



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월13일

(11) 등록번호 10-1887003

(24) 등록일자 2018년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0072603

(22) 출원일자 2011년07월21일

심사청구일자 2016년07월07일

(65) 공개번호 10-2013-0011446

(43) 공개일자 2013년01월30일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100131939 A*

KR1020100130197 A*

KR1020100108924 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

롬엔드하스전자재료코리아유한회사

충청남도 천안시 서북구 3공단1로 56 (백석동)

(72) 발명자

김치식

서울특별시 마포구 서강로9길 45, 태영테시아파트 105동 1104호 (창전동)

양수진

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

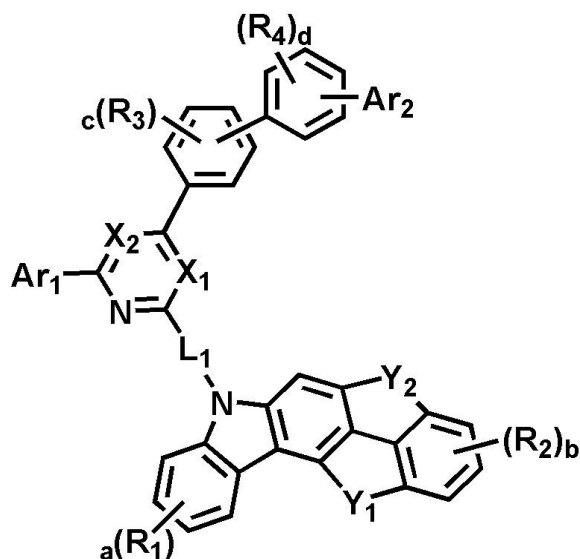
심사관 : 송이화

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

(57) 요약

본 발명은 신규한 유기 발광 화합물 및 이를 포함하고 있는 유기 전계 발광 소자 에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

문두현

경기도 광명시 가림일로 101 202동 1006호 (철산동, 도덕파크타운)

황수진

서울특별시 성북구 길음로9길 40, 삼성래미안1차아파트 106동 801호 (길음동)

이선우

경기도 오산시 오산로 49-5, KCC스위첸 104동 804호 (갈곶동)

이효정

서울특별시 금천구 금하로 750, 우방아파트 104동 102호 (시흥동)

전지송

서울특별시 관악구 보라매로6길 33, 1동 502호 (봉천동, 해바라기아파트)

나홍엽

서울특별시 영등포구 국회대로37길 22 103동 401호 (당산동4가, 당산동금호어울림아파트)

조영준

경기도 성남시 분당구 판교로 393, 204동 701호 (삼평동, 봇들마을)

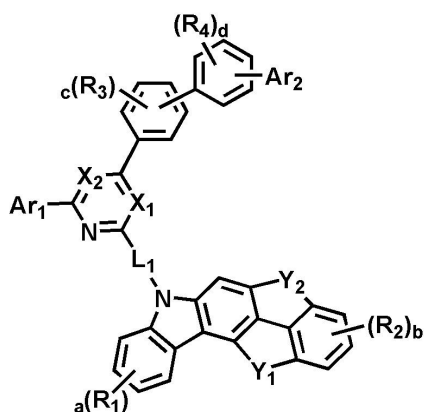
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물:

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고;

X_1 및 X_2 은 각각 독립적으로 CH 또는 N이며;

Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 -O-, -S-, $-CR_5R_6-$ 또는 $-NR_7-$ 이며, 단, Y_1 과 Y_2 가 동시에 존재하는 경우는 없고;

Ar₁은 수소 또는 중수소이고;

Ar₂는 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이며;

R₁ 내지 R₄은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₁R₁₂, -SiR₁₃R₁₄R₁₅, -SR₁₆, -OR₁₇, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

R₅ 내지 R₇ 및 R₁₁ 내지 R₁₇는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헥테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헥테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헥테로원자로 치환될 수 있고;

a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각 동일하거나 상이할 수 있고;

상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

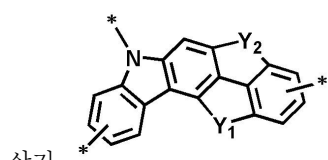
청구항 2

제 1항에 있어서,

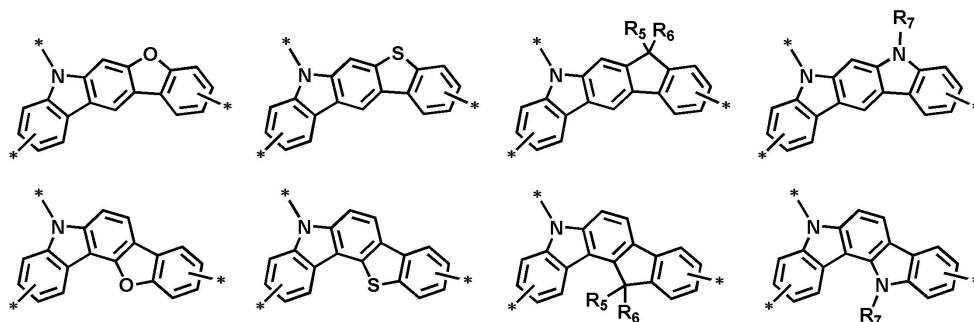
상기 L_1 , Ar_2 , R_1 내지 R_7 및 R_{11} 내지 R_{17} 에 더 치환되는 치환기는 각각 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로젠이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, N-카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것인 유기 발광 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,



상기 는 하기 구조로부터 선택되는 것인 유기 발광 화합물.

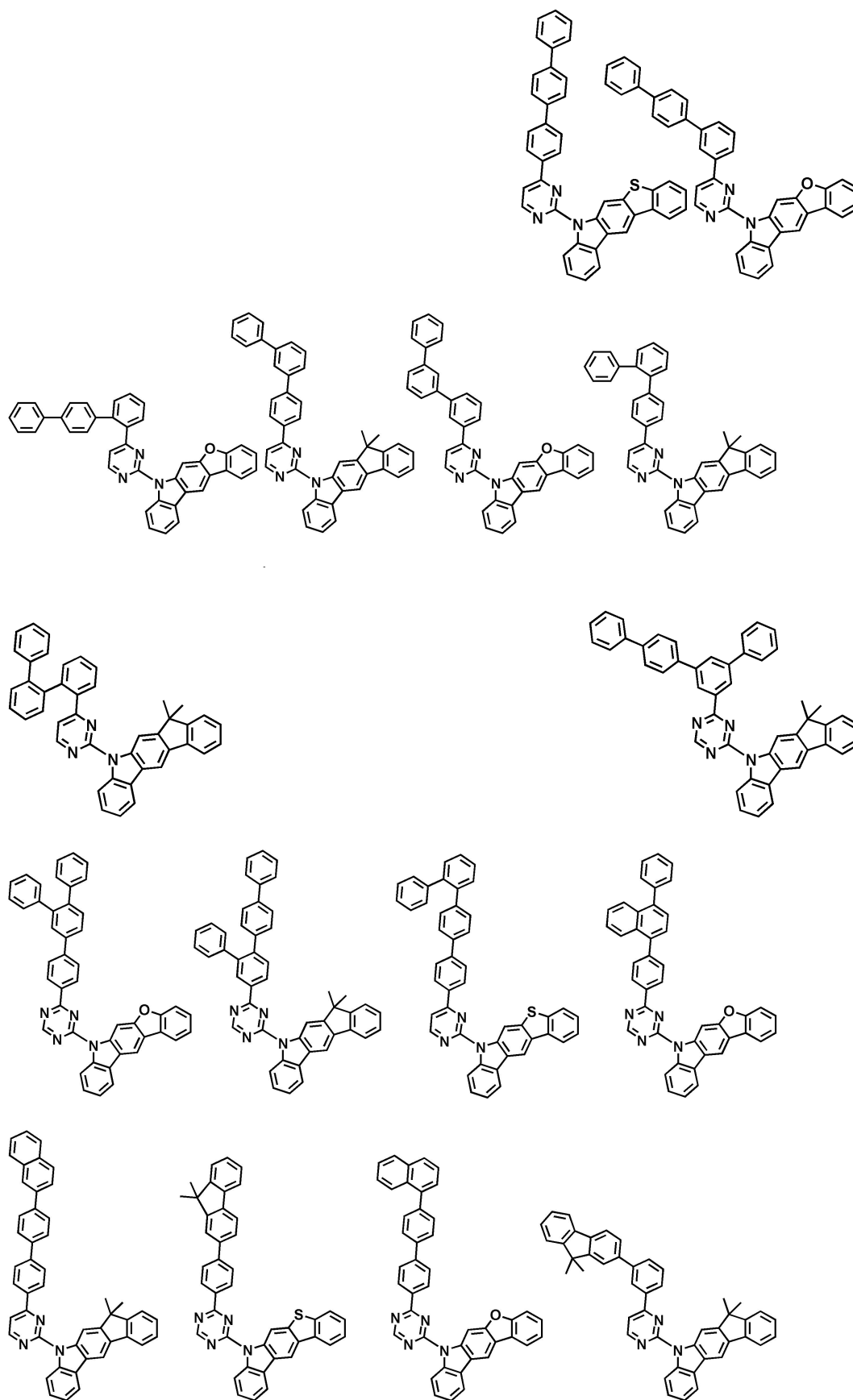


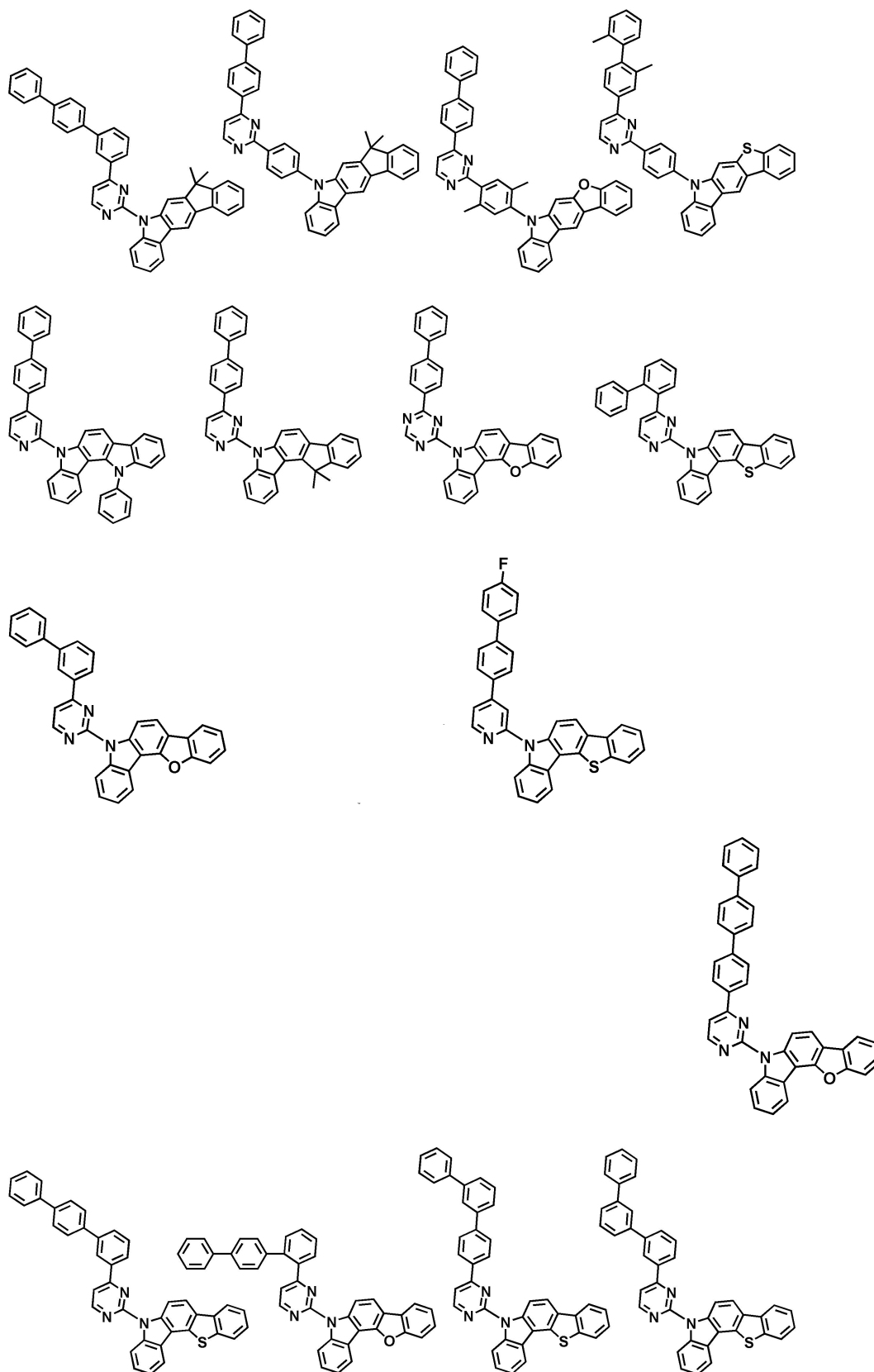
[상기 R_5 , R_6 및 R_7 는 청구항 제1항에서의 정의와 동일하다.]

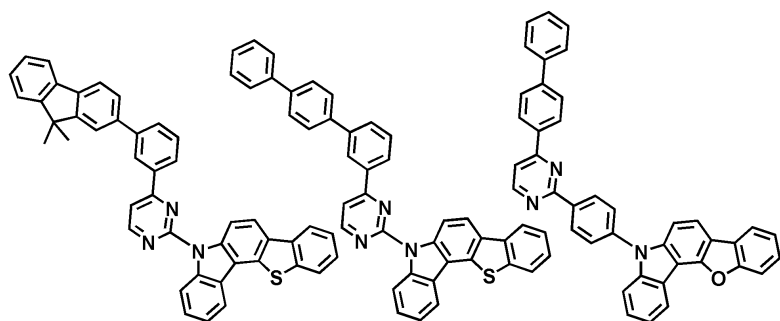
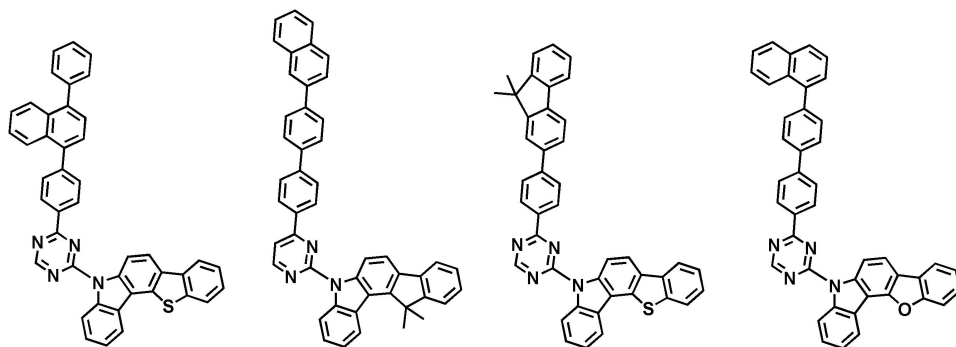
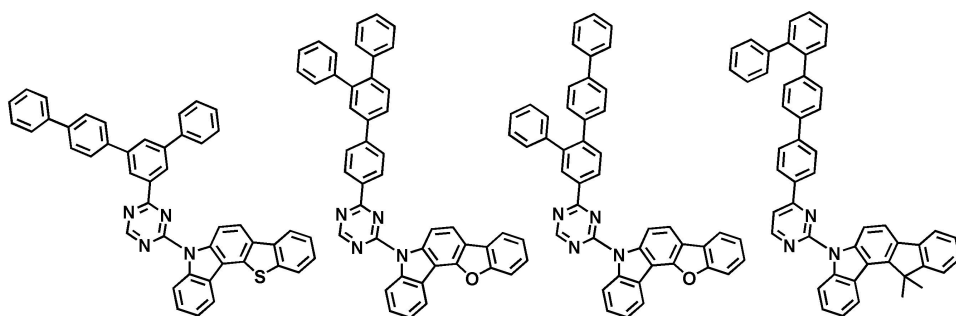
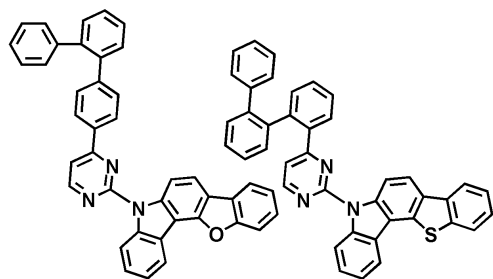
청구항 4

