



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월03일
(11) 등록번호 10-2062268
(24) 등록일자 2019년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0062 (2013.01)
H01L 51/006 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0057181
(22) 출원일자 2018년05월18일
심사청구일자 2018년05월18일
(65) 공개번호 10-2019-0132016
(43) 공개일자 2019년11월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2017538851 A*
KR1020160017043 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
이지훈
충청북도 충주시 연수동산로 26, 101동 1104호(연수동, 연수힐스테이트)
최용선
경기도 평택시 서탄면 금암1길 53-8
신성준
충청북도 충주시 연원3길 31-1(연수동)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 박광목

(54) 발명의 명칭 발광 특성 또는 전하 전달 특성이 우수한 아지드계 가교제

(57) 요약

본 발명은 발광성 또는 전하 전달 특성이 우수한 아지드계 가교제에 관한 것으로, 유기 전자소자의 제조 과정에서 용액 공정에 있어서 우수한 가교 효율을 갖고 동시에 발광 또는 전하전달성을 향상시킬 수 있는 가교제에 관한 것이다.

본 발명의 여러 구현예에 따르면, 아로마틱의 구조에 아지드 형태의 가교기를 도입하여 가교 효율을 향상시킬 뿐만 아니라, 다양한 치환기 및 결합을 도입함으로써 우수한 용매 저항성 및 가교 효율을 갖는 가교제를 제공할 수 있다.

또한, 상기 가교제는 우수한 용매 저항성 및 가교 효율을 나타냄과 동시에 발광 특성 또는 전하 전달 특성을 나타낼 수 있어, 다양한 소자에 응용이 가능한 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0071 (2013.01)

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/0073 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10067715

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업소재핵심기술개발

연구과제명 고효율 적층구조 OLED를 위한 연속 인쇄 공정용 가교형 유기 소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)알파캠

연구기간 2016.09.01 ~ 2021.08.31

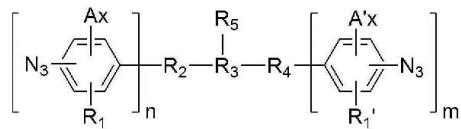
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 가교제:

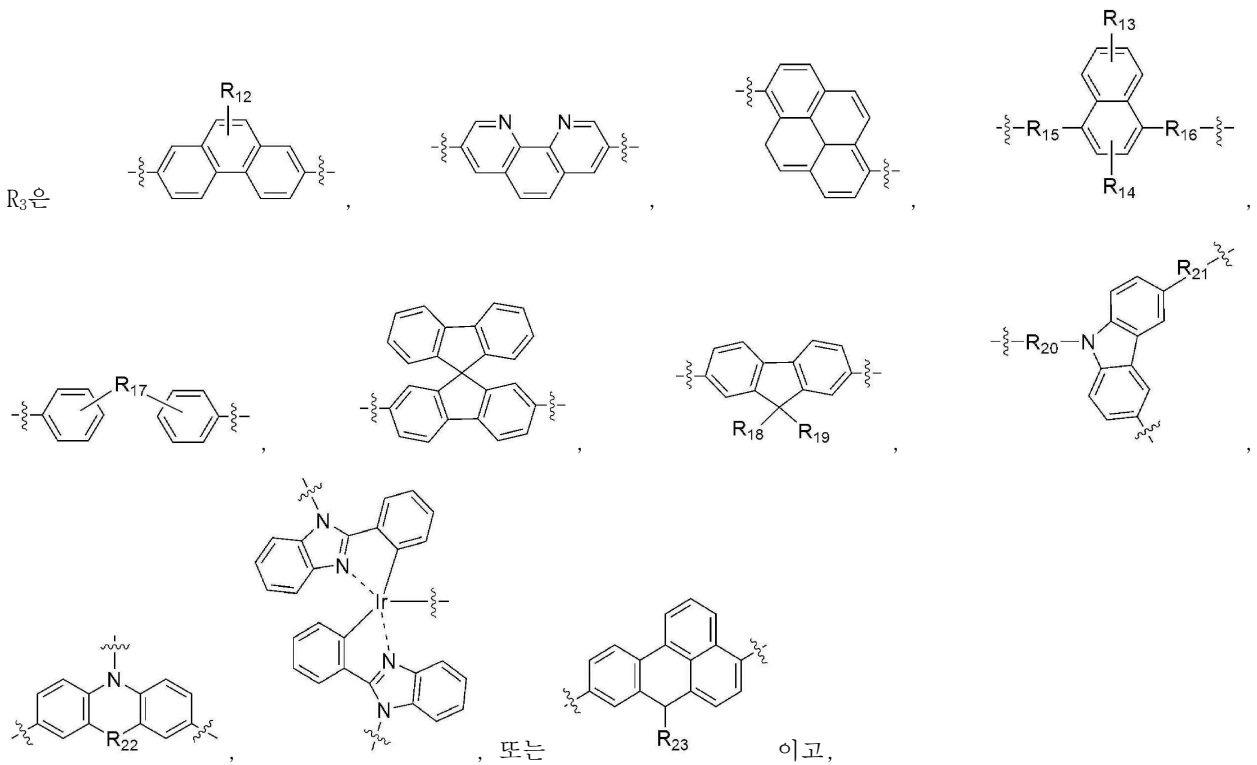
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 A, A', R₁ 및 R'₁'은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 아지드기, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C10의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

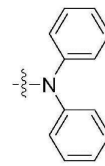
상기 R₂ 및 R₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 에스터기, 아마이드기, 에터기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬 아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴실릴기 중에서 선택되거나, 또는 R₂ 및 R₄ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하며,



상기 R₅는 수소원자, 이리듐원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴실릴기 중에서 선택되고,

상기 R₁₂는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

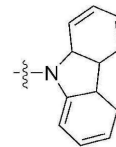
상기 R₁₃ 및 R₁₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기 중에서 선택되거나, 또는 상기 R₁₃ 및 R₁₄ 중에서 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하고,



상기 R₁₅ 및 R₁₆은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 또는

상기 R₁₇은 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

상기 R₁₈ 및 R₁₉는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,



상기 R₂₀ 및 R₂₁은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합 또는

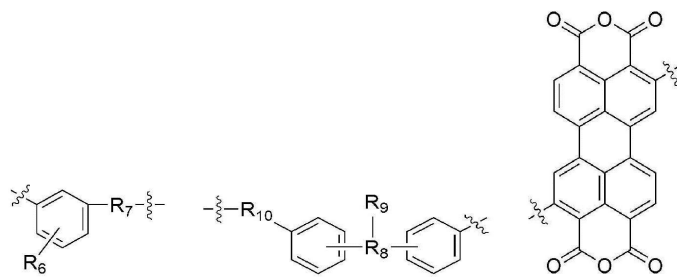
상기 R₂₂는 및 R₂₃은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 황원자 또는 산소원자이고,

상기 n= 1 내지 2의 정수, m= 0 내지 2의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

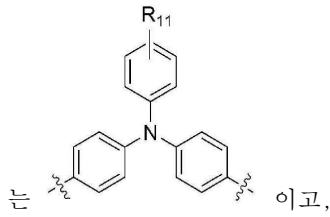
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R₂ 및 R₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환



또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기,



상기 R₆ 및 R₇은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 아마이드기, 에스터기, C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되거나, 또는 상기 R₆ 및 R₇ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C20의 헤테로아릴기를 형성하며,

상기 R₈은 원자가결합, 질소원자, 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

상기 R₉는 수소원자, 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 시클로알킬기 중에서 선택되며,

상기 R₁₀은 원자가결합 또는 아마이드기이고,

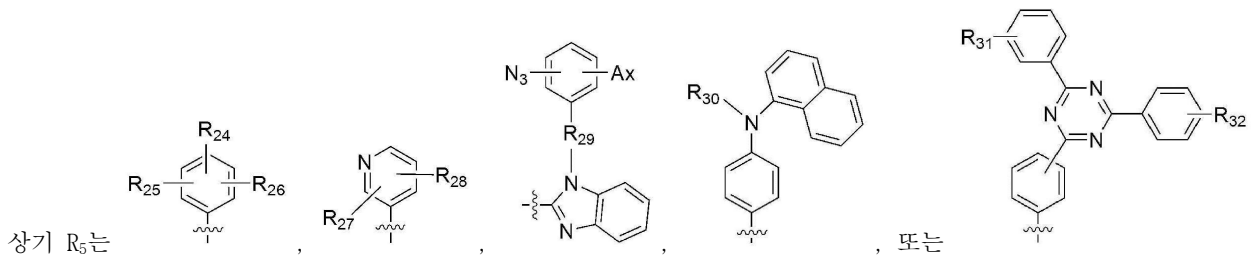
상기 R₁₁은 수소원자 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기인 것을 특징으로 하는 가교제.

청구항 3

삭제

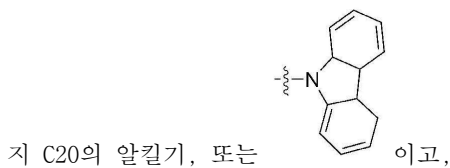
청구항 4

제1항에 있어서,



상기 R₂₄는 수소원자, C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 시아노기이며,

상기 R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내



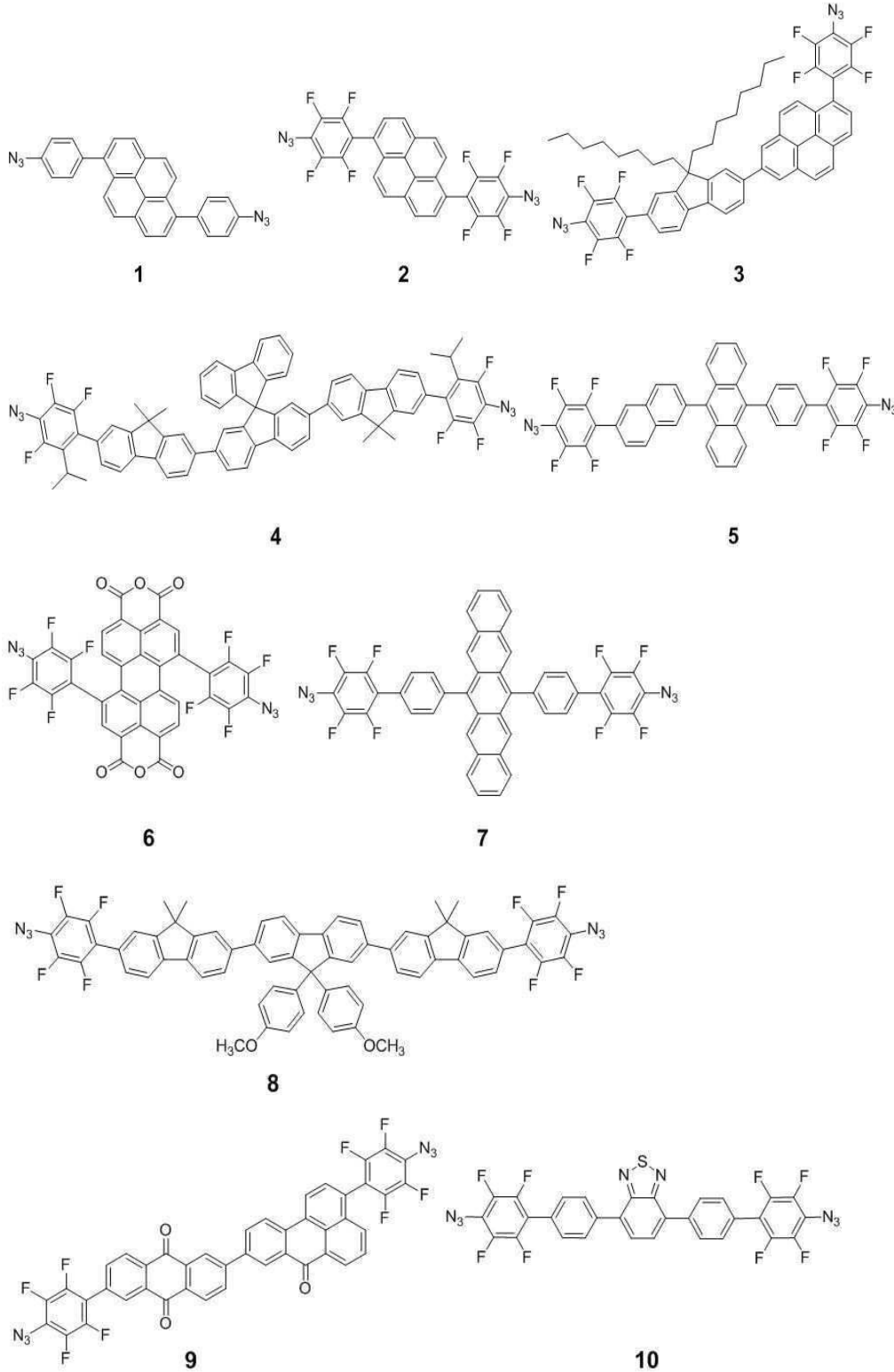
상기 R₂₉ 및 R₃₀은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

