



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0103085  
 (43) 공개일자 2008년11월26일

- |   |   |
|---|---|
| (51) Int. Cl.<br><b>C09K 11/06</b> (2006.01)<br>(21) 출원번호 10-2008-7022875<br>(22) 출원일자 2008년09월19일<br>심사청구일자 없음<br>번역문제출일자 2008년09월19일<br>(86) 국제출원번호 PCT/US2007/064383<br>국제출원일자 2007년03월20일<br>(87) 국제공개번호 WO 2007/109657<br>국제공개일자 2007년09월27일<br>(30) 우선권주장<br>11/687,057 2007년03월16일 미국(US)<br>60/784,749 2006년03월22일 미국(US) | (71) 출원인<br>제너럴 일렉트릭 캄파니<br>미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드<br>(72) 발명자<br>리우 지에<br>미국 뉴욕주 12309 니스카유나 세계몬트 코트 1265<br>두갈 애널 라즈<br>미국 뉴욕주 12309 니스카유나 알콘퀸 로드 2322<br>(뒷면에 계속)<br>(74) 대리인<br>김창세, 장성구 |
|---|---|

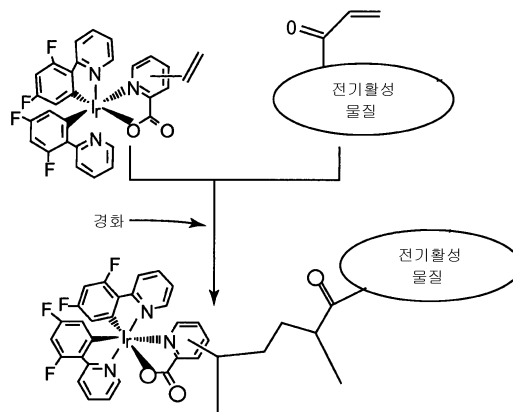
전체 청구항 수 : 총 20 항

**(54) 인광성 발광 물질 및 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 전기활성 물질 및 유기 인광성 염료를 포함하는 유기 복합체(12)에 관한 것이다. 상기 전기활성 물질 및 유기 인광성 염료는, 함께 혼합되고(16), 경화량의 방사선 또는 열이 적용되어 상기 인광성 염료가 상기 가교된 전기활성 물질에 공유결합되는 순서로 작용화된다. 본 발명은 또한 상기 유기 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 임의의 광 관리 시스템의 대량 생산에 적합하다. 하나의 실시양태에서, 발광 다이오드가 기술된다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**예 칭**

미국 뉴욕주 12309 스키넥터디 아파트 씨-6-씨 씨  
6씨 로사 로드 2150

**리츠 카일 에릭**

미국 뉴욕주 12020 볼스톤 스퀘어 미니트맨 레인 612

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(a) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 하나 이상 갖는 전기활성 물질; 및

(b) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 유기 인광성 염료

를 포함하고, 이때 상기 유기 인광성 염료가 상기 전기활성 물질에 공유결합되어 있는, 유기 복합체(12).

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 유기 인광성 염료가 이리듐, 백금, 오스뮴, 레늄 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속을 하나 이상 갖는, 유기 복합체(12).

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 전기활성 물질이, 에폭시, 아크릴레이트 또는 이들의 조합의 가교가능한 조성물인, 유기 복합체(12).

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 전기활성 물질이 2개 이상의 작용기를 갖는, 유기 복합체(12).

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

유기 개시제를 추가로 포함하는, 유기 복합체(12).

**청구항 6**

(a) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 전기활성 물질을 제공하는 단계;

(b) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 작용기 물질을 갖는 유기 인광성 염료를 제공하는 단계;

(c) 상기 전기활성 물질을 상기 유기 인광성 염료 혼합하여 용액을 생성하는 단계; 및

(d) 상기 단계 (c)의 용액을 처리하여 상기 유기 인광성 염료 성분을 상기 유기 성분에 공유결합시키는 단계를 포함하는, 유기 복합체(12)의 제조 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (c)의 용액에 하나 이상의 유기 개시제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (c)의 용액을 열 또는 방사선으로 처리하여 상기 유기 인광성 염료를 상기 전기활성 물질에 공유결합시키는, 방법.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

상기 유기 인광성 염료가 이리듐, 백금, 오스뮴, 레늄, 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속을 하나 이상 포함하는, 방법.

**청구항 10**

제 6 항에 있어서,

상기 전기활성 물질이 에폭시, 아크릴레이트 또는 이들의 조합인, 방법.

**청구항 11**

제 6 항에 있어서,

상기 전기활성 물질이 2개 이상의 작용기를 갖는, 방법.

**청구항 12**

(a) 제 1 전극;

(b) 하나 이상의 유기 전하 수송층;

(c) 유기 복합체; 및

(d) 제 2 전극;

을 포함하고, 이때 상기 유기 복합체가

(i) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 하나 이상 갖는 전기활성 물질; 및

(ii) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 유기 인광성 염료

를 포함하고, 상기 인광성 발광 염료가 상기 유기 전기활성 물질에 공유결합되어 있는, 유기 전자 장치.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 유기 인광성 염료가 이리듐, 백금, 오스뮴, 레늄 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속을 하나 이상 갖는, 유기 전자 장치.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

상기 소자가 정공 수송층을 추가로 포함하는, 유기 전자 장치.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,

상기 정공 수송층이, 카바졸, 아민, 트리아릴아민 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 전기활성 물질을 포함하는, 유기 전자 장치.

**청구항 16**

제 12 항에 있어서,

상기 소자가 전자 수송층을 추가로 포함하는, 유기 전자 장치.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,

상기 전자 수송층이, 플루오렌, 피리딘, 페닐피리딘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 전기활성 물질을 포함하는, 유기 전자 장치.

**청구항 18**

제 12 항에 있어서,

상기 유기 복합체 내의 상기 전기활성 물질이 2개 이상의 작용기를 갖는, 유기 전자 장치.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

플라스틱, 유리, 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기판을 추가로 포함하는, 유기 전자 장치.

**청구항 20**

제 12 항에 있어서,

내마모층, 접착층, 내화학층, 광발광층, 방사선 흡수층, 방사선 반사층, 장벽층, 편광층, 광 확산층 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 층을 추가로 포함하는, 유기 전자 장치.

**명세서**

**기술분야**

- <1> 관련된 출원에 대한 상호 참조
- <2> 본 출원은 2006년 3월 22일자로 출원된 미국 가출원 제 60/784,749 호를 우선권 주장하며, 이를 참조로서 본원에 인용한다.
- <3> 본 발명은 전기활성 물질 및 유기 인광성 염료를 포함하는 유기 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

- <4> 유기 전기발광 물질은 상품 및 소비재에 대해 수많은 사용가능성을 갖는다. 이러한 상품은 천연 자원을 더 효율적으로 사용할 수 있게 하고, 기술적으로 더 진보된 장치 및 제품이 가능하게 한다. 예를 들어 전자공학, 자동차 제작, 실내 디자인과 같은 다양한 분야에 대한 유기 전기발광 물질의 실용적인 사용가능성이 제안되었다. 실내 및 실외 장식, 실내 및 실외 조명, 컴퓨터 스크린, 정지등 및 기타 분야에 사용하기 위한 특정 용도가 제안되었다. 현재, 더 우수하고 더 유용한 제품 및 장치를 생산하기 위한 기술의 비용을 최소화하고 기술적 이점을 최대화하기 위한 연구가 진행되고 있다.
- <5> 광 관리(light management)는 유기 전기발광 물질 기술의 중요한 용도이다. 광 관리 제품 및 장치는, 신호에 의해 활성화되는 발광층(예컨대 발광 다이오드), 또는 방사 에너지에 반응하여 인가 전위의 존재 또는 부재 하에 신호를 발생시키는 물질층(예컨대 검출기 또는 불타 전지)을 포함한다. 방사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는 광전도 셀, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광튜브 및 광전지 중에서 선택된다. 유기 발광 소자(OLED)는, 무기 발광 다이오드의 구조와 유사한 구조의 유기 반도체성 물질로 제조된 박형 구성요소이다. 유기적으로 구동되는 디스플레이는, 발광 염료로 도핑된 유기 전기활성 물질이 두개의 전극 사이에 개재됨으로써 달성되는 유기 전기발광을 통해 작동한다. 최근, 몇몇 인광성 도판트를 활용하여 상당히 매우 효과적인 OLED가 얻어졌다.
- <6> 인광성 염료는 여기된 상태에서 트랩핑(trapping)되어 쉽게 바닥상태로 돌아갈 수 없기 때문에 더 장기간 동안 광을 방출한다. 인광은, 삼중항 여기 상태에서부터, 방출 감쇠(emissive decay)가 발생하는 중간 비-삼중항 상태로의 전이에 의해 발생할 수 있다. 삼중항으로부터의 인광은, 바람직하게는 결합을 통해 유기 분자를 높은 원자 번호의 원자에 매우 근접하게 한정함으로써, 형광보다 향상될 수 있다. 이러한 인광성 전이는 트리스(2-페

닐피리딘)이리듐(III)과 같은 유기금속 분자의 여기된 금속에서 리간드로의 전하 전달(MLCT) 상태로부터 관찰될 수 있다. 국제특허공개 제 W02003/001616 호는 발광 물질 및 유기 발광 소자를 개시하고 있으며, 이때 상기 물질은 여기된 삼중항 상태에서 바닥 상태로의 전이에 기초한 발광 매커니즘을 가지며, 상기 물질은 중합체의 일부분을 구성하는 비이온성 발광 부분을 포함한다.

