



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0085198
(43) 공개일자 2019년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0069 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0002395
(22) 출원일자 2018년01월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
(72) 발명자
야마다니, 아키노리
일본 가나가와켄 요코하마시 츠루미쿠 수가사와초
2-7 주식회사 삼성 요코하마 연구소내
(74) 대리인
특허법인 고려

전체 청구항 수 : 총 24 항

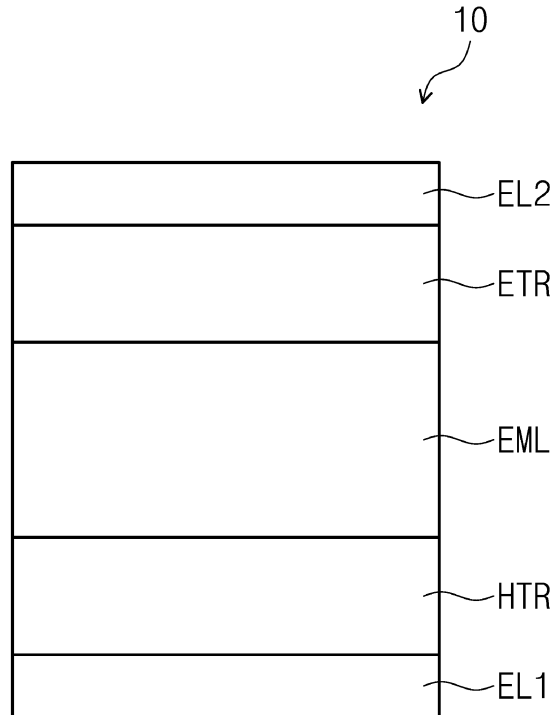
(54) 발명의 명칭 유기 전계 발광 소자 및 유기 전계 발광 소자용 다환 화합물

(57) 요약

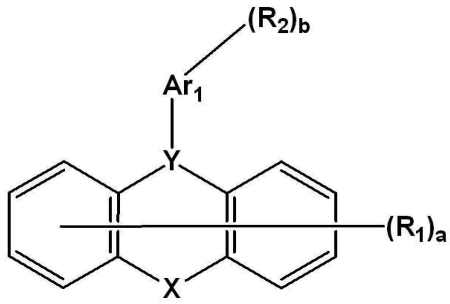
본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 이에 사용되는 다환 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다. 하기 화학식 1에서, Y는 B, P=O, 또는 P=S이고, X는 SiR₃R₄, 또는 GeR₅R₆이다. R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 NAr₂Ar₃이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



(52) CPC특허분류

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/008 (2013.01)

H01L 51/5028 (2013.01)

H01L 51/5048 (2013.01)

C09K 2211/188 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극;

상기 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역;

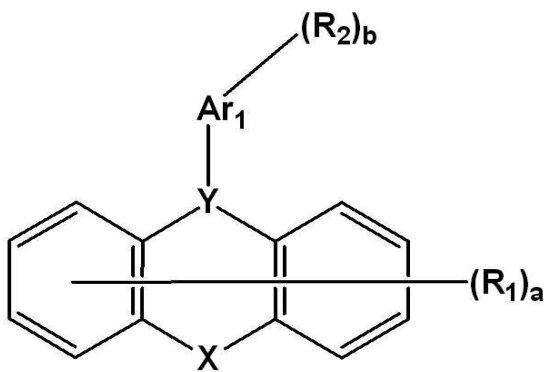
상기 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층;

상기 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역; 및

상기 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극을 포함하고,

상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Y는 B, P=O, 또는 P=S이고,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 NAr₂Ar₃이고,

Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

X는 SiR₃R₄, 또는 GeR₅R₆이고,

R₃ 내지 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

a는 0 이상 8 이하의 정수이고,

b는 0 이상 5 이하의 정수이고,

$a+b \neq 0$ 이고,

R_1 이 NAr_2Ar_3 일 경우, a는 1 이상 8 이하의 정수이고,

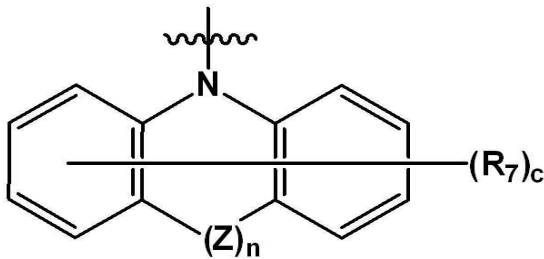
R_2 가 NAr_2Ar_3 일 경우, b는 1 이상 5 이하의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Z는 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr_{11} , $POAr_{12}$, $CAr_{14}Ar_{15}$, $SiAr_{16}Ar_{17}$, $GeAr_{18}Ar_{19}$, 또는 BAr_{20} 이고,

n은 0 또는 1이고,

Ar_{11} 내지 Ar_{20} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

R_7 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

c는 0 이상 8 이하의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 b는 1이고,

상기 R_2 가 상기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 a는 1 또는 2이고,

상기 R_1 이 상기 화학식 2로 표시되는 유기 전계 발광 소자.

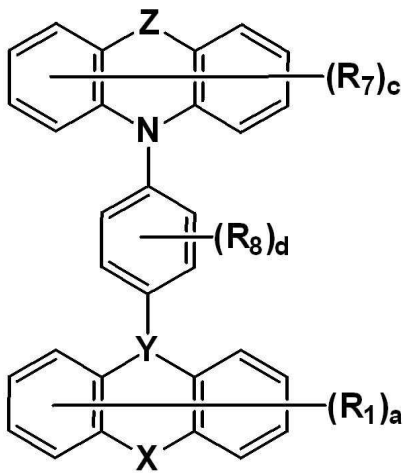
청구항 5

제2항에 있어서,

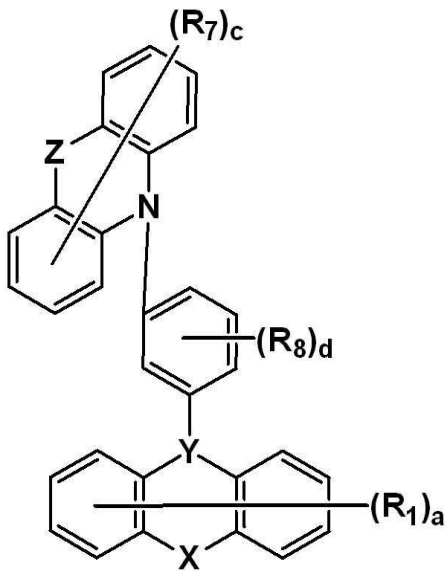
상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-3 중 적어도 하나로 표시되는 유기 전계 발광

소자:

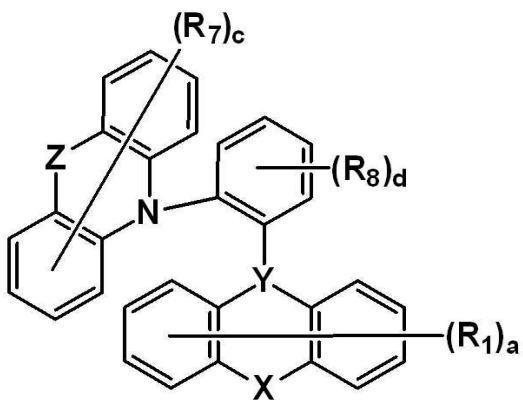
[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



[화학식 3-3]



상기 화학식 3-1 내지 3-3에서,

R₇은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이

하의 헤테로아릴기이고,

d는 0 이상 4 이하의 정수이고,

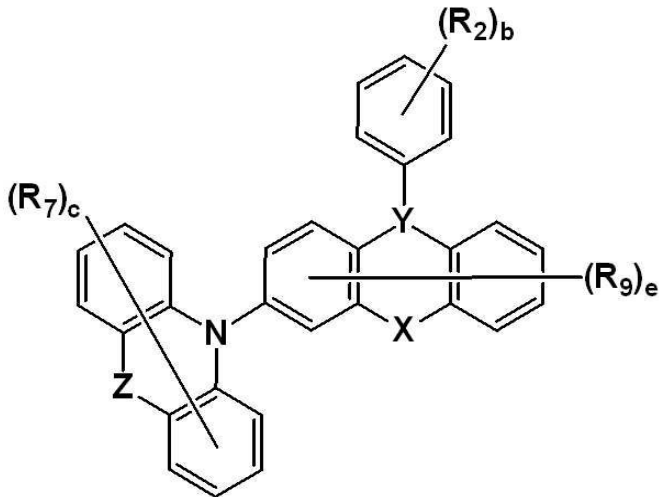
R₁, R₇, a, c, X, Y, Z는 청구항 1 및 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 6

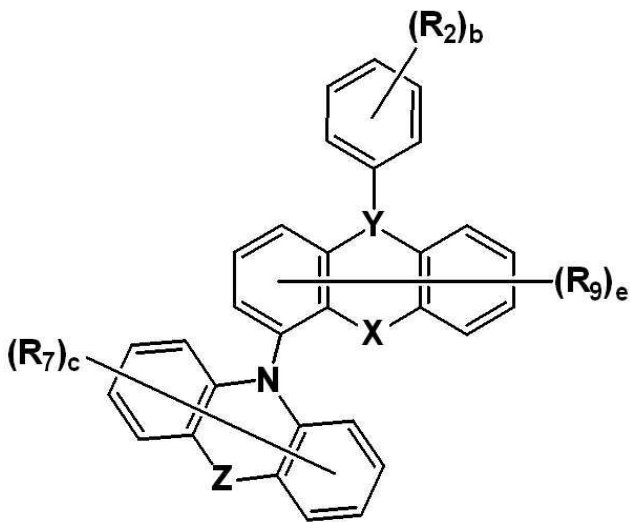
제2항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 4-1 내지 4-4 중 어느 하나로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

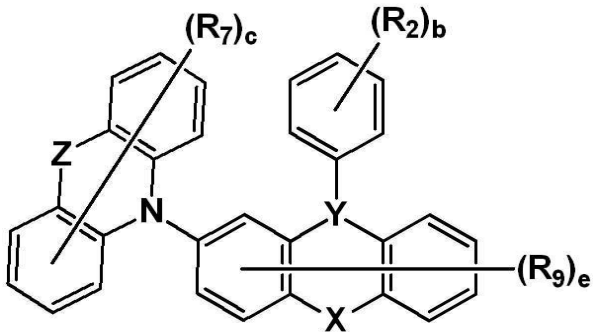
[화학식 4-1]



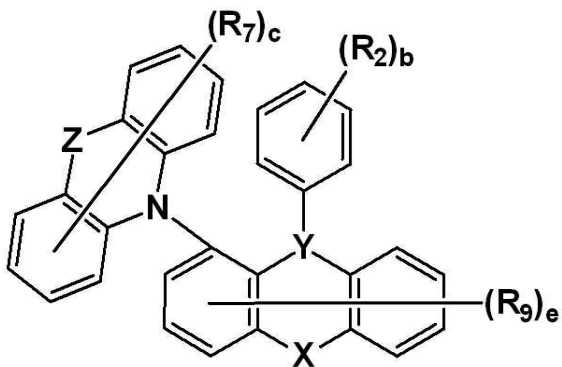
[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



[화학식 4-4]



상기 화학식 4-1 내지 4-4에서,

R_2 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 인접하는 기와 연결되어 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

e 는 0 이상 7 이하의 정수이고,

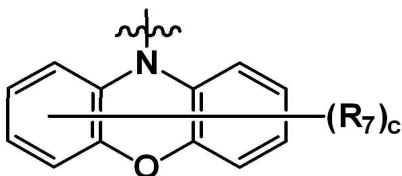
R_7 , b , c , X , Y , Z 는 청구항 1 및 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 7

제2항에 있어서,

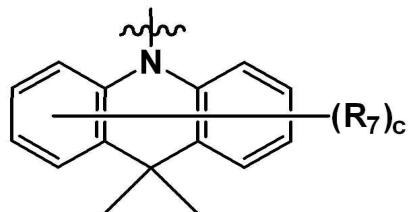
상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2-1 내지 2-14 중 어느 하나로 표시되는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 2-1]

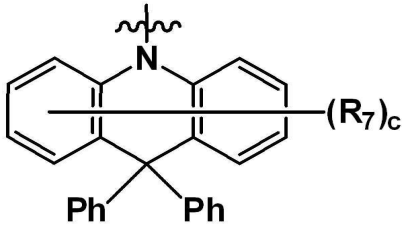


[화학식 2-3]

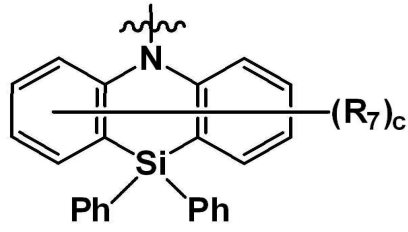
[화학식 2-2]



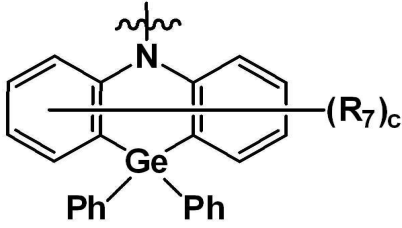
[화학식 2-4]



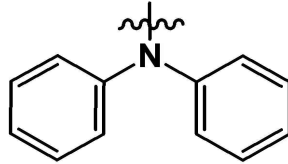
[화학식 2-5]



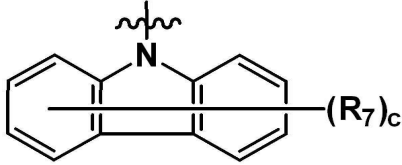
[화학식 2-6]



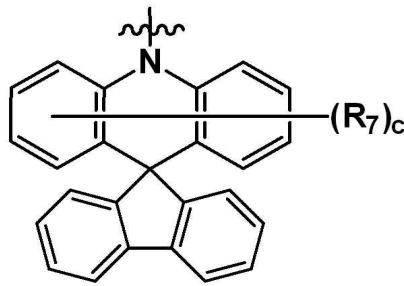
[화학식 2-7]



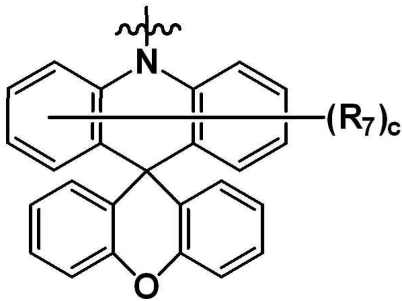
[화학식 2-8]



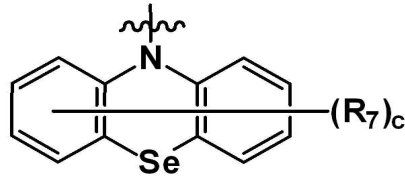
[화학식 2-9]



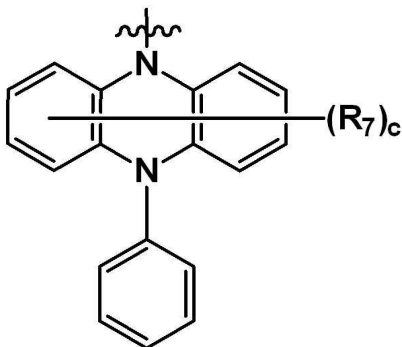
[화학식 2-10]



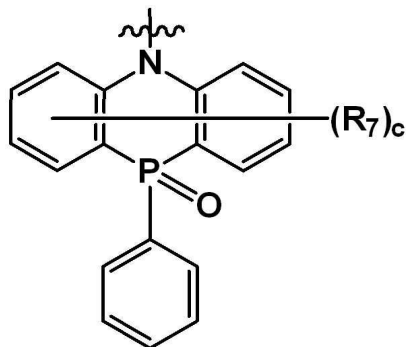
[화학식 2-11]



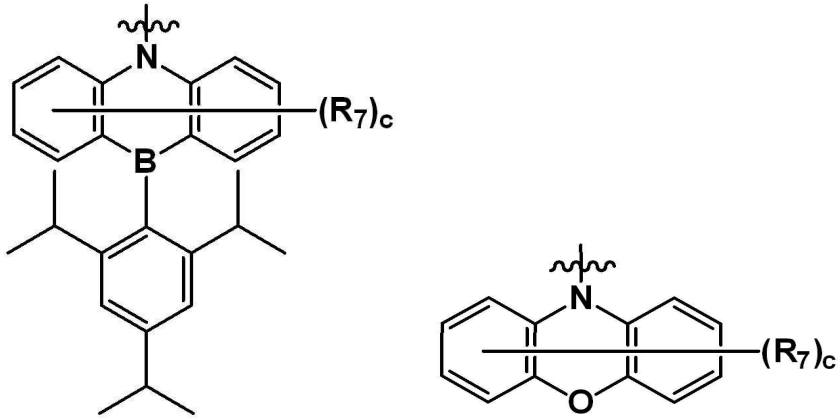
[화학식 2-12]



[화학식 2-13]



[화학식 2-14]



상기 화학식 2-1 내지 2-14에서,

R_7 , 및 c 는 청구항 1 및 2에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기인 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 발광층은

호스트 및 도펀트를 포함하고,

상기 도펀트가

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은

최저 일중항 에너지 준위(S_1)와 최저 삼중항 에너지 준위(T_1)의 에너지 차(ΔE_{ST})가 0.2eV 이하인 유기 전계 발광 소자.

청구항 11

제1항에 있어서,

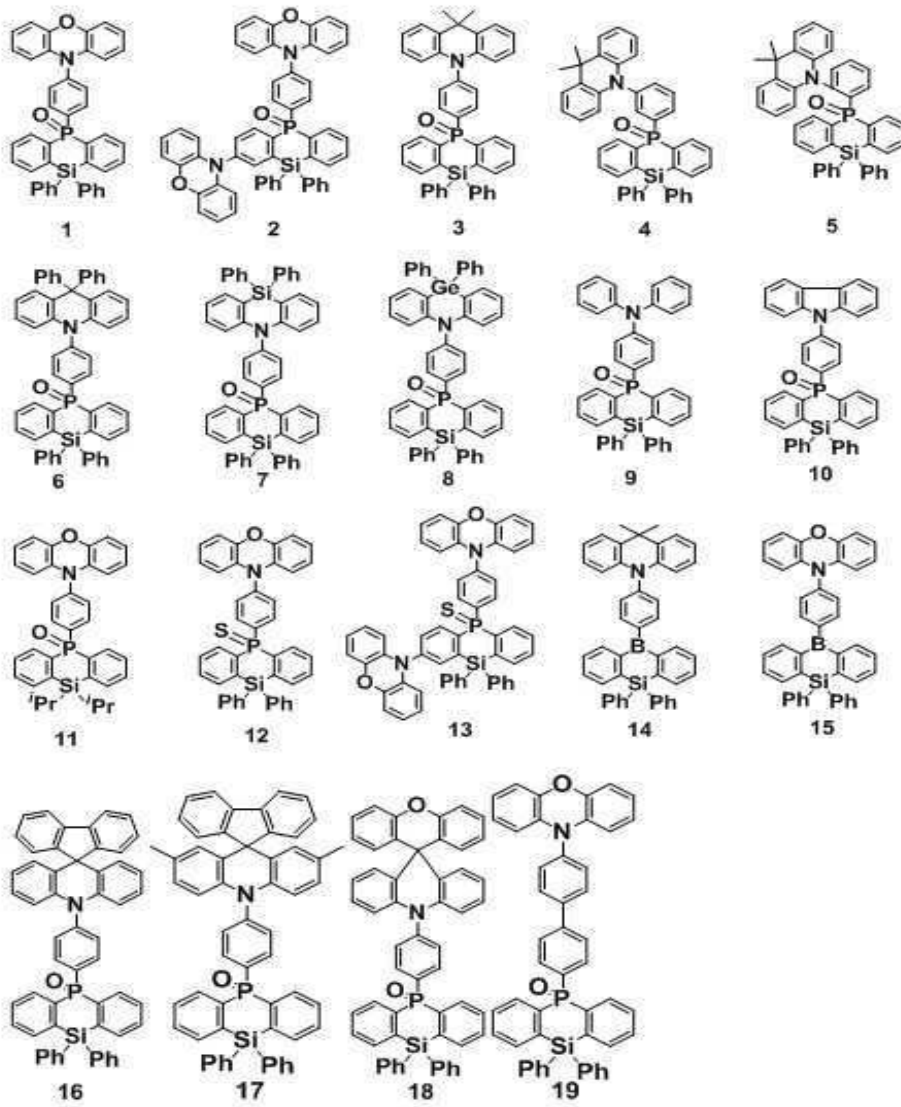
상기 발광층의 최대 발광 파장은 510nm 이하인 유기 전계 발광 소자.

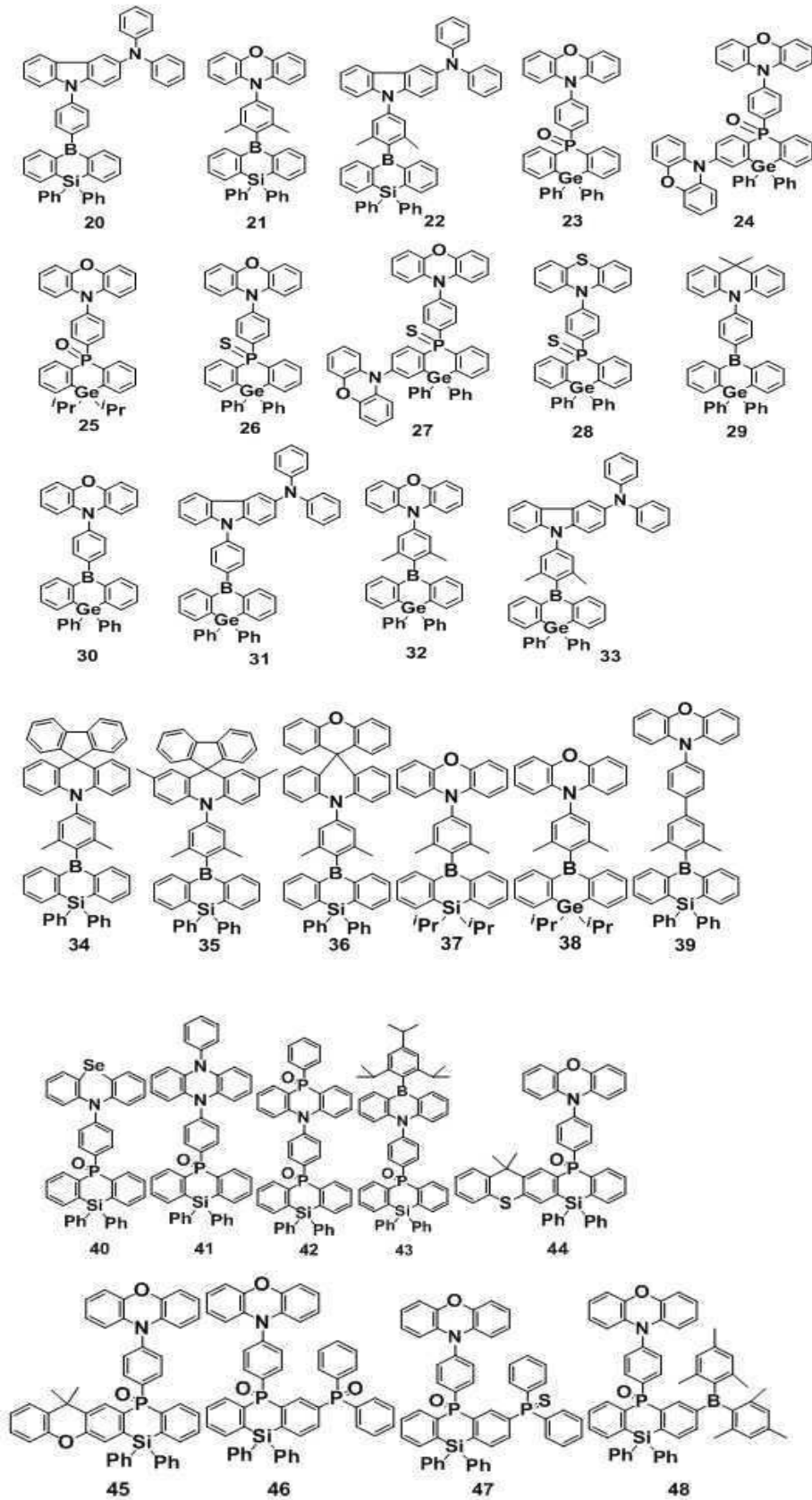
청구항 12

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 선택되는 적어도 하나인 것인 유기 전계 발광 소자:

[화합물군 1]