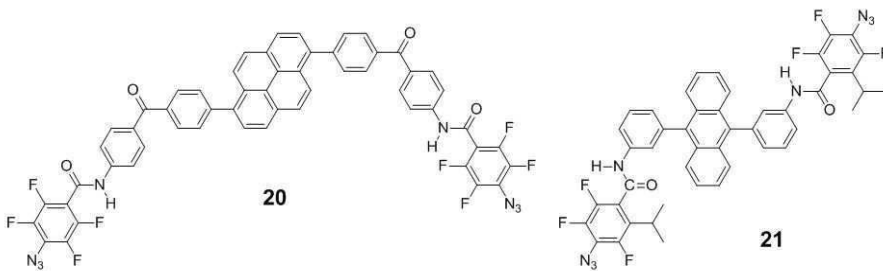
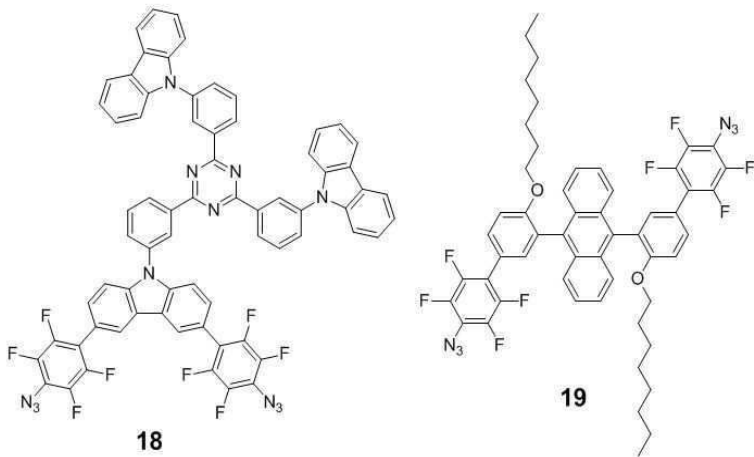
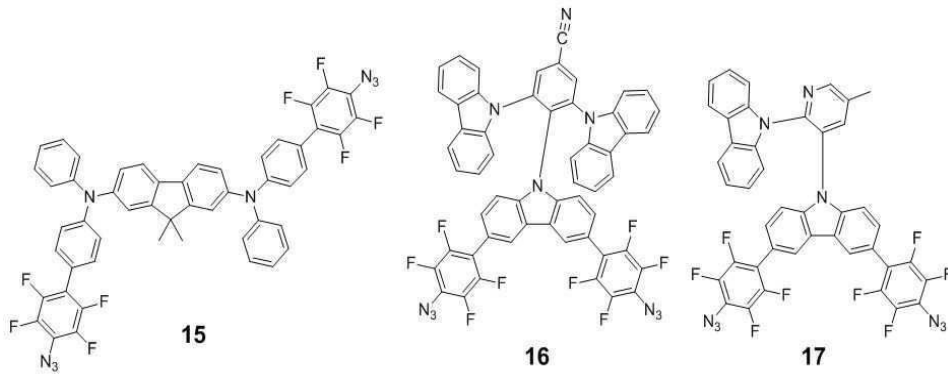
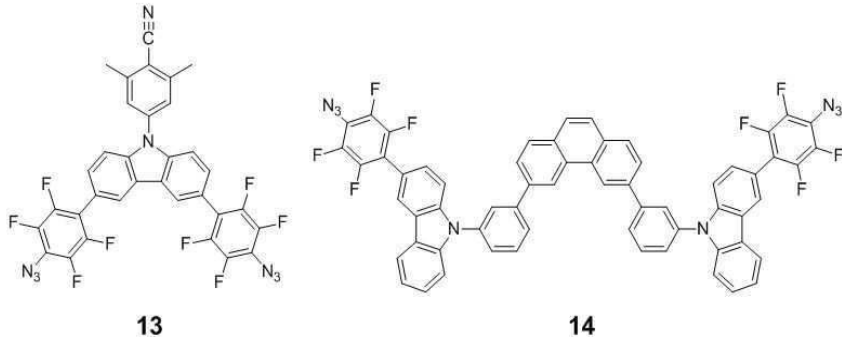
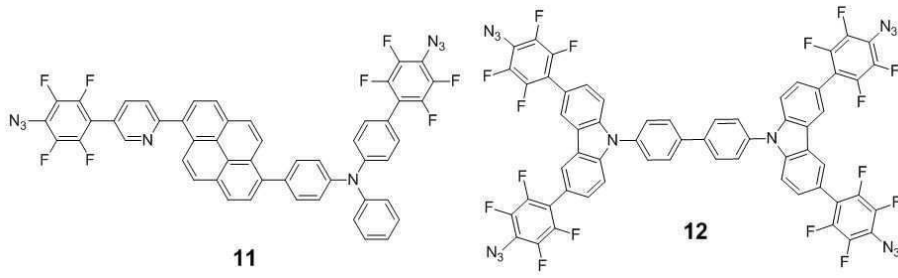
상기 A는 수소원자, 할로젠기, 아지드기, 및 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 중에서 선택되며,

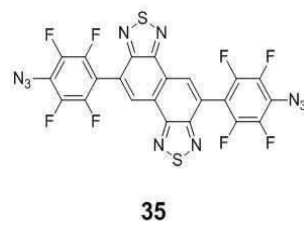
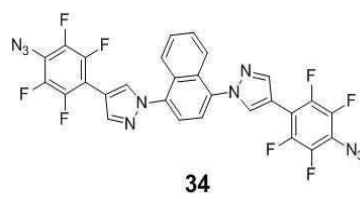
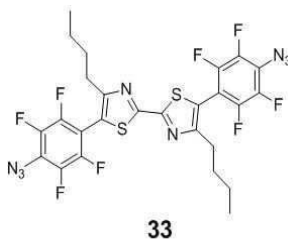
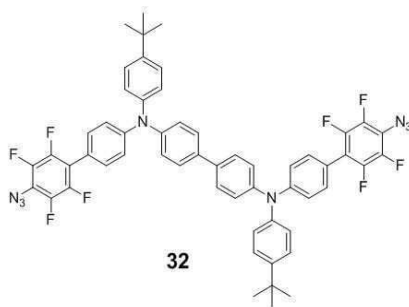
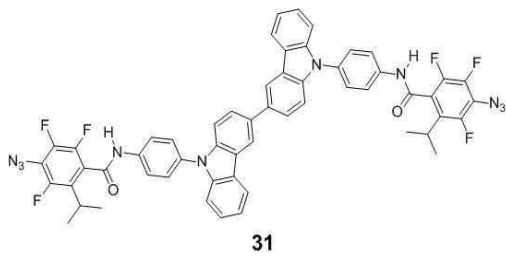
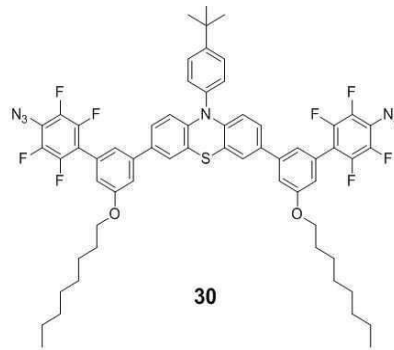
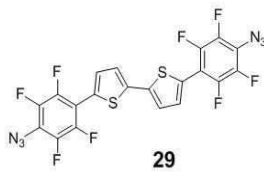
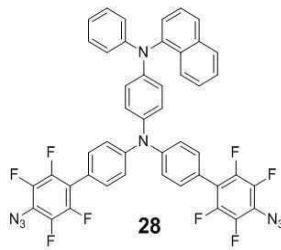
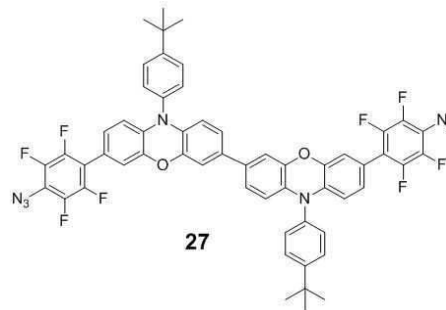
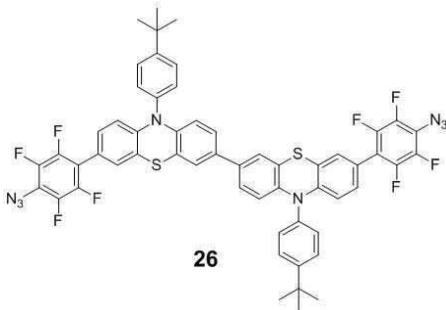
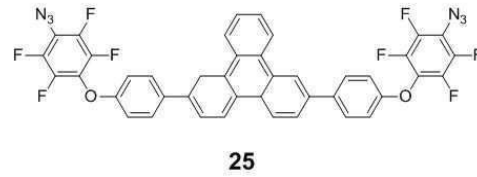
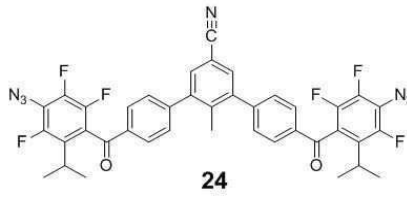
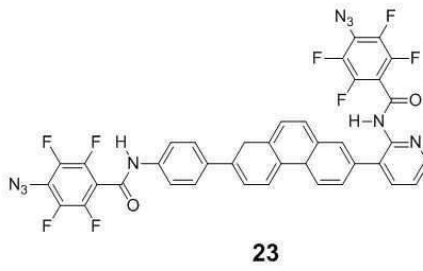
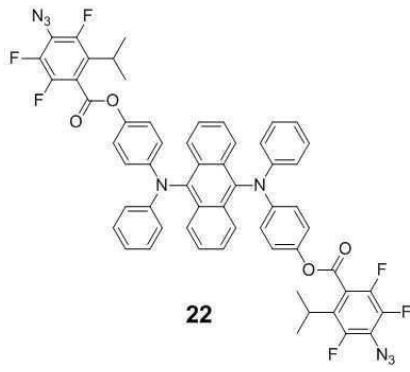
상기 $x = 1$ 내지 4의 정수인 것을 특징으로 하는 가교제.

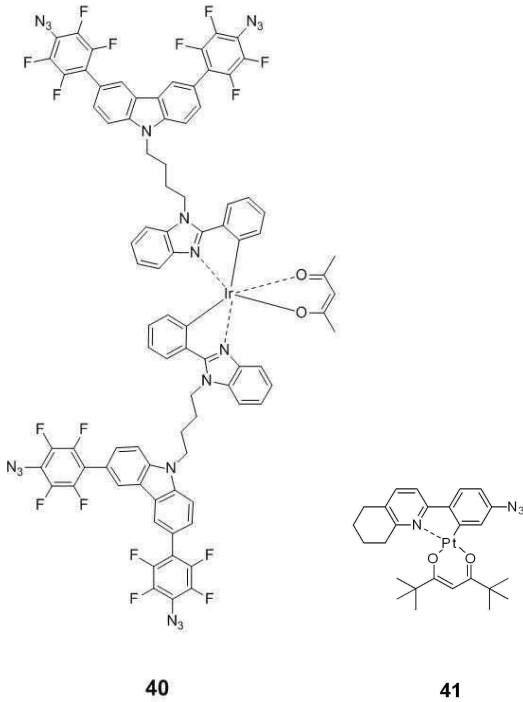
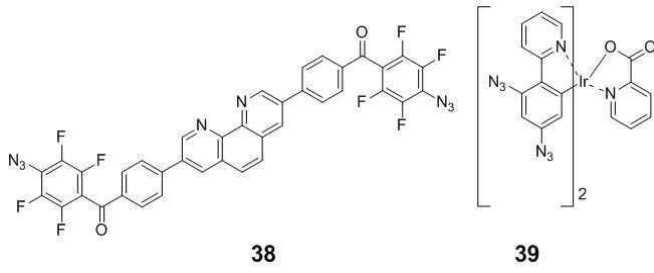
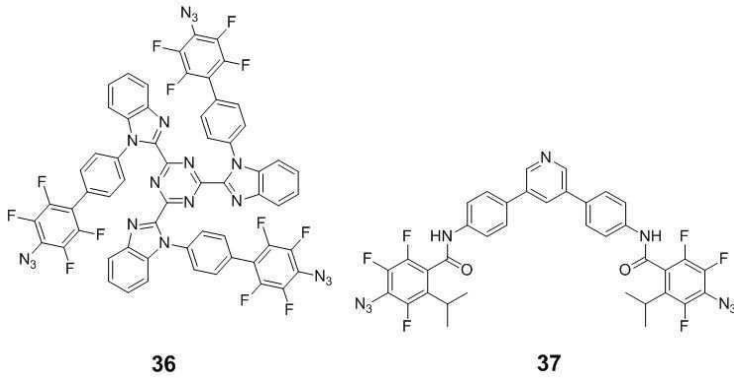
청구항 5

하기 화합물 1 내지 41 중에서 선택된 어느 하나인 가교제:









청구항 6

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 가교제; 및 용매를 포함하는 용액.

청구항 7

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 포함하는 유기막.

청구항 8

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 포함하는 유기 전자소자.

청구항 9

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 포함하는 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 특성 또는 전하 전달 특성이 우수한 아지드계 가교제에 관한 것으로, 유기 전자소자의 제조 과정 중 용액 공정에 있어서 우수한 가교 효율을 갖고 동시에 발광 특성 또는 전하 전달 특성을 향상시킬 수 있는 가교제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] OLED(Organic Light Emitting Diodes), OTFT(Organic Thin-film Transistor) 및 태양전지 등과 같은 다양한 유기 반도체의 효율 및 구동 안정성 등을 확보하기 위해서는 다중층 박막 형태의 디바이스 소자를 제조해야 하는데, 이에 따른 공정 방법으로는 진공 증착 공정과 용액 공정으로 나누어 질 수 있다.

[0003] 현재 상업화된 기술인 진공 증착 공정은 다층 구조를 구현하는데 큰 어려움은 없지만, 고가의 메탈마스크 사용과 공정이 가능한 기판 크기의 제한이 있으며, 10% 이내의 낮은 재료 사용효율로 경제적인 측면에서의 단점이 있다. 반면에, 용액 공정의 경우에는 진공 증착 대비 저렴한 장비의 가격과 사용효율이 높아 제품의 공정단가를 낮출 수 있고, 고분자를 비롯한 단분자 및 저분자 모두 적용이 가능하기 때문에 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 일반적으로 다층의 박막 구조로 형성되어 있는 디바이스 소자는 용액공정 과정에서 다른 층을 용해시키는 문제가 발생하기 때문에, 박막의 적층 시 하부 막에 손상을 주지 않는 용매를 사용하거나 우수한 용매 저항성 특성을 갖는 가교제를 사용해야 한다. 그러나, 하부 막에 손상을 주지 않는 알코올계의 용매의 경우에는 유기재료의 대한 용해도가 좋지 않기 때문에 선택의 폭이 좁다. 따라서, 용매 저항성을 향상된 가교제의 사용하는 것이 효과적이다.

[0005] 가교의 방법 중에서 열가교와 광가교가 있는데, 열가교는 상대적으로 복잡하지 않고 설비가 필요없지만 열적 스트레스가 있고, 광가교는 빠른 반응시간 및 미세 패터닝의 이용성과 열적스트레스가 없다는 장점을 지니고 있다.

[0006] 이에, 본 발명에서는 아로마틱의 구조에 아지드 형태의 가교기를 도입하여 광가교를 일으키는 효과와 함께 다양한 치환기 및 결합을 추가적으로 진행하여 디바이스 제조의 용액 공정에서의 우수한 용매 저항성을 가지면서 동시에 발광 특성 또는 전하 전달 특성을 향상시킬 수 있는 가교제를 제공하고자 하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2015-500831호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 새로운 아지드계 가교 화합물을 제조하여 유기전자소자 제작 공정 중에서 다층 박막의 적용이

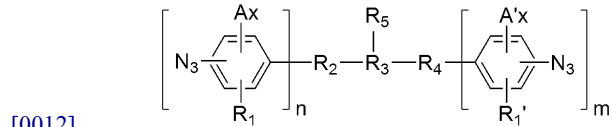
쉬운 용액 공정을 가능하게 하고자 하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 가교제의 가교 기능 뿐만 아니라, 새로운 기능적인 면인 발광 특성 또는 전하 전달 특성을 추가로 도입하여 소자의 특성을 향상시키고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 가교제에 관한 것이다.