<7> 인광성 염료가 도핑된 중합체 광 관리 장치 내에서 도판트의 균질한 분산은 에너지 전달 과정 및 장치의 성능을 결정하는 중요한 인자이다. 그러나, 유기 중합체 내에 인광성 도판트를 배분하는 가장 통상적인 방법은 진공 증착 공정(vacuum vaporization process), 또는 유기 중합체 및 도판트를 용매에 용해시키는 것과 같은 임의적인 방법으로 염료를 분산시키는 것이다. 시간이 흐르면서 인광성 염료의 비균질 분산을 초래하는 상분리가 일어난다. 랜덤하지 않고, 안정한 방식으로 유기 중합체 내에 인광성 염료를 분산시킬 수 있는 개선된 방법이 여전히 필요하다.

<8> 발명의 요약

<9> 본 발명의 유기 복합체는 (a) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 하나 이상 갖는 전기활성 물질; (b) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 유기 인광성 염료를 포함하고, 이때 상기 유기 인광성 염료는 상기 전기활성 물질에 공유결합되어 있다. 상기 유기 인광성 염료는 이리듐, 백금, 오스뮴, 레늄 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 전이 금속을 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 전기활성 물질은 에폭시, 아크릴레이트 또는 이들 모두의 조합의 가교가능한 조성물일 수 있다. 상기 복합체 물질은 또한 유기 개시제를 함유할 수 있다.

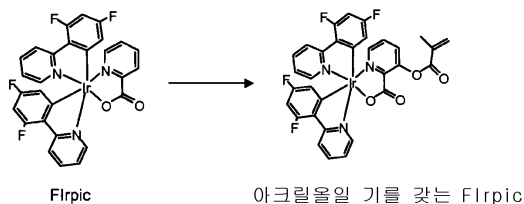
<10> 본 발명에 기술된 또다른 측면은 유기 복합체의 제조 방법이다. 상기 방법은 (a) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 전기활성 물질을 제공하는 단계; (b) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 작용기 물질을 갖는 유기 인광성 염료를 제공하는 단계; (c) 상기 전기활성 물질을 상기 유기 인광성 물질과 혼합하여 용액을 생성하는 단계; 및 (d) 상기 단계 (c)의 용액을 처리하여 상기 유기 인광성 염료 성분을 상기 유기 성분에 공유결합시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 유기 개시제와 상기 전기활성 물질 및 상기 인광성 염료를 혼합하는 것을 포함할 수 있다. 추가적으로, 열 또는 방사선이 상기 유기 복합체를 경화시키는 데 사용될 수 있다.

<11> 본 발명의 또다른 실시양태에서, 유기 전자 장치가 기술된다. 상기 소자는 (a) 제 1 전극; (b) 하나 이상의 유기 전하 수송층; (c) 유기 복합체; 및 (d) 제 2 전극을 포함하고, 이때 상기 유기 복합체는 (i) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 하나 이상 갖는 전기활성 물질; 및 (ii) 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기를 갖는 유기 인광성 염료를 포함하며, 이때 상기 인광성 발광 염료는 상기 유기 전기활성 물질에 공유결합되어 있다. 상기 소자는, 이리듐, 백금, 오스뮴, 레늄 및 루테튬일 수 있는 전이 금속을 하나 이상 함유하는 유기 인광성 염료를 가질 수 있다. 추가적으로, 상기 소자는 또한 정공 수송층, 전자 수송층, 다른 부가층, 예컨대 내마모층, 접착층, 내화학층, 광발광층, 방사선 흡수층, 방사선 반사층, 장벽층, 편광층, 광 확산층, 및 이들의 조합을 가질 수 있다. 추가로, 상기 소자는 또한 플라스틱, 유리, 금속 및 이들의 조합으로부터 선택된 기재 기판을 가질 수 있다.

**발명의 상세한 설명**

<22> 본원 명세서 및 청구의 범위 전반에 걸쳐 사용된 바와 같이, 관련된 기본적인 기능의 변화를 초래하지 않으면서 허용가능하게 변화될 수 있는 임의의 정량적 표시를 조절하기 위해 대략적인 표현들을 적용할 수 있다. 따라서, "약"과 같은 용어에 의해 조절된 값은 지정된 정확한 값으로 한정되는 것이 아니다. 적어도 일부 경우에서, 대략적인 표현은 그 값을 측정하는 기구의 정밀도에 상응할 수 있다. 범위 한정은 결합되고/되거나 상호 교환될 수 있다. 즉, 이러한 범위는 문맥 또는 언어가 다르게 지시하지 않는 한, 이 범위 내에 포함된 모든 부범위를 포함하는 것으로 규정된다. 조작 실시예 이외에서 또는 다르게 지시되지 않는 한, 명세서 및 청구의 범위에 사용된 성분, 반응 조건 등의 양에 관련된 모든 수치 또는 표현은 모든 경우 "약"이라는 용어로 조절될 수 있음을 이해하여야 한다. 다양한 수치 범위가 본원에 기술되어 있다. 이러한 범위는 연속적이기 때문에, 이것은 최소값 및 최대값 사이의 모든 값을 포함한다. 다르게 명시되지 않는 한, 본원에 기재된 다양한 수치 범위는 근사값이다.

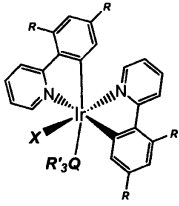
- <23> 본원에 사용된 "포함한다", "포함하는", "갖는", "갖는다"라는 용어 또는 이들의 변형은, 비-배타적 포함을 의미하는 것으로 의도된다. 예를 들면, 구성 요소 목록을 포함하는 공정, 방법, 제품 또는 기기는 반드시 이러한 구성 요소들만으로 한정되지 않으며, 상기 공정, 방법, 제품 또는 기기의 고유한, 명거되지 않은 다른 구성 요소들을 포함할 수 있다.
- <24> "전기활성 물질"은, 전압 바이어스 하에 놓이게 될 때 전하 전도를 하기 쉬운 중합체성 또는 비중합체성 유기 물질을 지칭한다. 전기활성 물질은 예를 들어 유기 반도체성 중합체를 포함한다. 당업자는 전기발광 물질이 전기활성 물질의 한 부류를 나타내지만, 어떤 물질이 전기활성이 되기 위해서 반드시 전기발광일 필요는 없다는 것을 이해할 것이다.
- <25> 본원에 기술된 전기활성 물질은 전압 바이어스 하에 놓이게 될 때 전하 전도를 하기 쉬운 넓은 밴드갭의 유기 물질이다. 넓은 밴드갭의 유기 물질은 인광성 염료보다 큰 삼중항 에너지 수준을 갖는다. 이러한 물질로는 가교결합 가능한 특성을 갖는 유기 전기활성 물질, 예컨대 아크릴레이트, 에폭시 및 실록산 중합체; 비닐, 하이드록실 및 알릴 작용기를 갖는 절연성 유기 물질; 및 이용가능한 작용기를 갖는 다른 넓은 밴드갭 물질이 포함된다. 본원에 사용된 "작용기"는, 분자 내에서 그 분자의 특유한 화학 반응을 책임지는 특정 원자 기이다. 후술되는 바와 같이, 가교가능한 전기활성 물질로 이루어진 전기활성 물질은 이들과 관련된 작용기를 갖는다. 상기 전기활성 물질은 비닐, 아크릴레이트, 에폭시, 하이드록실, 알릴 및 이들의 조합일 수 있는 작용기를 가질 수 있지만, 다른 작용성 잔기가 본 발명에 사용될 수도 있다.
- <26> 전기 활성 물질은 접착제-유사 물질(예컨대 아크릴레이트, 에폭시, 실록산 등); 비닐기, 하이드록시기 및 알릴기 등과 같은 작용기를 갖는 절연성 유기 물질; 관심 염료보다 큰 삼중항 에너지 수준을 갖고, 비닐기와 같은 작용기를 갖는 넓은 밴드갭 물질; 비닐실록산 또는 SiH 실록산과 같은 실록산일 수 있다.
- <27> 가교 개시는 침착 전 또는 후에 개시제 화합물을 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 중합체 쇄에 포함된 가교성 측부 기(side group) 및/또는 개시제 화합물은 침착 전에 중합체 용액과 미리 블렌딩될 수 있다. 가교 또는 경화 반응은 침착된 용액의 특성에 따라 자외선 조사 또는 열을 가함으로써 수행될 수 있다. 본 발명의 하나의 실시양태에서는, 침착된 용액이 UV-경화성이며, 이에 따라 자외선의 적용에 의해 가교될 수 있다. 측부 기 및 쇄를 갖는 가교성 중합체 및 단량체의 화학 및 물리는 당 분야에 주지되어 있다. 가교 개시제 또는 작용제의 한 예는 UV 가교용 마그네슘 양이온( $Mg^{2+}$ )이다. 열적 가교의 경우, 유기 다이아민 또는 다른 아민/아마이드가 작용성 HTL 설폰산(예컨대 PSS)과 함께 가교하는 데 사용될 수 있다. 당분야에 공지된 대로, 특정 공중합체 및 다른 측부 기는 추가적인 개시제 없이도 가교된다.
- <28> 본원에 사용된 "유기 복합체"라는 용어는, 하나 이상의 전기활성 물질에 화학적으로 결합된 인광성 염료의 조합이다.
- <29> "발광 도판트(emissive dopant)" 또는 "염료"는 형광을 통해(단일항 여기된 상태에서부터), 인광을 통해(삼중항 여기된 상태에서부터), 또는 이 둘 모두에 의해 발광한다. 인광의 이점은, 단일항 또는 삼중항 여기 상태로서 형성된 모든 여기자가 발광에 참여할 수 있다는 것이다. 유용한 인광 물질은 당 분야에 공지되어 있다. 본 발명에 사용하기 위한 인광성 물질은 전형적으로 유기 금속 화합물이다. 본 발명에 유용한 유기 금속 화합물은 이리듐 착체, 백금 착체, 오스뮴 착체, 루테튬 착체, 및 당업자에게 공지된 다른 유기 금속 화합물을 함유하는 화합물을 포함한다. 사이클로메탈화된 이리듐 화합물, 예컨대 이리듐(III)비스[(4,6-다이플루오로페닐)-피리디네이토-N, $C^2$ ]피콜리네이트(FIrpic) 및 이리듐(2-페닐피리딘)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)과의 트리스-오르토이리듐화 착체가 주지된 인광성 도판트이다. 본 발명에 사용될 수 있는 다른 대표적인 이리듐 염료는 예를 들어 동시 계류중인 미국 특허 출원 제 11/506,001 호 및 제 11/504,552 호에 기술되어 있으며, 상기 특허들을 참조로서 본원에 인용한다.
- <30> 하기 구조의 사이클로메탈화된 리간드인 FIrpic가 또한 본 발명의 염료로서 사용될 수 있다:



