(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월11일
(11) 등록번호 10-2201080
(24) 등록일자 2021년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 279/18 (2006.01) *C07D 241/46* (2006.01)
C07D 405/04 (2006.01) *C07D 413/04* (2006.01)
C07D 417/04 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 279/18 (2013.01)
C07D 241/46 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0038478
(22) 출원일자 2019년04월02일
심사청구일자 2019년04월02일
(65) 공개번호 10-2020-0116722
(43) 공개일자 2020년10월13일
(56) 선행기술조사문헌
CN106831749 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
이지훈
충청북도 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호(연수동, 연수힐스테이트아파트)
최용선
경기도 평택시 서탄면 금암1길 53-8
이강혁
경기도 시흥시 동서로 1094, 309호(목감동, 명신아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

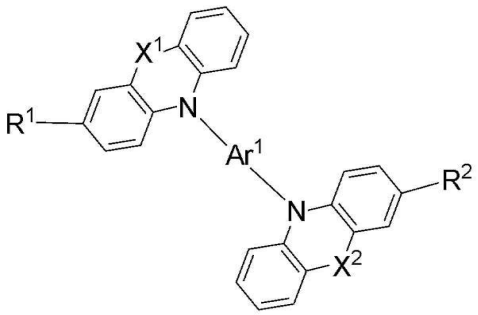
심사관 : 금보라

(54) 발명의 명칭 **유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물 및 그를 포함하는 유기전계발광소자**

(57) 요 약

본 발명은 하기 구조식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물에 관한 것이다. 이에 의하여, 정공수송 특성이 우수한 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물을 정공 수송층 또는 발광층에 도입함으로써 유기전계발광소자의 특성을 향상시키는 데 있다.

[구조식 1]



(52) CPC특허분류
C07D 405/04 (2013.01)
C07D 413/04 (2013.01)
C07D 417/04 (2013.01)
H01L 51/0071 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5048 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
CN108530418 A
KR1020150139929 A
KR1020100061061 A
KR1020140003259 A
KR1020170126059 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10067715
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업핵심기술개발사업
연구과제명 고효율 적층구조 OLED를 위한 연속인쇄 공정용 가교형 유기소재 기술개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)알로스
연구기간 2016.09.01 ~ 2021.08.31

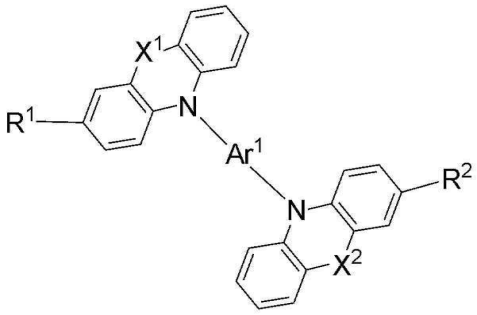
명 세 서

청구범위

청구항 1

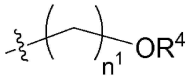
하기 구조식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물;

[구조식 1]



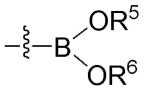
구조식 1에서,

X^1 및 X^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 또는 이고,

R^3은  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

R^4는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

n^1은 0 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수인 반복수이고,

R^1 및 R^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 할로겐기, 또는  이고,

R^5 및 R^6은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^5 및 R^6은 서로 결합하여 그 사이의 3개의 원자와 함께 융합고리를 형성함으로써 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기를 형성하고,

Ar^1은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기이고,

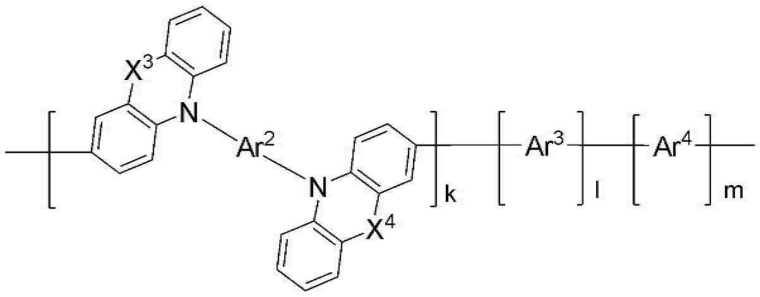
상기 "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C30 할로겐화알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C30 알콕시기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴옥시기, 실릴옥시기($-OSiH_3$), $-OSiR^1H_2$(R^1은 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), $-OSiR^1R^2H$(R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), $-OSiR^1R^2R^3$, (R^1, R^2, 및 R^3는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는

C6 내지 C30 아릴기), C1 내지 C30 아실기, C2 내지 C30 아실옥시기, C2 내지 C30 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C30 술포닐기, C1 내지 C30 알킬티올기, C6 내지 C30 아릴티올기, C1 내지 C30 헤테로시클로티올기, C1 내지 C30 인산아마이드기, 실릴기($SiR^1R^2R^3$)(R^1, R^2, 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), 아민기(-NRR')(여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로겐기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

청구항 2

하기 구조식 2로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물;

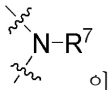
[구조식 2]

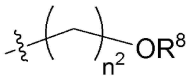


구조식 2에서,

k, l, 및 m은 반복수이고,

k, l, 및 m의 비율은 k : l+m = 0.01~1 : 0~0.99이고,

X^3 및 X^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 또는  이고,

R^7은  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

R^8은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

n^2는 0 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수인 반복수이고,

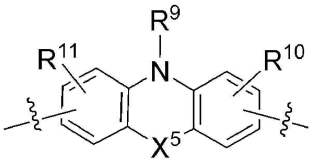
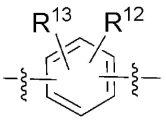
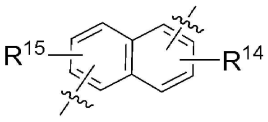
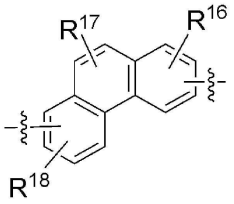
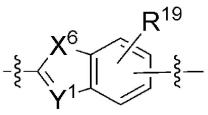
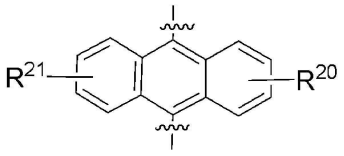
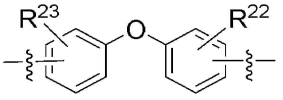
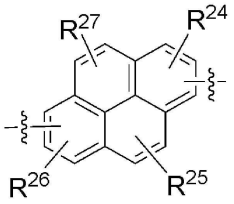
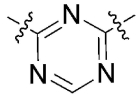
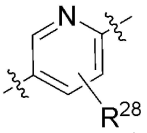
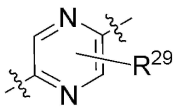
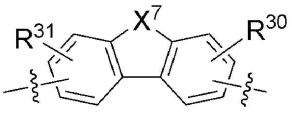
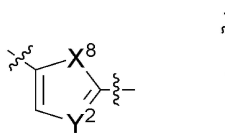
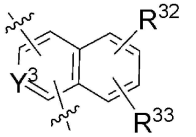
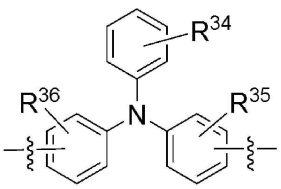
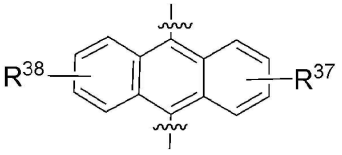
Ar^2 내지 Ar^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기이고,

상기 "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C30 할로겐화알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C30 알콕시기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴옥시기, 실릴옥시기(-$OSiH_3$), -$OSiR^1H_2$(R^1은 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), -$OSiR^1R^2H$(R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), -$OSiR^1R^2R^3$, (R^1, R^2, 및 R^3는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), C1 내지 C30 아실기, C2 내지 C30 아실옥시기, C2 내지 C30 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C30 술포닐기, C1 내지 C30 알킬티올기, C6 내지 C30 아릴티올기, C1 내지 C30 헤테로시클로티올기, C1 내지

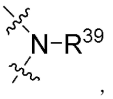
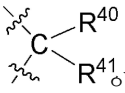
C30 인산아마이드기, 실릴기($SiR^1R^2R^3$)(R^1, R^2, 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), 아민기(-NRR')(여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로겐기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

청구항 3

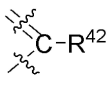
제1항 또는 제2항에 있어서,

Ar^1 및 Ar^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 또는 

이고,

X^5는 내지 X^8은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자,  , 또는  이고,

R^{39} 내지 R^{41}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

Y^1 내지 Y^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 질소원자, 또는  이고,

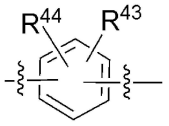
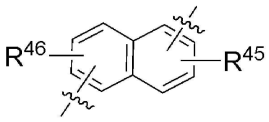
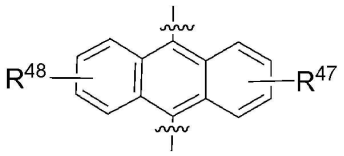
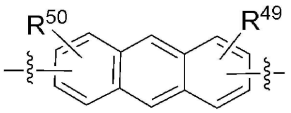
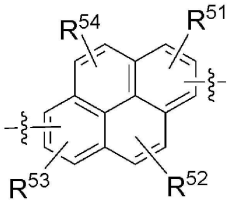
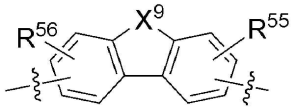
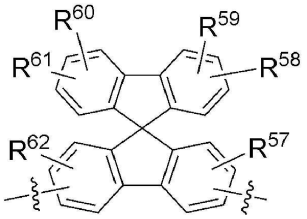
R^{42}는 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

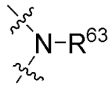
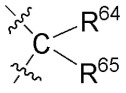
R^9 내지 R^{38}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알

콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 화합물.

청구항 4

제2항에 있어서,

Ar^3 및 Ar^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로  ,  ,  ,  ,  ,  , 또는  이고,

X^9는 산소원자, 황원자,  또는  이고,

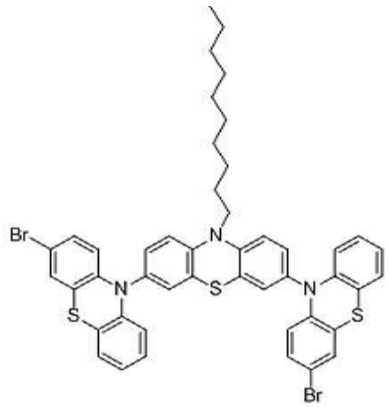
R^{63} 내지 R^{65}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

R^{43} 내지 R^{62}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 화합물.

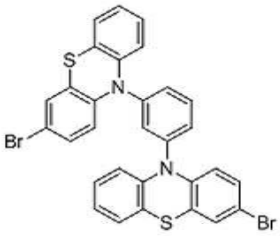
청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

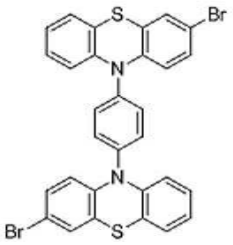
상기 유기전계발광소자용 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 1 내지 36 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 화합물.



