



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월07일  
(11) 등록번호 10-0773522  
(24) 등록일자 2007년10월30일

(51) Int. Cl.

*C09K 11/06*(2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0068613

(22) 출원일자 2003년10월02일

심사청구일자 2005년08월05일

(65) 공개번호 10-2005-0032691

공개일자 2005년04월08일

(56) 선행기술조사문헌

JP2000156289 A

KR1020030055140 A

KR1020030074428 A

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

김규식

경기도수원시팔달구망포동488늘푸른벽산아파트11  
6동1306호

손병희

경기도용인시기흥읍서천리SK아파트106동1501호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인, 이해영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 손창호

(54) 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

**(57) 요약**

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

(72) 발명자

**부용순**

경기도수원시팔달구영통동황골마을벽산아파트337  
동1601호

**손준모**

경기도용인시구성면마북리연월마을벽산아파트116  
동302호

**박상훈**

경기도성남시분당구이매동아름마을두산아파트423  
동702호

**이지훈**

대전광역시유성구전민동세종아파트101동707호

**백운중**

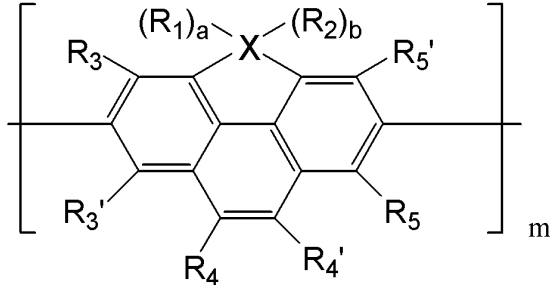
대전광역시유성구전민동173-10번지

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 1]



상기식에서, X는 C, N, O 또는 S이며,

단, X가 C인 경우에는 a와 b는 1이고, X가 N인 경우에는 a와 b중 하나는 0이고, O 또는 S인 경우에는 a와 b 모두 0이며,

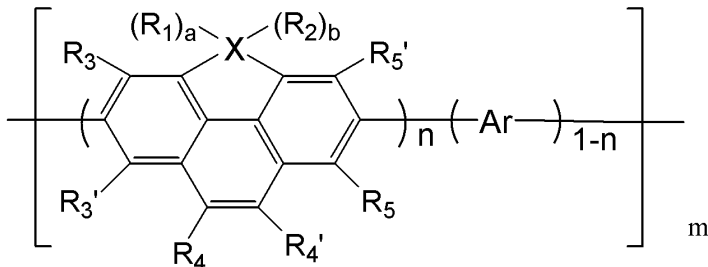
R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시기중에서 선택되고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 탄소수 4~20의 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> 및 R<sub>5</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, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 2**

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

[화학식 2]



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

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>, R<sub>5</sub>', X, a 및 b는 상술한 바와 같고,