- <31>
- <32> 한 예로서, 본 발명에 사용되는 FIrpic는 하나 이상의 비닐기, 하나 이상의 아크릴올일기, 하나 이상의 페놀기

또는 하나 이상의 알킬기를 가질 수 있다.

<33> 다른 유용한 염료 조성물은 화학식  $\text{Ir}(\text{RPPy})_2\text{QR}'_3\text{X}$ 를 갖고 하기 구조로 나타내어지는, 중합체성이고 중합가능한 청색 인광성 염료이다.



<34>

<35> 화학식  $\text{Ir}(\text{RPPy})_2\text{QR}'_3\text{X}$ 에서, X는 할로젠, -CN, -CNS, -OCN, -SCN, -티오설페이트, 설포닐 할라이드, 아자이드 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고; R은 수소, 불소 또는 삼불화 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되고; Q는 질소, 인, 비소, 안티몬 또는 비스무트로 이루어진 군으로부터 선택되고; R'은 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<36> 본원에서 사용된 "알킬"이란 용어는, 탄소 및 수소 원자, 및 임의로 탄소 및 산소 이외의 원자를 함유하는 선형 알킬, 분지형 알킬, 아르알킬, 사이클로알킬, 바이사이클로알킬, 트라이사이클로알킬 및 폴리사이클로알킬 라디칼을 의미하는 것으로 의도된다. 알킬기는 포화되거나 불포화될 수 있으며, 예를 들어 비닐 또는 알릴을 포함할 수 있다.

<37> 본원에서 사용된 "지방족 라디칼"이란 용어는, 환형이 아닌 선형 또는 분지형 배열의 원자들로 구성된 하나 이상의 원자를 갖는 유기 라디칼을 지칭한다. 지방족 라디칼은 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 것으로 정의된다. 지방족 라디칼을 포함하는 원자들의 배열은 헤테로원자, 예를 들어 질소, 황, 규소, 셀레늄 및 산소를 포함할 수 있거나, 또는 오직 탄소 및 수소로만 구성될 수 있다. 편의상, "지방족 라디칼"이란 용어는, 넓은 범위의 작용기, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 할로알킬기, 공액 다이에닐기, 알코올기, 에터기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실산기, 아실기(예컨대, 에스테르 및 아마이드와 같은 카복실산 유도체), 아민기, 나이트로기 등을 "환형이 아닌 선형 또는 분지형 배열의 원자들"의 일부로서 포함하는 것으로 본원에서 정의된다. 예를 들어, 4-메틸펜트-1-일 라디칼은 작용기가 알킬기인 메틸기를 포함하는 C<sub>6</sub> 지방족 라디칼이다. 유사하게, 4-나이트로부트-1-일기는 작용기로 나이트로기를 포함하는 C<sub>4</sub> 지방족 라디칼이다. 지방족 라디칼은, 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 할로젠 원자를 포함하는 할로알킬기일 수 있다. 할로젠 원자는, 예를 들어 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 하나 이상의 할로젠 원자를 포함하는 지방족 라디칼은 알킬 할라이드인 트라이플루오로메틸, 브로모다이플루오로메틸, 클로로다이플루오로메틸, 헥사플루오로아이소프로필리덴, 클로로메틸, 다이플루오로비닐리덴, 트라이클로로메틸, 브로모다이클로로메틸, 브로모에틸, 2-브로모트라이메틸렌(예컨대, -CH<sub>2</sub>CHBrCH<sub>2</sub>-) 등을 포함한다. 지방족 라디칼의 추가의 예로는 알릴, 아미노카보닐(즉, -CONH<sub>2</sub>), 카보닐, 2,2-다이사이아노아이소프로필리덴(즉, -CH<sub>2</sub>C(CN)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 메틸(즉, -CH<sub>3</sub>), 메틸렌(즉, -CH<sub>2</sub>-), 에틸, 에틸렌, 포밀(즉, -CHO), 헥실, 헥사메틸렌, 하이드록시메틸(즉, -CH<sub>2</sub>OH), 머캅토메틸(즉, -CH<sub>2</sub>SH), 메틸티오(즉, -SCH<sub>3</sub>), 메틸티오메틸(즉, -CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>), 메톡시, 메톡시카보닐(즉, CH<sub>3</sub>OCO-), 나이트로메틸(즉, -CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>), 티오카보닐, 트라이메틸실릴(즉, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-), t-부틸다이메틸실릴, 3-트라이메톡시실릴프로필(즉, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 비닐, 비닐리덴 등을 포함한다. 추가의 예를 들어, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 지방족 라디칼은 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유한다. 메틸기(즉, CH<sub>3</sub>-)는 C<sub>1</sub> 지방족 라디칼의 예이다. 데실기(즉, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-)는 C<sub>10</sub> 지방족 라디칼의 예이다.

<38> 본원에서 사용된 "사이클로지방족 라디칼"이란 용어는, 방향족이 아닌 환형배열의 원자들을 포함하고 하나 이상의 원자를 갖는 유기 라디칼을 지칭한다. 본원에서 정의된 "사이클로지방족 라디칼"은 방향족기를 함유하지 않는다. "사이클로지방족 라디칼"은 하나 이상의 비환형 성분을 포함할 수 있다. 예를 들면, 사이클로헥실메틸기(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>-)는 사이클로헥실 고리(원자들의 배열이 환형이지만 방향족은 아님) 및 메틸렌기(비환형 성분)를 포함하는 사이클로지방족 라디칼이다. 사이클로지방족 라디칼은 헤테로원자, 예를 들어 질소, 황, 셀레늄, 규소 및 산소를 포함할 수 있거나, 또는 오직 탄소 및 수소로만 구성될 수 있다. 편의상, "사이클로지방족 라디칼"이란 용어는, 넓은 범위의 작용기, 예를 들어 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 할로알킬기, 공액 다이에닐기,

알코올기, 에터기, 알데하이드기, 케톤기, 카복실산기, 아실기(예컨대, 에스터 및 아마이드와 같은 카복실산 유도체), 아민기, 나이트로기 등을 포함하는 것으로 본원에서 정의된다. 예를 들면, 4-메틸사이클로펜트-1-일 라디칼은 작용기가 알킬기인 메틸기를 포함하는 C<sub>6</sub> 사이클로지방족 라디칼이다. 유사하게, 2-나이트로사이클로부트-1-일 라디칼은 작용기로 나이트로기를 포함하는 C<sub>4</sub> 사이클로지방족 라디칼이다. 사이클로지방족 라디칼은, 동일하거나 상이할 수 있는 하나 이상의 할로겐 원자를 포함할 수 있다. 할로겐 원자는 예를 들어 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 사이클로지방족 라디칼은 2-트라이플루오로메틸사이클로헥스-1-일, 4-브로모다이플루오로메틸사이클로옥트-1-일, 2-클로로다이플루오로메틸사이클로헥스-1-일, 헥사플루오로아이소프로필렌-2,2-비스(사이클로헥스-4-일)(즉, -C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 2-클로로메틸사이클로헥스-1-일, 3-다이플루오로메틸렌사이클로헥스-1-일, 4-트라이클로로메틸사이클로헥스-1-일옥시, 4-브로모다이클로로메틸사이클로헥스-1-일티오, 2-브로모메틸사이클로펜트-1-일, 2-브로모프로필사이클로헥스-1-일옥시(예컨대 CH<sub>3</sub>CHBrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-) 등을 포함한다. 사이클로지방족 라디칼의 추가의 예는 4-알틸옥시사이클로헥스-1-일, 4-아미노사이클로헥스-1-일(즉, H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 4-아미노카보닐사이클로펜트-1-일(즉, NH<sub>2</sub>COC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>-), 4-아세틸옥시사이클로헥스-1-일, 2,2-다이사이아노아이소프로필렌비스(사이클로헥스-4-일옥시)(즉, -OC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>C(CN)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O-), 3-메틸사이클로헥스-1-일, 메틸렌비스(사이클로헥스-4-일옥시)(즉, -OC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O-), 1-에틸사이클로부트-1-일, 사이클로프로필에테닐, 3-포밀-2-테트라하이드로푸라닐, 2-헥실-5-테트라하이드로푸라닐, 헥사메틸렌-1,6-비스(사이클로헥스-4-일옥시)(즉, -OC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O-), 4-하이드로시메틸사이클로헥스-1-일(즉, 4-HOCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 4-머캅토메틸사이클로헥스-1-일(즉, 4-HSCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 4-메틸티오사이클로헥스-1-일(즉, 4-CH<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 4-메톡시사이클로헥스-1-일, 2-메톡시카보닐사이클로헥스-1-일옥시(즉, 2-CH<sub>3</sub>OCOC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O-), 4-나이트로메틸사이클로헥스-1-일(즉, NO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 3-트라이메틸실릴사이클로헥스-1-일, 2-t-부틸다이메틸실릴사이클로펜트-1-일, 4-트라이메톡시실릴에틸사이클로헥스-1-일(즉, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-), 4-비닐사이클로헥스-1-일, 비닐리텐비스(사이클로헥실) 등을 포함한다. "C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클로지방족 라디칼"이란 용어는, 3개 이상, 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 사이클로지방족 라디칼을 포함한다. 사이클로지방족 라디칼인 2-테트라하이드로푸라닐(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O-)은 C<sub>4</sub> 사이클로지방족 라디칼을 나타낸다. 사이클로헥실메틸 라디칼(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>-)은 C<sub>7</sub> 사이클로지방족 라디칼을 나타낸다.