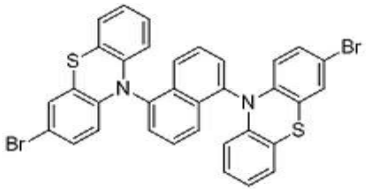
1



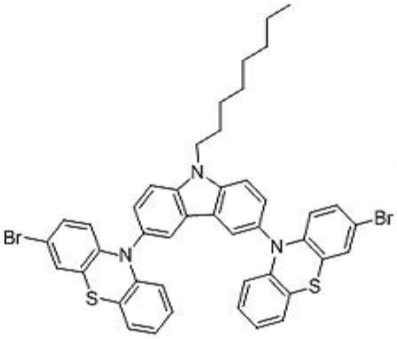
2



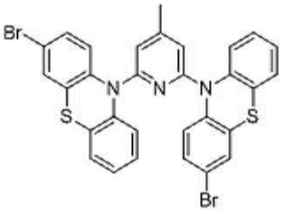
3



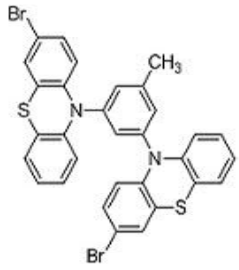
4



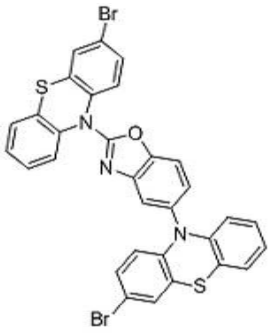
5



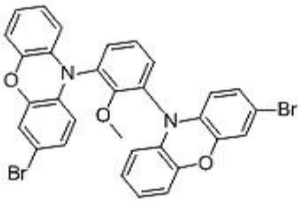
6



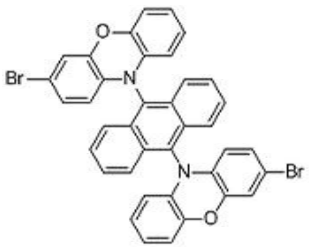
7



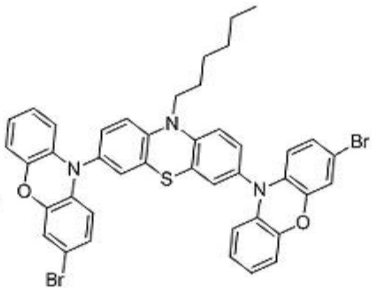
8



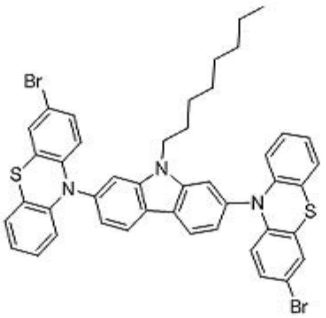
9



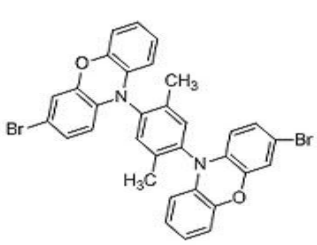
10



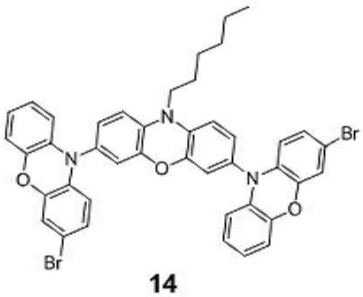
11



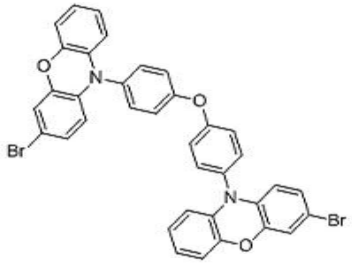
12



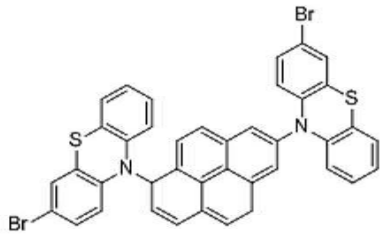
13



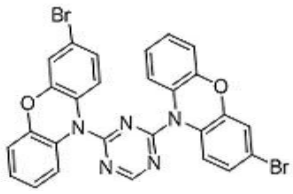
14



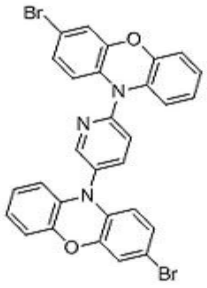
15



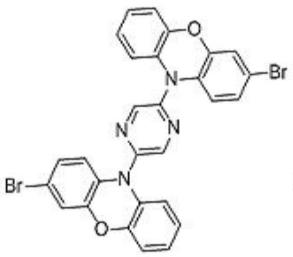
16



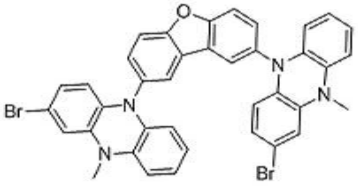
17



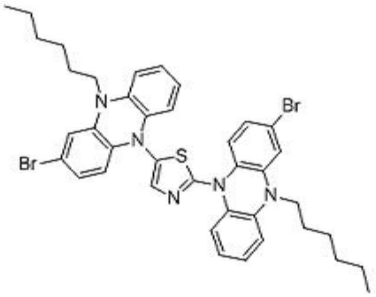
18



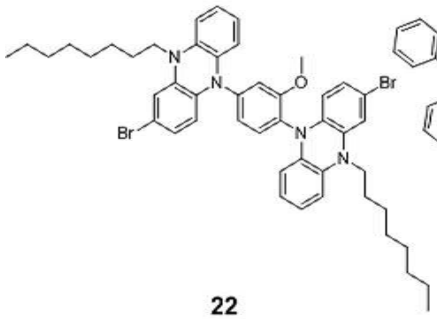
19



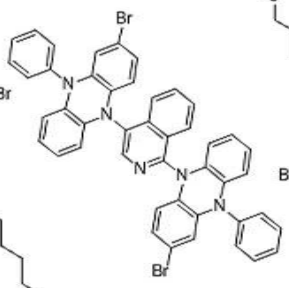
20



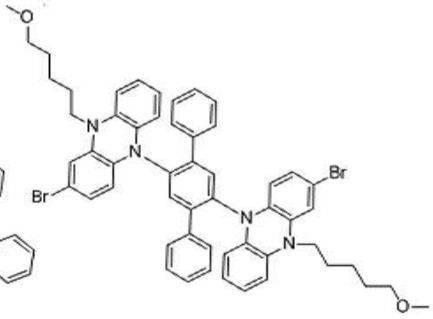
21



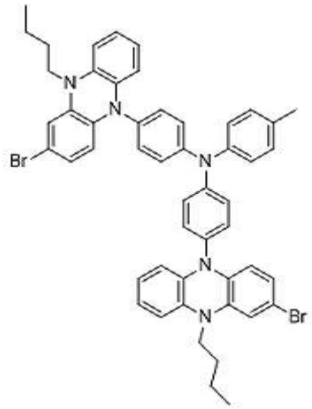
22



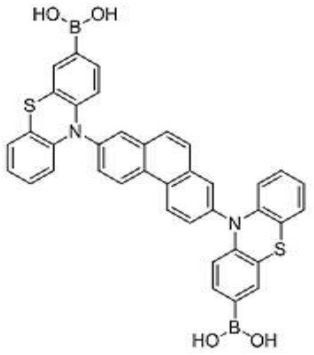
23



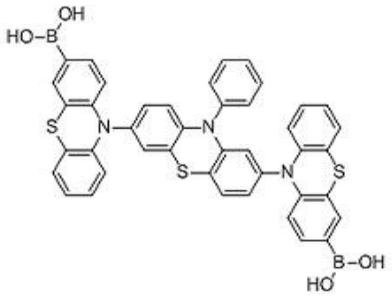
24



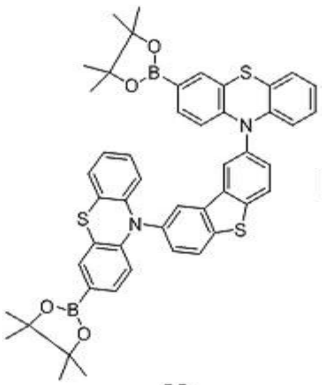
25



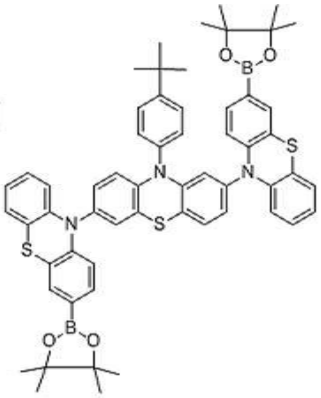
26



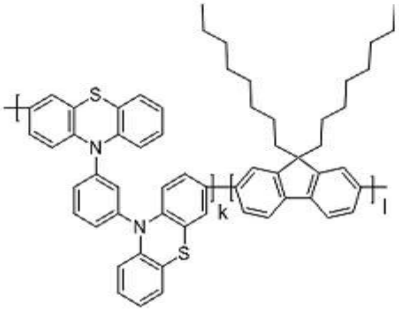
27



28

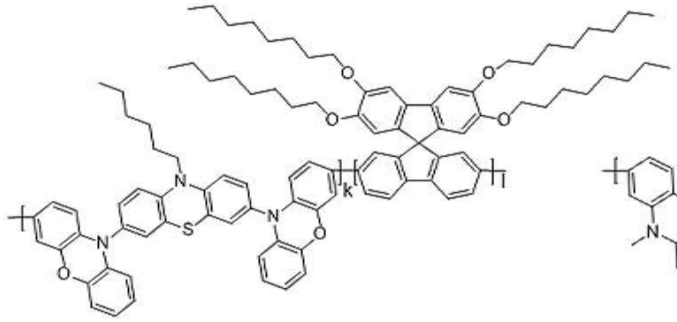


29



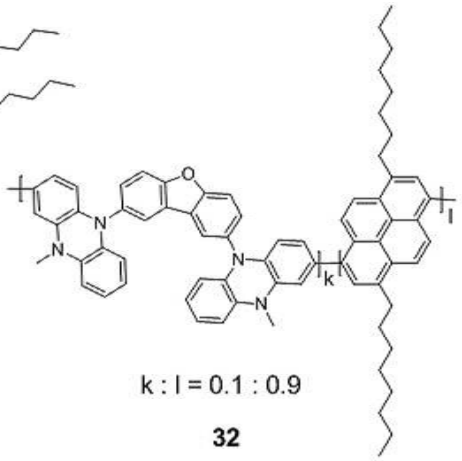
k : l = 0.1 : 0.9

30



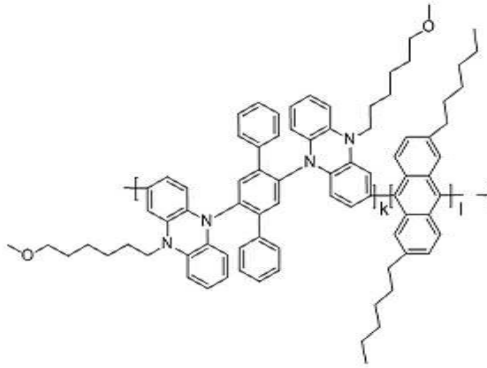
k : l = 0.1 : 0.9

31



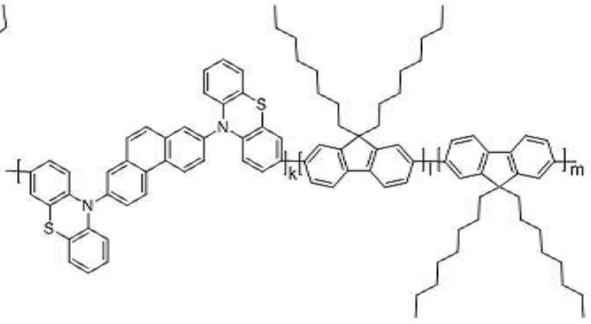
k : l = 0.1 : 0.9

32



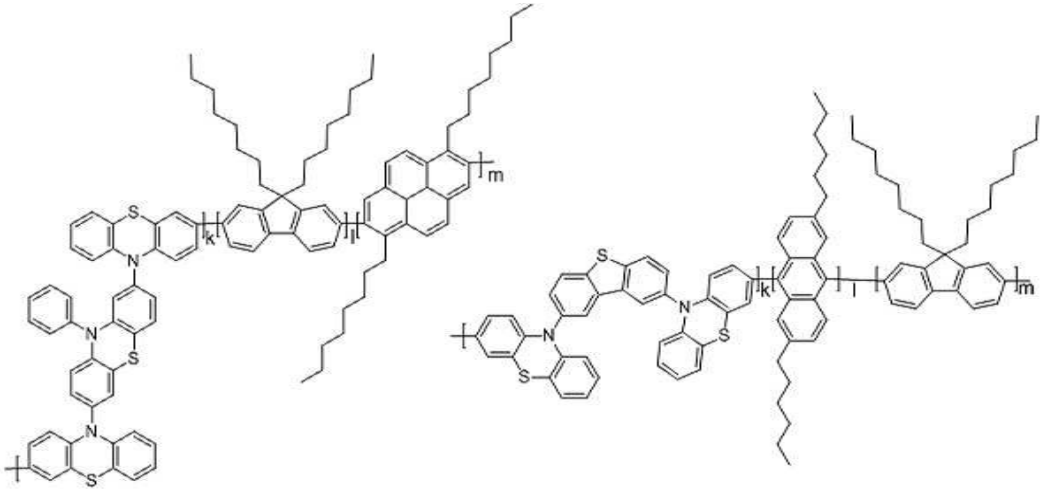
k : l = 0.1 : 0.9

33



k : l : m = 0.1 : 0.4 : 0.5

34



청구항 6

제1항 또는 제2항에 따른 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 유기전계발광소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기전계발광소자는 제1 전극, 상기 제1 전극과 마주하는 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 유기층을 포함하고,

상기 유기층은 상기 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층 중에서 선택된 1종 이상에 상기 유기발광소자용 화합물이 포함되는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유기전계발광소자용 화합물 및 그를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물 및 이를 발광층, 정공수송층 등에 도입한 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유기 전계 발광소자는 빠른 응답속도, 높은 휘도, 낮은 전압, 넓은 시야각 등의 장점을 가지고 있으며, 휴대폰, TV, 소형 가전기기, 조명 소재등 다양한 분야에 응용되어 연구되고 있다. 이러한 유기 발광 소자는 보다 고효율 및 고휘도의 발광특성을 발현하기 위해 양극(정공주입전극) 과 음극(전자주입전극) 및 이 사이에 여러층으로 적

층되어 있고, 소자 구조는 유기물층을 포함하는 형태를 가진다. 여기서 유기물층은 각기 다른 물질로 구성된 구조로 이루어져 있고, 각자의 역할을 가지고 있다. 크게 정공주입 및 수송층, 발광층, 전자 수송 및 주입층으로 구성되어 있으며, 필요에따라 전자차단층과 정공수송층을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 구조는 양극에 전압을 인가하면 전자와 정공이 각각의 주입 및 수송층을 지나 발광층에서 재결합하여 여기자를 형성하고, 형성된 여기자의 전기 에너지가 빛 에너지로 전환이 되면서 빛을 내는 자발광 형태이다.

[0003] 해당 유기층들은 색상구현, 효율, 역할 등에 따라 서로 다른 에너지 레벨을 형성하고 있으며 발광층에 에너지 준위에 따라 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색 중점에 발광재료로 형성되어 있다.

[0004] 유기발광소자는 유기막의 형성 재료에 따라 저분자재료와, 고분자재료들을 통해 제작될 수 있다. 저분자 물질을 이용한 소자 제조시에는 진공증착을 통하여 박막을 형성하고, 다른 기능을 가진 다양한 재료를 용이하게 다층화할 수 있고, 컬러 화소를 쉽게 구현할 수 있고, 재료의 정제와 고순도화가 용이하다는 장점이 있는 반면, 고가의 정밀 메탈마스크, 낮은 재료 사용 효율, 공정 크기에 제한과 열 안정성의 문제로 야기되는 재배열 현상으로 수명 단축을 초래할 수 있다. 고분자 물질을 이용한 발광 소자의 경우 기본적으로 높은 분자량으로 열 안정성이 우수하며, 잉크젯과 같은 용액공정을 이용하여 적층을 하여 재료 사용량이 적고, 증착공정 대비 낮은 장비 가격, 간단한 생산 공정, 인쇄 사이즈 제한이 없기 때문에 비용절감을 비롯한 경제적인 큰 이점이 존재한다. 이와같이, 증착공정이 제한되어 있는 저분자재료사용 보다 경제적인 효율이 높은 고분자재료를 통한 용액공정이 상업적으로 더 응용될 가치가 있다.

[0005] 본 발명를 통해 새로운 정공수송재료를 개발하고, 개발된 단량체를 도입한 발광 고분자 공중합체 제조하는것으로, 이를 통한 발광재료의 색순도 및 소자특성의 크게 향상되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2015-0139929호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 새로운 정공수송 특성이 우수한 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물을 제공하는 데 있다.

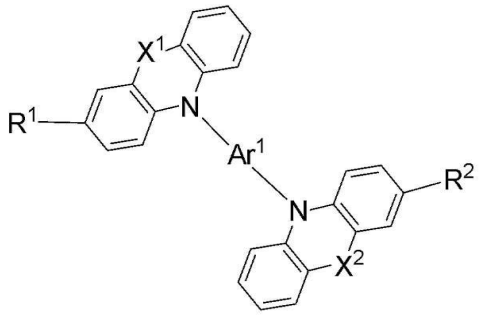
[0008] 본 발명의 다른 목적은 정공수송 특성이 우수한 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물을 정공 수송층 또는 발광층에 도입함으로써 유기전계발광소자의 특성을 향상시키는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 하나의 측면에 따르면,

[0010] 하기 구조식 1로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물이 제공된다.

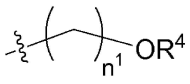
[0011] [구조식 1]



[0012]

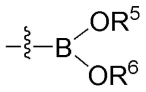
[0013] 구조식 1에서,

[0014] X^1 및 X^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 또는 이고,

[0015] R^3은  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0016] R^4는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0017] n^1은 0 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수인 반복수이고,

[0018] R^1 및 R^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 할로겐기, 또는  이고,

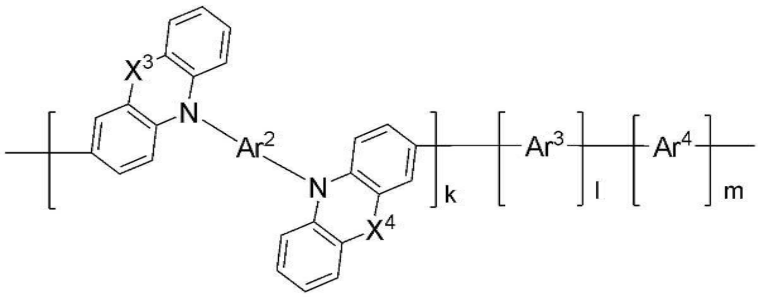
[0019] R^5 및 R^6은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^5 및 R^6은 서로 결합하여 그 사이의 3개의 원자와 함께 융합고리를 형성함으로써 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기를 형성하고,

[0020] Ar^1은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기이다.

[0021] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0022] 하기 구조식 2로 표시되는 유기전계발광소자용 화합물이 제공된다.

[0023] [구조식 2]

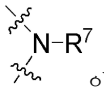


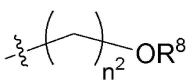
[0024]

[0025] 구조식 2에서,

[0026] k, l, 및 m은 반복수이고,

[0027] k, l, 및 m의 비율은 k : l+m = 0.01~1 : 0~0.99이고,

[0028] X^3 및 X^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 또는  이고,

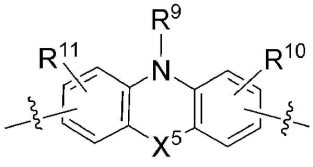
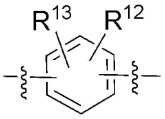
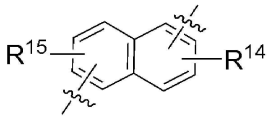
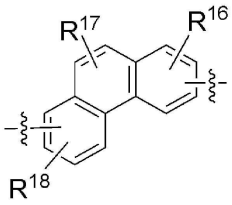
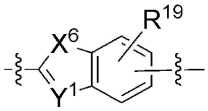
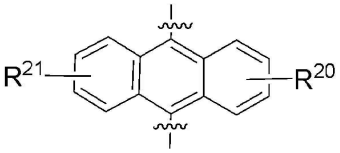
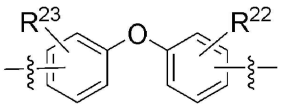
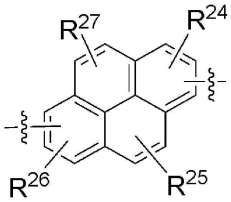
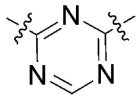
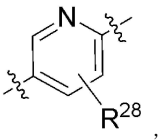
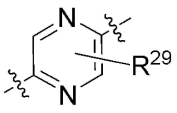
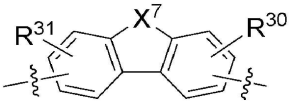
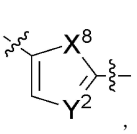
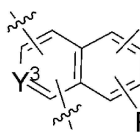
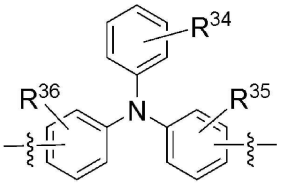
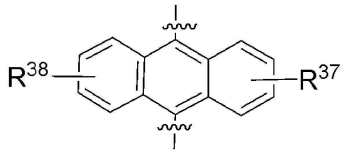
[0029] R^7은  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환

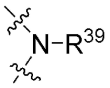
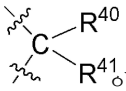
또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0030] R^8은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

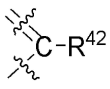
[0031] n^2는 0 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수인 반복수이고,

[0032] Ar^2 내지 Ar^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기이다.

