



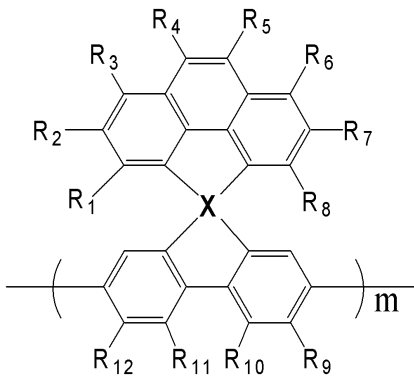
우수한 색순도와 색안정성을 가지며 열적 안정성이 우수하다. 이러한 사이클로펜타페난트렌과 플루오렌을 포함하는 스피로계 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막 특히 발광층 형성 재료로 유용할 뿐만 아니라, 유기염료, 비선형 광학물질 등의 전자재료로도 이용될 수 있다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

하기 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물:

[화학식 1]



상기식에서, X는 C 또는 Si이며,

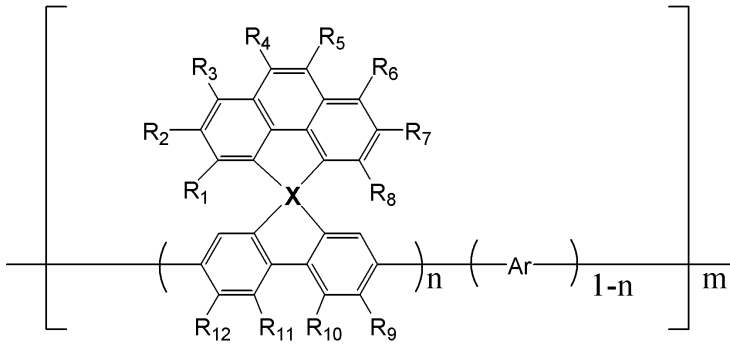
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>은 서로 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~12의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~12의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>중에서 선택된 2개 이상의 인접된 치환기, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>중에서 선택된 하나 이상이 서로 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고,

m은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 아릴렌(Ar) 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 2로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물:

[화학식 2]



상기식중, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로고리기이고,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>은 상술한 바와 같고,

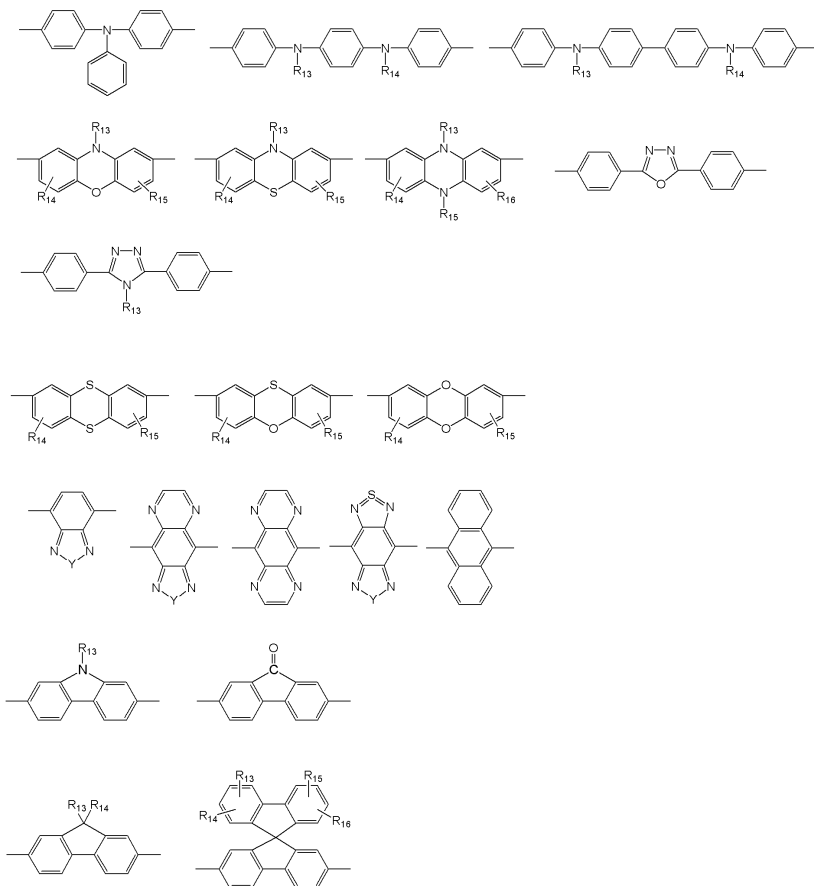
m은 2 내지 5,000의 실수이고,

n은 0.01~1.0의 실수이다.

