



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월02일

(11) 등록번호 10-1486240

(24) 등록일자 2015년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) *C07D 405/14* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0147165
 (22) 출원일자 2012년12월17일
 심사청구일자 2012년12월17일
 (65) 공개번호 10-2014-0078144
 (43) 공개일자 2014년06월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 J. Phys. Chem. A 2010, 114(2), pp. 965-972*
 KR1020130046632 A
 KR1020130059513 A
 KR1020130112342 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국교통대학교산학협력단
 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
 (72) 발명자
 이지훈
 충청북도 충주시 연수동산로 26-1 힐스테이트아파트 101동 1104호
 이남진
 충청북도 청원군 강외면 오송동평길 13-3 (오송리, 257-13)
 이대희
 충청북도 충주시 상당구 남사로93번길 (서문동, 22-4)
 (74) 대리인
 특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **페닐피라졸 유도체 및 이를 채용한 유기 전계 발광소자**

(57) 요약

본 발명은 페닐피라진 유도체와 이를 채용한 유기 전계 발광소자에 관한 것으로, 본 발명의 페닐피라진 유도체를 채용한 유기 전계 발광소자는 고효율 및 장수명을 갖는 발광 특성을 확보할 수 있다.

대표도 - 도1

80
70
60
50
40
30
20
10

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K0006060

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 습식공정용 유무기 하이브리드 전하전달소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 가톨릭대학교

연구기간 2009.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

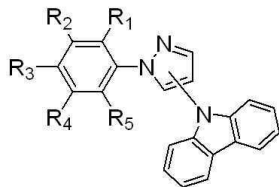
청구항 3

삭제

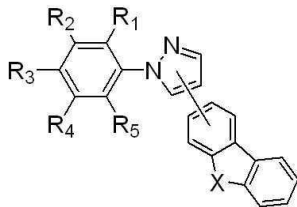
청구항 4

하기 화학식 2 내지 4로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 페닐피라졸 유도체.

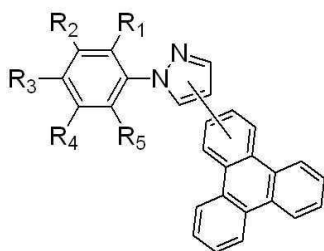
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

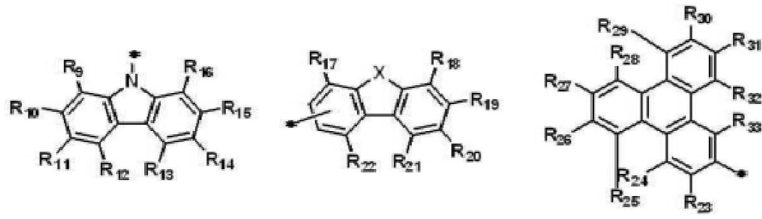


[상기 화학식 2 내지 4에서,

X는 -O- 또는 -S-이고;

R₁ 내지 R₅는 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로겐 원자, 니트로기, (C₆-C₄₀)아릴기, (C₂-C₄₀)헥테로아릴기, (C₁-C₂₀)알킬기, (C₆-C₄₀)시클로알킬기, (C₂-C₄₀)아미노기, (C₁-C₄₀)알콕시기, (C₆-C₃₀)아릴옥시기, (C₁-C₂₀)알킬아미노기, (C₁-C₂₀)알킬실릴기, (C₆-C₃₀)알릴실릴기, (C₁-C₅₀)아릴아미노기로부터 선택되며,

단, R₁ 내지 R₅ 중 적어도 하나는 하기 구조로부터 선택된다.



[상기 구조식에서,

X는 -O- 또는 -S-이고;

R₉ 내지 R₃₃은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이다.]

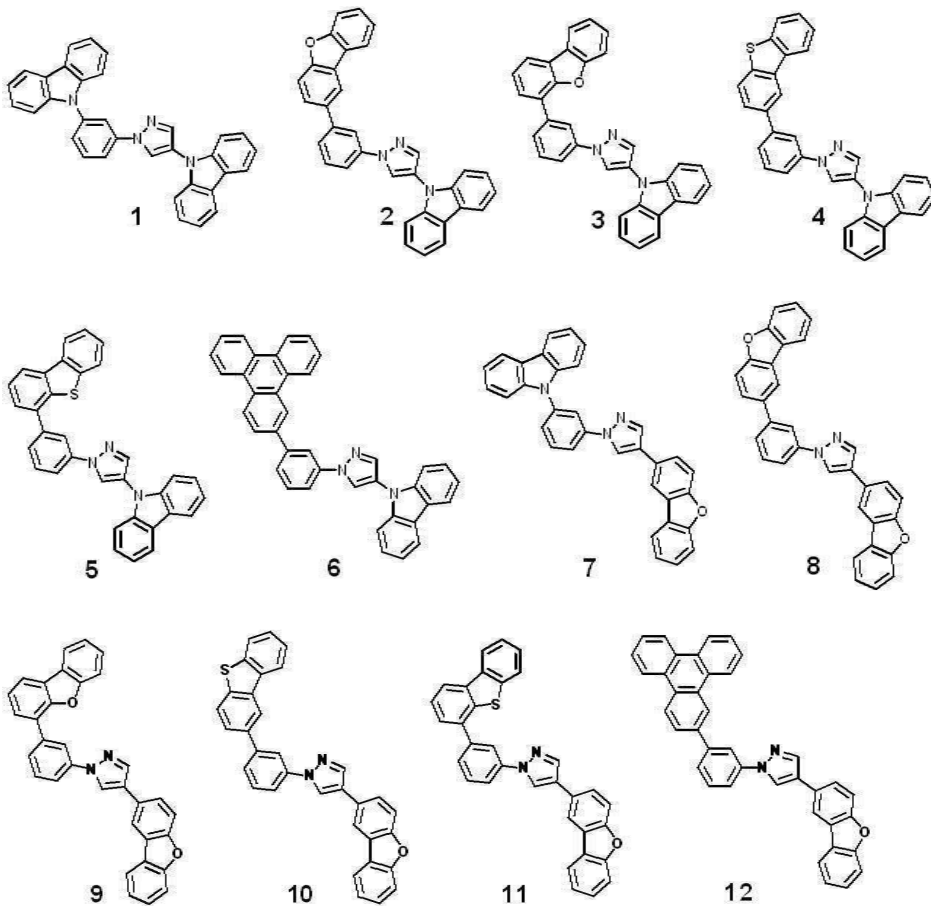
청구항 5

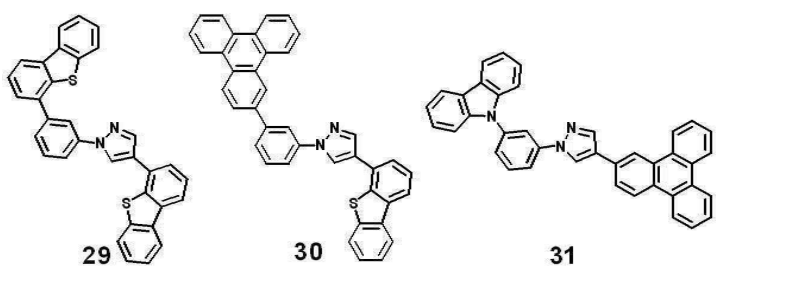
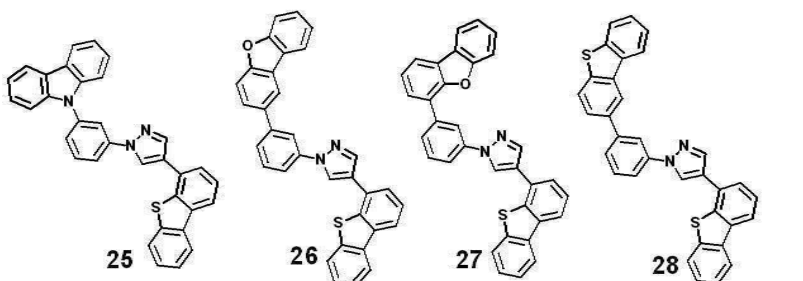
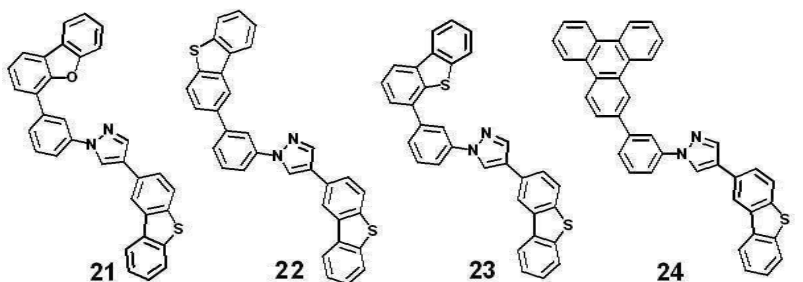
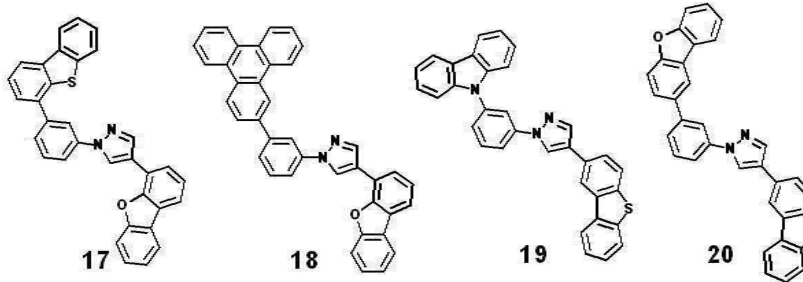
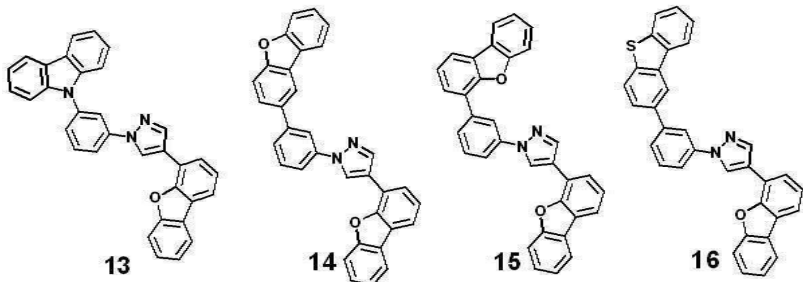
삭제

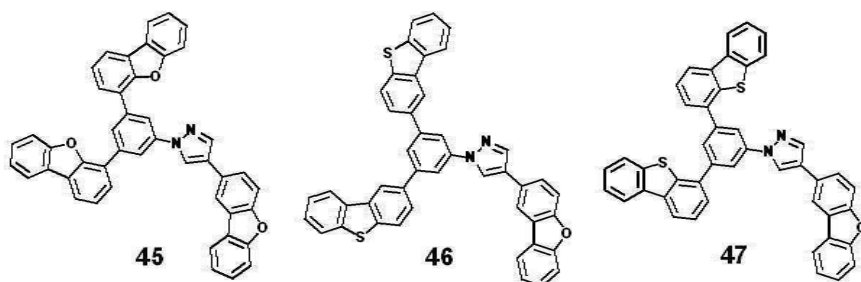
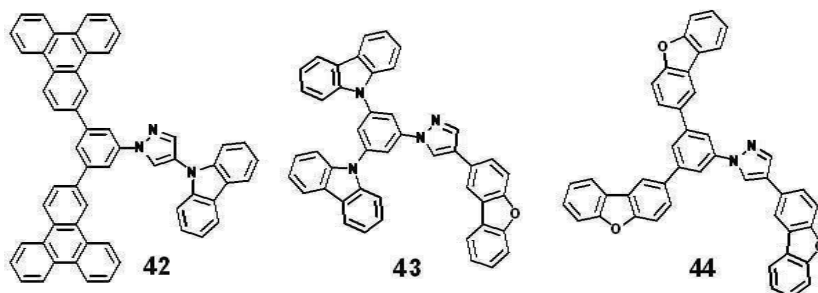
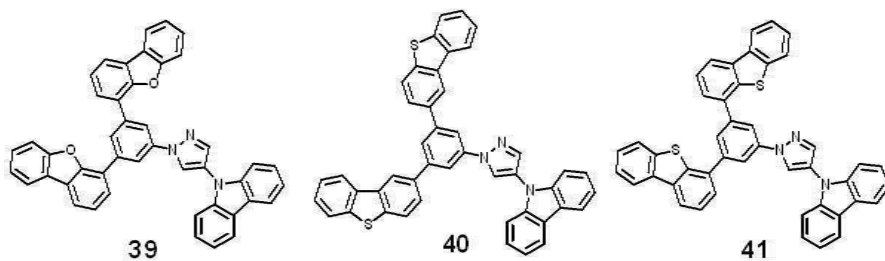
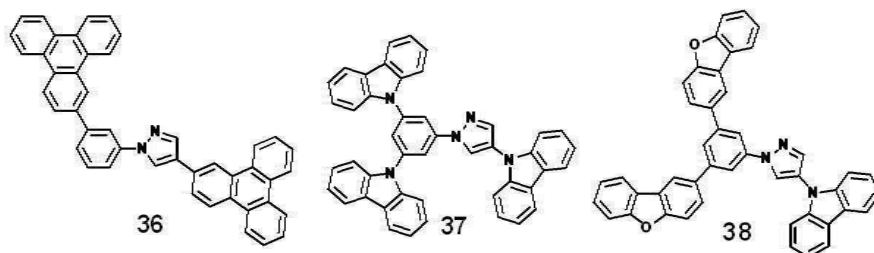
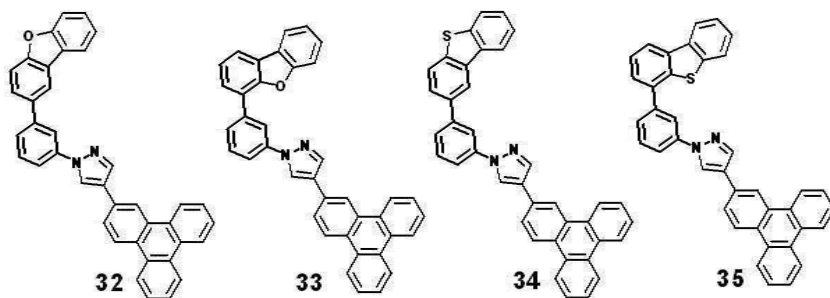
청구항 6