<39> 고체 상체의 필름 중에서 발생하는 자가-소멸성(self-quenching) 때문에, 일반적으로, 희석된 용액 중의 FIrpic 와 같은 유기 인광성 염료가 고체 상태의 필름보다 더 높은 광발광 양자 효율을 갖는다. 광 관리 제품, 예컨대 발광 소자에서 유기 인광성 염료는 일반적으로 유기 호스트에 분산된 미량 도판트(minor dopant) 물질로서 존재한다. 인광성 염료의 높은 인발광(PL) 양자 효율을 유지하기 위해, 상응하는 호스트 물질은 인광성 염료보다 큰 삼중항 에너지 갭을 가짐으로써 상기 염료로부터 상기 호스트 및/또는 상기 염료와 접촉하는 임의의 불순물로의 에너지 역 전달(PL 양자 효율의 손실)을 방지해야 한다.

<40> 물질의 에너지 갭이 상기 물질에 분산된 염료로부터의 에너지 역 전달을 방지할 만큼 충분히 크지 아닌지(및/또는 상기 물질이 충분히 순수한가)를 평가하기 위해 삼중항 소멸 실험을 수행한다. 이러한 목적을 위해, 넓은 밴드갭을 갖는 절연 물질, 예컨대 폴리스타이렌(PS)이 일반적으로 기준 물질로서 사용된다. PS에 분산된 염료는 희석된 용액 중에서 관찰되는 이의 고유한 광물리적 특성, 예컨대 PL 양자 효율 및 특유한 인광성 수명을 나타낸다. 시간별 PL 측정은 시간에 대한 인광성 강도를 기록하고, PS 중에 분산된 염료에 비해 관심있는 물질에 분산된 염료의 상기 인광성 감쇠 프로파일은 에너지 역 전달이 일어났는지에 대한 직접적인 정보를 제공한다.

<41> 본 발명의 광 관리 제품 및 장치는 신호에 의해 활성화되는 발광 층이거나(예컨대 발광 다이오드), 인가된 전위의 존재 또는 부재하에 방사 에너지에 반응하여 신호를 발생시키는 물질의 층(예컨대 검출기 또는 불타 전지)일 수 있다. 방사 에너지에 반응할 수 있는 전자 장치의 예는 광전도 셀, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광튜브 및 광전지로부터 선택된다. 본 명세서를 읽은 후에, 숙련가는 특정 용도에 적합한 물질을 선택할 수 있다. 상기 발광 물질은 첨가제의 존재 또는 부재하에 다른 물질의 매트릭스내에 분산될 수 있으나, 단독층인 것이 바람직하다. 하나의 실시양태에서, 유기 복합체는 유기 발광 소자에 혼입된다. 가장 단순한 형태에서, 유기 발광 소자는 정공 주입을 위한 어노드; 전자 주입을 위한 캐소드; 및 발광을 일으키는 전하 재조합을 유지하기 위해 상기 전극들 사이에 개재된 유기 매질로 구성된다. 상기 소자는 통상적으로 유기 발광 다이오드 또는 OLED로 지칭된다.

- <42> 도 1은 본 발명의 한 실시양태를 나타낸 것이다. 이 실시양태에 따르면, 중합체 또는 올리고머를 포함하는 전기활성 물질을 포함하는 발광 가능한 유기 복합체; 및 중합체 또는 올리고머에 공유결합되어 있고, 본질적으로 상기 물질 중의 상기 중합체 또는 올리고머 및 상기 유기 염료의 위치 및/또는 비율이 발광이 주로 인광이 되도록 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 염료를 포함하는 발광할 수 있는 유기 복합체가 제공된다. 상기 공유결합은, 작용화된 전기활성 물질이 작용화된 유기 염료와 혼합된 후에 형성되며, 이어서 상기 용액은 캐스팅되고 경화제와 함께 경화된다. 경화제는 자외선 또는 열 조사일 수 있다.
- <43> 도 2는 본 발명의 한 실시양태의 다른 측면을 개략적으로 나타낸 것이다. 작용화된 염료의 용액과 작용화된 전기활성 물질의 혼합물(10)을 혼합하고 경화제를 적용한다. 생성물(12)은 복합체이며, 이때 인광성 염료는 전기활성 물질에 공유결합되어 있다.
- <44> 본 발명의 또다른 실시양태에서, 도 3에 나타낸 것처럼, 상기 소자는 3개 이상의 층으로 구성된다. 이 실시양태는 가교가능한 중합체의 상부 층(14), 작용화된 전기활성 물질과 작용화된 유기 염료(16)의 혼합물을 포함하는 중간 층(10), 및 (14)와 동일하거나 상이할 수 있는 가교가능한 중합체를 포함하는 제 3 층을 경화시킴으로써 형성된다. 이때, 상기 물질은 경화되어, 가교된 중합체(17 및 18)로 둘러싸인 공유결합된 복합체(12)를 생성시킨다. 특정 소자에서, 이 실시양태의 각각의 층에 적절한 물질 및 결합을 사용하면, 이러한 다층 구조는 전하 주입을 촉진시키고/시키거나, 소자의 효율에 결정적인 전하 및 여기자의 한정(confinement)을 제공한다.
- <45> OLED와 같은 일부 광 관리 제품에서는 일반적으로 다층 구조가 바람직하다. 예를 들면, 최신키의 인광성 OLED는 인광성 발광층에 더하여 2개 이상의 여분의 층을 사용한다. 상기 여분의 층은 일반적으로 정공 주입층/수송층, 전자 차단층, 정공 차단층 및 전자 주입층/수송층으로 구성된다. 다층 구조는, 모든 유기 성분이 건식 진공 공정, 예컨대 열 증착, 스퍼터링 등에 의해 적용되는, 소분자에 기초한 OLED로서 쉽게 구현될 수 있다. 반면에, 스피ن 캐스팅과 같은 습식 코팅 공정을 통한 다층 구조(예컨대 중합체성 OLED용)의 제조는 흔하지 않다. 주요 과제는 유기 층을 가공하는 데 사용되는 용매가, 미리 증착된 하부 유기층을 벗겨낼 수 있다는 것이다. 따라서, 습식 코팅 공정을 통해 다층 구조를 달성하기 위해서, 인접한 층에 사용되는 물질은 상이한 용해도를 가져야 한다. 본원에 기술된 복합체는 목적인 상이한 용해도를 제공하며, 이에 따라 습식 코팅 공정을 통한 다층 OLED의 제조를 가능하게 한다. 습식 공정에 의한 OLED는 증착되는 유도체에 대한 고생상성, 저비용의 제조와 같은 이점을 제공한다. 전기활성 물질은 당업자에게 주지된 다양한 기술을 사용하여 기판 상에 캐스팅될 수 있다. 전형적인 캐스팅 기술은 예를 들어 용액 캐스팅, 드롭 캐스팅, 커튼 캐스팅, 스피ن 코팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄 등을 포함한다.
- <46> 이러한 유기 성분들로부터 제조하기 적합한, 광 관리 시스템으로서의 다른 소자들은 당업자에게 공지되어 있다. 가능한 소자들에 포함되는 것은 칼라 (다운)-컨버팅(예를 들어 청색 광과 같은 더 단파장의 입사광의 일부를 흡수하고 오렌지색 광과 같은 더 장파장을 방출하여 백색과 같은 광 혼합물을 발생시킴); 실내/실외 장식, 실내 및 실외 조명이다.
- <47> 도 4는 본 발명의 OLED의 실시양태를 개략적으로 나타낸 것이다. 특히, 작용화된 전기활성 물질 및 작용화된 유기 인광성 염료를 포함하는 유기 복합체; 및 작용성 연결기를 갖는 하나 이상의 유기 전하 수송 조성물(20)을 포함하는 유기 발광 소자에서, 상기 물질은 경화되고, 가교된다. 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 각각 캐소드(22) 및 어노드(24) 층으로부터의 전자 및 정공은 전기활성층으로 주입된다. 어노드와 캐소드 간의 충분한 전위차(일반적으로 약 12V 미만, 많은 경우 약 5V 이하)가 상기 소자에 인가될 수 있다. 실제적인 전위차는 더 큰 전자 구성요소에서의 상기 소자의 사용에 따라 좌우될 수 있다. 많은 실시양태에서, 전자 장치의 작동 동안, 어노드층은 양전압에 대해 바이어스되고, 캐소드층은 실질적으로 바닥 전위 또는 0V이다. 전지 또는 다른 전력원(들)이 상기 전자 장치에 전기적으로 연결될 수 있다.
- <48> 유기 전하 수송 물질의 비제한적인 예는 낮거나 중간 정도의 분자량(예를 들면, 약 2,000,000)을 갖는 유기 물질인 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT), 폴리아닐린, 폴리(3,4-프로필렌다이옥시티오펜)(PProDOT), 폴리스타이렌설포네이트(PSS), 폴리비닐카바졸(PVK) 등과 같은 물질 및 이들의 조합을 포함한다. 정공 수송층 물질은 카바졸, 아민, 트리아릴아민기 및 이들의 조합으로 작용화될 수 있다.
- <49> 도 5는 본 발명의 다른 실시양태를 개략적으로 나타낸 것이다. 유기 발광 소자는 도 3 및 도 6에 기술된 바와 같은 복합체 층(12 또는 30), 어노드(24), 캐소드(22) 및 정공 주입층(26), 전자 주입층(28), 또는 정공 주입층 및 전자 주입층 모두의 조합으로 구성될 수 있다. 후술되는 바와 같이, 적합한 물질의 다른 층들이 임의적으로 이러한 실시양태에 첨가되어 발광 다이오드를 형성할 수 있다.

