



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월17일
(11) 등록번호 10-0964223
(24) 등록일자 2010년06월09일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0012206

(22) 출원일자 2008년02월11일

심사청구일자 2008년02월11일

(65) 공개번호 10-2009-0086756

(43) 공개일자 2009년08월14일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060059613 A*

JP2004087395 A

JP2007055996 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성모바일디스플레이주식회사

경기도 용인시 기흥구 농서동 산24번지

(72) 발명자

황석환

경기 수원시 영통구 신동 575번지

김영국

경기 수원시 영통구 신동 575번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

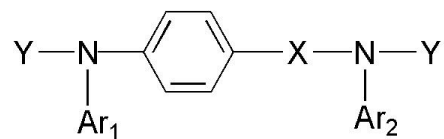
심사관 : 권도훈

(54) 유기 발광 소자 및 이를 구비한 평판 표시 장치

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 식에서, Ar₁, Ar₂, X 및 Y는 발명의 상세한 설명을 참조한다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖는 바, 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광 및 인광 유기 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층 및/또는 발광층 형성 재료로 유용하다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자는 고효율, 저전압, 고휘도를 가질 수 있다.

대표도 - 도1

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

(72) 발명자

곽윤현

경기 수원시 영통구 신동 575번지

이정인

경기 수원시 영통구 신동 575번지

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

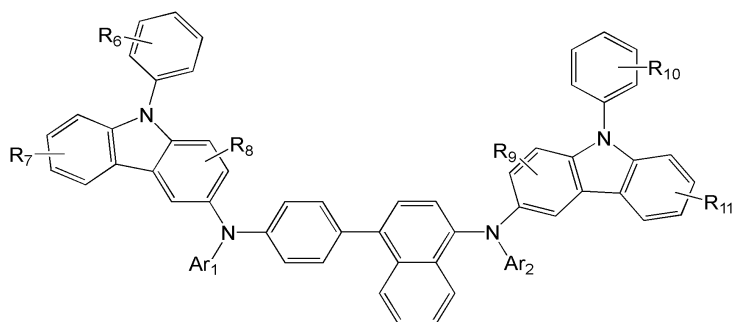
청구항 2

삭제

청구항 3

하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

<화학식 2>



상기 식에서,

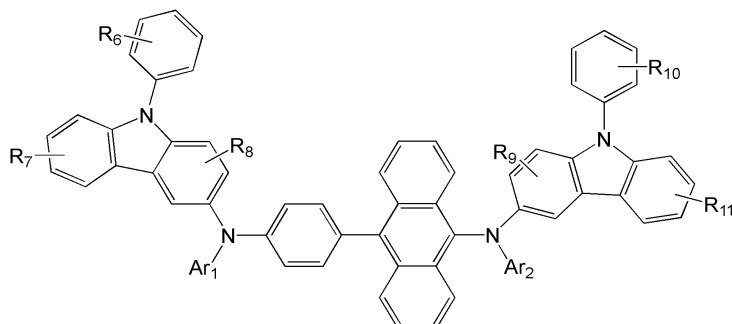
R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

청구항 4

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

<화학식 3>



상기 식에서,

R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 중 인접한 기가 서로 결합하

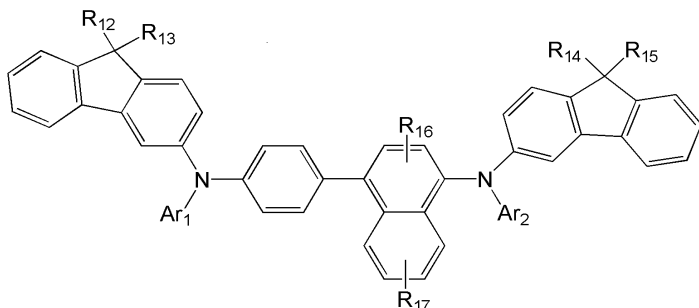
여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

Ar_1 및 Ar_2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 축합 다환기이다.

청구항 5

하기 화학식 4로 표시되는 화합물:

<화학식 4>



상기 식에서,

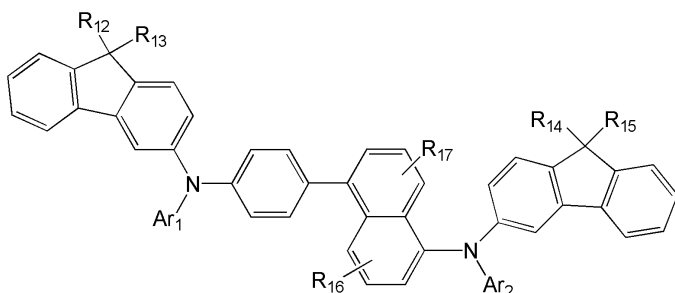
R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

Ar_1 및 Ar_2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C_4-C_{20} 축합 다환기이다.

청구항 6

하기 화학식 5로 표시되는 화합물:

<화학식 5>



상기 식에서,

R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} 및 R_{17} 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

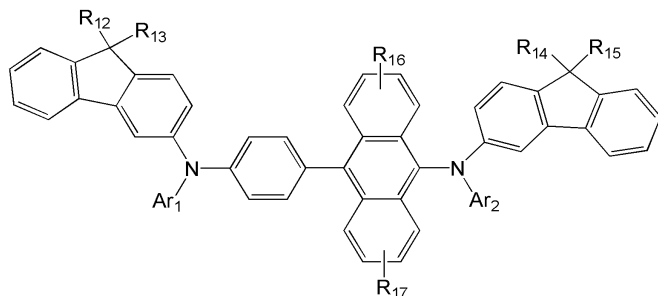
Ar_1 및 Ar_2 는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴옥시기, 치환

또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

청구항 7

하기 화학식 6으로 표시되는 화합물:

<화학식 6>



상기 식에서,

R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇ 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 페닐기, C₁-C₅알킬 페닐기, C₁-C₅알콕시 페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, 플루오로페닐기, 나프틸기, C₁-C₅알킬 나프틸기, C₁-C₅알콕시 나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, C₁-C₅알킬 카바졸릴기, 바이페닐기, C₁-C₅알킬 바이페닐기, C₁-C₅알콕시 바이페닐기 또는 피리딜기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 페닐기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 또는 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로페닐기, 메톡시페닐기, o-, m- 또는 p-토릴기, 메틸기, 페녹시페닐기, (α, α-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 펜타페닐기, 헥사페닐기, 카바졸릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

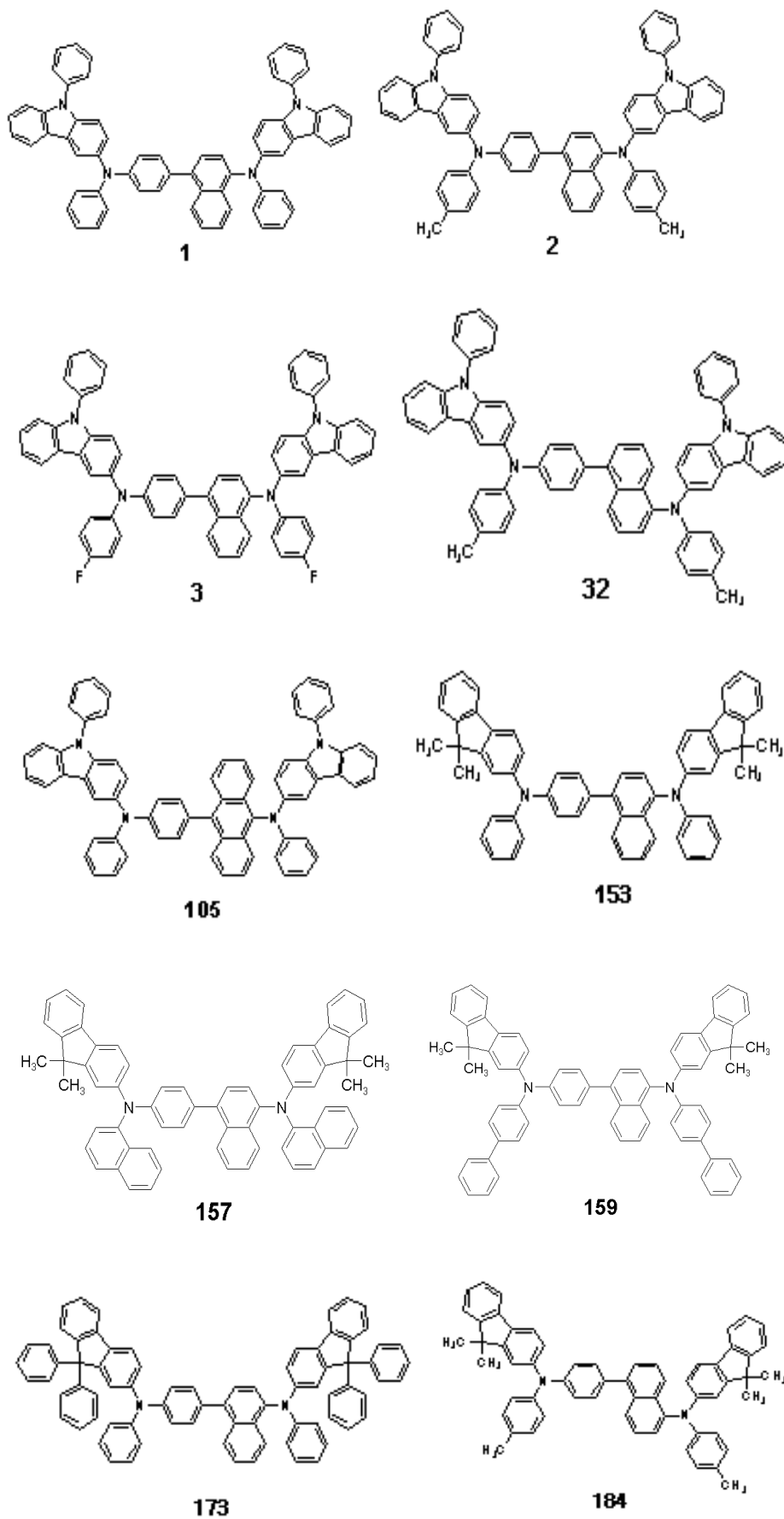
청구항 10

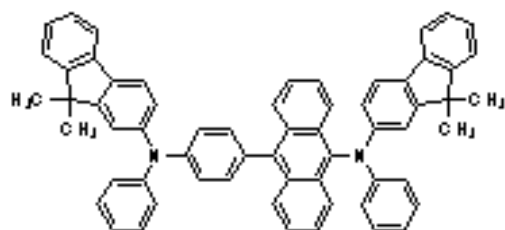
제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₅ 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 및 할로겐 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개가 치환된 것인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식들로서 표시되는 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는

화합물.





213

청구항 12

제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 개재된 유기막을 구비한 유기 발광 소자로서, 상기 유기막이 제3항 내지 제7항 중 어느 한 항의 화합물을 포함한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 유기막이 정공 주입층 또는 정공 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 유기막이 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 유기막이 발광층이며, 상기 발광층이 상기 화합물을 호스트로서 포함하고, 인광 또는 형광 도펀트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 소자가 제1 전극/정공 주입층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/제2 전극 또는 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층 /전자 수송층/전자 주입층/제2 전극 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 18

제17항에 있어서, 정공 저지층 및 전자 저지층 중 하나 이상의 층을 더 포함한 것을 특징으로 하는 유기 발광 소자.

청구항 19

제12항의 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 제1전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 화합물 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전기적 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료 및 이를 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 발광 소자 (organic light emitting diode)는 자발광형 소자로 시야각이 넓으며 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답시간이 빠르다는 장점을 가지고 있기 때문에 커다란 주목을 받고 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자는 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0003] 유기 발광 소자는 일반적으로 애노드/발광층/캐소드의 적층 구조를 갖고, 상기 애노드와 발광층 사이 또는 발광층과 캐소드 사이에 정공 주입층, 정공 수송층 및 전자 주입층을 추가로 적층하여 애노드/정공 수송층/발광층/캐소드 및, 애노드/정공 수송층/발광층/전자 주입층/캐소드 등의 구조를 갖는다.
- [0004] 상기 정공 수송층 형성 재료로서 폴리페닐 화합물 또는 안트라센 유도체가 잘 알려져 있다 (미국 특허 제 6,596,415호 및 제6,465,115호). 그런데 지금까지 알려진 정공 주입층 및/또는 정공 수송층 형성 재료로 이루어진 유기 발광 소자는 수명, 효율 및 소비전력 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

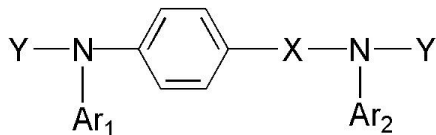
해결 하고자하는 과제

- [0005] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 전기적인 안정성과 높은 전하 수송 능력을 가지며 유리전이온도가 높고 결정화를 방지할 수 있는 재료로서, 적색, 녹색, 청색, 백색 등의 모든 칼라의 형광 및 인광 유기 발광 소자에 적합한 유기막 형성 재료 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 이를 포함한 유기막을 구비하여 고효율, 저전압, 고휘도를 갖는 유기 발광 소자 및 이를 구비한 평판 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

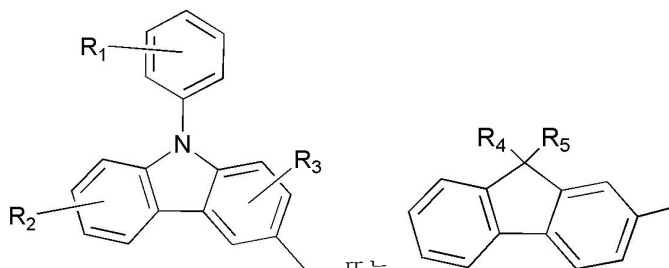
화학식 1



[0007]

[0008] 상기 식에서,

[0009] X는 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이고,



[0010] Y는

또는

이고,

[0011] 이때, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

[0012] Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 제1 전극; 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2

전극 사이에 상기 화합물을 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자를 제공한다.

[0014] 바람직하게는, 상기 유기막은 정공 주입층, 정공 수송층 또는 발광층이다.

[0015] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막을 구비한 유기 발광 소자는 저구동전압, 고휘도, 고효율, 고전류밀도 등을 가질 수 있다.

[0016] 상기 본 발명의 또 다른 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 전술한 바와 같은 유기 발광 소자를 구비하고, 상기 유기 발광 소자의 제1전극이 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결된 것을 특징으로 하는 평판 표시 장치를 제공한다.

효 과

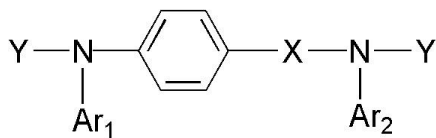
[0017] 이상 설명한 바와 같이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 우수한 전기적 특성 및 전하 수송 능력을 갖고 있어 적색, 녹색, 청색, 흰색 등의 모든 칼라의 형광과 인광 소자에 적합한 정공 주입 재료, 정공 수송 재료 및/또는 발광 재료로 유용하다. 이를 이용하면, 고효율, 저구동전압, 고휘도의 유기 발광 소자를 제작할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0019] 본 발명을 따르는 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

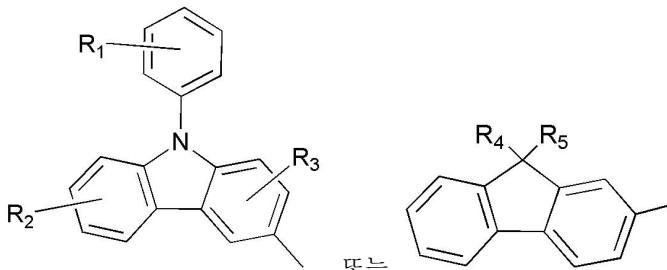
[0020] <화학식 1>



[0021]

[0022] 상기 식에서,

[0023] X는 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이고,



[0024] Y는

[0025] 이때, R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅는, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄ 및 R₅ 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

[0026] Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

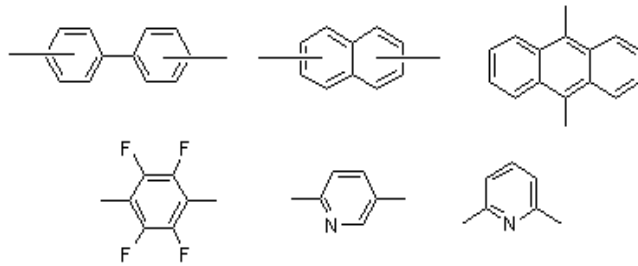
[0027] 상기 정의된 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, Ar₁, Ar₂, X 및 Y는 탄소수가 21 이상의 아릴기이거나 축합 다환기인 경우 분자량이 너무 커서 증착이 힘들 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은 정공주입 재료, 정공수송 재료 및/또는 발광 재료로서의 기능을 가진다. 특히, 화학식 1의 화합물에서, Y가 페닐카바졸 구조를 가지는 경우 2 이상의 강직한 페닐카바졸 구조를 포함하게 되기 때문에 유리전이온도 (Tg)나 용점이 높아진다. 또한, Y가 플루오렌 화합물인 경우는 특히 나프탈렌이나 안트라센기가 도입된 경우 유리전이온도 (Tg)나 용점이 높아지게 되어 바람직하다.