[0033] 바람직하게는, Ar^1 및 Ar^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 또는  이고,

[0034] X^5는 내지 X^8은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자,  , 또는  이고,

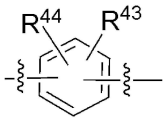
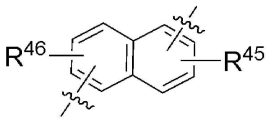
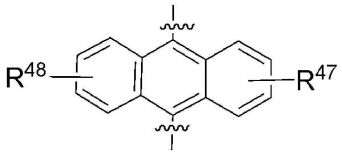
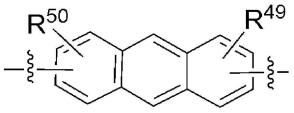
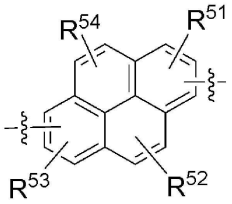
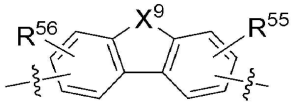
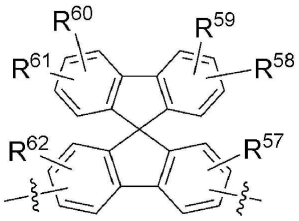
[0035] R^{39} 내지 R^{41}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

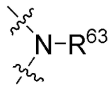
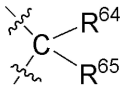
[0036] Y^1 내지 Y^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 질소원자, 또는  이고,

[0037] R^{42}는 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또

는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0038] R^9 내지 R^{38}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.

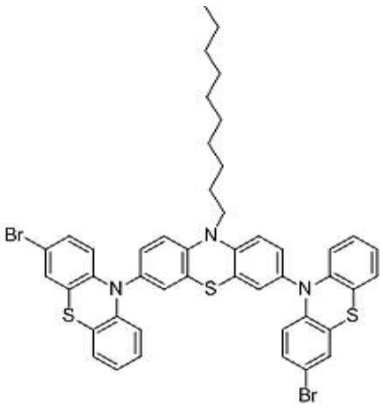
[0039] 바람직하게는, Ar^3 및 Ar^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 이고,

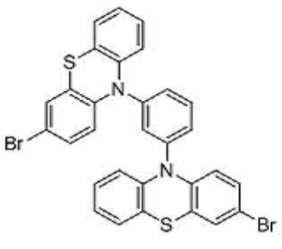
[0040] X^9는 산소원자, 황원자,  또는  이고,

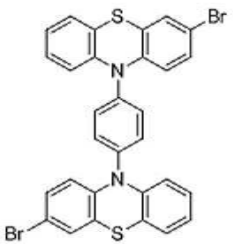
[0041] R^{63} 내지 R^{65}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0042] R^{43} 내지 R^{62}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.

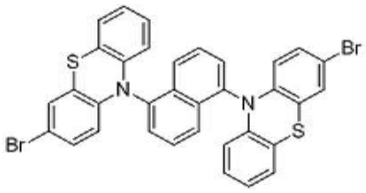
[0043] 상기 유기전계발광소자용 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 1 내지 36 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0044] 
1

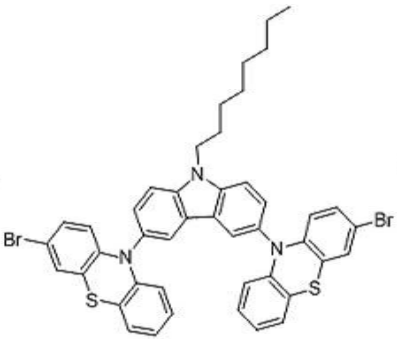

2


3

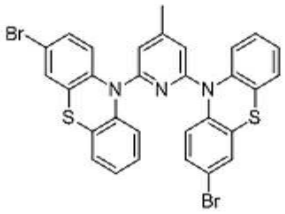
[0045]



4

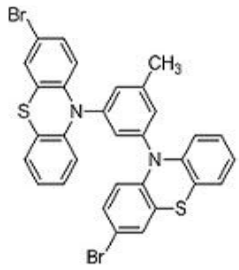


5

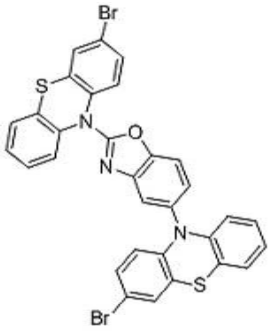


6

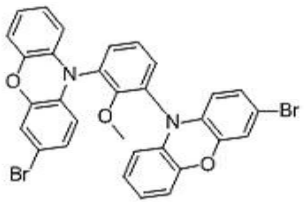
[0046]



7

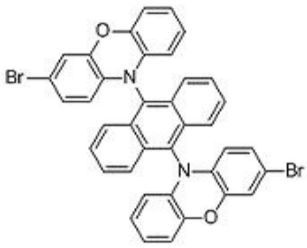


8

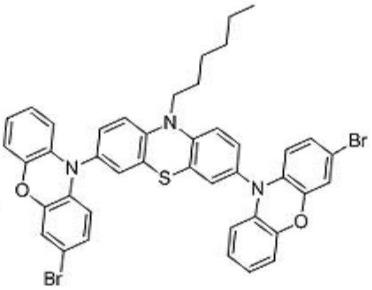


9

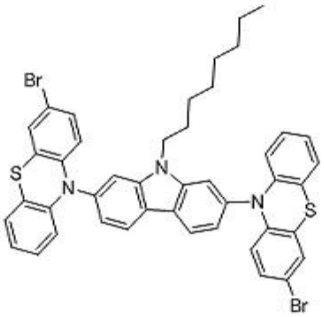
[0047]



10

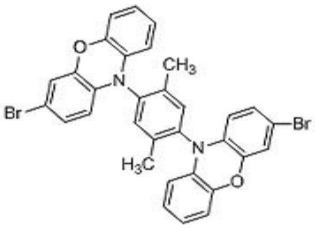


11

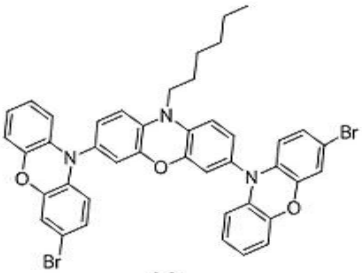


12

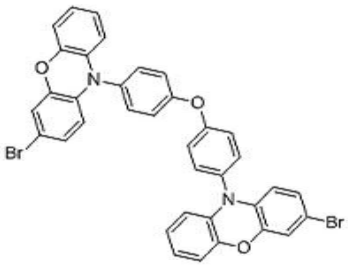
[0048]



13

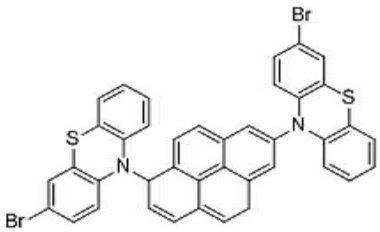


14

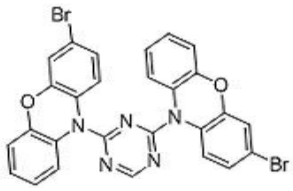


15

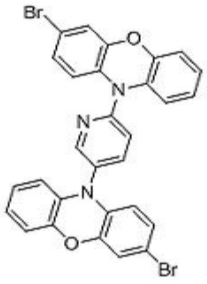
[0049]



16

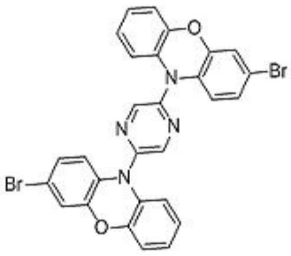


17

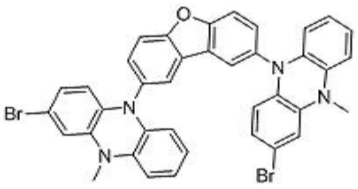


18

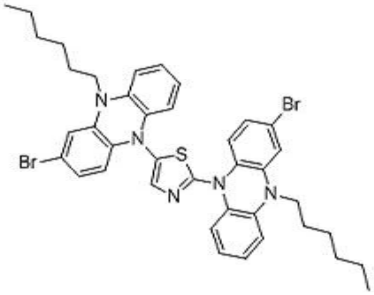
[0050]



19

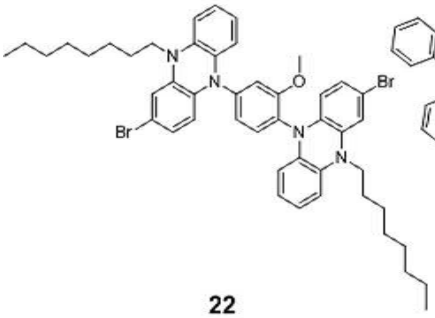


20

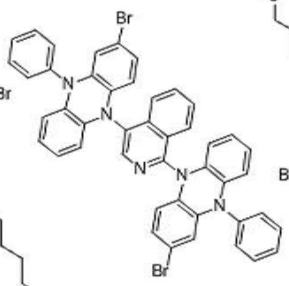


21

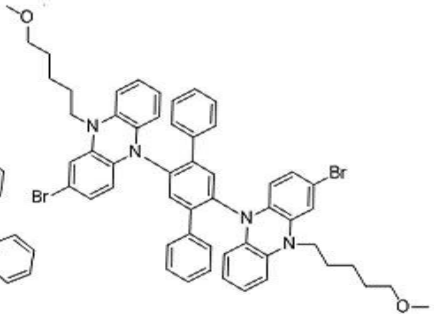
[0051]



22

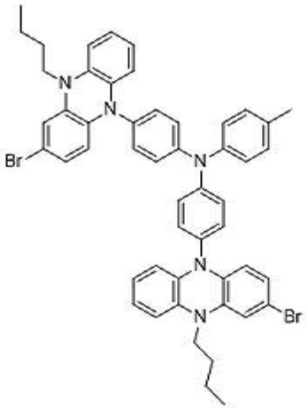


23

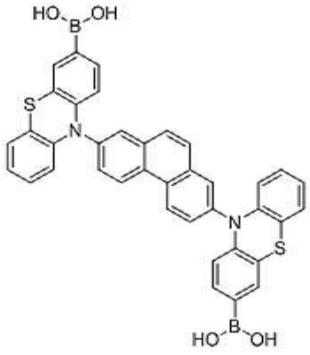


24

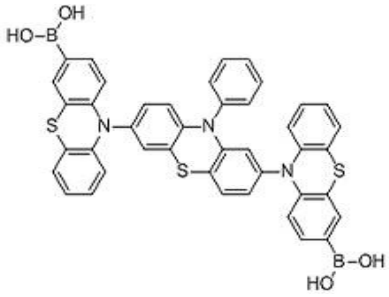
[0052]



25

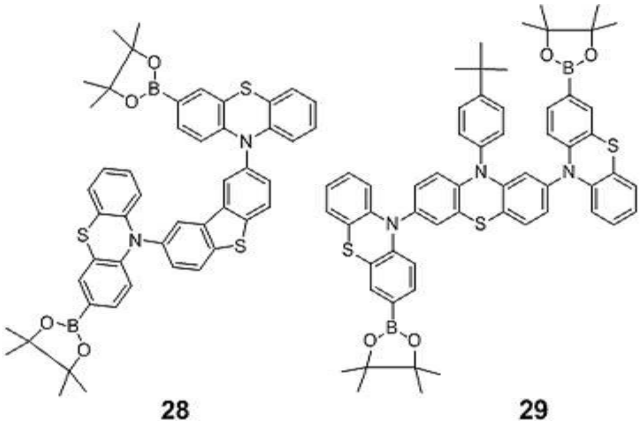


26



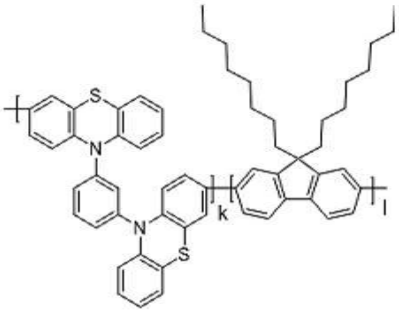
27

[0053]



28

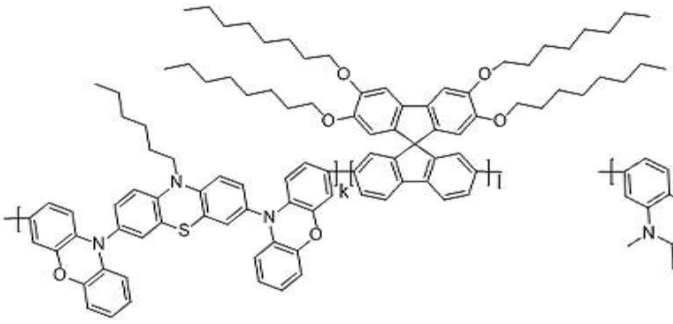
29



k : l = 0.1 : 0.9

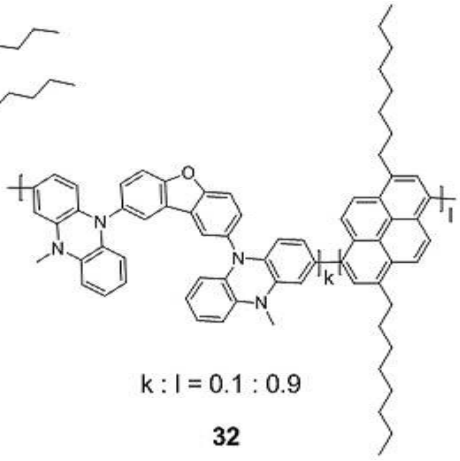
30

[0054]



k : l = 0.1 : 0.9

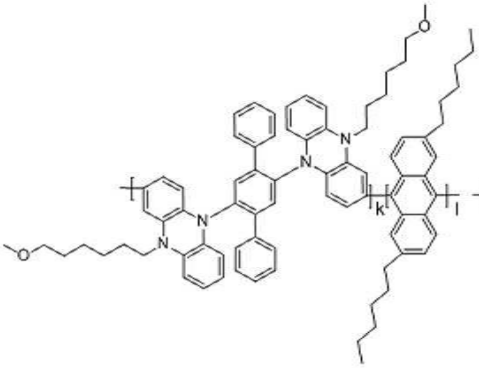
31



k : l = 0.1 : 0.9

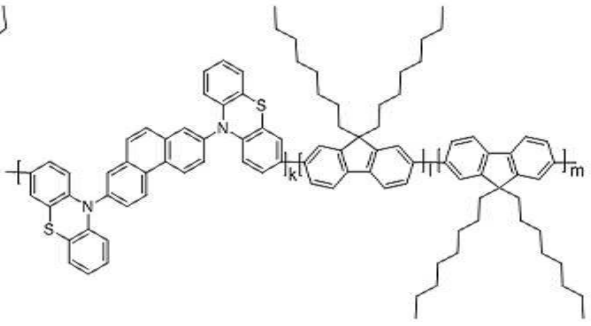
32

[0055]



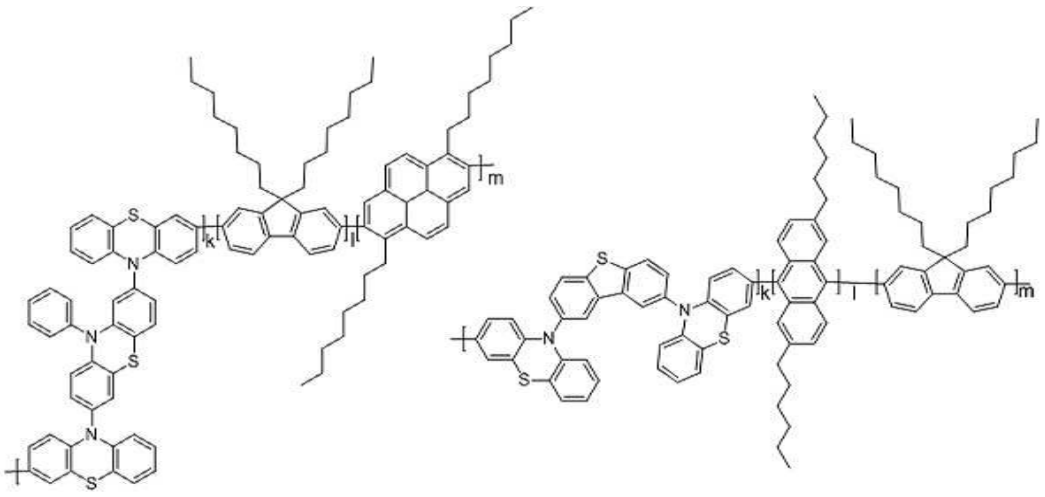
k : l = 0.1 : 0.9

33



k : l : m = 0.1 : 0.4 : 0.5

34



k : l : m = 0.1 : 0.4 : 0.5

35

k : l : m = 0.1 : 0.4 : 0.5

36

[0056]

[0057] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0058] 상기 유기전계발광소자용 화합물을 포함하는 유기전계발광소자가 제공된다.