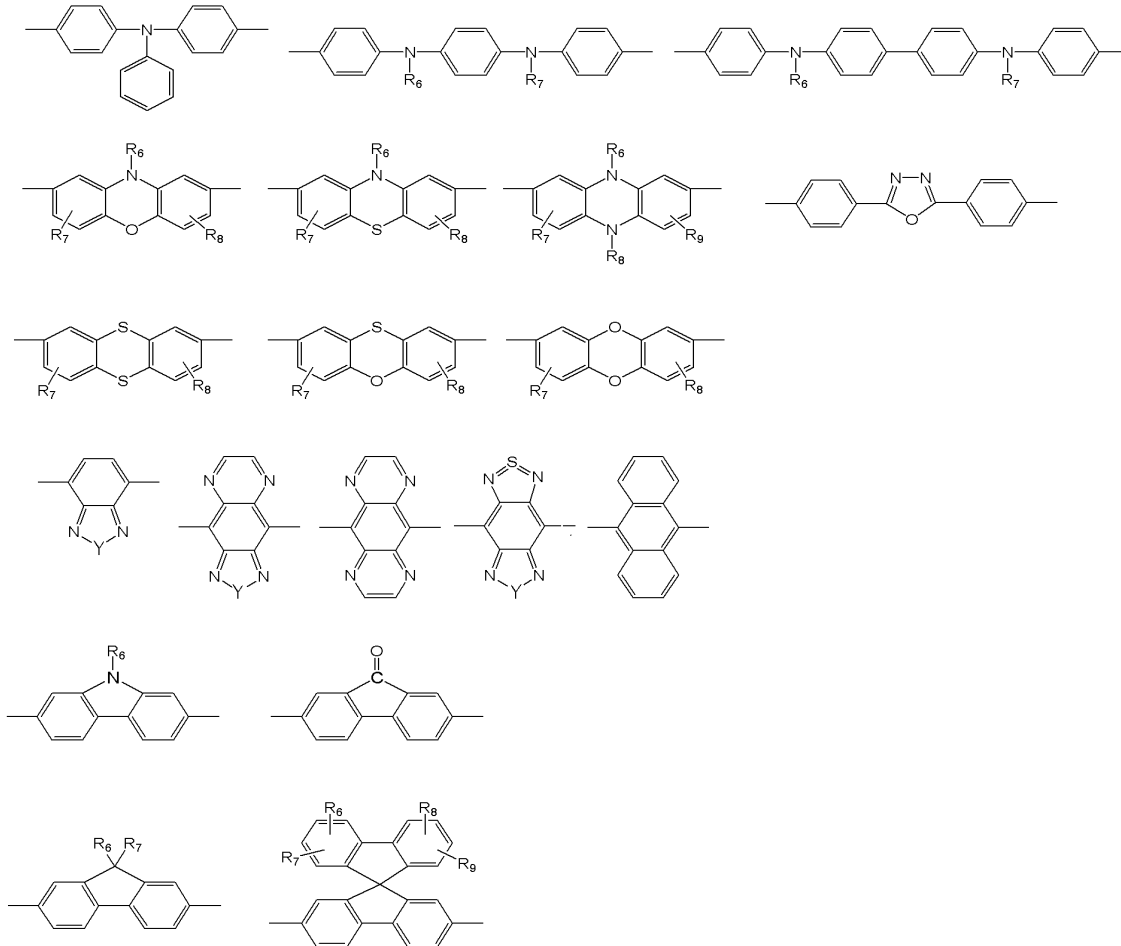
m은 2 내지 5,000의 실수이고,

n은 0.01 ~1의 실수이다.

**청구항 3**

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

[화학식 3]



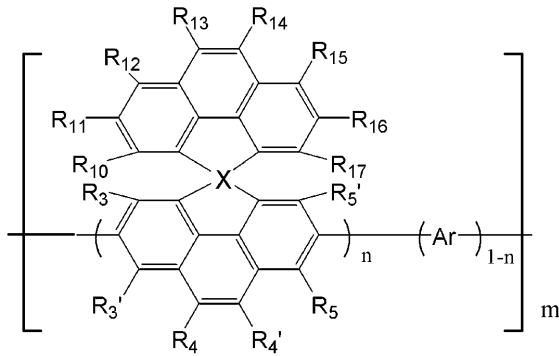
상기식중, Y는 O 또는 S이고,

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</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**

제2항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 4]



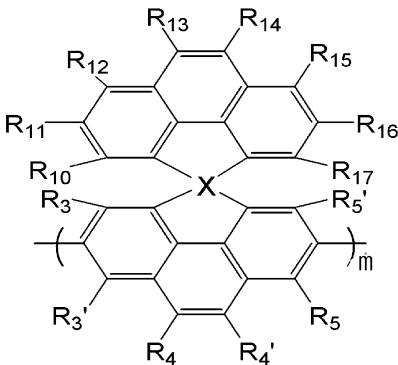
상기식에서, Ar, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, X, n 및 m은 상술한 바와 같고,

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>은 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 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 5]



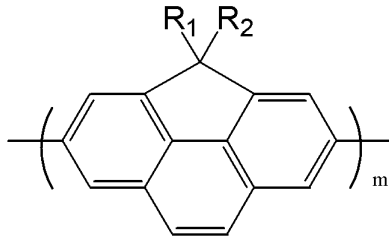
상기식중, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5'</sub> 및 m은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고,

R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>은 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 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 6로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 6]

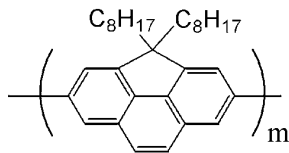


상기식중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고,  $m$ 은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 7]

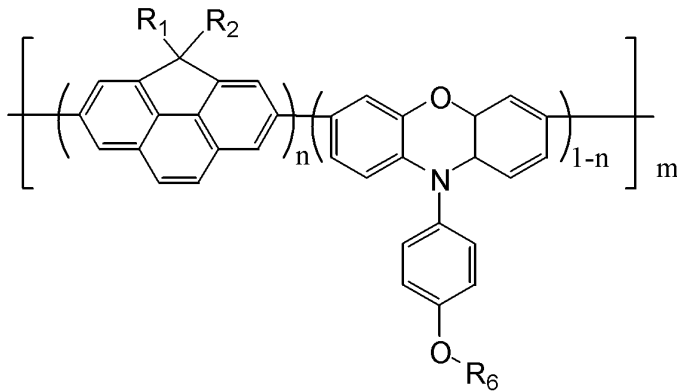


상기식중,  $m$ 은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 8**

제2항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 8로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 8]