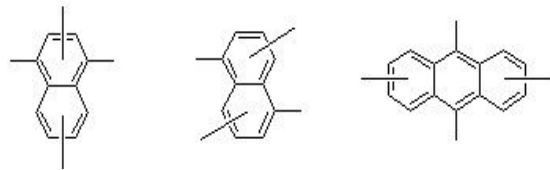
[0029] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물이 유리전이온도 (Tg)나 용점이 높기 때문에 전계 발광시에 있어서의 유

기층 중, 유기층 사이 내지는, 유기층과 금속전극간에서 발생하는 줄 열에 대한 내열성 및 고온 환경 하에서의 내성이 증가된다. 이러한 본 발명에 따른 화합물을 이용하여 제조된 유기 발광 소자는 보존 시 및 구동 시의 내구성이 높다.

[0030] 바람직하게는, 상기 X는 하기 화학식들 중 어느 하나이다.



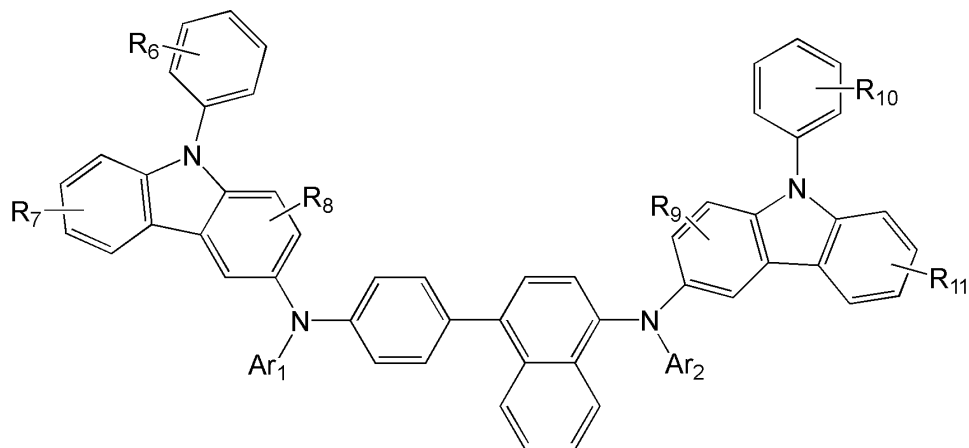
[0031]



[0032]

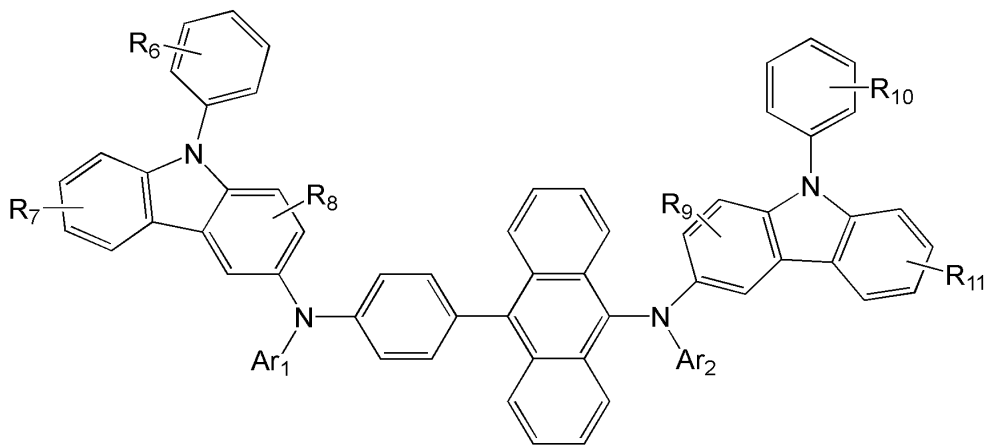
[0033] 바람직하게는, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 페닐카바졸 화합물일 수 있다.

화학식 2



[0034]

화학식 3



[0035]

[0036]

상기 식에서,

[0037]

R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁ 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

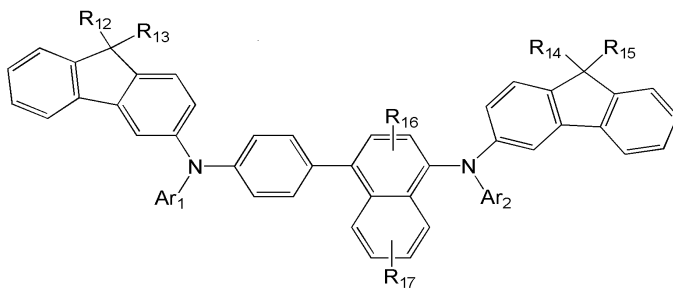
[0038]

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

[0039]

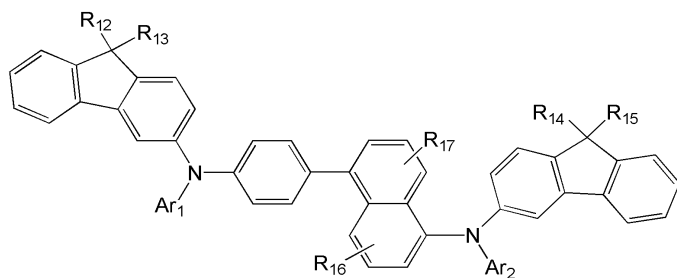
또한, 바람직하게는, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중의 어느 하나의 플루오렌 화합물일 수 있다.

화학식 4



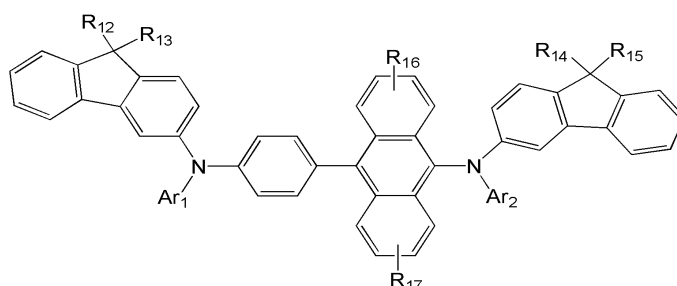
[0040]

화학식 5



[0041]

화학식 6



[0042]

[0043]

상기 식에서,

[0044]

R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇은, 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 불소, 시아노기 또는 아민기이고, 상기 R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ 및 R₁₇ 중 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있고,

[0045]

Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 축합 다환기이다.

[0046]

본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에서, 바람직하게는, Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₄-C₂₀ 헤테로아릴기이다.

[0047]

더욱 바람직하게는, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 페닐기, C₁-C₅알킬 페닐기, C₁-C₅알콕시 페닐기, 시아노페닐기, 페녹시페닐기, 플루오로페닐기, 나프틸기, C₁-C₅알킬 나프틸기, C₁-C₅알콕시 나프틸기, 시아노나프틸기, 할로나프틸기, 플루오레닐기, 카바졸릴기, C₁-C₅알킬 카바졸릴기, 바이페닐기, C₁-C₅알킬 바이페닐기, C₁-C₅알콕시 바이페닐기 또는 피리딜기이다.

[0048]

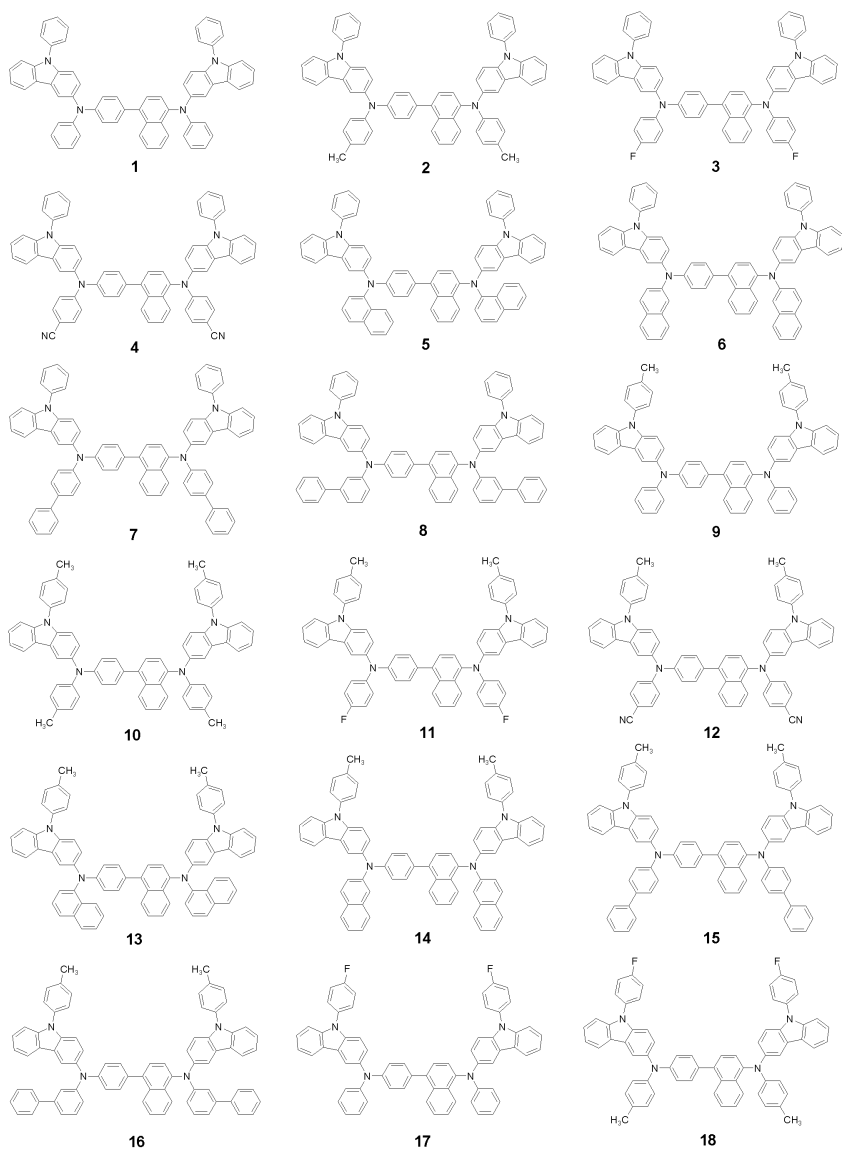
바람직한 구체적인 Ar₁ 또는 Ar₂의 예를 들면, 페닐기, 에틸페닐기, 에틸비페닐기, o-, m- 또는 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로페닐기, 메톡시페닐기, o-, m- 또는 p-토릴기, 메시틸기, 페녹시페닐기, (α, α'-디메틸벤젠)페닐기, (N,N'-디메틸)아미노페닐기, (N,N'-디페닐)아미노페닐기, 펜타레닐기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트라세닐기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 안트라퀴놀릴기, 페난트릴기, 트리페닐렌기, 펜타페닐기, 헥사페닐기, 카바졸릴기 등이다.

[0049]

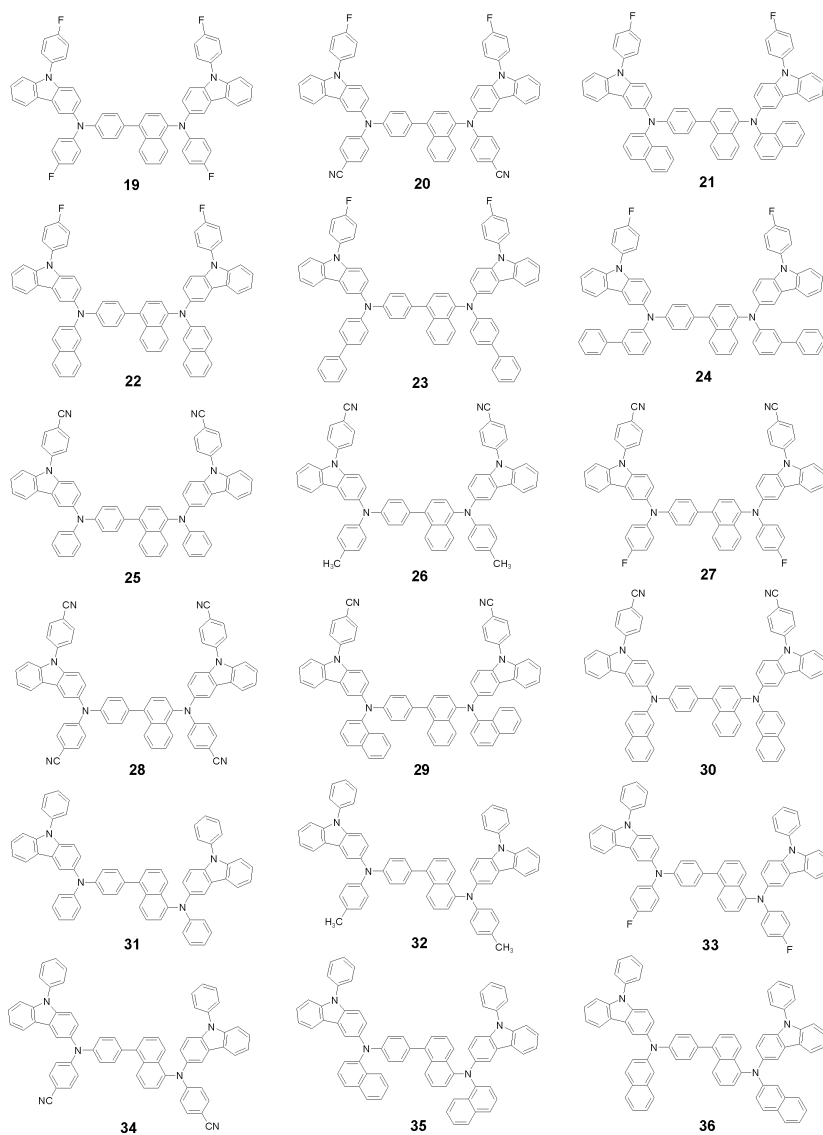
더 더욱 바람직하게는, 상기 Ar₁ 및 Ar₂는, 각각 독립적으로, 플루오레닐기, 카바졸릴기, 페닐기, 나프틸기, 바이페닐기에서 선택되는 1 내지 3환의 아릴기 또는 이들의 방향족 고리에 C₁-C₄ 알킬, C₁-C₅ 알콕시, 시아노, 아민, 페녹시, 페닐 및 할로젠 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개가 치환된 것이다.

- [0050] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1-C10의 알킬기, C1-C10의 알케닐기, C1-C10의 알키닐기, C6-C10의 아릴기, C7-C10의 아릴알킬기, C4-C10의 헤테로아릴기, 또는 C5-C10의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 알콕시기의 구체적인 예로서, 메톡시, 에톡시, 페닐옥시, 시클로헥실옥시, 나프틸옥시, 이소프로필옥시, 디페닐옥시 등이 있고, 이들 알콕시기 중 적어도 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환 가능하다.
- [0052] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 방향족 탄소 고리를 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0053] 본 발명의 화학식에서 사용된 비치환된 아릴옥시기의 예로는 페닐옥시, 나프틸렌옥시, 디페닐옥시 등이 있다. 상기 아릴옥시기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0054] 본 발명에서 사용하는 비치환된 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 고리원자수 6 내지 30의 1가 모노사이클릭 또는 비사이클릭 방향족 2가 유기 화합물을 의미한다. 상기 헤테로아릴기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0055] 상기 헤테로아릴기의 예에는, 피라졸일기, 이미다졸일기, 옥사졸일기, 티아졸일기, 트리아졸일기, 테트라졸일기, 옥사디아졸일기, 피리디닐기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 트리아지닐기, 카바졸일기, 인돌일기 등을 들 수 있다.
- [0056] 이하 본 발명의 상기 화학식 1로 표현되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물 1 내지 242를 들 수 있다. 그러나 본 발명의 화학식 1로 표현되는 화합물이 이들 화합물들로 한정되어서는 안 된다.

