

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 12월 26일 (26.12.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2019/245263 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 403/10 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007335
- (22) 국제출원일: 2019년 6월 18일 (18.06.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0070358 2018년 6월 19일 (19.06.2018) KR
- (71) 출원인: 엘티소재주식회사 (LT MATERIALS CO.,LTD.) [KR/KR]; 17118 경기도 용인시 처인구 남사면 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 박건유 (PARK, Geon-Yu); 17118 경기도 용인시 처인구 남사면 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 양승규 (YANG, Seung-Gyu); 17118 경기도 용인시 처인구 남사면 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 최의정 (CHOI, Eui-Jeong); 17118 경기도 용인시 처인구 남사면 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR). 김동준 (KIM, Dong-Jun); 17118 경기도 용인시 처인구 남사면 당하로 113-19, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 정순성 (CHUNG, Soon-Sung); 06253 서울시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

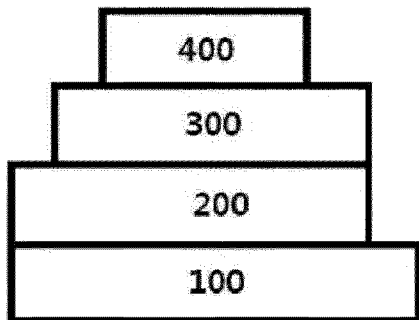
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: HETEROCYCLIC COMPOUND, ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE COMPRISING SAME, COMPOSITION FOR ORGANIC LAYER OF ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

(54) 발명의 명칭: 헤테로고리 화합물, 이를 포함하는 유기 발광 소자, 유기 발광 소자의 유기물층용 조성물 및 유기 발광 소자의 제조 방법

(57) Abstract: The present specification relates to a heterocyclic compound represented by chemical formula 1 and an organic light emitting diode comprising same.

(57) 요약서: 본 명세서는 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.



WO 2019/245263 A1

명세서

발명의 명칭: 헤테로고리 화합물, 이를 포함하는 유기 발광 소자, 유기 발광 소자의 유기물층용 조성물 및 유기 발광 소자의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 06월 19일 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2018-0070358호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 헤테로고리 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 전계 발광 소자는 자체 발광형 표시 소자의 일종으로서, 시야각이 넓고, 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다.
- [4] 유기 발광 소자는 2개의 전극 사이에 유기 박막을 배치시킨 구조를 가지고 있다. 이와 같은 구조의 유기 발광 소자에 전압이 인가되면, 2개의 전극으로부터 주입된 전자와 정공이 유기 박막에서 결합하여 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 발하게 된다. 상기 유기 박막은 필요에 따라 단층 또는 다층으로 구성될 수 있다.
- [5] 유기 박막의 재료는 필요에 따라 발광 기능을 가질 수 있다. 예컨대, 유기 박막 재료로는 그 자체가 단독으로 발광층을 구성할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있고, 또는 호스트-도펀트계 발광층의 호스트 또는 도펀트 역할을 할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다. 그 외에도, 유기 박막의 재료로서, 정공 주입, 정공 수송, 전자 차단, 정공 차단, 전자 수송, 전자 주입 등의 역할을 수행할 수 있는 화합물이 사용될 수도 있다.
- [6] 유기 발광 소자의 성능, 수명 또는 효율을 향상시키기 위하여, 유기 박막의 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

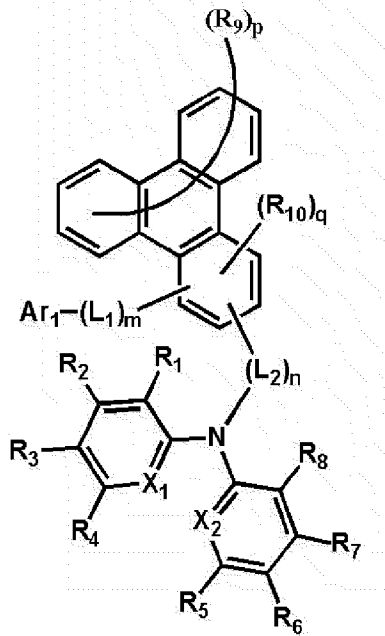
기술적 과제

- [7] 본 발명은 헤테로고리 화합물, 이를 포함하는 유기 발광 소자, 이의 제조 방법 및 유기물층용 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 제공한다.
- [9] [화학식 1]

[10]



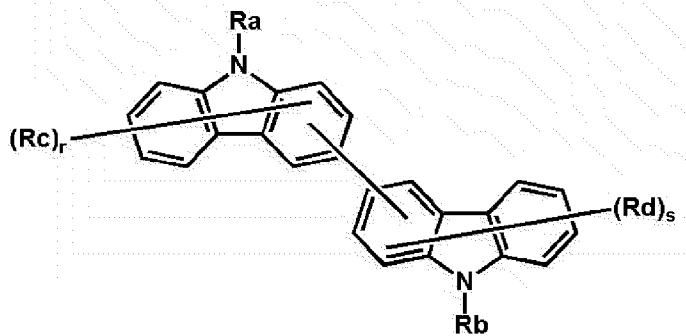
[11] 상기 화학식 1에 있어서,

[12] L_1 및 L_2 는 직접결합; 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이며,[13] Ar_1 은 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-SiRR'R''$; 또는 $-P(=O)RR'$ 이고,[14] X_1 은 CR_x 이고,[15] X_2 는 CR_y 이며,[16] 상기 R_x 및 R_y 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 직접결합을 형성하며,[17] R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-SiRR'R''$; $-P(=O)RR'$; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하며,[18] R_9 및 R_{10} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; $-CN$; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-SiRR'R''$; $-P(=O)RR'$; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된

- 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [19] R, R' 및 R"는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,
- [20] p는 0 내지 8의 정수이며,
- [21] q는 0 내지 2의 정수이고,
- [22] m 및 n은 0 내지 5의 정수이며,
- [23] p, q, m 및 n이 각각 2 이상의 정수인 경우, 괄호 내 치환기는 서로 같거나 상이하다.
- [24] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.
- [25] 또한, 본 출원의 일 실시상태는, 상기 화학식 1의 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기물층이 하기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 추가로 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

[26] [화학식 2]

[27]



- [28] 상기 화학식 2에 있어서,
- [29] Rc 및 Rd는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiR₁₀₁R₁₀₂R₁₀₃; -P(=O)R₁₀₁R₁₀₂; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하며,
- [30] R₁₀₁, R₁₀₂, 및 R₁₀₃는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소;

- CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,
- [31] Ra 및 Rb는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,
- [32] r 및 s는 0 내지 7의 정수이다.
- [33] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자의 유기물층용 조성물을 제공한다.
- [34] 마지막으로, 본 출원의 일 실시상태는, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 1층 이상의 유기물층을 형성하는 단계; 및 상기 유기물층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기물층용 조성물을 이용하여 1층 이상의 유기물층을 형성하는 단계를 포함하는 것인 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [35] 본 명세서에 기재된 화합물은 유기발광소자의 유기물층 재료로서 사용할 수 있다. 상기 화합물은 유기발광소자에서 정공주입재료, 정공수송재료, 발광재료, 전자수송재료, 전자주입재료 등의 역할을 할 수 있다. 특히, 상기 화합물이 유기 발광 소자의 발광층 재료로 사용될 수 있다.
- [36] 구체적으로, 상기 화합물은 단독으로 발광 재료로 사용될 수도 있고, 발광층의 호스트 재료 또는 도펀트 재료로서 사용될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기물층에 사용하는 경우 소자의 구동전압을 낮추고, 광효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [37] 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물은 동시에 유기 발광 소자의 발광층의 재료로서 사용될 수 있다. 이 경우, 소자의 구동전압을 낮추고, 광효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 특히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1 내지 도 3은 각각 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 적층구조를 개략적으로 나타낸 도이다.
- [39] <부호의 설명>
- [40] 100: 기판
- [41] 200: 양극
- [42] 300: 유기물층
- [43] 301: 정공 주입층
- [44] 302: 정공 수송층

- [45] 303: 발광층
- [46] 304: 정공 저지층
- [47] 305: 전자 수송층
- [48] 306: 전자 주입층
- [49] 400: 음극

발명의 실시를 위한 최선의 형태

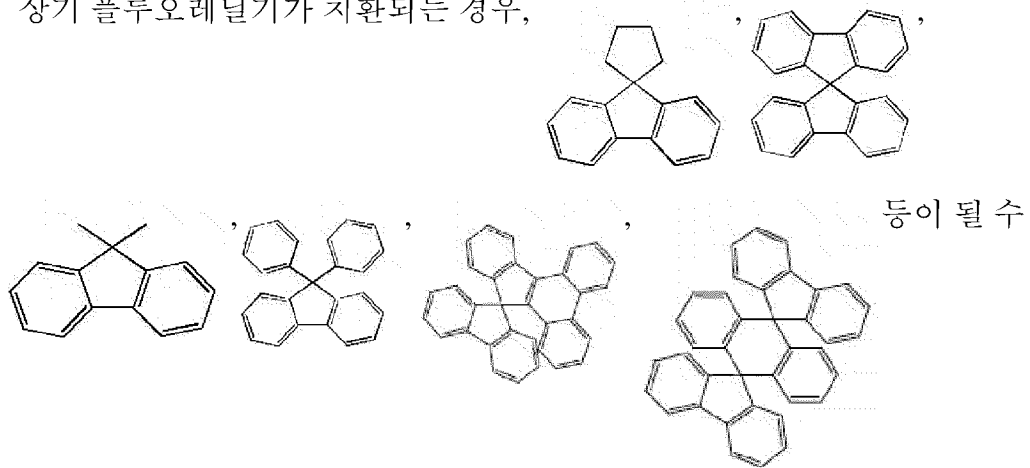
- [50] 이하 본 출원에 대해서 자세히 설명한다.
- [51] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [52] 본 명세서에 있어서, 상기 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드일 수 있다.
- [53] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 60의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 60, 구체적으로 1 내지 40, 더욱 구체적으로, 1 내지 20일 수 있다. 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로헥실메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필펜틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [54] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 탄소수 2 내지 60의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로, 2 내지 20일 수 있다. 구체적인 예로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [55] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬닐기는 탄소수 2 내지 60의 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 상기 알킬닐기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로, 2 내지 20일 수 있다.

- [56] 본 명세서에 있어서, 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 본 명세서에 있어서, 상기 시클로알킬기는 탄소수 3 내지 60의 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 다환이란 시클로알킬기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 시클로알킬기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등일 수도 있다. 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 60, 구체적으로 3 내지 40, 더욱 구체적으로 5 내지 20일 수 있다. 구체적으로, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 3-메틸시클로펜틸기, 2,3-디메틸시클로펜틸기, 시클로헥실기, 3-메틸시클로헥실기, 4-메틸시클로헥실기, 2,3-디메틸시클로헥실기, 3,4,5-트리메틸시클로헥실기, 4-tert-부틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [58] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로시클로알킬기는 헤테로 원자로서 O, S, Se, N 또는 Si를 포함하고, 탄소수 2 내지 60의 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 다환이란 헤테로시클로알킬기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 헤테로시클로알킬기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등일 수도 있다. 상기 헤테로시클로알킬기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로 3 내지 20일 수 있다.
- [59] 본 명세서에 있어서, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 60의 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 다환이란 아릴기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 아릴기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 헤테로아릴기 등일 수도 있다. 상기 아릴기는 스피로기를 포함한다. 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 60, 구체적으로 6 내지 40, 더욱 구체적으로 6 내지 25일 수 있다. 상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 비페닐기, 트리페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 크라이세닐기, 페난트레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기, 페날레닐기, 파이레닐기, 테트라세닐기, 펜타세닐기, 플루오레닐기, 인데닐기, 아세나프틸레닐기, 벤조플루오레닐기, 스피로비플루오레닐기, 2,3-디히드로-1H-인데닐기, 이들의 축합고리기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[60] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 Si를 포함하고 상기 Si 원자가 라디칼로서 직접 연결되는 치환기이며, $-\text{SiR}_{104}\text{R}_{105}\text{R}_{106}$ 로 표시되고, R_{104} 내지 R_{106} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 알킬기; 알케닐기; 알콕시기; 시클로알킬기; 아릴기; 및 헤테로고리기 중 적어도 하나로 이루어진 치환기일 수 있다. 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[61] 본 명세서에 있어서, 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 치환기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[62] 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,



있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로아릴기는 헤테로 원자로서 S, O, Se, N 또는 Si를 포함하고, 탄소수 2 내지 60인 단환 또는 다환을 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있다. 여기서, 상기 다환이란 헤테로아릴기가 다른 고리기와 직접 연결되거나 축합된 기를 의미한다. 여기서, 다른 고리기란 헤테로아릴기일 수도 있으나, 다른 종류의 고리기, 예컨대 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기 등일 수도 있다. 상기 헤테로아릴기의 탄소수는 2 내지 60, 구체적으로 2 내지 40, 더욱 구체적으로 3 내지 25일 수 있다. 상기 헤테로아릴기의 구체적인 예로는 피리딜기, 피롤릴기, 피리미딜기, 피리다지닐기, 푸라닐기, 티오펜기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 티아졸릴기, 이소티아졸릴기, 트리아졸릴기, 푸라자닐기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 디티아졸릴기, 테트라졸릴기, 파이라닐기, 티오파이라닐기, 디아지닐기, 옥사지닐기, 티아지닐기, 디옥시닐기, 트리아지닐기, 테트라지닐기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 퀴나졸리닐기, 이소퀴나졸리닐기, 퀴노졸리릴기, 나프티리딜기, 아크리디닐기, 페난트리디닐기, 이미다조피리디닐기, 디아자나프탈레닐기, 트리아자인텐기, 인돌릴기, 인돌리지닐기, 벤조티아졸릴기, 벤즈옥사졸릴기, 벤즈이미다졸릴기,

벤조티오펜기, 벤조푸란기, 디벤조티오펜기, 디벤조푸란기, 카바졸릴기, 벤조카바졸릴기, 디벤조카바졸릴기, 페나지닐기, 디벤조실롤기, 스피로비(디벤조실롤), 디히드로페나지닐기, 페녹사지닐기, 페난트리딜기, 이미다조피리디닐기, 티에닐기, 인돌로[2,3-a]카바졸릴기, 인돌로[2,3-b]카바졸릴기, 인돌리닐기, 10,11-디히드로-디벤조[b,f]아제핀기, 9,10-디히드로아크리디닐기, 페난트라지닐기, 페노티아티아지닐기, 프탈라지닐기, 나프틸리디닐기, 페난트롤리닐기, 벤조[c][1,2,5]티아디아졸릴기, 5,10-디히드로디벤조[b,e][1,4]아자실리닐, 피라졸로[1,5-c]퀴나졸리닐기, 피리도[1,2-b]인다졸릴기, 피리도[1,2-a]이미다조[1,2-e]인돌리닐기, 5,11-디히드로인데노[1,2-b]카바졸릴기 등을 들 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [64] 본 명세서에 있어서, 상기 아민기는 모노알킬아민기; 모노아릴아민기; 모노헤테로아릴아민기; -NH₂; 디알킬아민기; 디아릴아민기; 디헤테로아릴아민기; 알킬아릴아민기; 알킬헤테로아릴아민기; 및 아릴헤테로아릴아민기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 상기 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 디비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, 페닐톨릴아민기, 트리페닐아민기, 비페닐나프틸아민기, 페닐비페닐아민기, 비페닐플루오레닐아민기, 페닐트리페닐레닐아민기, 비페닐트리페닐레닐아민기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [65] 본 명세서에 있어서, 아릴렌기는 아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다. 또한, 헤테로아릴렌기는 헤테로아릴기에 결합 위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴기의 설명이 적용될 수 있다.
- [66] 본 명세서에 있어서, 포스핀옥사이드기는 구체적으로 디페닐포스핀옥사이드기, 디나프틸포스핀옥사이드 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [67] 본 명세서에 있어서, "인접한" 기는 해당 치환기가 치환된 원자와 직접 연결된 원자에 치환된 치환기, 해당 치환기와 입체구조적으로 가장 가깝게 위치한 치환기, 또는 해당 치환기가 치환된 원자에 치환된 다른 치환기를 의미할 수 있다. 예컨대, 벤젠고리에서 오쏘(ortho)위치로 치환된 2개의 치환기 및 지방족 고리에서 동일 탄소에 치환된 2개의 치환기는 서로 "인접한"기로 해석될 수 있다.
- [68] 본 명세서에 있어서, 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가

치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

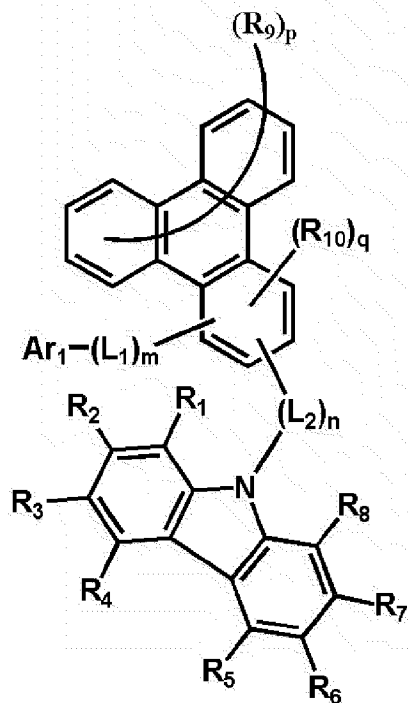
[69] 본 명세서에 있어서, "치환 또는 비치환"이란 C1 내지 C60의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬; C2 내지 C60의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐; C2 내지 C60의 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐; C3 내지 C60의 단환 또는 다환의 시클로알킬; C2 내지 C60의 단환 또는 다환의 헤테로시클로알킬; C6 내지 C60의 단환 또는 다환의 아릴; C2 내지 C60의 단환 또는 다환의 헤테로아릴; -SiRR'R"; -P(=O)RR'; C1 내지 C20의 알킬아민; C6 내지 C60의 단환 또는 다환의 아릴아민; 및 C2 내지 C60의 단환 또는 다환의 헤테로아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중에서 선택된 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미한다.

[70] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[71] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 3 또는 4로 표시될 수 있다.

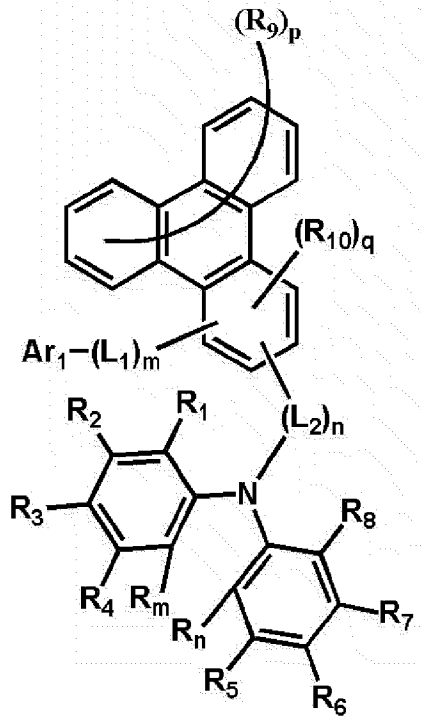
[72] [화학식 3]

[73]



[74] [화학식 4]

[75]



[76] 상기 화학식 3 및 4에 있어서,

[77] R_1 내지 R_{10} , Ar_1 , L_1 및 L_2 , p , q 및 m 의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고,[78] R_m 및 R_n 은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기일 수 있다.[79] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 R_m 및 R_n 은 수소일 수 있다.[80] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, R_x 및 R_y 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 직접결합을 형성할 수 있다.[81] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R_x 및 R_y 는 수소이거나, 서로 결합하여 직접결합을 형성할 수 있다.[82] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 직접결합; 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기일 수 있다.[83] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 직접결합; 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60의 헤테로아릴렌기일 수 있다.[84] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 직접결합; 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴렌기일 수 있다.[85] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 직접결합; C6 내지 C40의 아릴렌기; 또는 C2 내지 C40의 헤테로아릴렌기일 수 있다.[86] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 직접결합; C6 내지 C20의

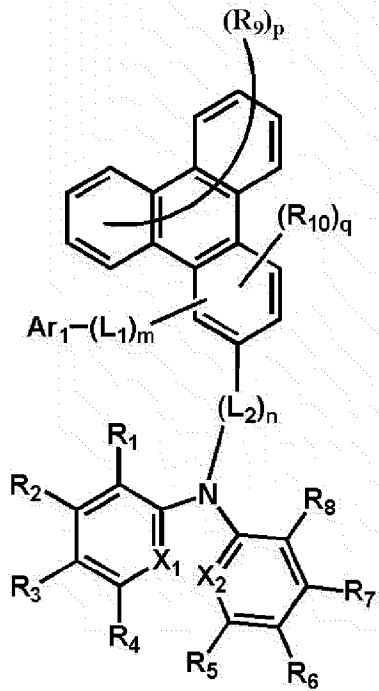
- 아릴렌기; 또는 C2 내지 C20의 헤테로아릴렌기일 수 있다.
- [87] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 L₁ 및 L₂는 직접결합; 페닐렌기; 비페닐렌기; 나프틸렌기; 또는 2개의 피리딘기일 수 있다.
- [88] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 L₂는 직접결합일 수 있다.
- [89] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiRR'R"; -P(=O)RR'; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [90] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기일 수 있다.
- [91] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60의 헤테로아릴기일 수 있다.
- [92] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R₉ 및 R₁₀은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소일 수 있다.
- [93] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiRR'R"; -P(=O)RR'; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성할 수 있다.
- [94] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성할 수 있다.
- [95] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60의 헤테로아릴기; 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로

인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60의 헤테로 고리를 형성할 수 있다.

- [96] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기; 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로 고리를 형성할 수 있다.
- [97] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; C1 내지 C40의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; C6 내지 C40의 아릴기로 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기; 및 C6 내지 C40의 아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 C1 내지 C40의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 방향족 탄화수소 고리 또는 C6 내지 C40의 아릴기로 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로 고리를 형성할 수 있다.
- [98] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 페닐기; 나프틸기; 트리페닐레닐기; 디메틸플루오레닐기; 디벤조티오펜기; 디벤조퓨란기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 카바졸기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 벤조[c]카바졸기; 디페닐아민기; 및 디비페닐아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 벤젠고리; 메틸기로 치환 또는 비치환된 인덴고리; 페닐기로 치환 또는 비치환된 인돌고리; 벤조퓨란고리; 또는 벤조티오펜고리를 형성할 수 있다.
- [99] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-SiRR'R''$; 또는 $-P(=O)RR'$ 일 수 있다.
- [100] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C60의 헤테로아릴기; 또는 $-SiRR'R''$ 일 수 있다.
- [101] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar_1 은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기; 또는 $-SiRR'R''$ 일 수 있다.
- [102] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar_1 은 C6 내지 C40의 알킬기로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; C6 내지 C40의 아릴기 및 C2 내지 C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환 또는

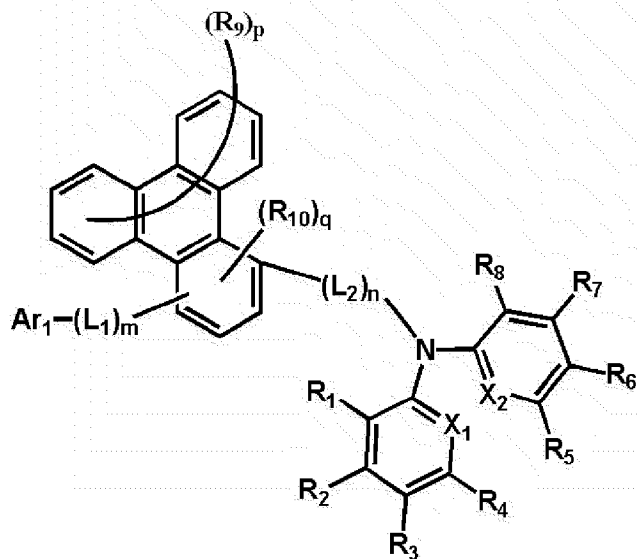
- 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기; 또는 -SiRR'R"일 수 있다.
- [103] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar₁은 페닐기; 디메틸플루오레닐기; 트리페닐레닐기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 피리딘기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 피리미딘기; 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 디메틸플루오렌기, 트리페닐레닐기, 디벤조티오펜기 및 디벤조퓨란기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 트리아진기; 페난트롤린기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 벤조이미다졸기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 퀴놀기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 퀴나졸린기; 디벤조퓨란기; 디벤조티오펜기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 벤조[4.5]티에노[3,2-d]피리미딘기; 또는 페닐기로 치환 또는 비치환된 벤조퓨로[3,2-d]피리미딘기일 수 있다.
- [104] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 Ar₁은 -CN 또는 메틸기로 다시 치환될 수 있다.
- [105] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 R, R' 및 R"은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기일 수 있다.
- [106] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R, R' 및 R"은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기일 수 있다.
- [107] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R, R' 및 R"은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C60의 아릴기일 수 있다.
- [108] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R, R' 및 R"은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기일 수 있다.
- [109] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R, R' 및 R"은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 C6 내지 C40의 아릴기일 수 있다.
- [110] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 R, R' 및 R"은 페닐기일 수 있다.
- [111] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1 은 하기 화학식 5 또는 6으로 표시될 수 있다.
- [112] [화학식 5]

[113]



[114] [화학식 6]

[115]



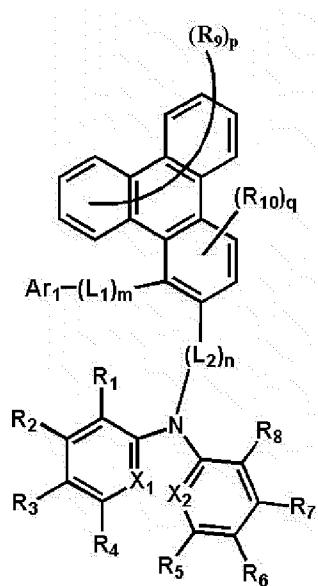
[116] 상기 화학식 5 및 6에 있어서,

[117] L_1, L_2, Ar_1, R_1 내지 $R_{10}, X_1, X_2, p, q, m$ 및 n 의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[118] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 7 내지 12 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

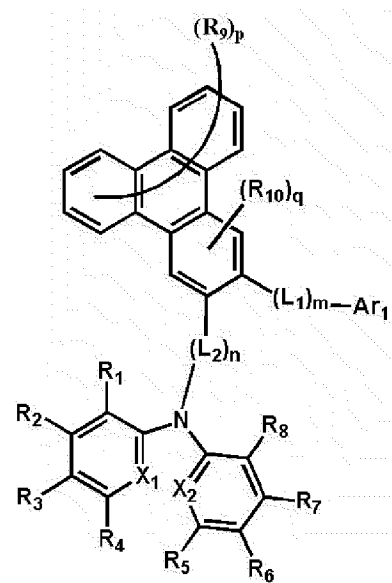
[119] [화학식 7]

[120]



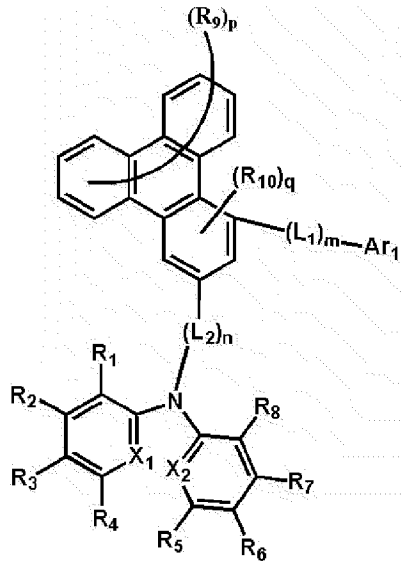
[121] [화학식 8]

[122]



[123] [화학식 9]

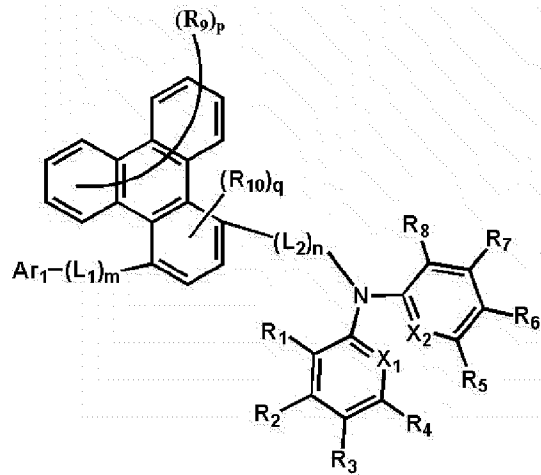
[124]



[125]

[화학식 10]

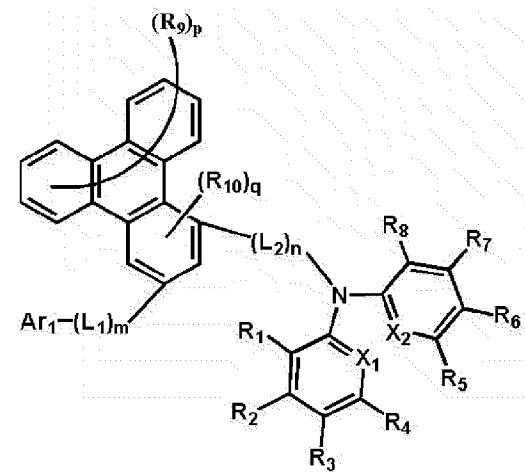
[126]



[127]

[화학식 11]

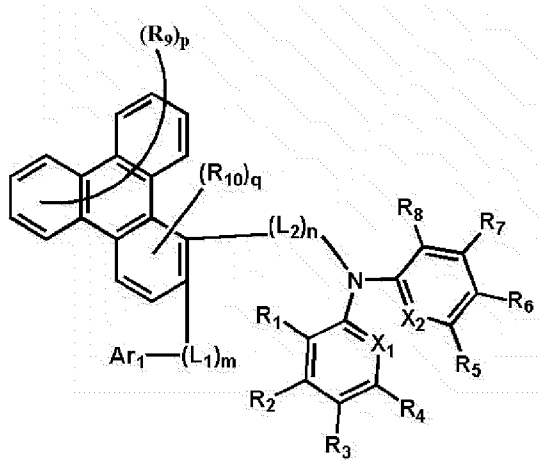
[128]



[129]

[화학식 12]

[130]

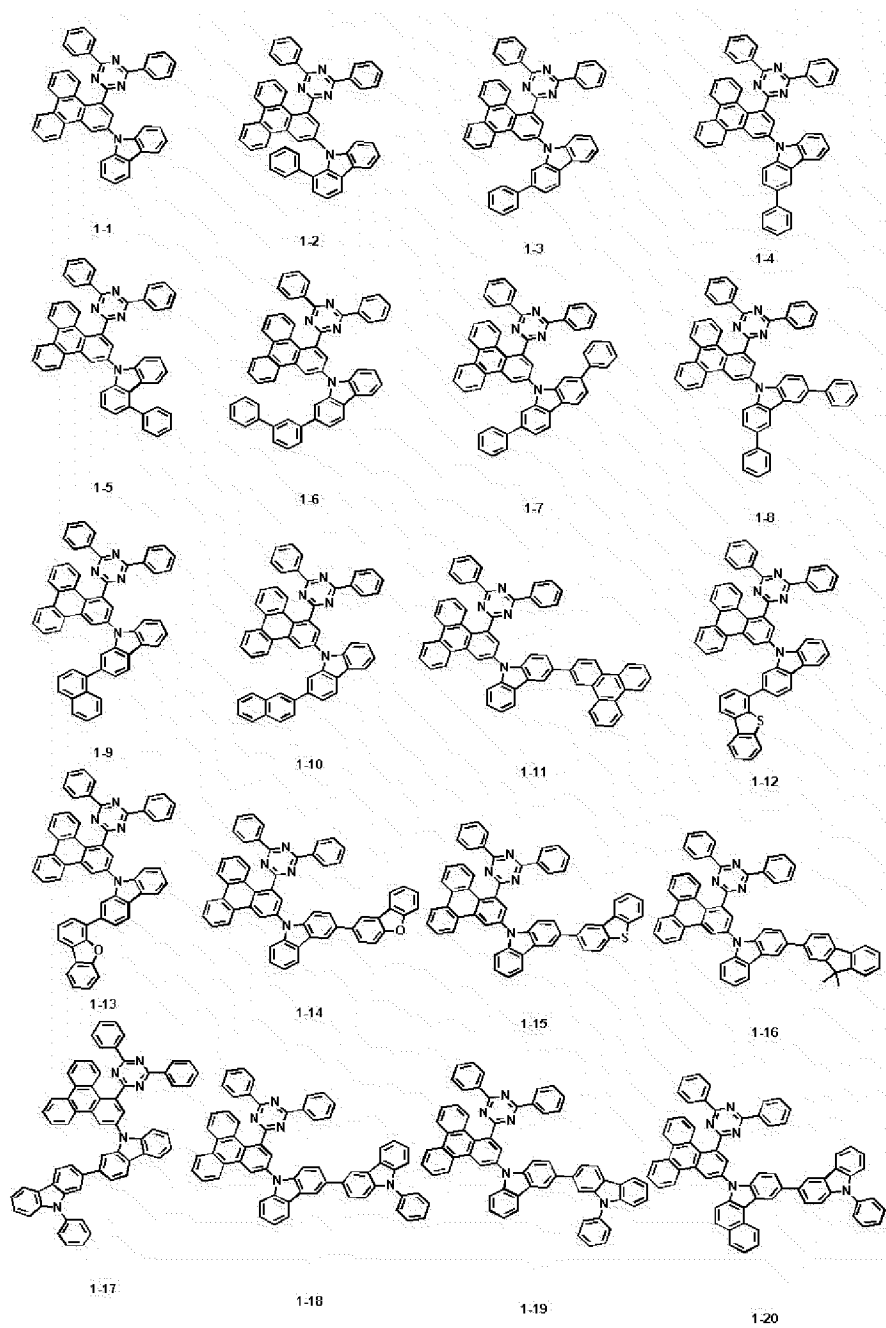


[131] 상기 화학식 7 내지 12에 있어서,

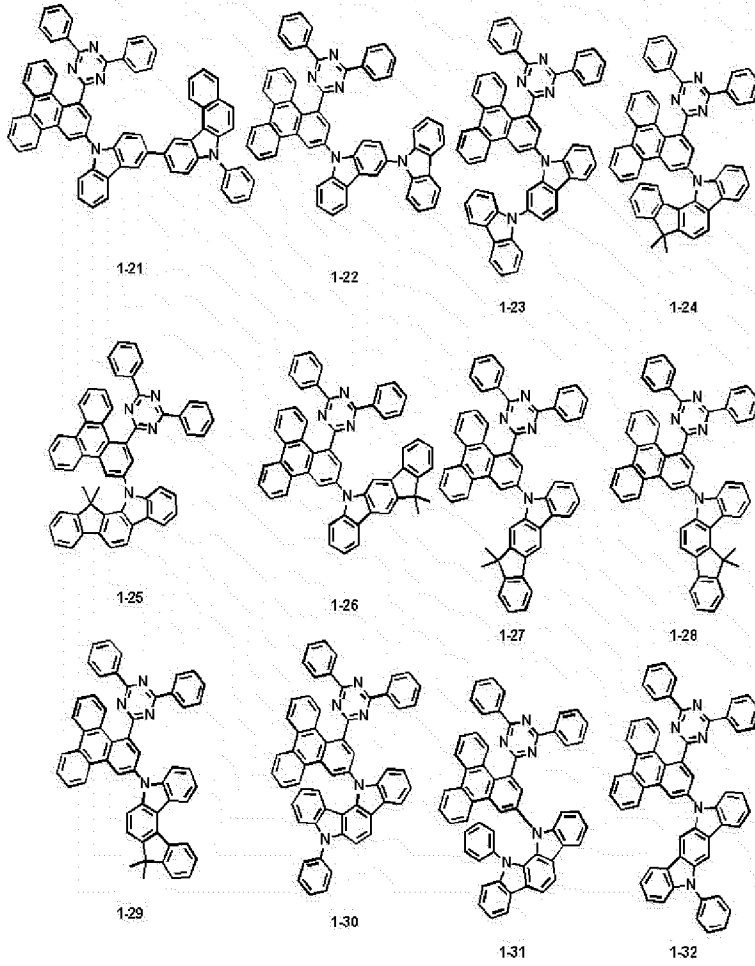
[132] L_1 , L_2 , Ar_1 , R_1 내지 R_{10} , X_1 , X_2 , p , q , m 및 n 의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

[133] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나로 표시되는 것인 헤테로고리 화합물을 제공한다.

