



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0127438
(43) 공개일자 2017년11월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C07C 219/34* (2006.01)
C07C 223/06 (2006.01) *C07C 255/42* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07C 219/34 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7024589
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월23일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년08월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/053789
- (87) 국제공개번호 WO 2016/135151
 국제공개일자 2016년09월01일
- (30) 우선권주장
 1551540 2015년02월23일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
쌍트르 나셔널 드 라 르쉐르쉐 씨앙띠피끄
 프랑스 에프 75794 빠리 쉐텍스 16 뒤편 미셸-안지 3
- 폼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에뜨 옥스 에너지스 엘터네이티브즈**
 프랑스 파리 에프-75015 바띠명 르 뽀낭 데 뒤편 르블랑 25
- 위니베르시떼 드 낭뜨**
 프랑스 에프-44000 낭뜨 께 드 푸르빌 1
- (72) 발명자
이쇼, 엘레나
 프랑스, 44000 낭뜨, 3 뒤편 세인트 빈센트
- 올리비에, 사이먼**
 프랑스, 49510 잘레, 레 쿠블랜드에레스
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **광-가교성 발광 분자 물질**

(57) 요약

본 발명은 유기 전자장치 및 포토닉스 분야에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명은 트리아릴아민 모이어티, 전자-구인 기 및 적어도 2개의 광중합성 기를 포함하고, 청색에서 적색의 가시적인 분광 범위에서 발광하는, 형광 전하-수송 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 본 발명의 화합물을 포함하는 필름-형성 및 광-가교성 조성물을 제조하는 방법 및 광가교된 발광층의 전구체로서의 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07C 223/06 (2013.01)

C07C 255/42 (2013.01)

H01L 51/0035 (2013.01)

H01L 51/5012 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1014 (2013.01)

(72) 발명자

마인드론, 토니

프랑스, 38000 그르노블, 65 쿠르 장 조레스

제프로이, 베르나르드

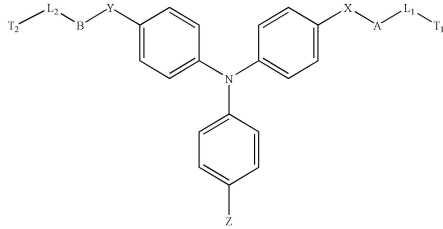
프랑스, 94240 라 이레 로즈, 20 뤼 만진

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 (I)의 광중합성 발광 화합물:



화학식 (I)

상기 식에서,

X 및 Y는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는, 페닐 그룹을 나타내고;

A 및 B는 각각 독립적으로 비대칭 중심을 나타내고; 바람직하게는, A 및 B는 동시에 -CHMe- 기를 나타내고;

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 1 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 바람직하게는, L₁ 및 L₂ 은 각각 독립적으로 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 3 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 더욱 바람직하게는, L₁ 및 L₂는 동시에 적어도 하나의 산소원자에 의해 중단되고 적어도 하나의 옥소 기로 치환된 알킬 쇠를 나타내고;

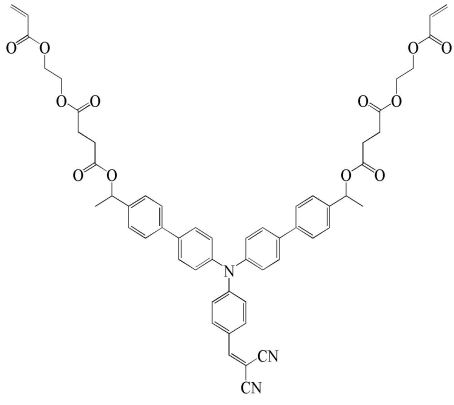
T₁ 및 T₂은 각각 독립적으로 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 광중합성 기를 나타내고; 바람직하게는, T₁ 및 T₂은 동시에 아크릴로일 기 또는 알킬옥세탄 기를 나타내고;

Z는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 알데하이드, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기를 나타낸다.

청구항 2

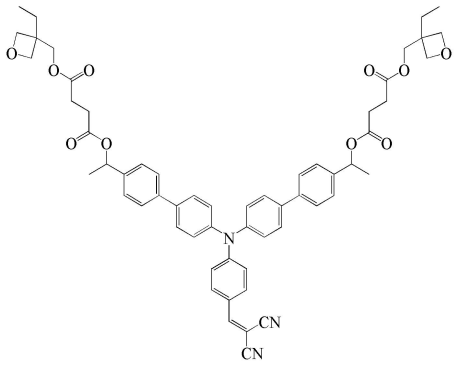
제1항에 있어서,

화학식 (II-a), (II-b), (II-c) 또는 (II-d)의 광-가교성 발광 화합물:



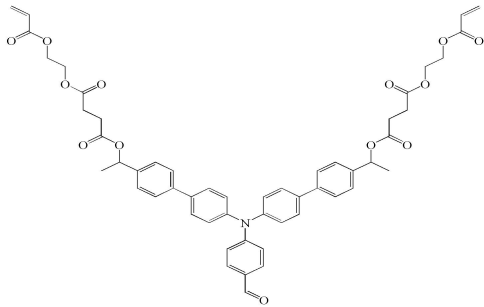
화학식 (II-a)

;



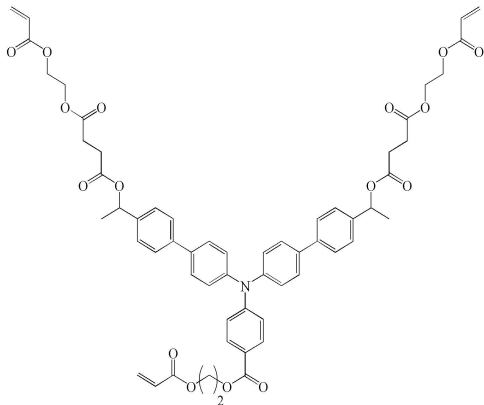
화학식 (II-b)

;



화학식 (II-c)

;

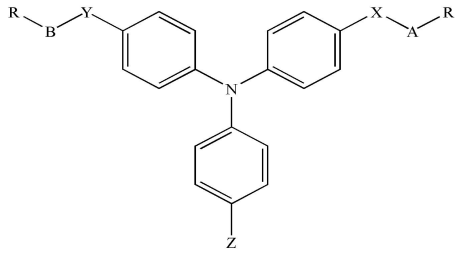


화학식 (II-d)

.

청구항 3

하기 화학식의 중간체 화합물:



상기 식에서,

X 및 Y는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는, 페닐 그룹을 나타내고;

R은 -OH 또는 -OTBDMS 기를 나타내고;

A 및 B는 각각 독립적으로 비대칭 중심을 나타내고; 바람직하게는, A 및 B는 동시에 -CHMe- 기를 나타내고; 및

Z는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 알데하이드, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기를 나타낸다.

청구항 4

적어도 하나의 제1항 또는 제2항에 따른 화합물, 개시제 및 유기 용매를 포함하는 조성물.

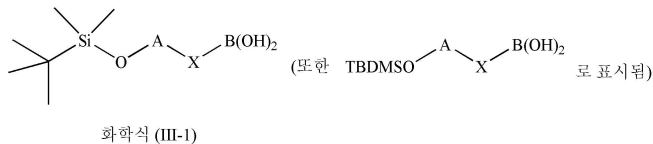
청구항 5

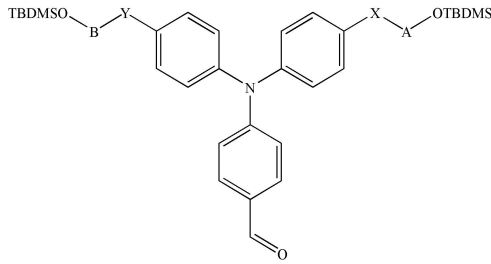
적어도 하나의 제1항 또는 제2항에 따른 화합물 및 유기용매를 포함하는 제1 구획(compartment) 및 광개시제를 포함하는 제2 구획을 포함하는 키트.

청구항 6

하기 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 화합물을 제조하는 방법:

(i) 4-디(4-브로모페닐)아미노벤즈알데하이드를 화학식 (III-1)의 화합물과 반응시켜 수득되는 화학식 (III-2)의 중간체 화합물의 합성:





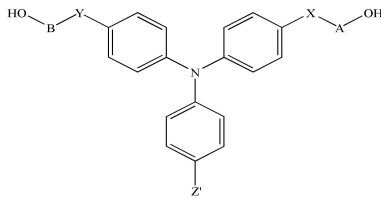
화학식 (III-2)

(화학식 (III-2)에서, A, B, X 및 Y는 제1항에서 정의된 것과 같고,

화학식 (III-1)에서, A는 비대칭 중심을 나타내고; 바람직하게는, A는 -CHMe- 기를 나타내고; X는 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는, 페닐 기를 나타낸다);

(ii) 탈보호 반응;

(iii) 선택적으로, 알데하이드 기를 또다른 전자-구인 기 Z'로 변경하여 화학식 (III-3bis)의 중간체 화합물을 제공하는 단계;



화학식 (III-3bis)

(화학식 (III-3bis)에서, A, B, X 및 Y는 제1항에서 정의된 것과 같고, Z'는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z'는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 디시아노비닐리텐, 시아노비닐리텐, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기이다); 및

(iv) (ii) 또는 (iii)에서 수득된 화합물을 변경하여 적어도 하나의 광중합성 기 T를 포함하는 스페이서 L을 도입하는 단계.

청구항 7

하기 단계들을 포함하는, 얇고, 무정형이며, 발광성이고, 광-가교성이며, 도핑되지 않은 소분자-기반 필름으로 코팅된 기판을 제조하는 방법:

a) 적어도 하나의 제1항 또는 제2항에 따른 화학식의 화합물, 용매 및 광개시제를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;

b) a) 단계에서 수득된 조성물을 기판에 침착시키는 단계.

청구항 8

하기 단계들을 포함하는, 광-가교된 발광 유기층 또는 광-가교된 발광 다중층 시스템을 제조하는 방법:

a') 제7항에 따른 광-가교성 발광 필름으로 코팅된 기판을 제조하는 방법을 실시하는 단계; 이어서

b') 상기 필름을 광중합하는 단계;

c') 선택적으로, 단계 a') 및 b')를 반복하여 불용성 발광 다중층 장치를 제조하는 단계.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 유기 전자장치 분야에서의 용도.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 유기 포토닉스 분야에서의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전자장치(electronics) 및 포토닉스(photonics) 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 트리아릴아민 모이어티, 전자-구인 기 및 적어도 2개의 광중합성기를 포함하고, 청색 내지 적색의 가시광선 분광 범위에서 발광(emitting)하는 형광 전하-수송 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 본 발명의 화합물을 포함하는 필름-형성 및 광-가교성 조성물을 제조하는 방법, 및 광가교된 발광층(emissive layer)의 전구체로서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1977년에 A. J. Heeger, A. G. McDiarmid 및 H. Shirakawa에 의한 반도체 성질을 갖는 π -컨쥬게이트된 고분자의 발견은 새로운 분야의 연구: 플라스틱 전자장치라고도 불리는 유기 전자장치의 길을 열었다.

[0003] 이러한 새로운 기술 덕분에, 실리콘의 대체물로서 유기 분자들을 이용하여 전자장치 부품들을 고안하는 것이 가능해졌다.

[0004] 이러한 변화는 실리콘의 사용과 관련해 유기 분자의 사용이 제공하는 상당한 이점 때문에 과학계와 기업가들에게 흥미를 증가시켰다. 예를 들면, 유기 물질들은 다양한 기관에서, 특히 예를 들어 진공 증발 기술, 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅을 통해 겨우 수십 나노미터의 매우 얇은 층으로 적용될 수 있다; 유기 물질들은 매우 다양한 표면 및 지형의 표면에 쉽게 채용될 수 있어, 유연하고 가벼운 장치를 제조하는 것을 가능하게 한다.

[0005] 유기 전자장치의 다양한 가능한 적용 중에서, 유기 발광 다이오드(OLED)의 개발이 최근 몇 년 동안 강력한 성장을 경험했다.

[0006] OLED는 가장 간단한 구조를 갖는, 2개의 전극 사이에 갠, 다중층의 유기 및 무기 물질로 구성된 장치이다:

- [0007] - 투명한 기관 (다이오드의 지지체 물질);
- [0008] - 정공(hole)(즉, 전자들의 결여)을 생성시키는 투명한 애노드;
- [0009] - 전자를 생성시키는, 주로 금속성인 캐소드;
- [0010] - 적어도 하나의 전자-수송층, 정공-수송층, 및 발광층을 포함하는, 애노드와 캐소드 사이에 위치한 수 개의 유기층의 중첩.

[0011] 2개의 전극 사이의 전압을 적용함으로써, 애노드와 캐소드는 각각 정공과 전자를 생성한다. 이러한 전하는 발광층으로 이동하고, 이어서 광자, 즉 발광 물질의 특성에 따른 빛의 에너지(power), 결국 색을 방출함으로써 재조합된다.

[0012] OLED 제조에서 가장 어려운 점은 하부 층이 상부 층의 침착 동안 용해되지 않는 방식으로 유기 물질을 다중층 침착하는데 있다.

[0013] 이러한 침착 단계는 주로 다음의 2가지 방법에 따라 실시된다: (a) 습식 침적(wet deposition)이라 불리는 용액 과정 및 (b) 증기 침착(vapor deposition).

[0014] 용액 과정 방법 (a)은 쉽게 실시가능하고, 값싸며 큰-면적 기관으로 확장가능한 방법이다. 이러한 침착 방법은 대개 침착될 유기 물질이 고분자거나 올리고머일 때 사용된다. 실제로, 고분자나 올리고머는 동일한 조건에서 사용시 작은 유기분자들과 비교할 때, 좋은 형태적 안정성(재결정성의 부재) 및 낮은 분자 확산도를 나타낸다. 그러나, 올리고머 또는 고분자들의 침착 전에, 올리고머 또는 고분자들의 용해에 사용되는 용매의 선택이 까다

롭다. 실제로, 이 방법에서, 쌓여진 층의 제조는, 기판 상에 수 개의 고분자 물질의 연속적이고 각 침착 과정마다 구분된 용매를 필요로 하는 침착을 요구한다. 이러한 고분자 용액을 이용한 두번째 층의 침착은, 앞에 침착된 층에 부분적 용해를 초래할 수 있다. 그러므로, 용액-기반 침착 방법은 "오르소고날(orthogonal)" 용매, 예를 들면 앞에 침착된 층에 용해되지 않는 용매의 사용을 필요로 한다. 이 방법은 또한 고분자의 분자량 및 고분자 용액의 점도에 매우 의존하는 잉크젯 침착 기술을 사용할 때, 프린팅 노즐 또는 위성 액적(satellite droplet)으로부터의 용액의 분출에 관련된 문제에 직면한다.

