

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0069089  
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년06월21일

(21) 출원번호 10-2004-0108182  
(22) 출원일자 2004년12월17일

(71) 출원인 주식회사 두산  
서울 중구 을지로6가 18-12  
(72) 발명자 이지훈  
충북 충주시 목행동 세종 참사랑아파트 105동 504호  
박중욱  
서울 양천구 신정동 328(8/7) 목동신시가지아파트 1332-1001  
(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 전계 발광 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계발광소자

요약

본 발명은 유기 전계 발광소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 전계 발광 소자용 화합물에 관한 것으로 상기 화합물은 특정 화학식을 가지는 모노머, 이들의 올리고머 화합물, 및 이들의 폴리머를 포함한다.

대표도

도 4

색인어

유기EL, 발색화합물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자 구성도를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예 3에 따라 제조된 화학식 16의 화합물의 UV-Vis 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 3은 실시예 3에 따라 제조된 화학식 16의 화합물의 PL 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 3에 따라 제조된 화학식 16의 화합물의 EL 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- 1: 기관 2: 양극
- 3: 정공 주입층 4: 정공 수송층
- 5: 발광층 6: 전자 수송층
- 7: 전자 주입층 8: 음극

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

[산업상 이용분야]

본 발명은 전계 발광 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자(Organic Electroluminescence Display)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 전계 발광 소자(EL Display)의 정공(hole) 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 화합물 및 이를 포함하는 고효율의 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[종래기술]

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극 선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널 (Plazma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 발광 다이오드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서 알루미늄 퀴논(alumina quinone)이라는 ??-공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다. 유기물의 경우 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질 합성이 용이하여 칼라 튜닝(color tuning)이 가능한 장점을 가지고 있는 반면 기계적 강도가 낮아 열에 의한 결정화가 일어나는 단점이 있다.

전계 발광 소자에 사용되는 유기 재료로는 저분자 유기 재료와 고분자 유기 재료로 나뉘어진다. 저분자 유기 재료로는 디아민, N,N'-비스-(4-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(N,N'-bis-(4-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine; TPD) 등 디아민 유도체, 페릴렌 테트라카르복실산 유도체, 옥사디아졸 유도체, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔(TPB) 등이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

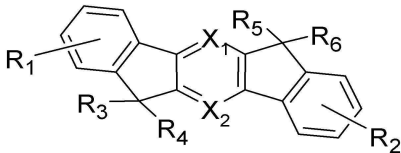
본 발명의 목적은 전계 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 모두에 적용될 수 있는 전계 발광 소자용 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 낮은 전압에서 구동되며, 다양한 색상 구현이 가능하고, 응답속도가 빠른 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

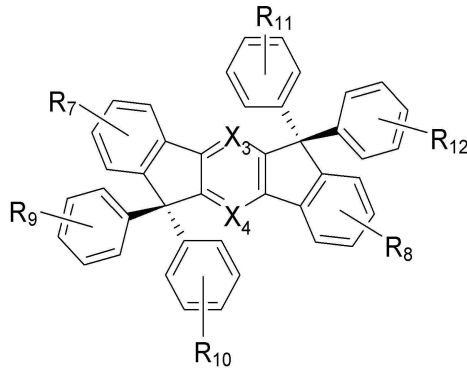
**발명의 구성 및 작용**

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여 하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 모노머, 이들의 올리고머 화합물, 및 이들의 폴리머를 포함하는 전계 발광 소자용 화합물을 제공한다:

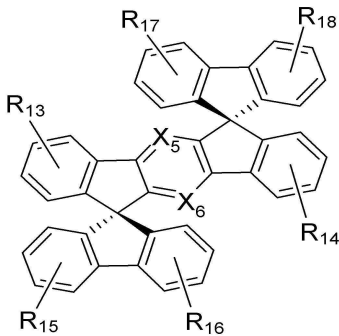
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 N 또는 CR'(여기에서 R'은 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨)으로 이루어진 군에서 선택되고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>중 적어도 하나, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>중 적어도 하나, X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>중 적어도 하나는 N이고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>18</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, -CN, -NO<sub>2</sub>, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 카바졸(carbazole), 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진(phenothiazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사진(phenoxazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사틴(phenoxathiin), 치환되거나 치환되지

않은 아크리딘(acridine), 치환되거나 치환되지 않은 페나자실린(phenazasilin), 치환되거나 치환되지 않은 9-아자-10-게르마-안트라센(9-aza-10-germa-anthracene), SiR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>R<sub>21</sub>, OR<sub>22</sub>, NR<sub>23</sub>R<sub>24</sub> 및 SR<sub>25</sub>으로 이루어진 군에서 선택되고,

R<sub>19</sub> 내지 R<sub>25</sub>는 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된다.

본 발명은 또한 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층 중 어느 하나 또는 이들 모두에 상기 화합물을 적용한 전계 발광 소자를 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 화합물은 전계 발광(EL) 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 전자 주입층에 모두 적용될 수 있는 상기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 모노머, 이들의 올리고머 화합물, 및 이들의 폴리머인 유기 화합물이다. 상기 화합물은 발광특성이 우수하여 발광층에 사용될 수 있다. 즉 발광층에 호스트 또는 도펀트로 사용될 수 있다.

본 발명의 전계 발광 소자용 화합물은 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 또는 이들의 올리고머 또는 호모폴리머, 또는 코폴리머이다.

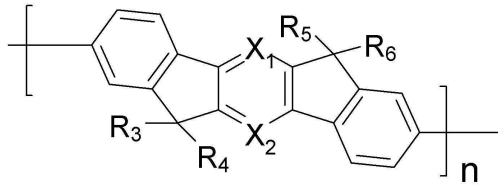
상기 화학식 1 내지 3에서 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 N 또는 CR'(여기에서 R'은 (여기에서 R'은 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨)으로 이루어진 군에서 선택되고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>중 적어도 하나, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>중 적어도 하나, X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>중 적어도 하나는 N이며 모두 질소인 것이 더 바람직하다.

상기 화학식 1 내지 3에서 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>18</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, -CN, -NO<sub>2</sub>, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, 바람직하게는 치환되거나 치환되지 않은 카바졸(carbazole), 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진(phenothiazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사진(phenoxazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사틴(phenoxathiin), 치환되거나 치환되지 않은 아크리딘(acridine), 치환되거나 치환되지 않은 페나자실린(phenazasilin), 치환되거나 치환되지 않은 9-아자-10-게르마-안트라센(9-aza-10-germa-anthracene), SiR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>R<sub>21</sub>, OR<sub>22</sub>, NR<sub>23</sub>R<sub>24</sub> 및 SR<sub>25</sub>으로 이루어진 군에서 선택된다. 상기 치환기는 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, -CH=CH-R<sub>26</sub>(여기에서 R<sub>26</sub>는 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기임)등과 같은 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, F, Cl, Br, 또는 I와 같은 할로젠, 지방족 아민, 방향족 아민 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

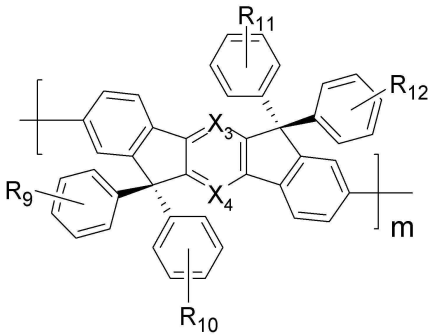
본 발명에서 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기 또는 알콕시기로는 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 알콕시가 바람직하며, 탄소수 1 내지 7의 저급 알킬 또는 알콕시가 더 바람직하다. 상기 사이클로알킬기로는 탄소수 3 내지 12가 바람직하며, 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기가 더 바람직하다. 알케닐기로는 탄소수 2 내지 8의 알케닐기가 바람직하며, 탄소수 2 내지 4의 알케닐기가 더 바람직하다. 알킬닐기로는 탄소수 2 내지 8의 알킬닐기가 바람직하며, 탄소수 2 내지 4의 알킬닐기가 더 바람직하다. 아릴기로는 탄소수 4 내지 30개의 아릴기인 것이 바람직하며, 탄소수 4 내지 20의 아릴기가 더 바람직하고, 탄소수 4 내지 12의 아릴기가 더욱 더 바람직하다. 헤테로아릴기로는 방향족환에 N, S, P, Si 또는 O의 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함하는 탄소수 4 내지 30인 헤테로아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 4 내지 20인 헤테로아릴기가 더 바람직하고 탄소수 4 내지 12인 헤테로아릴기가 더욱 더 바람직하다. 치환된 알킬기, 알콕시기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 및 헤테로아릴기는 이들중 적어도 하나의 수소가 알킬기, 사이클로알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알킬닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, F, Cl, Br 또는 I와 같은 할로젠, 지방족 아민, 방향족 아민 또는 아릴옥시기로 치환된 것을 의미한다.