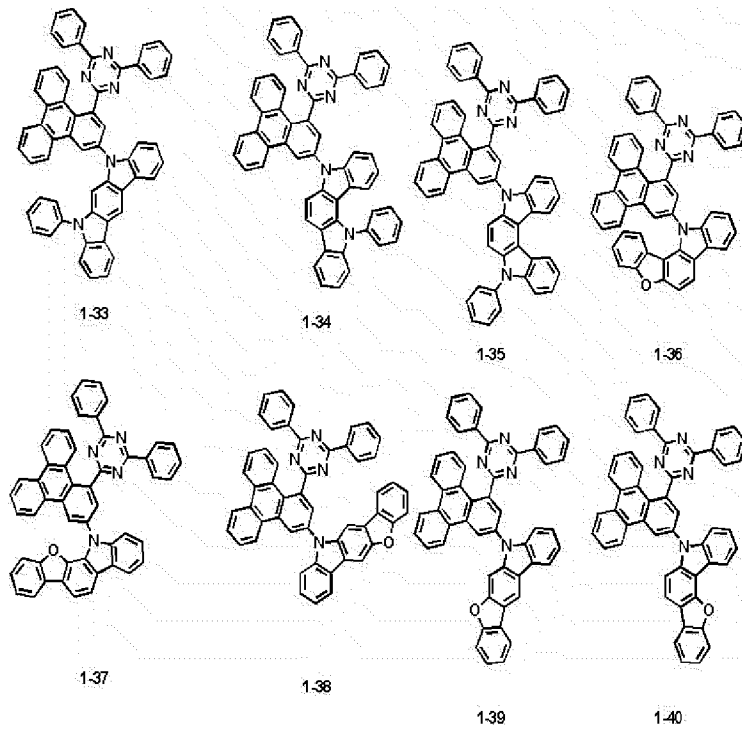
[134]



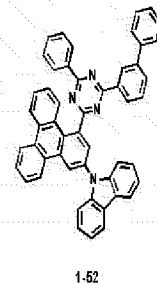
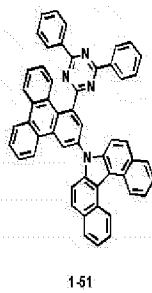
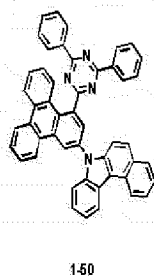
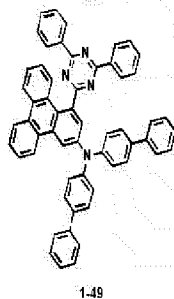
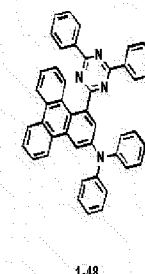
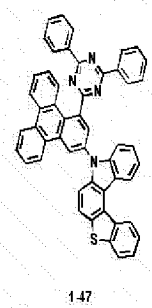
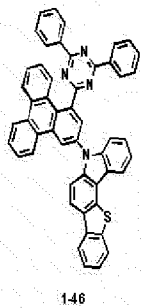
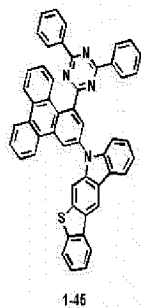
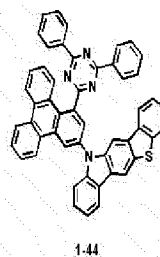
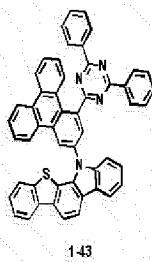
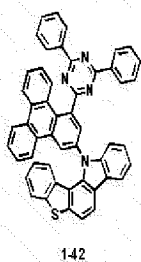
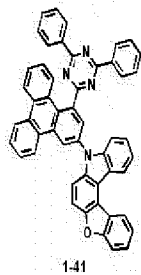
[135]



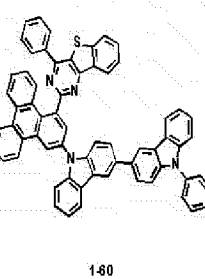
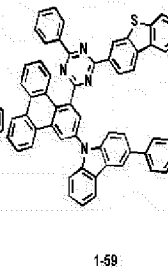
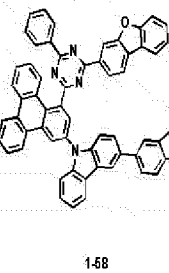
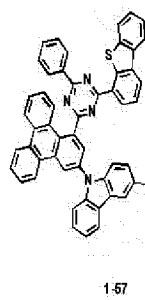
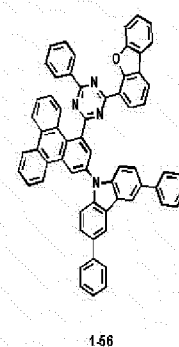
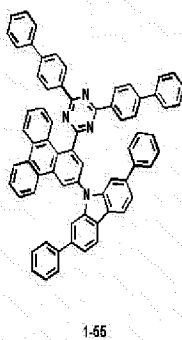
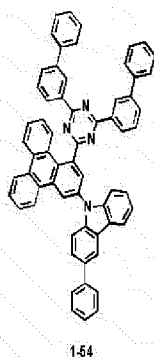
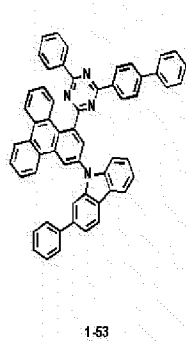
[136]



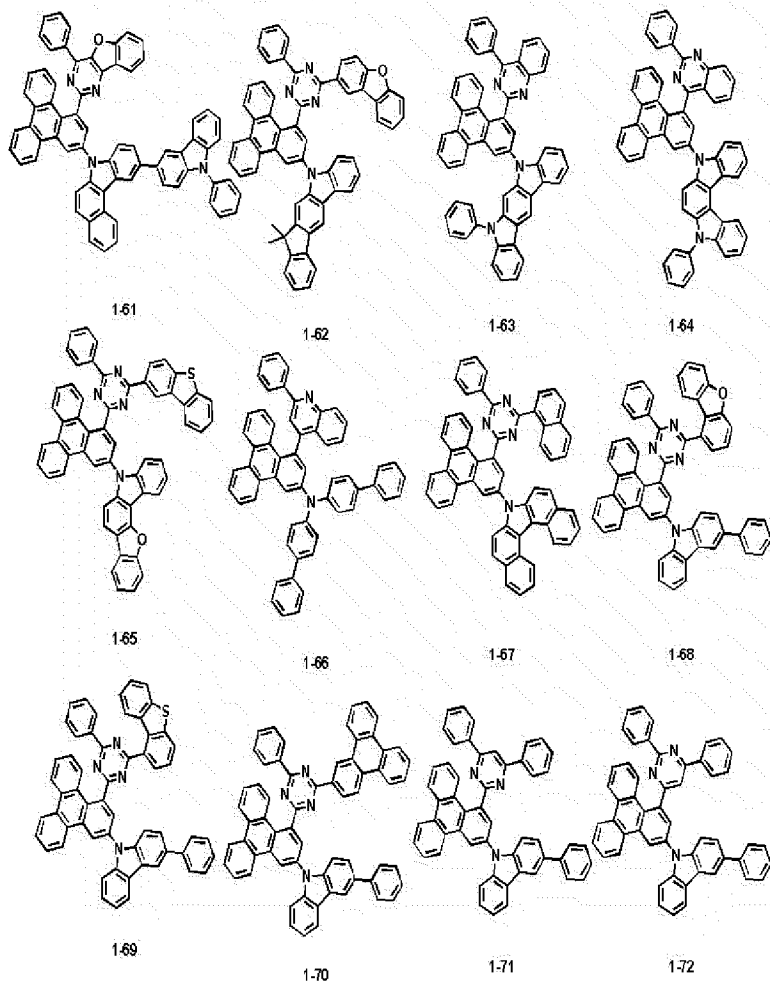
[137]



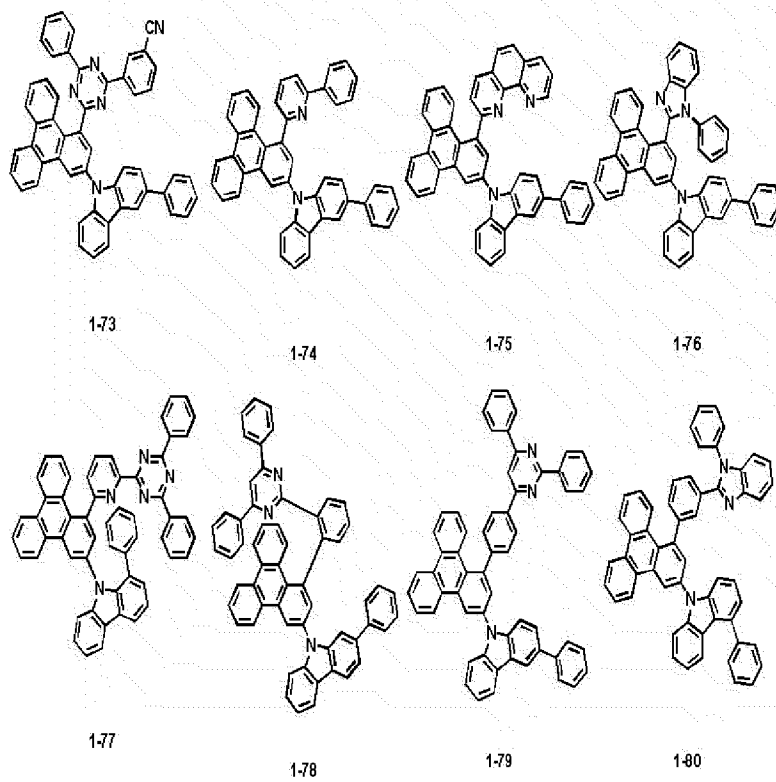
[138]



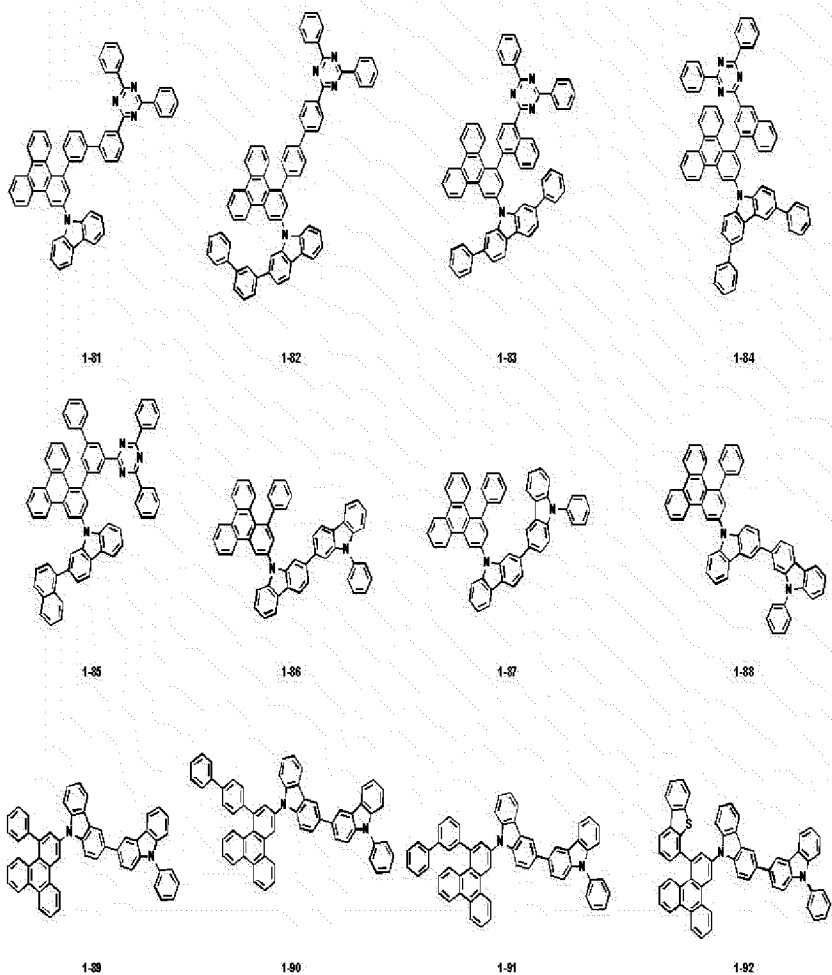
[139]



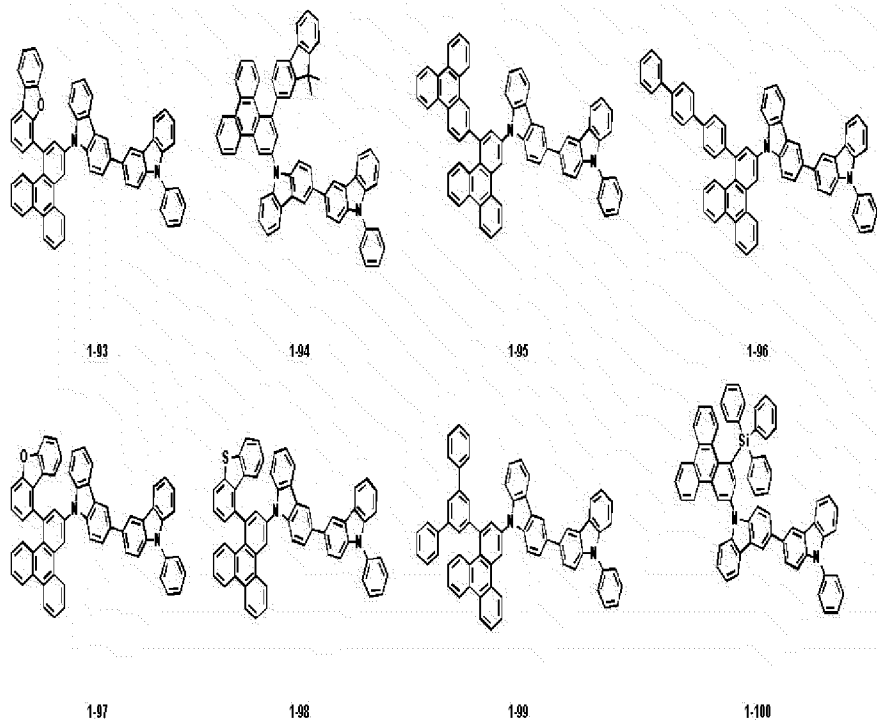
[140]



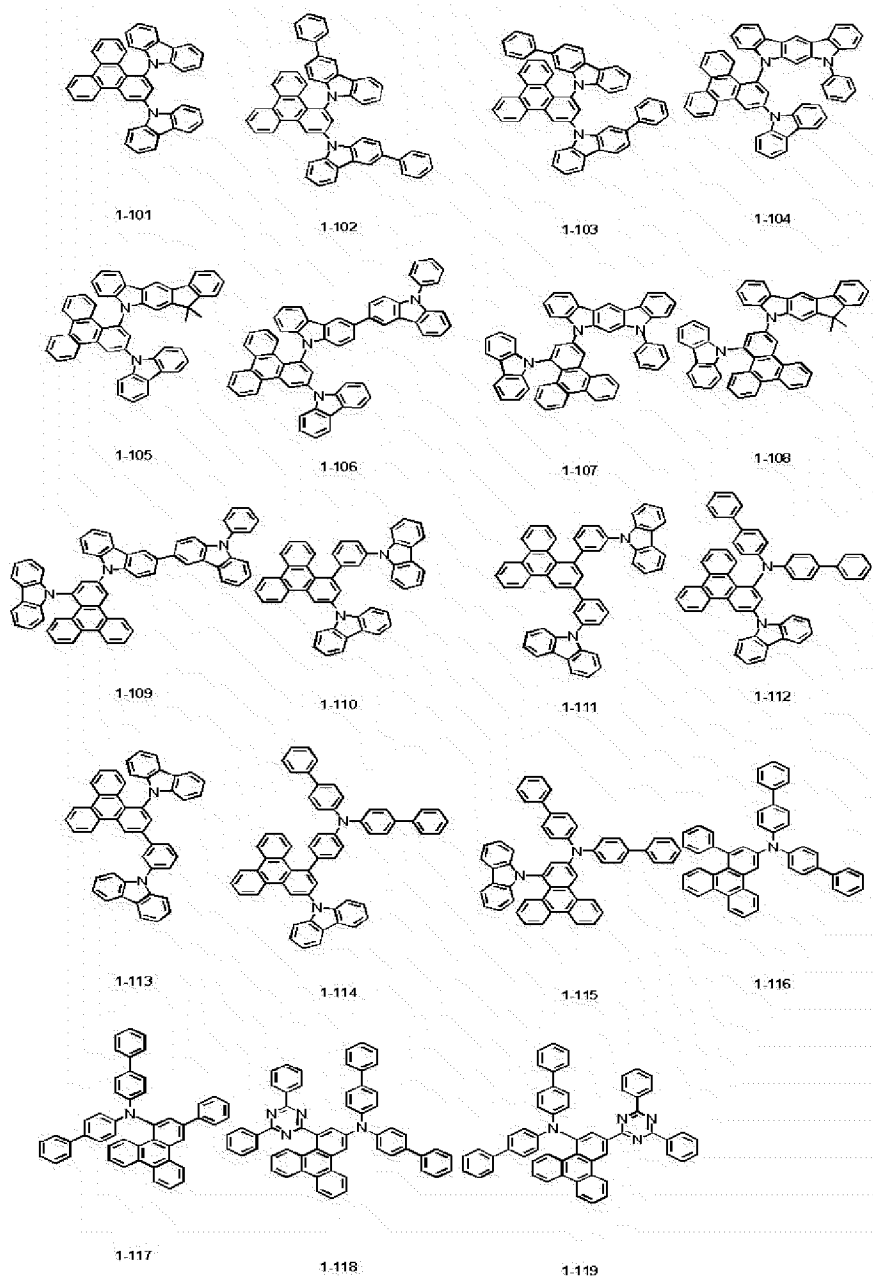
[141]



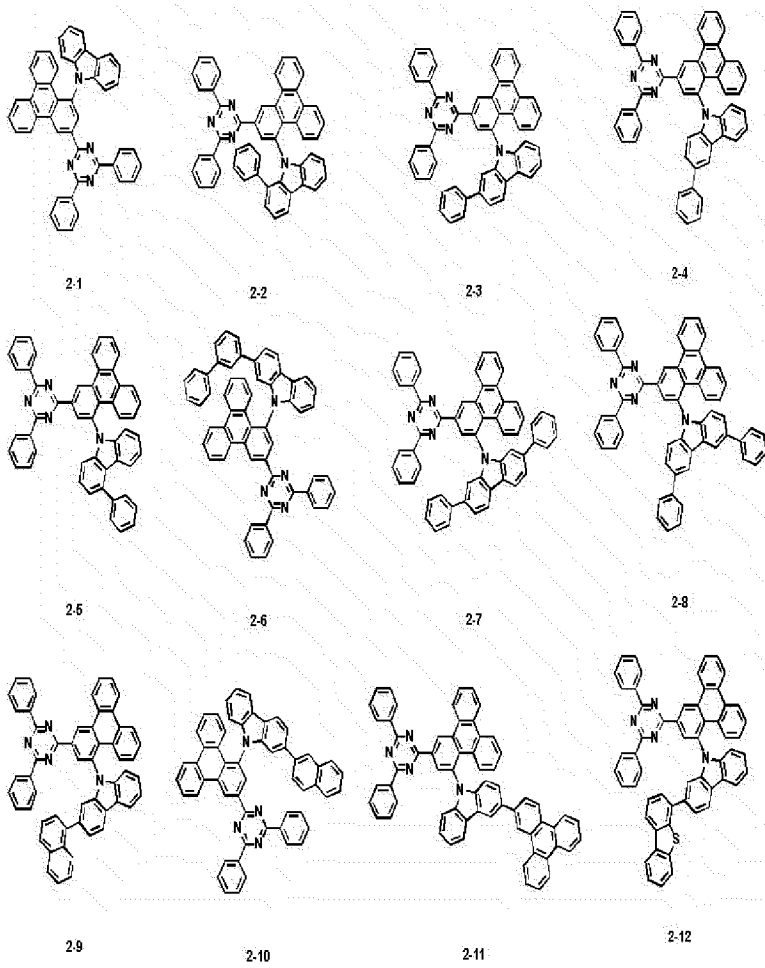
[142]



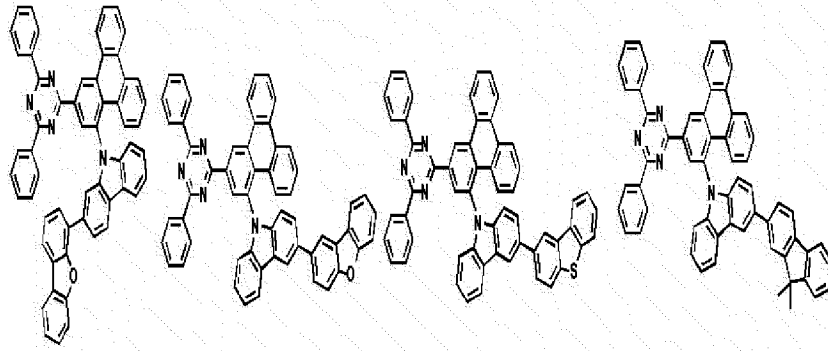
[143]



[144]



[145]

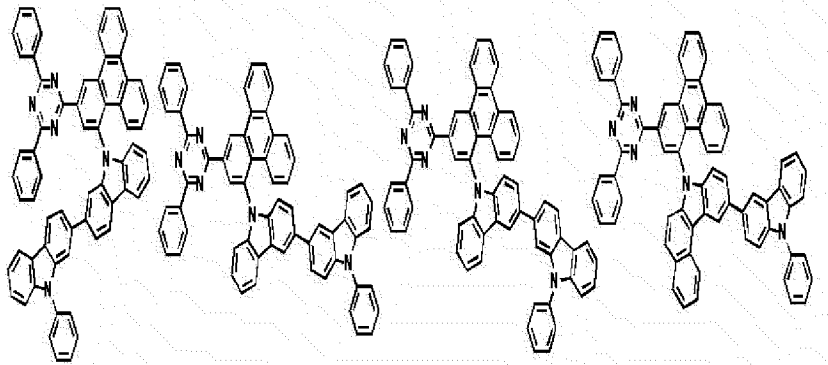


2-13

2-14

2-15

2-16



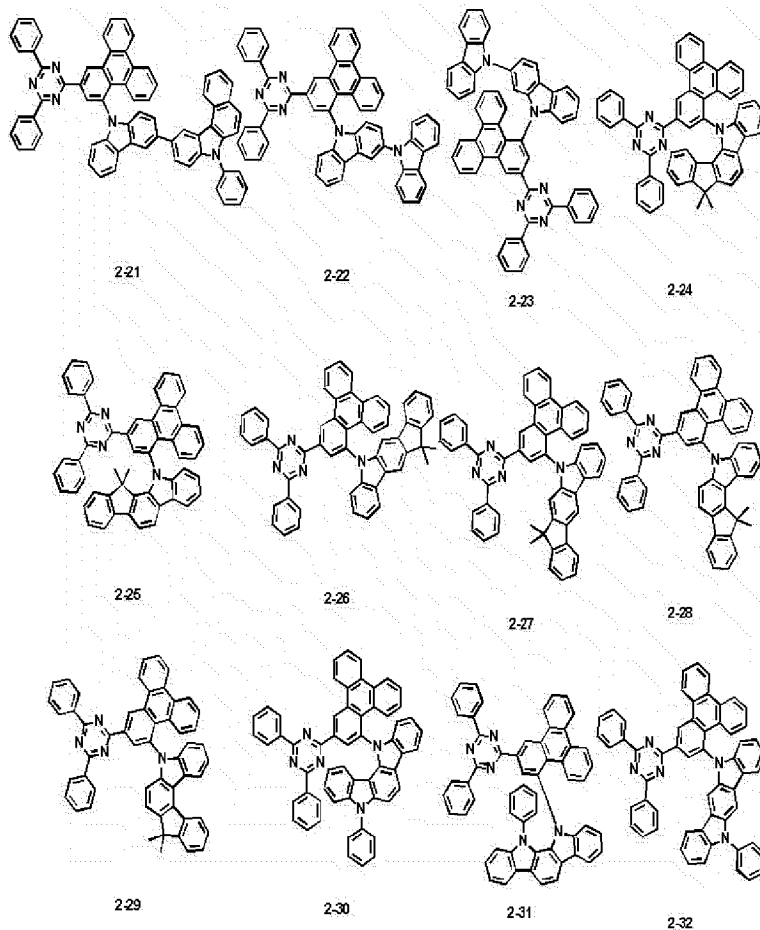
2-17

2-18

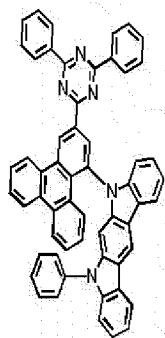
2-19

2-20

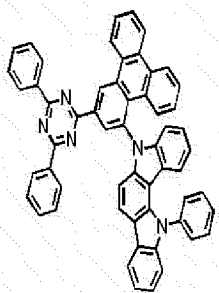
[146]



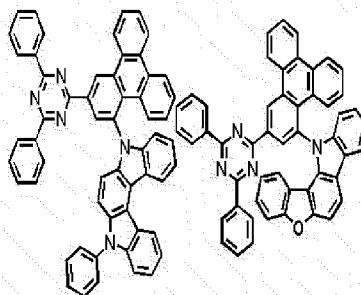
[147]



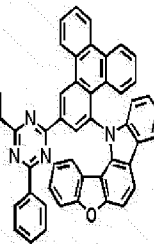
2-33



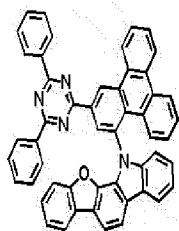
2-34



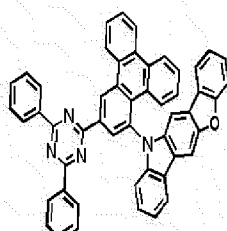
2-35



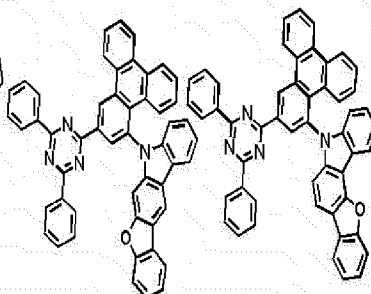
2-36



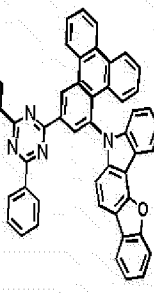
2-37



2-38

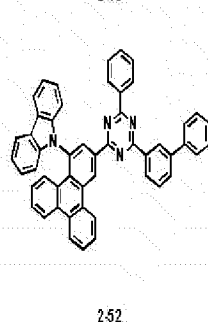
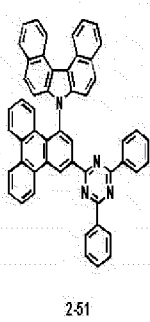
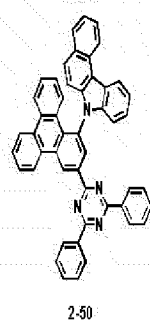
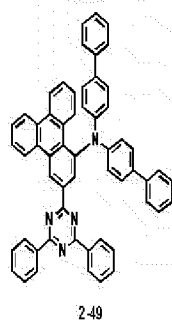
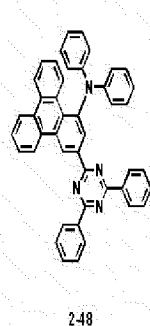
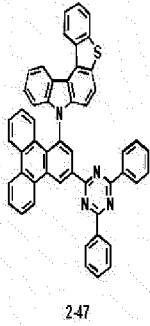
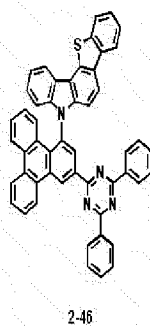
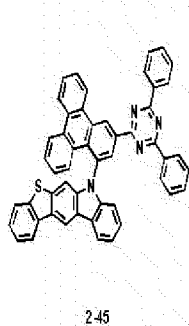
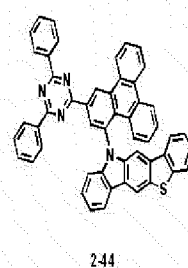
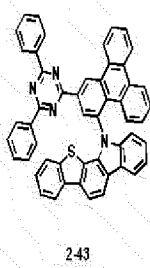
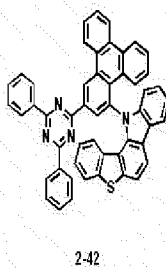
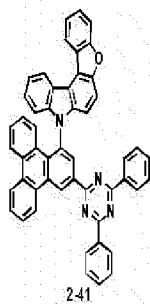


2-39

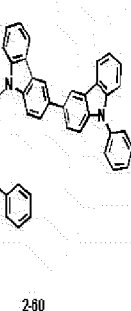
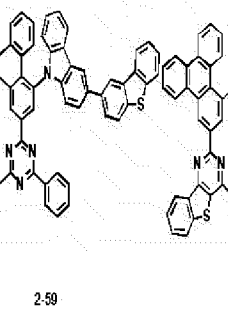
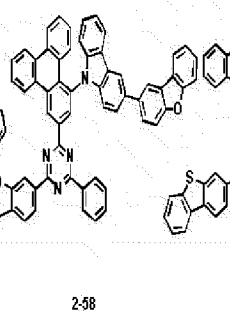
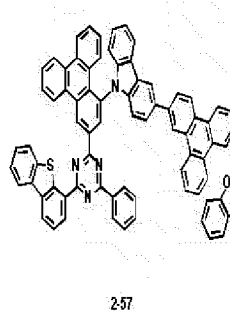
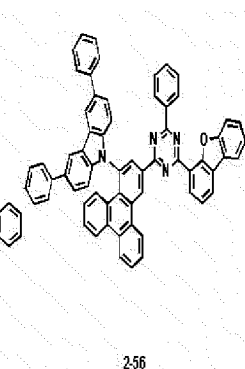
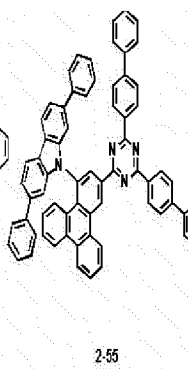
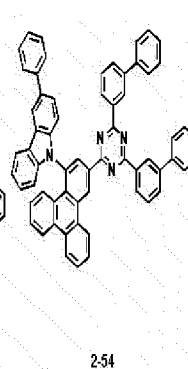
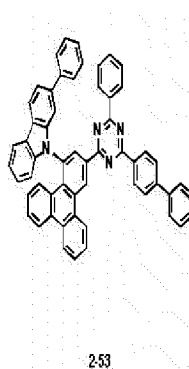