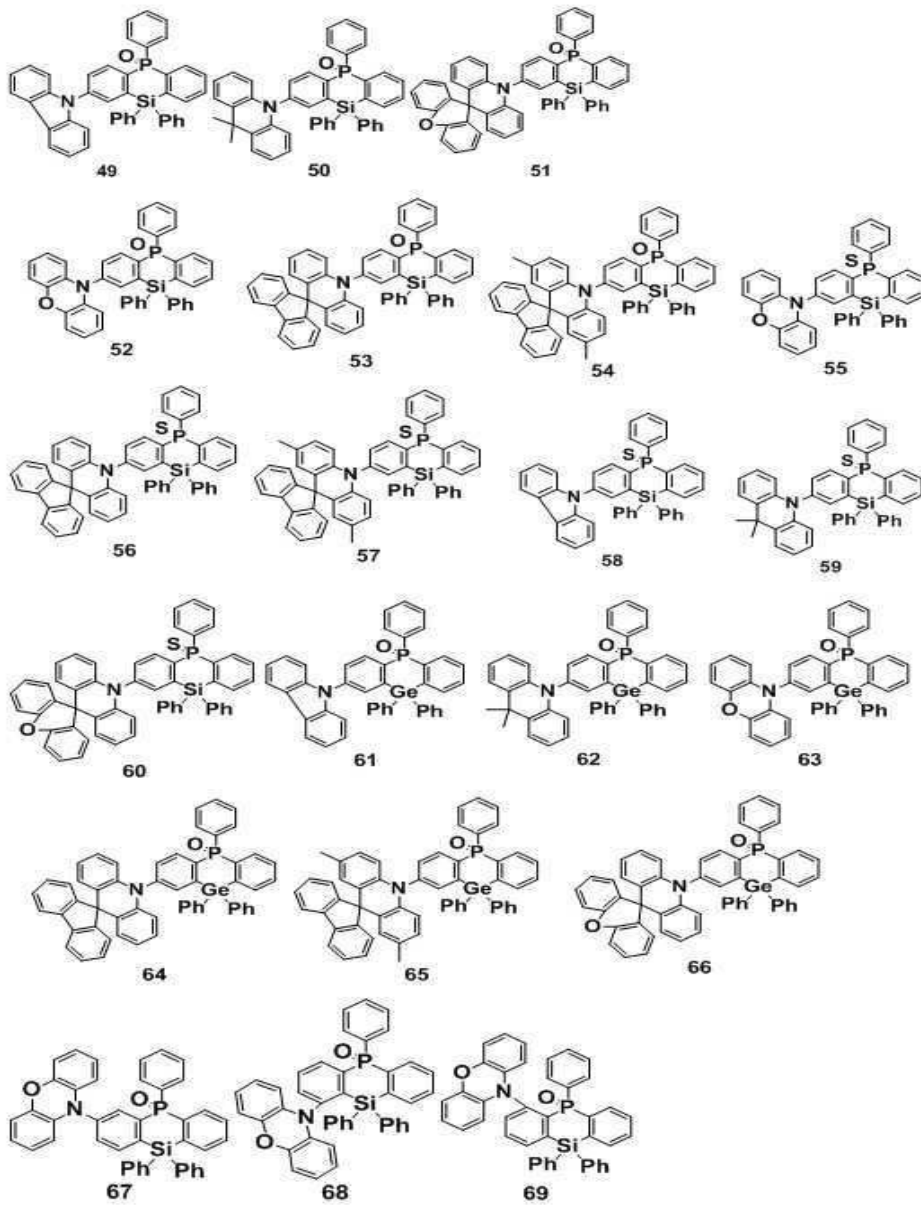


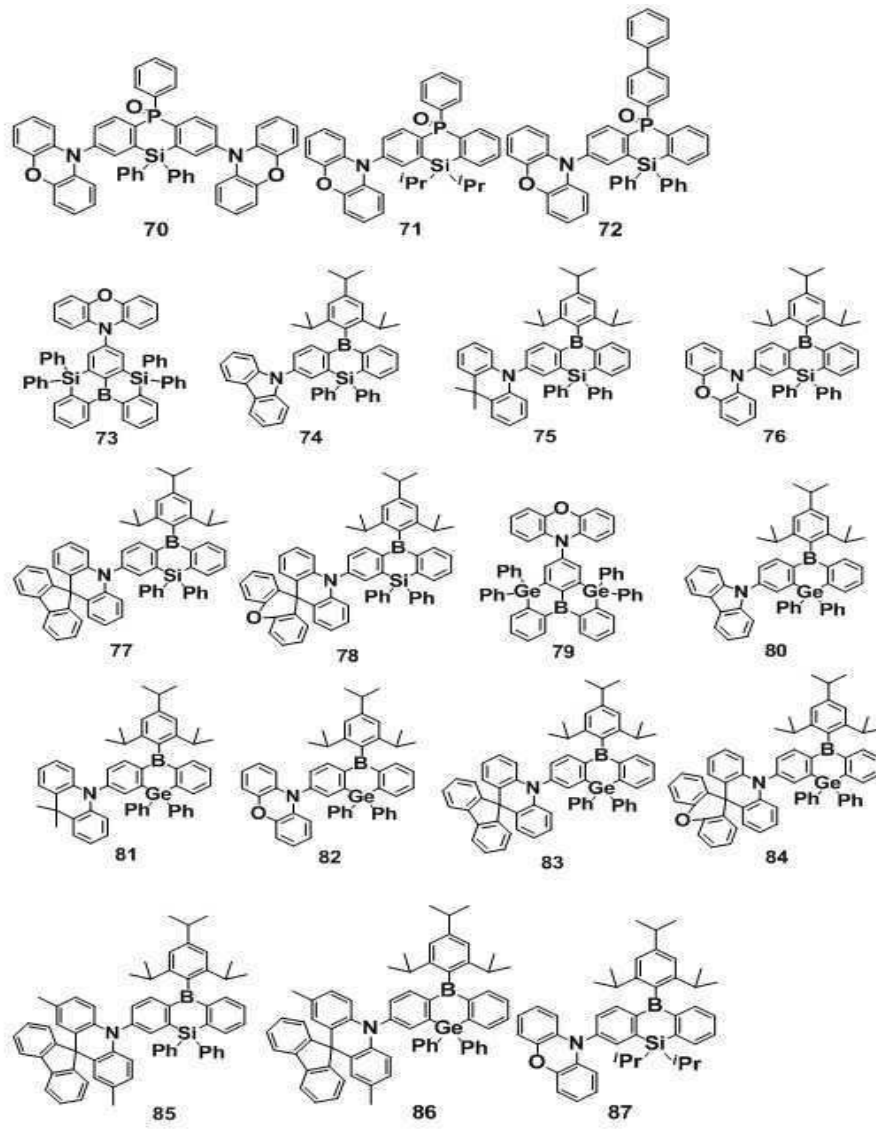
청구항 13

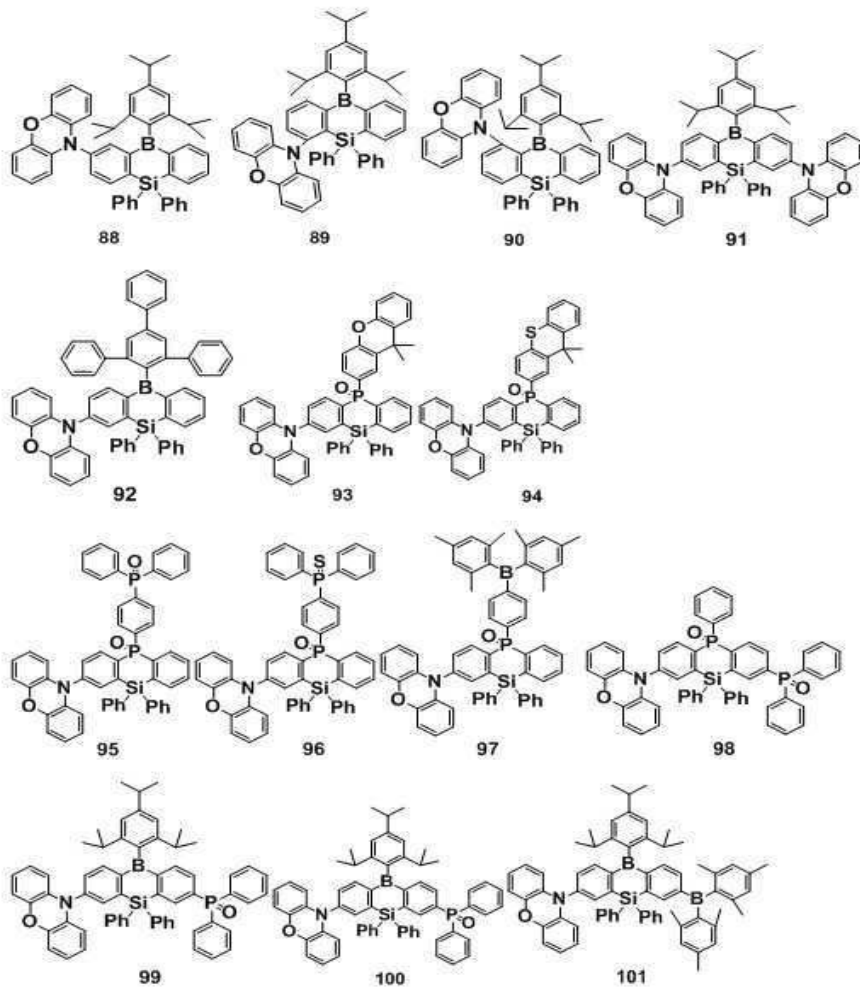
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화합물군 2에 표시된 화합물들 중 선택되는 적어도 하나인 것인 유기 전계 발광 소자:

[화합물군 2]



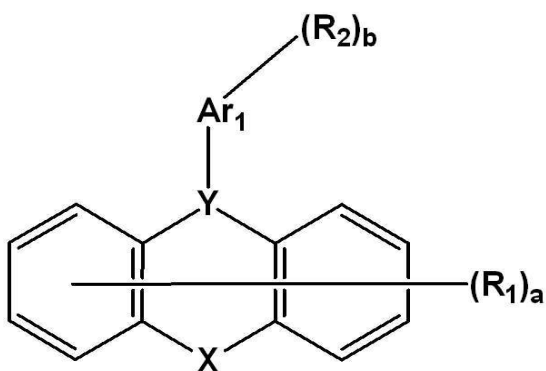




청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Y는 B, P=O, 또는 P=S이고,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아탈킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴

기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 NAr_2Ar_3 이고,

Ar_1 내지 Ar_3 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, Ar_2 및 Ar_3 는 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

X 는 SiR_3R_4 , 또는 GeR_5R_6 이고,

R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

a 는 0 이상 8 이하의 정수이고,

b 는 0 이상 5 이하의 정수이고,

$a+b \neq 0$ 이고,

R_1 이 NAr_2Ar_3 일 경우, a 는 1 이상 8 이하의 정수이고,

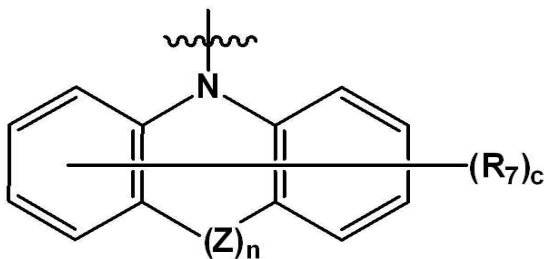
R_2 가 NAr_2Ar_3 일 경우, b 는 1 이상 5 이하의 정수이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

Z 는 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr_{11} , $POAr_{12}$, $CAr_{14}Ar_{15}$, $SiAr_{16}Ar_{17}$, $GeAr_{18}Ar_{19}$, 또는 BAr_{20} 이고,

n 은 0 또는 1이고,

Ar_{11} 내지 Ar_{20} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

R_7 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

c 는 0 이상 8 이하의 정수이다.

청구항 16

제15항에 있어서,
 상기 b는 1이고,
 상기 R₂가 상기 화학식 2로 표시되는 다환 화합물.

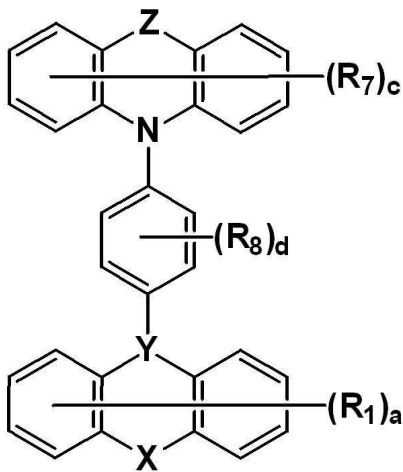
청구항 17

제15항에 있어서,
 상기 a는 1 또는 2이고,
 상기 R₁이 상기 화학식 2로 표시되는 다환 화합물.

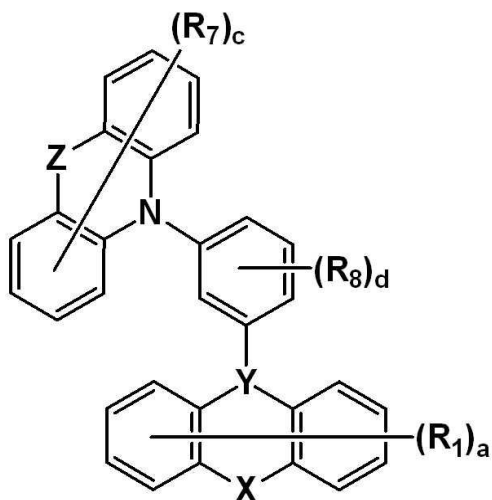
청구항 18

제15항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-3 중 어느 하나로 표시되는 다환 화합물:

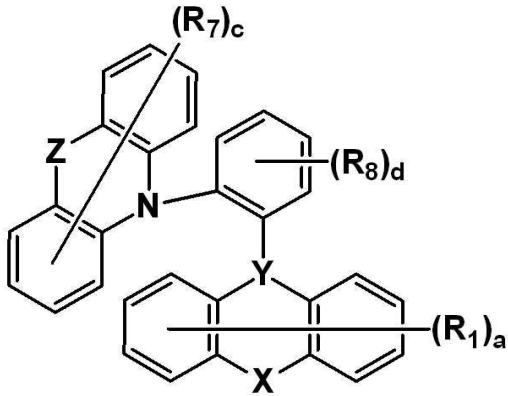
[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



[화학식 3-3]



상기 화학식 3-1 내지 3-3에서,

R_8 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고,

d 는 0 이상 4 이하의 정수이고,

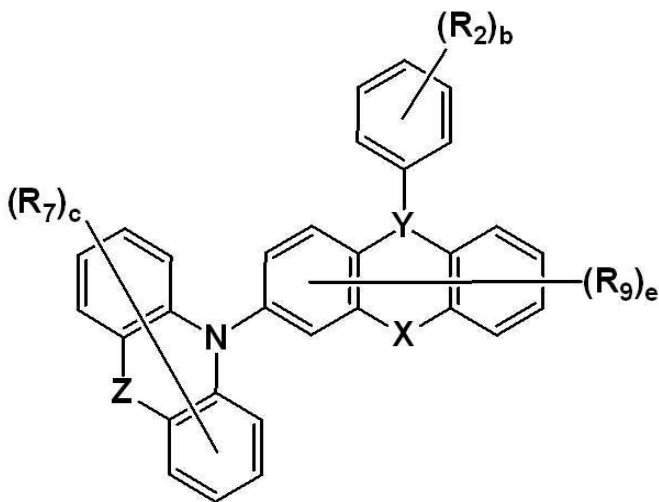
R_1 , R_7 , a , c , X , Y , Z 는 청구항 14 및 15에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 19

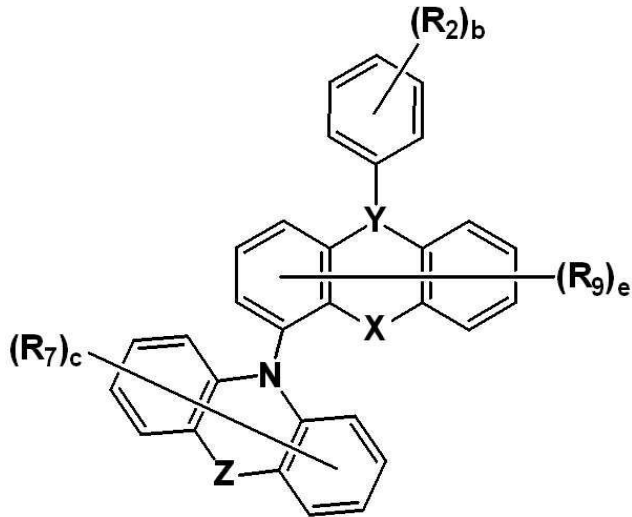
제15항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 4-1 내지 4-4 중 어느 하나로 표시되는 다환 화합물:

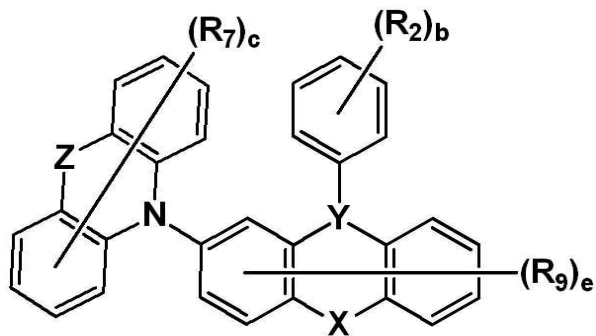
[화학식 4-1]



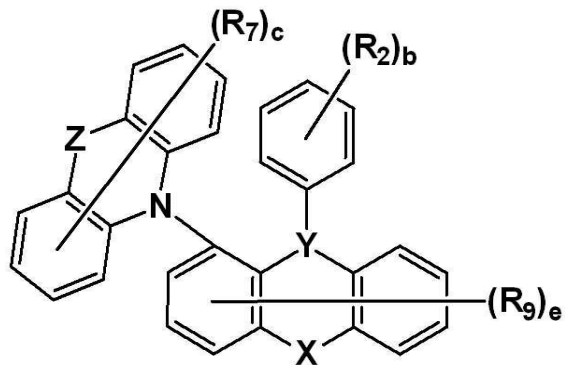
[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



[화학식 4-4]



상기 화학식 4-1 내지 4-4에서,

R_2 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 인접하는 기와 연결되어 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

e 는 0 이상 7 이하의 정수이고,

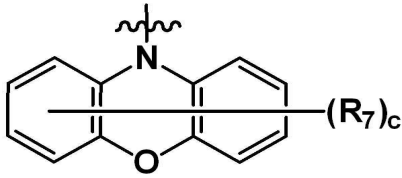
R_7 , b , c , X , Y , Z 는 청구항 14 및 15에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 20

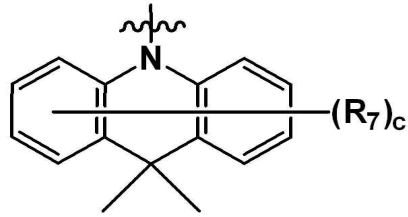
제15항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2-1 내지 2-14 중 어느 하나로 표시되는 다환 화합물:

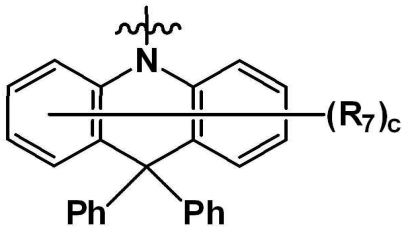
[화학식 2-1]



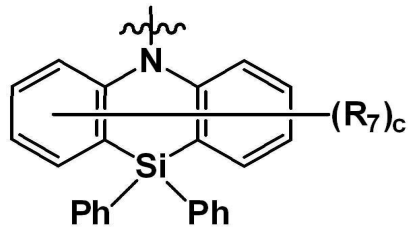
[화학식 2-2]



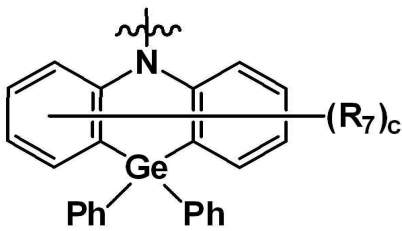
[화학식 2-3]



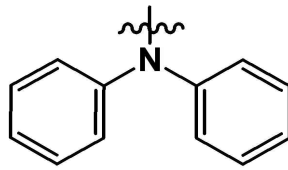
[화학식 2-4]



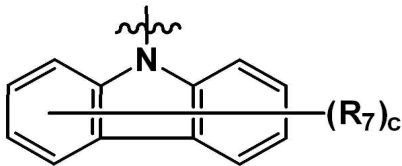
[화학식 2-5]



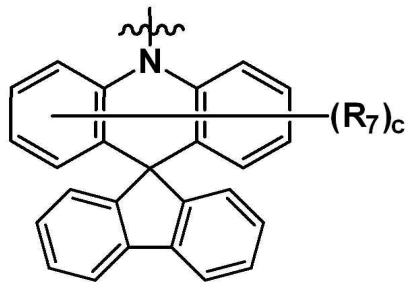
[화학식 2-6]



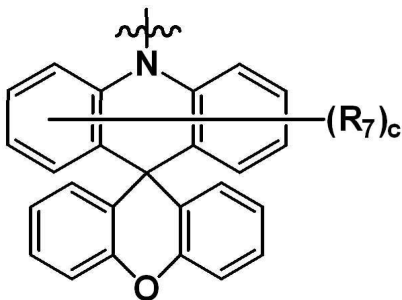
[화학식 2-7]



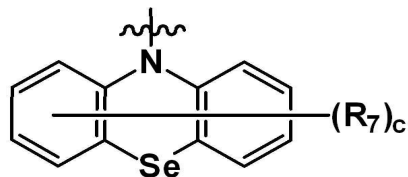
[화학식 2-8]



[화학식 2-9]

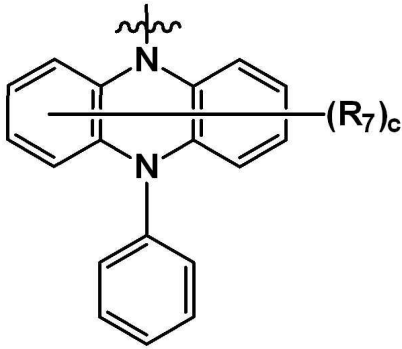


[화학식 2-10]

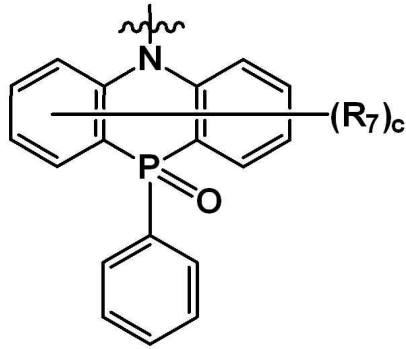


[화학식 2-11]

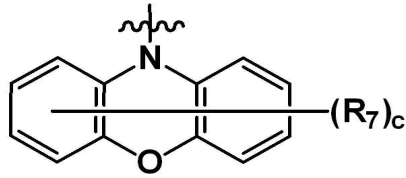
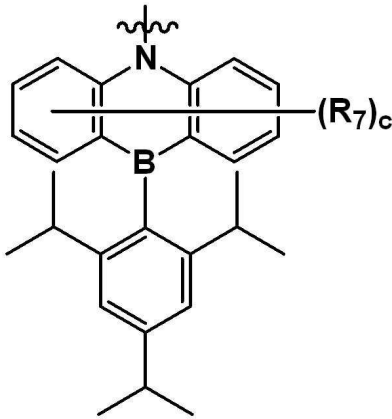
[화학식 2-12]



[화학식 2-13]



[화학식 2-14]



상기 화학식 2-1 내지 2-14에서,

R_7 , 및 c 는 청구항 14 및 15에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 21

제14항에 있어서,

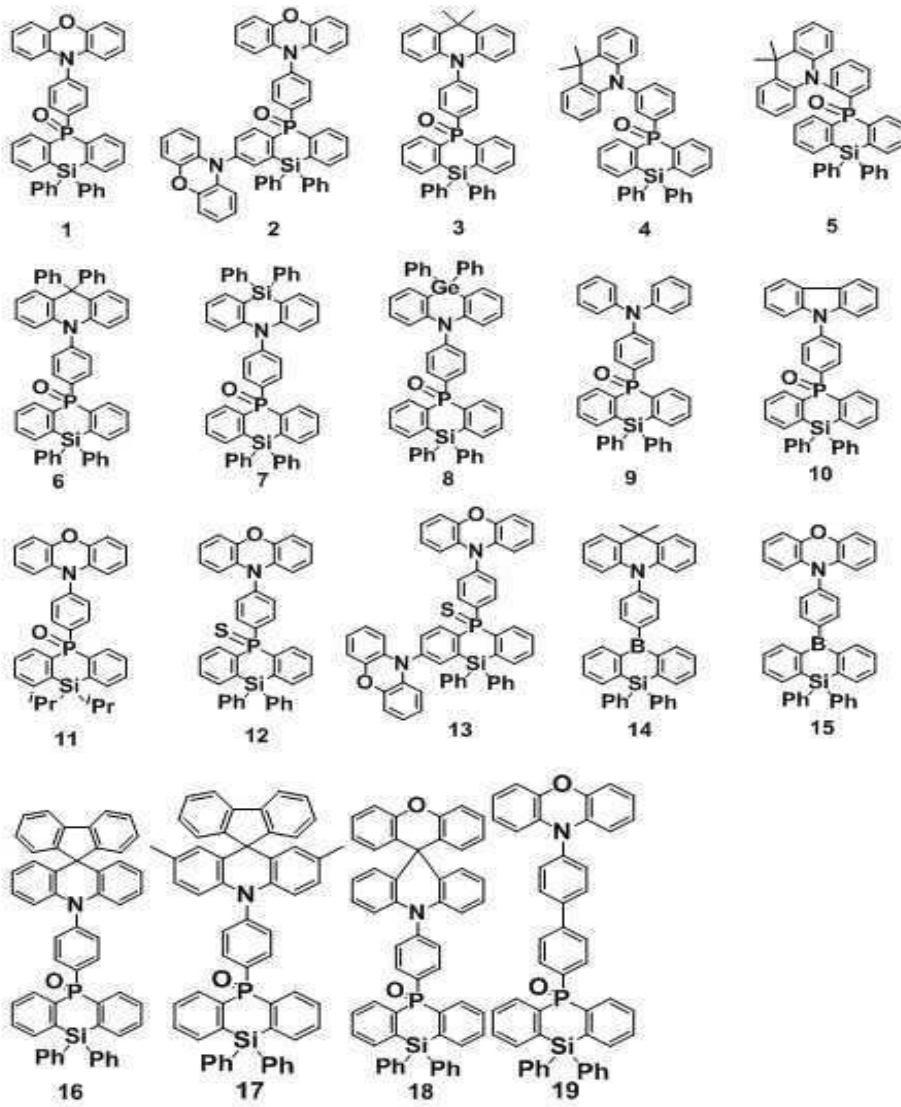
상기 R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기인 다환 화합물.

