



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0052879  
 (43) 공개일자 2012년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/06* (2006.01) *H01L 51/54* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0119015  
 (22) 출원일자 2011년11월15일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 1020100113627 2010년11월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**롭엔드하스전자재료코리아유한회사**  
 충남 천안시 백석동 736  
 (72) 발명자  
**신효님**  
 경기도 성남시 분당구 동판교로 275, 2단지 더이  
 지더원 204-701 (삼평동, 봇들마을)  
**김치식**  
 경기도 화성시 반송동 솔빛마을쌍용예가아파트  
 441-1201  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자

### (57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작 시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 총 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로써 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상될 뿐만 아니라 기존 재료에 비해 발광 효율과 수명특성이 좋은 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

**이수현**

경기도 수원시 장안구 조원동 한일타운 104-501

**나홍엽**

서울특별시 영등포구 당산동4가 금호어울림아파트  
103-401

**윤석근**

경기도 수원시 영통구 영통로241번길 12-34, 205  
호 (신동)

**양수진**

경기도 남양주시 와부읍 덕소로 177, 102동 905호  
(벽산아파트)

**이수용**

충청남도 천안시 서북구 백석동 브라운아파트  
102-1404

---

**조영준**

경기도 성남시 분당구 동판교로 275, 2단지 더이  
지더원 204-701 (삼평동, 봇들마을)

**박경진**

경기도 성남시 중원구 하대원동 동현빌라 A202  
124-13

**이경주**

서울특별시 마포구 새창로8길 72, 210동 1001호  
(도화동, 현대홈타운)

**김봉옥**

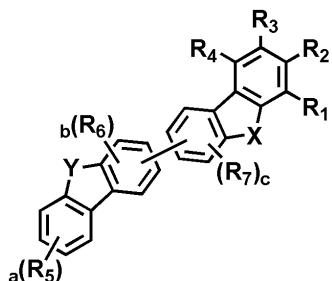
서울특별시 강남구 삼성동 힐스테이트아파트  
208-401

## 특허청구의 범위

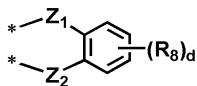
### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기전자재료용 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{11}R_{12}-$  또는  $N-L_1-Ar_1$ 이고; Y는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{13}R_{14}-$  또는  $N-L_2-Ar_2$ 이며; 단, X가  $-O-$ ,  $-S-$  또는  $-CR_{11}R_{12}-$ 인 경우 Y는 반드시  $N-L_1-Ar_1$ 이고; Y가  $-O-$ ,  $-S-$  또는  $-CR_{13}R_{14}-$ 인 경우 X는 반드시



N-L<sub>2</sub>-Ar<sub>2</sub>이며; R<sub>1</sub>내지 R<sub>4</sub>중 하나는 인접한 치환체와

으로 연결되어 융합고리를 형성하고,

나머지는 각각 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬,  $-NR_{21}R_{22}$ ,  $-SiR_{23}R_{24}R_{25}$ ,  $-SR_{26}$ ,  $-OR_{27}$ , (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이고; L<sub>1</sub>및 L<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴렌이며; Ar<sub>1</sub>및 Ar<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴이고; Z<sub>1</sub>및 Z<sub>2</sub>는 중 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{31}R_{32}-$ ,  $-SiR_{33}R_{34}-$  또는  $-NR_{35}-$ 이고; R<sub>5</sub>내지 R<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬,  $-NR_{21}R_{22}$ ,  $-SiR_{23}R_{24}R_{25}$ ,  $-SR_{26}$ ,  $-OR_{27}$ , (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이며; R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>27</sub> 및 R<sub>31</sub> 내지 R<sub>35</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이고; a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며; b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헥테로시클로알킬, 헥테로아릴렌 및 헥테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헥테로원자를 포함한다.

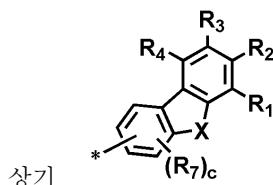
### 청구항 2

제 1항에 있어서,

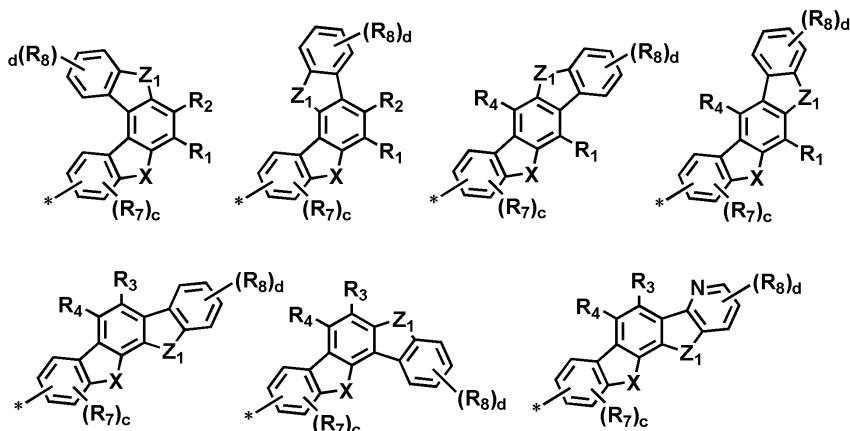
상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub>, R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>27</sub> 및 R<sub>31</sub> 내지 R<sub>35</sub>에 더 치환되는 치환기는 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헥테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C2-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헥테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것인 유기 전자재료용 화합물.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,



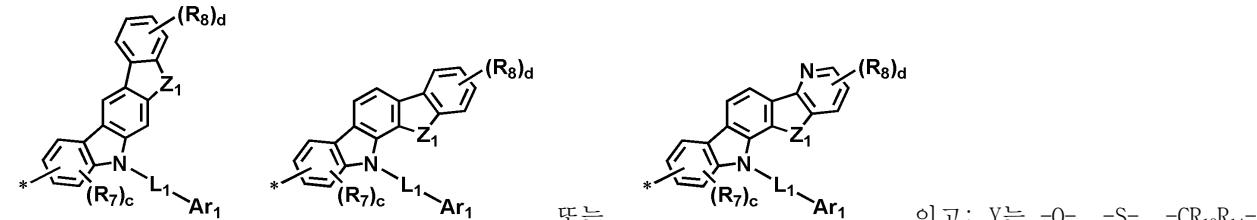
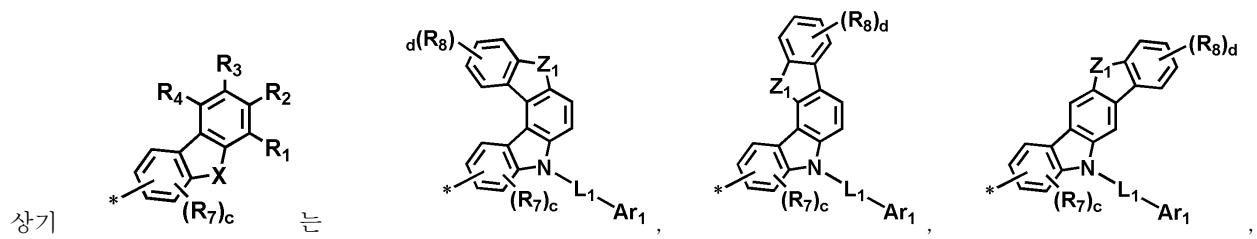
상기 는 하기 구조에서 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전자재료용 화합물:



상기에서 X는 -O-, -S-, -CR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>- 또는 N-L<sub>1</sub>-Ar<sub>1</sub>이고; Z<sub>1</sub>은 -O-, -S-, -CR<sub>31</sub>R<sub>32</sub>-, -SiR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>- 또는 -NR<sub>35</sub>-이며; R<sub>1</sub>내지 R<sub>4</sub>는 각각 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헥테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SiR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>R<sub>25</sub>, -SR<sub>26</sub>, -OR<sub>27</sub>, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이고; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>21</sub>내지 R<sub>27</sub>, R<sub>31</sub>내지 R<sub>35</sub>, c 및 d는 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

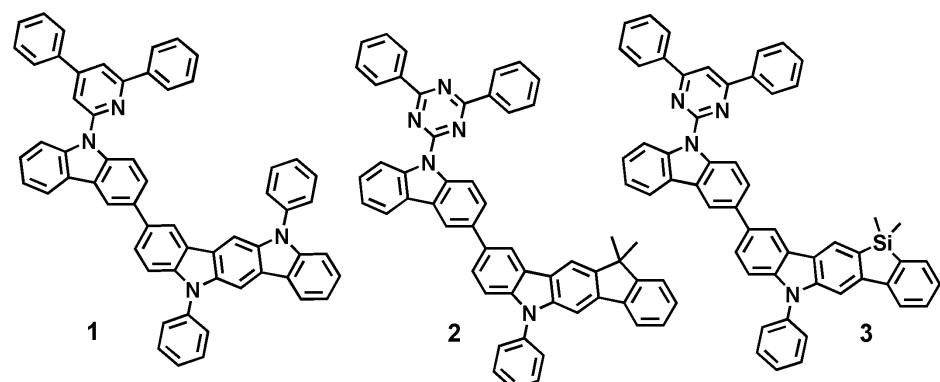


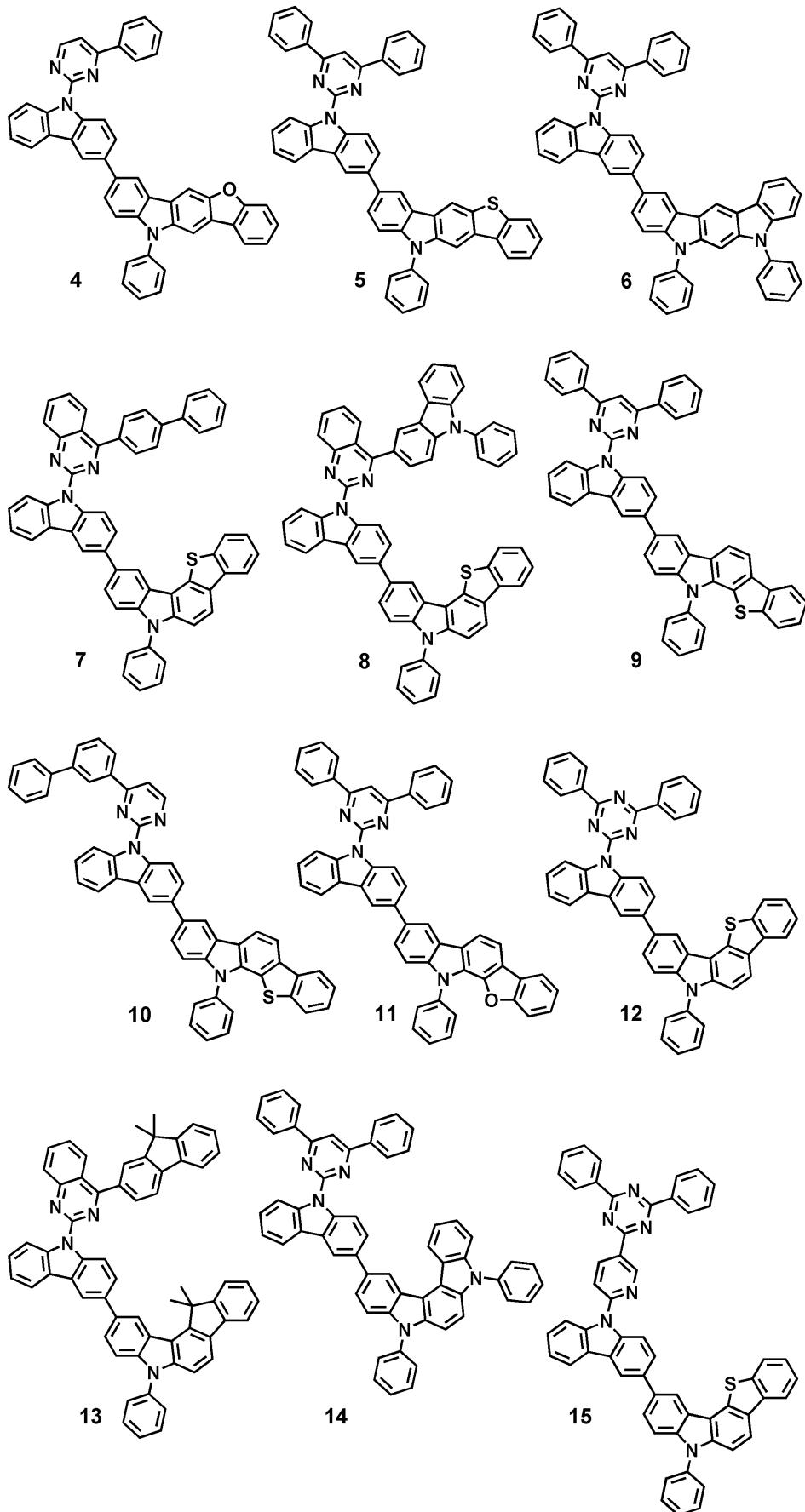
또는  $N-L_2-Ar_2$ 이며;  $Z_1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{31}R_{32}-$ ,  $-SiR_{33}R_{34}-$  또는  $-NR_{35}-$ 이고;  $L_1$  및  $L_2$ 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헥테로아릴렌이며;  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이고;  $R_5$  내지  $R_8$ 은 서로 돋립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이며;  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{31}$  내지  $R_{35}$ 는 각각 돋립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헥테로아릴이고; 상기  $L_1$  및  $L_2$ 의 아릴렌 및 헥테로아릴렌,  $R_5$  내지  $R_8$ 의 알킬, 아릴 또는 헥테로아릴,  $Ar_1$  및  $Ar_2$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{31}$  내지  $R_{35}$ 의 알킬, 아릴 또는 헥테로아릴은 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헥테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헥테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, N-카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자재료용 화합물.

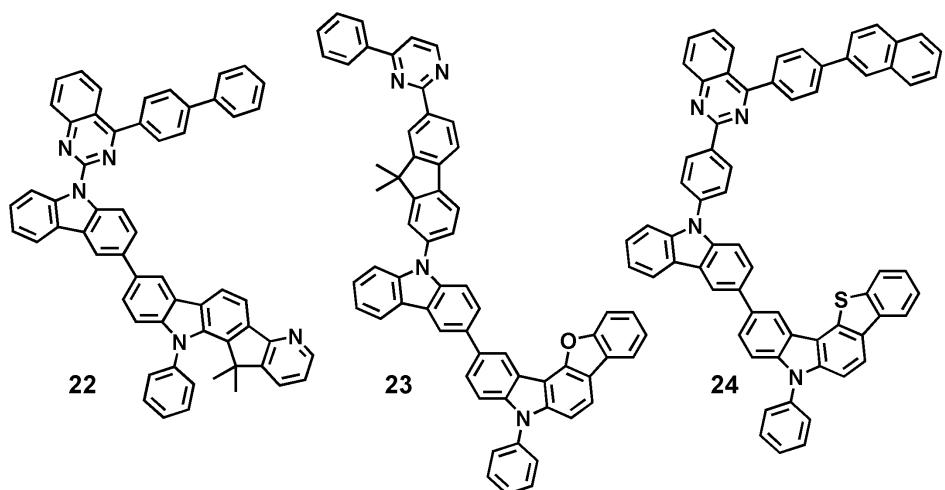
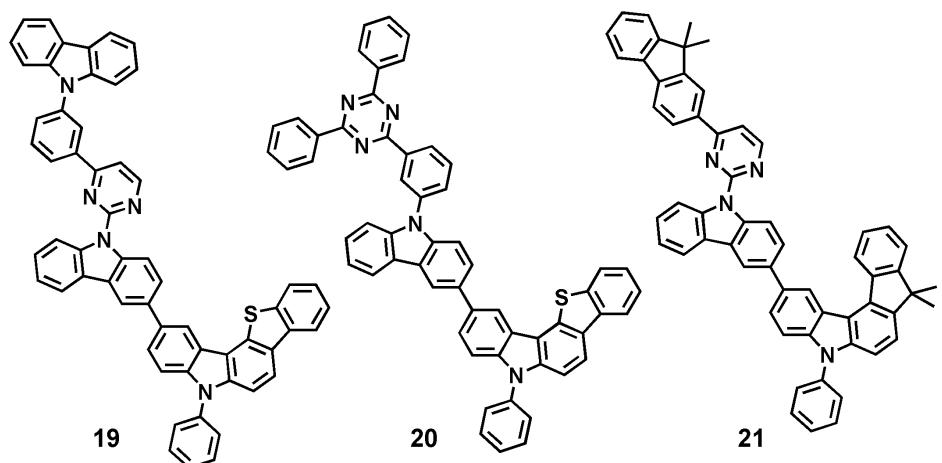
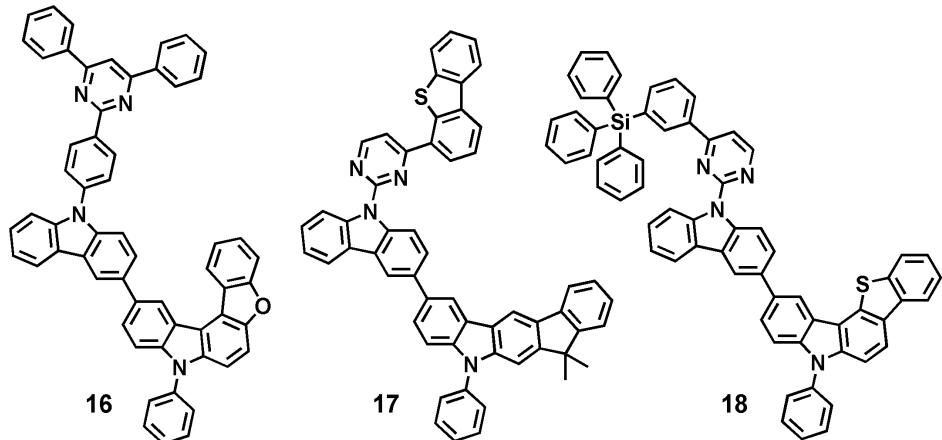
## 청구항 5