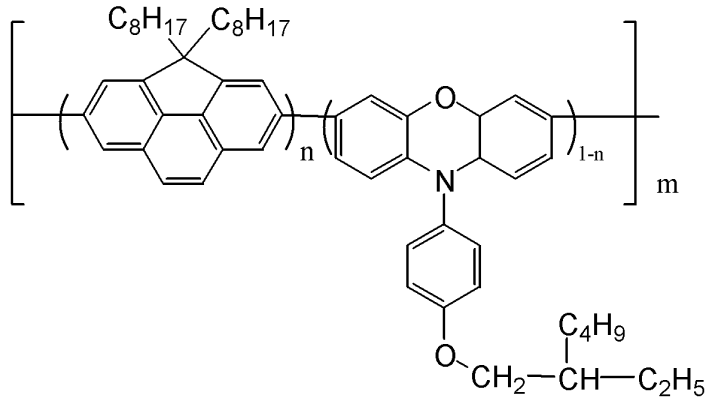


상기식중,  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_6$ 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기이며,  $n$ 은 0.01~0.99의 실수이고,  $m$ 은 2 내지 5,000의 실수이다.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 화합물이 하기 화학식 9로 표시되는 화합물인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물:

[화학식 9]



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

**청구항 10**

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 제1항 내지 제9항중 어느 한 항의 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 유기막이 발광층 또는 홀 수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <1> 본 발명은 사이클로펜타페난트렌계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세히 기로는 사이클로펜타페난트렌계 화합물과, 이를 이용하여 형성된 유기막을 구비하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.
- <2> 유기 전계 발광 소자는 일반적으로 양극, 유기 발광층 및 음극을 구비하고 있고, 상기 유기 발광층에서는 양극과 음극에서 들어온 전자와 홀이 만나 엑시톤을 형성하게 되고, 엑시톤이 기저상태로 떨어질 때 발광이 일어나게 된다.
- <3> 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서는 알루미늄 퀴놀리놀 착화합물층(Aluminum Quinolinol Complex Layer)과 트리페닐아민 유도체층(Triphenylamine Derivative Layer)을 이용한 다층 구조의 유기 전계 발광 소자를 개발하였고, 유기 발광층 형성시 저분자가 이용됨에 따라 자외선에서 적외선 영역에 이르기까지의 다양한 발광이 가능해졌다.
- <4> 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 캠브리지 대학의 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 (Poly(fluorene)) 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). 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.

<5> 그러나, 현재까지 개발된 발광 재료들을 이용하여 유기 전계 발광 소자를 제조하는 경우, 효율, 색순도 등의 특성이 만족할 만한 수준이 아니라서 개선의 여지가 있다.

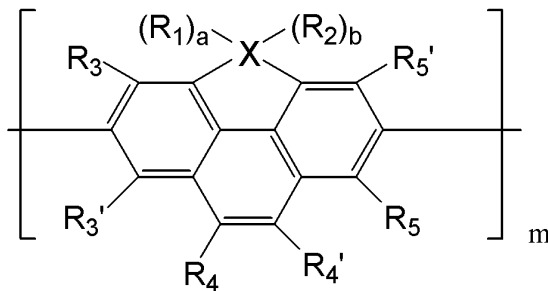
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<6> 이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 발광 효율, 열적 안정성 및 색순도 특성이 개선된 사이클로펜타페난트렌 구조를 갖는 화합물 및 이를 채용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

<7> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 제공한다.

**화학식 1**



<8>

<9> 상기식에서, X는 C, N, O 또는 S이며,

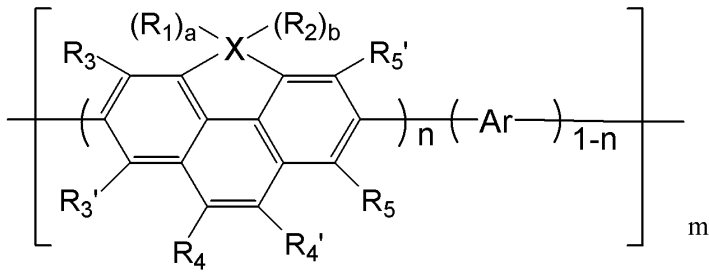
<10> 단, X가 C인 경우에는 a와 b는 1이고, X가 N인 경우에는 a와 b중 하나는 0이고, O 또는 S인 경우에는 a와 b 모두 0이며,