[0011] [화학식 1]



[0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] 상기 A, A', R₁ 및 R₁'은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 아지드기, C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C10의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

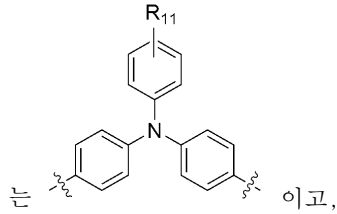
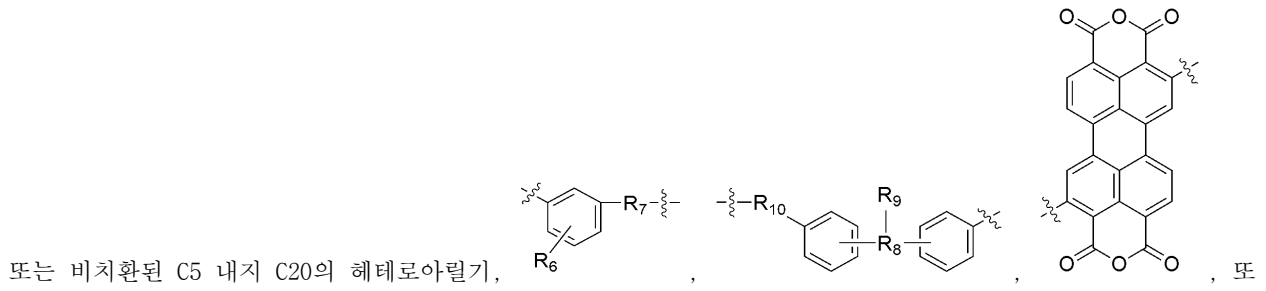
[0015] 상기 R₂ 및 R₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 에스테르기, 아마이드기, 에터기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬 아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴실릴기 중에서 선택되거나, 또는 R₂ 및 R₄ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하며,

[0016] 상기 R₃ 및 R₅는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 이리듐원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬 아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴실릴기 중에서 선택되거나, 또는 R₃ 및 R₅ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하고,

[0017] 상기 R₃가 중금속원자이거나 또는 중금속원자로 치환된 치환기를 포함하는 경우에는 상기 R₅와 추가로 결합을 형성할 수 있으며,

[0018] 상기 n= 1 내지 2의 정수, m= 0 내지 2의 정수, x= 1 내지 3의 정수이다.

[0019] 상기 R₂ 및 R₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환



[0020] 상기 R₆ 및 R₇은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 아마이드기, 에스터기, C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되거나, 상기 또는 R₆ 및 R₇ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C20의 헤테로아릴기를 형성하며,

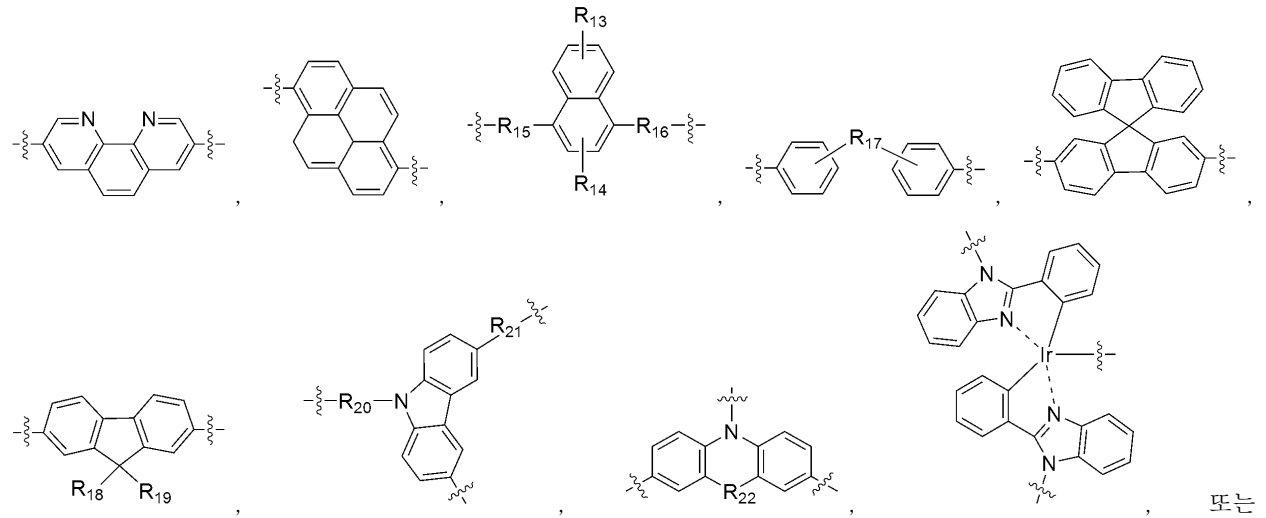
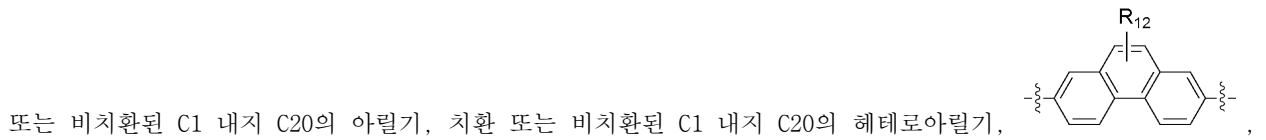
[0021] 상기 R₈은 원자가결합, 질소원자, 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

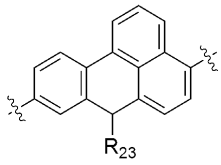
[0022] 상기 R₉는 수소원자, 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기이며 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 시클로알킬기 중에서 선택되며,

[0023] 상기 R₁₀은 원자가결합 또는 아마이드기이고,

[0024] 상기 R₁₁은 수소원자 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기인 것이 바람직하다.

[0025] 상기 R₃는 원자가결합, 질소원자, 이리듐원자, 플래티늄원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환

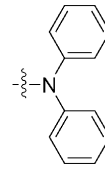




이고,

[0026] 상기 R₁₂는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

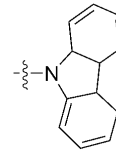
[0027] 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기 중에서 선택되거나, 또는 상기 R₁₃ 및 R₁₄ 중에서 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하고,



[0028] 상기 R₁₅ 및 R₁₆은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 또는

[0029] 상기 R₁₇은 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

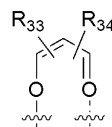
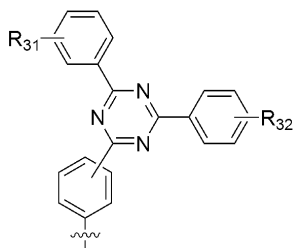
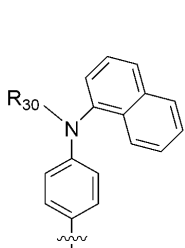
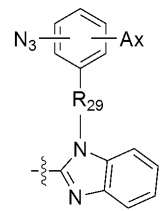
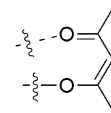
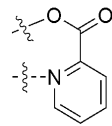
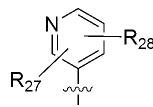
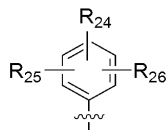
[0030] 상기 R₁₈ 및 R₁₉는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,



[0031] 상기 R₂₀ 및 R₂₁은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합 또는

[0032] 상기 R₂₂는 및 R₂₃은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 황원자 또는 산소원자인 것이 바람직하다.

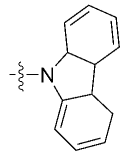
[0033] 상기 R₅는 수소원자,



, 또는 이고,

[0034] 상기 R₂₄는 수소원자, C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 시아노기이며,

[0035] 상기 R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내



지 C20의 알킬기, 또는 이고,

- [0036] 상기 R₂₉ 및 R₃₀은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,
- [0037] 상기 R₃₃ 및 R₃₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,
- [0038] 상기 A는 수소원자, 할로젠기, 아지드기, 및 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 중에서 선택되며,
- [0039] 상기 x= 1 내지 4의 정수인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제 및 용매를 포함하는 용액에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제를 포함하는 유기막에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제를 포함하는 유기 전자소자에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 가교제를 포함하는 발광 소자에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0044] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 아로마틱의 구조에 아지드 형태의 가교기를 도입하여 가교 효율을 향상시킬 뿐만 아니라, 다양한 치환기 및 결합을 도입함으로써 우수한 용매 저항성 및 가교 효율을 갖는 가교제를 제공할 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 가교제는 우수한 용매 저항성 및 가교 효율을 나타냄과 동시에 발광 특성 또는 전하 전달 특성을 나타낼 수 있어, 다양한 소자에 응용이 가능한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 실시예 8의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 2는 실시예 9의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 3은 실시예 10의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 4는 실시예 11의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 5는 실시예 12의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 6은 실시예 13의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 7은 실시예 14의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.
- 도 8은 비교예 1의 가교제를 이용하여 제조된 OLED 소자의 구조를 도시화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 본 명세서에서 "원자가결합"이란 별도의 정의가 없는 한, 단일결합, 이중결합 또는 삼중결합을 의미한다.
- [0048] 상기 "치환된"이란 적어도 하나의 수소원자가 중수소, C1 내지 C60 알킬기, C3 내지 C60 시클로알킬기, C2 내지 C60 헤테로시클로알킬기, C1 내지 C60 할로겐화알킬기, C6 내지 C60 아릴기, C1 내지 C60 헤테로아릴기, C1 내지 C60 알콕시기, C2 내지 C60 알케닐기, C2 내지 C60 알키닐기, C6 내지 C60 아릴옥시기, 실릴옥시기(-OSiH₃), -OSiR₁H₂(R₁은 C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), -OSiR₁R₂H(R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C1 내지

C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), -OSiR₁R₂R₃, (R₁, R₂, 및 R₃는 각각 독립적으로 C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), C1 내지 C60 아실기, C2 내지 C60 아실옥시기, C2 내지 C60 헤테로아릴옥시기, C1 내지 C60 술폰닐기, C1 내지 C60 알킬티올기, C6 내지 C60 아릴티올기, C1 내지 C60 헤테로시클로티올기, C1 내지 C60 인산아마이드기, 실틸기(SiR₁R₂R₃)(R₁, R₂, 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 원자, C1 내지 C60 알킬기 또는 C6 내지 C60 아릴기), 아민기(-NRR')(여기에서, R 및 R'은 각각 독립적으로, 수소 원자, C1 내지 C60 알킬기, 및 C6 내지 C60 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기임), 카르복실기, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아조기, 및 하이드록시기, 중금속원자로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0049] 또한 상기 치환기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수도 있다.

[0050] 또한, 상기 "치환 또는 비치환된 C1 내지 C60 알킬기" 또는 "치환 또는 비치환된 C6 내지 C60 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.

[0051] 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.

[0052] 본 명세서에서 "수소"란 별도의 정의가 없는 한, 일중수소, 이중수소, 또는 삼중수소를 의미한다.

[0053] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기" 일 수 있다. 알킬기는 적어도 하나의 이중결합 또는 삼중결합을 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"일 수도 있다.

[0054] "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 C60 알킬기, 및 C6 내지 C60 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기이다.

[0055] "시클로알킬(cycloalkyl)기"는 모노시클릭 또는 융합고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

[0056] "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.

[0057] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

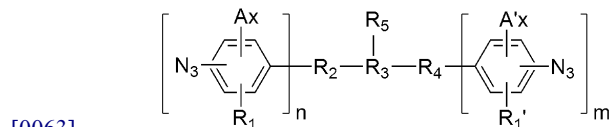
[0058] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로원자를 1 내지 4개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합된 고리(fused ring)인 경우, 융합된 고리 중 적어도 하나의 고리가 상기 헤테로 원자를 1 내지 4개 포함할 수 있다.

[0059] 상기 아릴기 및 헤테로아릴기에서 고리의 원자수는 탄소수 및 비탄소원자 수의 합이다.

[0060] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0061] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 가교체를 제공한다.

[0062] [화학식 1]



[0064] 상기 화학식 1에서,

[0065] 상기 A, A', R₁ 및 R₁'은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 아지드기, C1 내지 C10의

직쇄 또는 분지쇄 알킬기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C10의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

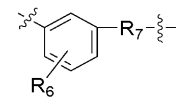
[0066] 상기 R₂ 및 R₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 에스터기, 아마이드기, 에터기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴실릴기 중에서 선택되거나, 또는 R₂ 및 R₄ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하며,

[0067] 상기 R₃ 및 R₅는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 이리듬원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬아민기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 헤테로아릴아민기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30의 헤테로아릴실릴기 중에서 선택되거나, 또는 R₃ 및 R₅ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하고,

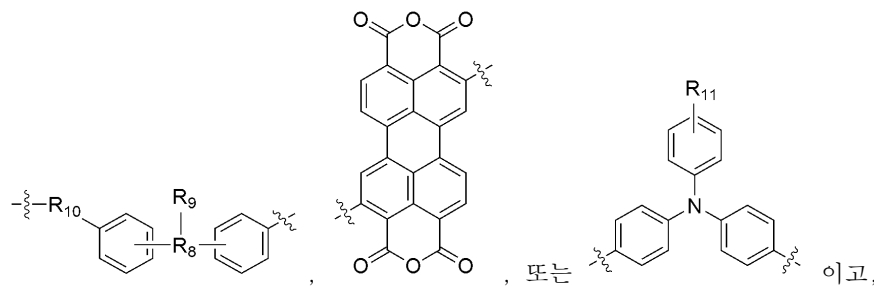
[0068] 상기 R₃가 중금속원자이거나 또는 중금속원자로 치환된 치환기를 포함하는 경우에는 상기 R₅와 추가로 결합을 형성할 수 있으며,

[0069] 상기 n= 1 내지 2의 정수, m= 0 내지 2의 정수, x= 1 내지 3의 정수일 수 있다.