- [0015] 저-분자량 분자들의 용액은 더 쉽게 분출되어 용액-기반 과정을 유리하게 만든다. 그러나, 작은 유기 분자의 사용은 대개 종종 물질의 시각적인 품질, 및 방출 및 전기루미네센스에서의 성능을 하락시키는 분자간 응집 현상을 초래한다.
- [0016] 증기 침착 방법 (b)는 현재까지는 작은 유기 분자의 침착을 위한 선택 방법을 나타낸다. 이 방법은 완벽하게 조절된 다중층의 구조를 제공하는데 이점을 갖고, 저-분자량 물질을 기판 상에서 증발시키는 단계로 구성된다. 증기 침착은 용매의 사용을 필요로 하지 않는다. 그러나, 용액 과정과 반대로, 침착 속도가 제한되어 있고, 마스크를 이용한 물질 침착으로부터 기판 면적의 보호가 의무적이다. 또한, 연속된 진공을 보장하기 위한 수개의 연결된 증발기의 필요는 이 기술을, 특히 증발 체인의 청소가 필요한 경우, 더욱 부담스럽게한다. 결국, 내뿜는 물질은 표면 불균일성, 그 결과 짧은 수명을 초래시킬 수 있다. 엄청나게 비싼 제조 비용을 초래하는 제한된-크기의 증발기 때문에, 넓은 표면 면적의 기판 상의 증기 침착을 수행하는 것은 더욱 까다롭다.
- [0017] 그 결과, 더욱 유용하고, 후자의 침착 기술에 비해 비용-효율적인 방법의, 불용해성 발광층을 제공하는 작은 유기 분자들을 위한 용액-기반 침착 방법 제공의 필요하다.
- [0018] 특히, 1) 연속적인 각 침착된 층의 변경 없이, 2) 넓은 면적의 기판에 쉬운 제조가능한, 다중층의 구조의 제조를 실시가능하게 하는 용액-기반 침착 방법에 맞춰질 수 있는 소분자의 개발이 필요하다. 정공-수송층의 분야의 연구는 이미 수행되고 있고, 높은 성과 결과를 제공하였다. 한편, 발광층, 즉 정공-수송층에 침착되고 전자-수송층(정공 방해층)으로 진행되는 층의 침착에 대한 관심은 매우 적다.
- [0019] 침착 조건의 최적화는 유기 발광층(발광 분자)을 구성하는 유기 분자의 구조에 매우 의존한다.
- [0020] 그러므로, 조절된 방법으로 유기 발광층을 형성하는 유기 분자를 제공하는 것이; 특히 다중층의 전자장치 또는 포토닉스를 얻기 위해서, 필요하다. 이러한 유기 분자들은 특히 가능한 침착 방법의 최적화, 예를 들면, 높은 수준의 성능을 유지하는 반면 제조 비용 및 쓰레기를 감소시키는 것을 만들어야 한다.
- [0021] 놀랍게도, 본 출원인은, 침착 및 광중합화 후에, 높은-표면 품질의 층을 형성하고, 고체 상태에서 발광하는, 소분자-기반 화합물을 만들어낼 수 있었다. 이러한 화합물들은 높은-필름 형성(filmogenicity) 및 발광 특성의 물질을 만들어내는, 광중합성 기 및 전자-구인 기를 포함하는 트리아릴아민 유도체이다. 그들은 쉽게 용액 내에서 침착될 수 있어서, 상기 방법이 넓은-표면 기판에 쉽게 이동될 수 있게 만든다. 또한, 그들은 균일하고, 불용성이며, 온화한 조건의 광-가교 후에 안정한 발광층을 제조할 수 있게 만든다.
- [0022] 트리아릴아민 유도체는 광중합성 발광 분자로서 및/또는 발광 유기층의 전구체로서의 매우 적은 관심을 받아왔다.
- [0023] 현재까지, 거의 대칭적인 트리아릴아민 유도체들은 유기 전자장치 내의 정공-수송층 성분으로써 주로 사용되어 왔으나, 발광층의 전구체로서 개발된 적은 없다.
- [0024] 예를 들면, Kido 등 (EP 1 617 493)는 트리아릴아민 모이어티에 기반한 정공-수송 화합물을 포함하는 전자-수송 복합체 층의 제조를 기술하고 있다.
- [0025] Baldo 등 (EP 1 729 327)는 트리아릴아민 유닛의 이리듐 또는 오스뮴 복합체가 정공-수송층으로 사용되는 유기 발광 다이오드를 개발했다.
- [0026] Hirose 등 (US 2008/0124638) 및 Gough et al. (WO 2009/061314)는 광중합성-작용을 갖는 트리아릴아민 유도체로 구성되는 정공-수송층을 포함하는 전자 장치의 제조방법을 보고하였다.
- [0027] 발광층의 전구체 화합물에 반해, 정공-수송층은 전자-구인 기를 포함하지 않는 화학 구조를 갖는다, 즉 그들은 본질적으로 가시광선 영역의 빛을 방출하지 않는다. 실제로, 정공-수송층은 내부의 정공 이동을 용이하게 하기 위하여 쉽게 산화될 수 있는 전자-풍부한 화합물로 주로 구성된다.
- [0028] 한편, 발광층은 전자 및 전자 정공을 모두 수송할 수 있는 유기층이므로, 두 전하를 발광층 내부에서 여기로 결

합하여, 결국에는 광자 방출을 가능하게 한다.

[0029] 현재까지, 발광 분자의 개발은 주로 광중합성 기를 포함하는, 트리스-8(-히드록시퀴놀린) 알루미늄(AlQ_3)와 같은 유기금속 복합체 또는 이리듐 복합체와 같은 배위 복합체에 집중되었다 (Du et al., "Cross-linked AlQ_3 -containing polymers with improved electroluminescence efficiency used for OLED", *Macromol. Rapid. Commun.*, Vol. 27, January 2006, pp 412-417; Ma et al., "Multifunctional crosslinkable iridium complexes as hole-transporting/electron blocking and emitting materials for solution-processed multilayer organic light-emitting diodes", *Adv. Funct. Mater.* Vol.19, 2009, pp 1024-1031; Zuniga et al., "Approaches to solution-processed multilayer organic light-emitting diodes based on cross-linking", *Chem. Mater.*, Vol. 23, N° 3, Nov. 2011, pp 658-681). 그러나, 이러한 유기금속/배위 복합체들의 중합화 및/또는 가교는 높은 반응 온도 및 수득된 발광층의 성능을 변화시킬 수 있는 강화 과정을 필요로 한다. 따라서, 온화한 조건에서 중합될 수 있는 유기 발광 분자를 개발하는 것이 필요하다.

[0030] 또한, 발광층은 대개 발광 도펀트를 첨가함으로써 작동한다(Forrest et al. (WO 01/08230)). 그러나, 제조 목적의 유기 발광층의 도핑은 일반적으로 층 내에서 분자 재조직 또는 유기 분자의 확산 때문에 응집 문제를 초래한다. 그러므로, 도펀트가 제거된 유기 발광층의 전구체를 개발하는 것이 필요하다.

발명의 내용

[0031] 정의

[0032] 본 발명에서, 여기 아래의 용어들은 다음과 같이 정의된다:

[0033] - "약": 언급된 숫자의 10% 값이 더해지거나 빼진 것을 의미하면서 숫자 바로 앞에 위치한다;

[0034] - "알켄": 2개의 탄소 원자 간의 이중결합이 적어도 하나 존재하는 것을 특징을 하는, 적어도 2 이상의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄 불포화 탄화수소 쇠에 관한 것이다;

[0035] - "알킨": 2개의 탄소 원자 간의 삼중결합이 적어도 하나 존재하는 것을 특징을 하는, 적어도 2 이상의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄 불포화 탄화수소 쇠에 관한 것이다;

[0036] - "알킬": 선택적으로 치환된, 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 분지쇄 또는 직쇄 탄화수소 쇠; 바람직하게는, 상기 용어 알킬은 1 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 쇠를 포함하는; 바람직하게는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, *n*-부틸, *sec*-부틸, 이소부틸, *tert*-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실에 관한 것이다;

[0037] - "알킬아크릴로일": $CH_2=CR-CO-$ 기(R은 알킬기이고; 바람직하게는 메틸기)에 관한 것이다;

[0038] - "알킬옥세탄": 적어도 하나의 알킬기로 치환된 옥세탄 기에 관한 것이다;

[0039] - "알릴": 광중합성기 $-CH_2-CH=CH_2$ 에 관한 것이다;

[0040] - "무정형": 매체 또는 큰 거리를 갖지 않고 결정형 물질과 구별되는 원자 또는 분자 물질에 관한 것이다;

[0041] - "아릴": 원자수 5 내지 32개의 단- 또는 다중 고리 시스템; 바람직하게는, 6 내지 14개의 원자; 더욱 바람직하게는, 하나 또는 수 개의 방향족성 고리를 갖는 6 내지 10개의 탄소원자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 아릴기는 우선적으로는 페닐기이다;

[0042] - "아크릴로일": $CH_2=CH-CO-$ 기에 관한 것이다;

[0043] - "아크릴아미드": $CH_2=CH-CO-NH-$ 기에 관한 것이다;

[0044] - "카복시": $-COOH$ 기에 관한 것이다;

[0045] - "비대칭성 중심": 4개의 다른 원자 또는 원자 그룹들에 결합된 탄소에 관한 것이다;

[0046] - "신나메이트": $-OCOCH=CH-C_6H_5$ 기에 관한 것이다;

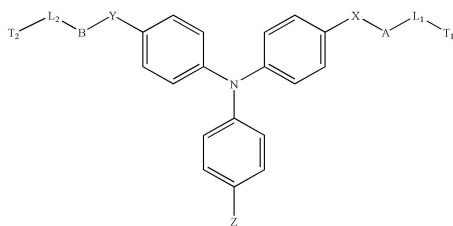
[0047] - "시아노비닐리덴": $-CH=C(CN)-$ 기에 관한 것이다;

- [0048] - "디시아노비닐리텐": a -CH=C(CN)₂ 기에 관한 것이다;
- [0049] - "도핑": 반도체 물질, 원자, 또는 분자의 매트릭스 내에 도입하여, 언급된 물질 내의 전자(n-형 도핑)의 숫자 또는 "정공(p-형 도핑)"의 숫자를 증가시키는 단계로 구성되는 화학적 방법에 관한 것이다; 이러한 도핑은 관여된 물질의 전도 및/또는 발광 특성을 변경하는 것을 가능하게 만든다;
- [0050] - "전자-구인": 수소 원자에 비해 높은 전기음성도를 갖고 그 결과 결합 내에서 전자를 끌어당길 수 있는 원자 또는 작용기; 특히, 할로젠(-F, -Br 또는 -I), 시아노(-CN), 카복실(-COOH), 에스테르(-COOR, R은 알킬, 알켄, 알킨 또는 아릴 기를 나타냄), 4차 암모늄(-NH₃⁺ 또는 -NR₃⁺), 술포늄(-SR₂⁺), 술포시(-SOR), 술포(-SO₂R), 디아릴암모늄(Ar₂NH⁺), 피리디늄(C₅H₅N⁺), 알데하이드(-CHO), 옥소(-CO-), 벤조티아디아졸 중에서 선택된, 음성적인 메조머릭(mesomeric) 또는 유도 효과에 의해 전자-구인하는 원자 또는 기에 관한 것이다. 본 발명의 용어에서, 전자-구인 기는 하나 또는 수 개의 전자-구인하는 메조머릭 또는 음성적으로 유도하는 기를 포함할 수 있다;
- [0051] - "발광": 가시광선 영역에서 에너지와 함께 광자를 방출할 수 있는 화학적인 실체를 지칭한다;
- [0052] - "헤테로아릴": 탄소 또는 수소 원자와 다른 적어도 하나의 원자를 포함하는 아릴기; 바람직하게는, 상기 원자는 N, S, P 또는 O 중에서 선택된 것에 관한 것이다;
- [0053] - "옥세탄": 4개의 원자: 3개의 탄소 및 하나의 산소를 포함하는 고리형 에테르로 구성되는 화학식 C₃H₆O의 헤테로사이클릭 기에 관한 것이다;
- [0054] - "옥소": C=O에 관한 것이다;
- [0055] - "광개시제": 특정 과정에서 빛; 특히, 자외선-가시광선- 적외선 근처의 영역의 조사에 따라 중합화 반응을 개시할 수 있는 물질에 관한 것이다;
- [0056] - "광중합성": 특정 과정에서 빛; 특히, 자외선-가시광선- 적외선 근처의 영역의 광개시제를 밝힘으로써 광유도된 반응에 따라 중합이 가능한 물질에 관한 것이다;
- [0057] - "광-가교성": 고체상에서의 중합화의 개시가 특정 과정에서 광개시제의 조사에 의해 유도된 것인, 화학 결합의 네트워크를 형성할 수 있는, 적어도 2개의 광중합성 화학적 작용을 포함하는 화합물에 관한 것이다;
- [0058] - "스티릴": -C₆H₄-CH=CH₂의 화학식의 광중합기에 관한 것이다;

[0059] **상세한 설명**

[0060] **화합물**

[0061] 본 발명은 화학식 (I)의 광중합성 발광 화합물에 관한 것이다:



화학식 (I)

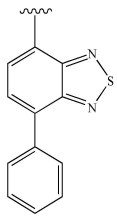
- [0062]
- [0063] 상기 식에서,
- [0064] X 및 Y는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는, 페닐 그룹을 나타내고;
- [0065] A 및 B는 각각 독립적으로 비대칭 중심을 나타내고; 바람직하게는, A 및 B는 동시에 -CHMe- 기를 나타내고;
- [0066] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 1 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 바람직하게는, L₁ 및 L₂ 은 각각 독립적으로 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 3 내지 10개의 탄소원자를 포함하

는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 더욱 바람직하게는, L_1 및 L_2 는 동시에 적어도 하나의 산소원자에 의해 중단되고 적어도 하나의 옥소 기로 치환된 알킬 쇠를 나타내고;

[0067] T_1 및 T_2 은 각각 독립적으로 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 광중합성 기를 나타내고; 바람직하게는, T_1 및 T_2 은 동시에 아크릴로일 기 또는 알킬옥세탄 기를 나타내고;

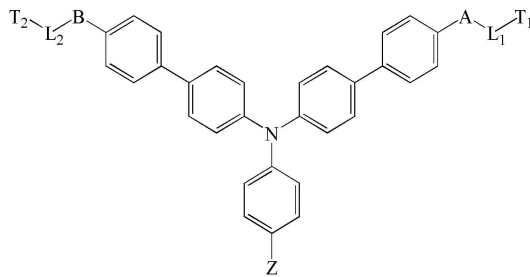
[0068] Z 는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z 는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 알데하이드, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기를 나타낸다.

[0069] 일 구현예에 따르면, 전자-구인기 Z 는 4-페닐벤조[c][1,2,5]티아디아졸릴기이다:



[0070]

[0071] 일 구현예에 따르면, 화학식 (I)의 바람직한 화합물은 화학식 (II)의 화합물이다:



화학식 (II)

[0072]

[0073] 상기 식에서, A 및 B는 각각 독립적으로 비대칭성 중심을 나타내고, 바람직하게는, A 및 B는 동시에 -CHMe- 기를 나타내고;

[0074] L_1 및 L_2 는 각각 독립적으로 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 1 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 바람직하게는, L_1 및 L_2 은 각각 독립적으로 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 3 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 더욱 바람직하게는, L_1 및 L_2 는 동시에 적어도 하나의 산소원자에 의해 중단되고 적어도 하나의 옥소 기로 치환된 알킬 쇠를 나타내고;

[0075] T_1 및 T_2 은 각각 독립적으로 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 광중합성 기를 나타내고; 바람직하게는, T_1 및 T_2 은 동시에 아크릴로일 기 또는 알킬옥세탄 기를 나타내고; 및

[0076] Z 는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z 는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 알데하이드, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기를 나타낸다.

[0077] 일 구현예에 따르면, 화학식 (II)의 바람직한 화합물들은 다음의 표에 기술되어 있다:

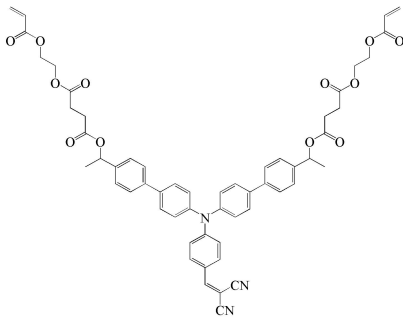
Compound No.	A=B	L ₁ =L ₂	T ₁ =T ₂	Z
II-a	-CHMe -			
II-b	-CHMe -			
II-c	-CHMe -			
II-d	-CHMe -			
II-e	-CHMe -			
II-f	-CHMe -			
II-g	-CHMe -			
II-h	-CHMe -			
II-i	-CHEt -			
II-j	-CHEt -			
II-k	-CHEt -			
II-l	-CHEt -			

[0078]

II-m	-CHEt -			
II-n	-CHEt -			
II-o	-CHMe -			
II-p	-CHMe -			
II-q	-CHMe -			
II-r	-CHEt -			
II-s	-CHEt -			
II-t	-CHEt -			

[0079]

[0080] 일 구현예에 따르면, 화학식 (II)의 바람직한 화합물은 화학식 (II-a)의 비스(2-(아크릴로일옥시)에틸) 0,0'-(((4-(2,2-디시아노비닐)페닐)아잔디일)비스([1,1'-비페닐]-4',4-디일))비스(에탄-1,1-디일)) 디숙시네이트이다:

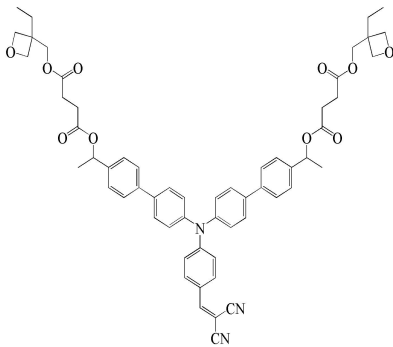


화학식 (II-a)

[0081]

[0082]

일 구현예에 따르면, 화학식 (II)의 바람직한 화합물은 화학식 (II-b)의 화합물 0,0'-(((4-(2,2-디시아노비닐)페닐)아잔디일)비스([1,1'-비페닐]-4',4-디일))비스(에탄-1,1-디일)) 비스((3-에틸옥세탄-3-일)메틸) 디숙시네이트이다:



화학식 (II-b)

[0083]

[0084]

일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 화학식 (II-a), (II-b), (II-c) 또는 (II-d)의 광-가교성 발광 화합물이다.

[0085]

일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 -20 내지 200℃의 온도 범위; 바람직하게는, -10 내지 100℃의 온도 범위; 더욱 바람직하게는, 0 내지 30℃의 온도 범위에서 무정형이다.

[0086]

일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 30℃ 이하의; 바람직하게는, 30℃ 미만의; 더욱 바람직하게는, 20℃ 미만의 유리전이 온도(T_g)를 갖는다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 약 28℃의 유리전이 온도(T_g)를 갖는다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 약 12℃의 유리전이 온도(T_g)를 갖는다.

[0087]

일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 입체이성체의 라세미 혼합물을 생기게 하는 적어도 하나의 비대칭성 중심을 포함한다.