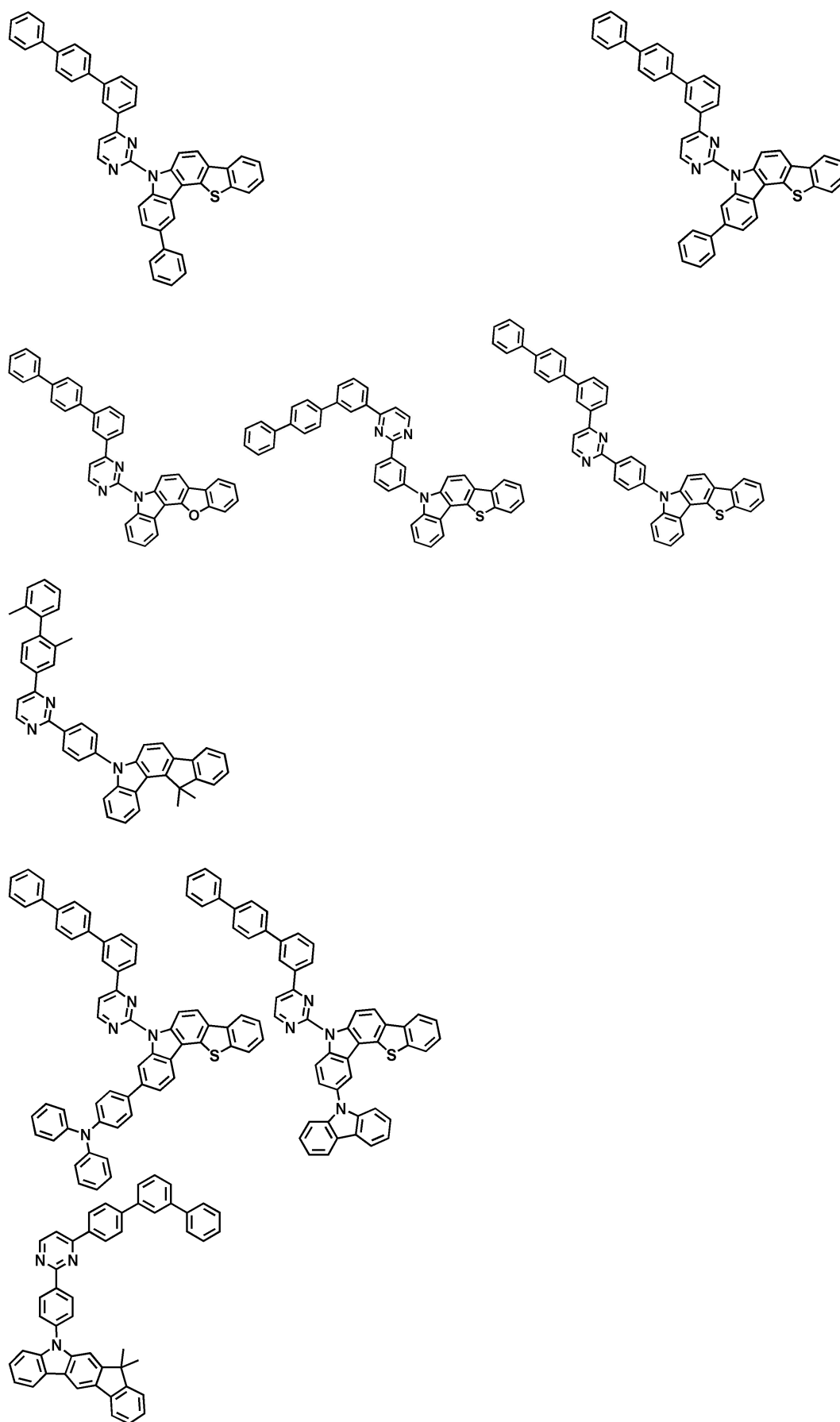
제 1항에 있어서,

L_1 은 단일결합, (C2-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; X_1 및 X_2 은 각각 독립적으로 CH 또는 N이며; Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 -O-, -S-, $-CR_5R_6-$ 또는 $-NR_7-$ 이며, 단, Y_1 과 Y_2 가 동시에 존재하는 경우는 없고; Ar_1 은 수소 또는 중수소이고; Ar_2 는 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 또는 (C2-C30)헤테로아릴이며; R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, 카바졸릴 또는 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 이거나, 상기 R_4 는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; R_5 내지 R_7 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 상기 R_5 와 R_6 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나









청구항 6

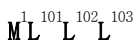
제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 유기 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자가 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 가지며, 이 유기물층이 상기 유기 발광 화합물 중 하나 이상과 하기 화학식 2로 표시되는 인광 도판트 중 하나 이상을 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자;

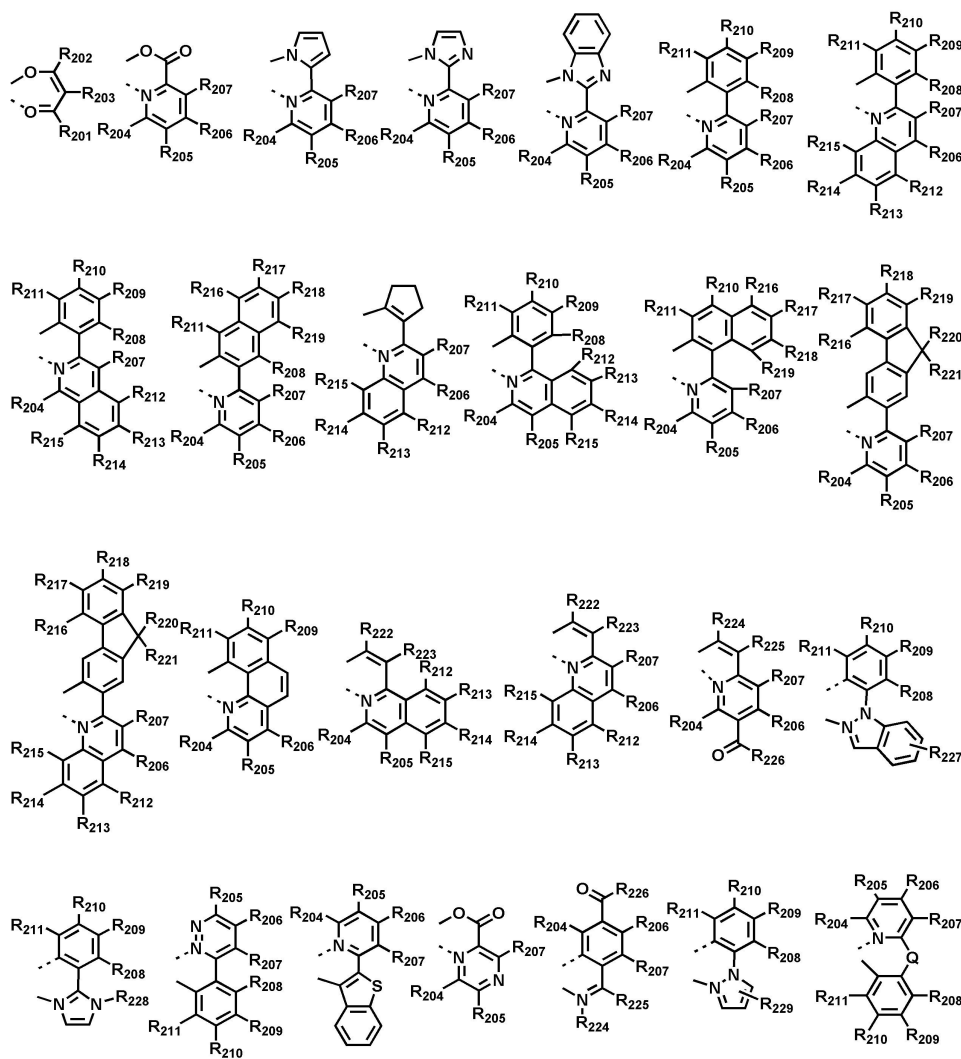
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

여기서 M^1 은 Ir, Pt, Pd 및 Os으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



R_{201} 내지 R_{203} 은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

R_{204} 내지 R_{219} 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF_5 , 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-

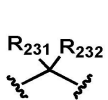
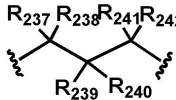
C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로겐이고;

R₂₂₀ 내지 R₂₂₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

R₂₂₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헤테로아릴 또는 할로겐이고;

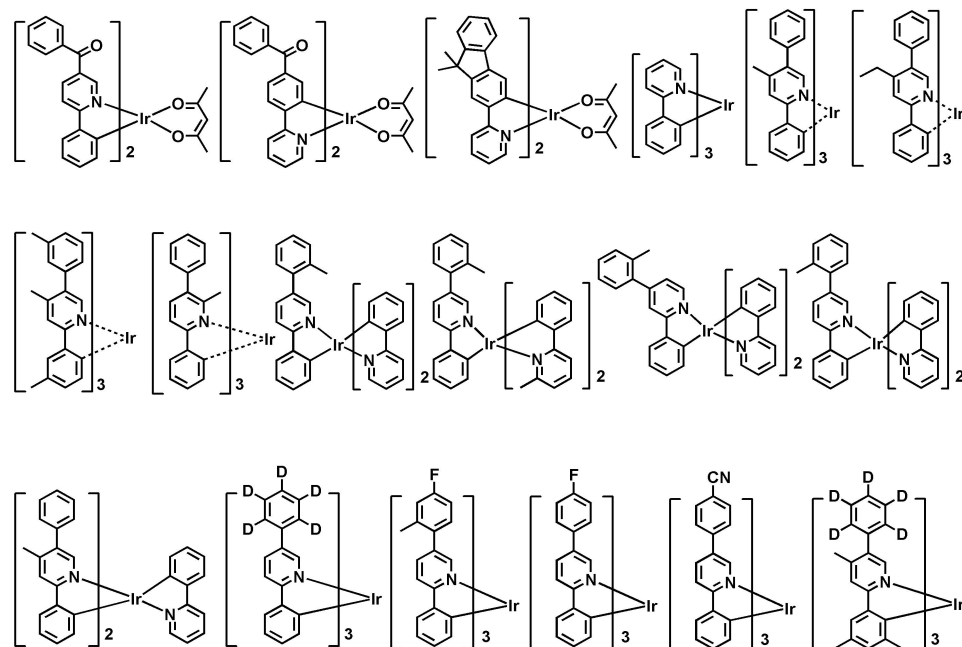
R₂₂₇ 내지 R₂₂₉은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로겐이고;

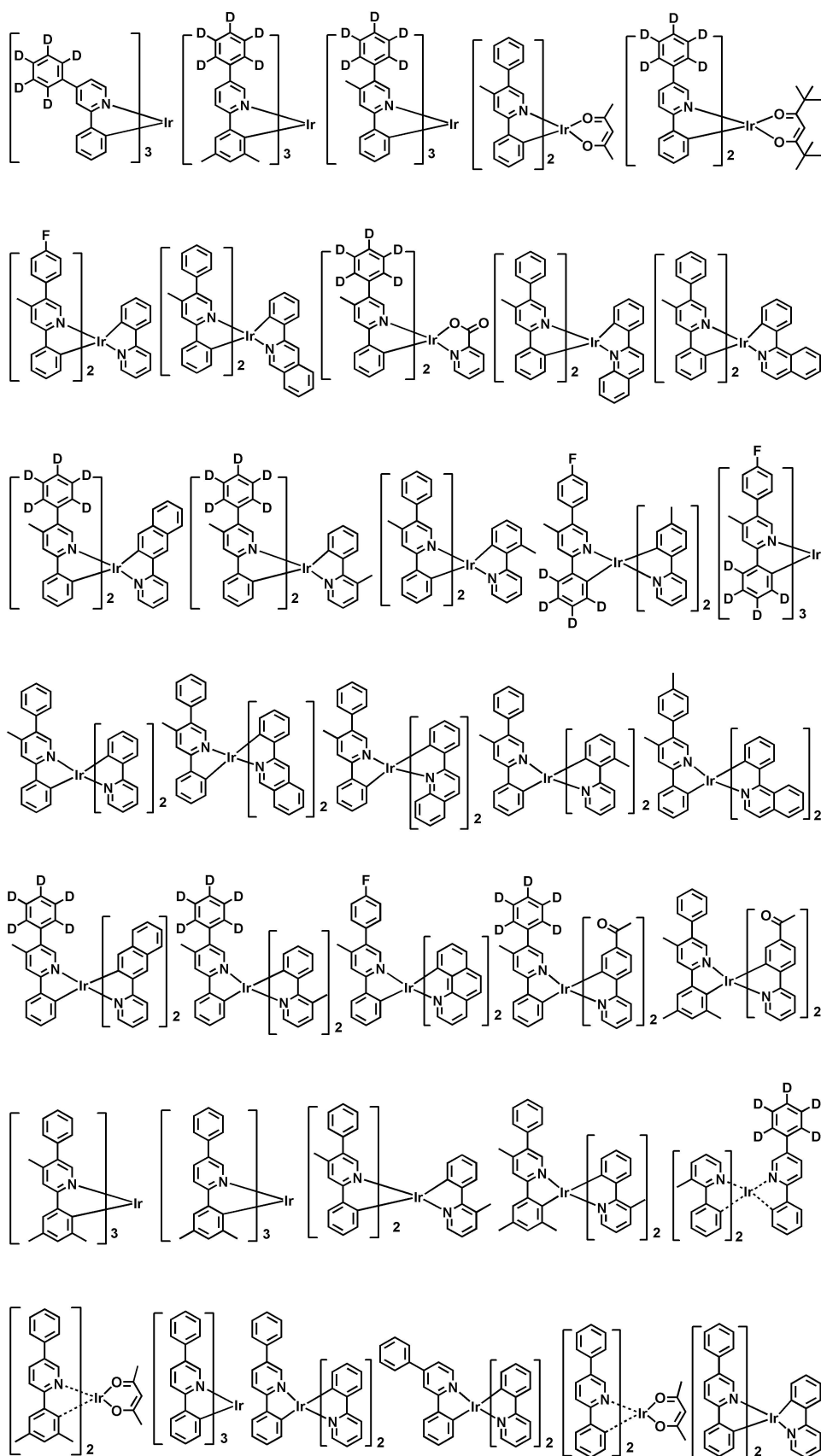
Q는 ,  또는  이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로겐, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

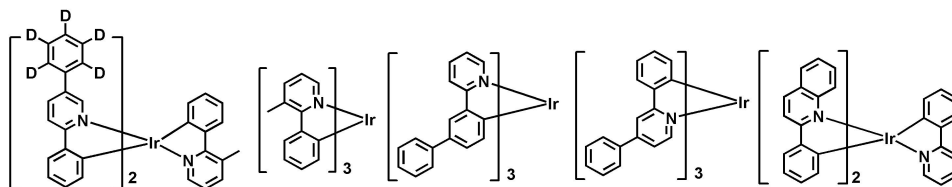
청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 인광 도판트는 하기 화합물로부터 선택되는 것인 유기 전계 발광 소자.







청구항 9

제 7항에 있어서,

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

청구항 10

제 7항에 있어서,

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

발명의 설명

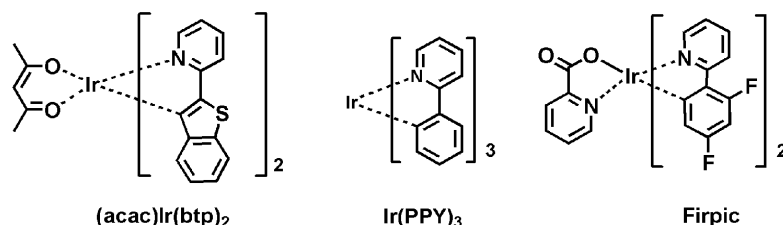
기술 분야

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

배경 기술

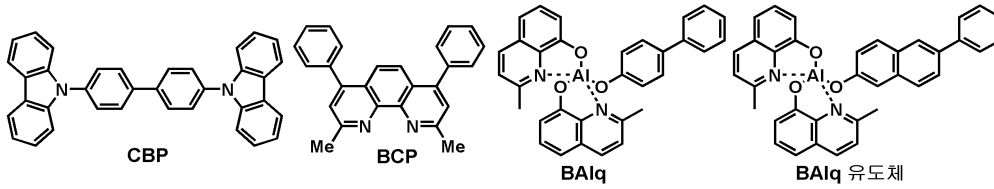
[0002] 표시 소자 중, 전기 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자체 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 방향족 디아민과 알루미늄 착물을 이용하고 있는 유기 EL 소자를 처음으로 개발하였다[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987].

[0003] OLED에서 발광 효율을 결정하는 가장 중요한 요인은 발광 재료이다. 발광 재료로는 현재까지 형광 재료가 널리 사용되고 있으나, 전기발광의 메커니즘 상 인광 재료의 개발은 이론적으로 4배까지 발광 효율을 개선시킬 수 있는 가장 좋은 방법 중 하나이다. 현재까지 이리듐(III)착물 계열이 인광 발광 재료로 널리 알려져 있으며, 각 RGB 별로는 (acac)Ir(btp)₂, Ir(ppy)₃ 및 Firpic 등의 재료가 알려져 있다. 특히, 최근 일본, 구미에서 많은 인광 재료들이 연구되고 있다.



[0004]

[0005] 인광 발광체의 호스트 재료로는 현재까지 CBP가 가장 널리 알려져 있고, BCP 및 BA1q 등의 정공차단층을 적용한 고효율의 OLED가 공지되어 있으며, 일본의 파이오니어 등에서는 BA1q 유도체를 호스트로 이용해 고성능의 OLED를 개발한 바 있다.