- <50> 다르게는, 본 발명의 다른 추가의 실시양태에서(도 6), 유기 발광 소자는 유기 인광성 염료에 공유결합된 전기활성 물질을 포함하는 유기 복합체 층(30)을 포함하되, 상기 복합체 층이 공유결합되지 않고 내부에 혼합된 정공 수송 및 전자 수송 물질을 갖는다.
- <51> 상기 소자는 예를 들어 트리아아졸 및 트리아아진 기재 등을 포함하는 정공 차단층을 또한 포함할 수 있다. 전자 수송층은 플루오렌, 피리딘, 페닐피리딘, 트리아아졸기 및 이들의 조합으로 작용화될 수 있다. 예를 들어 적합한 물질은 당분야에서 발견할 수 있다[예를 들어 문헌(M. Thelakkat and H. W. Schmidt, "Low molecular weight and polymeric heterocyclics as electron transport/hole-blocking materials in organic light-emitting diodes," Polym. Adv. Technol., 9, 429-442(1998))에 기술된 것 참조]. 상기 소자는 또한 상기 유기 복합체로 둘러싸인 어노드 및 캐소드를 포함할 수 있다.
- <52> 전기활성 소자에 적합한 어노드 물질은 전형적으로 높은 일함수 값을 갖는 것들을 포함한다. 어노드 물질의 비제한적인 예는 인듐 주석 산화물(ITO), 주석 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물, 인듐 아연 산화물, 니켈, 금 등과 같은 물질 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- <53> 전기활성 소자에 적합한 캐소드 물질은 전형적으로 낮은 일함수 값을 갖는 것들을 포함한다. 캐소드 물질의 비제한적인 예는 K, Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ag, Au, In, Sn, Zn, Zr, Sc, Y, Mn, Pb, 란탄족 계열 원소와 같은 물질, 이들의 합금, 특히 Ag-Mg 합금, Al-Li 합금, In-Mg 합금, Al-Ca 합금, Li-Al 합금 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- <54> 캐소드 물질의 다른 예는 알칼리 금속 플루오라이드 또는 알칼리 토금속 플루오라이드 또는 플루오라이드들의 혼합물을 포함할 수 있다. 인듐 주석 산화물, 주석 산화물, 인듐 산화물, 아연 산화물, 인듐 아연 산화물, 아연 인듐 주석 산화물, 안티몬 산화물, 탄소 나노튜브, 및 이들의 혼합물과 같은 다른 캐소드 물질도 있다. 다르게는, 캐소드가 전자 주입을 증진시키기 위해 2개의 층으로 구성될 수 있다. 비제한적인 예는 LaF 또는 NaF의 내부층 다음에 알루미늄 또는 은의 외부층이거나, 칼슘의 내부층 다음에 알루미늄 또는 은의 외부층일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- <55> 본 발명의 유기 발광 소자는 추가적인 층, 예를 들어 하나 이상의 내마모층, 접착층, 내화학층, 광발광층, 방사선 흡수층, 방사선 반사층, 장벽층, 편광층, 광 확산층, 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 발광 소자는 또한 기재층 또는 기관층을 포함할 수 있다. 기관층은 소자내에서 효과적인 임의의 물질, 예를 들어 유리, 금속 호일 및 플라스틱으로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 기관층은 상기 기관의 물리적 성질, 예컨대 기관의 기계적 성질 및/또는 표면 평활도를 향상시킬 수 있는 다른 층, 예를 들어 평탄화층, 하도층(primer layer), 배면층(backing layer), 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- <56> 다른 층들은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 당업자라면 다양한 소자에서 층들의 가장 적합한 두께를 선택하는 방법을 알 것이다.
- <57> 이제, 하기 비제한적인 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 기술할 것이다.

**실시예**

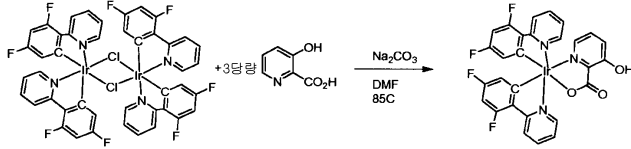
- <58> 하기 실시예들은 가교가능한 작용기를 함유하는 실험용 유도체의 제조 및 개발, 및 이로부터 제조된 소자를 설명한 것이다. 실시예들이 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않으며, 실제로는 예시하는 것이고, 당업자에게 자명한 다른 변형이 만들어질 수 있다.
- <59> **실시예 1. (F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(3-아크릴로일피롤리네이트)(비닐-FIrpic)의 합성**
- <60> 단계 1. [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(3-하이드록시피롤리네이트)]를 하기의 방법으로 제조하였다. 100 mL의 유리 휘톤(Wheaton) 바이알에 나트륨 카보네이트(2.4 g, 22.6 mmol, 알드리치(Aldrich)), 3-하이드록시피롤리논산(0.9 g, 6.5 mmol, 알드리치), 및 [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>(2.5 g, 2.05 mmol, 아메리칸 다이 소스(American dye Source))를 충전하고, 이어서 50 mL의 DMF(알드리치)에 용해시켰다. 1 인치 마그네틱 스테어링 바를 첨가한 후에, 상기 바이알을 크립프 캡(crimp cap)으로 밀봉하고, 시린지(syringe)로 질소를 10분 동안 퍼징하였다. 상기 용액을 추가로 10분 동안 교반한 후, 초기의 황색이 오렌지색으로 되면, 이것을 85°C로 미리 가열된 오일 욕에 밤새도록 두었다. 오렌지색 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물(500 mL)에 부었다. 상기 수성 혼합물을 에틸 아세테이트로 추출하고(3 × 50 mL), 황산 나트륨으로 건조하였다. 회전식 증발에 의해 농축시킨 후, 오렌지색 잔여물을 최소량의 클로로폼에 용해시키고, 헥산으로 재결정화하였다. 생성물을 여과에 의해 수집하고 진공에서 건조

하였다. 수율(2 g, 68%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,

d<sub>6</sub>-DMSO, 25 °C) δ 5.48 (dd, 1H), 5.66 (dd, 1H), 6.82 (m, 2H), 7.24 (d, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.5 (m, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.09 (m, 2H), 8.23 (m, 2H), 8.5 (d, 1H), 13.56 (s, 1H).

<61>



<62>

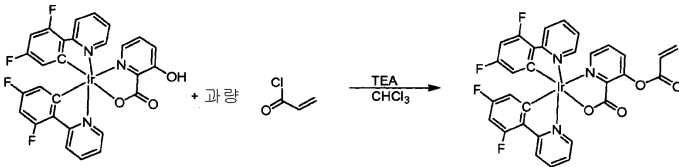
<63>

단계 B. [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(3-아크릴로일피콜리네이트) 비닐-FIrpic] 하기와 같이 제조하였다. 20 mL의 휘톤 바이알에 [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(3-하이드록시피콜리네이트)](0.25 g, 0.35 mmol)를 충전하고, 이어서 10 mL 클로로폼(알드리치)에 용해시켰다. 1/2 인치 마그네틱 스테어링 바를 첨가하고, 아크릴로일 클로라이드(200 mg, 2.2 mmol) 및 0.5 mL의 트리에틸아민(3.6 mmol)을 피펫으로 첨가하였다. 상기 바이알을 크림프로 밀봉하고 실온에서 밤새도록 교반하였다. 오렌지색 반응 혼합물을 농축시키고 플래시 크로마토그래피(실리카 겔, 구배 용리, 클로로폼:메탄올=97:3 비)로 정제하였다. 생성물 분획을 농축하고, 최소량의 클로로폼에 용해시키고 헥산으로 재결정화하였다. 황색 결정질 생성물을 여과에 의해 수집하고 진공에서 건조하였다. 수율(144 mg, 54%).

<sup>1</sup>H NMR

(400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 25 °C) δ 5.44 (dd, 1H), 5.68 (dd, 1H), 6.18 (d, 1H), 6.39-6.54 (m, 2H), 6.8-6.9 (m, 2H), 7.35 (t, 1H), 7.52 (t, 1H), 7.65-7.77 (m, 3H), 8.0-8.11 (m, 3H), 8.28 (m, 2H), 8.50 (d, 1H).