<11> R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 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 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시기중에서 선택되고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 연결되어 탄소수 4~20의 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

<12> R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> 및 R<sub>5</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, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

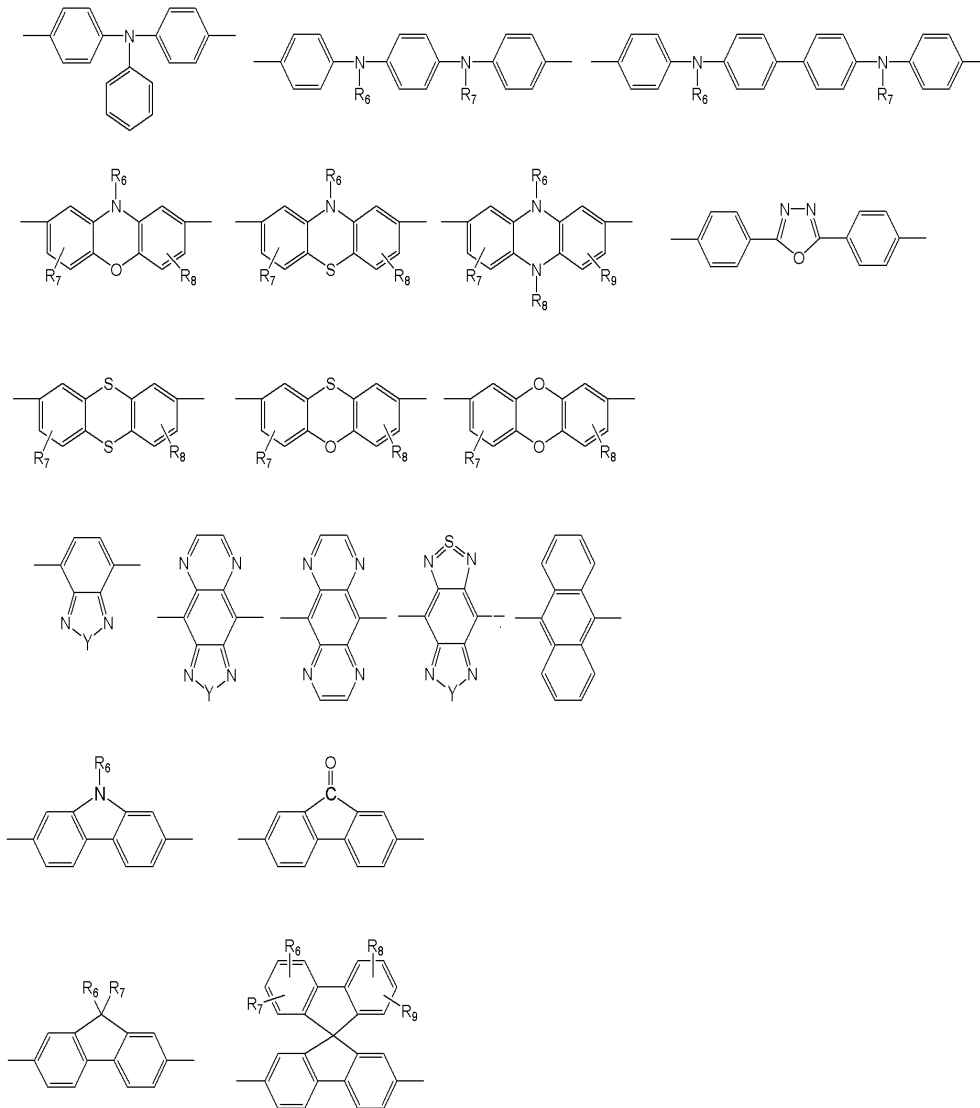
<13> 본 발명의 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 아릴렌(Ar) 반복단위를 더 포함하여 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