### 청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 Ar은 하기 화학식 3으로 표시되는 군으로부터 선택된 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물:

[화학식 3]



상기식중, Y는 O 또는 S이고,

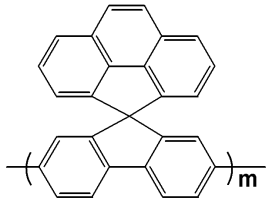
R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub>는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물이,

하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물:

[화학식 4]



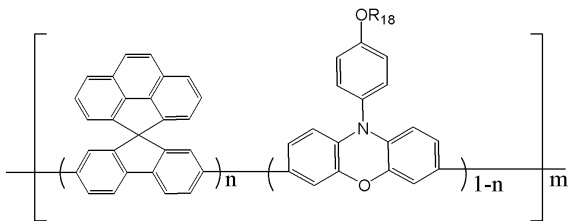
상기식중, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 5.**

제2항에 있어서, 상기 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물이,

하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물:

[화학식 5]



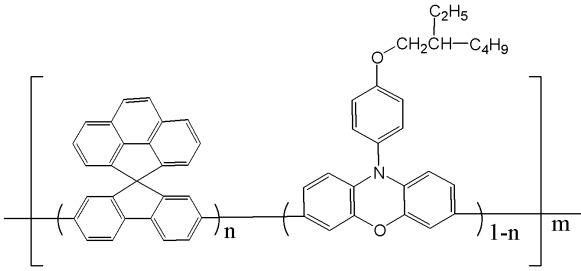
상기식중, R<sub>18</sub>은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이며, n은 0.01~0.99의 실수이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 6.**

제5항에 있어서, 상기 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물이,

하기 화학식 6으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물:

[화학식 6]



상기식중 n은 0.01~0.99의 실수이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

### 청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제6항중 어느 한 항의 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층, 홀수송층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

### 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 청색 발광 특성을 갖는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물과, 이를 이용하여 형성된 유기막을 구비함으로써 색순도, 발광효율 등의 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

캠브리지 대학에서는 발광층으로서 공액 고분자(Conjugated Polymer)인 폴리페닐렌비닐렌(Polyphenylenevinylene: PPV)을 습식 코팅 공정에 의하여 제조된 PPV막을 이용한 유기 전계 발광 소자를 개발하였다. (Nature, vol 347, 539, 1990) 이와 같은 PPV 계열의 공액 고분자의 발표 이후, 코비온사(Covion Co.)에서는 유기용매에 녹으면서 훌륭한 화학적 안정성과 발광효율을 갖는 신규 PPV형 고분자를 개발하였고, 다우 케미칼사(Dow Chemical Co.)에서는 발광층 형성 재료로서 PPV형 고분자보다도 성능이 우수한 폴리플루오렌계 화합물을 개발하였다. 특히 폴리플루오렌계 화합물은 청색 발광 고분자로서 많은 기대를 받았지만, 폴리플루오렌 구조의 측쇄에서 기인된 엑시머때문에 색순도 특성이 만족할 만한 수준이 이르지 못해 개선의 여지가 있었다 (미국 특허 US 5,900,327).

상기한 바와 같은 폴리플루오렌의 색순도 특성을 개선하기 위하여 폴리스피로플루오렌(Poly(spirofluorenes)(미국 특허 US 5,621,131), 스피로비플루오렌(Spirobifluorene) 또는 헤테로원자를 포함하는 스피로플루오렌 (미국 특허 US 5,763,636, 5,859,211) 구조를 갖는 발광 재료가 개발되었다.

그러나, 현재까지 개발된 발광 재료들을 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제조하는 경우, 효율, 색순도 및 수명 등의 특성이 만족할 만한 수준이 아니어서 개선의 여지가 있다.