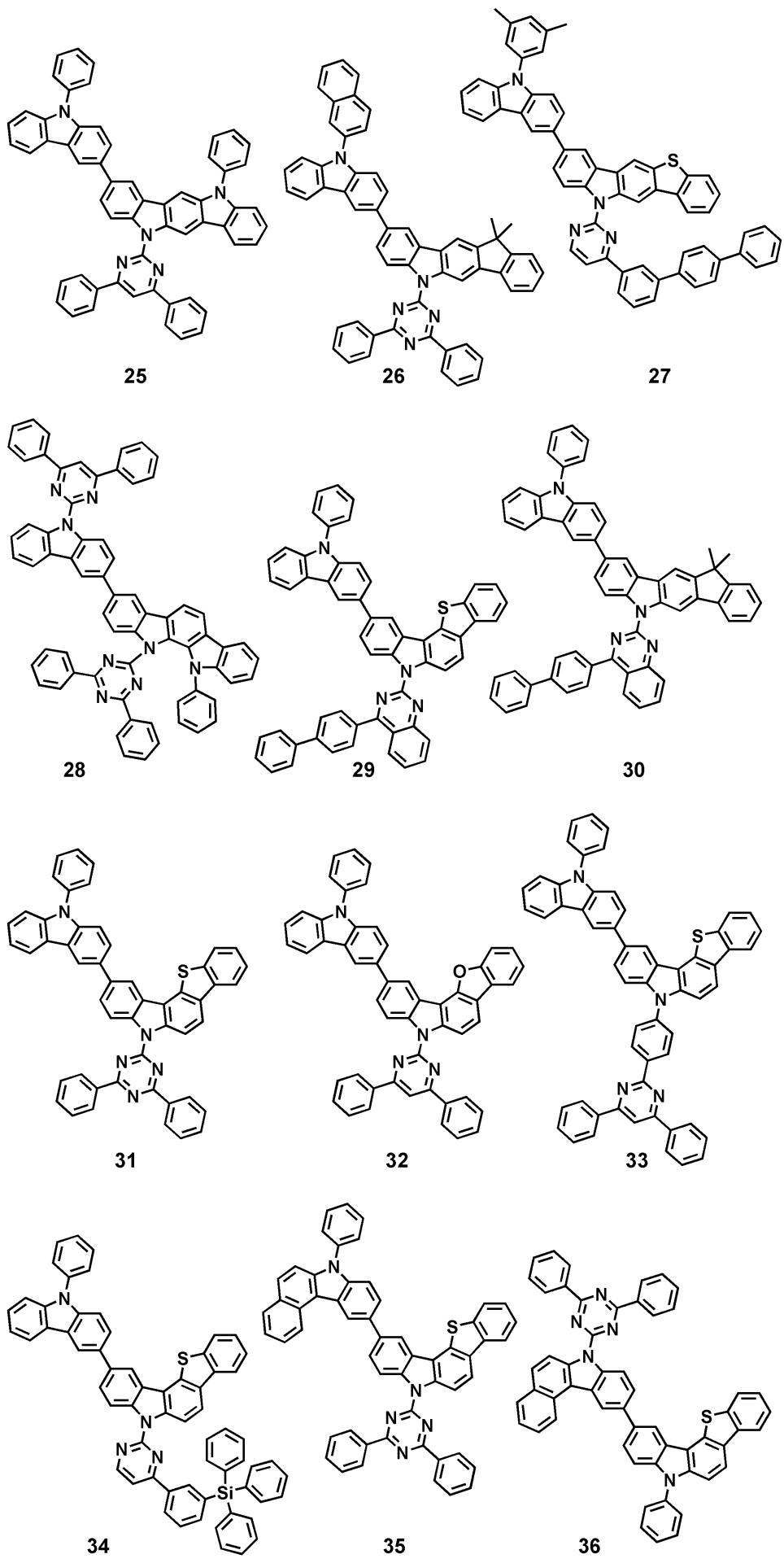
제 1항에 있어서,

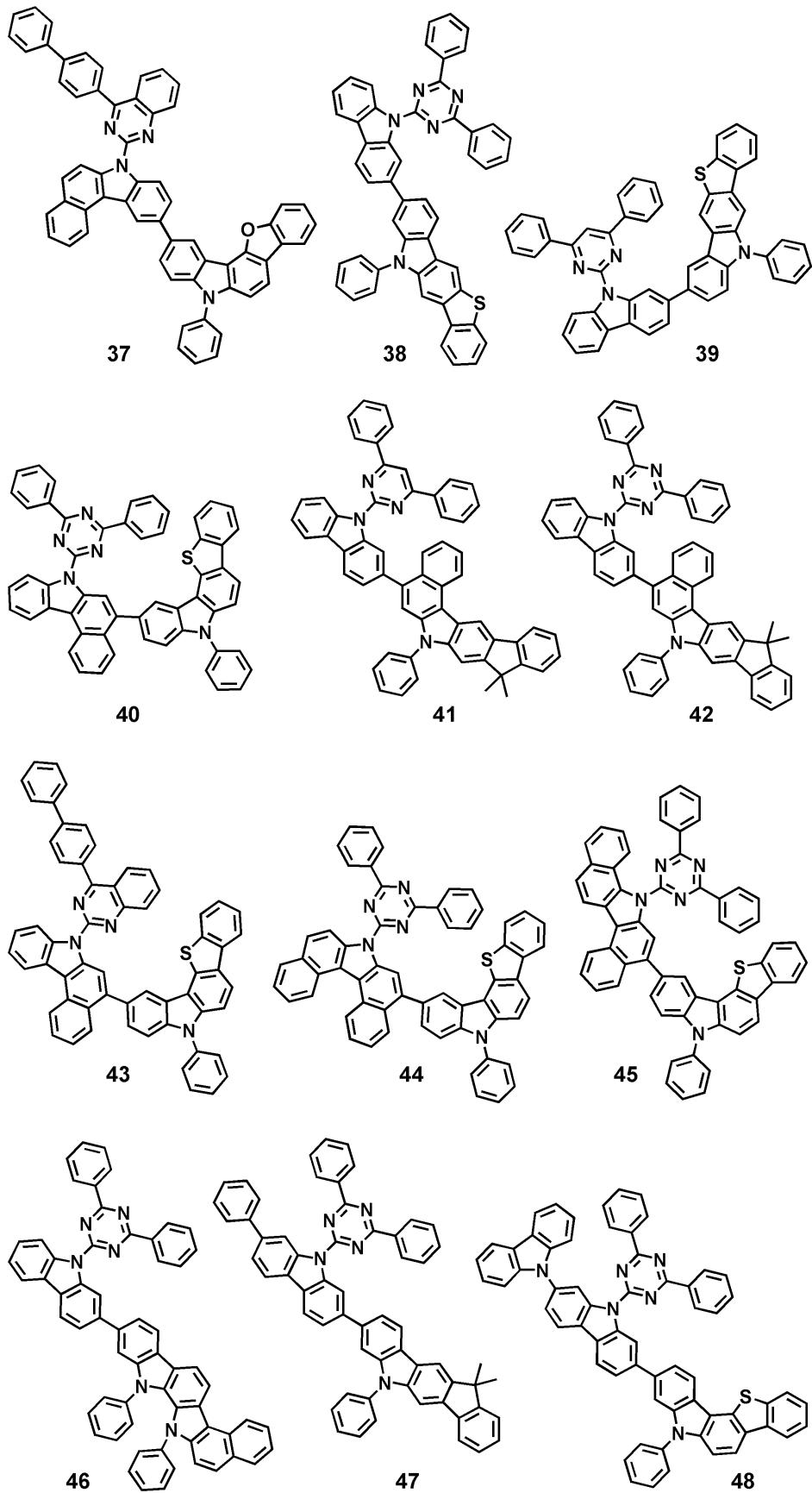
하기 화합물로부터 선택되는 유기 전자재료용 화합물:

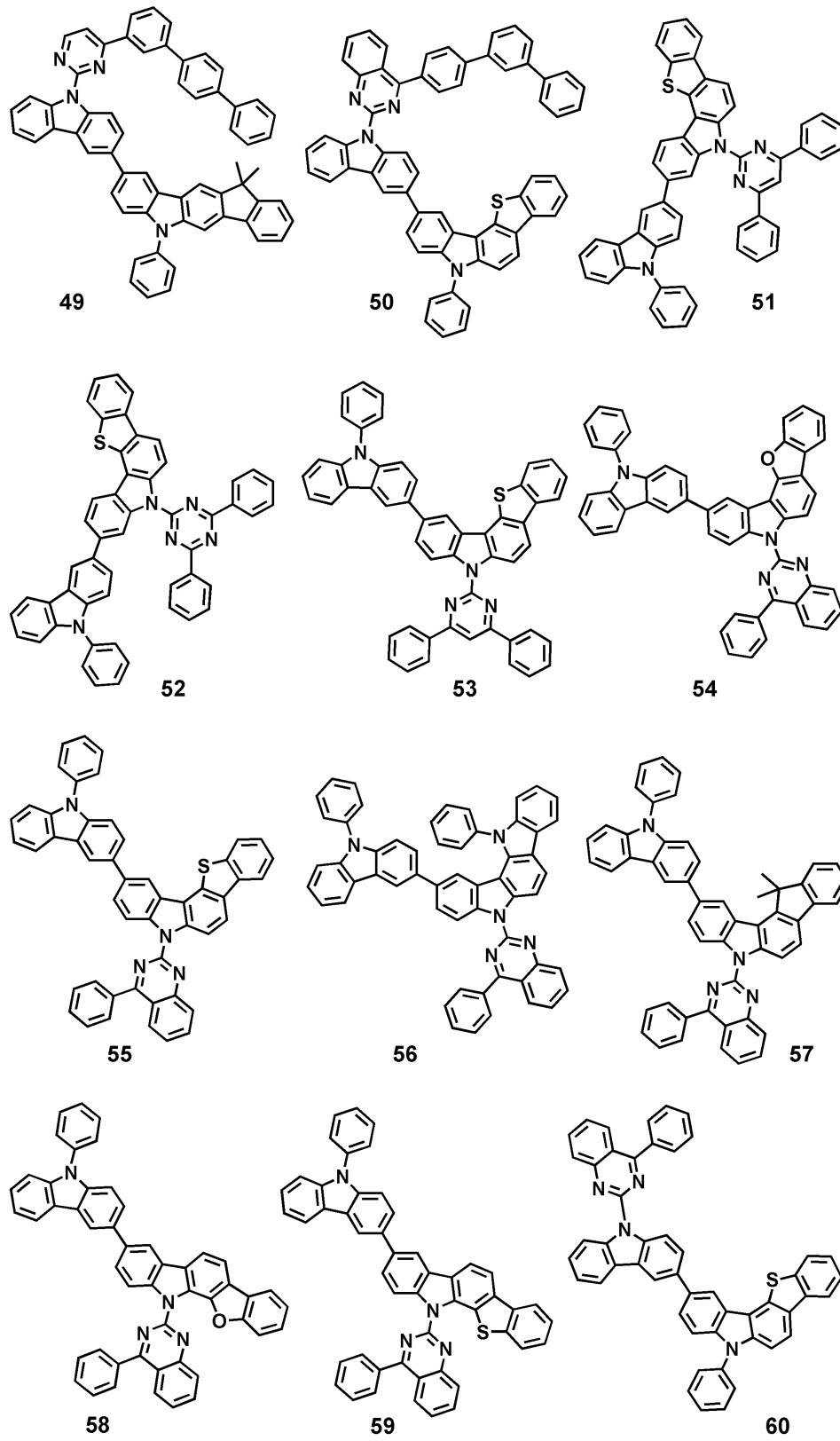


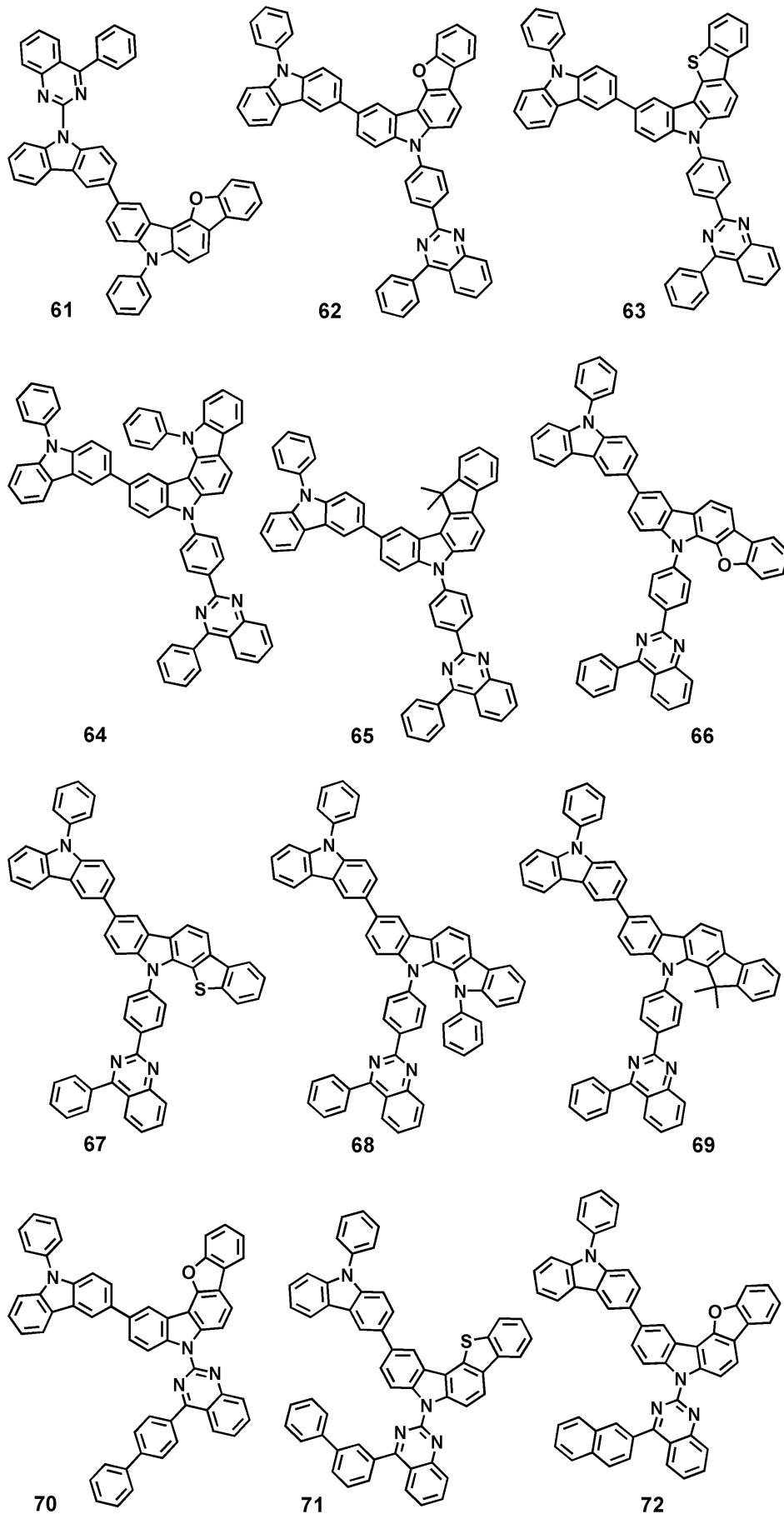


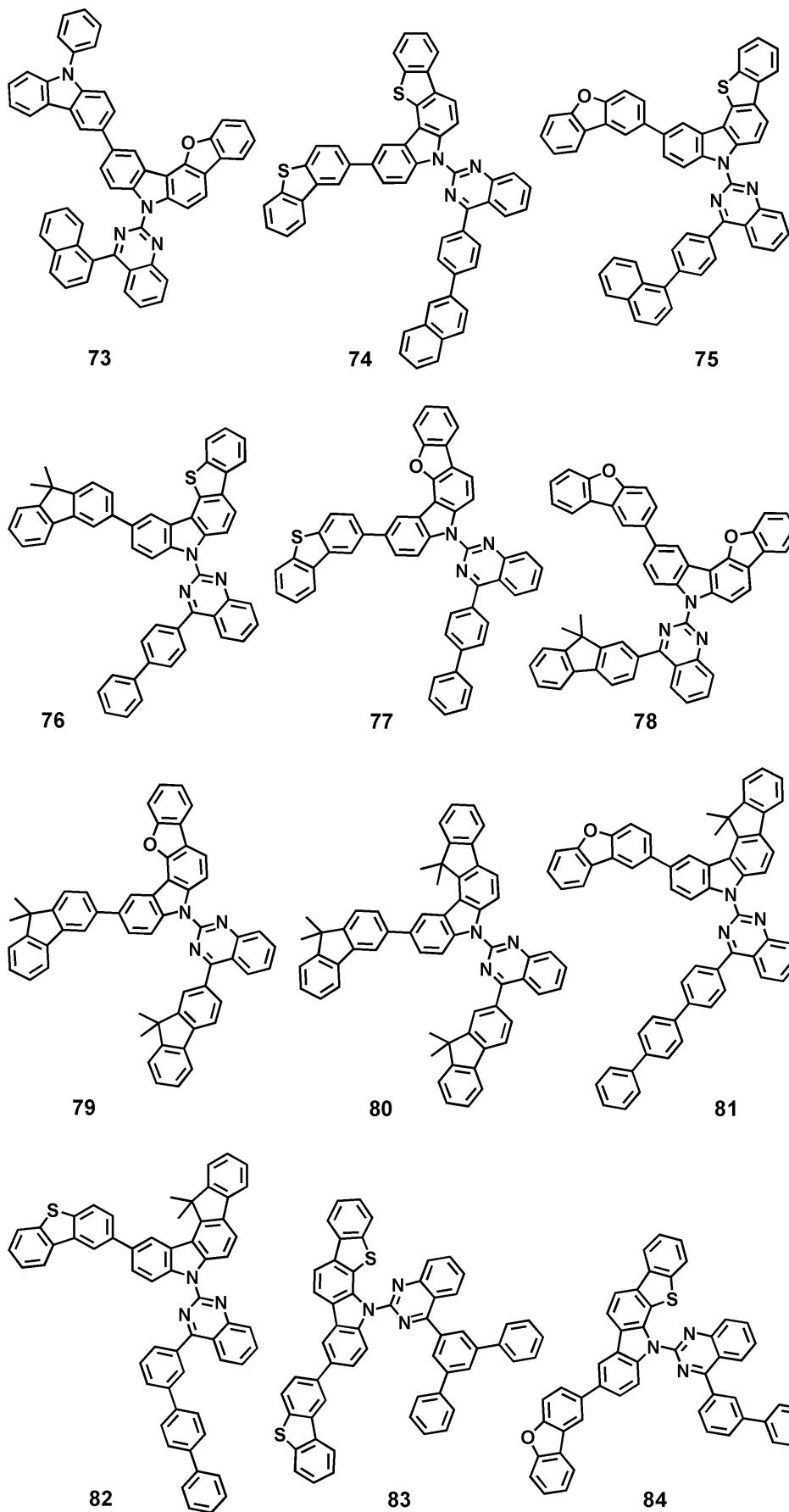


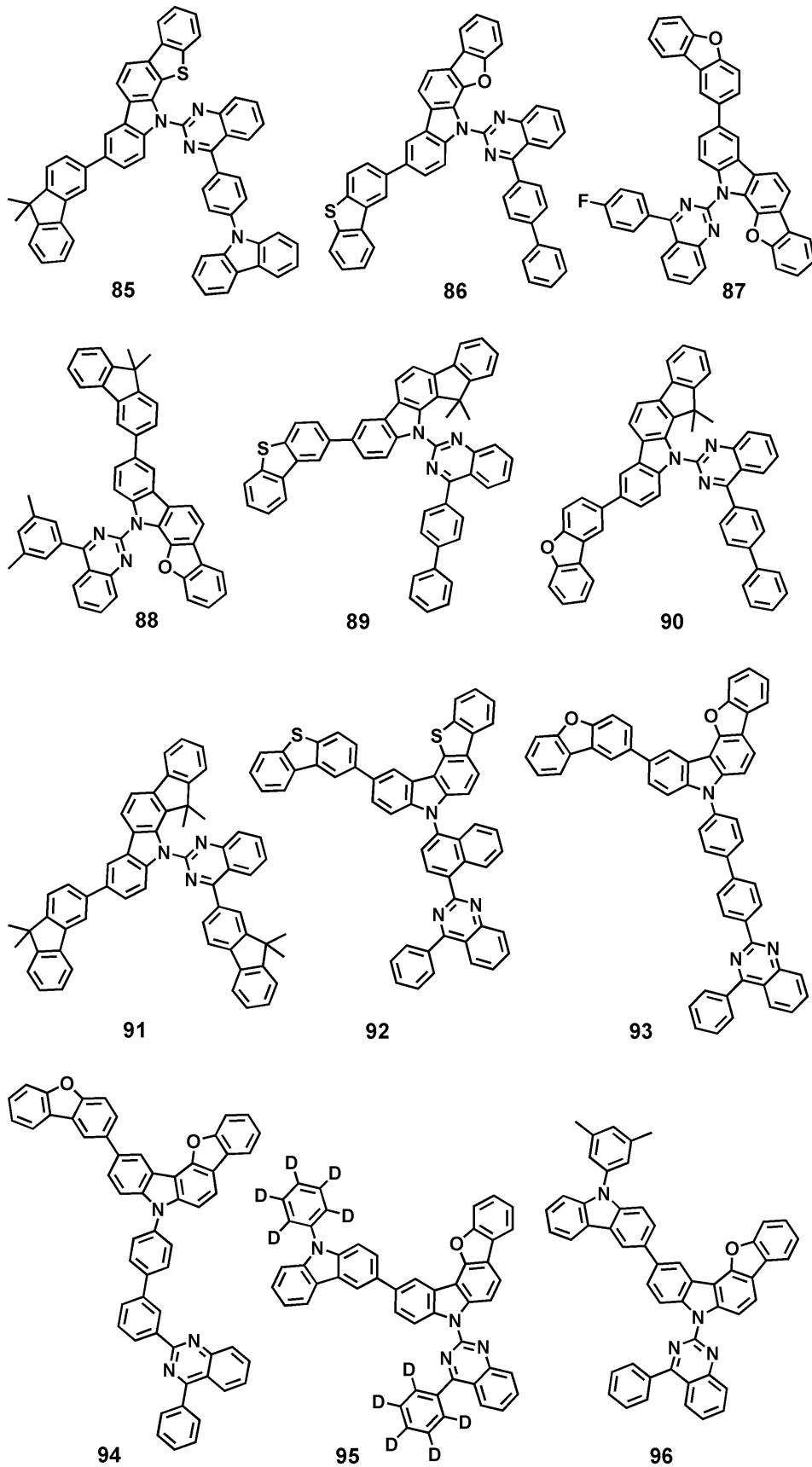


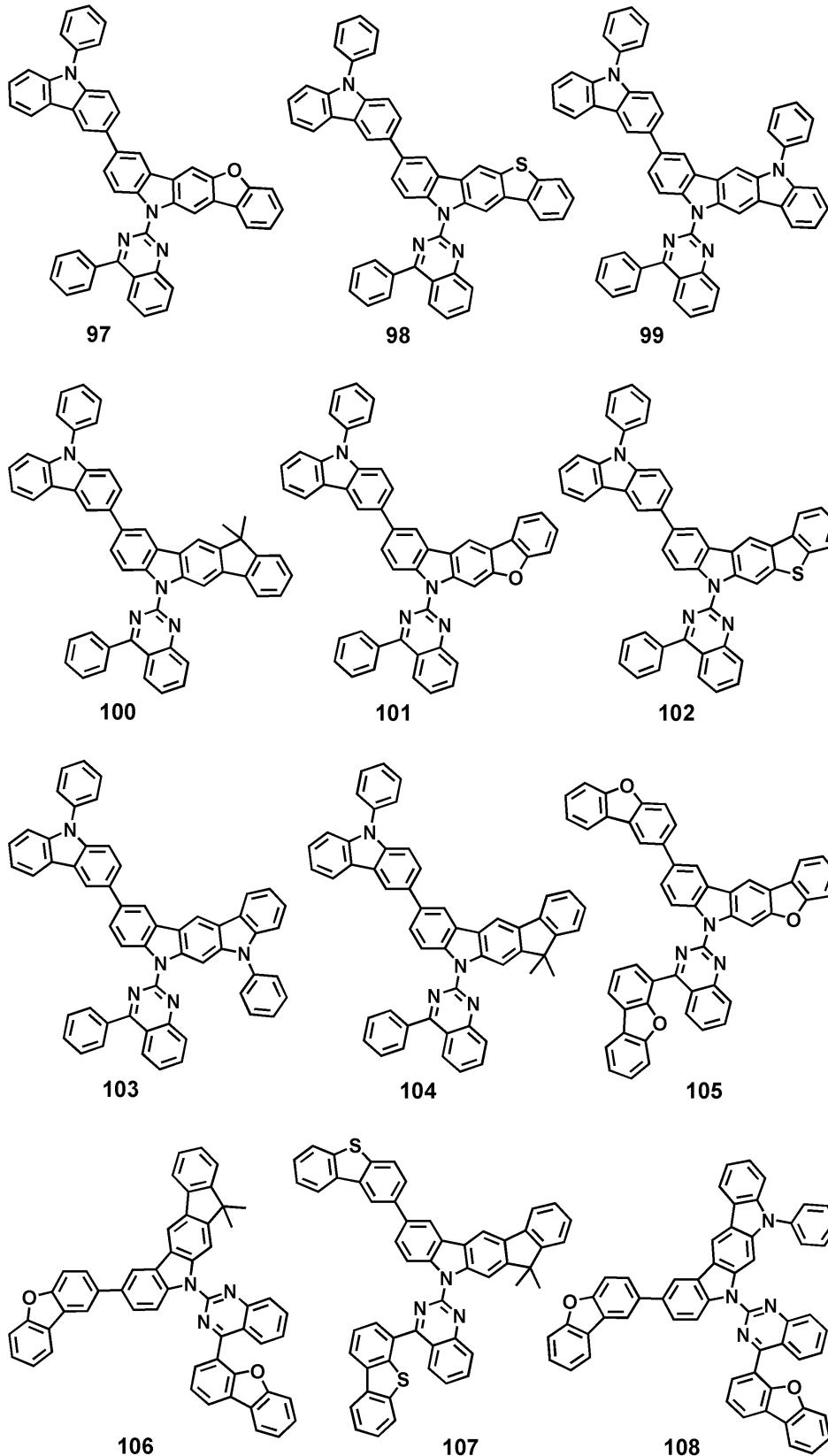


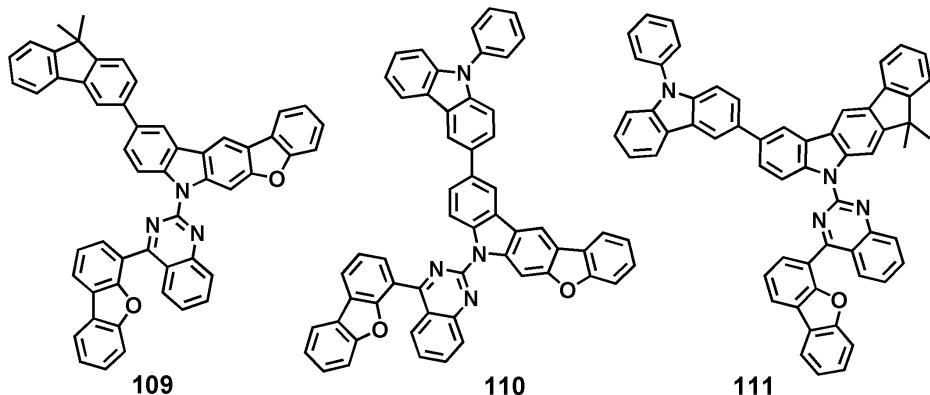












#### 청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 유기 전자재료용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자가 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기 물층을 가지며, 이 유기물층이 상기 유기 전자재료용 화합물 중 하나 이상과 인광 도판트 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층이 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 아민계 화합물(A); 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속을 포함하는 착체화합물(B); 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기물층이 발광층 및 전하생성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

#### 청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 유기물층이 청색, 적색 또는 녹색 발광을 하는 유기발광층 하나 이상을 더 포함하여 백색 발광을 하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

## 배경기술

- [0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].
- [0003] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 (acac)Ir(btp)2(bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C-3')iridium(acetylacetone)), Ir(ppy)3(tris(2-phenylpyridine)iridium) 및 Firpic (Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium) 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.
- [0004] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP(4,4 '-N,N'-dicarbazole-biphenyl)가 가장 널리 알려져 있고, BCP(Bathocuproine) 및 BA1q(aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)(4-phenylphenolate)) 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용해 고성능의 OLED를 개발한 바 있다.
- [0005] 그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 =  $[(\pi/\text{전압}) \times \text{전류효율}]$ 의 관계에 있으므로 전력 효율은 전압에 반비례하고, 따라서 OLED의 소비 전력을 낮으려면 전력 효율을 높여야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 사용되던 BA1q 또는 CBP와 같은 종래재료의 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에 사용할 경우 수명 측면에서도 만족스럽지 못하였다.
- [0006] 한편, 국제특허공보 제WO 2006/049013호에는 축합 이환기를 골격으로 하는 유기 전기 발광 소재용 화합물을 언급하고 있다. 그러나, 상기 문헌에는 벤조카바졸에 헤테로방향족고리 및 방향족고리가 연결된 화합물을 개시하고 있지 않다.

## 선행기술문현

### 특허문현

- [0007] (특허문현 0001) 국제특허공보 제WO 2006/049013호 (2006.05.11)

### 비특허문현

- [0008] (비)특허문현 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

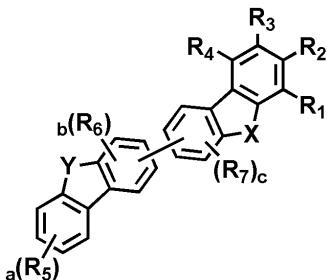
- [0009] 따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 전자재료용 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 전자재료용 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 전자재료용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한

것으로서, 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

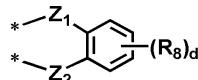
## [0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서, X는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{11}R_{12}-$  또는  $N-L_1-Ar_1$ 이고; Y는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{13}R_{14}-$  또는  $N-L_2-Ar_2$ 이며; 단, X가  $-O-$ ,  $-S-$  또는  $-CR_{11}R_{12}-$ 인 경우 Y는 반드시  $N-L_1-Ar_1$ 이고; Y가  $-O-$ ,  $-S-$  또는  $-CR_{13}R_{14}-$ 인 경우 X는 반드시

N-L<sub>2</sub>-Ar<sub>2</sub>이며; R<sub>1</sub>내지 R<sub>4</sub>중 하나는 인접한 치환체와



으로 연결되어 융합고리를 형성하고,

나머지는 각각 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SiR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>R<sub>25</sub>, -SR<sub>26</sub>, -OR<sub>27</sub>, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이고; L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴렌이며; Ar<sub>1</sub> 및 Ar<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴이고; Z<sub>1</sub> 및 Z<sub>2</sub>는 종 하나는 단일결합이고, 나머지 하나는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{31}R_{32}-$ ,  $-SiR_{33}R_{34}-$  또는  $-NR_{35}-$ 이고; R<sub>5</sub>내지 R<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SiR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>R<sub>25</sub>, -SR<sub>26</sub>, -OR<sub>27</sub>, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시이며; R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>27</sub> 및 R<sub>31</sub> 내지 R<sub>35</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 또는 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬이고; a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있으며; b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 동일하거나 상이할 수 있고; 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

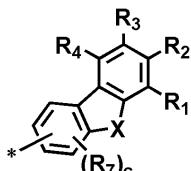
[0014] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 '(C1-C30)알킬'기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, '(C6-C30)아릴'기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이고, 더 바람직하게는 (C6-C12)아릴이다. '(C2-C30)헤테로아릴'기는 바람직하게는 (C2-C20)헤테로아릴이고, 더 바람직하게는 (C2-C12)헤테로아릴이다. '(C3-C30)시클로알킬'기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다.

[0015]

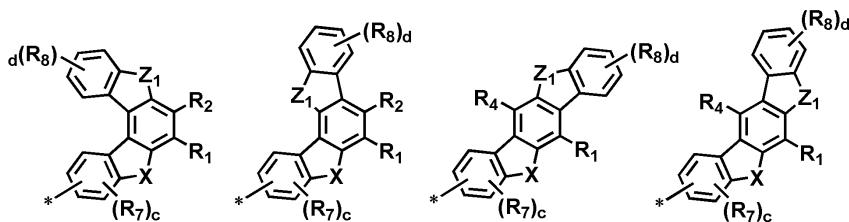
또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 ‘치환’은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub>, R<sub>11</sub> 내지 R<sub>14</sub>, R<sub>21</sub> 내지 R<sub>27</sub> 및 R<sub>31</sub> 내지 R<sub>35</sub>에 더 치환되는 치환기는 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헵테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C2-C30)헵테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헵테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 시아노, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미한다.

[0016]

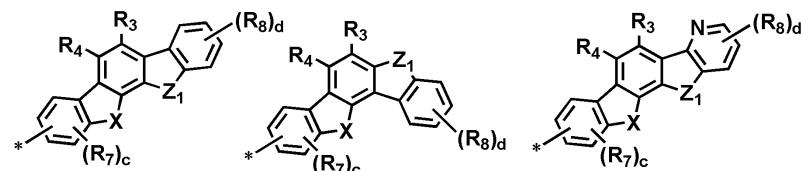
상기 L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 단일결합, 폐닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 폐난트릴렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 폐릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌, 플루오란텐일렌, 폐닐렌-나프틸렌, 퓨릴렌, 티오페닐렌, 피롤릴렌, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 티아디아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 이속사졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 테트라졸릴렌, 퓨라잔일렌, 피리딜렌, 피라진일렌, 피리미딘일렌, 피리다진일렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 이소벤조퓨란일렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 이소인돌릴렌, 인돌릴렌, 인다졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 퀴놀릴렌, 이소퀴놀릴렌, 신놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 퀴녹살리닐렌, 카바졸릴렌, 폐난트리딘일렌, 벤조디옥솔릴렌, 다이벤조퓨란닐렌 및 다이벤조싸이오페닐렌으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 상기 L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헵테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헵테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, N-카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.



[0017] 구체적으로, 상기 는 하기 구조에서 선택되나 이에 한정되지는 않는다.

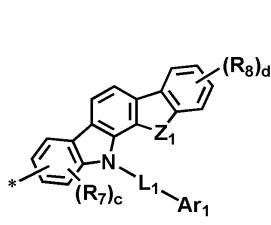
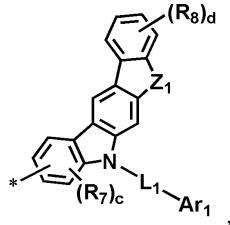
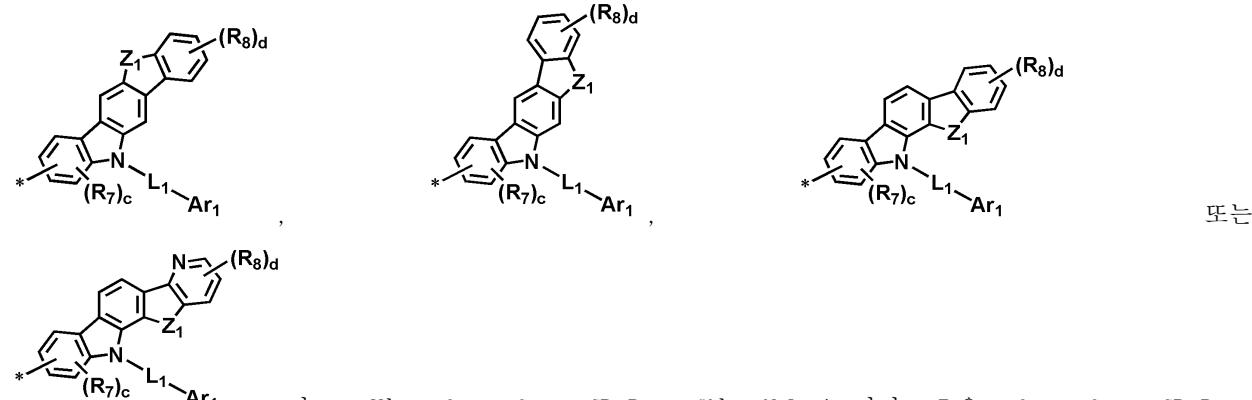
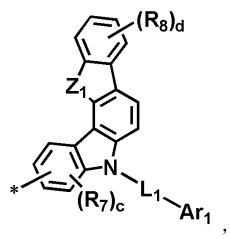
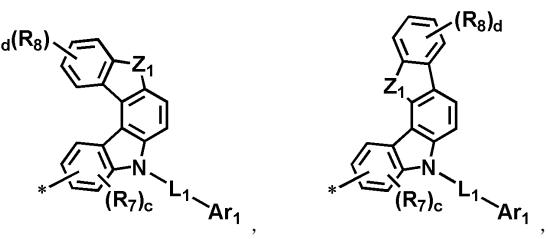
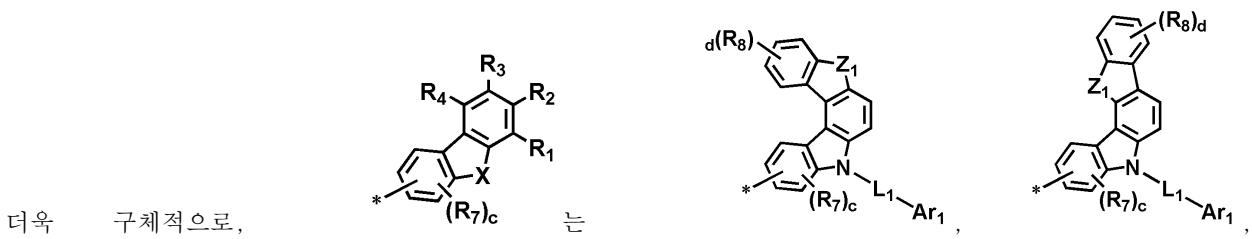


[0018]



[0019]

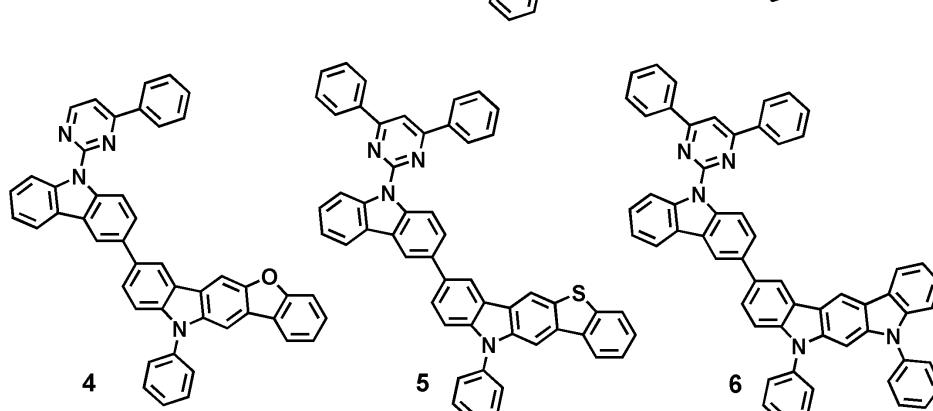
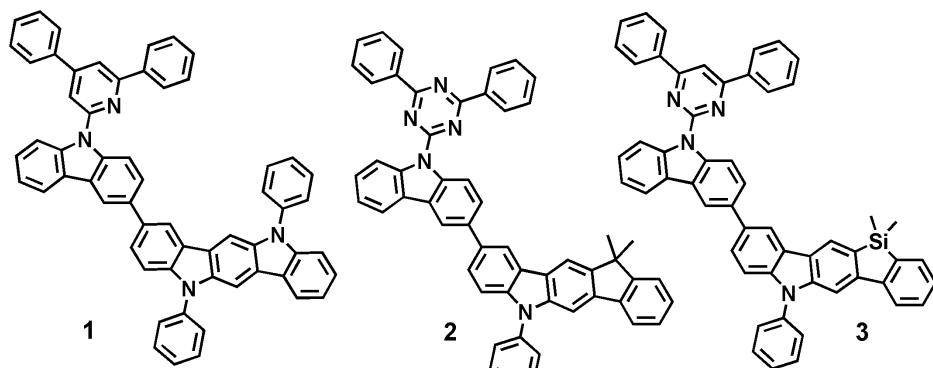
[0020] 상기에서, X는 -O-, -S-, -CR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>- 또는 N-L<sub>1</sub>-Ar<sub>1</sub>이고; Z<sub>1</sub>은 -O-, -S-, -CR<sub>31</sub>R<sub>32</sub>-, -SiR<sub>33</sub>R<sub>34</sub>- 또는 -NR<sub>35</sub>-이며; R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 수소, 중수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)헵테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C3-C30)시클로알킬이 하나 이상 융합된 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 방향족 고리가 하나 이상 융합된 (C3-C30)시클로알킬, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SiR<sub>23</sub>R<sub>24</sub>R<sub>25</sub>, -SR<sub>26</sub>, -OR<sub>27</sub>, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알카닐, 시아노, 니트로 또는 히드록시인 것을 특징으로 한다.



또는

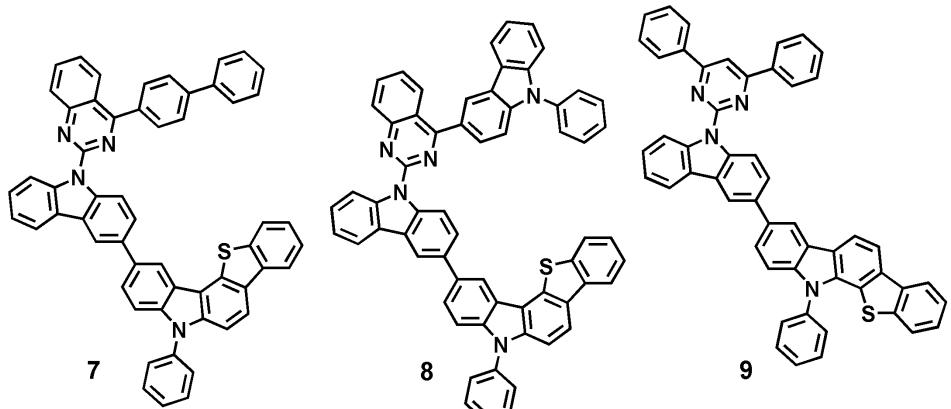
이고; Y는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{13}R_{14}-$  또는  $N-L_2-Ar_2-$ 이며;  $Z_1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CR_{31}R_{32}-$ ,  $-SiR_{33}R_{34}-$  또는  $-NR_{35}-$ 이고;  $L_1$  및  $L_2$ 는 서로 독립적으로 단일결합, (C6-C30)아릴렌 또는 (C3-C30)헤테로아릴렌이며;  $Ar_1$  및  $Ar_2$ 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고;  $R_5$  내지  $R_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이며;  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{31}$  내지  $R_{35}$ 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C3-C30)헤테로아릴이고; 상기  $L_1$  및  $L_2$ 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌,  $R_5$  내지  $R_8$ 의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴,  $Ar_1$  및  $Ar_2$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{31}$  내지  $R_{35}$ 의 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, 할로겐이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, N-카바졸릴, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.