화학식 2



- <14>
- <15> 상기식중, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴렌기이고,
- <16> R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub>, R<sub>5</sub>', X, a 및 b는 상술한 바와 같고,
- <17> m은 2 내지 5,000의 실수이고,
- <18> n은 0.01 ~1의 실수이다.
- <19> 본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,
- <20> 상기 유기막이 상술한 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.
- <21> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <22> 본 발명은 상술한 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 표시한다. 그리고 아릴렌 반복단위를 더 포함하여 상술한 화학식 2로 표시되는 사이클로펜타페난트렌 화합물을 제공한다. 상기 화학식 2에서 n은 전체적인 폴리머에서 사이클로펜타페난트렌 반복단위의 혼합비를 나타내는 것이고, 1-n은 아릴렌 반복단위가 전체적인 폴리머에서 차지하는 혼합비를 나타내는 것으로 정의된다.
- <23> 상기 화학식 1에서, n은 0.01 내지 1의 실수이며, 바람직하게는 0.5 내지 1의 실수이다. 그리고 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 서로 연결되어 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.
- <24> 상기 화학식 1에서, 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, 할로젠 원자, C1-C30 저급 알킬아미노기, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH-R, -N(R')(R''), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기임), 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 탄소수 1 내지 20의 할로겐화된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아릴알킬기, 헤테로아릴기, 또는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기를 들 수 있다.
- <25> 본 발명의 화학식 1에서 아릴렌(Ar) 단위는 하기 화학식 3에 예시된 구조들 중의 하나를 가지며, 바람직하게는 폐쇄사진 구조를 갖는다.

화학식 3



<26>

<27>

상기식중, Y는 O 또는 S이고,

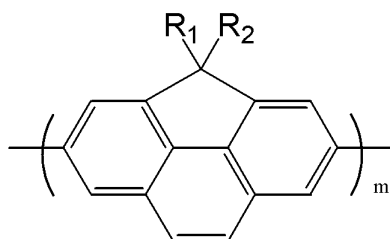
<28>

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> 및 R<sub>9</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.

<29>

상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 6

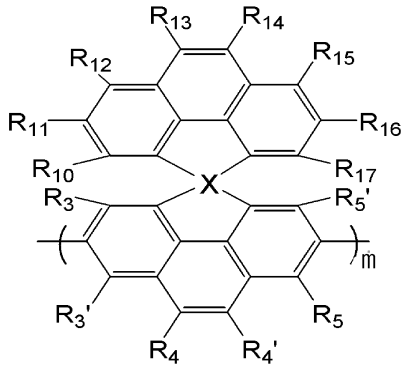


<30>

<31> 상기식중, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

<32> 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물에 있어서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우의 화합물예로서, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

**화학식 5**

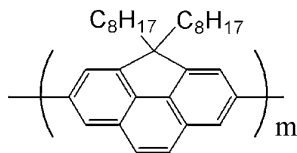


<33> 상기식중, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5'</sub> 및 m은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R<sub>0</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 시아노기, 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 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<34> 삭제

<35> 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서, 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

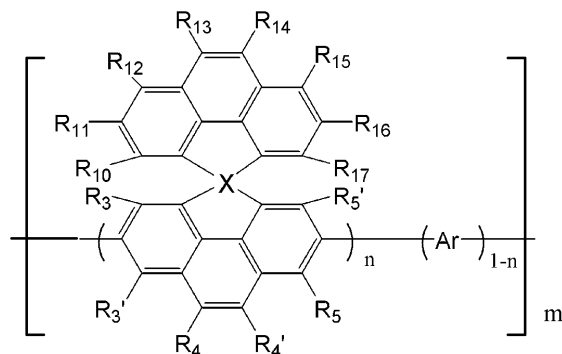
**화학식 7**



<36>

<37> 상기 화학식 2로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물에 있어서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우의 화합물예로서, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

**화학식 4**



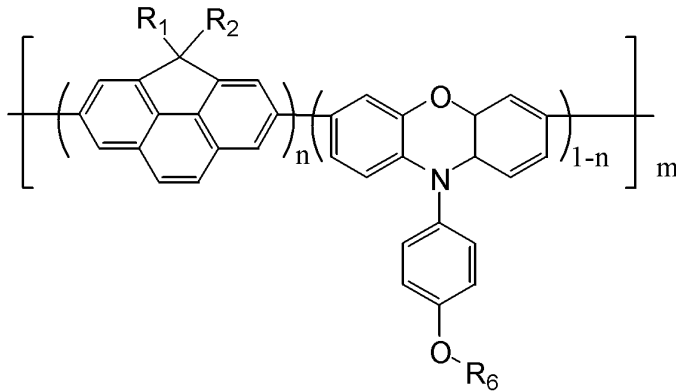
<38>

<39> 상기식에서, Ar, R<sub>6</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>5'</sub>, X, n 및 m은 상술한 바와 같고,

<40> R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</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 1~20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<41> 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 예로서, 하기 화학식 8로 표시되는 화합물이 있다.