[0070] 더욱 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, 상기 R₂ 및 R₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환



또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기,



[0071] 상기 R₆ 및 R₇는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 아마이드기, 에스터기, C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되거나, 상기 또는 R₆ 및 R₇ 중 적어도 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C20의 헤테로아릴기를 형성하며,

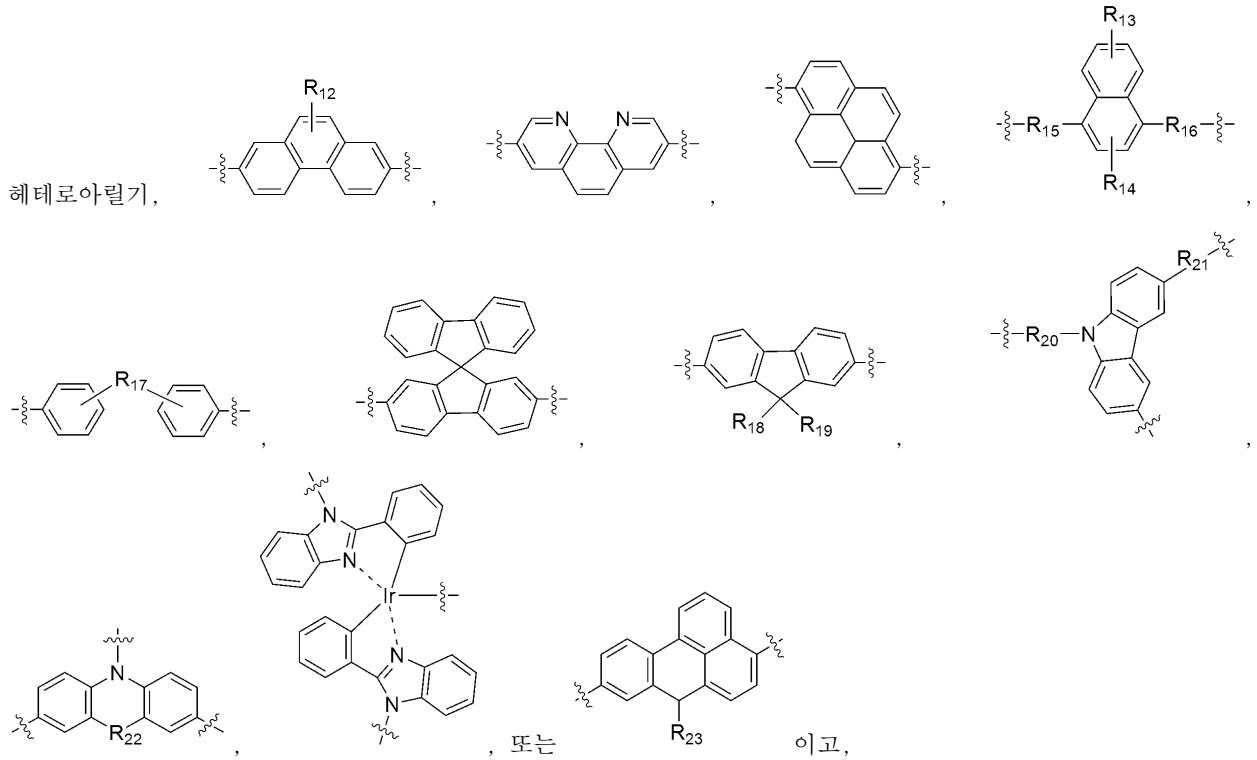
[0072] 상기 R₈은 원자가결합, 질소원자, 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

[0073] 상기 R₉는 수소원자, 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기이며 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 시클로알킬기 중에서 선택되며,

[0074] 상기 R₁₀은 원자가결합 또는 아마이드기이고,

[0075] 상기 R₁₁은 수소원자 또는 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있다.

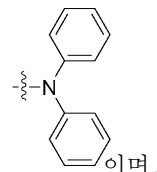
[0076] 또한, 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 상기 R₃는 원자가결합, 질소원자, 이리듐원자, 플래티늄원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의



[0077] 상기 R₁₂는 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

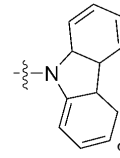
[0078] 상기 R₁₃ 및 R₁₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기 중에서 선택되거나, 또는 상기 R₁₃ 및 R₁₄ 중에서 어느 하나는 그 어느 하나가 결합된 탄소원자의 이웃한 탄소원자와 결합하여 치환 또는 비치환되어 융합된 C3 내지 C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환되어 융합된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환되어 융합된 C1 내지 C30의 헤테로아릴기를 형성하고,

[0079] 상기 R₁₅ 및 R₁₆은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 또는



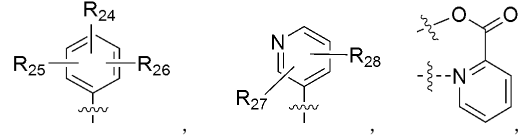
[0080] 상기 R₁₇은 원자가결합, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴기 중에서 선택되고,

[0081] 상기 R₁₈ 및 R₁₉는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

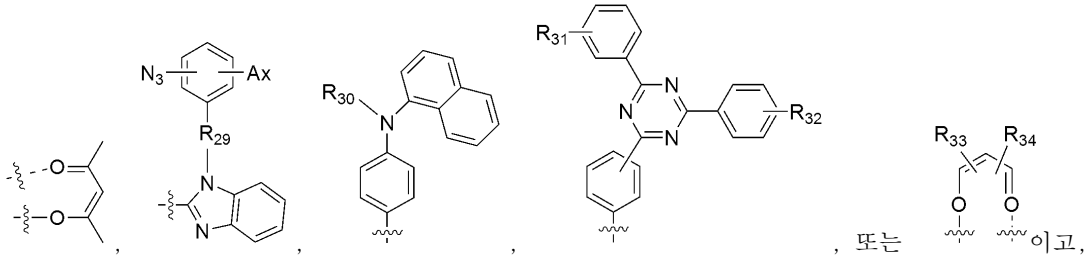


[0082] 상기 R₂₀ 및 R₂₁은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합 또는

[0083] 상기 R₂₂는 및 R₂₃은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 황원자 또는 산소원자일 수 있다.

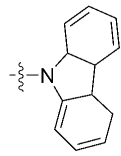


[0084] 또한, 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 상기 R₅는 수소원자,



[0085] 상기 R₂₄는 수소원자, C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 시아노기이며,

[0086] 상기 R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 C1 내



지 C20의 알킬기, 또는 이고,

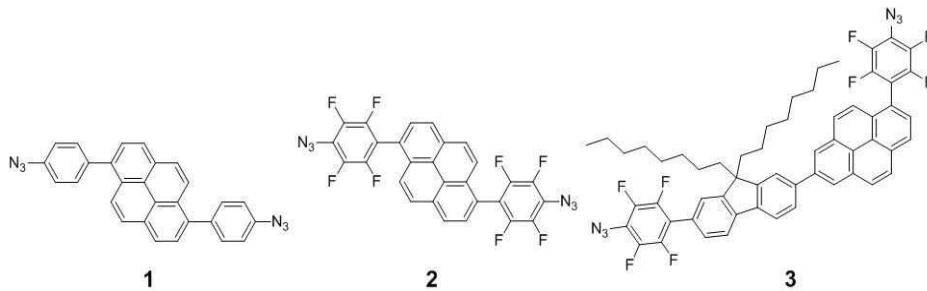
[0087] 상기 R₂₉ 및 R₃₀은 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 원자가결합, 수소원자, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 아릴기 및 치환 또는 비치환된 C5 내지 C20의 헤테로아릴기 중에서 선택되며,

[0088] 상기 R₃₃ 및 R₃₄는 서로 같거나 다르고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는 C1 내지 C20의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

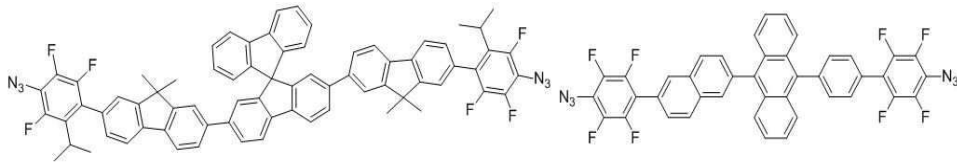
[0089] 상기 A는 수소원자, 할로젠기, 아지드기, 및 C1 내지 C10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 중에서 선택되며,

[0090] 상기 x= 1 내지 4의 정수일 수 있다.

[0091] 더욱 더 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 가교제는 하기 화학식으로 표시되는 화합물 1 내지 41 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.

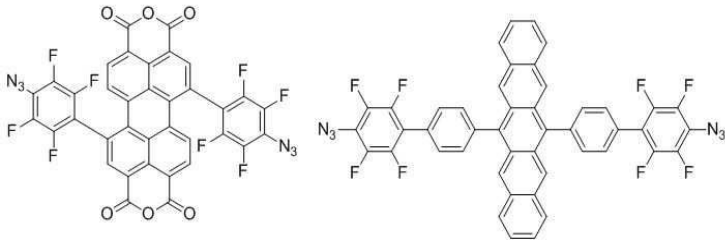


[0092]



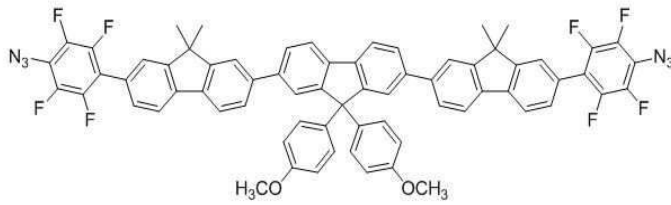
4

5

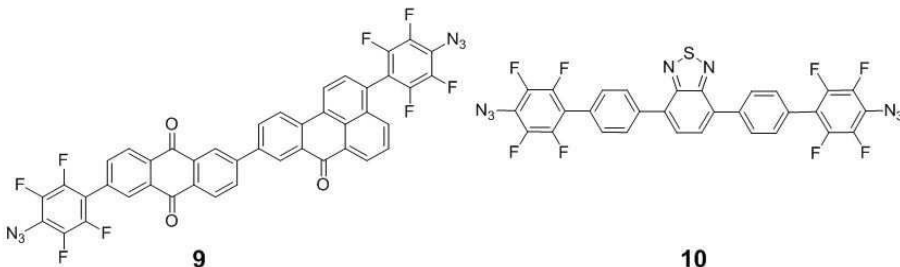


6

7

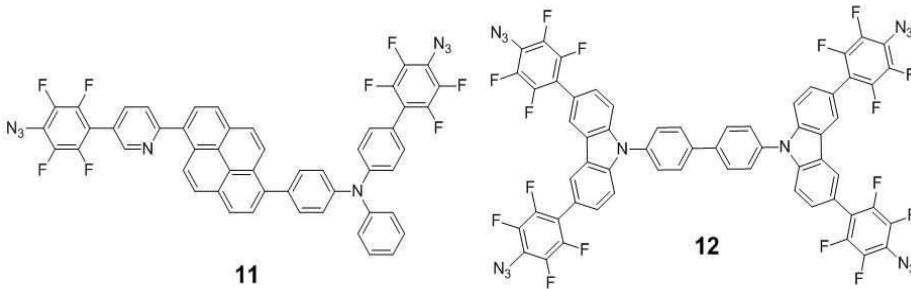


8



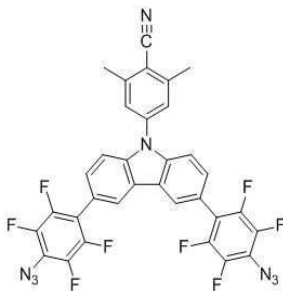
9

10

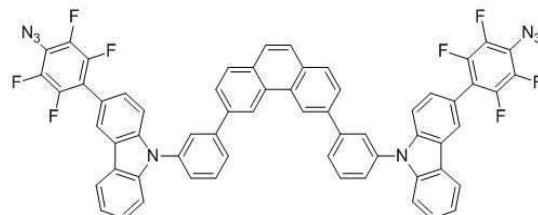


11

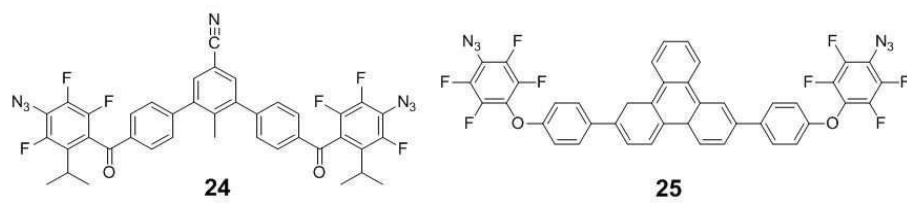
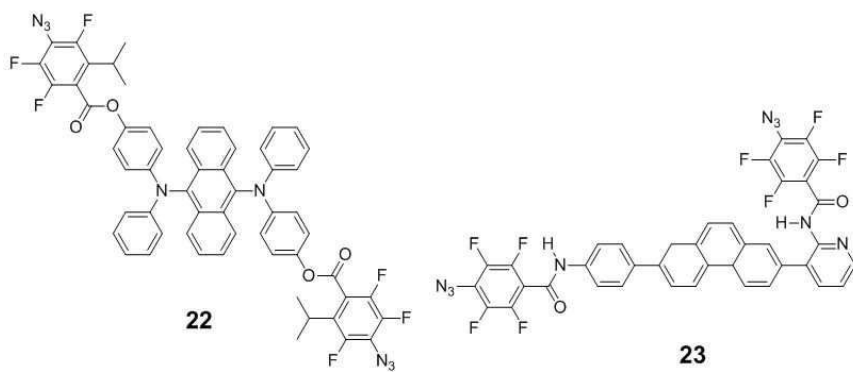
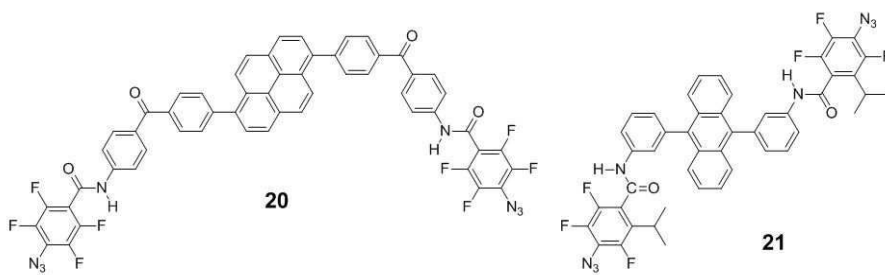
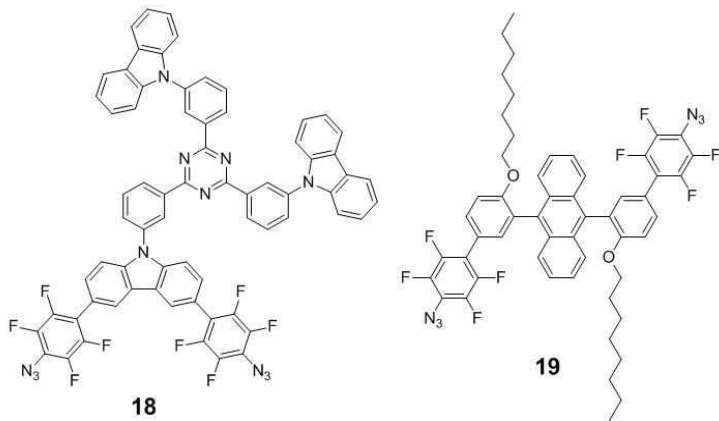
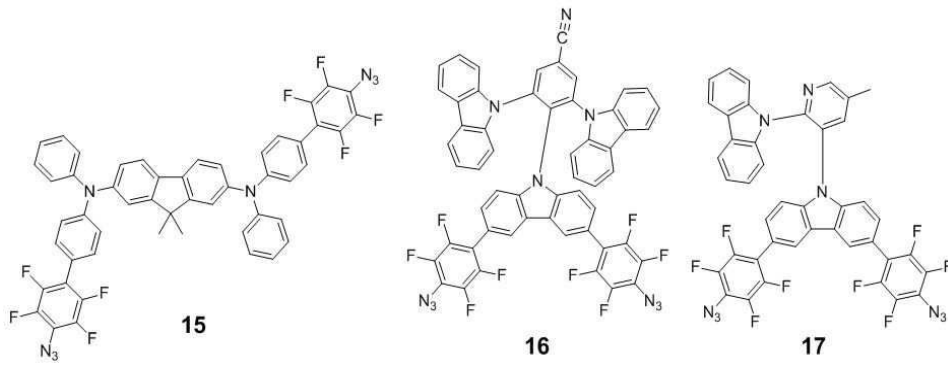
12