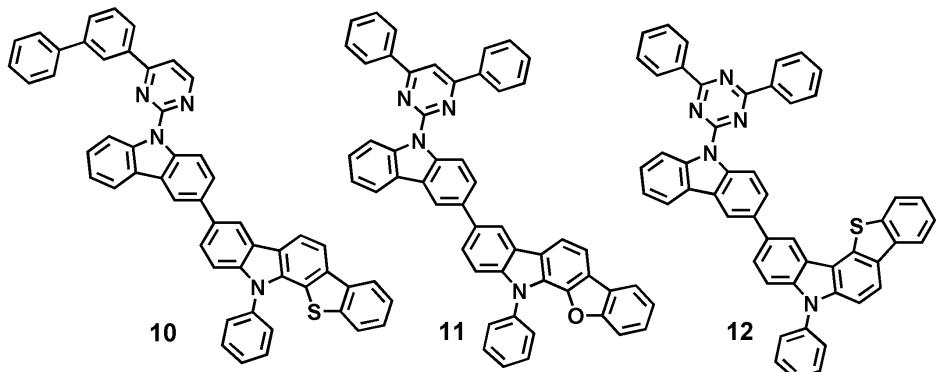


[0023]

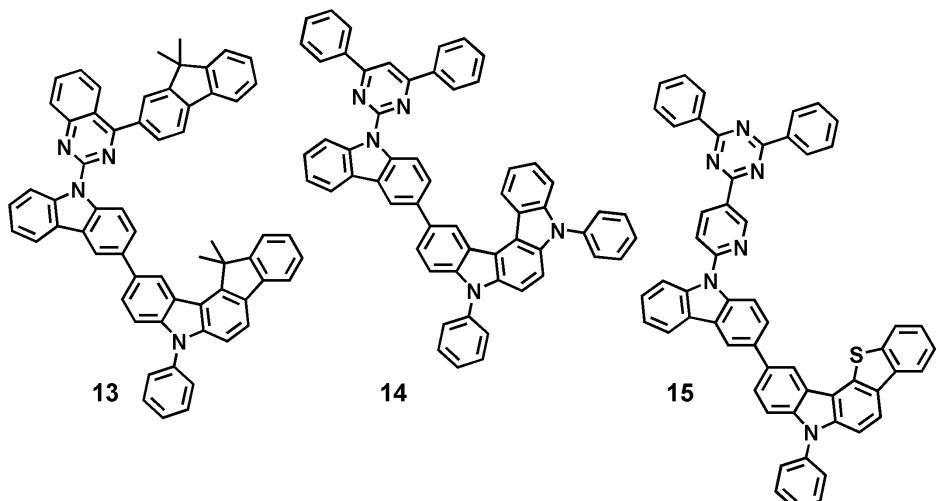
[0024]



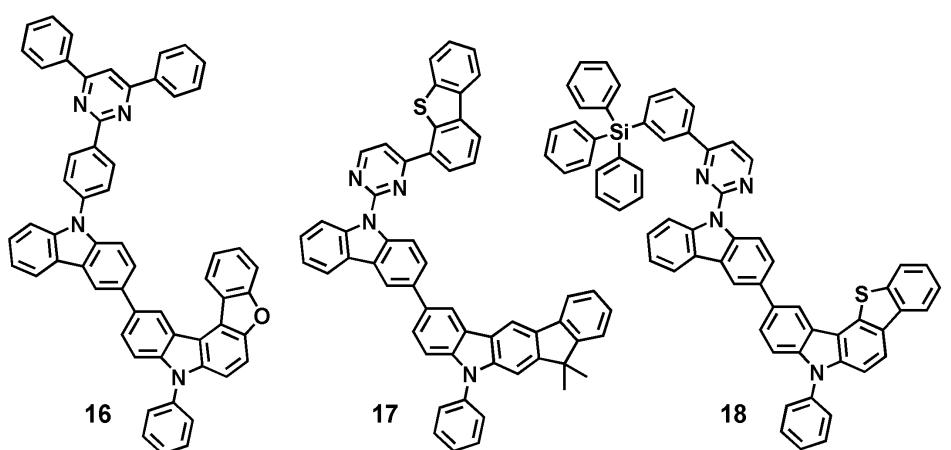
[0025]



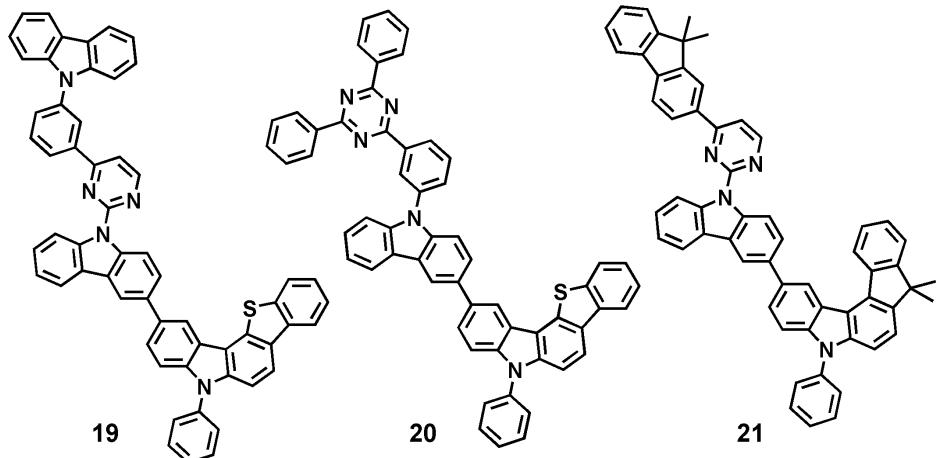
[0026]



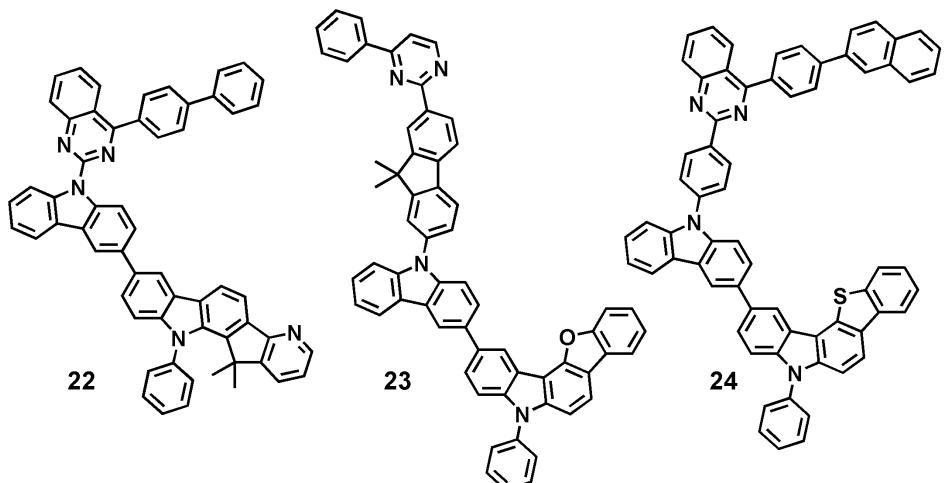
[0027]



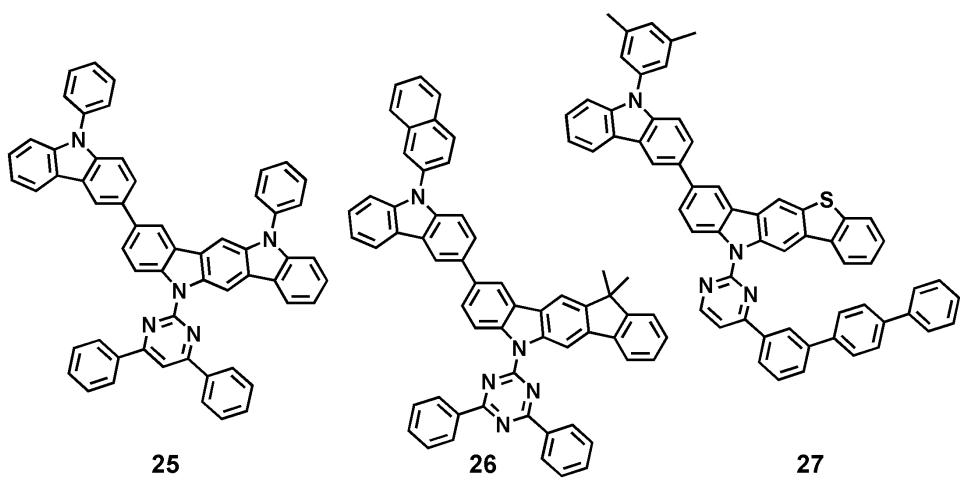
[0028]



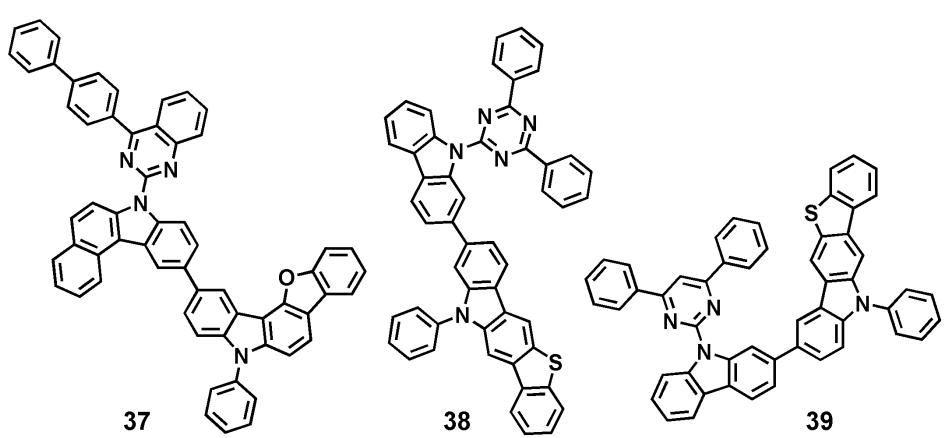
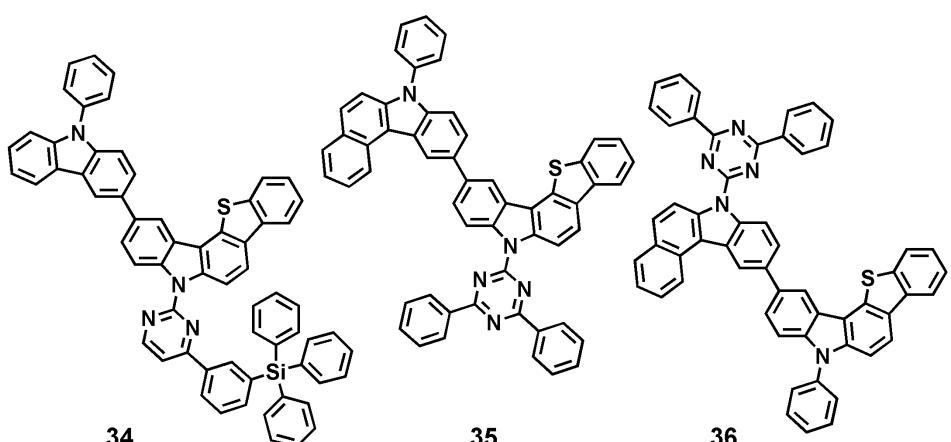
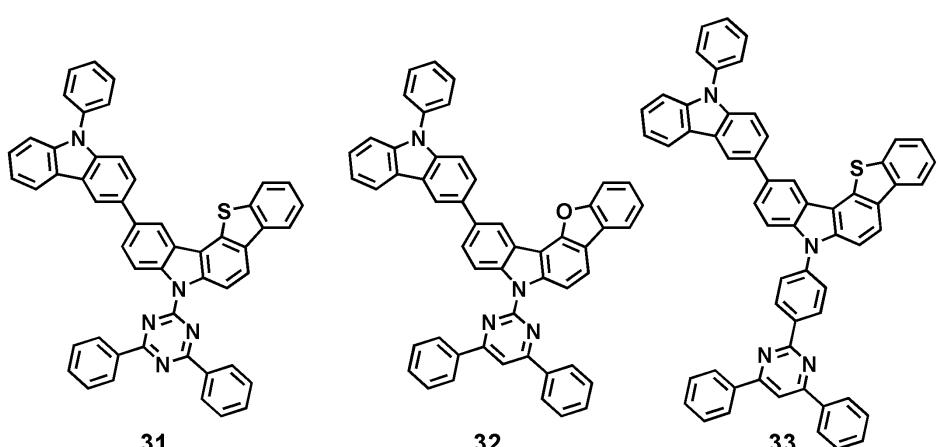
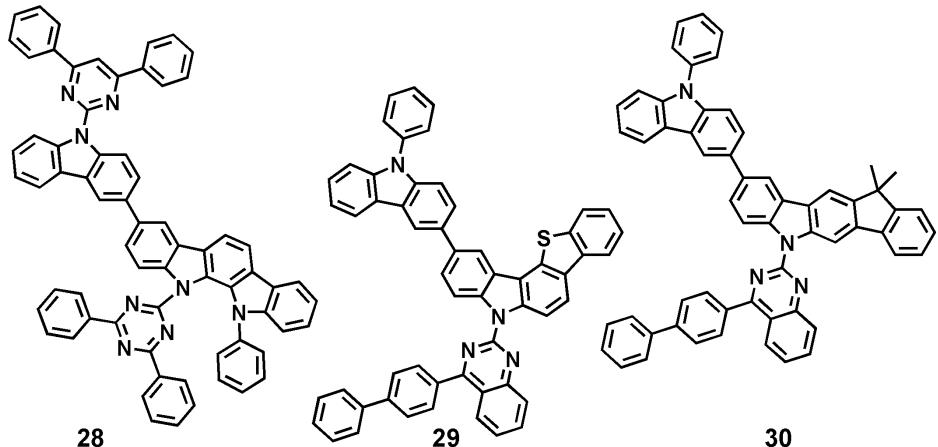
[0029]

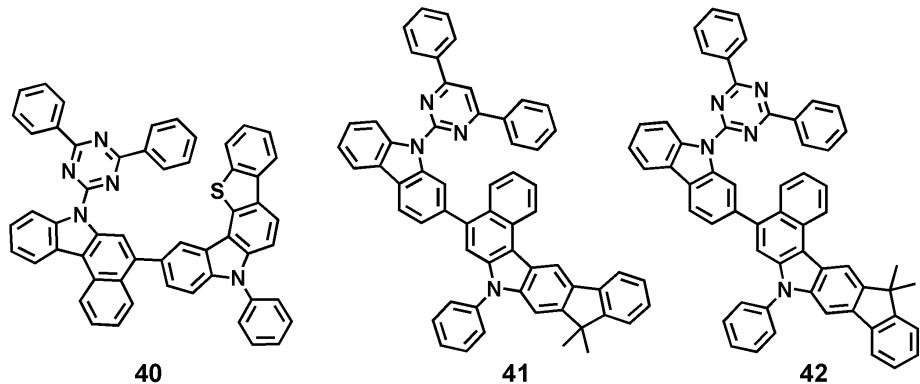


[0030]

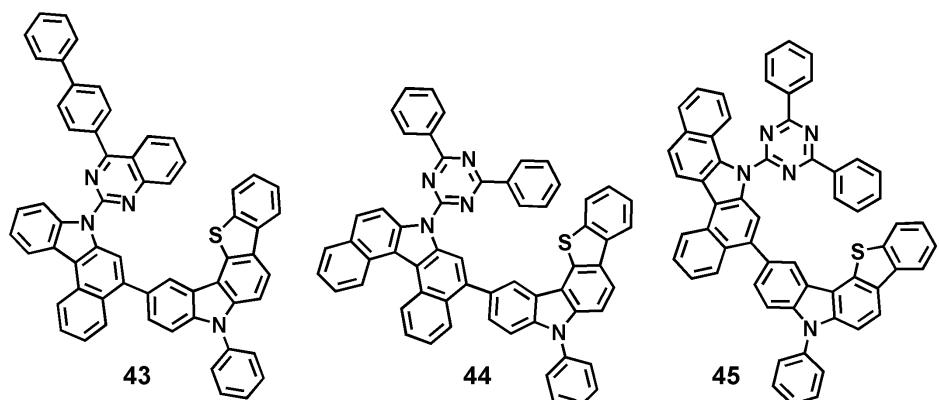


[0031]

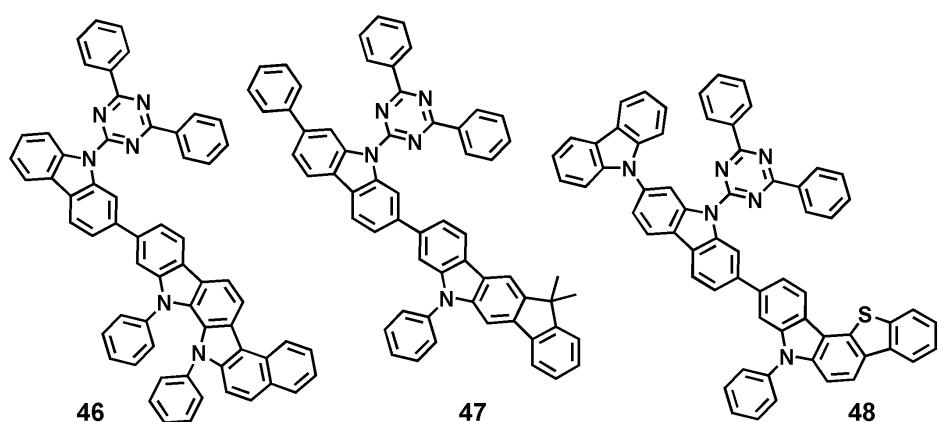




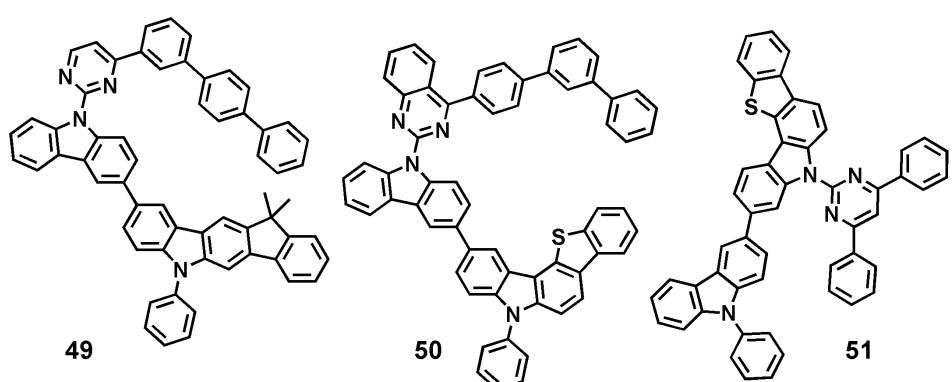
[0036]



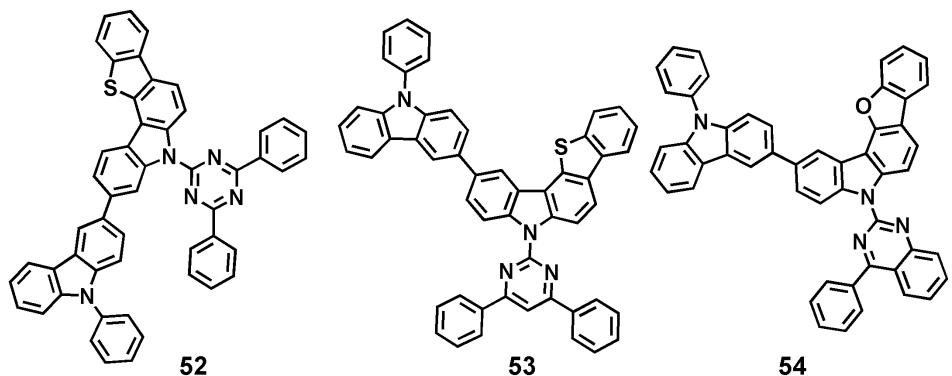
[0037]



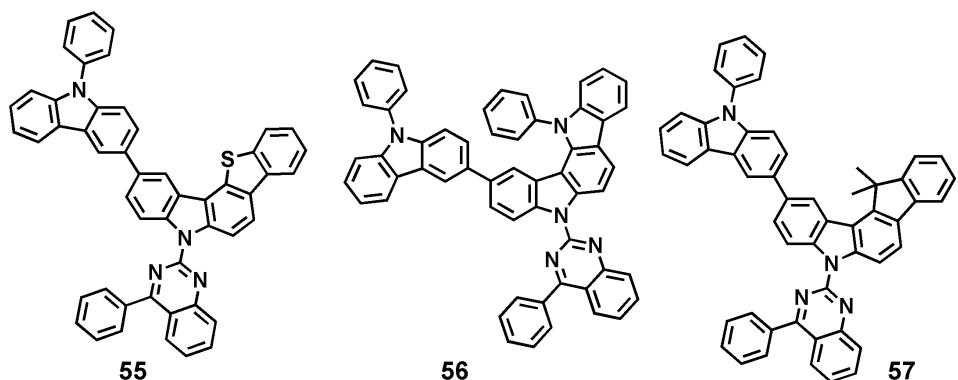
[0038]



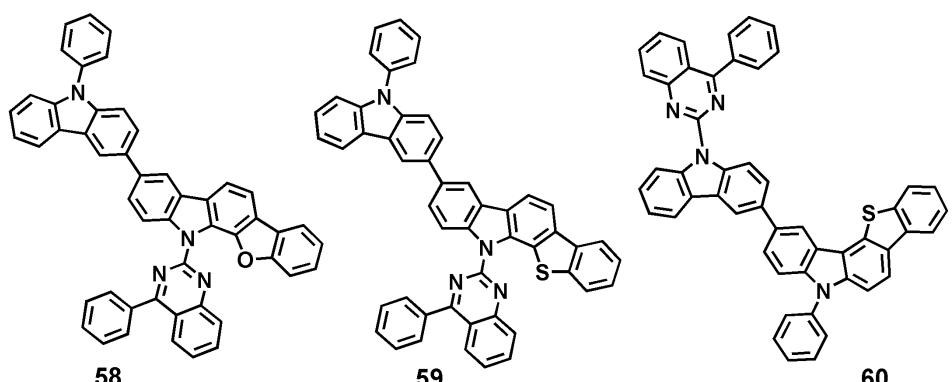
[0039]



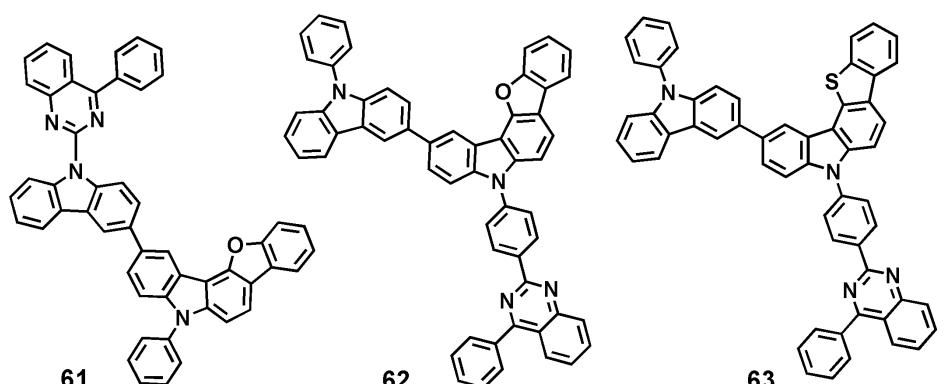
[0040]