본 발명에서는 상기 화학식 1 내지 3으로 나타내어지는 화합물을 모노머로 하여 제조된 올리고머, 호모폴리머, 또는 코폴리머도 바람직하게 사용가능하다. 이중 단일 모노머의 올리고머 또는 폴리머는 하기 화학식 4 내지 6으로 나타내어진다:

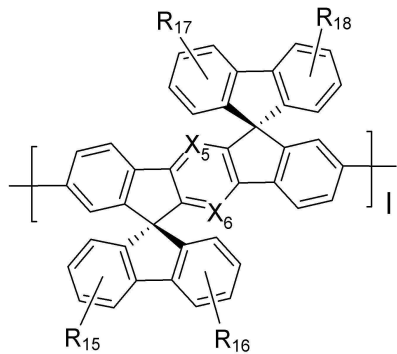
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서,  $X_1$  내지  $X_6$  및  $R_3$  내지  $R_6$ ,  $R_9$  내지  $R_{12}$  및  $R_{15}$  내지  $R_{18}$ 는 상기 화학식 1 내지 3에서와 같으며  $n$ ,  $m$  및  $l$ 은 각각 1 내지 10000의 범위에 있는 것이 바람직하고 1 내지 1000의 범위에 있는 것이 더 바람직하다. 올리고머의 경우에는  $n$ ,  $m$  및  $l$ 이 1 내지 10의 범위에 있는 것이 바람직하고 폴리머의 경우에는  $n$ ,  $m$  및  $l$ 이 1 내지 1000의 범위에 있는 것이 바람직하다.

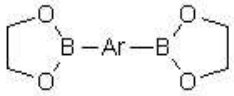
상기 올리고머 또는 코폴리머는 화학식 1 내지 3의 화합물을 모노머로 사용하고 Ni(0) 또는 Pd(0) 등의 금속촉매를 사용하여 용액 중합하여 제조할 수 있다. 상기 촉매로는 Ni(COD)<sub>2</sub> [Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)], Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)], PdCl<sub>2</sub> [Palladium(II) chloride], FeCl<sub>3</sub> [Iron(III) chloride] 등을 사용할 수 있다.

상기 화학식 1 내지 3의 화합물의 중합시 하기 화학식 7 내지 8의 화합물을 함께 중합하여 제조할 수 있다. 일반적으로 이들 중합은 Yamamoto 또는 Suzuki중합법 등을 이용하여 이루어질 수 있다.

[화학식 7]

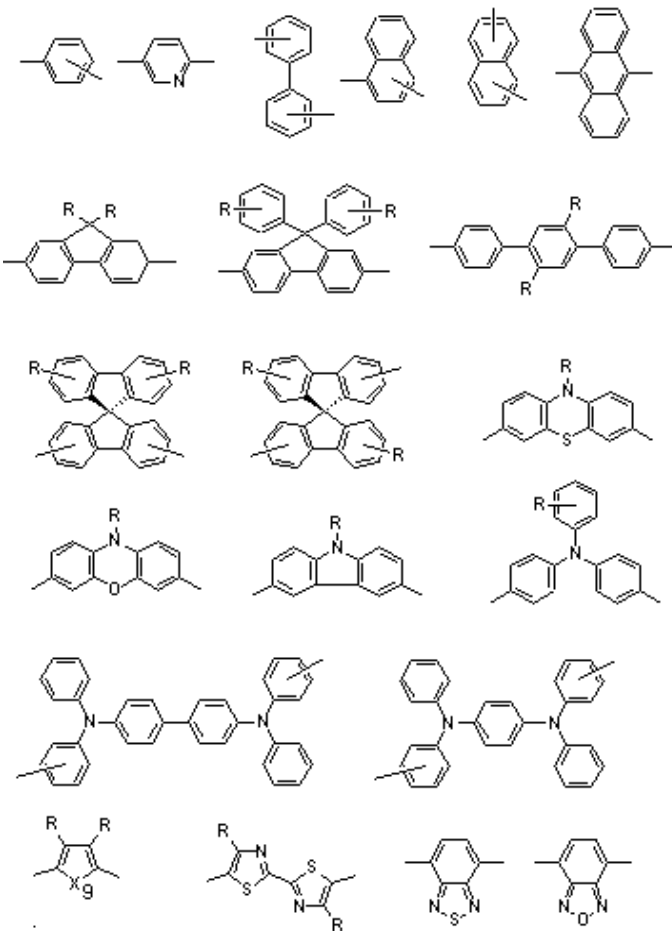


[화학식 8]



상기 식에서 Ar은 치환되거나 치환되지 않은 방향족기(aromatic group) 또는 이종원자가 한개 이상 방향족 링에 포함된 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이고 X<sub>7</sub> 및 X<sub>8</sub>은 반응성 관능기로서 바람직하게는 각각 독립적으로 할로겐, 보레이트, 보로닉에시드(Boronic acid; BOOH), 및 OTf이다. 또한 X<sub>7</sub> 및 X<sub>8</sub>는 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수도 있다. 이들의 탄소수는 위에서 설명된 바와 같이 정의될 수 있다. X<sub>7</sub> 및 X<sub>8</sub>가 반응성 관능기가 아닌 경우에는 산화제 또는 환원제를 첨가하여 중합반응을 진행할 수 있다.

상기 방향족기는 탄소수 4 내지 30의 방향족기가 바람직하고, 탄소수 4 내지 20의 방향족기인 것이 더 바람직하고 상기 헤테로방향족기는 탄소수 4 내지 14의 헤테로방향족기인 것이 바람직하며, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기가 하나 이상 치환될 수 있다. 상기 Ar의 바람직한 예는 다음과 같다.



상기 식에서 R은 각각 수소원자, 탄소수 1 내지 12의 선형, 가지형 또는 고리형 알킬기 또는 알콕시기, 또는 탄소수 4 내지 20, 바람직하게는 탄소수 4 내지 14의 방향족기이며, 상기 방향족기는 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 알콕시기 또는 아민기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 가질 수 있으며, X<sub>9</sub>은 N, O, S, 및 Si으로 이루어진 군에서 선택된다.

화학식 1 내지 3의 모노머중 적어도 어느 하나와 화학식 7 또는 8의 모노머의 몰비를 1 : 0.01 내지 100으로 조절하는 것이 바람직하고, 1:0.05 내지 20으로 조절하는 것이 더 바람직하다.

본 발명에 따른 상기 화합물은 일함수가 큰 ITO(산화인듐주석)로 되어 있는 정공을 주입하는 양극과 알루미늄, 리튬플루오라이드/알루미늄, 구리, 은, 칼슘, 금, 마그네슘 등과 같은 다양한 일함수의 금속 및 마그네슘과 은의 합금, 알루미늄과 리튬의 합금으로 되어 있는 전자를 주입하는 음극 사이에 적용된다. 본 발명의 화합물은 전계 발광 소자의 정공주입층, 정공 수송층, 전자수송층, 전자 주입층, 전자 수송층 중 어느 하나 또는 이들 모두에 적용될 수 있다.

도 1은 전계 발광 소자의 구조를 나타내는 것으로 기관(1) 위에 양극 물질을 코팅하여 양극(2)을 형성한다. 상기 기관(1)으로는 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리, 플라스틱, 석영, 세라믹 또는 실리콘 등과 같은 물질이 사용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 양극 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO<sub>2</sub>), 산화아연(ZnO) 등을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 양극(2) 위에 양극의 표면을 보상해주며 정공의 주입과 흐름을 도와주기 위한 버퍼(buffer) 층을 형성시킬 수 있다. 버퍼(buffer)로 사용되는 물질은 고분자 물질로는 도핑된 폴리아닐린(PANI)과 도핑된 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)을 사용하고 저분자 물질은 alpha-CuPc를 사용할 수 있다. PANI와 PEDOT는 스핀 코팅(spin coating) 방법으로 두께가 20 nm 내지 150 nm 범위의 박막을 만들고 alpha-CuPc는 진공 증착으로 두께 20 nm 내지 100 nm 범위의 박막을 만든다.

상기 양극 또는 버퍼층이 형성된 양극의 상부에 정공 주입층 물질을 진공열 증착, 또는 스핀 코팅하여 정공 주입층(HIL; 3)을 형성한다. 상기 정공 주입층 물질로는 특별히 제한되지 않으며 CuPc 또는 스타버스트(Starburst)형 아민류인TCTA, m-MTDATA, m-MTDAPB를 정공 주입층(3)으로 사용할 수 있다.

상기 정공 주입층(3) 위에 진공열 증착 또는 스핀 코팅하여 정공 수송층(HTL; 4)을 형성시킨다. 상기 정공 수송층 물질은 특별히 제한되지 않는 것이며, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘, N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl- benzidine :a-NPB)등이 사용된다.

상기 정공 수송층(4) 위에 발광재료를 진공열 증착이나 스핀코팅하여 발광층(EML; 5)을 형성시킨다. 상기 발광층 위에 진공증착 또는 스핀 코팅으로 전자 수송층(ETL; 6)을 형성시킨다. 전자 수송층 재료로는 Alq<sub>3</sub> 또는 Bu-PBD를 사용할 수 있다.

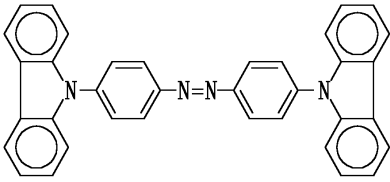
또한 전자 수송층(6) 위에 전자 주입층(EIL; 7)이 선택적으로 적층될 수 있으며 이는 특별히 재료를 제한하지 않는다. 상기 전자 주입층 형성물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다. 그리고 나서, 전자 주입층 상부에 음극 형성용 금속을 진공열 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 EL소자가 완성된다. 여기에서 음극 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag)등이 이용된다. 또한 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 음극을 사용할 수 있다.

본 발명의 화합물은 유기 EL 소자의 정공 주입층(3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 수송층(6) 및 전자 주입층(7)의 어느 층에도 적용될 수 있다. 특히 정공 주입층(3)과 정공 수송층(4)에 바람직하게 적용될 수 있다.