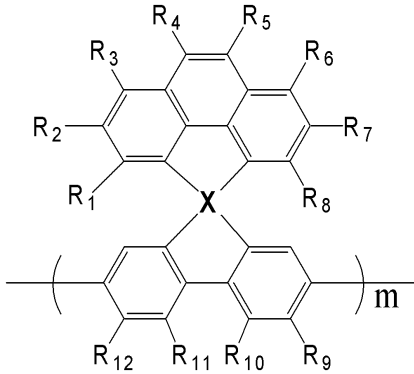
#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 신규한 청색 발광 재료인 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌 구조를 갖는 화합물 및 이를 이용한 유기막을 채용함으로써 발광 효율, 열적 안정성, 색 순도 및 수명 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

**발명의 구성**

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



상기식에서, X는 C 또는 Si이며,

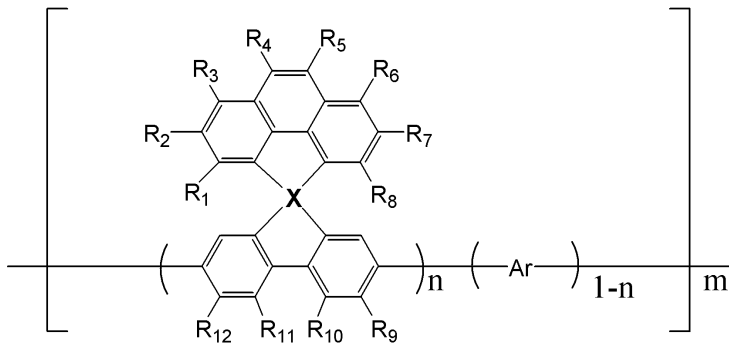
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 할로젠 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~12의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>중에서 선택된 2개 이상의 인접된 치환기, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>중에서 선택된 하나 이상이 서로 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성할 수 있고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 발명은 상술한 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 제공하며, 아릴렌(Ar) 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 2로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 제공한다. 하기 화학식 2에서 n은 전체적인 폴리머에서 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌 화합물 반복단위의 혼합비를 나타내는 것이고, 1-n은 아릴렌 반복단위가 전체적인 폴리머에서 차지하는 혼합비를 나타내는 것으로 정의된다.

[화학식 2]



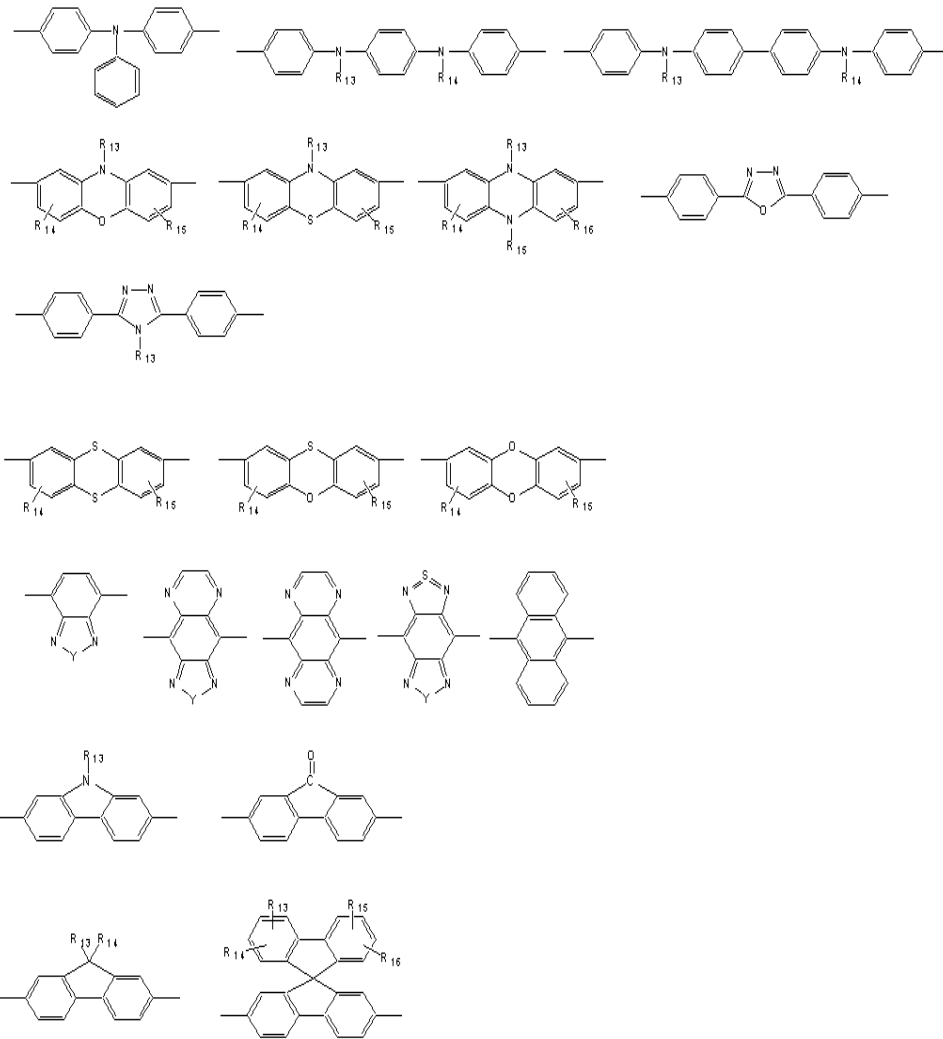
상기식중, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴렌, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로고리기이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>은 화학식 1에서 정의된 바와 같고, m은 2 내지 5,000의 실수이고, n은 0.01~1.0의 실수이다.