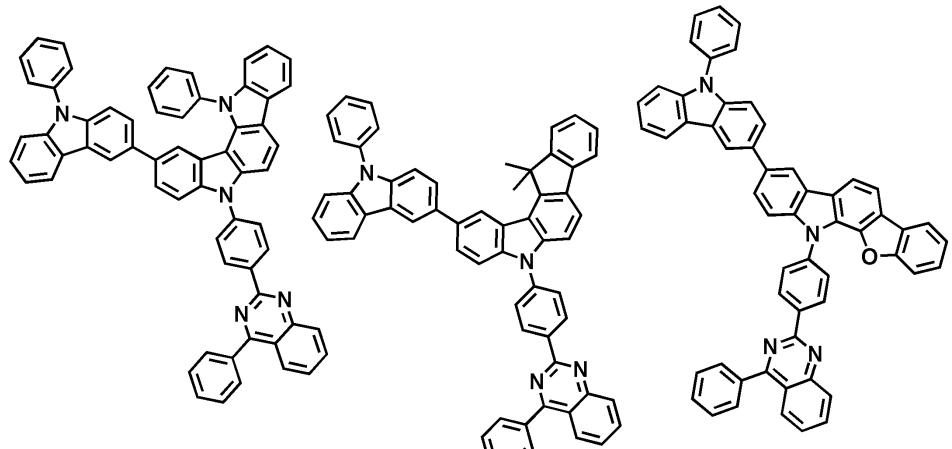
[0041]



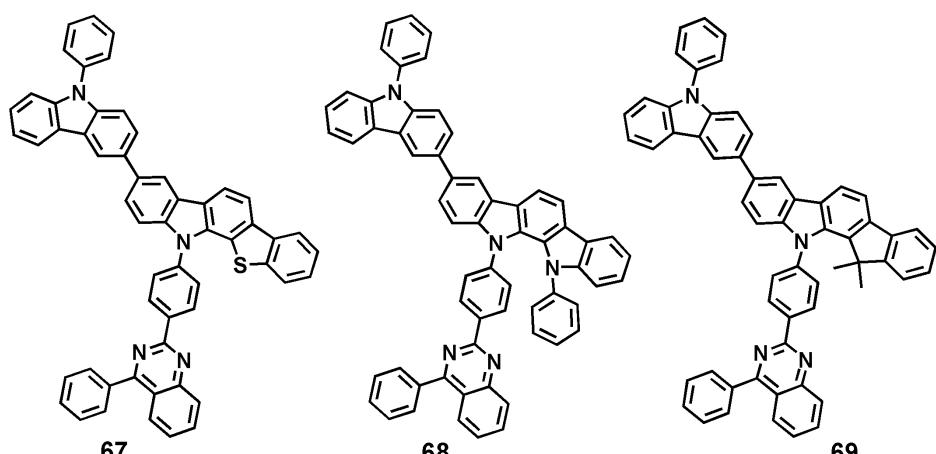
[0042]



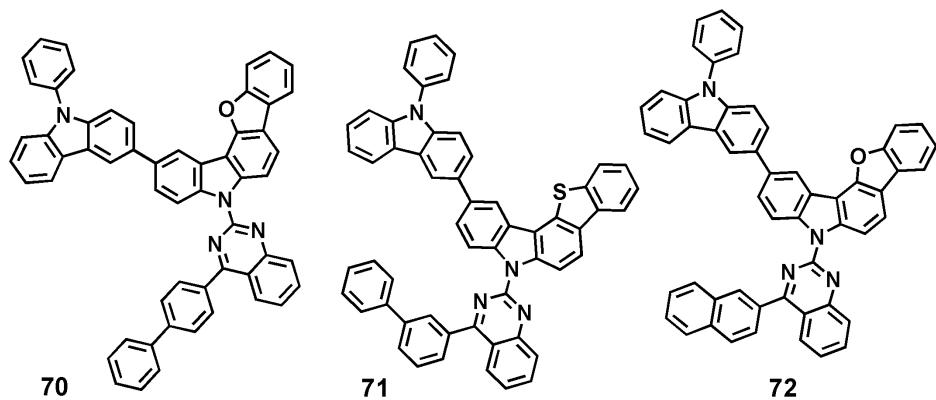
[0043]



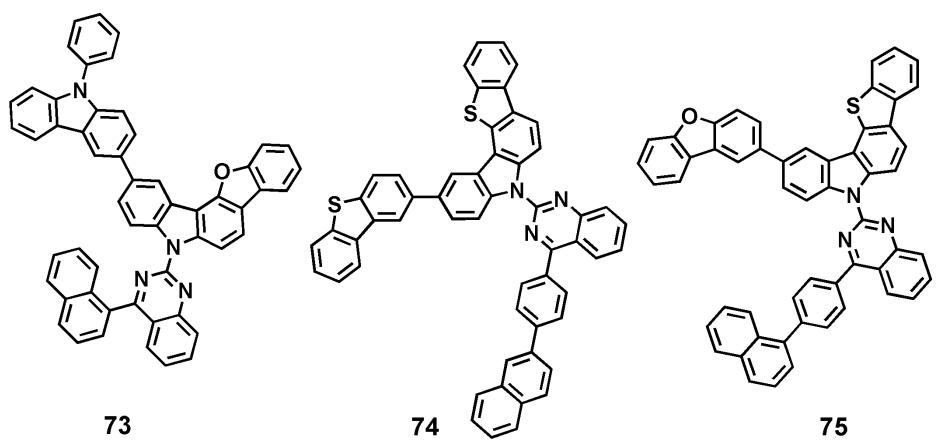
[0044]



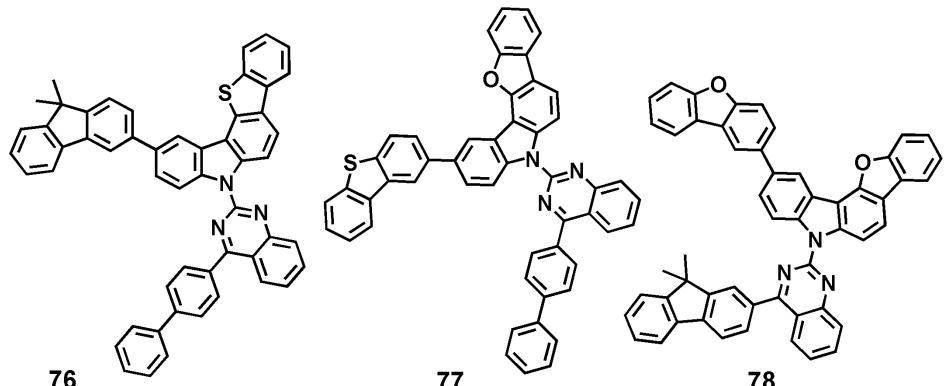
[0045]



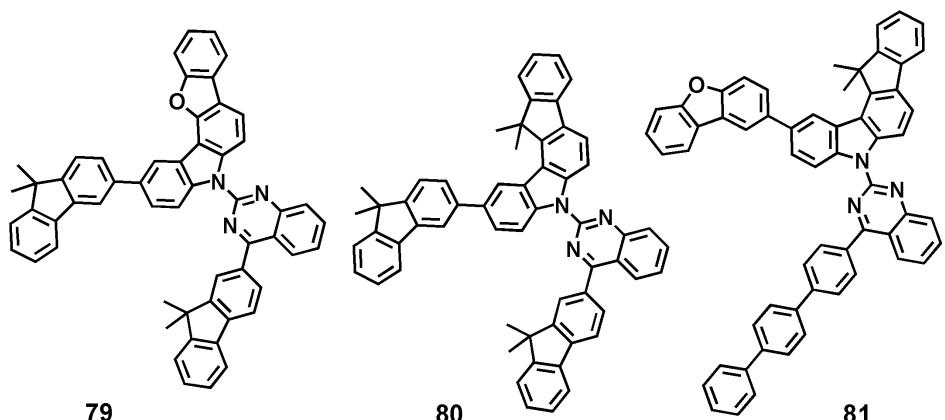
[0046]



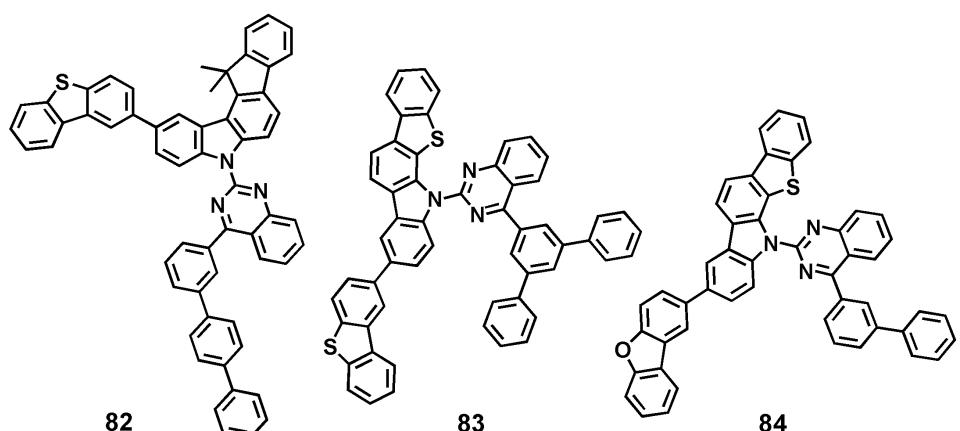
[0047]



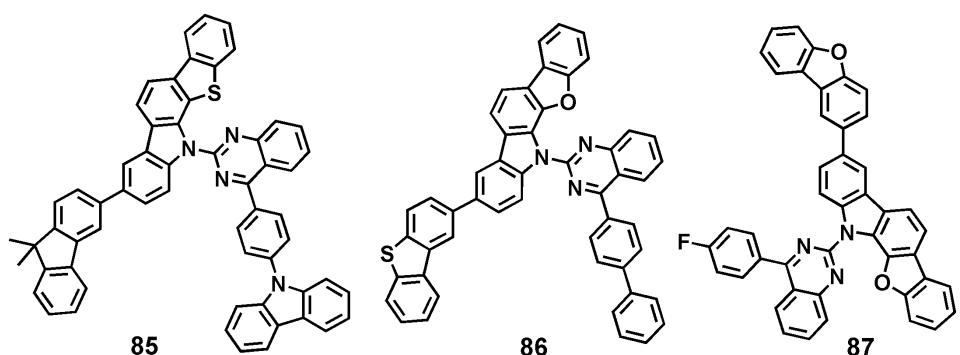
[0048]



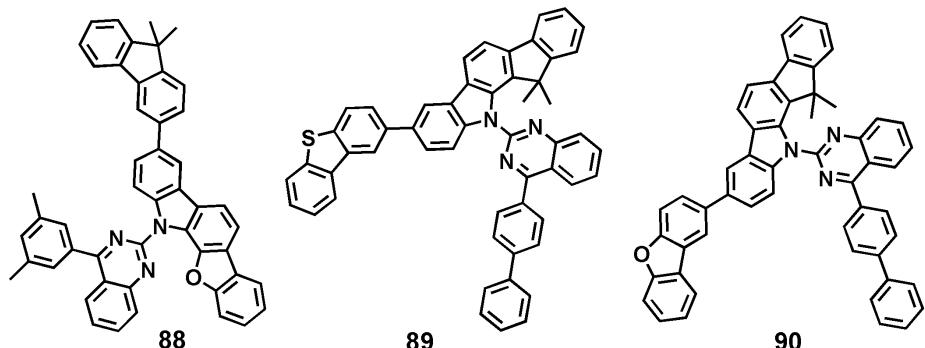
[0049]



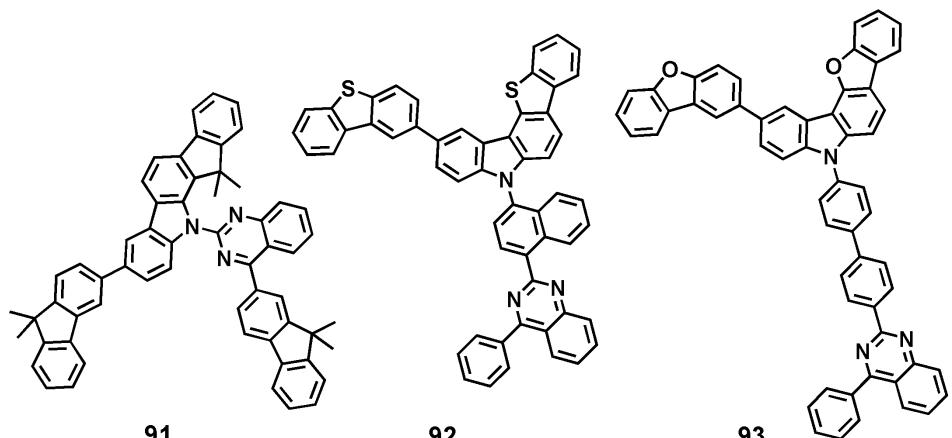
[0050]



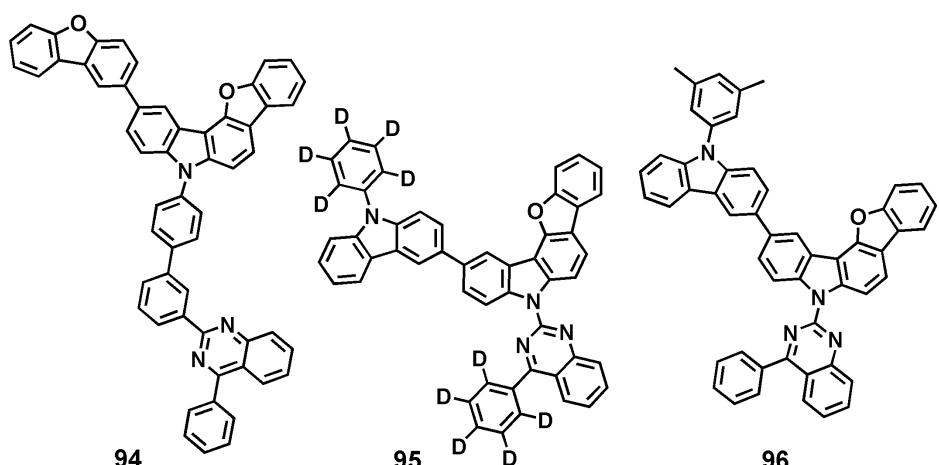
[0051]



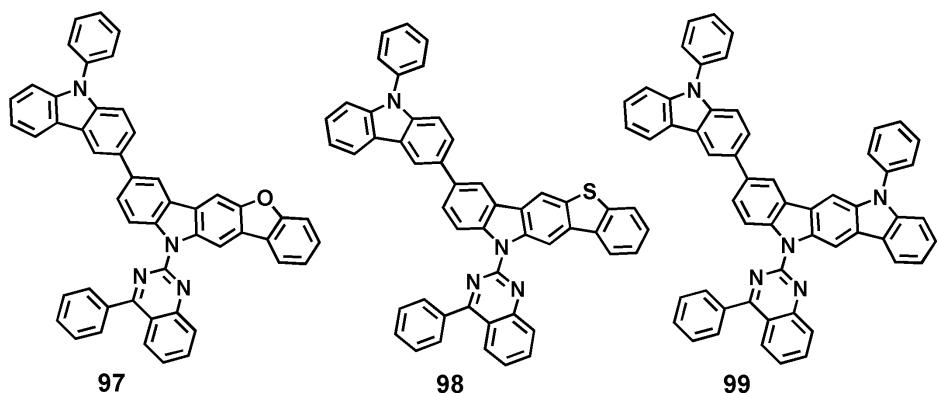
[0052]



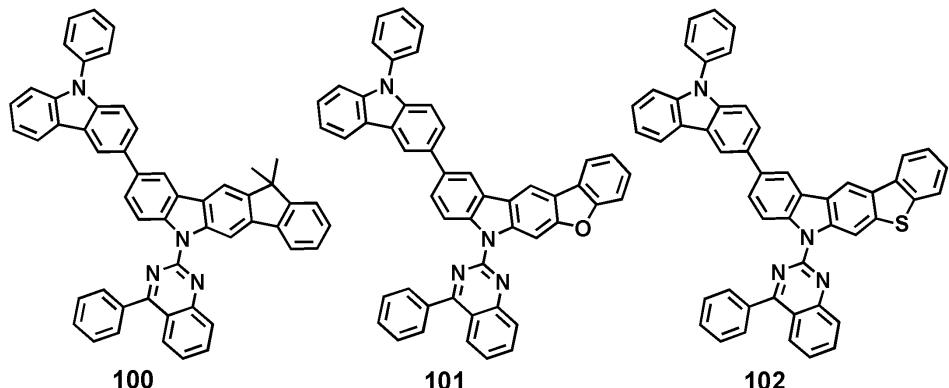
[0053]



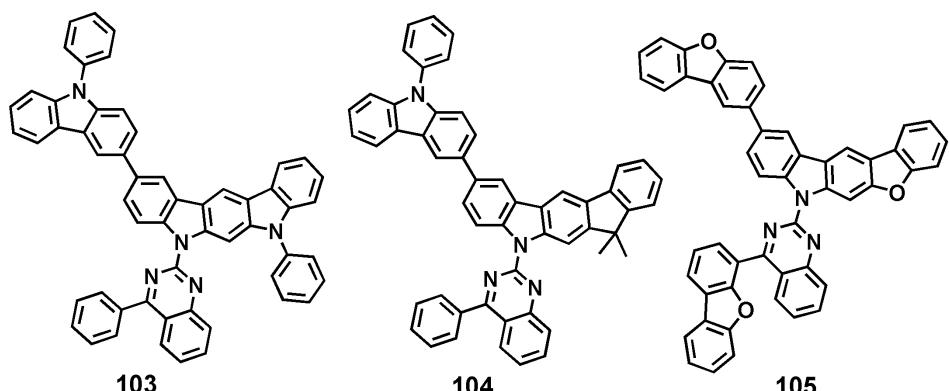
[0054]



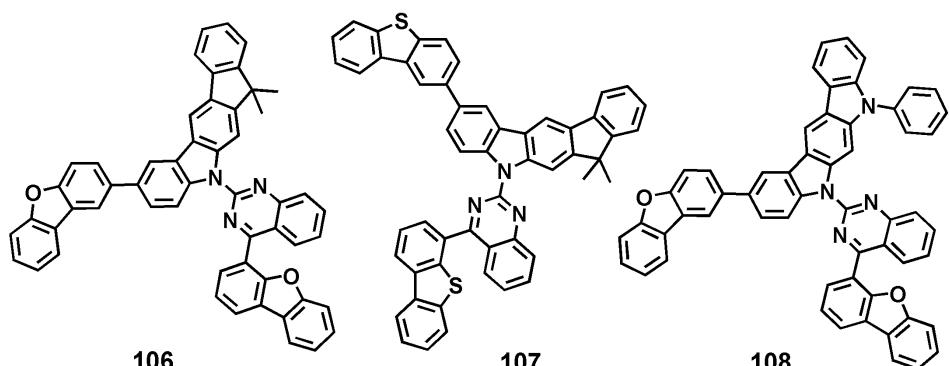
[0055]



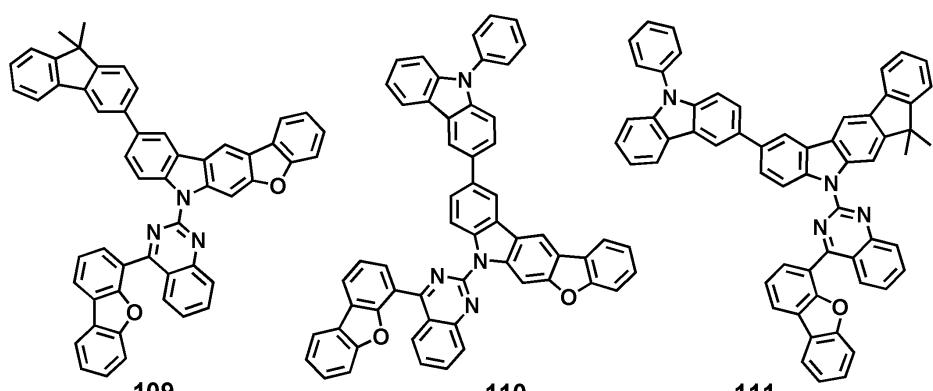
[0056]



[0057]



[0058]



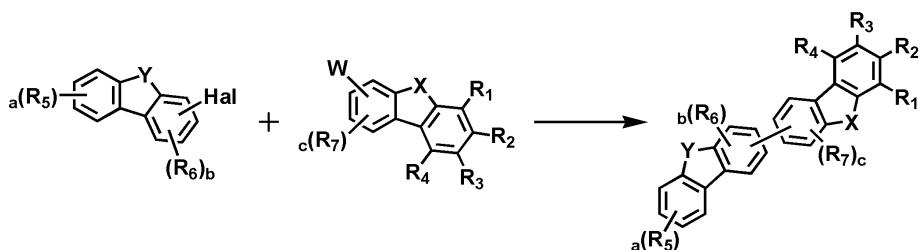
[0059]

본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0060]

[0061]

[반응식 1]



[0062]

[0063]

[상기 반응식 1에서 X 및 Y, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>7</sub>, a 내지 c는 화학식 1에서의 정의와 동일하고; Hal은 할로겐, W는 수소이다.]