[0088]

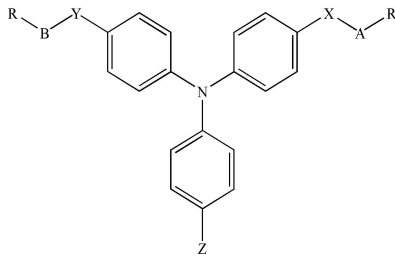
일 구현예에서, 본 발명의 화합물은 고체-상태의 발광성 분자이다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 전자-구인 기 Z의 화학 구조의 작용인 발광 스펙트럼을 나타낸다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 가시광선 영역에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 백색광 스펙트럼의 적색, 녹색, 또는 청색에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 적색에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 녹색에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 화합물은 청색에서 발광한다.

[0089]

중간체 화합물

[0090]

본 발명은 또한 화학식 (I)의 화합물을 제조하는 방법 동안 수득된 중간체 화합물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 화학식의 화합물에 관한 것이다:



[0091]

[0092]

상기 식에서, X 및 Y는 각각 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는, 페닐 그룹을 나타내고;

[0093]

R은 -OH 또는 -OTBDMS 기를 나타내고;

[0094]

A 및 B는 각각 독립적으로 비대칭 중심을 나타내고; 바람직하게는, A 및 B는 동시에 -CHMe- 기를 나타내고;

[0095]

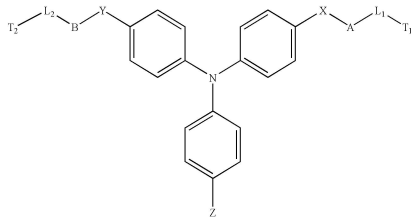
Z는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 알데하이드, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기를 나타낸다.

[0096]

조성물

[0097]

본 발명은 또한 본 발명의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다:



화학식 (I)

[0098]

상기 식에서,

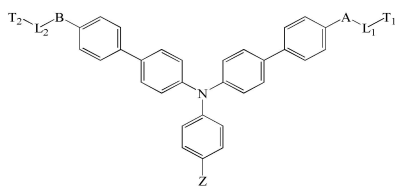
[0099]

A, B, X, Y, L₁, L₂, T₁, T₂ 및 Z는 상기에서 정의되었다.

[0100]

[0101]

일 구현예에서, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (II)의 화합물을 포함한다:



화학식 (II)

[0102]

상기 식에서,

[0103]

A, B, L₁, L₂, T₁, T₂ 및 Z는 상기에서 정의된 것과 같다.

[0104]

[0105]

일 구현예에서, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I) 및/또는 (II)의 화합물, 개시제, 유기 용매를 포함한다.

[0106]

일 구현예에서, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I) 및/또는 (II)의 화합물, 광개시제, 유기 용매를 포함한다.

[0107]

일 구현예에 따르면, 상기 조성물은 감지될만한 마이크로-응집 없이 광-가교성 단량체의 무정형 박막을 제조할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 조성물은 본 발명의 화합물의 광-가교성 필름을 수득할 수 있게 한다.

[0108]

일 구현예에서, 조성물은 적어도 2개의 다른 화학식 (I)의 화합물의 혼합물을 포함한다. 어떠한 이론에 구애됨이 없이, 출원인은 상기 조성물 내의 화합물의 구조적 유사성이 제한된 분리 현상(segregation phenomena)을 가능하게 하고, 단일 파장의 조사를 이용하여 본 발명의 다양한 화합물들의 동시적인 광중합화를 가능하게 한다는

것을 발견했다.

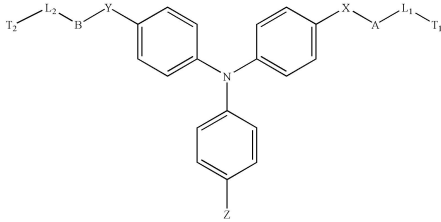
- [0109] 일 구현예에 따르면, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물 및 적어도 하나의 화학식 (II)의 화합물의 혼합물을 포함한다.
- [0110] 일 구현예에 따르면, 조성물은 적어도 2개의 화학식 (II)의 화합물의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에 따르면, 조성물은 적어도 3개의 화학식 (II)의 화합물의 혼합물을 포함한다.
- [0111] 일 구현예에 따르면, 조성물은 적어도 2개의 화학식 (I)의 화합물의 및/또는 화학식 (II)의 화합물의 혼합물을 포함하고 상기 화합물은 분리된 발광 분광을 갖는다. 일 구현예에 따르면, 조성물은 적어도 2개의 화학식 (I)의 화합물의 및/또는 화학식 (II)의 화합물의 혼합물을 포함하고 상기 화합물은 적색, 녹색 및/또는 청색에서 발광한다.
- [0112] 일 구현예에 따르면, 조성물 내의 본 발명의 화합물의 농도는 10^{-3} 내지 1mol/L ; 바람직하게는, 10^{-2} 내지 0.1mol/L 의 범위이고; 더욱 바람직하게는, 약 $1.5 \cdot 10^{-2} \text{mol/L}$ 이다.
- [0113] 일 구현예에 따르면, 조성물 내의 본 발명의 화합물은 1 내지 100g/L ; 바람직하게는, 10 내지 50g/L 범위의; 더욱 바람직하게는, 약 15g/L 인 중량 농도이다.
- [0114] 일 구현예에 따르면, 상기 조성물은 추가로 유기 용매, 이에 제한되지 않으나, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산과 같은 탄화수소, 석유 에테르, 톨루엔 또는 자일렌; 1,2-디클로로에탄, 트라이플로로메틸벤젠, 클로로포름 또는 디클로로메탄과 같은 클로로화된 탄화수소; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올 또는 n-부탄올과 같은 하이드록실; 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 2-메틸테트라하이드로퓨란 또는 디옥산과 같은 에테르; 아세톤 또는 부탄올과 같은 케톤; 아세타미드, 디메틸아세타미드, N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 디메틸포르마이드(DMF)와 같은 아미드; 아세토나이트릴과 같은 나이트릴; 포름산 또는 아세트산과 같은 카복시산; 단독 또는 혼합물의 에틸 아세테이트, 프로필렌 카보네이트와 같은 에스테르를 포함한다.
- [0115] 일 구현예에 따르면, 용매는 극성이다. 일 구현예에 따르면, 용매는 비극성이다. 일 구현예에 따르면, 용매는 친환경 용매이다.
- [0116] 바람직한 일 구현예에 따르면, 용매는 클로로포름 또는 톨루엔이다.
- [0117] 일 구현예에 따르면, 광개시제는 2-tert-부틸안트라퀴논, 캄포르퀴논, 디페닐(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 9,10-페난트렌퀴논, 페닐비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-몰폴리노부티로페논, 3,6-비스(2-메틸-2-몰폴리노프로피오닐)-9-옥틸카바졸, 4'-tert-부틸-2',6'-디메틸아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 4'-에톡시아세토페논, 3'-하이드록시아세토페논, 4'-하이드록시아세토페논, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤(1-hydroxycyclohexylphenylcetone), 2-하이드록시-4'-(2-하이드록시에톡시)-2-메틸프로피오페논, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-몰폴리노프로피오페논, 4'-페톡시아세토페논, 벤조인, 벤조인에틸 에테르, 벤조인메틸 에테르, 4,4'-디메틸벤조인, 4,4'-디메틸벤자일, 벤조페논, 벤조일 비페닐, 4,4'-비스(디에틸아미노) 벤조페논, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 메틸 벤조일포르메이트, 미힐러의 케톤(Michler's ketone), 1-클로로-4-프로폭시-9H-티옥사텐-9-온, 2-클로로티옥사텐-9-온, 2,4-디에틸-9H-티옥사텐-9-온, 이소프로필-9H-티옥사텐-9-온, 10-메틸페노티아진, 티옥사텐-9-온, 디아릴리오도늄 헥사플루오로포스페이트 염, 디아릴리오도늄 헥사플루오로안티모네이트 염, 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트 염, 헥사플루오로포스페이트, 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트 염 중에서 선택된다.
- [0118] 바람직한 일 구현예에 따르면, 광개시제는 디페닐(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드이다.
- [0119] 일 구현예에 따르면, 조성물 내의 광개시제는 $1 \cdot 10^{-4}$ 내지 $5 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$; 바람직하게는, $1 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ 미만의 범위; 더욱 바람직하게는, 약 $7.7 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$ 의 몰농도이다.
- [0120] 일 구현예에 따르면, 조성물 내의 광개시제는 0.1 내지 1g/L ; 바람직하게는, 0.5g/L 미만의 범위; 더욱 바람직하게는, 약 0.27g/L 의 중량 농도이다. 바람직한 일 구현예에 따르면, 화학식 (I) 및/또는 (II) 화합물의 몰농도에 대한 광개시제의 몰농도의 비율은 0.01 내지 1의 범위이고; 바람직하게는, 이 비율은 약 0.02이다.
- [0121] 일 구현예에 따르면, 조성물은 빛을 가까이 하지 않는다.

[0122] 일 구현예에 따르면, 조성물은 저온에서 보관된다(냉장고 또는 냉동고).

[0123] 일 구현예에 따르면, 조성물은 비활성 대기에서 보관된다.

[0124] **나노입자**

[0125] 본 발명은 또한 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물을 포함하는 형광 유기 나노입자에 관한 것이다:



화학식 (I)

[0126] 상기 식에서,
 [0127] A, B, L₁, L₂, T₁, T₂, X, Y 및 Z는 상기에서 정의된 것과 같다.

[0128] A, B, L₁, L₂, T₁, T₂, X, Y 및 Z는 상기에서 정의된 것과 같다.

[0129] 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 화학식 (I)의 화합물로 구성된다.

[0130] 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 광가교된 형광 나노입자이다.

[0131] 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 불용성이다.

[0132] 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 화학식 (II-a)의 화합물을 포함한다. 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 화학식 (II-b)의 화합물을 포함한다. 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 화학식 (II-c)의 화합물을 포함한다.

[0133] 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 화학식 (II-a), (II-b) 및/또는 (II-c)의 화합물의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 형광 나노입자는 (II-a) 및 (II-c)의 화합물의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 형광 나노입자는 (II-a) 및 (II-b)의 화합물의 혼합물을 포함한다. 일 구현예에서, 형광 나노입자는 (II-b) 및 (II-c)의 화합물의 혼합물을 포함한다.

[0134] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 발광 나노입자이다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 가시광선 영역에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 백색광 스펙트럼의 적색, 녹색 또는 청색에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 적색에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 녹색에서 발광한다. 일 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 청색에서 발광한다.

[0135] 일 구현예에 따르면, 형광 나노입자는 300 nm 미만; 바람직하게는 200 nm 미만; 더욱 바람직하게는, 100 nm 미만의 직경을 갖는다.

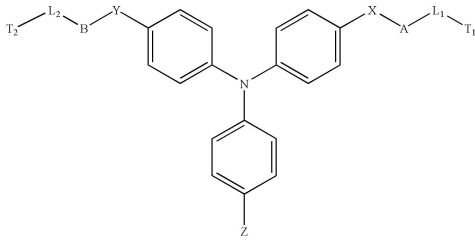
[0136] **키트**

[0137] 본 발명은 또한 적어도 하나의 화학식 (I) 및/또는 화학식 (II)의 화합물 및 유기용매를 포함하는 제1 구획 (compartment) 및 광개시제를 포함하는 제2 구획을 포함하는 키트에 관한 것이다.

[0138] 일 실시예에서, 제2 구획은 추가로 용매; 바람직하게는, 유기용매; 더욱 바람직하게는, 휘발성 유기 용매를 포함한다.

[0139] **화합물의 제조방법**

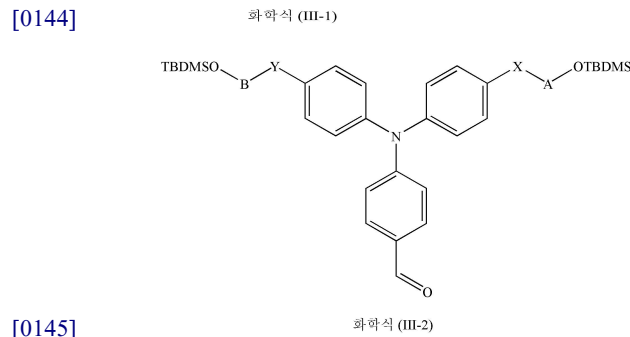
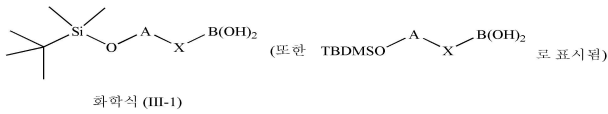
[0140] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는, 화학식 (I)의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다:



화학식 (I)

[0141] (화학식 (I)에서, A, B, L₁, L₂, T₁, T₂, X, Y 및 Z는 상기에서 정의된 것과 같다)

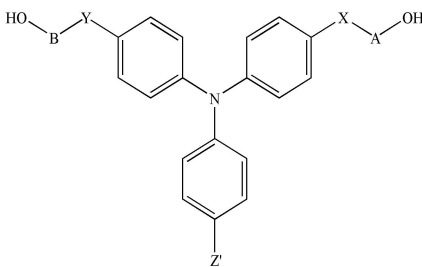
[0143] (i) 4-디(4-브로모페닐)아미노벤즈알데하이드를 화학식 (III-1)의 화합물과 반응시켜 수득되는 화학식 (III-2)의 중간체 화합물의 합성:



[0144] (화학식 (III-2)에서, A, B, X 및 Y 는 상기에서 정의된 것과 같고,
 [0147] 화학식 (III-1)에서, A는 비대칭 중심을 나타내고; 바람직하게는, A는 -CHMe- 기를 나타내고; X는 아릴 또는 헤테로아릴; 바람직하게는, 페닐 기를 나타낸다);

[0148] (ii) 탈보호 반응;

[0149] (iii) 선택적으로, 알데하이드 기를, 또다른 전자-구인 기 Z'로 변경하여 화학식 (III-3bis)의 중간체 화합물을 제공하는 단계:



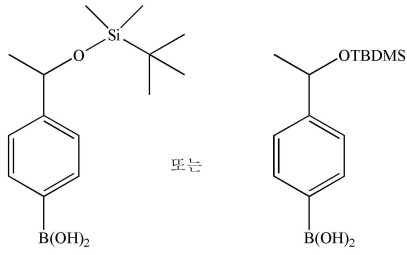
화학식 (III-3bis)

[0150] (화학식 (III-3bis)에서, A, B, X 및 Y 는 상기에서 정의된 것과 같고, Z'는 전자-구인 기를 나타내고; 바람직하게는, Z'는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기이다); 및

[0152] (iv) (ii) 또는 (iii)에서 수득된 화합물을 변경하여 적어도 하나의 광중합성 기 T를 포함하는 스페이서 L을 도입하는 단계.

[0153] 일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III-1)의 화합물은 4{1-[(tert-부틸디메틸실릴)옥시]에틸}페닐 보론산이

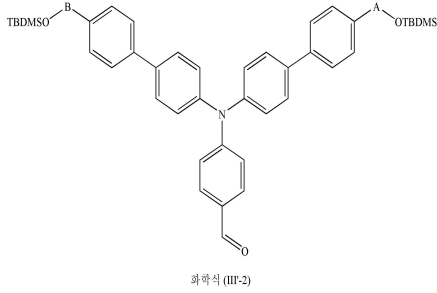
다:



[0154]

[0155]

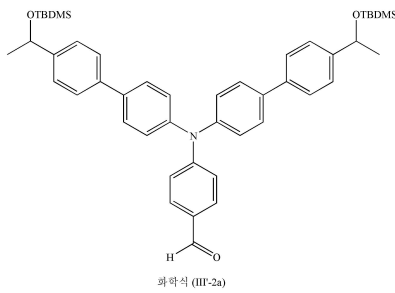
일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III-2)의 화합물은 화학식 (III'-2)의 화합물이다:



[0156]

[0157]

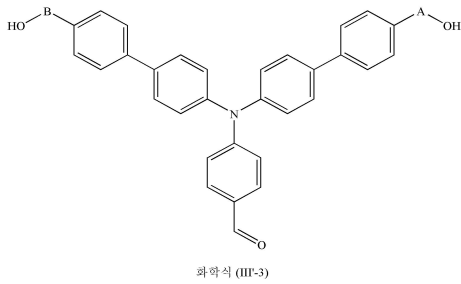
일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III'-2)의 화합물은 4-(비스(4'-(1-((tert-부틸디메틸실릴)옥시)에틸)-[1,1'-비페닐]-4-일)아미노)벤즈알데하이드이다:



[0158]

[0159]

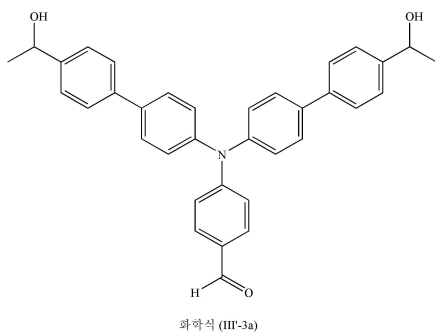
일 실시예에 따르면, 화학식 (III-3)의 화합물은 화학식 (III'-3)의 화합물이다:



[0160]

[0161]

일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III'-3)의 화합물은 4-(비스(4'-(1-하이드록시에틸)-[1,1'-비페닐]-4-일)아미노)벤즈알데하이드이다:

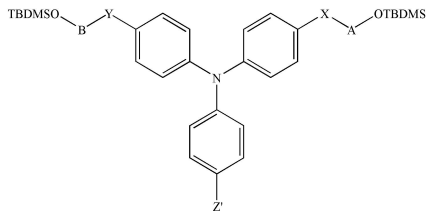


[0162]

[0163] 일 실시예에 따르면, 단계 (i) 또는 단계 (ii)는 알데하이드 기를 변경하는 단계를 추가로 포함한다. 일 실시예에 따르면, 단계 (i) 또는 단계 (ii)는 알데하이드 기를 변경하여 초기 알데하이드 기와 다른 전자-구인 기를 제공하는 단계를 추가로 포함한다; 바람직하게는, 상기 전자-구인 기는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기이다.

