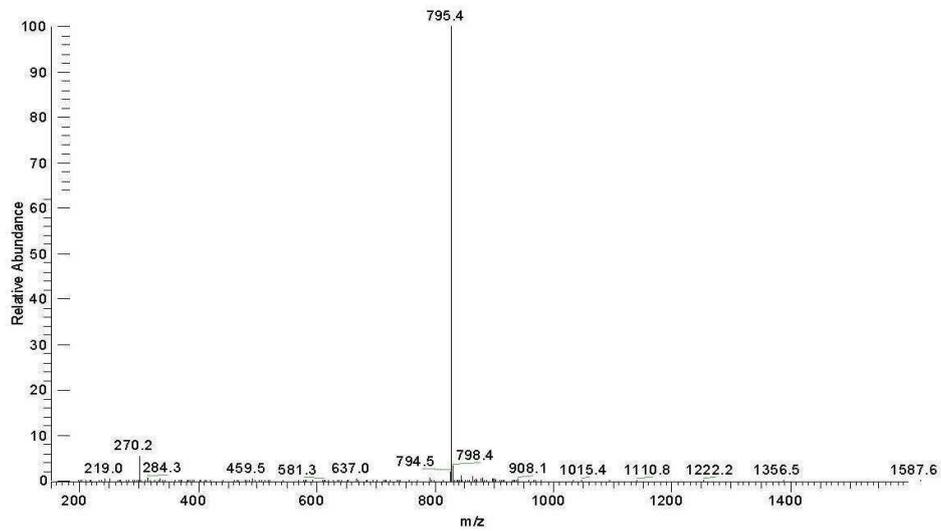
도면4



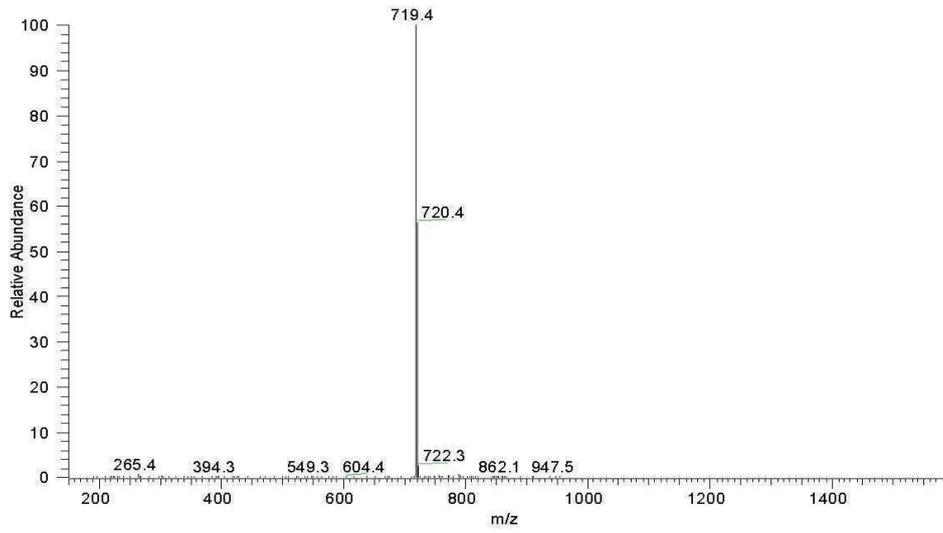
도면5



도면6



도면7



도면8