[0064]

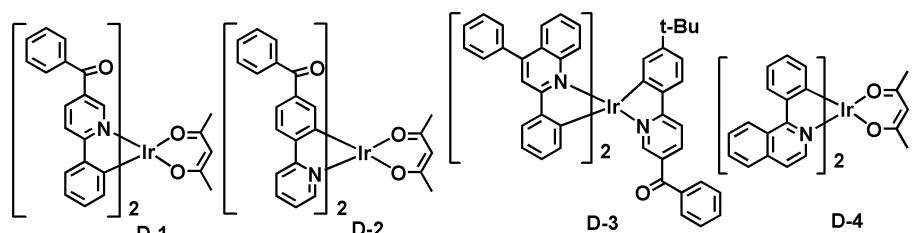
또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층으로 이루어진 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물은 호스트 물질로 사용되어진다.

[0065]

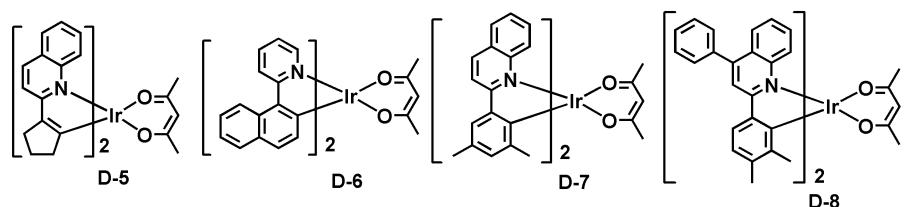
상기 발광층에서 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물이 호스트로 사용되어질 때 하나 이상의 인광 도판트를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트는 특별히 제한되지는 않으나, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 적용되는 인광 도판트에 포함되는 금속으로서는 Ir, Pt 및 Cu에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0066]

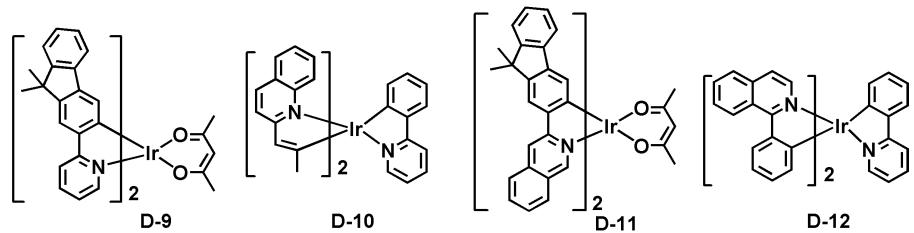
구체적으로 상기 인광 도판트 화합물로서 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.



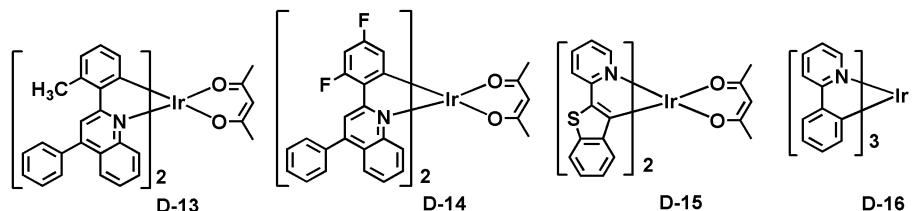
[0067]



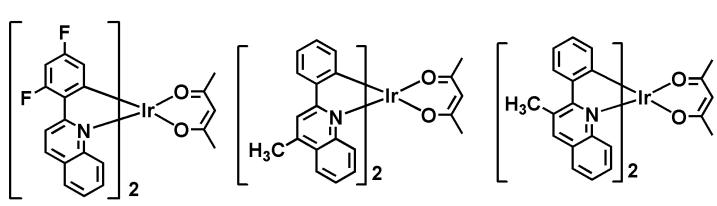
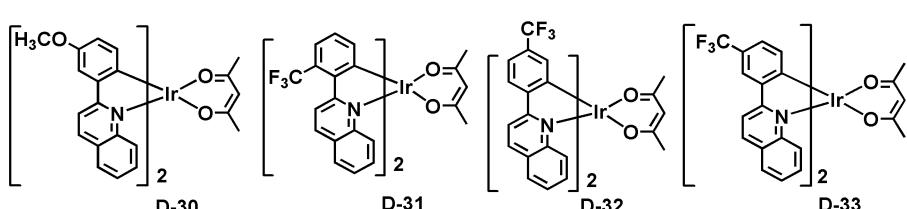
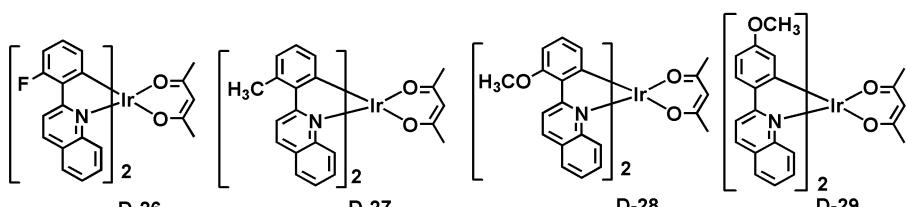
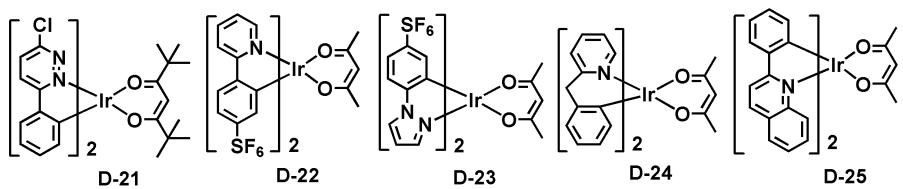
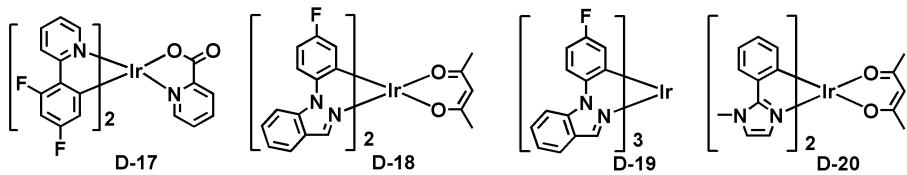
[0068]



[0069]



[0070]



[0076] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 아릴아민계 화합물 또는 스티릴아릴아민계 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0077] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 유기물층에 상기 화학식 1의 유기 전자재료용 화합물 이외에 1족, 2족, 4주기, 5주기 전이금속, 란탄계열금속 및 d-전이원소의 유기금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 착체화합물을 더 포함할 수도 있고, 상기 유기물층은 발광층 및 전하생성층을 포함할 수 있다.

[0078] 또한, 상기 유기물층은 상기 유기 전자재료용 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다. 상기 청색, 녹색 또는 적색 발광을 하는 화합물은 출원번호 제10-2008-0123276호, 제10-2008-0107606호 또는 제10-2008-0118428호에 예시되어 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0079] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로겐화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 “표면층”이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로겐화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는  $\text{SiO}_x$ ( $1 \leq x \leq 2$ ),  $\text{AlO}_x$ ( $1 \leq x \leq 1.5$ ),  $\text{SiON}$  또는  $\text{SiAlON}$  등이 있고, 할로겐화 금속의 바람직한 예로는  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , 불화 희토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  등

이 있다.

[0080] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 이렇게 제작된 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 표면에 전자 전달 화합물과 환원성 도판트의 혼합 영역 또는 정공 전달 화합물과 산화성 도판트의 혼합 영역을 배치하는 것도 바람직하다. 이러한 방식에 의해 전자 전달 화합물이 음이온으로 환원되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 전자를 주입 및 전달하기 용이해진다. 또한, 정공 전달 화합물은 산화되어 양이온으로 되므로 혼합 영역으로부터 발광 매체에 정공을 주입 및 전달하기 용이해진다. 바람직한 산화성 도판트로서는 각종 루이스산 및 억셉터(acceptor) 화합물을 들 수 있고, 바람직한 환원성 도판트로는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한 환원성 도판트층을 전하생성층으로 사용하여 두 개 이상의 발광층을 가진 백색 유기 전계 발광소자를 제작할 수 있다.

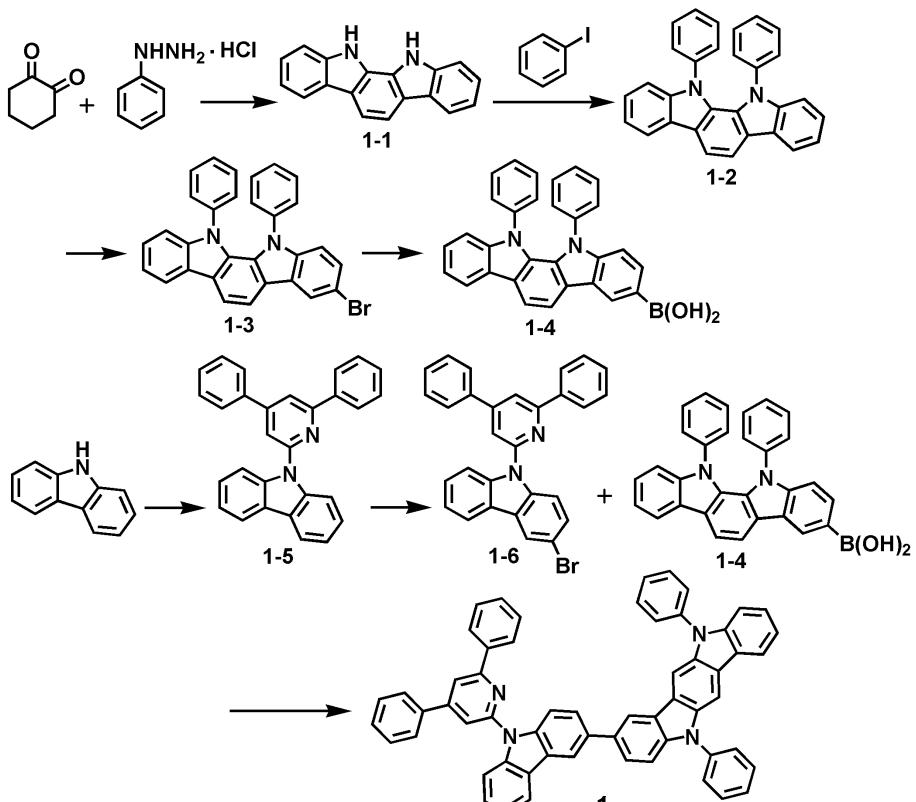
### 발명의 효과

[0081] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 충 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명하나, 이는 단지 그 실시 양태를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[제조예 1] 화합물 1의 제조



[0084]

화합물 1-1의 제조

[0085] 1L 2-neck 등근바닥플라스크에 시클로헥산-1,2-디온 25g (0.22mol)을 넣고 폐닐히드라진(phenylhydrazine) 70.9g(0.49mol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.18mL(0.02mol), MeOH 720mL(0.3M)를 첨가한 후 100°C로 가열시켰다. 4시간동안 교반한 후 반응이 종결되면 실온에서 식혀서, 생성된 고체를 여과한 후, MeOH로 씻어주었다. 씻어준 고체를 1L 2-neck 등근바닥플라스크넣고, TFA(Trifluoroacetic acid) 60g, AcOH 600mL를 넣고 100°C에서 12시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 중류수로 세척하고 에틸아세테이트로 추출한 뒤 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전

증발기로 용매를 제거하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-1 17g (29%)를 얻었다.

[0087] 화합물 1-2의 제조

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 1-1 15g (0.058mol)을 넣고 아이오도벤젠 47g(0.23mol), CuI 33g(0.17mol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 76g(0.23mol), 퀴놀린 650mL를 첨가한 후 190℃에서 12시간 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 중류장치를 이용하여 용매를 제거한 후, 중류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하고, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-2 15g (65%)를 얻었다.

[0089] 화합물 1-3의 제조

1L 1-neck 등근바닥플라스크에 화합물 1-2 6.6g (0.016mol)을 넣고 NBS(N-Bromosuccinimide) 3.3g(0.018mol), THF(Tetrahydrofuran) 300mL를 첨가한 후 실온에서 12시간 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 중류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산으로 씻어서 화합물 1-3 7.2g (92%)를 얻었다.

[0091] 화합물 1-4의 제조

500mL 등근바닥플라스크에 화합물 1-3 4.8g (0.010mol)을 넣고 진공 건조 시킨 뒤 질소가스를 채운 후, THF 100mL를 넣고 -78℃로 냉각시켰다. n-부틸리튬(2,5M) 6.2mL (0.015mol)을 천천히 첨가하고 1시간 동안 저온을 유지하며 교반한 후 -78℃에서 B(OMe)<sub>3</sub> 1.7mL(0.015mmol)을 첨가하고 12시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 1M HCl을 첨가한 후 10분 뒤 중류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 1-4 2.8g (62%)를 얻었다.

[0093] 화합물 1-5의 제조

7H-벤조[c]카바졸 8.9g(41.10 mmol), 2-chloro-4,6-diphenylpyridine 13.1g(49.32mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.46g, NaOt-bu 7.9g(82.20mmol), 톨루엔 100mL, P(t-bu)<sub>3</sub> 2mL(4.11mmol, 50% in toluene)을 넣고 환류 교반하였다. 10시간 후에 상온으로 냉각하고 중류수를 넣고 EA로 추출하였다. 무수MgSO<sub>4</sub>으로 건조하고 감압 건조하였다. 컬럼 분리하여 화합물 1-5 13.2g(81%)를 얻었다.

[0095] 화합물 1-6의 제조

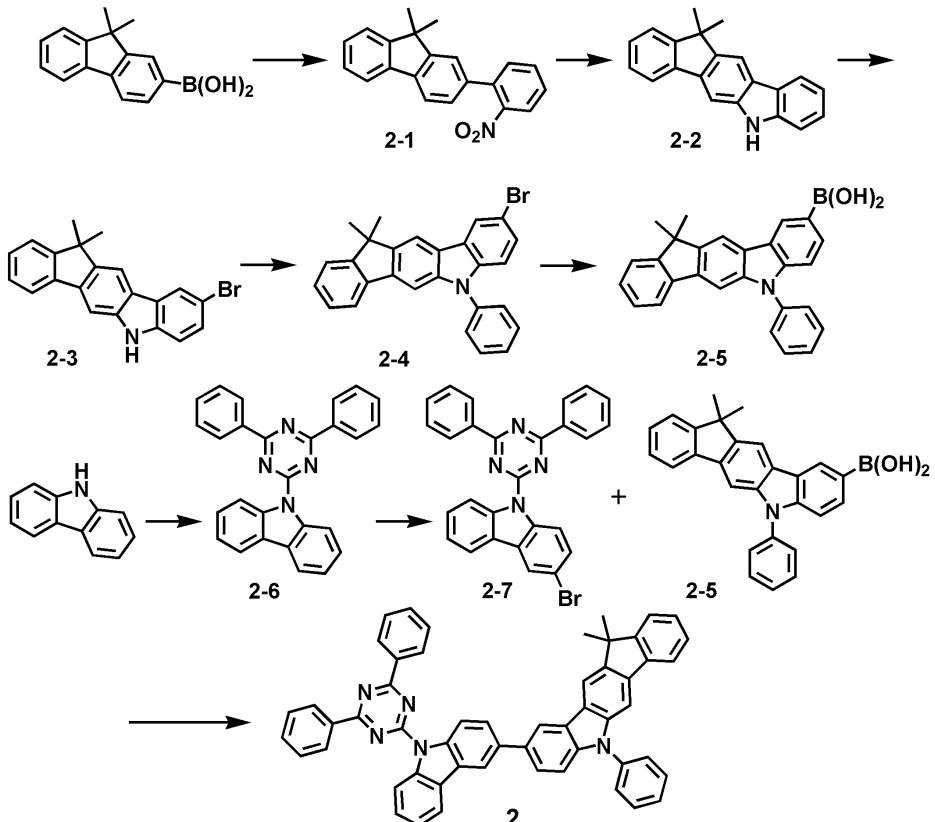
화합물 1-5 13.5g(33.98mmol)를 1구 플라스크에 넣고 진공 분위기로 만든 후 아르곤으로 채운다. THF 500mL를 넣고 0℃에서 10분간 교반한다. NBS 7.35g(40.78mmol)을 첨가하고 상온에서 하루 동안 교반한다. 반응이 종결되면 중류수와 EA로 추출한다. 유기층을 무수MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 다음 회전 증발기로 용매를 제거한 후 헥산과 EA를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피 작업으로 화합물 1-6 13.8g(82%)를 얻었다.

[0097] 화합물 1의 제조

화합물 1-4 7.9g(17.4mmol), 화합물 1-6 9.9g(20.88mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.8g(0.7mmol), 2MK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 20mL, 톨루엔 100mL, 에탄올 50mL를 넣고 12시간 환류 교반한다. 중류수로 씻어 주고 EA로 추출한다. 무수MgSO<sub>4</sub>로 건조하고 감압 중류한다. 컬럼 분리하여 화합물 1 8.6g(10.7mmol, 62%)를 얻었다.

[0099] MS/EIMS found 803, calculated 802.96

[0100] [제조예 2] 화합물 2의 제조



[0101]

화합물 2-1의 제조

[0103]

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 1-브로모-2-니트로벤젠 15g (0.074mol)을 넣고 9,9-다이메틸-9H-플루오レン-2-일보로닉산 23g(0.096mol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 4.2g(0.003mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2M) 111mL, 에탄올 111mL, 넣고, 톨루엔 200mL를 첨가한 후 120℃에서 3시간 동안 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 중류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-1 22g (95%)를 얻었다.

[0104]

화합물 2-2의 제조

[0105]

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 2-1 24g (0.076mol)을 넣고, 트리에틸포스파이트 200mL, 1,2-디클로로벤젠 200mL를 첨가한 후 140℃에서 12시간 동안 가열 교반하였다. 반응이 종결되면 용매를 중류한 뒤, 중류수로 씻어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-2 7g (33%)를 얻었다.

[0106]

화합물 2-3의 제조

[0107]

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 2-2 8.1g(0.028mol)를 넣고, DMF(Dimethylformamide) 300mL를 넣고 0℃에서 10분간 환류 교반하였다. NBS 5.08g(0.028mol)를 DMF 300mL에 넣고 녹인 후 반응물에 천천히 첨가한 뒤, 0℃에서 6시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면, 중류수로 중화시키고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-3 9g(87%)를 얻었다.

[0108]

화합물 2-4의 제조

[0109]

3L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 2-3 9g(0.024mol)를 넣고, 아이오도벤젠 6g(0.029mol), Pd(OAc)<sub>2</sub> 123mg(0.0005mol), P(t-Bu)<sub>3</sub> 50% 0.5mL(0.002mmol), NaOt-Bu 4.7g(0.049mol)를 첨가하였다. 진공 상태로 만든 후 질소 분위기하에 톨루엔 200mL를 넣고 120℃에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 중류수로 중화하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 에틸아세테이트를 전개 용매로 하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-4 8g(74%)를 얻었다.

[0110] 화합물 2-5의 제조

500mL 등근바닥플라스크에 화합물 2-4 4.4g (0.010mol)을 넣고 진공 건조 시킨 뒤 질소가스를 채운 후, THF 100mL를 넣고 -78°C로 냉각시켰다. n-부틸리튬(2,5M) 6.2mL (0.015mol)을 천천히 첨가한 뒤 1시간 동안 저온을 유지하며 환류 교반하였다. -78°C에서 B(OMe)<sub>3</sub> 1.7mL (0.015mmol)을 첨가한 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 1M HCl을 첨가한 후, 10분 뒤 중류수로 셧어주고 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기층을 MgSO<sub>4</sub>로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 화합물 2-5 2.3g (56%)를 얻었다.

[0112] 화합물 2-6의 제조

7H-벤조[c]카바졸 8.9g(41.10 mmol), 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 13.2g(49.32mmol)을 사용하여 화합물 1-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 2-6 14.2g(87%)을 얻었다.