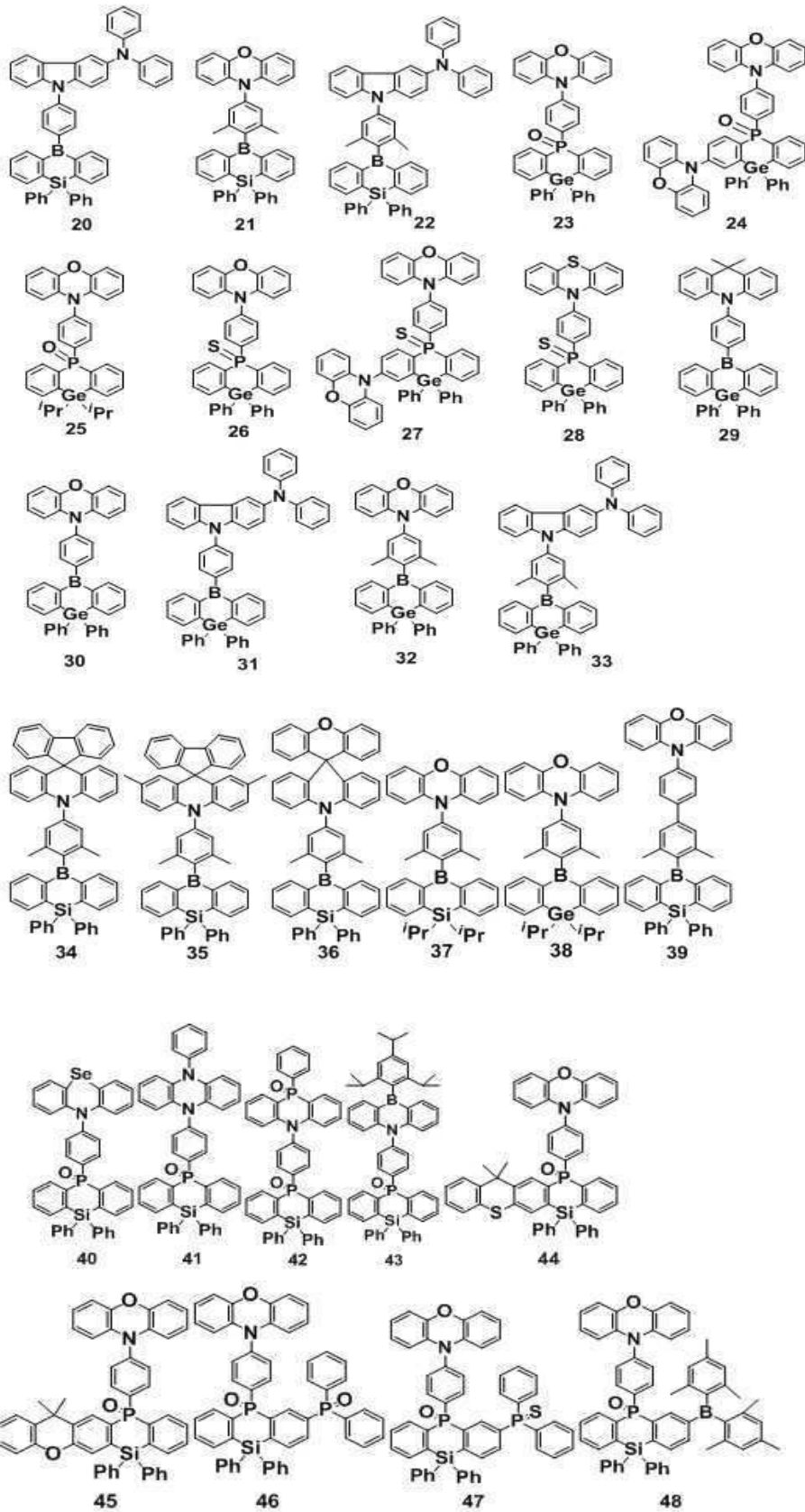
청구항 22

제14항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나인 것인 다환 화합물:

[화합물군 1]



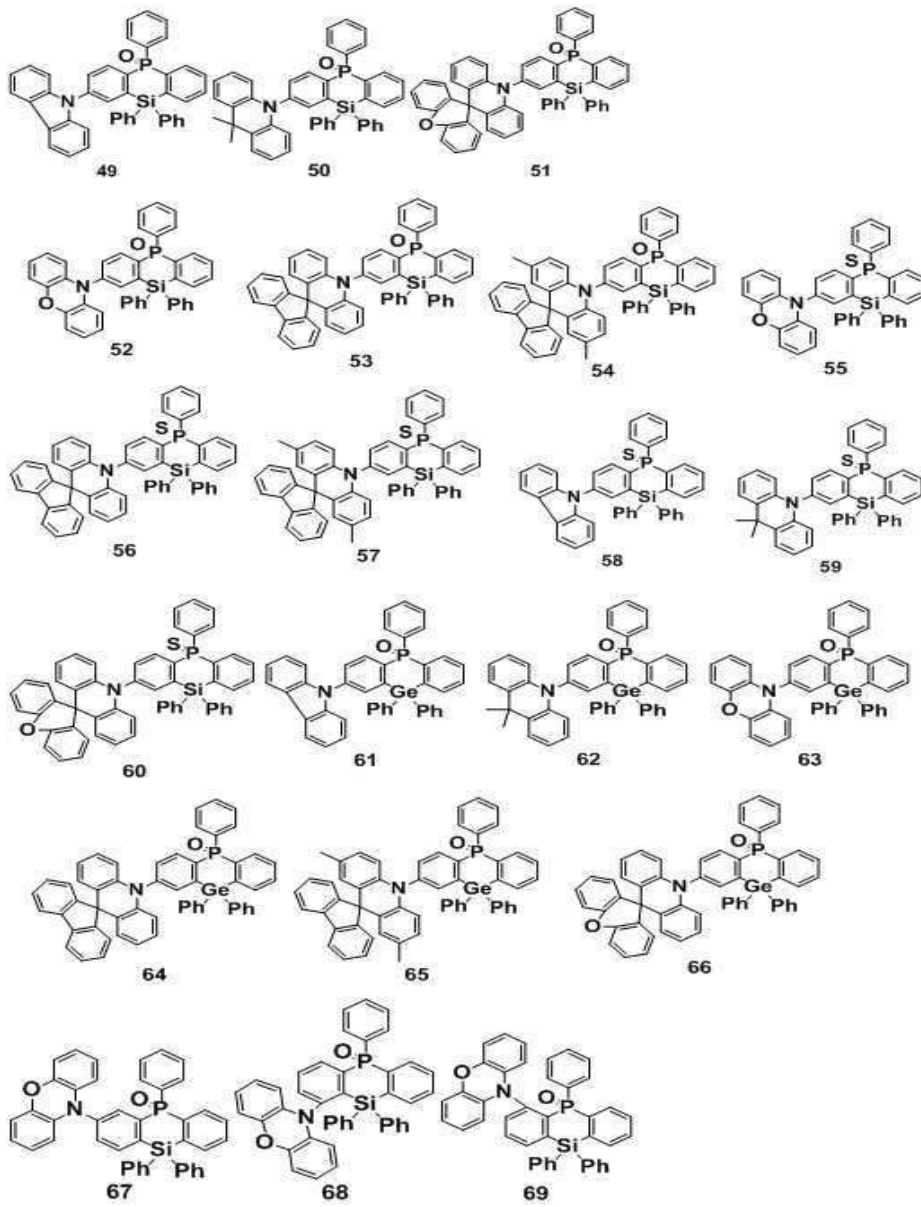


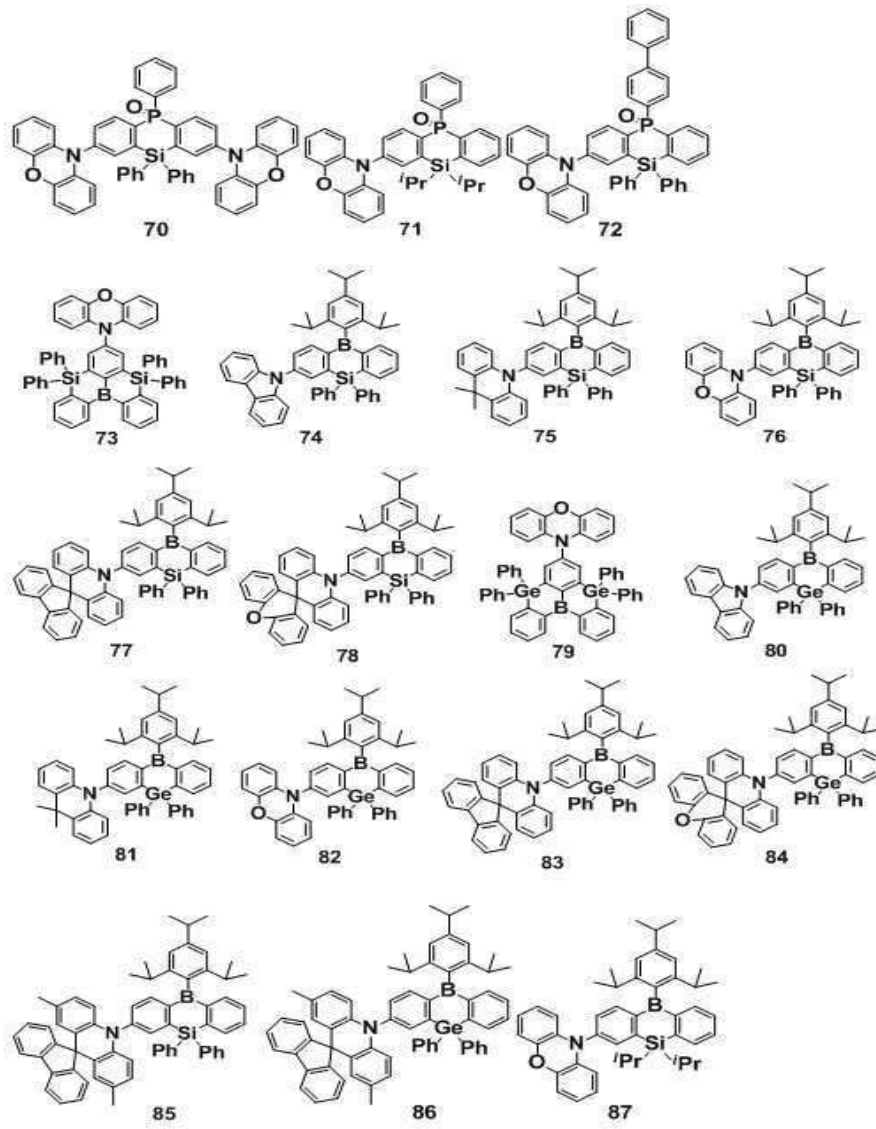
청구항 23

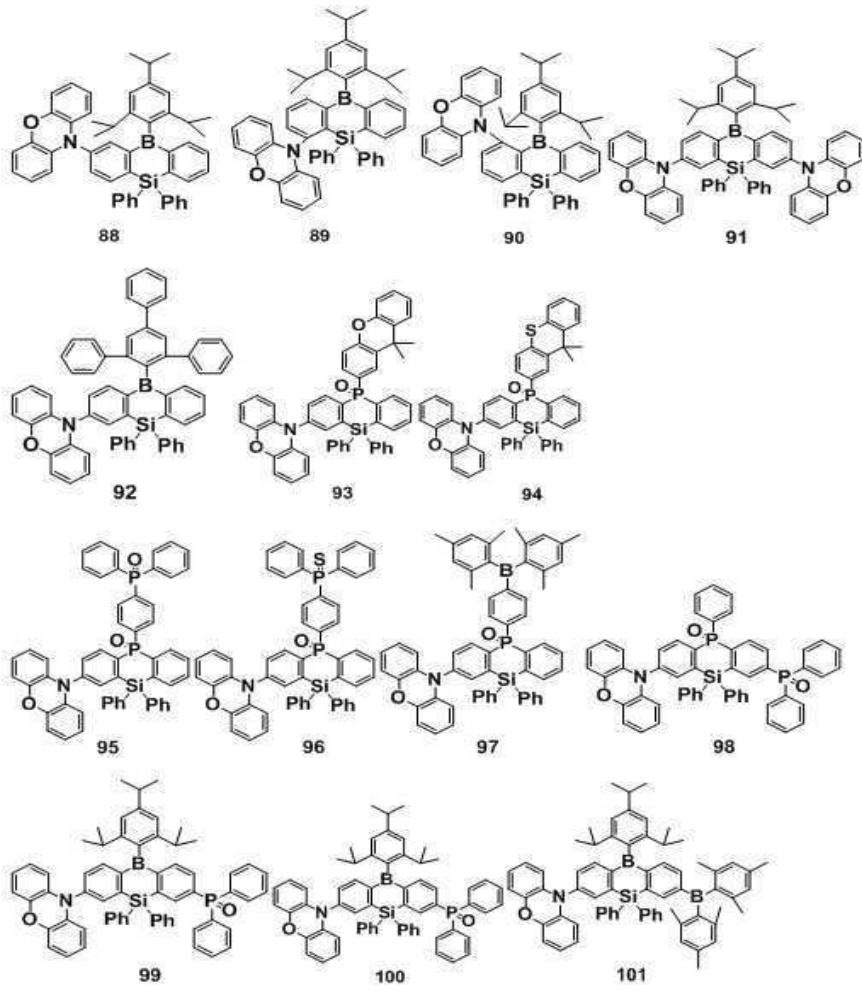
제14항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화합물군 2에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나인 것인 다환 화합물:

[화합물군 2]



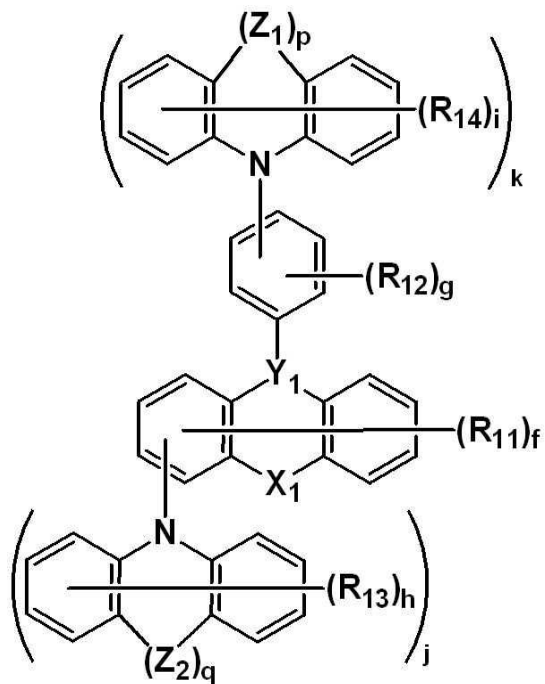




청구항 24

하기 화학식 5로 표시되는 다환 화합물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

Y_1 은 B, P=O, 또는 P=S이고,

X_1 은 $SiR_{15}R_{16}$, 또는 $GeR_{17}R_{18}$ 이고,

R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아틸티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr_{21} , $POAr_{22}$, $CAr_{24}Ar_{25}$, $SiAr_{26}Ar_{27}$, $GeAr_{28}Ar_{29}$, 또는 BAr_{30} 이고,

Ar_{21} 내지 Ar_{30} 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고,

p 및 q는 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

f는 0 이상 7 이하의 정수이고,

g는 0 이상 4 이하의 정수이고,

h 및 i는 각각 독립적으로 0 이상 8 이하의 정수이고,

j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

$j+k \neq 0$ 이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자 및 이에 사용되는 다환 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 영상 표시 장치로서, 유기 전계 발광 표시 장치(Organic Electroluminescence Display)의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 유기 전계 발광 표시 장치는 액정 표시 장치 등과는 다르고, 제1 전극 및 제2 전극으로부터 주입된 정공 및 전자를 발광층에서 재결합시킴으로써, 발광층에 포함되는 유기 화합물인 발광 재료를 발광시켜서 표시를 실현하는 소위 자발광형의 표시 장치이다.

[0003] 유기 전계 발광 소자로서는, 예를 들어, 제1 전극, 제1 전극 상에 배치된 정공 수송층, 정공 수송층 상에 배치된 발광층, 발광층 상에 배치된 전자 수송층 및 전자 수송층 상에 배치된 제2 전극으로 구성된 유기 소자가 알려져 있다. 제1 전극으로부터는 정공이 주입되고, 주입된 정공은 정공 수송층을 이동하여 발광층으로 주입된다. 한편, 제2 전극으로부터는 전자가 주입되고, 주입된 전자는 전자 수송층을 이동하여 발광층으로 주입된다. 발광층으로 주입된 정공과 전자가 재결합함으로써, 발광층 내에서 여기자가 생성된다. 유기 전계 발광 소자는 그 여기자가 다시 바닥상태로 떨어질 때 발생하는 광을 이용하여 발광한다. 또한, 유기 전계 발광 소자는 이상에 설명한 구성에 한정되지 않고, 여러 가지의 변형이 가능하다. 유기 전계 발광 소자를 표시 장치에 응용함에 있어서, 유기 전계 발광 소자의 고효율화 및 장수명화가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

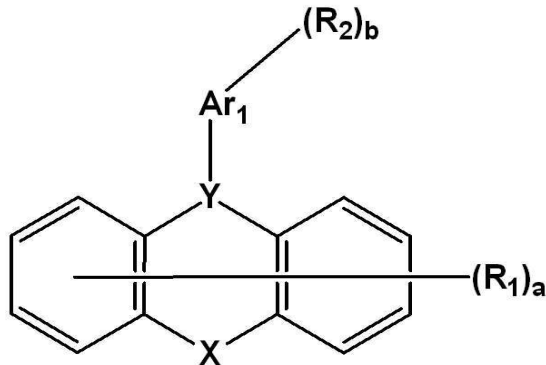
[0004] 본 발명의 다른 목적은 발광 효율이 높고 수명이 긴 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 목적은 발광 효율이 높고 소자 수명이 긴 유기 전계 발광 소자에 적용될 수 있는 다환 화합물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1 전극, 상기 제1 전극 상에 배치된 정공 수송 영역, 상기 정공 수송 영역 상에 배치된 발광층, 상기 발광층 상에 배치된 전자 수송 영역, 상기 전자 수송 영역 상에 배치된 제2 전극을 포함한다. 상기 발광층은 하기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함한다.

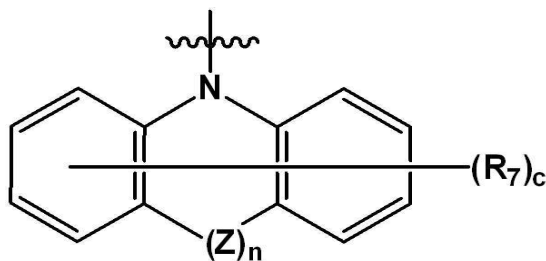
[0007] [화학식 1]



[0008] 상기 화학식 1에서, Y는 B, P=O, 또는 P=S이고, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아랄킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 NAr₂Ar₃이고, Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, Ar₂ 및 Ar₃는 서로 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고, X는 SiR₃R₄, 또는 GeR₃R₆이고, R₃ 내지 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, a는 0 이상 8 이하의 정수이고, b는 0 이상 5 이하의 정수이고, a+b≠0이고, R₁이 NAr₂Ar₃일 경우, a는 1 이상 8 이하의 정수이고, R₂가 NAr₂Ar₃일 경우, b는 1 이상 5 이하의 정수이다.

[0010] 상기 R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0011] [화학식 2]



[0012] 상기 화학식 2에서, Z는 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr₁₁, POAr₁₂, CAr₁₄Ar₁₅, SiAr₁₆Ar₁₇, GeAr₁₈Ar₁₉, 또는 BAR₂₀이고, n은 0 또는 1이고, Ar₁₁ 내지 Ar₂₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1

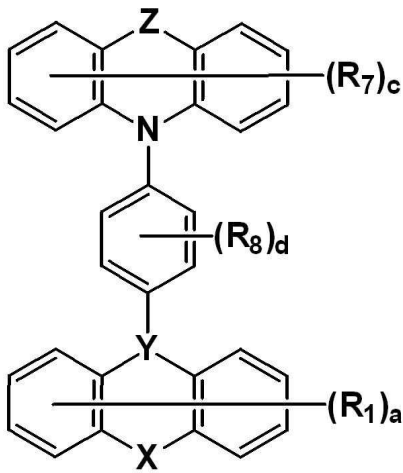
이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고, R₇은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, c는 0 이상 8 이하의 정수이다.

[0014] 상기 b는 1이고, 상기 R₂가 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0015] 상기 a는 1 또는 2이고, 상기 R₁이 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.

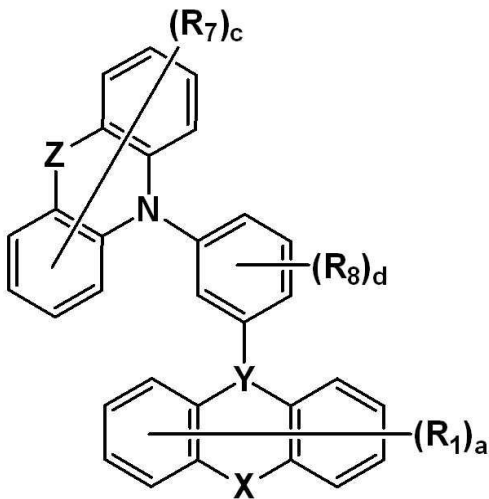
[0016] 상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0017] [화학식 3-1]



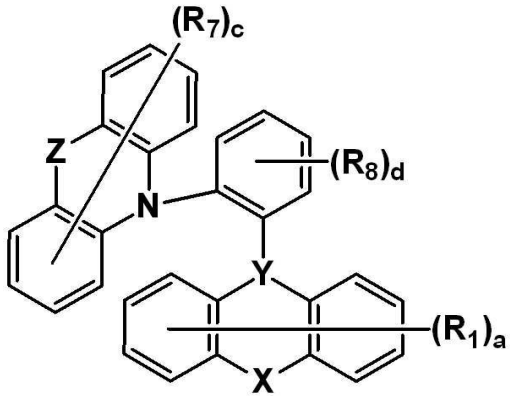
[0018]

[0019] [화학식 3-2]



[0020]

[0021] [화학식 3-3]

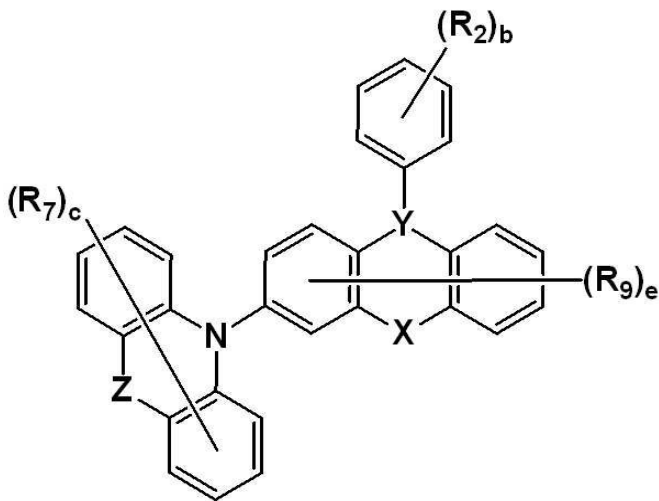


[0022]

[0023] 상기 화학식 3-1 내지 3-3에서, R₈은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, d는 0 이상 4 이하의 정수이다. R₁, R₇, a, c, X, Y, Z는 앞서 정의한 바와 동일하다.

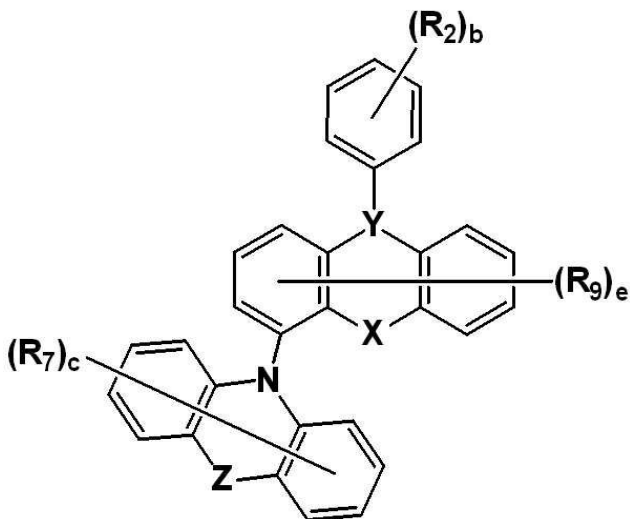
[0024] 상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 4-1 내지 4-4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0025] [화학식 4-1]



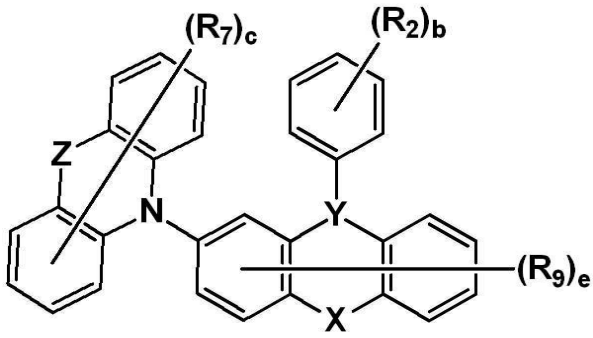
[0026]

[0027] [화학식 4-2]



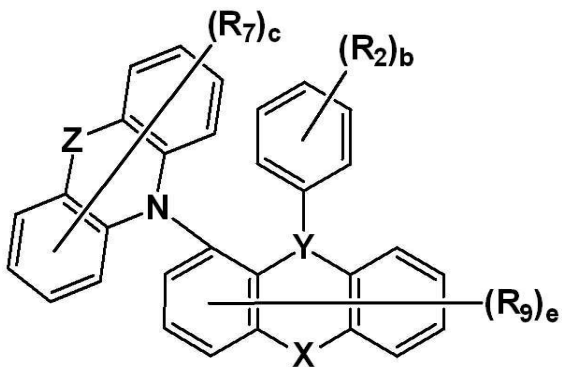
[0028]

[0029] [화학식 4-3]



[0030]

[0031] [화학식 4-4]



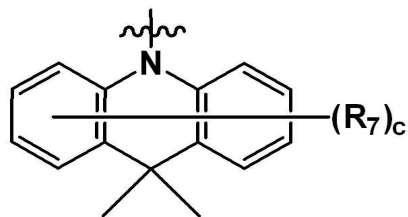
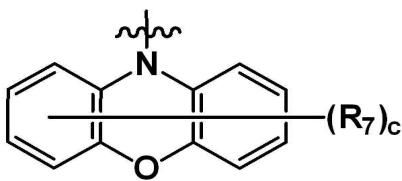
[0032]

[0033] 상기 화학식 4-1 내지 4-4에서, R_2 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 인접하는 기와 연결되어 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고, e 는 0 이상 7 이하의 정수이다. R_7 , b , c , X , Y , Z 는 앞서 정의한 바와 동일하다.

[0034] 상기 R_1 및 R_2 중 적어도 하나는 하기 화학식 2-1 내지 2-14 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0035] [화학식 2-1]

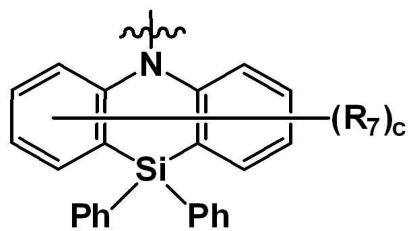
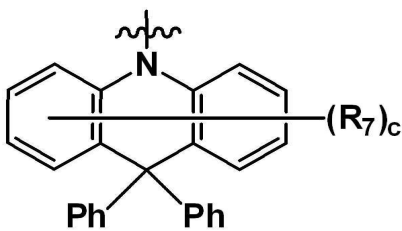
[화학식 2-2]



[0036]

[0037] [화학식 2-3]

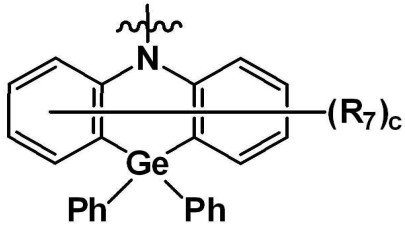
[화학식 2-4]



[0038]

[0039] [화학식 2-5]

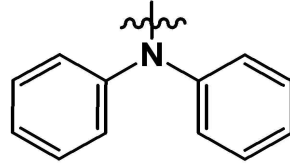
[화학식 2-6]



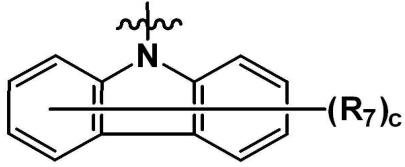
[0040]

[0041]

[화학식 2-7]



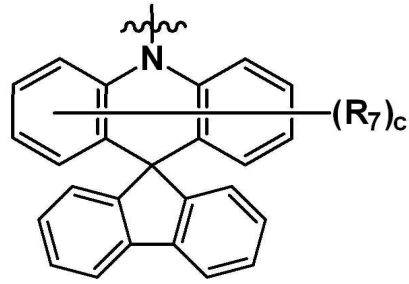
[화학식 2-8]



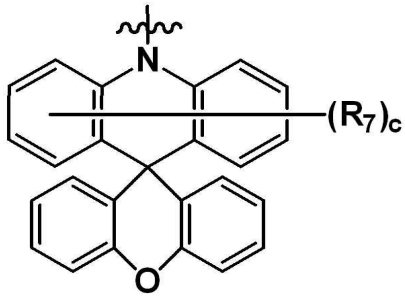
[0042]

[0043]

[화학식 2-9]



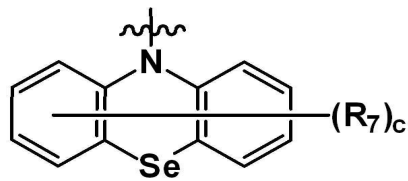
[화학식 2-10]



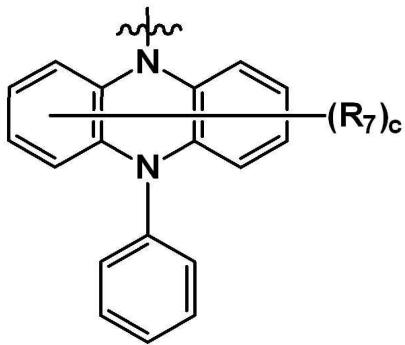
[0044]

[0045]

[화학식 2-11]



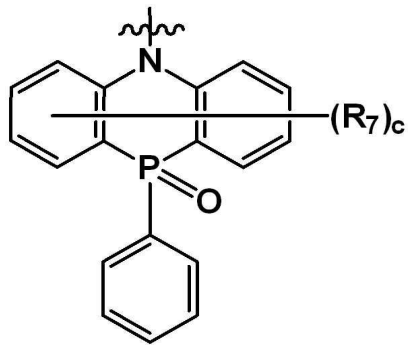
[화학식 2-12]



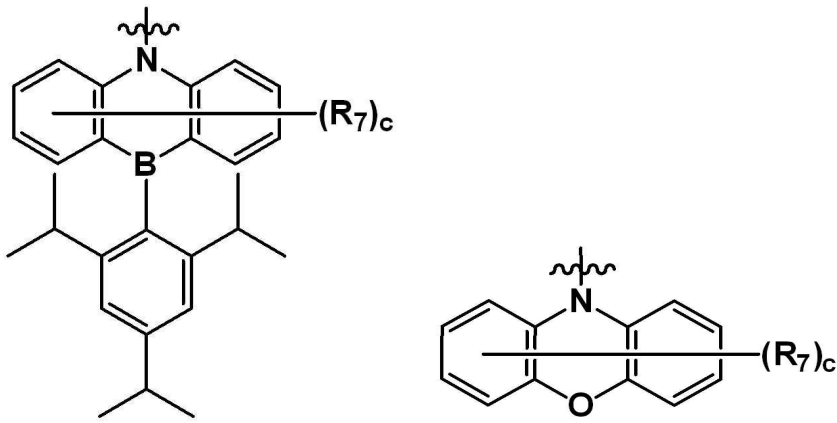
[0046]

[0047]

[화학식 2-13]



[화학식 2-14]



[0048]

[0049]

상기 화학식 2-1 내지 2-14에서, R_7 , 및 c 는 전술한 바와 동일하다.