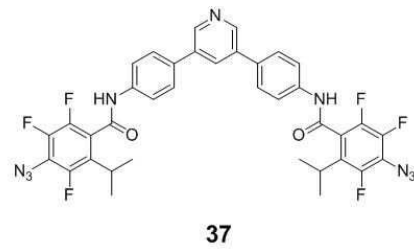
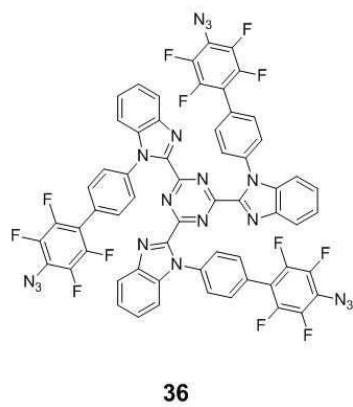
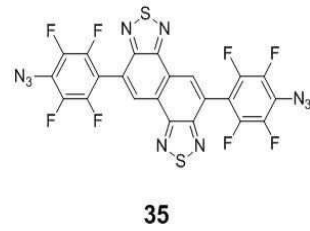
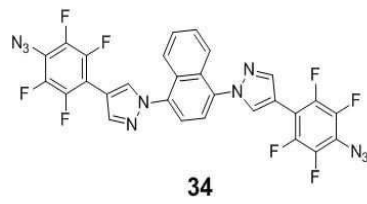
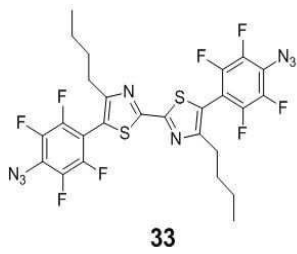
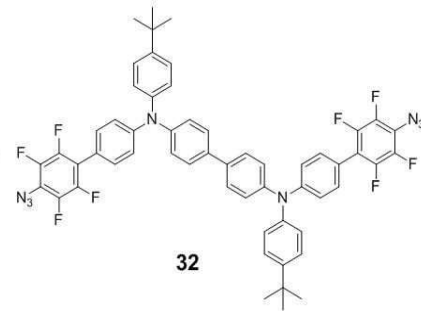
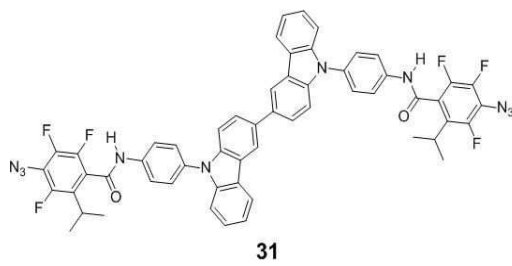
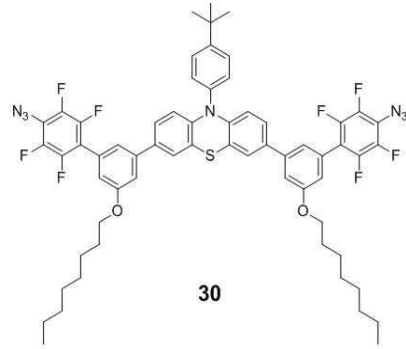
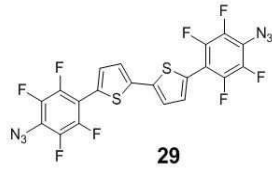
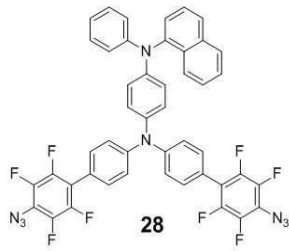
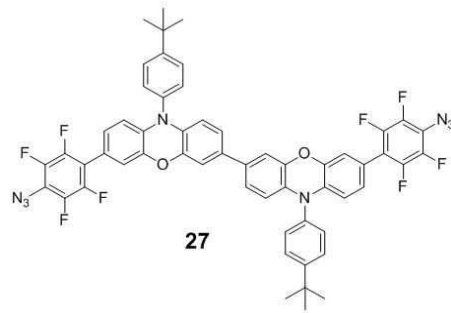
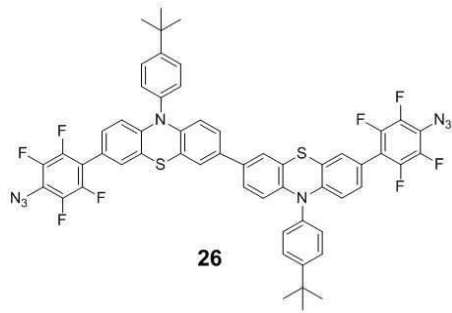


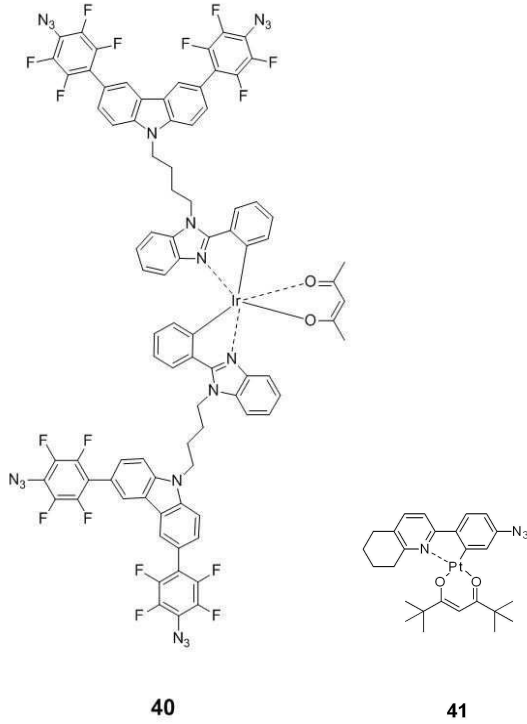
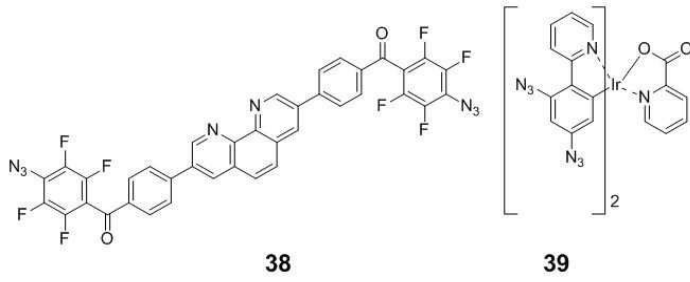
13



14





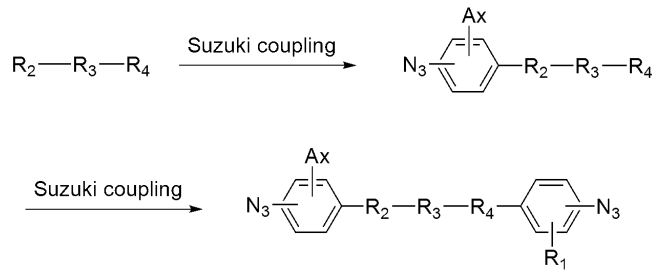


[0093]

[0094] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 기본적인 방향족의 구조에서 아지드 형태의 가교능력이 복합적으로 부여된 것을 알 수 있으며, 이를 이용하여 용매 저항성이 우수하며 동시에 발광 또는 전하수송 특성을 갖는 가교체를 합성하였다.

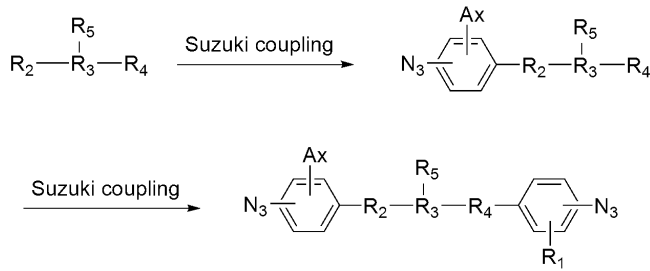
[0095] 보다 상세하게는, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 가교체는 하기 반응식 (i), (ii)에 나타낸 바와 같이 스즈키 커플링(Suzuki coupling) 반응을 통해 제조될 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0096] [반응식 (i)]



[0097]

[0098] [반응식 (ii)]



[0099]

[0100] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0101] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

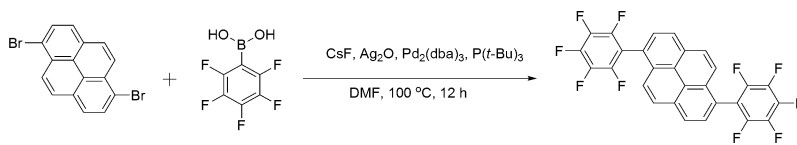
[0102] **실시예 1: 화합물 2의 합성**

[0103] 단계 1(반응식 1 참조)

[0104] 1,6- 디브로모피렌(1 g, 2.78 mmol)을 무수 디메틸포름아미드(42 mL)에 용해시킨 후 질소 버블링을 10 분 동안 진행하였다. 이 후 용액에 펜타플루오로페닐보론산(1.295 g, 6.11 mmol), 불화 세슘(1.688 g, 11.11 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.254 g, 0.28 mmol), 산화 은(1.55 g, 6.67 mmol) 및 트리터틸부틸포스핀(0.17 g, 0.83 mmol)을 넣고, 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반한 후, 재결정을 통해 생성물(1.2 g)을 얻었다.

[0105] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.27 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.94 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 7.7 Hz, 2H).

[0106] [반응식 1]



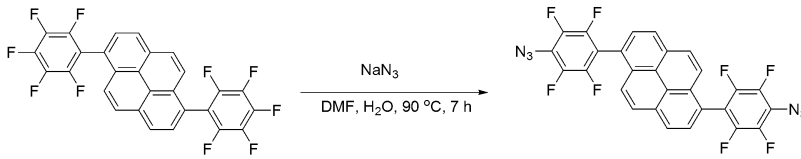
[0107]

[0108] 단계 2(반응식 2 참조)

[0109] 상기 단계 1에서 제조된 1,6-비스(퍼플루오로페닐)피렌(1 g, 1.87 mmol)과 아지드화 나트륨(0.95 g, 14.61 mmol)을 증류수(4 mL) 및 디메틸포름아미드(30 mL)에 용해시킨 후 90 °C에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.43 g)을 얻었다.

[0110] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.25 - 8.12 (m, 4H), 7.95 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 7.5 Hz, 2H).

[0111] [반응식 2]



[0112]

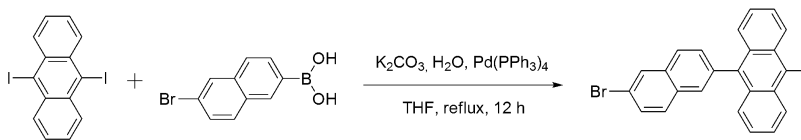
[0113] 실시예 2: 화합물 5의 합성

[0114] 단계 1(반응식 3 참조)

[0115] 9,10-디아도안트라센(1 g, 2.33 mmol), (6-브로모나프탈렌-2-일)보론산(0.642 g, 2.56 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.08 g, 0.07 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(14.36 mL)에 용해시킨 후, 용액에 탄산 칼륨(1.51 g, 10.93 mmol)을 증류수(3.6 mL)에 녹여서 넣어준다. 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반하고 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물(0.95 g)을 얻었다.

[0116] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.92 - 8.04 (m, 5H), 7.92 - 7.69 (m, 3H), 7.61 (ddd, J = 13.2, 7.5, 1.5 Hz, 2H), 7.39 (dtd, J = 20.5, 7.4, 1.6 Hz, 4H).

[0117] [반응식 3]



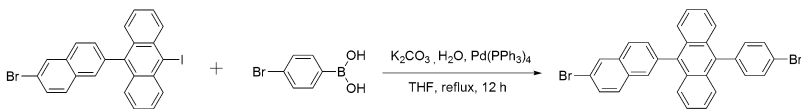
[0118]

[0119] 단계 2(반응식 4 참조)

[0120] 상기 단계 1에서 제조된 9-(6-브로모나프탈렌-2-일)-10-요오도안트라센(1 g, 1.96 mmol), (4-브로모페닐)보론산(0.434 g, 2.16 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.07 g, 0.06 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(12.1 mL)에 용해시킨 후, 상기 용액에 탄산 칼륨(1.28 g, 9.23 mmol)을 증류수(3 mL)에 녹여서 넣어준다. 그리고, 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반하고 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물(0.94 g)을 얻었다.

[0121] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.16 - 8.05 (m, 3H), 7.98 - 7.79 (m, 5H), 7.71 - 7.58 (m, 4H), 7.58 - 7.17 (m, 6H).