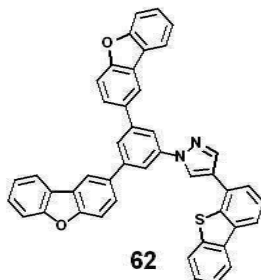
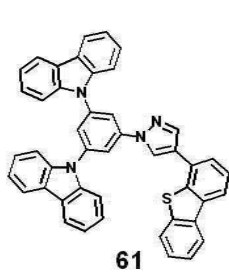
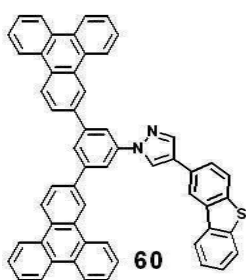
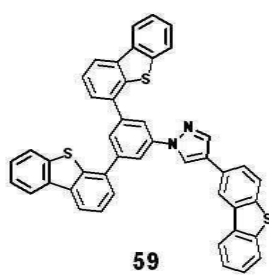
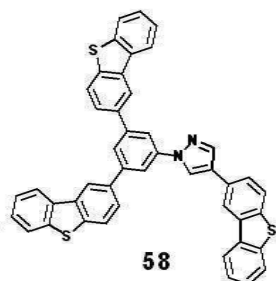
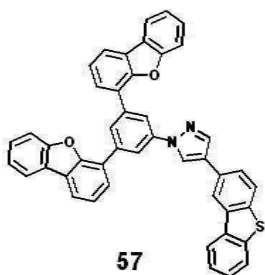
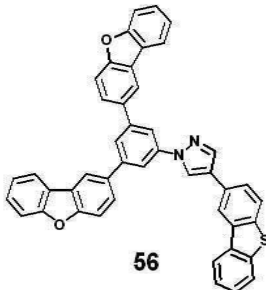
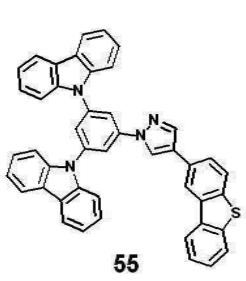
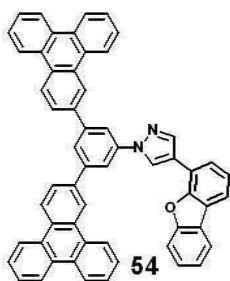
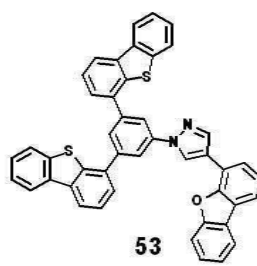
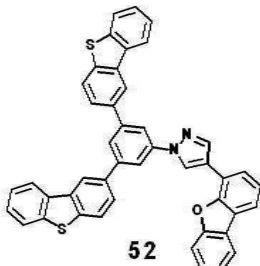
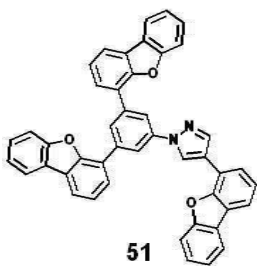
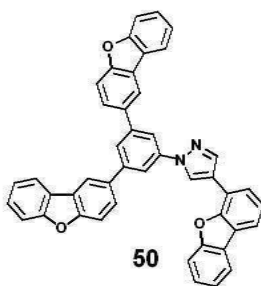
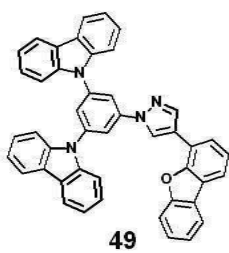
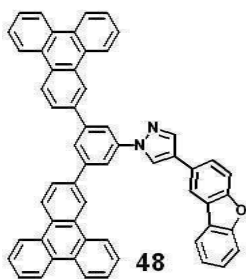
제 4항에 있어서,

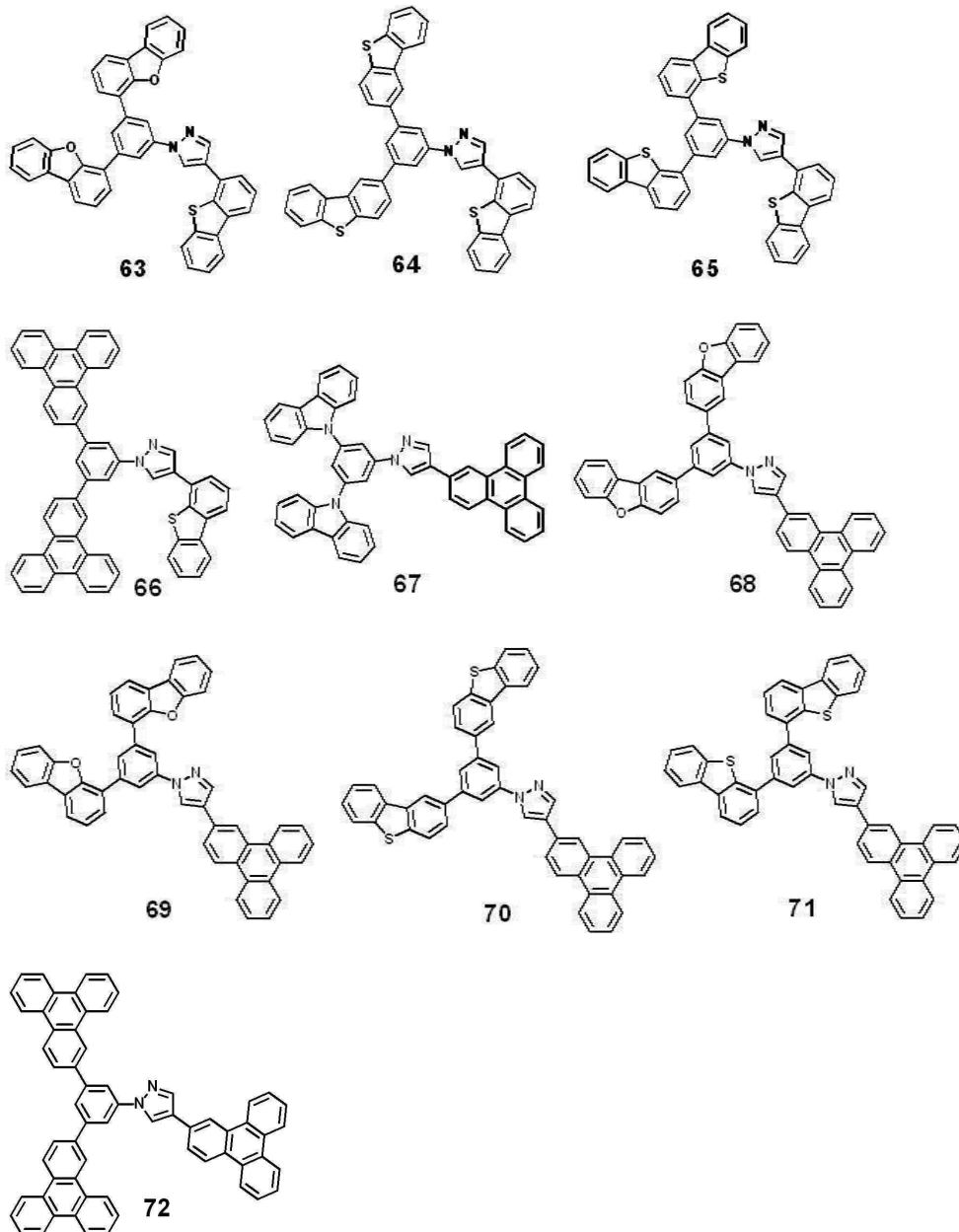
상기 화학식 2 내지 4는 하기 화합물들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 페닐피라졸 유도체.











청구항 7

제 4항 또는 제 6항의 페닐피라졸 유도체를 유기물층에 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 유기물층은 인광도판트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는 페닐피라졸 유도체 0.1 내지 99.9 중량%와 폴리아릴렌계 또는 폴리(p-페닐렌 비닐렌)계 발광 물질 99.9 내지 0.1 중량%의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 페닐피라졸 유도체 및 이를 채용한 유기 전계 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실리콘이 반도체 재료로 사용된 이래 최근의 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장은 고도의 정보화 사회로의 발전을 가속화 시키고 있다. 사회 구성구석까지 네트워크가 확산되어, 언제 어디서나 필요한 정보를 받고 검색하고 또 반대로 창조하고 보낼 수 있게 되면서 그 정보의 양 및 종류의 증대가 이루어 졌으며 이를 원활하게 하기 위해 인간과의 인터페이스인 정보 단말기에 대한 관심이 더욱 증대하기에 이르렀다. 특히 그 중에서도 디스플레이 기술은 매우 중요한 위치를 차지하며 환경 친화적인 소재로, 재활용이 가능하고 저소비전력, 낮은 제조비용, 게다가 휴대성이라는 면에서 박형, 경량, 플렉시블(flexible)한 것을 요구하게 되었다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해, 자기 발광형인 전계발광 디스플레이는 응답속도가 빠르고 배면광(backlight)이 필요없으며, 휘도가 뛰어난 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 미래형 천연색 표시소자로서 최근 가장 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 전계발광 현상은 GaN, ZnS 및 SiC 등을 이용한 무기물 반도체에서 잘 개발되어 실제적인 표시소자로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전계발광 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공 증착으로만 이루어지므로 대형화가 어렵고 가격 또한 고가인 단점이 있다. 유기물을 이용한 전계발광 소자는 Kodak의 C. W. Tang에 의해 기능 분리된 다층구조의 소자가 발표된 이후, 경량화, 박막화 및 다양한 색상의 구현이 용이하고, 빠른 스위칭 속도와 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻을 수 있는 장점이 있어 실용적인 측면에서 주목을 받아 왔고 10여년의 연구실적을 통해 많은 발전을 거듭해 왔다. 그러나 현재 유기물 전계발광 소자에 있어서 해결해야 할 가장 큰 문제점들은 소자의 발광효율과 수명 그리고 대형화를 위한 방법의 정착이라고 할 수가 있다.

[0003] 이러한 문제점들을 해결하려는 관점에서 볼 때, 저분자를 이용한 소자는 합성 경로가 간단하고 발광 재료의 정제와 고순도화가 용이하여 높은 효율과 장수명이 기대되고 적절한 분자 설계를 통해서 삼원색의 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있는 장점을 가지고 있지만, 일반적으로 저분자는 용해성이 매우 떨어지므로 소자를 제작하기 위해서는 진공증착법을 사용해야 하기에 스펀코팅, 잉크젯 프린팅과 같은 방법을 사용하는 대면적화 공정에 적용하기에는 아직 어려움이 존재한다. 반면에 고분자를 이용한 전계발광 소자는 고분자의 높은 용해성을 이용한 스펀 코팅 혹은 프린팅 방법으로 간단히 박막을 형성할 수 있어 제조 공정이 간단하고 적은 비용으로 대면적화가 가능한 장점을 가지고 있지만 저분자 전계발광 소자에 비해 발광 효율이 낮고, 발광 고분자의 열화에 기인하여 소자의 수명이 줄어드는 문제가 발생한다. 이는 고분자 물질의 특성상 합성하는 과정에서 분자 사슬 내에 열화를 촉진하는 결함들이 존재하게 되고 불순물 정제가 어려워 고순도 물질을 얻기가 어렵기 때문이다. 따라서 두 재료의 장점을 수용하고 단점을 보완할 수 있는 새로운 재료의 개발이 시급하며 이는 고순도, 고효율을 가지며 분자설계가 용이하고 합성의 재현성이 있으며 실용적으로도 대형화에 적합한 재료 용액공정 가능한 저분자 재료가 필요하게 될 것이다.