[0050]

상기 R_3 내지 R_6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 이상 10 이하의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기일 수 있다.

[0051]

상기 발광층은 호스트 및 도펀트를 포함하고, 상기 도펀트는 상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함할 수 있다.

[0052]

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 최저 일중항 에너지 준위(S_1)와 최저 삼중항 에너지 준위(T_1)의 에너지 차(ΔE_{ST})가 0.2eV 이하일 수 있다.

[0053]

상기 발광층의 최대 발광 파장은 510nm 이하일 수 있다.

[0054]

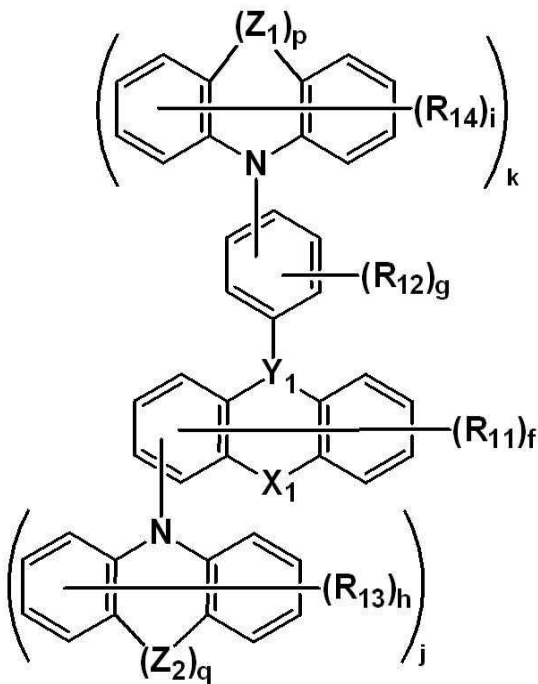
본 발명의 일 실시예는 상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 제공한다.

[0055]

본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 5로 표시되는 다환 화합물을 제공한다.

[0056]

[화학식 5]



[0057]

[0058]

상기 화학식 5에서, Y_1 은 B, P=O, 또는 P=S이고, X_1 은 $SiR_{15}R_{16}$, 또는 $GeR_{17}R_{18}$ 이고, R_{11} 내지 R_{18} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀

옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고, Z_1 및 Z_2 는 각각 독립적으로 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr₂₁, POAr₂₂, CAR₂₄Ar₂₅, SiAr₂₆Ar₂₇, GeAr₂₈Ar₂₉, 또는 BAr₃₀이고, Ar₂₁ 내지 Ar₃₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이거나, 또는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있고, p 및 q는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, f는 0 이상 7 이하의 정수이고, g는 0 이상 4 이하의 정수이고, h 및 i는 각각 독립적으로 0 이상 8 이하의 정수이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, j+k≠0이다.

발명의 효과

- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 효율이 우수하다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 장수명을 구현할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 유기 전계 발광 소자에 적용되어 고효율화 및 장수명화에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0062] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

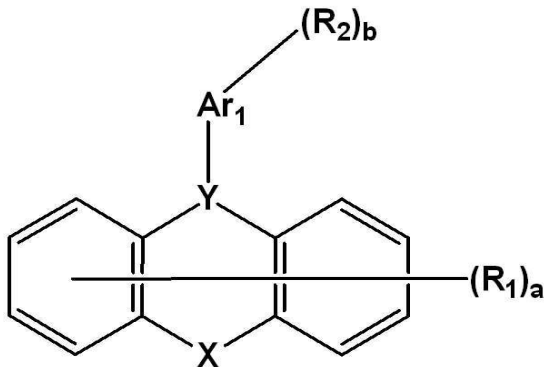
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면 및 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0064] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0065] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0066] 먼저, 도 1 내지 도 3을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 대하여 설명한다.
- [0067] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0068] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(10)는 제1 전극(EL1), 정공 수송 영역(HTR), 발광층(EML), 전자 수송 영역(ETR) 및 제2 전극(EL2)을 포함한다.

[0069] 발광층(EML)은 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물을 포함한다. 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물을 자세히 설명한 후, 유기 전계 발광 소자(10) 각 층에 대해 설명하도록 한다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0071] [화학식 1]



[0072]

[0073] 상기 화학식 1에서, Y는 B, P=O, 또는 P=S이다. Y가 P=O일 경우, P에 Ar₁ 및 산소 원자가 연결된 것을 나타낼 수 있다. Y가 P=S일 경우, P에 Ar₁ 및 황 원자가 연결된 것을 나타낼 수 있다.

[0074] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아탈킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아틸옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다. R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있다.

[0075] R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 NAr₂Ar₃이다. 예를 들어, R₁이 NAr₂Ar₃이고, R₂는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 이소프로필기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기일 수 있다. 또는, R₂가 NAr₂Ar₃ 이고, R₁은 수소 원자일 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니며, a 및 b가 각각 1이고, R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 NAr₂Ar₃로 표시될 수 있다.

[0076] Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. Ar₁ 내지 Ar₃는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐기일 수 있다. Ar₂ 및 Ar₃는 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수 있다.


[0077] X는 SiR₃R₄, 또는 GeR₅R₆이다.

[0078] R₃ 내지 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. R₃ 내지 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 이소프로필기, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기일 수 있다.

[0079] a는 0 이상 8 이하의 정수이다. b는 0 이상 5 이하의 정수이다. a가 0일 경우, 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 R₁로 치환되지 않은 것일 수 있다. a가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. b가 0일 경우, 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 R₂로 치환되지 않은 것일 수 있다. b가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0080] a+b≠0 이다. 즉, a 및 b 중 적어도 어느 하나는 1 이상의 정수이다. 보다 구체적으로, R₁이 NAr₂Ar₃일 경우, a

는 1 이상 8 이하의 정수이고, R_2 가 NAr_2Ar_3 일 경우, b는 1 이상 5 이하의 정수이다. 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 적어도 하나의 NAr_2Ar_3 로 치환된다.

[0081] 본 명세서에서,  는 연결되는 부위를 의미한다.

[0082] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된"은 중수소 원자, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 실릴기, 옥시기, 티오기, 설퍼닐기, 설포닐기, 카보닐기, 붕소기(보틸기), 아민기, 포스핀기, 포스핀 옥사이드기, 포스핀 설파이드기, 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 헤테로 고리기로 이루어진 군에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미할 수 있다. 또한, 상기 예시된 치환기 각각은 치환 또는 비치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 비페닐기는 아릴기로 해석될 수도 있고, 페닐기로 치환된 페닐기로 해석될 수도 있다.

[0083] 본 명세서에서, "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성"한다는 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 탄화수소 고리, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하는 것을 의미할 수 있다. 탄화수소 고리는 지방족 탄화수소 고리 및 방향족 탄화수소 고리를 포함한다. 헤테로 고리는 지방족 헤테로 고리 및 방향족 헤테로 고리를 포함한다. 탄화수소 고리 및 헤테로 고리는 단환 또는 다환일 수 있다. 또한, 서로 결합하여 형성된 고리는 다른 고리와 연결되어 스피로 구조를 형성하는 것일 수도 있다.

[0084] 본 명세서에서, "인접하는 기"는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기 또는 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 인접한 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 1,2-디메틸벤젠(1,2-dimethylbenzene)에서 2개의 메틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있고, 1,1-디에틸시클로펜테인(1,1-diethylcyclopentene)에서 2개의 에틸기는 서로 "인접하는 기"로 해석될 수 있다.

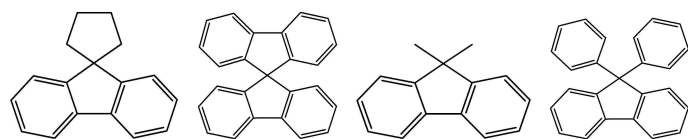
[0085] 본 명세서에서, 직접 결합(direct linkage)은 단일 결합을 의미하는 것일 수 있다.

[0086] 본 명세서에서, 할로젠 원자의 예로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자가 있다.

[0087] 본 명세서에서, 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리형일 수 있다. 알킬기의 탄소수는 1 이상 30 이하, 1 이상 20 이하, 1 이상 15 이하, 1 이상 10 이하, 3 이상 10 이하 또는 1 이상 6 이하이다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, i-부틸기, 2-에틸부틸기, 3, 3-디메틸부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, 네오펜틸기, t-펜틸기, 시클로펜틸기, 1-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 2-에틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, n-헥실기, 1-메틸헥실기, 2-에틸헥실기, 2-부틸헥실기, 시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 4-t-부틸시클로헥실기, n-헵틸기, 1-메틸헵틸기, 2,2-디메틸헵틸기, 2-에틸헵틸기, 2-부틸헵틸기, n-옥틸기, t-옥틸기, 2-에틸옥틸기, 2-부틸옥틸기, 2-헥실옥틸기, 3,7-디메틸옥틸기, 시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, 아다만틸기, 2-에틸데실기, 2-부틸데실기, 2-헥실데실기, 2-옥틸데실기, n-운데실기, n-도데실기, 2-에틸도데실기, 2-부틸도데실기, 2-헥실도데실기, 2-옥틸도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, 2-에틸헥사데실기, 2-부틸헥사데실기, 2-헥실헥사데실기, 2-옥틸헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기, 2-에틸이코실기, 2-부틸이코실기, 2-헥실이코실기, 2-옥틸이코실기, n-헨이코실기, n-도코실기, n-트리코실기, n-테트라코실기, n-펜타코실기, n-헥사코실기, n-헵타코실기, n-옥타코실기, n-노나코실기, 및 n-트리아콘틸기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

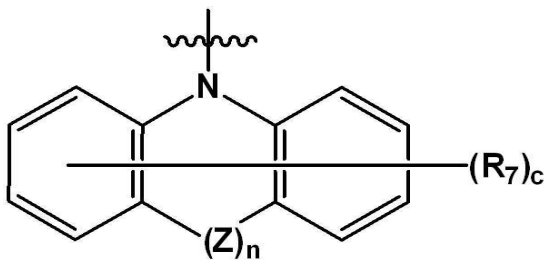
[0088] 본 명세서에서, 아릴기는 방향족 탄화수소 고리로부터 유도된 임의의 작용기 또는 치환기를 의미한다. 아릴기는 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 아릴기의 고리 형성 탄소수는 6 이상 30 이하, 6 이상 20 이하, 또는 6 이상 15 이하일 수 있다. 아릴기의 예로는 페닐기, 나프틸기, 플루오레닐기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 비페닐기, 터페닐기, 퀴터페닐기, 퀴크페닐기, 섹시페닐기, 트리페닐렌기, 피레닐기, 벤조 플루오란테닐기, 크리세닐기 등을 예시할 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0089] 본 명세서에서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로 결합하여 스피로 구조를 형성할 수도 있다. 플루오레닐기가 치환되는 경우의 예시는 하기와 같다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.



[0091] 본 명세서에서, 아랄킬기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다.

- [0092] 본 명세서에서, 아랄킬기, 아릴옥시기, 아릴티오기 중 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다.
- [0093] 본 명세서에서, 헤테로아릴기는 헤테로 원자로 O, N, P, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기일 수 있다. 헤테로아릴기가 헤테로 원자를 2개 포함할 경우, 2개의 헤테로 원자는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. 헤테로아릴기의 고리 형성 탄소수는 2 이상 30 이하 또는 2 이상 20 이하이다. 헤테로아릴기는 단환식 헤테로아릴기 또는 다환식 헤테로아릴기일 수 있다. 다환식 헤테로아릴기는 예를 들어, 2환 또는 3환 구조를 갖는 것일 수 있다. 헤테로아릴기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 퀴녹살린기, 페녹사진기, 프탈라진기, 피리도 피리미딘기, 피리도 피라진기, 피라지노 피라진기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, N-아릴카바졸기, N-헤테로아릴카바졸기, N-알킬카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 티에노티오펜기, 벤조퓨란기, 페난트롤린기, 티아졸기, 이소옥사졸기, 옥사디아졸기, 티아디아졸기, 페노티아진기, 디벤조실롤기 및 디벤조퓨란기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0094] 본 명세서에서, 실릴기는 알킬 실릴기 및 아릴 실릴기를 포함한다. 실릴기의 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0095] 본 명세서에서, 아미노기(아민기)의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 이상 30 이하일 수 있다. 아미노기는 알킬 아미노기 및 아릴 아미노기를 포함할 수 있다. 아미노기의 예로는 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 페닐아미노기, 디페닐아미노기, 나프틸아미노기, 9-메틸-안트라세닐아미노기, 트리페닐아미노기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0096] 본 명세서에서, 붕소기(보릴기)는 알킬 붕소기 및 아릴 붕소기를 포함한다. 붕소기의 예로는 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 디페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0097] 본 명세서에서, 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 이상 30 이하, 2 이상 20 이하 또는 2 이상 10 이하이다. 알케닐기의 예로는 비닐기, 1-부테닐기, 1-펜테닐기, 1,3-부타디에닐아릴기, 스티레닐기, 스티릴비닐기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [0098] 본 명세서에서, 포스핀 옥사이드기는 예를 들어 알킬기 및 아릴기 중 적어도 하나로 치환된 것일 수 있다.
- [0099] 본 명세서에서, 포스핀 설파이드기는 예를 들어, 알킬기 및 아릴기 중 적어도 하나로 치환된 것일 수 있다.
- [0100] R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0101] [화학식 2]



- [0102]
- [0103] 상기 화학식 2에서, Z는 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr₁₁, POAr₁₂, CAr₁₄Ar₁₅, SiAr₁₆Ar₁₇, GeAr₁₈Ar₁₉, 또는 BAr₂₀이다. Z는 직접 결합, O, S, 또는 CAr₁₄Ar₁₅ 일 수 있다. Z가 직접 결합일 경우, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 카바졸기일 수 있다. Z가 O일 경우, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 디벤조퓨란기일 수 있다. Z가 S일 경우, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 디벤조티오펜기일 수 있다. Z가 CAr₁₄Ar₁₅일 경우, R₁ 및 R₂ 중 적어도 하나는 아크리딘기일 수 있다.
- [0104] n은 0 또는 1이다. n이 0일 경우, 화학식 2는 치환 또는 비치환된 아릴 아미노기일 수 있다.
- [0105] Ar₁₁ 내지 Ar₂₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고

리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. Ar₁₁ 내지 Ar₂₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 메틸기, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기일 수 있다. Ar₁₁ 내지 Ar₂₀은 각각 독립적으로 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수도 있다.

[0106] R₇은 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아민기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다.

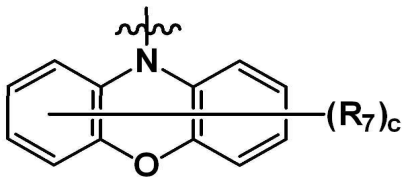
[0107] c는 0 이상 8 이하의 정수이다. c가 0 일 경우, 화학식 2로 표시되는 치환기는 R₇으로 치환되지 않은 것일 수 있다. c가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₇은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0108] 상기 화학식 1에서, b는 1이고, R₂가 상기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다. 이 때, a는 0일 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니며, a는 1 이상이고, R₁이 수소 원자 이외의 치환기일 수 있으며, 예를 들어, R₁이 화학식 2로 표시될 수도 있다.

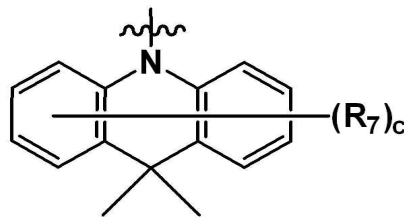
[0109] 상기 화학식 1에서, a가 1 또는 2이고, a가 1일 경우, R₁이 상기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다. a가 2일 경우, 2개의 R₁이 각각 상기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0110] 화학식 2는 하기 화학식 2-1 내지 2-14 중 어느 하나로 표시될 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0111] [화학식 2-1]

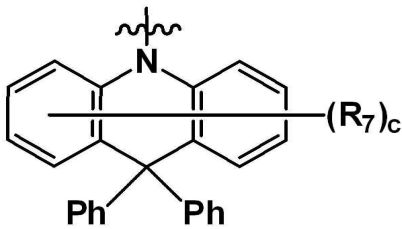


[화학식 2-2]

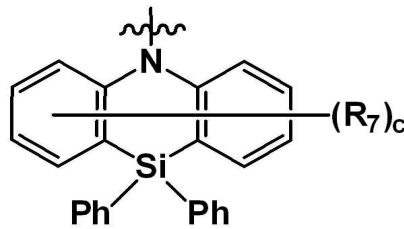


[0112]

[0113] [화학식 2-3]

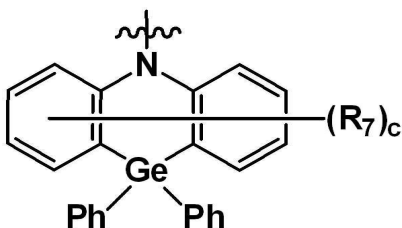


[화학식 2-4]

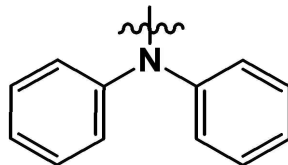


[0114]

[0115] [화학식 2-5]



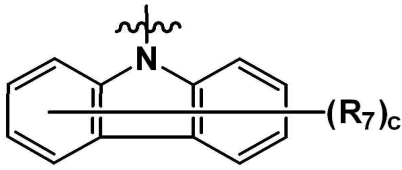
[화학식 2-6]



[0116]

[0117] [화학식 2-7]

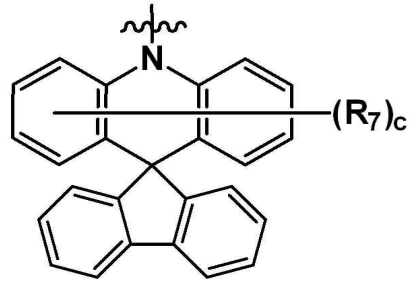
[화학식 2-8]



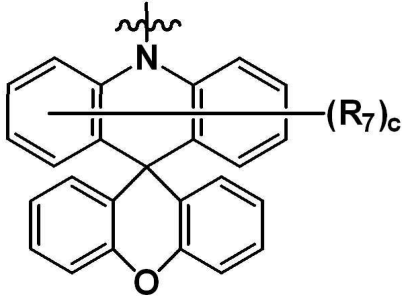
[0118]

[0119]

[화학식 2-9]



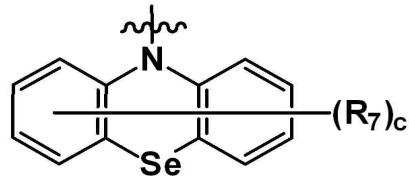
[화학식 2-10]



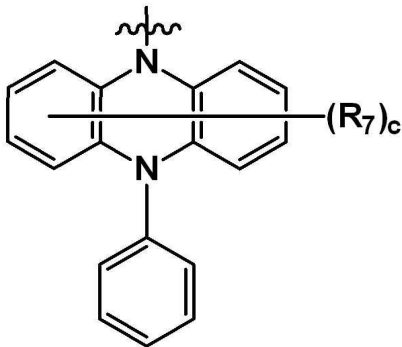
[0120]

[0121]

[화학식 2-11]



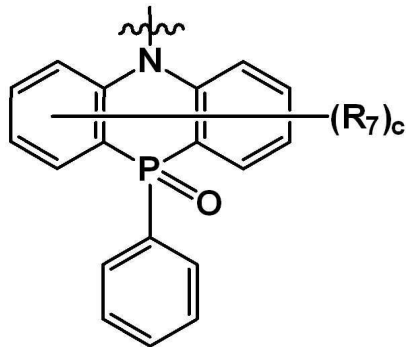
[화학식 2-12]



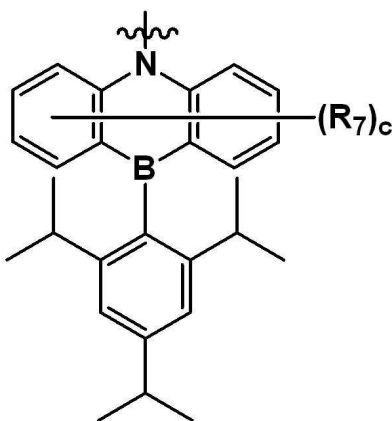
[0122]

[0123]

[화학식 2-13]



[화학식 2-14]



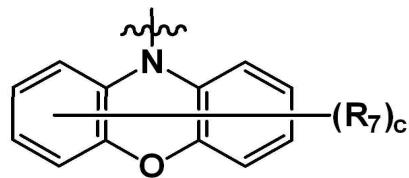
[0124]

[0125]

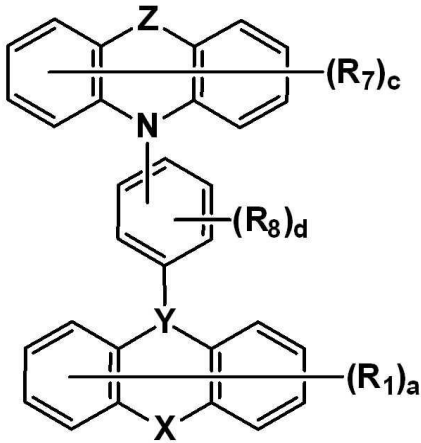
상기 화학식 2-1 내지 2-14에서, R₇ 및 c는 앞서 정의한 바와 동일하다.

[0126]

상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.



[0127] [화학식 3]



[0128]

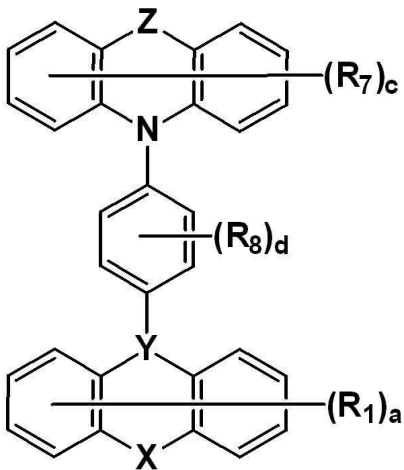
[0129] 상기 화학식 3에서, R_1 , R_7 , a , c , X , Y , Z 는 앞서 정의한 바와 동일하다.

[0130] R_8 은 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. R_8 은 수소 원자, 또는 치환 또는 비치환된 이소프로필기일 수 있다.

[0131] d 는 0 이상 4 이하의 정수이다. d 가 0일 경우, 화학식 3으로 표시되는 다환 화합물은 R_8 로 치환되지 않은 것일 수 있다. d 가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R_8 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

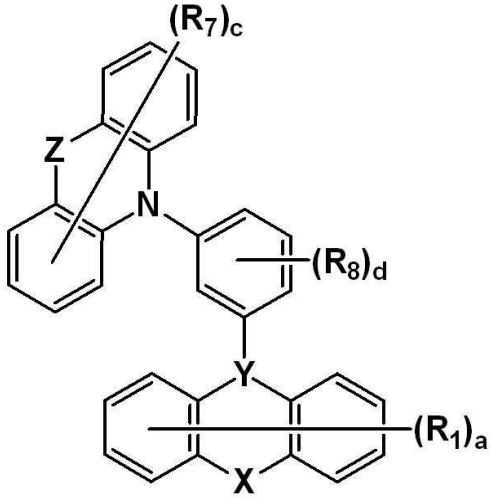
[0132] 상기 화학식 3으로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-3 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0133] [화학식 3-1]



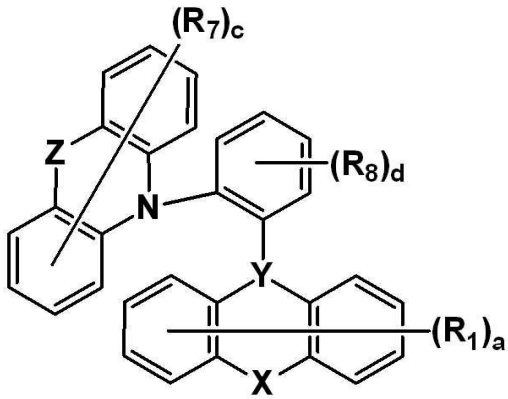
[0134]

[0135] [화학식 3-2]



[0136]

[0137] [화학식 3-3]

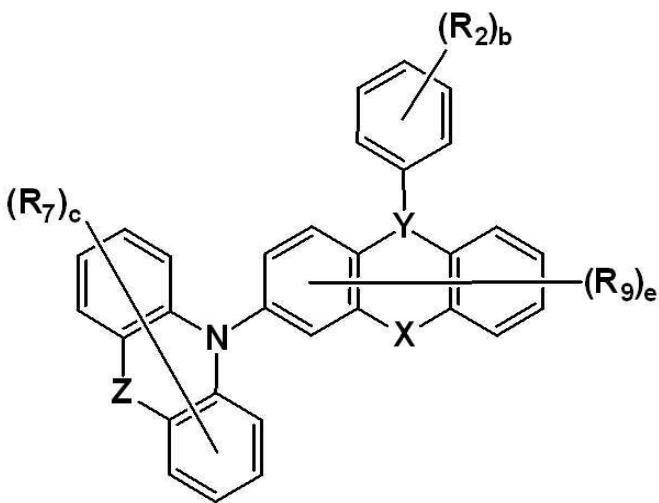


[0138]

[0139] 상기 화학식 3-1 내지 3-3에서, R₁, R₇, R₈, a, c, d, X, Y, Z는 앞서 정의한 바와 동일하다.