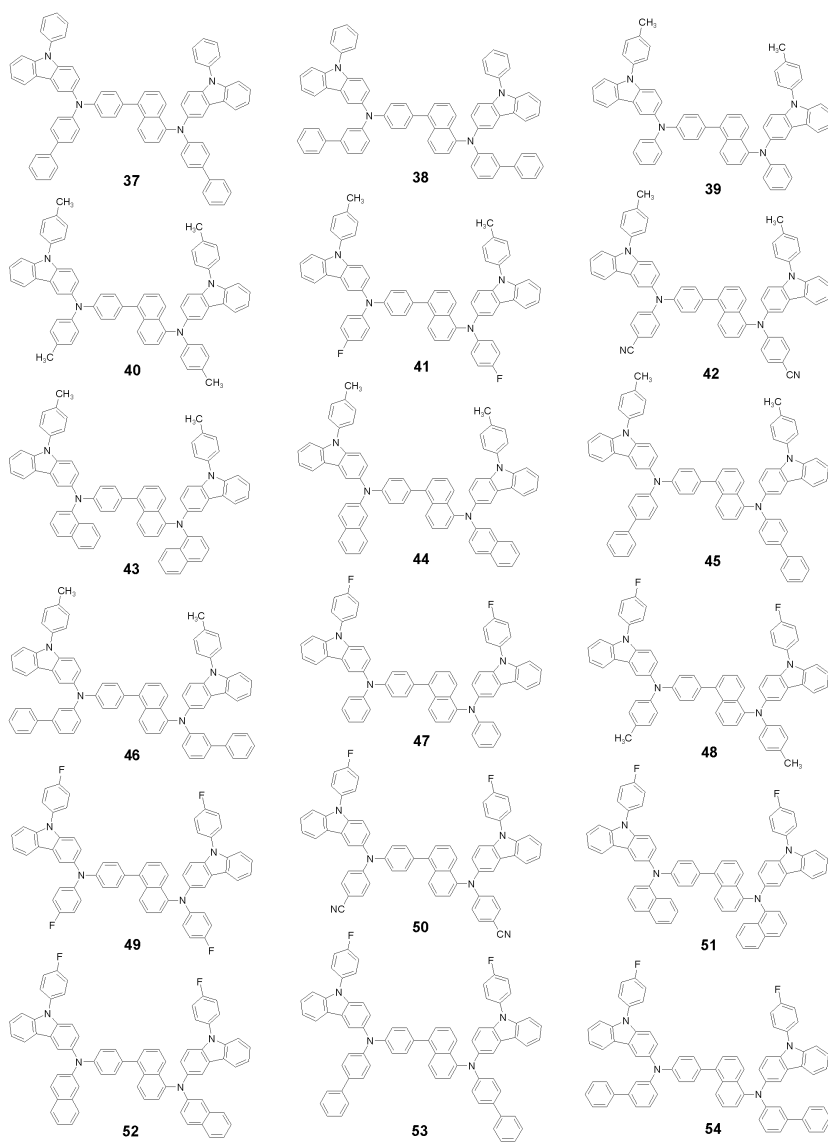
화학식 7



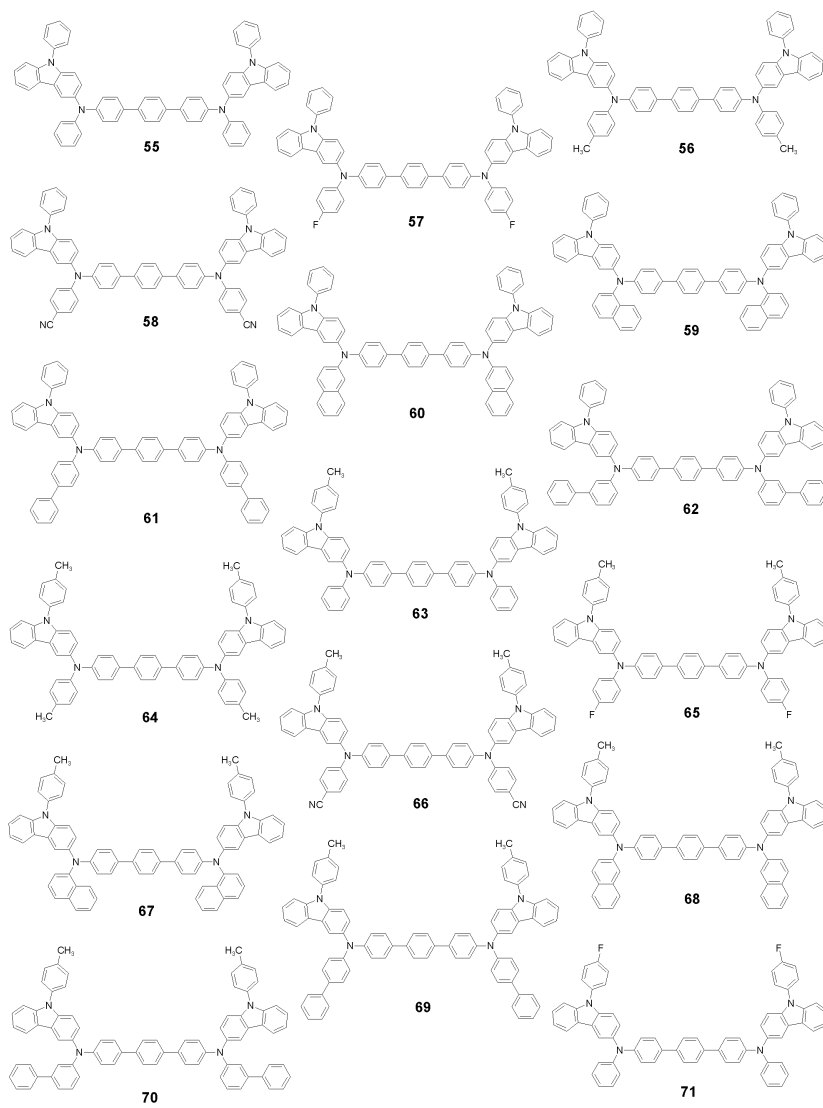
[0057]



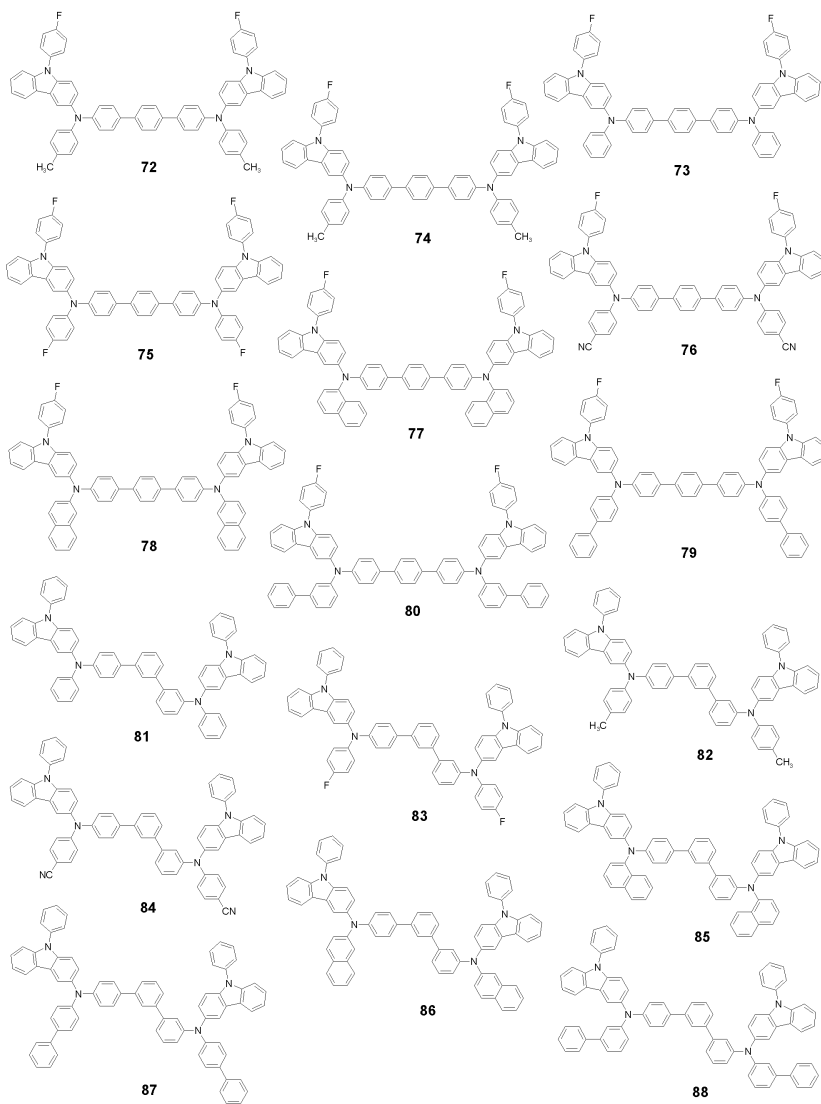
[0058]



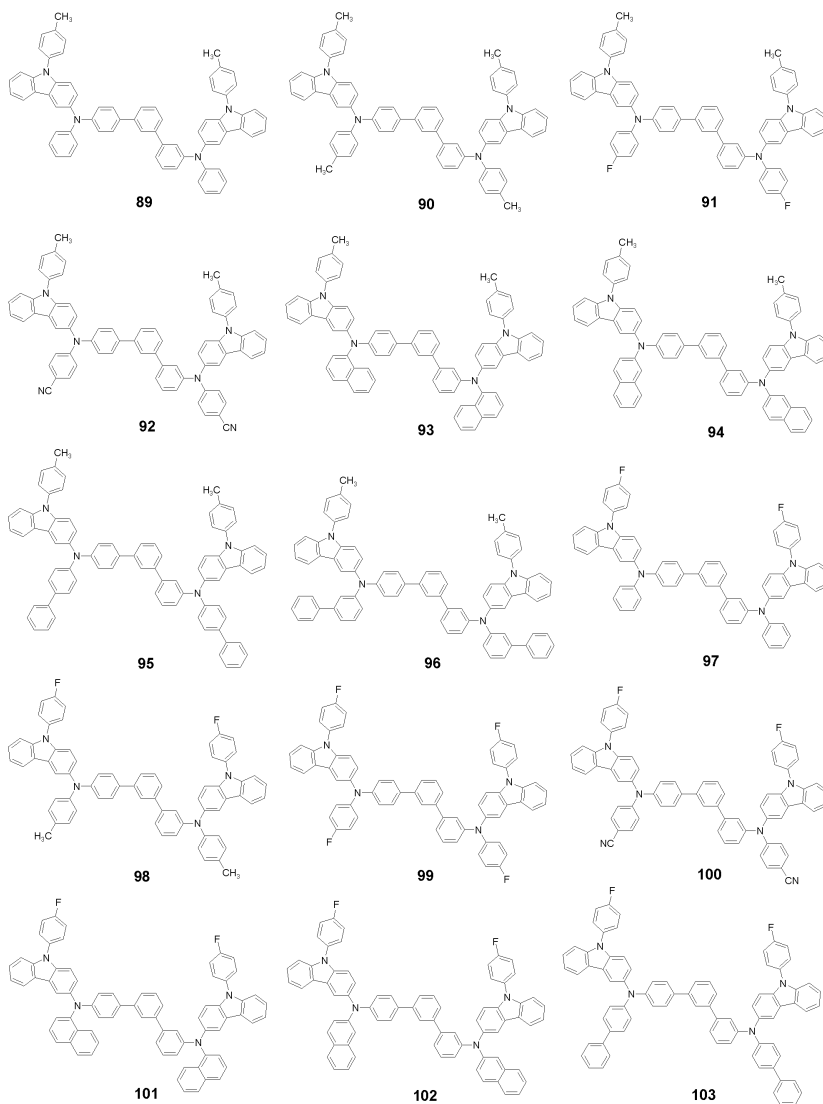
[0059]



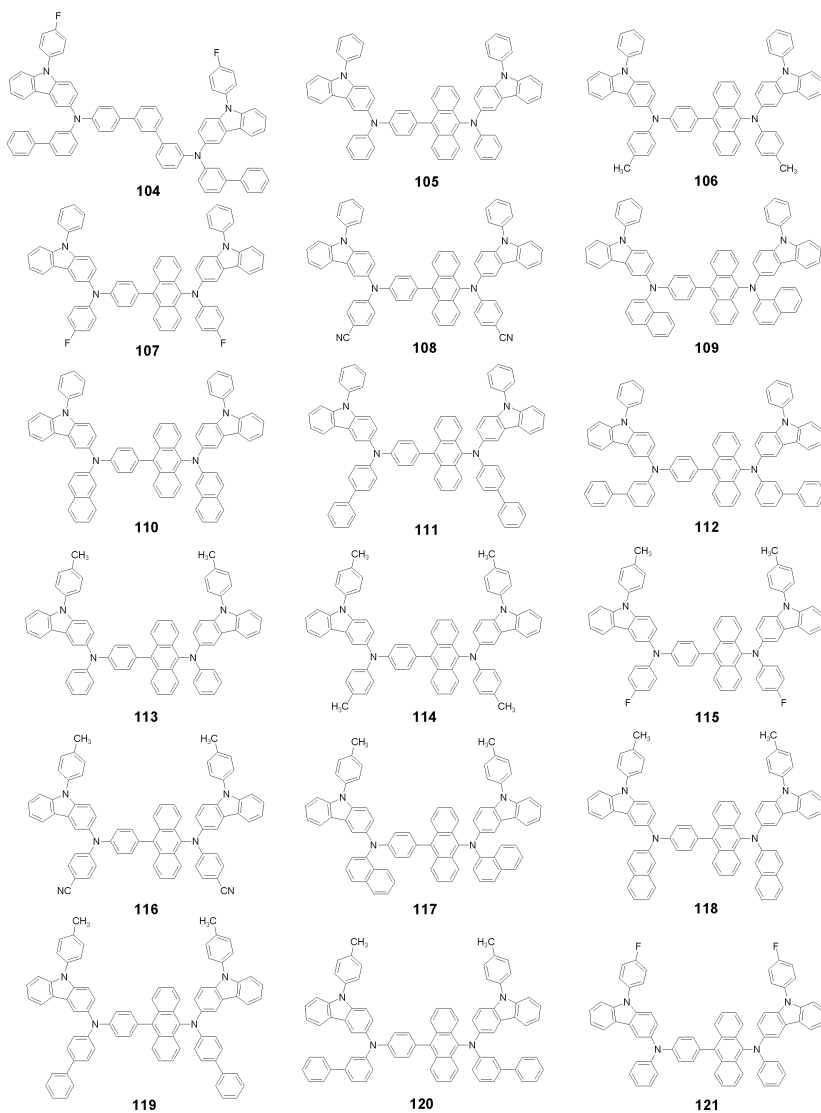
[0060]



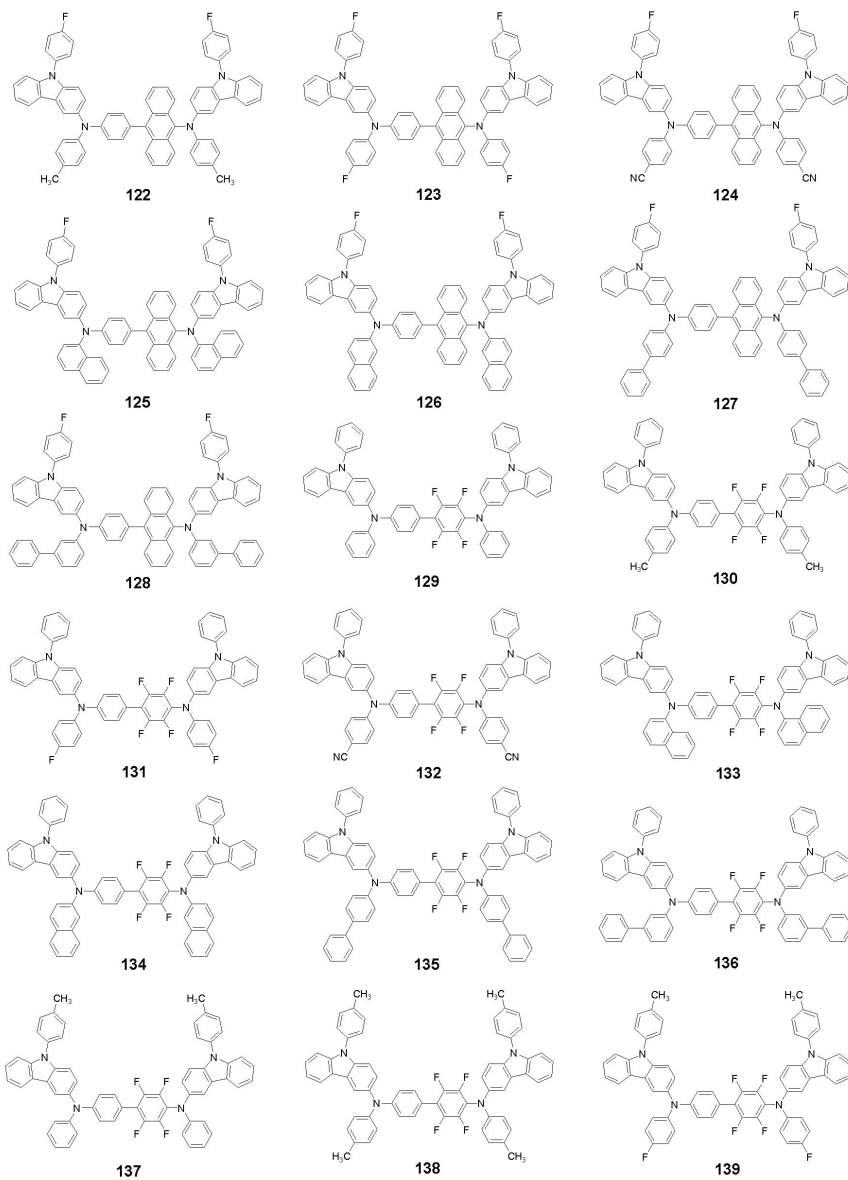
[0061]