[0004] 전계발광 소자의 효율을 높일 수 있는 방법으로 최근에 대두되고 있는 것은 전자의 여기에 의한 여기자 중 삼중항을 이용하는 방법이다. 일반적인 전계발광 소자의 발광 메카니즘(mechanism)은, 양극(anode)에서는 정공(hole)이 주입되고, 음극(cathode)에서는 전자(electron)가 주입되어, 상기 정공과 전자가 발광층에서 만나 재결합(recombination)하여 여기자(exciton)를 형성하고, 이 여기자가 방사붕괴(radiative decay)되면서 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다. 생성되는 여기자에는 일중항(singlet) 여기자와 삼중항(triplet) 여기자가 있는데, 그 생성확률은 1:3이다. 기존의 유기 EL 소자는 모두 일중항 여기자만이 발광에 기여하는 형광소자였다. 이 경우, 생성되는 여기자의 에너지 중 3/4는 전혀 이용되지 않는다는 얘기가 된다. 발광재료로 형광성 재료를 이용하는 한, 즉 여기 일중항 상태를 매개로 한 형광의 발광 프로세스를 이용하는 한, 내부 양자 효율로 25 %가 한계다. 더욱이 기관 재료의 굴절률 등이 빛의 추출 효율에 영향을 받으므로 실제 외부 양자 효율은 더욱 낮아져 최대 5 % 밖에 되지 않는다. 주입된 전자, 정공이 재결합할 때, 여기 일중항 상태에서 형광을 이용하는 한 이 제약이 가해지므로 재결합 결과 함께 발생하는 75 %의 삼중항 상태를 이용하여 발광 효율을 높이려는 시도가 오랫동안 계속되었다. 그러나 여기 삼중항 상태에서 일중항 기저 상태로의 천이는 금지 천이로, 보통은 비발광이고 이를 이용 하는데 어려움이 있다.

[0005] 약 10 여년 전 Ir, Pt 등의 각종 금속 착체를 저분자 또는 고분자 호스트에 도핑(dopping)한 후 이를 발광층으로 이용해 인광, 즉 여기 삼중항 상태도 이용하는 매우 고효율 전계발광 소자가 개발되었다. 1999년, Baldo 등이 발표한 이리듐착체[$\text{Ir}(\text{ppy})_3$: fac-tris(2-phenylpyridine) iridium]를 발광재료로 이용한 녹색소자는 이제까지

지의 상식을 뒤엎는 높은 외부양자효율을 보였다. 즉 발광층으로 Ir(ppy)₃을 카바졸 유도체에 도핑하고, Ir(ppy)₃의 삼중항 상태에서 나오는 인광으로, 외부 양자 효율 8 % (28 cd/A)의 고효율을 얻었다. 그 후 Tsutsui 등은 마찬가지로 Ir(ppy)₃를 이용한 소자로 도핑량을 6.5 wt %로 최적화하여 4 V의 구동전압으로 외부 양자 효율 13.7 %, 38.3 lm/W, 105 cd/A의 효율을 얻었다. 그리고 그 후 C. Adachi 등의 보고에서는 전자 수송 재료 3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1, 2, 4-triazole (TAZ)에 7 %의 Ir(ppy)₃를 도핑하고, 음극에 Al:Li 전극을 이용한 소자로 외부 양자 효율 15.4 %, 40 lm/W의 값이 보고되었고 내부 양자 효율로 환산하면 80 %에 대응한다고 한다. 이는 내부 양자 효율이 100 %이고 실제 외부 양자 효율도 15 %이상의 고효율을 넘는 전계 발광소자의 개발이 가능하게 되었다는 것을 의미한다.

[0006] 인광을 이용한 전계발광 소자에서는 호스트에서 여기된 여기자의 에너지가 얼마나 효율적으로 도핑 되어진 금속 착체(도펀트)로 전이되어지는가가 소자의 효율을 결정하기에 사용되는 호스트와 금속 착체의 선정이 소자의 성능에 있어서 중요한 변수로 작용한다. 또한 실제 소자가 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 발현하기 위해서는 사용되어지는 호스트가 열적, 전기적으로 안정해야 하며 이는 소자의 수명에도 커다란 영향을 미친다. 현재 인광용 호스트재료로 가장 많이 사용되고 있는 CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, 일본공개공보 제 1988-235946)는 진공증착시 균일한 비정질막을 형성하지만 증착 후 점차적으로 결정화되거나 응집되는 현상이 일어나고 막의 균일성이 없어져 발광효율이 떨어지고 소자의 수명을 단축하는 문제가 발생하고 있다. 따라서 이를 보완한 높은 결정 안정성을 갖고, 높은 효율과 장수명을 가지는 호스트재료의 개발은 전계발광 소자에 있어서의 시급한 당면과제이다.

[0007] 또한 발광효율적인 면에서는 버퍼층(buffer layer), 정공수송층(hole transporting layer), 전자전달층(electron transporting layer), 정공차단층(hole blocking layer) 등과 같은 다층 구조(multilayer system)를 이용하지 않으면 고효율 및 고휘도의 발광특성을 기대하기는 불가능하다. 그리고 실제 소자가 고효율 및 고휘도의 발광 특성을 발현하기 위해서는 각각의 기능층(functional layer)들이 소자 작동시에 열적으로 또한 전기적으로 안정해야 하는데, 특히 정공수송층으로 사용되는 재료의 열적 그리고 전기적 안정성은 소자의 수명에 큰 영향을 미친다. 이는 전압을 걸어주었을 때 소자에서 발생하는 열로 인하여 열안정성이 낮은 분자는 결정 안정성(morphological stability)이 낮아 재배열현상이 일어나게 되고, 결국 국부적으로 결정화가 발생되어 발광효율이 떨어지게 되는 등의 문제가 야기되므로 결국 소자의 수명을 단축시키게 된다. 현재 많이 사용되고 있는 TPD[N,N'-bis (3-methyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine] 또는 α-NPD의 유리전이온도(Tg)는 각각 60 °C 및 96 °C로 그리 높은 편은 아니다. 이들 정공수송성 재료의 진공증착막은 균일한 비정질막을 형성하지만 증착 후 점차적으로 결정화되거나 응집되는 현상이 일어나고 막의 균일성이 없어져서 결국 소자의 수명을 저하시킨다. 실제 옥외용도나 차량용도로 사용하고자 하면, 85 °C에서의 구동 또는 보존이 요구되고 100 °C 이상의 Tg가 요구된다. 따라서 이를 보완한 높은 열안정성과 높은 Tg를 갖는 정공수송성 재료의 개발 또한 시급한 당면과제이다.

[0008] 이와 같은 배경 아래 본 발명자들은 기존에 알려진 저분자 또는 고분자 재료의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입한 즉, 분자결합이 없으며, 높은 효율을 가질 수 있고, 정제하기 쉬우며, 또한 분자량이 적음에도 불구하고 유기 용매에 높은 용해성을 가져 쉽게 박막을 형성할 수 있는 전계발광 소자용 재료를 개발하였고 이는 인광 호스트, 발광층, 전하주입 및 수송이 가능한 재료로 사용이 용이하며 또한 페닐피라졸을 기본 분자골격으로 한 우수한 열안정성을 가진 재료를 개발하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본공개공보 제 1988-235946(공개일 1988.09.30)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제 2012-0114118(공개일 2012.10.16)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 기존에 알려진 저분자와 고분자의 단점을 보완하고 이들의 장점을 도입하여 분자결합이 없고,

열적 안정성이 우수하고 정제하기 쉬우며 용해성이 뛰어나 습식공정으로도 박막을 쉽게 형성할 수 있는 페닐피라졸 유도체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 페닐피라졸 유도체를 포함하여 보다 우수한 발광특성을 가진 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

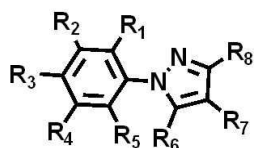
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 페닐피라졸 유도체 및 이를 전하주입 및 수송층, 인광호스트 및 발광층으로 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[0013] 보다 상세하게는 본 발명의 페닐피라졸 유도체는 증착 및 용액공정으로 전기소자에 용이하게 적용될 수 있으며 높은 열 안정성, 결정 안정성, 유기용매에 대한 높은 용해성과 탁월한 용액상 박막형성능, 그리고 금속착체 (metal ligand)와의 용이한 에너지 전이 특성 및 상용성을 가지고 있어 유기 전계 발광 소자의 제작에 있어서 인광 호스트(Host)등 발광 재료로서 사용이 가능하다.

[0014] 본 발명의 페닐피라졸 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0015] [화학식 1]



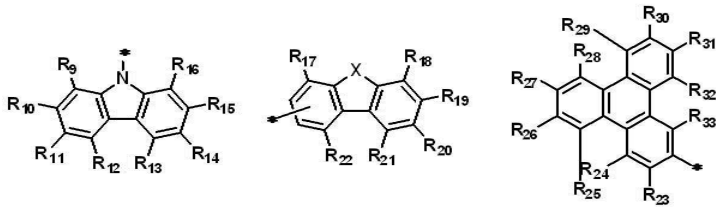
[0016] [상기 화학식 1에서,

[0017] R₁ 내지 R₈는 서로 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 할로젠 원자, 니트로기, 치환 또는 비치환의 (C6-C40)아릴기, 치환 또는 비치환의 (C2-C40)헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 (C1-C20)알킬기, 치환 또는 비치환의 (C6-C40)시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 (C2-C40)아미노기, 치환 또는 비치환의 (C1-C40)알콕시기, 치환 또는 비치환의 (C6-C30)아릴옥시기, 치환 또는 비치환의 (C1-C20)알킬아미노기, 치환 또는 비치환의 (C1-C20)알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 (C6-C30)알릴실릴기, 치환 또는 비치환의 (C1-C50)아릴아미노기, 치환 또는 비치환의 (C6-C40)시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환의 (C1-C20)알킬렌기로부터 선택된다.]

[0019] 본 발명의 페닐피라졸 유도체는 중심에 페닐피라졸 구조를 가져, 발광효율이 높고 수명특성이 높으며, 또한 페닐피라졸구조에 다양한 치환기를 도입하여 저분자의 장점인 정제가 용이하고 고분자의 장점인 용매에 대한 용해도가 높아 용액공정이 가능해 박막형성이 용이하다.

[0020] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 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 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 상기 R₁ 내지 R₈는 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나는 하기 구조로부터 선택되는 것일 수 있다.



[0022]

[0023]

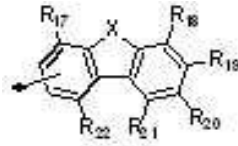
[상기구조식에서,

[0024]

X는 -O-, 또는 -S-이고;

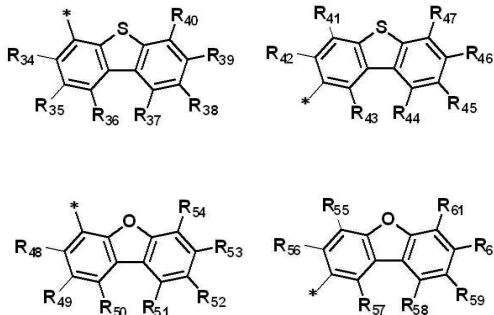
[0025]

R₉ 내지 R₃₃은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로겐, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]



[0026]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 는 하기 구조로부터 선택될 수 있다.



[0027]

[0028]

[상기에서,

[0029]

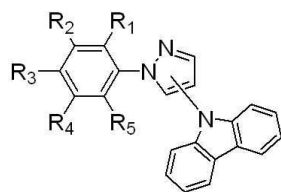
R₃₄ 내지 R₆₁은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬, (C1-C10)알콕시, (C3-C20)시클로알킬, 모노 또는 디 (C1-C10)알킬아미노, (C6-C20)아릴, (C2-C20)헤테로아릴, (C6-C20)아릴이 치환된 (C2-C20)헤테로아릴, 트리(C1-C10)알킬실릴, 트리(C6-C20)아릴실릴, 디(C1-C10)알킬(C6-C20)아릴실릴, (C1-C10)알킬디(C6-C20)아릴실릴, 또는 할로겐, (C1-C20)알킬, 할로(C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴 및 (C2-C20)헤테로아릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상으로 치환된 (C6-C20)아릴이다.]

[0030]

본 발명의 페닐피라졸 유도체인 상기 화학식 1은 하기 화학식 2내지 4로 표시될 수 있다.

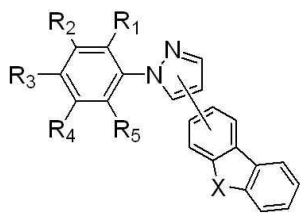
[0031]

[화학식 2]



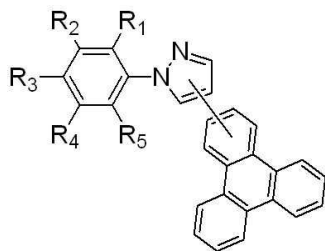
[0032]

[0033] [화학식 3]



[0034]

[0035] [화학식 4]



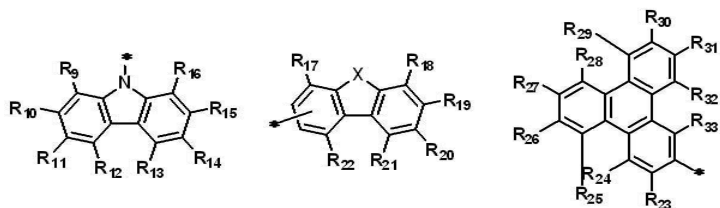
[0036]

[0037] [상기 화학식 2 내지 4에서,

[0038] X는 -O- 또는 -S-이고;

[0039] R1 내지 R5는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0040] 구체적으로 상기 화학식 2 내지 4의 R1 내지 R5 중 적어도 하나는 하기 구조로부터 선택되는 것일 수 있다.