[0006]

[0007]

그러나 기존의 재료들은 발광 특성 측면에서는 유리한 면이 있으나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아서, 진공 하에서 고온 증착 공정을 거칠 때, 물질이 변하는 단점을 갖고 있다. OLED에서 전력효율 = $[(\pi/\text{전압}) \times \text{전류효율}]$ 의 관계에 있으므로 전력효율은 전압에 반비례하고, 따라서 OLED의 소비 전력을 낮으려면 전력 효율을 높여야 한다. 실제 인광 발광 재료를 사용한 OLED는 형광 발광 재료를 사용한 OLED에 비해 전류 효율(cd/A)이 상당히 높으나, 인광 발광 재료의 호스트로 사용되던 BAlq 또는 CBP와 같은 종래재료의 경우, 형광재료를 사용한 OLED에 비해 구동 전압이 높아서 전력 효율(lm/w)면에서 큰 이점이 없었다. 또한, OLED 소자에 사용할 경우 수명 측면에서도 결코 만족스럽지 못하였다.

[0008]

한편, 한국특허공보 제 KR0948700호에는 아릴카바졸기 골격에 질소를 포함하는 헤테로아릴이 치환된 유기전기발광 소자용 화합물을 언급하고 있다. 그러나 상기문헌에는 융합된 카바졸골격의 질소위치에 바이페닐 또는 터페닐 치환된 헤테로아릴이 직접 또는 간접적으로 연결된 화합물을 구체적으로 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009]

(특허문헌 0001) 한국특허공보 제 KR0948700호 (2010.03.12)

비특허문헌

[0010]

(비특허문헌 0001) Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011]

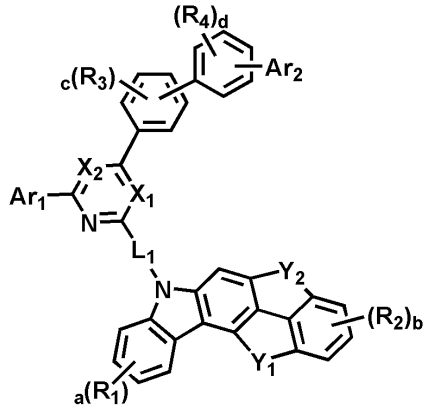
따라서 본 발명의 목적은 첫째로, 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 기존의 재료보다 발광 효율 및 소자 수명이 좋으며, 적절한 색좌표를 갖는 우수한 골격의 유기 발광 화합물을 제공하는 것이며 둘째로, 상기 유기 발광 화합물을 발광 재료로서 채용하는 고효율 및 장수명의 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012]

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 기존 재료에 비해 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수할 뿐만 아니라 전력효율의 상승을 유도하여 소비전력이 개선된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [상기 화학식 1에서,

[0016] L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴렌, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬렌이고;

[0017] X₁ 및 X₂은 각각 독립적으로 CH 또는 N이며;

[0018] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -CR₅R₆- 또는 -NR₇-이며, 단, Y₁ 과 Y₂가 동시에 존재하는 경우는 없고;

[0019] Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 또는 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴이며;

[0020] R₁ 내지 R₄은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, -NR₁₁R₁₂, -SiR₁₃R₁₄R₁₅, -SR₁₆, -OR₁₇, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

[0021] R₅ 내지 R₇ 및 R₁₁ 내지 R₁₇는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 (C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 (C2-C30)헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 치환 또는 비치환된 (C3-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

[0022] a, b, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이며, 2 이상의 정수인 경우 각각 동일하거나 상이할 수 있고;

[0023] 상기 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴렌 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

[0024] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로서 페닐, 나프틸, 비페닐, 터페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 페난트릴, 트리페닐레닐, 피렌일, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등이 있다. 상기 나프틸은 1-나프틸 및 2-나프틸을 포함하며, 안트릴은 1-안트릴, 2-안트릴 및 9-안트릴을 포함하며, 플루오레닐은

1-플루오레닐, 2-플루오레닐, 3-플루오레닐, 4-플루오레닐 및 9-플루오레닐을 모두 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로 원자를 포함하고 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다. 상기 헤테로아릴기는 고리내 헤테로원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 2가 아릴 그룹을 포함한다. 구체적인 예로서 퓨릴, 티오펜일, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 옥사졸릴, 옥사디아졸릴, 트리아진일, 테트라진일, 트리아졸릴, 퓨라진일, 피리딘, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일 등의 단환 헤테로아릴, 벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 이소벤조퓨란일, 벤조이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이소티아졸릴, 벤조이속사졸릴, 벤조옥사졸릴, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 벤조티아디아졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 신놀리닐, 퀴나졸리닐, 퀴녹살리닐, 카바졸릴, 페난트리딘일, 벤조디옥솔릴, 다이벤조퓨란일, 다이벤조싸이오페닐 등의 다환식 헤테로아릴 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딘 N-옥사이드, 퀴놀릴 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 들 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 기재되어 있는 「(C1-C30)알킬」 기는 바람직하게는 (C1-C20)알킬이고, 더 바람직하게는 (C1-C10)알킬이며, 「(C6-C30)아릴」 기는 바람직하게는 (C6-C20)아릴이다. 「(C2-C30)헤테로아릴」 기는 바람직하게는 (C2-C20)헤테로아릴이다. 「(C3-C30)시클로알킬」 기는 바람직하게는 (C3-C20)시클로알킬이고, 더 바람직하게는 (C3-C7)시클로알킬이다. 「(C2-C30)알케닐 또는 알키닐」 기는 바람직하게는 (C2-C20)알케닐 또는 알키닐이고, 더 바람직하게는 (C2-C10)알케닐 또는 알키닐이다.

[0026] 또한 본 발명에 기재되어 있는 “치환 또는 비치환”이라는 기재에서 「치환」은 비치환된 치환기에 더 치환되는 경우를 뜻하며, 상기 L_1 , Ar_1 , Ar_2 , R_1 내지 R_7 및 R_{11} 내지 R_{17} 에 더 치환되는 치환기는 각각 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로젠이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, (C2-C30)알케닐, (C2-C30)알키닐, 시아노, N-카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, 디(C6-C30)아릴보로닐, 디(C1-C30)알킬보로닐, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴보로닐, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴, 카르복실, 니트로 및 히드록시로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 의미한다.

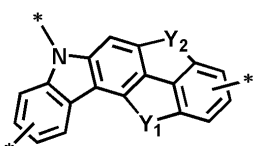
[0027] 구체적으로, 상기 L_1 은 단일결합, (C2-C30)헤테로아릴렌 또는 (C6-C30)아릴렌이고; X_1 및 X_2 은 각각 독립적으로 CH 또는 N이며; Y_1 및 Y_2 는 각각 독립적으로 -O-, -S-, -CR₅R₆- 또는 -NR₇-이며, 단, Y_1 과 Y_2 가 동시에 존재하는 경우는 없고; Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, 또는 (C2-C30)헤테로아릴이며; R_1 내지 R_4 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, 카바졸릴 또는 -SiR₁₃R₁₄R₁₅이거나, 상기 R_4 는 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; R_5 내지 R_7 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이거나, 상기 R_5 와 R_6 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C30)알킬렌 또는 (C3-C30)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; R_{13} 내지 R_{15} 는 각각 독립적으로 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴 또는 (C2-C30)헤테로아릴이고; 상기 L_1 의 아릴렌 및 헤테로아릴렌, Ar_1 및 Ar_2 의 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 카바졸릴, R_1 내지 R_4 의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴, R_5 내지 R_7 및 R_{13} 내지 R_{15} 의 알킬, 아릴 및 헤테로아릴은 각각 중수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, 할로젠이 치환된 (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C2-C30)헤테로아릴, (C1-C30)알킬이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C6-C30)아릴이 치환된 (C2-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 트리(C1-C30)알킬실릴, 트리(C6-C30)아릴실릴, 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, (C1-C30)알킬디(C6-C30)아릴실릴, 카바졸릴, 디(C1-C30)알킬아미노, 디(C6-C30)아릴아미노, (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴아미노, (C6-C30)아르(C1-C30)알킬 및 (C1-C30)알킬(C6-C30)아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될

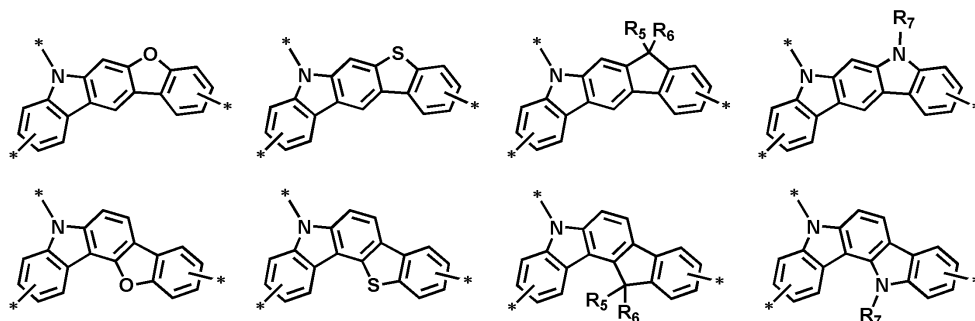
수 있다.

[0028]

보다 구체적으로 상기 L_1 은 단일결합, 페닐렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 인데닐렌, 플루오레닐렌, 트리페닐레닐렌, 피렌일렌, 페릴렌일렌, 크라이세닐렌, 나프타세닐렌, 플루오란텐일렌, 티오펜일렌, 피롤릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 옥사디아졸릴렌, 트리아진일렌, 테트라진일렌, 트리아졸릴렌, 퓨란일렌, 피리딜렌, 벤조퓨란일렌, 벤조티오펜일렌, 인돌릴렌, 벤조이미다졸릴렌, 벤조티아졸릴렌, 벤조이소티아졸릴렌, 벤조이속사졸릴렌, 벤조옥사졸릴렌, 벤조티아디아졸릴렌, 다이벤조퓨란닐렌 또는 다이벤조싸이오펜닐렌이고; Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 수소, 클로로, 플루오르, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 퍼플루오르에틸, 퍼플루오르프로필, 퍼플루오르부틸, 페닐, 비페닐, 나프틸, 플루오레닐, 플루오란텐일, 터페닐일, 피렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 페릴렌일, 피리딜, 피롤릴, 퓨란일, 티오펜일, 이미다졸릴, 벤조이미다졸릴, 퀴놀릴, 트리아진일, 벤조퓨란일, 다이벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 다이벤조티오펜일, 피라졸릴, 인돌릴, 카바졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조옥사졸릴, 페난트롤린일, 퀴녹살리닐 또는 카바졸릴이고; R_1 내지 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 클로로, 플루오르, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 퍼플루오르에틸, 트리플루오르에틸, 퍼플루오르프로필, 퍼플루오르부틸, 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐, 플루오레닐, 플루오란텐일, 트리페닐렌일, 피렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 페릴렌일, 피리딜, 피롤릴, 퓨란일, 티오펜일, 이미다졸릴, 벤조이미다졸릴, 인데닐, 피라진일, 피리미딘일, 피리다진일, 퀴놀릴, 트리아진일, 벤조퓨란일, 다이벤조퓨란일, 벤조티오펜일, 다이벤조티오펜일, 피라졸릴, 인돌릴, 카바졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조옥사졸릴, 페난트롤린일, 카바졸릴, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸다이메틸실릴, 다이메틸페닐실릴, 메틸다이페닐실릴 또는 트리페닐실릴이거나, 상기 R_4 는 인접한 치환체와 C4 알케닐렌으로 연결되어 방향족 고리를 형성할 수 있고; 상기 L_1 , Ar_1 , Ar_2 및 R_1 내지 R_4 의 치환기는 각각 중수소, 클로로, 플루오르, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 도데실, 헥사데실, 트리플루오르메틸, 퍼플루오르에틸, 트리플루오르에틸, 퍼플루오르프로필, 퍼플루오르부틸, 페닐, 나프틸, 비페닐, 9,9-다이메틸플루오레닐, 9,9-다이페닐플루오레닐, 플루오란텐일, 트리페닐렌일, 피렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 페릴렌일, 다이메틸아미노, 다이에틸아미노, 메틸페닐아미노, 다이페닐아미노, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리(t-부틸)실릴, t-부틸다이메틸실릴, 다이메틸페닐실릴 및 메틸다이페닐실릴, 트리페닐실릴 및 카바졸릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0029]

더욱 구체적으로 상기 는 하기 구조에서 선택되거나 이에 한정되지는 않는다.

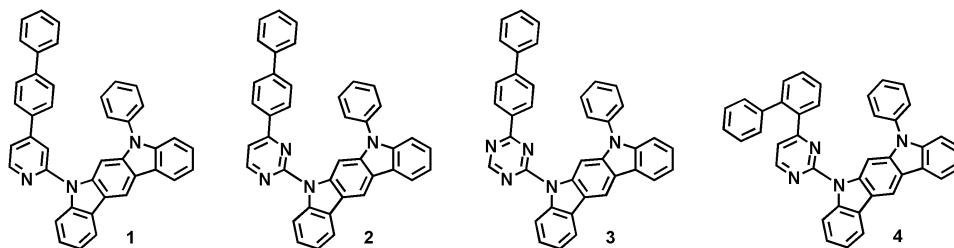


[0030]

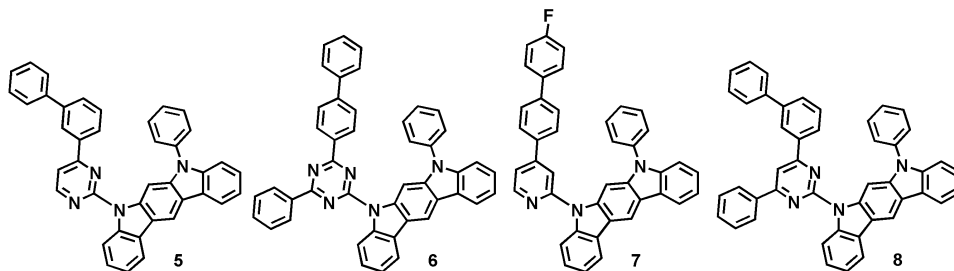
[0031]

[상기 R_5 , R_6 및 R_7 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

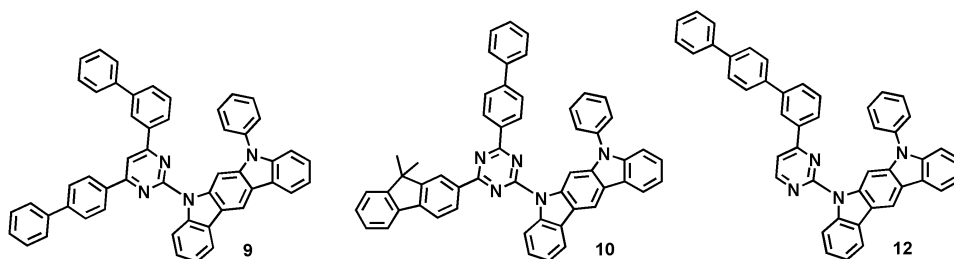
[0032] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물로는 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있다.



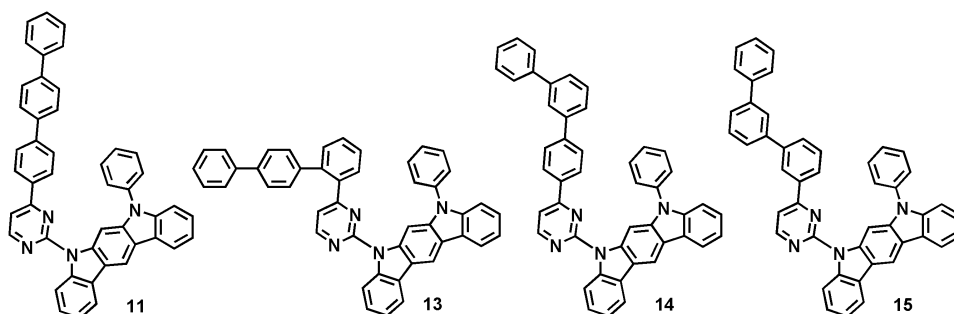
[0033]



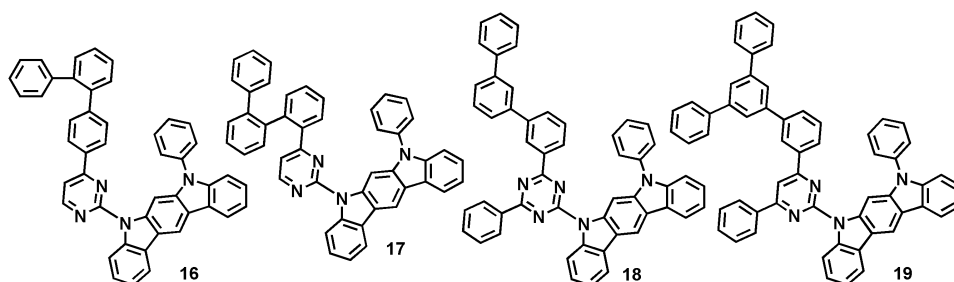
[0034]



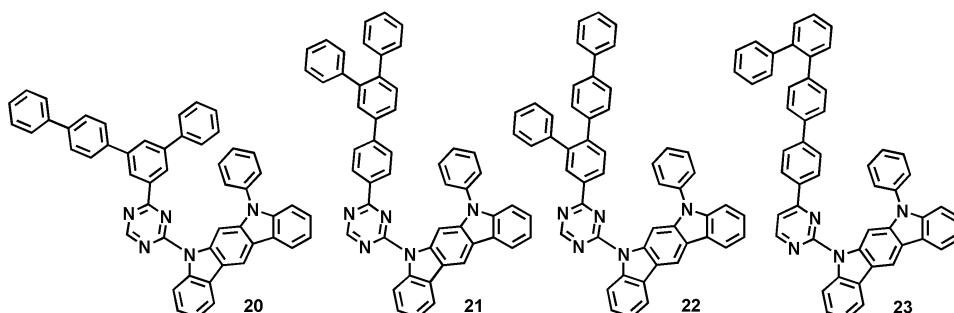
[0035]