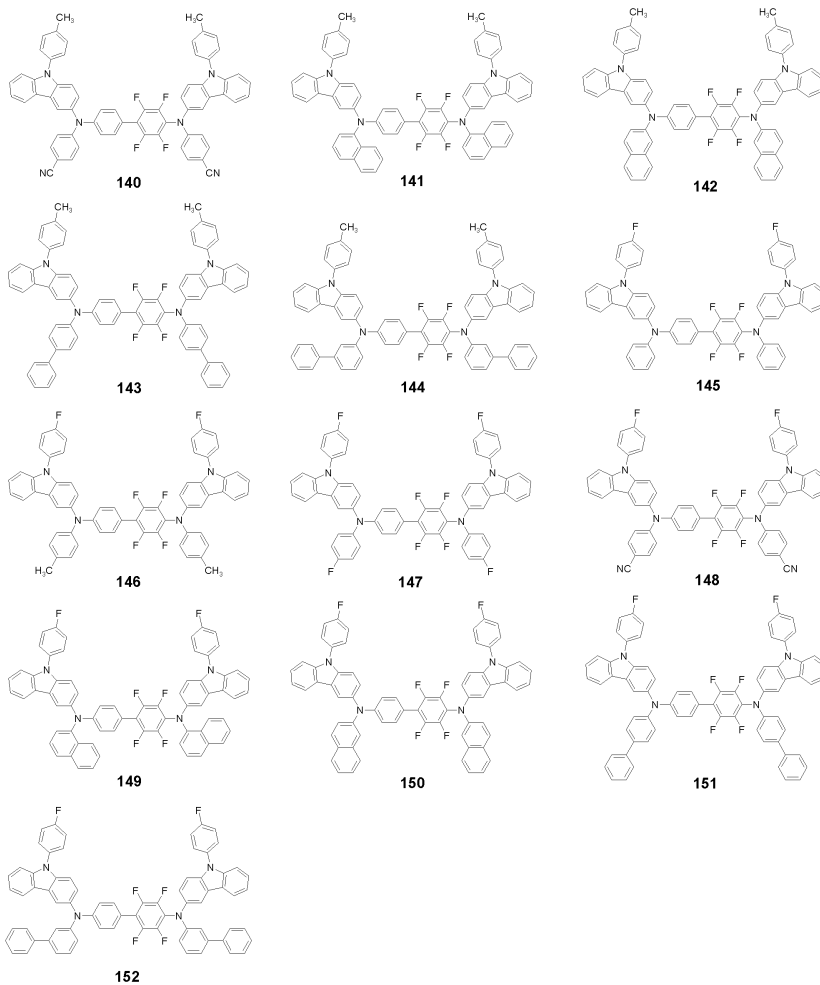
[0062]

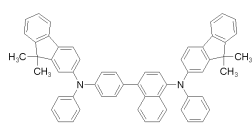


[0063]

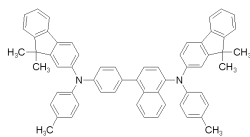


[0064]

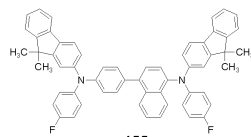




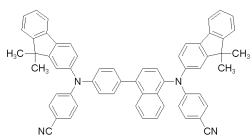
153



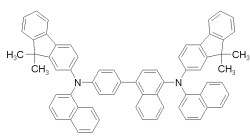
154



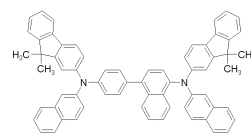
155



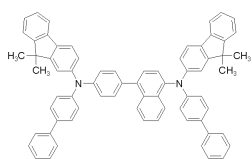
156



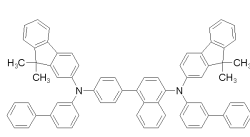
157



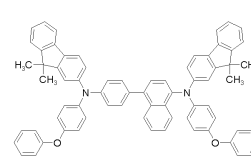
158



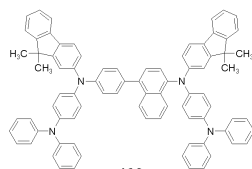
159



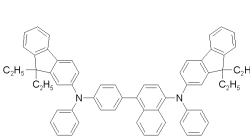
160



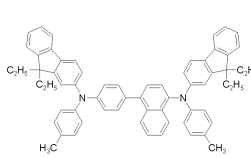
161



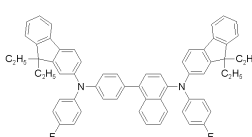
162



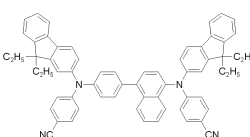
163



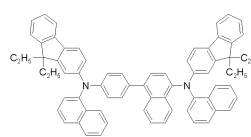
164



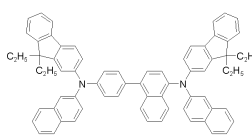
165



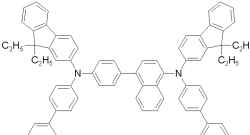
166



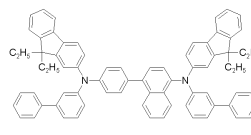
167



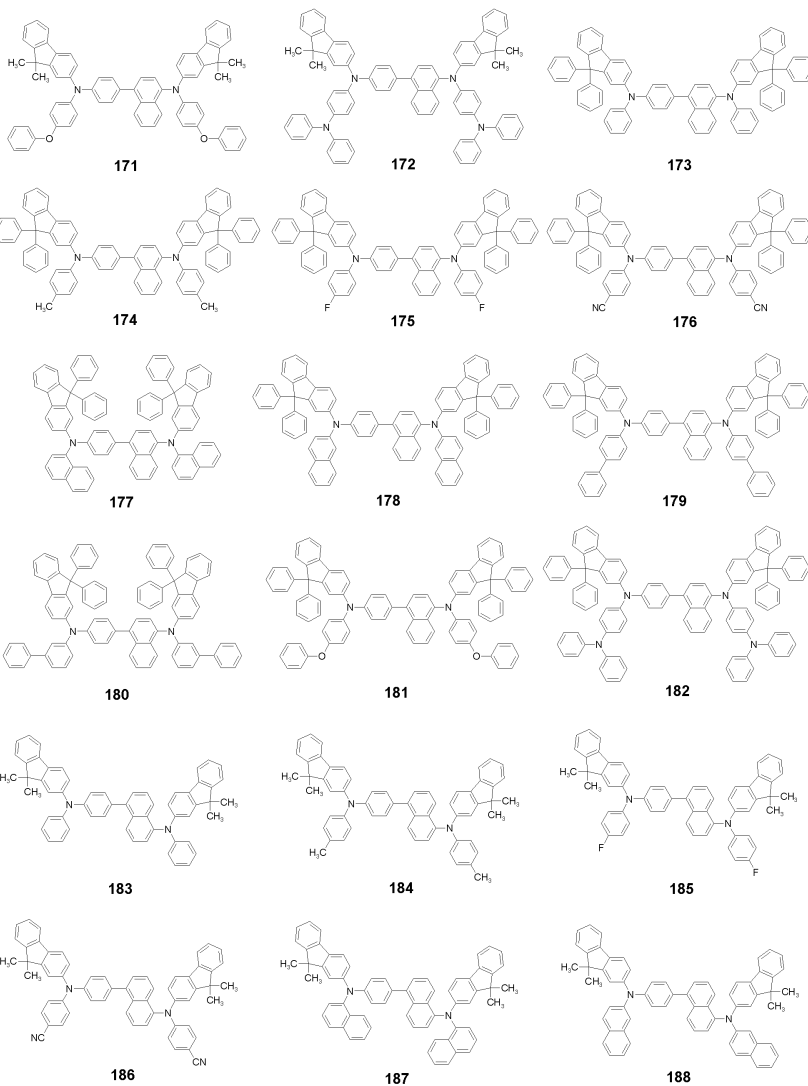
168

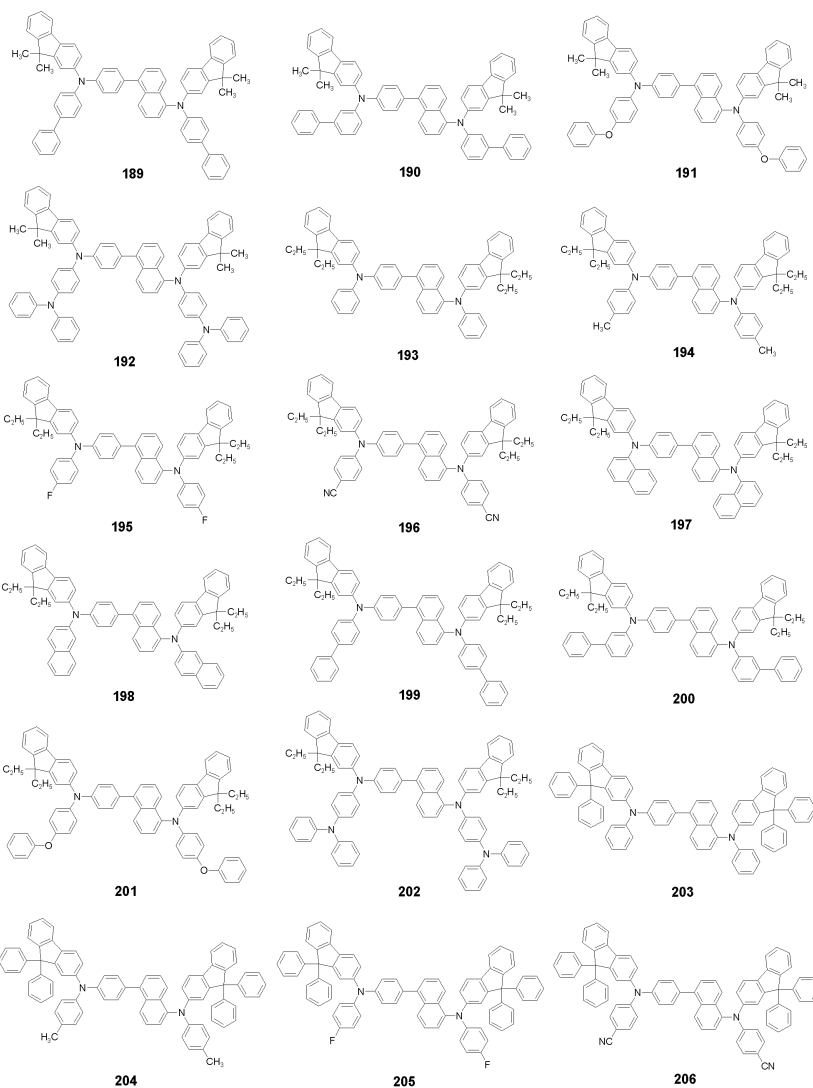


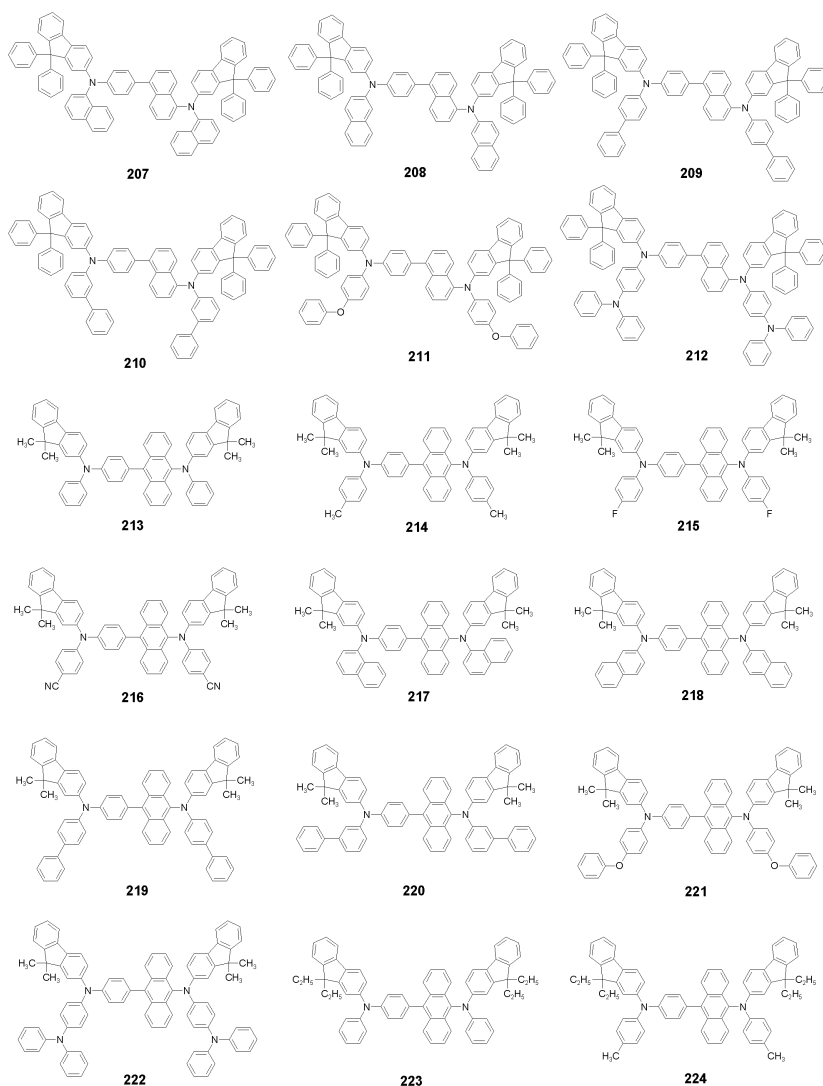
169

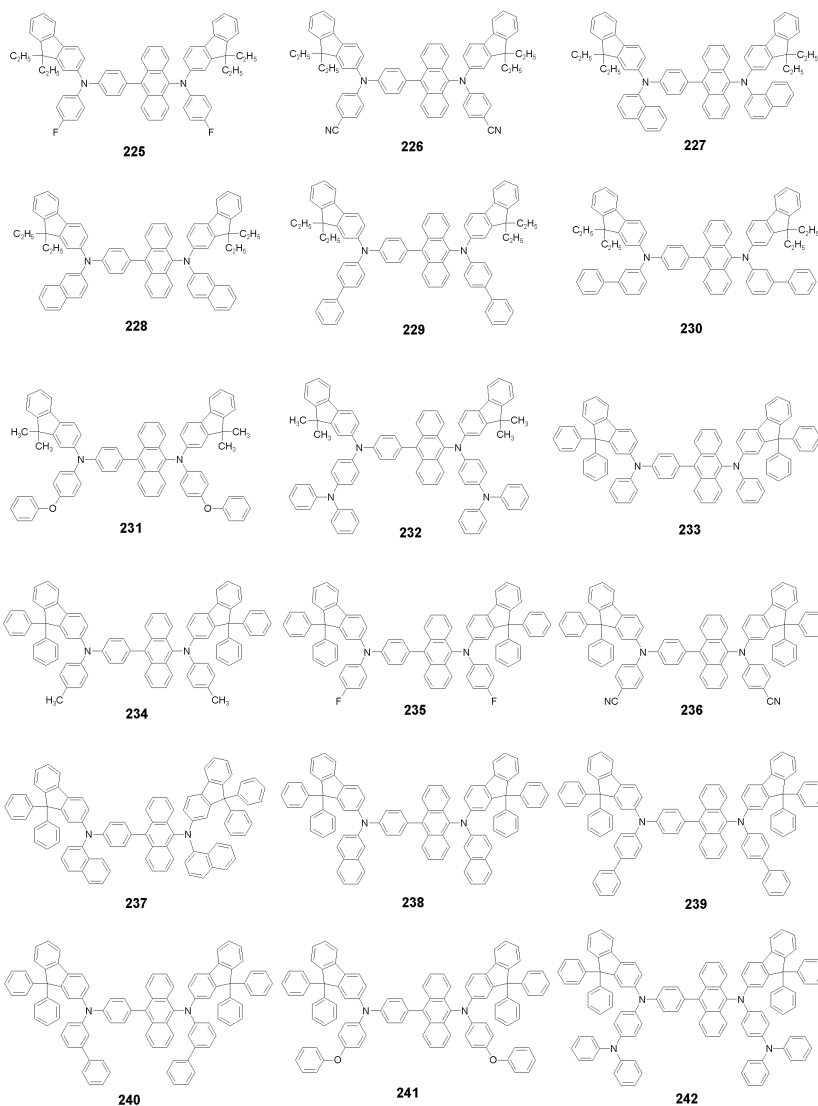


170









[0070]

[0071]

본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1 전극, 제2 전극 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막을 구비한다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 정공 주입층 또는 정공 수송층일 수 있으며, 정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 모두 갖는 단일 막일 수도 있다. 또는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 발광층일 수도 있다. 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 청색, 녹색 또는 적색의 형광 또는 인광 재료의 호스트 재료로서 사용될 수 있다.

[0072]

바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 정공 주입층이다.

[0073]

바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한 유기막은 정공 수송층이다.

[0074]

한편, 상기 제1 전극은 애노드이고, 상기 제2 전극은 캐소드일 수 있는데, 이와 반대의 경우도 물론 가능하다.

[0075]

전술한 바와 같은 유기 발광 소자는 필요에 따라, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 저지층, 발광층, 정공 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 하나 이상의 층을 더 구비할 수 있고, 필요에 따라서는 상기 유기층들을 2

층의 유기층으로 형성하는 것도 가능하다.