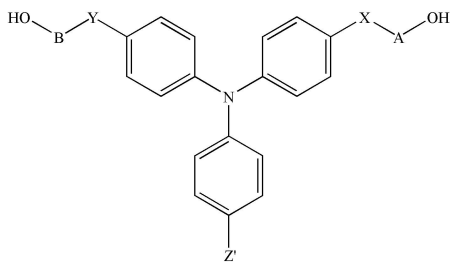
[0164] 일 실시예에 따르면, 단계 (i) 또는 단계 (ii)는 알데하이드 기를 말론나이트릴과 함께 변경하는 단계를 추가로 포함한다. 일 실시예에 따르면, 단계 (i)는 알데하이드 기를 디시아노비닐리덴 기로 변경하는 단계를 추가로 포함한다.

[0165] 일 실시예에 따르면, 단계 (i) 또는 단계 (ii)는 알데하이드 기를 산화제와 함께; 바람직하게는, 산화은과 함께 변경하는 단계를 추가로 포함한다. 일 실시예에 따르면, 단계 (i) 또는 단계 (ii)는 알데하이드 기를 카복시산 기로 변경하고, 상기 카복시산 기는 또한 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는 유기 화합물과, 함께 변경되는 것이 가능한 것인 단계를 추가로 포함한다. 일 실시예에 따르면, 단계 (i) 또는 단계 (ii)는 화학식 (III-2bis) 또는 (III-3bis)의 중간체 화합물을 생성시키는 알데하이드 기를 변경하는 단계를 추가로 포함한다:



화학식 (III-2bis)

[0166]



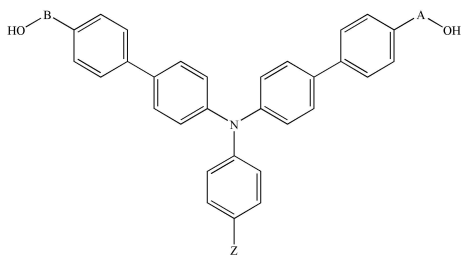
화학식 (III-2bis)

[0167]

[0168] 상기 식에서,

[0169] A, B, X 및 Y 는 상기에서 정의된 것과 같고, Z' 는 전자-구인 기; 바람직하게는, 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 적어도 하나의 광중합성 기를 포함하는, 디시아노비닐리덴, 시아노비닐리덴, 벤조티아디아졸 기 또는 알킬 에스테르 기를 나타낸다.

[0170] 일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III-3bis)의 화합물은 화학식 (III'-3bis)의 화합물이다:

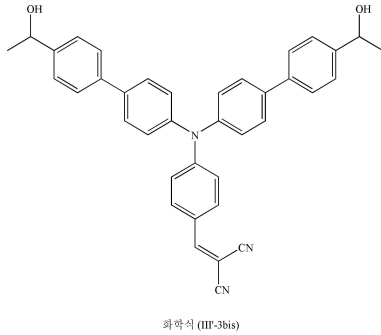


화학식 (III'-3bis)

[0171]

[0172] 일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III'-3bis)의 화합물은

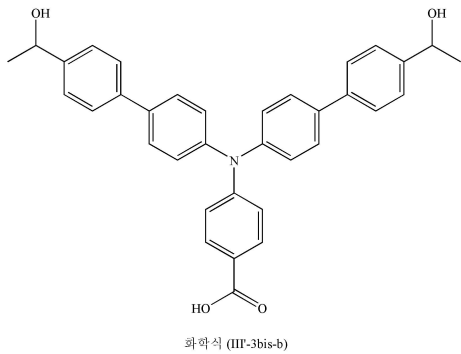
2-(4-(비스(4'-(1-하이드록시에틸)-[1,1'-비페닐]-4-일)아미노)벤질리덴)말로노니트릴이다:



[0173]

[0174]

일 실시예에 따르면, 바람직한 화학식 (III'-3bis)의 화합물은 4-(비스(4'-(1-하이드록시에틸)-[1,1'-비페닐]-4-일)아미노)벤조산이다:



[0175]

[0176]

일 실시예에 따르면, 단계 (iv)는 적어도 하나의 화학식 (IV)의 광중합성 화합물을 갖는 화학식 (III-3) 또는 (III'-3)의 화합물의 반응을 포함한다:

[0177]

T-L-COOH

[0178]

화학식 (IV)

[0179]

상기 식에서,

[0180]

L은 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 1 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 바람직하게는, L은 하나 또는 수 개의 -O-, -N- 또는 -S- 원자에 의해 중단될 수 있는, 3 내지 10개의 탄소원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬 기를 나타내고; 상기 기는 적어도 하나의 알킬, 알켄, 알킨, 옥소, 아민, 아마이드, 시아노, 히드록실, 카르복시 기에 의해 선택적으로 치환되고; 더욱 바람직하게는, L은 적어도 하나의 산소원자에 의해 중단되고 적어도 하나의 옥소 기로 치환된 알킬 쇄를 나타내고;

[0181]

T는 적어도 하나의 아크릴로일, 알킬아크릴로일, 옥세탄, 알킬옥세탄, 스티릴, 알릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 신나메이트 중에서 선택된 광중합성 기를 나타내고; 바람직하게는, T는 아크릴로일 기 또는 알킬옥세탄 기를 나타낸다.

[0182]

일 실시예에 따르면, 광중합성 화합물은 4-(2-(아크릴로일옥시)에톡시)-4-옥소부탄산, 4-(2-(메타크릴로일옥시)에톡시)-4-옥소부탄산, 4-((3-에틸옥세탄-3-일)메톡시)-4-옥소부탄산, 4-((2-(아크릴로일옥시)에틸)아미노)-4-옥소부탄산, 4-((2-(메타크릴로일옥시)에틸)아미노)-4-옥소부탄산, 4-(((3-에틸옥세탄-3-일)메틸)아미노)-4-옥소부탄산 중에서 선택된다. 일 실시예에서, 광중합성 화합물은 4-(2-(아크릴로일옥시)에톡시)-4-옥소부탄산 및/또는 4-((3-에틸옥세탄-3-일)메톡시)-4-옥소부탄산이다.

[0183]

일 실시예에 따르면, 반응 단계 (i), (ii), (iii) 및 (iv)은 각각 독립적으로 유기 용매, 이에 제한되지 않으나, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산과 같은 탄화수소, 석유 에테르, 톨루엔 또는 자일렌; 1,2-디클로로에탄, 트라이플루오로메틸벤젠, 클로로포름 또는 디클로로메탄과 같은 클로로화된 탄화수소; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올 또는 n-부탄올와 같은 하이드록실; 디에틸 에테르와 같은 에테르, 디이소프로필 에테

르, 2-메틸테트라하이드로퓨란; 테트라하이드로퓨란 (THF) 또는 디옥산; 아세톤 또는 부탄올과 같은 케톤; 아세타미드, 디메틸아세타미드, N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 디메틸포름아미드(DMF)와 같은 아미드; 아세토나이트릴과 같은 나이트릴; 카본 디설파이드; 포름산 또는 아세트산과 같은 카복시산; 단독 또는 혼합물의 에틸 아세테이트, 프로필렌 카보네이트와 같은 에스테르에서 실시될 수 있다. 일 실시예에서, 유기용매는 친환경 용매이다. 일 실시예에서, 유기용매는 무수 용매이다.

- [0184] 일 실시예에서, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나는 디클로로메탄에서 실시된다. 일 실시예에서, 반응 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나는 무수 디클로로메탄에서 실시된다.
- [0185] 일 실시예에 따르면, 방법은 0°C 내지 70°C의 온도에서 수행된다. 일 실시예에서, 방법은 주위 온도에서 수행된다.
- [0186] 일 실시예에 따르면, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나는 0 내지 70°C의 온도에서 실시된다. 일 실시예에서, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나는 주위 온도에서 실시된다.
- [0187] 일 실시예에 따르면, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나의 반응은 적어도 4 h; 바람직하게는, 적어도 12 h 동안 수행된다. 일 실시예에서, 단계 (i)의 반응은 12 h 동안 수행된다. 일 실시예에서, 단계 (ii)의 반응은 4 h 동안 수행된다. 일 실시예에서, 단계 (iii)의 반응은 12 h 동안 수행된다. 일 실시예에서, 단계 (iv)의 반응은 12 h 동안 수행된다.
- [0188] 일 실시예에 따르면, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나의 반응은 비활성 대기; 바람직하게는, 아르곤 또는 질소 하에서 수행된다.
- [0189] 일 실시예에 따르면, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나는 40% 이상; 바람직하게는, 50% 이상; 바람직하게는, 60% 이상; 바람직하게는, 80% 이상의 수율을 갖는다. 일 실시예에 따르면, 단계 (i), (ii), (iii) 또는 (iv)의 적어도 하나는 80% 이상의 수율을 갖는다.
- [0190] 일 실시예에 따르면, 단계 (i)는 포스핀; 바람직하게는, 트리스-*o*-톨릴포스핀의 사용을 추가로 포함한다.
- [0191] 일 실시예에 따르면, 단계 (iv) 4-디메틸아미노피리디늄 *p*-톨루엔설포네이트 (DPTS)의 사용을 추가로 포함한다.
- [0192] 일 실시예에 따르면, 단계 (iv) 카보디이미드 유도체; 바람직하게는, *N,N'*-디사이클로헥실카보디이미드 (DCC)의 사용을 추가로 포함한다.
- [0193] 일 실시예에 따르면, 본 발명의 방법에 의해 수득된 화합물은 비활성 대기에서 보관된다. 일 실시예에 따르면, 본 발명의 방법에 의해 수득된 화합물은 빛을 가까이 하지 않는다. 일 실시예에 따르면, 본 발명의 방법에 의해 수득된 화합물은 냉온; 바람직하게는, 2 내지 8°C에서 보관된다.
- [0194] **용도**
- [0195] 본 발명은 또한 본 발명의 화합물의 유기 전자장치, 유기 오토일렉트로닉스(optoelectronics) 또는 유기 포토닉스 분야에서의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 화합물은 불용성 발광 얇은 층의 전구체로서, 더욱 바람직하게는, 다중층 포토닉스 또는 전자장치에 대한 사용에서 유용하다.
- [0196] 일 구체예에 따르면, 본 발명은 화학식 (I)의 화합물의 또는 본 발명의 중간체 화합물의 유기 전자장치 분야에서의 용도에 관한 것이다. 일 구체예에서, 본 발명은 화학식 (I)의 화합물의 또는 본 발명의 중간체 화합물의 유기 포토닉스 분야에서의 용도에 관한 것이다.
- [0197] **필름 제조 방법**
- [0198] 본 발명은 또한 가시광선 영역에서 발광 특성을 갖는 광-가교성 필름 단량체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는, 얇고, 무정형이며, 발광성이고, 광-가교성이며 도핑되지 않은 소분자-기반 필름으로 코팅된 기판을 제조하는 방법에 관한 것이다:
- [0199] a) 적어도 하나의 화학식 (I) 및/또는 (II)의 화합물, 용매 및 광개시제를 포함하는 조성물을 제공하는 단계;
- [0200] b) a) 단계에서 수득된 조성물을 기판에 침착시키는 단계.
- [0201] 일 구체예에서, 상기 필름은 고체 상태의 본 발명의 화합물만으로 구성된다. 일 구체예에서, 방법은 화학식 (I) 및/또는 화학식 (II)의 화합물의 합성 단계를 추가로 포함한다.
- [0202] 일 구체예에서, 단계 a)의 조성물은 적어도 하나의 화학식 (II)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 구체예에 따

르면, 조성물은 화학식 (II-a), (II-b), (II-c), (II-d), (II-e) 또는 (II-f)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 구체예에 따르면, 조성물은 화학식 (II-a)의 화합물 및 화학식 (II-b)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 구체예에 따르면, 조성물은 (II-a), (II-b), (II-c), (II-d), (II-e) 또는 (II-f)의 화합물 중에서 선택된 적어도 2개의 화합물의 혼합물을 포함한다.

- [0203] 일 구체예에서, 단계 a)의 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 실시예에서, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물 및 화학식 (II-a)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 실시예에서, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물 및 화학식 (II-b)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 실시예에서, 조성물은 적어도 하나의 화학식 (I)의 화합물, 화학식 (II-a)의 화합물 및 화학식 (II-b)의 화합물을 포함한다. 바람직한 일 실시예에서, 조성물은 화학식 (I)의 화합물 적어도 하나 및 화합물 (II-a), (II-b), (II-c), (II-d), (II-e) 또는 (II-f) 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다.
- [0204] 일 구체예에서, 용매는 바람직하게는 유기 용매이다.
- [0205] 일 구체예에서, 본 발명의 화합물의 중량 농도는 조성물의 전체 중량에 대해서 0.1 내지 10 wt.%의 범위로 포함된다; 바람직하게는, 본 발명의 화합물의 중량 농도는 약 1 wt.%이다.
- [0206] 일 구체예에서, 침착 단계는 기계에 의해서 또는 손으로 실시될 수 있다. 일 구체예에서, 침착 단계는 용액 내에서 수행된다. 일 구체예에서, 침착 단계는 분무법, 잉크젯 침착, 스핀 코팅 또는 브러쉬의 적용 중에서 선택된 적어도 하나의 기술에 의해서 실시될 수 있다.
- [0207] 일 구체예에서, 침착 단계는 바람직하게는 스핀 코팅 기술에 의해서 실시된다.
- [0208] 일 구체예에 따르면, 스핀 코팅은 1000 rpm/min 미만; 바람직하게는, 200 내지 1000 rpm/min의 범위의 각속도에서 수행된다; 더욱 바람직하게는, 각속도는 약 500 rpm/min이다.
- [0209] 일 구체예에 따르면, 스핀 코팅은 6000 rpm 미만; 바람직하게는 500 내지 3000 rpm의 범위의 회전 속도에서 수행된다; 더욱 바람직하게는, 회전 속도는 약 1000 rpm이다.
- [0210] 일 구체예에 따르면, 조성물이 침착된 기관의 회전은 10 min 미만; 바람직하게는, 10 s 내지 300 s 동안의 스핀 코팅을 통해 수행된다; 더욱 바람직하게는, 회전 시간은 약 60 s이다.
- [0211] 일 구체예에서, 기관은 유기, 금속성 또는 광물의 물질이다; 바람직하게는, 기관은 유리 슬라이드 또는 고분자이다.
- [0212] 일 구체예에 따르면, 기관은 투명하다. 일 구체예에 따르면, 기관은 유동적이다.
- [0213] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 도펀트를 포함한다.
- [0214] *발광성 (다중) 층을 제조하는 방법*
- [0215] 본 발명은 또한 하기의 단계들을 포함하는, 광-가교된 발광 유기층 또는 광-가교된 발광 다중층 시스템을 제조하는 방법에 관한 것이다:
- [0216] a') 상기에서 기술된 광-가교성 발광 필름으로 코팅된 기관을 제조하는 방법을 실시하는 단계; 이어서
- [0217] b') 상기 필름을 광중합하는 단계;
- [0218] c') 선택적으로, 단계 a') 및 b')를 반복하여 불용성 발광 다중층 장치를 제조하는 단계.
- [0219] 일 구체예에서, 단계 b')의 광중합화는 광-가교를 포함한다.
- [0220] 일 구체예에서, 광중합화는 가열 없이 수행된다. 일 실시예에서, 광중합화는 상온에서 수행된다.
- [0221] 일 구체예에 따르면, 상기 방법은 단계 a') 및 b')를 반복하여 광-가교된 발광 다중층 시스템을 제조하는 단계 c')를 추가로 포함한다. 일 구체예에 따르면, 단계 b' 또는 c')의 광중합화는 고체 형태의 본 발명의 화합물의 조성물을 사용하여 수행된다. 일 구체예에 따르면, 단계 b' 또는 c')의 광중합화는 부가적인 용매 없이 수행된다.
- [0222] 일 구체예에서, 단계 b' 또는 c')에서 수행되는 광중합화는 단계 a')에서 수행되는 유기 침착물의 조사에 의해 유도된다. 일 구체예에서, 조사는 백색광원, 및 발광-다이오드 또는 레이저에 의해 수행된다. 일 구체예에서, 조사는 백색광원 또는 레이저에 의해 수행된다. 일 구체예에서, 조사는 여광된 백색광원에 의해 수행된다. 일

구체예에서, 조사는 하나 또는 수 개의 250 nm 내지 700 nm 파장; 바람직하게는, 365 nm의 파장에서 수행된다.