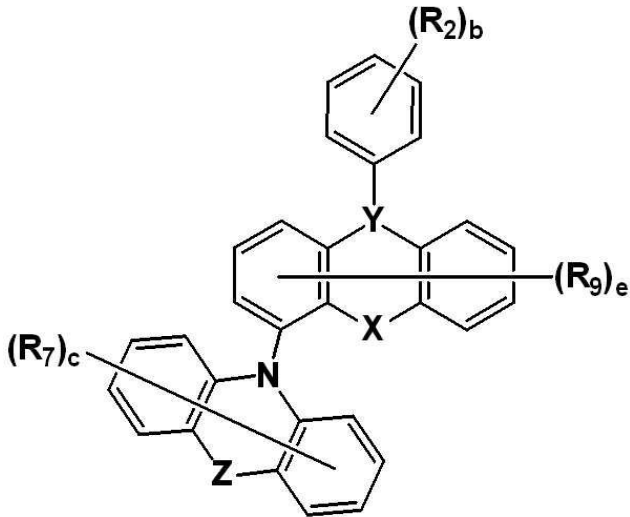
[0140] 상기 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 하기 화학식 4-1 내지 4-4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0141] [화학식 4-1]



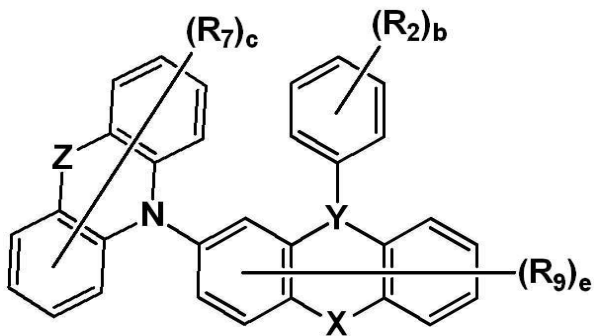
[0142]

[0143] [화학식 4-2]



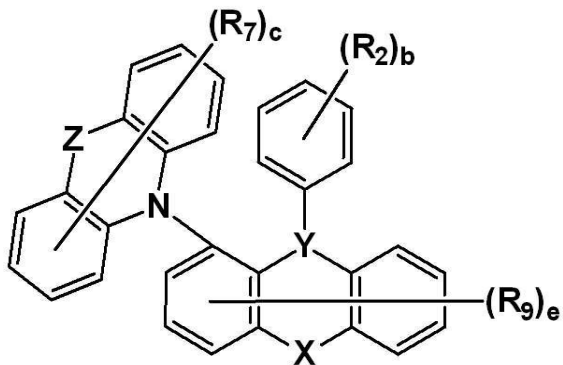
[0144]

[0145] [화학식 4-3]



[0146]

[0147] [화학식 4-4]



[0148]

[0149] 상기 화학식 4-1 내지 4-4에서, R_7 , b , c , X , Y , Z 는 앞서 정의한 바와 동일하고, R_2 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. R_2 는 수소 원자, 치환 또는 비치환된 이소프로필기, 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 치환 또는 비치환된 실릴기일 수 있다. R_2 는 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수도 있다. R_9 는 수소 원자일 수 있다.

[0150] e 는 0 이상 7 이하의 정수이다. e 가 0일 경우, 화학식 4로 표시되는 다환 화합물은 R_9 으로 치환되지 않은 것일 수 있다. e 가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R_9 은 서로 상이하거나 동일할 수 있다.

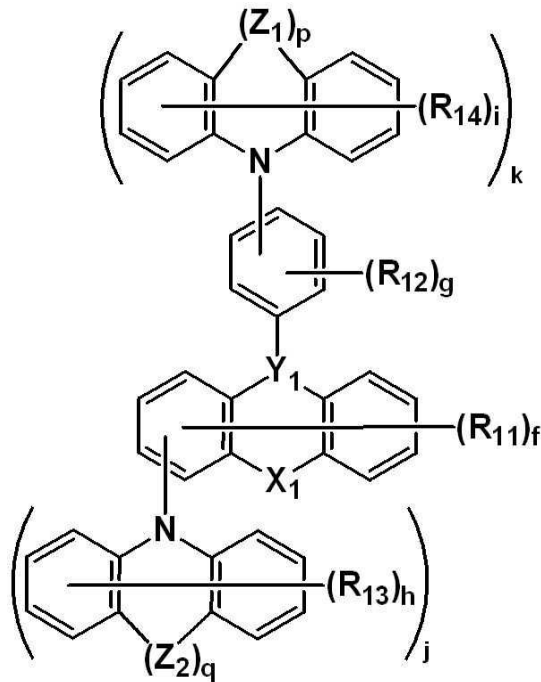
[0151] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물이 화학식 3으로 표시될 경우, 화학식 1에서 R_2 가 화학식 2로 표시되는

경우에 대응될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물이 화학식 4로 표시될 경우, 화학식 1에서 R₁이 화학식 2로 표시되는 경우에 대응될 수 있다.

[0152] 화학식 1에서 Ar₁은 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하, 또는 6 이상 15 이하의 아릴기일 수 있다. 이에 의하여 한정되는 것은 아니나, Ar₁은 치환 또는 비치환된 페닐기, 또는 치환 또는 비치환된 비페닐기일 수 있다. Ar₁은 페닐기 또는 비페닐기일 수 있고, 비치환될 수도 있고, 1개 이상의 R₂로 치환될 수도 있다.

[0153] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 하기 화학식 5로 표시될 수 있다.

[0154] [화학식 5]



[0155] 상기 화학식 5에서, Y₁은 B, P=O, 또는 P=S이다. Y₁이 P=O일 경우, P에 Ar₁ 및 산소 원자가 연결된 것을 나타낼 수 있다. Y₁이 P=S일 경우, P에 Ar₁ 및 황 원자가 연결된 것을 나타낼 수 있다.

[0157] X₁은 SiR₁₅R₁₆, 또는 GeR₁₇R₁₈이다.

[0158] R₁₁ 내지 R₁₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 보릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴티오기, 치환 또는 비치환된 포스핀기, 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기, 치환 또는 비치환된 포스핀설파이드기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. R₁₁ 내지 R₁₈은 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수도 있다.

[0159] Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 직접 결합(direct linkage), O, S, Se, NAr₂₁, POAr₂₂, CAr₂₄Ar₂₅, SiAr₂₆Ar₂₇, GeAr₂₈Ar₂₉, 또는 BAr₃₀이다. Z₁ 및 Z₂는 각각 독립적으로 직접 결합, O, S, 또는 CAr₂₄Ar₂₅ 일 수 있다.

[0160] Ar₁₁ 내지 Ar₂₀은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이다. Ar₁₁ 내지 Ar₂₀은 각각 독립적으로 인접하는 기와 서로 결합하여 탄화수소 고리 또는 헤테로 고리를 형성할 수도 있다.

[0161] p 및 q는 각각 독립적으로 0 또는 1이다. p가 0일 경우, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기에 대응하게 된다. q가

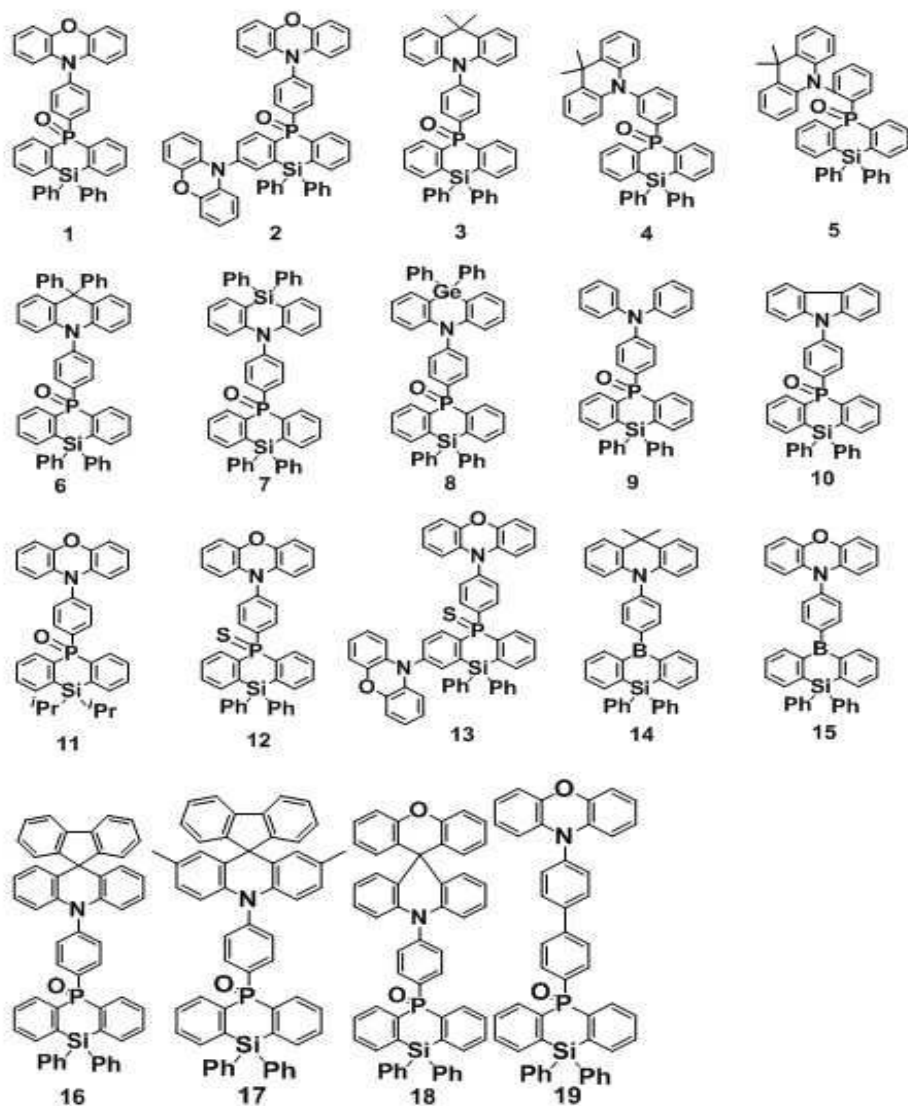
0일 경우, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기에 대응하게 된다.

[0162] f는 0 이상 7 이하의 정수이다. g는 0 이상 4 이하의 정수이다. h 및 i는 각각 독립적으로 0 이상 8 이하의 정수이다. f가 0일 경우, 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 R₁₁으로 치환되지 않은 것일 수 있다. f가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₁₁은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. g가 0일 경우, 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 R₁₂로 치환되지 않은 것일 수 있다. g가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₁₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. h가 0일 경우, 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 R₁₃으로 치환되지 않은 것일 수 있다. h가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₁₃은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. i가 0일 경우, 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 R₁₄으로 치환되지 않은 것일 수 있다. i가 2 이상의 정수일 경우, 복수의 R₁₄은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

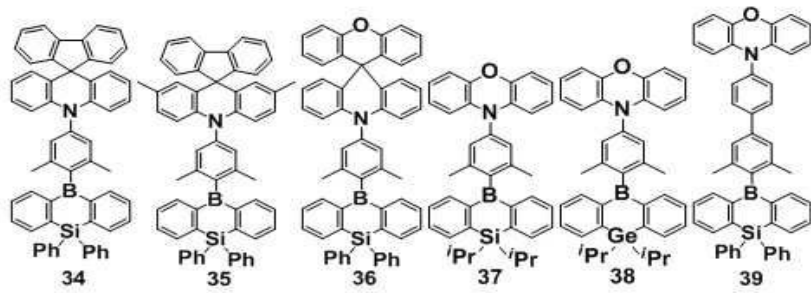
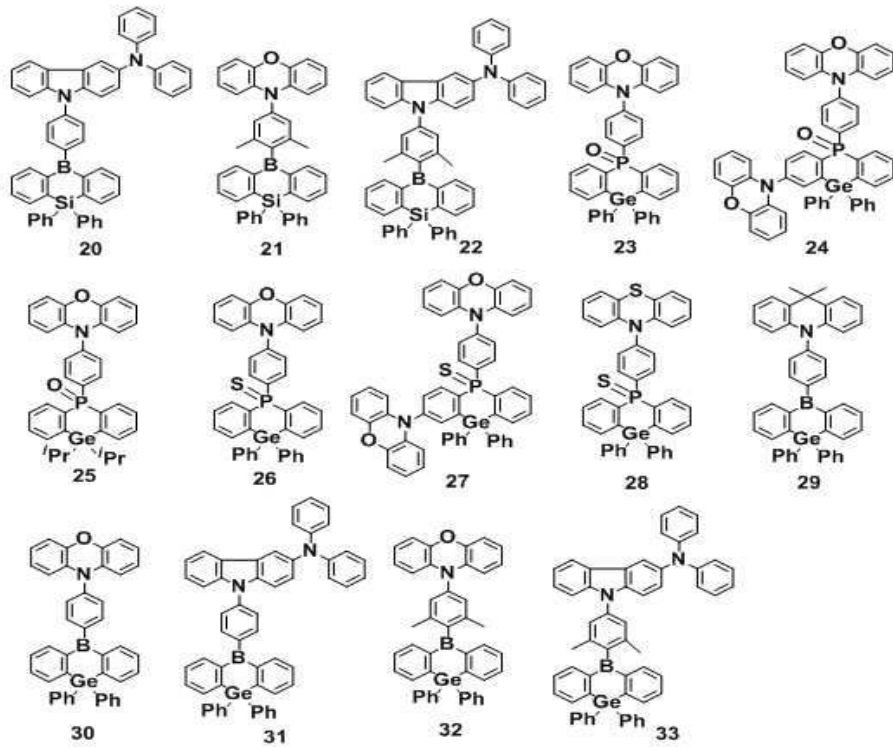
[0163] j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다. j+k≠0이다. 즉, j 및 k 중 적어도 어느 하나는 1이다. 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 적어도 하나의 함질소 다환 고리 구조로 치환된다.

[0164] 화학식 1로 표시되는 다환 화합물 또는 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 하기 화합물군 1에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

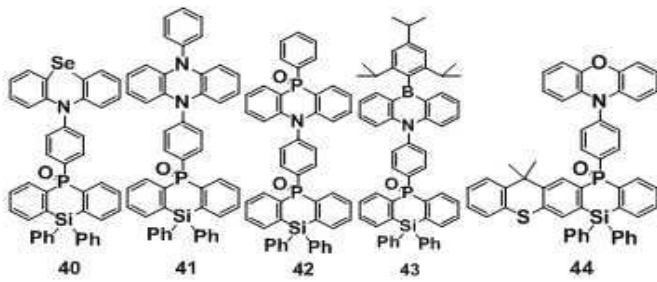
[0165] [화합물군 1]



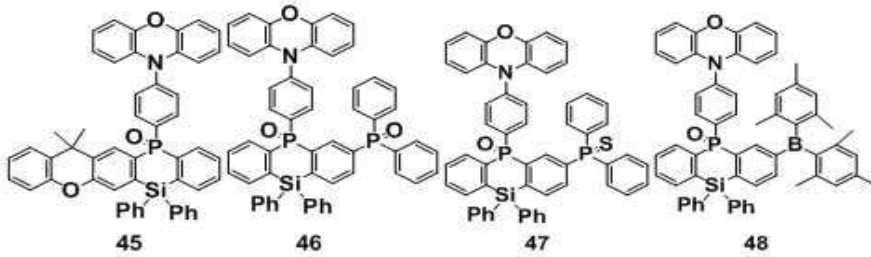
[0166]



[0167]



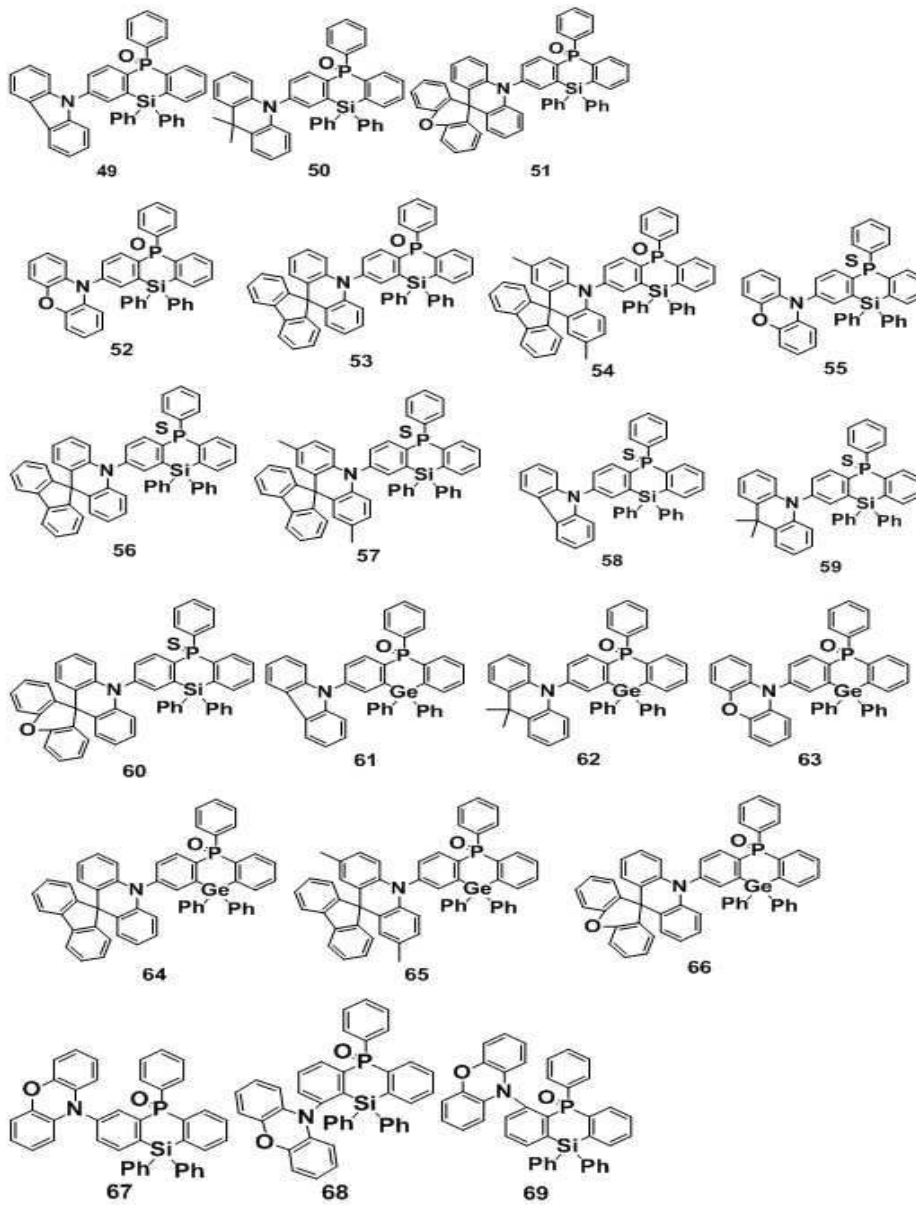
[0168]



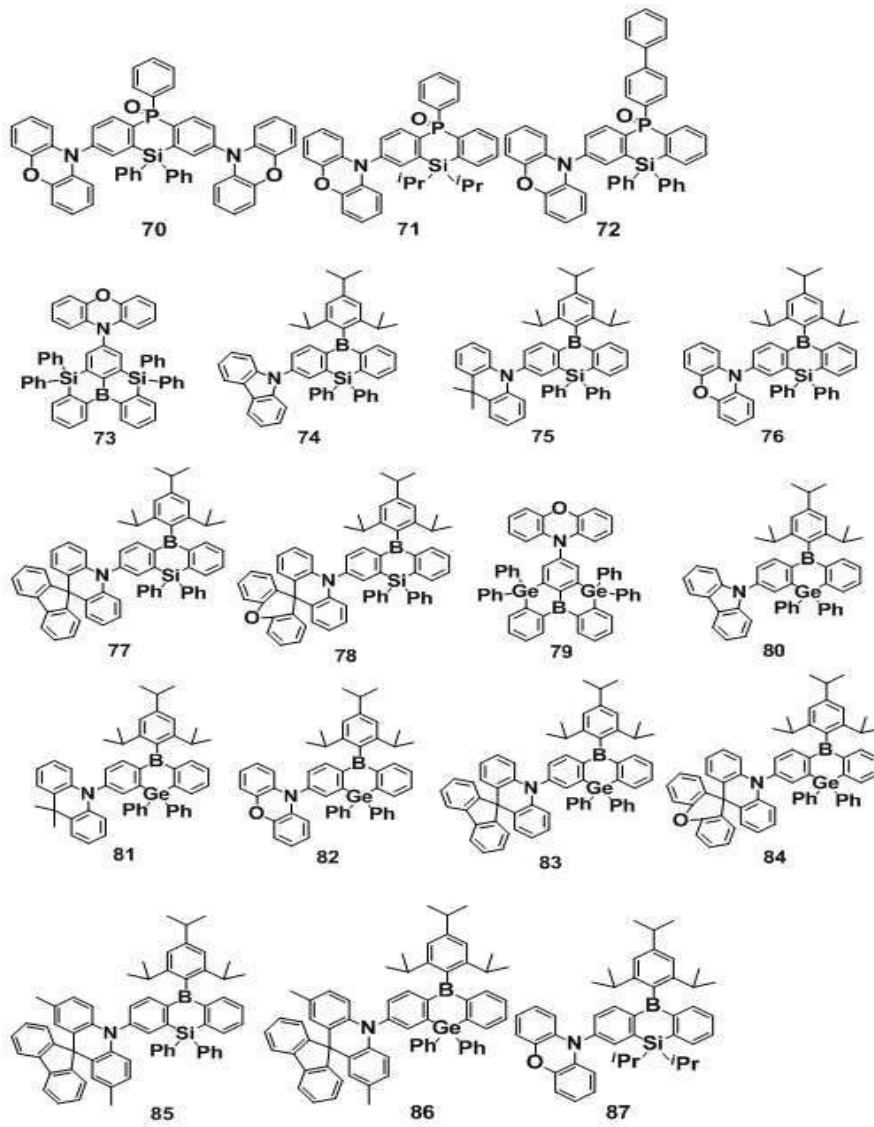
[0169]

화학식 1로 표시되는 다환 화합물 또는 화학식 5로 표시되는 다환 화합물은 하기 화합물군 2에 표시된 화합물들 중 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

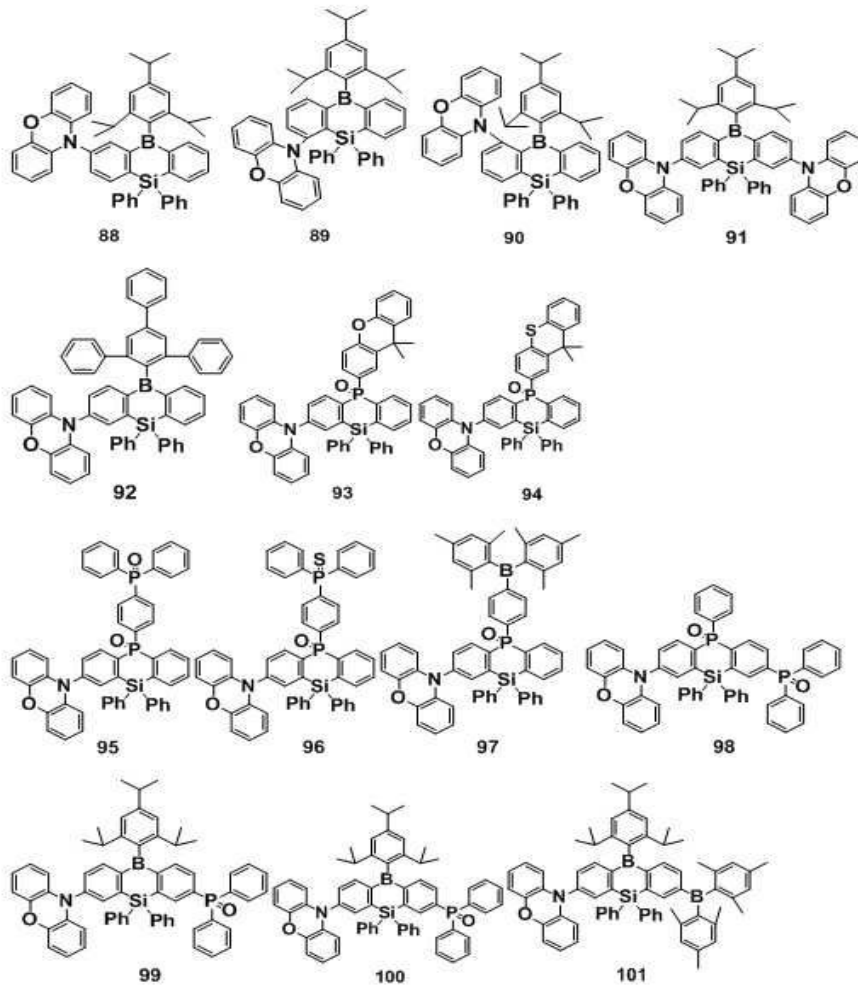
[0170] [화합물군 2]



[0171]



[0172]



[0173]

[0174]

화학식 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 전자 수용체(electron acceptor) 및 전자 공여체(electron donor)를 포함한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 Si 또는 Ge 함유 다환 고리인 전자 수용체와, 질소 함유 다환 고리(또는 아릴 아민기)인 전자 공여체를 포함할 수 있다. 즉, 화학식 1의 코어 구조가 전자 수용체일 수 있으며, 화학식 2로 나타나는 치환기 구조가 전자 공여체일 수 있다.

[0175]

화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 전자 수용체인 다환 고리에 Si 또는 Ge를 통해 가교하여 축환된 구조를 가진다. 이러한 구조를 통해 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 최저 삼중항 에너지 준위 값과 최저 일중항 에너지 준위 값의 차이가 감소하여, 일중항-삼중항의 항간 교차가 촉진될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 유기 전계 발광 소자 발광층의 도펀트 재료로 사용되어, 삼중항 여기자의 에너지를 손실 없이 효율적으로 열 활성화 지연 형광 발광(TADF) 시킬 수 있다. 따라서, 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 유기 전계 발광 소자에 적용되었을 때, 높은 발광 효율 및 장수명을 확보할 수 있다.

[0176]

다시 도 1 내지 도 3을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에 대하여 설명한다. 발광층(EML)은 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물을 포함한다. 예를 들어, 발광층(EML)은 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함한다. 또 다른 예로, 발광층(EML)은 화학식 5로 표시되는 다환 화합물을 포함한다.

[0177]

이하에서는 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물과의 차이점을 위주로 구체적으로 설명하고, 설명되지 않은 부분은 앞서 설명한 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물에 따른다.

[0178]

제1 전극(EL1)은 도전성을 갖는다. 제1 전극(EL1)은 화소 전극 또는 양극일 수 있다. 제1 전극(EL1)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제1 전극(EL1)이 투과형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다. 제1 전극(EL1)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제1 전극(EL1)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투과막

및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.