2-40

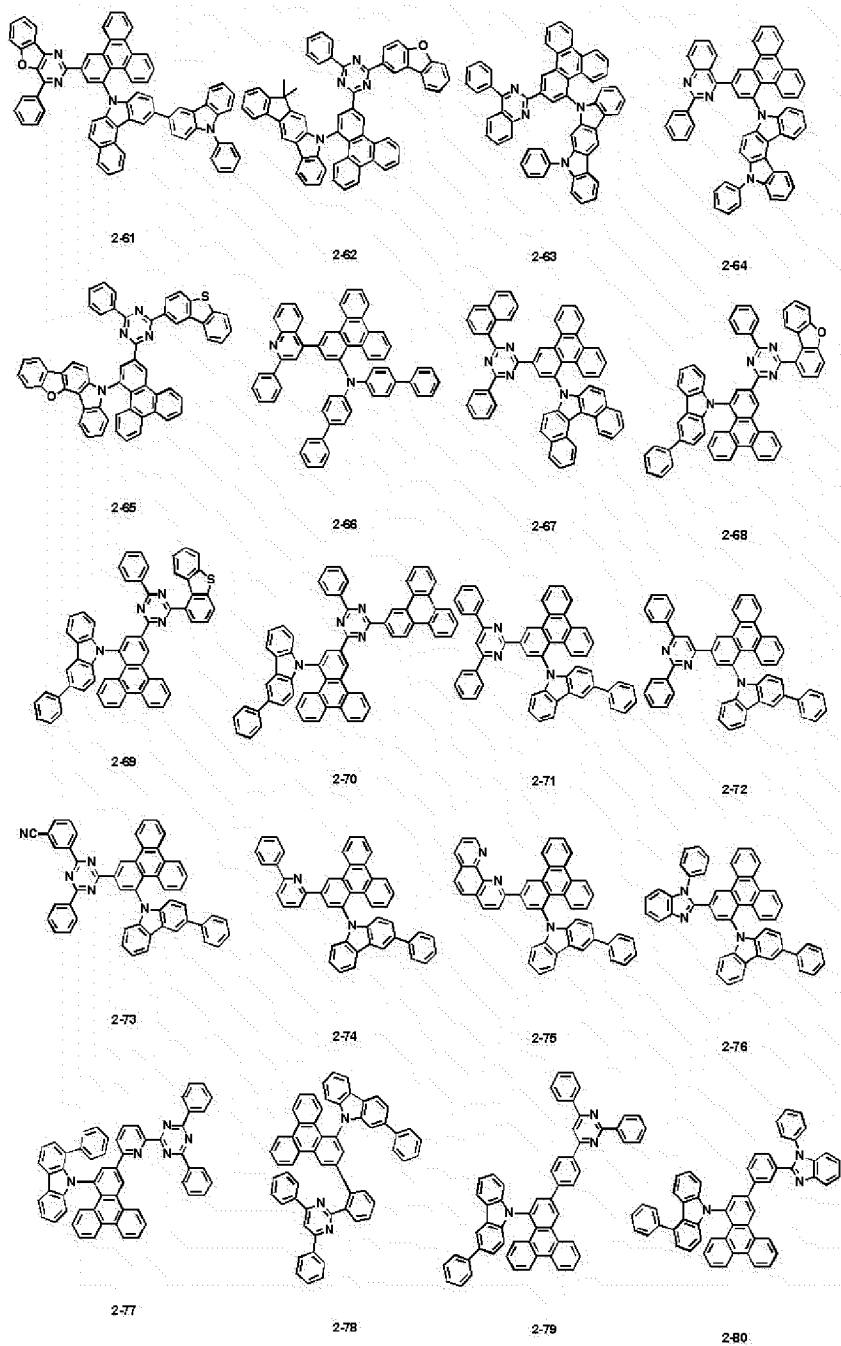
[148]



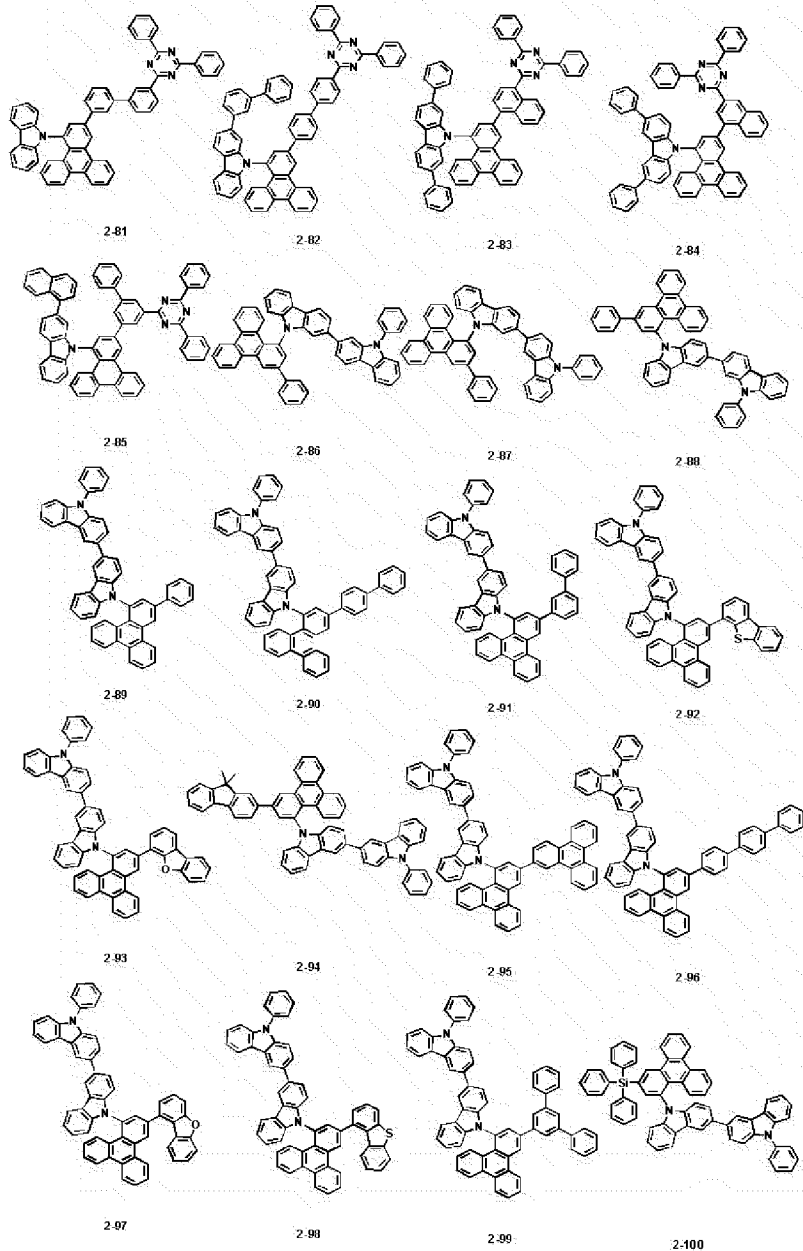
[149]



[150]



[151]



[152] 또한, 상기 화학식 1의 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 도입된 치환기의 고유 특성을 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예컨대, 유기 발광 소자 제조시 사용되는 정공 주입층 물질, 정공 수송용 물질, 발광층 물질, 전자 수송층 물질 및 전하 생성층 물질에 주로 사용되는 치환기를 상기 코어 구조에 도입함으로써 각 유기물층에서 요구하는 조건들을 충족시키는 물질을 합성할 수 있다.

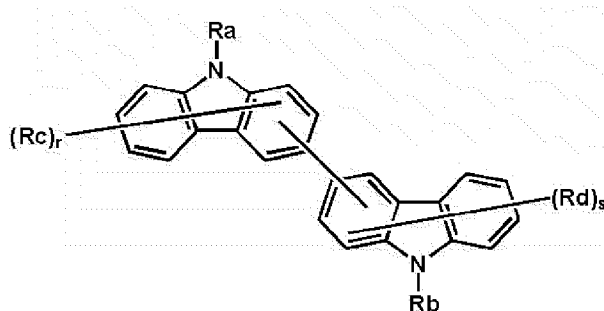
[153] 또한, 상기 화학식 1의 구조에 다양한 치환기를 도입함으로써 에너지 밴드갭을 미세하게 조절이 가능하게 하며, 한편으로 유기물 사이에서의 계면에서의 특성을 향상되게 하며 물질의 용도를 다양하게 할 수 있다.

[154] 한편, 상기 화합물은 유리 전이 온도(Tg)가 높아 열적 안정성이 우수하다. 이러한 열적 안정성의 증가는 소자에 구동 안정성을 제공하는 중요한 요인이 된다.

- [155] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.
- [156] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 양극일 수 있고, 상기 제2 전극은 음극일 수 있다.
- [157] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 전극은 음극일 수 있고, 상기 제2 전극은 양극일 수 있다.
- [158] 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물에 대한 구체적인 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [159] 본 발명의 유기 발광 소자는 전술한 헤테로고리 화합물을 이용하여 한 층 이상의 유기물층을 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기 발광 소자의 제조방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.
- [160] 상기 헤테로고리 화합물은 유기 발광 소자의 제조시 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 유기물층으로 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [161] 본 발명의 유기 발광 소자의 유기물층은 단층 구조로 이루어질 수도 있으나, 2층 이상의 유기물층이 적층된 다층 구조로 이루어질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 유기 발광 소자는 유기물층으로서 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층 등을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다.
- [162] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기물층은 하기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 추가로 포함하는 것인 유기 발광 소자를 제공한다.

[163] [화학식 2]

[164]



[165] 상기 화학식 2에 있어서,

[166] R_c 및 R_d는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된

- 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-\text{SiR}_{101}\text{R}_{102}\text{R}_{103}$; $-\text{P}(=\text{O})\text{R}_{101}\text{R}_{102}$; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하며,
- [167] R_{101} , R_{102} , 및 R_{103} 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; $-\text{CN}$; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,
- [168] Ra 및 Rb 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,
- [169] r 및 s 는 0 내지 7의 정수이다.
- [170] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2의 Rc 및 Rd 는 수소일 수 있다.
- [171] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2의 Ra 및 Rb 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기일 수 있다.
- [172] 또 다른 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2의 Ra 및 Rb 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 헤테로아릴기일 수 있다.
- [173] 또 다른 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2의 Ra 및 Rb 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C1 내지 C40의 알킬기, C6 내지 C40의 아릴기, $-\text{CN}$ 및 $-\text{SiR}_{101}\text{R}_{102}\text{R}_{103}$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 또는 C6 내지 C40의 아릴기 및 C2 내지 C40의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기일 수 있다.
- [174] 또 다른 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2의 Ra 및 Rb 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 페닐기, $-\text{CN}$ 또는 $-\text{SiR}_{101}\text{R}_{102}\text{R}_{103}$ 로 치환 또는 비치환된 페닐기; 페닐기로 치환 또는 비치환된 비페닐기; 나프틸기; 메틸기 또는 페닐기로 치환 또는 비치환된 플루오렌기; 스피로비플루오렌기; 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 디메틸플루오렌기, 디벤조티오펜기 및 디벤조퓨란기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 디벤조티오펜기; 또는 페닐기로 치환 또는 비치환된 트리페닐렌기일 수 있다.
- [175] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2의 R_{101} , R_{102} , 및 R_{103} 는 페닐기일 수 있다.
- [176] 상기 화학식 1의 화합물 및 상기 화학식 2의 화합물을 유기 발광 소자의 유기물층에 포함하는 경우 더 우수한 효율 및 수명 효과를 보인다. 이 결과는 두

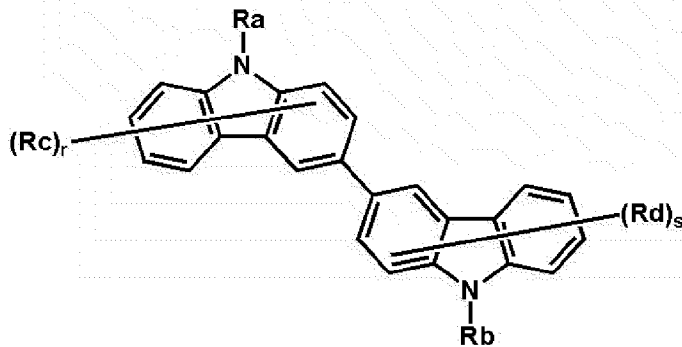
화합물을 동시에 포함하는 경우 엑시플렉스(exciplex) 현상이 일어남을 예상할 수 있다.

[177] 상기 엑시플렉스(exciplex) 현상은 두 분자간 전자 교환으로 donor(p-host)의 HOMO level, acceptor(n-host) LUMO level 크기의 에너지를 방출하는 현상이다. 두 분자간 엑시플렉스(exciplex) 현상이 일어나면 Reverse Intersystem Crossing(RISC)이 일어나게 되고 이로 인해 형광의 내부양자 효율이 100%까지 올라갈 수 있다. 정공 수송 능력이 좋은 donor(p-host)와 전자 수송 능력이 좋은 acceptor(n-host)가 발광층의 호스트로 사용될 경우 정공은 p-host로 주입되고, 전자는 n-host로 주입되기 때문에 구동 전압을 낮출 수 있고, 그로 인해 수명 향상에 도움을 줄 수 있다.

[178] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2는 하기 화학식 13 내지 20 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

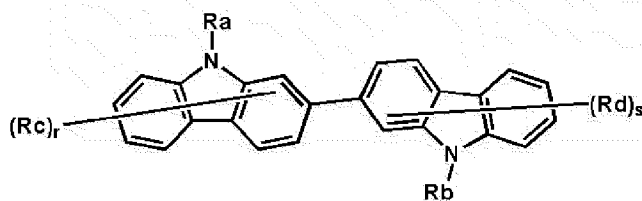
[179] [화학식 13]

[180]



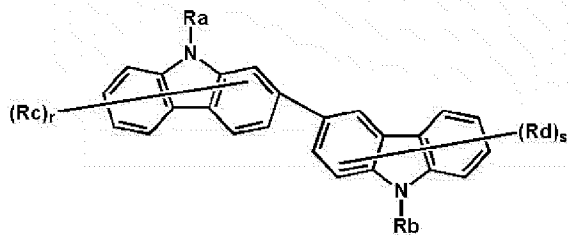
[181] [화학식 14]

[182]



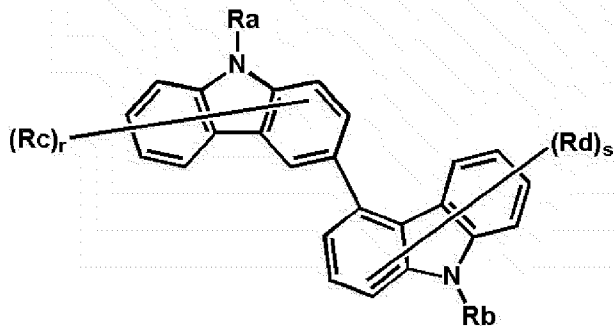
[183] [화학식 15]

[184]



[185] [화학식 16]

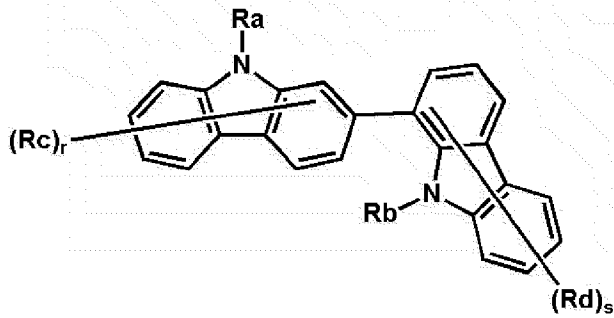
[186]



[187]

[화학식 17]

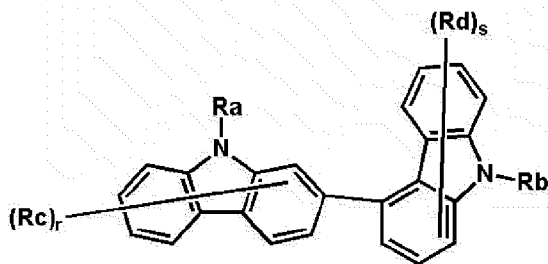
[188]



[189]

[화학식 18]

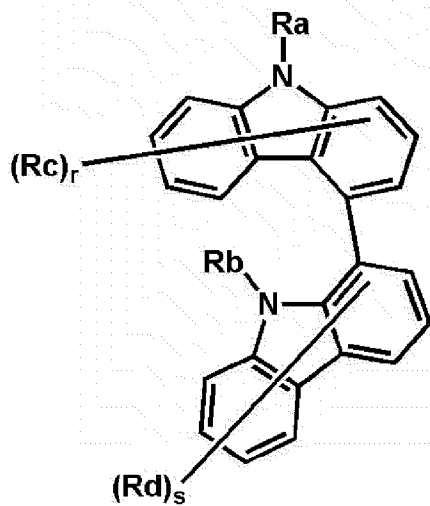
[190]



[191]

[화학식 19]

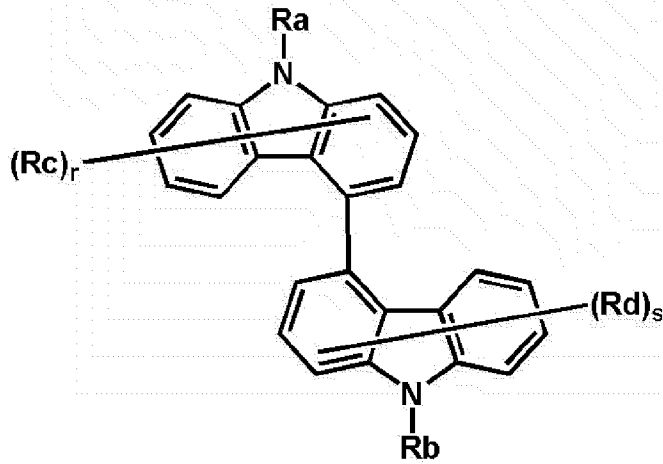
[192]



[193]

[화학식 20]

[194]

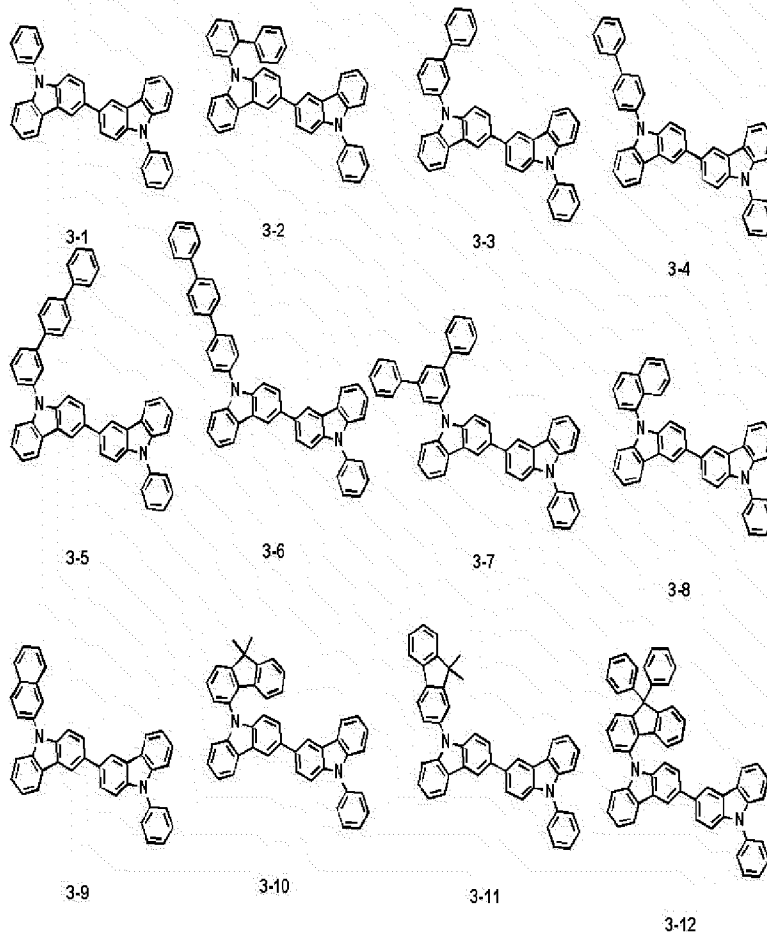


[195] 상기 화학식 13 내지 20에 있어서,

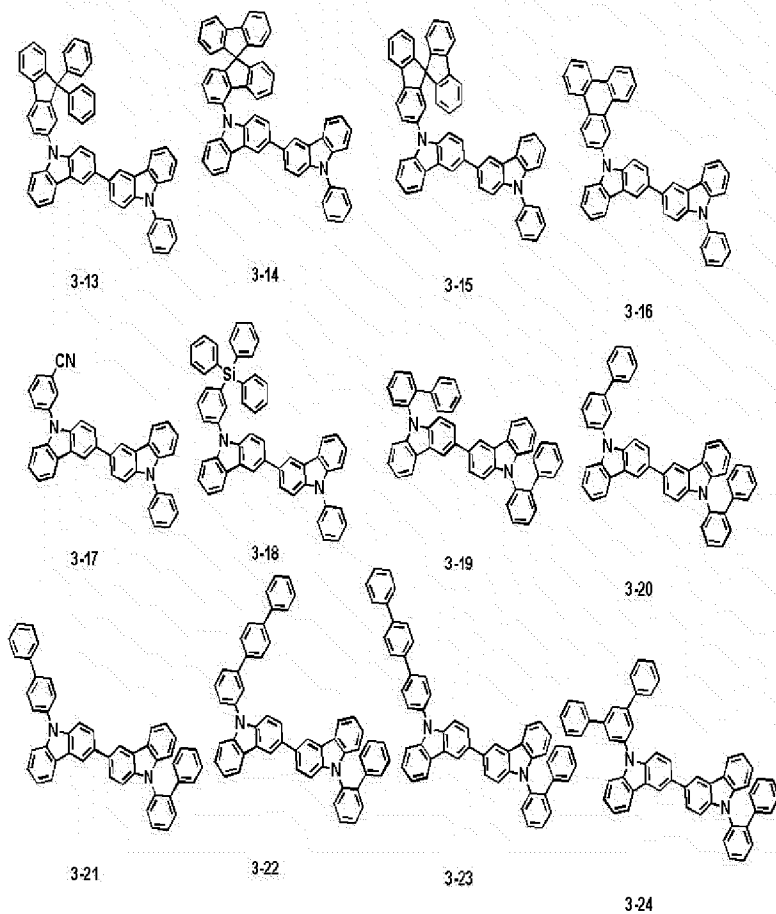
[196] Ra, Rb, Rc, Rd, r 및 s의 정의는 상기 화학식 2에서의 정의와 동일하다.

[197] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 2는 하기 헤테로고리 화합물 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

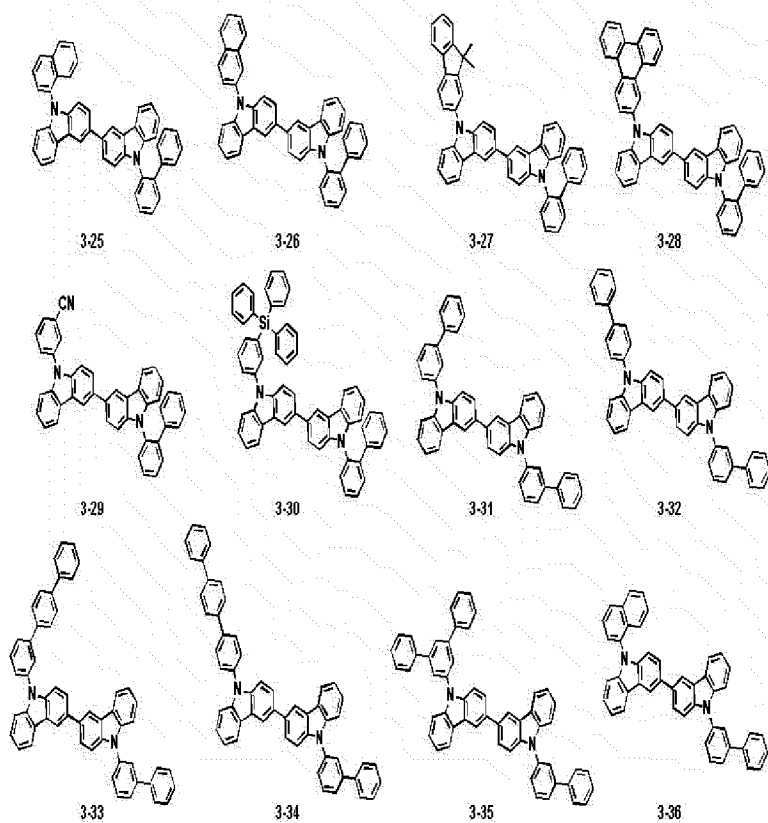
[198]



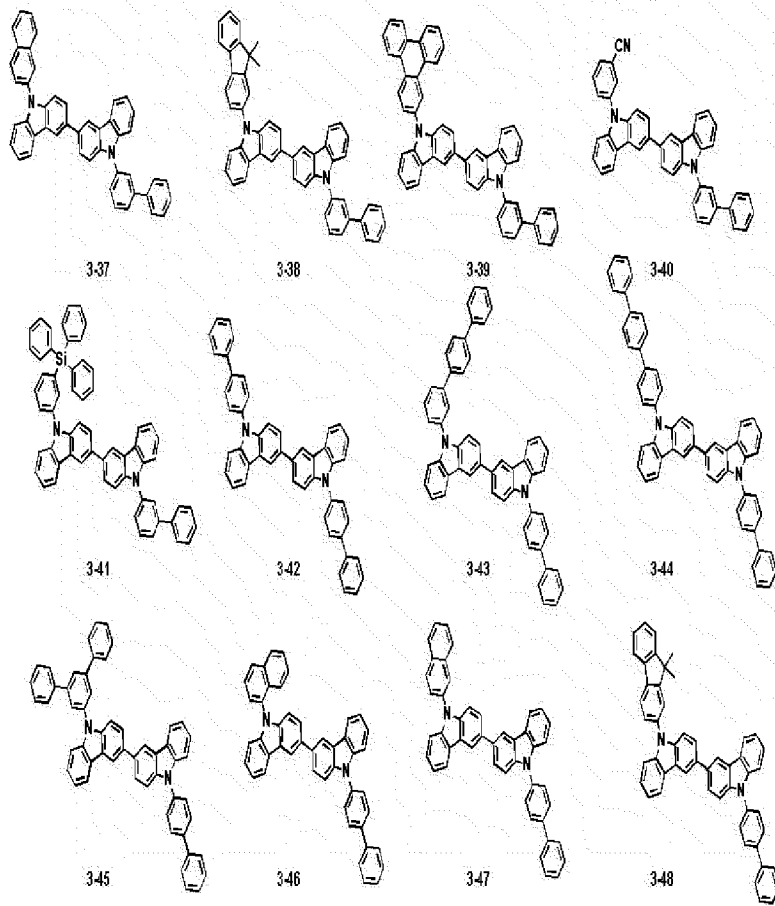
[199]



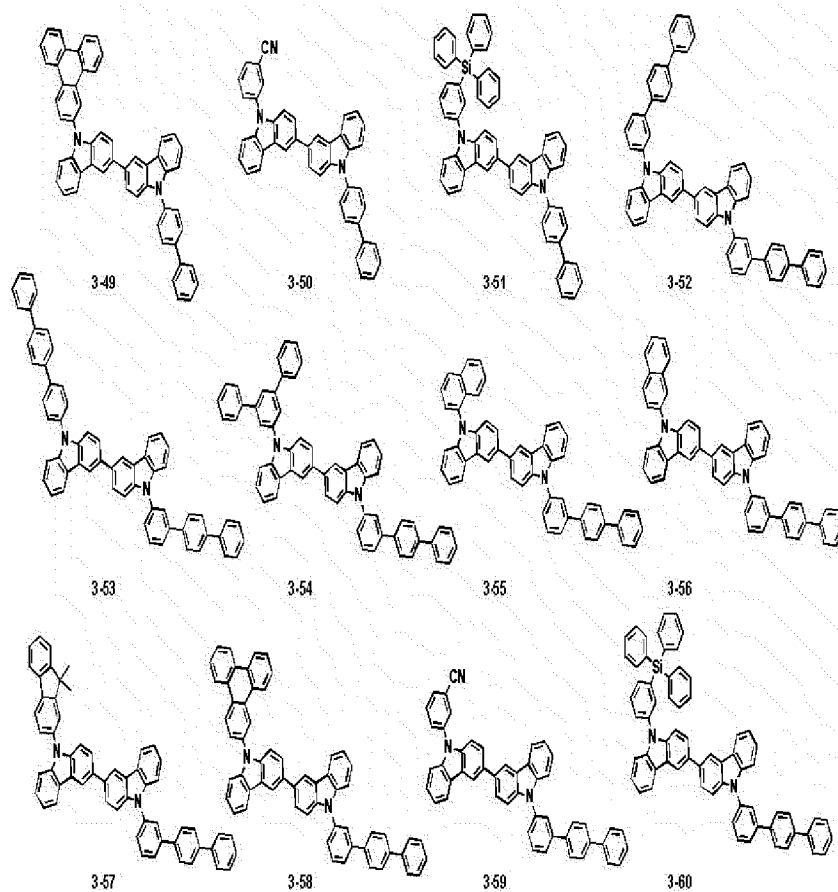
[200]



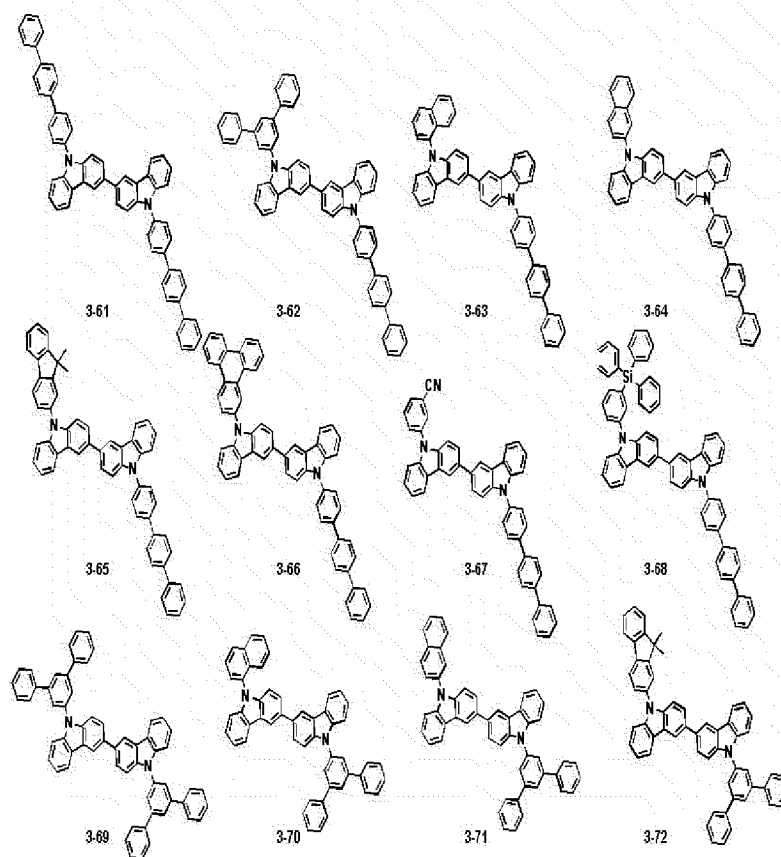
[201]



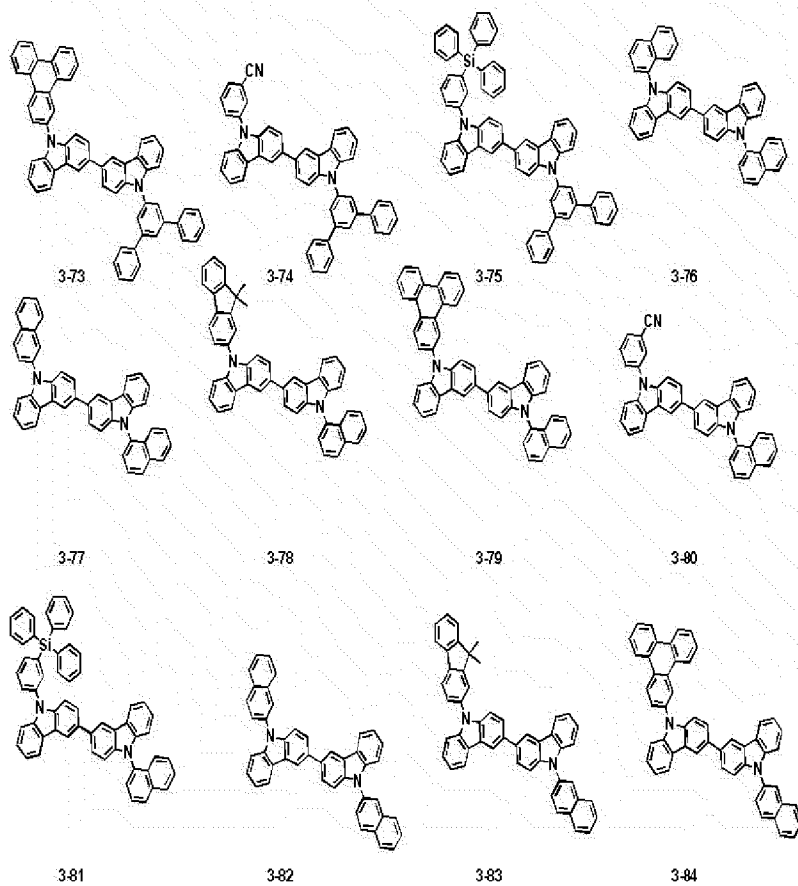
[202]



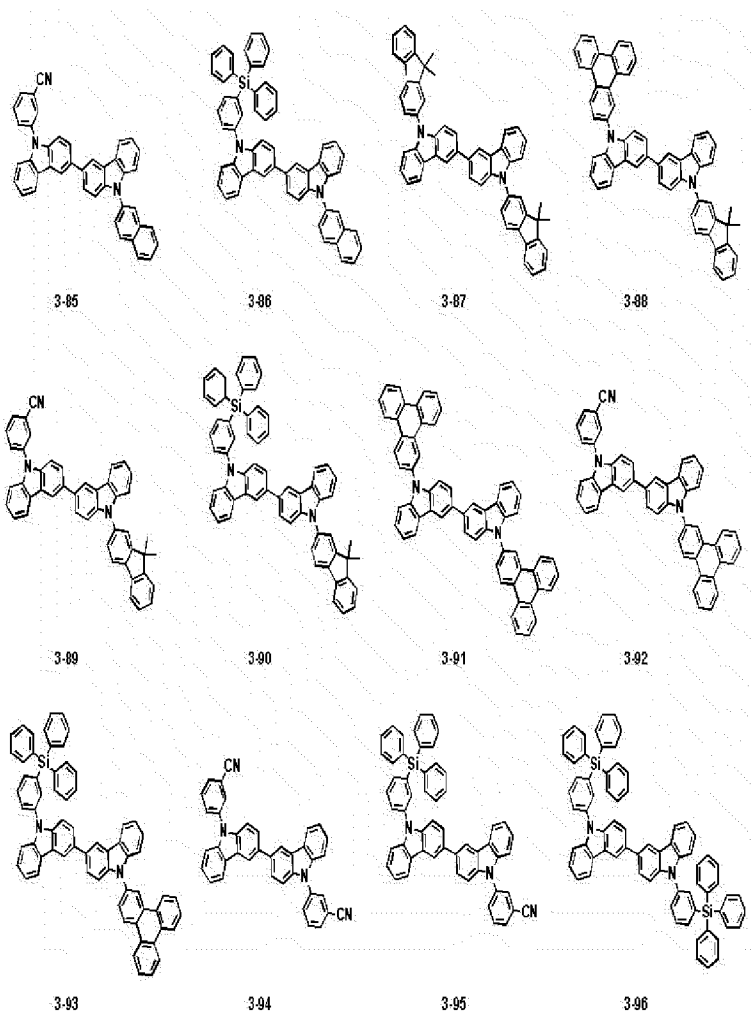
[203]