<64>



<65>

<66>

### 실시예 2. 아크릴레이트 공액된 비닐-FIrpic 필름의 제조

<67>

8 mg의 비닐-FIrpic(실시예 1의 방법에 의해 제조)을 1.6 mL의 테트라하이드로퓨란(THF)에 용해시켜 0.5 중량%의 FIrpic 용액을 제조하였다. 33 mg의 아크릴레이트(에폭시화된 트리에틸올프로판 트리아크릴레이트)(SR454, 미국 펜실베이니아주 19341 엑스톤 토마스 존스 웨이 502 소재의 사르토머(Sartomer) 컴퍼니, 인코포레이티드로부터 구입)를 3.3 mL의 테트라하이드로퓨란(THF)에 용해시켜 1 중량% 아크릴레이트 용액을 생성하였다. 이어서, THF 용액 중의 0.5 중량% 비닐-FIrpic 0.020 mL를 THF 용액 중의 1 중량% 아크릴레이트 1.0 mL와 혼합하였다. 이어서, 혼합 용액을 석영 기판상에 드롭 캐스팅하고, 1분 동안 자외선(UV) 경화시키고, 110°C에서 5분 동안 베이킹하였다. 생성된 필름에 대해 시간별 PL 측정을 수행하였다.

<68>

### 실시예 3. 비교 시료 1

<69>

아크릴레이트(SR454) 대신에 전기활성 물질로서 폴리스타이렌(PS)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 필름을 제조하였다.

<70>

### 실시예 4. 삼중항 소멸 시험(시간별 인발광(PL) 측정)

<71>

냉각된 R928 광 증배기(photo multiplier) 튜브를 장착한 에딘버그(Edinburgh) CD920 분광기를 사용하여 시간별 PL 측정을 수행하였다. 시료를 진공 듀어(dewer)에 두고, 이어서 펌프로 4×10<sup>-5</sup> 토르까지 압력을 낮추었다. 이어서, 시료를 펄스된 다이오드 레이저(펄스 폭 55 ps, 반복 속도 10 내지 40 kHz, 1 내지 50 nJ/펄스)를 사용하여 394 nm에서 광학적으로 여기시켰다. 시간별 방출 스펙트럼을 470 nm에서 측정하였다.

<72>

실시예 2 및 비교 실시예 3의 시간별 PL 감쇠 프로파일을 도 1에 나타내었다. 도 1은 PL 감쇠 프로파일의 유사

성을 나타내었으며, 이것은 복합체 시료가 비교 시료에 필적하는 광발광 효율을 갖고, FIrpc로부터 호스트 물질(PS 또는 SR454)로의 에너지 역 전달(손실)이 측정되지 않음을 나타낸다.

<73> **실시예 5. (PVK:비닐-FIrpc:아크릴레이트) 조성물의 제조**

<74> 44 mg의 폴리(9-비닐카바졸)(PVK)(평균 Mw 약 1,100,000, 알드리치)를 2.2 mL의 테트라하이드로퓨란(THF)에 용해시켜 2 중량%의 PVK 용액을 제조하였다. 8 mg의 비닐-FIrpc(실시예 1의 방법에 따라 제조됨)를 1.6 mL THF에 용해시켜 0.5 중량%의 비닐-FIrpc 용액을 제조하였다. 33 mg의 SR545를 3.3 mL의 THF에 용해시켜 1.0 중량% 아크릴레이트 용액을 제조하였다.

<75> 1.75 mL의 2중량% PVK 용액, 1.0 mL의 0.5 중량% 비닐-FIrpc 용액 및 1.0 mL의 1 중량% 아크릴레이트 용액을 혼합하여 혼합 용액(PVK:비닐-FIrpc:아크릴레이트=70:10:20)을 제조하였다. 이어서, PVK:비닐-FIrpc:아크릴레이트 용액을 석영 기관상에 드롭 캐스팅하고, 1분 동안 자외선 경화시키고, 110°C에서 5분 동안 베이킹하였다.

<76> **실시예 6. (PVK:FIrpc) 조성의 비교 시료 제조**

<77> 아무런 작용기를 갖지 않는 FIrpc를 사용하여 비교 시료(PVK:FIrpc)를 제조하였다. THF 중의 1.0 중량% PVK 용액 0.9 mL를 THF 중의 1.0 중량% FIrpc 용액 0.10 mL와 혼합하여 (PVK:FIrpc=90:10)의 혼합 용액을 제조하였다. 이어서, PVK:FIrpc 용액을 석영 기관상에 드롭 캐스팅하고, 1분 동안 자외선 경화시키고, 110°C에서 5분 동안 베이킹하였다.

<78> **실시예 7. (PVK:FIrpc:아크릴레이트) 조성의 비교 시료 제조**

<79> 아무런 작용기를 갖지 않는 FIrpc를 사용하여 비교 시료(PVK:FIrpc:아크릴레이트)를 제조하였다. THF 중의 2 중량% PVK 용액 0.7 mL, 1.0 중량% FIrpc 용액 0.10 mL 및 1 중량% SR454(아크릴레이트) 용액 0.20 mL를 혼합하여 (PVK: FIrpc:아크릴레이트=70:10:20)의 혼합 용액을 제조하였다. 이어서, PVK: FIrpc:아크릴레이트 용액을 석영 기관상에 드롭 캐스팅하고, 1분 동안 자외선 경화시키고, 110°C에서 5분 동안 베이킹하였다.

<80> **실시예 8. 내용매성 시험**

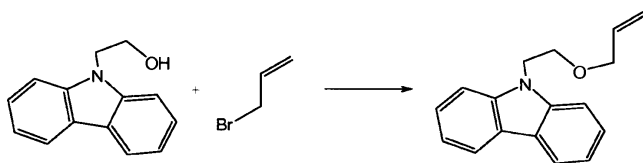
<81> 실시예 5, 실시예 6 및 실시예 7에서 제조된 시료로 염료 보유성을 평가하였다. p-자일렌으로 세척한 전/후의 상기 시료들의 PL 스펙트럼을 측정하였다. 냉각된 R928 광 증배기 튜브를 장착한 에딘버그 CD920 분광기를 사용하여 시간별 PL 측정을 수행하였다. 시료들을 진공 듀어(dewer)에 두고, 이어서 펌프로  $4 \times 10^{-5}$  토르까지 압력을 낮추었다. 이어서, 상기 시료들을 제온 램프를 사용하여 370 nm에서 광학적으로 여기시키고, 400 nm에서 600 nm까지의 발광을 기록하였다. p-자일렌은 염료 분자를 용해시키지만 PVK 중합체는 용해시키지 않는 것으로 공지되어 있기 때문에, 이를 용매로서 선택하였다. 추가로, 염료 분자만 흡수하고 PVK 중합체는 흡수하지 않는 파장인 370 nm에서 시료들을 여기시켰다. 사용된 조건 하에서, 상기 필름의 PL 강도는 상기 필름 내에 분산된 염료 분자의 양과 상관관계에 있으며, 따라서 PL 강도의 변화는 p-자일렌으로 세척한 후의 필름 내의 염료 분자의 양과 관련된다. 일반적인 실험 절차는 하기에 나타낸 바와 같다:

- <82> (1) 시료를 분광기에 장착한다.
- <83> (2) 제조된 시료의 제 1 PL 스펙트럼을 측정한다.
- <84> (3) 분광기로부터 시료를 탈착시킨다.
- <85> (4) 시료의 표면이 p-자일렌에 잠기도록 하고, 스핀 코터를 사용하여 30 초 동안 회전시킴으로써, 시료를 p-자일렌으로 세척한다.
- <86> (5) 시료를 분광기에 다시 장착한다.
- <87> (6) 세척된 시료의 제 2 PL 스펙트럼을 측정한다.
- <88> (7) 분광기로부터 시료를 탈착시킨다.
- <89> (8) (선택 사항) 시료의 표면이 p-자일렌에 잠기게 하고, 2분 동안 유지시간을 가진 후 스핀 코터를 사용하여 30 초 동안 회전시킴으로써, 시료를 p-자일렌에 침지시킨다.
- <90> (9) (선택 사항) 시료를 다시 분광기에 장착한다.

<91> (10) (선택 사항) 침지시킨 시료의 제 3 PL 스펙트럼을 측정한다.

<92> 도 8은 실시예 5에 기술된 방법에 따라 제조된 시료의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다. 상술된 10가지 단계를 모두 수행한 후에 시료를 측정하였다. p-자일렌으로 세척하고 p-자일렌에 침지시킨 것은 PL 강도에서 실질적인 변화를 초래하지 않았으며, 이것은 경화된 아크릴레이트 성분(SR454)에 화학적으로 결합된 염료 분자가 우수한 보유성을 가짐을 나타낸다. 반면에, 실시예 6에 기술된 방법에 따라 제조된, 아크릴레이트 성분(SR454)이 없는 비교 시료(PVK:FIRpic)를 세척하면 PL 강도에 있어서 상당한 감소가 발생한다(도 9 참조). 이것은 일부 FIRpic 분자가 p-자일렌에 의해 세척되어 제거되었기 때문이다. 또한, 아무런 작용기를 갖지 않는 FIRpic를 사용하여 실시예 7에 기술된 방법에 따라 제조된 비교 시료는 PL 강도에 있어서 유사한 감소가 관찰되었다. 도 10은 FIRpic 분자와 아크릴레이트 성분(SR454)의 상호작용이 부족함을 나타낸다. 이러한 결과는 염료 분자가 고체 필름 내에 단단히 결합되어 있음을 나타낸다.