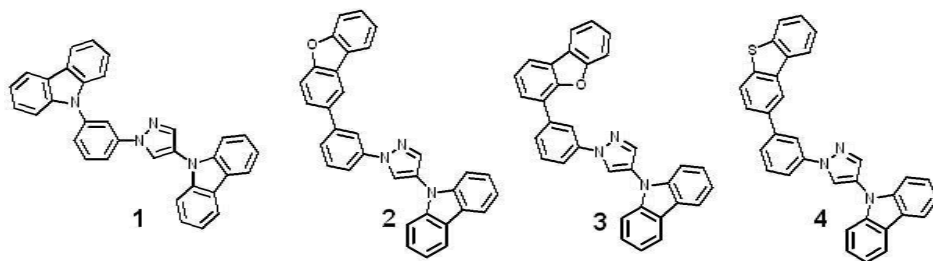
[0041]

[0042] [상기 구조식에서,

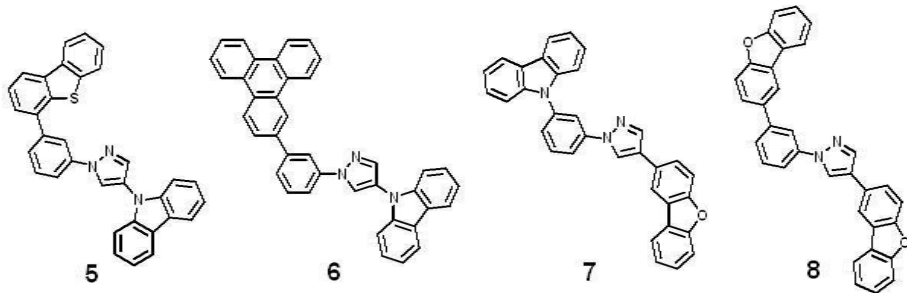
[0043] X는 -O- 또는 -S-이고;

[0044] R9 내지 R38은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, 할로(C1-C10)알킬 또는 (C1-C10)알콕시이다.]

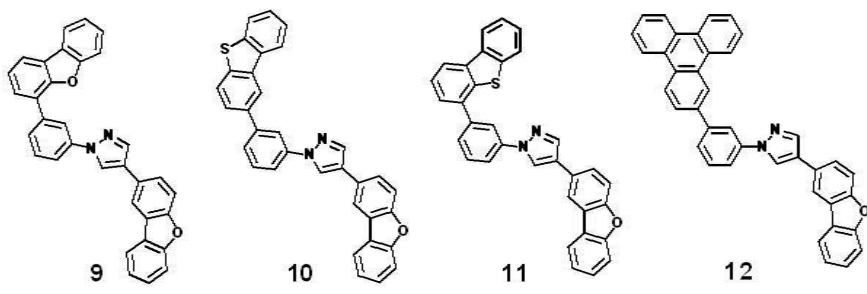
[0045] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1은 하기 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.



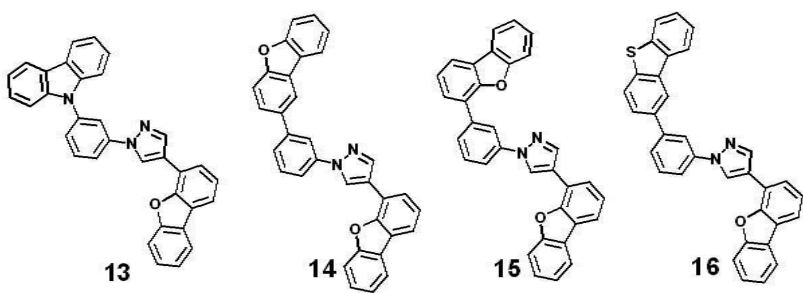
[0046]



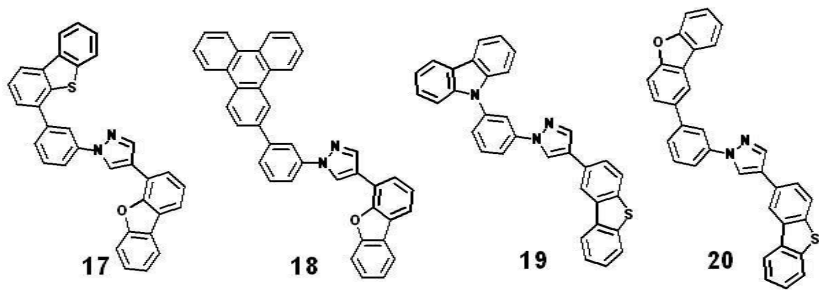
[0047]



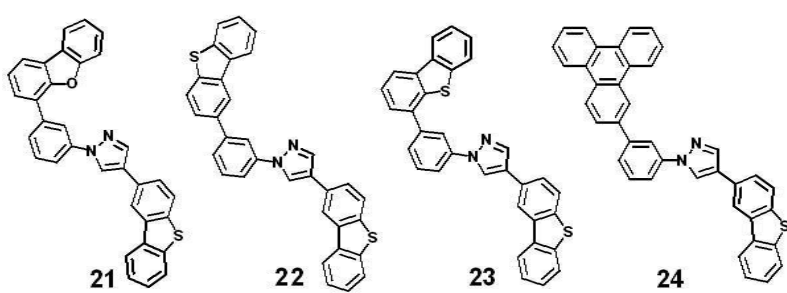
[0048]



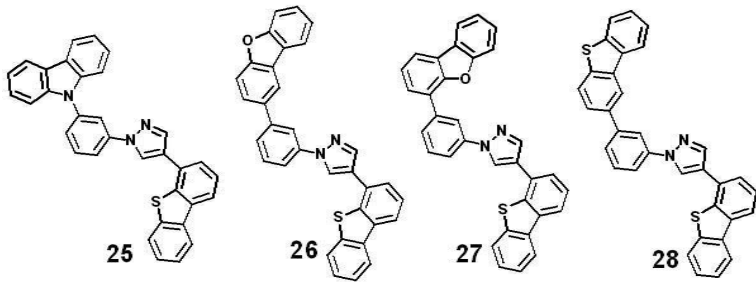
[0049]



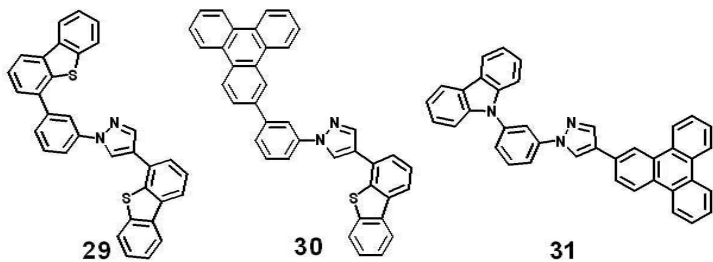
[0050]



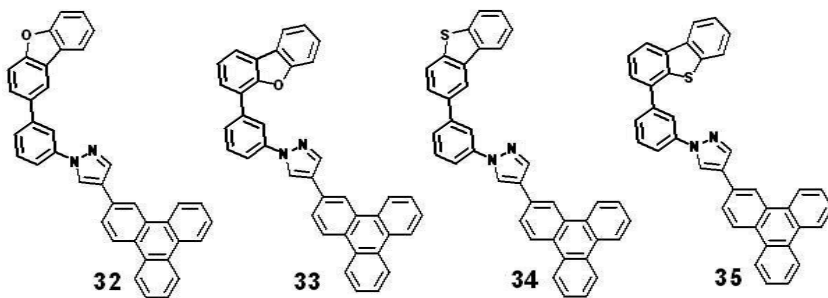
[0051]



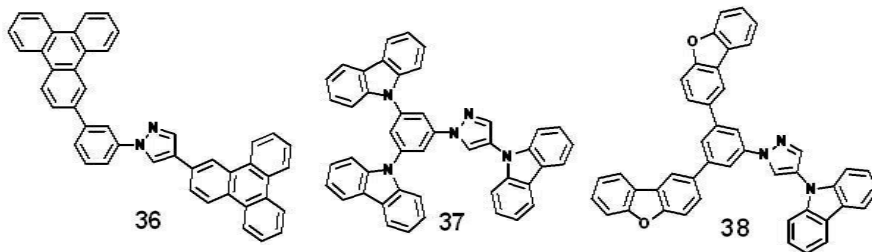
[0052]



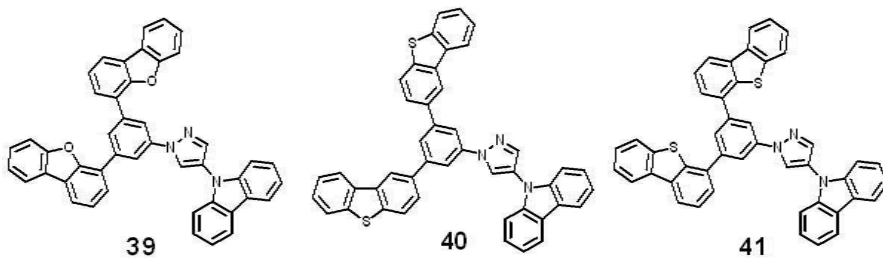
[0053]



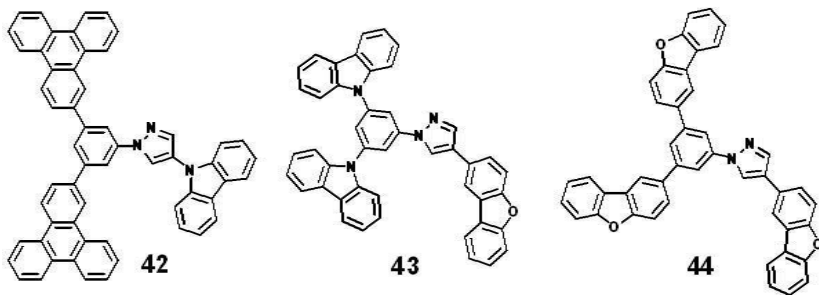
[0054]



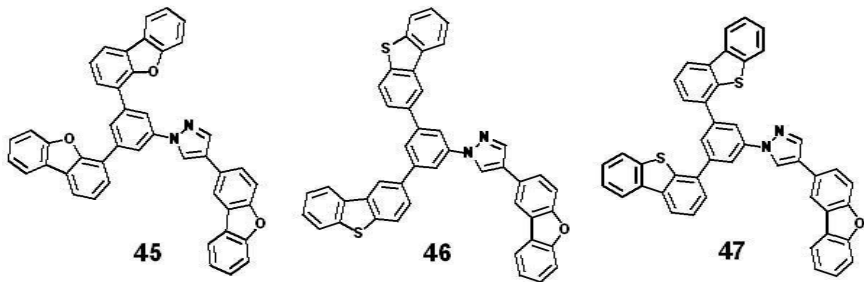
[0055]



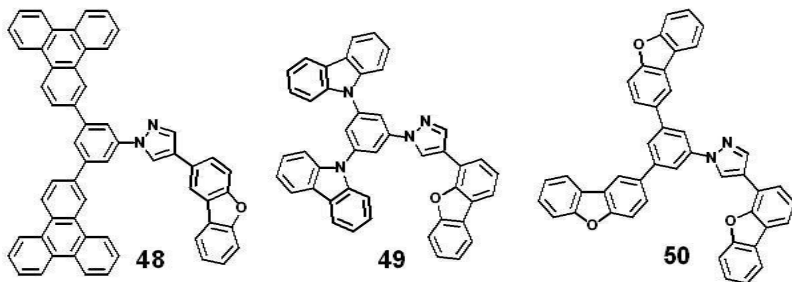
[0056]



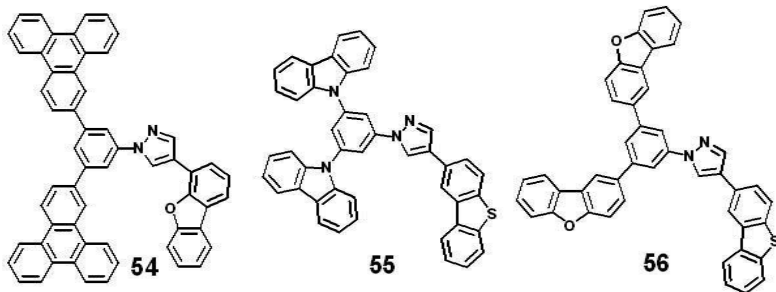
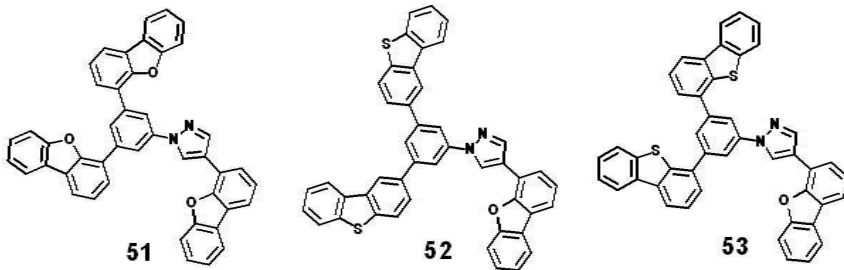
[0057]



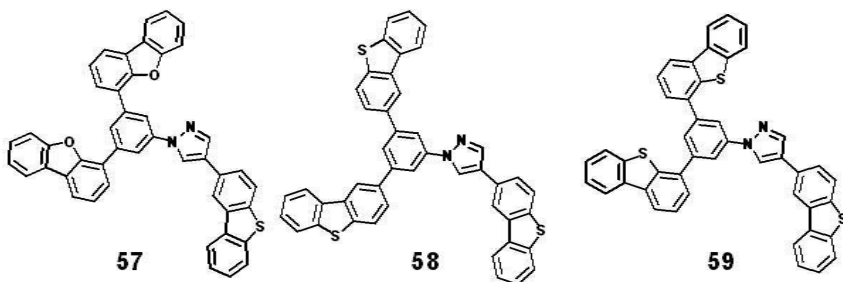
[0058]