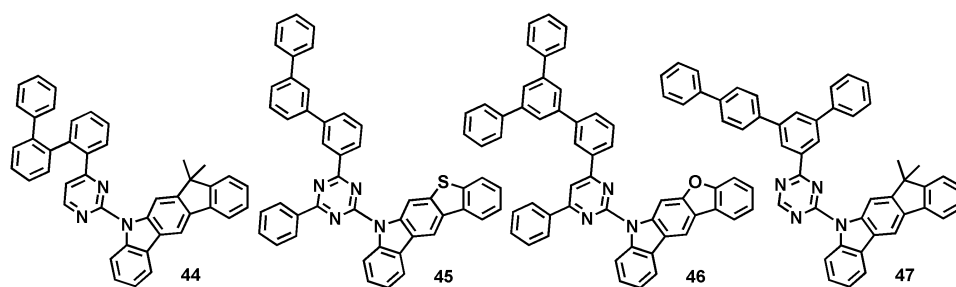
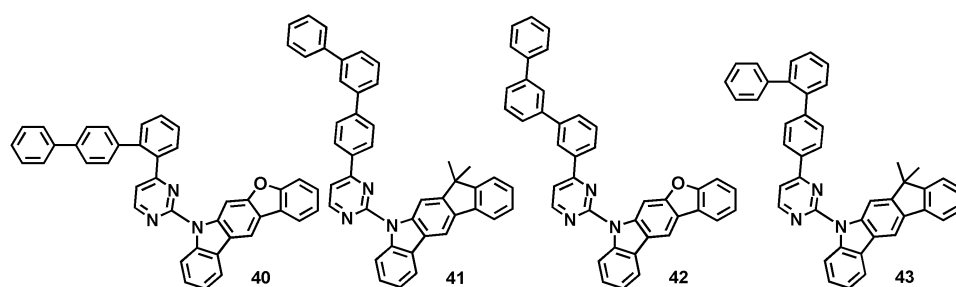
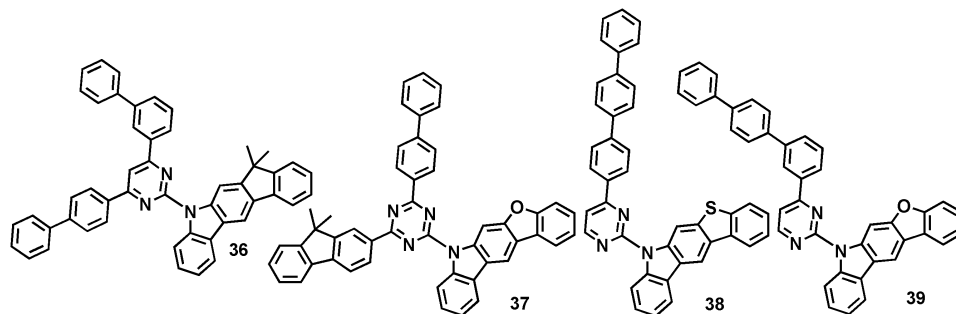
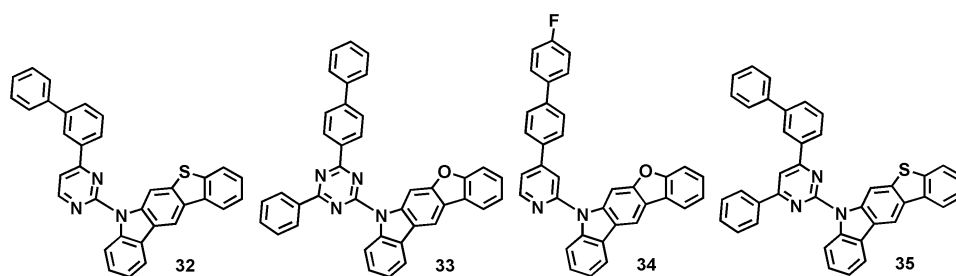
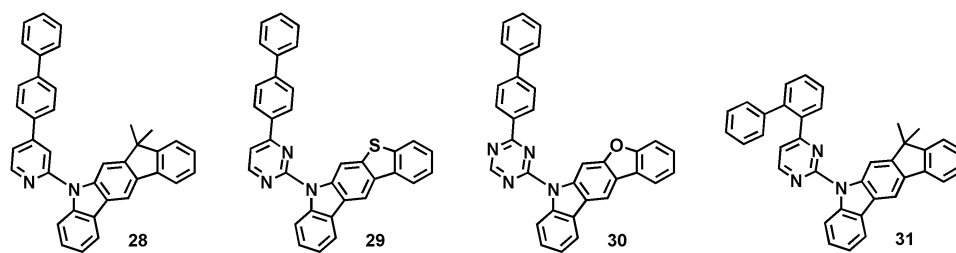
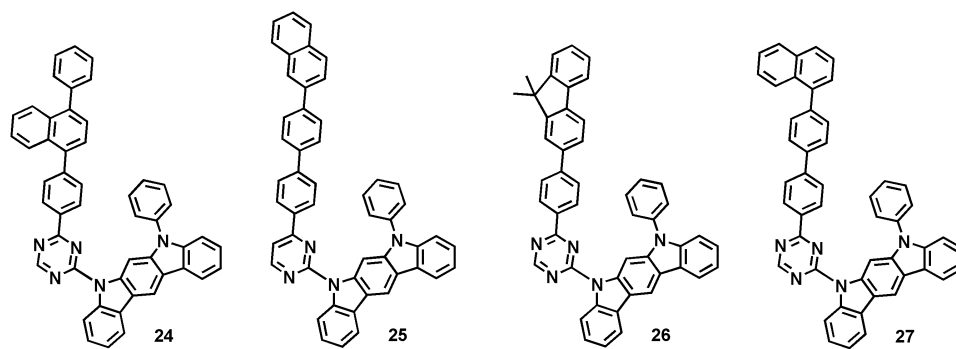
[0036]

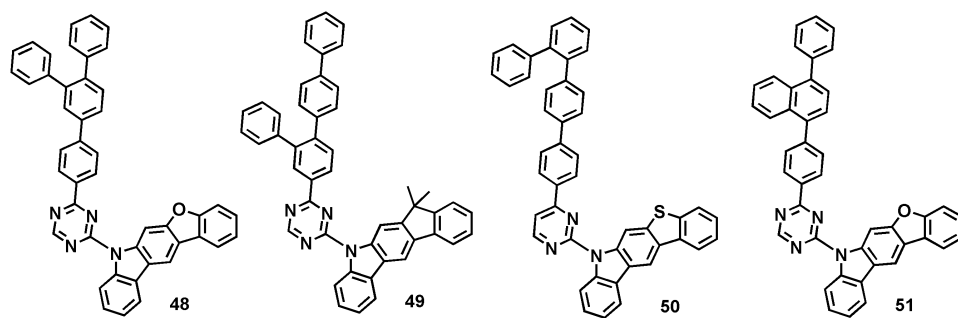


[0037]

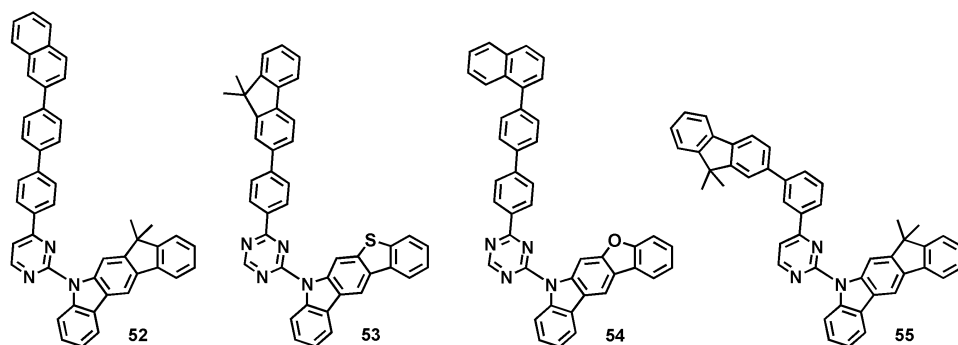


[0038]

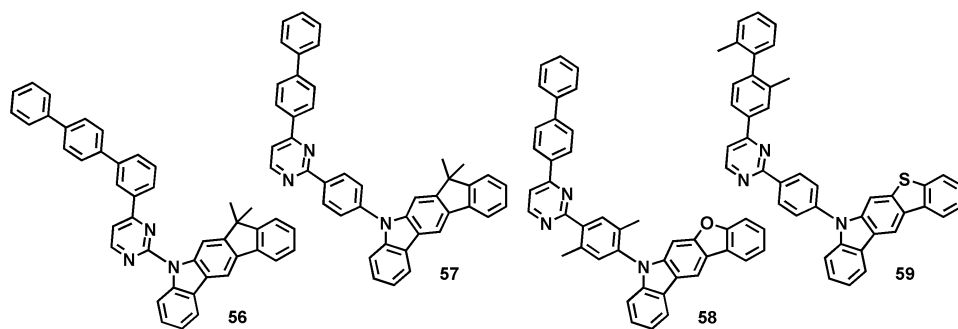




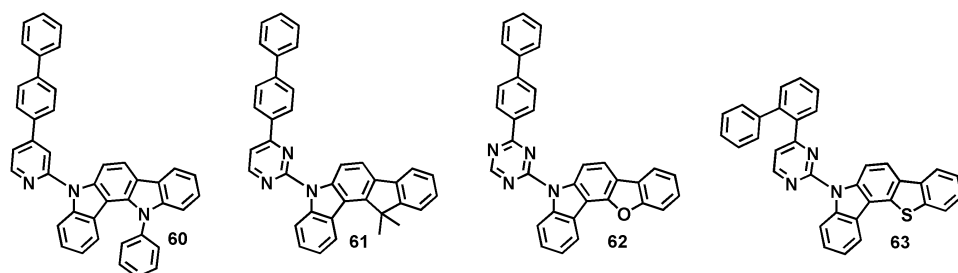
[0045]



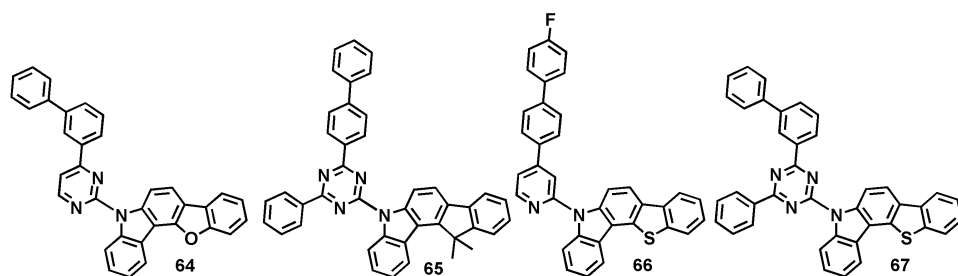
[0046]



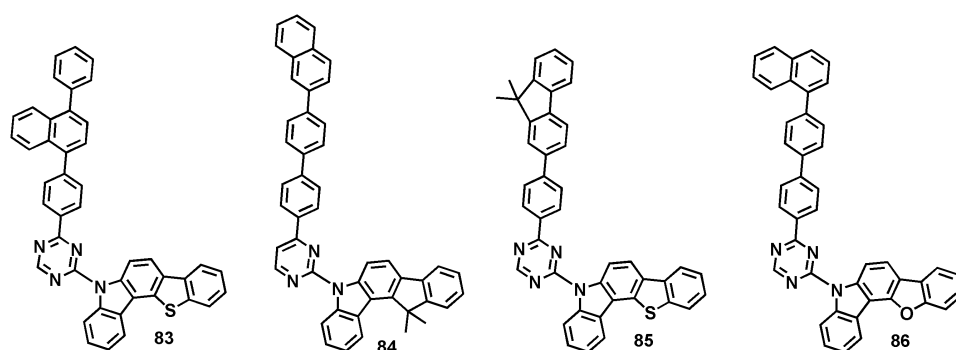
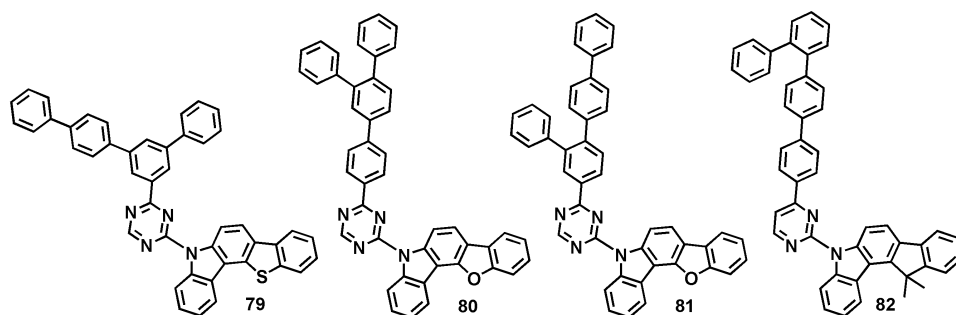
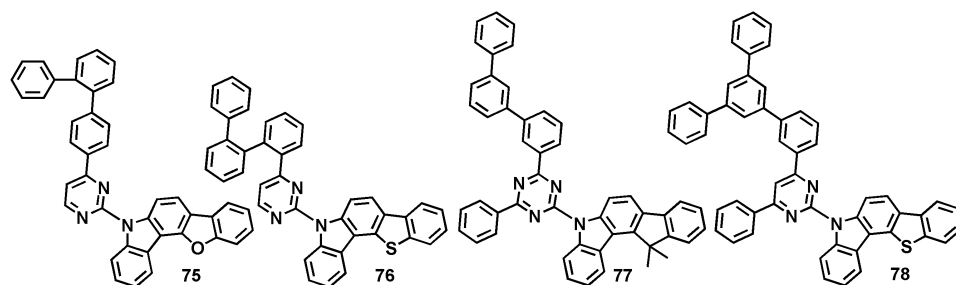
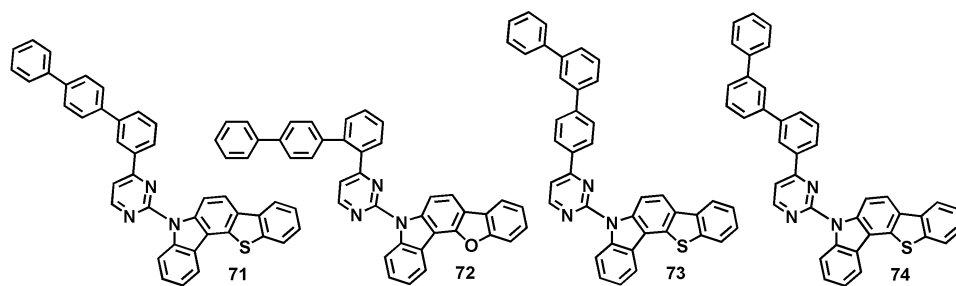
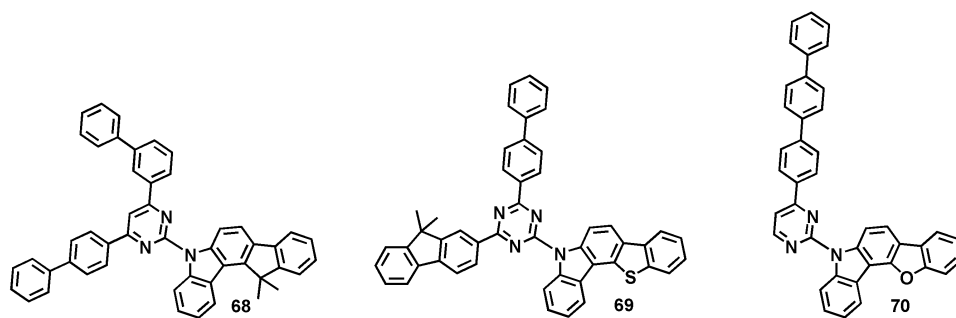
[0047]