[0059] 상기 유기전계발광소자는 제1 전극, 상기 제1 전극과 마주하는 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 유기층을 포함하고,

[0060] 상기 유기층은 상기 유기전계발광소자용 화합물을 포함할 수 있다.

[0061] 상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0062] 상기 발광층, 정공 주입층 및 정공 수송층 중에서 선택된 1종 이상에 상기 유기발광소자용 화합물이 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0063] 본 발명의 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물은 정공수송 특성이 우수하므로, 이를 유기전계발광소자에 정공 주입층, 정공 수송층 및 발광층 중 1종 이상에 도입함으로써 정공수송 및 발광 특성을 향상시킬 수 있고, 특히 청색 유기전계발광소자의 특성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0065] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0066] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0067] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이

들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0068] 본 명세서에서 "원자가결합"이란 별도의 정의가 없는 한, 단일결합, 이중결합 또는 삼중결합을 의미한다.

[0069] 상기 "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C30 알킬기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C30 할로겐화알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C30 알콕시기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C6 내지 C30 아릴옥시기, 실릴옥시기($-OSiH_3$), $-OSiR^1H_2$(R^1은 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), $-OSiR^1R^2H$(R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), $-OSiR^1R^2R^3$, (R^1, R^2, 및 R^3는 각각 독립적으로 C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), C1 내지 C30 아실기, C2 내지 C30 아실옥시기, C2 내지 C30 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C30 술포닐기, C1 내지 C30 알킬티올기, C6 내지 C30 아릴티올기, C1 내지 C30 헤테로시클로티올기, C1 내지 C30 인산아마이드기, 실릴기($SiR^1R^2R^3$)(R^1, R^2, 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기 또는 C6 내지 C30 아릴기), 아민기(-NRR')(여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로겐기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0070] 또한 상기 치환기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

[0071] 또한, 상기 "치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기" 또는 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기" 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 탄소수 범위는 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라 위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것을 의미한다.

[0072] 또한, 상기 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 융합된 아릴기" 등에서 상기 융합된 아릴기의 탄소수 범위는 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비치환된 것으로 보았을 때 융합되어 부가적으로 새롭게 형성된 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다.

[0073] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.

[0074] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0075] 본 명세서에서 "수소"란 별도의 정의가 없는 한, 일중수소, 이중수소, 또는 삼중수소를 의미한다.

[0076] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.

[0077] 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기" 일 수 있다.

[0078] 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.

[0079] "알케닐렌(alkenylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐렌(alkynylene)기" 는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.

[0080] 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.

[0081] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[0082] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

[0083] “아민기” 는 아미노기, 아릴아민기, 알킬아민기, 아릴알킬아민기, 또는 알킬아릴아민기를 포함하고, -NRR'로

표현될 수 있고, 여기에서 R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C30 알킬기, 및 C6 내지 C30 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

[0084] "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0085] "헤테로시클로알킬(heterocycloalkyl)기"는 시클로알킬기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로시클로알킬기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.

[0086] "방향족(aromatic)기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.

[0087] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0088] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.

[0089] 아릴기 및 헤테로아릴기에서 고리의 원자수는 탄소수 및 비탄소원자수의 합이다.

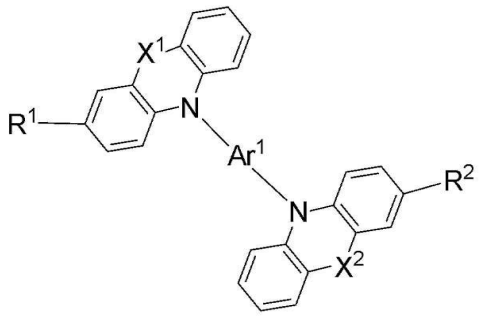
[0090] "알킬아릴기" 또는 "아릴알킬기"와 같이 조합하여 사용할 때, 상기에 든 각각의 알킬 및 아릴의 용어는 상기 나타낸 의미와 내용을 가진다.

[0091] "아릴알킬기"이란 용어는 벤질과 같은 아릴 치환된 알킬 라디칼을 의미하며 알킬기에 포함된다.

[0092] "알킬아릴기"이란 용어는 알킬 치환된 아릴 라디칼을 의미하며 아릴기에 포함된다.

[0093] 이하, 본 발명의 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물에 대해 설명하기로 한다. 본 발명의 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물은 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

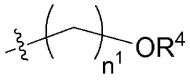
[0094] [구조식 1]



[0095]

[0096] 구조식 1에서,

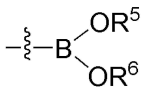
[0097] X^1 및 X^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 또는 이고,

[0098] R^3은  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0099] R^4는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1

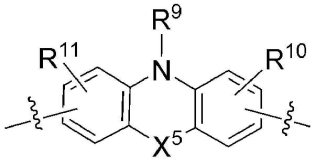
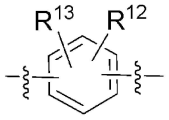
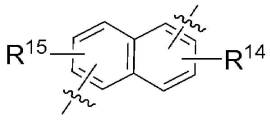
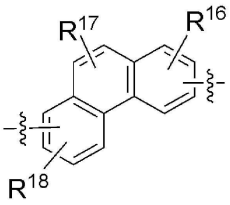
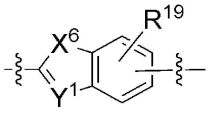
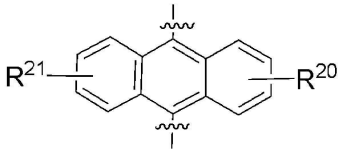
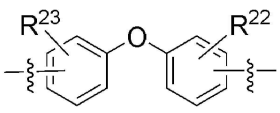
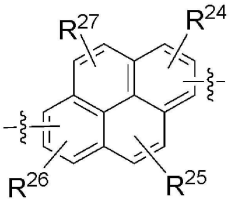
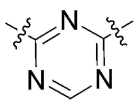
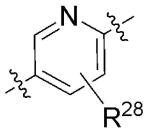
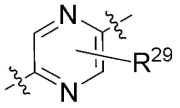
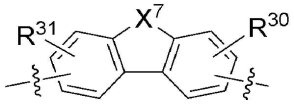
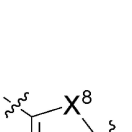
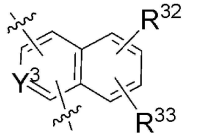
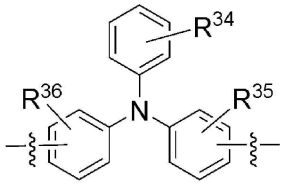
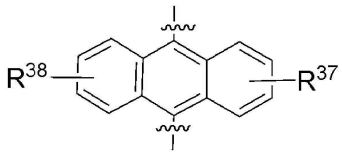
내지 C30 헤테로아릴기이고,

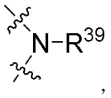
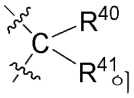
[0100] n^1은 0 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수인 반복수이고,

[0101] R^1 및 R^2는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 할로겐기, 또는  이고,

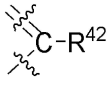
[0102] R^5 및 R^6은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이거나, 또는 R^5 및 R^6은 서로 결합하여 그 사이의 3개의 원자와 함께 융합고리를 형성함으로써 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기를 형성하고,

[0103] Ar^1은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기이다.

[0104] 바람직하게는, Ar^1은  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  ,  , 또는  이고,

[0105] X^5는 내지 X^8은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자,  , 또는  이고,

[0106] R^{39} 내지 R^{41}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0107] Y^1 내지 Y^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 질소원자, 또는  이고,

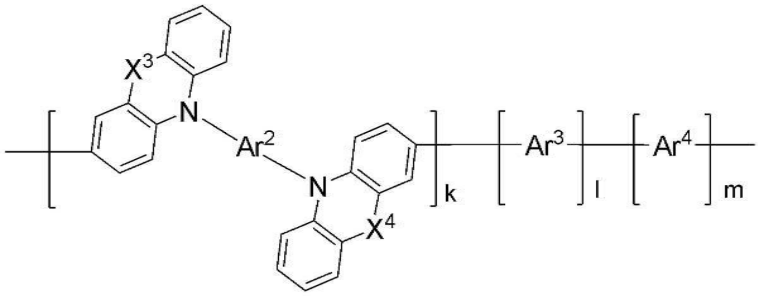
[0108] R^{42}는 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또

는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0109] R^9 내지 R^{38}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이다.

[0110] 이하, 본 발명의 상기 헤테로아로마틱 유도체 화합물을 모노머로 포함하는 유기전계발광소자용 고분자 화합물에 대해 설명하도록 한다. 본 발명의 유기전계발광소자용 고분자 화합물은 하기 구조식 2로 표시된다.

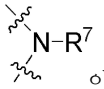
[0111] [구조식 2]

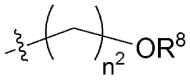
[0112] 

[0113] 구조식 2에서,

[0114] k, l, 및 m은 반복수이고,

[0115] k, l, 및 m의 비율은 k : l+m = 0.01~1 : 0~0.99이고,

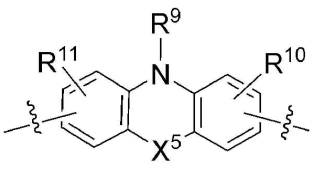
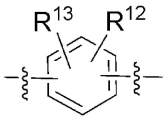
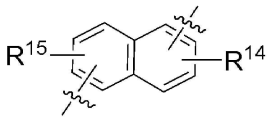
[0116] X^3 및 X^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자, 또는  이고,

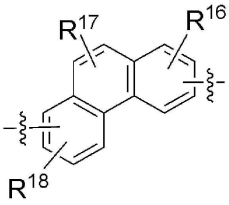
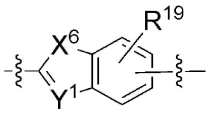
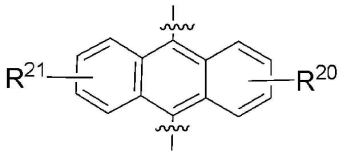
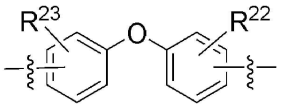
[0117] R^7은  , 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

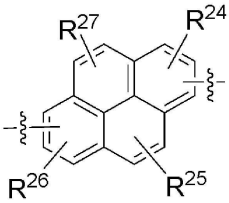
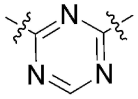
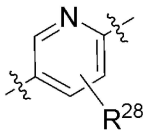
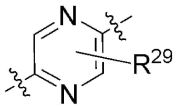
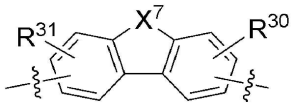
[0118] R^8은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

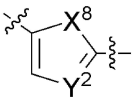
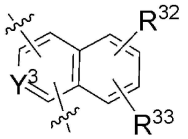
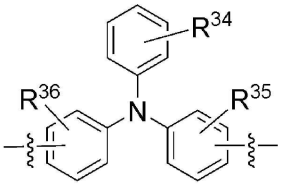
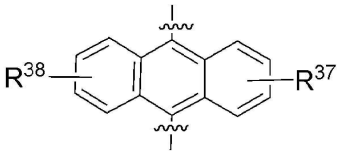
[0119] n^2는 0 내지 10 중에서 선택된 어느 하나의 정수인 반복수이고,

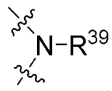
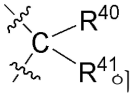
[0120] Ar^2 내지 Ar^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴렌기이다.

[0121] 바람직하게는, Ar^2는  ,  ,  ,

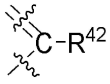
 ,  ,  ,  ,

 ,  ,  ,  ,  ,

 ,  ,  , 또는  이고,

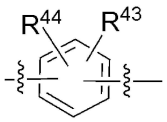
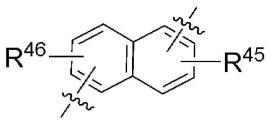
[0122] X^5는 내지 X^8은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 산소원자, 황원자,  , 또는  이고,

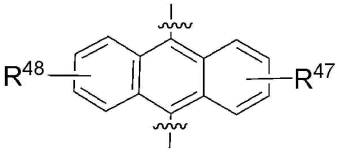
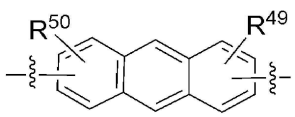
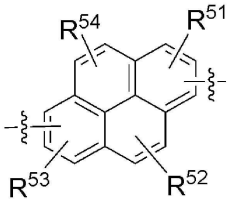
[0123] R^{39} 내지 R^{41}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

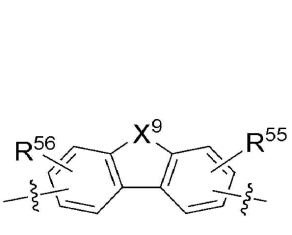
[0124] Y^1 내지 Y^3는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 질소원자, 또는  이고,

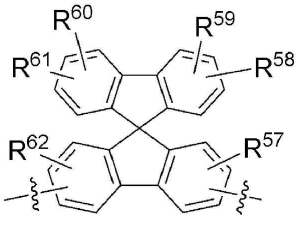
[0125] R^{42}는 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0126] R^9 내지 R^{38}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.

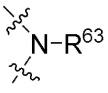
[0127] 바람직하게는, Ar^3 및 Ar^4는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로  ,  ,

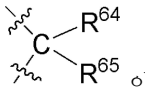
 ,  ,  ,



, 또는


이고,

[0128] X^9는 산소원자, 황원자, 

또는 

이고,

[0129] R^{63} 내지 R^{65}은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기이고,

[0130] R^{43} 내지 R^{62}는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 중수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.

[0131] 상기 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기의 예는 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 벤조싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 인돌릴기, 치환 또는 비치환된 이미다조[1,2-a]피리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤지이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 인다졸릴기, 치환 또는 비치환된 페노티아지닐기, 치환 또는 비치환된 페나지닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 치환 또는 비치환된 디벤조싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 테트라졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사다이아졸릴기, 치환 또는 비치환된 옥사트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 싸이아트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 벤조트리아졸릴기, 치환 또는 비치환된 피라지닐기, 치환 또는 비치환된 피리다지닐기, 치환 또는 비치환된 퓨리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 이소퀴놀리닐기, 치환 또는 비치환된 프탈라지닐기, 치환 또는 비치환된 나프피리디닐기, 치환 또는 비치환된 퀴녹살리닐기, 치환 또는 비치환된 퀴나졸리닐기, 치환 또는 비치환된 아크리디닐기, 또는 치환 또는 비치환된 페난트롤리닐기, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 피리디닐기, 치환 또는 비치환된 피리미디닐기, 치환 또는 비치환된 트리아지닐기, 치환 또는 비치환된 싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 피롤릴기, 치환 또는 비치환된 벤조싸이오페닐기, 치환 또는 비치환된 인돌릴기, 치환 또는 비치환된 이미다조[1,2-a]피리디닐기, 치환 또는 비치환된 벤지이미다졸릴기, 치환 또는 비치환된 인다졸릴기, 치환 또는 비치환된 페노티아지닐기, 치환 또는 비치환된 페나지닐기, 치환 또는 비치환된 카바졸릴기, 또는 치환 또는 비치환된 디벤조싸이오페닐기일 수 있다.

[0132] 상기 유기전계발광소자용 화합물은 상기 화학식으로 표시되는 화합물 1 내지 36 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.

[0133] 이하, 본 발명의 유기전계발광소자에 대해 설명하도록 한다.

[0134] 본 발명의 유기전계발광소자는 상술한 본 발명의 유기전계발광소자용 헤테로아로마틱 유도체 화합물과 고분자 화합물을 유기물층에 포함할 수 있다.

[0135] 본 발명의 유기전계발광소자는 제1 전극, 상기 제1 전극과 마주하는 제2 전극, 및 상기 제1전극과 상기 제2전극 사이에 유기층을 포함하며, 상기 유기층에 본 발명의 유기전계발광소자용 화합물을 포함할 수 있다.