[0122] [반응식 4]



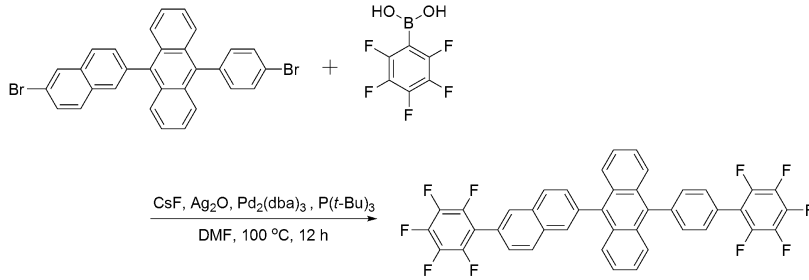
[0123]

[0124] 단계 3(반응식 5 참조)

[0125] 상기 단계 2에서 제조된 9-(6-브로모나프탈렌-2-일)-10-(4-브로모페닐)안트라센(1 g, 1.86 mmol)을 무수 디메틸 포름아마이드(28 mL)에 용해시킨 후 질소 버블링을 10 분 동안 진행하였다. 이 후 용액에 펜타플루오로페닐보론산(0.87 g, 4.09 mmol), 불화 세슘(1.13 g, 7.43 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.17 g, 0.19 mmol), 산화 은(1.03 g, 4.46 mmol) 및 트리터틸부틸포스핀(0.11 g, 0.56 mmol)을 넣고, 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반한 후 재결정을 통해 생성물(1.04 g)을 얻었다.

[0126] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.28 (s, 1H), 8.20 - 8.02 (m, 3H), 7.95 - 7.89 (m, 4H), 7.89 - 7.82 (m, 4H), 7.70 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.44 - 7.34 (m, 4H).

[0127] [반응식 5]



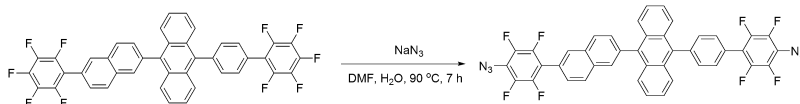
[0128]

[0129] 단계 4(반응식 6 참조)

[0130] 상기 단계 3에서 제조된 9-(2',3',4',5',6'-펜타플루오로-[1,1'-비페닐]-4-일)-10-(6-(피플루오로페닐)나프탈렌-2-일)(1 g, 1.40 mmol)과 아지드화 나트륨(0.71 g, 10.10 mmol)을 증류수(3 mL) 및 디메틸포름아미드(22 mL)에 용해시킨 후, 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.35 g)을 얻었다.

[0131] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.28 (t, J = 1.4 Hz, 1H), 8.16 (dd, J = 6.4, 5.0 Hz, 1H), 8.14 - 7.79 (m, 10H), 7.68 (ddd, J = 20.6, 7.6, 1.5 Hz, 2H), 7.49 - 7.30 (m, 4H).

[0132] [반응식 6]



[0133]

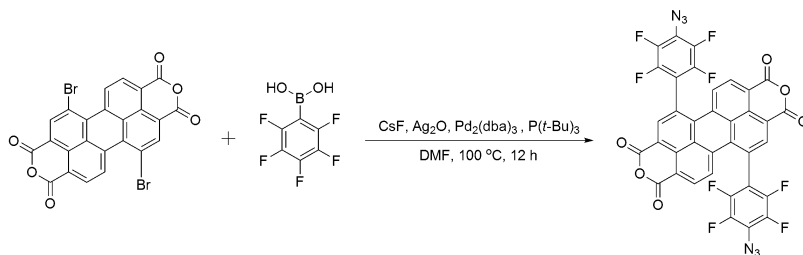
[0134] 실시예 3: 화합물 6의 합성

[0135] 단계 1(반응식 7 참조)

[0136] 5,12-디브로모안트라[2,1,9-def :6,5,10-d'e'f'] 디이소크로멘-1,3,8,10-테트라온(1 g, 1.82 mmol)을 무수 디메틸포름아미드(27 mL)에 용해시킨 후, 질소 버블링을 10 분 동안 진행하였다. 이 후 용액에 펜타플루오로페닐보론산(0.847 g, 4.00 mmol), 불화 세슘(0.563 g, 7.27 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.166 g, 0.18 mmol), 산화 은(1.01 g, 4.36 mmol) 그리고 트리테르부틸포스핀(0.11 g, 0.54 mmol)을 넣고, 질소기류 하에 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반한다. 이후 재결정을 통해 생성물(1.1 g)을 얻었다.

[0137] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 30.34 - 8.33 (m, 2H), 30.34 - 8.12 (m, 2H), 30.34 - 6.45 (m, 2H).

[0138] [반응식 7]



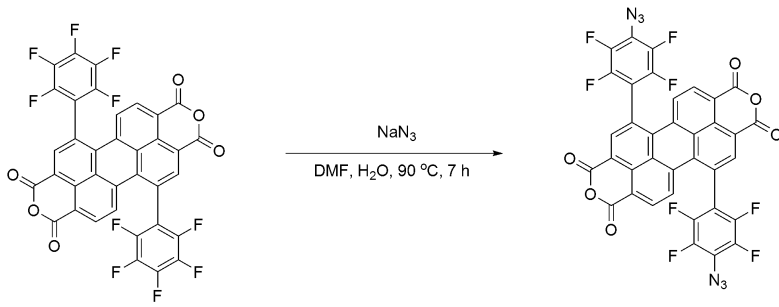
[0139]

[0140] 단계 2(반응식 8 참조)

[0141] 상기 단계 1에서 제조된 (5,12-비스(피플루오로페닐)안트라[2,1,9-def : 6,5,10-d'e'f'] 디이소크로멘-1,3,8,10-테트라온)(1 g, 1.38 mmol)과 아지드화 나트륨(0.7 g, 10.78 mmol)을 증류수(3 mL), 디메틸포름아미드(22 mL)에 용해시킨 후, 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.41 g)을 얻었다.

[0142] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.61 (s, 2H), 8.29 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 7.5 Hz, 2H).

[0143] [반응식 8]



[0144]

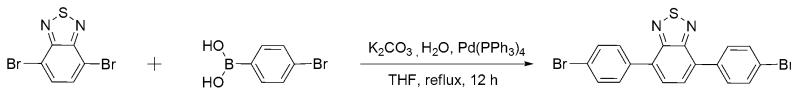
[0145] **실시예 4: 화합물 10의 합성**

[0146] 단계 1(반응식 9 참조)

[0147] 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]티아디아졸(1 g, 3.40 mmol), (4-브로모페닐)보론산(1.50 g, 7.48 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.12 g, 0.1 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(32 mL)에 용해시킨 후, 용액에 탄산 칼륨(2.2 g, 16 mmol)을 증류수(8 mL)에 녹인 후 넣어준다. 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반하고 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물(1.37 g)을 얻었다.

[0148] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.84 (s, 2H), 7.60 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.50 (d, J = 7.4 Hz, 4H).

[0149] [반응식 9]



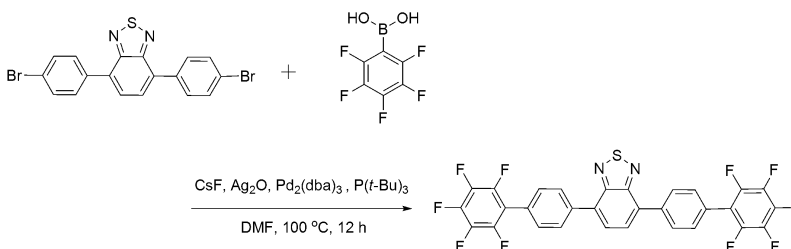
[0150]

[0151] 단계 2(반응식 10 참조)

[0152] 상기 단계 1에서 제조된 4,7-비스(4-브로모페닐)벤조[c][1,2,5]티아디아졸(1 g, 2.24 mmol)을 무수 디메틸포름아마이드(34 mL)에 용해시킨 후 질소 버블링을 10 분 동안 진행하였다. 이 후 용액에 펜타플루오로페닐보론산(1.05 g, 4.93 mmol), 불화 세슘(1.36 g, 9 mmol), 트리(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.2 g, 0.22 mmol), 산화 은(1.25 g, 5.38 mmol) 및 트리테르부틸포스핀(0.14 g, 0.67 mmol)을 넣고, 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반하였다. 이 후 재결정을 통해 생성물(1.08 g)을 얻었다.

[0153] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.82 (s, 2H), 7.73 (q, J = 7.5 Hz, 8H).

[0154] [반응식 10]



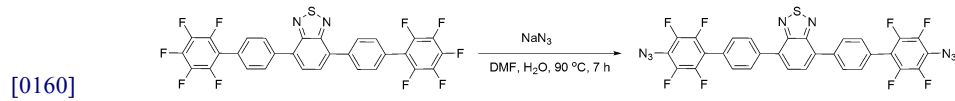
[0155]

[0156] 단계 3(반응식 11 참조)

[0157] 상기 단계 2에서 제조된 4-7비스(2', 3', 4', 5', 6'-펜타플루오로-[1,1'-비페닐]-4-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸(1 g, 1.61 mmol)과 아지드화 나트륨(0.84 g, 12.59 mmol)을 증류수(3.7 mL) 및 디메틸포름아마이드(26 mL)에 용해시킨 후, 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.47 g)을 얻었다.

[0158] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.50 (s, 2H), 7.41 (q, $J = 7.5$ Hz, 8H).

[0159] [반응식 11]



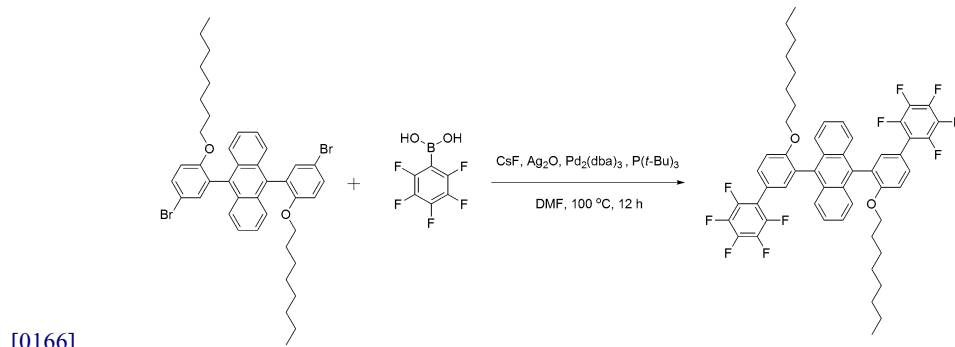
[0161] **실시예 5: 화합물 19의 합성**

[0162] 단계 1(반응식 12 참조)

[0163] 9,10-비스(5-브로모-2-(옥틸옥시)페닐)안트라센(1 g, 1.34 mmol)을 무수 디메틸포름아미드(20 mL)에 용해시킨 후, 질소 버블링을 10 분 동안 진행하였다. 이 후 용액에 펜타플루오로페닐보론산(0.63 g, 2.95 mmol), 불화 세슘(0.816 g, 5.37 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(0.12 g, 0.13 mmol), 산화 은(0.75 g, 3.22 mmol) 및 트리테르부틸포스핀(0.08 g, 0.41 mmol)을 넣고, 질소 분위기 하에서 100 °C의 온도로 12 시간 동안 교반하였다. 이후 재결정을 통해 생성물(1.02 g)을 얻었다.

[0164] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.99 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.88 - 7.82 (m, 4H), 7.71 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 2H), 7.41 - 7.35 (m, 4H), 7.26 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 1.78 (p, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.43 - 1.27 (m, 20H), 1.03 - 0.93 (m, 6H).

[0165] [반응식 12]

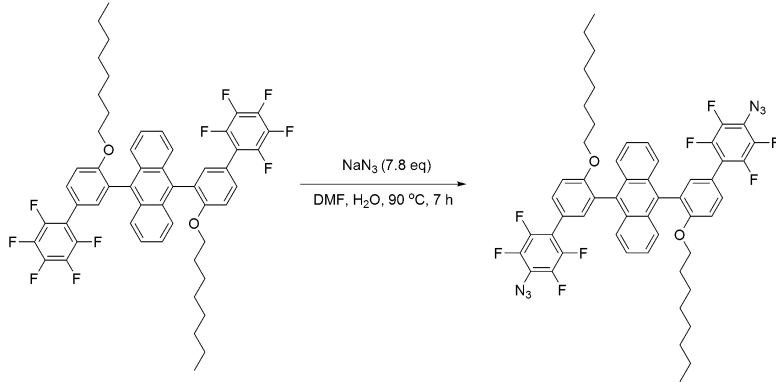


[0167] 단계 2(반응식 13 참조)

[0168] 상기 단계 1에서 제조된 9,10-비스(2', 3', 4', 5', 6'-펜타플루오로-4-(옥틸옥시)-[1,1'-비페닐]-3-일)-안트라센(1 g, 1.09 mmol)과 아지드화 나트륨 (0.55 g, 8.5 mmol)을 증류수(2.5 mL) 및 디메틸포름아미드(17.5 mL)에 용해시킨 후 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물 (0.26 g)을 얻었다.

[0169] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.67 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.88 - 7.82 (m, 4H), 7.39 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 2H), 7.10 - 7.01 (m, 4H), 6.95 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.59 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H), 1.51 (p, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.11 - 0.9 (m, 20H), 0.71 - 0.59 (m, 6H).

[0170] [반응식 13]



[0171]

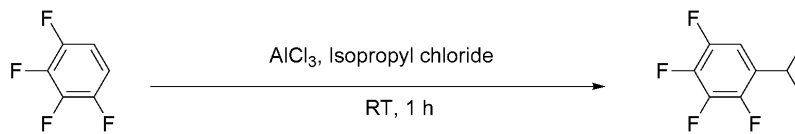
[0172] 실시예 6: 화합물 21의 합성

[0173] 단계 1(반응식 14 참조)

[0174] 질소 분위기 하에서 염화 알루미늄(0.18g, 1.3 mmol)를 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠(1g, 6.7 mmol)에 용해시킨 후, 이소프로필클로라이드(1.1g, 14mmol)를 첨가하고 상온에서 1 시간 동안 교반하고, 다이에틸에터로 추출하여 용매를 제거한 후, 건조시켜 생성물(1 g)을 얻었다.

[0175] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 6.81 (dt, J = 8.1, 5.0 Hz, 1H), 3.18 (dt, J = 12.8, 6.4 Hz, 1H), 1.35 (d, J = 6.3 Hz, 6H).