상기 화학식 2에서, n은 0.01 내지 1의 실수이며, 바람직하게는 0.5 내지 1.0의 실수이다. 그리고 상기 화학식 1 및 2에서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>중에서 선택된 2개 이상의 인접된 치환기, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>중에서 선택된 하나 이상 서로 연결되어 포화 또는 불포화 고리를 형성하는 경우, 탄소수 3 내지 50의 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있다. 이 때 상기 고리는 N, O, S 등의 헤테로원자를 함유할 수 있다.

상기 화학식 1 및 2에서, 상기 알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기, 아미노기 및/또는 고리에 하나 이상 치환될 수 있는 치환기로는, 탄소수 1 ~ 12의 알킬기, 탄소수 1 ~ 12의 알콕시기, 불소, 염소와 같은 할로젠 원자, 탄소수 1~30의 저급 알킬아미노기, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH<sub>2</sub>, -NH(R), -N(R')(R''), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 ~ 12의 알킬기임), 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 ~ 20의 할로젠화된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 헤테로알킬기, 탄소수 6 ~ 30의 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기를 들 수 있다.

본 발명의 화학식 2에서 아릴렌(Ar) 단위는 하기 화학식 3에 예시된 구조들 중의 하나를 가지며, 바람직하게는 페녹사진 구조를 갖는다.

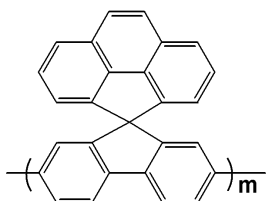
[화학식 3]



상기식중, Y는 O 또는 S이고, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub>는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

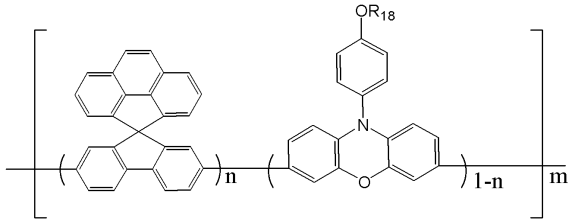
[화학식 4]



상기식중, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 예로서, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물이 있다.

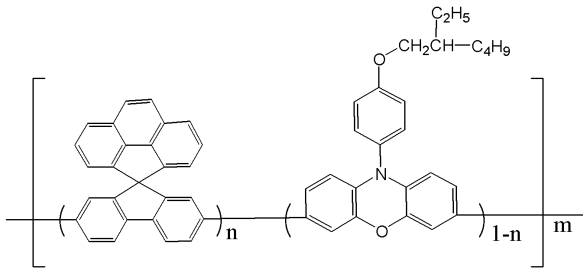
[화학식 5]



상기식중, R<sub>18</sub>은 탄소수 1 내지 12의 알킬기이며, n은 0.01~0.99의 실수이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

상기 화학식 5의 화합물의 일실시예로서, 하기 화학식 6의 화합물이 있다.