<93> 실시예 9. 9-(알릴 에틸 에터)의 합성



<94>

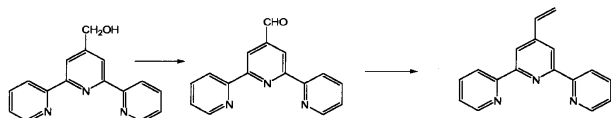
<95> THF(50 mL) 중의 N-하이드록시에틸카바졸(10.56 mg, 50 mmol) 용액에 NaH(4.8 g, 200 mmol)를 첨가하였다. 실온에서 30분 동안 교반한 후, 알릴 브로마이드(12 g, 0.1 mmol)을 실온에서 첨가하였다. 혼합물을 24시간 동안 교반하고, 이어서 물에 붓고, 이어서 에틸 아세테이트(20 mL)로 추출하였다. 추출물을 물(20 mL × 2) 및 염수(20 mL × 1)로 세척하고, MgSO<sub>4</sub>로 건조시키고, 건조상태로 농축하였다. 생성된 잔사를 실리카겔을 통해 추가로 정제하여 무색 오일로서 생성물을 수득하였다. 수율(12 g, 95%).

<sup>1</sup>H NMR (400

MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.16 (d, 2H), 7.53 (m, 4H), 5.86 (m, 1H), 5.22(dt, 1H), 5.17 (dd, 1H), 4.55 (t, 2H), 3.96 (dt, 2H), 3.87 (t, 2H)

<96>

<97> 실시예 10. 비닐-터피리딘



<98>

<99> 단계 A. 터피리딘 알데하이드:

<100> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2 mL) 중의 다이메틸 설폭사이드(DMSO)(0.61 g, 5.88 mmol) 용액을 -78°C, N<sub>2</sub> 하에서 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(20 mL) 중의 옥살릴 클로라이드(0.45 g, 3.56 mmol, 알드리치) 용액에 첨가하였다. 10분 후, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(7 mL) 중의 터피리딘 알코올(0.648 g, 2.46 mmol)(문헌[J. Inorg. Chem. 2000, 741]에 기술된 절차에 따라 제조됨)을 첨가하였다. 혼합물을 15분 동안 교반하고, 1.64 g의 테트라에틸암모늄(TEA)을 첨가하였다. 냉각 욕을 제거하고, 물(40 mL)을 실온에서 첨가하였다. 수성 상을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(30 mL × 3)로 추출하였다. 합한 유기 상을 건조하고 제거하였다. 0.65 g의 조질 생성물을 수집하고, 아세톤으로 재결정화하여 0.4 g의 순수한 생성물을 수득하고, 다음 단계에 사용하였다.

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 10.30 (s, 1H),

8.91 (s, 1H), 8.78 (d, 2H), 8.66 (d, 2H), 7.93 (td, 2H), 7.43 (dd, 1H), 7.43 (dd, 1H).

<101>

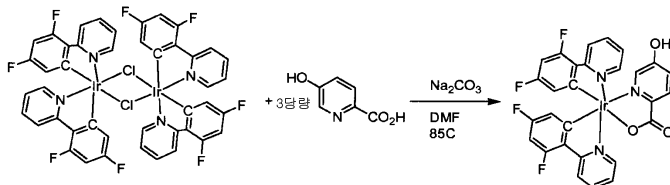
<102> 단계 B. 비닐-터피리딘:

<103> 0°C에서, 건조 THF 중의 메틸트라이페닐포스포늄 브로마이드(1.07 g, 2.996 mmol)에 헥산(1.87 mL, 2.996 mmol) 중의 1.6 M n-BuLi 용액을 적가하였다. 상기 용액을 0°C에서 1시간 동안 교반하고, 이어서 실온으로 가열하였다. THF(20 mL) 중의 터피리딘 알데하이드(0.55 g, 2.14 mmol) 용액을 첨가하였다. 상기 용액을 밤새도

록 교반하고 알데하이드를 제거하였다. 용액을 농축시켜 THF를 제거하였다. 이어서, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(20 mL) 및 물(20 mL)를 첨가하여 혼합물을 재용해시키고 분리하였다. 유기층을 물(20 mL × 2) 및 염수 용액(20 mL)으로 세척하고, 이어서 MgSO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 용매를 진공에서 제거하였다. 중성 알루미늄 상에서 EtOAc를 용리 용매로 사용하여 컬럼 크로마토그래피한 후, 0.2 g의 생성물을 수득하였다.

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.75 (d, 2H), 8.66 (d, 2H), 8.52 (s, 2H), 7.91(td, 2H), 7.39 (dd, 2H), 6.90 (dd, 1H), 6.27(d, 1H), 5.61(d, 1H).

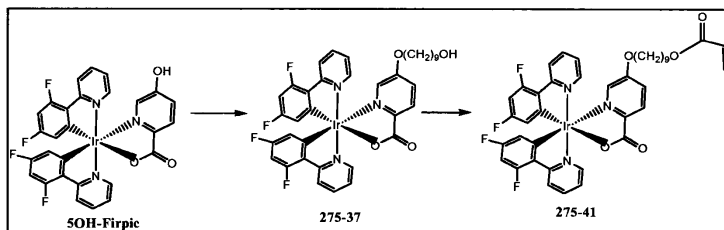
실시예 11. [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(5-하이드록시피콜리네이트)]



100 mL의 유리 휘톤 바이알에 나트륨 카보네이트(2.4 g, 22.6 mmol, 알드리치), 5-하이드록시피콜린산(0.96 g, 6.9 mmol, 신켄 리미티드(Synchem Ltd.)) 및 [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>(2.72 g, 2.2 mmol, 아메리칸 다이 소스)를 충전하고, 이어서 50 mL DMF에 용해시켰다. 1 인치 마그네틱 스테어링 바를 첨가한 다음, 상기 바이알을 크립프 캡으로 밀봉하고, 시린지로 질소를 10분 동안 퍼징하였다. 상기 용액을 추가로 10분 동안 교반한 후, 초기의 황색이 오렌지색이 되면, 이것을 85°C로 미리 가열된 오일 욕에 밤새도록 두었다. 오렌지색 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물(500 mL)에 부어 생성물의 일부를 침전시켰다. 여과에 의해 고체를 수집하고, 이를 제거하였다. 수성 분획을 클로로폼으로 추출하고, 황산 나트륨으로 건조하고, 농축하였다. 농축물 및 초기 고체 침전물을 합하고, 최소량의 클로로폼에 용해시키고, 이어서 헥산으로 재결정화하였다. 황색 결정질 생성물을 여과에 의해 수집하고 진공에서 건조하였다. 수율(2.17 g, 68%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, 25 °C) δ 5.47 (dd, 1H), 5.69 (d, 1H), 6.8 (m, 2H), 7.23 (d, 1H), 7.34 (t, 1H) 7.42 (dd, 1H), 7.5 (t, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.95 (s, 1H), 8.04 (m, 2H), 8.26 (t, 2H), 8.54 (d, 1H), 11.1 (s, 1H).

실시예 12. 다른 연결기를 갖는 FIrpic



딘-스타크 트랩(dean-stark trap)을 장착한 3구 둥근 바닥 플라스크 내에서, 실시예 11에서 제조된 [(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(5-하이드록시피콜리네이트)] 0.37 g 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.4 g을 20 mL의 DMF에 함께 첨가하였다. 3 mL의 톨루엔을 첨가하고, 반응물을 120°C까지 가열하여 물을 제거하였다. 모든 톨루엔을 제거한 후, 0.5 g의 1-브로모-2-노난올(Br(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>OH)을 첨가하고, 이어서 0.1 g의 테트라부틸 암모늄 아이오다이드를 첨가하였다. 반응 혼합물을 120°C에서 12시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후, 에틸아세테이트(30 mL) 및 물(30 mL)을 첨가하였다. 유기 상 및 수성 상을 분리하고, 물(30 mL × 2) 및 염수(30 mL × 1)를 사용하여 유기 상을 추가로 추출하였다. 생성된 용액을 MgSO<sub>4</sub>로 건조하고, 진공에서 용매를 제거하였다. 실리카 겔 상에서 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH를 용리 용매로 사용하여 컬럼 크로마토그래피하여 0.284 g의 점성의 고체 생성물을 수득하였다.

<sup>1</sup>H

(CDCl<sub>3</sub>) δ 8.75 (s, 1H), 8.26 (m, 3H), 7.78 (s, 2H), 7.47 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.20 (t, 1H), 7.00 (t, 1H), 6.49 (t, 1H), 6.39 (t, 1H), 5.83 (d, 1H), 5.56 (d, 1H), 3.89 (t, 2H), 3.63 (t, 2H), 1.73 (t, 2H), 1.56 (t, 2H), 1.30 (넓은 피크, 10H).