[0223] 일 구체예에서, 조사는 단일 파장에서 수행된다. 일 구체예에서, 본 발명의 화합물의 혼합물의 조사는 단일 파장에서 수행된다.

[0224] 일 실시예에서, 조사는 1 내지 100 mW/cm²의 범위의 에너지에서 수행된다. 일 구체예에서, 조사는 약 30 mW/cm²의 에너지에서 수행된다. 일 구체예에서, 조사는 약 3.5 mW/cm²의 에너지에서 수행된다.

[0225] 일 구체예에서, 조사 기간은 10 내지 2000 s의 범위에서 구성된다; 바람직하게는 조사 기간은 약 1800 s이다.

[0226] 일 구체예에서, 광중합화 온도는 25 내지 50°C의 범위에서 구성된다; 바람직하게는, 광중합화 온도는 약 25°C이다.

[0227] 일 구체예에 따르면, 단계 b')에서 수행되는 유기 침착물의 광중합화는 얇은 유기 층을 형성시킨다. 일 구체예에서, 얇은 유기 층은 20 내지 500 nm로 구성되는 두께를 갖는다; 바람직하게는, 얇은 유기 층의 두께는 약 130 nm이다.

[0228] 일 구체예에 따르면, 단계 b')에서 수행되는 유기 침착물의 광중합화는 -20°C 내지 200°C의 범위에서 구성되는 온도의 무정형의 유기 층을 형성시킨다. 일 구체예에서, 무정형의 유기 층은 중합된 유기 물질이다.

[0229] 일 구체예에 따르면, 발광 유기층은 0.1 내지 1; 바람직하게는, 0.1 초과; 바람직하게는, 0.2 초과의 범위의 양자 수율을 갖는다. 일 구체예에서, 형광 양자 수율은 약 0.28이다.

[0230] 일 구체예에 따르면, 유기층은, 특히 후기 침착물에 대하여 불용성이다.

[0231] *형광 나노입자를 제조하는 방법*

[0232] 본 발명은 하기의 단계들을 포함하는, 가시광선 영역에서 발광 특성을 갖는 형광 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0233] a) 적어도 하나의 화학식 (I) 및/또는 (II)의 화합물, 용매 및 광개시제를 포함하는 적어도 하나의 용액을 제공하는 단계; 및

[0234] b) 용액 (a)를 저어줌 하에서 수용액에 첨가하는 단계.

[0235] 일 구체예에 따르면, 단계 (a)의 용액은 화합물 (II-a), (II-c) 및/또는 (II-d) 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 일 구체예에 따르면, 단계 (a)의 용액은 화합물 (II-a), (II-c) 및/또는 (II-d)의 혼합물을 포함한다.

[0236] 일 구체예에 따르면, 단계 (a) 화학식 (II-a)의 화합물을 포함하는 용액 및 화학식 (II-c)의 화합물을 포함하는 또다른 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 일 구체예에 따르면, 단계 (a) 화학식 (II-a)의 화합물을 포함하는 용액 및 화학식 (II-d)을 포함하는 또다른 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 일 구체예에 따르면, 단계 (a)는 화학식 (II-c)의 화합물을 포함하는 용액 및 화학식 (II-d)의 화합물을 포함하는 또다른 용액을 제공하는 단계를 포함한다.

[0237] 일 구체예에 따르면, 단계 a)에서, 화학식 (I) 및/또는 (II)의 화합물은 0.05 내지 5 mg/mL; 바람직하게는, 0.5 내지 2 mg/mL의 용매 내의 농도이다; 더욱 바람직하게는, 화학식 (I) 및/또는 (II)의 화합물의 농도는 약 1 mg/mL이다.

[0238] 일 구체예에 따르면, 광개시제는 2-tert-부틸안트라퀴논, 캄포르퀴논, 디페닐(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 9,10-페난트렌퀴논, 페닐비스(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-몰폴리노부티로페논, 3,6-비스(2-메틸-2-몰폴리노프로피오닐)-9-옥틸카바졸, 4'-tert-부틸-2',6'-디메틸아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 4'-에톡시아세토페논, 3'-하이드록시아세토페논, 4'-하이드록시아세토페논, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시-4'-(2-하이드록시에톡시)-2-메틸프로피오페논, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-몰폴리노프로피오페논, 4'-페녹시아세토페논, 벤조인, 벤조인에틸 에테르, 벤조인메틸 에테르, 4,4'-디메틸벤조인, 4,4'-디메틸벤자일, 벤조페논, 벤조일 비페닐, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4,4'-디하이드록시벤조페논, 3,4-디메틸벤조페논, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 2-메틸벤조페논, 3-메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 메틸 벤조일포르메이트, 미힐러의 케톤(Michler's ketone), 1-클로로-4-프로폭시-9H-티옥사텐-9-온, 2-클로로티옥사텐-9-온, 2,4-디에틸-9H-티옥사텐-9-온, 이소

프로필-9H-티옥사텐-9-온, 10-메틸페노티아진, 티옥사텐-9-온, 디아릴리오도늄 헥사플루오로포스페이트 염, 디아릴리오도늄 헥사플루오로안티모네이트 염, 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트 염, 헥사플루오로포스페이트, 트리아릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트 염중에서 선택된다. 일 실시예에서, 광개시제는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(TPO)이다.

- [0239] 일 구체예에 따르면, 광개시제의 농도는 화학식 (I) 및/또는 (II) 의 화합물의 농도에 대해서 0.1 내지 20%; 바람직하게는, 1% 내지 15%의 범위이다; 더욱 바람직하게는, 개시제의 농도는 10% mol.이다.
- [0240] 일 구체예에 따르면, 형광 나노입자는 마이크로 유체 과정으로부터 수득될 수 있다. 일 구체예에서, 마이크로 유체 과정은 적어도 하나의 시린지 펌프의 사용을 포함한다. 일 구체예에서, 마이크로 유체 과정은 공직선 (colinear)의 튜빙, 주입 바늘 및 3개의 시린지 펌프의 사용을 포함한다. 일 구체예에서, 마이크로 유체 과정의 흐름은 0.1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 내지 300 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 바람직하게는, 1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 내지 150 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 범위이다; 더욱 바람직하게는, 흐름은 약 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 및/또는 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 이다. 일 구체예에서, 시린지의 흐름은 0.1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 내지 300 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 바람직하게는, 1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 내지 150 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 범위이다; 더욱 바람직하게는, 흐름은 약 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 및/또는 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 이다. 일 실시예에서, 마이크로 유체 과정은 하나 초과 시린지 펌프를 포함하고, 각 시린지는 0.1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 내지 300 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 바람직하게는, 1 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 내지 150 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 범위의 흐름을 갖는다; 더욱 바람직하게는, 흐름은 약 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 40 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 및/또는 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 이다.
- [0241] 일 구체예에 따르면, 형광 나노입자를 제조하는 방법은 광중합화 단계를 추가로 포함한다.
- [0242] 일 실시예에서, 광중합화는 비활성 대기; 바람직하게는 아르곤 또는 질소 하에서 수행된다.
- [0243] 일 실시예에서, 광중합화는 자외선 램프; 바람직하게는, 365 좁은 밴드패스 여광기 및 석영 광 가이드가 설치된 램프와 함께 수행된다.
- [0244] 일 구체예에서, 광중합화는 5 s 내지 180 s; 바람직하게는, 10s 내지 60 s의 범위의 기간 동안; 더욱 바람직하게는, 약 30 초의 기간 동안 수행된다.

도면의 간단한 설명

- [0245] 도 1은 톨루엔 용액 내의 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C (도 1A) 또는 화합물 II-a, II-c 및 II-d (도 1B)의 흡수 분광에 관한 것이다.
- 도 2는 톨루엔 용액 내의 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C (도 2A) 또는 화합물s II-a, II-c 및 II-d (도 2B)의 자외선-가시광선 발광 분광에 관한 것이다.
- 도 3은 박막으로 제조된 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C (도 3A) 또는 화합물 II-a, II-c 및 II-d (도 3B)의 흡수 분광에 관한 것이다.
- 도 4는 박막으로 제조된 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C (도 4A) 또는 화합물 II-a, II-c 및 II-d (도 4B)의 발광 분광에 관한 것이다.
- 도 5는 10⁻³ mol.L⁻¹ 의 아세트나이트릴에서 기록된 화합물 A, B 및 C (도 5A) 또는 화합물 II-a, II-c 및 II-d (도 5B)의 순환 전압 전류(cyclic voltammogram)에 관한 것이다 (지지 전해질: nBu4NPF6 (0,1 mol.L⁻¹); 스캔속도 : 0.1 V.s⁻¹).
- 도 6은 화합물 II-a의 광중합화 반응 동안 810 cm⁻¹ 의 진동 밴드(아크릴레이트 작용의 광중합성 특성)에서 적외선 흡수 분광의 진화에 관한 것이다.
- 도 7은 주어진 조사 에너지 및 조사에서 개발된 유기 층의 최대 흡수(도 7A) 및 형광 신호 세기 (도 7B) 의 진화에 관한 것이다.
- 도 8은 개발 전 및 후의 발광 유기 박막의 전이 (Abs) 및 발광 (EM) 사진을 나타낸다.
- 도 9는 중합화 후에, 1분 동안 450 mW.cm⁻²의 조사 에너지에서(도 9A) 또는 5분 동안 30 mW.cm⁻² 의 조사 에너지

에서(도 9B)의 유기층의 프로파일을 도시하였다.

도 10은 화합물 II-a을 포함하는 나노입자의 자외선-가시광선 발광 분광 (도 10A) 및 화합물 II-a 및 II-c의 혼합물을 포함하는 나노입자의 자외선-가시광선 발광 (도 10B)에 관한 것이다.

도 11은 광중합된 화합물 II-a (도 11A) 또는 II-c (도 11B)로 만들어진 광-가교된 형광 나노입자의 TEM 이미지에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 하기의 실시예들에 의해서 추가로 설명된다.

A. 재료 및 방법

-약어

DCC: 디사이클로헥실카르보디이미드(dicyclohexylcarbodiimide)

DEAD: 디에틸아조디카르복실레이트(diethylazodicarboxylate)

DIPC: N, N-디이소프로필카르보디이미드(N, N-diisopropylcarbodiimide)

DMF: 디메틸포름아미드(dimethylformamide)

DPTS: 디메틸아미노피리디늄 *p*-톨루엔술포네이트(dimethylaminopyridinium *p*-toluenesulfonate)

DSC: 시차주사 열량측정법(Differential Scanning Calorimetry)

MeOH: 메탄올(methanol)

NHE: 표준 수소 전극(Normal Hydrogen Electrode)

RT: 상온(room temperature)

SDS: 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfate)

TBAF: 테트라부틸암모늄 플루오라이드(tetrabutylammonium fluoride)

TBDMS: *tert*-부틸디메틸실릴기(*tert*-butyldimethylsilyl group)

TBDMSCl: *tert*-부틸디메틸실릴 클로라이드(*tert*-butyldimethylsilyl chloride)

TEM: 투과전자현미경(Transmission Electronic Microscopy)

THF: 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)

TMS: 테트라메틸실란(tetramethylsilane)

TPO: 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide)

- 시약

모든 화학 시약 및 용매는 시판원(Aldrich, Acros, SDS)을 통해서 구매되었으며, 일반적으로 받아들여지는 것처럼 사용되었다. 알드리치로부터 구입된 분광 등급 용매는 분광학 측정을 위해 사용되었다. 모든 공기-민감성 반응은 아르곤 하에서 진공 배관을 통해 수행되었다. 분석용 TLC는 Kieselgel F-254 프리코트 판에서 수행되었다. 시각화는 UV 램프에 의해서 되었다. 플래쉬 크로마토그래피는 SDS의 실리카 겔 60(230-400 메쉬)에 의해 수행되었으며, 4-비스(4'-*tert*-부틸비페닐-4-일)아미노벤즈알데하이드는 문헌의 과정들에 의해 합성되었다(Ishow et al., *Chem. Mater.* 2008, 20, 6597-6599).

- 광중합

기판

모든 중합화 시험은, 웨이브(wave) 수조에서 알칼린 용액(2% Hellmanex), 증류수 그 후, 순수한 에탄올의 연속적인 처리에 의해서 사전에 청소된 유리 기판에 침착된 유기 필름에서 수행되었다. 모든 씻는 과정은 10분 동안 시행되었다. 유리 기판은 질소 흐름 하에서 건조되었으며, 불활성 대기에서 보관되었다.

- [0271] 침착 실시를 위한 모든 용액은 마이크로 응집물 없는 얇은 층을 제공하기 위하여 분광 등급의 클로로포름으로 수행되었다.
- [0272] **-물리화학적 분석**
- [0273] 핵자기공명법(NMR)
- [0274] ^1H NMR ^{13}C NMR 분광은 브루커 300 MHz 또는 400 MHz 분광기에 의해 기록되었다. 화학적 이동 δ 는 TMS에 대한 상대적인 ppm으로 기록되었으며, 남은 용매들로 기준되었다.
- [0275] 질량분석
- [0276] 저해상도 질량(LR-MS) 분광은 전자 분무 이온 트랩 질량 분광계(LC-Esquire, Bruker)의 양이온 모드로부터 취득되었다. 고해상도 질량(HR-MS) 분광은, 각각 양이온 모드에서 작동된, 고해상도 이온 트랩 오비트랩(LTQ-Orbitrap, ThermoFisher Scientific)이 결합된 전자분무이온화 또는 MALDI-TOF-TOF (Autoflex III de Bruker)에 의해 취득되었다.
- [0277] 자외선-가시광선 흡수 분광학
- [0278] 분광 등급 용매는 체계적으로 광물리학적 연구 및 박막의 제작에 사용되어 왔다. 자외선-가시광선의 흡수 분광은 Varian Model Cary 5E 분광광도계를 이용하여 기록되었다.
- [0279] 정상 상태(Steady-state) 형광 분광학
- [0280] 보정된 방출 분광은 Jobin-Yvon, Inc 분광 형광계(용액 및 박막 각각의 측정을 위해 직각과 앞면의 배치에 맞춰진 Fluorolog 3)를 이용하여 취득되었다. 용액의 형광양자수율은 에탄올 내의 Coumarine 540 A ($\Phi_f = 0.38$) 또는 사이클로헥산 내의 POPOP in cyclohexane ($\Phi_f = 0.38$)을 이용한 형광 표준으로부터 결정되었다.
- [0281] 시간 분해 형광 분광학
- [0282] 형광 세기의 쇠퇴는, Picoquant에서 구입된 형광 수명 분광기 FluoTime 300 "EasyTau"가 실시되는 TimeHarp 260 PICO TCSPC 모듈을 사용하여, 시간-보정된 단일 광자 카운팅 방법(time-correlated single-photon counting method, TCSPC)에 의해 측정되었다. 여기(Excitation)는 매직앵글(magic angle)에서 450 ± 10 nm(FWHM > 70 ps)의 레이저 다이오드가 피코초(picosecond)로 펄스되어 수행되었다. 형광 광자는, 120 ps의 기기 반응을 갖고 고정-프랙션 판별기(constant-fraction discriminator)에 연결된 Hybrid-PMT (PMA Hybrid 40, Picoquant)을 사용하여 단색화장치(monochromator)을 통해 발광 최대치에서 검출되었다.
- [0283] 적외선 흡수 분광학
- [0284] 브롬화칼슘 단결정들은 스핀 코팅된 박막의 광중합화 조사하기 위한 적외선 기관으로 사용되었다. 분광은 적외선 Bruker Tensor 27 분광기를 이용하여 질소 흐름 하에 시간의 함수로 기록되었다.
- [0285] 투과 전자 현미경 (TEM)
- [0286] 투과전자현미경의 이미징은 MO-Jeol 1230 (80 kV) 전자현미경을 이용하여 수행되었다. 나노입자들의 수용성 용액은 탄소 박막이 코팅된 구리 그리드(300 메쉬) 및 레이스 카본(lacey carbon) 구리 그리드(300메쉬)에 침착되었다.
- [0287] **-광조사**
- [0288] 광조사는 퀴츠 섬유 및 시준기가 장치된, 연속적인 Hg-Xe 백색 램프(white source lamp)(Hamamatsu - LC8)을 사용하여 수행되었다. 조사는 높은 투과율($T_{av} > 93\%$)의 365nm에서의 좁은 밴드 필터(Semrock, Hg-01-365-25, 12 nm 밴드폭)에 의해 선별되었다.
- [0289] **-열적 분석**
- [0290] 유리전이 온도는 샘플의 열이력(thermal history)을 지우기 위한 첫번째 가열-냉각 순환 후 -30°C 에서 140°C 의 온도 범위를 30°Cmin^{-1} 의 스캔 속도로 질소 흐름 하에서 알루미늄 캡 내의 시차주사 열량측정법(DSC) (Maia 205 C - Netzsch)을 이용하여 취득되었다.