본 발명의 화합물이 발광층에 호스트 또는 도핑제로 사용될 수 있다. 상기 화합물이 호스트로 사용되는 경우 공액 이중결합을 가지는 유기 화합물과 같은 도핑제와 함께 혼합되어 사용될 수도 있다. 상기 도핑제는 공액 이중결합을 갖는 유기 화합물로서 피도핑 물질보다 에너지갭이 적어 최대 파장치가 피도핑 물질보다 적고 에너지 전이가 잘되며 발색단 특성을 갖는 물질이다. 상기 도핑제의 예로는 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 페릴렌(perylene), 카바졸, 카바졸 유도체, 쿠마린계 화합물 및 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulodiny-9-enyl)-4H-pyran; DCJT)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다.

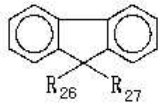
상기 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB)은 하기 화학식 9를 가진다:

[화학식 9]



상기 플루오레닐디아세틸렌(FDA)은 하기 화학식 10을 가진다:

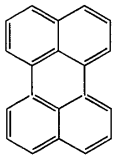
[화학식 10]



상기 식에서 R<sub>26</sub> 및 R<sub>27</sub>는 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 아릴기, 사이클로알킬기, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

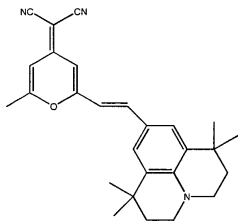
상기 페릴렌은 하기 화학식 11를 가진다:

[화학식 11]



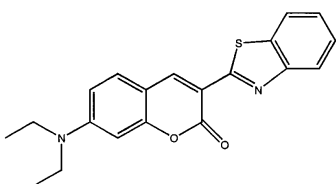
상기 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란은 하기 화학식 12을 가진다:

[화학식 12]



상기 쿠마린계 화합물로는 하기 화학식 13을 가지는 쿠마린 6(exciton사 제품)가 바람직하게 사용될 수 있다.

[화학식 13]



상기 도핑제는 결정화도, 열적 안정성, 용해성 등 필요한 물성을 얻기 위하여 하나 이상의 치환기를 가지도록 할 수 있다.

디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 페릴렌(perylene), 카바졸 및 카바졸 유도체는 블루 도핑제(blue dopant)로, 쿠마린계 화합물은 그린 도핑제(green dopant)로, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란은 레드 도핑제(red dopant)로 사용된다. 상기 도핑제중 하나 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

본 발명의 화합물이 도핑제로 사용하는 경우에는 기존의 발색재료가 모두 사용될 수 있다.

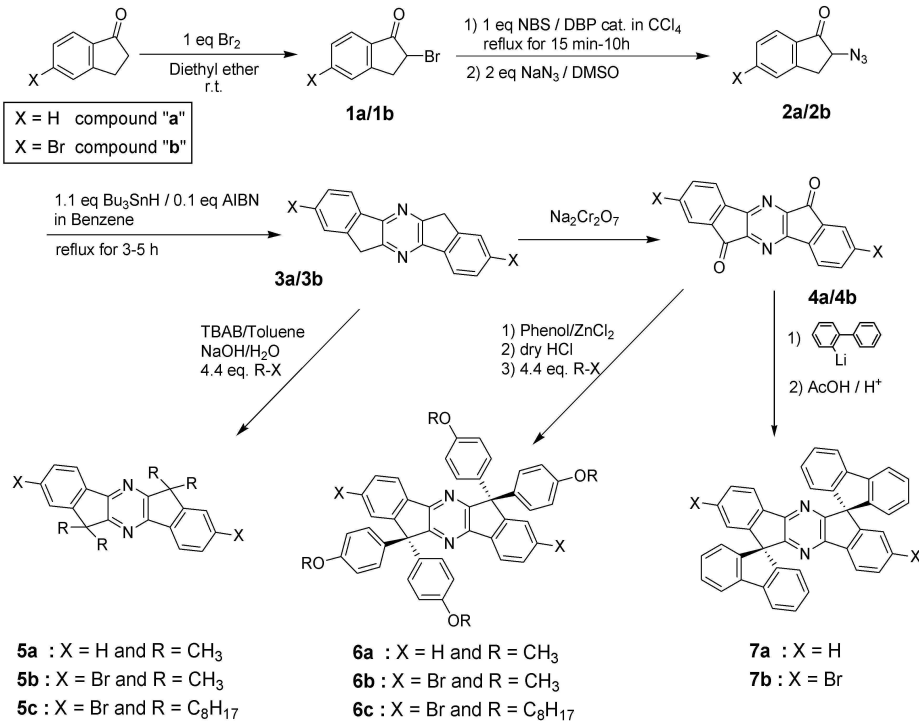
상기 도핑제의 사용량은 발색 화합물과 도핑제의 총량에 대하여 0.1 내지 30 중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 5 내지 30 중량%로 사용하는 것이 더 바람직하고, 5 내지 10 중량%로 사용되는 것이 가장 바람직하다.

[실시예]

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

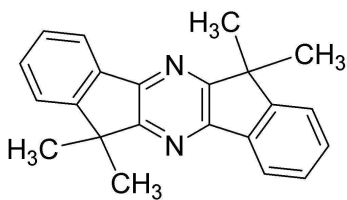
하기 실시예 1 내지 9의 화합물을 합성하기 위한 반응은 하기 반응식 1과 같다.

[반응식 1]



실시예 1 : 화학식 14(5a)의 합성

[화학식 14]



i) 2-브로모-인단-1-온(2-bromo-indan-1-one)(1a)의 합성

500 ml의 플라스크에 1-인단은 25 g(189 mmol)과 *N*-bromosuccimide 33.6 g(189 mmol), 소량의 디벤조일퍼옥사이드(dibenzoylperoxide)를 첨가한 후 50~60 °C에서 2시간동안 교반시켰다. 반응이 진행됨에 따라서 용액의 색깔이 진한 노랑색으로 변하였다. 반응이 종료된 후 온도를 상온으로 식히고 감압여과를 실시하여 succimide를 제거하였다. 감압여과의 여액을 농축하고 컬럼 크로마토그래피를 (CHCl<sub>3</sub> : n-Hexane = 1 : 1) 실시하여 노랑색의 액체 상태인 생성물 33 g (82 %)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : d 7.82(1H, d, *J*=7.5Hz), 7.65(1H, t, *J*=7.8Hz), 7.42(2H, dt, *J*=7.8Hz), 4.63(1H, dd, *J*=7.5, 3.3Hz), 3.82(1H, dd, *J*=18, 7.8Hz), 3.40(1H, dd, *J*=18.3, 3Hz)

ii) 2-Azido-indan-1-one(2a)의 합성

500ml의 플라스크에 2-브로모-인단-1-온 15g(71mmol)을 DMSO 200ml에 녹인 후 sodium azide 5.54g(85.2mmol)을 DMSO 200ml에 녹인 용액을 천천히 적가하였다. sodium azide 용액이 첨가되면서 용액 색깔이 노랑색에서 진한 갈색으로 변하였다. 2시간동안 상온에서 교반시킨 후 물과 에테르를 이용하여 추출을 실시하였다. 추출후 얻은 유기층을 농축하여 진한 갈색의 액체 상태인 생성물 10.7g (87%)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : d 7.79(1H, d, *J*=7.5Hz), 7.65(1H, t, *J*=9Hz), 7.45(2H, m), 4.32(1H, dd, *J*=9, 6Hz), 3.51(1H, dd, *J*=18, 8.1Hz), 2.93(1H, dd, *J*=18, 4.5Hz)

iii) 6,12-Dihydrodiindeno[1,2-b:1,2-e]pyrazine (3a)의 합성

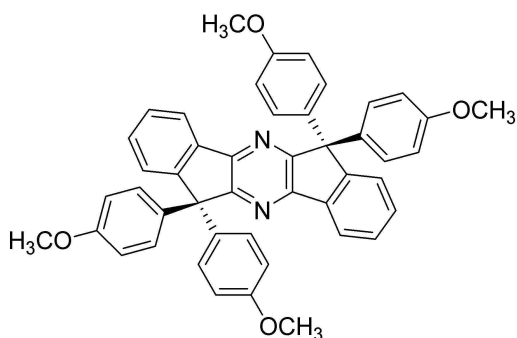
500 ml 플라스크에 2-Azido-indan-1-one 3 g (17.4 mmol)과 AIBN 0.28 g (1.74 mmol)을 벤젠 300 ml에 녹인 후 tributyltin hydride 6.1g (21 mmol)을 첨가 후 질소 기류하에서 24시간 환류하며 교반하였다. 반응이 진행됨에 따라 용액이 연한 빨강색을 나타냈다. 반응용액을 농축 후 에탄올에서 재결정을 실시하여 갈색의 고체인 0.6 g (27 %)의 생성물을 얻었으며 이 고체는 강한 파랑색의 형광을 나타낸다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : d 8.1(2H, d, *J*=7.2Hz), 7.61(2H, d, *J*=6Hz), 7.46(4H, q, *J*=6.6Hz), 4.04(4H, s)

iv) 화학식 14(5a)의 화합물의 합성

6,12-Dihydrodiindeno[1,2-b:1,2-e]pyrazine 3 g(11.7 mmol)와 CH<sub>3</sub>I 7.3 g (4.4eq, 51.48 mmol)을 톨루엔에 50ml에 녹이고 TBAB (tetrabutyl ammonium bromide) 0.19 g(0.59 mmol)을 첨가하였다. NaOH 4.68 g (117 mmol)을 물 25 ml에 녹여 solution을 첨가한 후에 2일 동안 환류시켰다. 반응 후 물과 CHCl<sub>3</sub> 으로 추출을 한 후 유기층을 MgSO<sub>4</sub> 로 건조시킨 후 농축시켜 실리카 겔 컬럼을 통과시키고 3.44 g (94 %)의 생성물, 화학식 14(5a)의 화합물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 을 통하여 확인하였다. m/z : 312.16, CHN 원소분석 C : 84.60, H : 6.44, N : 8.97.