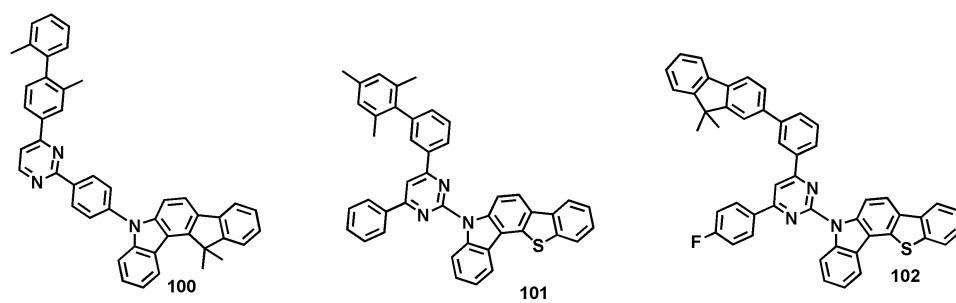
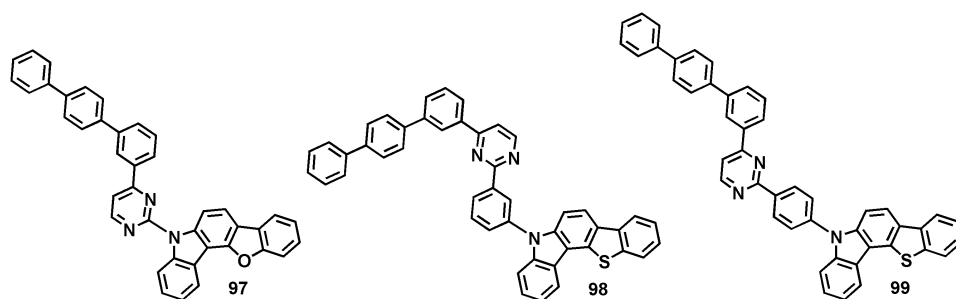
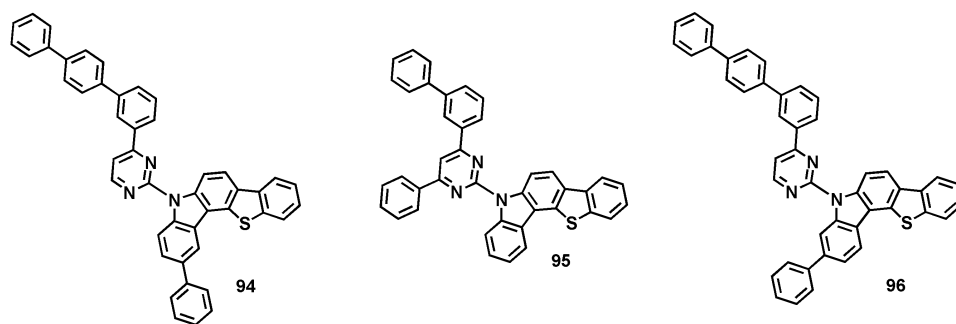
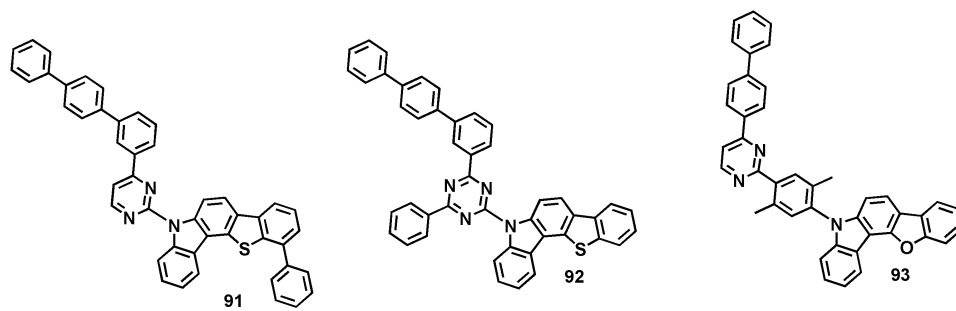
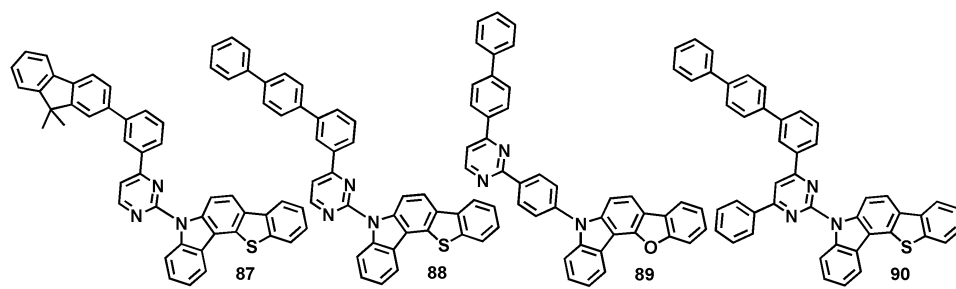


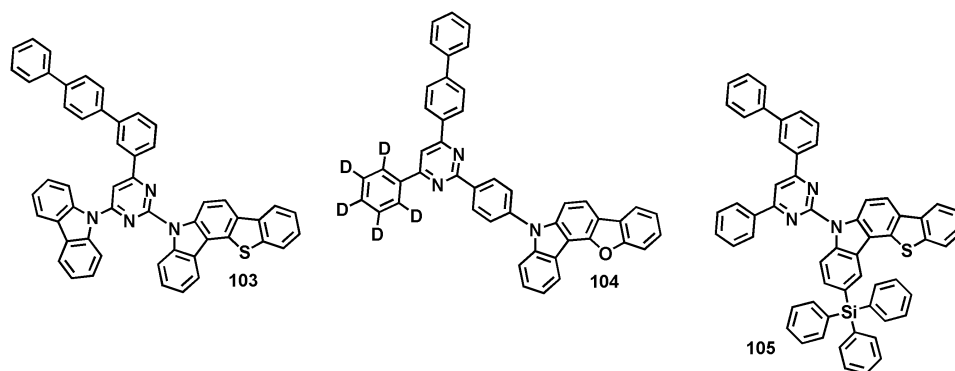
[0048]



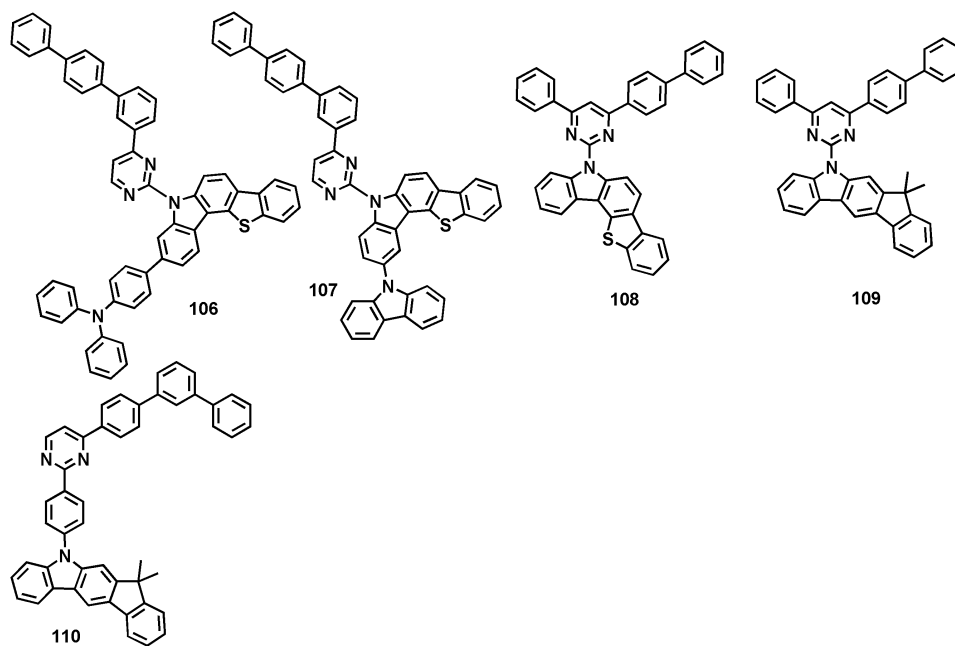
[0049]







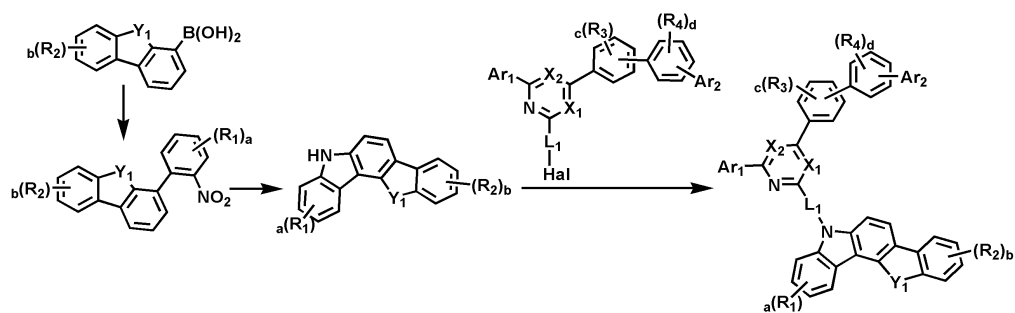
[0060]



[0061]

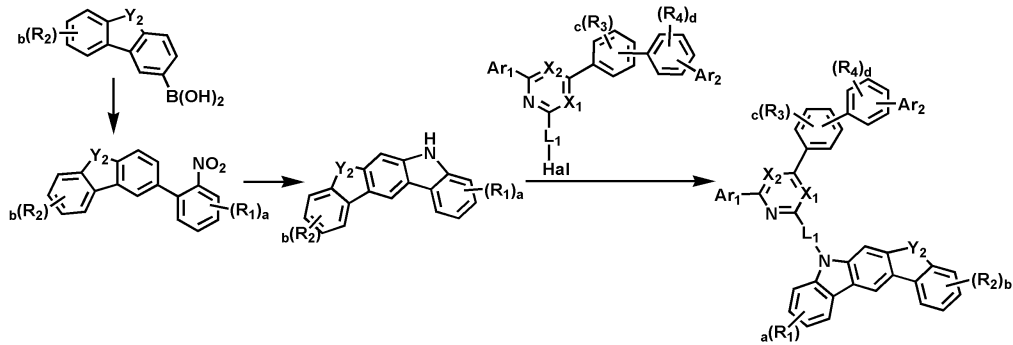
[0062] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 제조될 수 있다.

[0063] [반응식 1]



[0064]

[0065] [반응식 2]



[0066]

[0067] [상기 반응식 1 및 2에서, L_1 , Ar_1 , Ar_2 , X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , R_1 내지 R_4 , a , b , c 및 d 는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고, Hal 는 할로겐이다.]

[0068] 또한, 본 발명은 유기 전계 발광 소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자는 제1전극; 제2전극; 및 상기 제1전극 및 제2전극 사이에 개재되는 1층 이상의 유기물층을 갖는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1의 화합물을 하나 이상 포함한다. 또한 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 이 발광층에서 상기 화학식 1의 화합물을 호스트 물질로 사용할 수 있다.

[0069] 또한 본 발명에 따른 호스트와 함께 사용되는 유기 전계 발광 소자용 인광 도판트에는 대표적으로 하기 화학식 2의 화합물이 있다.

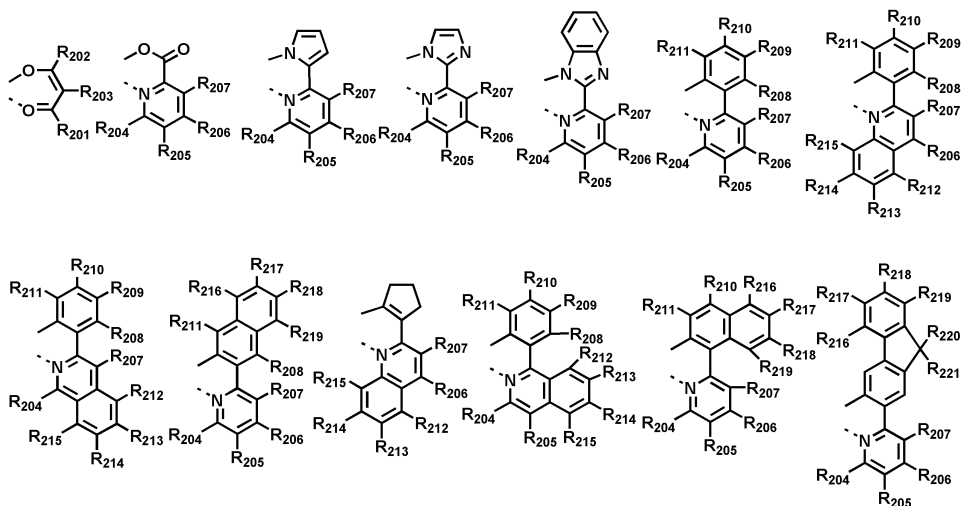
[0070] [화학식 2]



[0072] 상기 화학식 2에서,

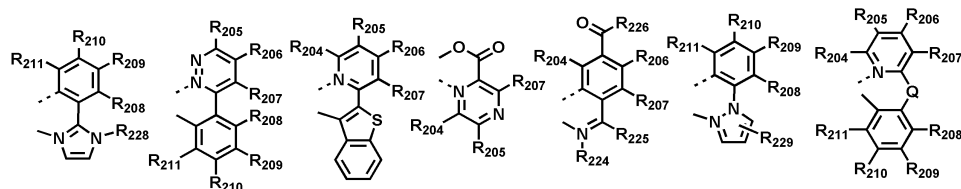
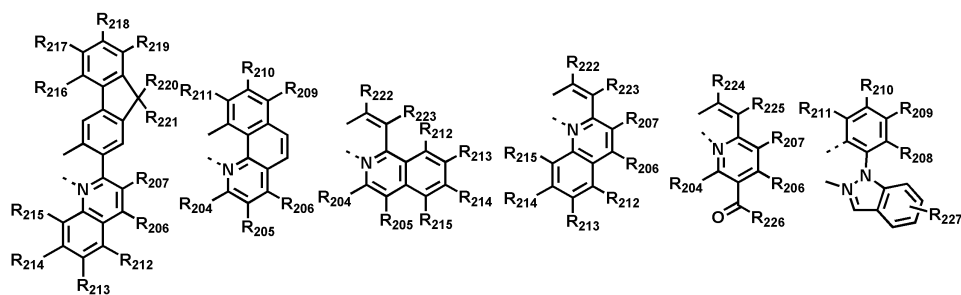
[0073] 여기서 M^1 은 Ir, Pt, Pd 및 Os으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0074] 리간드 L^{101} , L^{102} 및 L^{103} 는 서로 독립적으로 하기 구조로부터 선택되어진다.



[0075]

[0076]



[0079] R₂₀₁ 내지 R₂₀₃은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

[0080] R₂₀₄ 내지 R₂₁₉는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알콕시, 치환 또는 비치환된(C3-C30)시클로알킬, 치환 또는 비치환된(C2-C30)알케닐, 치환 또는 비치환된 (C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된 모노 또는 치환 또는 비치환된 디-(C1-C30)알킬아미노, 치환 또는 비치환된 모노 또는 디-(C6-C30)아릴아미노, SF₅, 치환 또는 비치환된 트리(C1-C30)알킬실릴, 치환 또는 비치환된 디(C1-C30)알킬(C6-C30)아릴실릴, 치환 또는 비치환된 트리(C6-C30)아릴실릴, 시아노 또는 할로젠이고;

[0081] R₂₂₀ 내지 R₂₂₃는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬 또는 (C1-C30)알킬이 치환되거나 치환되지 않은 (C6-C30)아릴이고;

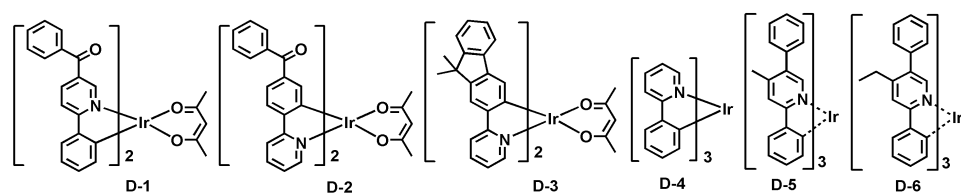
[0082] R₂₂₄ 및 R₂₂₅는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이거나, R₂₂₄와 R₂₂₅는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C3-C12)알킬렌 또는 (C3-C12)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성하며;

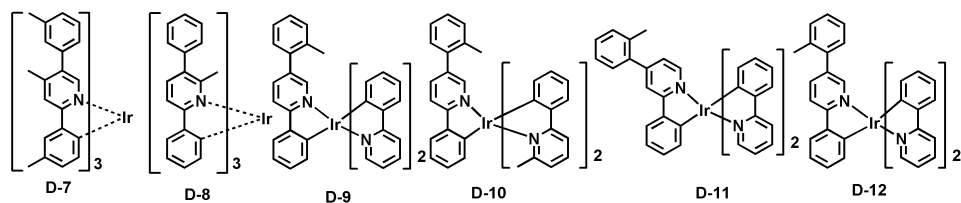
[0083] R₂₂₆은 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 치환 또는 비치환된(C5-C30)헤테로아릴 또는 할로젠이고;

[0084] R₂₂₇ 내지 R₂₂₉은 서로 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된(C1-C30)알킬, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴 또는 할로젠이고;

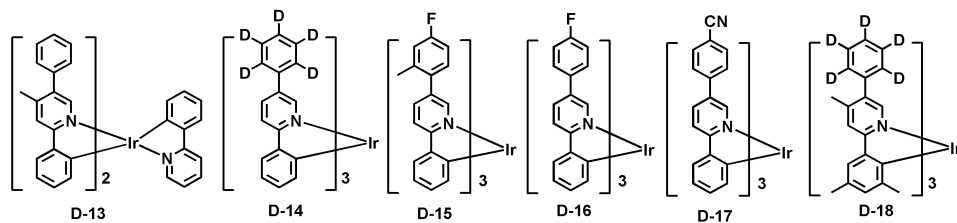
[0085] Q는 , 또는 이며, R₂₃₁ 내지 R₂₄₂는 서로 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 (C1-C30)알킬, (C1-C30)알콕시, 할로젠, 치환 또는 비치환된(C6-C30)아릴, 시아노, 치환 또는 비치환된(C5-C30)시클로알킬이거나, 인접한 치환체와 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 스피로 고리 또는 융합고리를 형성할 수 있거나, R₂₀₇ 또는 R₂₀₈과 알킬렌 또는 알케닐렌으로 연결되어 포화 또는 불포화의 융합고리를 형성할 수 있다.]