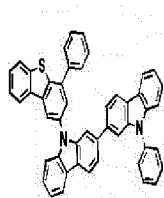
[204]



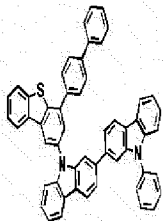
[205]



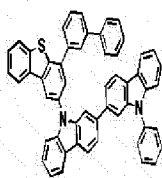
[207]



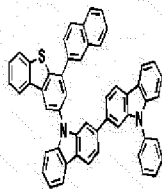
4-13



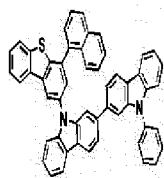
4-14



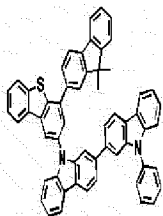
4-15



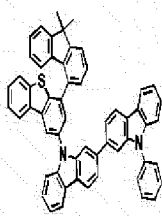
4-16



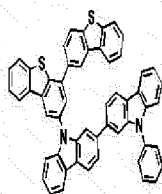
4-17



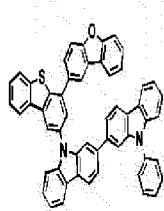
4-18



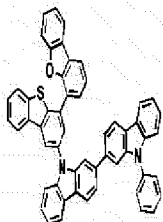
4-19



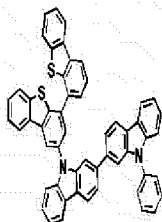
4-20



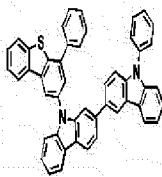
4-21



4-22

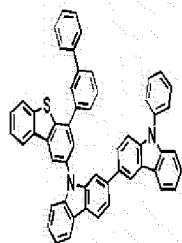


4-23

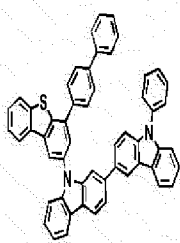


4-24

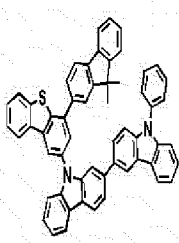
[208]



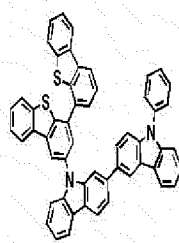
4-25



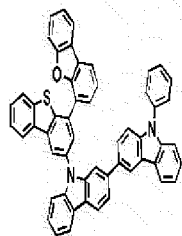
4-26



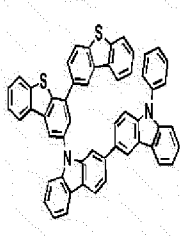
4-27



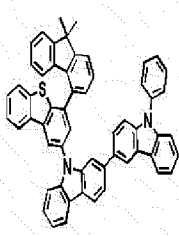
4-28



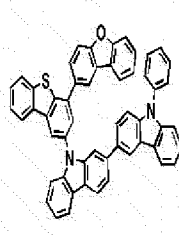
4-29



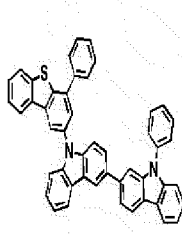
4-30



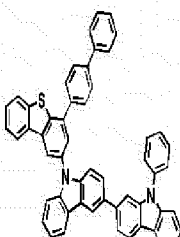
4-31



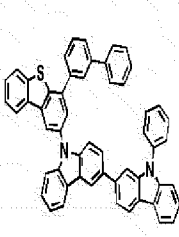
4-32



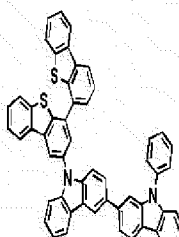
4-33



4-34

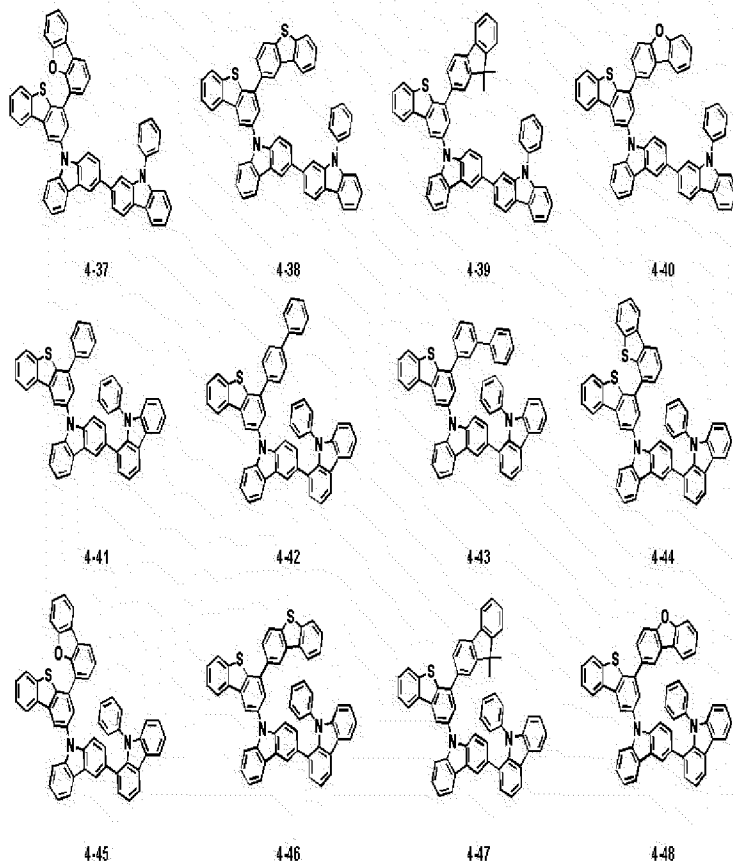


4-35

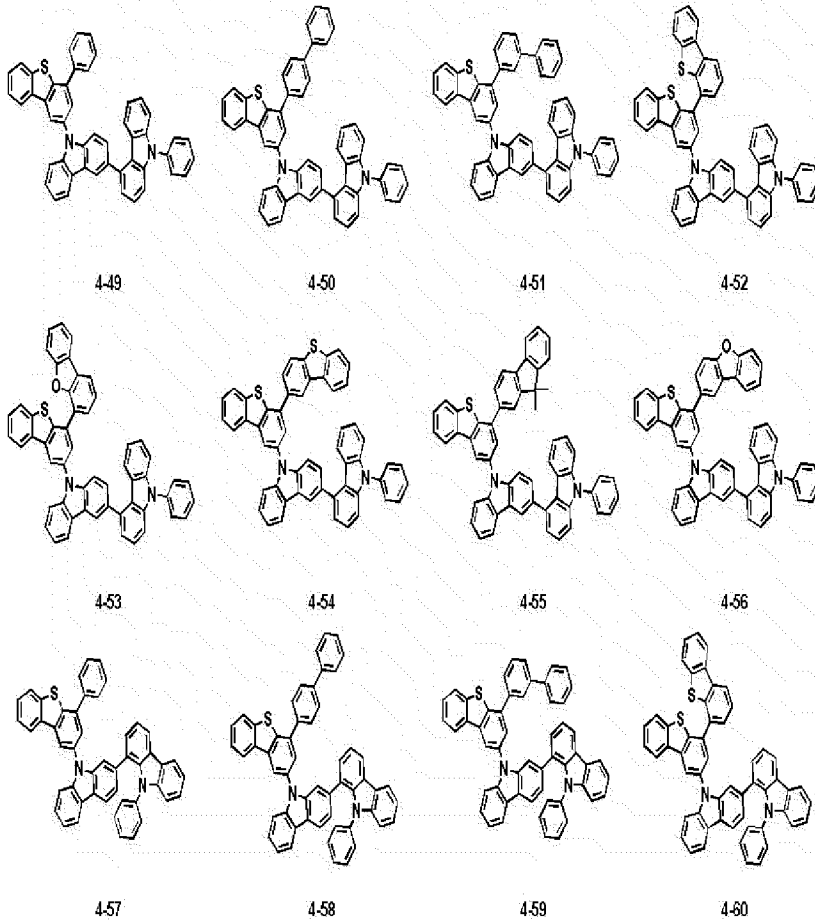


4-36

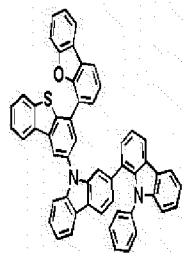
[209]



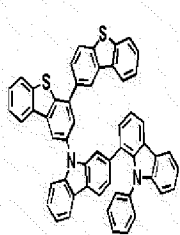
[210]



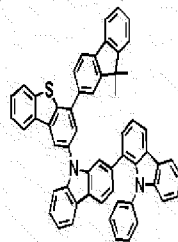
[211]



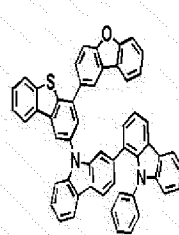
4-61



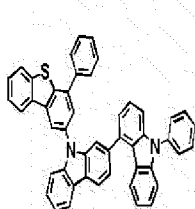
4-62



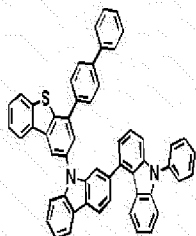
4-63



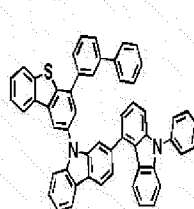
4-64



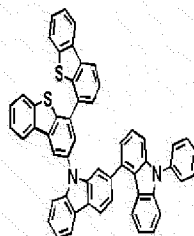
4-65



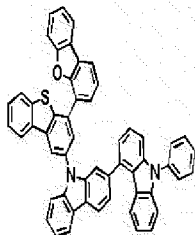
4-66



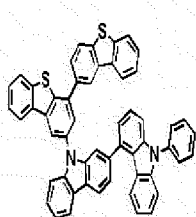
4-67



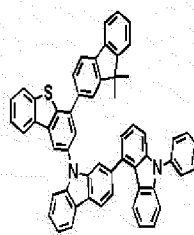
4-68



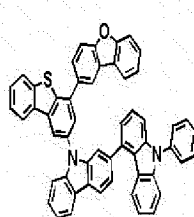
4-69



4-70

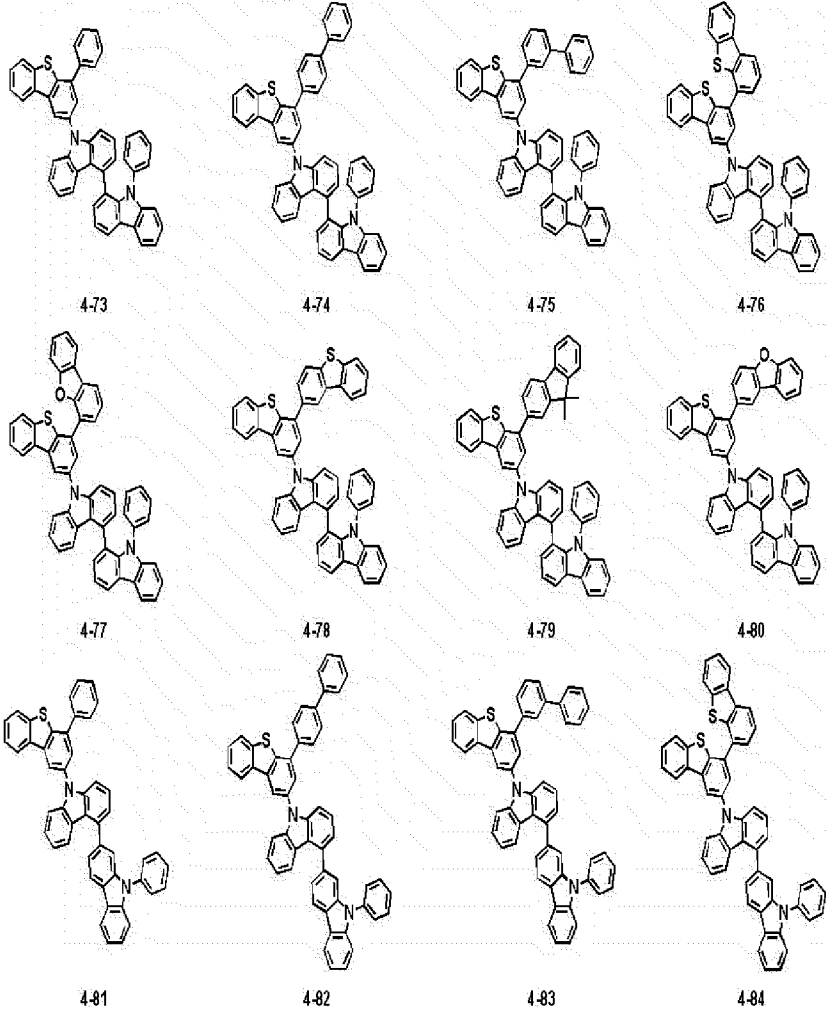


4-71

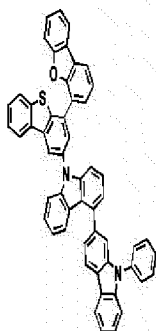


4-72

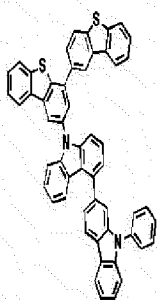
[212]



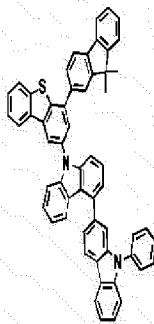
[213]



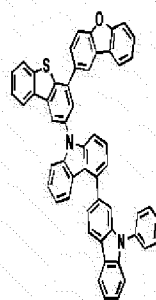
4-85



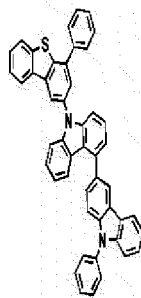
4-86



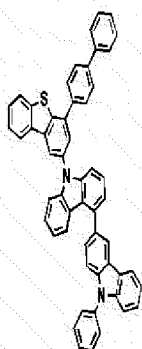
4-87



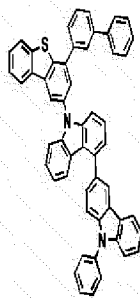
4-88



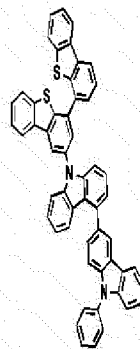
4-89



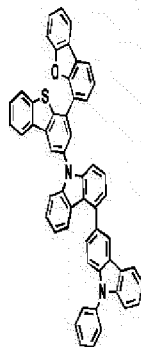
4-90



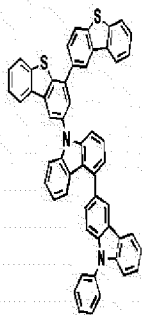
4-91



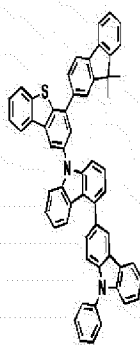
4-92



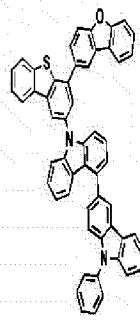
4-93



4-94

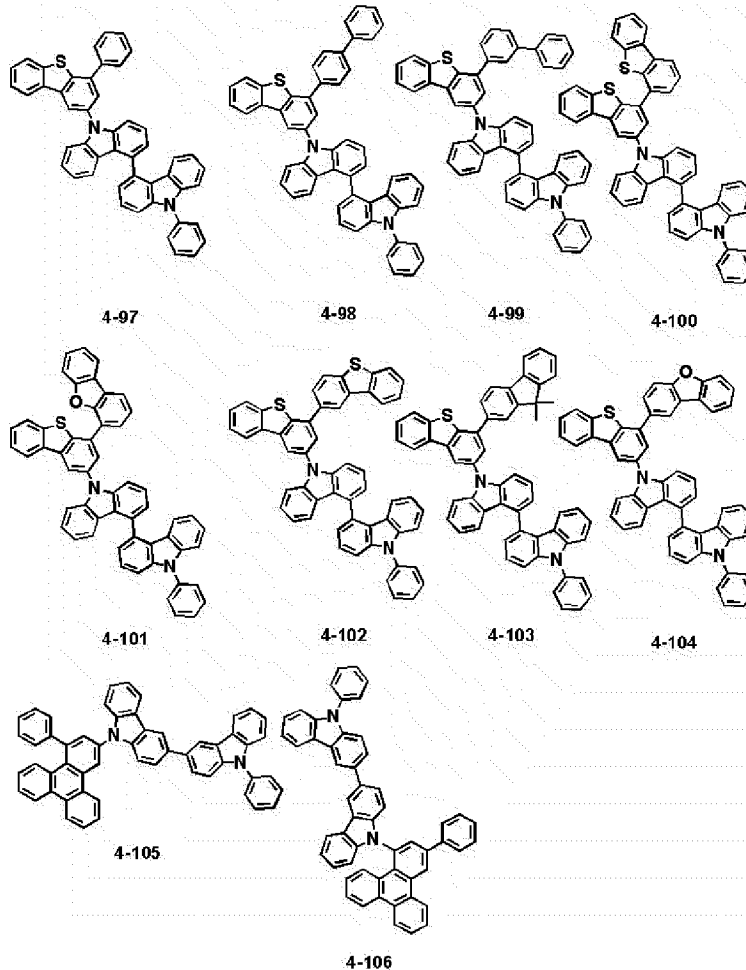


4-95



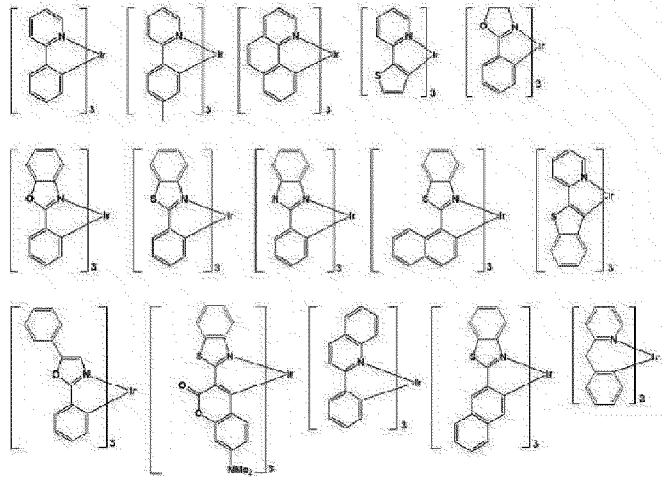
4-96

[214]



- [215] 또한, 본 출원의 다른 실시상태는, 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자의 유기물층용 조성물을 제공한다.
- [216] 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물에 대한 구체적인 내용은 전술한 바와 동일하다.
- [217] 상기 조성물 내 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물 : 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물의 중량비는 1 : 10 내지 10 : 1일 수 있고, 1 : 8 내지 8 : 1일 수 있고, 1 : 5 내지 5 : 1 일 수 있으며, 1 : 2 내지 2 : 1일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [218] 상기 조성물은 유기 발광 소자의 유기물 형성시 이용할 수 있고, 특히 발광층의 호스트 형성시 보다 바람직하게 이용할 수 있다.
- [219] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하고, 인광 도펀트와 함께 사용할 수 있다.
- [220] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물, 및 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하고, 이리듬계 도펀트와 함께 사용할 수 있다.

- [221] 상기 인광 도펀트 재료로는 당 기술분야에 알려져 있는 것들을 사용할 수 있다.
- [222] 예컨대, LL'MX', LL'L"M, LMX'X", L2MX' 및 L3M로 표시되는 인광 도펀트 재료를 사용할 수 있으나, 이들 예에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [223] 여기서, L, L', L", X' 및 X"는 서로 상이한 2좌 배위자이고, M은 8 면상 착체를 형성하는 금속이다.
- [224] M은 이리듐, 백금, 오스뮴 등이 될 수 있다.
- [225] L은 sp² 탄소 및 헤테로 원자에 의하여 상기 이리듐계 도펀트로 M에 배위되는 음이온성 2좌 배위자이고, X는 전자 또는 정공을 트랩하는 기능을 할 수 있다. L의 비한정적인 예로는 2-(1-나프틸)벤조옥사졸, (2-페닐벤조옥사졸), (2-페닐벤조티아졸), (2-페닐벤조티아졸), (7,8-벤조퀴놀린), (티오펜기피리진), 페닐피리딘, 벤조티오펜기피리진, 3-메톡시-2-페닐피리딘, 티오펜기피리진, 톨릴피리딘 등이 있다. X' 및 X"의 비한정적인 예로는 아세틸아세토네이트(acac), 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 살리실리덴, 피콜리네이트, 8-히드록시퀴놀리네이트 등이 있다.
- [226] 더욱 구체적인 예를 하기 예에 표시하나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.
- [227]



- [228] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 이리듐계 도펀트로는 녹색 인광 도펀트로 Ir(ppy)₃이 사용될 수 있다.
- [229] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도펀트의 함량은 발광층 전체를 기준으로 1% 내지 15%, 바람직하게는 3% 내지 10%, 더욱 바람직하게는 5% 내지 10%의 함량을 가질 수 있다.
- [230] 본 발명의 유기 발광 소자에서, 상기 유기물층은 전자주입층 또는 전자수송층을 포함하고, 상기 전자주입층 또는 전자수송층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함할 수 있다.
- [231] 또 다른 유기 발광 소자에서, 상기 유기물층은 전자저지층 또는 정공저지층을 포함하고, 상기 전자저지층 또는 정공저지층은 상기 헤테로고리 화합물을

포함할 수 있다.

- [232] 또 다른 유기 발광 소자에서, 상기 유기물층은 전자수송층, 발광층 또는 정공저지층을 포함하고, 상기 전자수송층, 발광층 또는 정공저지층은 상기 헥테로고리 화합물을 포함할 수 있다.
- [233] 본 발명의 유기 발광 소자는 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층, 전자차단층 및 정공차단층으로 이루어진 균에서 선택되는 1층 또는 2층 이상을 더 포함할 수 있다.
- [234] 도 1 내지 3에 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자의 전극과 유기물층의 적층 순서를 예시하였다. 그러나, 이들 도면에 의하여 본 출원의 범위가 한정될 것을 의도한 것은 아니며, 당 기술분야에 알려져 있는 유기 발광 소자의 구조가 본 출원에도 적용될 수 있다.
- [235] 도 1에 따르면, 기판(100) 상에 양극(200), 유기물층(300) 및 음극(400)이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자가 도시된다. 그러나, 이와 같은 구조에만 한정되는 것은 아니고, 도 2와 같이, 기판 상에 음극, 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 유기 발광 소자가 구현될 수도 있다.
- [236] 도 3은 유기물층이 다층인 경우를 예시한 것이다. 도 3에 따른 유기 발광 소자는 정공 주입층(301), 정공 수송층(302), 발광층(303), 정공 저지층(304), 전자 수송층(305) 및 전자 주입층(306)을 포함한다. 그러나, 이와 같은 적층 구조에 의하여 본 출원의 범위가 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 발광층을 제외하거나 층은 생략될 수도 있고, 필요한 다른 기능층이 더 추가될 수 있다.
- [237] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계; 상기 제1 전극 상에 1층 이상의 유기물층을 형성하는 단계; 및 상기 유기물층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기물층용 조성물을 이용하여 1층 이상의 유기물층을 형성하는 단계를 포함하는 것인 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [238] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 상기 화학식 1의 헥테로고리 화합물 및 상기 화학식 2의 헥테로고리 화합물을 예비 혼합(pre-mixed)하여 열 진공 증착 방법을 이용하여 형성하는 것인 유기 발광 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [239] 상기 예비 혼합(pre-mixed)은 상기 화학식 1의 헥테로고리 화합물 및 상기 화학식 2의 헥테로고리 화합물을 유기물층에 증착하기 전 먼저 재료를 섞어서 하나의 공원에 담아 혼합하는 것을 의미한다.
- [240] 예비 혼합된 재료는 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기물층용 조성물로 언급될 수 있다.
- [241] 상기 화학식 1을 포함하는 유기물층은, 필요에 따라 다른 물질을 추가로 포함할 수 있다.
- [242] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2를 동시에 포함하는 유기물층은, 필요에 따라

다른 물질을 추가로 포함할 수 있다.

- [243] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자에 있어서, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2의 화합물 이외의 재료를 하기에 예시하지만, 이들은 예시를 위한 것일 뿐 본 출원의 범위를 한정하기 위한 것은 아니며, 당 기술분야에 공지된 재료들로 대체될 수 있다.
- [244] 양극 재료로는 비교적 일함수가 큰 재료들을 이용할 수 있으며, 투명 전도성 산화물, 금속 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수 있다. 상기 양극 재료의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO : Al 또는 SnO₂ : Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [245] 음극 재료로는 비교적 일함수가 낮은 재료들을 이용할 수 있으며, 금속, 금속 산화물 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수 있다. 상기 음극 재료의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO₂/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [246] 정공 주입 재료로는 공지된 정공 주입 재료를 이용할 수도 있는데, 예를 들면, 미국 특허 제4,356,429호에 개시된 구리프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 문헌 [Advanced Material, 6, p.677 (1994)]에 기재되어 있는 스타버스트형 아민 유도체류, 예컨대 트리스(4-카바조일-9-일페닐)아민(TCTA), 4,4',4"-트리[페닐(m-톨릴)아미노]트리페닐아민(m-MTDATA), 1,3,5-트리스[4-(3-메틸페닐페닐아미노)페닐]벤젠(m-MTDAPB), 용해성이 있는 전도성 고분자인 폴리아닐린/도데실벤젠술포산(Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid) 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌술포네이트)(Poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), 폴리아닐린/캄퍼술포산(Polyaniline/Camphor sulfonic acid) 또는 폴리아닐린/폴리(4-스티렌술포네이트)(Polyaniline/Poly(4-styrene-sulfonate))등을 사용할 수 있다.
- [247] 정공 수송 재료로는 피라졸린 유도체, 아릴아민계 유도체, 스티벤 유도체, 트리페닐디아민 유도체 등이 사용될 수 있으며, 저분자 또는 고분자 재료가 사용될 수도 있다.
- [248] 전자 수송 재료로는 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 및 이의 유도체, 벤조퀴논 및 이의 유도체, 나프토퀴논 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 및 이의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 및 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 8-히드록시퀴놀린 및 이의 유도체의 금속 착체 등이 사용될 수 있으며, 저분자 물질 뿐만 아니라

고분자 물질이 사용될 수도 있다.

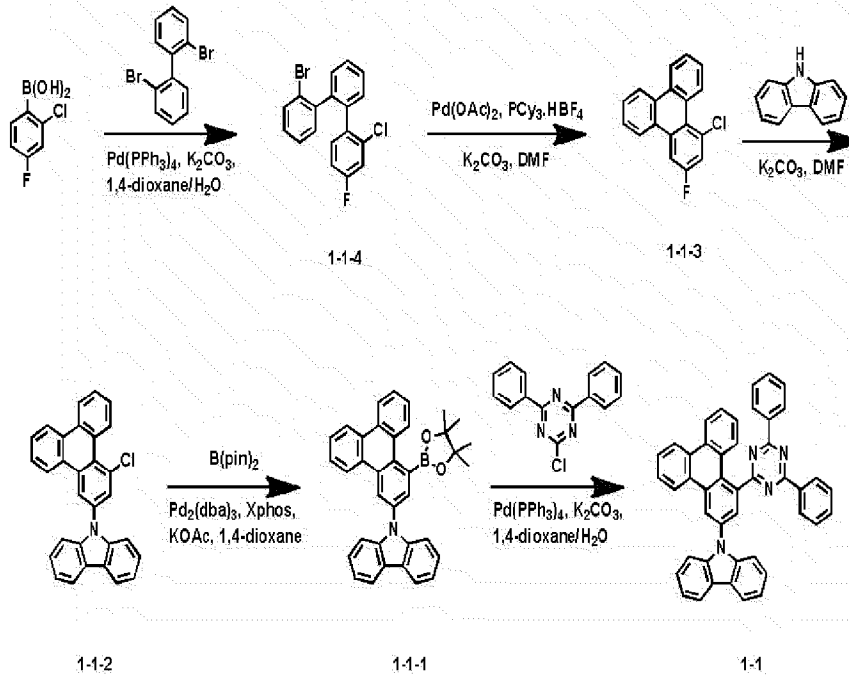
- [249] 전자 주입 재료로는 예를 들어, LiF가 당업계 대표적으로 사용되나, 본 출원이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [250] 발광 재료로는 적색, 녹색 또는 청색 발광재료가 사용될 수 있으며, 필요한 경우, 2 이상의 발광 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 때, 2 이상의 발광 재료를 개별적인 공급원으로 증착하여 사용하거나, 예비혼합하여 하나의 공급원으로 증착하여 사용할 수 있다. 또한, 발광 재료로서 형광 재료를 사용할 수도 있으나, 인광 재료로서 사용할 수도 있다. 발광 재료로는 단독으로서 양극과 음극으로부터 각각 주입된 정공과 전자를 결합하여 발광시키는 재료가 사용될 수도 있으나, 호스트 재료와 도펀트 재료가 함께 발광에 관여하는 재료들이 사용될 수도 있다.
- [251] 발광 재료의 호스트를 혼합하여 사용하는 경우에는, 동일 계열의 호스트를 혼합하여 사용할 수도 있고, 다른 계열의 호스트를 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들어, n 타입 호스트 재료 또는 p 타입 호스트 재료 중 어느 두 종류 이상의 재료를 선택하여 발광층의 호스트 재료로 사용할 수 있다.
- [252] 본 출원의 일 실시상태에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.
- [253] 본 출원의 일 실시상태에 따른 헤테로고리 화합물은 유기 태양 전지, 유기 감광체, 유기 트랜지스터 등을 비롯한 유기 전자 소자에서도 유기 발광 소자에 적용되는 것과 유사한 원리로 작용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [254] 이하에서, 실시예를 통하여 본 명세서를 더욱 상세하게 설명하지만, 이들은 본 출원을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 출원 범위를 한정하기 위한 것은 아니다.
- [255] <제조예>

[256]

<제조예 1> 화합물 1-1의 제조



[257] 1) 화합물 1-1-4의 제조

[258] 2-클로로-4-플루오로페닐)보론산((2-chloro-4-fluorophenyl)boronic acid) 10.0g(57.4mM), 2,2'-다이브로모-1,1'-비페닐(2,2'-dibromo-1,1'-biphenyl) 19.7g(63.1mM), Pd(PPh)₄ 3.3g(2.9mM), K₂CO₃ 15.9g(114.8mM)를 1,4-dioxane/H₂O 200mL/40mL에 녹인 후 24시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:10)로 정제하여 목적화합물 1-1-4 16.6g(80%)을 얻었다.

[259] 2) 화합물 1-1-3의 제조

[260] 화합물 1-1-4 10g(27.7mM), Pd(OAc)₂ 622mg(2.8mM), PCy₃·HBF₄ 2.0g(5.5mM), K₂CO₃ 7.7g(55.4mM)를 DMA 100mL에 녹인 후 12시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:10)로 정제하여 목적화합물 1-1-3 6.5g(83%)을 얻었다.

[261] 3) 화합물 1-1-2의 제조

[262] 화합물 1-1-3 6.0g(21.4mM), 9H-카바졸(9H-carbazole) 3.6g(21.4mM), K₂CO₃ 5.9g(42.8mM)를 DMF 100mL에 녹인 후 12시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼

크로마토그래피(DCM:Hex=1:3)로 정제하였고 메탄올로 재결정하여 목적화합물 1-1-2 8.2g(90%)을 얻었다

[263] **4) 화합물 1-1-1의 제조**

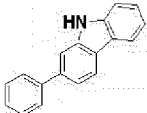
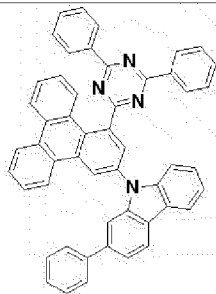
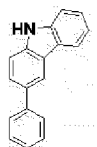
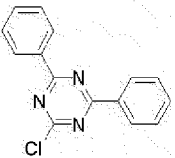
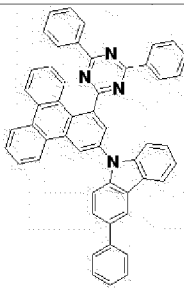
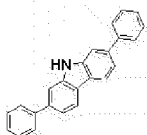
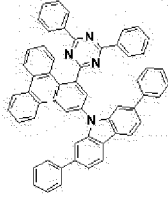
[264] 화합물 1-1-2 8.2g(19.2mM), 비스(피나콜라토)디보론(bis(pinacolato)diboron) 7.3g(28.8mM), PdCl₂(dppf) 0.7g(0.9mM), KOAc 5.6g(57.3mM)를 1,4-dioxane 100mL에 녹인 후 24시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:3)로 정제하였고 메탄올로 재결정하여 목적 화합물 1-1-1 8.5g(85%)을 얻었다.

[265] **5) 화합물 1-1의 제조**

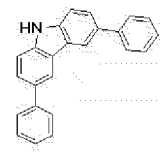
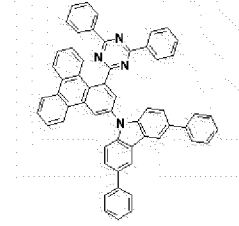
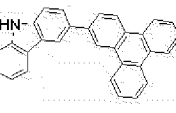
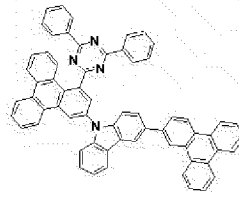
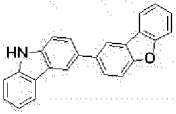
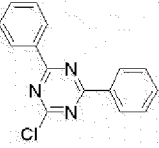
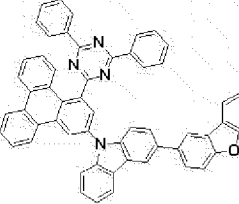
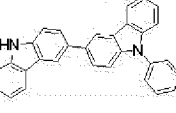
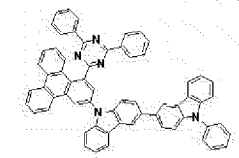
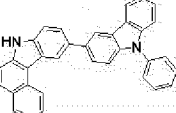
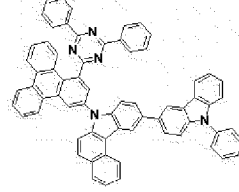
[266] 화합물 1-1-1 8.4g(16.1mM), 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 4.7g(17.7mM), Pd(PPh)₄ 0.9g(0.8mM), K₂CO₃ 4.5g(32.3mM)를 1,4-dioxane/H₂O 200/40mL에 녹인 후 24시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:3)로 정제하였고 메탄올로 재결정하여 목적화합물 1-1 8.2g(82%)을 얻었다.