[화학식 6]



상기식중 n은 0.01~0.99의 실수이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

상술한 본 발명에 따른 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물은 신규한 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물로 이루어지는 단량체를 단독 중합시키거나, 할라이드를 갖는 아릴렌(Ar) 단량체와 공중합시킴으로서 얻어진다. 이와 같이 제조하기 쉽고 용해성이 뛰어나며 색순도, 색 안정성 및 열적 안정성이 우수한 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막 형성 재료로 사용 가능하다.

본 발명의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물은 그 반복단위의 중합도는 15 이상, 특히 15 내지 200인 것이 바람직하며, 이 때 상기 고분자의 수평균 분자량은 10,000 이상, 바람직하게는 10,000 내지 200,000, 보다 바람직하게는, 10,000 내지 100,000인 것이 바람직하다. 이와 같은 분자량 범위일 때, 성막성 등의 특성이 우수하다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 이용하여 유기막 특히, 발광층을 형성하여 제작된다. 이 때 상기 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물은 발광층 형성 재료 특히, 청색 발광 재료로 사용가능하며, 홀수송층, 전자수송층 등과 같은 유기막 형성 재료로도 사용될 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물은 발광층 형성시 단독으로 사용될 수 있고, 경우에 따라서는 통상적인 도펀트를 함께 사용하는 것도 가능하다. 통상적인 도펀트와 함께 사용되는 경우, 화학식 1로 표시되는 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물의 함량은 발광층 형성재료의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 30 내지 80 중량부인 것이 바람직하다. 그리고 이러한 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물을 발광층에 도입하고자 하는 경우에는 진공증착법, 스퍼터링법, 프린팅법, 코팅법, 잉크젯방법, 전자빔을 이용한 방법 등을 이용할 수 있다.

상기 유기막의 두께는 50 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 여기에서 상기 유기막으로는, 발광층이외에도 전자수송층, 정공수송층 등과 같은 유기 화합물로 된 막을 포함할 수 있다.

이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 애노드/발광층/캐소드, 애노드/버퍼층/발광층/캐소드, 애노드/정공수송층/발광층/캐소드, 애노드/버퍼층/정공수송층/발광층/캐소드, 애노드/버퍼층/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드, 애노드/버퍼층/정공수송층/발광층/정공차단층/캐소드 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 피닷(PEDOT/PSS), 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜(polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 전자수송층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF<sub>2</sub> 또는 MgF<sub>2</sub> 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것 일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### 합성예 1 : 2,7-디브로모플루오렌-4-온의 제조

2,7-디브로모플루오렌(18.9g, 58.32mmol)을 70% t-부틸하이드로퍼옥사이드(97mL)에 녹이고 CrO<sub>3</sub>(0.3g)을 부가한 후 상온에서 12시간 동안 교반하였다.

상기 반응이 종료된 후 메틸렌클로라이드(300mL)을 부가한 후 이를 이용하여 추출하였다. 유기층을 물로 세척한 후 건조하여 농축한 다음, 얻어진 노란색 고체에 에틸 아세테이트를 첨가하여 재결정하여 목적물을 16.3g(82.6%)을 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): ppm 7.35, 7.38 (2H, d), 7.60, 7.606 (2H, d, J=1.8Hz), 7.62, 7.63 (2H, d, J=1.83Hz), 7.744, 7.749 (2H, d, J=1.65Hz)

#### 합성예 2 : 4-(4H-사이클로펜타[def]페난트렌)-2,7-디브로모-4-스피로플루오렌의 제조

2-브로모페난트렌(2-Bromophenanthrene)(ref: Synthetic communication, 9(5), 377(1979), 20g, 77.8mmol)을 무수 THF(300mL)에 녹인 후 반응조건을 -78℃로 냉각시켰다. 상기 혼합물에 2.5M 노르말 부틸리튬(62.4mL, 156mmol)을 부가한 후 30분간 냉각하에 교반하였다. 2,7-디브로모플루오렌-4-온(24.67g, 73mmol)을 무수 THF(500mL)에 녹여 천천히 적가한 후 30분간 냉각하면서 교반하였다.