[0136] 상기 유기층은 정공 주입층, 정공 수송층, 정공 저지층, 발광층, 전자 저지층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 적어도 하나를 포함할 수 있고, 이중 발광층, 정공 주입층, 또는 정공 수송층에 상기 유기전계발광소자용 화합

물이 발광재료와 공중합되어 포함될 수 있다.

[0137] 본 발명의 유기전계발광소자는 제1 전극 상부에 정공 주입층, 정공 수송층이 적층되고, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로 원자가 포함된 헤테로아로마틱 유도체를 포함한 발광층이 적층된다. 또한 상기 발광층 상부에 전자 수송층(ETL) 및 전자 주입층(EIL)이 적층되고 있고, 그 상부에는 제2 전극이 형성된다. 유기전계발광소자는 제1 전극과 발광층 사이에 정공주입층(HIL) 및 정공수송층 (HTL)이 형성될 수 있으며, 또한 경우에 따라서 발광층 상부에 정공억제층(HBL)을 제외하고 전자수송층(ETL) 및전자주입층(EIL)이 형성된 구조를 가질 수 있다. 상술한 적층구조를 갖는 유기전계발광소자는 통상적인 제작 방법에 의하여 형성 가능하며 그 제작 방법이 특별하게 한정되는 것은 아니다.

[0138] 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 유기전계발광소자의 제조방법을 상술하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0139] 먼저, 기판 상부에 패터닝된 제1 전극을 형성한다. 여기에서 상기 기판은 통상적인 유기전계발광소자에서 사용되는 기판이라면 제한되지는 않으나, 구체적인 예로는 유리기판, 투명 플라스틱 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트 기판, 폴리카보네이트 기판 또는 폴리이미드 기판 등이 있으며, 바람직하게는 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱기판이 좋다. 이때, 상기 기판의 두께는 0.3 내지 1.1 mm인 것이 바람직하지만 한정하는 것은 아니다.

[0140] 상기 제1 전극의 형성 재료는 특별하게 제한되지는 않으나, 만약 제1 전극이 캐소드(cathode)인 경우, 캐소드는 홀 주입이 용이한 전도성 금속 또는 산화물로 이루어지며, 이의 구체적인 예로는, ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), 니켈(Ni), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir), 그래핀(Graphene), 또는 PEDOT:그래핀 하이브리드 등과 같은 전극일 수 있으며, 바람직하게는 기판의 구조에 따라서 정공을 잘 주입할 수 있는 물질일 수 있다.

[0141] 상기 제1 전극이 형성된 기판을 세정한 다음, UV-오존처리를 실시한다. 이때 세정은 이소프로판올(IPA), 아세톤 등의 유기용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0142] 상기 기판의 제1 전극 상부에 정공 주입층을 형성할 수 있으며, 정공 주입층 상부에 발광층을 형성할 수 있다.

[0143] 상기 정공주입층(HIL)은 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법, LB(Langmuir Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽운 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공 주입층을 형성하는 경우, 그 증착조건은 홀 주입층의 재료로서 사용되는 화합물, 목적하는 정공주입층 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50~500 ℃의 증착온도, 10^{-8} 내지 10^{-3} torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10Å 내지 5㎛의 층 두께의 범위에서 적절히 조절되는 것이 바람직하다. 상기 정공 주입층에 사용되는 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 미국특허 제 4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA(4,4',4''-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민), m-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민), m-MTDAPB(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠) 또는 HI-406(N^1,N^1'-(비페닐-4,4'-디일)비스(N1-(나프탈렌-1-일)-N^4,N^4-디페닐벤젠-1,4-디아민) 등의 화합물이 사용될 수 있다.

[0144] 다음으로 상기 정공 주입층 상부에 정공 수송층(HTL)을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 또는 LB법 등에 의해 형성할 수 있지만, 바람직하게는 진공증착법을 사용하는 것이 좋다. 상기 진공증착법에 의해 정공 수송층을 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 정공 수송층 화합물은 특별히 제한되지는 않으며, 정공 수송층에 사용되고 있는 통상의 공지 물질 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는, N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, 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) 등의 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0145] 다음으로, 상기 정공 수송층 상부에 발광층(EML)을 상기 진공증착법을 사용하여 형성하는 것이 바람직하다. 또한 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0146] 상기 발광층은 본 발명의 유기전계발광소자용 화합물이 청색발광재료와 공중합되어 포함된다.

[0147] 발광 호스트에는 추가적으로 도펀트 화합물을 더 포함할 수 있으며, 상기 도펀트 화합물은 인광 도펀트, 형광

도판트 또는 이들의 혼합물로써, 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이때, 상기 형광 도펀트 화합물로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, BD142(N6,N12-비스(3,4-디메틸페닐)-N6,N12-디메시틸크리센-6,12-디아민)과 BDO2 (N1,N1,N6,N6-테트라페닐파이렌-1,6-다이아민), BDO4(N1,N1,N6,N6-테트라키스(4-터셔리-부틸페닐)파이렌-1,6-다이아민)과 같은 밴드갭이 호스트 화합물보다 작은 다이아릴아민이 치환된 파이렌 화합물을 사용할 수 있으며, 인광 도펀트로는 녹색 인광 도판트 Ir(ppy)3(트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), 청색 인광 도판트인 F2Irpic(이리듐(Ⅲ) 비스[4,6-다이플루오로페닐)-피리디나토-N,C2'] 피콜린산염), UDC사의 적색 인광 도판트 RD61 등이 사용될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 도펀트 화합물은 진공증착법으로 도핑되는 것이 바람직하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0148] 상기 도펀트 화합물의 도핑 농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 화합물 100 중량부 대비 도펀트 화합물이 0.01 내지 15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 만약 도펀트 화합물의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 도펀트 화합물의 양이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않는다는 문제점이 있으며, 15 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소된다는 문제점이 있다.

[0149] 또한, 발광층에 인광 도펀트 화합물과 함께 사용할 경우에는, 삼중항 여기자 또는 정공이 전자 수송층(HTL)으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 선택적으로 정공 저지층(HBL)을 추가로 진공증착법 또는 스핀코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공 저지층의 물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공 억제 재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있으며, 구체적인 예로는 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체 또는 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물 (예: UDC사 BCP(바쏘쿠프로인)) 등을 사용할 수 있다.

[0150] 상기 발광층 상부에는 진공증착 또는 스핀코팅방법을 이용하여 홀 억제층 및 전자 수송층을 형성할 수 있다. 여기에서 홀 억제층은 발광물질에서 형성되는 엑시톤이 전자 수송층으로 이동되는 것을 막아주거나 홀이 전자 수송층으로 이동되는 것을 막아주는 역할을 한다. 상기 홀 억제층에 사용가능한 화합물은 TAZ(3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole), BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), LiF, MgF_2, 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사, BCP), 이미다졸계화합물, 트리아졸(triazoles)계 화합물, 옥사디아졸(oxadiazoles)계 화합물(예: PBD) 또는 알루미늄착물(aluminum complex)(UDC사) 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 전자 수송층(ETL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공 주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0151] 상기 전자 수송층 상부에 전자 주입층(EIL)을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자 수송층은 통상의 전자 주입층 화합물을 진공증착법, 스핀코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

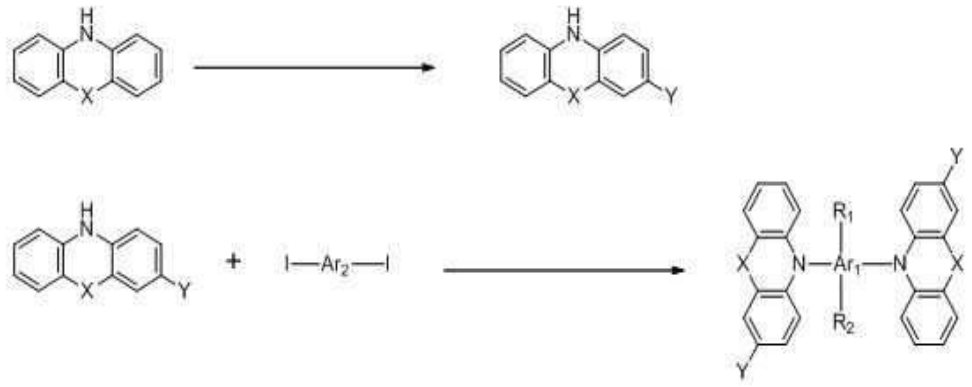
[0152] 마지막으로, 전자 주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드(cathode)로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 사용될 수 있다. 또한, 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0153] 본 발명에 헤테로아로마틱 유도체 화합물은 상기 유기전계발광소자 제작 시, 발광재료와 함께 공중합되어 발광층 형성 재료로 사용될 수 있고, 정공 수송능이 있는 재료로서 정공 주입층 또는 정공 수송층 형성 재료로도 사용될 수 있다.

[0154] 이하, 실시예를 통하여 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기전계발광소자의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0155] 본 발명의 구조식 1로 표시되는 헤테로아로마틱을 도입한 재료는 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이 브로모 치환 반응, C-N 커플링을 통해 얻은 정공수송재료를 얻을 수 있으나 본 발명의 범위가 이에 제한되는 것은 아니다.

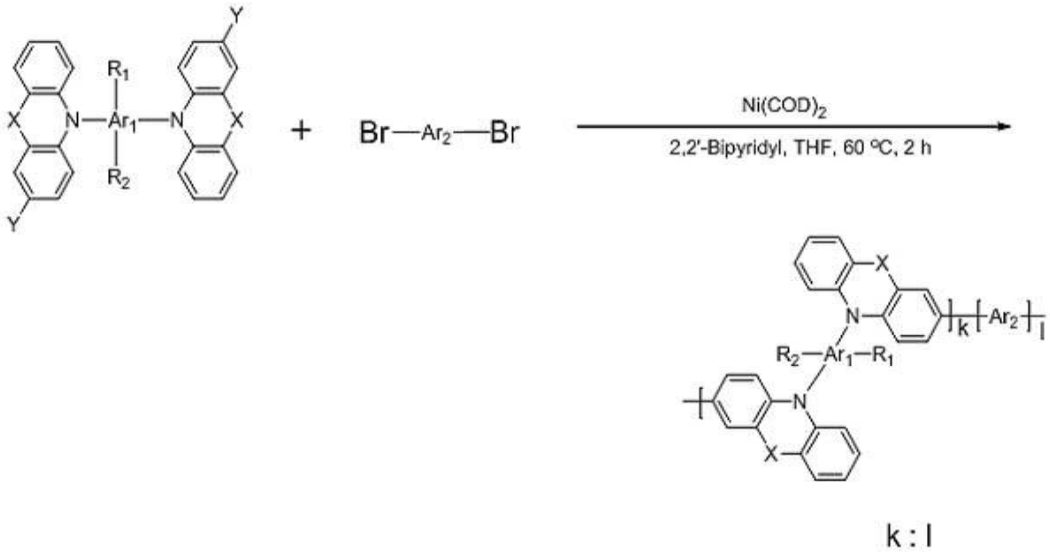
[0156] [반응식 1]



[0157]

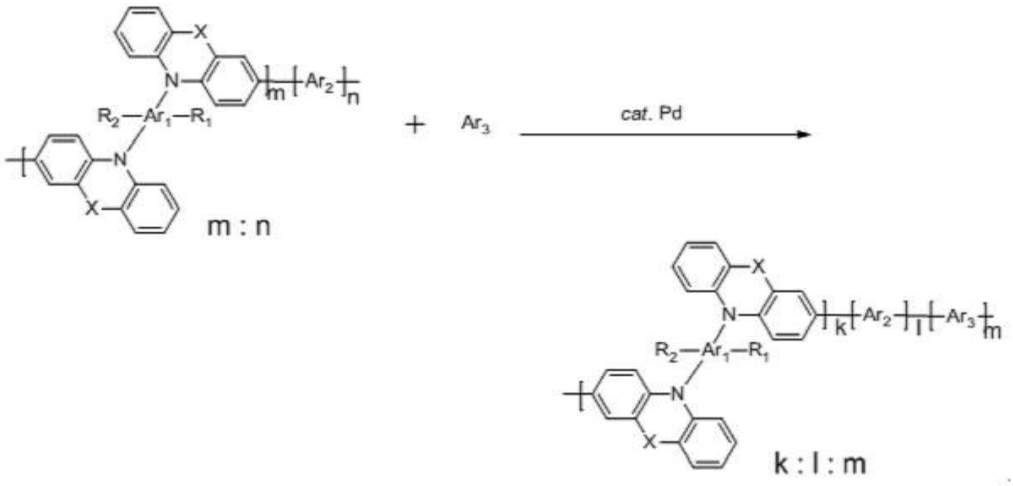
[0158] 또한, 본 발명의 구조식 2로 표시되는 헤테로아로마틱을 도입한 고분자재료는 상기 반응식 1을 통해 제조된 정공수송재료를 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이 야마모토 커플링(Yamamoto coupling) 및 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이 스즈키 커플링(Suzuki coupling)을 통한 중합으로 제조될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0159] [반응식 2]



[0160]

[0161] [반응식 3]

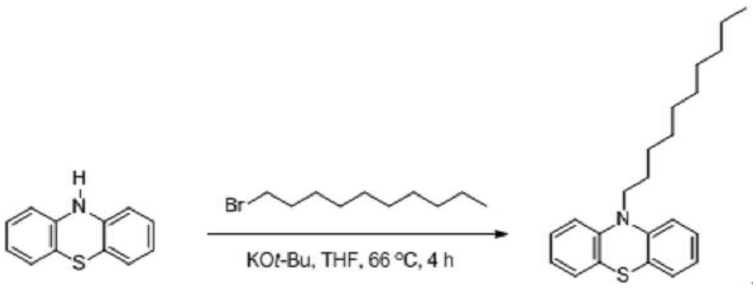


[0162]

[0163] **[실시예]**

[0164] **비교예 1: 비교화합물 1 합성**

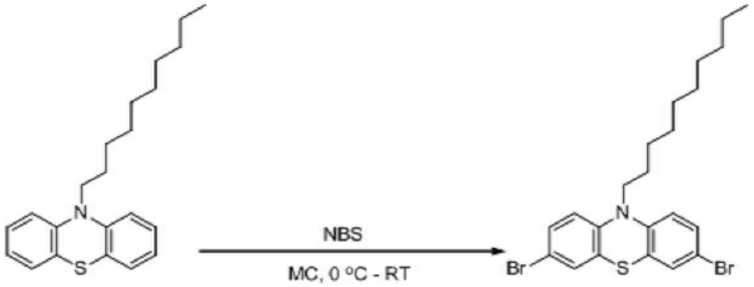
[0165] **단계 1.**

[0166] 

[0167] 10H- 페 노티 아진 (15 g, 75.3 mmol), 포타슘 터트 부톡사이드 (9.35 g, 83.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (150.34 ml)에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 교반한 후 1- 브로모데칸 (33.13g, 149.8 mmol)을 넣고 질소 기류 하에 66℃로 3 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻었다. (수득률 : 91 %)

[0168] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.22 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 2H), 7.12 (td, J = 7.5, 1.6 Hz, 2H), 6.96 (td, J = 7.4, 1.4 Hz, 2H), 6.81 (dd, J = 7.4, 1.5 Hz, 2H), 4.86 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.55 (dq, J = 7.4, 5.6 Hz, 2H), 1.44 – 1.26 (m, 13H), 1.04 – 0.93 (m, 3H).

[0169] **단계 2.**

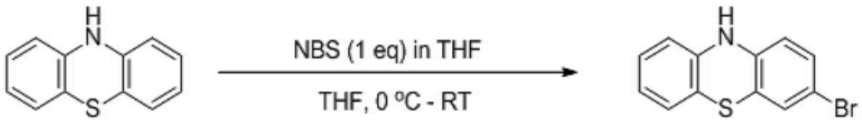
[0170] 

[0171] 상기 단계 1에서 제조된 10- 데실 -10H- 페노티아진 (10 g, 29.5 mmol) 를 디클로로메탄 (200 ml) 에 용해시킨 후 0℃ 에서 N-브로모숙신이미드 (11.53 g, 64.8 mmol) 를 넣어준다. 이후 상온에서 4 시간 교반한 뒤 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 61 %)

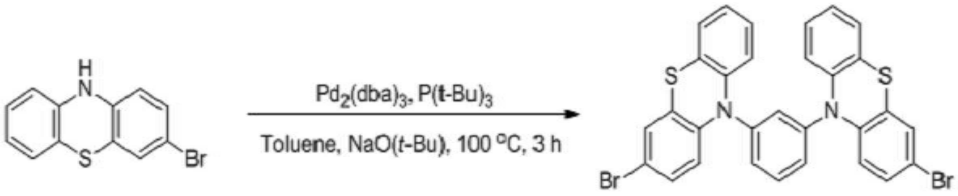
[0172] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.52 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 4.77 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.62 – 1.46 (m, 2H), 1.41 – 1.27 (m, 14H), 0.98 (t, J = 6.4 Hz, 3H).