[0114] 화합물 2-7의 제조

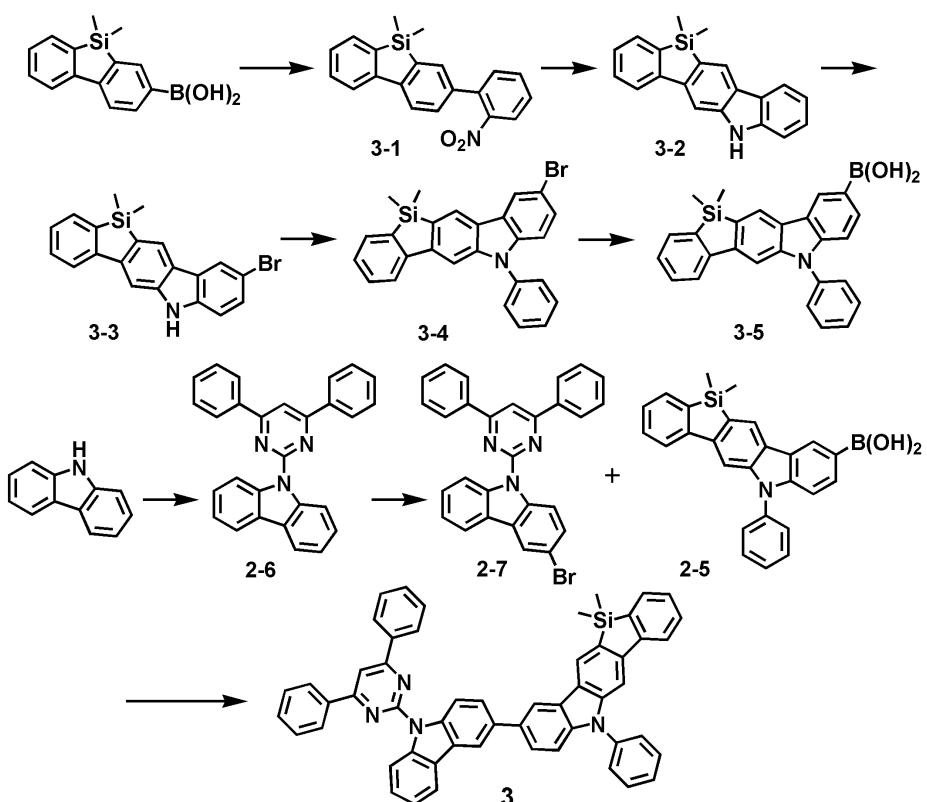
화합물 2-6 14.2g (35.64 mmol)를 사용하여 화합물 1-6과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 2-7 14.6g(86%)를 얻었다.

[0116] 화합물 2의 제조

화합물 2-5 7.0g(17.4mmol), 화합물 2-7 9.9g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 2 7.5g(9.92mmol, 57%)을 얻었다.

MS/EIMS found 756, calculated 755.91

## [제조예 3] 화합물 3의 제조



## [0120]

[0121] 화합물 3-1의 제조

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 1-브로모-2-나트로벤젠 15g (0.074mol)을 넣고 5,5-dimethyl-5H-dibenzo[b,d]silol-3-ylboronic acid 24.4g(0.096mol)을 사용하여 화합물 2-1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-1 22.6g (95%)를 얻었다.

[0123] 화합물 3-2의 제조

[0124] 1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 3-1 22.6g (0.068mol)을 사용하여 화합물 2-2와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-2 7g (35%)를 얻었다.

화합물 3-3의 제조

[0126] 1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 3-2 8.4g(0.028mol)을 사용하여 화합물 2-3과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-3 9.1g(86%)를 얻었다.

화합물 3-4의 제조

[0128] 3L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 3-3 9g(0.024mol)을 사용하여 화합물 2-4과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-4 7.7g(71%)를 얻었다.

화합물 3-5의 제조

[0130] 500mL 등근바닥플라스크에 화합물 3-4 4.5g (0.010mol)을 사용하여 화합물 2-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-5 2.2g (53%)를 얻었다.

화합물 3-6의 제조

[0132] 7H-벤조[c]카바졸 8.9g(41.10 mmol), 2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine 13.2g(49.32mmol)을 사용하여 화합물 1-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-6 14.2g(87%)을 얻었다.

화합물 3-7의 제조

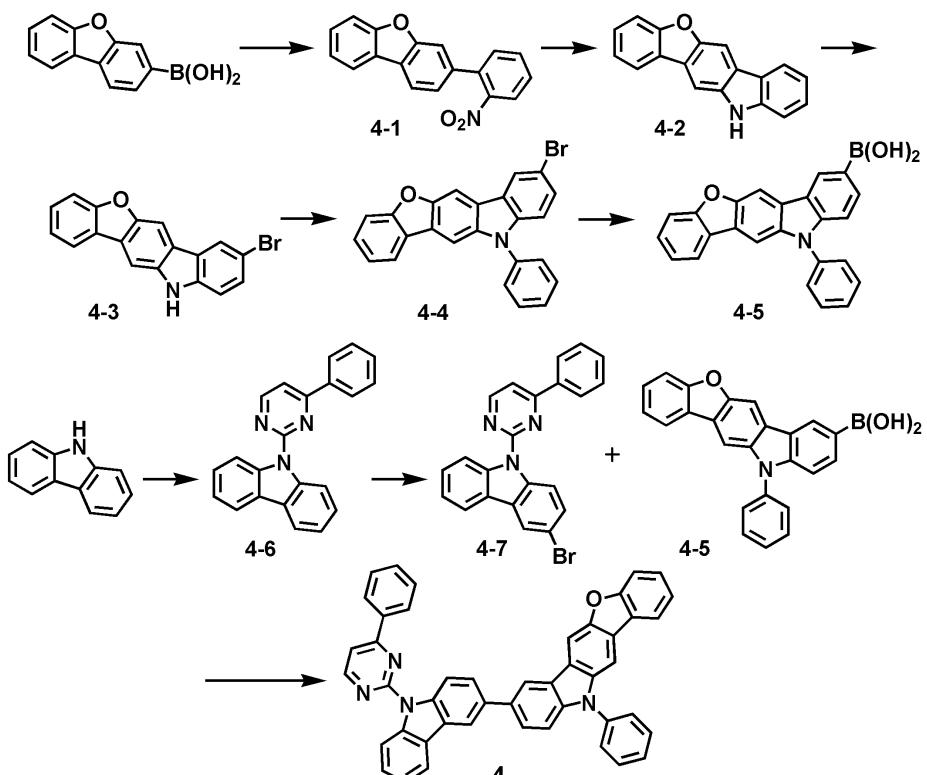
[0134] 화합물 3-6 14.2g (35.64 mmol)를 사용하여 화합물 1-6과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3-7 14.6g(86%)를 얻었다.

화합물 3의 제조

[0136] 화합물 3-5 7.3g(17.4mmol), 화합물 3-7 9.9g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 3 7.1g(9.2mmol, 53%)를 얻었다.

[0137] MS/EIMS found 771, calculated 770.99

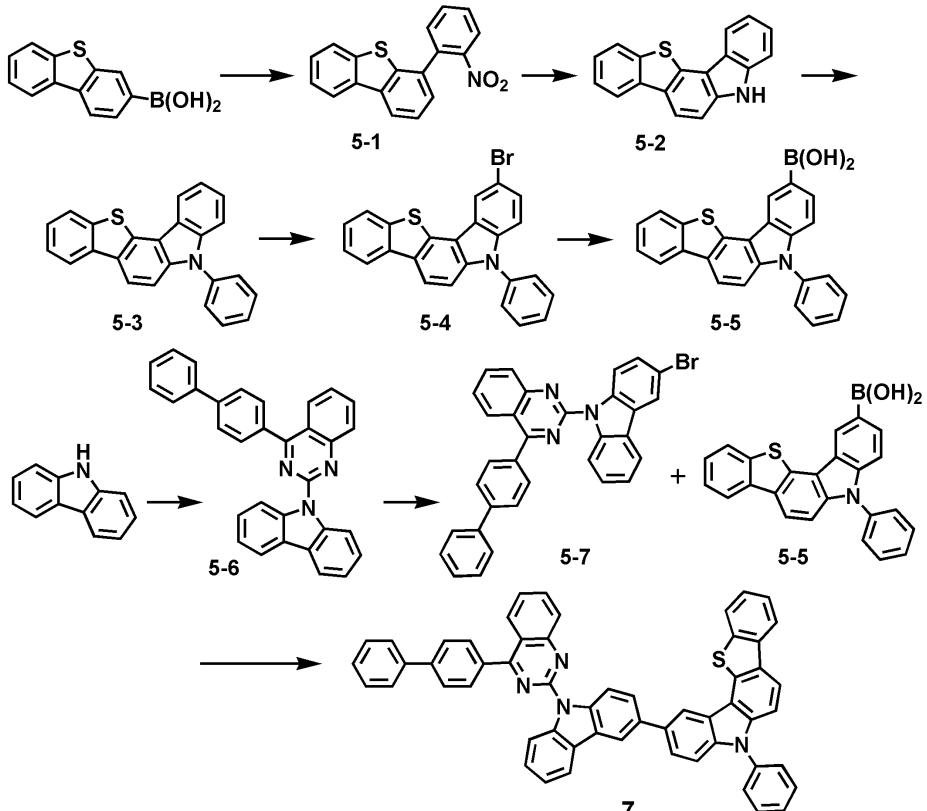
[제조예 4] 화합물 4의 제조



[0139]

화합물 4-1의 제조

- [0141] 1L 2-neck 등근바닥플라스크에 1-브로모-2-니트로벤젠 15g (0.074mol)을 넣고 dibenzo[b,d]furan-3-ylboronic acid 20.3g(0.096mol)을 사용하여 화합물 **2-1**과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-1** 18.4g (86%)를 얻었다.
- [0142] 화합물 4-2의 제조
- [0143] 1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 **4-1** 19.7g (0.068mol)을 사용하여 화합물 **2-2**와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-2** 7.3g (42%)를 얻었다.
- [0144] 화합물 4-3의 제조
- [0145] 1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 **4-2** 7.2g(0.028mol)을 사용하여 화합물 **2-3**과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-3** 7.9g(84%)를 얻었다.
- [0146] 화합물 4-4의 제조
- [0147] 3L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 **4-3** 8.1g(0.024mol)을 사용하여 화합물 **2-4**과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-4** 7.5g(76%)를 얻었다.
- [0148] 화합물 4-5의 제조
- [0149] 500mL 등근바닥플라스크에 화합물 **4-4** 4.1g (0.010mol)을 사용하여 화합물 **2-5**와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-5** 1.9g (51%)를 얻었다.
- [0150] 화합물 4-6의 제조
- [0151] 7H-벤조[c]카바졸 8.9g(41.10 mmol), 2-chloro-4-phenylpyrimidine 9.4g(49.32mmol)을 사용하여 화합물 **1-5**과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-6** 10.8g(82%)를 얻었다.
- [0152] 화합물 4-7의 제조
- [0153] 화합물 **4-6** 11.5g (35.64 mmol)를 사용하여 화합물 **1-6**과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4-7** 10.8g(76%)를 얻었다.
- [0154] 화합물 4의 제조
- [0155] 화합물 **4-5** 6.6g(17.4mmol), 화합물 **4-7** 8.4g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 **1**과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 **4** 5.6g(8.6mmol, 49%)를 얻었다.
- [0156] MS/EIMS found 653, calculated 652.74
- [0157] [제조예 5] 화합물 **7**의 제조



[0158]

화합물 5-1의 제조

[0160]

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 1-브로모-2-니트로벤젠 15g (0.074mol)을 넣고 dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid 21.9g(0.096mol)을 사용하여 화합물 2-1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-1 18.5g (82 %)를 얻었다.

[0161]

화합물 5-2의 제조

[0162]

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 5-1 20.8g (0.068mol)을 사용하여 화합물 2-2와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-2 6.9g (37%)를 얻었다.

[0163]

화합물 5-3의 제조

[0164]

1L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 5-2 7.7g(0.028mol)을 사용하여 화합물 2-3과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-3 7.4g(76%)를 얻었다.

[0165]

화합물 5-4의 제조

[0166]

3L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 5-3 8.4g(0.024mol)을 사용하여 화합물 2-4과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-4 7.7g(75%)를 얻었다.

[0167]

화합물 5-5의 제조

[0168]

500mL 등근바닥플라스크에 화합물 5-4 4.3g (0.010mol)을 사용하여 화합물 2-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-5 2.0g (52%)를 얻었다.

[0169]

화합물 5-6의 제조

[0170]

7H-벤조[c]카바졸 8.9g(41.10 mmol), 4-(biphenyl-4-yl)-2-chloroquinazoline 15.6g (49.32mmol)을 사용하여 화합물 1-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-6 10.9g(52%)을 얻었다.

[0171]

화합물 5-7의 제조

[0172]

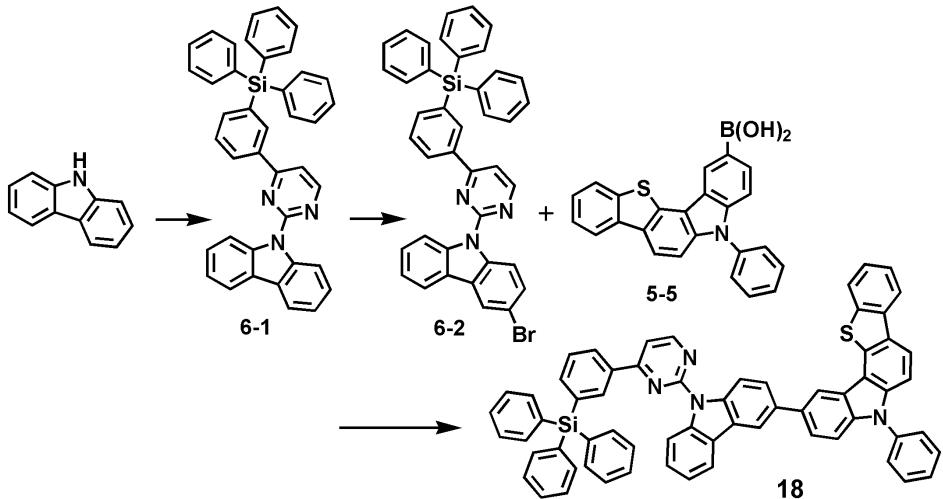
화합물 5-6 15.9g (35.64 mmol)를 사용하여 화합물 1-6과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 5-7 14.6g(78%)를 얻었다.

[0173] 화합물 7의 제조

[0174] 화합물 5-5 6.8g(17.4mmol), 화합물 5-7 11g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 7 5.8g(7.3mmol, 42%)을 얻었다.

[0175] MS/EIMS found 795, calculated 794.96

## [제조예 6] 화합물 18의 제조



## [0177]

[0178] 화합물 6-1의 제조

[0179] 7H-벤조[c]카바졸 8.9g(41.10 mmol), 2-chloro-4-(3-(triphenylsilyl)phenyl)pyrimidine 22.1g (49.32mmol)을 사용하여 화합물 1-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 6-1 16.9g(71%)을 얻었다.

[0180] 화합물 6-2의 제조

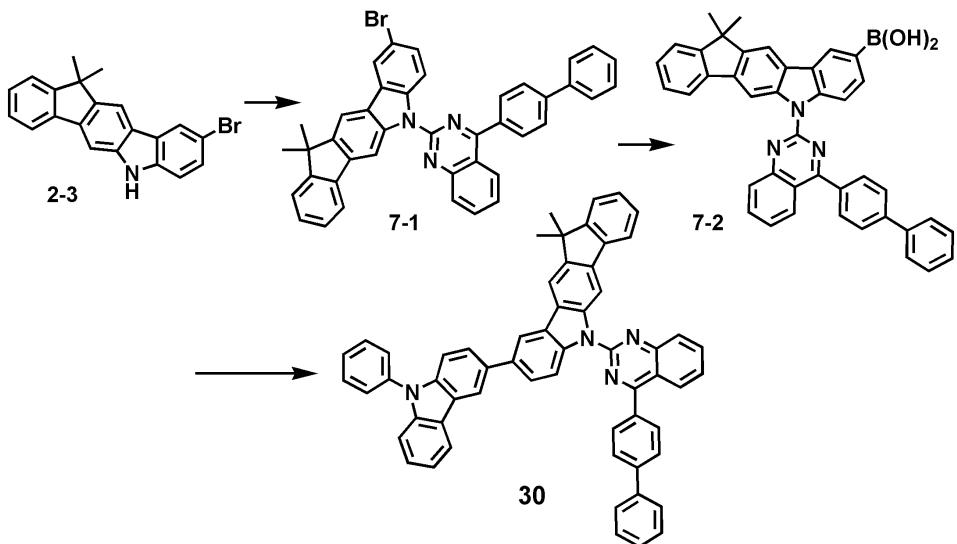
[0181] 화합물 6-1 20.7g (35.64 mmol)를 사용하여 화합물 1-6과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 6-2 16.2g(69%)를 얻었다.

[0182] 화합물 18의 제조

[0183] 화합물 5-5 6.8g(17.4mmol), 화합물 6-2 13.8g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 18 7.6g(8.2mmol, 47%)을 얻었다.

[0184] MS/EIMS found 928, calculated 927.20

## [제조예 7] 화합물 30의 제조



## [0186]

[0187] 화합물 7-1의 제조

3L 2-neck 등근바닥플라스크에 화합물 2-3 9g(0.024mol)를 넣고, 4-(biphenyl-4-yl)-2-chloroquinazoline 9.2g(0.029mol)을 사용하여 화합물 2-4와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 7-1 8.6g(56%)를 얻었다.

[0189] 화합물 7-2의 제조

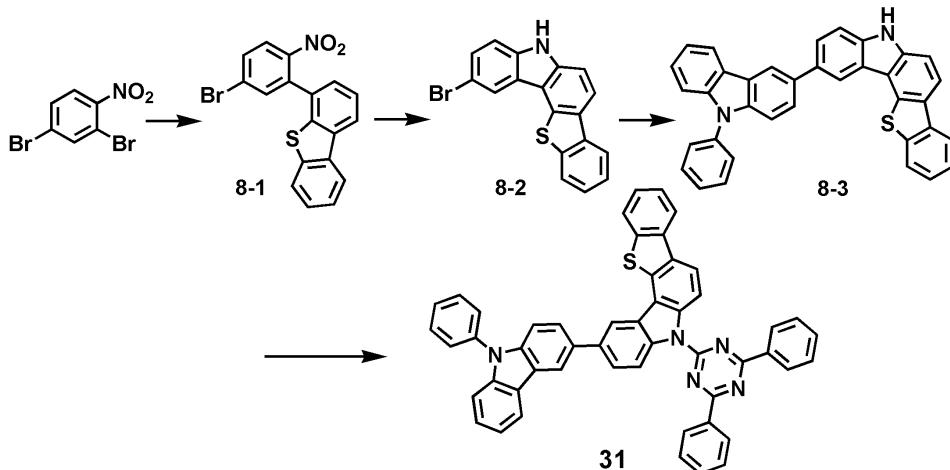
500mL 등근바닥플라스크에 화합물 7-1 6.4g (0.010mol)을 사용하여 화합물 2-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 7-2 3.2g (53%)를 얻었다.

[0191] 화합물 30의 제조

화합물 7-2 10.6g(17.4mmol), 3-bromo-9-phenyl-9H-carbazole 6.7g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 30 9.9g(12.3mmol, 71%)를 얻었다.

MS/EIMS found 805, calculated 804.98

## [제조예 8] 화합물 31의 제조



## [0195]

[0196] 화합물 8-1 합성

2,4-dibromonitrobenzene (37g, 131.5mmol), 4-dibenzothiophenboronic acid (20g, 87.69mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (3.0g, 2.63mmol), toluene (400ml), 1.5M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (100ml)을 넣고 100°C로 교반하였다. 4시간 후 반응을 상온으로 냉각하였다. EA로 추출하고 중류수로 씻어주었다. 황산마그네슘으로 건조하고 감압 증류하였다. 컬럼 분리하여 화합물 8-1 (16g, 47.48%)을 얻었다.

[0198] 화합물 8-2 합성

화합물 8-1 (16g, 41.64mmol), triethylphosphite 100ml, 1,2-dichlorobenzene 100ml를 넣고 100°C로 교반하였다. 4시간 후 상온으로 냉각하였다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 8-2 (5g, 34.08%)를 얻었다.

[0200] 화합물 8-3 합성

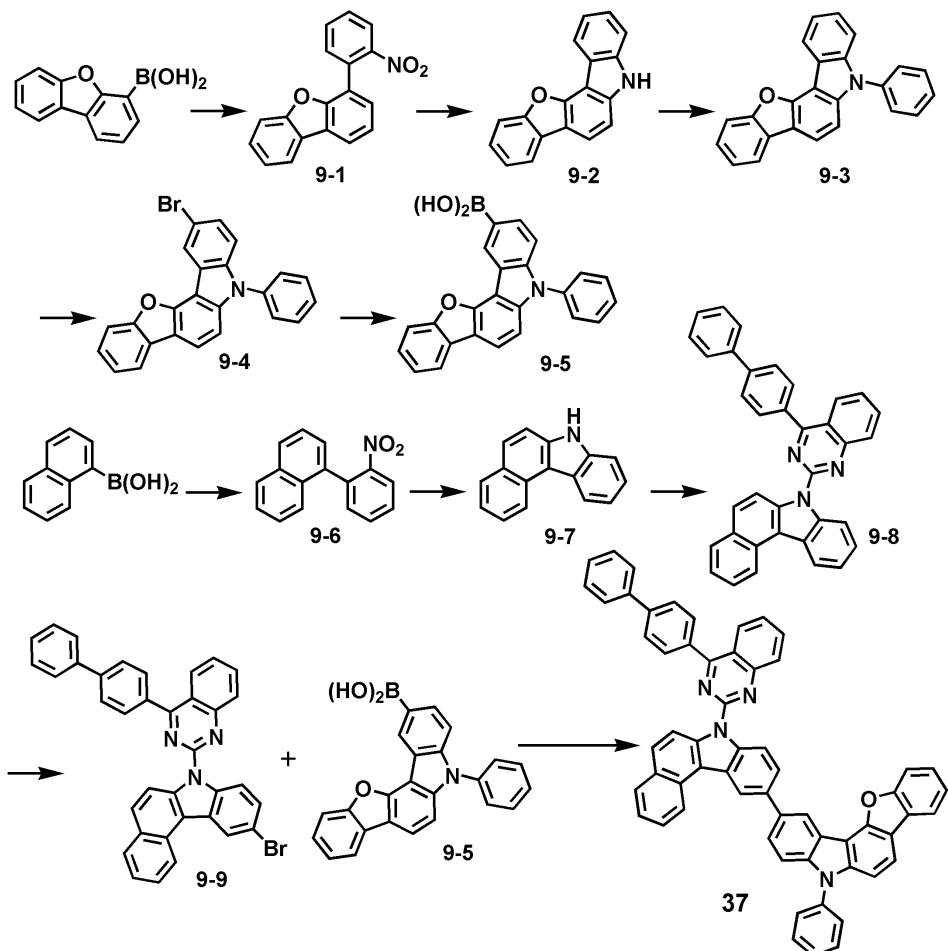
화합물 8-2 (5g, 14.19mmol), N-phenylcarbazole-3-boronic acid (4.9g, 17.03mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.82g, 0.71mmol), toluene (100ml), 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20ml), etanol (20ml)를 넣고 환류 교반하였다. 8시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하였다. 중류수로 씻어주고 황산마그네슘으로 건조하였다. 감압 증류하고 컬럼 분리하여 화합물 8-3 (6g, 82.16%)을 얻었다.