**실시예 2 : 화학식 15(6a)의 화합물의 합성**

[화학식 15]



i) 10,11-Diaza-trans-fluoreacendion(4a)의 합성

6,12-Dihydrodiindeno[1,2-b:1,2-e]pyrazine 0.5 g (1.95 mmol)을 아세트산 50 ml에 녹인 후 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1.16g (3.9 mmol)을 소량씩 첨가한 후 12시간동안 질소기류 하에서 환류하면서 교반하였다. 반응이 진행됨에 따라서 강한 파랑색의

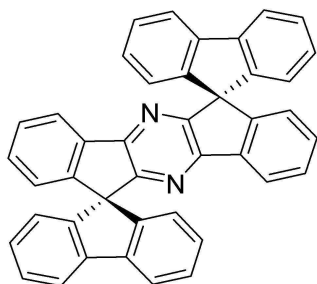
형광성이 없어지는 것을 알 수 있다. 반응 용액의 온도를 상온으로 식힌 후 감압여과를 실시하면서 차가운 메탄올을 사용하여 여러 번 씻어 주었다. 감압여과를 실시한 고체를 건조 후 0.36 g (65 %)의 생성물을 얻을 수 있다.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : d 8.02(2H, d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 8.85(2H, d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 7.72(2H, t,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 7.55(2H, d,  $J=4.5\text{Hz}$ )

ii) 화학식 15(6a)의 화합물의 합성

10,11-Diaza-trans-fluoreacendion 1.51 g (5.3 mmol)에 phenol 2 g(21.4 mmol)과  $\text{ZnCl}_2$  0.3 g(2.2 mmol) 을 첨가하였다. 60 °C 에서 dry HCl을 흘려주면서 2시간동안 반응시킨다. 2시간 후에 다시 1시간동안 60 °C 에서 교반을 실시하였다. 1시간 후에 반응물을 톨루엔으로 씻어준 후에 2.98 g (90 %)의 중간체를 얻었다. 얻어진 중간체 화합물 2.98 g (4.8 mmol)을 아세톤 100 ml에 녹이고  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2 g(14.7 mmol)과  $\text{CH}_3\text{I}$  2.09 g (14.7 mmol), KI 0.4 g (2.45 mmol)을 첨가한 후에 2일 동안 환류시킨다. 반응후에 물과  $\text{CHCl}_3$ 으로 추출을 하여  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 제거하였다. 유기층을  $\text{MgSO}_4$  로 건조시킨 후 농축시켜 고체를 만든 후 Train sublimation 장치를 이용하여 최종 정제하였다. 2.61 g (80 %)의 화학식 15의 화합물을 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1\text{H-NMR}$  을 통하여 확인하였다.  $m/z$  : 680.27, CHN 원소분석 : C : 81.14, H : 5.34, N : 4.09.

**실시예 3: 화학식 16(7a)의 화합물의 합성**

[화학식 16]

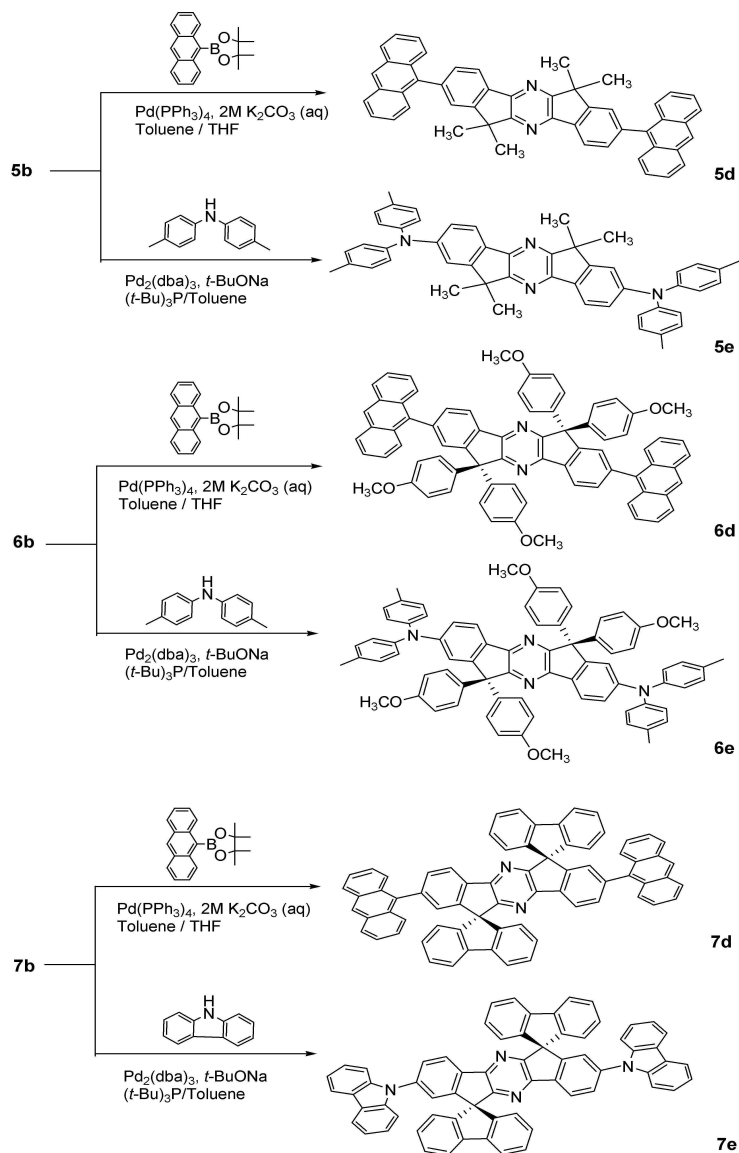


i) 화학식 16의 Hetero double Spiro 화합물(7a)의 합성

10,11-Diaza-trans-fluoreacendion 1.50 g (5.3 mmol)과 2-브로모바이페닐 4.92 g (21 mmol)을 진공하에서 온도를 가하여 수분을 완전히 제거하였다. 수분을 완전히 제거한 2-브로모바이페닐 을 무수 THF 300 ml에 녹인 후 트라이아이스와 아세톤을 이용하여 온도를 -78 °C로 유지한 후  $t\text{-BuLi}$  21 mmol을 천천히 첨가하고 30분동안 -78 °C로 온도와 질소 분위기를 유지하였다. 수분을 제거한 10,11-Diaza-trans-fluoreacendion을 무수 THF 1000 ml에 첨가한 후 2-브로모바이페닐이 녹아 있는 용액에 천천히 첨가하였다. 반응이 완료된 후 용액을 농축후 컬럼 크로마토그래피( $\text{CHCl}_3$  : EA = 5 : 1)를 실시하여 중간체인 diol을 1.0 g (32%) 얻을 수 있었다. 정제하여 얻은 diol 1.0 g을 acetic acid 200 ml에 첨가한 후 conc-HCl을 2~3 방울 첨가한 후 질소기류 하에서 2~3 시간 환류시키며 교반시켰다. 반응이 종료된 후 감압여과를 실시하고 고체를 차가운 메탄올을 사용하여 여러 번 씻어준 후 500 mg (53 %)의 생성물을 얻을 수 있었다.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : d 7.93(4H, d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 7.87(2H, d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 7.44(4H, t,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 7.27(2H, t,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 7.27(6H, t,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 6.79(4H, d,  $J=4.5\text{Hz}$ ), 6.74(2H, d,  $J=4.5$ )

**실시예 4 내지 6**

[반응식 2]

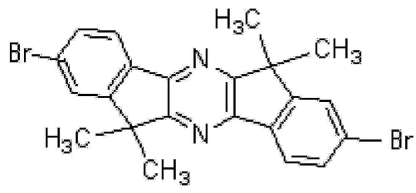


출발물질을 2,3-dihydroinden-1-one 대신 5-bromo-2,3-dihydroinden-1-one을 사용한 것을 제외하고 실시예 1-3에 사용된 동일한 방법으로 하기 화학식 17 내지 19(반응식 1에서 5b, 6b, 7b)의 화합물을 합성하였다. 생성화합물의 구조는  $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

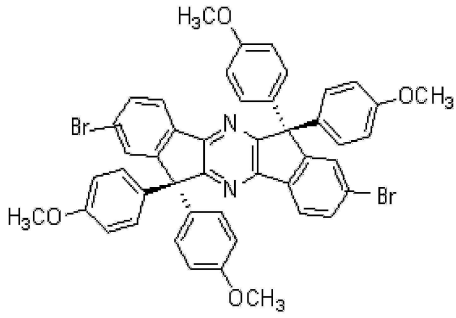
상기 화학식 17 내지 19의 화합물로부터 Pd(0)-mediated Suzuki Aryl Coupling방법을 사용하여 화학식 20 내지 22(반응식 2에서 5d, 6d, 7d)의 화합물을 합성하였다(반응식 2 참조)

대표적인 예로서 화학식 20의 화합물의 합성을 예들 들면 다음과 같다. 화학식 17의 화합물 3.0 g (6.38 mmol)와 안트라센 Borate 유도체 2-(anthracen-9-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 4.08 g (2.1 eq., 13.4 mmol), 그리고  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  1 mol% (73.7 mg)을 무수 톨루엔 (30 mL)과 THF (30 mL)에 녹인 다음, 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  16 mL (5eq)를 첨가하여 100 °C에서 36시간 반응시켰다. 반응이 완료되면, 물과 에틸아세테이트로 추출, 건조한 후에, 디에틸 에테르와 클로로포름에서 재결정하여 생성물을 3.61 g (85 %) 수득하였다. 생성화합물의 구조는  $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다. 화학식 20의  $m/z$  : 664.29, CHN 원소분석 C : 90.25, H : 5.46, N : 4.18.; 화학식 21의  $m/z$  : 1032.39, CHN 원소분석 C : 86.00, H : 5.06, N : 2.70.; 화학식 22의  $m/z$  : 909.08, CHN 원소분석 C : 92.43, H : 4.43, N : 3.09.