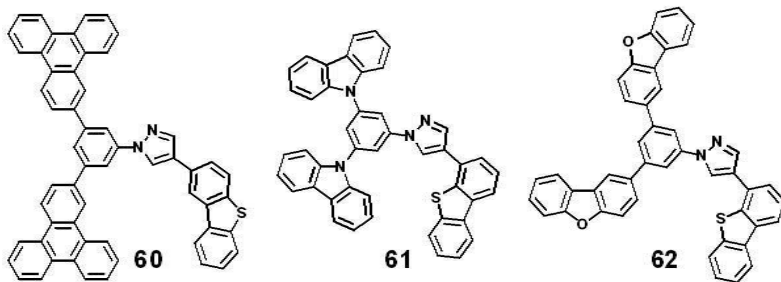
[0059]



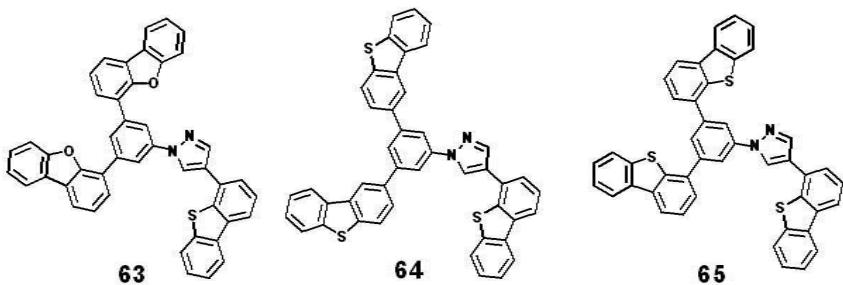
[0060]



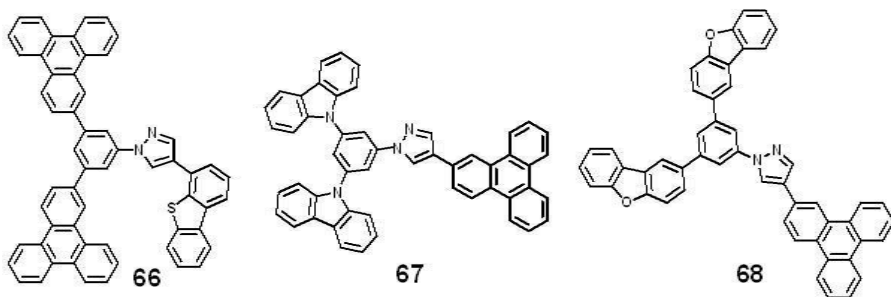
[0061]



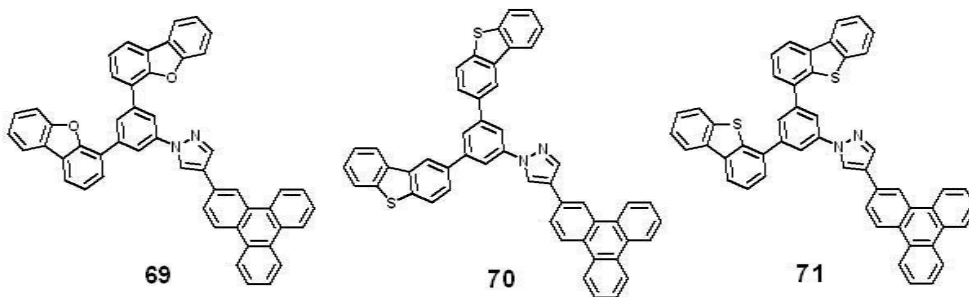
[0062]



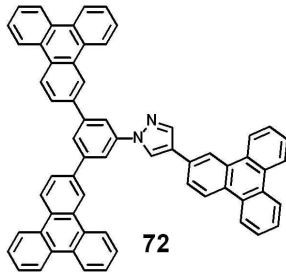
[0063]



[0064]



[0065]



[0066]

[0067]

또한 본 발명은 본 발명의 페닐피라졸 유도체를 유기물층에 포함하는 유기 전계 발광소자를 제공하며, 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자는 한 쌍의 전극사이에 한 층이상의 유기물층을 포함하는 것일 수 있다.

[0068]

또한 본 발명의 유기 전계 발광소자의 유기물층은 발광층, 전하주입층, 전하수송층 및 정공수송층을 포함할 수 있으며, 상기 유기물층인 발광층, 전하주입층, 전하수송층 및 정공수송층에서 선택되는 어느 한 층에 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 페닐피라졸 유도체를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 발광층에 본 발명의 페닐피라졸 유도체를 포함하며 인광도판트를 더 포함할 수 있다.

[0069]

본 발명의 일 실시예에 따른 인광도판트는 한정이 있는 것은 아니며, 당업자로서 사용가능한 것이라면 모두 가능하다.

[0070]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광소자는 본 발명의 페닐피라졸 유도체 0.1 내지 99.9 중량%와 폴리아릴렌계 또는 폴리(p-페닐렌 비닐렌)계 발광 물질 99.9 내지 0.1 중량%의 혼합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 이러한 혼합물이 유기 전계 발광소자의 유기물층중 발광층에 포함될 수 있다.

[0071]

이하 보다 상세하게 본 발명의 유기 전계 발광소자에 대해 설명한다.

[0072]

본 발명은 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드 및 캐소드 사이에 적용되며, 상기 화학식 1로 표시되는 페닐피라졸 유도체 화합물을 포함하는 층을 구비한 유기전계발광소자를 제공한다.

[0073]

이 때, 상기 페닐피라졸 유도체 화합물의 함유된 층은 상기 애노드 및 캐소드 사이의 발광층인 것이 바람직하며, 애노드 및 캐소드 사이에는 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 층을 더 포함할 수 있다.

[0074]

또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 발광층의 두께는 0.5nm 내지 500nm인 것이 바람직하다.

[0075]

구체적인 예로서, 정공수송층(HTL : Hole Transporting Layer)이 추가로 적층될 수 있고, 상기 캐소드와 상기 유기발광층 사이에 전자수송층(ETL : Electron Transporting Layer)이 추가로 적층되어 있는 것일 수 있는데, 상기 정공수송층은 애노드로부터 정공을 주입하기 쉽게 하기 위하여 적층되는 것으로서, 상기 정공수송층의 재료로는 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되는데, 주로 트리페닐아민계 화합물을 기본 골격으로 하는 디아민, 트리아민 또는 테트라아민 유도체를 사용할 수 있다.

[0076]

본 발명에서도 상기 정공수송층의 재료로서 당업계에 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 N,N'-비스(3-메틸페닐)N,N' 디페닐-[1,1-비페닐]4,4'-디아민(TPD) 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N' 디페닐 벤지딘(α -NPD) 등을 사용할 수 있다.

[0077]

상기 정공수송층의 하부에는 정공주입층(HIL: Hole Injecting Layer)을 추가적으로 더 적층할 수 있는데, 상기 정공주입층 재료 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 CuPc(copper phthalocyanine) 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인 TCTA(4,4',4"-tri(N-carbazolyl)triphenyl-amine), m-MTDATA(4,4'4"-tris-(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine) 등을 사용할 수 있다.

[0078]

또한 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자에 사용되는 상기 전자수송층은 캐소드로부터 공급된 전자를 유기발광층으로 원활히 수송하고 상기 유기발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제함으로써 발광층 내에서 재결합할 수 있는 기회를 증가시키는 역할을 한다. 상기 전자수송층 재료로는 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있음은 물론이며, 예를 들어 옥사디아졸 유도체인 PBD, BMD, BND 또는 Alq₃등을 사용할 수 있다.

[0079]

한편, 상기 전자수송층의 상부에는 캐소드로부터의 전자 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 전력효율을 개선시

키는 기능을 수행하는 전자주입층(EIL: Electron Injecting Layer)을 더 적층시킬 수도 있는데, 상기 전자주입층 재료 역시 당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, LiF, Liq, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.

[0080] 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자는 표시소자, 디스플레이 소자 및 단색, 풀칼라, 또는 백색 조명용 소자 등에 사용될 수 있다.

[0081] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 구조를 나타내는 단면도이다. 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자는 애노드(20), 정공수송층(40), 유기발광층(50), 전자수송층(60) 및 캐소드(80)을 포함하며, 필요에 따라 정공주입층(30)과 전자주입층(70)을 더 포함할 수 있으며, 그 이외에도 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하며, 정공저지층 또는 전자저지층을 더 형성시킬 수도 있다.

[0082] 도 1을 참조하여 본 발명의 유기 전계 발광소자 및 그 제조방법에 대하여 살펴보면, 다음과 같다. 먼저 기판(10) 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅하여 애노드(20)을 형성한다. 여기에서 기판(10)으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기 기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

[0083] 상기 애노드(20) 전극 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공주입층(30)을 형성한다. 그 다음으로 상기 정공주입층(30)의 상부에 정공수송층 물질을 진공 열증착 또는 스핀 코팅하여 정공수송층(40)을 형성한다. 이어서, 상기 정공수송층(40)의 상부에 유기발광층(50)을 적층하고 상기 유기발광층(50)의 상부에 선택적으로 정공저지층(미도시)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법으로서 박막을 형성할 수 있다. 상기 정공저지층은 정공이 유기발광층을 통과하여 캐소드로 유입되는 경우에는 소자의 수명과 효율이 감소되기 때문에 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 레벨이 매우 낮은 물질을 사용함으로써 이러한 문제를 방지하는 역할을 한다. 이 때, 사용되는 정공 저지 물질은 특별히 제한되지는 않으나 전자수송능력을 가지면서 발광 화합물보다 높은 이온화 포텐셜을 가져야 하며 대표적으로 BA1q, BCP, TPBI 등이 사용될 수 있다.

[0084] 이러한 정공저지층 위에 전자수송층(60)을 진공 증착 방법, 또는 스핀 코팅 방법을 통해 증착한 후에 전자주입층(70)을 형성하고 상기 전자주입층(70)의 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공 열증착하여 캐소드(80) 전극을 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca) 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등을 사용할 수 있으며, 전면 발광 소자를 얻기 위해서는 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있다.

[0085] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 정공주입층, 정공수송층, 전자저지층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층 및 전자주입층으로부터 선택된 하나 이상의 층은 단분자 증착방식 또는 용액공정에 의하여 형성될 수 있으며, 본 발명에 따른 유기전계발광소자는 표시소자, 디스플레이소자 및 단색 또는 백색 조명용 소자에 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0086] 본 발명의 페닐피라졸 유도체는 높은 열 안정성, 결정 안정성 그리고 금속착체(metal ligand)와의 용이한 에너지 전이 특성을 가지고 있어 이를 채용한 유기 전계 발광소자의 발광특성과 수명특성을 높일 수 있다.

[0087] 또한 본 발명의 페닐피라졸 유도체는 정제가 용이하여 순도가 높으며, 용해도가 또한 높아, 컬러 구현이 용이하고 용액공정이 가능하여 용이하게 박막형성이 가능하여 대면적화, 대량생산이 가능한 장점을 가진다.

[0088] 또한 본 발명의 페닐피라졸 유도체를 포함한 유기 전계 발광소자는 효율적인 호스트-도펀트간 에너지 전달 메카니즘을 가져 전자 밀도 분포의 개선 효과를 가지며 이에 따라 고효율 및 장수명을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

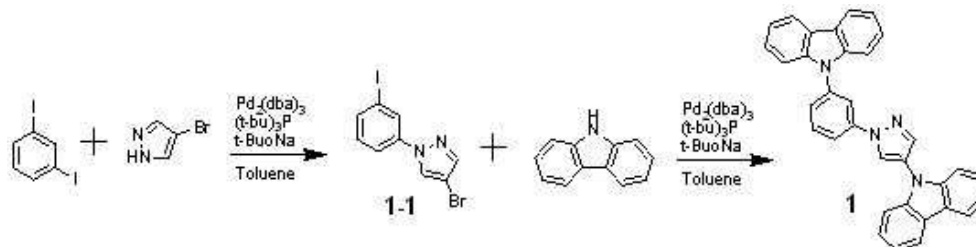
[0089] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 모식도를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0090] 이하는 본 발명의 페닐피라졸 유도체의 제조방법 및 이를 이용한 발광소자의 제조 및 그의 성능에 대하여 실시예를 통하여 구체적으로 살펴본다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본

발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0091] [제조예 1] 화합물 1의 제조



[0092]

[0093] 화합물 1-1의 제조

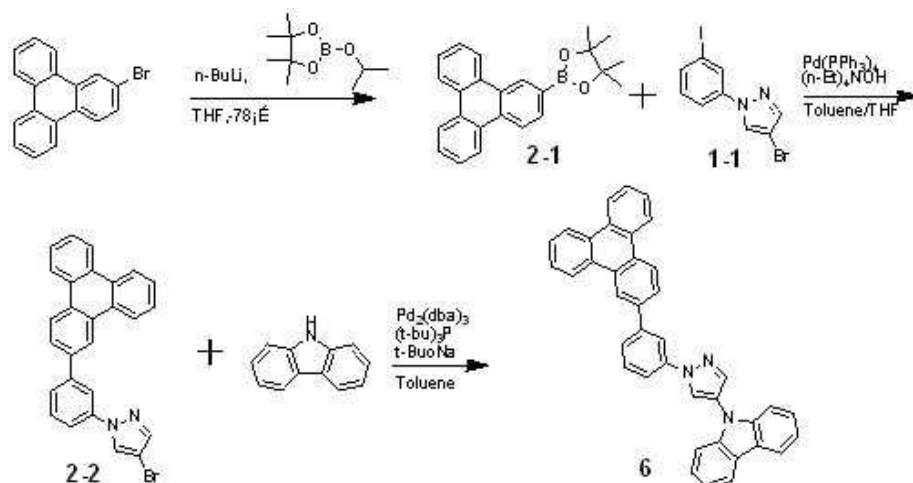
[0094] 질소 가스 분위기하에서, 500 mL의 둥근바닥 플라스크에 1,3-다이오도벤젠 20g(60.6mmol), 4-브로모-1H-피라졸 8.46g(57.6mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 2.7g(0.05eq), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 49g(4.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 5.7mL(0.2eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (400mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배스를 이용하여 80℃로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 톨루엔 용매를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 1-1 14.2g(수율: 67%)을 얻었다.