[0076] 예를 들어, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 제1 전극/정공 주입층/발광층/제2 전극, 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/제2 전극 또는 제1 전극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2 전극 구조를 가질 수 있다. 또는 상기 유기 발광 소자는 제1 전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막 /발광층/전자 수송층/제2 전극 또는 제1 전극/정공 주입 기능 및 정공 수송 기능을 동시에 갖는 단일막/발광층/전자 수송층/전자 주입층/제2 전극 구조를 가질 수 있다.

[0077] 본 발명에 따르는 유기 발광 소자는 전면 발광형, 배면 발광형 등 다양한 구조로 적용 가능하다.

[0078] 이하, 본 발명을 따르는 유기 발광 소자의 제조 방법을 도 1에 도시된 유기 발광 소자를 참조하여, 살펴보기로 한다. 도 1의 유기 발광 소자는 기판, 제1 전극 (애노드), 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 및 제2 전극 (캐소드)를 구비하고 있다.

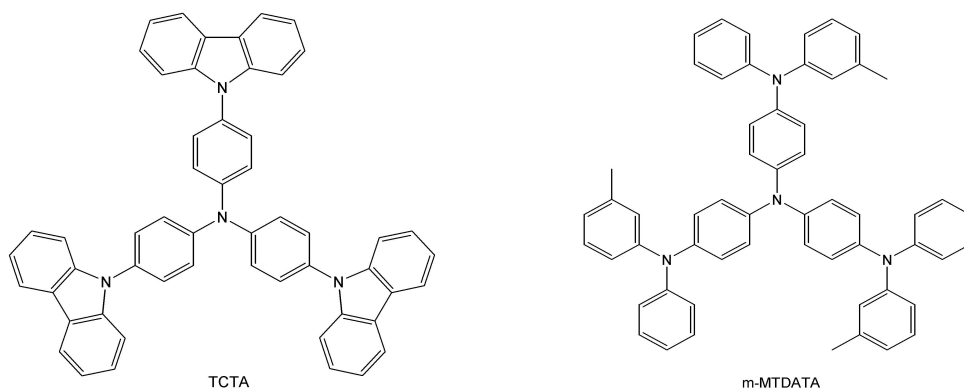
[0079] 먼저 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등에 의해 형성하여 제1 전극을 형성한다. 상기 제1 전극은 애노드 (Anode) 또는 캐소드 (cathode)일 수 있다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 발광 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 제1 전극용 물질로는 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO), Al, Ag, Mg 등을 이용할 수 있으며, 투명 전극 또는 반사 전극으로 형성될 수 있다.

[0080] 다음으로, 상기 제1 전극 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 주입층(HIL)을 형성할 수 있다.

[0081] 진공증착법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적으로 하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 증착온도 100 내지 500℃, 진공도 10⁻⁸ 내지 10⁻³ torr, 증착속도 0.01 내지 100Å/sec, 막 두께는 통상 10Å 내지 5μm 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0082] 스핀코팅법에 의하여 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 코팅 조건은 정공 주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공 주입층의 구조 및 열적 특성에 따라 상이하지만, 약 2000rpm 내지 5000rpm의 코팅 속도, 코팅 후 용매 제거를 위한 열처리 온도는 약 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0083] 상기 정공 주입층 물질로는 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용할 수 있다. 또는, 공지된 정공 주입층 물질을 사용할 수도 있는데, 예를 들면, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 Advanced Material, 6, p.677(1994)에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB, 용해성이 있는 전도성 고분자인 Pani/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid:폴리아닐린/도데실벤젠설폰산) 또는 PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate):폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설폰레이트)), Pani/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid:폴리아닐린/캄페르설폰산) 또는 PANI/PSS (Polyaniline)/Poly (4-styrenesulfonate):폴리아닐린/폴리(4-스티렌설폰레이트)) 등을 사용할 수 있다.



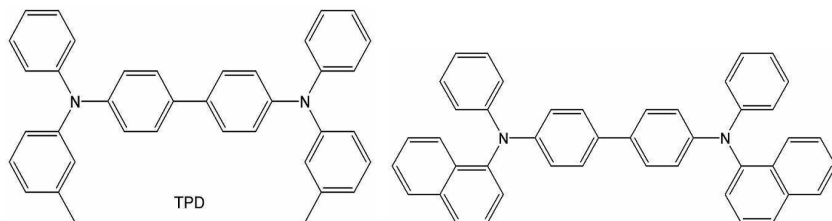
[0084]

[0085] 상기 정공 주입층의 두께는 약 100Å 내지 10000Å, 바람직하게는 100Å 내지 1000Å일 수 있다. 상기 정공 주입층의 두께가 100Å 미만인 경우, 정공주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공 주입층의 두께가 10000Å를

초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0086] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 정공 수송층(HTL)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의하여 정공 수송층을 형성하는 경우, 그 증착 조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0087] 상기 정공 수송층 물질은 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다. 또는, 공지된 정공 수송층 물질을 이용할 수도 있는데, 예를 들면, N-페닐카르바졸, 폴리비닐카르바졸 등의 카르바졸 유도체, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체 등이 사용된다.



[0088]
[0089] α -NPD

[0090] 상기 정공 수송층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 정공 수송층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공 수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

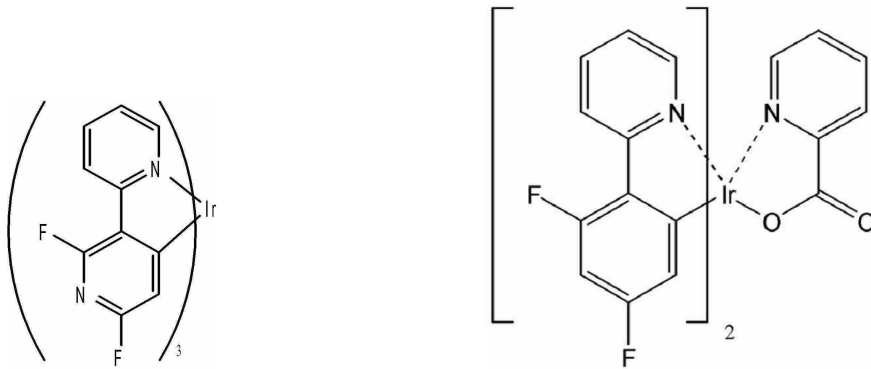
[0091] 다음으로 상기 정공 수송층 상부에 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법을 이용하여 발광층(EML)을 형성할 수 있다. 진공증착법 및 스핀코팅법에 의해 발광층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0092] 상기 발광층은 전술한 바와 같은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 특히, 화학식 1로 표시되는 화합물은 호스트로서 사용될 수 있다. 상기 발광층은 공지된 다양한 발광 물질을 이용하여 형성할 수 있는데, 공지의 호스트 및 도펀트를 이용하여 형성할 수도 있다. 상기 도펀트의 경우, 공지의 형광 도펀트 및 공지의 인광 도펀트를 모두 사용할 수 있다.

[0093] 예를 들어, 호스트로서는 Alq₃, CBP(4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐), PVK(폴리(n-비닐카바졸)) 또는 DSA(디스티릴 아릴렌), IDE215(이데미쯔사) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 도펀트의 경우, 형광 도펀트로는 이데미쯔사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102, IDE105, IDE118를 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로는 Ir(ppy)₃ (ppy는 페닐피리딘의 약어임)(녹색), (4,6-F2ppy)₂Irpic (참조문헌: Chihaya Adachi etc. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082-2084, 2001), 코비온사의 TEBO02, PtOEP(platinum(II) octaethylporphyrin), 하기 화학식 3를 갖는 화합물(대한민국 특허 공개번호 2005-0078472 참조), Firpic, UDC사의 적색 인광 도펀트인 RD 61 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0095] <화학식 3> Firpic



[0096]

[0097]

상기 도펀트의 함량은 발광층 형성재료 100 중량부 (즉, 호스트와 도펀트의 총중량은 100중량부로 함)를 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량부, 특히 0.5 ~ 12 중량부인 것이 바람직하다. 도펀트의 함량이 0.1 중량부 미만이면 도펀트 부가에 따른 효과가 미미하고 20 중량부를 초과하면 인광이나 형광 모두 다 농도 켄칭 (quenching)과 같은 농도 소광이 일어나 바람직하지 못하다.

[0098]

상기 발광층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 200Å 내지 600Å일 수 있다. 상기 발광층의 두께가 100Å 미만인 경우, 발광 특성이 저하될 수 있으며, 상기 발광층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0099]

발광층이 인광 도펀트를 포함할 경우, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공 저지층 (HBL)을 발광층 상부에 형성할 수 있다 (도 1에는 미도시됨). 이 때 사용할 수 있는 정공 저지층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 공지된 정공 저지층 물질 중에서 임의로 선택하여 이용할 수 있다. 예를 들면 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 JP 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공저지재료, Balq, BCP 등을 이용할 수 있다.

[0100]

상기 정공 저지층의 두께는 약 50Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 300Å일 수 있다. 상기 정공저지층의 두께가 50Å 미만인 경우, 정공저지 특성이 저하될 수 있으며, 상기 정공저지층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0101]

다음으로 전자수송층(ETL)을 진공증착법, 또는 스퍼코팅법, 캐스트법 등의 다양한 방법을 이용하여 형성한다. 진공증착법 및 스퍼코팅법에 의해 전자수송층을 형성하는 경우, 그 조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0102]

상기 전자수송층 물질은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 전자 수송층 형성 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄(AlQ_3), TAZ 등과 같은 공지의 재료를 이용할 수 있다.

[0103]

상기 전자수송층의 두께는 약 100Å 내지 1000Å, 바람직하게는 100Å 내지 500Å일 수 있다. 상기 전자수송층의 두께가 100Å 미만인 경우, 전자수송 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자수송층의 두께가 1000Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0104]

또한 전자수송층 상부에 음극으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층 (EIL)이 적층될 수 있다.

[0105]

전자 주입층으로서는 LiF, NaCl, CsF, Li_2O , BaO 등과 같은 전자주입층 형성 재료로서 공지된 임의의 물질을 이용할 수 있다. 상기 전자주입층의 증착조건 및 코팅조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건범위 중에서 선택된다.

[0106]

상기 전자주입층의 두께는 약 1Å 내지 100Å, 바람직하게는 5Å 내지 90Å일 수 있다. 상기 전자주입층의 두께가 1Å 미만인 경우, 전자주입 특성이 저하될 수 있으며, 상기 전자주입층의 두께가 100Å를 초과하는 경우, 구동전압이 상승할 수 있기 때문이다.

[0107]

마지막으로 전자주입층 상부에 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법을 이용하여 제2 전극을 형성할 수 있다. 상기 제2 전극은 캐소드 또는 애노드로 사용될 수 있다. 상기 제2 전극 형성용 물질로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로서는 리튬(Li), 마그네슘

(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등을 들 수 있다. 또한, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투명 캐소드를 사용할 수도 있다.

[0108] 본 발명을 따르는 유기 발광 소자는 다양한 형태의 평판 표시 장치, 예를 들면 수동 매트릭스 유기 발광 표시 장치 및 능동 매트릭스 유기 발광 표시 장치에 구비될 수 있다. 특히, 능동 매트릭스 유기 발광 표시 장치에 구비되는 경우, 기관 측에 구비된 제1전극은 화소 전극으로서 박막 트랜지스터의 소스 전극 또는 드레인 전극과 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 상기 유기 발광 소자는 양면으로 화면을 표시할 수 있는 평판 표시 장치에 구비될 수 있다.

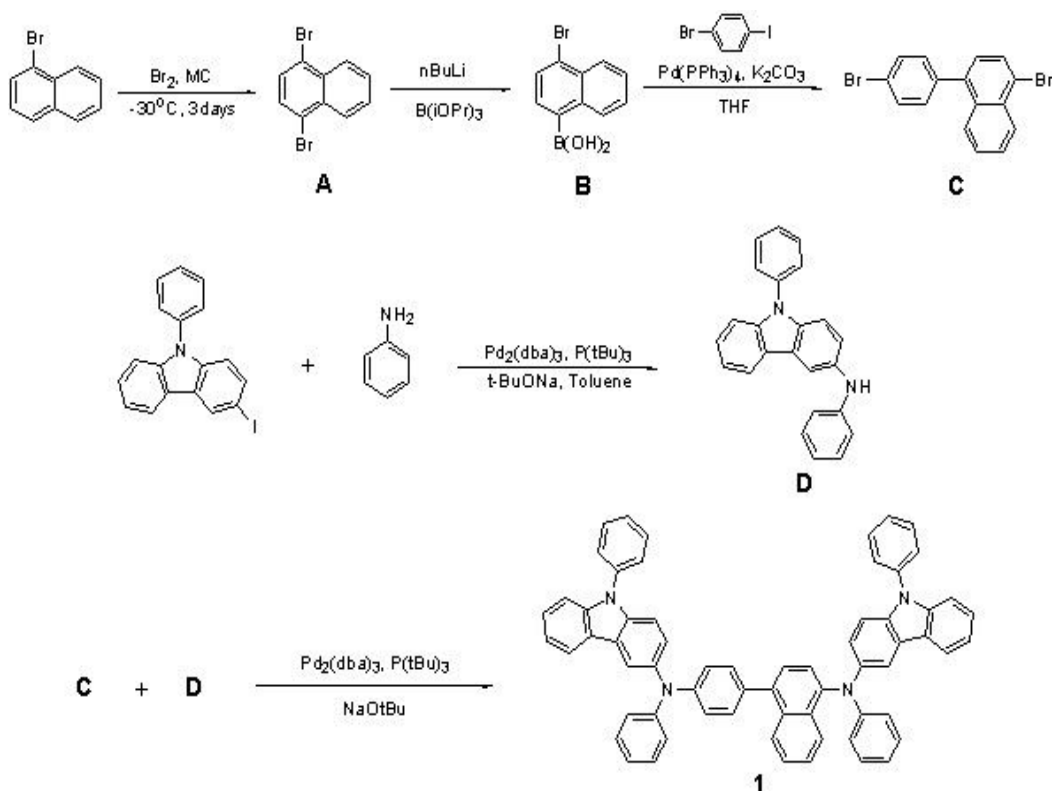
[0109] 이하에서, 본 발명을 화합물 1, 2, 3, 32, 105, 153, 173, 184 및 242의 바람직한 합성에 및 실시예를 구체적으로 예시하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0110] 실시예

[0111] 합성예 1: 화합물 1의 제조

[0112] 하기 화학 반응식 1의 반응 경로를 거쳐 화합물 1을 합성하였다.

반응식 1



[0113]

[0114] 중간체 A의 합성

[0115] 1-브로모나프탈렌 20.7g(100mmol)을 300mL의 디클로로메탄에 녹인 후 -30℃로 유지하였다. 이 용액에 브롬 2.56g(50mmol)을 30mL의 디클로로메탄에 녹인 용액을 -30℃로 맞춘 후 천천히 첨가하였다. 첨가가 끝나면 빛을 차단하고 -30℃의 냉동고에 48시간 동안 방치하였다. 반응이 끝난 후 용액에 10% 치오황산나트륨 수용액을 첨가한 후 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디에틸에테르와 노르말 헥산으로 재결정하여 중간체 A를 흰색 고체로 24.3g (수율 85%)을 얻었다.

[0116] ^1H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.26-8.24 (m, 2H), 7.66-7.63 (m, 4H)

[0117] ^{13}C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 132.9, 130.0, 128.2, 127.8, 122.6

[0118] 중간체 B의 합성

[0119] 중간체 A 14.3g(50mmol)을 디에틸에테르 150mL에 녹인 후 -78℃에서 노르말 부틸리튬(20mL, 2.5M in Hexane)을 첨가하였다. 30분 후 온도를 천천히 상온으로 승온시켰다. 30분 후 트리이소프로필보레이트 23mL(100mmol)을 디에틸에테르 50mL에 녹인 용액을 -78℃로 유지하고 상기의 용액을 천천히 첨가하였다. 실온에서 5시간 동안 교반한 후 물을 첨가하고 디에틸에테르(200mL)로 세 번 세척하였다. 세척된 디에틸에테르층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 생성물을 얻고 노르말 헥산에서 재결정하여 중간체 B를 흰색 고체로 9.6g(수율 77%)을 얻었다.

[0120] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.05 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.73 (m, 4H), 7.35 (s, 2H)

[0121] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 141.4, 131.0, 130.8, 130.4, 130.1, 127.0, 126.2, 102.2, 101.0

[0122] 중간체 C의 합성

[0123] 중간체 B 7.53g(30mmol), 4-브로모요오도벤젠 17g(60mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.7g (1.5mmol) 그리고 K₂CO₃ 20g(150mmol)을 100mL의 THF/H₂O(2:1) 혼합용액에 녹이고 80℃에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 600mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 C 7.38g(수율 68%)을 얻었다.

[0124] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.32 (d, 1H), 7.83-7.80 (m, 2H), 7.63-7.59 (m, 3H), 7.51-7.46 (m, 1H), 7.32 (d, 2H), 7.22 (d, 1H)

[0125] 중간체 D의 합성

[0126] 3-요오도-9-페닐카르바졸 36.9g(100mmol), 아닐린 13.7mL(150mmol), t-BuONa 14g(150mmol), Pd₂(dba)₃ 1.83g(2mmol), P(t-Bu)₃ 400mg(2mmol)을 톨루엔 250mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 200mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 A를 3.07g(수율 92%)을 얻었다.