[267] 상기 제조예 1에서 9H-카바졸(9H-carbazole) 대신 하기 표 1의 중간체 A를 사용하고 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 대신 하기 표 1의 중간체 B를 사용한 것을 제외하고 제조예 1의 제조와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 A을 합성하였다.

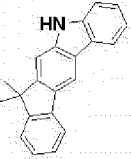
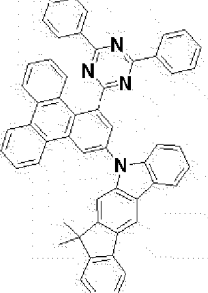
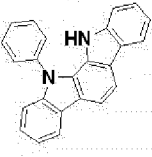
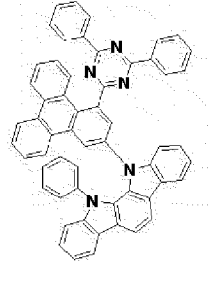
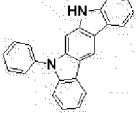
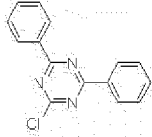
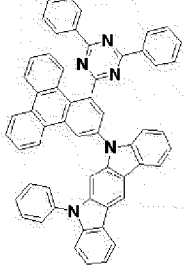
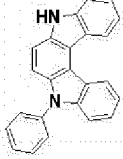
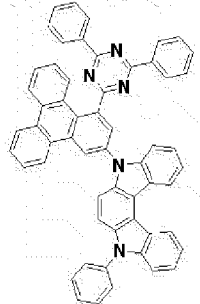
[268] [표 1]

화합물 번호	중간체 A	중간체 B	목적화합물 A	수율
1-3				44%
1-4				42%
1-7				16%

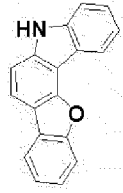
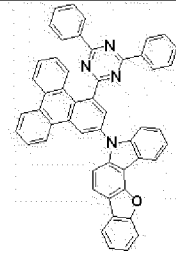
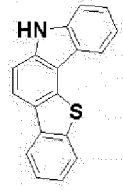
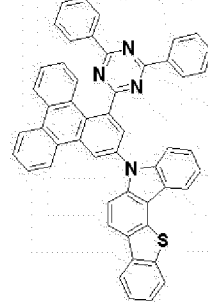
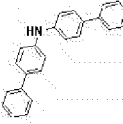
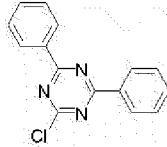
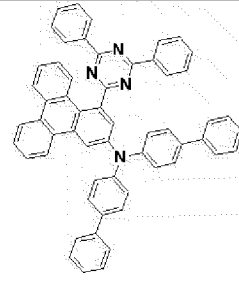
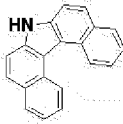
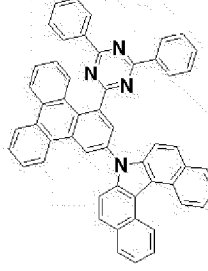
[269]

1-8				43%
1-11				45%
1-14				44%
1-18				42%
1-20				46%

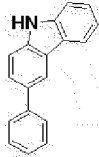
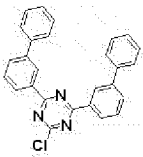
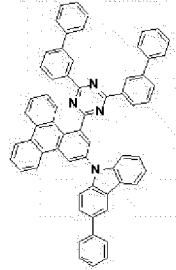
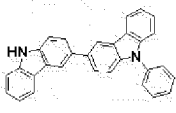
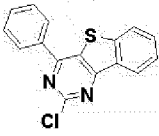
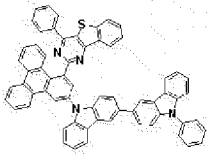
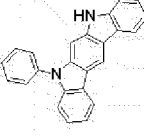
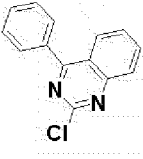
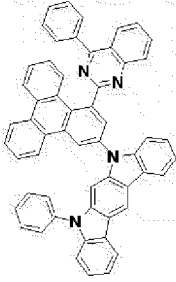
[270]

1-27				43%
1-31				45%
1-33				44%
1-35				44%

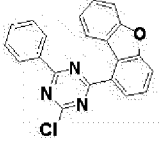
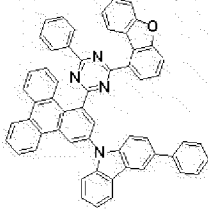
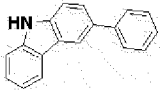
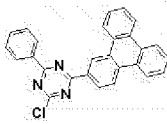
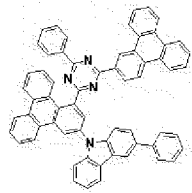
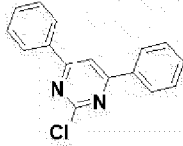
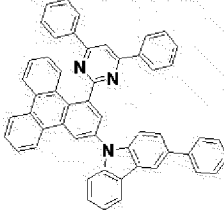
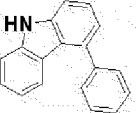
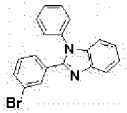
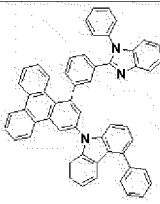
[271]

1-40				42%
1-46				46%
1-49				43%
1-51				45%

[272]

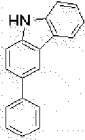
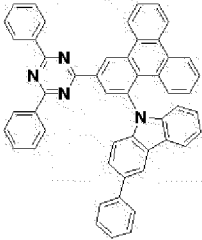
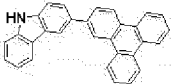
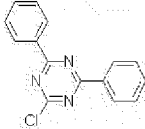

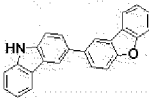
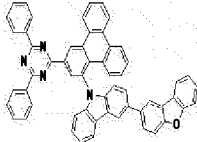
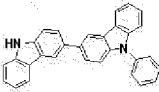
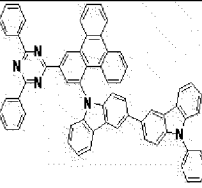
1-54				44%
1-60				42%
1-63				46%

[273]

1-68				43%
1-70				45%
1-71				42%
1-80				49%

[274] 상기 제조예 1에서 2-클로로-4-플루오로페닐)보론산((2-chloro-4-fluorophenyl)boronic acid) 대신 (4-클로로-2-플루오로페닐)보론산((4-chloro-2-fluorophenyl)boronic acid)를 사용하고 9H-카바졸(9H-carbazole) 대신 하기 표 2의 중간체 A를 사용하고, 2-클로로-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) 대신 하기 표 2의 중간체 B를 사용한 것을 제외하고 제조예 1의 제조와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 A을 합성하였다.

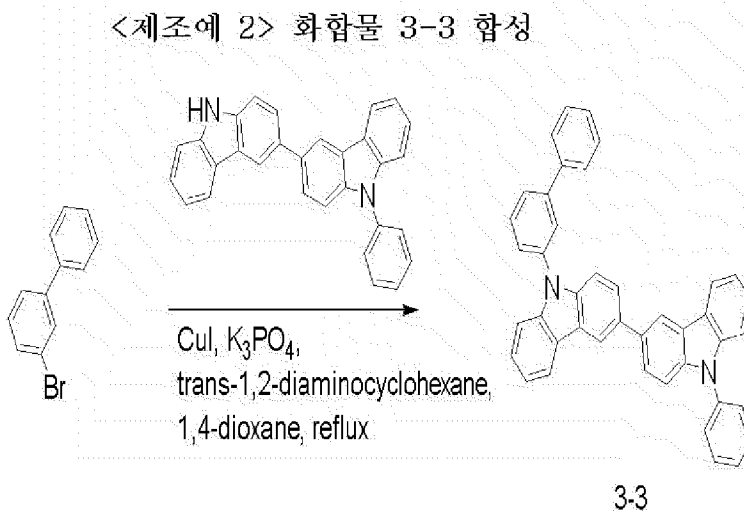
[275] [표 2]

화합물 번호	중간체 A	중간체 B	목적화합물 A	수율
2-4				44%
2-11				42%
2-14				46%
2-18				43%

[276]

2-27				45%
2-33				44%
2-54				42%

[277]



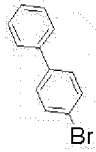
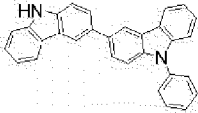
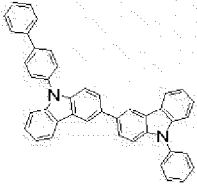
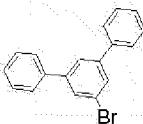
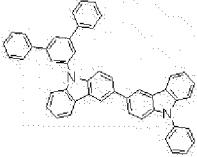
[278] 1) 화합물 3-3의 제조

[279] 3-브로모-1,1'-바이페닐 3.7g(15.8mM), 9-페닐-9H,9'H-3,3'-바이카바졸 6.5g(15.8mM), CuI 3.0g(15.8mM), 트랜스-1,2-디아미노사이클로헥산 1.9mL(15.8mM), K₃PO₄ 3.3g(31.6mM)를 1,4-옥산 100mL에 녹인 후 24시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:3)로 정제하였고 메탄올로 재결정하여 목적화합물 3-3 7.5g(85%)을 얻었다.

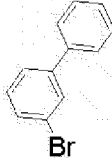
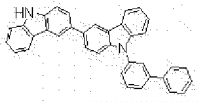
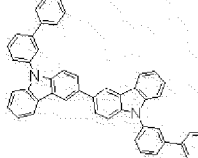
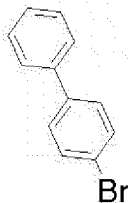
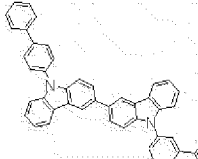
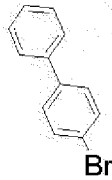
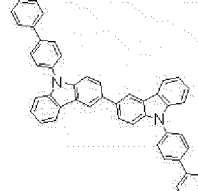
[280] 상기 제조예 2에서 3-브로모-1,1'-바이페닐 대신 하기 표 3의 중간체 A를

사용하고 9-페닐-9H,9'H-3,3'-바이카바졸 대신 하기 표 3의 중간체 B를 사용한 것을 제외하고 제조에 2의 제조와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 A을 합성하였다.

[281] [표 3]

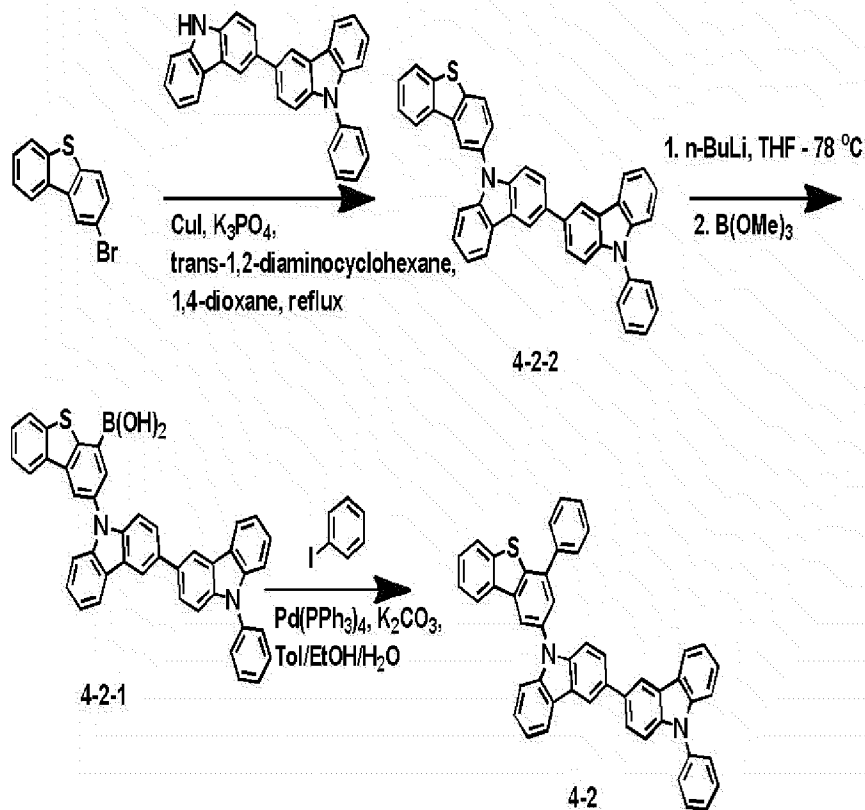
화합물 번호	중간체 A	중간체 B	목적화합물 A	수율
3-4				83%
3-7				84%

[282]

3-31				81%
3-32				80%
3-42				82%

[283]

<제조예 3> 화합물 4-2 합성



[284] 1) 화합물 4-2-2의 제조

[285] 2-브로모디벤조[b,d]티오펜 4.2g(15.8mM), 9-페닐-9H,9'H-3,3'-바이카바졸 6.5g(15.8mM), CuI 3.0g(15.8mM), 트랜스-1,2-디아미노사이클로헥산 1.9mL(15.8mM), K₃PO₄ 3.3g(31.6mM)를 1,4-옥산 100mL에 녹인 후 24시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:3)로 정제하였고 메탄올로 재결정하여 목적화합물 4-2-2 7.9g(85%)을 얻었다.

[286] 2) 화합물 4-2-1의 제조

[287] 화합물 4-2-2 8.4g(14.3mmol)과 THF 100mL를 넣은 혼합 용액을 -78°C에서 2.5M n-BuLi 7.4mL(18.6mmol)을 적가하였고 실온에서 1시간 교반하였다. 반응 혼합물에 트리메틸 보레이트 4.8mL(42.9mmol)을 적가하였고 실온에서 2시간 교반하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼크로마토 그래피(DCM:MeOH=100:3)으로 정제하였고 DCM으로 재결정하여 목적화합물 4-2-1 3.9g(70%)을 얻었다.

[288] 3) 화합물 4-2의 제조

[289] 화합물 4-2-1 6.7g(10.5mM), 아이오도벤젠 2.1g(10.5mM), Pd(PPh₃)₄

606mg(0.52mM), K_2CO_3 2.9g(21.0mM)를 톨루엔/EtOH/H₂O 100/20/20 mL에 녹인 후 12시간 환류하였다. 반응이 완결된 후 실온에서 증류수와 DCM을 넣고 추출하였고 유기층은 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 반응물은 컬럼 크로마토그래피(DCM:Hex=1:3)으로 정제하였고 메탄올로 재결정하여 목적화합물 4-2 4.9g(70%)을 얻었다.

[290] <제조예 4> 화합물 4-3 합성

[291] 상기 제조예 3에서 아이오도벤젠 대신 4-아이오도-1,1'-바이페닐을 사용한 것을 제외하고 화합물 2-2의 제조와 동일한 방법으로 제조하여 목적화합물 4-3 (83%)을 얻었다.

[292] 상기 제조예 1 내지 제조예 4 및 표 1 내지 3에 기재된 화합물 이외의 나머지 화합물도 전술한 제조예에 기재된 방법과 마찬가지로 제조하였다.

[293] 하기 표 4 및 표 5는 합성된 화합물의 ¹H NMR 자료 및 FD-MS 자료이며, 하기 자료를 통하여, 목적하는 화합물이 합성되었음을 확인할 수 있다.

[294] [표4]

화합물 번호	¹ H NMR(CDCl ₃ , 200Mz)
1-1	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 8.19 (1H, d), 7.94 (1H, d), 7.50-7.70 (13H, m), 7.35 (1H, t), 7.16-7.20 (2H, m)
1-3	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36(8H, m), 7.91-7.94 (2H, t), 7.91-7.94 (2H, t), 7.64-7.75 (7H, m), 7.35-7.50 (11H, m), 7.16 (1H, t)
1-4	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 7.89-7.99 (3H, m), 7.64-7.77(7H, m), 7.35-7.52 (11H, m), 7.16 (1H, t)
1-7	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.62 (1H, d), 8.22-8.36 (9H, m), 7.91 (1H, d), 7.64-7.75 (10H, m), 7.41-7.52 (13H, m)
1-8	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.27-8.36 (8H, m), 8.13 (1H, d), 7.99 (1H, d), 7.89 (2H, s), 7.64-7.77 (9H, m), 7.41-7.52 (13H, m)
1-11	δ= 9.60 (1H, d), 9.27 (1H, s), 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.37 (10H, m), 7.94-7.99 (3H, m), 7.64-7.77 (9H, m), 7.50-7.52 (9H, m), 7.35 (1H, t), 7.16 (1H, t)
1-14	δ= 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (9H, m), 7.64-7.99 (12H, m), 7.50-7.54 (7H, m), 7.31-7.39 (2H, m), 7.16 (1H, t)
1-18	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (8H, m), 8.13-8.19 (2H, m), 7.89-7.99 (4H, m), 7.50-7.70 (19H, m), 7.35 (1H, t), 7.16-7.20 (2H, m)
1-20	δ= 9.8 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.54 (1H, d), 8.27-8.36 (9H, m), 8.13-8.19 (3H, m), 7.99 (1H, d), 7.89 (2H, s), 7.50-7.70 (22H, m), 7.20 (1H, t)
1-27	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (8H, m), 7.94 (1H, d), 7.88 (1H, s), 7.49-7.74 (14H, m), 7.35-7.38 (2H, m), 7.16 (1H, t), 1.69 (2H, s)
1-31	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (2H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 8.12 (1H, d), 7.94 (2H, d), 7.50-8.34 (17H, m), 7.35 (2H, t), 7.16 (2H, t)
1-33	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.34-8.36 (6H, m), 8.27 (1H, d), 8.19 (1H, d), 7.94 (1H, d), 7.50-7.70 (19H, m), 7.35-7.40 (2H, m), 7.16-7.20 (2H, m)
1-35	δ= 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (2H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 7.94 (2H, d), 7.50-7.70 (17H, m), 7.35 (2H, t), 7.26 (1H, d), 7.16 (2H, t)

1-40	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 7.94-7.98 (2H, t), 7.84 (1H, d), 7.64-7.70 (4H, m), 7.50-7.54 (8H, m), 7.31-7.39 (3H, m), 7.13-7.16 (2H, m)
1-46	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.45 (1H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 8.05 (1H, d), 7.93-7.94 (2H, d), 7.49-7.70 (13H, m), 7.33-7.35 (2H, m), 7.16 (1H, t)
1-49	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.36 (4H, s), 8.27 (1H, d), 8.00 (2H, s), 7.37-7.75 (29H, m)
1-51	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.54 (2H, d), 8.27-8.36 (7H, m), 7.94-7.99 (4H, m), 7.50-7.70 (17H, m)
1-54	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.34-8.38 (4H, t), 8.27 (1H, d), 7.89-7.99 (5H, m), 7.61-7.77 (15H, m), 7.35-7.52 (11H, m), 7.16 (1H, t)
1-60	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.34 (4H, m), 8.13-8.19 (2H, m), 7.35-8.05 (27H, m), 7.16-7.20 (2H, t)
1-63	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.34 (3H, m), 8.13-8.19 (2H, m), 7.94 (1H, d), 7.80-7.84 (4H, m), 7.49-7.70 (17H, m), 7.35-7.40 (2H, m), 7.16-7.20 (2H, m)
1-68	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.34-8.36 (5H, m), 7.89-7.99 (4H, m), 7.31-7.77 (21H, m), 7.16 (1H, t)
1-70	$\delta = 9.27$ (1H, s), 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.79 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.36 (8H, m), 8.15 (1H, d), 7.89-7.99 (3H, m), 7.64-7.77 (11H, m), 7.35-7.52 (9H, m), 7.16 (1H, t)
1-71	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), (1H, d), 8.23-8.34 (4H, m), 7.89-7.99 (7H, m), 7.35-7.77 (18H, m), 7.16 (1H, t)
1-80	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55-8.56 (2H, d), 8.27-8.38 (4H, m), 7.91-7.94 (3H, m), 7.38-7.81 (23H, m), 7.16 (1H, t)
1-89	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.13-8.34 (6H, m), 7.89-7.99 (4H, m), 7.35-7.79 (19H, m), 7.16-7.20 (2H, t)
2-4	$\delta = 9.08$ (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.34-8.42 (6H, m), 8.27 (1H, d), 7.89-7.99 (3H, m), 7.64-7.77 (7H, m), 7.35-7.52 (11H, m), 7.16 (1H, t)
2-11	$\delta = 9.60$ (1H, d), 9.27 (1H, s), 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.42 (10H, m), 7.89-7.99 (3H, m), 7.64-7.77 (9H, m), 7.50-7.52 (9H, m), 7.35 (1H, t), 7.16 (1H, t)
2-14	$\delta = 8.98$ (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.42 (9H, m), 7.64-7.99 (12H, m),

	7.50-7.54 (7H, m), 7.31-7.39 (3H, m), 7.16 (1H, t)
2-18	δ = 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.8.42 (8H, m), 8.13-8.19 (2H, m), 7.89-7.99 (4H, m), 7.50-7.77 (19H, m), 7.35 (1H, t), 7.16-7.20 (2H, t)
2-27	δ = 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.27-8.42 (8H, m), 7.94 (1H, d), 7.88 (1H, s), 7.50-7.70 (14H, m), 7.35-7.38 (2H, m), 7.16 (1H, t), 1.69 (2H, s)
2-33	δ = 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.34-8.42 (6H, m), 8.27 (1H, d), 8.19 (1H, d), 7.94 (1H, d), 7.50-7.70 (19H, m), 7.35-7.40 (2H, m), 7.16-7.20 (2H, t)
2-54	δ = 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.34-8.42 (4H, m), 8.27 (1H, d), 7.89-7.99 (5H, m), 7.61-7.77 (15H, m), 7.35-7.52 (11H, m), 7.16 (1H, t)
2-89	δ = 9.08 (1H, d), 8.98 (1H, d), 8.55 (1H, d), 8.42 (1H, s), 8.30-8.47 (3H, m), 8.13-8.19 (2H, m), 7.89-7.99 (4H, m), 7.35-7.77 (19H, m), 7.16-7.20 (2H, m)
3-3	δ = 8.55 (1H, d), 8.30 (1H, d), 8.21-8.13 (3H, m), 7.99-7.89 (4H, m), 7.77-7.35 (17H, m), 7.20-7.16 (2H, m)
3-4	δ = 8.55 (1H, d), 8.30(1H, d), 8.19-8.13(2H, m), 7.99-7.89(8H, m), 7.77-7.75 (3H, m), 7.62-7.35 (11H, m), 7.20-7.16 (2H, m)
3-7	δ = 8.55 (1H, d), 8.31-8.30 (3H, d), 8.19-8.13 (2H, m), 7.99-7.89 (5H, m), 7.77-7.75 (5H, m), 7.62-7.35 (14H, m), 7.20-7.16 (2H, m)
3-31	δ = 8.55 (1H, d), 8.30 (1H, d), 8.21-8.13 (4H, m), 7.99-7.89 (4H, m), 7.77-7.35 (20H, m), 7.20-7.16 (2H, m)
3-32	δ = 8.55 (1H, d), 8.30 (1H, d), 8.21-8.13 (3H, m), 7.99-7.89 (8H, m), 7.77-7.35 (17H, m), 7.20-7.16 (2H, m)
4-2	δ = 8.55(1H, d), 8.45(1H, d), 8.30(1H, d), 8.19(1H, d), 8.13(1H, d), 8.00~7.89(6H, m), 7.77(2H, m), 7.62~7.35(15H, m), 7.20~7.16(2H, m)

[295] [표5]

화합물	FD-MS	화합물	FD-MS
1-1	m/z= 624.23 (C ₄₅ H ₂₈ N ₄ =624.75)	1-3	m/z= 700.26 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ =700.85)
1-4	m/z= 700.26 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ =700.85)	1-7	m/z= 776.29 (C ₅₇ H ₃₆ N ₄ =776.94)
1-8	m/z= 776.29 (C ₅₇ H ₃₆ N ₄ =776.94)	1-11	m/z= 850.31 (C ₆₃ H ₃₈ N ₄ =851.03)
1-14	m/z= 776.29 (C ₅₇ H ₃₆ N ₄ O=776.94)	1-18	m/z= 865.32 (C ₆₃ H ₃₉ N ₅ =866.04)
1-20	m/z= 915.34 (C ₆₇ H ₄₁ N ₅ =916.10)	1-27	m/z= 740.29 (C ₅₄ H ₃₆ N ₄ =740.91)
1-31	m/z= 789.29 (C ₅₇ H ₃₅ N ₅ =789.94)	1-33	m/z= 789.29 (C ₅₇ H ₃₅ N ₅ =789.94)
1-35	m/z= 789.29 (C ₅₇ H ₃₅ N ₅ =789.94)	1-40	m/z= 714.24 (C ₅₁ H ₃₀ N ₄ O=714.83)
1-46	m/z= 730.89 (C ₅₁ H ₃₀ N ₄ S=730.89)	1-49	m/z= 778.31 (C ₅₇ H ₃₈ N ₄ =778.96)
1-51	m/z= 724.26 (C ₅₃ H ₃₂ N ₄ =724.87)	1-54	m/z= 852.33 (C ₆₃ H ₄₀ N ₄ =853.04)
1-60	m/z= 894.28 (C ₆₄ H ₃₈ N ₄ S=895.10)	1-63	m/z= 762.28 (C ₅₆ H ₃₄ N ₄ =762.92)
1-68	m/z= 790.27 (C ₅₇ H ₃₄ N ₄ O=790.93)	1-70	m/z= 850.31 (C ₆₃ H ₃₈ N ₄ =851.03)
1-71	m/z= 699.27 (C ₅₂ H ₃₃ N ₄ S=699.86)	1-80	m/z= 737.28 (C ₅₅ H ₃₅ N ₃ =737.91)
1-89	m/z= 710.27 (C ₅₄ H ₃₄ N ₂ =710.88)	2-4	m/z= 700.26 (C ₅₁ H ₃₂ N ₄ =700.85)
2-11	m/z= 850.31 (C ₆₃ H ₃₈ N ₄ =851.03)	2-14	m/z= 790.27 (C ₅₇ H ₃₄ N ₄ O=790.93)
2-18	m/z= 865.32 (C ₆₃ H ₃₉ N ₅ =866.04)	2-27	m/z= 740.29 (C ₅₄ H ₃₆ N ₄ =740.91)
2-33	m/z= 789.29 (C ₅₇ H ₃₅ N ₅ =789.94)	2-54	m/z= 852.33 (C ₆₃ H ₄₀ N ₄ =853.04)
2-89	m/z= 710.27 (C ₅₄ H ₃₄ N ₂ =710.88)	3-3	m/z= 560.23 (C ₄₂ H ₂₈ N ₂ =560.70)
3-4	m/z= 560.23 (C ₄₂ H ₂₈ N ₂ =560.70)	3-7	m/z= 636.26 (C ₄₈ H ₃₂ N ₂ =636.80)
3-31	m/z= 636.26 (C ₄₈ H ₃₂ N ₂ =636.80)	3-32	m/z= 636.26 (C ₄₈ H ₃₂ N ₂ =636.80)
4-2	m/z= 666.84 (C ₄₈ H ₃₀ N ₂ =666.21)		

[296] <실험예 1>-유기 발광 소자의 제작

[297] 1,500Å의 두께로 ITO(Indium tin oxide)가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 아세톤, 메탄올, 이소프로필 알코올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV(Ultraviolet) 세정기에서 UV를 이용하여 5분간 UVO(Ultraviolet ozone)처리하였다. 이후 기판을 플라즈마 세정기(PT)로 이송시킨 후, 진공상태에서 ITO 일함수 및 잔막 제거를 위해 플라즈마 처리를 하여, 유기증착용 열증착 장비로 이송하였다.

[298] 상기 ITO 투명 전극(양극)위에 공통층인 정공 주입층

2-TNATA(4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine) 및 정공 수송층

NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)을 형성시켰다.

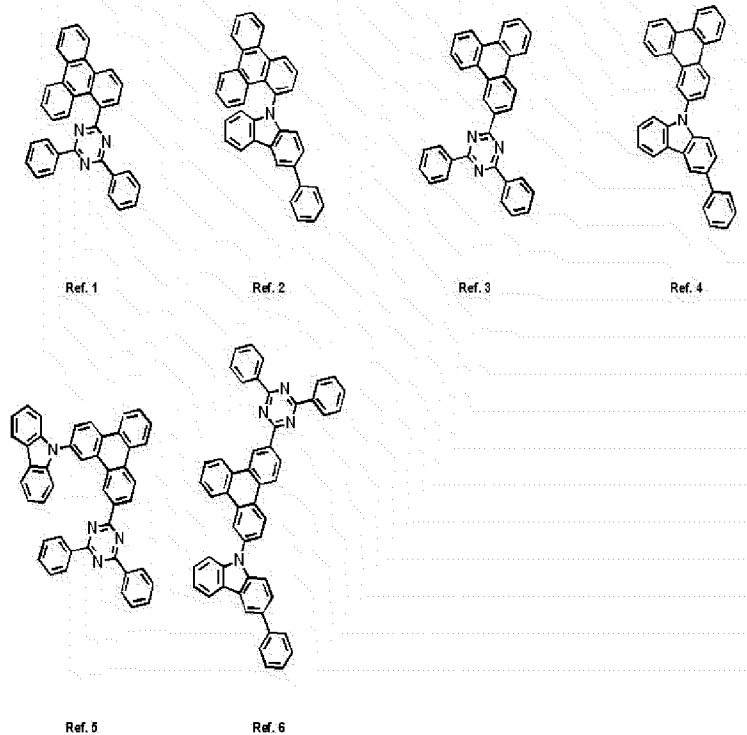
- [299] 그 위에 발광층을 다음과 같이 열 진공 증착시켰다. 발광층은 호스트로 하기 표 6에 기재된 화학식 1의 화합물을 400Å 증착하였고 녹색 인광 도펀트는 Ir(ppy)₃를 발광층 증착 두께의 7% 도핑하여 증착하였다. 이후 정공 저지층으로 BCP(bathocuproine)를 60Å 증착하였으며, 그 위에 전자 수송층으로 Alq₃ 를 200Å 증착하였다. 마지막으로 전자 수송층 위에 리튬 플루오라이드(lithium fluoride: LiF)를 10Å 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성한 후, 전자 주입층 위에 알루미늄(Al) 음극을 1,200Å의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.
- [300] 한편, OLED 소자 제작에 필요한 모든 유기 화합물은 재료 별로 각각 10⁻⁶~10⁻⁸ torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 제작에 사용하였다.
- [301] 상기와 같이 제작된 유기 전계 발광 소자에 대하여 맥사이어스사의 M7000으로 전계 발광(EL)특성을 측정하였으며, 그 측정 결과를 가지고 맥사이언스사에서 제조된 수명장비측정장비(M6000)를 통해 기준 휘도가 6,000 cd/m² 일 때, T₉₀을 측정하였다.
- [302] 본 발명에 따라 제조된 유기 발광 소자의 구동전압, 발광효율, 색좌표(CIE), 수명을 측정한 결과는 하기 표 6과 같았다.