[0095] 화합물 1의 제조

[0096] 질소 가스 분위기하에서, 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 1-1 1.5g(4.5mmol), 9-H-카바졸 1.56g(9.3mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.2g(0.05eq), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 3.6g(4.00eq) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 1.1mL(0.2eq)를 넣고, 무수 톨루엔 (150mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배스를 이용하여 130℃로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 1 1.23g(수율: 57%)을 얻었다.

[0097] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.451(s, 1H), 8.172(s, 1H), 7.968(s, 1H), 7.771-7.754(d, 2H), 7.730-7.709(d, 1H), 7.692-7.668(t, 1H), 7.620-7.595(m, 3H), 7.570-7.528(m, 4H), 7.224-7.191(t, 2H), 7.177-7.144(t, 2H), 7.17-7.051(m, 4H).

[0098] [제조예 2] 화합물 6의 제조



[0099]

[0100] 화합물 2-1의 제조

[0101] 2-브로모트리페닐렌 10g(32.55mmol)을 무수 THF (100mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78℃로 냉각한 후, n-부틸리튬 30mL(48.83mmol)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 26.57mL(130.2mmol)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하여 재결정시켜 화합물 2-1 9.6g(수율: 83%)을 수득하였다.

[0102] 화합물 2-2의 제조

[0103] 250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 1-1 3g(8.6mmol), 화합물 2-1 2.98g(8.42mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.3g(0.26mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 12mL를 넣고, 무수 톨루엔 (110mL)와 무수 THF (30mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 90℃에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 2-2 2.4g(수율: 62%)을 얻었다.

[0104] 화합물 6의 제조

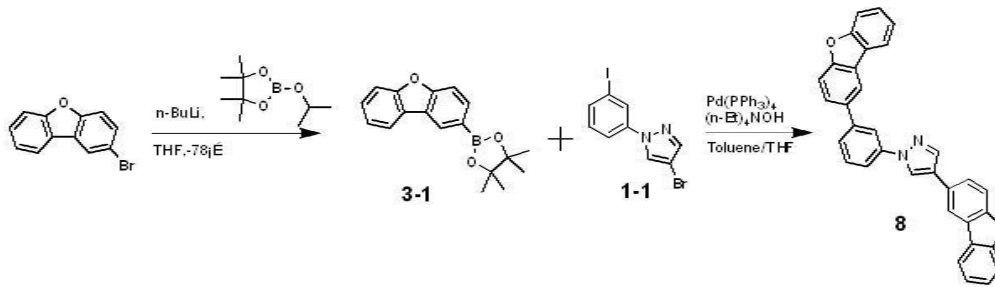
[0105] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 2-2 1.3g(2.89mmol), 9-H-카바졸 0.53g(3.18 mmol), 트리스디벤질리튬아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.13g(0.16mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.26g(12.73mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 0.7mL(1.48mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (60mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 130℃로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 6 0.97g(수율: 63%)을 얻었다.

[0106] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.347(s, 1H), 8.963-8.945(d, 1H), 8.905-8.887(d, 1H), 8.680(s, 1H), 8.521-8.506(d, 1H), 8.391-8.327(d, 2H), 8.270(s, 1H), 8.204-8.186(m, 2H), 7.926-7.763(m, 7H), 7.731-7.713(d,

1H), 7.691-7.673(d, 1H), 7.287-7.254(t, 2H), 7.184-7.152(t, 2H).

[0107]

[제조예 3] 화합물 8의 제조



[0108]

[0109]

화합물 3-1의 제조

[0110]

2-브로모디벤조퓨란 10g(40.47mmol)을 무수 THF (200mL)에 용해시켰다. 상기 혼합물을 -78℃로 냉각한 후, n-부틸리튬 38mL(60.71mmol)를 서서히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란 (2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 33mL(161.88mmol)을 첨가하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하여 농축한 후, n-헥산을 사용하여 재결정시켜 화합물 3-1 8.4g(수율: 70%)을 수득하였다.

[0111]

화합물 8의 제조

[0112]

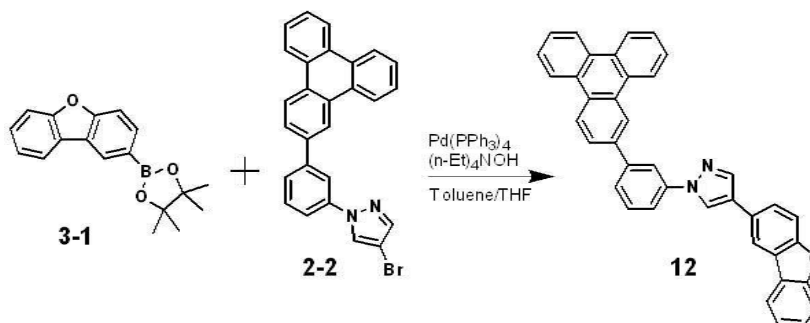
100 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 3-1 1.2g(3.1mmol), 화합물 1-1 2.3g(6.49mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.29g(0.25mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 9mL를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)와 무수 THF (20mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 120℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 8 1.0g(수율: 60%)을 얻었다.

[0113]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.019(s, 1H), 8.571(s, 1H), 8.088(s, 1H), 8.062-8.051(d, 2H), 7.842-7.807(m, 1H), 7.701-7.691(d, 2H), 7.596-7.562(m, 6H), 7.414-7.395(d, 2H), 7.236-7.203(t, 2H), 7.170-7.137(t, 2H).

[0114]

[제조예 4] 화합물 12의 제조



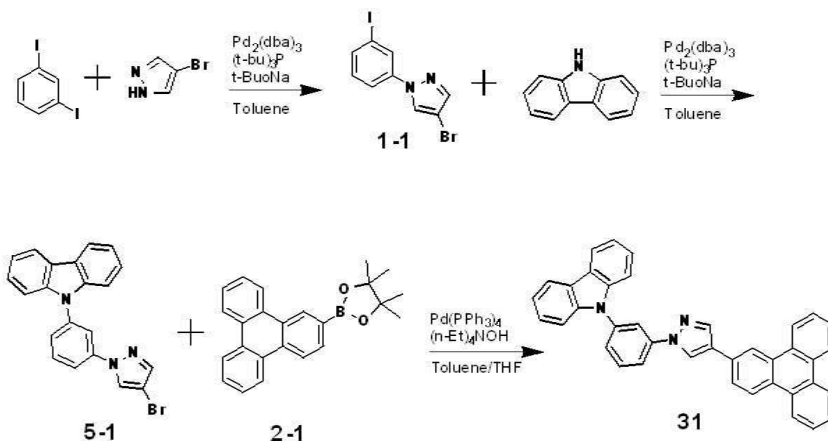
[0115]

[0116] 화합물 12의 제조

[0117] 100 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 3-1 0.96g(3.27mmol), 화합물 2-2 1.4g(3.12mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.29g(0.25mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 6.6mL를 넣고, 무수 톨루엔 (30mL)와 무수 THF (10mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 120°C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 12 1.1g(수율: 65%)을 얻었다.

[0118] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.304(s, 1H), 8.931-8.944(d, 1H), 8.932-8.914(d, 1H), 8.721(s, 1H), 8.571(s, 1H), 8.546-8.531(d, 1H), 8.371-8.353(d, 2H), 8.177-8.150(m, 3H), 7.907-7.753(m, 7H), 7.709-7.665(m, 3H), 7.536-7.518(d, 1H), 7.338-7.305(t, 1H), 7.277-7.244(t, 1H).

[0119] [제조예 5] 화합물 31의 제조



[0120]

[0121] 화합물 5-1의 제조

[0122] 질소 가스 분위기하에서, 250 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 1-1 5g(14.33mmol), 9-H-카바졸 2.35g(14mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.66 g(0.72mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 5.56g(56.17mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 3.4mL(7.16mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (120mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 베쓰를 이용하여 70°C로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 5-1 3.6g(수율: 65%)을 얻었다.

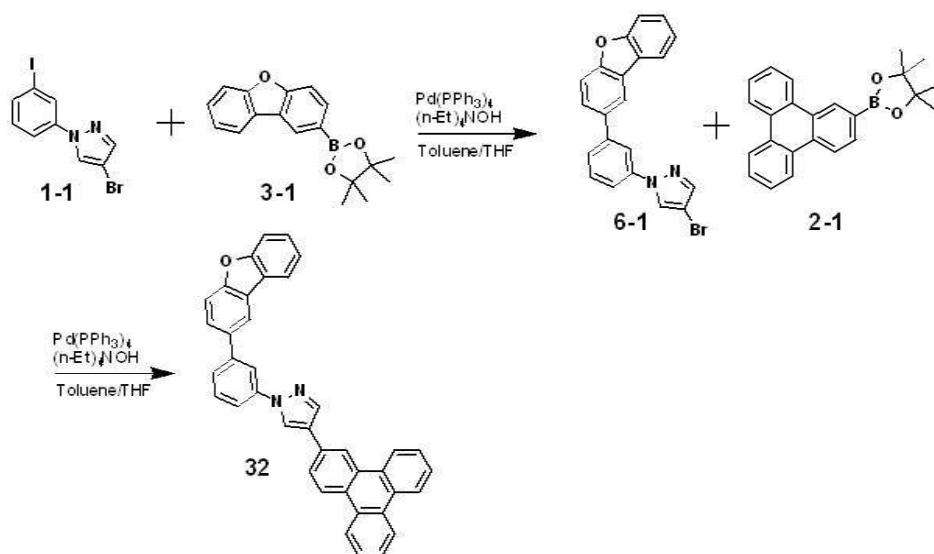
[0123] 화합물 31의 제조

[0124] 100 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 5-1 1.2g(3.1mmol), 화합물 2-1 1.15g(3.25mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.29g(0.25mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 8.7mL를 넣고, 무수 톨루엔 (30mL)와 무수 THF (10mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음,

120℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 31 0.9g(수율: 54%)을 얻었다.

[0125] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.255(s, 1H), 8.951-8.934(d, 1H), 8.929-8.911(d, 1H), 8.721(s, 1H), 8.549-8.534(d, 1H), 8.369-8.351(d, 2H), 8.272(s, 1H), 8.201-8.183(d, 1H), 8.074(s, 1H), 7.872-7.663(m, 11H), 7.281-7.248(t, 2H), 7.191-7.158(t, 2H).

[0126] [제조예 6] 화합물 32의 제조



[0127]

[0128] 화합물 6-1의 제조

[0129] 250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 1-1 2.5g(7.16mmol), 화합물 3-1 2.1g(7.02mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.25g(0.22mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 10mL를 넣고, 무수 톨루엔 (60mL)와 무수 THF (20mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 90℃에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 6-1 1.6g(수율: 57%)을 얻었다.

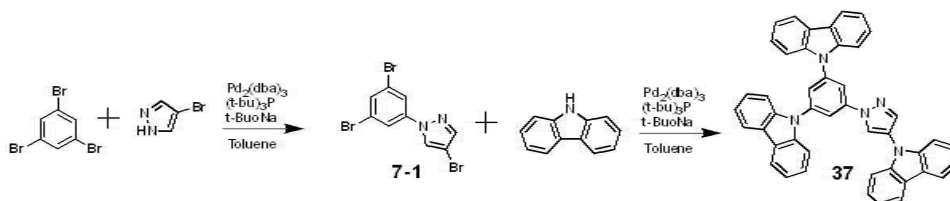
[0130] 화합물 32의 제조

[0131] 100 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 6-1 1.3g(3.34 mmol), 화합물 2-1 1.21g(3.41mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.12g(0.1mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 5mL를 넣고, 무수 톨루엔 (30mL)와 무수 THF (10mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 12℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 32를 얻었다.

1.3g(수율: 73%)을 얻었다.

[0132] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.256(s, 1H), 8.929-8.911(d, 1H), 8.898-8.880(d, 1H), 8.721(s, 1H), 8.519(d, 1H), 8.340-8.325(d, 2H), 8.301(s, 1H), 8.212(s, 1H), 8.199-8.181(d, 1H), 8.147(s, 1H), 7.894-7.755(m, 7H), 7.707-7.668(q, 3H), 7.513-7.495(d, 1H), 7.330-7.297(t, 1H), 7.265-7.232(t, 1H).

[0133] [제조예 7] 화합물 37의 제조



[0134]

[0135] 화합물 7-1의 제조

[0136] 질소 가스 분위기하에서, 500 mL의 둥근바닥 플라스크에 1,3,5-트리브로모벤젠 20g(63.53mmol), 4-브로모-1H-피라졸 9.15g(62.26mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 2.9g(3.18mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 47.7g(50.83mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 수용액 15mL(31.77mmol)를 넣고, 무수 톨루엔(400mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 80°C로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 톨루엔 용매를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 7-1 13.2g(수율: 55%)을 얻었다.