물로 반응종료 후 에틸 아세테이트를 사용하여 추출하고, 세척, 건조, 여과한 후 농축하였다. 컬럼(용매조건; 에틸아세테이트:헥산=1:8 부피비)을 이용하여 4-(페난트레닐)-2,7-디브로모플루오렌-4-올{4-(Phenanthrenyl)-2,7-dibromofluorene-4-ol}을 얻었다.

4-(페난트레닐)-2,7-디브로모플루오렌-4-올(12.3g, 22.86 mmol)을 아세트산(120mL)에 녹인 후 진한 염산을 5방울 적가하여 2시간 동안 환류하였다.

반응종료 후 에틸 아세테이트를 이용하여 추출한 후 세척, 건조, 여과하여 농축하였다. 이어서, 상기 농축물을 컬럼(용매조건:Hexane)을 이용하여 분리하여 목적물(5.7g, 수율: 47.97%)을 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): ppm 6.47, 6.85, 6.90 (4H, 2m), 7.14, 7.26 (4H, 2m), 7.51(4H, m), 7.69, 7.78, 7.98 (2H, 3m)

MASS(m/z): 500(M+ 2), 419, 339, 263, 207, 169

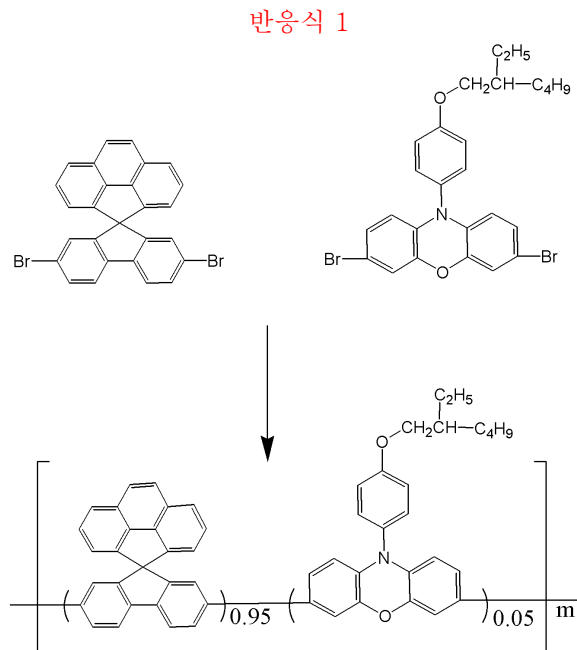
**합성예 3 : 폴리(스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌)의 합성**

슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부의 수분을 진공과 질소 치환으로 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-사이클로옥타디엔 니켈{Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O)} 0.444g(1.614mmol)과 2,2'-비피리딘{2,2'-Bipyridine} 0.252g (1.614mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 플라스크 내부를 진공과 질소로 치환하였다.

이어서, 질소 분위기하에서 무수 디메틸포름아미드(DMF) 8ml와 1,5-사이클로옥타디엔(COD) 0.2ml, 및 무수 톨루엔 8ml를 첨가하였다. 70℃에서 30분간 교반시킨 후, 상기 실시예 2로부터 수득한 4-(4H-사이클로펜타[def]페난트레닐)-2,7-디브로모스피로플루오로렌 0.402g(0.807mmol)을 톨루엔 8ml에 희석하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 70℃에서 24 시간동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

상기 반응 혼합물을 산 용액(HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 혼합부피)으로 처리한 다음, 얻어진 침전물을 톨루엔과 메탄올로 정제하고, 다시 속슬렛(soxhlet) 추출기를 이용한 처리를 실시하였다(수율: 70%). 얻어진 고분자의 분자량을 GPC로 측정 한 결과, 수 평균 분자량(Mn)은 약 75,000이었다.

**합성예 4 : 폴리(스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌-CO-페녹사진)(95: 5 몰비)의 합성(반응식 1 참조)**



슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부의 수분을 진공과 질소 치환으로 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-사이클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(O)} 0.465g(1.690mmol)과 2,2'-비피리딘{2,2'-Bipyridine}0.264g (1.690mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 플라스크 내부를 진공과 질소로 치환하였다.