- [0179] 정공 수송 영역(HTR)은 제1 전극(EL1) 상에 배치된다. 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL), 정공 수송층(HTL), 정공 버퍼층 및 전자 저지층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0180] 정공 수송 영역(HTR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0181] 예를 들어, 도 2에 도시된 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)이 적층된 구조를 가질 수도 있고, 정공 주입 물질과 정공 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 정공 수송 영역(HTR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)로부터 차례로 적층된 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL), 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층, 정공 주입층(HIL)/정공 버퍼층, 정공 수송층(HTL)/정공 버퍼층 또는 정공 주입층(HIL)/정공 수송층(HTL)/전자 저지층의 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0182] 도 3에 도시된 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 복수의 정공 수송층을 가질 수도 있다. 정공 수송 영역(HTR)은 제1 정공 수송층(HTL1) 및 제1 정공 수송층(HTL1) 상에 배치되는 제2 정공 수송층(HTL2)을 포함할 수 있다. 제2 정공 수송층(HTL2)은 복수의 정공 수송층 중 발광층(EML)에 인접한 정공 수송층일 수 있다.
- [0183] 정공 수송 영역(HTR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0184] 정공 주입층(HIL)은 예를 들어, 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine) 등의 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물; DNTPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine), m-MTDATA(4,4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine), TDATA(4,4'4"-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine), 1-TNATA(4,4',4"-tris(N,-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine), PEDOT/PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), PANI/DBSA(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid), PANI/CSA(Polyaniline/Camphor sulfonic acid), PANI/PSS((Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate)), NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), 트리페닐아민을 포함하는 폴리에테르케톤(TPAPEK), 4-Isopropyl-4'-methyl-diphenyliodonium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate], HAT-CN(1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile) 등을 포함할 수도 있다.
- [0185] 정공 수송층(HTL)은 예를 들어, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸, mCP(1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene) 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorene)계 유도체, TPD(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzamine]), HMTPD(4,4'-Bis[N,N'-(3-tolyl)amino]-3,3'-dimethylbiphenyl) 등을 포함할 수도 있다.
- [0186] 정공 수송 영역(HTR)의 두께는 약 150Å 내지 약 12000Å, 예를 들어, 약 150Å 내지 약 1500Å 일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR)이 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)을 모두 포함하면, 정공 주입층(HIL)의 두께는 약 100Å 내지 약 10000Å, 예를 들어, 약 100Å 내지 약 1000Å 이고, 정공 수송층(HTL)의 두께는 약 50Å 내지 약 1000Å 일 수 있다. 정공 수송 영역(HTR), 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL)의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 정공 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0187] 정공 수송 영역(HTR)은 앞서 언급한 물질 외에, 도전성 향상을 위하여 전하 생성 물질을 더 포함할 수 있다. 전하 생성 물질은 정공 수송 영역(HTR) 내에 균일하게 또는 불균일하게 분산되어 있을 수 있다. 전하 생성 물질은 예를 들어, p-도펀트(dopant)일 수 있다. p-도펀트는 퀴논(quinone) 유도체, 금속 산화물 및 시아노(cyano)기 함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, p-도펀트의 비제한적인 예로는, TCNQ(Tetracyanoquinodimethane) 및 F4-TCNQ(2,3,5,6-tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane) 등과 같은 퀴논 유도체, 텅스텐 산화물 및 몰리브덴 산화물 등과 같은 금속 산화물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0188] 전술한 바와 같이, 정공 수송 영역(HTR)은 정공 주입층(HIL) 및 정공 수송층(HTL) 외에, 정공 버퍼층 및 전자

저지층 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 정공 버퍼층은 발광층(EML)에서 방출되는 광의 파장에 따른 공진 거리를 보상하여 광 방출 효율을 증가시킬 수 있다. 정공 버퍼층에 포함되는 물질로는 정공 수송 영역(HTR)에 포함될 수 있는 물질을 사용할 수 있다. 전자 저지층은 전자 수송 영역(ETR)으로부터 정공 수송 영역(HTR)으로의 전자 주입을 방지하는 역할을 하는 층이다.

[0189] 발광층(EML)은 정공 수송 영역(HTR) 상에 배치된다. 발광층(EML)은 정공 수송층(HTL) 상에 배치되고, 정공 수송층(HTL)과 접촉하는 것일 수 있다. 발광층(EML)의 두께는 예를 들어, 약 100Å 내지 약 600Å인 것일 수 있다. 발광층(EML)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.

[0190] 발광층(EML)은 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다.

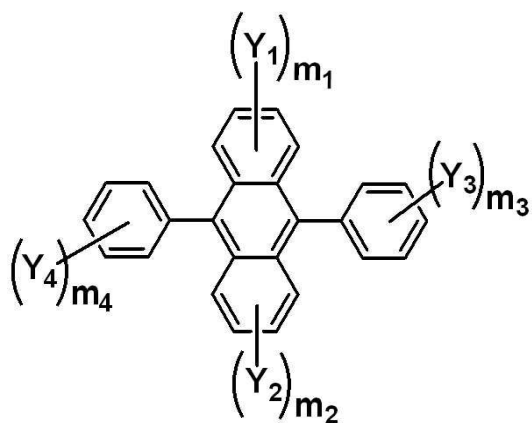
[0191] 발광층(EML)은 레드광, 그린광, 블루광, 화이트광, 옐로우광, 시안광 중 하나를 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 형광 물질 또는 인광물질을 포함할 수 있다. 발광층(EML)은 레드광, 그린광, 블루광, 화이트광, 옐로우광, 시안광 중 하나를 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 형광 물질 또는 인광물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 청색광을 발광하는 재료일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 약 510nm 이하의 광을 발광하는 재료이고, 발광층(EML)은 최대 발광 파장이 약 510nm 이하일 수 있다. 발광층(EML)은 청색 발광층인 것일 수 있다. 발광층(EML)은 최대 발광 파장이 510nm 이하인 광을 발광한 것일 수 있다. 발광층(EML)은 예를 들어, 430nm 이상 480nm 이하의 파장 영역대의 청색광을 발광하는 것일 수 있다. 발광층(EML)은 430nm 이상 450nm 이하의 파장 영역대의 심청색(Deep blue)광을 발광하는 것일 수 있다.

[0192] 발광층(EML)은 열 활성화 지연 형광 발광(TADF) 물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 열 활성화 지연 형광 발광(TADF)용 재료일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 청색광을 발광하는 열 활성화 지연 형광 발광(TADF)용 재료일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 최저 일중항 에너지 준위(S₁)와 최저 삼중항 에너지 준위(T₁)의 에너지 차(ΔE_{ST})가 약 0.2eV 이하일 수 있다.

[0193] 또한, 발광층(EML)은 호스트 및 도펀트를 포함할 수 있다.

[0194] 발광층(EML)의 호스트 재료로서는, 안트라센(Anthracene) 유도체, 플루오란텐(Fluoranthene) 유도체, 피렌(Pyrene) 유도체, 아릴아세틸렌(Arylacetylene) 유도체, 플루오렌(Fluorene) 유도체, 페릴렌(Perylene) 유도체, 크리센(Chrysene) 유도체, 페난트렌(Phenanthrene) 유도체 등으로부터 선택되고, 바람직하게는, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 크리센 유도체, 페난트렌 유도체, 안트라센 유도체를 들 수 있다. 예를 들어, 발광층(EML)의 호스트 재료로서, 하기 화학식 6으로 표시되는 안트라센 유도체를 사용할 수 있다.

[0195] [화학식 6]

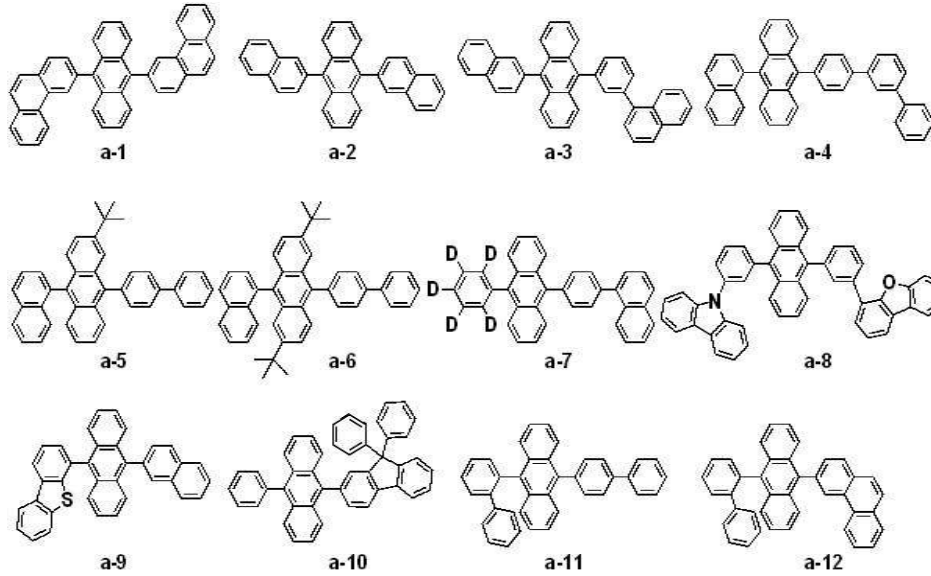


[0196]

[0197] 화학식 6에서, Y₁ 내지 Y₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 15 이하의 알킬기, 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 6 이상 30 이하의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 고리 형성 탄소수 2 이상 30 이하의 헤테로아릴기이고, m₁ 및 m₂는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이며, m₃ 및 m₄는 각각 독립적으로 0 이상 5 이하의 정수이다. 화학식 6에서, Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.

[0198] 화학식 6으로 표시되는 화합물은 일 예로서, 하기 구조식으로 나타낸 화합물을 들 수 있다. 단, 상기 화학식 6

으로 표시되는 화합물이 이하에 한정되는 것은 아니다.



[0199]

[0200]

호스트는 통상적으로 사용하는 물질이라면 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum), CBP(4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl), PVK(poly(N-vinylcarbazole), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), TCTA(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine), TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), TBADN(3-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene), DSA(distyrylarylene), CDBP(4,4''-bis(9-carbazolyl)-2,2''-dimethyl-biphenyl), MADN(2-Methyl-9,10-bis(naphthalen-2-yl)anthracene) 등을 포함할 수도 있다.

[0201]

화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 발광층(EML)의 도펀트 재료로 포함될 수 있다. 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 열 활성화 지연 형광 발광(TADF)용 도펀트 재료일 수 있다.

[0202]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자에서, 도펀트는 화학식 1로 표시되는 다환 화합물 이외에, 공지의 물질을 더 포함할 수도 있다. 도펀트는 예를 들어, 스티릴 유도체(예를 들어, 1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene(BCzVB), 4-(di-p-tolylamino)-4''-[(di-p-tolylamino)styryl]stilbene(DPAVB), N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi), 페릴렌 및 그 유도체(예를 들어, 2,5,8,11-Tetra-tert-butylperylene(TBP)), 피렌 및 그 유도체(예를 들어, 1,1-dipyrene, 1,4-dipyrenylbenzene, 1,4-Bis(N, N-Diphenylamino)pyrene 등의 도펀트를 포함할 수 있다. 도펀트는 ACSA(10-phenyl-10H,10'H-spiro[acridine-9,9'-anthracen]-10'-one)일 수 있다.

[0203]

발광층(EML)이 레드광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, PBD:Eu(DBM)₃(Phen)(tris(dibenzoylmethanato)phenanthroline europium) 또는 페릴렌(Perylene)을 포함하는 형광 물질을 더 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 적색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도펀트는 예를 들어, PIr(acac)(bis(1-phenylisoquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(acac)(bis(1-phenylquinoline)acetylacetonate iridium), PQIr(tris(1-phenylquinoline)iridium) 및 PtOEP(octaethylporphyrin platinum)과 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex), 루브렌(rubrene) 및 그 유도체 및 4-디시아노메틸렌-2-(p-디메틸아미노스티릴)-6-메틸-4H-피란(DCM) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.

[0204]

발광층(EML)이 그린광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, Alq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminum)을 포함하는 형광 물질을 더 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 녹색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도펀트는 예를 들어, Ir(ppy)₃(fac-tris(2-phenylpyridine)iridium)와 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex) 및 쿠머린(coumarin) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.

[0205]

발광층(EML)이 블루광을 발광할 때, 발광층(EML)은 예를 들어, 스피로-DPVBi(spiro-DPVBi), 스피로-6P(spiro-6P), DSB(distyryl-benzene), DSA(distyryl-arylene), PFO(Polyfluorene)계 고분자 및 PPV(poly(p-phenylene

vinylene)계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함하는 형광 물질을 더 포함할 수 있다. 발광층(EML)이 청색을 발광할 때, 발광층(EML)에 포함되는 도펀트는 예를 들어, (4,6-F2ppy)₂Irpic와 같은 금속 착화합물(metal complex) 또는 유기 금속 착체(organometallic complex), 페릴렌(perylene) 및 그 유도체에서 선택할 수 있다.

- [0206] 전자 수송 영역(ETR)은 발광층(EML) 상에 배치된다. 전자 수송 영역(ETR)은, 정공 저지층, 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0207] 전자 수송 영역(ETR)은 단일 물질로 이루어진 단일층, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층 또는 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0208] 예를 들어, 도 2에 도시된 바와 같이, 전자 수송 영역(ETR)은 전자 주입층(EIL) 및 전자 수송층(ETL)이 적층된 구조를 가질 수도 있고, 전자 주입 물질과 전자 수송 물질로 이루어진 단일층 구조를 가질 수도 있다. 또한, 전자 수송 영역(ETR)은, 복수의 서로 다른 물질로 이루어진 단일층의 구조를 갖거나, 제1 전극(EL1)로부터 차례로 적층된 전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL), 정공 저지층/전자 수송층(ETL)/전자 주입층(EIL) 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0209] 도 3에 도시된 바와 같이, 전자 수송 영역(ETR)은 복수의 전자 수송층을 가질 수도 있다. 전자 수송 영역(ETR)은 제1 전자 수송층(ETL1) 및 제1 전자 수송층(ETL1) 상에 배치되는 제2 전자 수송층(ETL2)을 포함할 수 있다. 제1 전자 수송층(ETL1)은 복수의 전자 수송층 중 발광층(EML)에 인접한 정공 수송층일 수 있다.
- [0210] 전자 수송 영역(ETR)은, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0211] 전자 수송층(ETL)은 예를 들어, Alq₃(Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum), 1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, 2,4,6-tris(3'-(pyridin-3-yl)biphenyl-3-yl)-1,3,5-triazine, 2-(4-(N-phenylbenzimidazolyl-1-ylphenyl)-9,10-dinaphthylanthracene), TPBi(1,3,5-Tri(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)benzene), BCP(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), Bphen(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline), TAZ(3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole), NTAZ(4-(Naphthalen-1-yl)-3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole), tBu-PBD(2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), BA1q(Bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1,08)-(1,1'-Biphenyl-4-olato)aluminum), Bebq₂(berylliumbis(benzoquinolin-10-olate), ADN(9,10-di(naphthalene-2-yl)anthracene), DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide) 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 수송층(ETL)들의 두께는 약 100Å 내지 약 1000Å, 예를 들어 약 150Å 내지 약 500Å일 수 있다. 전자 수송층(ETL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승없이 만족스러운 정도의 전자 수송 특성을 얻을 수 있다.
- [0212] 전자 수송 영역(ETR)이 전자 주입층(EIL)을 포함할 경우, Al, Ag, Li, Mg 및 Ca 등의 금속 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 전자 주입층(EIL)에는 LiF, LiQ(Lithium quinolate), Li₂O, BaO, NaCl, CsF, Yb와 같은 란타넘족 금속, 또는 RbCl, RbI와 같은 할로겐화 금속 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 전자 주입층(EIL)은 또한 전자 수송 물질과 절연성의 유기 금속염(organo metal salt)이 혼합된 물질로 이루어질 수 있다. 유기 금속염은 에너지 밴드 갭(energy band gap)이 대략 4eV 이상의 물질이 될 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 유기 금속염은 금속 아세테이트(metal acetate), 금속 벤조에이트(metal benzoate), 금속 아세토아세테이트(metal acetoacetate), 금속 아세틸아세토네이트(metal acetylacetonate) 또는 금속 스테아레이트(stearate)를 포함할 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께는 약 10Å 내지 약 100Å 일 수 있다. 전자 주입층(EIL)들의 두께가 전술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 실질적인 구동 전압 상승 없이 만족스러운 정도의 전자 주입 특성을 얻을 수 있다.
- [0213] 전자 수송 영역(ETR)은 앞서 언급한 바와 같이, 정공 저지층을 포함할 수 있다. 정공 저지층은 예를 들어, BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 및 Bphen(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0214] 제2 전극(EL2)은 전자 수송 영역(ETR) 상에 배치된다. 제2 전극(EL2)은 공통 전극 또는 음극일 수 있다. 제2 전극(EL2)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다. 제2 전극(EL2)이 투과형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 투명 금속 산화물, 예를 들어, ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc

oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 이루어질 수 있다.

[0215] 제2 전극(EL2)이 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 경우, 제2 전극(EL2)은 Ag, Mg, Cu, Al, Pt, Pd, Au, Ni, Nd, Ir, Cr, Li, Ca, LiF/Ca, LiF/Al, Mo, Ti 또는 이들의 화합물이나 혼합물(예를 들어, Ag와 Mg의 혼합물)을 포함할 수 있다. 또는 상기 물질로 형성된 반사막이나 반투과막 및 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide), ZnO(zinc oxide), ITZO(indium tin zinc oxide) 등으로 형성된 투명 도전막을 포함하는 복수의 층 구조일 수 있다.

[0216] 도시하지는 않았으나, 제2 전극(EL2)은 보조 전극과 연결될 수 있다. 제2 전극(EL2)가 보조 전극과 연결되면, 제2 전극(EL2)의 저항을 감소시킬 수 있다.

[0217] 유기 전계 발광 소자(10)에서, 제1 전극(EL1)과 제2 전극(EL2)에 각각 전압이 인가됨에 따라 제1 전극(EL1)으로부터 주입된 정공(hole)은 정공 수송 영역(HTR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동되고, 제2 전극(EL2)로부터 주입된 전자가 전자 수송 영역(ETR)을 거쳐 발광층(EML)으로 이동된다. 전자와 정공은 발광층(EML)에서 재결합하여 여기자(exciton)을 생성하며, 여기자가 여기 상태에서 바닥 상태로 떨어지면서 발광하게 된다.

[0218] 유기 전계 발광 소자(10)가 전면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 반사형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극일 수 있다. 유기 전계 발광 소자(10)가 배면 발광형일 경우, 제1 전극(EL1)은 투과형 전극 또는 반투과형 전극이고, 제2 전극(EL2)은 반사형 전극일 수 있다.

[0219] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자는 화학식 1로 표시되는 다환 화합물을 포함하여, 높은 발광 효율 및 장수명을 확보할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 발광층의 도펀트 재료로 사용되어, 유기 전계 발광 소자의 높은 발광 효율을 구현할 수 있다. 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 전자 수용체인 다환 고리에 Si 또는 Ge를 통해 가교하여 축환된 구조를 가져, 최저 삼중항 에너지 준위 값과 최저 일중항 에너지 준위 값의 차이가 감소하고, 일중항-삼중항의 공간 교차가 촉진될 수 있다. 따라서, 이를 도펀트 재료로 사용하는 유기 전계 발광 소자는 삼중항 여기자의 에너지를 손실 없이 효율적으로 열 활성화 지연 형광 발광(TADF)시킬 수 있고, 이를 통해 높은 발광 효율 및 장수명을 확보할 수 있다.

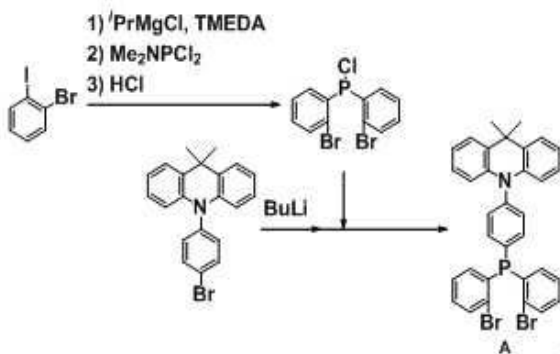
[0220] 이하, 구체적인 제조 방법, 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0221] 본 발명의 일 실시예에 따른 다환 화합물은 예를 들어 하기와 같이 합성할 수 있다. 다만, 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0222] (합성예)

[0223] 1. 화합물 3의 합성

[0224] (화합물 A의 합성)

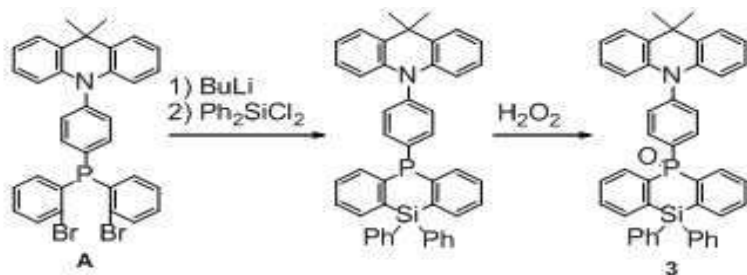


[0225]

[0226] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 15.0 mL (120 mmol) 을 탈수 THF 용액 150 mL에 더해 -20℃로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 120mL (120mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 dichloro(dimethylamino)phosphine 7.0 mL (60 mmol) 를 적하하여 -78 ℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 후, 1.0 M 염화 수소 다이에틸 에테르 용액 120 mL (120 mmol)를 더하여, 실온에서 3시간 교반했다. 얻어진 침전을 여과하여, 황백색 고체 화합물을 얻었다. 이 화합물을 500 mL 삼구플라스크에 옮겨 아르곤 분위기에 치환한 후, 탈수 THF 용액 120 mL을 더하여 -78 ℃에서 교반했

다. 아르곤 분위기 하, 300 mL 삼구플라스크에 10-(4-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine 21.9 g (60 mmol)의 탈수 THF 용액 120 mL를 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-buthyllithium hexane용액 37.5 mL (60 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 황백색 고체 화합물의 THF용액에 적하하여, -78°C에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정하여, 얻어진 유기상을 농축하여 점성의 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 A를 7.15 g (수율 19%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 A의 분자량은 625 이었다.

[0227] (화합물 3의 합성)

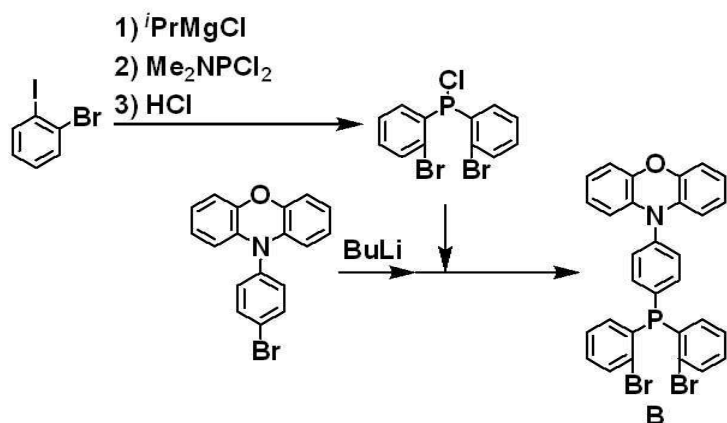


[0228]

[0229] 아르곤(Ar) 분위기 하, 200 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 A 7.14 g (11.4 mmol)을 탈수 THF 용액 45 mL 에 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi Hexane용액 14.3 mL (22.8 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반 했다. 여기에 Diphenyldichlorosilane 2.89 g (11.4 mmol) 의 탈수 THF 용액 12 mL을 적하하여, -78 °C에서 2 시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물을 얻었다. 300 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와, dichloromethane 114 mL, 35% 과산화수소수용액 3 mL을 더하여, 실온에서 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 유거했다. 얻어진 조 생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 황색 고체 화합물 3을 3.04 g (수율 40%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 3의 분자량은 665 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift) 값은 7.87 (2H), 7.75-7.59 (8H), 7.48-7.36 (12H), 7.21-7.12 (6H), 6.95 (2H), 1.69 (6H) 였다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 3임을 확인할 수 있었다.

[0231] 2. 화합물 1의 합성

[0232] (화합물 B의 합성)

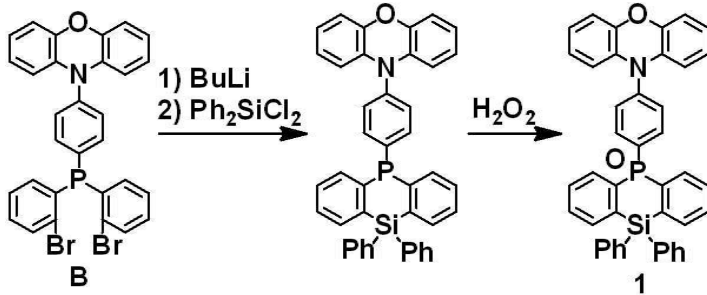


[0233]

[0234] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 30.0 mL (240 mmol) 을 탈수 THF 용액 300 mL에 더해 -20°C로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 240mL (240mmol) 을 적 하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 dichloro(dimethylamino)phosphine 13.9 mL (120 mmol) 를 적하하여 -78 °C 에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 후, 1.0 M 염화 수소 다이에틸 에테르 용액 240 mL (240 mmol)를 더하여, 실온에서 3시간 교반했다. 얻어진 침전을 여과하여, 황백색 고체 화합물을 얻었다. 이 화

합물을 1000 mL 삼구플라스크에 옮겨 아르곤 분위기에 치환한 후, 탈수 THF 용액 240 mL을 더하여 -78 °C에서 교반했다. 아르곤 분위기 하, 500 mL 삼구플라스크에 10-(4-bromophenyl)-10H-phenoxazine 40.6g (120 mmol)의 탈수 THF 용액 240 mL를 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-butyllithium hexane용액 75 mL (120 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 황백색 고체 화합물의 THF용액에 적하하여, -78°C에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정하여, 얻어진 유기상을 농축하여 점성의 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 B를 18.76g (수율 26%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 B의 분자량은 601이었다.

[0235] (화합물 1의 합성)

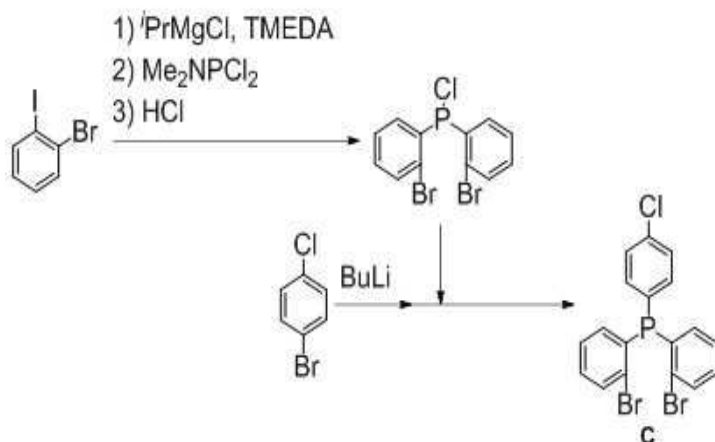


[0236]

[0237] 아르곤(Ar) 분위기 하, 200 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 B 6.01g (10.0 mmol)을 탈수 THF 용액 40 mL 에 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi Hexane용액 12.5 mL (20.0 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반 했다. 여기에 Diphenyldichlorosilane 2.54 g (10.0 mmol) 의 탈수 THF 용액 10 mL을 적하하여, -78 °C에서 2 시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물을 얻었다. 200 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와, dichloromethane 100 mL, 35% 과산화수소수용액 3 mL을 더하여, 실온에서 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 유거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 황색 고체 화합물 1을 3.07g (수율 48%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 1의 분자량은 639 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift) 값은 7.87 (2H), 7.74-7.60 (8H), 7.47-7.37 (12H), 7.14 (2H), 7.02-6.95 (6H)였다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 1임을 확인할 수 있었다.

[0239] 3. 화합물 17의 합성

[0240] (화합물 C의 합성)

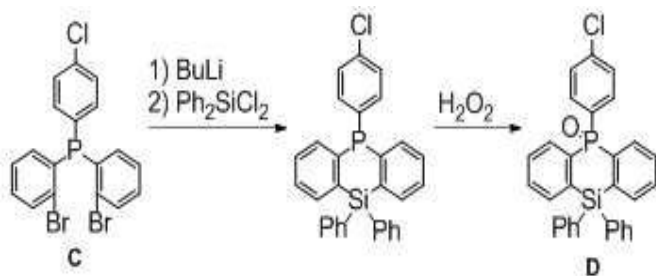


[0241]

[0242] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 30.0 mL (240 mmol) 을 탈수 THF 용액 300 mL에 더해 -20°C로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 240mL (240mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 dichloro(dimethylamino)phosphine 13.9 mL (120 mmol) 를 적하하여 -78 °C

에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 후, 1.0 M 염화 수소 다이에틸 에테르 용액 240 mL (240 mmol)를 더하여, 실온에서 3시간 교반했다. 얻어진 침전을 여과하여, 황백색 고체 화합물을 얻었다. 이 화합물을 1000 mL 삼구플라스크에 옮겨 아르곤 분위기에 치환한 후, 탈수 THF 용액 240 mL을 더하여 -78 °C에서 교반했다. 아르곤 분위기 하, 500 mL 삼구플라스크에 1-bromo-4-chlorobenzene 23.0 g (120 mmol)의 탈수 THF 용액 240 mL를 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-buthyllithium hexane용액 75 mL (120 mmol)를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 황백색 고체 화합물의 THF용액에 적하하여, -78°C에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정하여, 얻어진 유기상을 농축하여 점성의 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 C를 12.00 g (수율 22%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 C의 분자량은 451 이었다.