**화학식 8**

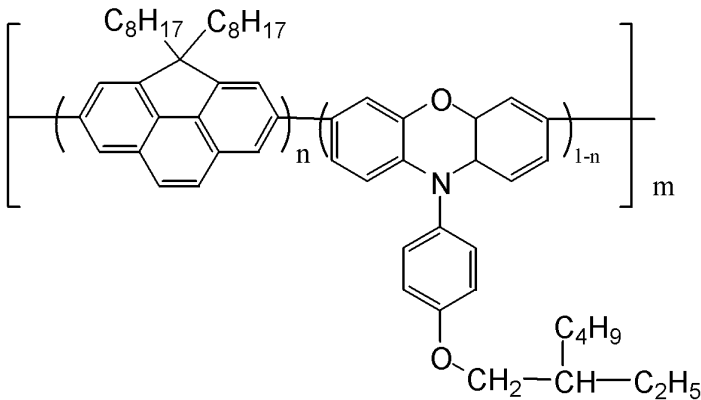


<42>

<43> 상기식중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기이며, n은 0.01~0.99의 실수이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

<44> 상기 화학식 8의 화합물의 일실시예로서, 하기 화학식 9의 화합물이 있다.

**화학식 9**



<45>

<46> 상기식중 n은 0.01~0.99의 실수이고, m은 2 내지 5,000의 실수이다.

<47> 상술한 본 발명에 따른 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 신규한 사이클로펜타페난트렌계 화합물 또는 스피로사이클로펜타페난트렌계 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 화합물을 유기 전계 발광 소자의 유기막 형성 재료로 사용가능하다.

<48> 본 발명의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 그 반복단위가 15 이상인 것이 바람직하다. 이 때 상기 고분자의 수평균 분자량은 10,000 이상인 것이 바람직하다. 이와 같은 분자량 범위일 때, 성막성 등의 특성이 우수하다.

<49> 본 발명의 유기 전계발광 소자는 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 이용하여 유기막 특히, 발광층을 형성하여 제작된다. 이 때 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 발광층

형성 재료 특히, 청색 발광 재료로 사용가능하며, 홀 수송층, 전자 수송층 등과 같은 유기막 형성 재료로 사용될 수 있다.

- <50> 상기 화학식 1로 표시되는 사이클로펜타페난트렌계 화합물의 함량은 발광층 형성재료의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 그리고 이러한 사이클로펜타페난트렌계 화합물을 발광층에 도입하고자 하는 경우에는 진공증착법, 스퍼터링법, 프린팅법, 코팅법, 잉크젯방법, 전자빔을 이용한 방법 등을 이용할 수 있다.
- <51> 상기 유기막의 두께는 50 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 여기에서 상기 유기막으로는, 발광층이외에 전자전달층, 정공전달층 등과 같이 유기 전계발광 소자에서 한 쌍의 전극 사이에 형성되는 유기 화합물로 된 막을 지칭한다.
- <52> 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 양극/발광층/음극, 양극/버퍼층/발광층/음극, 양극/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/전자전달층/음극, 양극/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/음극 등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- <53> 이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- <54> 상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리트리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- <55> 상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- <56> 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.
- <57> 본 발명의 유기 전계발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전계발광 소자의 제작방법에 따라 제작될 수 있다.
- <58> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것 일뿐, 본 발명이 하기에 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <59> 실시예 1. 4,4-디옥틸-사이클로펜타[def]페난트렌 제조 (4,4-Dioctyl-cyclopenta[def]phenanthrene)
- <60> 테트라하이드로퓨란(300mL)에 사이클로펜타[def]페난트렌(3g, 15.76mmol)과 옥틸브로마이드(7.74mL, 44.80mmol)을 용해시킨 후 1M 포타슘 t-부톡사이드(94.68 mL)을 천천히 적가하였다. 적가 후 50℃에서 1시간동안 가열, 교반시킨 다음 테트라하이드로퓨란을 감압농축하였다. 반응 혼합물에 에틸아세이트(300mL)을 가하여 추출한 후 이를 소금물로 세척하였다. 상기 결과물을 증류수로 1회 세척한 후 에틸아세이트층을 황산마그네슘을 이용하여 탈수하고, 이를 여과하고 감압농축하였다. 이렇게 얻어진 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(용액:헥산)를 실시하여 분리하여 목적물인 4,4-디옥틸-사이클로펜타[def]페난트렌, 4.68g, 71.67%)을 수득하였다.
- <61> <sup>1</sup>H-NMR(CDC<sub>3</sub>): ppm, 0.80(m, 10H, octyl), 1.07-1.25(m, 20H, octyl), 2.10-2.17(m, 4H, octyl), 7.49(m, 2H, aromatic), 7.60(m, 2H, aromatic), 7.79(m, 4H, aromatic)
- <62> Mass: 414(M<sup>+</sup>), 301, 189
- <63> 실시예 2. 4,4-디옥틸-2,6-디브로모사이클로펜타[def]페난트렌 (4,4-Dioctyl-2,6-dibromocyclopenta[def]phenanthrene)
- <64> 반응 플라스크에 실시예 1에서 합성한 4,4-디옥틸-사이클로펜타[def]페난트렌(3g, 7.2mmol)을 넣고 이를 메틸렌클로라이드(50mL)에 용해하였다. 이어서, 이 반응 플라스크를 빛을 차단시킨 다음, 반응 혼합물에 상온에서 메틸렌클로라이드(37mL)에 브롬(0.74mL)을 희석시킨 용액을 천천히 적가하였다. 적가 후 반응 혼합물을 30분간 교반시킨 후, 반응 혼합물을 감압농축하였다. 생성된 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(이동상:헥산)를 이