[0127] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.03-7.99 (m, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.49 (d, 5H), 7.43 (d, 1H), 7.36-7.32 (m, 3H), 7.20-7.16 (m, 2H), 7.02 (dd, 2H), 6.96 (dd, 1H), 6.75-6.71(m, 1H), 5.68(NH)

[0128] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 144.7, 139.9, 137.4, 135.7, 129.8, 129.4, 128.1, 127.4, 127.1, 126.3, 119.1, 119.0, 118.7, 118.5, 116.8, 113.1, 111.2, 109.4, 102.5

[0129] 화합물 1의 합성

[0130] 중간체 C 3.62g(10mmol), 중간체 D 7.36g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), Pd₂(dba)₃ 366mg(0.4mmol) 그리고 P(t-Bu)₃ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 1을 7.13g(수율 82%)을 얻었다.

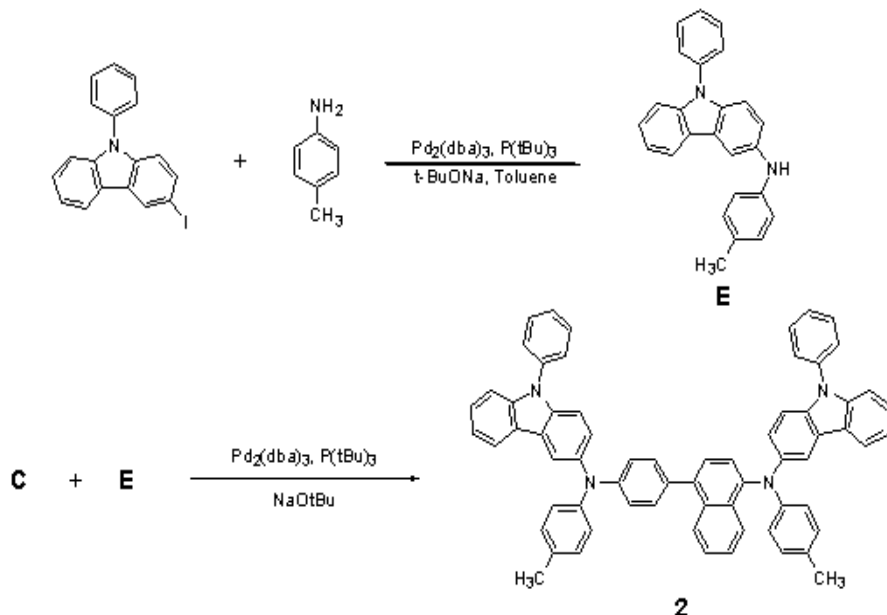
[0131] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.21 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.65-7.28 (m, 32H), 6.64-6.59 (m, 2H), 6.43-6.40 (m, 2H), 5.70-5.64 (m, 4H)

[0132] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 153.3, 151.4, 150.6, 148.3, 146.1, 142.5, 137.9, 137.7, 136.4, 134.8, 133.9, 131.6, 131.4, 129.8, 129.4, 129.2, 128.1, 127.4, 127.1, 126.3, 126.1, 125.9, 124.1, 123.6, 123.4, 122.9, 122.3, 121.3, 120.4, 118.1, 117.3, 117.2, 117.0, 116.7, 116.4, 116.2, 114.4, 111.7, 111.5, 108.4

[0133] 합성예 2. 화합물 2의 제조

[0134] 하기 화학 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 2를 합성하였다.

반응식 2



[0135]

[0136] 중간체 E의 합성

[0137] 3-요오도-9-페닐카르바졸 36.9g(100mmol), 톨루이딘 16g(150mmol), t-BuONa 14g(150mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 1.83g(2mmol) 그리고 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 400mg(2 mmol)을 톨루엔 250mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 200mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 E를 33.5g(수율 96%)을 얻었다.

[0138] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.02-7.99 (m, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.49 (d, 4H), 7.43 (d, 1H), 7.36-7.31 (m, 4H), 7.01 (d, 2H), 6.96 (dd, 1H), 6.87 (d, 2H), 5.68 (NH), 2.25 (s, 3H)

[0139] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 140.2, 139.9, 137.4, 135.7, 129.8, 129.7, 128.1, 127.4, 127.1, 126.3, 119.1, 118.7, 118.5, 113.1, 111.2, 109.4, 102.5, 20.4

[0140] 화합물 2의 합성

[0141] 중간체 C 3.62g(10mmol), 중간체 E 7.7g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 366mg(0.4mmol) 그리고 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 2를 7.62g(수율 85%)을 얻었다.

[0142] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.21 (d, 1H), 7.93 (d, 2H), 7.63-7.31 (m, 29H), 7.05 (dd, 4H), 6.42 (d, 2H), 6.25 (t, 4H), 2.27 (s, 6H)

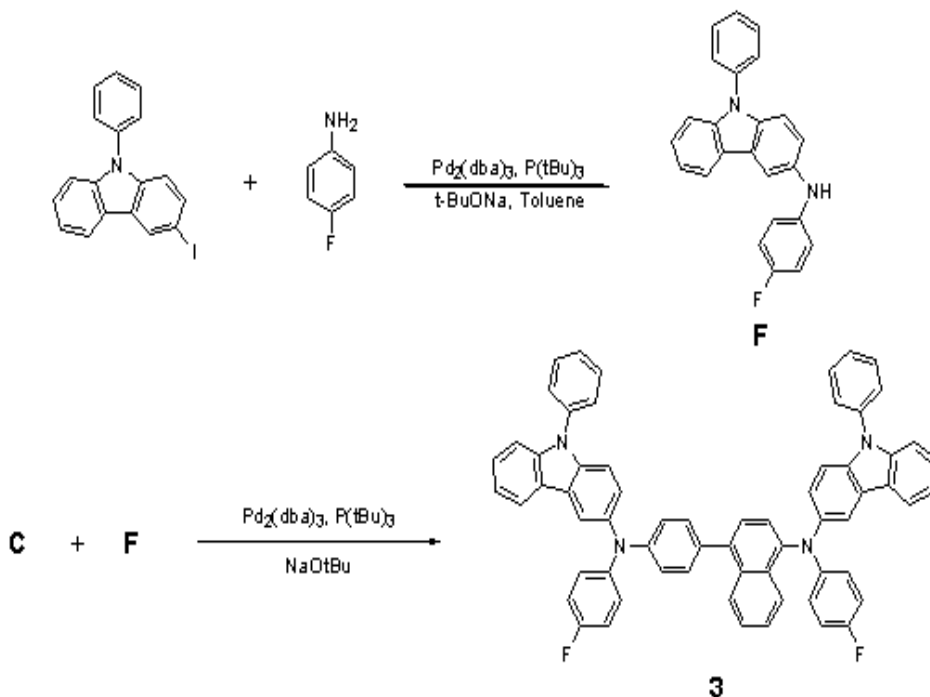
[0143] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 153.3, 151.4, 151.3, 147.8, 146.1, 142.5, 137.9, 137.7, 136.4, 134.8, 134.6, 133.9, 132.7, 131.4, 129.8, 129.2, 128.1, 127.4, 127.1, 126.3, 126.1, 125.9, 124.1, 123.6, 122.3, 121.2, 121.0, 120.4, 118.1, 117.3, 117.0, 116.7, 116.4, 116.2, 111.7, 114.4, 111.7,

111.5, 108.4, 20.4

[0144] 합성예 3. 화합물 3의 제조

[0145] 하기 화학 반응식 3의 반응 경로를 거쳐 화합물 3을 합성하였다.

반응식 3



[0146]

[0147] 중간체 F의 합성

[0148] 3-요오도-9-페닐카르바졸 18.45g(50mmol), 톨루이딘 8g(75mmol), t-BuONa 7g(75mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 920mg(1mmol) 그리고 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 200mg(1mmol)을 톨루엔 150mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 100mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 F를 16.39g(수율 93%)을 얻었다.

[0149] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.03-8.01 (m, 1H), 7.96-7.92 (m, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.49 (d, 4H), 7.43 (d, 1H), 7.37-7.32 (m, 4H), 7.23-7.18 (m, 2H), 6.95 (dd, 1H), 5.68 (s, 1H)

[0150] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 161.0, 154.5, 140.8, 139.9, 137.4, 135.7, 129.8, 127.4, 127.1, 126.5, 119.1, 118.7, 118.5, 116.5, 115.8, 113.1, 111.7, 111.5, 111.2, 109.4, 102.5

[0151] 화합물 3의 합성

[0152] 중간체 C 3.62g(10mmol), 중간체 F 7.75g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 366mg(0.4mmol) 그리고 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 3을 7.96g(수율 88%)을 얻었다.

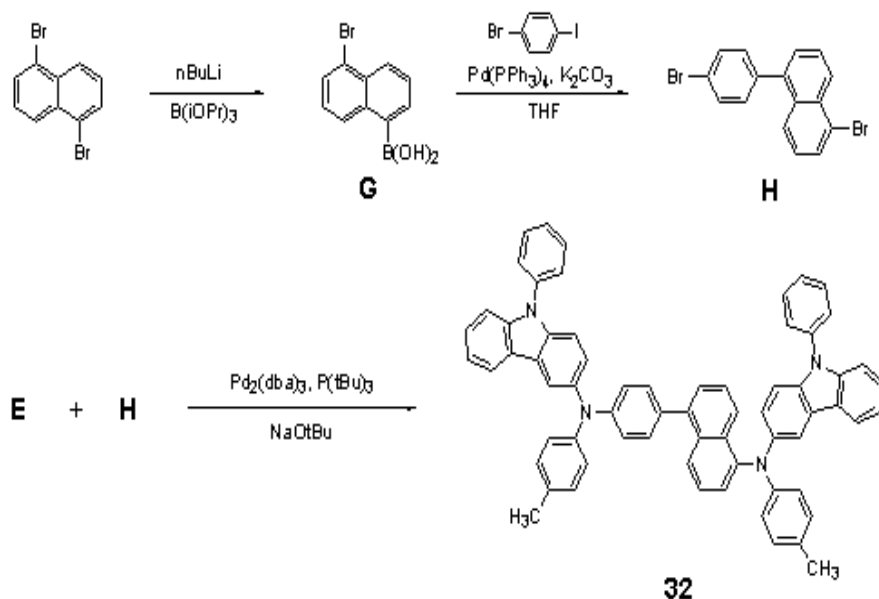
[0153] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.21 (d, 1H), 7.93 (d, 2H), 7.65-7.31 (m, 29H), 7.11-7.05 (m, 4H), 6.79-6.73 (m, 4H), 6.44-6.40 (m, 2H)

[0154] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 162.0, 155.5, 152.3, 150.4, 149.3, 149.2, 145.1, 144.2, 144.1, 141.5, 137.9, 137.7, 136.4, 134.8, 133.9, 131.4, 129.8, 129.2, 128.1, 127.4, 127.1, 126.3, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 125.6, 124.1, 123.6, 122.3, 121.3, 120.4, 118.1, 118.0, 117.3, 117.2, 117.0, 116.7, 116.4, 116.2, 115.5, 114.4, 111.7, 111.5, 108.4

[0155] **합성예 4. 화합물 32의 제조**

[0156] 하기 화학 반응식 4의 반응 경로를 거쳐 화합물 32를 합성하였다.

반응식 4



[0157]

[0158] **중간체 G의 합성**

[0159] 1,5-디브로모나프탈렌 14.3g(50mmol)을 디에틸에테르 150mL에 녹인 후 -78°C 에서 노르말 부틸리튬(20mL, 2.5M in Hexane)을 첨가하였다. 30분 후 온도를 천천히 상온으로 승온시켰다. 30분 후 트리이소프로필보레이트 23mL(100mmol)을 디에틸에테르 50mL에 녹인 용액을 -78°C 로 유지하고 상기의 용액을 천천히 첨가하였다. 실온에서 5시간 동안 교반한 후 물을 첨가하고 디에틸에테르(200mL)로 세 번 세척하였다. 세척된 디에틸에테르층을 MgSO_4 로 건조시킨 후 감압 건조하여 생성물을 얻고 노르말 헥산에서 재결정하여 중간체 G를 흰색 고체로 9.15g(수율 73%)을 얻었다.

[0160] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.06-8.01 (m, 2H), 7.85 (dd, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.52-7.48 (t, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.20 (t, 1H)

[0161] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 141.4, 138.6, 138.1, 137.7, 137.2, 130.8, 130.6, 130.4, 129.8, 129.7, 126.2, 101.0

[0162] **중간체 H의 합성**

[0163] 중간체 G 7.53g(30mmol), 4-브로모요오도벤젠 17g(60mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 1.7g (1.5mmol) 그리고 K_2CO_3 20g(150mmol)을 100mL의 THF/ H_2O (2:1) 혼합용액에 녹이고 80°C 에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 600mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 H를 7.06g(수율 65%)을 얻었다.

[0164] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.14 (d, 1H), 7.94 (dd, 1H), 7.79 (dd, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.45

(t, 1H), 7.28-7.20 (m, 5H)

[0165] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 139.1, 136.8, 133.2, 132.8, 132.1, 131.4, 130.4, 128.4, 127.8, 127.2, 126.3, 125.0, 123.5

[0166] 화합물 32의 합성

[0167] 중간체 E 7.66g(22mmol), 중간체 H 3.62g(10mmol), t-BuONa 2.9mg(30mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 183mg(0.2mmol), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 40mg(0.2 mmol)을 톨루엔 40mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 40mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 32를 7.62g(수율 85%)을 얻었다.

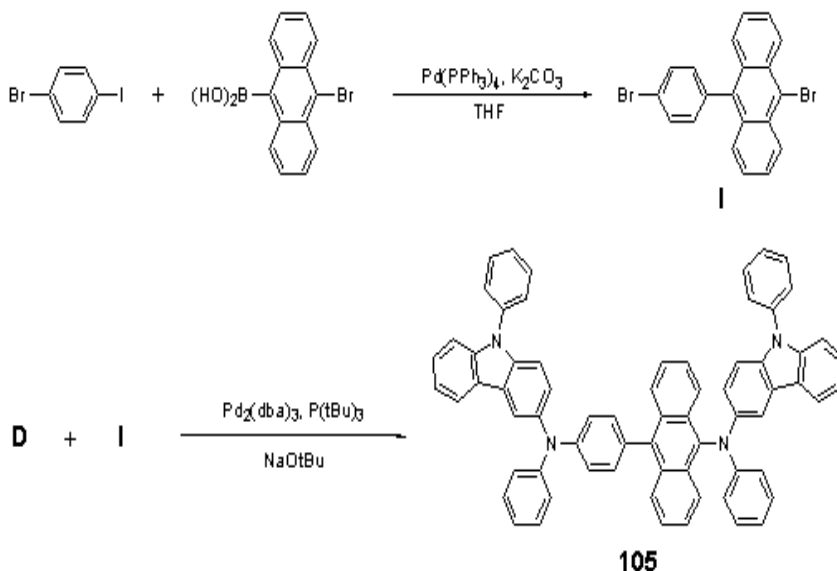
[0168] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.52 (d, 1H), 8.19 (d, 1H), 7.93 (d, 2H), 7.66-7.42 (m, 23H), 7.36-7.32 (m, 4H), 7.05 (d, 4H), 6.42 (d, 2H), 6.25 (t, 4H), 6.17 (s, 1H), 2.27 (s, 6H)

[0169] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 153.3, 151.4, 151.3, 149.8, 146.1, 142.5, 137.8, 137.7, 136.4, 134.8, 134.6, 133.9, 132.7, 131.4, 129.8, 129.7, 129.2, 128.7, 127.4, 127.1, 126.3, 123.6, 122.6, 122.3, 121.2, 121.0, 120.4, 118.1, 117.9, 117.3, 116.9, 116.7, 116.3, 116.2, 114.4, 111.9, 111.7, 111.5, 20.4

[0170] 합성예 5. 화합물 105의 제조

[0171] 하기 화학 반응식 5의 반응 경로를 거쳐 화합물 105를 합성하였다.

반응식 5



[0172]

[0173] 중간체 I의 합성

[0174] 9-브로모안트라센-10-보론산 3g(10mmol)과 4-브로모요오도벤젠 4.24g(15mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 580mg (0.5mmol) 그리고 K_2CO_3 6.9g(50mmol)을 50mL의 THF/ H_2O (2:1) 혼합용액에 녹이고 80℃에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 I를 2.47g(수율 60%)을 얻었다.

[0175] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.61 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.62-7.57 (m, 4H), 7.41-7.37 (m, 2

H), 7.29-7.25 (m, 2H)

[0176] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 137.3, 136.2, 132.8, 131.7, 130.8, 130.2, 128.0, 127.0, 125.8, 123.2, 122.1

[0177] 화합물 105의 합성

[0178] 중간체 I 2.06g(5mmol), 중간체 C 3.68g(11mmol), t-BuONa 1.44g(15mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 183mg(0.2mmol), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 40mg(0.2 mmol)을 톨루엔 40mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 40mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 105를 3.9g(수율 85%)을 얻었다.