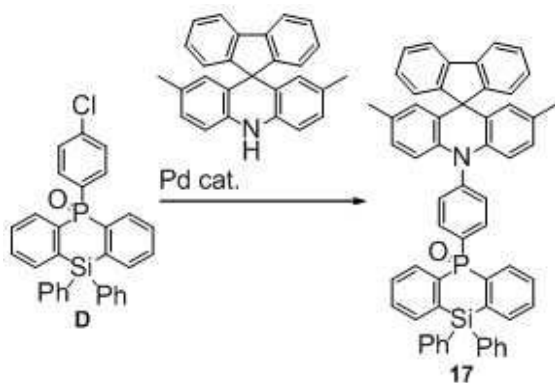
[0243] (화합물 D의 합성)



[0244]

[0245] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 C 12.00 g (26.4 mmol)을 탈수 THF 용액 105 mL에 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi Hexane용액 33.0 mL (52.8 mmol)을 적하하여, 2시간 교반했다. 여기에 Diphenyldichlorosilane 6.71 g (26.4 mmol)의 탈수 THF 용액 27 mL을 적하하여, -78 °C에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물을 얻었다. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와, dichloromethane 270 mL, 35% 과산화수소수 용액 5 mL을 더하여, 실온에서 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 제거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 황색 고체 화합물 D를 7.29 g (수율 56%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 D의 분자량은 492 이었다.

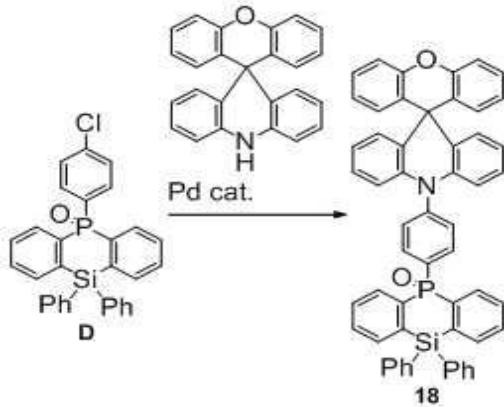
[0246] (화합물 17의 합성)



[0247]

[0248] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 D 3.64g (7.4 mmol)과 2,7-Dimethyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] 2.66 g (7.4 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.169 g (0.19 mmol), (t-Bu)₃P 0.150 g (0.74 mmol), Na^tBu 0.711 g (7.4 mmol)을 더하여, 37 mL toluene 용매 중에서 120°C로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 17을 4.34 g (수율 72%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 17의 분자량은 815 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트(chemicalshift) 값은 7.92-7.85 (4H), 7.75-7.53 (10H), 7.48-7.36 (12H), 7.28 (2H), 7.14-7.03 (6H), 2.31 (6H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 17임을 확인할 수 있었다.

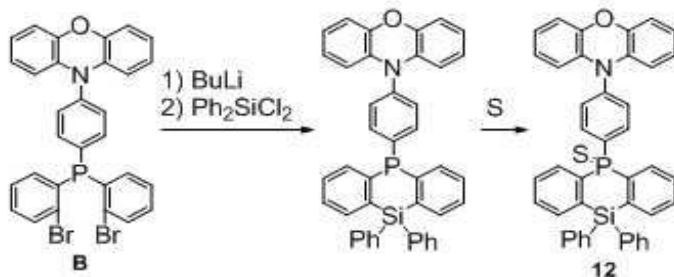
[0250] 4. 화합물 18의 합성



[0251]

[0252] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 D 3.64g (7.4 mmol)과 Spiro[acridine-9(10H),9'-[9H]xanthene] 2.57 g (7.4 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.169 g (0.19 mmol), (t-Bu)₃P 0.150 g (0.74 mmol), Na^tBu 0.711 g (7.4 mmol) 을 더하여, 37 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 18을 4.09 g (수율 69%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 18의 분자량은 803 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트(chemicalshift)값은 7.87 (2H), 7.75-7.59 (8H), 7.48-7.29 (12H), 7.21-7.12 (10H), 7.03-6.93 (4H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 18임을 확인할 수 있었다.

[0254] 5. 화합물 12의 합성



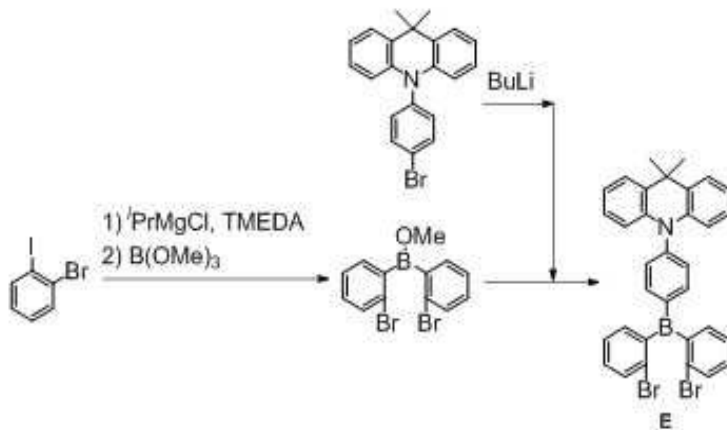
[0255]

[0256] 아르곤(Ar) 분위기 하, 200 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 B 6.01g (10.0 mmol)을 탈수 THF 용액 40 mL 에 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi Hexane용액 12.5 mL (20.0 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반 했다. 여기에 Diphenyldichlorosilane 2.54 g (10.0 mmol) 의 탈수 THF 용액 10 mL을 적하하여, -78 ℃에서 2 시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물을 얻었다. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와, dichloromethane 100 mL, 황 분말 0.385 g (12.0 mmol) 을 더 하여, 실온에서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 유거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 황색 고체 화합물 12를 2.56 g (수율 39%) 얻었다.

[0257] FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 12의 분자량은 655 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트(chemicalshift) 값은 7.48-7.32 (18H), 7.22-7.12 (6H), 7.03-6.94 (6H) 였다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 12임을 확인할 수 있었다.

[0259] 6. 화합물 14의 합성

[0260] (화합물 E의 합성)

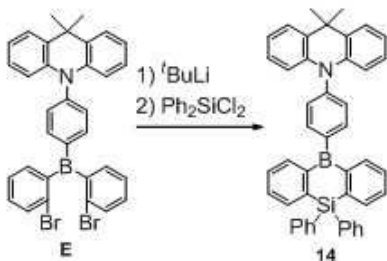


[0261]

[0262] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 6.0 mL (48.0 mmol) 을 탈수 THF 용액 96 mL에 더해 -20℃로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 48.0 mL (48.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 trimethoxyborane 2.6 mL (24.0 mmol) 를 적하하여 -78 ℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다.

[0263] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 10-(4-bromophenyl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine 8.74 g (24.0 mmol)의 탈수 THF 용액 48 mL를 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-buthyllithium hexane 용액 15.0 mL (24.0 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 용액에 적하하여, 80℃에서 2시간 가열 교반하여, 반응시켰다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 E를 2.62 g (수율 18%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 E의 분자량은 605 이었다.

[0264] (화합물 14의 합성)

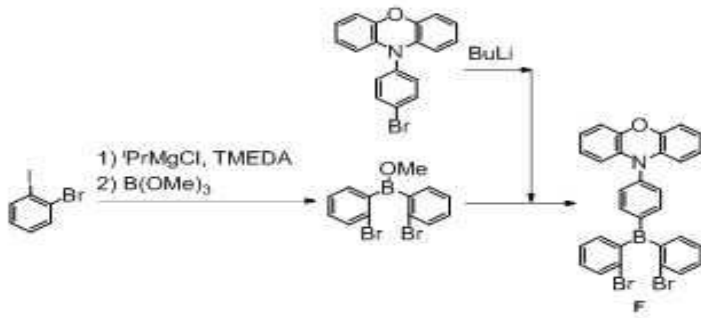


[0265]

[0266] 아르곤(Ar) 분위기 하, 300 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 E 2.62 g (4.32 mmol)을 탈수 THF 용액 35 mL 에 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.9 M t-BuLi Hexane용액 9.1 mL (17.3 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반한 후, -10℃까지 승온시키며 3시간 교반하였다. 다시 온도를 -78℃로 낮춘 후, Diphenyldichlorosilane 1.10 g (4.32 mmol) 의 탈수 THF 용액 5 mL를 적하하여 -78 ℃에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 황색 고체 화합물 14를 1.03 g (수율 38%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 14의 분자량은 629 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift) 값은 7.85 (2H), 7.71 (2H), 7.48-7.35 (16H), 7.21-7.12 (8H), 6.95 (2H), 1.69 (6H) 였다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 14임을 확인할 수 있었다.

[0268] 7. 화합물 15의 합성

[0269] (화합물 F의 합성)

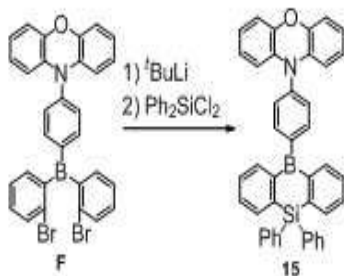


[0270]

[0271] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 6.0 mL (48.0 mmol) 을 탈수 THF 용액 96 mL에 더해 -20℃로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 48.0 mL (48.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 trimethoxyborane 2.6 mL (24.0 mmol) 를 적하하여 -78 ℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다.

[0272] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 10-(4-bromophenyl)-10H-phenoxazine 8.12 g (24.0 mmol)의 탈수 THF 용액 48 mL를 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-buthyllithium hexane 용액 15.0 mL (24.0 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 용액에 적하하여, 80℃에서 2시간 가열 교반하여, 반응시켰다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 F를 3.35 g (수율 24%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 F의 분자량은 581 이었다.

[0273] (화합물 15의 합성)

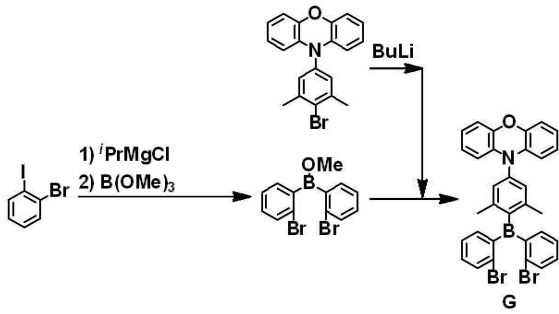


[0274]

[0275] 아르곤(Ar) 분위기 하, 300 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 E 3.35 g (5.76 mmol)을 탈수 THF 용액 50 mL 에 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.9 M t-BuLi Hexane용액 12.1 mL (23.0 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반한 후, -10℃까지 승온시키며 3시간 교반하였다. 다시 온도를 -78℃로 낮춘 후, Diphenyldichlorosilane 1.46 g (5.76 mmol) 의 탈수 THF 용액 6 mL를 적하하여 -78 ℃에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 황색 고체 화합물 15를 1.49 g (수율 43%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 15의 분자량은 603 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift)값은 7.85 (2H), 7.71 (2H), 7.48-7.35 (16H), 7.20-7.12 (4H), 7.03-6.94 (6H) 이었다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 15임을 확인할 수 있었다.

[0277] 8. 화합물 21의 합성

[0278] (화합물 G의 합성)

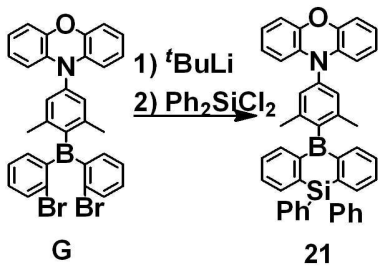


[0279]

[0280] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 6.0 mL (48.0 mmol) 을 탈수 THF 용액 96 mL에 더해 -20°C 로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 48.0 mL (48.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 trimethoxyborane 2.6 mL (24.0 mmol) 를 적하하여 -78°C 에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다.

[0281] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 10-(4-bromo-3,5-dimethylphenyl)-10H-phenoxazine 8.80 g (24.0 mmol)의 탈수 THF 용액 48 mL를 더하여 -78°C 에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-buthyllithium hexane 용액 15.0 mL (24.0 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 용액에 적하하여, 80°C 에서 2시간 가열 교반하여, 반응시켰다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 G를 4.68g (수율 32%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 G의 분자량은 609이었다.

[0282] (화합물 21의 합성)

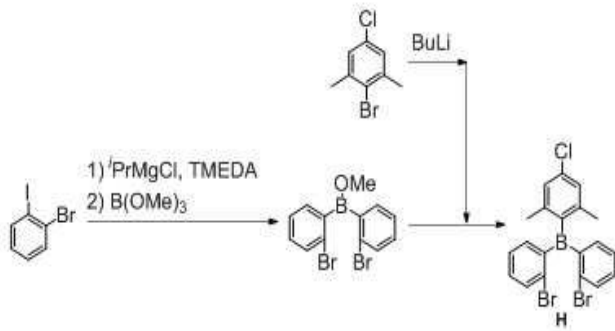


[0283]

[0284] 아르곤(Ar) 분위기 하, 300 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 G 4.68g (7.68 mmol)을 탈수 THF 용액 60 mL 에 더하여 -78°C 에서 교반했다. 여기에 1.9 M t-BuLi Hexane용액 16.2 mL (30.8 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반한 후, -10°C 까지 승온시키며 3시간 교반하였다. 다시 온도를 -78°C 로 낮춘 후, Diphenyldichlorosilane 1.94 g (7.68 mmol) 의 탈수 THF 용액 8 mL를 적하하여 -78°C 에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 황색 고체 화합물 21을 3.14 g (수율 65%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 21의 분자량은 631이었다. 또한, $^1\text{H-NMR}$ 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift)값은 7.85 (2H), 7.47-7.36 (16H), 7.16-7.13 (4H), 7.02-6.95 (6H), 2.33 (6H) 이었다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 21임을 확인할 수 있었다.

[0286] 9. 화합물 35의 합성

[0287] (화합물 H의 합성)

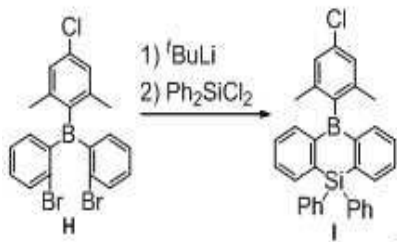


[0288]

[0289] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 12.0 mL (96.0 mmol) 을 탈수 THF 용액 192 mL에 더해 -20℃로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 96.0 mL (96.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 trimethoxyborane 5.2 mL (48.0 mmol) 를 적하하여 -78 ℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다.

[0290] 아르곤 분위기 하, 200mL 삼구플라스크에 2-bromo-5-chloro-1,3-dimethylbenzene 10.54 g (48.0 mmol)의 탈수 THF 용액 96 mL를 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-buthyllithium hexane 용액 30.0 mL (48.0 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 용액에 적하하여, 80℃에서 2시간 가열 교반하여, 반응시켰다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 H를 5.99 g (수율 27%)얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 H의 분자량은 459 이었다.

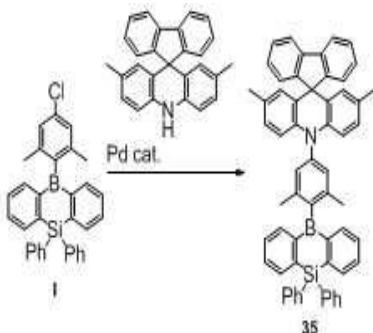
[0291] (화합물 I의 합성)



[0292]

[0293] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 H 5.99g (13.0 mmol)을 탈수 THF 용액 105 mL 에 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.9 M n-BuLi Hexane용액 27.4 mL (52.0 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반한 후, -10℃까지 승온시키며 3시간 교반하였다. 다시 온도를 -78℃로 낮춘 후, Diphenyldichlorosilane 3.30 g (13.0 mmol) 의 탈수 THF 용액 13 mL를 적하하여 -78 ℃에서 2 시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 황색 고체 화합물 I을 3.02 g (수율 48%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 I의 분자량은 484 이었다.

[0294] (화합물 35의 합성)



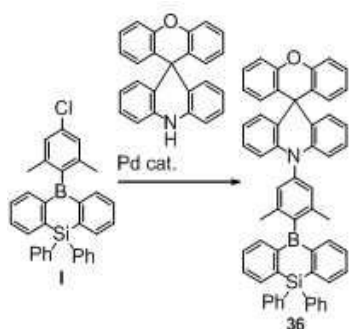
[0295]

[0296]

아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 I 1.50 g (3.1 mmol)과 2,7-Dimethyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] 1.11 g (3.1 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.710 g (0.08 mmol), (t-Bu)₃P 0.627 g (0.31 mmol), NaO^tBu 0.298 g (3.1 mmol) 을 더하여, 16 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 35를 1.43 g (수율 57%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 35의 분자량은 807 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트(chemicalshift)값은 7.92-7.83 (4H), 7.55 (2H), 7.48-7.26 (20H), 7.17-7.10 (4H), 7.05 (4H), 2.33 (6H), 2.31 (6H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 35임을 확인할 수 있었다.

[0298]

10. 화합물 36의 합성



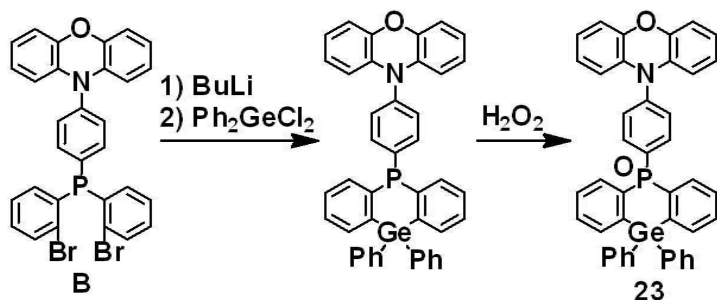
[0299]

[0300]

아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 I 1.50 g (3.1 mmol)과 Spiro[acridine-9(10H),9'-[9H]xanthene] 2.47 g (3.1 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.710 g (0.08 mmol), (t-Bu)₃P 0.627 g (0.31 mmol), NaO^tBu 0.298 g (3.1 mmol) 을 더하여, 16 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 36을 1.16 g (수율 47%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 36의 분자량은 795 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift)값은 7.85 (2H), 7.48-7.29 (18H), 7.21-7.12 (12H), 7.03-6.93 (4H), 2.33 (6H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 36임을 확인할 수 있었다.

[0302]

11. 화합물 23의 합성



[0303]

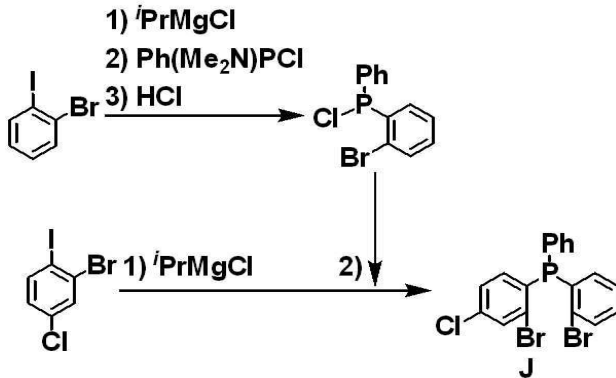
[0304]

전술한 화합물 1의 합성 방법에서와 동일한 방법으로 중간체 화합물 B를 합성하였다. 아르곤(Ar) 분위기 하, 200 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 B 6.01 g (10.0 mmol) 를 탈수 THF 용액 40 mL에 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi Hexane용액 12.5 mL (20.0 mmol) 를 적하하여, 2시간 교반했다. 여기에 Diphenyldichlorogermane 2.54 g (10.0 mmol) 탈수 THF 용액 10 mL를 적하하여 -78 ℃에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물을 얻었다.

[0305] 200 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와 dichloromethane 100 mL, 35% 과산화 수소수 용액 3 mL를 더하여, 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 유거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 황색 고체 화합물 23을 2.33 g (수율 34%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 23의 분자량은 685 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift)값은 7.78-7.72 (4H), 7.61-7.50 (6H), 7.39-7.32 (12H), 7.14 (2H), 7.02-6.95 (6H)였다. 상기 결과를 통해, 황색 고체의 화합물이 화합물 23임을 확인할 수 있었다.

[0307] 12. 화합물 50의 합성

[0308] (화합물 J의 합성)

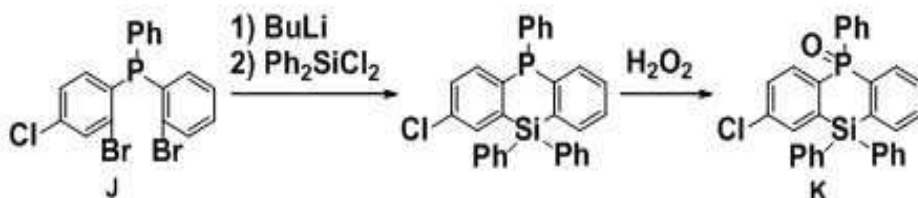


[0309]

[0310] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 22.5 mL (180.0 mmol) 을 탈수 THF 용액 360 mL에 더해 -20℃로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 180.0 mL (180.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 chloro(dimethylamino)phenylphosphine 30.5 mL (180.0 mmol) 를 적하하여 -78 ℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 후, 1.0 M 염화수소 diethylether용액 180 mL (180.0 mmol)을 더하여, 실온에서 3시간 교반하였다. 얻어진 침전을 여과하여, 황백색 고체 화합물을 얻었다. 이 화합물을 1000 mL 삼구플라스크에 옮겨 아르곤 분위기에 치환한 후, 탈수 THF 용액 360 mL을 더하여 -78 ℃에서 교반했다.

[0311] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000mL 삼구플라스크에 2-bromo-4-chloro-1-iodobenzene 57.2 g (180 mmol) 의 탈수 THF 용액 360 mL를 더하여 -20 ℃에서 교반했다. 여기에 1.0 M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 180.0 mL (180.0 mmol) 를 적하하여, 1시간 교반했다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 백색 고체 화합물의 THF 용액에 적하하여, -78℃에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물 J를 15.54 g (수율 19%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 J의 분자량은 452 이었다.

[0312] (화합물 K의 합성)

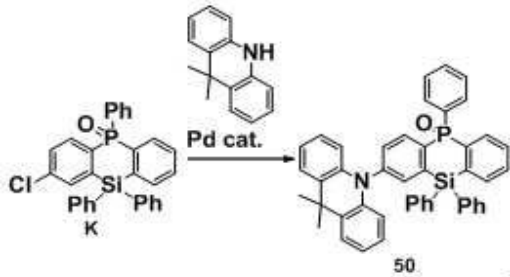


[0313]

[0314] 아르곤(Ar) 분위기 하, 500 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 J 11.9 g (26.3 mmol)을 탈수 THF 용액 105 mL 에 더하여 -78 ℃에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi Hexane용액 32.9 mL (52.6 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반했다. 여기에 Diphenyldichlorosilane 6.68 g (26.3 mmol) 의 탈수 THF 용액 27 mL를 적하하여, -78 ℃에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물을 얻었다.

500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와, dichloromethane 270 mL, 35% 과산화수소수 용액 5 mL을 더하여, 실온에서 1시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 유거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 황색 고체 화합물 K을 6.86 g (수율 53%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 K의 분자량은 492 이었다.

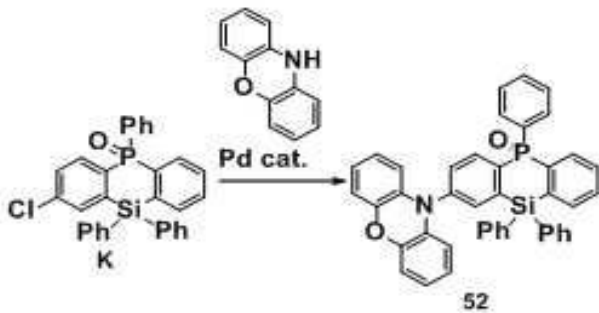
[0315] (화합물 50의 합성)



[0316]

[0317] 아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 K 1.71 g (3.5 mmol)과 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine 0.73 g (3.5 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.080 g (0.09 mmol), (t-Bu)₃P 0.071 g (0.35 mmol), NaO^tBu 0.336 g (3.5 mmol) 을 더하여, 18 mL toluene 용매 중에서 120°C로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 50을 1.58 g (수율 68%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 50의 분자량은 665 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift)값은 7.89-7.75 (4H), 7.68-7.59 (3H), 7.54-7.36 (15H), 7.21-7.12 (6H), 6.95 (2H), 1.69 (6H) 였다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 50임을 확인할 수 있었다.

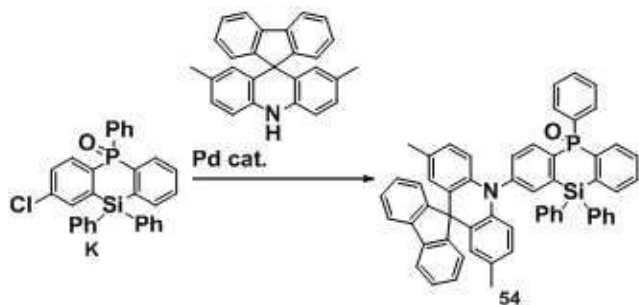
[0319] 13. 화합물 52의 합성



[0320]

[0321] 아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 K 1.71 g (3.5 mmol)과 10H-phenoxazine 0.64 g (3.5 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.080 g (0.09 mmol), (t-Bu)₃P 0.071 g (0.35 mmol), NaO^tBu 0.336 g (3.5 mmol) 을 더하여, 18 mL toluene 용매 중에서 120°C로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 52를 1.59 g (수율 71%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 52의 분자량은 639 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬시프트 (chemicalshift)값은 7.89-7.75 (4H), 7.68-7.59 (3H), 7.54-7.36 (15H), 7.14 (2H), 7.03-6.94 (6H) 였다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 52임을 확인할 수 있었다.

[0323] 14. 화합물 54의 합성



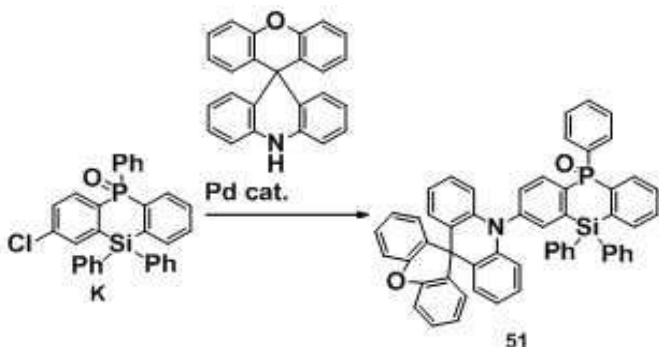
[0324]

[0325]

아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 K 1.71 g (3.5 mmol)과 2,7-Dimethyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] 1.26 g (3.5 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.080 g (0.09 mmol), (t-Bu)₃P 0.071 g (0.35 mmol), NaO^tBu 0.336 g (3.5 mmol) 을 더하여, 18 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 54를 2.17 g (수율 76%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 54의 분자량은 815 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬시프트(chemicalshift)값은 7.92-7.75 (6H), 7.57-7.36 (22H), 7.28 (2H), 7.14-7.03 (6H), 2.31 (6H) 이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 54임을 확인할 수 있었다.