용하여 분리하여 목적물인 4,4-디옥틸-2,6-디브로모사이클로펜타[def]페난트렌, 2.17g, 52.5%)을 얻었다.

<65>  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : ppm, 0.80(m, 10H, octyl), 1.07-1.21(m, 20H, octyl), 2.10-2.14(m, 4H, octyl), 7.35(d, 1H, aromatic), 7.53(d, 1H, aromatic), 7.65(t, H, aromatic), 7.79(d, 1H, aromatic), 7.82, 7.93(dd, 2H, aromatic)

<66> Mass: 572(M+), 494, 381, 300, 215, 201

<67> 실시예 3. 폴리(디옥틸사이클로펜타페난트렌)의 합성

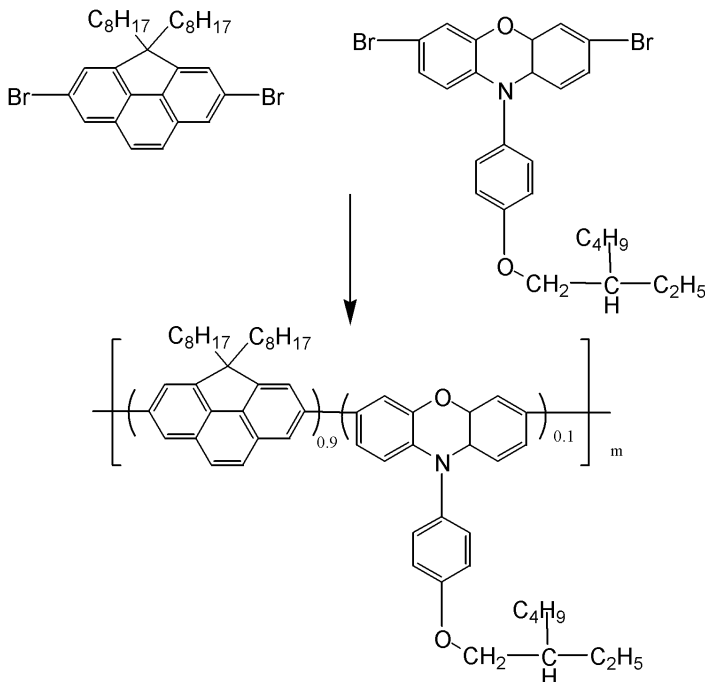
<68> 슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부의 수분을 진공과 질소 치환으로 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-사이클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)} 480mg(1.7mmol)과 2,2'-비피리딘{2,2'-Bipyridine} 273mg(1.7mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 수회 플라스크 내부를 진공과 질소로 치환하였다.

<69> 이어서, 질소 분위기하에서 무수 디메틸포름아미드(DMF) 4ml와 1,5-사이클로옥타디엔(COD) 0.2ml, 및 무수 톨루엔 5ml를 첨가하였다. 70°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 실시예 2로부터 수득한 4,4-디옥틸-2,6-디브로모사이클로펜타[def]페난트렌 500mg(0.873mmol)을 톨루엔 8ml에 희석하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 70°C에서 24시간 동안 환류시킨 후 실온으로 냉각시켰다.

<70> 상기 반응 혼합물을 산 용액(HCl:아세트: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 측정된 결과, 수 평균 분자량(Mn)은 약 50,000이었다.