[303] [표6]

	발광층화합물	구동전압(V)	효율(cd/A)	색좌표(x, y)	수명(T ₉₀)
실시예 1	1-1	4.66	71.1	(0.248, 0.711)	271
실시예 2	1-3	4.31	79.2	(0.246, 0.717)	297
실시예 3	1-4	4.45	72.8	(0.251, 0.718)	315
실시예 4	1-7	4.67	71.2	(0.251, 0.714)	288
실시예 5	1-8	4.66	71.2	(0.251, 0.714)	302
실시예 6	1-11	4.35	79.2	(0.241, 0.714)	261
실시예 7	1-14	4.33	74.2	(0.241, 0.714)	221
실시예 8	1-18	4.69	69.2	(0.231, 0.712)	179
실시예 9	1-20	4.41	68.4	(0.246, 0.717)	176
실시예 10	1-27	4.11	72.2	(0.231, 0.711)	211
실시예 11	1-31	4.45	72.8	(0.251, 0.714)	189
실시예 12	1-33	4.66	71.1	(0.248, 0.711)	196
실시예 13	1-35	4.32	71.5	(0.251, 0.713)	199
실시예 14	1-40	4.67	71.2	(0.251, 0.714)	201
실시예 15	1-46	4.38	76.4	(0.241, 0.711)	200
실시예 16	1-49	4.66	71.1	(0.241, 0.715)	175
실시예 17	1-51	4.33	75.2	(0.247, 0.727)	227
실시예 18	1-54	4.13	79.2	(0.247, 0.727)	355
실시예 19	1-60	4.66	71.2	(0.251, 0.714)	187
실시예 20	1-63	4.38	76.4	(0.241, 0.711)	171
실시예 21	1-68	4.41	75.8	(0.231, 0.711)	332
실시예 22	1-70	4.67	71.2	(0.251, 0.723)	320
실시예 23	1-71	4.31	79.2	(0.246, 0.717)	243
실시예 24	1-80	4.36	78.9	(0.242, 0.713)	239
실시예 25	1-89	4.69	66.2	(0.231, 0.712)	130
실시예 26	2-4	4.32	78.3	(0.241, 0.711)	310
실시예 27	2-11	4.41	75.8	(0.231, 0.711)	249
실시예 28	2-14	4.42	75.7	(0.251, 0.714)	221

실시예 29	2-18	4.45	72.8	(0.251, 0.714)	176
실시예 30	2-27	4.48	70.2	(0.241, 0.714)	206
실시예 31	2-33	4.69	77.2	(0.243, 0.714)	192
실시예 32	2-54	4.66	71.2	(0.251, 0.724)	340
실시예 33	2-89	4.83	65.9	(0.233, 0.703)	125
비교예 1	3-3	5.21	57.0	(0.247, 0.727)	85
비교예 2	3-4	4.75	51.2	(0.254, 0.724)	79
비교예 3	3-7	4.48	55.2	(0.241, 0.714)	86
비교예 4	3-31	4.75	51.2	(0.264, 0.723)	71
비교예 5	3-32	4.48	50.2	(0.221, 0.712)	89
비교예 6	4-2	4.83	61.9	(0.233, 0.703)	121
비교예 7	Ref. 1	5.14	48.9	(0.246, 0.717)	40
비교예 8	Ref. 2	5.26	47.6	(0.255, 0.698)	31
비교예 9	Ref. 3	5.64	43.9	(0.236, 0.696)	20
비교예 10	Ref. 4	5.54	45.9	(0.246, 0.686)	26
비교예 11	Ref. 5	4.71	66.8	(0.223, 0.693)	135
비교예 12	Ref. 6	4.96	64.1	(0.231, 0.703)	111

[304]



- [305] <실험예 2>-유기 발광 소자의 제작
- [306] 1,500Å의 두께로 ITO(Indium tin oxide)가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 아세톤, 메탄올, 이소프로필 알코올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV(Ultraviolet) 세정기에서 UV를 이용하여 5분간 UVO(Ultraviolet ozone)처리하였다. 이후 기판을 플라즈마 세정기(PT)로 이송시킨 후, 진공상태에서 ITO 일함수 및 잔막 제거를 위해 플라즈마 처리를 하여, 유기증착용 열증착 장비로 이송하였다.
- [307] 상기 ITO 투명 전극(양극)위에 공통층인 정공 주입층 2-TNATA(4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino]triphenylamine) 및 정공 수송층 NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)을 형성시켰다.
- [308] 그 위에 발광층을 다음과 같이 열 진공 증착시켰다. 발광층은, 하기 표 7에 기재한 바와 같이, 호스트로 하기 표 7에 기재된 화학식 1의 화합물 중 한 종과 하기 표 7에 기재된 화학식 2의 화합물 한 종을 pre-mixed하여 예비 혼합 후 하나의 공원에서 400Å 증착하였고, 녹색 인광 도펀트로서 Ir(ppy)₃를 발광층 증착 두께의 7%의 양으로 도핑하여 증착하였다. 이후 정공 저지층으로 BCP(bathocuproine)를 60Å 증착하였으며, 그 위에 전자 수송층으로 Alq₃를 200Å 증착하였다. 마지막으로 전자 수송층 위에 리튬 플루오라이드(lithium fluoride: LiF)를 10Å 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성한 후, 전자 주입층 위에 알루미늄(Al) 음극을 1,200Å의 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.
- [309] 한편, OLED 소자 제작에 필요한 모든 유기 화합물은 재료 별로 각각 10⁻⁶~10⁻⁸ torr 하에서 진공 승화 정제하여 OLED 제작에 사용하였다.
- [310] 상기와 같이 제작된 유기 전계 발광 소자에 대하여 맥사이언스사의 M7000으로 전계 발광(EL)특성을 측정하였으며, 그 측정 결과를 가지고 맥사이언스사에서 제조된 수명장비측정장비(M6000)를 통해 기준 휘도가 6,000 cd/m² 일 때, T₉₀을 측정하였다.
- [311] 본 발명에 따라 제조된 유기 발광 소자의 구동전압, 발광효율, 색좌표(CIE), 수명을 측정한 결과는 하기 표 7과 같았다.

[312] [표7]

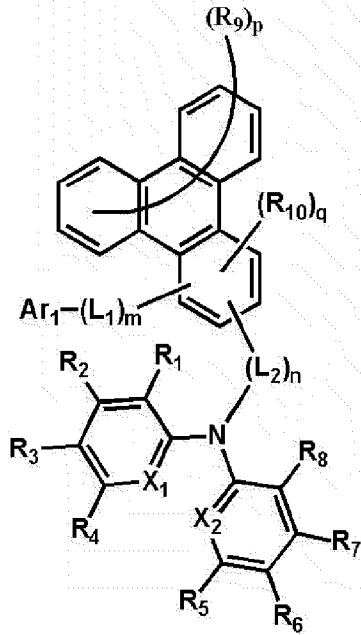
	발광층화합물	비율	구동전압(V)	효율(cd/A)	색좌표(x, y)	수명(T ₉₀)
실시예 40	1-4 : 3-3	1 : 8	4.73	54.2	(0.233, 0.714)	338
실시예 41		1 : 5	4.71	57.2	(0.243, 0.714)	344
실시예 42		1 : 2	4.38	76.4	(0.241, 0.711)	428
실시예 43		1 : 1	4.45	72.8	(0.251, 0.714)	411
실시예 44		2 : 1	4.66	71.1	(0.241, 0.711)	389
실시예 45		5 : 1	4.32	68.3	(0.241, 0.711)	333
실시예 46		8 : 1	4.21	67.0	(0.247, 0.727)	325
실시예 47	1-70 : 3-4	1 : 2	4.38	76.4	(0.241, 0.711)	439
실시예 48		1 : 1	4.45	72.8	(0.251, 0.714)	422
실시예 49		2 : 1	4.66	71.1	(0.241, 0.711)	400
실시예 50	1-68 : 3-7	1 : 2	4.33	74.2	(0.241, 0.714)	462
실시예 51		1 : 1	4.42	72.2	(0.231, 0.711)	453
실시예 52		2 : 1	4.66	71.2	(0.251, 0.714)	428
실시예 53	1-54 : 3-31	1 : 2	4.31	79.2	(0.246, 0.717)	486
실시예 54		1 : 1	4.42	75.7	(0.251, 0.714)	458
실시예 55		2 : 1	4.66	71.1	(0.241, 0.711)	436
실시예 56	2-54 : 3-32	1 : 2	4.33	75.2	(0.247, 0.727)	469
실시예 57		1 : 1	4.48	70.2	(0.241, 0.714)	443
실시예 58		2 : 1	4.69	69.2	(0.231, 0.711)	418
실시예 59	1-54 : 4-105	1 : 2	4.33	75.2	(0.247, 0.729)	579
실시예 60		1 : 1	4.48	70.2	(0.241, 0.718)	446
실시예 61		2 : 1	4.69	69.2	(0.231, 0.717)	425
실시예 62	1-54 : 4-106	1 : 2	4.33	75.2	(0.247, 0.723)	520
실시예 63		1 : 1	4.48	70.2	(0.241, 0.712)	482
실시예 64		2 : 1	4.69	69.2	(0.231, 0.716)	443
실시예 65	1-54 : 4-2	1 : 2	4.35	79.2	(0.241, 0.714)	499
실시예 66		1 : 1	4.41	75.8	(0.231, 0.711)	491
실시예 67		2 : 1	4.67	71.2	(0.251, 0.714)	440

- [313] 상기 표 6의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 유기 전계 발광 소자 발광층 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자는 비교예 1 내지 12에 비해 구동 전압이 낮고, 발광효율이 향상되었을 뿐만 아니라 수명도 현저히 개선되었다.
- [314] 표 7의 결과를 보면 화학식 1의 화합물 및 화학식 2의 화합물을 동시에 포함하는 경우 더 우수한 효율 및 수명 효과를 보인다. 이 결과는 두 화합물을 동시에 포함하는 경우 엑시플렉스(exciplex) 현상이 일어남을 예상할 수 있다.
- [315] 상기 엑시플렉스(exciplex) 현상은 두 분자간 전자 교환으로 donor(p-host)의 HOMO level, acceptor(n-host) LUMO level 크기의 에너지를 방출하는 현상이다. 두 분자간 엑시플렉스(exciplex) 현상이 일어나면 Reverse Intersystem Crossing(RISC)이 일어나게 되고 이로 인해 형광의 내부양자 효율이 100%까지 올라갈 수 있다. 정공 수송 능력이 좋은 donor(p-host)와 전자 수송 능력이 좋은 acceptor(n-host)가 발광층의 호스트로 사용될 경우 정공은 p-host로 주입되고, 전자는 n-host로 주입되기 때문에 구동 전압을 낮출 수 있고, 그로 인해 수명 향상에 도움을 줄 수 있다. 본원 발명에서는 donor 역할은 상기 화학식 2의 화합물, acceptor 역할은 상기 화학식 1의 화합물이 발광층 호스트로 사용되었을 경우에 우수한 소자 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [316] 상기 표 6의 결과에서, 상기 Ref. 1 및 3의 화합물과 같이 트리페닐렌기에 카바졸계의 치환기가 없는 경우에는, 정공이동도가 떨어져 발광층에서 정공과 전자의 균형이 깨져 수명이 저하됨을 확인할 수 있었으며, 상기 Ref. 2 및 4의 화합물과 같이 트리페닐렌기에 트리아진이 없는 경우에는, 전하이동도가 떨어져 발광층에서 정공과 전자의 균형이 깨져서 수명이 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [317] 상기 Ref. 5 및 6의 화합물은 본 발명의 화합물과 치환기는 같으나 치환 위치가 상이하다. 이 화합물은 LUMO 오비탈이 트리아진에서 트리페닐렌까지 비편재화되었다. 이것은 본원 화합물 1-1 및 2-1의 LUMO 오비탈이 트리페닐렌에 편재화되어 있는 것보다 전자의 안정화와 전자 이동도를 감소시켜 수명이 저하됨을 확인할 수 있었다.
- [318] 본 발명의 화합물 1-1 및 2-1의 치환기는 서로 메타(meta) 위치로 결합되어 있다. 오르쏘(ortho) 위치로 결합된 화합물은 두 치환기 사이에 steric effect로 인해 분자의 안정성이 낮아져 수명 저하의 원인이 되고, 파라(para) 위치로 결합된 화합물은 두 치환기간에 charge transfer가 활발하게 되어 밴드갭이 좁아지고 T_1 state가 낮아지게 되어 효율 저하를 가져온다.
- [319] 본원의 화합물 1-86 및 1-117, 2-86 및 2-100은 홀 이동도 성격을 갖는 물질로서 트리페닐렌에 하나 이상의 카바졸 및 아민 치환기를 갖는다. 화합물 1-86 및 1-100, 2-86 및 2-100은 트리페닐렌을 중심으로 비스카바졸 치환기와 아릴기, 헤테로아릴기, -SiRR'R으로 치환 되어 있다. 이것은 트리페닐렌에 편재화 되어 있는 LUMO 오비탈을 아릴기, 헤테로아릴기, -SiRR'R으로 비편재화 시키게 되고 전자의 안정성을 높이게 된다. 본원 화합물 1-101, 1-113, 1-114 및 1-115은 두

개의 치환기 모두 홀 이동도 특성을 갖는 치환기를 도입하여 홀 이동도를 향상시킨 것이며, 본원 화합물 1-116 및 1-117은 아민 치환기를 사용하여 카바졸기를 사용한 경우보다 홀 이동도를 향상시킨 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 헤테로고리 화합물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

L_1 및 L_2 는 직접결합; 치환 또는 비치환된 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴렌기이며,

Ar_1 은 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-SiRR'R''$; 또는 $-P(=O)RR'$ 이고,

X_1 은 CR_x 이고,

X_2 는 CR_y 이며,

상기 R_x 및 R_y 는 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이거나, 서로 결합하여 직접결합을 형성하며,

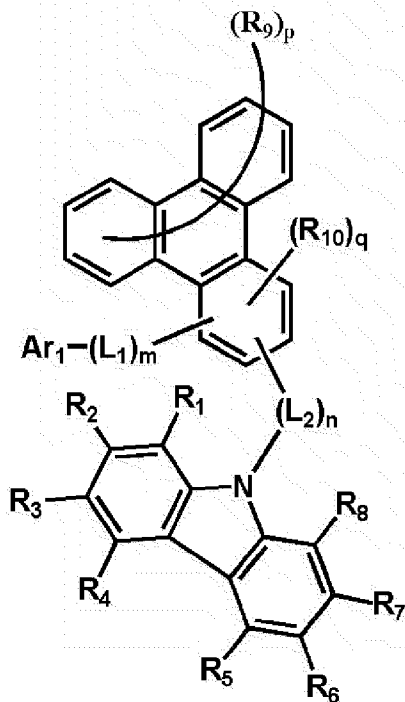
R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; $-SiRR'R''$; $-P(=O)RR'$; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하며,

R_9 및 R_{10} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소;

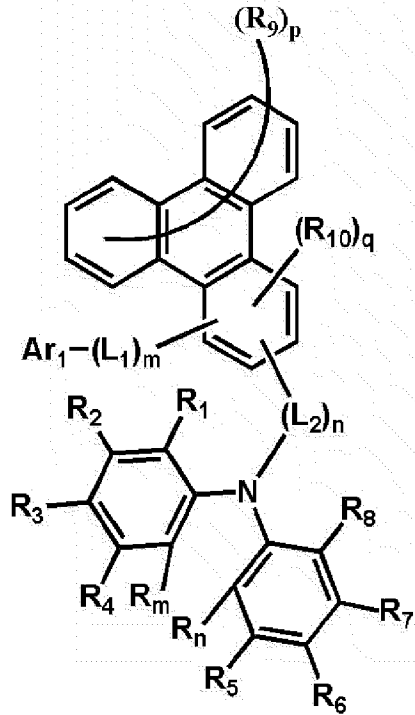
할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiRR'R"; -P(=O)RR'; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R, R' 및 R"는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며, p는 0 내지 8의 정수이며, q는 0 내지 2의 정수이고, m 및 n은 0 내지 5의 정수이며, p, q, m 및 n이 각각 2 이상의 정수인 경우, 괄호 내 치환기는 서로 같거나 상이하다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 것인 헤테로고리 화합물:

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 3 및 4에 있어서,

R_1 내지 R_{10} , Ar_1 , L_1 및 L_2 , p , q 및 m 의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하고,

R_m 및 R_n 은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로, 수소; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이다.

[청구항 3]

청구항 1에 있어서, "치환 또는 비치환"이란 C1 내지 C60의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬; C2 내지 C60의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐; C2 내지 C60의 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐; C3 내지 C60의 단환 또는 다환의 시클로알킬; C2 내지 C60의 단환 또는 다환의 헤테로시클로알킬; C6 내지 C60의 단환 또는 다환의 아릴; C2 내지 C60의 단환 또는 다환의 헤테로아릴; $-SiRR'R''$; $-P(=O)RR'$; C1 내지 C20의 알킬아민; C6 내지 C60의 단환 또는 다환의 아릴아민; 및 C2 내지 C60의 단환 또는 다환의 헤테로아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중에서 선택된 2 이상의 치환기가 연결된 치환기로 치환 또는 비치환된 것을 의미하고, 상기 R , R' 및 R'' 의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일한 것인 헤테로고리 화합물.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 직접결합; C6 내지 C40의 아릴렌기; 또는 C2 내지 C40의 헤테로아릴렌기인 것인 헤테로고리 화합물.

[청구항 5]

청구항 1에 있어서, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 치환

또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기; 및 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로 고리를 형성하는 것인 헤테로고리 화합물.

[청구항 6]

청구항 1에 있어서,

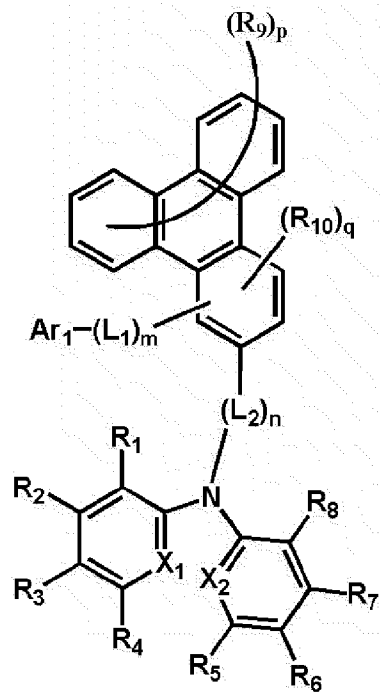
상기 Ar₁은 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 치환 또는 비치환된 C2 내지 C40의 헤테로아릴기; 또는 -SiRR'R"이고,
 상기 R, R' 및 R"의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일한 것인 헤테로고리 화합물.

[청구항 7]

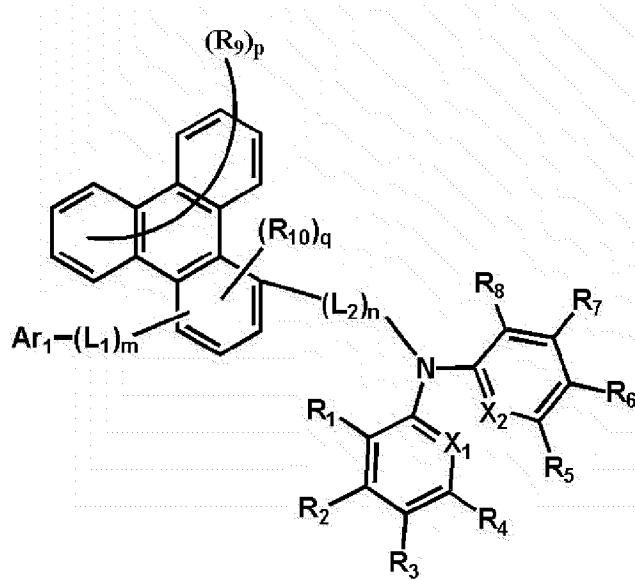
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 것인 헤테로고리 화합물:

[화학식 5]



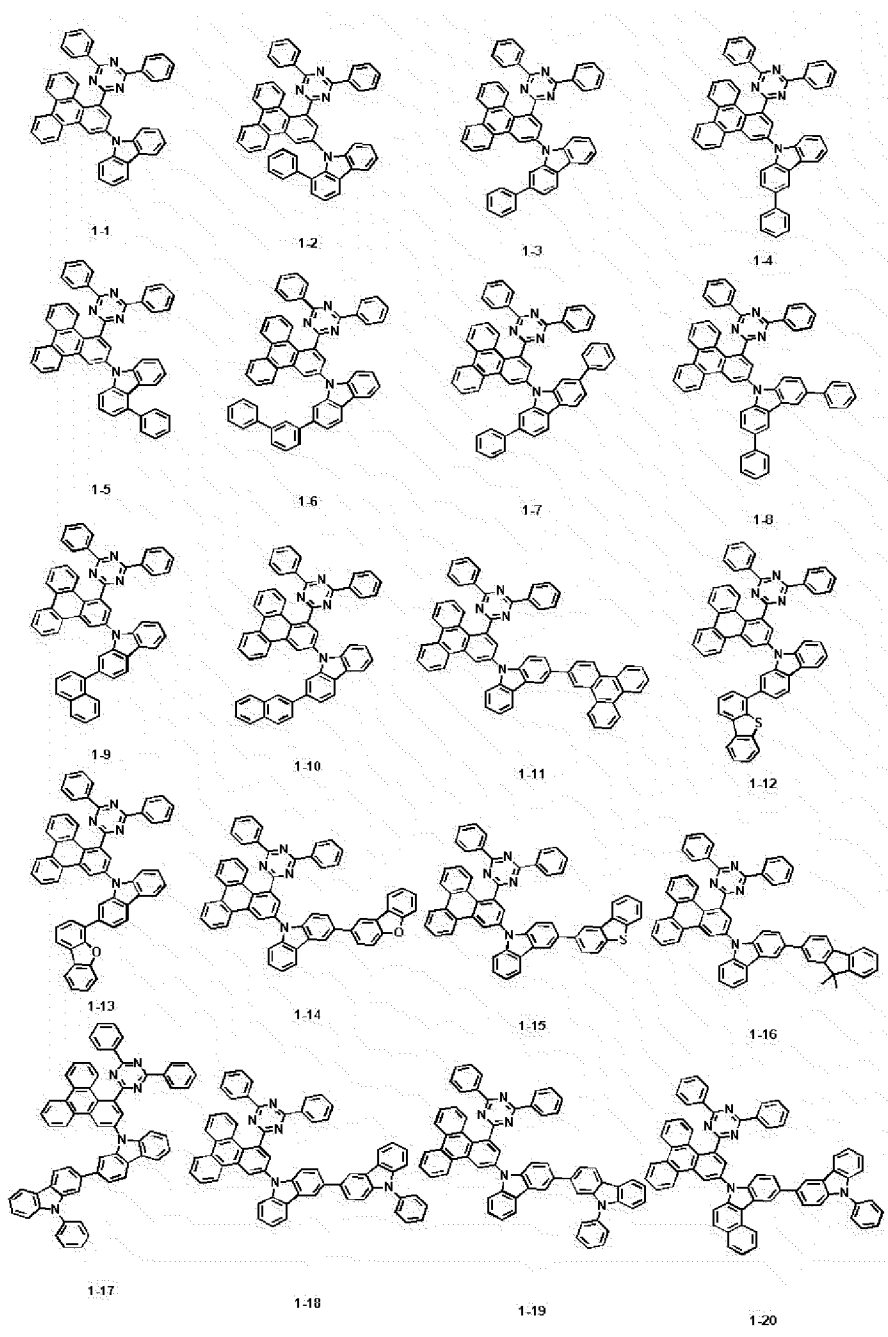
[화학식 6]

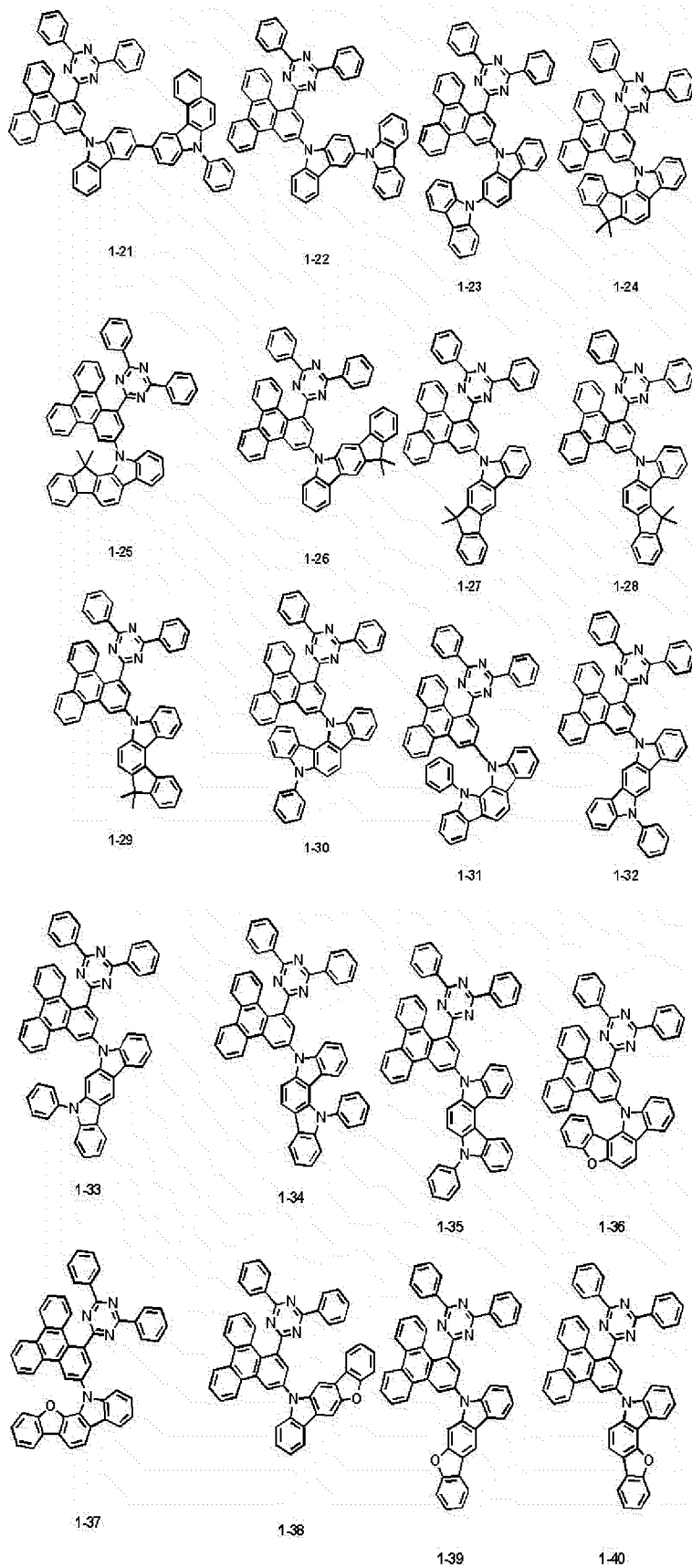


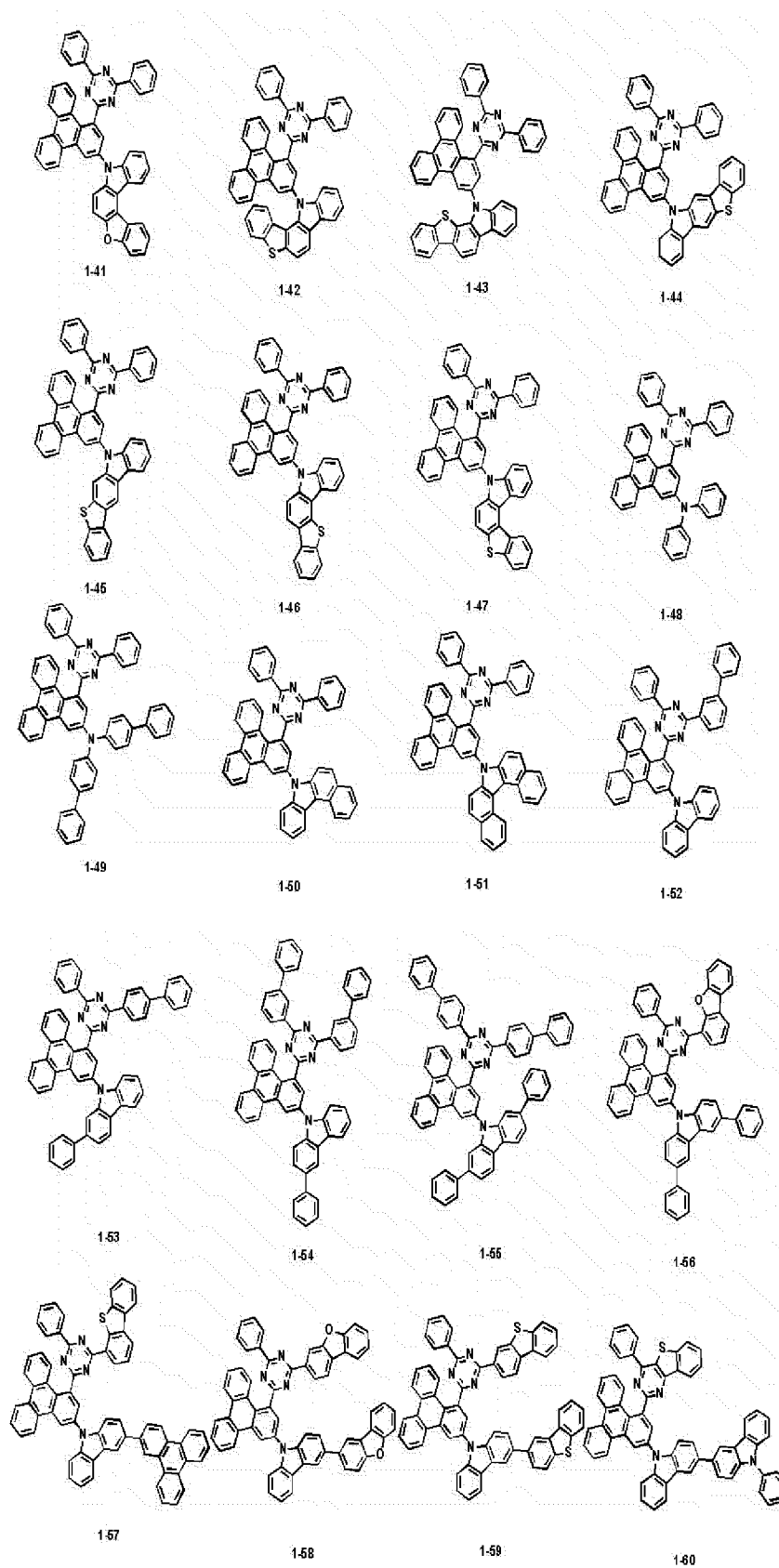
상기 화학식 5 및 6에 있어서,

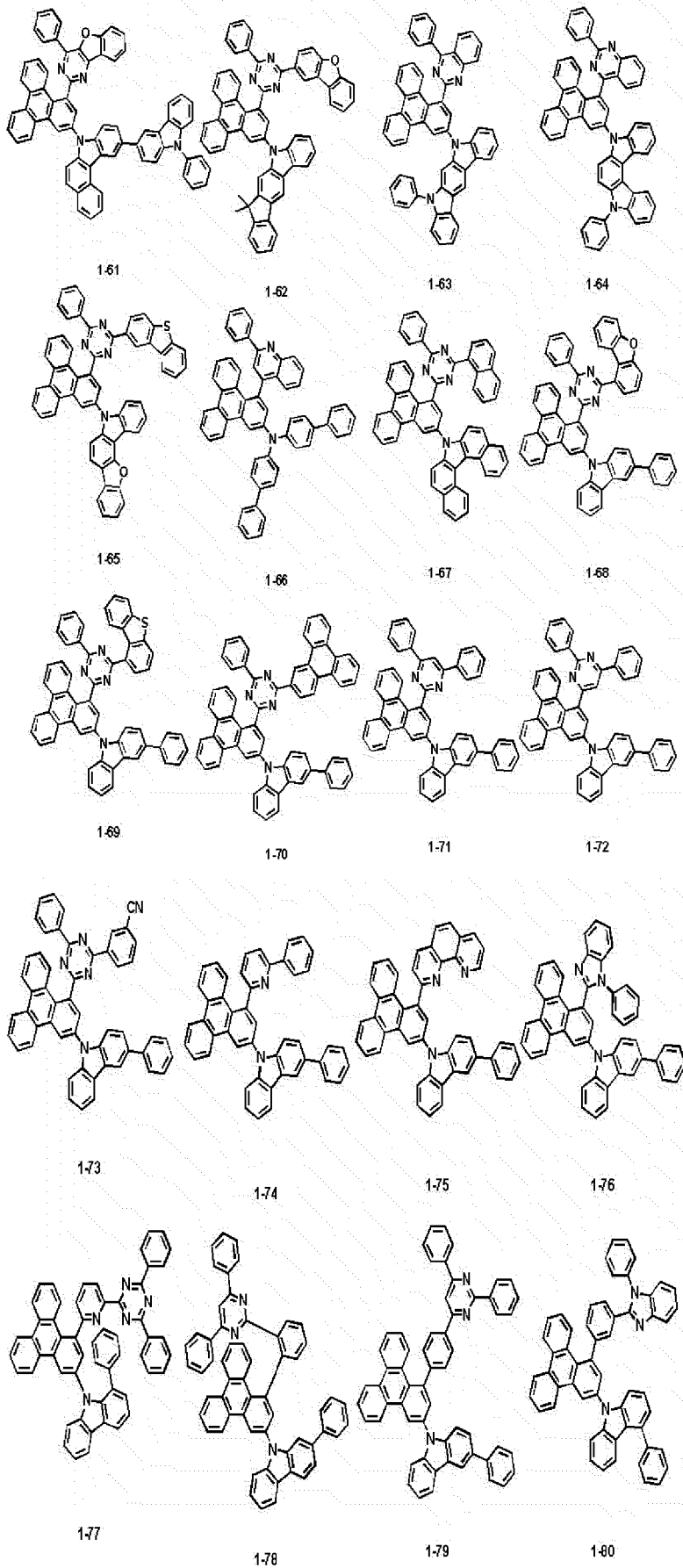
L_1 , L_2 , Ar_1 , R_1 내지 R_{10} , X_1 , X_2 , p , q , m 및 n 의 정의는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.