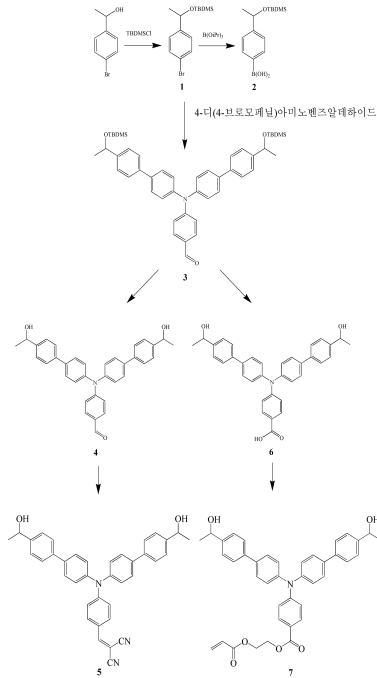
[0291] B. 화학식 (II) 의 화합물의 합성

[0292] B.1. 화학식 II-a 및 II-b의 화합물들의 합성

[0293] 화학식 II-a 내지 II-f의 화합물들의 합성은 하기의 과정들에 따라서 수행되었다(반응식 1, 2 및 3 참조).

[0294] [반응식 1]

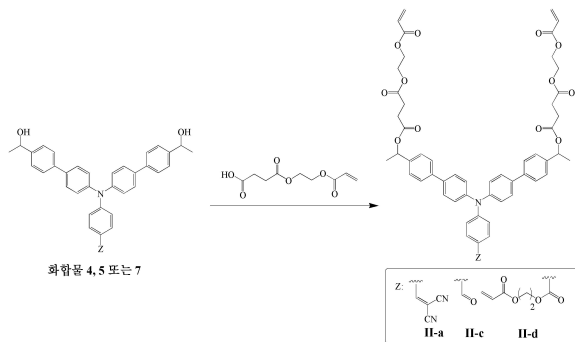
[0295] 트리아릴아민 코어의 합성



[0296]

[0297] [반응식 2]

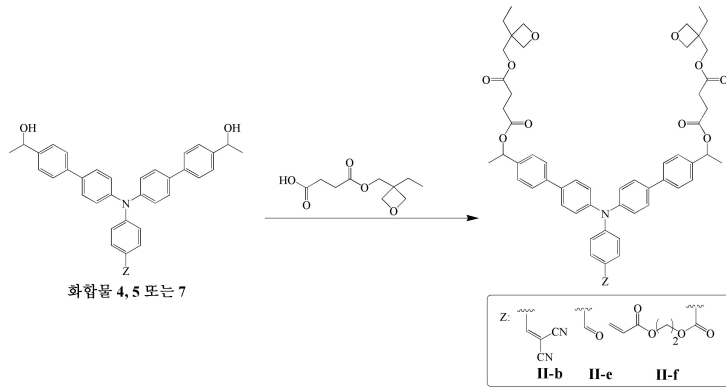
[0298] 아크릴로일 광중합성 기를 포함하는 스페이서의 도입



[0299]

[0300] [반응식 3]

[0301] 옥세탄 광중합성 기를 포함하는 스페이서의 도입



[0302]

[0303] **B.1.1. 중간생성물의 합성**

[0304] **중간체 1:** 1-브로모-4-{1-[(tert-부틸디메틸실릴)옥시]에틸}벤젠

[0305] 4-브로모- α -메틸벤질 알코올(1.7g, 8.46mmol, 1eq.) 및 디메틸아미노피리딘(촉매량)을 무수 디메틸포름아미드(10 mL)에 먼저 용해시켰다. 이미다졸(1.73g, 10.1mmol, 1.2eq.)의 첨가 후, t-부틸-디메틸실릴 클로라이드(1.51g, 10.1mmol, 1.2eq.)을 가했다. 반응 혼합물을 상온에서 아르곤 하에서 2일 동안 저었다. 디클로로메탄으로 희석 후, 유기층을 추출하고, 염수로 4번 세척하고, 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조하고, 진공 하에서 농축시켰다. 생성된 열은 노란색 오일을 용리제로 석유에테르: 디클로로메탄 1:1를 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피를 통해 정제하였다. 화합물 1을 무색의 오일로 수득하였다(2.16g, 81%).

[0306] ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.42 (d, ³J = 8.5Hz, 2H), 7.20 (d, ³J = 8.5Hz, 2H), 4.81 (q, ³J = 6.3Hz, 1H), 1.37 (d, ³J = 6.4Hz, 3H), 0.89 (s, 9H), 0.04 (s, 3H), -0.04 (s, 3H) ppm.

[0307] ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 146.0, 131.2, 127.0, 120.4, 70.3, 27.2, 25.8, 18.1, -2.9, -4.9ppm.

[0308] **중간체 2:** 4-{1-[(tert-부틸디메틸실릴)옥시]에틸}페닐 보론산

[0309] 무수 테트라하이드로퓨란(20mL) 중의 화합물 1의 용액(3.1g, 9.84mmol, 1eq.)을 헥산(8mL, 12.8mmol, 1.3eq.) 중의 1.6M의 n-부틸리튬 용액을 적가하기 전에 -80°C까지 냉각시켰다. 생성된 혼합물을 -80°C에서 1시간 동안 저어주고, 트라이이소프로필보레이트(9mL, 39.4mmol, 4eq.)을 30분 동안 나누어 가했다. 용액을 천천히 3시간 동안 상온으로 데우고, 상온에서 추가로 4시간 동안 저었다. n-부틸리튬의 초과량을 1M HCl 용액으로 pH가 3-4가 될 때까지 중화시켰다. 유기층을 염수로 2번 세척하고, 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 진공 하에서 농축시켰다. 생성된 무색 오일(2.71g, 97%)은 추가 정제 없이 사용되었다.

[0310] ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.19 (d, ³J = 8.1Hz, 2H), 7.47 (d, ³J = 7.9Hz, 2H), 4.95 (q, ³J = 6.3Hz, 1H), 1.46 (d, ³J = 6.4Hz, 3H), 0.93 (s, 9H), 0.08 (s, 3H), 0.00 (s, 3H) ppm.

[0311] ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz): δ = 151.7; 135.6; 124.8; 70.9; 27.2; 25.9; 18.3; -4.8ppm.

[0312] **중간체 3:** 4-{비스[4'-(1-[(tert-부틸디메틸실릴)옥시]에틸)(1,1'-비페닐)-4-일]아미노}벤즈알데하이드

[0313] 4-디(4-브로모페닐)아미노벤즈알데하이드(195mg, 0.46mmol, 1eq.), 트리스-*o*-톨릴포스핀(29mg, 97 μ mol, 21% mol.) 및 팔라듐아세테이트 (II) (7mg, 32 μ mol, 7% mol.)를 톨루엔(9mL)에 넣고, 아르곤 하에서 2분 동안 저었다. 산소가 제거된 메탄올(2mL) 중 보론산 2 (326mg, 1.16mmol, 2.5eq.) 용액을 가한 다음에 물(1mL) 중 수산화칼슘(160mg, 2.8mmol, 6eq.)을 가했다. 반응 혼합물을 불활성 대기 하의 70°C에서 하룻밤 동안 가열했다. 상온으로 냉각한 후에, 추출된 유기층을 염수로 2번 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 진공 하에서 농축시켰다. 화합물 3을 용리제로서 석유에테르: 디클로로메탄 1:4를 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피를 통해 정제하여 노란색 고체를 수득하였다(260 mg, 76 %).

- [0314] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 9.84 (s, 1H), 7.72 (d, 3J = 8.7Hz, 2H), 7.58 (d, 3J = 8.6Hz, 4H), 7.55 (d, 3J = 8.2Hz, 4H), 7.40 (d, 3J = 8.2Hz, 4H), 7.25 (d, 3J = 8.3Hz, 4H), 7.13 (d, 3J = 8.8Hz, 2H), 4.92 (q, 3J = 6.5Hz, 2H), 1.44 (d, 3J = 6.3Hz, 6H), 0.92 (s, 18H), 0.07 (s, 6H), 0.00 (s, 6H) ppm.
- [0315] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ = 190.6, 153.3, 146.3, 145.3, 138.7, 137.9, 131.5, 129.5, 128.3, 126.7, 126.4, 125.9, 120.0, 70.7, 27.4, 26.0, 18.4, -4.64 ppm.
- [0316] HRMS (MALDI-TOF) m/z : (M^+ , 100%) $\text{C}_{47}\text{H}_{59}\text{NO}_3\text{Si}_2$ 에 대한 계산치 742.4106; 실측치 742.4133.
- [0317] 중간체 4: 4-(비스[4'-(1-하이드로에틸)(1,1'-비페닐)-4-일]아미노)벤즈알데하이드
- [0318] 무수 테트라하이드로푸란(10mL) 중 화합물 **3**의 용액(280mg, 0.38mmol, 1eq.) 및 테트라부틸암모늄 플로라이드 (1mL, 1M, 2.6eq.)을 아르곤 하의 상온에서 하룻밤 동안 저었다. 진공 하에서 용매 제거 전에, 용액을 염수로 2 번 세척하고, 유기층을 무수 MgSO_4 상에서 건조하였다. 조 생성물(crude product)을 용리제로서 석유에테르: 에틸아세테이트 1/1를 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피를 통해 정제하여 노란색 고체의 화합물 **4**를 수득하였다 (180mg, 92%).
- [0319] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 9.84 (s, 1H), 7.73 (d, 3J = 8.8Hz, 2H), 7.60 (d, 3J = 3.9Hz, 4H), 7.57 (d, 3J = 4.2Hz, 4H), 7.46 (d, 3J = 8.2Hz, 4H), 7.27 (d, 3J = 8.4Hz, 4H), 7.15 (d, 3J = 8.7Hz, 2H), 4.97 (q, 3J = 6.3Hz, 2H), 1.55 (d, 3J = 6.5Hz, 6H) ppm.
- [0320] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ = 190.5, 153.1, 145.3, 144.9, 139.5, 137.5, 131.4, 129.5, 128.3, 127.0, 126.3, 125.0, 120.1, 70.2, 25.2 ppm.
- [0321] HRMS (MALDI-TOF) m/z : (M^+ , 100%) $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ 에 대한 계산치 513.2298; 실측치 513.2293.
- [0322] 중간체 5: 4-(비스[4'-(1-하이드로에틸)(1,1'-비페닐)-4-일]아미노)-1-(2,2-디시아노비닐)벤젠
- [0323] 무수 피리딘 (7mL) 및 아세트산(2mL) 중 화합물 **4**(350mg, 0.67mmol, 1eq.)의 용액에 암모늄 아세테이트가 소량 첨가된 다음 말로노나이트릴(185mg, 2.8mmol, 4eq.)이 첨가되었다. 반응 혼합물을 아르곤 하의 상온에서 하룻밤 동안 저었다. 1M HCl 용액(5mL)의 첨가 후, 적색 고체를 걸러냈고, 1M HCl 용액과 증류수로 세척하였다. 적색 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 생성된 용액을 무수 MgSO_4 상에서 건조시키고, 진공 하에 용매를 제거시켜 순수한 적색 고체인 화합물 **5** (360mg, 96%)를 수득하였다.
- [0324] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.78 (d, 3J = 9.0Hz, 2H), 7.61 (d, 3J = 6.0Hz, 4H), 7.58 (d, 3J = 5.5Hz, 4H), 7.54 (s, 1H), 7.47 (d, 3J = 8.2Hz, 4H), 7.29 (d, 3J = 8.5Hz, 4H), 7.08 (d, 3J = 9.0Hz, 2H), 4.97 (q, 3J = 6.4Hz, 2H), 1.55 (d, 3J = 6.5Hz, 6H) ppm.
- [0325] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ = 157.9, 153.2, 145.1, 144.3, 141.8, 139.2, 138.6, 133.1, 128.5, 127.1, 126.8, 126.0, 123.2, 119.1, 75.85, 70.13, 25.24 ppm.
- [0326] HRMS (MALDI-TOF) m/z : (M^+ , 100%) $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$ 에 대한 계산치 561.2411; 실측치 561.2429.
- [0327] 중간체 6: 4-(비스[4'-(1-하이드로에틸)-[1,1'-비페닐]-4-일]아미노)벤조산
- [0328] 완전히 산소 제거된 에탄올(330mL) 중 수산화나트륨(6.7g, 169mmol, 50eq.) 용액에, 은 산화물(silver oxyde) (3.12g, 13.5mmol, 4eq.) 및 무수 톨루엔(24mL)중 산소 제거된 화합물 **3** 용액(2.5g, 3.37mmol, 1eq.)을 가했다. 반응 혼합물을 불활성 대기 하에서 12시간 동안 저었고, 추가로 3 molL⁻¹의 HCl 용액으로 중화시키고, 적가했다. 이러한 산 처리는 tert-부틸디메틸실릴 보호기를 쪼개, 한 단계로 카르복시산 **13**을 생성시켰다. 한 시간 동안 저어준 후, 생성물은 에틸아세테이트로 추출했고, 증류수로 한번 세척하고, 무수 마그네슘 설페이트

상에서 건조하였다. 용액을 걸러내고, 진공 하에서 건조하였다. 녹색 형광을 띠고 화합물 **13**에 매치되는 백색 고체가 플라스크에서 생성되었고, 추가 정제 없이 손쉽게 사용되었다(1.77g, 3.34mmol, 99%).

[0329] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.4Hz, 4H), 7.54 (d, J = 8.7Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.1Hz, 4H), 7.23 (d, J = 8.7Hz, 4H), 7.10 (d, J = 8.9Hz, 2H), 6.44 (dd, J = 17.3, 1.5Hz, 1H), 6.15 (dd, J = 17.3, 10.4Hz, 1H), 5.85 (dd, J = 10.4, 1.5Hz, 1H), 4.96 (q, J = 6.4 Hz, 2H), 4.56 - 4.51 (m, 2H), 4.51 - 4.45 (m, 2H), 1.54 (d, J = 6.5Hz, 6H) ppm.

[0330] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ = 166.1, 166.0, 151.9, 145.8, 144.8, 139.6, 136.9, 131.4, 131.1, 128.1, 128.1, 126.9, 125.9, 125.9, 122.1, 120.6, 70.2, 62.4, 62.3, 25.2 ppm.

[0331] HR-MS MALDI m/z : $[\text{M}]^+$ calculated for $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{NO}_4$ 529.2248; 실측치 529.2224.

[0332] **중간체 7**: 2-(아크릴로일옥시)에틸 4-(비스(4'-(1-하이드로에틸)-[1,1'-비페닐]-4-일)아미노)벤조에이트

[0333] 카르복시산 유도체 **6** (100mg, 0.19mmol, 1eq.) 용액, DPTS 산 촉매 (30mg, 0.1mmol, 0.5eq.) 및 무수 디클로로메탄 (4mL) 중 2-하이드록시에틸아크릴레이트(44 μL , 0.2 mmol, 2eq.)을 불활성 대기 하에 두었고, 얼음 수조에서 0°C까지 냉각시켰다. DIPC 커플링제 (39 μL , 0.25mmol, 1.3eq.)을 먼저 무수 디클로로메탄 (500 μL)내에서 희석시키고, 반응 혼합물에 적가했다. 포화 염화나트륨 용액을 가하기 전에, 용액을 12시간 동안 상온에서 저어 주었다. 유기 층을 추출하고, 무수 염화실페이트 상에서 건조하고, 솜마개(cotton plug)로 걸러내고, 결국 건조 되도록 진공 하에서 증발시켰다. 생성된 갈색 생성물을 용리제로서 석유에테르: 에틸아세테이트 EP/AcOEt 1/ 1를 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피를 통해 정제하여 청색-발광의 백색 고체인 화합물 **7**을 수득하였다(50mg, 81.6 μmol , 43%).

[0334] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.90 (d, J = 9.0Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.4Hz, 4H), 7.54 (d, J = 8.7Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.1Hz, 4H), 7.23 (d, J = 8.7Hz, 4H), 7.10 (d, J = 8.9Hz, 2H), 6.44 (dd, J = 17.3, 1.5Hz, 1H), 6.15 (dd, J = 17.3, 10.4Hz, 1H), 5.85 (dd, J = 10.4, 1.5Hz, 1H), 4.96 (q, J = 6.4Hz, 2H), 4.56 - 4.51 (m, 2H), 4.51 - 4.45 (m, 2H), 1.54 (d, J = 6.5Hz, 6H) ppm.

[0335] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ = 166.1, 166.0, 151.9, 145.8, 144.8, 139.6, 136.9, 131.4, 131.1, 128.1, 128.1, 126.9, 125.9, 125.9, 122.1, 120.6, 70.2, 62.4, 62.3, 25.2 ppm.

[0336] HR-MS MALDI m/z : $[\text{M}]^+$ C₄₀H₃₇N₃O₆에 대한 계산치 627.2615; 실측치 627.2600.