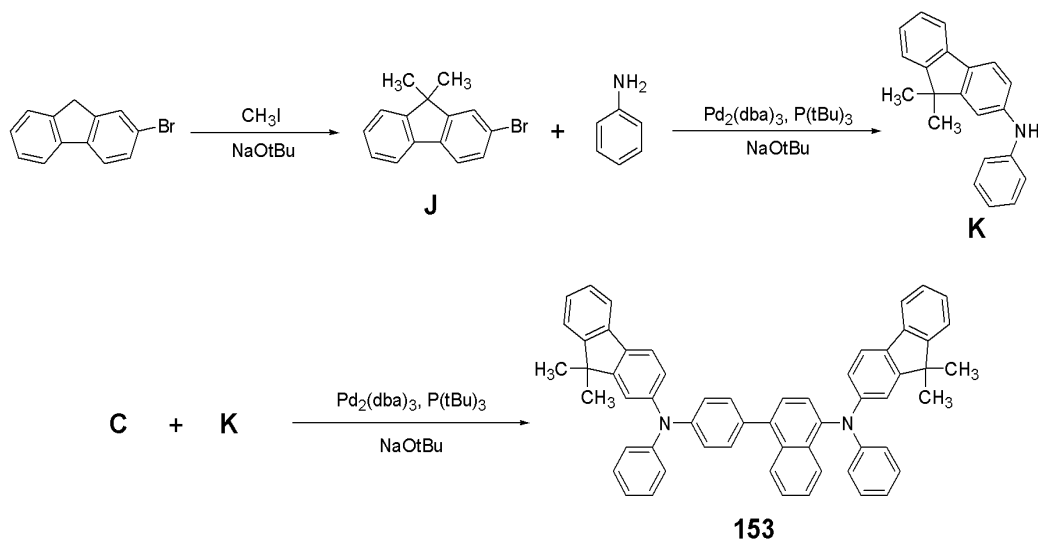
[0179] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.55 (d, 2H), 8.04 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.63-7.23 (m, 32H), 6.64-6.59 (m, 2H), 6.41-6.38 (m, 2H), 5.69 (dd, 2H), 5.64 (dd, 2H)

[0180] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 154.1, 153.2, 149.8, 148.3, 142.5, 137.9, 137.7, 137.6, 136.7, 136.4, 133.4, 133.2, 131.7, 130.7, 129.8, 129.4, 127.4, 127.1, 126.3, 126.2, 124.6, 124.3, 124.1, 123.6, 123.4, 123.2, 122.9, 121.7, 120.4, 118.1, 117.5, 117.4, 117.0, 116.8, 114.4, 111.9, 111.5, 108.4

[0181] 합성예 6: 화합물 153의 제조

[0182] 하기 화학 반응식 6의 반응 경로를 거쳐 화합물 153을 합성하였다.

반응식 6



[0183]

[0184] 중간체 J의 합성

[0185] 1-브로플루오렌 27.3g(100mmol)을 300mL 의 테트라히드로퓨란에 녹인 후 -0℃로 유지하였다. 이 용액에 NaOtBu 31.4g(110mmol) 을 천천히 첨가하고 같은 온도에서 요오도메틸 14mL(220mmol)을 첨가하였다. 첨가가 끝나면 상온에서 5시간 동안 방치하였다. 반응이 끝난 후 용액에 수용액을 첨가한 후 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 J를 24.6g(수율 90%)을 얻었다.

[0186] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 7.88 (d, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.49-7.46 (m, 1H), 7.40 (d,

¹H), 7.24-7.20 (m, 1H), 6.97-6.93 (m, 1H), 1.85 (s, 6H)

[0187] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 151.6, 150.2, 142.6, 141.1, 132.2, 129.2, 127.8, 127.3, 126.8, 121.2, 119.9, 48.4, 24.5

[0188] 중간체 K의 합성

[0189] 중간체 J 8.2g(30mmol), 아닐린 4.1mL(45mmol), t-BuONa 4.3g(45mmol), Pd₂(dba)₃ 0.55g(0.6mmol), P(t-Bu)₃ 0.12g(0.6mmol)을 톨루엔 100mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 100mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 A를 7.87g(수율 92%)을 얻었다.

[0190] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 7.82 (d, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.27-7.21 (m, 3H), 7.12-7.08 (m, 3H), 6.97-6.93 (m, 1H), 6.90-6.86 (m, 1H), 6.59-6.56 (m, 1H), 5.44(NH), 1.85(s, 6H)

[0191] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 149.1, 146.8, 142.2, 140.0, 134.6, 133.5, 129.4, 127.8, 127.1, 126.8, 120.4, 119.7, 119.1, 117.4, 109.0, 107.5, 44.9, 24.5

[0192] 화합물 153의 합성

[0193] 중간체 C 3.62g(10mmol), 중간체 K 6.28g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), Pd₂(dba)₃ 366mg(0.4mmol) 그리고 P(t-Bu)₃ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 153을 6.55g(수율 85%)을 얻었다.

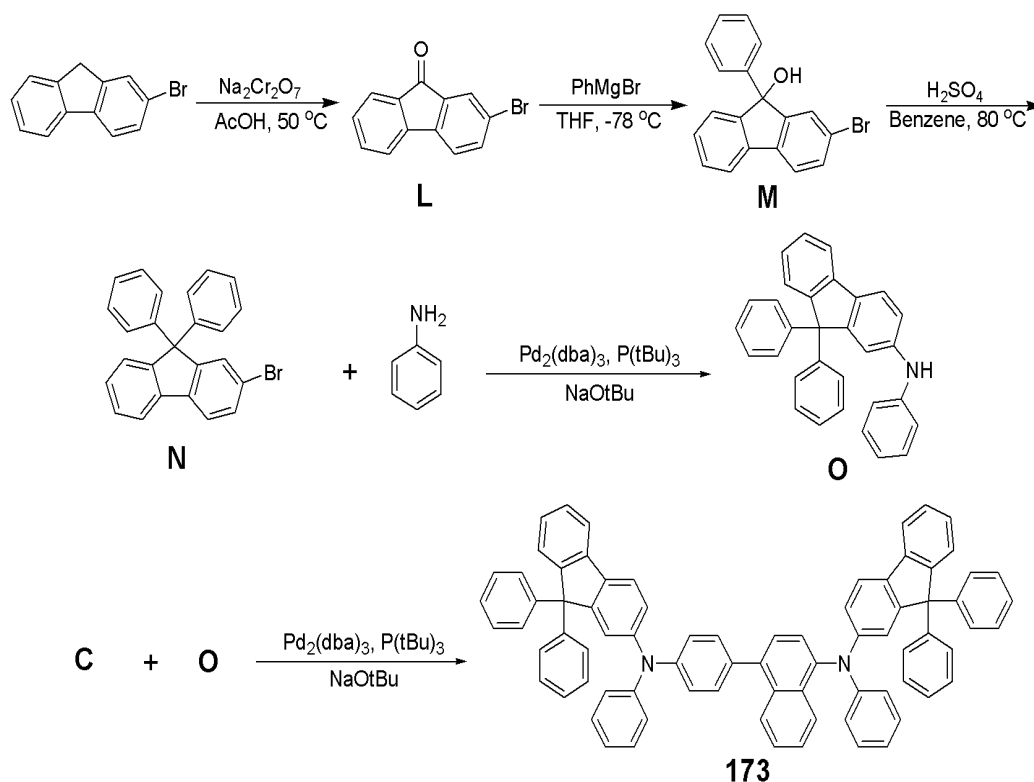
[0194] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.19 (d, 2H), 7.98 (d, 1H), 7.69-7.57 (m, 5H), 7.49-7.08 (m, 14H), 6.97-6.93 (m, 2H), 6.64-6.60 (m, 2H), 6.43-6.39 (m, 2H), 6.34-6.32 (m, 2H), 5.68-5.61 (m, 4H), 1.85 (s, 6H), 1.77 (s, 6H)

[0195] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 158.4, 154.5, 150.4, 148.9, 148.1, 147.9, 147.1, 145.8, 141.3, 140.9, 139.0, 138.0, 136.5, 134.8, 133.9, 131.6, 130.9, 130.8, 129.4, 129.2, 128.1, 127.8, 126.8, 126.5, 126.1, 125.9, 125.6, 124.7, 124.1, 124.0, 123.6, 123.2, 122.9, 121.7, 119.9, 118.7, 117.9, 117.8, 117.4, 117.3, 116.7, 45.3, 44.9, 25.3, 24.5

[0196] 합성예 7. 화합물 173의 제조

[0197] 하기 화학 반응식 2의 반응 경로를 거쳐 화합물 173을 합성하였다.

반응식 7



[0198]

[0199] 중간체 L의 합성

[0200] 2-브로모플루오렌 13g(53mmol)을 아세트산 60mL 에 녹이고 중크롬산 나트륨 60g(200mmol)을 0℃에서 천천히 첨가하였다. 12시간 후에 혼합물에 증류수 200mL 를 첨가하고 잘 교반하였다. 생성된 노란색 고체를 여과하고 건조하여 중간체 L을 10g(수율 78%) 얻었다.

[0201] 중간체 M의 합성

[0202] 중간체 L 8g(31.6 mmol)을 THF 60mL에 녹이고 -78℃에서 1M 페닐마그네슘 브로마이드 38mL(38 mmol)를 천천히 첨가하였다. 2시간 후에 온도를 상온으로 유지하고 5시간 동안 교반하였다. 암모늄클로라이드 수용액 50mL로 묶힌 후 에틸아세테이트(40mL)로 세 번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 M 10g(수율 95%)을 얻었다. 구조는 ¹H NMR로 확인하였다.:

[0203] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 7.64 (d, 1H), 7.54-7.47 (m, 2H), 7.44 (d, 1H), 7.39-7.33 (m, 3H), 7.30-7.23 (m, 5H), 2.46 (s, 1H)

[0204] 중간체 N의 합성

[0205] 중간체 M 10g(30mmol)을 벤젠 60mL에 녹이고 진한 황산 2.4mL(45 mmol)을 소량의 벤젠에 희석하여 첨가하였다. 80℃에서 5시간 동안 교반한 후 벤젠을 증발시키고 남은 여액에 1N 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 PH~7 로 만든 후 에틸아세테이트(40 mL)로 세 번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 N을 6g(수율 50%) 얻었다.

[0206] 중간체 O의 합성

[0207] 중간체 N 3.97g(10mmol), 아닐린 1.37mL(15mmol), t-BuONa 1.4g(15mmol), Pd₂(dba)₃ 0.183g(0.2mmol), P(t-Bu)₃ 40mg(0.2 mmol)을 톨루엔 30mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 30mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 O를 3.68g(수율 90%)을 얻었다

다.

[0208] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.05 (d, 1H), 7.90 (d, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.48-7.46 (m, 4H), 7.35-7.31 (m, 1H), 7.27-6.98 (m, 10H), 6.90-6.86 (m, 1H), 6.69-6.67 (m, 2H), 5.44(NH)

[0209] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 150.0, 147.7, 141.8, 141.2, 137.7, 135.8, 134.6, 130.2, 129.4, 128.7, 128.1, 128.0, 126.0, 125.1, 120.8, 119.1, 117.4, 108.7, 108.4, 68.3

[0210] 화합물 173의 합성

[0211] 중간체 C 3.62g(10mmol), 중간체 O 9.0g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 366mg(0.4mmol) 그리고 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 173을 7.95g(수율 78%)을 얻었다.

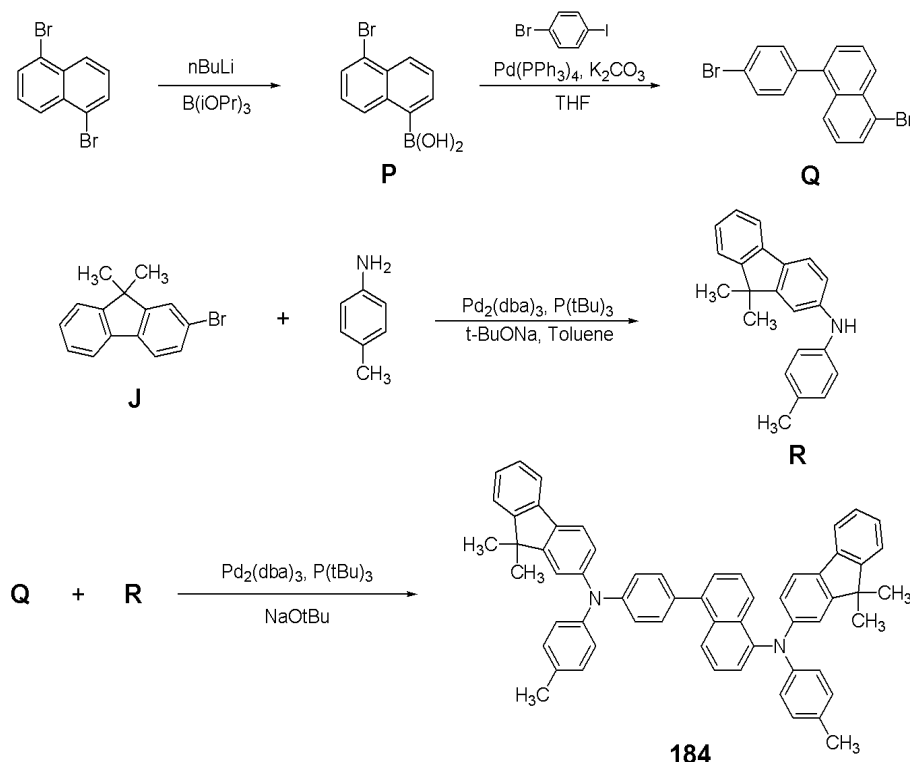
[0212] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.21 (m, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.74-7.60 (m, 10H), 7.53-6.98 (m, 28H), 6.64-6.60 (m, 4H), 6.45-6.38 (m, 4H), 5.68-5.64 (m, 4H)

[0213] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 152.7, 150.9, 150.4, 149.1, 149.0, 148.5, 148.0, 147.6, 145.3, 139.3, 137.8, 135.7, 134.5, 133.9, 131.6, 131.4, 129.4, 129.2, 128.7, 128.1, 127.0, 126.1, 126.0, 125.9, 125.1, 124.8, 124.7, 124.2, 124.0, 123.6, 122.9, 122.8, 121.3, 119.8, 117.9, 117.7, 117.5, 117.1, 113.8, 113.6

[0214] 합성예 8. 화합물 184의 제조

[0215] 하기 화학 반응식 8의 반응 경로를 거쳐 화합물 184를 합성하였다.

반응식 8



[0216]

[0217] 중간체 P의 합성

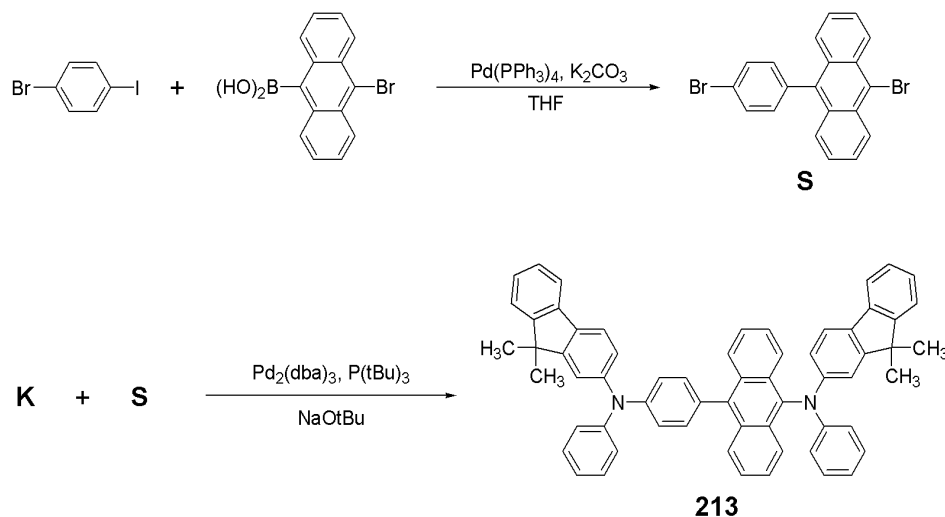
- [0218] 1,5-디브로모나프탈렌 14.3g(50mmol)을 디에틸에테르 150mL에 녹인 후 -78℃에서 노르말 부틸리튬(20mL, 2.5M in Hexane)을 첨가하였다. 30분 후 온도를 천천히 상온으로 승온시켰다. 30분 후 트리이소프로필보레이트 23mL(100mmol)을 디에틸에테르 50mL에 녹인 용액을 -78℃로 유지하고 상기의 용액을 천천히 첨가하였다. 실온에서 5시간 동안 교반한 후 물을 첨가하고 디에틸에테르(200mL)로 세 번 세척하였다. 세척된 디에틸에테르층을 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 건조하여 생성물을 얻고 노르말 헥산에서 재결정하여 중간체 P를 흰색 고체로 9.15g(수율 73%)을 얻었다.
- [0219] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.06-8.00 (m, 2H), 7.85 (dd, 1H), 7.65 (dd, 1H), 7.52-7.48 (t, 1H), 7.35 (s, OH), 7.20 (t, 1H)
- [0220] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 141.4, 140.1, 139.6, 139.4, 138.6, 138.4, 137.9, 137.3, 137.1, 136.4, 136.2, 135.6, 130.8, 130.6, 130.4, 129.8, 129.7, 126.2, 101.0
- [0221] 중간체 Q의 합성
- [0222] 중간체 P 7.53g(30mmol), 4-브로모요오도벤젠 17g(60mmol), Pd(PPh₃)₄ 1.7g (1.5mmol) 그리고 K₂CO₃ 20g(150mmol)을 100mL의 THF/H₂O(2:1) 혼합용액에 녹이고 80℃에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 600mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 Q를 7.06g(수율 65%)을 얻었다.
- [0223] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.14 (d, 1H), 7.94 (dd, 1H), 7.79 (dd, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.45 (t, 1H), 7.28-7.20 (m, 5H)
- [0224] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 139.1, 136.8, 133.2, 132.8, 132.1, 131.4, 130.4, 128.4, 127.8, 127.2, 126.3, 125.0, 123.5
- [0225] 중간체 R의 합성
- [0226] 중간체 C 2.73g(10mmol), 파라 톨루이딘 1.65mL(15mmol), t-BuONa 14g(15mmol), Pd₂(dba)₃ 0.183g(0.2mmol), P(t-Bu)₃ 40mg(0.2mmol)을 톨루엔 30mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 30mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 중간체 R을 2.84g(수율 95%)을 얻었다.
- [0227] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 7.83-7.81 (m, 1H), 7.54-7.49 (m, 2H), 7.24-7.21 (m, 1H), 7.12 (d, 1H), 7.02-6.93 (m, 3H), 6.87 (d, 2H), 6.58 (dd, 2H), 5.44 (NH), 2.25 (s, 3H), 1.85 (s, 6H)
- [0228] ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) - 149.1, 146.8, 140.0, 137.7, 134.6, 133.5, 129.7, 127.8, 127.1, 126.8, 120.4, 119.7, 119.3, 109.0, 107.5, 44.9, 24.5, 20.4
- [0229] 화합물 184의 합성
- [0230] 중간체 Q 3.62g(10mmol), 중간체 R 6.59g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), Pd₂(dba)₃ 366mg(0.4mmol) 그리고 P(t-Bu)₃ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔관 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 184를 7.03g(수율 88%)을 얻었다.
- [0231] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) - 8.51 (d, 1H), 8.19 (d, 1H), 7.98 (d, 2H), 7.69-7.44 (m, 9H), 7.24-6.93 (m, 10H), 6.43-6.15 (m, 9H), 2.27 (s, 6H), 1.85 (s, 12H)