[0173] **실시예 1: 화합물 2 합성**

[0174] **단계 1.**

[0175] 

[0176] **단계 2.**



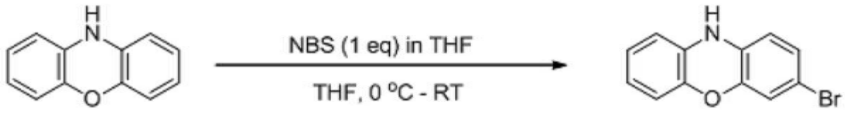
[0177]

[0178] 질소 기류 하에 상기 단계 1에서 제조된 3- 브로모- 10H- 페노티아진 (5 g, 18 mmol), 1,3- 다이아이오도벤젠 (2.7 g, 8.2 mmol), 나트륨 터트 부톡사이드 (4.72 g, 49.1 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.45 g, 0.5 mmol)을 톨루엔 (97 ㎖)에 용해시킨 후 트리 터트 부틸포스핀 (0.12 ㎖, 0.2 mmol)을 넣고 100℃에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다.(수득률: 71 %)

[0179] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 - 7.63 (m, 2H), 7.38 (s, 1H), 7.36 - 7.28 (m, 4H), 7.20 - 7.13 (m, 2H), 7.04 - 6.99 (m, 3H), 6.99 - 6.93 (m, 2H), 6.92 - 6.86 (m, 2H), 6.76 - 6.71 (d, 2H).

[0180] **실시예 2: 화합물 11 합성**

[0181] **단계 1.**

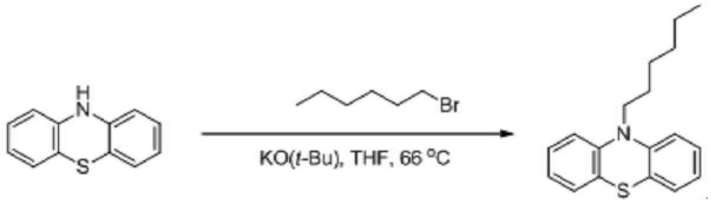


[0182]

[0183] 10H- 페녹 사진 (10 g, 54.6 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (212.87 ㎖)에 용해시킨 후 0℃ 에서 N-브로모숙신이미드 (9.321 g, 51.9 mmol)을 천천히 넣고 3 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 54 %)

[0184] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.42 (s, 1H), 7.23 (dd, 1H), 7.14 (dd, 1H), 7.06 (m, J = 10.1 Hz, 2H), 6.97 (dd, 1H), 6.86 (d, 1H), 3.16 (s, 1H).

[0185] **단계 2.**

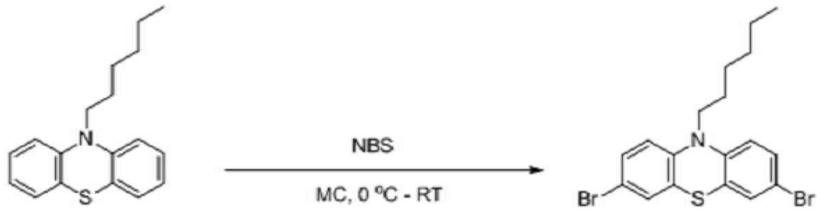


[0186]

[0187] 10H- 페노티아진 (15 g, 75.3 mmol), 칼륨 터트-부톡사이드 (9.35 g, 83.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (150.30 ㎖)에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 교반하고 1-브로모 헥세인 (24.73 g, 149.8 mmol)을 넣어 66℃ 로 4 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 94 %)

[0188] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.24 - 7.20 (dd, 2H), 7.14 - 7.09 (t, 2H), 6.99 - 6.93 (t, 2H), 6.83 - 6.79 (dd, 2H), 4.84 - 4.79 (t, 2H), 1.57 - 1.49 (m, 2H), 1.42 - 1.25 (m, 6H), 1.01 - 0.96 (t, 3H).

[0189] **단계 3.**

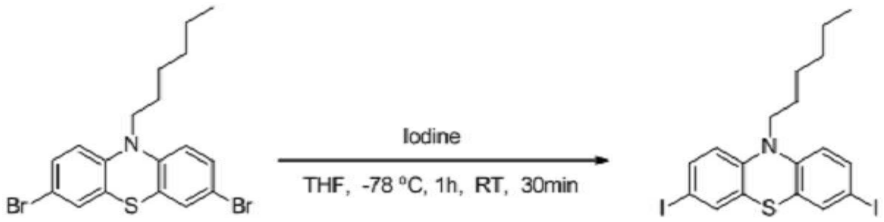


[0190]

[0191] 상기 단계 2 에서 제조된 10- 헥실- 10H- 페노티아진 (10 g, 35.3 mmol) 를 디클로로메탄 (225.81 ㎖) 에 용해시킨 후 0℃ 에서 N-브로모숙신이미드 (13.82 g, 77.6 mmol) 를 넣어준다. 이후 상온에서 4 시간 교반한 뒤 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 47 %)

[0192] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.54 - 7.50 (s, 2H), 7.30 - 7.25 (dd, 2H), 6.72 - 6.68 (dd, 2H), 4.80 - 4.76 (t, 2H), 1.56 - 1.48 (m, 2H), 1.42 - 1.24 (m, 6H), 1.02 - 0.95 (t, 3H).

[0193] **단계 4.**

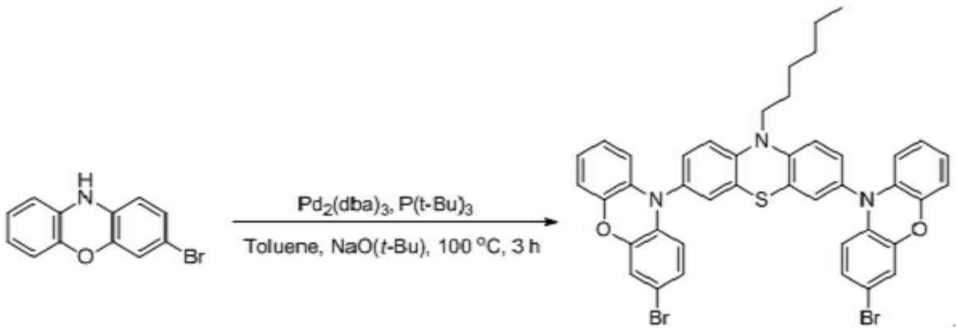


[0194]

[0195] 상기 단계 3 에서 제조된 3,7- 디브로모 -10- 헥실 -10H- 페노티아진 (5 g, 11.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (86.88 ㎖)에 용해시킨 후 -78℃에서 n- 부틸리튬 (2.61 g, 40.8 mmol)을 천천히 5분 동안 넣고 1시간 동안 교반시킨 뒤 -78℃에서 아이오딘 (28.76 g, 113.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (90 ㎖)에 용해시켜 천천히 5분 동안 넣어 상온에서 30분 동안 교반시킨 뒤 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 69 %)

[0196] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 - 7.71 (s, 2H), 7.50 - 7.45 (dd, 2H), 6.57 - 6.52 (d, 2H), 4.85 - 4.80 (t, 2H), 1.58 - 1.50 (m, 2H), 1.42 - 1.24 (m, 6H), 1.01 - 0.95 (t, 3H).

[0197] **단계 5.**



[0198]

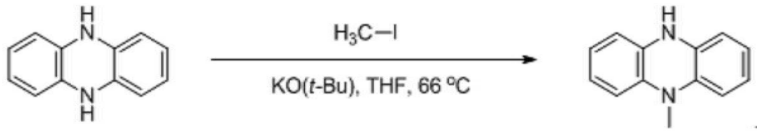
[0199] 질소 기류 하에 상기 단계 1에서 제조된 3- 브로모- 10H- 페녹사진 (5 g, 18 mmol), 상기 단계 4에서 제조된 10- 헥실 -3,7- 디 요오도 -10H- 페노티아진 (4.7 g, 8.8 mmol), 나트륨 터트 부톡사이드 (5.1 g, 52.7 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.48 g, 0.5 mmol)을 톨루엔 (104.07 ㎖)에 용해시킨 후 트리 터트 부틸포스핀 (0.12 ㎖, 0.3 mmol)을 넣고 100℃에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다. (수득률: 73 %)

[0200] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.43 - 7.40 (s, 4H), 7.30 - 7.27 (dd, 2H), 7.26 - 7.21 (t, 4H), 7.18 - 7.09

(m, 8H), 6.97 - 6.94 (d, 2H), 5.02 - 4.98 (t, 2H), 1.73 - 1.65 (m, 2H), 1.47 - 1.31 (m, 6H), 1.02 - 0.97 (t, 3H).

[0201] **실시예 3: 화합물 20 합성**

[0202] **단계 1.**

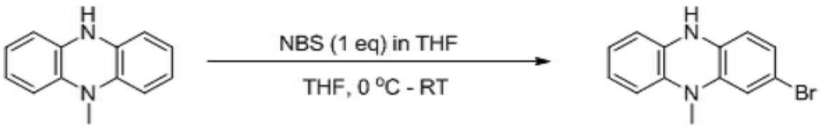


[0203]

[0204] 5,10- 디하이드로 페나진 (15 g, 82.3 mmol), 칼륨 터트-부톡사이드 (10.23 g, 91.1 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (173.44 ml)에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 교반하고 아이오도 메테인 (23.25 g, 163.8 mmol)을 넣어 66℃ 로 4 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 92 %)

[0205] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.08 - 6.95 (m, 8H), 3.20 - 3.17 (m, 3H), 3.03 (s, 1H).

[0206] **단계 2.**

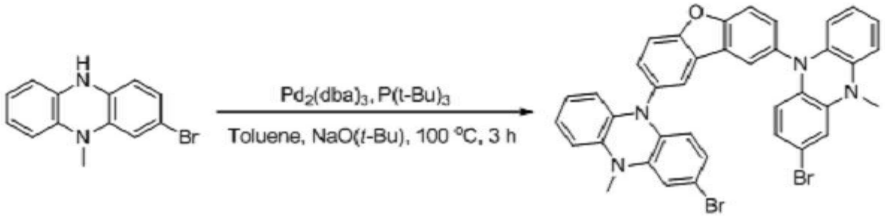


[0207]

[0208] 상기 단계 1에서 제조된 5- 메틸 -5,10- 디 하이드로 페나 진 (10 g, 51.0 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (198.73 ml)에 용해시킨 후 0℃에서 N-브로모숙신이미드 (8.62 g, 48.4 mmol)을 천천히 넣고 3 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 57 %)

[0209] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.21 (dd,z 1H), 7.17 (m, 1H), 7.02 (m, J = 32.8, 10.4 Hz, 4H), 6.87 (d, 1H), 3.20 - 3.16 (s, 3H), 3.02 (s, 1H).

[0210] **단계 3.**



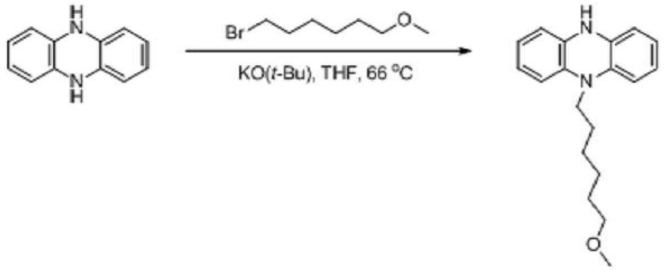
[0211]

[0212] 질소 기류 하에 상기 단계 2에서 제조된 2- 브로모 -10- 메틸 -5,10- 디하이드로 페나진 (5 g, 18.3 mmol), 2,8- 디요오도 디벤조 [b, d] 퓨란 (3.5 g, 8.3 mmol), 나트륨 터트부톡사이드 (4.8 g, 50.0 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.46 g, 0.5 mmol)을 톨루엔 (98.77 ml)에 용해시킨 후 트리 터트 부틸포스핀 (0.12 ml, 0.3 mmol)을 넣고 100℃ 에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다. (수득률: 64 %)

[0213] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 - 7.65 (s, 2H), 7.64 - 7.61 (d, 2H), 7.30 - 7.28 (s, 2H), 7.27 - 7.24 (dd, 2H), 7.17 - 7.14 (dd, 2H), 7.12 - 7.06 (m, 8H), 7.00 - 6.96 (d, 2H), 3.23 - 3.20 (s, 6H).

[0214] **실시예 4: 화합물 24 합성**

[0215] **단계 1.**

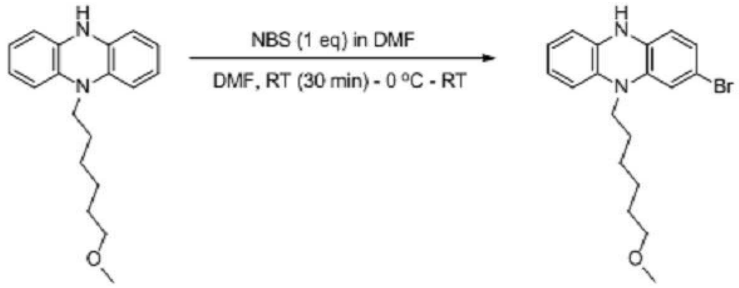


[0216]

[0217] 5,10- 디하이드로 페나진 (15 g, 82.3 mmol), 칼륨 터트-부톡사이드 (10.23 g, 91.1 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (173.44 mℓ)에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 교반하고 1- 브로모 -6- 메톡시 헥세인 (31.96 g, 163.8 mmol)을 넣어 66℃ 로 4 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 93 %)

[0218] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.09 - 7.00 (m, 6H), 7.00 - 6.94 (m, 2H), 4.89 - 4.84 (t, 2H), 3.40 - 3.35 (t, 2H), 3.35 - 3.33 (s, 3H), 3.09 (s, 1H), 1.67 - 1.59 (m, 2H), 1.59 - 1.50 (m, 2H), 1.42 - 1.28 (m, 4H)..

[0219] **단계 2.**

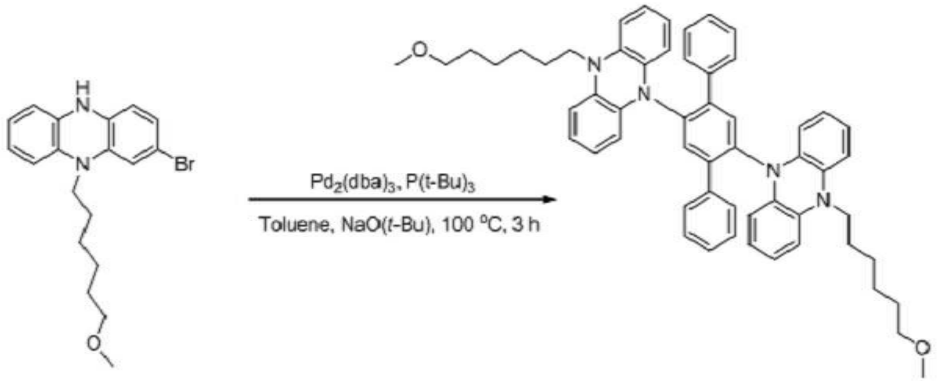


[0220]

[0221] 상기 단계 1에서 제조된 5- (5- 메톡시 펜틸) -5,10- 디하이드로 페나진 (10 g, 35.4 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (138.12 mℓ)에 용해시킨 후 0℃에서 N-브로모숙신이미드 (5.99 g, 33.6 mmol)을 천천히 넣고 3 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 49 %)

[0222] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.20 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.07 - 7.01 (m, 3H), 6.97 (m, 1H), 6.86 (d, 1H), 4.87 (m, J = 6.3 Hz, 2H), 3.40 - 3.35 (t, 2H), 3.35 - 3.34 (s, 3H), 3.07 (s, 1H), 1.67 - 1.59 (m, 2H), 1.58 - 1.49 (m, 2H), 1.43 - 1.28 (m, 4H).