[0337] **B.1.2. 최종 화합물의 합성**

[0338] **화합물 II-a**: 비스(2-(아크릴로일옥시)에틸) 0,0'-((4-2(2,2-디시아노비닐)페닐)아잔디일)비스([1,1'-비페닐]-4',4-디일)비스(에탄-1,1-디일)) 디숙시네이트

[0339] 4-(2-(아크릴로일옥시)에톡시)-4-옥소부탄산(730mg, 1.30mmol, 1eq.) 용액, 디메틸아미노피리디늄 *p*-톨루엔설포네이트(DPTS)(381mg, 1.30mmol, 1eq.) 및 무수 디클로로메탄(30 mL) 중 화합물 **5** (1.12g, 5.2mmol, 4eq.)의 용액을 불활성 대기 하에서 두고 0°C까지 냉각시켰다. 사전에 무수 디클로로메탄(5 mL)에 희석해둔 디사이클로카르보디이미드(DCC) (803mg, 3.90mmol, 3eq.) 용액을 적가했다. 결과물 용액을 12시간 동안 상온에서 저었다. 고체 불순물의 여과 및 진공 하에서 용액의 농축화 과정 후, 생성된 조생성물을 톨루엔(약 1-3 mL)에 용해시키고 용해되지 않는 부분을 제거하기 위해 여과시켰다. 적색을 띤 분말을 용리제로서 석유에테르/ 에틸아세테이트 6/4를 사용하여 실리카 겔 크로마토그래피하여 정제함으로써 끝 같은 점성이 있는 적색 화합물로서 화합물 **8**을 수득하였다.

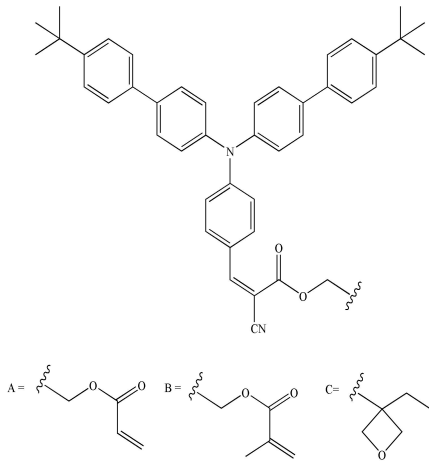
[0340] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.78 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.62 - 7.52 (m, 9H), 7.43 (d, J = 8.2Hz, 4H), 7.28 (d, J = 8.2Hz, 4H), 7.08 (d, J = 9.0Hz, 2H), 6.43 (dd, J = 17.3, 1.4Hz, 2H), 6.13 (dd, J = 17.3, 10.4Hz, 2H), 5.94 (q, J = 6.6Hz, 2H), 5.85 (dd, J = 10.4, 1.4Hz, 2H), 4.39 - 4.29 (m, 8H), 2.71 - 2.65 (m, J = 4.9Hz, 8H), 1.58 (d, J = 6.8Hz, 6H) ppm.

[0341] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz): δ = 173.8, 172.1, 171.4, 165.9, 144.4, 140.8, 139.7, 139.6, 138.4, 133.0,

132.9, 131.5, 128.5, 127.9, 127.1, 126.8, 126.7, 123.3, 119.2, 72.5, 71.1, 62.4, 62.2, 29.4, 29.0, 22.2 ppm.

- [0342] HR-MS (MALDI-TOF) m/z : $[M]^+$ C₅₆H₅₁N₃O₁₂에 대한 계산치 957.3467; 실측치 957.3498.
- [0343] **화합물 II-c**: 비스(2-(아크릴로일옥시)에틸) 0,0'-((((4-포르밀페닐)아잔디일)비스([1,1'-비페닐]-4',4-디일))비스(에탄-1,1-디일)) 디숙시네이트
- [0344] 화합물 4(1.42g, 2.76mmol, 1eq.) 용액, 디메틸아미노피리디늄 *p*-톨루엔설포네이트(DPTS)(811mg, 2.76mmol, 1eq.) 및 무수 디클로로메탄(30mL) 중 화합물 15 (2.39 g, 11mmol, 4eq.)의 용액을 불활성 대기하에서 두고 0 °C까지 냉각시켰다. 사전에 무수 디클로로메탄(5mL)에 희석해둔 디사이클로카르보디이미드(DCC) (1.7g, 8.26mmol, 3eq.) 용액을 적가했다. 결과물 용액을 12시간 동안 상온에서 저었다. 고체 불순물의 여과 및 진공 하에서 용액의 농축화 과정 후, 생성된 조생성물을 톨루엔(~1-3 mL)에 용해시키고 용해되지 않는 부분을 제거하기 위해 여과시켰다. 용액의 농축과 과정 후, 백색 고체를 용리제로서 디클로로메탄을 사용한 실리카 겔 크로마토그래피하여 정제함으로써 황록색의 무정형 고체인 광중합 녹색 발광체 **II-c**를 수득하였다(1.6g, 1.76mmol, 64%).
- [0345] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz, δ): 9.84 (s, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.8Hz, 2H), 7.56 (m, 8H), 7.42 (d, *J* = 8.2Hz, 4H), 7.26 (d, *J* = 8.6Hz, 4H), 7.14 (d, *J* = 8.7Hz, 2H), 6.43 (dd, *J* = 17.3, 1.5Hz, 2H), 6.13 (dd, *J* = 17.3, 10.4Hz, 1H), 5.94 (q, *J* = 6.6Hz, 2H), 5.85 (dd, *J* = 10.4, 1.5Hz, 1H), 4.33 (m, 8H), 2.76-2.62 (m, 8H), 1.58 (d, *J* = 6.5Hz, 6H) ppm.
- [0346] ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz, δ): 190.4, 172.0, 171.4, 165.8, 153.0, 145.4, 140.5, 139.9, 137.3, 131.4, 131.3, 129.6, 128.3, 127.9, 126.9, 126.6, 126.2, 120.1, 72.5, 62.3, 62.1, 29.3, 28.9, 22.1 ppm.
- [0347] HR-MS (ESI) m/z : $[M]^+$ C₅₃H₅₁NO₁₃에 대한 계산치 910.3433; 실측치 910.3422.
- [0348] **화합물 II-d**: (((4-((2-(아크릴로일옥시)에톡시)카르보닐)페닐)아잔디일)비스([1,1'-비페닐]-4',4-디일))비스(에탄-1,1-디일))비스(2-(아크릴로일옥시)에틸) 디숙시네이트
- [0349] 화합물 7 (440mg, 0.7mmol, 1eq.) 용액, 디메틸아미노피리디늄 *p*-톨루엔설포네이트(DPTS)(206mg, 0.7mmol, 1eq.) 및 무수 디클로로메탄(10mL) 중 화합물 15 (605mg, 2.8mmol, 4eq.) 의 용액을 불활성 대기하에서 두고 0 °C까지 냉각시켰다. 사전에 무수 디클로로메탄(2 mL)에 희석시킨 디사이클로카르보디이미드(DCC) (433mg, 2.1mmol, 3eq.) 용액을 적가했다. 결과물 용액을 12시간 동안 상온에서 저었다. 고체 불순물의 여과 및 진공 하에서 용액의 농축화 과정 후, 생성된 조생성물을 톨루엔(약 1-3mL)에 용해시키고 용해되지 않는 부분을 제거하기 위해 여과시켰다. 용액의 농축과 과정 후, 백색 고체를 용리제로서 에틸아세테이트/ 석유에테르 1/ 1 혼합물을 사용한 실리카 겔 크로마토그래피하여 정제함으로써 담록색의 무정형 고체인 화합물 **II-d**를 수득하였다(300 mg, 0.32 mmol, 46 %).
- [0350] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ = 7.90 (d, *J* = 8.9Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.3Hz, 4H), 7.53 (d, *J* = 8.7Hz, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.3Hz, 4H), 7.23 (d, *J* = 8.6Hz, 4H), 7.10 (d, *J* = 8.9Hz, 2H), 6.45 (dd, *J* = 17.3, 1.5Hz, 1H), 6.43 (dd, *J* = 17.3, 1.5Hz, 2H), 6.15 (dd, *J* = 17.4, 10.3Hz, 1H), 6.13 (dd, *J* = 17.3, 10.4Hz, 2H), 5.94 (q, *J* = 6.6Hz, 2H), 5.86 (dd, *J* = 10.4, 1.8Hz, 1H), 5.85 (dd, *J* = 10.4, 1.5Hz, 2H), 4.54-4.52 (m, 2H), 4.50-4.47 (m, 2H), 4.36-4.30 (m, 8H), 2.75-2.62 (m, 8H), 1.58 (d, *J* = 6.6HzHzH) ppm.
- [0351] ¹³C NMR (CDCl₃, 75MHz) : δ = 172.1, 171.4, 166.0, 166.0, 165.9, 151.9, 145.9, 140.4, 140.0, 136.7, 131.4, 131.4, 131.1, 128.2, 128.1, 127.9, 127.0, 126.6, 125.8, 122.3, 120.7, 72.6, 62.4, 62.3, 62.2, 29.4, 29.0, 22.1 ppm.
- [0352] HR-MS MALDI m/z : $[M]^+$ C₅₈H₅₇NO₁₆에 대한 계산치 1023.3672; 실측치 1023.3661.
- [0353] **C. 열적 및 광물리적 특성 조사**
- [0354] 용액 내 및 박막 과정 중 화합물 **II-a**, **II-b**, **II-c** 및 **II-d**의 열적 및 광물리적 특성이 조사되었다.

[0355] 비교 측정 분석은 한 편에서는 화합물 II-a 내지 II-d들 간에 수행되고, 다른 한편에서는 A, B, C 간에 수행되었다:



[0356] [0357] 극성 환경 및 다중층 시스템 중 박막으로 제조되는 화합물에 접하는 $\pi-\pi$ 상호작용이 가능한 환경을 만들기 위하여, 광물리학적 조사를 톨루엔 내에서 수행하였다.

[0358] **C.1. 열적 특성**

[0359] 다중층 전자 또는 포토닉 장치 발명의 본 발명의 화합물의 사용은 무정형 물질을 형성하는 분자를 필요로 한다.

[0360] 실제로, 기관 상의 용액 침착 후, 발광 분자들의 결정화 또는 형태적 변화는, 이동도(mobility), 전하 이송(charge migration) 및 결국 최종 물질의 성능을 변경시키는 구조적 결함을 유도한다.

[0361] 이러한 목적은, 본 발명의 화합물이 무정형 물질을 제공하여 유기 전자장치 또는 포토닉스에 대한 이용을 가능하게 한다는 것을 보여준다.

[0362] 화합물 II-a 내지 II-d은, 이들의 유리 전이 온도(T_g) 및/또는 녹는점(T_m)을 결정하기 위해 20 내지 150°C에서 시차주사열량측정법에 의해 조사되었다.

[0363] 무정형 화합물들은 유리전이 온도는 나타내지만 녹는점은 나타내지 않는다(후자는 반결정(semi-crystalline) 또는 결정형 물질의 결정 분야에서는 정확한 특성이다).

[0364] DSC에 의해 취득된 열적 결과는 표 1에 나타나 있다.

표 1

화합물	T_g (°C)	T_m (°C)
II-a	12	관찰되지 않음
II-b	28	관찰되지 않음
II-c	6.4	관찰되지 않음
II-d	1.9	관찰되지 않음
A	41	관찰되지 않음
B	36	관찰되지 않음
C	57	관찰되지 않음

[0366] 표 1. $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 열적 기율기를 이용한 DSC에 의해 측정된 본 발명의 화합물의 상변화 온도 특성

[0367] 모든 조사된 화합물들은 -20 내지 150°C의 유리전이 온도 T_g 를 나타냈고, 녹는점은 이 범위 내에서 나타나지 않았다.

[0368] 또한, 이러한 결과들은 화합물 II-a 내지 II-d이 화합물 A, B 및 C보다 낮은 유리전이 온도를 나타낸다는 것을 보여준다. 이러한 T_g 의 차이는 주로 광중합성 기의 성질 및 트라이페닐아민 코어와 광중합성 기 사이의 스페이서

(예를 들면, 비대칭 중심을 라세미 비율로 포함는 덩치가 크고 유연한 체인)의 존재에서 기인한다.

[0369] 결론적으로, 본 발명의 화합물들은, 유기층의 제조에 이용될 수 있도록 하는 그들의 무정형 특성의 원인이 되는 특별한 화학적 구조를 가진다. 특히, 화합물 II-a 내지 II-d의 열적 특성은 상온에서 광-가교에 유리한 아크릴레이트 및 옥세탄기에 연결되는 분자 체인의 충분한 이동도를 부여한다.

[0370] **C.2. 고체 상태 화합물의 자외선-가시광선 흡수 및 발광 특성**

[0371] 목적은 트리아릴아민 유도체의 광중합성 기의 존재가 이 화합물들의 광물리적 특성(흡수 및 발광)을; 특히 더 이 화합물들이 박막으로 구조화되었을 때, 교란시키지 않는다는 것을 보여주기 위함이다.

[0372] 화합물 II-a 내지 II-d의 자외선-가시광선의 흡수 및 방출 특성은 먼저 톨루엔 용액 내에서, 두번째로는 박막으로서 조사되었다.

[0373] **C.2.1. 톨루엔 용액 중**

[0374] *스페이서 영향*

[0375] 화합물 II-a 및 II-b을 5.10⁻⁵ mol/L의 농도로 톨루엔 내에 용해시켰다.

[0376] 5화합물 II-a 및 II-b은 동일한 디시아노비닐리덴 전자-구인 기 및 동일한 스페이서를 포함하지만, 광-가교기의 특성이 다르다(II-a: 아크릴레이트; II-b: 옥세탄).

[0377] 톨루엔 용액에 대한 이러한 결과들은 표 2에 나타나 있고 도 1A 및 도 2A에 도시되어 있다.

표 2

[0378]

화합물	흡수 밴드 1	흡수 밴드 2	발광 밴드 ^a	스토크 이동	형광 양자수율 ^b
	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$ [$\lambda_{\max}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$ [$\lambda_{\max}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}(\text{em})/\text{nm}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	Φ_f
II-a	450 [30 200]	324 [19 500]	595	5 410	0.29
II-b	450 [34 000]	324 [21 800]	595	5 410	0.26
A	445 [34 400]	325 [22 300]	589	5 490	0.31
B	445 [29 200]	325 [19 000]	589	5 380	0.33
C	445 [27 700]	325 [19 500]	585	5 380	0.28

[0379] 표 2. 톨루엔 용액 중의 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C의 광물리적 특성. ^a 최대 흡수점에서의 여기 (excitation). ^b 에탄올 중의 쿠마린(coumarin) 540A($\phi_f = 0.38$)을 이용하여 형광 표준으로부터 측정.

[0380] 도 1A 및 2A는 톨루엔 내 농도 5x10⁻⁵ mol.L⁻¹의 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C 각각의 흡수 및 발광 분광을 보여준다.

[0381] 모든 화합물은 2개 흡수 밴드의 유사한 자외선-가시광선 흡광 분광을 보여준다: i) 비페닐아미노 유닛에 관계된 $\pi-\pi^*$ 전이에 대응되는 324nm 근처의 첫번째 밴드; ii) 트라이페닐아미노 코어의 전자-구인 유닛으로의 전하 이동에 대응되는 445 nm 근처의 두번째 밴드.

[0382] 화합물 II-a 및 II-b, 예를 들면 강한 전자-구인 기(디시아노비닐리덴) 및 스페이서에 의해 트라이페닐아미노 코어로부터 분리된 2개의 중합성 기를 가진 화합물에서는, 흡수 및 발광 분광이 모두 화합물 A, B, 및 C에 비해서 약하게 장파장쪽 이동(bathochromic shift) (즉, 높은 파장을 향한)을 보인다.

[0383] 이러한 결과들은, 톨루엔 중 화합물 II-a 및 II-b의 광물리적 특성은, 후자가 스페이서에 의해 트리아릴아미노

코어로부터 분리될 때, 광중합성 기의 존재에 영향을 받지 않는다는 것을 보여준다. 특히, 트리아릴아미노 코어와 광중합기 사이에 비대칭성 중심을 포함하는 유동적이고 가려진 체인의 존재는, 광중합성 기와 트리아릴아미노 코어의 전자적 커플링을 피하도록 한다.

[0384] 전자-구인 기의 영향

[0385] 화합물 II-a, II-c 및 II-d을 5.10^{-5} mol/L의 농도로 톨루엔 내에 용해시켰다.

[0386] 모든 화합물 II-a, II-c 및 II-d는 동일한 스페이서에 의해 트리아릴아미노 코어로부터 분리된 2개의 아크릴레이트 작용기를 포함하지만 구별되는 전자-구인 기를 나타낸다.

[0387] 톨루엔 용액 내에서 취득된 결과들은 표 3에 나타나 있고 도 1B 및 도 2B에 도시되어 있다.

표 3

화합물	흡수 밴드 1	흡수 밴드 2	발광 밴드 ^a	스토크 이동	형광 양자수율 ^a
	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$ [$\lambda_{\max}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$ [$\lambda_{\max}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\max}(\text{em})/\text{nm}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Φ_f
II-a	452 [30 200]	323 [19 500]	585	5 030	0.29
II-c	370 [25 900]	345 -	465	5 520	0.37
II-d	346 [35 500]	-	428	5540	0.28

[0389] 표 3. 톨루엔 용액 중의($\sim 5.10^{-5}$ mol.L⁻¹) 화합물 II-a, II-c 및 II-d의 광물리적 특성. ^a 최대 흡수점에서의 여기. ^b 에탄올 중의 쿠마린 540A($\phi_f = 0.38$)을 이용한 형광 표준으로부터 측정.