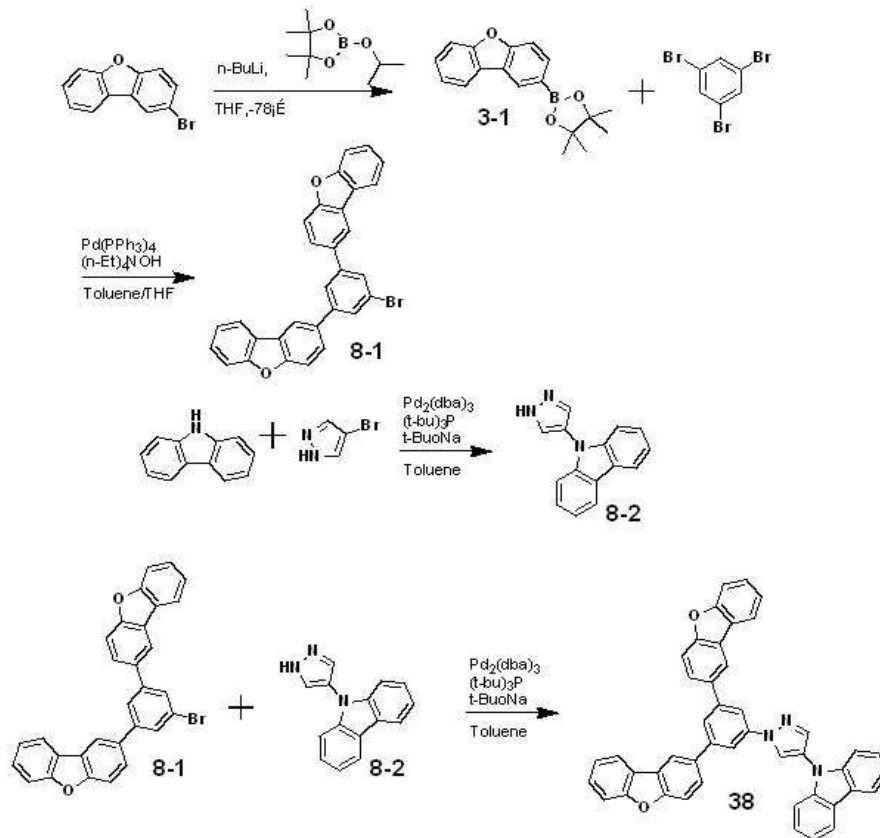
[0137] 화합물 37의 제조

[0138] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 7-1 1.0g(2.63mmol), 9-H-카바졸 1.36g(8.14mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.19g(0.21mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa)8.06g(81.4mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 수용액 1.0mL(2.1mmol)를 넣고, 무수 톨루엔(50mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 130°C로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 37 1.1g(수율: 65%)을 얻었다.

[0139] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.892(s, 1H), 8.312(s, 1H), 8.199(s, 1H), 8.063(s, 2H), 7.746-7.714(t, 6H), 7.698-7.681(d, 6H), 7.275-7.242(t, 6H), 7.188-7.155(m, 6H).

[0140]

[제조예 8] 화합물 38의 제조



[0141]

[0142]

화합물 8-1의 제조

[0143]

250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 1,3,5-트리브로모벤젠 3g(9.53mmol), 화합물 3-1 5.61g(19.1mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.88g(0.73mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 27mL를 넣고, 무수 톨루엔 (150mL)와 무수 THF (40mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 90°C에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=4:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 8-1 3.3g(수율: 71%)을 얻었다.

[0144]

화합물 8-2의 제조

[0145]

질소 가스 분위기하에서, 500 mL의 둥근바닥 플라스크에 9-H-카바졸 6.69g(40.01mmol), 4-브로모-1H-피라졸 6g(40.83mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 1.5g(1.633mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 15.85g(160.03mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 4mL(8.17mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (400mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배스를 이용하여 90°C로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:톨루엔=5:1)를 사용하여 분리 및 정제하여 화합물 8-2 2.3g(수율: 56%)을 얻었다.

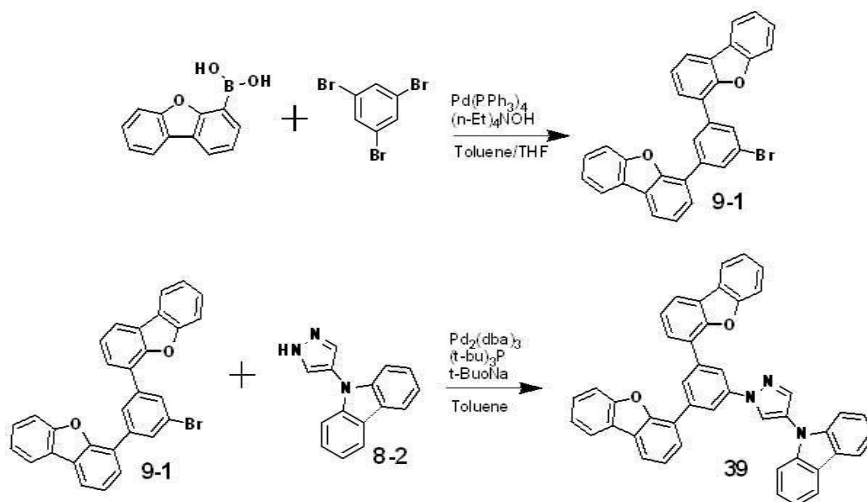
[0146] 화합물 38의 제조

[0147] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 8-1 1.5g(3.07mmol), 화합물 8-2 0.72g(3.07 mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.11g(0.12mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.21g(12.26mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀($(t\text{-Bu})_3\text{P}$) 수용액 0.3mL(0.61mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 베쓰를 이용하여 130°C로 올린 후, 반응 혼합물을 48시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 38 0.9g(수율: 46%)을 얻었다.

[0148] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.845(s, 1H), 8.523(s, 1H), 8.325(s, 1H), 8.247(s, 2H), 8.204(s, 2H), 7.770-7.682(m, 10H), 7.543-7.525(d, 2H), 7.341-7.308(t, 2H), 7.284-7.244(m, 4H), 7.187-7.155(t, 2H).

[0149]

[0150] [제조예 9] 화합물 39의 제조



[0151]

[0152] 화합물 9-1의 제조

[0153] 250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 1,3,5-트리브로모벤젠 5g(15.88mmol), 디벤조퓨란-4-브론산 6.74g(31.77mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.47g(1.27mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드($(n\text{-Et})_4\text{NOH}$) 수용액 45mL를 넣고, 무수 톨루엔 (150mL)와 무수 THF (40mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 90°C에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=4:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 9-1 5.6g(수율: 72%)을 얻었다.

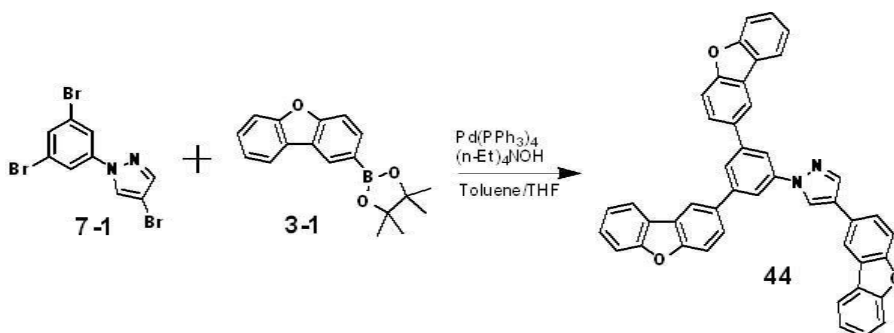
[0154] 화합물 39의 제조

[0155] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 9-1 1.5g(3.07mmol), 화합물 8-2 0.72g(3.07 mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.11g(0.12mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.21g(12.26mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀($(t\text{-Bu})_3\text{P}$) 수용액 0.3mL(0.61mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 베쓰를 이용하여 130°C로 올린 후, 반응 혼합물을 48시간동안 교

반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 39 1.1g(수율: 56%)을 얻었다.

[0156] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.842(s, 1H), 8.496(s, 1H), 8.320(s, 1H), 8.313(s, 2H), 7.829-7.811(d, 2H), 7.789-7.771(d, 2H), 7.736(s, 1H), 7.721-7.707(d, 2H), 7.691(s, 2H), 7.676(s, 1H), 7.588-7.570(d, 2H), 7.742-7.442(t, 2H), 7.351-7.319(t, 2H), 7.290-7.240(q, 4H), 7.187-7.155(t, 2H).

[0157] [제조예 10] 화합물 44의 제조



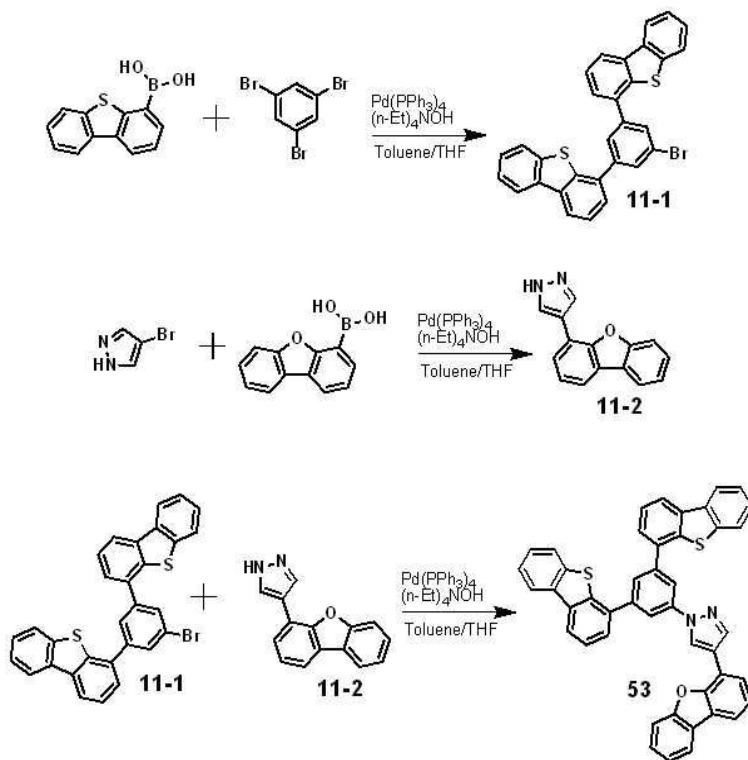
[0158]

[0159] 화합물 44의 제조

[0160] 100 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 화합물 7-1 1g(2.63mmol), 화합 3-1 2.4g(8.14mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 0.3g(0.26mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 22mL를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)와 무수 THF (20mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 120℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 44 1.3g(수율: 77%)을 얻었다.

[0161] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.721(s, 1H), 8.571(s, 1H), 8.329(s, 1H), 8.228(s, 2H), 8.188(s, 2H), 8.152(s, 1H), 7.727-7.690(m, 9H), 7.58-7.520(d, 3H), 7.337-7.304(t, 3H), 7.273-7.241(t, 3H).

[0162] [제조예 11] 화합물 53의 제조



[0163]

[0164] 화합물 11-1의 제조

[0165]

250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 1,3,5-트리브로모벤젠 5g(15.88mmol), 디벤조싸이오펜-4-브론산 7.25g(31.77mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 1.47g(1.27mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 45mL를 넣고, 무수 톨루엔 (200mL)와 무수 THF (40mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 90℃에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=4:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 11-1 4.9g(수율: 59%)을 얻었다.

[0166] 화합물 11-2의 제조

[0167]

500 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 4-브로모-1H-피라졸 6g(40.83mmol), 디벤조퓨란-4-브론산 8.48g(40.01mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 1.89g(1.63mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 58mL를 넣고, 무수 톨루엔 (250mL)와 무수 THF (50mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 120℃에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 톨루엔 혼합용매(n-헥산:톨루엔=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 11-2 4.9g(수율: 51%)을 얻었다.