[0223] **단계 3.**



[0224]

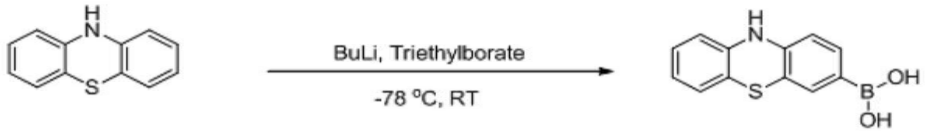
[0225] 질소기류하에 상기 단계 2에서 제조된 2- 브로모 -10- (5- 메톡시 펜틸) -5,10- 디하이드로 페나진 (5 g, 13.9 mmol), 2 ', 5'- 디 요오도 -1,1': 4 ', 1' '- 터 페닐 (3.05 g, 6.3 mmol), 나트륨 터트 부톡사이드 (3.65 g, 38.0 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.35 g, 0.4 mmol)을 톨루엔 (74.98 mℓ)에 용해시킨 후 트

리 터트 부틸포스핀 (0.09 ㎖, 0.2 mmol)을 넣고 100℃ 에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다. (수득률: 66 %)

[0226] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.78 - 7.74 (s, 2H), 7.68 - 7.64 (d, 4H), 7.43 - 7.38 (t, 4H), 7.36 - 7.31 (m, 2H), 7.16 - 7.08 (m, 16H), 4.99 - 4.96 (t, 4H), 3.34 - 3.32 (s, 6H), 3.31 - 3.28 (t, 4H), 1.63 - 1.56 (m, 4H), 1.53 - 1.46 (m, 4H), 1.29 - 1.22 (m, 4H).

[0227] **실시예 5: 화합물 26 합성**

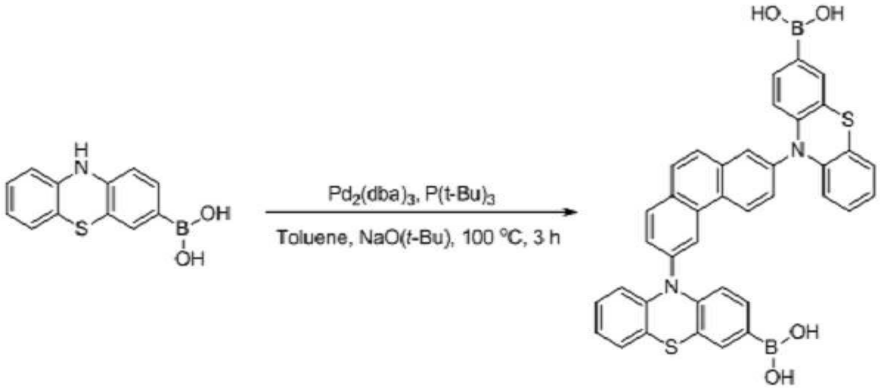
[0228] **단계 1.**



[0229]

[0230] 질소기류 하에 10H- 페노티 아진 (10.00 g, 50.2 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (250 ㎖) 용해시킨 후 -78℃에서 n-부틸리튬 (4.82 g, 75.3mmol)을 넣은 후 30분 동안 교반을 하고 트리메틸 보레이트 (15.64 g, 150.5 mmol)을 넣은 다음 상온에서 1M의 염산을 넣고 30분 동안 교반을 하고 다이클로로메탄으로 추출한 뒤 컬럼크로마토그래피를 이용해 생성물을 얻는다. (수득률: 80 %)

[0231] **단계 2.**

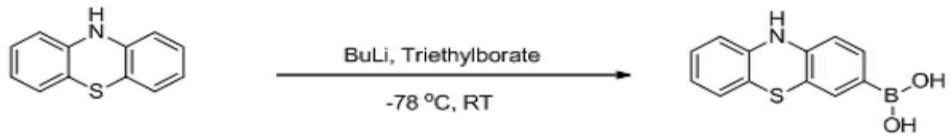


[0232]

[0233] 질소 기류 하에 상기 단계 1에서 제조된 (10H- 페노티아진 -3- 일) 보론산 (5 g, 21 mmol), 2,7- 디브로모 페난트렌 (3.2 g, 9.5 mmol), 나트륨 터트 부톡사이드 (5.49 g, 57.1 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.52 g, 0.6 mmol)을 톨루엔 (191 ㎖)에 용해시킨 후 트리 터트 부틸포스핀 (0.67 ㎖, 1.4 mmol)을 넣고 100 ℃ 에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다. (수득률: 69 %)

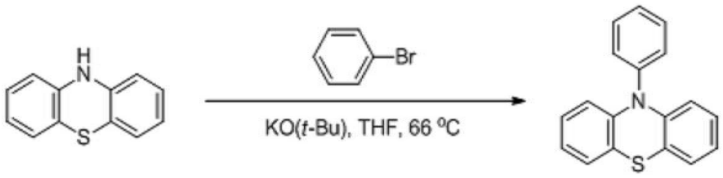
[0234] **실시예 6: 화합물 27 합성**

[0235] **단계 1.**



[0236]

[0237] **단계 2.**

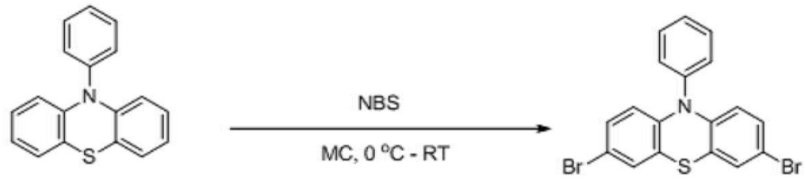


[0238]

[0239] 10H- 페노티아진 (15 g, 75.3 mmol), 칼륨 터트-부톡사이드 (9.35 g, 83.3 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란 (150.30 ml)에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 교반하고 브로모 벤젠 (23.52 g, 149.8 mmol)을 넣어 66℃ 로 4 시간 교반하고 컬럼크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 89 %)

[0240] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.31 - 7.24 (m, 2H), 7.18 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.09 - 7.00 (m, 5H), 6.90 (td, J = 7.5, 1.5 Hz, 2H), 6.66 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 2H).

[0241] **단계 3.**

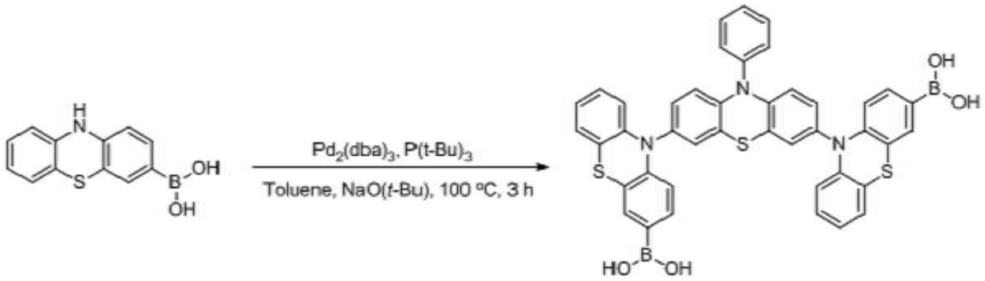


[0242]

[0243] 상기 단계 2 에서 제조된 10- 헥실- 10H- 페노티 아진 (10 g, 36.3 mmol) 를 디클로로메탄 (232.42 ml) 에 용해시킨 후 0℃ 에서 N-브로모숙신이미드 (14.22 g, 79.9 mmol)를 넣어준다. 이후 상온에서 4 시간 교반한 뒤 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물을 얻는다. (수득률: 57 %)

[0244] ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.47 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.27 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.20 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.06 (dd, J = 11.4, 4.5 Hz, 3H), 6.55 (d, J = 7.5 Hz, 2H).

[0245] **단계 4.**

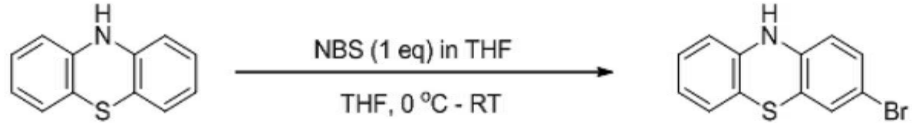


[0246]

[0247] 질소 기류 하에 상기 단계 1에서 제조된 (10H- 페노티아진 -3- 일) 보론 산 (5 g, 21 mmol), 2,7- 디브로모 페난트렌 (3.2 g, 9.5 mmol), 나트륨 터트 부톡사이드 (5.49 g, 57.1 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.52 g, 0.6 mmol)을 톨루엔 (191 ml)에 용해시킨 후 트리 터트 부틸포스핀 (0.67 ml, 1.4 mmol)을 넣고 100℃ 에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다. (수득률: 62 %)

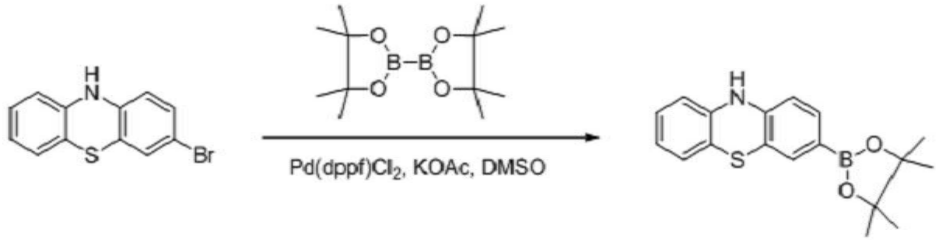
[0248] **실시예 7: 화합물 28 합성**

[0249] **단계 1.**



[0250]

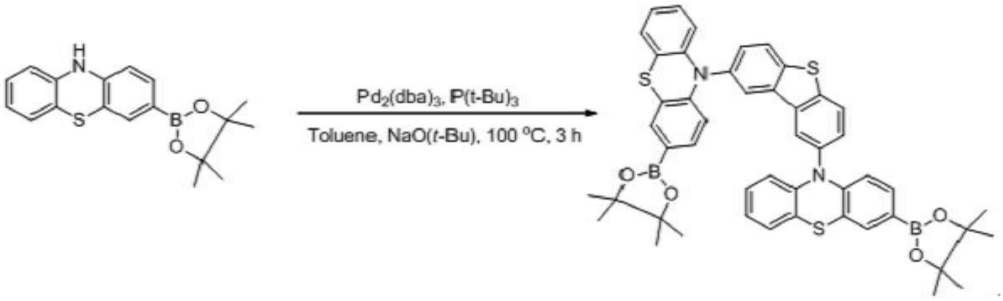
[0251] **단계 2.**



[0252]

[0253] 질소 기류 하에 3- 브로모- 10H- 페노티아진 (10.00 g, 35.9 mmol), 비스(피나콜라토) 디보론 (21.91 g, 86.3 mmol), [1,1'- 비스 (디페닐 포스피노) 페로센] 디클로로 팔라듐 (II) (0.3 g, 2.9 mmol), 칼륨 아세테이트 (0.21 g, 2.2 mmol) 을 DMSO (220 ㎖)에 용해시킨 후 80℃ 에서 교반하고 컬럼크로마토그래피를 이용해 생성물을 얻는다. (수득률: 81 %)

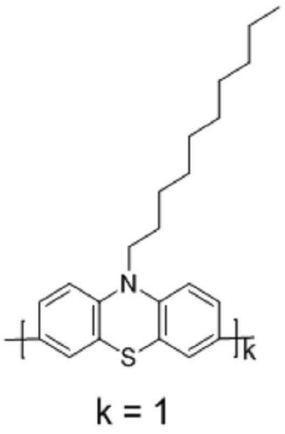
[0254] **단계 3.**



[0255]

[0256] 질소 기류 하에 상기 단계 2에서 제조된 3- (4,4,5,5- 테트라 메틸 -1,3,2- 디옥사 보롤란 -2- 일) -10H- 페노티아진 (5 g, 15.4 mmol), 2,8- 디브로모디벤조 [b, d] 티오펜 (2.39 g, 7.0 mmol), 나트륨 터트 부톡사이드 (4.03 g, 41.9 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.38 g, 0.4 mmol)을 톨루엔 (139.80 ㎖)에 용해시킨 후 트리 터트 부틸포스핀 (0.49 ㎖, 1.0 mmol)을 넣고 100℃ 에서 3시간 교반하여 생성물을 얻는다. (수득률: 71 %)

[0257] **<u>비교예 2: 비교화합물 2</u>**



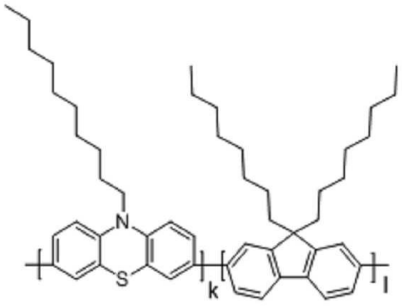
[0258]

[0259] 질소 기류 하에서 비교예 1의 단계 2에서 제조된 3,7- 디 브로 모 -10- 데실 -10H- 페 노티 아진 (1.2 g, 2.41 mmol) 을 무수 테트라하이드로퓨란 (60 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이 피리 딜 (0.75 g, 4.83 mmol) 을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스 (1,5- 시클로 옥타디엔) 니켈 (0) (1.66 g, 6.03 mmol) 을 넣고 2 시간 동안 교반 한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖) 를 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수 용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화

합물을 얻었다. (수득률: 60 %)

[0260]

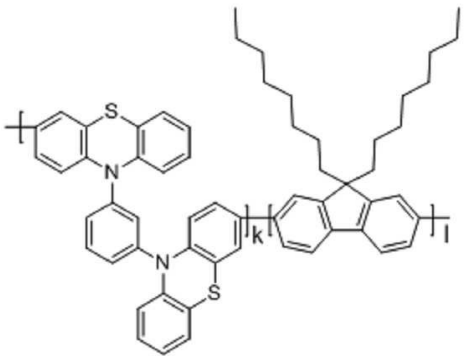
[0261] **비교예 3: 비교화합물 3 합성**



[0262] k : l = 0.1 : 0.9

[0263] 질소 기류 하에서 비교예 1의 단계 2에서 제조된 3,7- 디브로모 -10- 데실 -10H- 페노티아진 (0.1 g, 0.2 mmol), 2,7- 디브로모 -9,9- 디옥틸 -9H- 플루오렌 (0.99 g, 1.81 mmol) 을 무수 테트라하이드로퓨란 (50 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이 피리 딜 (0.62 g, 4.02 mmol) 을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스 (1,5- 시클로 옥타 디엔) 니켈 (0) (1.38g, 5.03 mmol) 을 넣고 2 시간 동안 교반 한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖) 를 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률: 64 %)

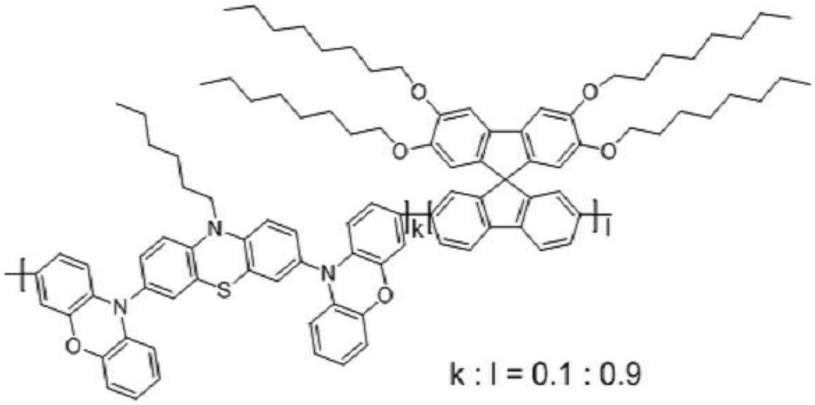
[0264] **실시예 8: 화합물 30 합성**



[0265] k : l = 0.1 : 0.9

[0266] 질소 기류 하에서 2,7- 디브로모 -9,9- 디옥틸 -9H- 플루오렌 (1.17 g, 2.14 mmol), 상기 실시예 2의 단계 2에서 제조된 1,3- 비스 (3- 브로 모 -10H- 페 노티 아진 -10- 일) 벤젠 (0.15 g, 0.2 mmol) 을 무수 테트라하이드로퓨란 (50 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이 피리 딜 (0.74 g, 4.76 mmol) 을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스 (1,5- 시클로 옥타 디엔) 니켈 (0) (1.64 g, 5.95 mmol) 을 넣고 2 시간 동안 교반 한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖) 를 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률: 61 %)