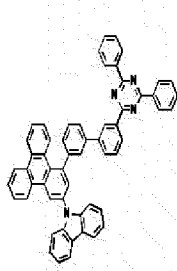
[청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나로 표시되는 것인 헤테로고리 화합물:







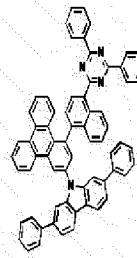




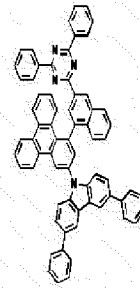
1-81



1-82



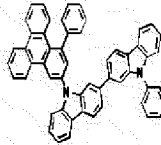
1-83



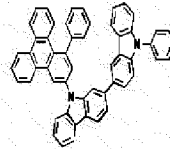
1-84



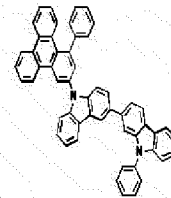
1-85



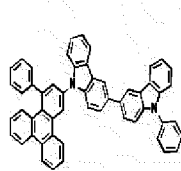
1-86



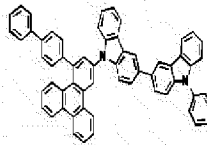
1-87



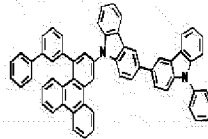
1-88



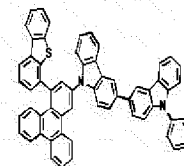
1-89



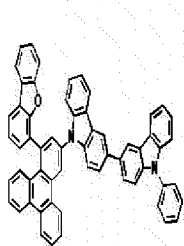
1-90



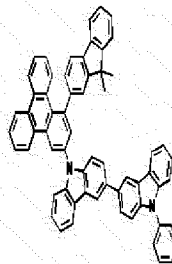
1-91



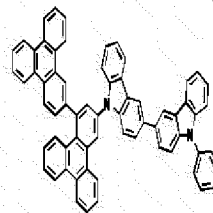
1-92



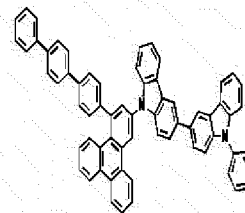
1-93



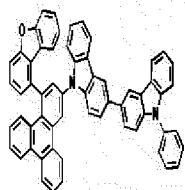
1-94



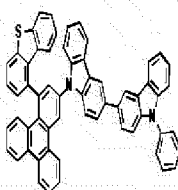
1-95



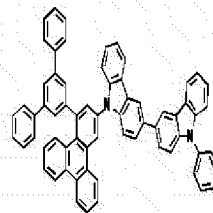
1-96



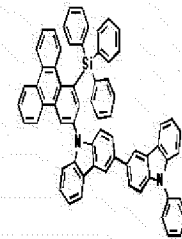
1-97



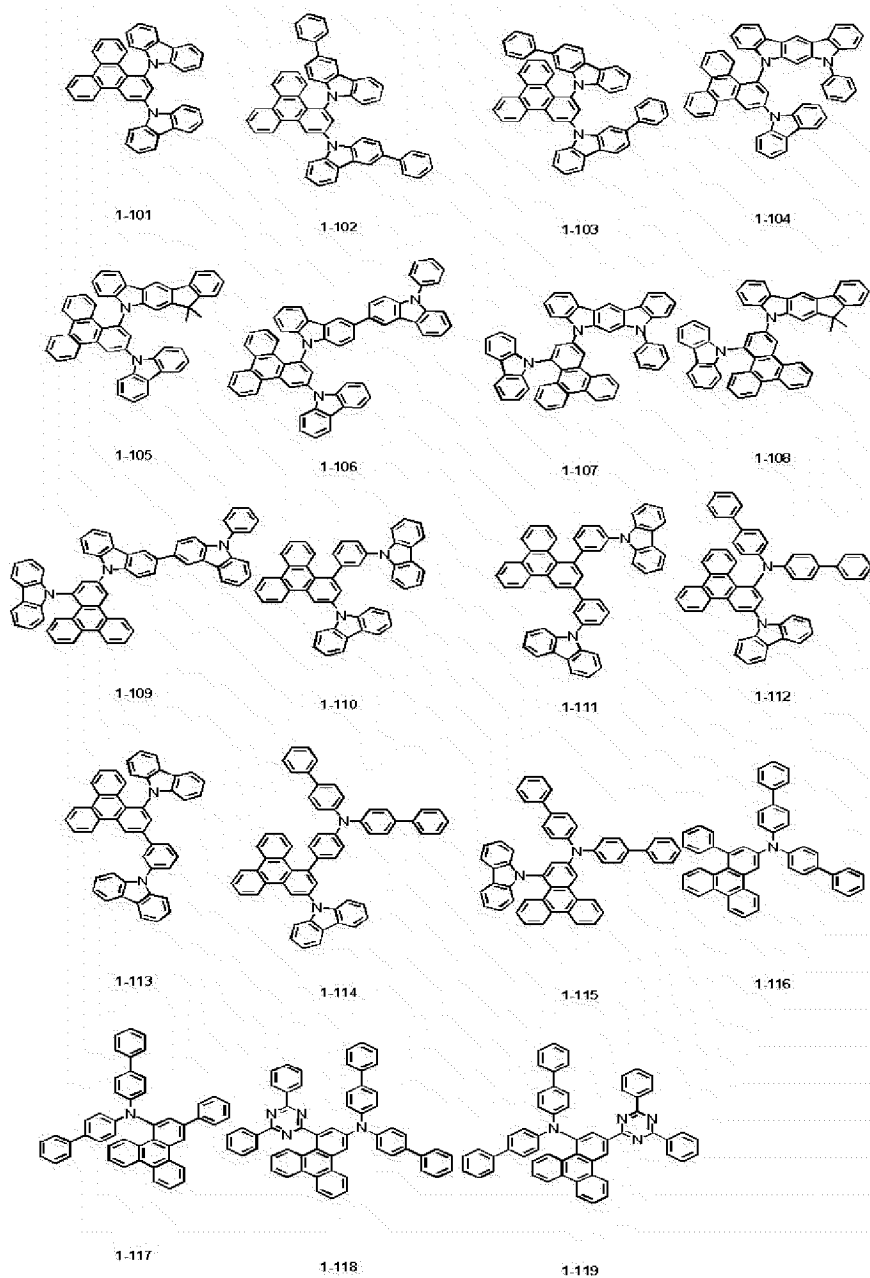
1-98

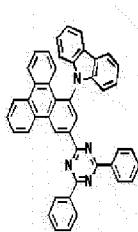


1-99

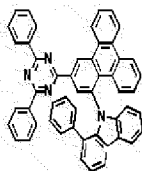


1-100

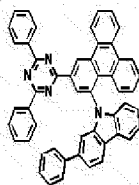




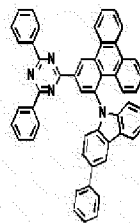
2-1



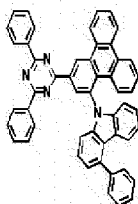
2-2



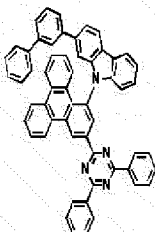
2-3



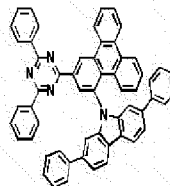
2-4



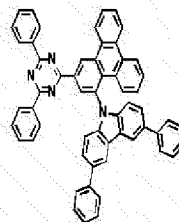
2-5



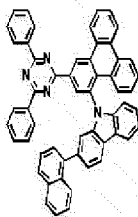
2-6



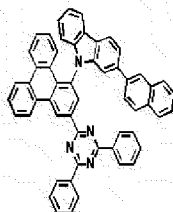
2-7



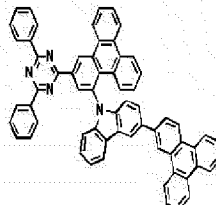
2-8



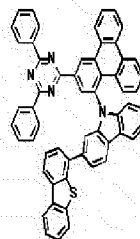
2-9



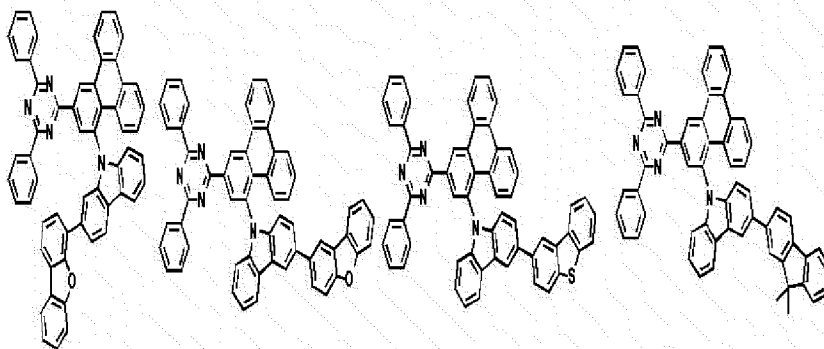
2-10



2-11



2-12

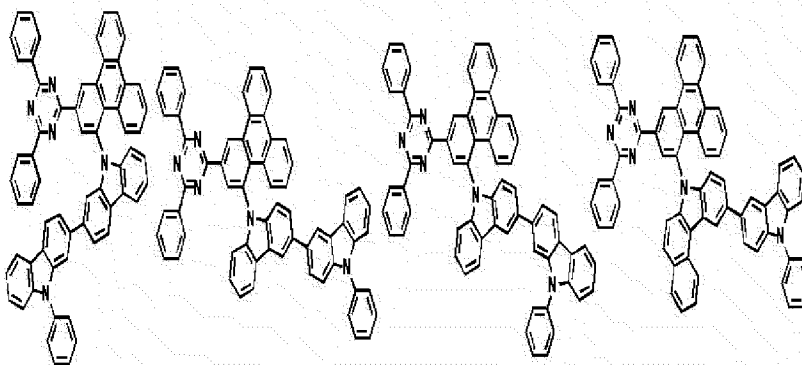


2-13

2-14

2-15

2-16

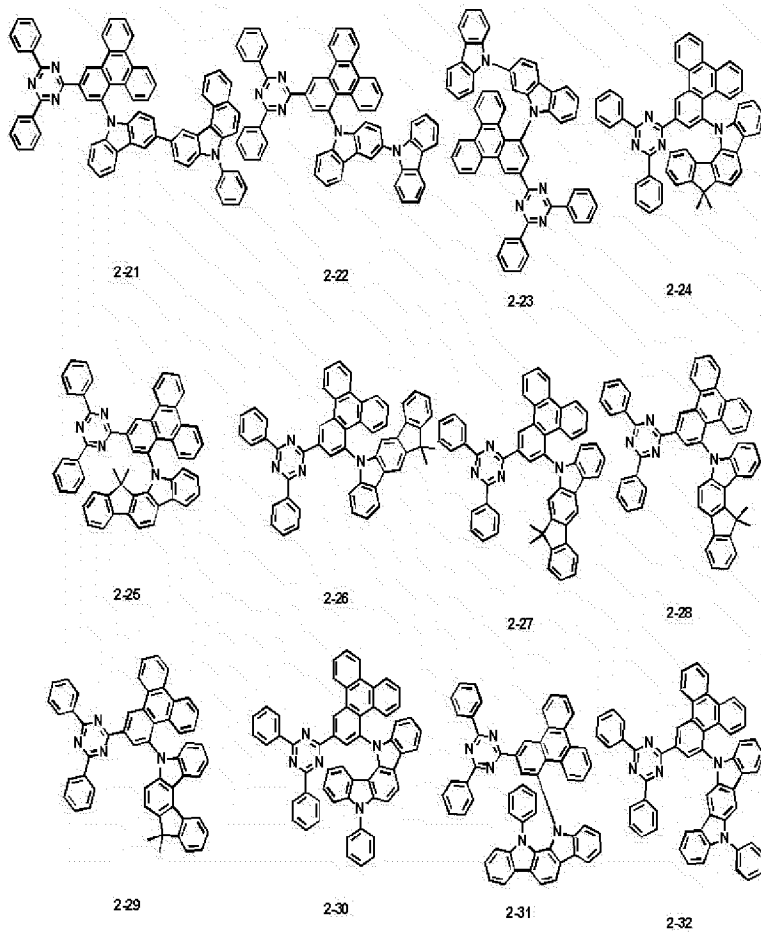


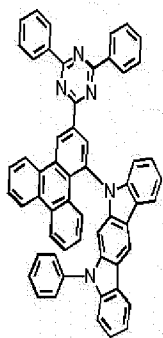
2-17

2-18

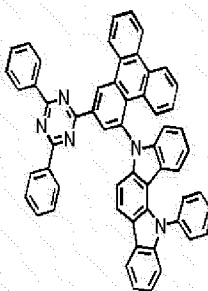
2-19

2-20

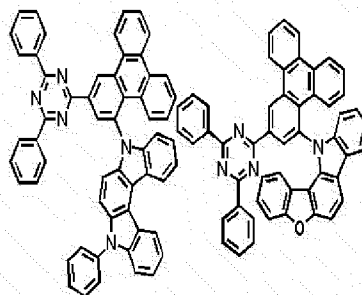




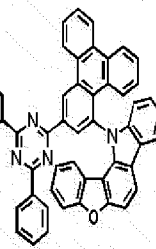
2-33



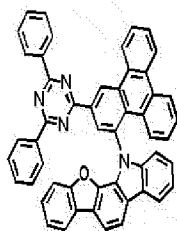
2-34



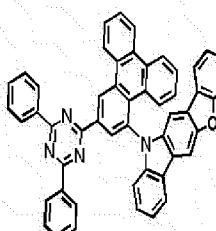
2-35



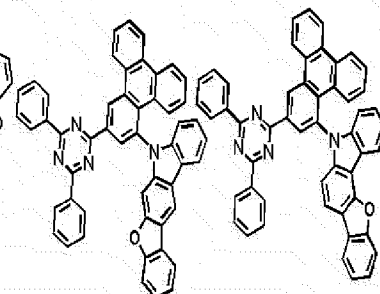
2-36



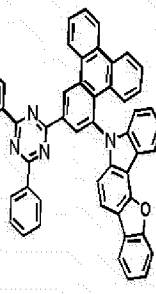
2-37



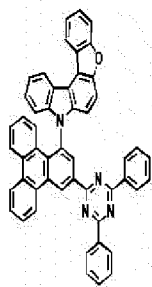
2-38



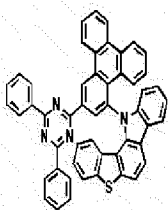
2-39



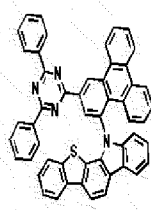
2-40



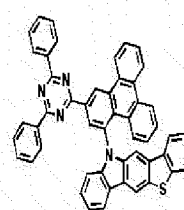
2-41



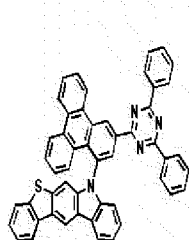
2-42



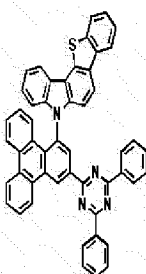
2-43



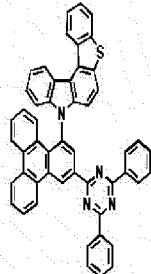
2-44



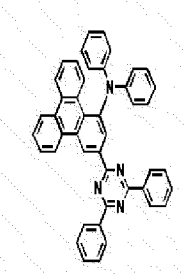
2-45



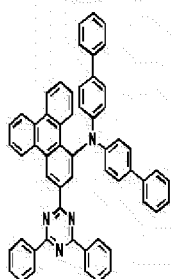
2-46



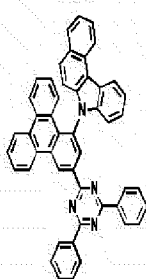
2-47



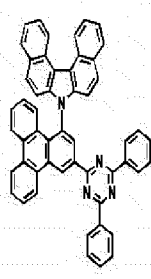
2-48



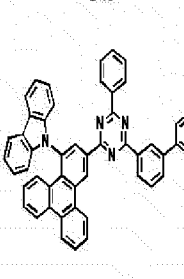
2-49



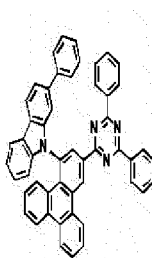
2-50



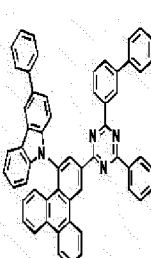
2-51



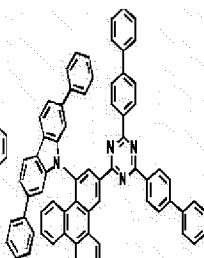
2-52



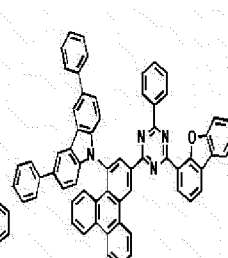
2-53



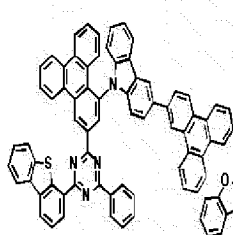
2-54



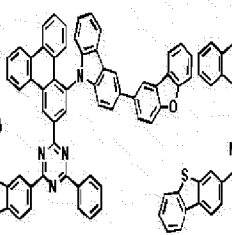
2-55



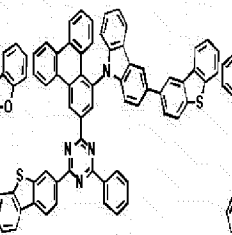
2-56



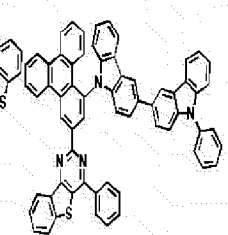
2-57



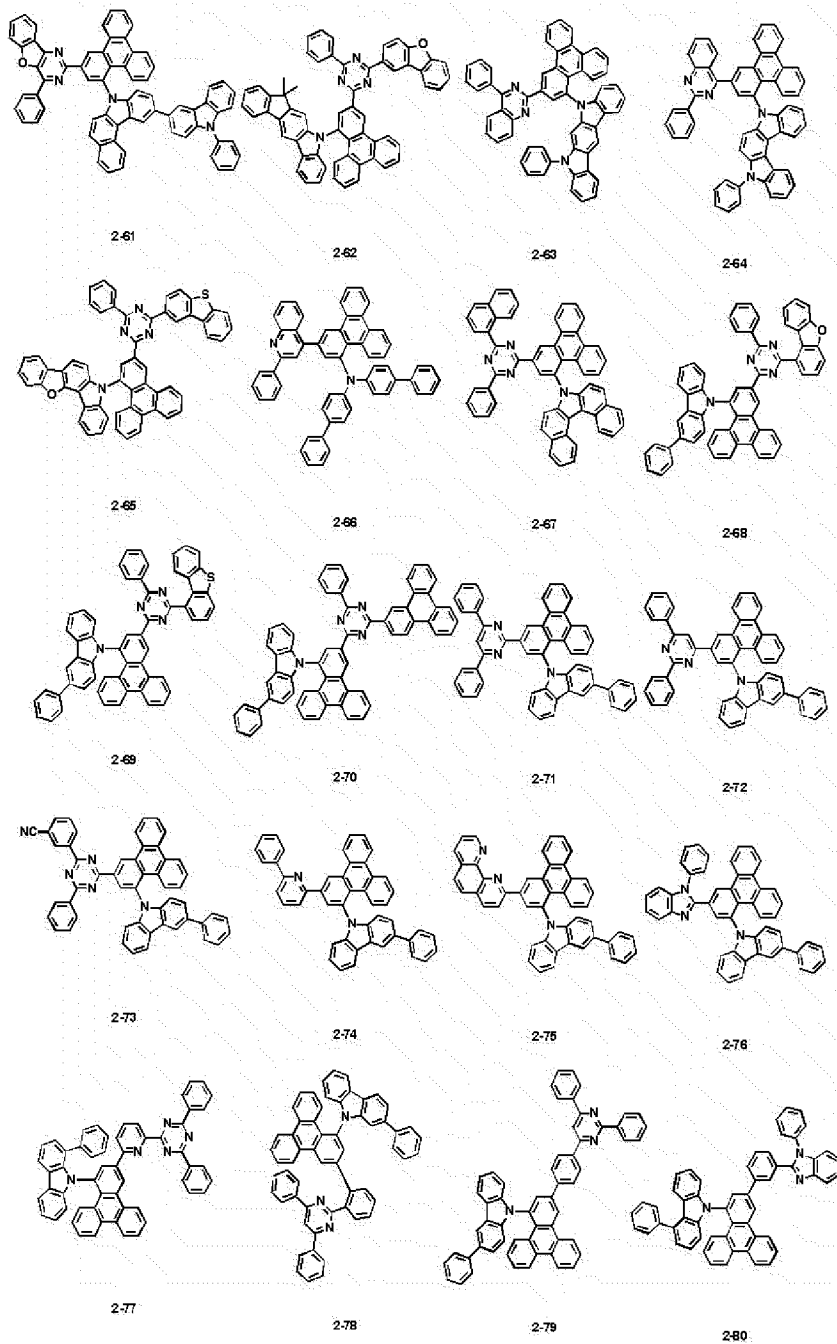
2-58

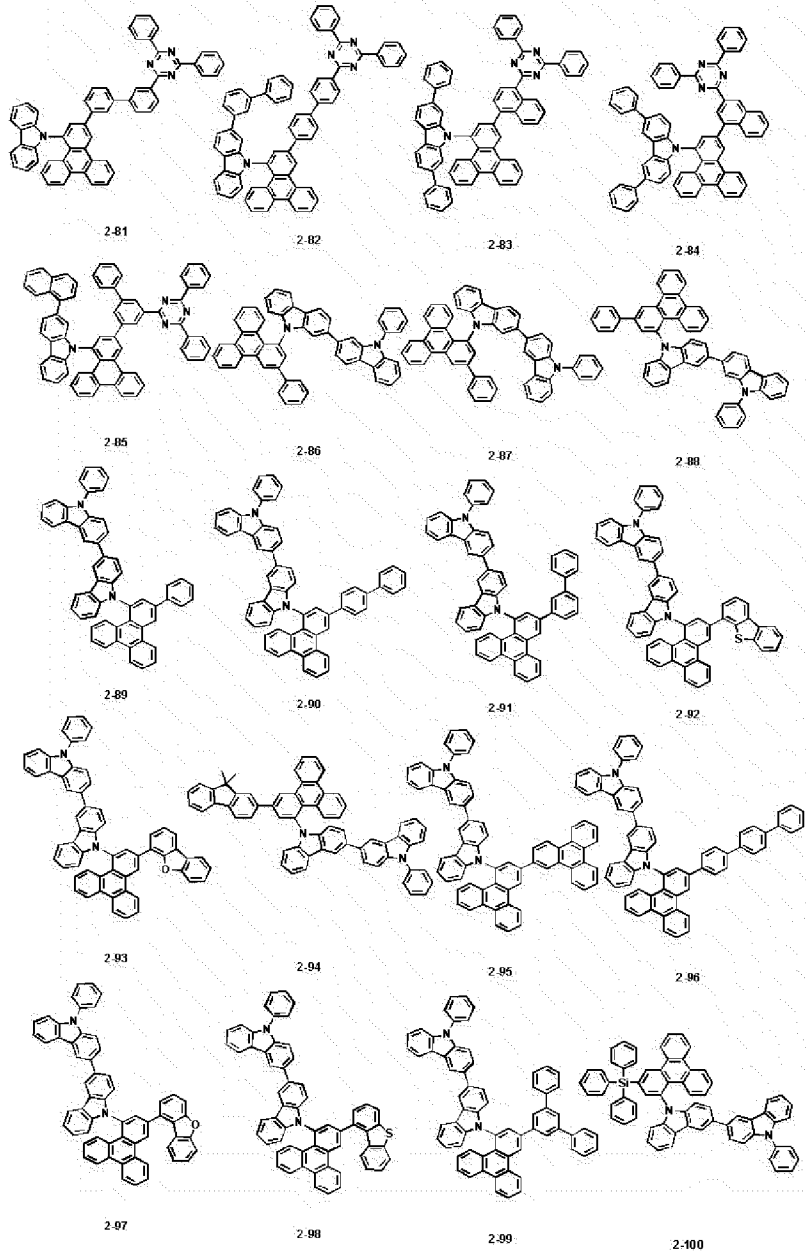


2-59



2-60

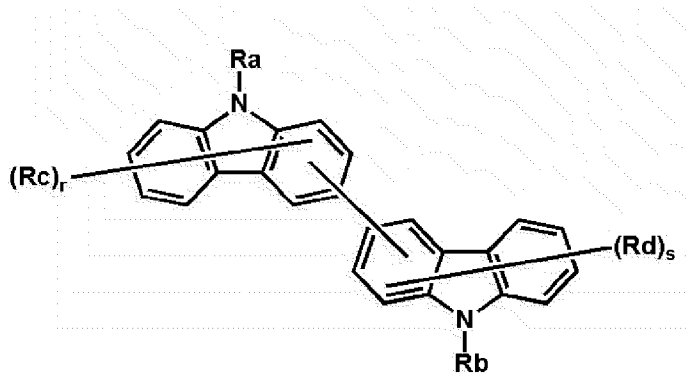




[청구항 9] 제1 전극; 상기 제1 전극과 대향하여 구비된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 발광 소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상은 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 따른 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 유기물층은 하기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 추가로 포함하는 것인 유기 발광 소자:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

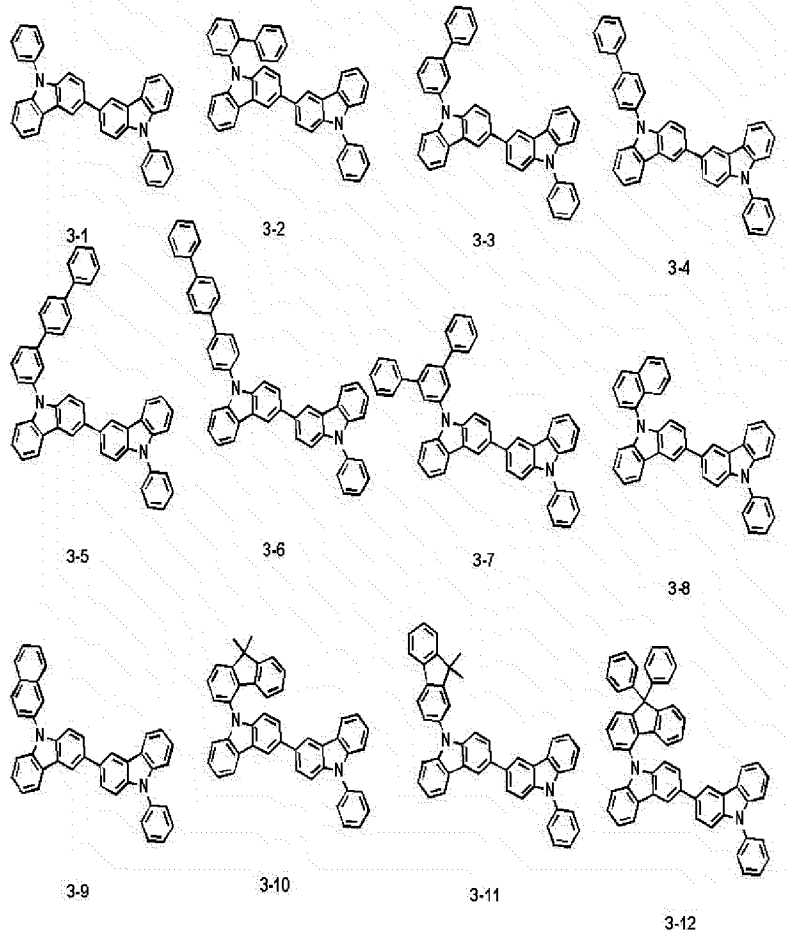
Rc 및 Rd는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiR₁₀₁R₁₀₂R₁₀₃; -P(=O)R₁₀₁R₁₀₂; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하며,

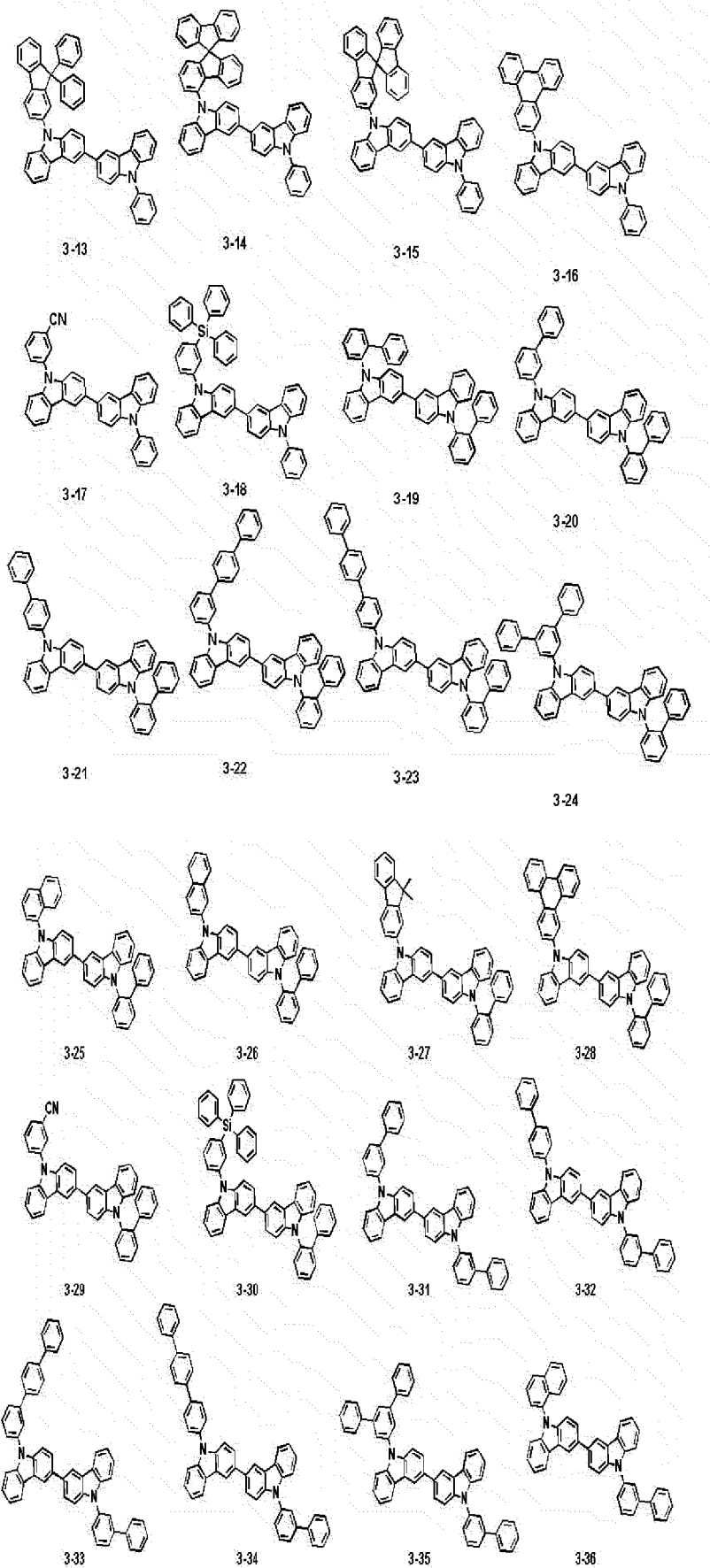
R₁₀₁, R₁₀₂, 및 R₁₀₃는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,

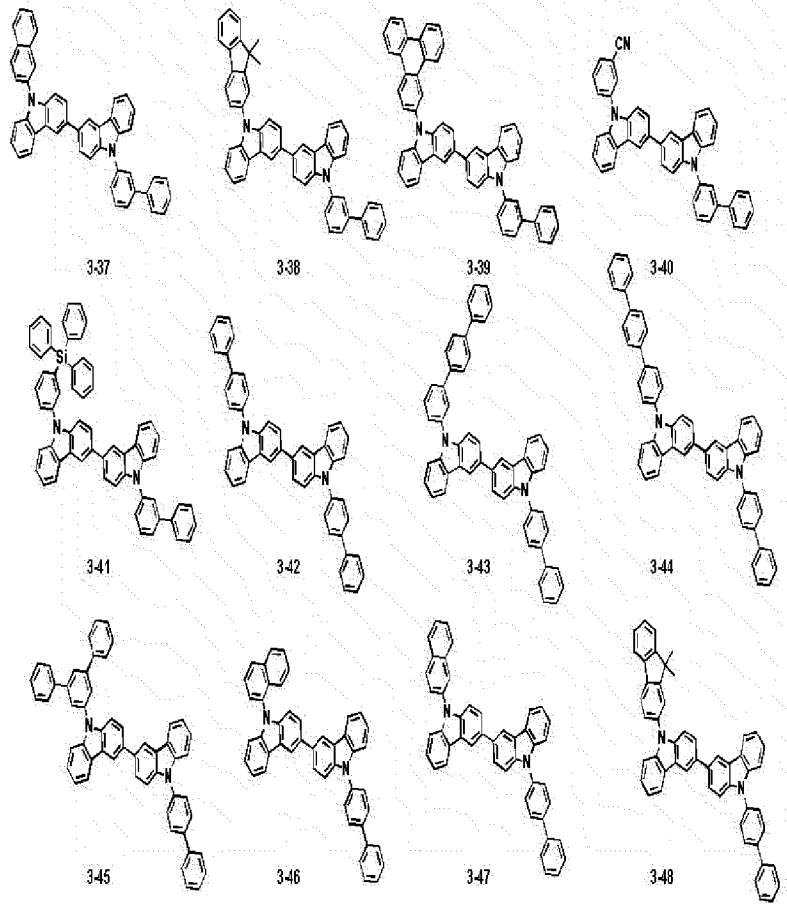
Ra 및 Rb는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

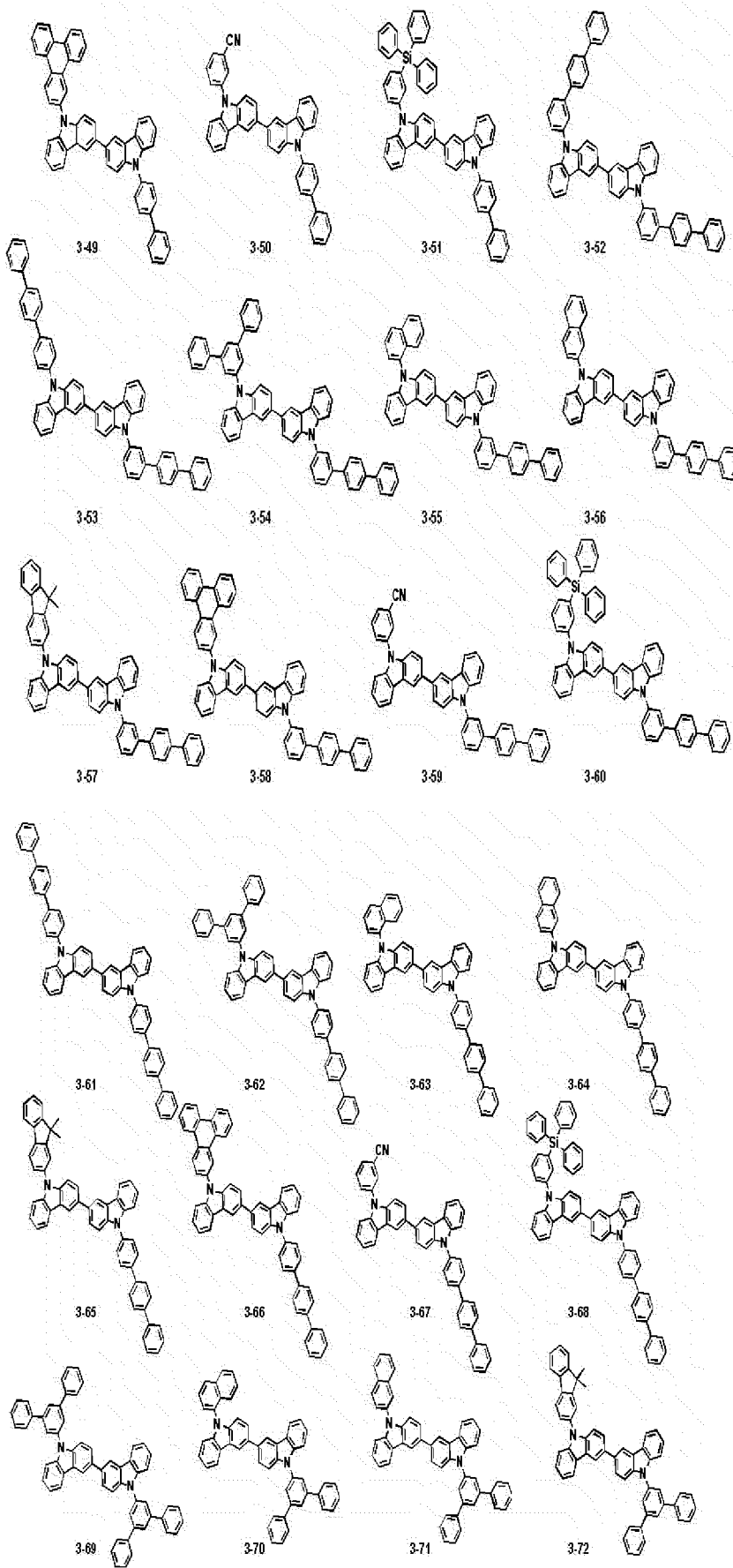
r 및 s는 0 내지 7의 정수이다.