[0086] 구체적으로 상기 화학식 2의 도판트 화합물로서 다음과 같은 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

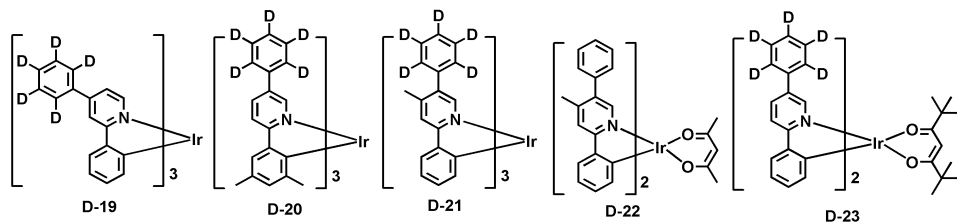




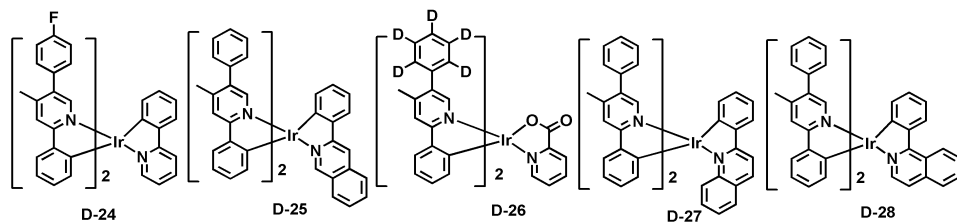
[0088]



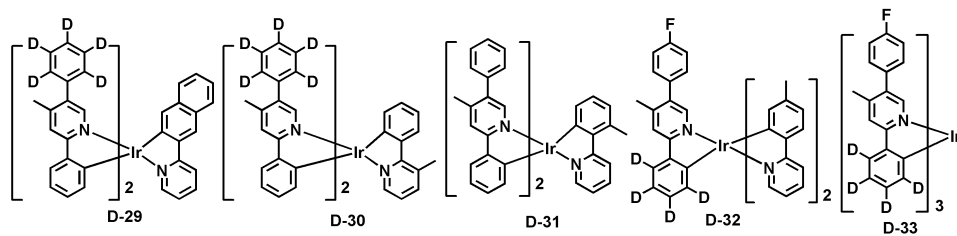
[0089]



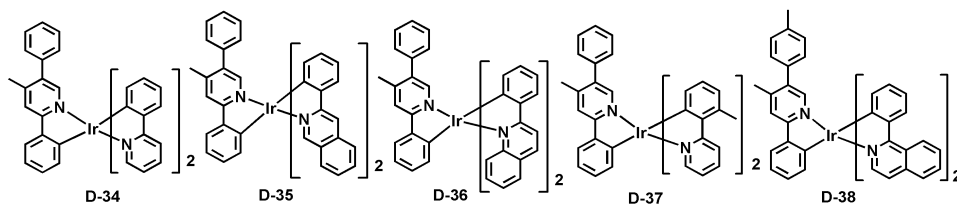
[0090]



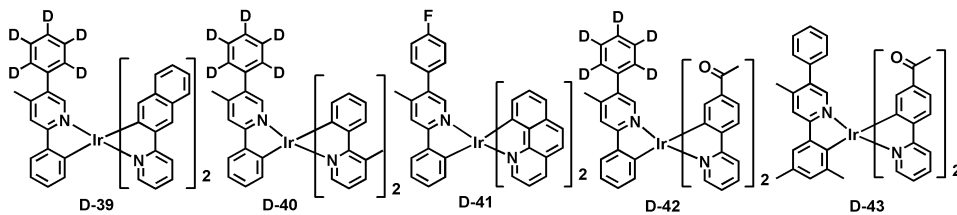
[0091]



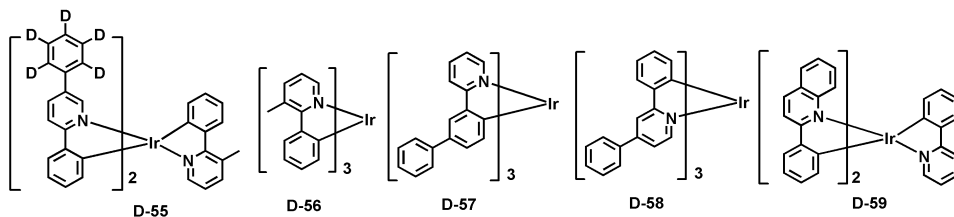
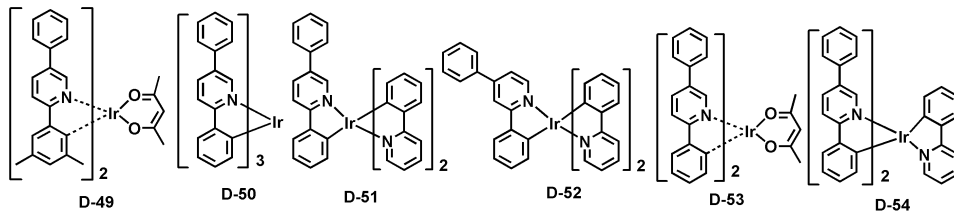
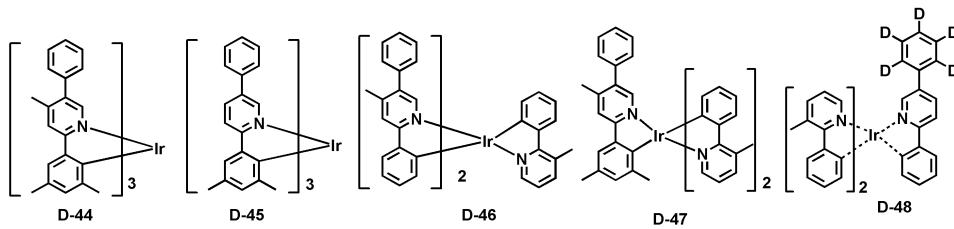
[0092]



[0093]



[0094]



본 발명의 유기 전계 발광 소자는 화학식 1의 화합물을 포함하고, 이와 동시에 아릴아민계 화합물 또는 스티릴 아릴아민계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

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

또한, 상기 유기물층은 상기 유기 발광 화합물 이외에 청색, 적색 또는 녹색 발광 화합물을 포함하는 유기발광층 하나 이상을 동시에 포함하여 백색 발광을 하는 유기 전계 발광 소자를 형성할 수 있다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자에 있어서, 한 쌍의 전극의 적어도 한쪽의 내측표면에, 칼코제나이드(chalcogenide)층, 할로젠화 금속층 및 금속 산화물층으로부터 선택되는 일층(이하, 이들을 “표면층”이라고 지칭함) 이상을 배치하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 발광 매체층 측의 양극 표면에 규소 및 알루미늄의 금속의 칼코제나이드(산화물을 포함한다)층을, 또한 발광매체층 측의 음극 표면에 할로젠화 금속층 또는 금속 산화물층을 배치하는 것이 바람직하다. 이것에 의해 구동의 안정화를 얻을 수 있다. 상기 칼코제나이드의 바람직한 예로는 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON 또는 SiAlON 등이 있고, 할로젠화 금속의 바람직한 예로는 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 불화 회토류 금속 등이 있으며, 금속 산화물의 바람직한 예로는 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 등이 있다.

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

발명의 효과

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광 효율이 좋고 재료의 수명특성이 뛰어나 소자의 구동수명이 매우 우수한 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전자전달 효율이 높아 소자 제작시 결정화를 방지할 뿐만 아니라 층 형성이 양호하여 소자의 전류특성을 개선시킴으로서 소자의 구동

전압을 저하시키고 동시에 전력효율이 향상된 OLED 소자를 제조할 수 있는 장점이 있다.

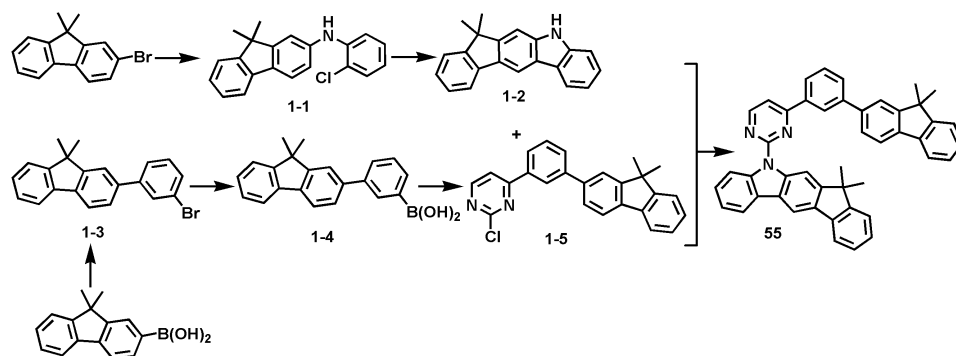
도면의 간단한 설명

도 1은, 본원의 유기 발광 화합물의 기본 골격을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 들어 본 발명에 따른 유기 발광 화합물, 이의 제조방법 및 소자의 발광특성을 설명한다.

[0105] [제조예 1] 화합물 55의 제조



[0106]

[0107] 화합물 1-1의 제조

[0108] 2-브로모-9,9-다이메틸-9H-플루오렌 (50g, 0.183mol), 2-클로로아닐린 (57mL, 0.549mol), Pd(OAc)₂ (1.6g, 0.007mol), P(t-Bu)₃ (7.2mL, 0.0146mol), NaOt-Bu (44g, 0.458mol) 및 톨루엔 (500mL)을 혼합하고 120℃에서 12시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 1-1 (32g, 55 %)을 얻었다.

[0109] 화합물 1-2의 제조

[0110] 화합물 1-1 (32g, 0.1mol), Pd(OAc)₂ (1.1g, 0.005mol), 다이-t-부틸(메틸)포스포늄테트라플루오로보레이트 (2.48g, 0.01mol), K₂CO₃ (42g, 0.30mol) 및 DMA (550mL)을 혼합하고 200℃에서 12시간동안 교반시켰다. 반응 종결 후 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 1-2 (14g, 47 %)을 얻었다.

[0111] 화합물 1-3의 제조

[0112] 9,9-다이메틸플루오렌-2-보론산 (30g, 126.0mmol), 1,3-다이브로모벤젠 (30.45mL, 252.00mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (2.6g, 3.78mmol), 2M Na₂CO₃ (160mL) 및 톨루엔 (500mL)를 혼합하고 100℃로 가열하였다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하였다. 증류수로 씻어주고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 1-3 (80g, 67.46%)을 얻었다.

[0113] 화합물 1-4의 제조

[0114] 화합물 1-3 (30g, 85.89mmol)을 THF (500mL)에 녹이고 -78℃에서 n-BuLi (41.23mL, 103.07mmol, 2.5M in hexane)을 첨가시킨 후 한 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응물에 B(OMe)₃ (14.36mL, 128.84mmol)을 천천히 첨가하고, 온도를 천천히 올리면서 상온에서 12시간 교반시켰다. EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO₄를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 EA와 Hexane으로 재결정하여 화합물 1-4 (24g, 68.93%)을 얻었다.

[0115] 화합물 1-5의 제조

[0116] 2,4-다이클로로피리미딘 (7g, 46.98mmol), 화합물 1-4 (16.2g, 51.68mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.62g, 1.40mmol), 2M

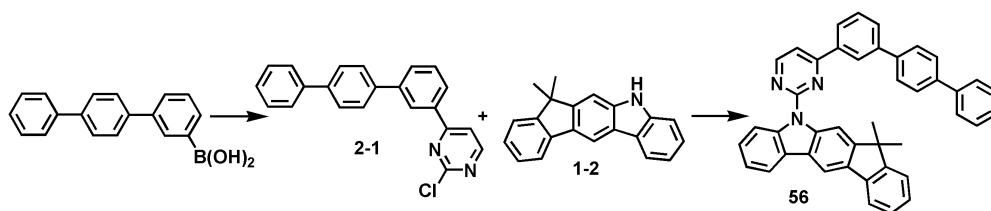
Na₂CO₃ (60mL) 및 DME (400mL)를 혼합하고 90℃로 교반시켰다. 4시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 가한 후 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO₄를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 1-5 (14g, 77.83%)을 얻었다.

[0117] 화합물 55의 제조

화합물 1-2 (4.5g, 15.89mmol)과 화합물 1-5 (7.3g, 19.07mmol)을 DMF (130mL)에 녹이고 NaH (0.76g, 19.07mmol, 60% in mineral oil)을 천천히 가하고 상온에서 12시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 상기 반응혼합물에 MeOH를 가하여 형성된 고체를 실리카 겔 여과하고 EA와 DMF로 재결정하여 화합물 55 (1.8g, 18%)을 얻었다.

MS/FAB found 630, calculated 629.79

[0120] [제조예 2] 화합물 56의 제조



[0122] 화합물 2-1의 제조

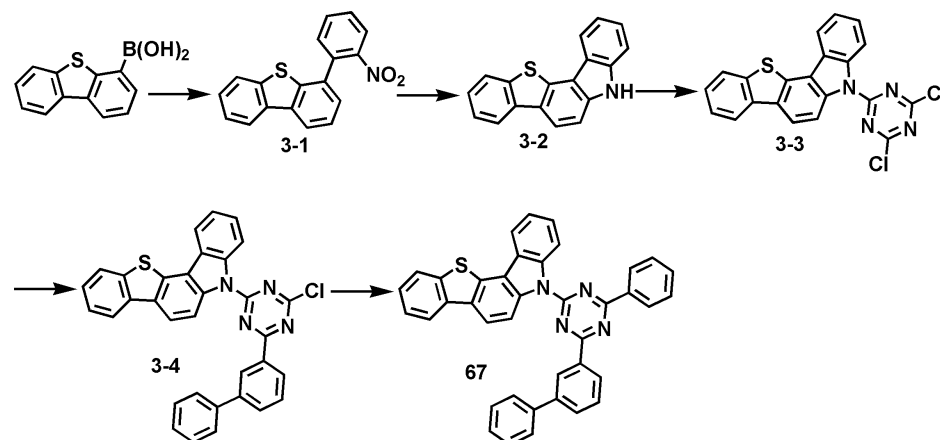
3-테페닐보론산 (8.2g, 29.9mmol), 2,4-다이클로로피리미딘 (6.6g, 44.9mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.7g, 1.5mmol), Na₂CO₃ (7.9g, 74.8mmol), 톨루엔 (100mL), EtOH (25mL) 및 정제수 (25mL)을 혼합한 후 5시간동안 환류교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각시킨 다음 여과하고, 유기층을 MgSO₄로 건조하고 감압 농축 후 실리카 겔 여과하고 여액을 감압 농축하여 화합물 2-1 (7g, 70%)를 얻는다.

[0124] 화합물 56의 제조

화합물 1-2 (3.27g, 11.5mmol)을 넣고 DMF(80mL)를 넣어 녹인 후 0℃에서 NaH (507mg, 12.7mmol)를 넣고 10분간 교반시켰다. 여기에 화합물 2-1 (4.2g, 12.1mmol)를 넣고 7시간동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상기 반응혼합물에 MeOH를 가하여 형성된 고체를 실리카 겔 여과하고 DMF로 재결정하여 화합물 56 (3.4g, 50%)를 얻었다.

MS/FAB found 590, calculated 589.73

[0127] [제조예 3] 화합물 67의 제조



[0129] 화합물 3-1의 제조

4-다이벤조티오펜보론산 (10g, 43.84mmol), 2-브로모나이트로벤젠 (10.6g, 52.61mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.53g, 2.19mmol), 2M K₂CO₃ (50mL), 톨루엔 (200mL) 및 에탄올 (50mL)를 혼합하고 환류교반시켰다. 4시간 후 상온으로

냉각하고 증류수를 가한 후 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO_4 를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 **3-1** (11g, 82.17%)을 얻었다.

[0131] 화합물 3-2의 제조

[0132] 화합물 **3-1** (11g, 36.02mmol), $\text{P}(\text{OEt})_3$ (100mL) 및 1,2-다이클로로벤젠 (100mL)를 혼합하고 150℃에서 환류 교반시켰다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 감압 증류하고, 컬럼 분리하여 화합물 **3-2** 7g(25.60mmol, 71.13%)을 얻었다.

[0133] 화합물 3-3의 제조

[0134] 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 (43.5g, 236mmol)을 THF (230mL)에 녹인 후, -78℃에서 교반시켰다(반응액 A). 화합물 **3-2** (22g, 79mmol)을 THF (150mL)에 녹인 후 NaH (4.7g, 118mmol)을 넣어주었다(반응액 B). 상기 반응액 B를 반응액 A에 천천히 넣어준 후 4시간 교반시켰다. 교반이 완료되면 증류수 (500mL)를 천천히 가하고 30분간 교반시켜 얻어진 고체를 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 **3-3** (31g, 92%)을 얻었다.