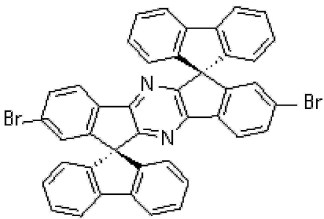
[화학식 17]



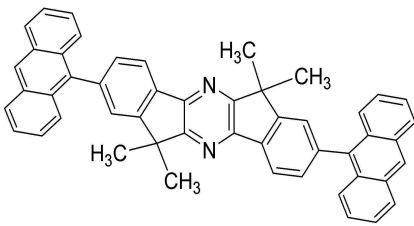
[화학식 18]



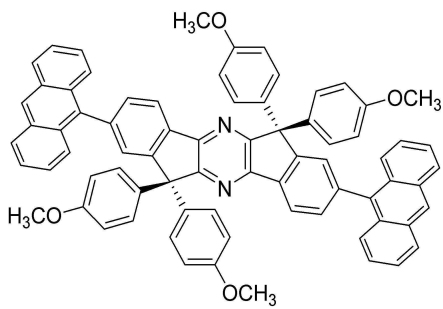
[화학식 19]



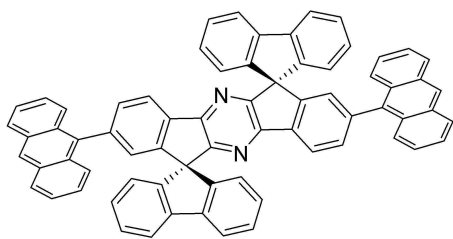
[화학식 20]



[화학식 21]



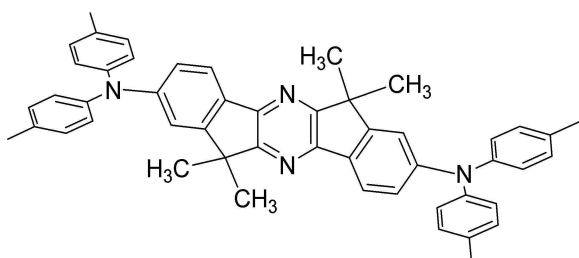
[화학식 22]



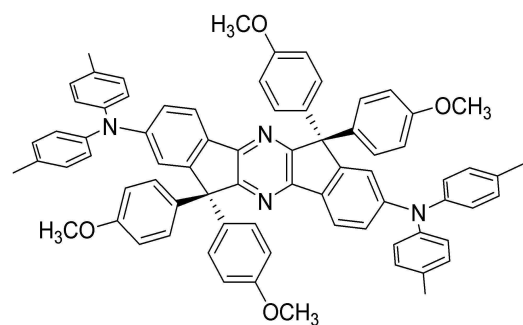
**실시예 7 내지 9**

상기 화학식 17 내지 19(반응식 1에서 5b, 6b, 7b)의 화합물로부터 Pd(0)-mediated C-N Aryl Coupling방법을 사용하여 하기 화학식 23 내지 25(반응식 2에서 5e, 6e, 7e)의 화합물을 합성하였다. 대표적인 예로서 화학식 24의 합성을 예들 들면 다음과 같다. 화학식 18의 화합물 1.34 g (1.6 mmol), di-*p*-tolylamine 0.65 g (3.3 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> 0.059 g (0.64 x 10<sup>-4</sup> mol), *t*-BuONa 0.465 g (4.835 mmol), 그리고 (*t*-Bu)<sub>3</sub>P 0.016 g (0.81 x 10<sup>-4</sup>mol) 을 질소분위기 하에서 100 mL의 둥근바닥 플라스크에 모두 넣고 무수 톨루엔 40 mL에 넣는다. 온도를 oil bath를 이용하여 110 °C까지 교반하 면서 천천히 올린다. 이 반응혼합물을 48 시간 동안 반응시킨다. 반응이 종결된 뒤 물과 CHCl<sub>3</sub>를 이용해 work-up한 후 유기층은 1 N 염산 수용액 500 mL로 잘 씻어주었다. 그리고 유기용매를 모두 감압 하에 제거한 후 얻어진 고체를 Train sublimation장치를 이용하여 정제하였다. 약 1.25 g (70 %)의 화학식 24의 화합물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 을 통하여 확인하였다. 화학식 24의 m/z : 1118.57, CHN 원소분석 C : 82.61, H : 6.64, N : 4.97.; 화학식 23의 m/z : 734.43, CHN 원소분석 C : 84.95, H : 7.40, N : 7.61.; 화학식 24의 m/z : 902.34, CHN 원소분석 C : 89.12, H : 4.67, N : 6.21.

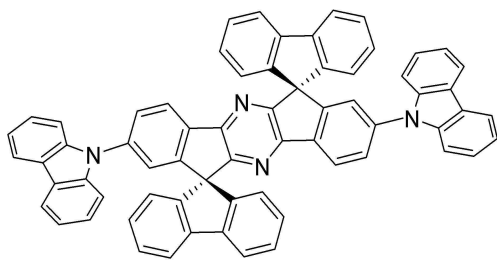
[화학식 23]



[화학식 24]



[화학식 25]



**실시에 10-11 : 폴리머의 합성**

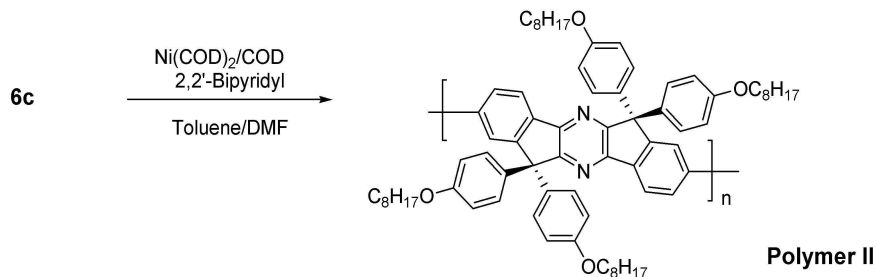
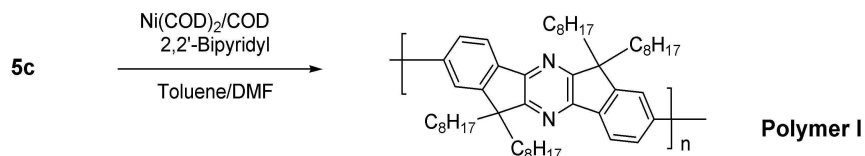
i) 긴 알킬기가 치환된 다이브로모 모노머 화합물 화학식 26 및 27(반응식 1에서 5c 및 6c)의 합성

실시에 4-6 i)에서 사용한 알킬할라이드 CH<sub>3</sub>I 대신 *n*-Octylbromide를 사용하여 동일한 방법으로 화학식 26 및 27(반응식 1에서 5c 및 6c)의 화합물을 합성하였다. 생성화합물의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 을 통하여 확인하였다. 화학식 26의 m/z : 862.42, CHN 원소분석 C : 69.58, H : 8.64, N : 3.23.; 화학식 27의 m/z : 1230.52, CHN 원소분석 C : 72.18, H : 7.35, N : 2.28.