[0176] [반응식 14]



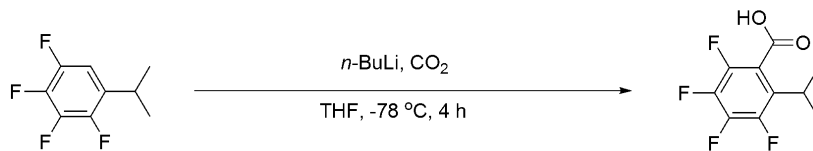
[0177]

[0178] 단계 2(반응식 15 참조)

[0179] 상기 단계 1에서 제조된 1,2,3,4-테트라플루오로-5-이소프로필벤젠(1.0 g, 5.2 mmol)을 -78 °C의 온도로 냉각된 무수 테트라하이드로퓨란(9 mL)에 첨가한 후 교반하였다. 교반된 용액에 n-BuLi(4.1 ml, 6.2 mmol)을 천천히 첨가한 후 -78 °C 에서 4시간 동안 교반 해준다. 생성된 혼합물을 40 g의 드라이 아이스 파우더에 붓고 실온에서 1시간 교반 해주고 증류수를 첨가하여 반응을 종결시켜준다. 반응물을 산성화시킨 후 에틸아세테이트로 추출해 준 뒤 건조시켜 준 후 헥산으로 세척하여 생성물(0.8 g)을 얻었다.

[0180] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 3.28 (dt, J = 12.5, 6.2 Hz, 1H), 1.37 (d, J = 6.4 Hz, 6H).

[0181] [반응식 15]



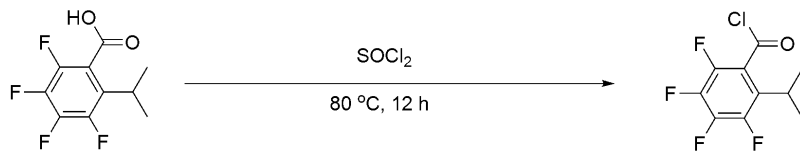
[0182]

[0183] 단계 3(반응식 16 참조)

[0184] 상기 단계 2에서 제조된 2,3,4,5-테트라플루오로-6-이소프로필벤조산(1 g, 4.2 mmol)을 질소 분위기 하에서 염화 티오닐(4 g, 33.9 mmol) 및 디메틸포름아마이드 1 방울과 혼합하고 80 °C의 온도에서 12시간 동안 교반 및 가열하였다. 과량의 SOCl₂를 감압 하에 제거하고 건조시켜 생성물(0.72 g)을 얻었다.

[0185] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 3.00 (dt, J = 12.8, 6.5 Hz, 1H), 1.38 (d, J = 6.4 Hz, 6H).

[0186] [반응식 16]



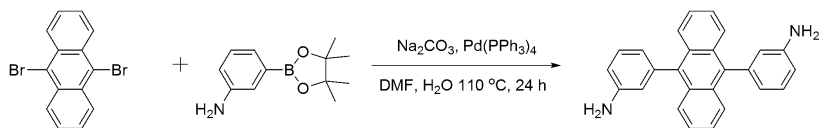
[0187]

[0188] 단계 4(반응식 17 참조)

[0189] 9,10-디브로모안트라센(1 g, 2.98 mmol), 4-아미노페닐보론산피나콜에스테르(1.33 g, 6.04 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(0.35 g, 0.3 mmol)을 무수 디메틸포름아미드(90 mL)에 용해시킨 후, 용액에 탄산 나트륨(0.64 g, 5.95 mmol)을 증류수(30 mL)에 녹인 후 넣어준다. 질소 분위기 하에서 110 °C의 온도로 24 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피를 통해 생성물(0.88 g)을 얻었다.

[0190] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.74 - 7.61 (m, 4H), 7.23 - 7.10 (m, 6H), 6.95 (dt, J = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 6.86 (t, J = 1.5 Hz, 2H), 6.56 (dt, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 3.72 (s, 4H).

[0191] [반응식 17]



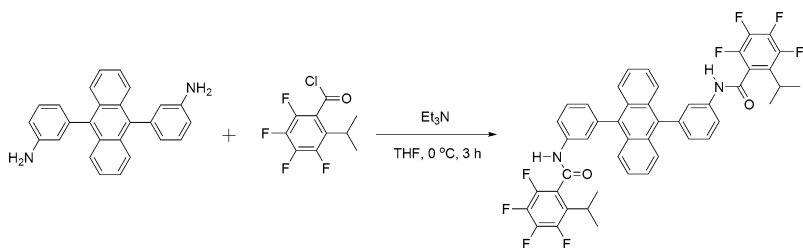
[0192]

[0193] 단계 5(반응식 18 참조)

[0194] 상기 단계 3에서 제조된 생성물 (0.706 g, 2.77 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(0.5 mL)에 용해시킨 용액을 상기 단계 4에서 제조된 생성물 (0.5 g, 1.39 mmol)과 트리에틸아민(0.31 g, 3.05 mmol)을 무수 테트라하이드로퓨란(5 mL)에 용해시킨 용액에 넣고 0 °C의 온도로 3 시간 동안 교반하였다. 이후 재결정하여 생성물(0.62 g)을 얻었다.

[0195] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.07 (t, J = 1.4 Hz, 2H), 7.97 - 7.83 (m, 6H), 7.64 - 7.44 (m, 6H), 7.44 - 7.32 (m, 4H), 3.17 (hept, J = 6.4 Hz, 2H), 1.38 (d, J = 6.4 Hz, 12H).

[0196] [반응식 18]



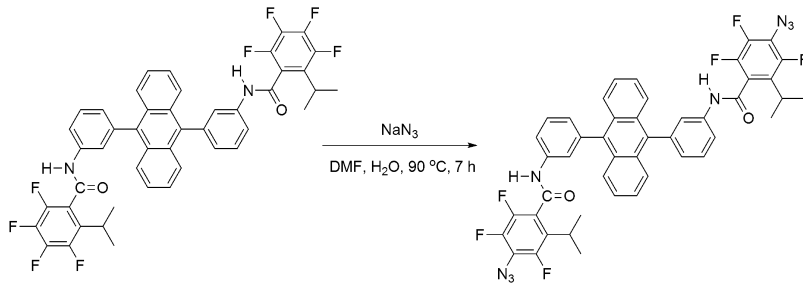
[0197]

[0198] 단계 6(반응식 19 참조)

[0199] 상기 단계 5에서 제조된 N, N'-(안트라센-9,10-디일비스(3,1- 페닐 렌))비스(2,3,4,5-테트라플루오로-6-이소프로필벤즈아미드)(1 g, 1.26 mmol)와 아지드화 나트륨(0.64 g, 9.8 mmol)을 증류수(2.9 mL), 디메틸포름아미드(20 mL)에 용해시킨 후, 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.33 g)을 얻었다.

[0200] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.81 (t, J = 1.4 Hz, 2H), 7.71 - 7.59 (m, 6H), 7.41 - 7.25 (m, 6H), 7.23 - 6.98 (m, 4H), 2.85 (hept, J = 6.4 Hz, 2H), 1.01 (d, J = 6.4 Hz, 12H).

[0201] [반응식 19]



[0202]

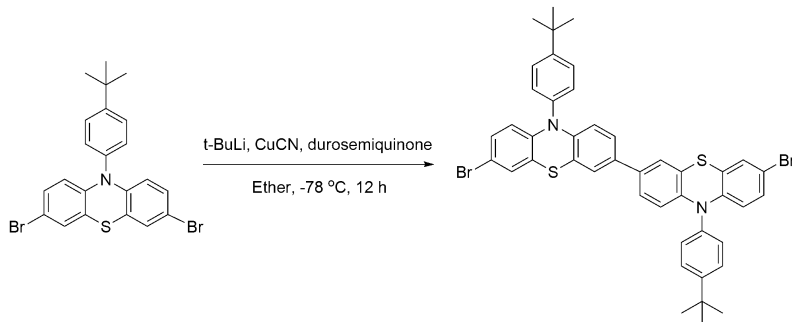
[0203] 실시예 7: 화합물 26의 합성

[0204] 단계 1(반응식 20 참조)

[0205] 질소 분위기 하에서 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 3,7-디브로모-10-(4-(tert-부틸)페닐)-10H-페노티아진(1 g, 2.04 mmol)을 무수 에터(100 mL)에 용해시킨 용액에 t-BuLi(0.144 g, 2.25 mmol)을 드랍시킨 다음 2 시간 동안 교반하였다. 그리고, 구리(I)시아니드(0.092 g, 1.02 mmol)을 넣어준 뒤 상온으로 옮겨 교반하면서 듀로 퀴논(0.5 g, 3.07 mmol)을 넣고 3 시간 동안 더 교반하였다. 반응 종결 후 중화시키고 에터로 추출하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.47 g)을 얻었다.

[0206] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.88 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.65 - 7.52 (m, 4H), 7.38 - 7.25 (m, 6H), 7.05 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 6.92 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 1.43 (s, 18H).

[0207] [반응식 20]



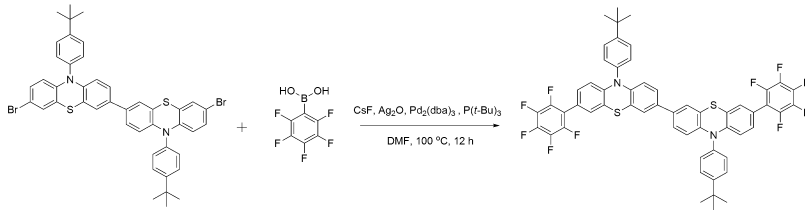
[0208]

[0209] 단계 2(반응식 21 참조)

[0210] 상기 단계 1에서 제조된 7,7'-디브로모-10,10'-비스(4-(tert-부틸)페닐)-10H, 10'H-3,3'-비페노티아진(1 g, 1.22 mmol)을 무수 디메틸포름아마이드(18 mL)에 용해시킨 후, 질소 버블링을 10 분 동안 진행하였다. 이 용액에 펜타플루오로페닐보론산(0.57 g, 2.69 mmol), 불화 세슘(0.75 g, 4.89 mmol), 트리스(디벤질리튬아세톤)디팔라듐(0)(0.11 g, 0.12 mmol), 산화 은(0.68 g, 2.93 mmol) 및 트리터트부틸포스핀(0.08 g, 0.37 mmol)을 넣고, 질소 분위기 하에서 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 12 시간 동안 교반하였다. 이후 재결정을 통해 생성물(0.73 g)을 얻었다.

[0211] ^1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.90 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 7.57 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.45 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 7.7 Hz, 4H), 7.07 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 6.93 (dd, J = 8.9, 7.5 Hz, 4H), 1.44 (s, 18H).

[0212] [반응식 21]



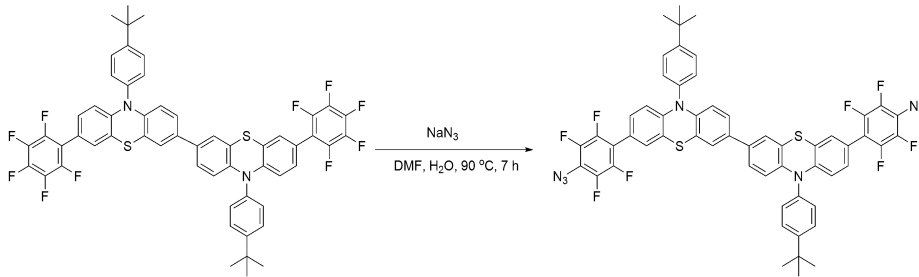
[0213]

[0214] 단계 3(반응식 22 참조)

[0215] 상기 단계 3에서 제조된 10,10'-비스(4-(tert-부틸)페닐)-7,7'-비스(피플루오로페닐)-10H,10'H-3,3'-비페노디아진(1 g, 1 mmol)과 아지드화 나트륨(0.51 g, 7.87 mmol)을 증류수(2.3 mL), 디메틸포름아미드(16 mL)에 용해시킨 후 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.21 g)을 얻었다.

[0216] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 7.89 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 7.56 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H), 7.48 (dd, J = 7.5, 1.6 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.06 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 6.97 (dd, J = 14.3, 7.5 Hz, 4H), 1.43 (s, 18H).

[0217] [반응식 22]



[0218]

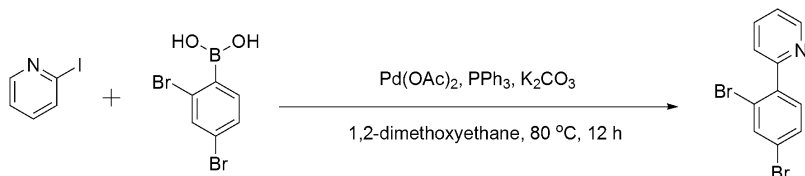
[0219] 실시예 8: 화합물 39의 합성

[0220] 단계 1(반응식 23 참조)

[0221] 질소 분위기 하에서 2-요오드피리딘(1 g, 4.88 mmol), (2,4-디브로모페닐)보론산(1.364 g, 4.88 mmol), 초산팔라듐(0.02 g, 0.1 mmol), 트리페닐포스핀(0.1 g, 0.39 mmol), 탄산칼륨(1.1 g, 7.8 mmol)을 디메톡시에탄(9.8 mL)에 용해시킨 후, 80 °C의 온도에서 12 시간 동안 교반하였다. 이후 클로로포름으로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(1.28 g)을 얻었다.

[0222] ¹H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 8.49 (dd, J = 7.5, 1.4 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.60 - 7.45 (m, 3H), 7.45 - 6.97 (m, 1H).