<71> 실시예 4. 폴리(디옥틸사이클로펜타페난트렌-CO-페녹사진)(90:10 몰비)의 합성(반응식 1 참조)

반응식 1



<72>

<73> 슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내부의 수분을 진공과 질소 치환으로 완전히 제거한 다음, 비스 1,5-사이클로옥타디엔 니켈 {Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)} 534mg(1.9mmol)과 2,2'-비피리딘{2,2'-Bipyridine} 300mg(1.9mmol)을 글로브 박스(glove box) 안에서 투입한 다음, 수회 플라스크 내부를 진공과 질소로 치환하였다.

<74> 이어서, 질소 분위기하에서 무수 디메틸포름아미드(DMF) 4ml와 1,5-사이클로옥타디엔(COD) 0.2ml, 및 무수 톨루엔 8ml를 첨가하였다. 70°C에서 30분간 교반시킨 후, 상기 실시예 2로부터 수득한 4,4-디옥틸-2,6-디브로모사이클로펜타[def]페난트렌 500mg(0.9mmol)과 디브로모페녹사진 유도체 {3,7-Dibromo-10-[4-(2-ethylhexyloxy)phenyl]-10,10a-dihydro-4aH-phenoxazine} 53mg(0.1mmol)을 톨루엔 8ml에 희석하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 70°C에서 24시간 환류 시킨 후 실온으로 냉각시켰다. 상기 반응물을 산 용액(HCl:아세트:메탄올=1:1:2 혼합부피

비)으로 처리한 다음, 얻어진 침전물을 톨루엔과 메탄올로 정제하고, 이를 다시 속슬렛(soxhlet) 추출기를 이용한 처리를 실시하였다 (수율: 65%). 얻어진 고분자의 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정된 결과, 수평균 분자량(Mn)은 약 56,000이었다.

**발명의 효과**

<75>

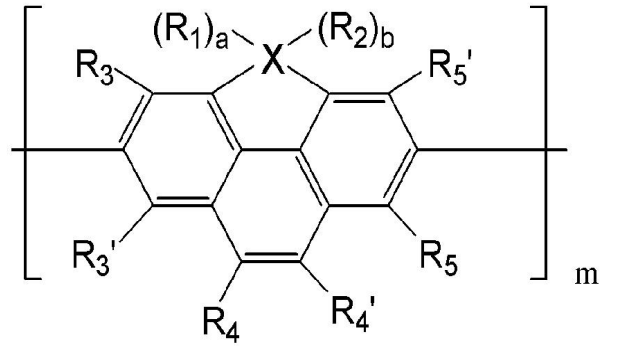
본 발명에 따른 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 제조하기 쉽고 용해성이 뛰어나며 우수한 색순도와 색안정성을 가지며 열적 안정성이 우수하다. 이러한 사이클로펜타페난트렌계 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기막 특히 발광층 형성 재료로 유용할 뿐만 아니라, 유기염료, 비선형 광학물질 등의 전자재료로도 이용될 수 있다.

专利名称(译)	基于环戊菲的化合物和使用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR100773522B1</a>	公开(公告)日	2007-11-07
申请号	KR1020030068613	申请日	2003-10-02
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 SOHN BYUNGHEE 손병희 PU LYONGSUN 부용순 SON JHUNMO 손준모 PARK SANGHOON 박상훈 LEE JIHOON 이지훈 BAEK WOONJUNG 백운중		
发明人	김규식 손병희 부용순 손준모 박상훈 이지훈 백운중		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C13/66 C07C13/72 C08G61/00 C08G61/02 C08G61/12 C08G73/02 C08G73/08 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C08G61/125 H01L51/5012 C09K2211/1475 H01L51/0036 Y10S428/917 H01L51/5048 H01L51/0069 C08G73/0273 H01L51/0052 C09K2211/1416 C08G61/02 H05B33/14 C08G61/124 C09K11/06 H01L51 /0071 C08G73/08 C08G61/126 H01L51/0043 C08G73/02 H01L51/0035 C08G61/122		
代理人(译)	李海 - 杨		
其他公开文献	KR1020050032691A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供了基于环戊菲的化合物和使用其的有机电致发光器件。根据本发明的基于环戊菲的化合物易于制造，具有优异的溶解性，具有优异的色纯度和颜色稳定性以及具有优异的热稳定性。环戊菲基化合物不仅可用作有机膜，特别是用作有机电致发光器件的发光层形成材料，而且还可用作电子材料，例如有机染料和非线性光学材料。釜山俊民洞世宗公寓 Byoksan Apt.302。Sanghoon公园 斗山Apt。

[화학식 1]



상기식에서, X는 C, N, O 또는 S이며,