ii) Polymer I과 Polymer II의 합성

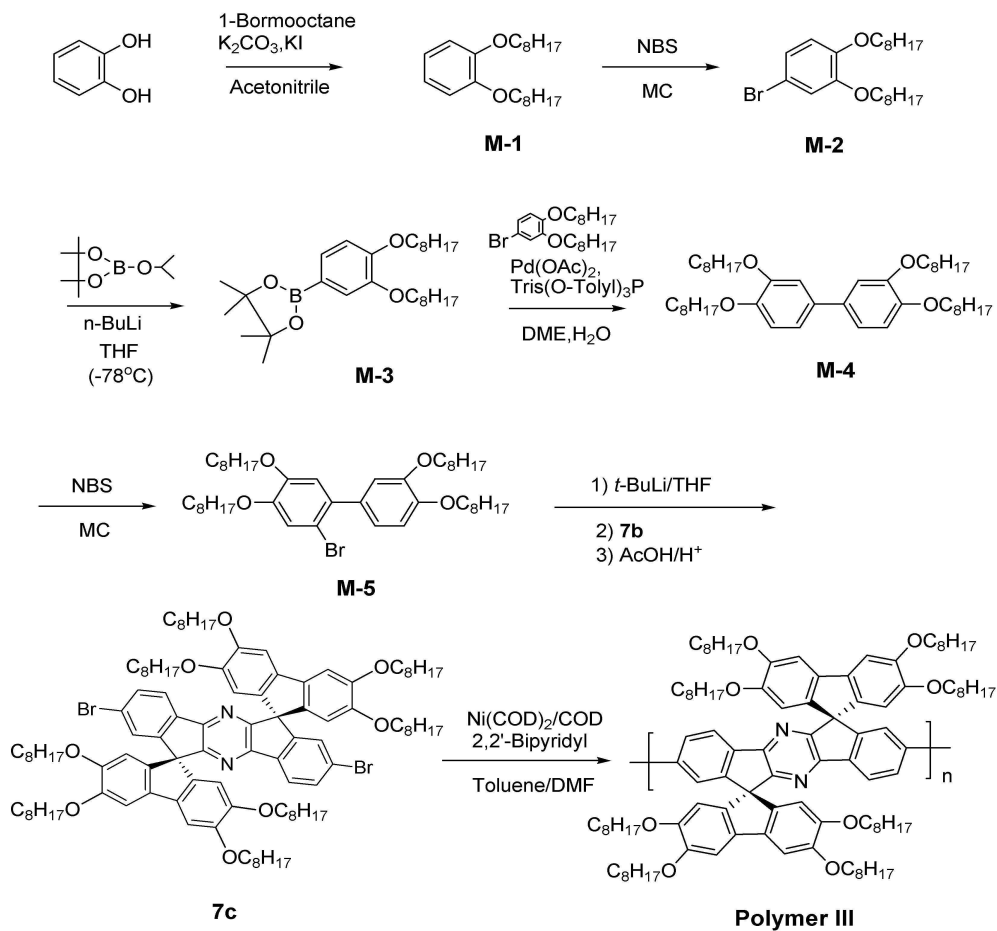
이들 고분자는 일반적으로 잘 알려진 Ni(0)-mediated Yamamoto Aryl coupling 방법을 통해 합성되어졌다. 대표적으로 Polymer I를 합성하는 방법을 기술하면 다음과 같다: 50 mL Schlenk 플라스크를 여러번 진공(vacuum)과 질소(nitrogen)을 통해 완전히 수분을 제거하였다. 수분을 완전히 제거한 후 Ni(COD)<sub>2</sub> 305 mg (1.09 mmol)와 2,2'-bipyridyl 172 mg (1.09 mmol)을 glove box안에서 넣은 후 다시 여러 번 진공과 질소를 통과시켜 주었다. 질소 기류하에서 anhydrous DMF 5 ml와 COD 118 mg (0.14 mmol), 무수(anhydrous) 톨루엔 5 ml를 첨가한다. 80℃ 에서 30분간 교반시킨 후 출발 물질 화학식 26의 화합물 552 mg (0.64 mmol)을 톨루엔 5 ml에 희석하여 첨가한다. 나머지 톨루엔 5ml를 기벽에 묻은 물질들을 모두 씻어주면서 첨가한 후 80 ℃에서 4일 동안 교반시켰다. 4일후 endcapper로서 bromopentafluorobenzene 1ml를 첨가한 후 80 ℃ 에서 하루정도 교반시켰다. 반응 후 온도를 60 ℃로 낮춘 후 HCl : 아세톤 : 메탄올 = 1 : 1 : 2 용액에서 침전을 실시하여 12시간 이상 교반시켰다. 침전물을 필터한 후 소량의 클로로포름에 녹인 후 메탄올에서 다시 재침전을 실시하였다. 침전물을 중력필터를 통하여 회수한 후 메탄올과 클로로포름을 사용해 차례로 soxhlet을 실시하였다. 마지막으로 클로로포름 용액을 재농축한 뒤 메탄올에서 침전을 실시하여 315 mg (70 %)의 고분자생성물을 얻었다. 생성화합물의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 을 통하여 확인하였다. Polymer I의 분자량 : Mn = 65000, Mw = 121,000 ; Polymer II의 분자량 : Mn = 85,000, Mw = 180,000.

[반응식 3]



**실시예 12: Polymer III의 합성**

[반응식 4]



i) 화합물 M-1의 합성

Catechol 19 g을 Acetonitrile (200 ml)에 녹인 후, 1-bromooctane(2.5 eq),  $K_2CO_3$  (2.5 eq), KI (0.1 eq) 를 넣고 가열 환류 (24 시간)하였다. 반응이 완결되면 여과한 후에 유기층을 감압 농축하였다. 감압 농축하여 얻은 잔사를 Ethyl Ether (200 ml)에 녹인 후에 물 (100 ml), 포화소금물로 유기층을 세척하여 유기층을 분리한 후에  $MgSO_4$  (20 g)으로 탈수한 후에 여액을 감압 농축하여 흰색의 고체로 목적화합물을 57.17g (99%) 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1H-NMR$  을 통하여 확인하였다.

#### ii) 화합물 M-2의 합성

M-1 (57.17 g)을  $CH_2Cl_2$  400 ml에 녹인 후  $0^\circ C$ 에서 NBS (1.1 eq)를 DMF (100 ml)에 녹여 적가한 뒤 실온으로 온도를 올린 후에 2시간 반응시킨다. 반응이 완결되면 반응액을 물(200 ml)로 두 번 씻어준 뒤  $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$  용액,  $NaHCO_3$  포화용액, Brine으로 순으로 유기층을 세척한 후에  $Mg_2SO_4$ 로 처리하여 여과한 후 용매는 감압 농축하여 목적화합물을 69.01g (98%) 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1H-NMR$  을 통하여 확인하였다.

#### iii) 화합물 M-3의 합성

2L 플라스크에 M-2 (69.03 g)을 넣고 무수 THF (500 ml)에 녹인 후  $-78^\circ C$ 서 *n*-BuLi (1.2eq)을 서서히 적가한 후 10분 간 교반한 뒤 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.1 eq)을 서서히 동온도에서 적가하였다. 1 시간 정도 교반한 후 반응이 끝나면 반응액에 EA (300 ml)와 물 (300 ml)를 가한 후에 유기층을 분리한다. 유기층을 포화  $NaHCO_3$  (150 ml)용액과 소금물 (150 ml)로 씻어준 뒤  $Mg_2SO_4$ 로 처리하여 여과한 후 여액을 감압 농축하여 목적화합물을 46.26 g (60%) 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1H-NMR$  을 통하여 확인하였다.

#### iv) 화합물 M-4의 합성

M-3 (46.26 g)과 M-2 (1.1 eq)를 DME : H<sub>2</sub>O = 1.5 : 1(300 ml) 에 녹인 후  $Pd(OAc)_2$ (0.1eq), (Tris-O-tolyl)<sub>3</sub>phosphine (0.1 eq)를 넣고  $K_2CO_3$  (2.5 eq)를 DME : H<sub>2</sub>O = 1.5 : 1 (150 ml)에 녹인 후 적가한 후에 1시간 동안 가열 환류하여 반응시켰다. 반응이 완결되면 반응액에 EA (300 ml)와 물 (200 ml)을 가하여 유기층을 분리하여  $Mg_2SO_4$  (30 g)로 탈수한 후에 여과하고 여액은 감압 농축하였다. 농축하여 얻은 잔사는 에탄올중에서 재결정하여 목적화합물을 40.19 g(60%) 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1H-NMR$  을 통하여 확인하였다.

#### v) 화합물 M-5의 합성

M-4 (40.19 g)을  $CH_2Cl_2$  (350 ml)에 녹인 후,  $0^\circ C$  내지  $5^\circ C$  로 냉각하고 NBS (1.1 eq)를 소분하여 반응액에 첨가한 후에 방치하여 실온에서 2시간 반응시켰다. 반응이 완결되면 물 (200 ml)을 반응액에 가하고 교반한 후에 유기층을 분리하여 포화  $NaHCO_3$  (100 ml)용액과 소금물 (100 ml)로 세척하여 준 후에  $Mg_2SO_4$  (30 g)으로 탈수 시켜 여과하고 여액은 감압 농축하였다. 감압 농축하여 얻은 잔사는 EtOH을 사용하여 재결정화하여 목적 화합물 44 g (98%) 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1H-NMR$  을 통하여 확인하였다.

#### vi) 다이브로모 모노머 화합물의 합성

M-5 (2.21 g, 2.96 mmol)을 무수 THF (50 ml)에 녹인 후에  $-78^\circ C$  로 냉각하였다. *t*-BuLi (3.5 ml, 1.7 M)을 반응액에 천천히 적가한 후에 1시간동안 교반하여 주고, 4b (0.654 g, 1.48 mmol)을 무수 THF (30 ml)에 녹인 용액을 반응액에 30 분간 적가한다. 반응이 종결되면 반응액을 감압농축하고, 잔사는 EA (50 ml), 포화소금물(50 ml)을 가하여 유기층을 분리한다. 유기층은  $Mg_2SO_4$  (3 g)으로 탈수 시켜 여과하고 여액은 감압 농축한다. 농축하여 얻은 잔사는 *n*-Hexane : EA = 4 : 1을 전개용매로 하여 실리카겔 컬럼을 실시하여 목적화합물을 분리하여 2.19 g (85%)을 얻었다. 생성화합물의 구조는  $^1H-NMR$  을 통하여 확인하였다. 7c의 m/z : 1739.98, CHN 원소분석 C : 73.15, H : 8.68, N : 1.60.

#### vii) Polymer III의 합성

이 고분자는 실시예 10-11에서 행해진 동일한 방법을 사용하여 합성되어졌다. 생성

화합물의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 을 통하여 확인하였다. Polymer III의 분자량 : Mn =

91,000, Mw = 210,000.