[0135] 화합물 3-4의 제조

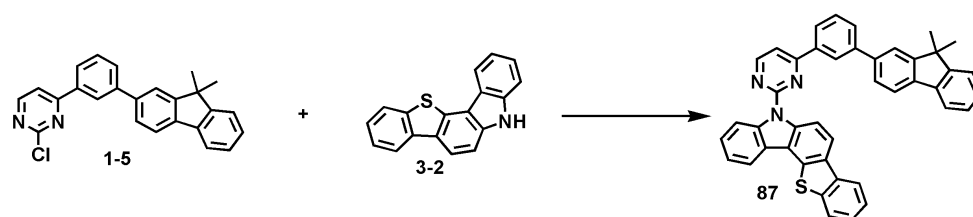
[0136] 화합물 **3-3** (12g, 28mmol), 바이페닐-3-일보론산 6g(31mmol), Na_2CO_3 (8g, 71mmol), 톨루엔 (370mL), 증류수 (36mL) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1g, 0.9mmol)을 혼합하고 120℃에서 교반시켰다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 가한 후 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO_4 를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거시켰다. 얻어진 고체는 메탄올로 씻어 여과한 후 건조시키고 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 **3-4** (15g, 98%)을 얻었다.

[0137] 화합물 67의 제조

[0138] 화합물 **3-4** (8.5g, 16mmol), 페닐보론산 (3g, 23mmol), Na_2CO_3 (5g, 47mmol), 톨루엔 (168mL), 증류수 (24mL), 에탄올 (24mL) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1g, 0.9mmol)을 혼합하고 120℃에서 교반시켰다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 가한 후 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO_4 를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거시켰다. 얻어진 고체는 메탄올로 씻어 여과한 후 건조시키고 실리카겔 컬럼크로마토그래피와 재결정법으로 분리하여 화합물 **67** (6.1g, 66%)을 얻었다.

[0139] MS/FAB found 581, calculated 580.70

[0140] [제조예 4] 화합물 **87**의 제조



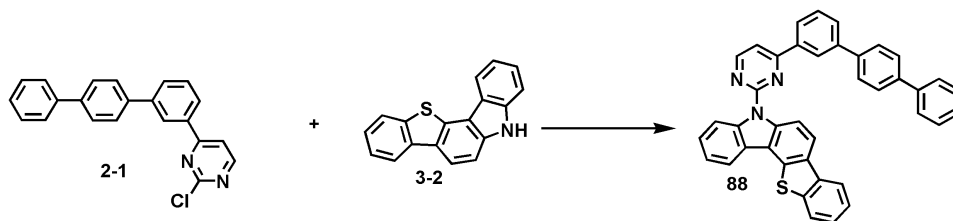
[0141]

[0142] 화합물 87의 제조

[0143] 화합물 **1-5** (10.5g, 27.44mmol)과 화합물 **3-2** (5g, 18.29mmol)을 DMF (100mL)에 녹이고 NaH (1.08g, 27.44mmol, 60% in mineral oil)을 천천히 가하고 상온에서 12시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 증류수를 가하여 형성된 고체를 감압 여과하고, 얻어진 고체를 CHCl_3 에 녹여 컬럼 분리하여 화합물 **87** (7.5g, 67.25%)을 얻었다.

[0144] MS/FAB found 620, calculated 619.78

[0145] [제조예 5] 화합물 88의 제조



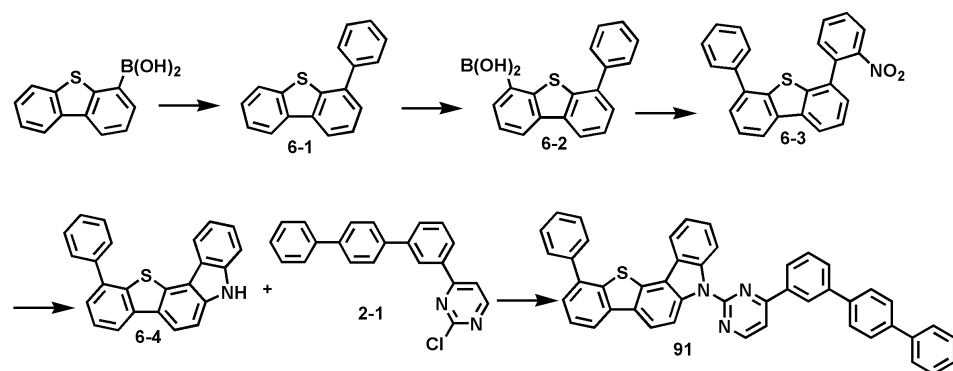
[0146]

[0147] 화합물 88의 제조

[0148] 화합물 3-2 (3.5g, 12.83mmol)과 화합물 2-1 (4g, 11.66mmol)을 DMF (150mL)에 녹이고 NaH (0.7g, 17.50mmol, 60% in mineral oil)을 천천히 가하고 상온에서 12시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 증류수를 가하여 형성된 고체를 감압 여과하고, 얻어진 고체를 EA, DMF 및 THF로 차례로 씻어주어 화합물 88 (3.7g, 49.74%)을 얻었다.

[0149] MS/FAB found 580, calculated 579.71

[0150] [제조예 6] 화합물 91의 제조



[0151]

[0152] 화합물 6-1의 제조

[0153] 4-다이벤조티오펜보론산 (40g, 175.36mmol), 브로모벤젠 (36.8mL, 350.73mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.05g, 3.50mmol), 2M Na₂CO₃ (220mL), 톨루엔 (600mL) 및 에탄올 (60mL)을 혼합하고 100℃로 교반시켰다. 3시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 6-1 (35g, 76.57%)을 얻었다.

[0154] 화합물 6-2의 제조

[0155] 화합물 6-1 (35g, 134.43mmol)을 THF (500mL)에 녹이고 -78℃에서 n-BuLi (107.5mL, 268.8mmol, 2.5M in hexane)을 첨가시킨 후 동온에서 1시간 동안 교반시킨 다음, 온도를 상온으로 올리고 2시간 교반시켰다. 다시 -78℃에서 B(OMe)₃ (41.9mL, 403.30mmol)을 천천히 첨가하고, 온도를 천천히 올리면서 상온에서 12시간 교반시켰다. EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO₄를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 MC와 Hexane으로 재결정하여 화합물 6-2 (26g, 63.78%)을 얻었다.

[0156] 화합물 6-3의 제조

[0157] 화합물 6-2 (26g, 85.47mmol), 2-브로모나이트로벤젠 (18.9g, 52.61mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.9g, 1.70mmol), 2M Na₂CO₃ (100mL), 톨루엔 (250mL) 및 에탄올 (50mL)를 혼합하고 환류교반시켰다. 4시간 후 상온으로 냉각하고 증류수를 넣고 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 6-3 (32g, 98.15%)을 얻었다.

[0158] 화합물 6-4의 제조

[0159] 화합물 6-3 (32g, 83.87mmol), P(OEt)₃ (200mL) 및 1,2-다이클로로벤젠 (100mL)를 혼합하고 150℃로 환류 교반

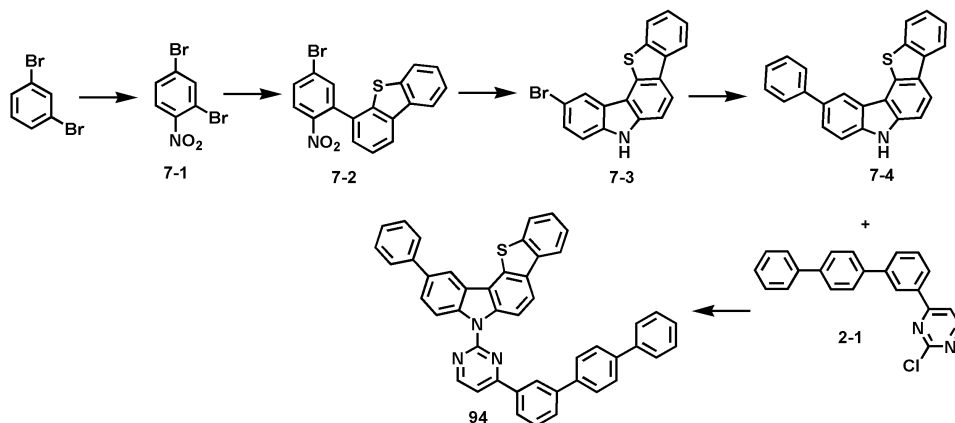
시켰다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 감압 증류하고, 컬럼 분리하여 화합물 **6-4** (9g, 30.70%)을 얻었다.

화합물 91의 제조

화합물 **6-4** (4g, 11.44mmol)과 화합물 **2-1** (4.7g, 13.73mmol)을 DMF (190ml)에 녹이고 NaH (0.68g, 17.16mmol, 60% in mineral oil)을 천천히 가하고 상온에서 12시간 교반시켰다. 반응이 종료되면 증류수를 가하여 형성된 고체를 감압 여과하고, 얻어진 고체를 EA, DMF 및 THF로 차례로 씻어주어 화합물 **91** (2.0g, 26.65%)을 얻었다.

MS/FAB found 656, calculated 655.81

[제조예 7] 화합물 **94**의 제조



화합물 7-1의 제조

포화 NaCl 수용액에 얼음을 넣어 -4℃ 배스(bath)를 만든 후 황산 용매에 질산 (1.5당량)을 넣은 후 반응용매의 온도가 0℃ 되도록 기다려 준다. 1,3-다이브로모벤젠 (10g, 42.4 mmol)를 적하 깔대기(dropping funnel)에 넣은 후 10℃를 넘지 않게 드랍와이즈(drop wise)해준다. 30분 후 물로 quenching시켜 생성된 고체를 필터하여 정제수로 여러 번 씻어준 다음, 컬럼 분리하여 화합물 **7-1** (7g, 59%)을 얻었다.

화합물 7-2의 제조

4-바이페닐티오펜보론산 (41g, 181mmol), 화합물 **7-1** (71g, 254.5mmol), 2M Na₂CO₃ 수용액 (270mL), 톨루엔 (900mL) 및 에탄올 (300mL)를 혼합하고 환류 교반시켰다. 5시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 **7-2** (34g, 35%)을 얻었다.

화합물 7-3의 제조

화합물 **7-2** (34g, 89.52mmol), P(OEt)₃ (350mL) 및 1,2-다이클로로벤젠 (350mL)를 혼합하고 150℃에서 교반시켰다. 7시간 후 상온으로 냉각하고 감압 증류하고, EA로 재결정하여 화합물 **7-3** (11g, 35%)을 얻었다.

화합물 7-4의 제조

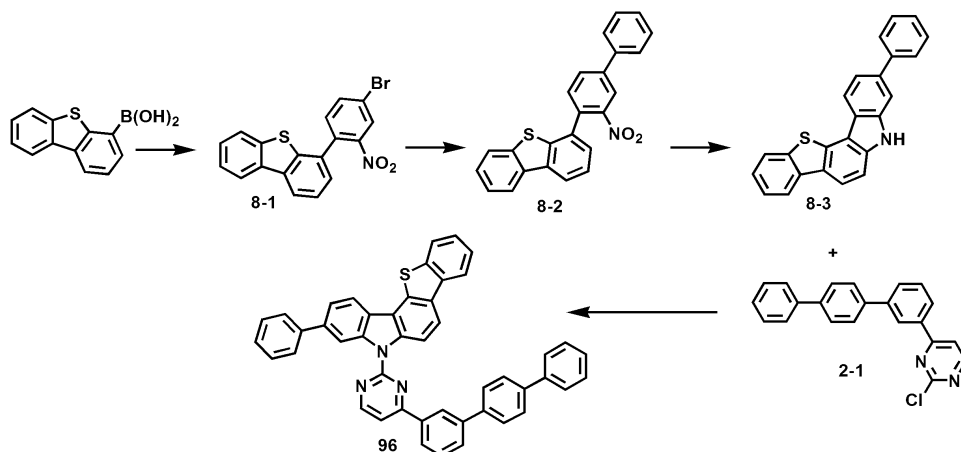
화합물 **7-3** (7g, 25.60mmol), 아이오도벤젠 (10.44g, 51.21mmol), CuI (2.5g, 12.80mmol), K₃PO₄ (16.30g, 76.82mmol) 및 톨루엔 (200mL)을 넣고 50℃로 가열 후 에틸렌다이아민 (1.72mL, 25.60mmol)을 가하고 환류 교반시켰다. 12시간 후 상온으로 냉각하고 EA로 추출하고 NaHCO₃ 수용액으로 씻어 주고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 **7-4** (8g, 89.41%)을 얻었다.

화합물 94의 제조

NaH (600mg)을 DMF (40mL)에 녹여 교반시켰다. 화합물 **7-4** (3.5g, 10.015mmol)을 DMF (30mL)에 녹인 후, 상기 NaH 용액에 첨가하여 1시간 동안 교반시켰다. 화합물 **2-1** (4.1g, 12.0189mmol)을 DMF (30mL)에 녹인 후 교반시키고, 여기에 상기 화합물 **7-4**의 혼합용액을 첨가하고 12시간 교반시켰다. 반응이 끝나면 정제수를 가하고 생성된 고체를 거른 후, 컬럼분리하여 화합물 **94** (3g, 34%)을 얻었다.

MS/FAB found 656, calculated 655.81

[0176] [제조예 8] 화합물 96의 제조



[0177]

[0178] 화합물 8-1의 제조

[0179] 2,5-다이브로모나이트로벤젠 (30g, 106.8mmol), 다이벤조티오펜-4일보론산 (20.3g, 88.9mmol), Pd(PPh₃)₄ (5.1g, 4.45mmol), Na₂CO₃ (27.9g, 267mmol), 톨루엔 (600mL) 및 EtOH (100mL)를 혼합하고 90℃에서 3시간동안 교반시켰다. 교반이 완료된 후 정제수를 천천히 넣어 반응을 종결시킨 후 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 8-1 (24g, 59%)을 얻었다.

[0180] 화합물 8-2의 제조

[0181] 화합물 8-1 (23g, 59.85mmol), 페닐보론산 (8.8g, 71.83mmol), Pd(PPh₃)₄ (3.46g, 2.99mmol), Na₂CO₃ (19g, 179.5mmol), 톨루엔 (180mL) 및 EtOH (90mL)를 혼합하고 120℃에서 3시간동안 환류교반시켰다. 교반이 완료된 후 정제수를 천천히 넣어 반응을 종결시킨 후 EA로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 8-2 (22g, 96%)을 얻었다.

[0182] 화합물 8-3의 제조

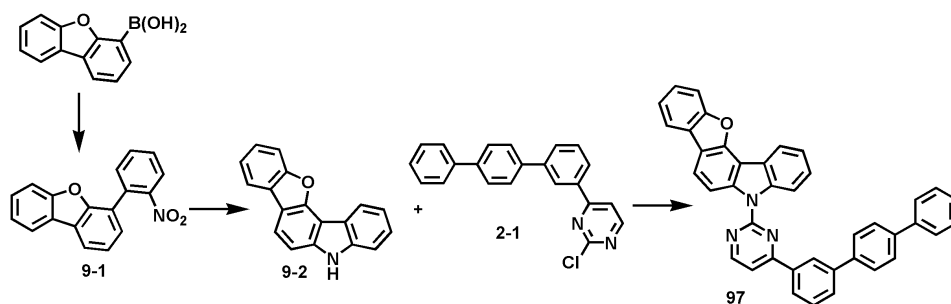
[0183] 화합물 8-2 (15g, 39.3mmol)과 P(OEt)₃ (150mL)를 혼합하고 150℃에서 24시간 교반시켰다. 교반이 완료된 후 남은 용매를 증류장치로 제거하고 컬럼분리하여 화합물 8-3 (6g, 46%)을 얻었다.

[0184] 화합물 96의 제조

[0185] NaH (1g, 30.6mmol)을 DMF (20mL)에 녹여 교반시켰다. 화합물 8-3 (8.56g, 24.5mmol)을 DMF (300mL)에 녹인 후, 상기 NaH 용액에 첨가하여 1시간 동안 교반시켰다. 화합물 2-1 (7g, 20.4mmol)을 DMF (250mL)에 녹인 후 교반시키고, 여기에 상기 화합물 8-3의 혼합용액을 첨가하고 12시간 교반시켰다. 반응이 끝나면 정제수를 가하고 생성된 고체를 거른 후, 컬럼분리하여 화합물 96 (8.9g, 67%)를 얻었다.

[0186] MS/FAB found 656, calculated 655.81

[0187] [제조예 9] 화합물 97의 제조



[0188]

[0189] 화합물 9-1의 제조

[0190] 다이벤조[b,d]퓨란-4-일보론산 (20g, 94.3mmol), 2-브로모나이트로벤젠 (17g, 84.9mmol), Pd(PPh₃)₄ (4.9g, 4.24mmol), K₂CO₃ (23.5g, 169.8mmol), 톨루엔 (100mL), EtOH (50mL) 및 정제수 (50mL)를 넣고 3시간동안 환류 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각 후 수층은 제거하고 유기층을 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 실리카 겔 여과하고 여액을 감압 농축하여 화합물 **9-1** (24g, 98%)를 얻었다.