[0168] 화합물 53의 제조

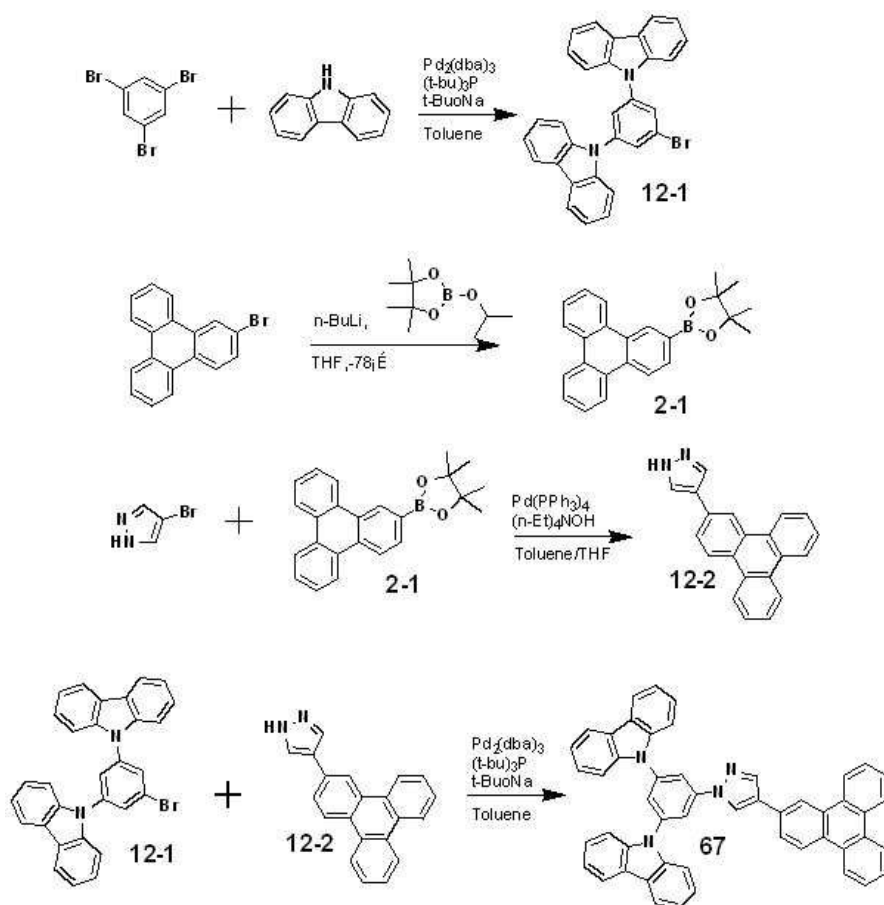
[0169]

질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 11-1 1.5g(2.88mmol), 화합물 11-2 0.67g(2.88

mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.11g(0.12mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.14g(11.51mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 수용액 0.3mL(0.58mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 130°C로 올린 후, 반응 혼합물을 48시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO_4 로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n -헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n -헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **53** 1.1g(수율: 57%)을 얻었다.

[0170] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.721(s, 1H), 8.495(s, 1H), 8.459(s, 1H), 8.302(s, 2H), 8.055-8.037(d, 2H), 8.021-7.988(m, 2H), 7.961-7.928(m, 2H), 7.875-7.857(d, 2H), 7.739-7.721(d, 1H), 7.706-7.688(d, 1H), 7.677-7.659(d, 1H), 7.638-7.608(t, 2H), 7.553-7.535(d, 1H), 7.443-7.391(m, 5H), 7.338-7.305(t, 1H), 7.263-7.230(t, 1H).

[0171] [제조예 12] 화합물 67의 제조



[0172]

[0173] 화합물 12-1의 제조

[0174] 질소 가스 분위기하에서, 500 mL의 둥근바닥 플라스크에 1,3,5-트리브로모벤젠 8g(25.41mmol), 9-H-카바졸 8.41g(50.32mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 1.4g(1.53mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 39.9g(402.54mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀($(\text{t-Bu})_3\text{P}$) 수용액 4.8mL(10.17mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (400mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 80°C로 올린 후, 반응 혼합물을 72시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여

3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 톨루엔 혼합용매(n-헥산:톨루엔=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **12-1** 7.6g(수율: 61%)을 얻었다.

[0175] 화합물 12-2의 제조

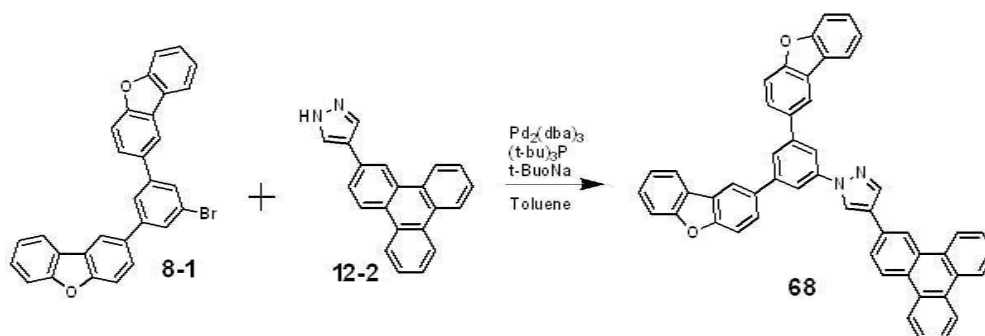
[0176] 250 mL 둥근바닥 플라스크(round-bottomed flask)에 4-브로모-1H-피라졸 3g(20.41mmol), 화합물 2-1 7.09g(20mmol), 테트라키스트리페닐포스핀팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 1.18g(1.02mmol) 및 테트라에틸암모늄하이드록사이드((n-Et)₄NOH) 수용액 43mL를 넣고, 무수 톨루엔 (160mL)와 무수 THF (40mL)를 첨가하여 고형성분을 용해시킨 다음, 120℃에서 35시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 사용하여 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **12-2** 3.8g(수율: 63%)을 얻었다.

[0177] 화합물 67의 제조

[0178] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 12-1 1.5g(3.08mmol), 화합물 12-2 0.91g(3.08mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.11g(0.12mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa) 1.22g(12.3mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 0.6mL(1.23mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 130℃로 올린 후, 반응 혼합물을 48시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **67** 1.5g(수율: 70%)을 얻었다.

[0179] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.318(s, 1H), 8.980-8.963(d, 1H), 8.929-8.911(d, 1H), 8.721(s, 1H), 8.571(s, 1H), 8.548-8.533(d, 1H), 8.376-8.353(m, 2H), 8.228(s, 1H), 8.197-8.180(d, 1H), 8.087(s, 2H), 7.907-7.805(m, 4H), 7.789-7.771(d, 4H), 7.749-7.731(d, 4H), 7.299-7.266(t, 4H), 7.205-7.172(t, 4H).

[0180] [제조예 13] 화합물 68의 제조



[0181]

[0182] 화합물 68의 제조

[0183] 질소 가스 분위기하에서, 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 화합물 8-1 1.5g(3.07mmol), 화합물 12-2 0.9g(3.07mmol), 트리스디벤질리덴아세톤팔라듐(II) (Pd₂(dba)₃) 0.11g(0.12mmol), 소듐터셔리부톡사이드(t-BuONa)

1.21g(12.3mmol) 및 트리터셔리부틸포스핀((t-Bu)₃P) 수용액 0.6mL(1.23mmol)를 넣고, 무수 톨루엔 (50mL)를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물의 온도를 오일 배쓰를 이용하여 130℃로 올린 후, 반응 혼합물을 48시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 뒤 물과 클로로포름의 혼합용매(물:클로로포름=1:1 부피비)를 이용하여 3회 반복 추출하고, 추출된 유기층을 MgSO₄로 건조하였다. 그리고 상기 결과물을 감압증류하여 유기용매를 제거하여 고체를 얻고, 이를 n-헥산과 테트라하이드로퓨란 혼합용매(n-헥산:테트라하이드로퓨란=5:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 이용하여 분리 및 정제하여 화합물 **68** 1.4g(수율: 65%)을 얻었다.

[0184] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.279(s, 1H), 8.943-8.910(t, 2H), 8.721(s, 1H), 8.571(s, 1H), 8.546-8.531(d, 1H), 8.367-8.349(d, 2H), 8.324(s, 1H), 8.240(s, 2H), 8.199(s, 2H), 8.189-8.171(d, 1H), 7.868-7.793(m, 4H), 7.722-7.68(m, 6H), 7.542-7.524(d, 2H), 7.339-7.306(t, 2H), 7.273-7.240(t, 2H).

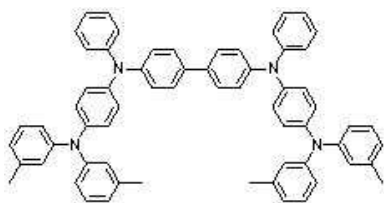
[0185] [실시예 1 내지 13] 상기 제조예 1 내지 13에 의하여 제조된 화합물을 포함한 유기전계발광소자의 제조

[0186] ITO 글래스의 발광 면적이 2mm X 2mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 베이스 압력이 1 X 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 상기 ITO위에 DNTPD(700Å), NPD(300Å), 본 발명에 의해 제조된 화합물 + (Firpic 또는 Ir(ppy)₃)(10%)(300Å), Alq3(350Å), LiF(5Å), Al(1000Å)의 순서로 성장하였으며, 0.4mA에서 측정을 하였다.

[0187] [실시예 14 내지 26] 상기 제조예 1 내지 13에 의하여 제조된 화합물을 포함한 유기전계발광소자의 제조

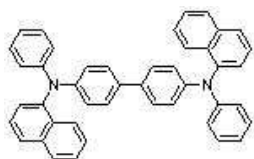
[0188] ITO(indium-tin oxide)가 패터닝된 투명 전극 기판위에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의 Batron P 4083)을 600Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다.상기 정공 주입층 상부에, 제조된 화합물 + (Firpic 또는 Ir(ppy)₃)를 디클로로벤젠에 용해하여 스핀코팅하고 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 박막을 형성시켰다. 박막의 두께는 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 400Å의 박막을 형성시켰다. 이어서, 상기 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10⁻⁶ torr 이하로 유지하면서 TPBi (300 Å)와 LiF (5 Å) 및 Al (1000 Å)을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 LiF와 Al 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자의 구조는 ITO/PEDOT:PSS(600Å)/발광층(400Å)/TPBi(300Å)/LiF(5Å) /Al(1500Å)이며, 개략적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같으며, 발광면적은 4 mm²이었다.

[0189] [DNTPD]



[0190]

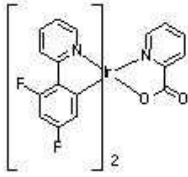
[0191] [NPD]



[0192]

[0193]

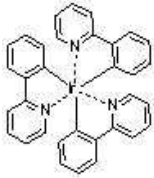
[Firpic]



[0194]

[0195]

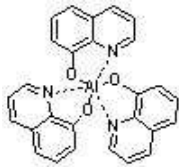
[Ir(ppy)₃]



[0196]

[0197]

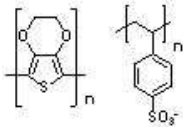
[Alq3]



[0198]

[0199]

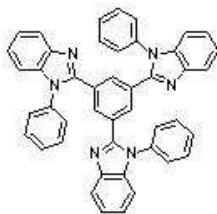
[PEDOT:PSS]



[0200]

[0201]

[TPBi]



[0202]

[0203]

[비교예 1 내지 2]

[0204]

비교예를 위한 유기전계발광소자는 상시 실시예 1~13의 소자 구조에서 발명에 의해 제조된 화합물 대신 하기구조식 mCP 또는 CBP를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작되었다.

[0205]

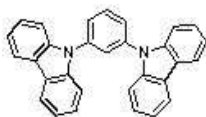
[비교예 3 내지 4]

[0206]

비교예를 위한 유기전계발광소자는 상시 실시예 14~26의 소자 구조에서 발명에 의해 제조된 화합물 대신 하기구조식 mCP 또는 CBP를 사용한 점을 제외하고 동일하게 제작되었다.

[0207]

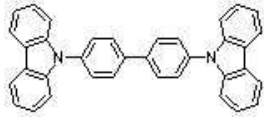
[mCP]



[0208]

[0209]

[CBP]



[0210]

표 1

[0211]

구분	호스트	도펀트	도핑농도%	ETL	V	cd/A	COLOR
비교예1	mCP	Firpic	10	Alq ₃	5.4	18.9	청색
비교예2	CBP	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	7.2	36.2	녹색
실시예1	1	Firpic	10	Alq ₃	5.3	20.1	청색
실시예2	6	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	7.0	40.2	녹색
실시예3	8	Firpic	10	Alq ₃	5.1	25.7	청색
실시예4	12	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.8	39.9	녹색
실시예5	31	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.5	44.8	녹색
실시예6	32	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	7.1	49.6	녹색
실시예7	37	Firpic	10	Alq ₃	5.3	22.9	청색
실시예8	38	Firpic	10	Alq ₃	5.3	20.1	청색
실시예9	39	Firpic	10	Alq ₃	4.8	23.4	청색
실시예10	44	Firpic	10	Alq ₃	5.3	22.0	청색
실시예11	53	Firpic	10	Alq ₃	4.9	23.3	청색
실시예12	67	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.7	47.1	녹색
실시예13	68	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.9	46.2	녹색
비교예3	mCP	Firpic	10	Alq ₃	5.7	16.3	청색
비교예4	CBP	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	7.6	21.6	녹색
실시예14	1	Firpic	10	Alq ₃	5.5	19.1	청색
실시예15	6	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	7.0	26.7	녹색
실시예16	8	Firpic	10	Alq ₃	5.5	17.8	청색
실시예17	12	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.9	29.0	녹색
실시예18	31	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.8	27.8	녹색
실시예19	32	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	7.0	31.1	녹색
실시예20	37	Firpic	10	Alq ₃	5.4	23.7	청색
실시예21	38	Firpic	10	Alq ₃	5.5	19.9	청색
실시예22	39	Firpic	10	Alq ₃	5.1	19.3	청색
실시예23	44	Firpic	10	Alq ₃	5.2	23.1	청색
실시예24	53	Firpic	10	Alq ₃	4.9	22.0	청색
실시예25	67	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.2	28.2	녹색
실시예26	68	Ir(ppy) ₃	10	Alq ₃	6.6	29.7	녹색

[0212]

표 1에서 보이는 바와 같이 본 발명에 의하여 확보된 유기화합물은 인광발광재료로 많이 쓰이는 mCP와 CBP에

비하여 구동전압이 낮고, 발광효율이 우수한 특성을 보인다.

도면

도면1

80
70
60
50
40
30
20
10