**발색 화합물의 발광특성**

화학식 16의 UV 및 PL 스펙트럼을 측정하여 도 2와 도 3에 도시하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 UV-vis 스펙트럼에 의하면 389nm에서 흡광밴드를 보였으며 이 밴드는 컨쥬게이트된 이중 결합의 π→π\* 전이에 의한 것으로 보인다. PL 스펙트럼에 의하면 들뜸 파장(excitation wavelength)이 389nm 인 경우 발광색의 최대 파장은 409nm로 청색 파장에서 나타났다. 이것은 3.04eV 의 양자 에너지에 해당된다. 화학식 14, 20, 및 24의 화합물의 UV 및 PL 스펙트럼을 측정하여 청색 발광을 확인하였다.

**전계 발광 소자의 제조**

실시예 13

유리 기판 위에 양극으로 ITO 층을 형성하고 MTDATA(4,4',4"-tris{N-(methylphenyl)-N-phenylamino} triphenylamine)와 NPB를 진공증착한 다음 실시예 1, 3, 4 및 8에 따라 제조된 화합물을 진공 증착하였다. 그 위에 Alq<sub>3</sub>를 진공증착하고 LiF(1 nm)와 알루미늄 금속(200 nm)을 진공 증착시켜 발광 다이오드를 제조하였다. 진공증착은 1×10<sup>-6</sup> torr 진공 조건하에 1 Å/초의 속도로 실시하였으며 9 mm<sup>2</sup>의 면적으로 형성시켰다. 증착시 막 두께 및 막의 성장 속도는 막 두께 모니터를 이용하여 조절하였다.

실시예 14

ITO(indium-tin oxide)가 코팅된 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 식각제(etchant)를 이용하여 패터닝(patterning)하여 ITO 전극 패턴을 형성하고, 이를 다시 깨끗이 세정하였다. 이와 같이 세정된 결과물상에 PEDOT (poly(styrene sulfonate)-doped poly(3,4-ethylenedioxy thiophene : Bayer사의 Batron P 4083)을 약 500Å의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하여 홀 주입층을 형성하였다. 상기 홀 주입층 상부에, 실시예 10에 따라 제조된 Polymer I를 클로로벤젠에 용해하여 얻은 발광층 형성용 조성물을 상기 홀 주입층 상부에 스핀 코팅(spin coating)하고, 90 °C에서 2시간동안 베이킹 처리한 뒤, 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 두께 800 Å의 발광층을 형성시켰다. 이어서, 상기 고분자 발광층 상부에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4 × 10<sup>-6</sup> torr 이하로 유지하면서 Ca와 Al을 순차적으로 증착하여 2500~3000Å 두께의 캐소드를 형성하고 이를 봉지(encapsulation)함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다. 상기 Ca와 Al 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자는 단층형 소자로서 발광면적은 4 mm<sup>2</sup>이었다.

**전계 발광 소자의 특성 조사**

실시예 13 및 14의 발광 다이오드에 전기장을 걸어주어 I-V 특성과 EL 특성을 측정하였다. 화학식 16의 화합물을 적용한 발광 다이오드의 EL 특성은 도 4에 나타내었다. 발광 다이오드의 I-V 특성은 Keithley SMU238를 사용하여 직류 전압으로 순방향 바이어스 전압(forward bias voltage)을 사용하여 측정하였다. PR-650 휘도계를 이용하여 소자에서 나오는 휘도를 측정하고 또한 그 효율을 측정하였다. 화학식 14, 16, 20, 24 및 폴리머 I, III의 화합물을 사용한 발광 다이오드의 턴온 전압, 최대휘도, 발광효율 및 발광색의 측정 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]

화합물	Turn-on (V)	최고휘도 (cd/m <sup>2</sup> )	발광효율 (Luminous efficiency) (cd/A)	Color	비고
화학식 14	3.9	5510	3.1	Deep Blue	실시예 1

화학식 20	4.2	6310	3.3	Blue	실시예 4
화학식 24	4.0	3530	2.5	Blue	실시예 8
화학식 16	4.5	2200	2.7	Deep Blue	실시예 3
Polymer I	3.1	2570	1.3	Blue	실시예 10
Polymer III	3.3	3320	0.8	Blue	실시예 12

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본원발명에 따른 화합물을 포함하는 소자는 전형적인 다이오우드 I-V 특성을 보여주었으며, 턴-온(turn-on) 전압은 3.3 내지 4.5 V이었다. 고분자의 경우는 발광효율 면에서 저분자보다 다소 떨어지지만 이는 정공수송 또는 전자수송 특성이 우수한 모노머와의 공중합을 통해서 향상시킬 수 있다. 전체적으로 발광색은 Deep Blue에서 Blue에 이르는 다양한 색(410 ~ 470 nm)을 나타내었다. 또한 휘도와 발광효율에서도 우수한 특성을 보였다.

**발명의 효과**

본 발명의 전계 발광 소자용 유기 화합물은 정공 수송층, 정공 주입층, 발광층 및 전자 주입층, 전자 수송층중 어느 하나 또는 이들 모두에 적용될 수 있다. 본 발명의 유기화합물은 정공수송성과 정공주입성이 우수하여 정공 수송층과 정공주입층에 바람직하게 사용될 수 있다. 그리고 상기 화합물을 전계 발광 소자에 적용할 경우 낮은 전압에서 청색 발광이 구동될 수 있다. 또한 공액 이중 결합을 갖는 유기 화합물로서 적절한 호스트 또는 도펀트 화합물과의 에너지 전이시스템(도핑구조) 소자 구조를 형성하여, 낮은 에너지로 다양한 색상 구현이 가능하고, 휘도와 발광 효율이 우수하게 증가시킬 수 있다.

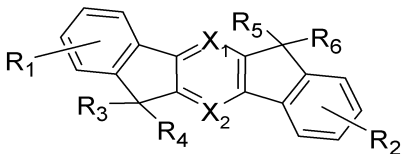
본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

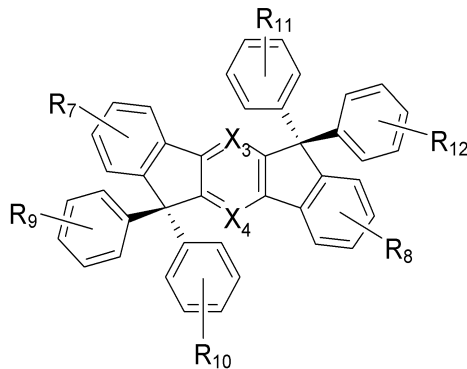
**청구항 1.**

하기 화학식 1 내지 3 중 어느 하나의 모노머, 이들의 올리고머 화합물, 및 이들의 폴리머으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전계 발광 소자용 화합물:

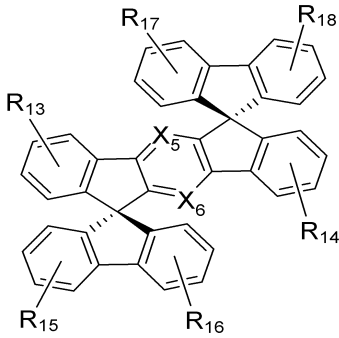
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 식에서 X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub>는 각각 독립적으로 N 또는 CR' (여기에서 R'은 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨)으로 이루어진 군에서 선택되고, X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>중 적어도 하나, X<sub>3</sub> 및 X<sub>4</sub>중 적어도 하나, X<sub>5</sub> 및 X<sub>6</sub>중 적어도 하나는 N이고,

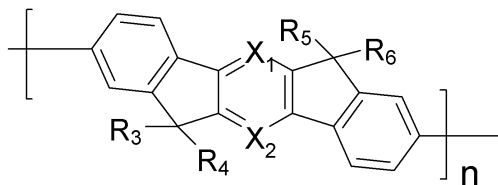
R<sub>1</sub> 내지 R<sub>18</sub>는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠, -CN, -NO<sub>2</sub>, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 사이클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴기, 치환되거나 치환되지 않은 페노티아진(phenothiazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사진(phenoxazine), 치환되거나 치환되지 않은 페녹사틴(phenoxathiin), 치환되거나 치환되지 않은 아크리딘(acridine), 치환되거나 치환되지 않은 페나자실린(phenazasiline), 치환되거나 치환되지 않은 9-아자-10-게르마-안트라센(9-aza-10-germananthracene), SiR<sub>19</sub>R<sub>20</sub>R<sub>21</sub>, OR<sub>22</sub>, NR<sub>23</sub>R<sub>24</sub> 및 SR<sub>25</sub>으로 이루어진 군에서 선택되고,

R<sub>19</sub> 내지 R<sub>25</sub>는 각각 독립적으로 수소, 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨.

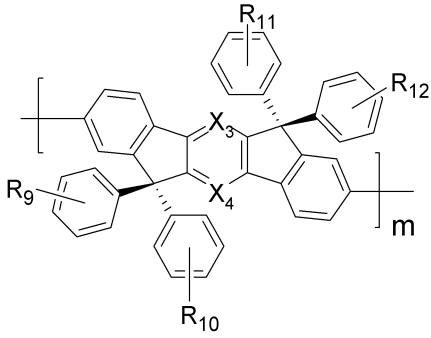
## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 올리고머 또는 폴리머는 하기 4 내지 6중 어느 하나로 나타내어지는 것인 전계 발광 소자용 화합물:

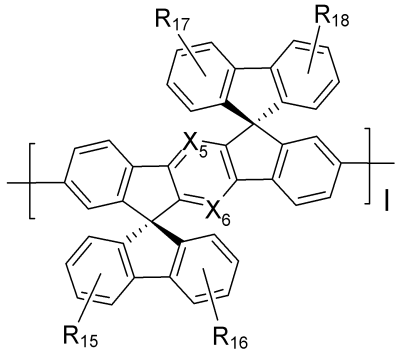
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 4 내지 6에서, X<sub>1</sub> 내지 X<sub>6</sub> 및 R<sub>3</sub> 내지 R<sub>6</sub>, R<sub>9</sub> 내지 R<sub>12</sub> 및 R<sub>15</sub> 내지 R<sub>18</sub>는 상기 화학식 1 내지 3에서와 같으며 n, m 및 l은 각각 1 내지 10000의 범위에 있음.