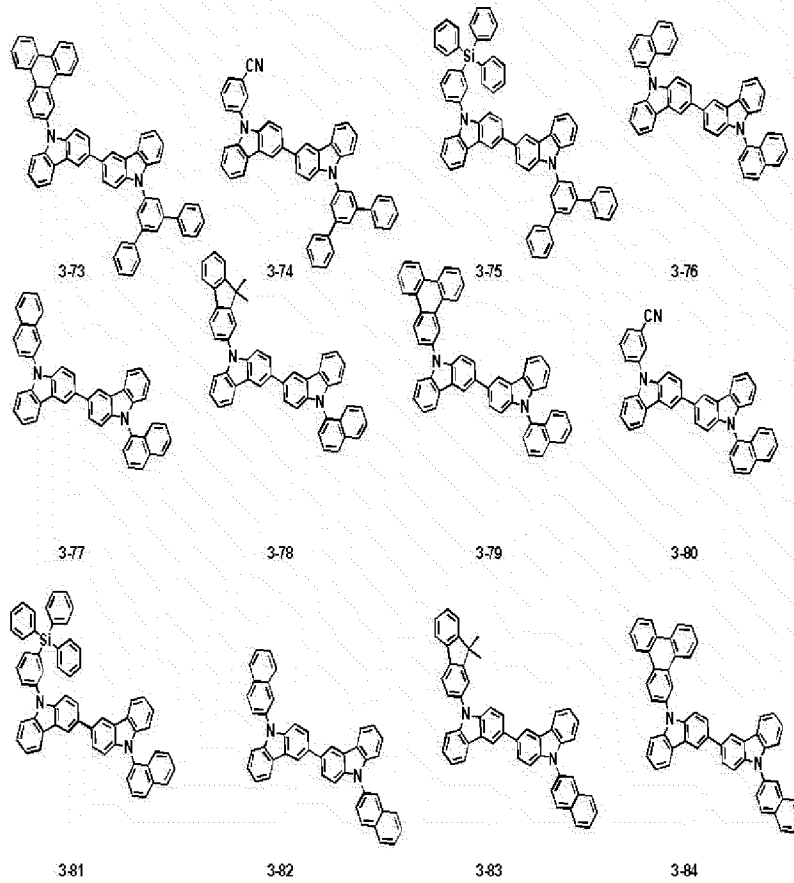
[청구항 11] 청구항 10에 있어서, 상기 화학식 2는 하기 헤테로고리 화합물 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기 발광 소자:

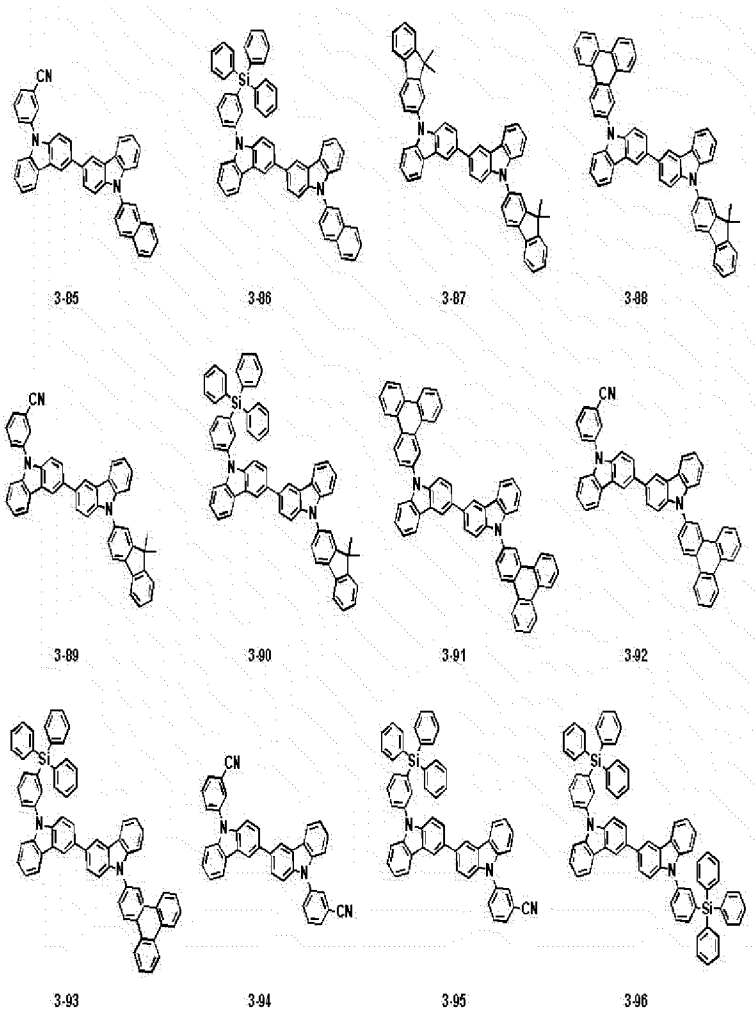


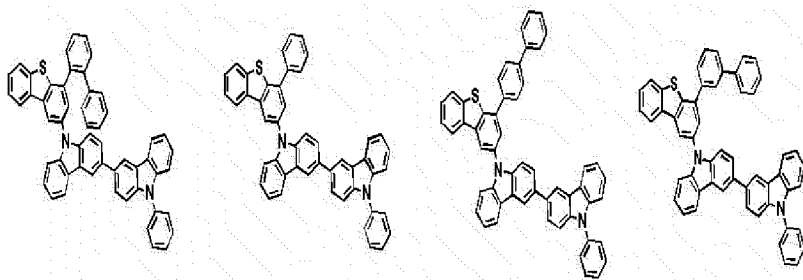










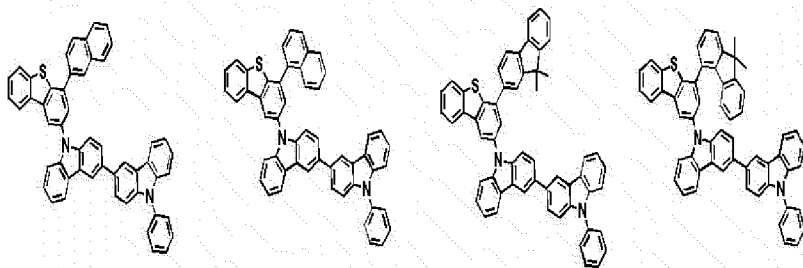


41

42

43

44

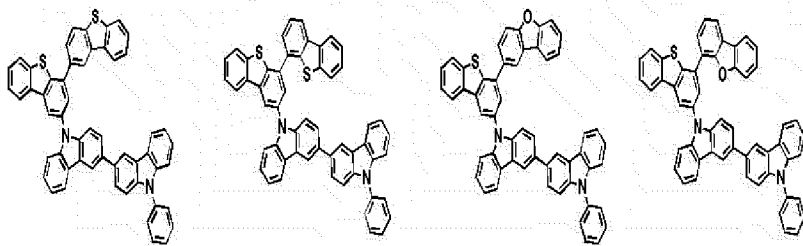


45

46

47

48

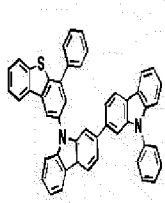


49

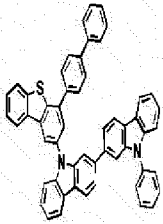
440

441

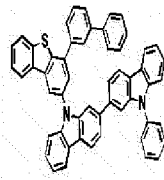
442



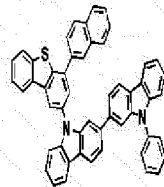
4-13



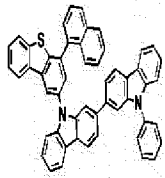
4-14



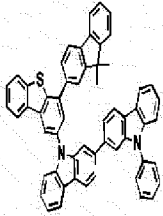
4-15



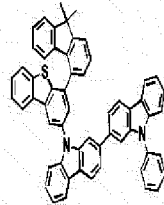
4-16



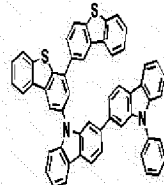
4-17



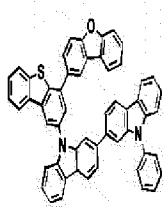
4-18



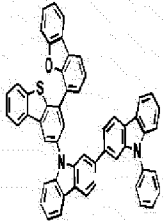
4-19



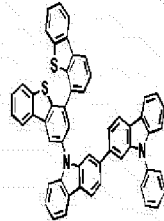
4-20



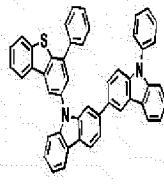
4-21



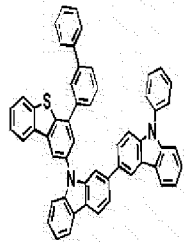
4-22



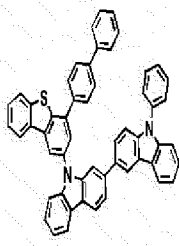
4-23



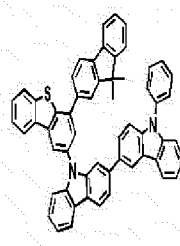
4-24



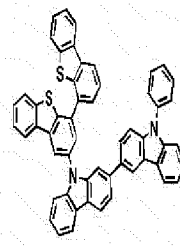
4-25



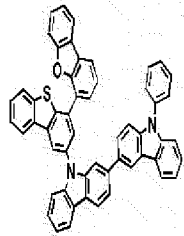
4-26



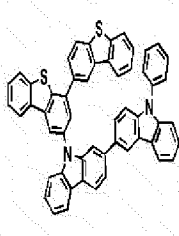
4-27



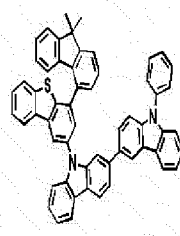
4-28



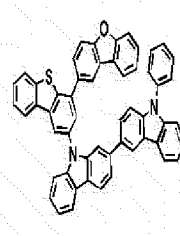
4-29



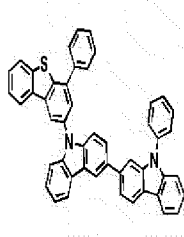
4-30



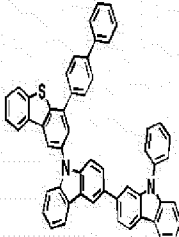
4-31



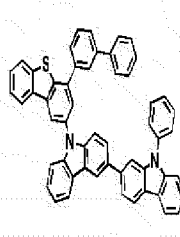
4-32



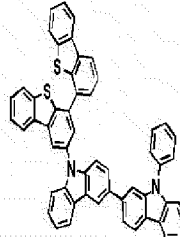
4-33



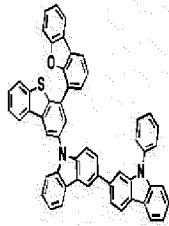
4-34



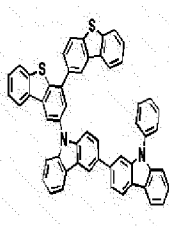
4-35



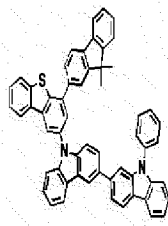
4-36



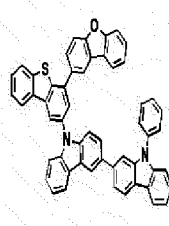
4-37



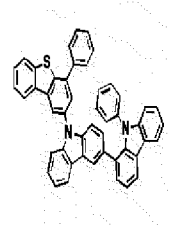
4-38



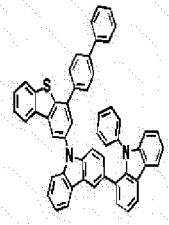
4-39



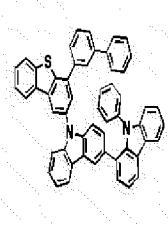
4-40



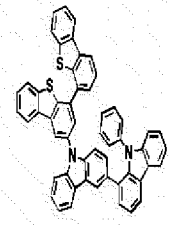
4-41



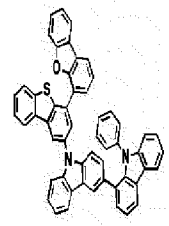
4-42



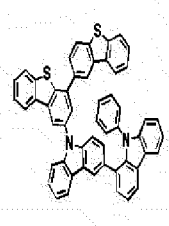
4-43



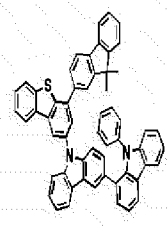
4-44



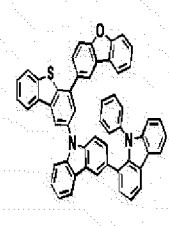
4-45



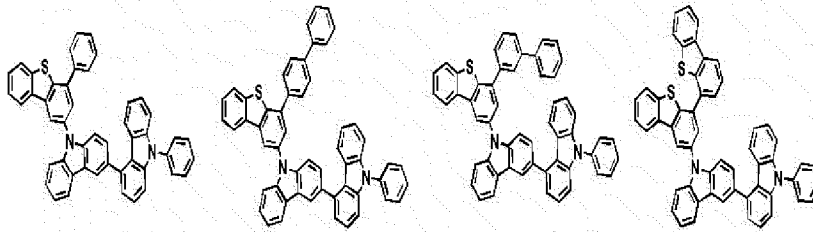
4-46



4-47



4-48

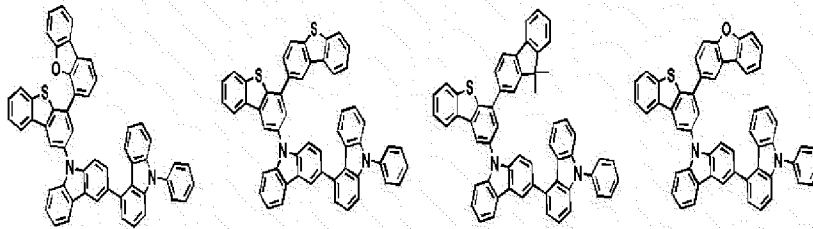


4-49

4-50

4-51

4-52

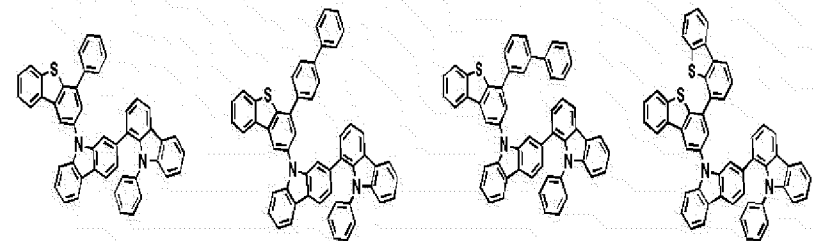


4-53

4-54

4-55

4-56

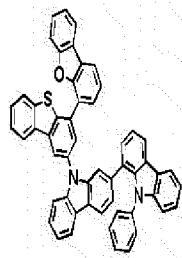


4-57

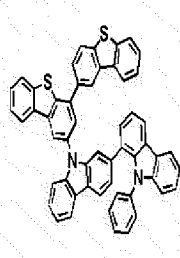
4-58

4-59

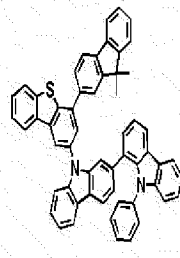
4-60



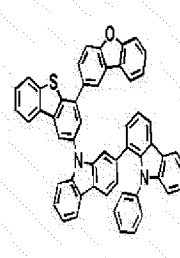
4-61



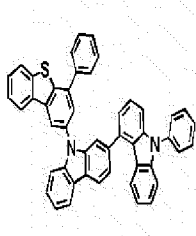
4-62



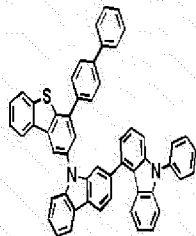
4-63



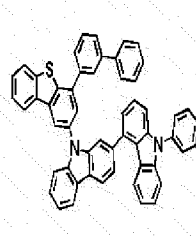
4-64



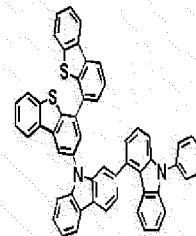
4-65



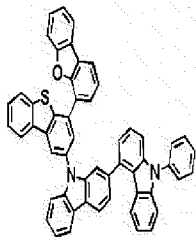
4-66



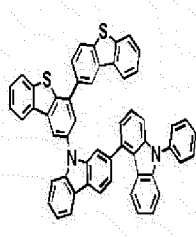
4-67



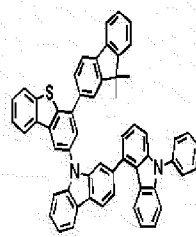
4-68



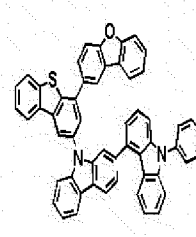
4-69



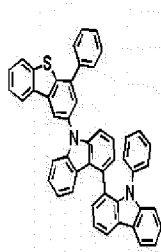
4-70



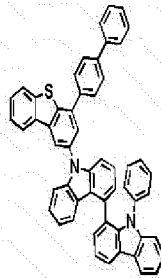
4-71



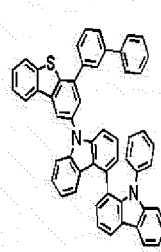
4-72



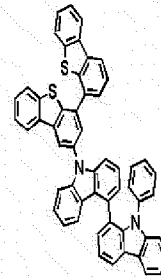
4-73



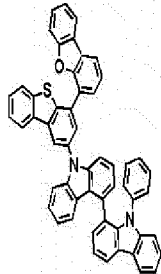
4-74



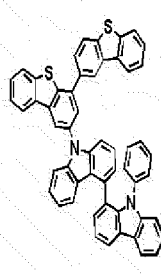
4-75



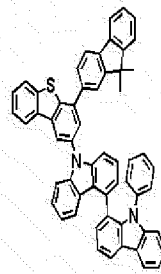
4-76



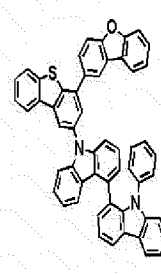
4-77



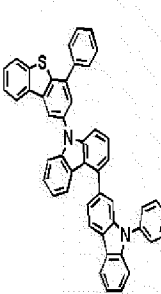
4-78



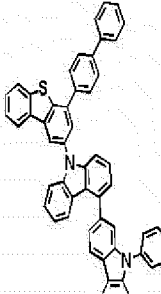
4-79



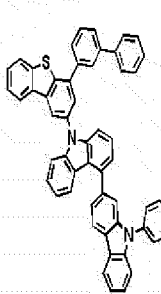
4-80



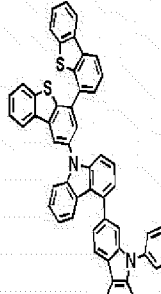
4-81



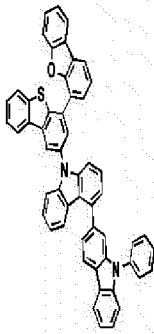
4-82



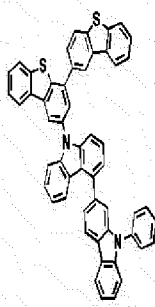
4-83



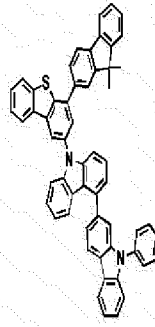
4-84



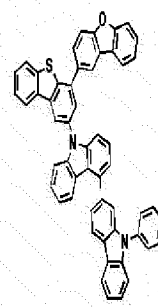
4-85



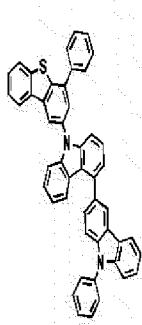
4-86



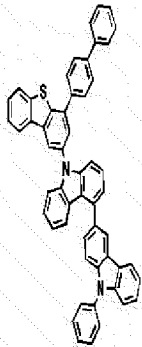
4-87



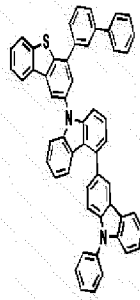
4-88



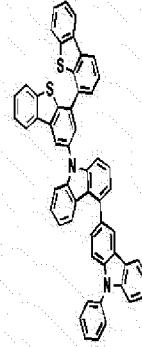
4-89



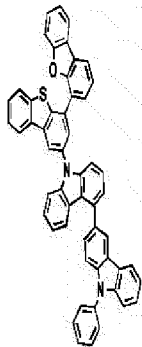
4-90



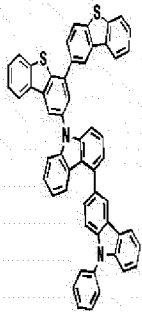
4-91



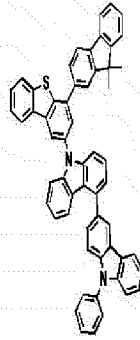
4-92



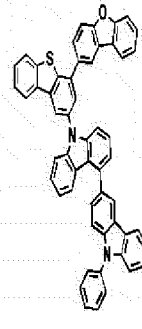
4-93



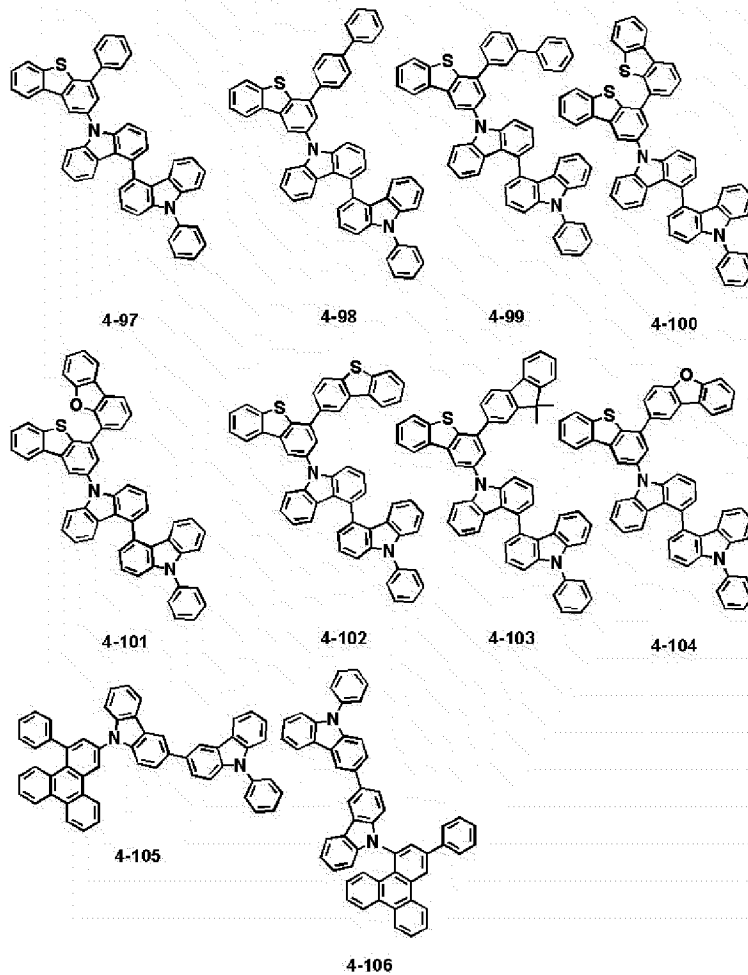
4-94



4-95

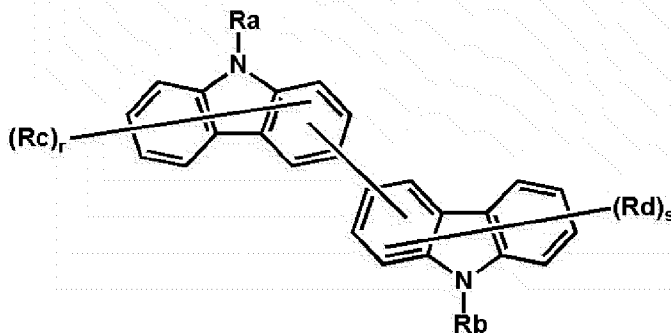


4-96



- [청구항 12] 청구항 10에 있어서, 상기 Rc 및 Rd는 수소인 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,
상기 Ra 및 Rb는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C40의 헤테로아릴기인 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 14] 청구항 9에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 15] 청구항 9에 있어서, 상기 유기물층은 발광층을 포함하고, 상기 발광층은 호스트 물질을 포함하며, 상기 호스트 물질은 상기 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 16] 청구항 9에 있어서, 상기 유기 발광 소자는 발광층, 정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층, 전자저지층 및 정공저지층으로 이루어진 균에서 선택되는 1층 또는 2층 이상을 더 포함하는 것인 유기 발광 소자.
- [청구항 17] 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 헤테로고리 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물을 포함하는 것인 유기 발광 소자의 유기물층용 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

Rc 및 Rd는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; -SiR₁₀₁R₁₀₂R₁₀₃; -P(=O)R₁₀₁R₁₀₂; 및 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 서로 인접하는 2 이상의 기는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소 고리 또는 치환 또는 비치환된 헤테로 고리를 형성하며,

R₁₀₁, R₁₀₂, 및 R₁₀₃는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; -CN; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이며,

Ra 및 Rb는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기이고,

r 및 s는 0 내지 7의 정수이고,

r 및 s가 각각 2 이상의 정수인 경우, 괄호 내 치환기는 서로 같거나 상이하다.

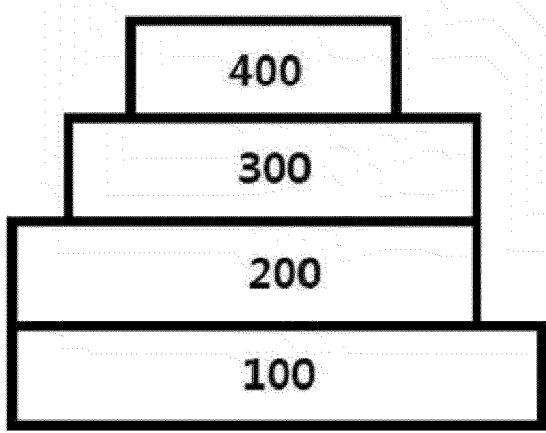
[청구항 18] 청구항 17에 있어서, 상기 조성물 내 상기 헤테로고리 화합물: 상기 화학식 2로 표시되는 헤테로고리 화합물의 중량비는 1: 10 내지 10: 1인 것인 유기 발광 소자의 유기물층용 조성물.

[청구항 19] 기판을 준비하는 단계;
상기 기판 상에 제1 전극을 형성하는 단계;
상기 제1 전극 상에 1층 이상의 유기물층을 형성하는 단계; 및
상기 유기물층 상에 제2 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

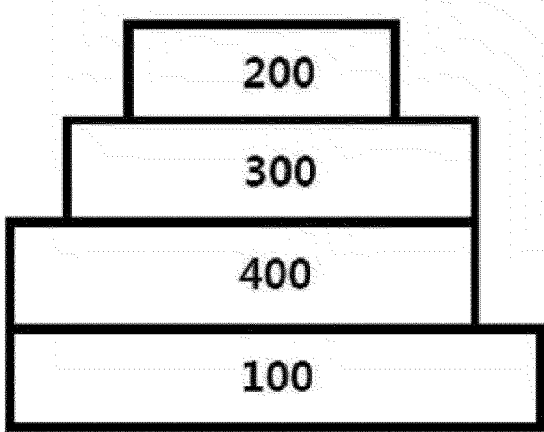
상기 유기물층을 형성하는 단계는 청구항 17에 따른 유기물층용 조성물을 이용하여 1층 이상의 유기물층을 형성하는 단계를 포함하는 것인 유기 발광 소자의 제조 방법.

[청구항 20] 청구항 19에 있어서, 상기 유기물층을 형성하는 단계는 상기 화학식 1의 헥테로고리 화합물 및 상기 화학식 2의 헥테로고리 화합물을 예비 혼합(pre-mixed)하여 열 진공 증착 방법을 이용하여 형성하는 것인 유기 발광 소자의 제조 방법.

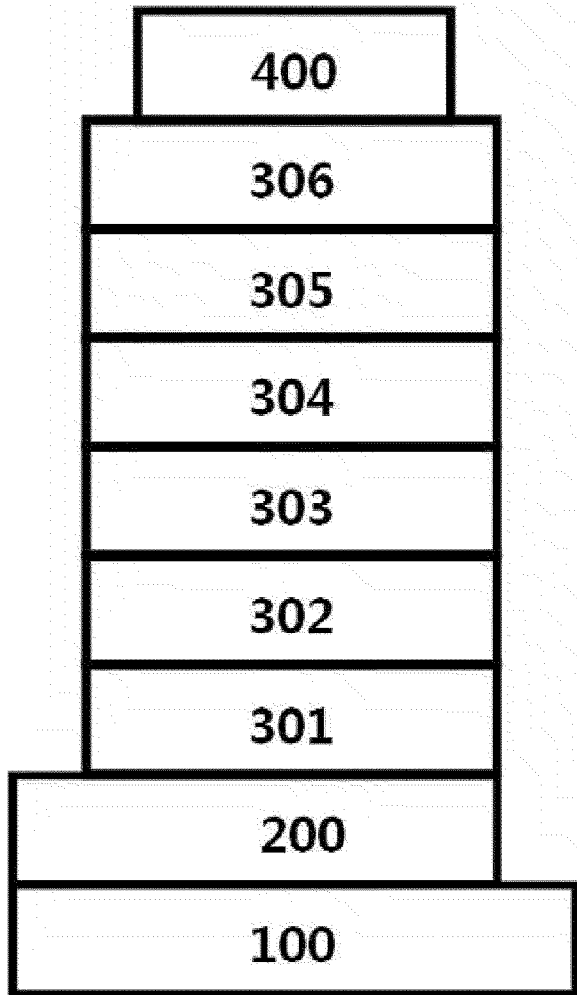
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/007335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 403/10(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i, C07D 409/14(2006.01)i, C07D 405/14(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 403/10; C07D 239/26; C07D 251/24; C09K 11/06; H01L 51/50; H05B 33/14; C07D 403/14; C07D 409/14; C07D 405/14; H01L 51/00; H01L 51/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: triphenylene, amine group, hetero cyclic, OLED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018-087346 A1 (MERCK PATENT GMBH.) 17 May 2018 See claims 1, 15, 19; pages 5, 62-67, 91-96, 155, 156; chemical formulas 3, 27.	1-20
X	KR 10-2010-0045587 A (ELM CO., LTD.) 04 May 2010 See claims 1-7; paragraphs [0016], [0017]; table 4; compound II-052.	1-9,14-16
X	KR 10-2010-0041043 A (DOW ADVANCED DISPLAY MATERIALS, LTD.) 22 April 2010 See claims 1, 7-15; paragraphs [0081], [0110]; compound 665.	1-9,14-16
X	KR 10-2009-0132352 A (ELM CO., LTD. et al.) 30 December 2009 See claims 1-6; chemical formula I-091.	1-9,14-16
A	WO 2018-095390 A1 (GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) 31 May 2018 See the entire document.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

18 SEPTEMBER 2019 (18.09.2019)

Date of mailing of the international search report

18 SEPTEMBER 2019 (18.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/007335

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2018-087346 A1	17/05/2018	CN 109890938 A KR 10-2019-0085041 A TW 201833100 A	14/06/2019 17/07/2019 16/09/2018
KR 10-2010-0045587 A	04/05/2010	KR 10-1023623 B1	22/03/2011
KR 10-2010-0041043 A	22/04/2010	CN 101805266 A CN 101805266 B EP 2175005 A1 JP 2010-132638 A JP 2015-120692 A TW 201030122 A US 2010-0108997 A1	18/08/2010 07/01/2015 14/04/2010 17/06/2010 02/07/2015 16/08/2010 06/05/2010
KR 10-2009-0132352 A	30/12/2009	KR 10-0990805 B1	29/10/2010
WO 2018-095390 A1	31/05/2018	CN 109790130 A	21/05/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 403/10(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i, C07D 409/14(2006.01)i, C07D 405/14(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 403/10; C07D 239/26; C07D 251/24; C09K 11/06; H01L 51/50; H05B 33/14; C07D 403/14; C07D 409/14; C07D 405/14; H01L 51/00; H01L 51/56

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 트리페닐렌(triphenylene), 아민기(amine), 헤테로고리(hetero cyclic), 유기발광소자(OLED)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2018-087346 A1 (MERCK PATENT GMBH) 2018.05.17 청구항 1, 15, 19; 페이지 5, 62-67, 91-96, 155, 156; 화학식 3, 27 참조.	1-20
X	KR 10-2010-0045587 A (주식회사 이엘엠) 2010.05.04 청구항 1-7; 단락 [0016], [0017]; 표 4; 화합물 II-052 참조.	1-9, 14-16
X	KR 10-2010-0041043 A (다우어드밴스드디스플레이머티리얼 유한회사) 2010.04.22 청구항 1, 7-15; 단락 [0081], [0110]; 화합물 665 참조.	1-9, 14-16
X	KR 10-2009-0132352 A (주식회사 이엘엠 등) 2009.12.30 청구항 1-6; 화학식 I-091 참조.	1-9, 14-16
A	WO 2018-095390 A1 (GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) 2018.05.31 전체 문헌 참조.	1-20

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 09월 18일 (18.09.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 09월 18일 (18.09.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2018-087346 A1	2018/05/17	CN 109890938 A KR 10-2019-0085041 A TW 201833100 A	2019/06/14 2019/07/17 2018/09/16
KR 10-2010-0045587 A	2010/05/04	KR 10-1023623 B1	2011/03/22
KR 10-2010-0041043 A	2010/04/22	CN 101805266 A CN 101805266 B EP 2175005 A1 JP 2010-132638 A JP 2015-120692 A TW 201030122 A US 2010-0108997 A1	2010/08/18 2015/01/07 2010/04/14 2010/06/17 2015/07/02 2010/08/16 2010/05/06
KR 10-2009-0132352 A	2009/12/30	KR 10-0990805 B1	2010/10/29
WO 2018-095390 A1	2018/05/31	CN 109790130 A	2019/05/21