[0202] 화합물 31 합성

화합물 8-3 (6g, 11.65mmol), 2-chloro-4,6-diphenyltriazine (3.74g, 13.99mmol)을 DMF에 녹이고 상온에서 NaH (0.69g, 17.48mmol)을 넣었다. 상온에서 15시간 교반하였다. 메탄올과 중류수를 넣고 생성된 고체를 필터하였다. 고체를 컬럼 분리하여 화합물 31 (5g, 57.543%)을 얻었다.

MS/EIMS found 719.85, calculated 719.20

## [제조예 9] 화합물 37의 제조



하여 화합물 9-7 11.2g (68%)를 얻었다.

[0221] 화합물 9-8의 제조

화합물 9-7 8.9g(41.10 mmol), 4-(biphenyl-4-yl)-2-chloroquinazoline 15.6g (49.32mmol)을 사용하여 화합물 1-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 9-8 10g(42%)을 얻었다.

[0223] 화합물 9-9의 제조

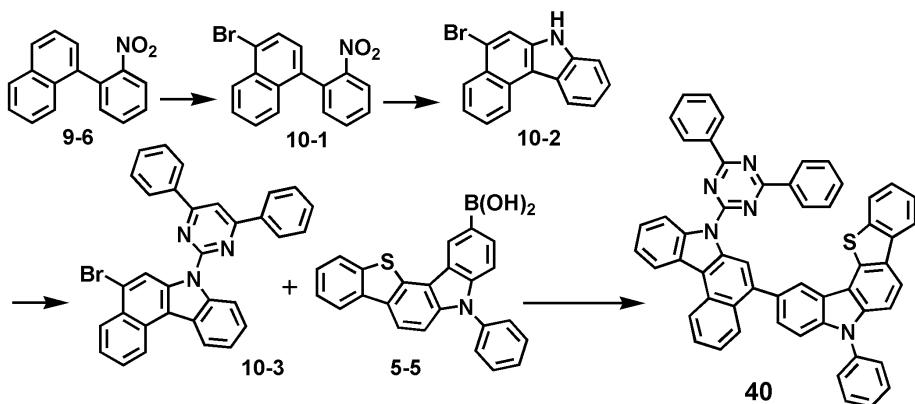
화합물 9-8 17.7g (35.64 mmol)를 사용하여 화합물 1-6과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 9-9 14.2g(69%)를 얻었다.

[0225] 화합물 37의 제조

화합물 8-5 6.6g(17.4mmol), 화합물 8-9 12.0g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 37 7.3g(8.8mmol, 51%)을 얻었다.

[0227] MS/EIMS found 829, calculated 828.95

[제조예 10] 화합물 40의 제조



[0229]

[0230] 화합물 10-1의 제조

화합물 9-6 9.0g(36.1 mmol)과 N-브로모쑥시나이미드 7.6g(43.3 mmol)을 디클로로메탄 300mL에 녹이고 12시간 상온에서 교반시켰다. 감압 증류하고 얻어진 고체를 증류수, 메탄올 및 헥산으로 차례로 세척한 후 화합물 10-1 9.6g(81.3 %)을 얻었다.

[0232]

화합물 10-2의 제조

1L 2-neck 동근바닥플라스크에 화합물 10-1 24.9g (0.076mol)을 사용하여 화합물 2-2와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 10-2 11.9g (52%)를 얻었다.

[0234]

화합물 10-3의 제조

화합물 10-2 12.2g(41.10 mmol), 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine 13.2g(49.32mmol)을 사용하여 화합물 1-5와 동일한 방법으로 제조하여 화합물 10-3 13.4g(62%)을 얻었다.

[0236]

화합물 40의 제조

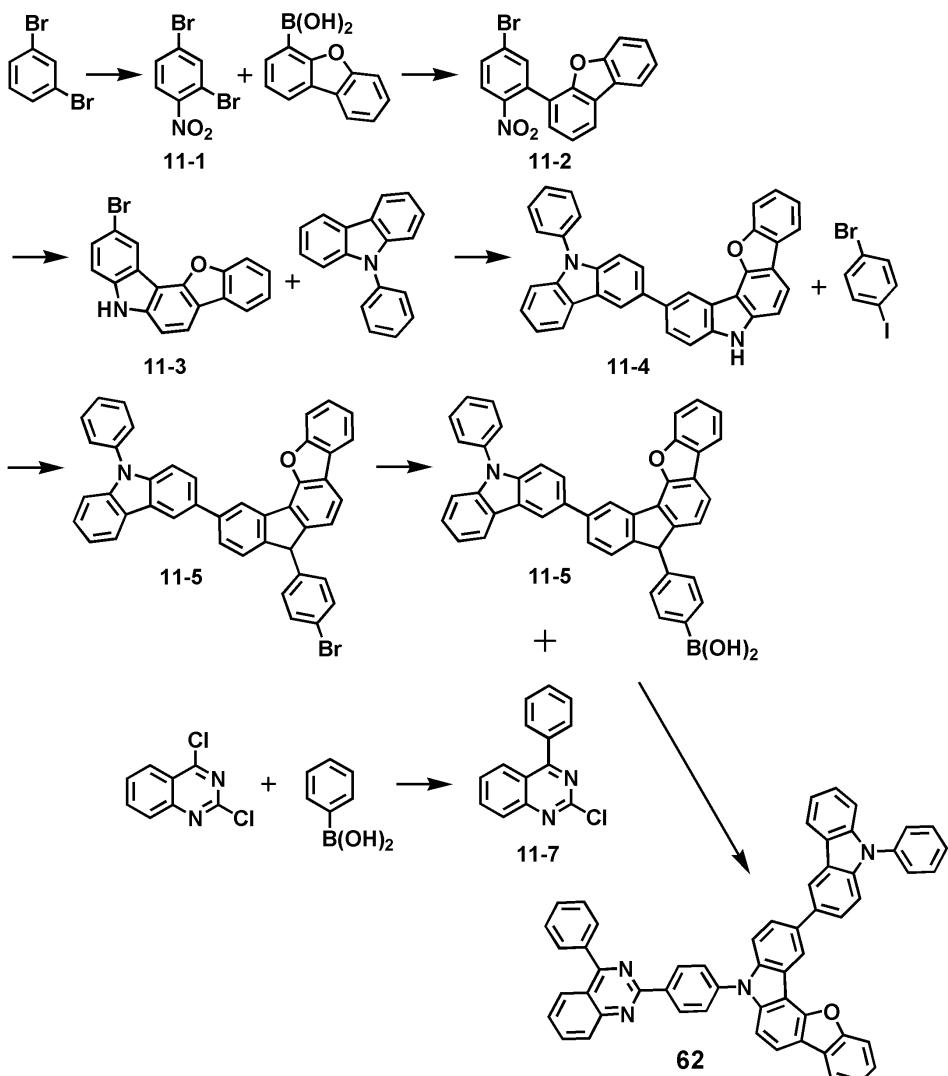
화합물 5-5 6.8g(17.4mmol), 화합물 10-3 11g(20.88mmol)을 사용하여 화합물 1과 동일한 방법으로 제조하여 화합물 40 7.3g(9.2mmol, 53%)을 얻었다.

[0238]

MS/EIMS found 795, calculated 794.96

[0239]

[제조예 11] 화합물 62의 제조



[0240]

[0241] 화합물 11-1의 제조

[0242]

황산 (124 mL)과 60% 질산 (28 mL)를 혼합한 후 0°C로 냉각시킨 다음, 1,3-디브로모벤젠 (50 g, 0.21 mol)을 천천히 적가시키고 30분간 교반시켰다. 교반이 완료된 후 얼음물 (500 mL)를 가하고 EA (300 mL)로 추출하였다. 상기 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조시킨 후 감압증류하고 실리카 컬럼 정제하여 화합물 11-1 (20 g, 34%)을 얻었다.

[0243] 화합물 11-2의 제조

[0244]

화합물 11-1 (30 g, 106.8 mmol), 디벤조[*b,d*]퓨란-4-일보론산 (22.6 g, 106.8 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(6.2g, 5.4mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(34g, 321mmol)을 톨루엔(500mL)/EtOH(100mL)/정제수(100mL)의 혼합용매에 투입한 후 80°C에서 2시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각시킨 다음 정착시켜 수중을 제거하고 유기층을 농축시킨 후 실리카 컬럼 정제하여 화합물 11-2 (20 g, 51%)을 얻었다.

[0245] 화합물 11-3의 제조

[0246]

화합물 11-2 (20 g, 54.3 mmol)을 1,2-디클로로벤젠 (100 mL)에 녹인 후 P(OEt)<sub>3</sub>(100mL)를 첨가하고 150°C에서 20 시간동안 교반시켰다. 상기 반응 혼합물을 상온으로 냉각시키고 용매인 1,2-디클로로벤젠과 P(OEt)<sub>3</sub>은 감압 증류를 통해서 제거시켰다. 그런 다음, EA (500mL) 및 증류수 (50mL)로 추출한 뒤, 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조시킨 후 감압증류하고 실리카 컬럼 정제하여 화합물 11-3 (12 g, 66%)을 얻었다.

[0247] 화합물 11-4의 제조

[0248]

화합물 11-2 (6 g, 17.85 mmol), 9-페닐-9*H*-카바졸-3-일보론산 (6.2 g, 21.6 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(1g, 0.87mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(7.4g, 53.5mmol)을 톨루엔(100mL)/EtOH(20mL)/정제수(20mL)의 혼합용매에 투입한 후 120°C에서 3시간

동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각시킨 다음 정치시켜 수중을 제거하고 유기층을 농축시킨 후 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **11-4** (6.8 g, 76%)을 얻었다.

[0249] 화합물 11-5의 제조

화합물 **11-4** (4.6 g, 9.23 mmol), 1-브로모-4-요오드벤젠 (5.22 g, 18.45 mmol), CuI (880 mg, 4.62 mmol), 1,2-디아미노에탄 (1.24 mL, 18.45 mmol) 및 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.02g, 27.7mmol)을 틀루엔(100mL)에 투입한 후 120°C에서 20시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각시킨 다음 정치시켜 수중을 제거하고 유기층을 농축시킨 후 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **11-5** (5.6 g, 93%)을 얻었다.

[0251] 화합물 11-6의 제조

화합물 **11-5** (5.6 g, 8.57 mmol)을 THF (50 mL)에 녹인 후 -78°C에서 n-BuLi (4.1mL, 2.5M in hexane)을 천천히 가하였다. 동온도에서 1시간동안 교반시킨 후 트리이소프록시보란 (3 mL)를 첨가하고 2시간동안 상온에서 교반시켰다. 교반이 완결되면 염화암모늄 수용액 20 mL로 반응을 종결시킨 후 중류수로 씻어주고 EA로 추출한 뒤 유기층을 무수황산마그네슘으로 건조시킨 후 감압 중류하고 재결정시켜 화합물 **11-6** (2.6 g, 49%)을 얻었다.

[0253] 화합물 11-7의 제조

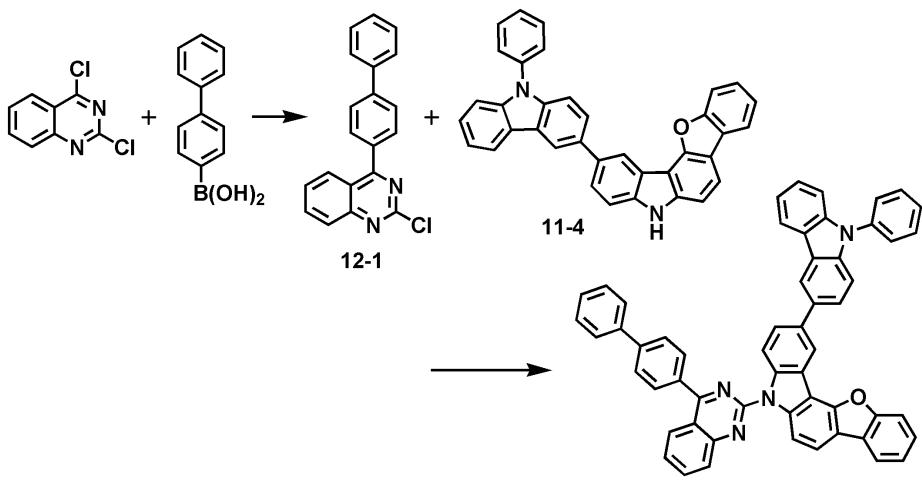
2,4-디클로로퀴나졸린 (16 g, 80.4 mmol), 페닐보론산 (11.8 g, 96.5 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (25.56g, 241mmol) 및 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (4.6g, 4mmol)을 틀루엔(100mL)/EtOH(20mL)/정제수(20mL)의 혼합용매에 투입한 후 80°C에서 15시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각시킨 다음 정치시켜 수중을 제거하고 유기층을 농축시킨 후 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **11-7** (14 g, 72%)을 얻었다.

[0255] 화합물 62의 제조

화합물 **11-6** (9.28 g, 15 mmol), 화합물 **11-7** (3 g, 12.46 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (716mg, 0.62mmol) 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.2g, 37.4mmol)을 틀루엔(50mL)/EtOH(10mL)/정제수(10mL)의 혼합용매에 투입한 후 120°C에서 5시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각시킨 다음 정치시켜 수중을 제거하고 유기층을 농축시킨 후 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **62** (6.1g, 63%)을 얻었다.

[0257] MS/EIMS found 778.90, calculated 778.27

[제조예 12] 화합물 **70**의 제조



[0259]

[0260] 화합물 12-1의 제조

2,4-디클로로퀴나졸린 (5 g, 25.1 mmol), 바이페닐-4-일보론산 (5.4 g, 27.3mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8g, 75.3mmol) 및 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.45g, 1.26mmol)을 틀루엔(120mL)/EtOH(30mL)/정제수(30mL)의 혼합용매에 투입한 후 120°C에서 15시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 실온으로 냉각시킨 다음 정치시켜 수중을 제거하고 유기층을 농축시킨 후 실리카 컬럼 정제하여 화합물 **12-1** (6.2 g, 78%)을 얻었다.

[0262] 화합물 70의 제조

[0263] 화합물 11-4 (2.3g, 4.6 mmol)과 화합물 12-1 (1.75 g, 5.5 mmol)을 DMF (33 mL)에 혼탁한 뒤 60% NaH (221 mg, 5.5mmol)를 상온에서 투입시키고 12시간 동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후 정제수 (500 mL)를 투입시키고 감압여과시켰다. 얻어진 고체를 MeOH/EA, DMF 및 EA/THF로 차례로 트리터레이션(trituration)하고 MC에 녹여 실리카 필터시킨 후 MeOH/EA로 트리터레이션(trituration)하여 화합물 70 (1.7 g, 47%)를 얻었다.

[0264] MS/EIMS found 778.90, calculated 778.27

[0265] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0266] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막( $15\Omega/\square$ )을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 [4,4',4"-tris(N,N-(2-naphthyl)-phenylamino)triphenylamine]을 넣고 챔버 내의 진공도가  $10^{-6}$  torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐 (N,N'-di(4-biphenyl)-N,N'-di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 31을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 D-16을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 10 %중량으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 정공 전달층 위에 30 nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자전달층으로써 Alq [tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III)]를 20 nm 두께로 증착한 다음, 전자주입층으로 Liq (lithium quinolate)를 1 내지 2 nm 두께로 증착한 후, 다른 진공증착 장비를 이용하여 Al 음극을 150 nm의 두께로 증착하여 OLED소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은  $10^{-6}$  torr하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0267] 그 결과, 5.6V의 전압에서  $7.24 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며,  $2600 \text{ cd/m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.

[0268] [실시예 2] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0269] 발광재료로서 호스트에는 화합물 51을 사용 한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0270] 그 결과, 4.8 V의 전압에서  $2.25 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며,  $930 \text{ cd/m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.

[0271] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0272] 발광재료로서 호스트에는 화합물 52를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0273] 그 결과, 5.3 V의 전압에서  $4.76 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며,  $1820 \text{ cd/m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.

[0274] [비교예 1] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0275] 발광재료로서 호스트에는 4,4 '-N,N'-다이카바졸-바이페닐 (4,4 '-N,N'-dicarbazole-biphenyl)을 사용하여 발광층을 증착하고, 상기 발광층 위에 정공 저지층으로 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)(4-페닐페놀레이토) [aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate]을 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0276] 그 결과, 7.2 V의 전압에서  $9.52 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며,  $3000 \text{ cd/m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.

[0277] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0278] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막( $15\Omega/\square$ )을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 중류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기판 홀더에 ITO기판을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에  $N^1,N^{1'}-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이일$ 비스( $N^1-(나프탈렌-$

1-일)-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-다이페닐벤젠-1,4-다이아민) (N<sup>1</sup>,N<sup>1'</sup>-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(N<sup>1</sup>-(naphthalen-1-yl)-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-diphenylbenzene-1,4-diimine)을 넣고 챔버 내의 진공도가 10<sup>-6</sup> torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N,N'-다이(4-바이페닐)-N,N'-다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐 (N,N'-di(4-biphenyl)-N,N'-di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 70을 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-7을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 4 %중량으로 도핑 함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-다이(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 (2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole)을 넣고, 또 다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 50 %중량으로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10<sup>-6</sup> torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

[0279] 그 결과, 4.8V의 전압에서 15.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1800 cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.

[0280] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0281] 발광재료로서 호스트에는 화합물 62, 도판트에는 화합물 D-7을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0282] 그 결과, 3.3 V의 전압에서 6.72 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 820 cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.

[0283] [실시예 6] 본 발명에 따른 유기 전자재료용 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0284] 발광재료로서 호스트에는 화합물 61, 도판트에는 화합물 D-7을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0285] 그 결과, 4.5 V의 전압에서 13.2 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 1320 cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.

[0286] [비교예 2] 종래에 발광재료를 이용한 OLED 소자 제작

[0287] 발광재료로서 호스트에는 4,4 '-N,N'-다이카바졸-바이페닐 (4,4 '-N,N'-dicarbazole-biphenyl), 도판트로는 화합물 D-11을 사용하여 발광층을 증착하고, 상기 발광층 위에 정공 저지층으로 알루미늄(III) 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이토)(4-페닐페놀레이토) [aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinate)4-phenylphenolate]을 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0288] 그 결과, 9.4 V의 전압에서 54.4 mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흘렀으며, 2300 cd/m<sup>2</sup>의 적색발광이 확인되었다.

[0289] 본 발명에서 개발한 유기 전자 재료용 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명에 따른 유기 전자 재료용 화합물을 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압을 강하시켜줌으로써 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력을 개선시킬 수 있었다.

专利名称(译)	有机电子材料用新型化合物和使用该化合物的有机电致发光器件技术领域本发明涉及有机电子材料用新型化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020120052879A</a>	公开(公告)日	2012-05-24
申请号	KR1020110119015	申请日	2011-11-15
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	SHIN HYO NIM 신효님 KIM CHI SIK 김치식 LEE SU HYUN 이수현 NA HONG YOEP 나홍엽 YOON SEOK KEUN 윤석근 YANG SOO JIN 양수진 LEE SOO YONG 이수용 CHO YOUNG JUN 조영준 PARK KYOUNG JIN 박경진 LEE KYUNG JOO 이경주 KIM BONG OK 김봉옥		
发明人	신효님 김치식 이수현 나홍엽 윤석근 양수진 이수용 조영준 박경진 이경주 김봉옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07F7/0814 H01L51/0067 H01L51/0072 C07D471/04 H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/006 H01L51/0085 C07D403/14 C07D409/14 C07D495/04 C07D403/04 C07D407/14 C07D491/048 C07D487/04 H01L51/0094 H01L51/0081 Y02B20/181 H01L51/5016 H01L51/50 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/1096 H05B33/20		
代理人(译)	李昌勋		

优先权

1020100113627 2010-11-16 KR

外部链接

[Espacenet](#)

摘要(译)

本发明涉及用于有机电子材料的新型化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。并且根据本发明的用于有机电子材料的化合物具有以下优点：通过电子传输效率高来降低器件的驱动电压并且在元件制造中防止结晶，分层优异并且改善电流特性通过改善器件和功率效率，发光效率和寿命特性可以制造出与先前存在的材料相比较好的OLED器件。