<112>

<113>

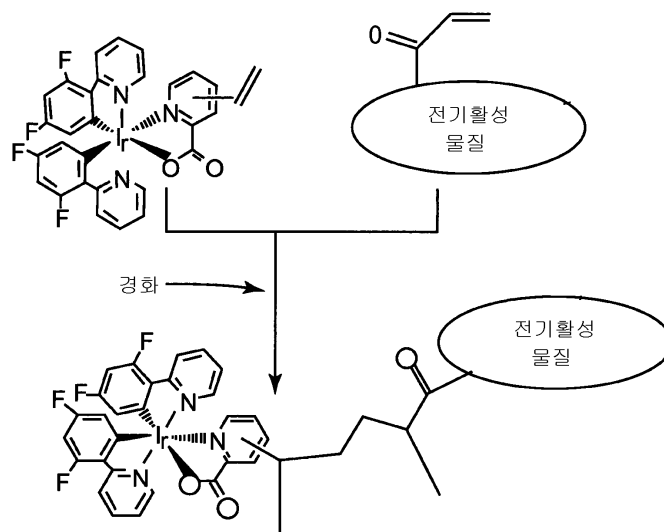
이와 같이 본 발명이 상세히 기술되었지만, 전술된 기술이 본 발명의 진의 및 범주를 제한하는 것으로 의도되지 않았음을 이해하여야 한다. 특허에 의해 보호받고자 하는 사항은 첨부된 청구의 범위에 진술된다.

**도면의 간단한 설명**

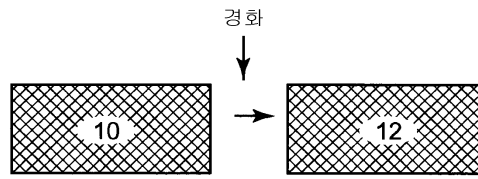
- <12> 도 1은 본 발명에 따른 한 실시양태를 대표하는 도면이다.
- <13> 도 2는 본 발명에 따른 하나의 예시적인 실시양태에 대한 개략도이다.
- <14> 도 3은 본 발명에 따른 하나의 예시적인 실시양태에 대한 개략도이다.
- <15> 도 4는 본 발명에 따른 하나의 예시적인 실시양태에 대한 개략도이다.
- <16> 도 5는 본 발명에 따른 하나의 예시적인 실시양태에 대한 개략도이다.
- <17> 도 6은 본 발명에 따른 하나의 예시적인 실시양태에 대한 개략도이다.
- <18> 도 7은 실시예 3에 기술된 대로 제조된 1 중량% 비닐-FIrpc 폴리스타이렌 필름 시료 대 실시예 2에 기술된 대로 제조된 1 중량% 비닐-FIrpc:아크릴레이트 필름 시료의, 시간별(time resolved) PL 감쇠 프로파일이다.
- <19> 도 8은 p-자일렌으로 세척한 후 및 p-자일렌에 2분 동안 침지한 후의 PVK:비닐-FIrpc:아크릴레이트의 PL 스펙트럼이다. 시료는 실시예 5에 기술된 방법에 따라 제조되었다.
- <20> 도 9는 p-자일렌으로 세척한 후의 PVK:FIrpc 복합체의 PL 스펙트럼이다. 시료는 실시예 6에 기술된 방법에 따라 제조되었다.
- <21> 도 10은 PVK:FIrpc:아크릴레이트의 PL 스펙트럼이다. 시료는 실시예 7에 기술된 방법에 따라 제조되었다.

**도면**

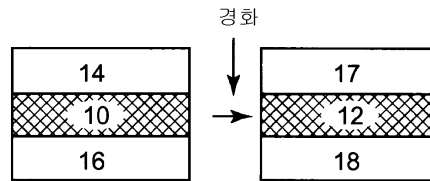
**도면1**



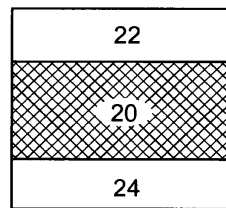
도면2



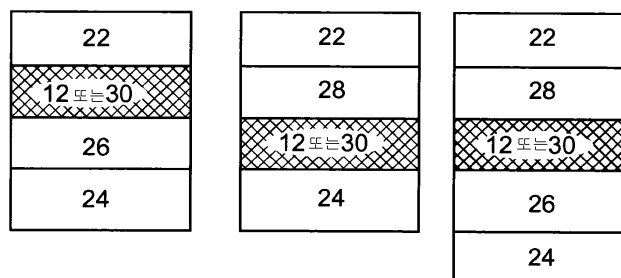
도면3



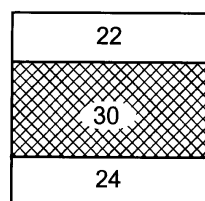
도면4



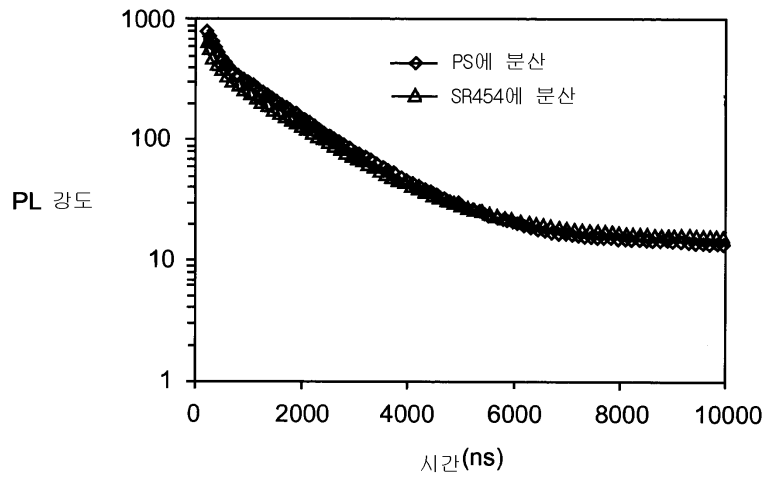
도면5



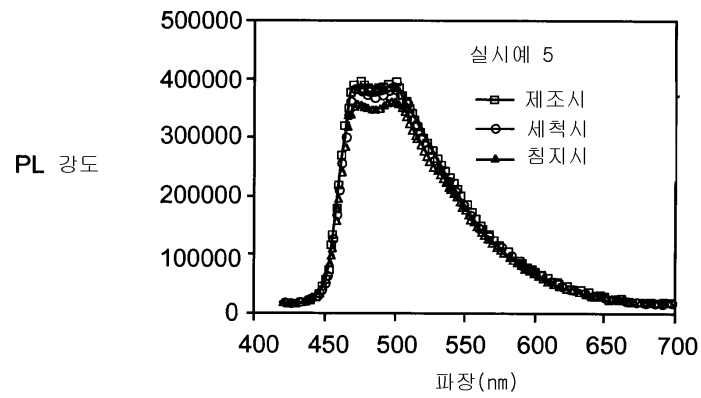
도면6



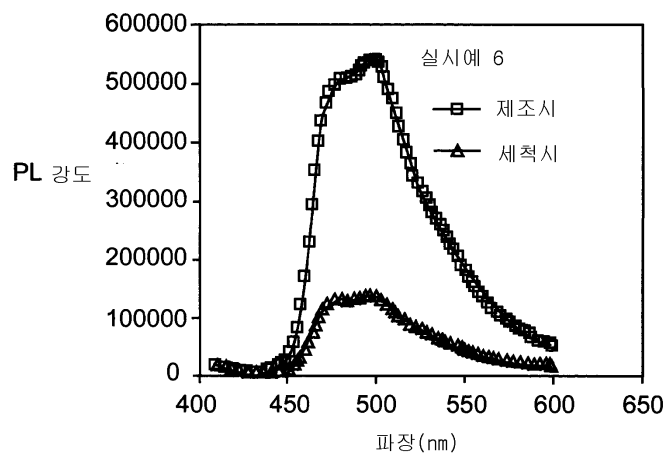
도면7



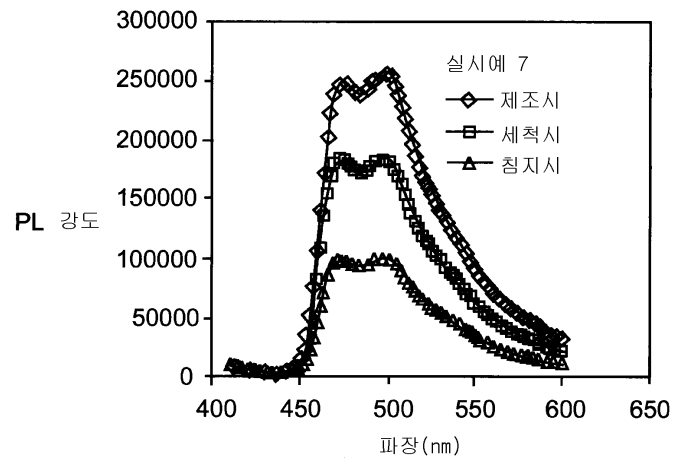
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	磷光发光材料及制造方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020080103085A</a>	公开(公告)日	2008-11-26
申请号	KR1020087022875	申请日	2007-03-20
[标]申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用电气公司		
[标]发明人	LIU JIE 리우지에 DUGGAL ANIL RAJ 두갈애닐라즈 YE QING 예칭 LITZ KYLE ERICK 리츠키일에릭		
发明人	리우지에 두갈애닐라즈 예칭 리츠키일에릭		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/0043 H01L51/004 C09K2211/185 C09K11/06 H01L51/5016		
代理人(译)	张居正, KU SEONG		
优先权	11/687057 2007-03-16 US 60/784749 2006-03-22 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及包含电活性物质和有机磷光染料的有机配合物 ( 12 )。将电活性物质和有机磷光染料混合在一起 ( 16 ) ;施加辐射或固化剂量的热量,其作用是磷光染料与如上所述的交联电活性物质共价键合的顺序。本发明还涉及制造方法,有机配合物。本发明适用于任意光学管理系统的批量生产。在一个实施例中,公开了发光二极管。