[0223] [반응식 23]



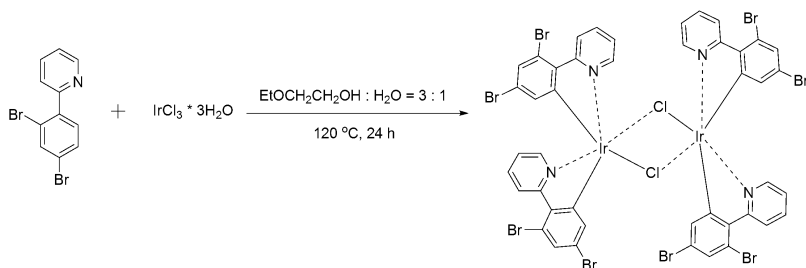
[0224]

[0225] 단계 2(반응식 24 참조)

[0226] 상기 단계 1에서 제조된 2-(2,4-디브로모페닐)피리딘(2.22 g, 7.09 mmol)과 이리듐(III)클로라이드 수화물(1 g, 2.84 mmol)을 2-에톡시에탄올(41 mL)과 증류수(14 mL)에 용해시킨 후, 질소 분위기 하의 120 °C 온도에서 24 시간 동안 교반하였다. 이후 상온에서 냉각한 뒤 증류수와 에탄올로 세척하고 건조하여 생성물(2.3 g)을 얻었다.

m/z = 1703.40

[0227] [반응식 24]

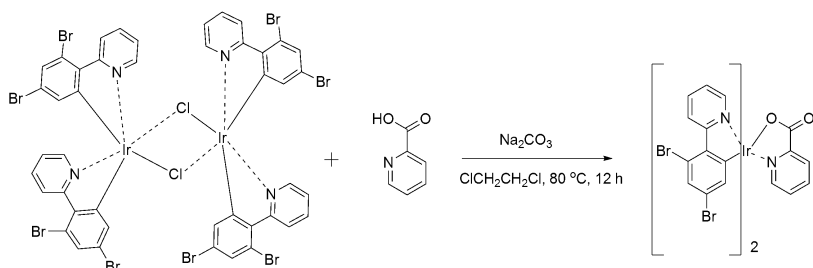


[0228]

[0229] 단계 3(반응식 25 참조)

[0230] 상기 단계 2에서 제조된 이리듐 화합물(1 g, 0.59 mmol), 피콜린산(0.36 g, 2.9 mmol)과 탄산나트륨(0.63 g, 5.87 mmol)을 1,2-다이클로로에테인(39 mL)에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 80 °C 온도에서 12 시간 동안 교반하였다. 이후 클로로포름으로 추출한 뒤 컬럼크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.21 g)을 얻었다. m/z = 892.90

[0231] [반응식 25]

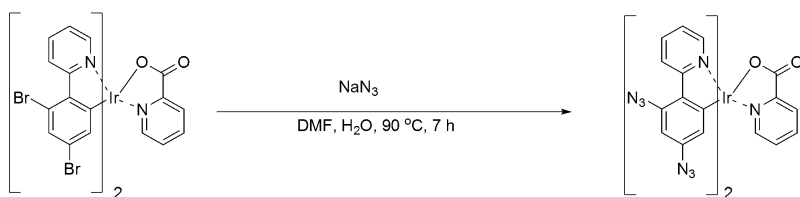


[0232]

[0233] 단계 4(반응식 26 참조)

[0234] 상기 단계 3에서 제조된 비스[2-(4,6-디브로모페닐)피리디나토-C2, N](피콜리네이트)이리듐(III)(1 g, 1.07 mmol)과 아지드화 나트륨(1.04 g, 15.97 mmol)을 증류수(4.4 mL), 디메틸포름아미드(31 mL)에 용해시킨 후, 90 °C의 온도에서 7 시간 동안 교반하였다. 이후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.22 g)을 얻었다. m/z = 887.82

[0235] [반응식 26]



[0236]

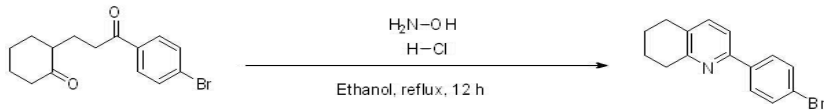
[0237] 실시예 9: 화합물 41의 합성

[0238] 단계 1(반응식 27 참조)

[0239] 2-(3-옥소-3-(4-브로모 페닐)-프로필)-사이클로헥산온(3 g, 9.7 mmol), 히드록실암모늄클로라이드(0.674 g, 9.7 mmol)를 에탄올(9.7 mL)에 용해시킨 후, 리플러스 시키고 24 시간 동안 교반한다. 이후 디클로로메탄으로 추출한 뒤 컬럼크로마토그래피로 정제하여 생성물(1.15 g)을 얻었다.

[0240] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.79-1.85 (m, 2H), 1.88-1.94 (m, 2H), 2.74-2.79 (t, 2H), 2.96-3.00 (t, 2H), 7.34-7.39 (m, 2H), 7.52-7.55 (m, 2H), 7.81-7.84 (m, 2H).

[0241] [반응식 27]

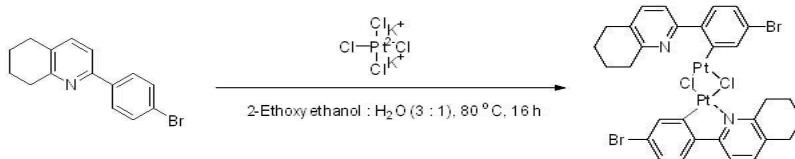


[0242]

[0243] 단계 2(반응식 28 참조)

[0244] 상기 단계 1에서 제조된 2-(4-브로모페닐)-5,6,7,8-테트라히드로퀴놀린(1 g, 3.47 mmol)과 칼륨 테트라클로로플래티늄(II)(0.648 g, 1.56 mmol)을 2-에톡시에탄올(16.8 mL)과 증류수(5.6 mL)에 용해시킨 후, 질소 분위기하 80 °C의 온도에서 16 시간 교반한다. 이후 상온에서 냉각한 뒤 증류수와 에탄올로 수세하고 건조하여 생성물(2.89 g)을 얻었다. m/z: 1034.91

[0245] [반응식 28]

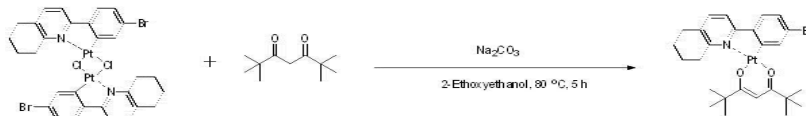


[0246]

[0247] 단계 3(반응식 29 참조)

[0248] 상기 단계 2에서 제조된 플래티늄 화합물(1 g, 0.97 mmol), 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디온(0.53 g, 2.90 mmol)과 탄산나트륨(1.02 g, 9.66 mmol)을 2-에톡시에탄올(19.32 mL)에 용해시킨 후, 질소 분위기하 80 °C의 온도에서 5 시간 교반한다. 이후 필터하고 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제한 뒤 재결정하여 생성물(0.39 g)을 얻었다. m/z: 664.13

[0249] [반응식 29]

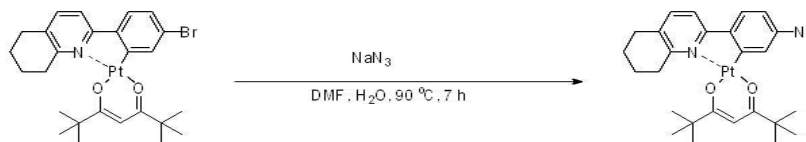


[0250]

[0251] 단계 4(반응식 30 참조)

[0252] 상기 단계 3에서 플래티늄 복합체 화합물(1 g, 1.5 mmol)과 아지드화 나트륨(1.47 g, 22.54 mmol)을 증류수(6.24 mL), 디메틸포름아미드(43.71 mL)에 용해시킨 후, 90 °C의 온도에서 7 시간 교반한다. 이후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 생성물(0.44 g)을 얻었다. m/z: 627.22

[0253] [반응식 30]



[0254]

[0255] **시험예 1: 용매 저항성 및 발광효율 분석**

[0256] 용액공정에 의해 다중 층 제조를 위해 용매 저항성이 매우 중요하다. 따라서 실시예에 보여준 각각의 광 가교기를 이용한 가교 실험을 통해 용매 저항성을 확인하였다.

[0257] 단, 용매 저항성 분석을 위한 본 발명의 가교의 방법은 적절한 화합물 10 mg을 클로로벤젠 1 mL에 녹인 후, 가교 화합물을 증량비 2%로 하여 상기 용액에 넣어 주었다. 그리고 스핀코팅한 뒤 용매를 제거하고 254 nm UV 경화기를 통해 가교를 시켜주고 흡광도를 측정하였다. 이후 클로로벤젠 용매에 5 분동안 담근 후 꺼낸 뒤 용매를 제거하고, 다시 흡광도를 측정하여 클로로벤젠 용매 행굼 전과 후의 최대 흡광도 차이를 통해 용매 저항성을 비교하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	용매저항성(%)	색상	at 1000 nit	
			발광효율(cd/A)	구동전압(V)
실시예8(화합물2)	96	청색	1.9	8.1
실시예9(화합물5)	91	청색	3.1	7.8
실시예10(화합물6)	95	적색	4.3	7.1
실시예11(화합물10)	92	녹색	14.3	7.5
실시예12(화합물19)	93	청색	3.4	7.3
실시예13(화합물21)	94	청색	1.8	8.4

[0259] 상기 표 1을 살펴보면, 디바이스의 전하 수송층 및 호스트의 광 가교기를 도입하여 용액공정으로 디바이스를 제작한 결과 용매에 대한 우수한 저항성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0260] 또한, 광 가교된 OLED 소자를 제작하여 특성을 분석하였으며, 그 결과는 하기 상기 표 1 및 하기 표 2에 나타내었다.

[0261] 단, OLED 소자를 제작하기 위해서는 먼저 ITO(Indium tin oxide) 기판을 아세톤과 이소프로판올을 이용하여 각각 30분씩 세척한 후 UV/오존을 통한 처리를 하였다. 그리고, 상기 ITO 기판 상에 PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Polystyrene sulfonate)를 스핀코팅 후, 순차적으로 정공 수송성 및 내부 층위(Interlayer)용 PFB(Poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)), 도펀트용으로 사용된 가교화합물이 포함된 PVK(Poly(N-vinylcarbazole) 층을 용액공정으로 적층 및 UV 가교시켰다. 그리고 적절한 온도에서 1시간 정도 베이킹(Baking)해준 뒤 연이어서 LiF 및 알루미늄 전극을 진공열증착을 통하여 증착시켰다. 제작된 소자의 구조는 도 1 내지 8에 나타내었다.

표 2

구분	용매저항성(%)	색상	at 1000 nit
			구동전압(V)
비교예1(비가교형태)	15	녹색	6.5
실시예14(화합물26)	91	녹색	4.2

[0263] 실시예에 나타낸 화합물 2, 5, 6, 10, 19, 21은 발광 도판트 역할을 하는 가교기로써 높은 용매 저항성을 비롯하여 발광효율의 증가를 나타내었으며, 전하수송층의 가교기인 화합물 26은 구동전압을 통해 전하수송 특성이 향상됨을 나타내었다. 이러한 결과는 본 발명의 기능성 가교기를 통해 용액공정이 가능한 디바이스를 만들고, 추가로 소자의 성능 또한 증가되는 효과를 얻을 수 있음을 보여주는 결과이다.

[0264] 따라서, 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 아로마틱의 구조에 아지드 형태의 가교기를 도입하여 가교 효율을 향상시킬 뿐만 아니라, 다양한 치환기 및 결합을 도입함으로써 우수한 용매 저항성 및 가교 효율을 갖는 가교제를 제공할 수 있다.

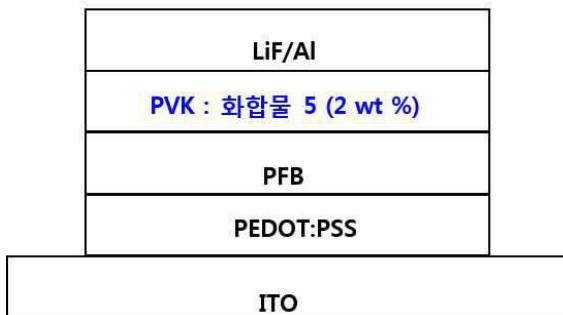
[0265] 또한, 상기 가교제는 우수한 용매 저항성 및 가교 효율을 나타냄과 동시에 발광 특성 또는 전하 전달 특성을 나타낼 수 있어, 다양한 소자에 응용이 가능한 효과를 나타낸다.

도면

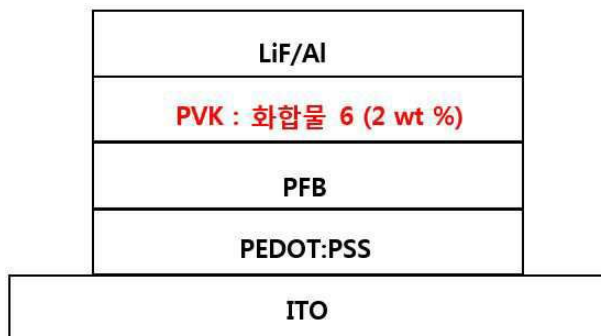
도면1



도면2



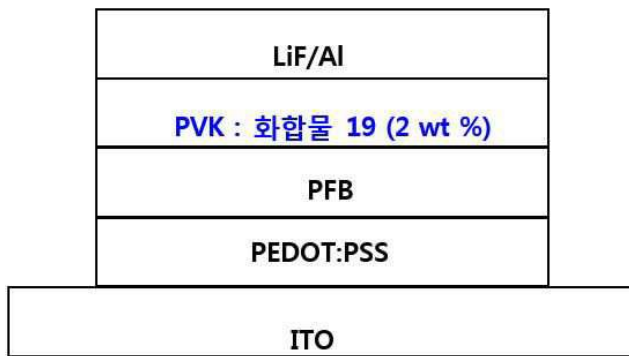
도면3



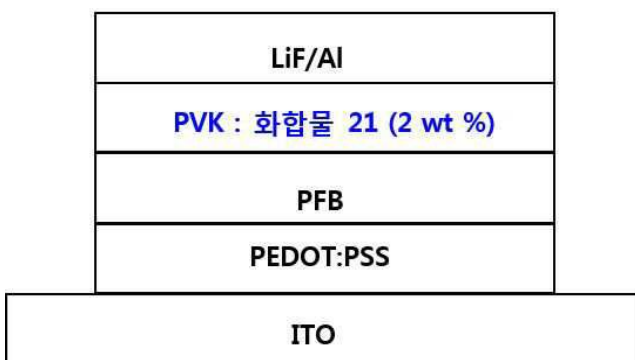
도면4



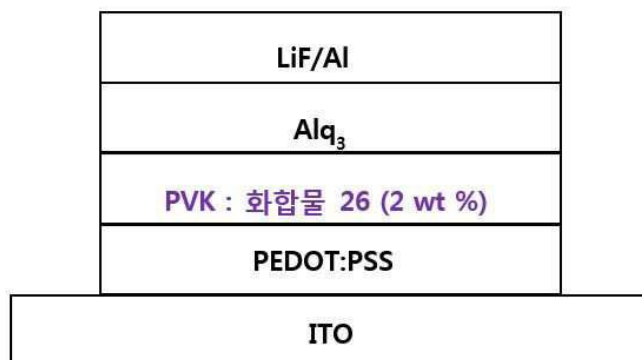
도면5



도면6



도면7



도면8