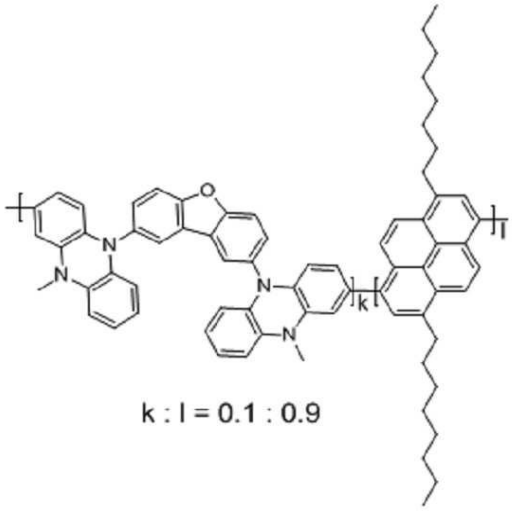
[0267] **실시예 9: 화합물 31 합성**



[0268]

[0269] 질소 기류 하에서 2 ', 7'- 디브로모 -2,3,6,7- 테트라키스 (옥틸 옥시) -9,9'- 스피로비 [플루오렌] (0.86 g, 0.87 mmol), 상기 실시예 3의 단계 5에서 제조된 10,10 '- (10- 헥실 -10H- 페노티아진 -3,7- 디일) 비스 (3- 브로모 -10H- 페녹사진) (0.08 g, 0.096 mmol) 을 무수 테트라하이드로퓨란 (20 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이피리딜 (0.30 g, 1.9 mmol) 을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스(1,5- 시클로 옥타디엔) 니켈 (0) (0.66 g, 2.4 mmol) 을 넣고 2 시간 동안 교반한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖) 를 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률: 57 %)

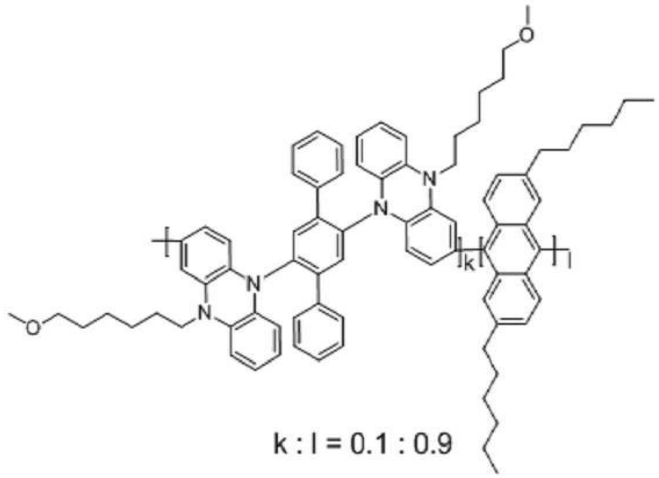
[0270] **실시예 10: 화합물 32 합성**



[0271]

[0272] 질소 기류 하에서 1,6- 디브로모 -3,8- 디옥틸 -1,5- 디히드로 프탈렌 (0.96 g, 1.64 mmol), 상기 실시예 4의 단계 3에서 제조된 2,8- 비스 (2- 브로모 -10- 메틸 페나진 -5 (10H) - 일) 디벤조 [b, d] (0.13 g, 0.18 mmol) 을 무수 테트라하이드로퓨란 (45 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이 피리 딜 (0.57 g, 3.64 mmol) 을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스 (1,5- 시클로 옥타 디엔) 니켈 (0) (1.25 g, 4.55 mmol) 을 넣고 2 시간 동안 교반 한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖) 를 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률 : 53 %)

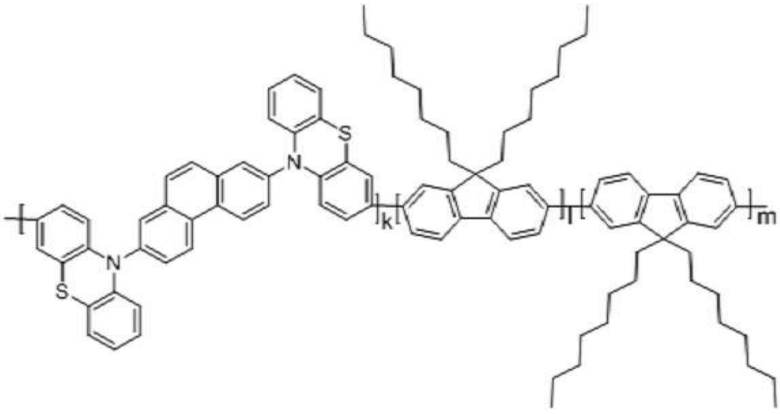
[0273] **실시예 11: 화합물 33 합성**



[0274]

[0275] 질소 기류 하에서 9,10- 디브로모- 2,6- 디헥실 안트라센 (0.96 g, 1.9 mmol), 상기 실시예 5의 단계 3에서 제조된 2 ', 5'- 비스 (2- 브로모 -10- (5- 메톡시 펜틸) 페난진 -5 (10H) - 일) -1,1': 4 ', 1' '- 터 페닐 (0.2 g, 0.21 mmol) 을 무수 테트라하이드로퓨란 (50 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이 피리딜 (0.66 g, 4.22 mmol) 을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스 (1,5- 시클로 옥타디엔) 니켈 (0) (1.45 g, 5.27 mmol) 을 넣고 2 시간 동안 교반 한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖) 를 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률: 59 %)

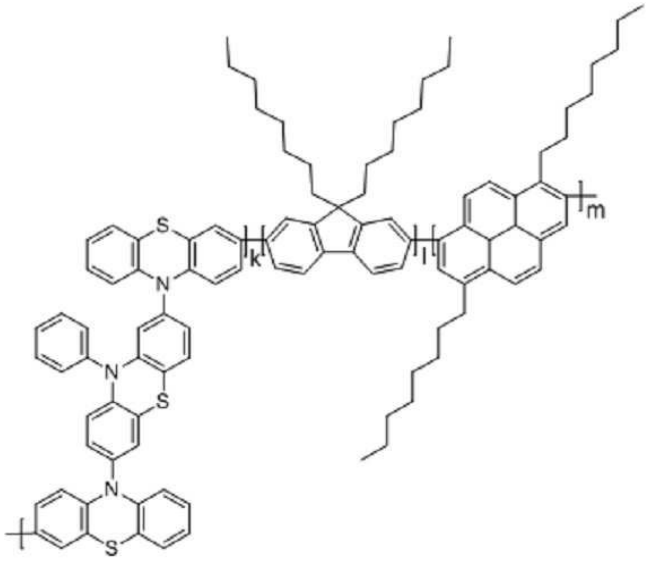
[0276] **실시예 12: 화합물 34 합성**



[0277]

[0278] 질소 기류 하에서 상기 실시예 6의 단계 2에서 제조된 (10,10 '- (페난 트렌 -2,7- 디일) 비스 (10H- 페노티아진 -10,3- 디일)) 디보론산 (0.15 g, 0.20 mmol), 2,7- 디브로모 -9,9- 디옥틸 -9H- 플루오렌 (0.50 g, 0.9 mmol), (9,9- 디옥틸 -9H- 플루오렌 -2,7- 디일) 디보론산 (0.54 g, 1.1 mmol), 테트라키스 (트리 페닐 포스핀) 팔라듐 (0) (0.013g, 0.01 mmol), 탄산칼륨 (0.131 g, 1.4 mmol) 을 무수 톨루엔 (24 ㎖), 증류수 (6 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 80℃ 로 승온 시킨 후 3일 동안 교반 한 뒤 반응 종결 후 메탄올에 침전시킨 뒤 필터한 후 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률: 58 %)

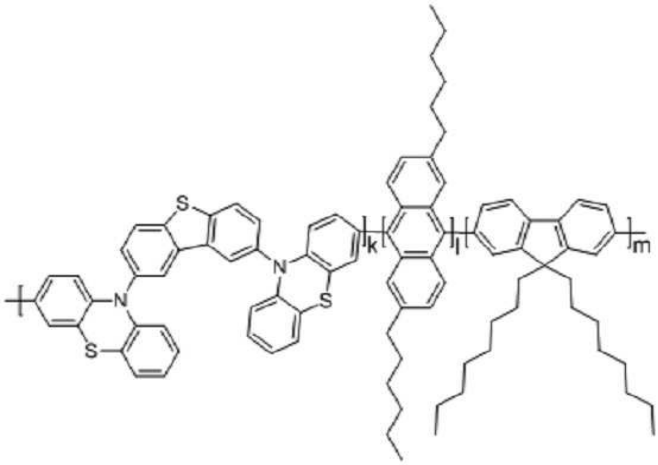
[0279] **실시예 13: 화합물 35 합성**



[0280] k : l : m = 0.1 : 0.5 : 0.4

[0281] 질소 기류 하에서 상기 실시예 7의 단계 3에서 제조된 (10'- 페닐 -10'H- [10,3 ': 7', 10 "- 테르디 벤조 [b, e] [1,4] 티아진] -3,3"- 디일) 디보론산 (0.13 g, 0.20 mmol), 2,7- 디브로모 -9,9- 디옥틸 -9H- 플루오렌 (0.38 g, 0.7 mmol), (3,8- 디옥틸 -1,5- 디히드로피리딘 -1,6- 디일) 디보론산 (0.44 g, 0.9 mmol), 테트라키스 (트리 페닐 포스핀) 팔라듐 (0) (0.01g, 0.01 mmol), 탄산칼륨 (0.1 g, 1.0 mmol) 을 무수 톨루엔 (20 ㎖), 증류수 (5 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 80℃ 로 승온 시킨 후 3일 동안 교반 한 뒤 반응 종결 후 메탄올에 침전시킨 뒤 필터한 후 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률 : 54 %)

[0282] **실시예 14: 화합물 36 합성**



[0283] k : l : m = 0.1 : 0.5 : 0.4

[0284] 질소 기류 하에서 상기 실시예 8의 단계 2에서 제조된 (3- (4,4,5,5- 테트라 메틸 -1,3,2- 디옥사 보롤란 -2- 일) -10H- 페노티 아진 -10- 일) 디 벤조 [b, d] 티 오펜 (0.17 g, 0.20 mmol), 9,10- 디브로모 -2,6- 디헥실 안트라센 (0.41 g, 0.8 mmol), (9,9- 디옥틸 -9H- 플루오렌 -2,7- 디일) 디보론산 (0.49 g, 1.0 mmol), 테트라키스 (트리 페닐 포스핀) 팔라듐 (0) (0.012g, 0.01 mmol), 탄산칼륨 (0.12 g, 1.2 mmol) 을 무수 톨루엔 (22 ㎖), 증류수 (6 ㎖) 에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 80℃ 로 승온 시킨 후 3일 동안 교반 한 뒤 반응 종결 후 메탄올에 침전시킨 뒤 필터한 후 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다. (수득률: 53 %)

[0285] **소자실시예 1 내지 7: 유기전계발광소자 제조**

[0286] 아세톤과 이소프로판올을 이용하여 각각 30분씩 세척한 후 UV/오존을 통한 처리를 한 ITO(indium-tin oxide) 패터닝된 투명 전극 기판위에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer 사의 Batron P4083)을 600Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다.상기 정공 주입층 상부에 제조된 발광고분자를 클로로벤젠에 용해하여 스핀코팅하고 베이킹 처리 후에 진공 오븐 내에서 용매를 완전히 제거하여 박막을 형성시켰다. 박막의 두께는 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 300Å의 박막을 형성시켰다. 이어서, 상기 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 TPBi (300Å)와 LiF (5 Å) 및 Al (1000 Å)을 순차적으로 증착하여 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 LiF와 Al 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서 (crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 유기전계발광소자의 구조는 ITO/ PEDOT:PSS (600 Å)/ 발광층 화합물(300 Å)/TPBi (300 Å)/LiF (5 Å)/ Al (1500 Å)이며, 발광면적은 6 mm^2 이었다. 상기 발광층 화합물은 아래의 표 2와 같이 화합물 30 내지 36 중에서 어느 하나를 사용하였다. 소자에 포함된 발광층은 실시예 화합물과 발광모노머의 중합에 따라 제조되었다.

[0287] **소자비교예 1: 유기전계발광소자 제조**

[0288] 상기 발광층 화합물로 실시예의 화합물 대신에 비교예 3의 비교화합물 3을 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1 내지 7과 동일한 방법으로 유기전계발광소자를 제조하였다.

[0289] **[실험예]**

[0290] **실험예 1: 광학적 데이터 비교 분석**

[0291] 본 발명의 실시예에 따른 헤테로 아로마틱계열의 모노머 10 ~ 100 mol % 비율과 하기 예시된 발광모노머 0 ~ 90 mol % 비율로 다양하게 공중합체를 제조하였다. 중합법은 크게 하기 방법 1) 또는 방법 2)로 진행하였다.

[0292] **방법 1. 야마모토 커플링 중합**

[0293] 질소 기류 하에서 위와 같이 언급된 발광모노머와 새롭게 합성된 정공수송모노머를 무수 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 후 10 분간 질소 버블링을 진행하였다. 이 후 40℃ 로 승온 시킨 후 2,2'- 바이피리딜을 넣고, 다시 60℃ 로 승온 시킨 후 비스 (1,5- 시클로 옥타 디엔) 니켈 (0)을 넣고 2 시간 동안 교반 한 뒤 브로모벤젠 (1 ㎖)을 넣고 12 시간 교반하였다. 반응 종결 후 메탄올과 아세톤 3 : 1 비율의 용매에 침전시킨 후 염산 수용액과 암모니아 수용액을 순서대로 넣고 증류수 및 메탄올로 씻어 준 뒤 필터하였다. 필터된 혼합물을 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다.

[0294] **방법 2. 스즈키 커플링 중합**

[0295] 질소 기류 하에서 위와같이 나열된 발광모노머와 정공수송모노머를 무수 톨루엔에 용해시킨 후, 테트라키스 (트리페닐 포스핀) 팔라듐 (0) 탄산칼륨을 증류수에 용해시킨 용액을 넣고 80℃ 에서 72 시간 반응 시킨다. 반응 종결 후 메탄올에 침전시킨 뒤 필터한 후 속실렛 추출로 정제하여 화합물을 얻었다.

[0296] 이와 같이 제조된 고분자 재료를 2.0×10^{-5} [M] 의 농도로 톨루엔에 용해시켜 PL 장비를 통해 발광파장을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	구분	PL (nm) (In Toluene)	색상
비교예 2	비교화합물 2	483	청색
비교예 3	비교화합물 3	481	청색
실시예 8	화합물 30	452	청색
실시예 9	화합물 31	450	청색
실시예 10	화합물 32	459	청색
실시예 11	화합물 33	457	청색
실시예 12	화합물 34	449	청색
실시예 13	화합물 35	453	청색
실시예 14	화합물 36	451	청색

[0297]

[0298] 상기 표 1에 따르면, 위와 같은 방법으로 제조된 랜덤공중합체에서 페노티아진, 페녹사진, 페녹사진, 페나진 계열의 새로운 정공수송재료의 구조에 아민기의 도입으로 콘쥬게이션 시스템을 차단시켜 발광파장 영역을 단파장으로 이동시키는 효과를 나타내었다.

[0299] **실험예 2: 유기전계발광소자 특성 분석**

[0300] 소자실시예 1 내지 7에 따라 각각 제조된 유기발광소자의 특성을 분석하였으며, 발광효율 및 구동전압의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	구분	색상	at 1000 nit	
			발광효율 (cd/A)	구동전압 (V)
소자비교예 3	비교화합물 3	청색	1.3	11.7
소자실시예 1	화합물 30	청색	2.9	7.1
소자실시예 2	화합물 31	청색	3.2	7.2
소자실시예 3	화합물 32	청색	3.0	6.9
소자실시예 4	화합물 33	청색	3.3	7.4
소자실시예 5	화합물 34	청색	3.0	7.1
소자실시예 6	화합물 35	청색	3.5	6.3
소자실시예 7	화합물 36	청색	3.2	6.7

[0301]

[0302] 이에 따르면, 소자실시예 1 내지 7의 소자는 소자비교예 3에 비해 1000 cd/m^2 에서 측정된 발광효율이 2배 이상 높아진 것을 확인할 수 있었고, 구동전압 또한 결과값이 약 4 V 이상 크게 낮아지고 이에 따라 소자의 수명이 크게 개선되었다.

[0303] 따라서, 본원발명의 유기전계발광소자용 화합물과 발광재료를 공중합한 랜덤 공중합체 화합물은 재료의 색순도

를 개선시킬 수 있는 전계발광고분자로서, 높은 열안전성과 정공수송 능력이 우수한 헤테로아로마틱계열의 모노머 도입은 유기전계발광 고분자의 기본적인 소자특성과 수명을 개선함을 확인할 수 있다.