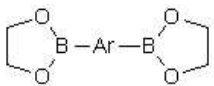
### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 올리고머 또는 폴리머는 하기 화학식 7 내지 8의 화합물을 더 포함하는 것인 전계 발광 소자용 화합물.

[화학식 7]



[화학식 8]



상기 식에서 Ar은 방향족기(aromatic group) 또는 이중원자가 한개 이상 방향족 링에 포함된 헤테로방향족기(heteroaromatic group)이며 X<sub>7</sub> 및 X<sub>8</sub>은 반응성 관능기, 수소, 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아릴기, 및 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택됨.

### 청구항 4.

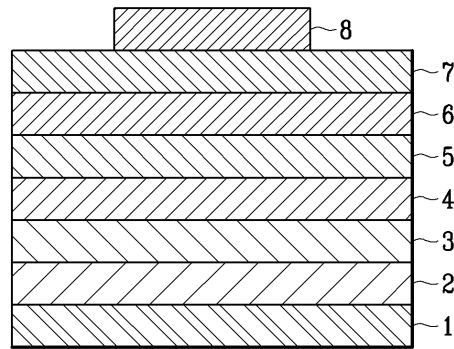
제3항에 있어서, 상기 올리고머 또는 폴리머는 화학식 1 내지 3의 모노머중 적어도 어느 하나와 화학식 7 또는 8의 모노머의 몰비를 1:0.01 내지 100으로 포함하는 것인 전계발광 소자용 화합물.



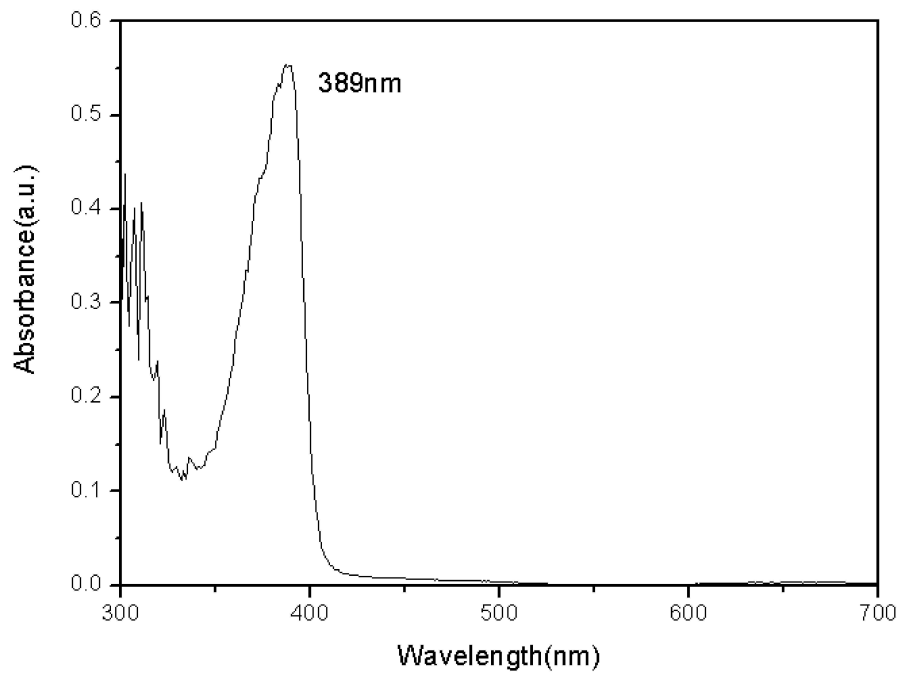
제6항에 있어서, 상기 발광층은 제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 따른 화합물을 도핑제로 포함하는 것인 유기 전계 발광 소자.

도면

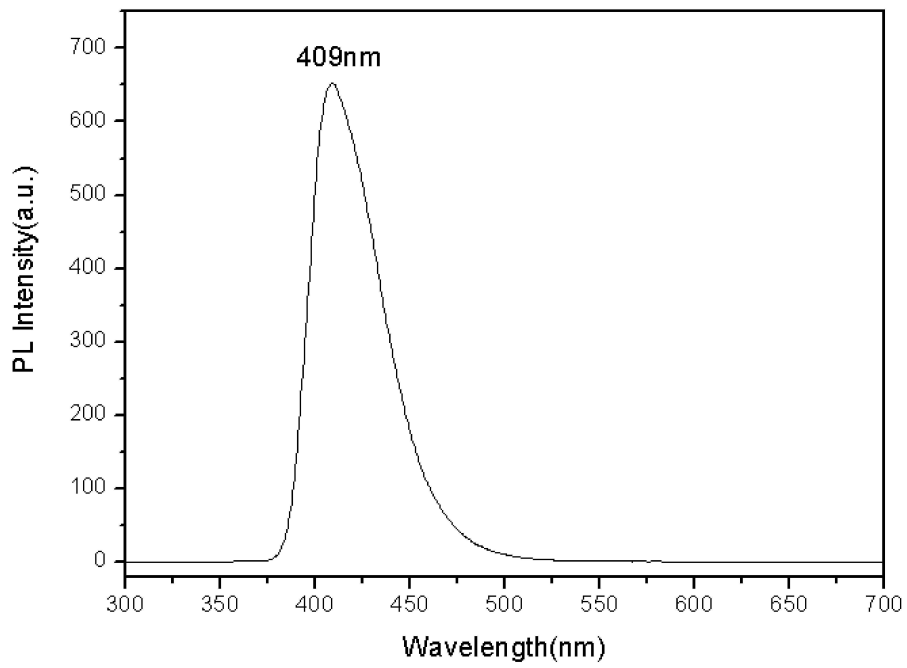
도면1



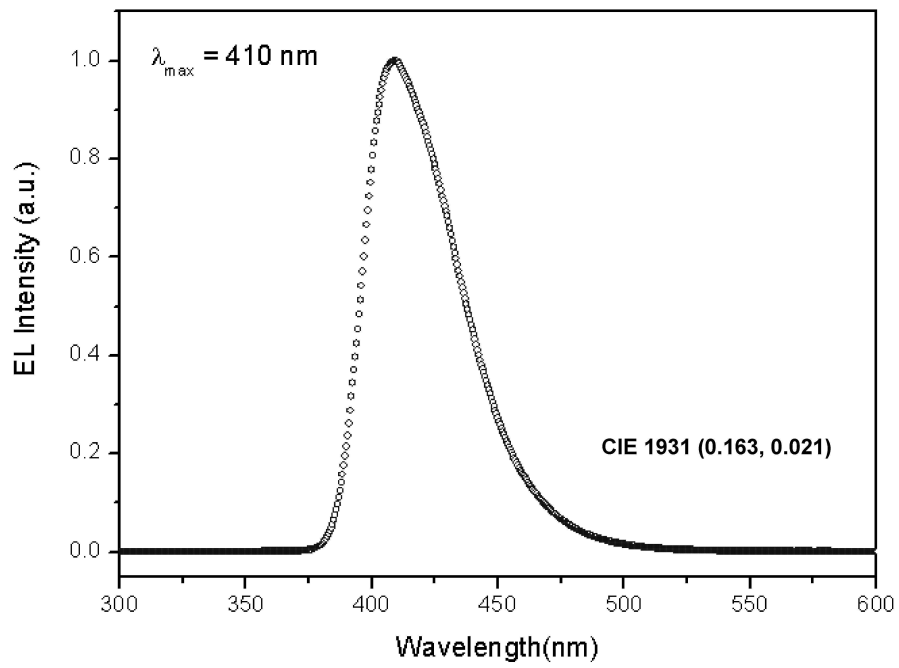
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	用于电致发光器件的化合物和含有该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060069089A</a>	公开(公告)日	2006-06-21
申请号	KR1020040108182	申请日	2004-12-17
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社斗山		
申请(专利权)人(译)	斗山公司		
[标]发明人	LEE JI HOON 이지훈 PARK JONG WOOK 박종욱		
发明人	이지훈 박종욱		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K11/025 H01L51/0035 H01L51/0058 H01L51/0072 H05B33/20 H01L51/0061 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044		
代理人(译)	专利法的优美		
其他公开文献	KR100613810B1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

用途：提供一种电致发光化合物，适用于高效有机电致发光 (EL) 显示器件的所有空穴注入层，空穴传输层，发光层，电子传输层和电子注入层具有特别定义的特定单体，低聚物化合物和含有该单体的聚合物。组成：电致发光化合物包括选自式1,2或3表示的单体中的至少一种：其中X1-X6独立地为N或CR（其中R选自氢，非取代的直链或支链型烷基，环烷基，链烯基，炔基，烷氧基，芳基和杂芳基），低聚物化合物及其聚合物。低聚物或聚合物含有至少一种由式1,2和3表示的单体和由式7或8表示的另一种单体，摩尔比为1：0.01至100.有机EL器件具有空穴传输层（4），阳极（2）和阴极（8）之间的空穴注入层（3），发光层（5），电子注入层（7）和电子转移层（6），其中至少一层含有所产生的电致发光化合物。©KIPO 2006