[0327]

15. 화합물 51의 합성



[0328]

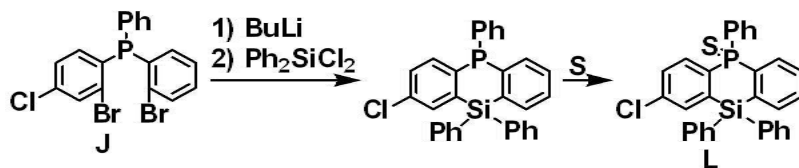
[0329]

아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물K 1.71 g (3.5 mmol)과 Spiro[acridine-9(10H),9'-[9H]xanthene] 1.22 g (3.5 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.080 g (0.09 mmol), (t-Bu)₃P 0.071 g (0.35 mmol), NaO^tBu 0.336 g (3.5 mmol) 을 더하여, 18 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 51을 2.25 g (수율 80%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 51의 분자량은 803 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬시프트 (chemicalshift)값은 7.89-7.75 (4H), 7.68-7.59 (3H), 7.54-7.36 (15H), 7.21-7.12 (10H), 7.03-6.93 (4H) 이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 51임을 확인할 수 있었다.

[0331]

16. 화합물 57의 합성

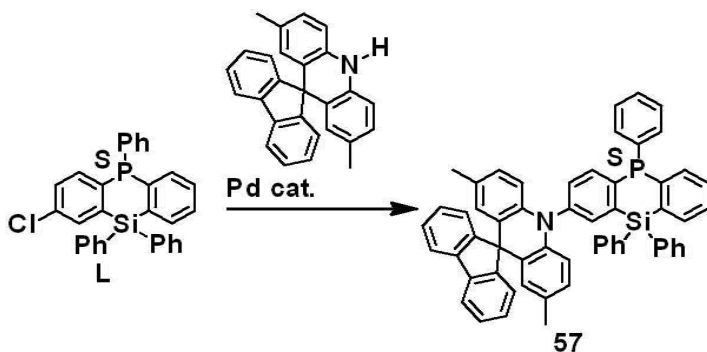
[0332] (화합물 L의 합성)



[0333]

[0334] 아르곤(Ar) 분위기 하, 200 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 J 3.64 g (8.0 mmol)을 탈수 THF 용액 160 mL 에 더하여 -78 °C에서 교반했다. 여기에 1.6 M n-BuLi hexane용액 10.0 mL (16.0 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반 하였다. 여기에 Diphenyldichlorosilane 2.04 g (8.0 mmol) 의 탈수 THF 용액 8 mL를 적하하여 -78 °C에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점 성 물질을 얻었다. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 이 백색 고체와, dichloromethane 80 mL, 황 분말 0.257 g (8.0 mmol) 을 더하여, 실온에서 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 물을 더하여 유기층을 분취하여 용매 유 거했다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 황색 고체 화합물 L를 1.83 g (수율 45%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 L의 분자량은 508 이었다.

[0335] (화합물 57의 합성)

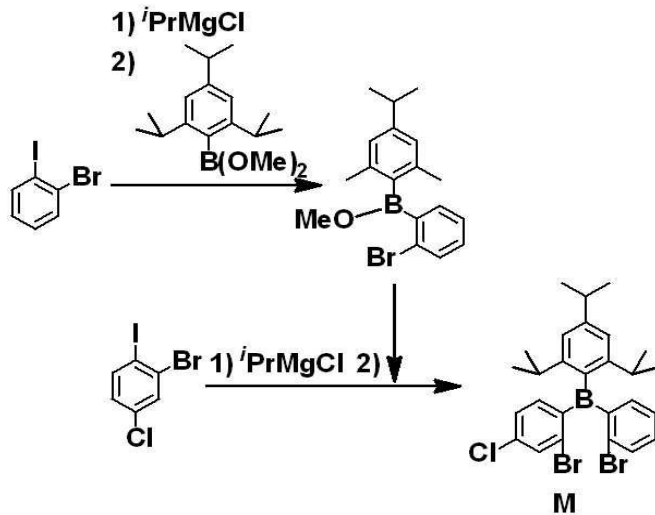


[0336]

[0337] 아르곤 분위기 하, 50mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 L 1.83 g (3.6 mmol)과 2,7-Dimethyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] 1.30 g (3.6 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.082 g (0.09 mmol), (t-Bu)₃P 0.073 g (0.36 mmol), NaO^tBu 0.346 g (3.6 mmol) 을 더하여, 18 mL toluene 용매 중에서 120°C로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 57을 2.34 g (수율 78%)얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 57의 분자량은 831이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬시프트(chemicalshift) 값은 7.90 (2H), 7.55 (2H), 7.47-7.25 (26H), 7.13-7.04 (6H), 2.31 (6H) 이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 57임을 확인할 수 있었다.

[0339] 17. 화합물 75의 합성

[0340] (화합물 M의 합성)

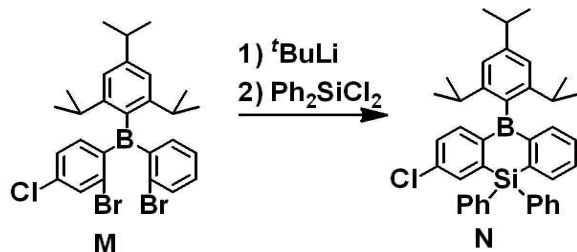


[0341]

[0342] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000mL 삼구플라스크에 1-bromo-2-iodobenzene 20.0 mL (160.0 mmol) 을 탈수 THF 용액 320 mL에 더해 -20°C 로 교반했다. 여기에 1.0M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 160.0 mL (160.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 여기에 dimethyl (2,4,6-triisopropylphenyl)boronate 10.4 mL (96.0 mmol) 를 적하하여 -78°C 에서 1시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반하였다.

[0343] 아르곤 분위기 하, 2000mL 삼구플라스크에 2-bromo-4-chloro-1-iodobenzene 50.8 g (160.0 mmol)의 탈수 THF 용액 320 mL를 더하여 -20°C 에서 교반했다. 여기에 1.0 M Isopropylmagnesium Chloride THF 용액 160.0 mL (160.0 mmol) 을 적하하여, 1시간 교반하였다. 얻어진 용액을, 최초 반응으로 얻어진 용액에 적하하여, 80°C 에서 2시간 가열 교반하여, 반응시켰다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 M를 17.1 g (수율 19%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 M의 분자량은 558 이었다.

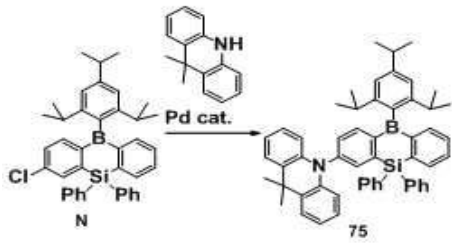
[0344] (화합물 N의 합성)



[0345]

[0346] 아르곤(Ar) 분위기 하, 1000 mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 M 17.1 g (30.4 mmol)을 탈수 THF 용액 300 mL에 더하여 -78°C 에서 교반했다. 여기에 1.9 M t-BuLi pentane용액 64.2 mL (122 mmol) 을 적하하여, 2시간 교반한 후, -10°C 까지 승온시키며 3시간 교반하였다. 다시 온도를 -78°C 로 낮춘 후, Diphenyldichlorosilane 7.72 g (30.4 mmol) 의 탈수 THF 용액 31 mL를 적하하여 -78°C 에서 2시간 교반한 후, 실온에서 3시간 교반했다. 반응 후, 이 혼합액을 물로 세정했다. 얻어진 유기 상을 농축하여, 점성 물질을 얻었다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제 후, 백색 고체 화합물 N를 10.32 g (수율 59%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 N의 분자량은 582 이었다.

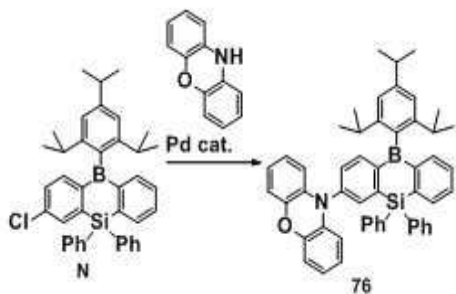
[0347] (화합물 75의 합성)



[0348]

[0349] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 N 2.56 g (4.4 mmol)과 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine 0.92 g (4.4 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.100 g (0.11 mmol), (t-Bu)₃P 0.089 g (0.44 mmol), NaO^tBu 0.423 g (4.4 mmol) 을 더하여, 22 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 75를 2.46 g (수율 74%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 75의 분자량은 755 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트(chemicalshift) 값은 7.87-7.79 (2H), 7.48-7.35 (14H), 7.31-7.26 (3H), 7.21-7.12 (6H), 6.95 (2H), 2.89-2.86 (3H), 1.69 (6H), 1.21-1.17 (18H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 75임을 확인할 수 있었다.

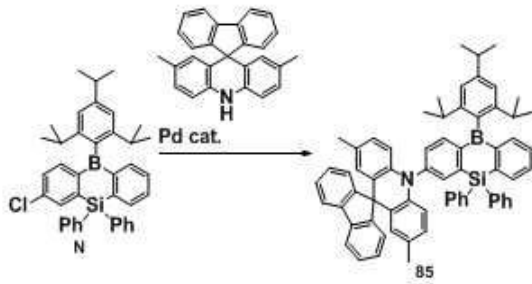
[0351] 18. 화합물 76의 합성



[0352]

[0353] 아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 N 2.56 g (4.4 mmol)과 10H-phenoxazine 0.81 g (4.4 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.100 g (0.11 mmol), (t-Bu)₃P 0.089 g (0.44 mmol), NaO^tBu 0.423 g (4.4 mmol) 을 더하여, 22 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 76을 2.50 g (수율 78%) 얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 76의 분자량은 729 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬 시프트 (chemicalshift) 값은 7.87-7.79 (2H), 7.48-7.36 (14H), 7.31-7.26 (3H), 7.14 (2H), 7.03-6.94 (6H), 2.89-2.86 (3H), 1.21-1.17 (18H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 76임을 확인할 수 있었다.

[0355] 19. 화합물 85의 합성



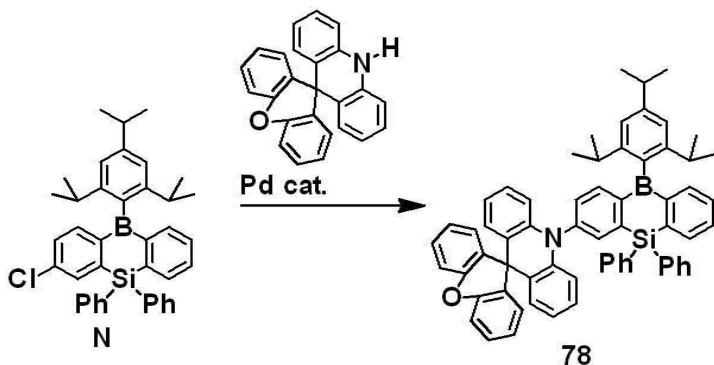
[0356]

[0357]

아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 N 2.56 g (4.4 mmol)과 2,7-Dimethyl-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorene] 1.58 g (4.4 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.100 g (0.11 mmol), (t-Bu)₃P 0.089 g (0.44 mmol), NaO^tBu 0.423 g (4.4 mmol) 을 더하여, 22 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 85을 2.55 g (수율 64%)얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 85의 분자량은 905 이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬시프트(chemicalshift)값은 7.92-7.79 (4H), 7.55 (2H), 7.48-7.36 (16H), 7.31-7.25 (5H), 7.12 (2H), 7.05 (4H), 2.89-2.86 (3H), 2.31 (6H), 1.21-1.17 (18H)이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 85임을 확인할 수 있었다.

[0359]

20. 화합물 78의 합성



[0361]

[0362]

아르곤 분위기 하, 100mL 삼구플라스크에 중간체 화합물 N 2.56g (4.4 mmol)과 Spiro[acridine-9(10H),9'-[9H]xanthene] 1.53 g (4.4 mmol), Pd₂(dba)₃ 0.100 g (0.11 mmol), (t-Bu)₃P 0.089 g (0.44 mmol), NaO^tBu 0.423 g (4.4 mmol) 을 더하여, 22 mL toluene 용매 중에서 120℃로 12시간 교반하였다. 공냉 후, 물을 더하여 유기층을 분취해 용매를 감압 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체 화합물 78을 3.18g (수율 81%)얻었다. FAB-MS 측정에 의해 측정된 화합물 78의 분자량은 894이었다. 또한, ¹H-NMR 측정으로 측정된 화합물의 케미컬시프트 (chemicalshift)값은 7.86-7.80 (2H), 7.47-7.27 (19H), 7.20-7.13 (10H), 7.02-6.94 (4H), 2.89-2.86 (3H), 1.21-1.17 (18H) 이었다. 상기 결과를 통해, 백색 고체의 화합물이 화합물 78임을 확인할 수 있었다.

[0364]

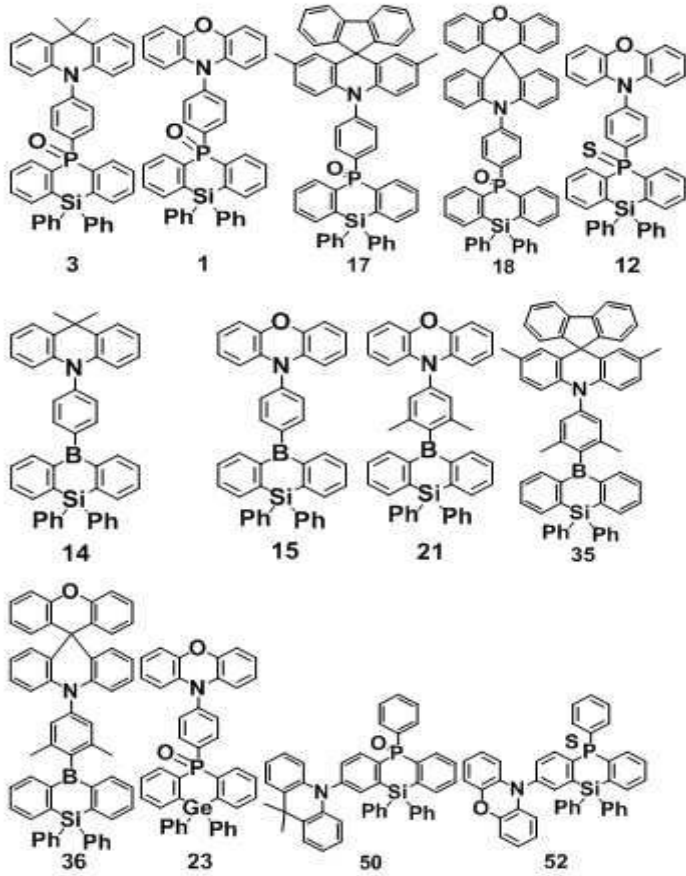
전술한 합성에는 일 예시이며, 반응 조건은 필요에 따라 변경될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물은 당 기술분야에 알려져 있는 방법 및 재료를 이용하여 다양한 치환기를 가지도록 합성될 수 있다. 화학식 1로 표시되는 코어 구조에 다양한 치환체를 도입함으로써 유기 전계 발광 소자에 사용되기에 적합한 특성을 가질 수 있다.

[0365] (실험예)

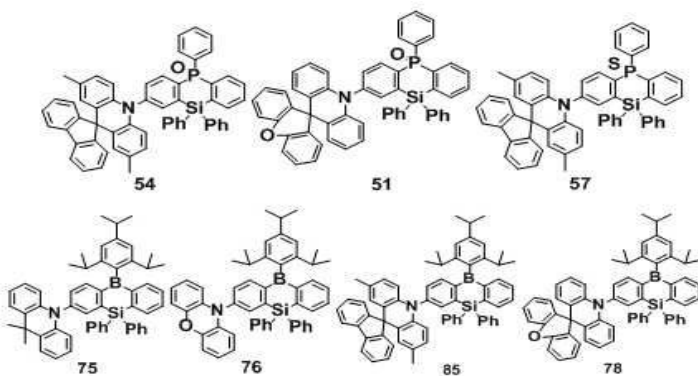
[0366] (소자 작성예)

[0367] 상술한 화합물 3, 1, 17, 18, 12, 14, 15, 21, 35, 36, 23, 50, 52, 54, 51, 57, 75, 76, 85 및 78을 발광층 도펀트 재료로 사용하여 실시예 1 내지 20의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0368] [실시예 화합물]



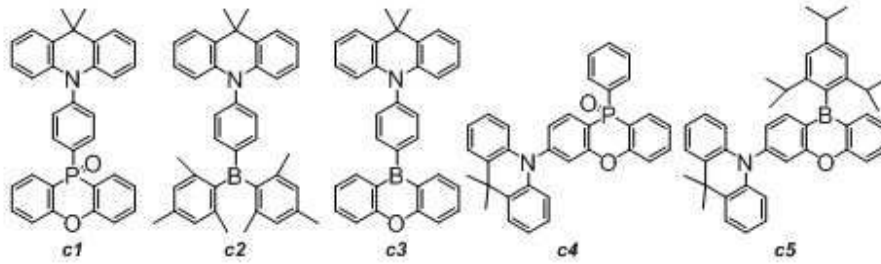
[0369]



[0370]

[0371] 하기 비교예 화합물 c1 내지 c5를 발광층 도펀트 재료로 사용하여 비교예 1 내지 5의 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[0372] [비교예 화합물]



[0373]

[0374] 실시예 1 내지 20 및 비교예 1 내지 5의 유기 전계 발광 소자는 ITO로 120nm 두께의 제1 전극을 형성하고, HAT-CN(1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile)으로 10nm 두께의 정공 주입층을 형성하고, NPD(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)로 80nm 두께의 제1 정공 수송층을 형성하고, mCP(1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene)로 5nm 두께의 제2 정공 수송층을 형성하고, DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)에 실시예 화합물 또는 비교예 화합물을 20% 도포한 20nm 두께의 발광층을 형성하고, DPEPO(bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether oxide)로 10nm 두께의 제1 전자 수송층을 형성하고, TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene)로 30nm 두께의 제2 전자 수송층을 형성하고, LiF로 0.5nm 두께의 전자 주입층을 형성하고, Al로 100nm 두께의 제2 전극을 형성하였다. 각 층은 진공 분위기 하에서 증착법에 의해 형성하였다.

[0375] (실험예)

[0376] 실시예 1 내지 20, 및 비교예 1 내지 5의 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 발광 수명을 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 발광 효율 및 발광 수명은 비교예 1의 유기 전계 발광 소자의 발광 효율 및 발광 수명을 100%로 하였을 때, 각 실시예 및 비교예의 상대적인 발광 효율비 및 발광 수명비를 측정하였다.

표 1

[0377]

소자작성예	발광층 도펀트 재료	발광파장 (nm)	외부양자효율 (%)	수명 LT50(h)
실시예1	실시예화합물 3	450	9.2	11.4
실시예2	실시예화합물 1	455	9.8	36.4
실시예3	실시예화합물 17	452	10.5	51.4
실시예4	실시예화합물 18	453	10.8	52.1
실시예5	실시예화합물 12	463	13.2	58.4
실시예6	실시예화합물 14	482	10.9	3.7
실시예7	실시예화합물 15	490	11.4	4.8
실시예8	실시예화합물 21	487	14.4	10.9
실시예9	실시예화합물 35	482	13.8	12.8
실시예10	실시예화합물 36	484	14.6	11.9
실시예11	실시예화합물 23	454	14.9	37.9
실시예12	실시예화합물 50	460	10.9	19.8
실시예13	실시예화합물 52	466	12.8	39.0
실시예14	실시예화합물 54	464	14.7	29.4
실시예15	실시예화합물 51	465	14.2	52.0
실시예16	실시예화합물 57	468	14.4	22.6
실시예17	실시예화합물 75	478	13.8	6.7
실시예18	실시예화합물 76	487	15.2	10.8
실시예19	실시예화합물 85	482	14.7	11.9
실시예20	실시예화합물 78	484	15.9	19.1
비교예1	비교예화합물c1	448	4.6	3.0
비교예2	비교예화합물c2	498	6.3	2.5
비교예3	비교예화합물c3	473	3.1	0.6
비교예4	비교예화합물c4	452	7.8	2.8
비교예5	비교예화합물c5	472	8.3	1.7

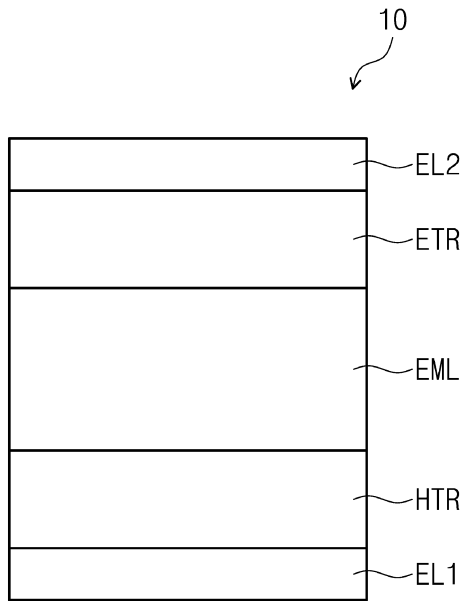
- [0378] 상기 표 1의 결과를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 20은 비교예 1 내지 비교예 5에 비하여 발광 효율 및 소자 수명이 향상되었음을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 20은 유사한 구조의 도펀트 재료를 포함하는 비교예 1 내지 비교예 5 각각으로부터 유사한 파장의 빛을 발광하면서도, 발광 효율 및 소자 수명이 향상되었다.
- [0379] 실시예 1 내지 실시예 20에 포함된 실시예 화합물들은 전자 수용체인 다환 고리에 Si 또는 Ge를 통해 가교하여 축환된 구조를 가진다. 이러한 구조를 통해 화학식 1로 표시되는 다환 화합물은 최저 삼중항 에너지 준위 값과 최저 일중항 에너지 준위 값의 차이가 감소하여, 일중항-삼중항의 항간 교차가 촉진될 수 있다. 따라서, 실시예 화합물들을 도펀트 재료로 사용하는 유기 전계 발광 소자의 경우 삼중항 여기자의 에너지를 손실 없이 효율적으로 열 활성 지연 형광 발광(TADF) 시킬 수 있다. 따라서, 실시예 1 내지 5의 경우 높은 발광 효율 및 장수명을 확보할 수 있다.
- [0380] 비교예 화합물 c1, c3, c4 및 c5는 화학식 1의 X가 0인 경우에 대응한다. 즉, 산소 원자로 가교한 경우에 대응한다. 실시예 화합물들은 화학식 1의 X가 Si 또는 Ge이며, 이 경우, 전자 수용성 골격 쪽의 전자 수용성이 강해지기 때문에, 전자 공여성 부위와 연결될 경우, 분자의 HOMO와 LUMO의 겹침이 보다 작아져, 일중항-삼중항 에너지 준위 차이가 더욱 작아지게 되며 결과적으로 역항간 교차가 촉진되게 된다. 따라서, 실시예 1 내지 20은 비교예 1, 3, 4 및 5 대비 효율이 향상되고, 장수명화되었다.
- [0381] 비교예 화합물 c2 및 c3은 붕소를 포함하는 전자 수용체를 포함하는 구조를 가진다. 비교예 화합물 c2의 경우, 전자 수용체에 포함된 고리가 가교되는 구조를 포함하지 않으므로, 분자의 HOMO와 LUMO가 충분히 분리되지 않으며, 일중항-삼중항 에너지 차이가 충분히 작아지지 않기 때문에 실시예 대비 일중항-삼중항 간의 역항간 교차 가능성이 줄어든다. 결과적으로, 비교예 2는 실시예 1 내지 20 대비 효율이 낮고, 수명도 짧은 것을 볼 수 있다.
- [0382] 이상, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징으로 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

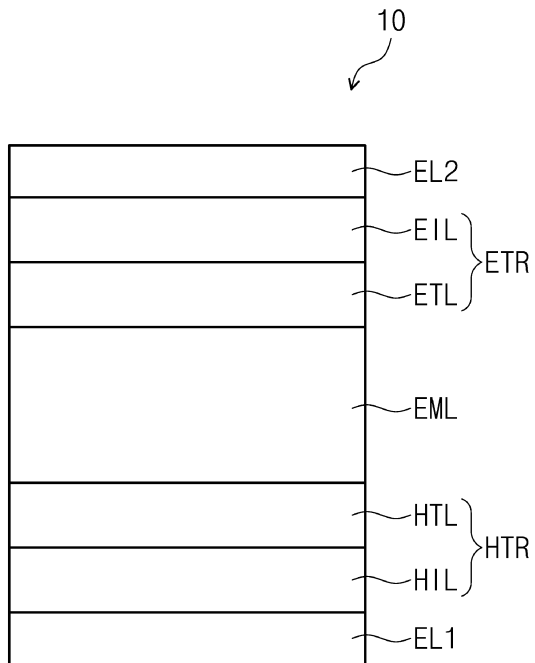
- [0383] 10: 유기 전계 발광 소자 EL1: 제1 전극
- HTR: 정공 수송 영역 EML: 발광층
- ETR: 전자 수송 영역 EL2: 제2 전극
- HTL: 정공 수송층 HTL1: 제1 정공 수송층
- HTL2: 제2 정공 수송층

도면

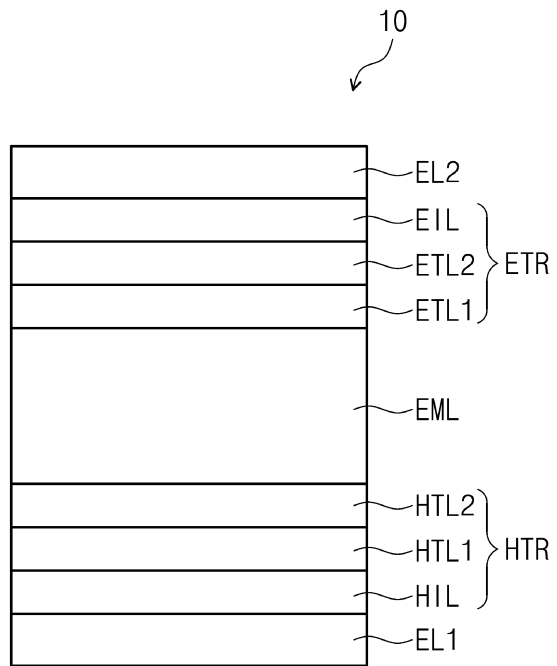
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	有机电致发光器件和用于有机电致发光器件的多环化合物		
公开(公告)号	KR1020190085198A	公开(公告)日	2019-07-18
申请号	KR1020180002395	申请日	2018-01-08
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示器有限公司		
发明人	야마다니, 아키노리		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0069 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/5028 H01L51/5048 C09K2211/188 C07F7/30 C07F9/6596 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/1096 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0094 H01L51/5012 C07F7/0816 C07F9/65685 H01L51/5056 H01L51/5072		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

有机电致发光器件及其制造方法技术领域本发明涉及一种发光效率高且使用寿命长的有机电致发光器件，以及其中使用的多环化合物。根据本发明的一个实施方案的多环化合物由化学式1表示。在化学式1中，Y为B，P = O或P = S，并且X为SiR₃R₄或GeR₅R₆。另外，R₁和R₂中的至少一个是NAr₂Ar₃。