[0232] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 151.6, 150.8, 150.0, 149.0, 148.9, 148.1, 147.9, 147.1, 145.4, 138.0, 136.5, 134.8, 134.6, 133.9, 132.7, 131.4, 129.7, 129.2, 128.7, 127.8, 126.8, 126.1, 123.6, 123.5, 122.6, 121.9, 121.7, 121.3, 120.4, 118.7, 118.0, 117.9, 117.8, 116.9, 112.9, 112.7, 44.9, 24.5, 20.4

[0233] **합성예 9. 화합물 213의 제조**

[0234] 하기 화학 반응식 8의 반응 경로를 거쳐 화합물 213을 합성하였다.

반응식 9



[0235]

[0236] 중간체 S의 합성

[0237] 9-브로모안트라센-10-보론산 3g(10mmol)과 4-브로모요오도벤젠 4.24g(15mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 580mg (0.5mmol) 그리고 K_2CO_3 6.9g(50mmol) 을 50mL 의 THF/ H_2O (2:1) 혼합용액에 녹이고 80℃에서 5시간 동안 교반하였다. 반응액을 디에틸에테르 50ml로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 디클로로메탄과 노르말헥산으로 재결정하여 중간체 S를 2.47g(수율 60%)을 얻었다.

[0238] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.61 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.62-7.57 (m, 4H), 7.41-7.37 (m, 2H), 7.29-7.25 (m, 2H)

[0239] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 137.3, 136.2, 132.8, 131.7, 130.8, 130.2, 128.0, 127.0, 125.8, 123.2, 122.1

[0240] 화합물 213의 합성

[0241] 중간체 S 4.12g(10mmol), 중간체 K 6.28g(22mmol), t-BuONa 2.9g(30mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 366mg(0.4mmol) 그리고 P(t-Bu) $_3$ 80mg(0.4mmol)을 톨루엔 60mL에 녹인 후 90℃에서 3시간 교반하였다. 상기 반응이 완결된 후, 상온으로 식히고, 이를 증류수와 디에틸에테르 50mL로 3번 추출하였다. 모아진 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 용매를 증발하여 얻어진 잔류물을 실리카겔판 크로마토그래피로 분리 정제하여 화합물 213을 5.99g(수율 73%)을 얻었다.

[0242] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) - 8.55 (d, 2H), 8.01 (dd, 4H), 7.68 (d, 2H), 7.63-7.53 (m, 7H), 7.33-7.21 (m, 7H), 7.15-7.10 (m, 2H), 6.97-6.93 (m, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.40-6.27 (m, 4H), 5.68-5.62 (m, 4H), 1.85 (s, 12H)

[0243] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) - 155.2, 151.8, 151.7, 150.8, 148.1, 147.9, 147.1, 145.8, 138.0,

137.6, 136.5, 134.3, 133.4, 133.2, 131.7, 130.7, 129.4, 127.8, 126.8, 126.3, 126.2, 126.1, 125.4, 125.0, 124.6, 124.0, 123.6, 123.2, 122.9, 121.7, 118.7, 118.2, 118.1, 117.8, 113.1, 112.7, 44.9, 24.5

[0244] **실시예 1**

[0245] 애노드는 코닝 (corning) $15\Omega\text{cm}^2$ (1200\AA) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 순수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0246] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 본 발명의 화합물인 화합물 1을 진공 증착하여 600\AA 두께로 형성한 후, 이어서 정공수송성 화합물로서 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(이하, NPB)을 300\AA 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.

[0247] 상기 정공수송층 상부에 공지의 청색 형광 호스트인 IDE215(이데미즈사)와 공지의 청색 형광 도펀트인 IDE118(이데미즈사)을 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 200\AA 두께로 발광층을 형성하였다.

[0248] 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층으로 Alq_3 를 300\AA 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로겐화 알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 10\AA 두께로 증착하고, Al를 3000\AA 음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0249] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.68V , 발광 휘도 $7,898\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.144, 0.232)이고 발광 효율은 $7.9\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0250]

[0251] **실시예 2**

[0252] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 화합물 2를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0253] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.72V , 발광 휘도 $7,733\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.144, 0.236)이고 발광 효율은 $7.73\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0254] **실시예 3**

[0255] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 화합물 3을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0256] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.79V , 발광 휘도 $7,490\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.143, 0.237)이고 발광 효율은 $7.49\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0257] **실시예 4**

[0258] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 화합물 32를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0259] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.64V , 발광 휘도 $7,289\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.145, 0.241)이고 발광 효율은 $7.29\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0260]

[0261] **실시예 5**

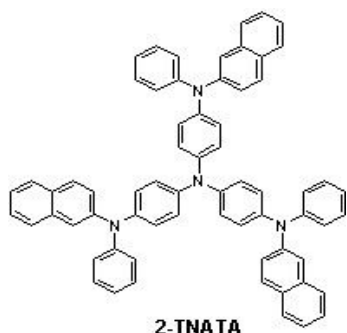
[0262] 정공주입층 형성시 화합물 1 대신 화합물 105를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0263] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.75V , 발광 휘도 $7,406\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.145, 0.236)이고 발광 효율은 $7.41\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0264] **실시예 6**

[0265] 애노드는 코닝 (corning) $15\Omega\text{cm}^2$ (1200\AA) ITO 유리 기판을 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 크기로 잘라서 이소프로필 알코올과 수수를 이용하여 각 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하고 진공증착장치에 이 유리기판을 설치하였다.

[0266] 상기 기판 상부에 우선 정공주입층으로서 공지의 화합물인 2-TNATA를 진공 증착하여 600\AA 두께로 형성한 후, 이어서 정공수송성 화합물로서 본 발명의 화합물 153을 300\AA 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다.



[0267]

[0268] 상기 정공수송층 상부에 공지의 청색 형광 호스트인 IDE215(이데미츠사)와 공지의 청색 형광 도펀트인 IDE118(이데미츠사)을 중량비 98 : 2로 동시 증착하여 200\AA 두께로 발광층을 형성하였다.

[0269] 이어서 상기 발광층 상부에 전자수송층으로 Alq_3 를 300\AA 두께로 증착한 후, 이 전자수송층 상부에 할로젠화 알칼리금속인 LiF를 전자주입층으로 10\AA 두께로 증착하고, Al를 3000\AA 음극 전극)의 두께로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다.

[0270] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.57V , 발광 휘도 $8,340\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.144, 0.233)이고 발광 효율은 $8.34\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0271] 실시예 7

[0272] 상기 실시예 6에서 정공수송층 형성시 화합물 153 대신 화합물 173을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0273] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.72V , 발광 휘도 $7,950\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.143, 0.231)이고 발광 효율은 $7.95\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0274] 실시예 8

[0275] 상기 실시예 6에서 정공수송층 형성시 화합물 153 대신 화합물 184를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0276] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.83V , 발광 휘도 $7,890\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.144, 0.229)이고 발광 효율은 $7.89\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

[0277] 실시예 9

[0278] 상기 실시예 6에서 정공주입층 형성시 화합물 153 대신 화합물 213을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 6과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0279] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 7.05V , 발광 휘도 $7,896\text{cd}/\text{m}^2$ 의 고휘도를 나타냈으며, 색좌표는 (0.145, 0.234)이고 발광 효율은 $7.90\text{cd}/\text{A}$ 이었다.

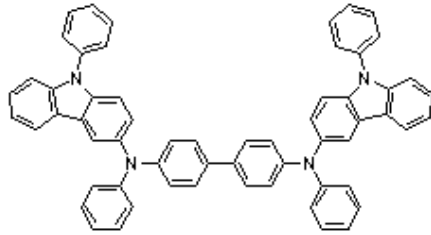
[0280]

[0281] 비교예 1

[0282] 정공주입층 형성시 상기 화합물 1 대신 아래의 물질인 화합물을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

[0283] 이 소자는 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 구동전압 6.81V , 발광 휘도 $7,134\text{cd}/\text{m}^2$ 를 나타냈고, 색좌표는 (0.144,

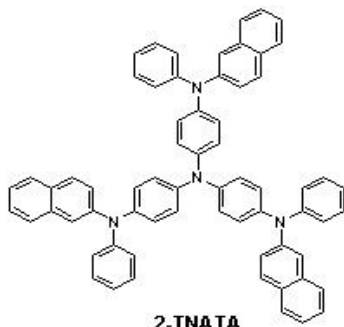
0.237)으로 동일했으며 발광 효율은 7.13cd/A이었다.



비교예 2

정공주입층 형성시 상기 화합물 1 대신 공지의 물질인 2-TNATA를 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 유기 발광 소자를 제작했다.

이 소자는 전류밀도 100mA/cm²에서 구동전압 7.45V, 발광 휘도 6,102cd/m²를 나타냈고, 색좌표는 (0.144, 0.232)로 거의 동일했으며 발광 효율은 6.1cd/A이었다.



본 발명의 화학식 1의 구조를 가지는 화합물들 모두 비교예 화합물보다 우수한 소자특성을 나타내었으며, 특히 화합물 1과 유사한 구조를 가진 비교예 1의 경우를 비교해 보면 구동전압이 낮아졌으며 효율이 향상되었고 수명은 1.5배 이상 증가되는 우수한 결과를 나타내었다 (도 2). 이는 본 발명의 화합물 1의 중심 구조에 위치한 나프틸기의 효과로서 페닐기에 비해서 정공 주입 또는 수송 시 생성되는 라디칼을 안정화시키는 효과에서 기인한다고 할 수 있다.

또한, 이상 상기의 결과에서 알 수 있듯이 본 발명에 의한 화학식 1의 구조를 가지는 화합물들을 정공주입재료 또는 정공수송재료로 유기 발광 소자에 사용한 결과, 모두가 공지의 물질인 2-TNATA 대비 구동전압이 낮아졌으며, 특히 효율이 30% 이상 향상되는 우수한 I-V-L 특성을 나타내었으며 (도 3 참조), 우수한 정공주입 및 정공수송 능력을 바탕으로 한 저전압, 고효율, 고휘도, 장수명의 유기 발광 소자를 제작할 수 있었다..

본 발명에 대해 상기 합성에 및 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 소자 및 통상의 유기 발광 소자의 수명 특성을 비교하여 나타낸 그래프이다.

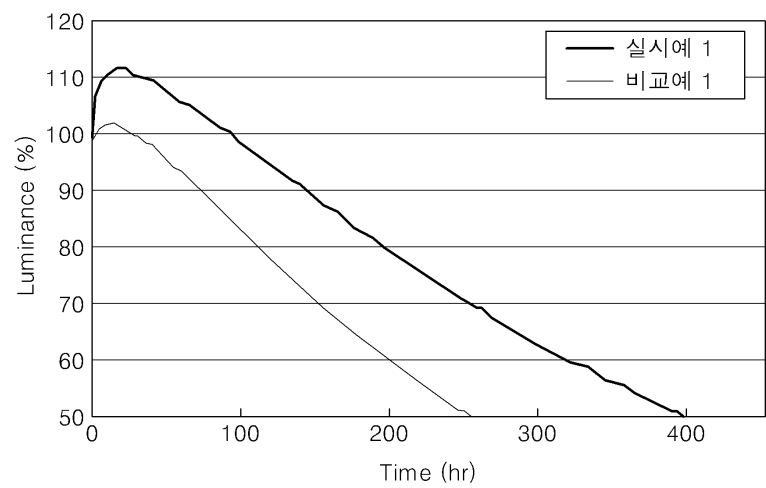
도 3은 본 발명의 다른 구현예에 따른 유기 발광 소자 및 통상의 유기 발광 소자의 구동 전압에 따른 휘도의 특성을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도면

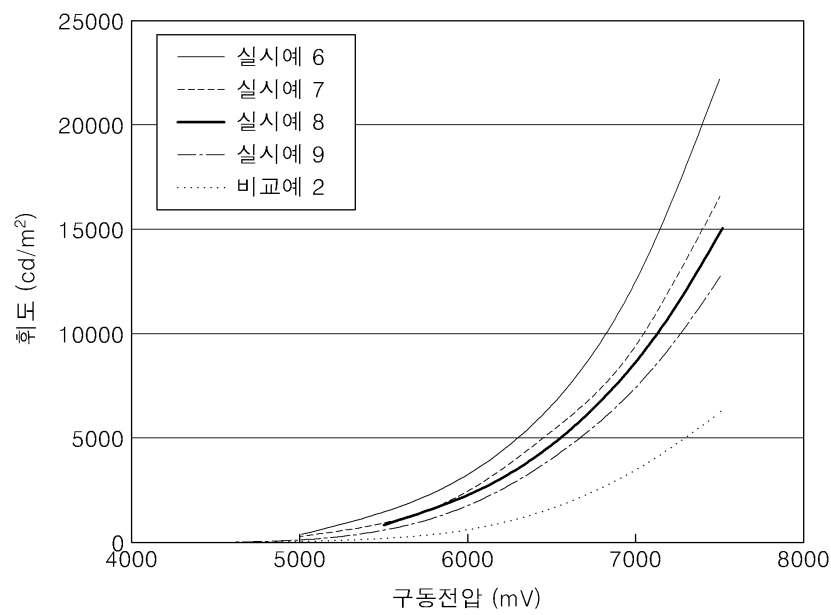
도면1

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극

도면2



도면3



专利名称(译)	有机发光器件和具有该有机发光器件的平板显示器件		
公开(公告)号	KR100964223B1	公开(公告)日	2010-06-17
申请号	KR1020080012206	申请日	2008-02-11
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三圣母工作显示有限公司		
[标]发明人	HWANG SEOK HWAN 황석환 KIM YOUNG KOOK 김영국 KWAK YOON HYUN 박윤현 YI JEOUNG IN 이정인		
发明人	황석환 김영국 박윤현 이정인		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K2211/1022 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1014 C09K11/06 C07C211/61 C07C2603 /18 C07D209/88 C09B1/00 C09B57/00 C09B57/008 C09B57/10 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51 /5012 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5088		
其他公开文献	KR1020090086756A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含下述化学式1表示的化合物的有机发光器件及包含该化合物的有机层：003c# 化学式10 03e# 方程式，Ar 1，Ar 2，X和Y参见本发明的细节。由化学式1表示的化合物可用于具有优异电特性的所有颜色的荧光的空穴注入层（HIL）和具有电荷转移能力的f，红色，绿色，蓝色，白色等和磷光有机光-发光器件，空穴传输层和/或发光层形成材料。此外，配备有包含由化学式1表示的化合物的有机层的有机发光装置具有高效率，低电压和高亮度。有机发光器件。

제2전극
전자주입층
전자수송층
발광층
정공수송층
정공주입층
제1전극