이어서, 질소 분위기하에서 무수 디메틸포름아미드(DMF) 4ml와 1,5-사이클로옥타디엔(COD) 0.2ml, 및 무수 톨루엔 8ml를 첨가하였다. 70℃에서 30분간 교반시킨 후, 상기 실시예 2로부터 수득한 4-(4H-사이클로펜타[def]페난트레닐)-2,7-디브로모스피로플루오로렌 0.400g(0.803mmol)과 {3,7-디브로모-10-[4-(2-에틸-헥실옥시)페닐]-10,10a-디하이드로-4H- 페녹사진}{3,7-Dibromo-10-[4-(2-ethyl-hexyloxy)-phenyl]-10,10a-dihydro-4H-phenoxazine} 0.023g(0.042mmol)을 톨루엔 8ml에 희석하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 70℃에서 24시간 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

상기 반응물을 산 용액(HCl:아세톤:메탄올=1:1:2 혼합부피)으로 처리한 다음, 얻어진 침전물을 톨루엔과 메탄올로 정제 하고, 이를 다시 속슬렛(soxhlet) 추출기를 이용하여 처리하였다(수율: 65%). 얻어진 고분자의 분자량을 겔 투과 크로마토 그래피(GPC)로 측정 한 결과, 수평균 분자량(Mn)은 약 78,000이었다.

**실시예 1. 유기 전계 발광 소자의 제작**

ITO(Indium-tin oxide)로 코팅된 투명 전극 기판의 ITO를 감광성 수지(photoresist resin)와 에천트(etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝(patterning)하고, UV를 이용하여 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer社의 Batron P 4083을 약 30~100nm의 두께로 코팅한 후, 180℃에서 약 1시간 동안 베이킹(baking)하였다. 다음으로, 합성에 4에 따라 제조된 고분자를 톨루엔에 용해시켜 제조된 고분자 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅(spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이 때, 상기 고분자 용액은 스핀 코팅에 적용하기 이전에 0.2 mm 필터로 여과되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 50~150 nm의 범위에 들도록 조절되었다. 이어서, 상기 전계발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를  $4 \times 10^{-6}$  torr 이하로 유지하면서 Ca과 Al을 순차적으로 증착하였다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서(crystal sensor)를 이용하여 조절하였다. 이와 같이 제작된 EL 소자는 ITO/PEDOT/발광고분자/Ca/Al의 구조를 가지며, 발광면적은  $4 \text{ mm}^2$  이었다.

### 발명의 효과

본 발명에 따른 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물은 제조하기 쉽고 용해성이 뛰어나며 우수한 색순도와 색안정성을 가지며 열적 안정성이 우수하다. 이러한 스피로사이클로펜타페난트렌플루오렌계 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막 특히 발광층 형성 재료로 유용할 뿐만 아니라, 유기염료, 비선형 광학물질 등의 전자재료로도 이용될 수 있다.

专利名称(译)	基于螺环基菲的苧基化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR100718104B1</a>	公开(公告)日	2007-05-14
申请号	KR1020040002928	申请日	2004-01-15
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	KIM KYUSIK 김규식 PAEK WOONJUNG 백은중 PU LYONGSUN 부용순 SONG INSUNG 송인성 KIM JONGSEOB 김종섭 HAN OUCK 한옥		
发明人	김규식 백은중 부용순 송인성 김종섭 한옥		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C13/72 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C08G73/06 C08G73/08 C09B69/10 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/0059 C09K2211/1475 H01L51/5048 H01L51/0039 C09K2211/1416 C08G61/02 C09K11/06 C08G73/0611 C08G73/0605 H05B33/14 H01L51/0052 C08G61/124 H01L51/0062 C08G73 /08 C09K2211/1483 H01L51/0043 C09K2211/1466 H01L2251/308 C08G61/00 C08G61/122 Y10S428 /917		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020050075130A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供螺环系化合物和使用其的有机电致发光器件，包括环戊二烯菲和苧。包含根据本发明的环戊二烯菲和苧的螺环系化合物具有优异的色纯度和颜色稳定性，易于制备并且溶解性优异。并且热稳定性非常好。包含该环戊二烯菲和苧的螺环系化合物可用于有机电致发光器件的有机层，尤其是发光层形成材料。另外，它可以用作包括有机染料，非线性光学材料等的电子材料。有机电致发光，环戊基菲和螺环炉五亚菲苧。