[0191] 화합물 9-2의 제조

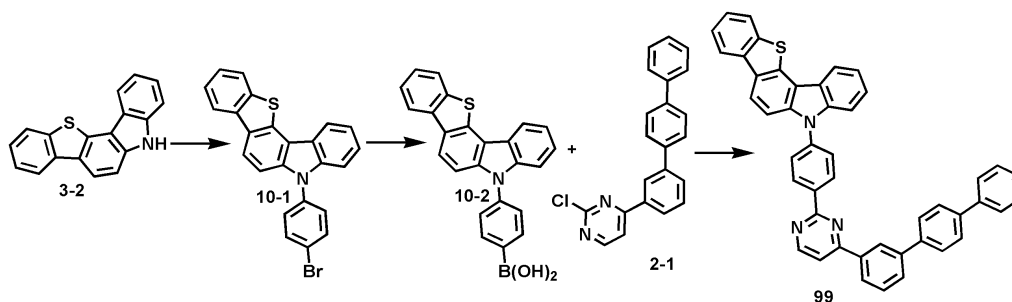
[0192] 화합물 **9-1** (24g, 83.0mmol), PPh₃ (65g, 248.9mmol) 및 1,2-다이클로로벤젠 (250mL)을 혼합하고 18시간동안 환류 교반시켰다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각 후 증류수로 세척하고 DCM으로 추출하였다. 추출된 DCM층을 5% NH₄Cl(aq)로 세척하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 실리카 겔 여과하고 여액을 감압 농축한 다음, MeOH로 트리테이션(trituration)시켜 화합물 **9-2** (11.2g, 52%)를 얻었다.

[0193] 화합물 97의 제조

[0194] 화합물 **9-2** (6g, 23.3mmol)을 넣고 DMF(60mL)를 넣어 녹인 후 0℃에서 NaH (1.1g, 28.0mmol)를 넣고 10분간 교반시켰다. 여기에 화합물 **2-1** (8.8g, 25.7mmol)를 첨가하고 19시간동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 상기 반응 혼합물에 MeOH를 가하여 형성된 고체를 실리카 겔 여과하고 DMF로 재결정하여 화합물 **97** (7g, 53%)를 얻었다.

[0195] MS/FAB found 656, calculated 655.81

[0196] [제조예 10] 화합물 **99**의 제조



[0197]

[0198] 화합물 10-1의 제조

[0199] 화합물 **3-2** (30g, 109.7mmol), 4-브로모아이오도벤젠 (62g, 219.4mmol), CuI (20.9g, 109.7mmol), 에틸렌다이아민 (14.7mL, 219.4mmol), K₃PO₄ (58g, 274.3mmol) 및 톨루엔 (600mL)를 혼합하고 환류 교반시켰다. 15시간 후 상온으로 냉각하고 CuI와 K₃PO₄를 감압 여과하여 제거시키고 여액을 증류로 씻어주고 MC로 유기층을 추출하고 MgSO₄로 건조하고, 거른 후 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼 분리하여 화합물 **10-1** (37g, 78.74%)을 얻었다.

[0200] 화합물 10-2의 제조

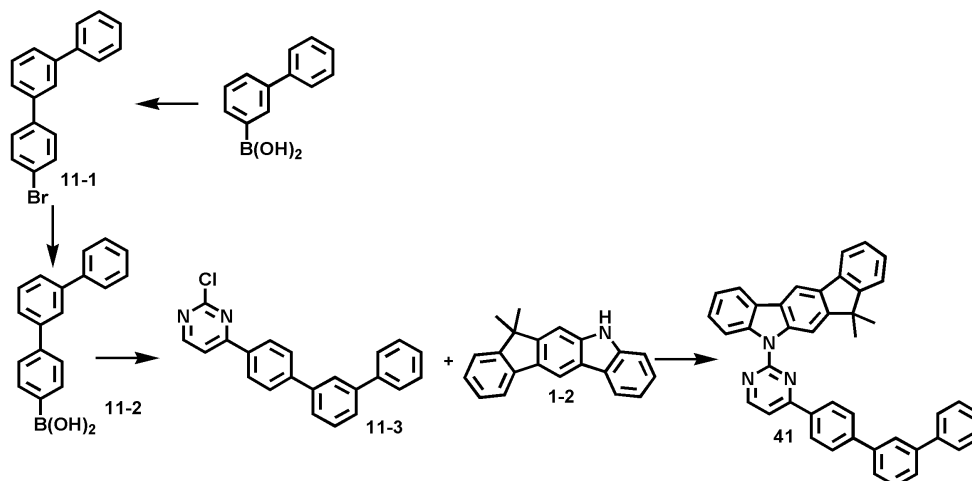
[0201] 화합물 **10-1** (25g, 58.36mmol)을 THF (500mL)에 녹이고 -78℃에서 n-BuLi (23.3mL, 58.36mmol, 2.5M in hexane)을 첨가시킨 후 교반시켰다. 1시간 후 B(Oi-Pr)₃ (20.1mL, 87.54mmol)을 천천히 첨가하고 1시간동안 교반시킨 다음, 온도를 천천히 올리면서 상온에서 4시간 교반시켰다. 교반이 완료되면 증류수를 가하고 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO₄를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 EA와 Hexane으로 재결정하여 화합물 **10-2** (19g, 82.78%)을 얻었다.

[0202] 화합물 99의 제조

[0203] 화합물 **2-1** (6.1g, 17.79mmol), 화합물 **10-2** (7g, 17.79mmol), Pd(PPh₃)₄ (1.0g, 0.88mmol), 2M K₃PO₄ 수용액 (22mL), 톨루엔 (130mL) 및 에탄올 (66mL)를 혼합하고 환류 교반시켰다. 4시간 후 메탄올을 가하고 생성된 고체를 감압 여과하였다. 여과한 고체를 컬럼 분리하여 화합물 **99** (4.0g, 34.28%)을 얻었다.

[0204] MS/FAB found 656, calculated 655.81

[0205] [제조예 11] 화합물 41의 제조



[0206]

[0207] 화합물 11-1의 제조

[0208] (1,1'-바이페닐)-3-일보론산 (25g, 0.1mol), 1-브로모-4-아이오도벤젠 (89.3g, 0.32mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.7g, 0.038mol), Na_2CO_3 (26g, 0.25mol), 톨루엔 (150mL), EtOH (38mL) 및 증류수 (150mL)을 혼합하고 110℃에서 3시간 동안 교반시켰다. 반응 종결 후 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO_4 를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼분리하여 화합물 11-1 (31g, 80 %)을 얻었다.

[0209] 화합물 11-2의 제조

[0210] 화합물 11-1 (31g, 0.1mol)을 THF (750mL)에 녹이고, -78℃에서 n-BuLi (60mL, 2.25M solution in hexane)을 첨가시킨 후 교반시켰다. 1시간 후 동온도에서 $\text{B}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ (46mL, 0.2mol)을 천천히 첨가하고 온도를 천천히 올리면서 상온에서 12시간 반교반시켰다. 교반이 완료되면 증류수를 가하고 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO_4 를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후 컬럼분리하여 화합물 11-2 (21g, 76%)를 얻었다.

[0211] 화합물 11-3의 제조

[0212] 2,4-다이클로로피리미딘 (7.6g, 0.05mol), 화합물 11-2 (10.7g, 0.39mol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2.3g, 0.02mol), Na_2CO_3 (10g, 0.089mol), 톨루엔 (200mL), EtOH (50mL) 및 정제수 (50mL)을 혼합하고 120℃에서 12시간 교반시켰다. 반응 종결 후 EA로 유기층을 추출하고 무수 MgSO_4 를 이용하여 잔여 수분을 제거한 뒤 감압 증류하여 용매를 제거한 후, 재결정하여 화합물 11-3 (9.4g, 70 %)을 얻었다.

[0213] 화합물 41의 제조

[0214] NaH 60% (1.0g, 0.025mol)을 DMF (40mL)에 녹여 교반시켰다. 화합물 1-2 (5.0g, 0.017mol)을 DMF (40mL)에 녹인 후, 상기 NaH 용액에 첨가하여 1시간 동안 교반시켰다. 화합물 11-3 (7.2g, 0.017mol)을 DMF (20mL)에 녹인 후 교반시키고, 여기에 상기 화합물 1-2의 혼합용액을 첨가하고 12시간 교반시켰다. 생성된 노란색 고체를 여과하고, MeOH로 세척하고, 재결정하여 화합물 41 (5g, 48%)을 얻었다.

[0215] MS/FAB found 590, calculated 589.73

[0216] [실시예 1] 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 이용한 OLED 소자 제작

[0217] 본 발명의 발광 재료를 이용한 구조의 OLED 소자를 제작하였다. 우선, OLED용 글래스(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(15Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로 진공 증착 장비의 기관 홀더에 ITO 기관을 장착한 후, 진공 증착장비 내의 셀에 $\text{N}^1, \text{N}^{1'}-([1,1'-\text{바이페닐}]-4,4'-\text{다이일})\text{비스}(\text{N}^1-(\text{나프탈렌-1-일})-$

N^4, N^4 -다이페닐벤젠-1,4-다이아민) (N^1, N^1 -(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyl)bis(N^1 -(naphthalen-1-yl)- N^4, N^4 -diphenylbenzene-1,4-diamine))을 넣고 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 ITO 기판 위에 60nm 두께의 정공주입층을 증착하였다. 이어서, 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 N, N' -다이(4-바이페닐)- N, N' -다이(4-바이페닐)-4,4'-다이아미노바이페닐 (N, N' -di(4-biphenyl)- N, N' -di(4-biphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl)을 넣고, 셀에 전류를 인가하여 증발시켜 정공주입층 위에 20nm 두께의 정공전달층을 증착하였다. 정공주입층, 정공전달층을 형성시킨 후, 그 위에 발광층을 다음과 같이 증착시켰다. 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트로서 화합물 67를 넣고, 또 다른 셀에는 도판트로서 화합물 D-56을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 15중량%로 도핑함으로서 상기 정공전달층위에 30nm 두께의 발광층을 증착하였다. 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 이어서 상기 발광층 위에 전자 전달층으로써 한쪽 셀에 2-(4-(9,10-다이(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸 (2-(4-(9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracen-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazole)을 넣고, 또다른 셀에는 리튬 퀴놀레이트(Lithium quinolate)를 각각 넣은 후, 두 물질을 같은 속도로 증발시켜 50중량%로 도핑 함으로서 30nm의 전자 전달층을 증착하였다. 이어서 전자 주입층으로 리튬 퀴놀레이트를 2nm 두께로 증착한 후, 다른 진공 증착장비를 이용하여 Al 음극을 150nm의 두께로 증착하여 OLED 소자를 제작하였다. 재료 별로 각 화합물은 10^{-6} torr 하에서 진공 승화 정제하여 사용하였다.

- [0218] 그 결과, 3.0V에서 $2.29\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1040\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인 되었다.
- [0219] [실시예 2] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0220] 발광재료로서 호스트에는 화합물 41, 도판트에는 화합물 D-5을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0221] 그 결과, 3.2V에서 $2.60\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1030\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0222] [실시예 3] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0223] 발광재료로서 호스트에는 화합물 55, 도판트에는 화합물 D-57을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0224] 그 결과, 3.9V에서 $2.35\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0225] [실시예 4] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0226] 발광재료로서 호스트에는 화합물 56, 도판트에는 화합물 D-57을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0227] 그 결과, 4.0V에서 $2.09\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1040\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0228] [실시예 5] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0229] 발광재료로서 호스트에는 화합물 56, 도판트에는 화합물 D-58을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0230] 그 결과, 3.0V에서 $2.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1060\text{cd}/\text{m}^2$ 의 주황색발광이 확인되었다.
- [0231] [실시예 6] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0232] 발광재료로서 호스트에는 화합물 71, 도판트에는 화합물 D-34을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0233] 그 결과, 3.8V에서 $2.51\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1020\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0234] [실시예 7] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0235] 발광재료로서 호스트에는 화합물 73, 도판트에는 화합물 D-34을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

- [0236] 그 결과, 3.3V에서 $2.17\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0237] [실시예 8] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0238] 발광재료로서 호스트에는 화합물 87, 도판트에는 화합물 D-5을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0239] 그 결과, 3.5V에서 $2.52\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1030\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0240] [실시예 9] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0241] 발광재료로서 호스트에는 화합물 87, 도판트에는 화합물 D-59을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0242] 그 결과, 3.2V에서 $6.34\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1040\text{cd}/\text{m}^2$ 의 진한주황색발광이 확인되었다.
- [0243] [실시예 10] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0244] 발광재료로서 호스트에는 화합물 90, 도판트에는 화합물 D-5을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0245] 그 결과, 3.1V에서 $2.45\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0246] [실시예 10] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0247] 발광재료로서 호스트에는 화합물 91, 도판트에는 화합물 D-5을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0248] 그 결과, 3.7V에서 $2.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0249] [실시예 11] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0250] 발광재료로서 호스트에는 화합물 94, 도판트에는 화합물 D-37을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0251] 그 결과, 4.3V에서 $3.15\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1020\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0252] [실시예 12] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0253] 발광재료로서 호스트에는 화합물 97, 도판트에는 화합물 D-34을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0254] 그 결과, 4.1V에서 $2.30\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1070\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0255] [실시예 13] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0256] 발광재료로서 호스트에는 화합물 98, 도판트에는 화합물 D-5을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0257] 그 결과, 3.1V에서 $2.39\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0258] [실시예 14] 본 발명에 따른 유기발광화합물을 이용한 OLED 소자 제작
- [0259] 발광재료로서 호스트에는 화합물 99, 도판트에는 화합물 D-5을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.
- [0260] 그 결과, 3.2V에서 $2.66\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1040\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.
- [0261] [비교예 1] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성
- [0262] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐(CBP), 도판트로 D-5을 사용하고, 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(p-페닐페놀레이토)알루미늄

(III) (Balq)를 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0263] 그 결과, 4.9V에서 $2.86\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 녹색발광이 확인되었다.

[0264] [비교예 2] 종래의 발광 재료를 이용한 OLED 소자의 발광 특성

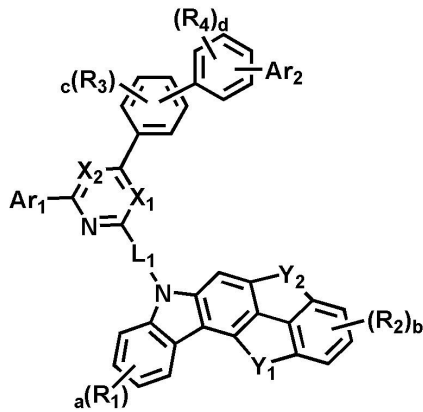
[0265] 진공 증착 장비 내의 한쪽 셀에 호스트 재료로서 본 발명의 화합물 대신 4,4'-비스(카바졸-9-일)바이페닐(CBP), 도판트로 **D-58**를 사용하고, 정공차단층으로 비스(2-메틸-8-퀴놀리네이트)(p-페닐페놀레이트)알루미늄(III) (Balq)를 10nm 두께로 증착한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 OLED소자를 제작하였다.

[0266] 그 결과, 4.6V에서 $3.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흘렀으며, $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 의 주황색발광이 확인되었다.

[0267] 본 발명에서 개발한 유기 발광 화합물들의 발광 특성이 종래의 재료 대비 우수한 특성을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 본 발명에서 유기 발광 화합물을 녹색 및 주황색 발광용 호스트 재료로 사용한 소자는 발광 특성이 뛰어날 뿐만 아니라 구동전압이 낮아지는 효과가 있어서 소비전력을 향상시킬 수 있었다.

도면

도면1



专利名称(译)	新型有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR101887003B1	公开(公告)日	2018-08-13
申请号	KR1020110072603	申请日	2011-07-21
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
当前申请(专利权)人(译)	룸엔드하스전자재료코리아유한회사		
[标]发明人	KIM CHI SIK 김치식 YANG SOO JIN 양수진 MOON DOO HYEON 문두현 HWANG SOO JIN 황수진 LEE SEON WOO 이선우 LEE HYO JUNG 이효정 JUN JI SONG 전지송 NA HONG YOEP 나홍엽 CHO YOUNG JUN 조영준		
发明人	김치식 양수진 문두현 황수진 이선우 이효정 전지송 나홍엽 조영준		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0071 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 C07D403/04 C07D403/10 C07D405/04 C07D405/10 C09K2211/185 C07D409/04 C07D409/10 C07D487/04 C07D491/04 C07D491/048 C07D495/04 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H05B33/14		
代理人(译)	张本勋		
其他公开文献	KR1020130011446A		

摘要(译)

用途：提供有机电致发光化合物，具有优异的发光效率，材料寿命和适度的色彩配位，并通过具有高电子传输效率防止结晶。组成：有机电致发光化合物由化学式1表示。在化学式中在图1中，L1和L2中的每一个是单键，取代或未取代的（C2-30）亚杂芳基，取代或未取代的（C6-30）亚芳基，或取代或未取代的（C3-30）亚环烷基，各自的X1和X2为CH或N，Y1和Y2各自为-O-，-S-

， - CR₅R₆-或-NR₇-， Y₂和Y₃不能同时存在， Ar各自为氢， 氘， 卤素，
a取代或未取代的（ C1-30 ） 烷基， 取代或未取代的（ C6-30 ） 芳基， 或
取代或未取代的（ C2-30 ） 杂芳基。