[0390] 이러한 결과들은 화합물 II-d에서 화합물 II-c로, 그리고 화합물 II-a에서 최댓값이 되는 전하 이동 때문에, 화합물 II-a, II-c 및 II-d의 구별되는 흡수 및 발광 분광을 보여준다. 이러한 불일치는 들뜬 상태에서 강화된 쌍극자 모멘트 때문에 흡수에 비해 발광에 의해 더욱 나타난다. 구별되는 분광 범위에서 발광(청색, 청록색, 적-주황색)하는 다양한 화합물들은 나머지 분자-골격 나머지의 변경없이, 단지 전자-구인 기(Z)의 변화에 의해서 얻어질 수 있다. 모든 화합물들은 0.1을 크게 넘는 형광 양자수율 Φ_f 로 강하게 발광되었다. 모든 화합물에서, 발광 분광은, 들뜬 상태에서 핵 재조직화(nuclear reorganization)을 특징으로 하면서, 큰 스토크 이동(> 5000 cm^{-1})으로 흡수 분광으로부터 강하게 이동되었다. 큰 스토크 이동 값은 주변 분자들에 의해 발광된 빛의 전형적인 약한 재흡수이고, 실행할 수 있는 전자발광 장치의 제조의 필수적인 전제조건인, 박막으로서 고체 상태에서의 효율적인 발광을 허락한다.

[0391] **C.2.2. 박막으로서**

[0392] 스페이서 영향

[0393] 다양한 130 nm-두께 필름들이 전술한 과정에 따른 순수한 화합물 II-a, II-b, A, B 또는 C로부터 제조되었다.

[0394] 목적은, 니트(neat) 필름으로 가공되거나 또는 톨루엔 용액 내에 용해된 이러한 화합물들의 광물리적 특성이 유의적으로 변하지 않는다는 것을 증명하기 위함이다.

[0395] 톨루엔 용액 내에서 취득된 결과들은 표 4에 나타나 있고 도 3A 및 도 4A에 도시되어 있다.

표 4

화합물	흡수 밴드 1	흡수 밴드 2	발광 밴드 ^a	스토크 이동
	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$	$\lambda_{\max}(\text{em})/\text{nm}$	$\Delta\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
II-a	459	326	635	6 040

II-b	459	326	635	6 040
A	448	326	607	5 850
B	448	326	601	5 680
C	448	326	607	5 850

- [0397] 표 4. 박막으로 가공된 화합물 II-a, II-b, A, B 및 C의 광물리적 특성. ^a 최대 흡수점에서의 여기.
- [0398] 이러한 결과들은 톨루엔 용액에서 박막으로 갈 때 흡수 분광 변화의 부재를 증명한다(한편으로는 화합물 II-a 및 II-a의 흡수 파장의 최대값이 동일 및 다른 한편으로는 A, B, 및 C; 큰 스톡 이동).
- [0399] 그러나, 발광 분광 면에서, 화합물 II-a 와 II-b가 박막으로 가공되었을 때 유의적인 40 nm 심색적인(bathochromic) 스톡 이동이 발견되었다. 이러한 결과들은 화합물 A, B, 및 C에 비해 화합물 II-a 및 II-b의 전하 이동 들뜬 상태의 안정화를 더욱 가능하게 하는, 화합물 II-a 와 II-b로부터 제조된 박막 중 더 극성의 환경을 보여준다.
- [0400] 결론적으로, 이러한 결과들은 본 발명의 화합물로부터의 박막의 제조가 그들의 광-물리적 성질을 변경시키지 않는다는 것을 보여준다.
- [0401] 전자-구인 기의 영향
- [0402] 다양한 130 nm-두께 필름들이 전술한 과정에 따른 순수한 화합물 II-a, II-c, 및 II-d로부터 제조되었다.
- [0403] 톨루엔 용액 내에서 수득된 결과들은 표 5에 나타나 있고 도 3B 및 도 4B 에 도시되어 있다.

표 5

[0404]

화합물	흡수 밴드 1	흡수 밴드 2	발광 밴드 ^a	스톡 이동
	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$	$\lambda_{\max}(\text{abs})/\text{nm}$	$\lambda_{\max}(\text{em})/\text{nm}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
II-a	458	323	635	6 090
II-c	370	345	496	6 870
II-d	346	-	450	6 680

- [0405] 표 5. 박막으로 가공된 화합물 II-a, II-b, II-c의 광물리적 특성. ^a 최대 흡수점에서의 여기.
- [0406] 이러한 결과들은, 박막으로 제조된 화합물들이 톨루엔 용액 중 흡수 특성과 유사한 흡수 특성을 나타내는 반면, 그들의 발광 신호는 분명하게 청색, 녹색 및 적색 영역에 집중되어 낮은 에너지로 이동된다는 것을 증명한다. 이러한 광-물리적 특성은, 백색광 발광을 발생시킬 수 있도록 신중히 계산된 비율의 3개 화합물의 혼합물을 예상하게 한다.
- [0407] **D. 전기화학적 특성의 조사**
- [0408] 목적은 본 발명의 화합물이 정공보다는 전자-수송 물질로 행동한다는 것을 보여주기 위함이다.
- [0409] 산화환원 전위의 전기화학적 측정은 3-전극 구성을 이용한 주기적 전압측정(cyclic voltametry)을 이용하여 수행되었다. 실시(working) 전극 및 반대 전극은 백금 전극인 반면, 기준 전극은 AgCl/Ag 슈도-레퍼런스 전극(pseudo-reference electrode)이다. 전위는 ENH에 대한 페리시니움(ferricinium)/페로센(ferrocene)쌍의 E⁰(Fc⁺/Fc)의 표준 산화전위(0.64 V)를 가리킨다. 0.1 V.s⁻¹의 스캔 속도가, 높은 스캔 속도에서 비가역적인 두 번째 산화 웨이브를 만들 가능성이 없게 선택되었다.

- [0410] **D.1. 화합물 A, B, 및 C의 전기화학적 특성**
- [0411] 화합물 A, B 및 C는 스페이서를 포함하지 않는다. 반대로, 그들은 광중합성 작용과 구분된 전자-구인 기를 포함한다.
- [0412] 화합물 A, B 및 C는 동일한 첫번째 전기화학적 산화에 책임이 있는 발색단을 포함한다.

- [0413] 주기적 전압측정으로부터 수득된 결과를 도 5A에 도시하였다.
- [0414] 산화는 먼저 트라이페닐아미노 코어로 간주하고, 모든 화합물 **A**, **B** 및 **C**에 대해서 0.60-0.61 V로 거의 동일한 반파 전위(half-wave potential)로 집중된, 반-가역 파(quasi-reversible wave)로 특징지어진다. 두번째 산화 파의 산화 전위는 조금 높은 전압에서 나타난다. 그러나, 이러한 이동은 산화 과정의 불완전한 가역성 때문에 중요하지 않다.
- [0415] 이러한 결과들은 산화 전위 값이 문헌의 값에 가깝고, 그래서 화합물 **A**, **B** 및 **C**이 공극-수송 능력보다 높은 전자-수송 능력을 보여줄 것으로 예측된다는 것을 보여준다.
- [0416] **D.2. 화합물 II-a, II-c 및 II-d의 전기화학적 특성**
- [0417] 화합물 **II-a**, **II-c** 및 **II-d**는 동일한 스페이서 및 구별된 전자-구인 기를 포함한다. 주기적 전압측정으로부터 수득된 결과를 도 5B에 기록하였다.
- [0418] 이러한 실험들은 트라이페닐아미노 코어에서 트라이페닐암모늄 라디칼 양이온 및 트라이페닐암모늄 양이온으로의 연속적인 산화에 대응되는 2개의 단일-전자 산화 파들의 증거가 된다.
- [0419] 이러한 결과들은 전기화학적 특성들이, 발광 모이어티 및 광반응 모이어티 사이의 π -컨쥬게이션의 부재를 보여주는 광물리적 특성들과 같이 광중합성 기들에 비존한다는 것을 보여준다. 이러한 디커플링은 화합물 **A**, **B** 및 **C**에서 관찰된 아크릴레이트 광반응성으로 설명된다. 수득된 값은, 공극-전하 쌍이 재결합한 것으로 여겨지는 방출하는 π -컨쥬게이션 시스템이 공극 수송체보다 전자 수송체와 같이 더 행동한다는 것을 보여준다. 이러한 특성들은 추가로 제조된 스택(stack)을 통제하고 발광층을 통한 효과적인 전하 수송을 보증하게 하는데 중요하다.
- [0420] **E. 불용성 방출층의 제조**
- [0421] 이 실험들의 목표는 본 발명의 화합물들이 광중합화의 불용성 방출층의 제조를 가능하게 한다는 것을 증명하는 것이다.
- [0422] 목표는 또한 광중합 반응 조건이, 반응 후 불용성 유기층을 구성하는 화합물의 광물리적 특성을 변경하지 않는다는 것을 보여주기 위함이다.
- [0423] **E.1. 불용성 발광 유기층의 합성**
- [0424] 화합물 **II-a** 또는 **II-b** (1 wt. %)의 화합물을 포함하는 다양한 조성물 및 광개시체로서 디페닐(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드 화합물 **II-a** 또는 **II-b** 에 대해서 2 내지 5 mol. %이 클로로포름 내에서 제조하였다.
- [0425] 이러한 조성물들 중 하나(화합물 **II-a**)을 유리 기판에 스핀-캐스트하였다. 이러한 목적으로, 광중합 조성물을, PTFE (Milllex, 0.45 μm) 필터를 이용하여 프리-여과하였고 1 mL 유리 시린지에 놓았다. 스핀-코팅 및 건조 과정은 1000 rpm의 회전속도 및 500 rpm/min의 스핀 가속도에서 수행하였다. 박막을 수득하였다.
- [0426] 그리고나서, 기질에 침착된 필름의 가교는 365 nm의 조사 파장에서 광중합화를 통해 수행하였다.
- [0427] **광변환**
- [0428] 화합물 **II-a**의 광중합화 과정을 적외선 분광기를 이용하여 관찰하였다. 광중합성 용액을 KBr 판에 침착시켰고, 광중합화 반응을 개시하기 위하여 365 nm 그 자리에서 조사하였다. 적외선 분광기 관찰은 광중합성 아크릴레이트 잔기의 평면 밖(out-of-plane) C-H 벤딩 모드에 해당되는 810 cm^{-1} 에서 수행하였다. 1750 cm^{-1} 에서의 에스터 카보닐 기의 스트레칭 모드의 밴드를 내부 기준으로 사용하였다.
- [0429] 도 6은 810 cm^{-1} 의 공명 진동 밴드의 발전을 도시했다.
- [0430] 조사 과정에서, 광중합성 작용 특성의 밴드(810 cm^{-1} 에서)가 유의적으로 감소하였다. 이러한 결과는 적용된 반응 조건이 화합물 **II-a**의 광중합화를 가능하게 하였다는 것을 보여준다.
- [0431] 조사 후 화합물 **II-a**의 광변환 수율은 약 53%이다. 전개 후, 가교되지 않은 단량체에 대한 가교된 단량체의 퍼센트는, 발광 유기층의 가교의 높은 수율에 대응되는 약 92%이다.
- [0432] **광중합 효율**

- [0433] 발광 특성이 저하되지 않은 유기 필름의 광중합을 수행시키기 위하여, 조사 에너지 및 시간을 조사하였다.
- [0434] 본 발명의 화합물을 광개시제 존재 하에 유기 용매에 용해시켰고, 기질에 박막으로 스킨-캐스트하고, 추가로 365 nm에서 조사하여 광중합시켰다.
- [0435] 이어서 다양한 유기층의 흡수 및 형광 반응을 조사하였다. 도 7A 및 7B는 조사 에너지 및 시간에 따른 함수로서 광중합화 과정의 효율을 보여준다(흡수 및 형광을 각각).
- [0436] 그래프로부터 끌어낸 주기의 크기는 광중합전의 유기층의 흡광도 및 발광 신호에 대한 광중합된 유기층의 흡광도 및 발광 신호를 나타낸다.
- [0437] 주기가 클수록 흡광도 및 형광이 높다.
- [0438] 결과는 나타난다:
- [0439] - 낮은 조사 에너지 및 짧은 조사 기간에서, 흡광도는 약하다;
- [0440] - 높은 조사 에너지 및 긴 조사 기간에서, 흡광도는 높고 형광 세기는 약하다;
- [0441] - 낮은 조사 에너지 및 긴 조사 기간에서, 흡광도 및 형광 세기 모두가 크다.
- [0442] 결론적으로, 이러한 실험은 긴 시간 동안 낮은-에너지의 조사가, 좋은 발광 특성을 유지하면서, 불용성 유기층을 수행한다는 것을 보여준다.
- [0443] **E.2. 불용성 유기층의 특성화**
- [0444] 불용성 유기층의 두께
- [0445] 클로로포름으로 여러 번 씻어냄으로써 비-광중합성 화합물의 제거한 후, 대략 130 nm 두께의 불용성 유기층을 수득하였다(Dektak Veeco 8 역학 조면계를 이용하여 측정).
- [0446] 도 8은 유기 용매의 전개 전과 후의, 화합물 **II-a**을 함유하는 용액을 스핀-코팅함으로써 수득된 광-조사된 유기 얇은 층의 전이(Abs) 및 방출(EM)의 사진을 나타낸다.
- [0447] 이러한 결과들은 전개 후 물질이 남아있기 때문에, 조사된 부분의 효과적인 광-가교를 보여준다. 그들은 또한 광-가교된 부분이 발광을 유지하기 때문에, 필름이 발광 특성을 유지한다는 것을 증명한다. 그들은 장기간의 조사가 우수한 광-가교로, 그래서 높은 두께의 광-가교된 물질 및 향상된 발광으로 유도한다는 것을 입증한다(일정한 30 mW.cm⁻² 능력에서 1분, 3분, 5분, 10분으로 시계방향으로 증가된 조사 시간). 그러나, 전개 후 가장 밝은 지역(꼭대기 좌측) 또한, 비-조사된 샘플의 나머지 와 비교할 때 전개 전에 덜 발광하던 지역과 매치되므로, 장기간 조사는 광대한 광분해를 유도한다. 에너지 양(조사 기간과 조사 에너지의 결과)면에서 타협은, 0 내지 100 J.cm⁻²; 바람직하게는 20 J.cm⁻² 이하; 바람직하게는 10 J.cm⁻² 이하; 바람직하게는 6 J.cm⁻²의 에너지 양을 채택할 것을 유도한다.
- [0448] 지형 분석
- [0449] 목표는 구조적 결함을 보이지 않는 불용성 발광 유기층을 얻는 것이다.
- [0450] 발광 유기층의 구조적 결함은 격자의 광물리적 성질을 손상시킨다. 그러나, 광-가교가 반응 후 유기 얇은 층의 수축을 유도한다는 것은 당업자에게 알려져 있다. 이러한 현상은 주로 광중합된 물질의 내부에 크랙이나 미지형을 생성시킨다; 상기 물질은 더 이상 다중층의 전자 또는 포토닉 장치에 이용될 수 없다. 따라서, 중합화 조건은 중합화 후 유기층의 구조 및 그 결과 그들의 발광 특성에 큰 영향을 미친다.
- [0451] 생성된 유기층의 내부의 결함의 부재를 조절하고, 중합화 조건의 효율성을 조절하기 위하여, 지형 분석은 역학 조면계 및 원자간력현미경을 사용하여 수행하였다.
- [0452] 다음의 구별된 중합 조건으로부터 수득된 2개의 유기층간의 비교가 행해졌다: 1) 짧은 조사 기간 동안 높은 조사 에너지; 또는 2) 긴 조사 기간 동안 낮은 조사 에너지.
- [0453] 도 9A 및 9B는 중합 후 모든 유기층의 지형 결과를 보여준다.
- [0454] 도 9A는 높은 조사 에너지에 기초한 중합화 조건(1분간 450 mW.cm⁻²)이 마이크로릴리프 및 결함이 있는 이중의

표면을 유도한다는 것을 분명하게 보여준다.

[0455] 도 9B는 불용성 유기층의 표면에 기초한 온화한 중합와 조건((5분간 30 mW.cm⁻²))에서 표면이 동종이고 결함이나 마이크로릴리프가 보여지지 않는다는 것을 보여준다.

[0456] 최적화된 조사 조건(30분 동안 3.5 mW.cm⁻²의 조사 에너지)으로 실시하였고, 중합 전 표면과 매우 가까운 0.7 nm의 제곱평균제곱근(root mean square) 거칠기의 매우 부드러운 중합 후 표면이 유도되었다.

[0457] 결론적으로, 이러한 결과들은 본 발명의 화합물의 최적화된 광중합화 조건이 조절된 두께 및 중합 후 구조적 결함이 없는 불용성 발광 유기층의 제조를 가능하게 한다는 것을 증명한다. 본 발명의 화합물은 유기 전자장치 및 포토닉스에 적용되는 발광층의 전구체로 사용될 수 있다.

[0458] **F. 광-가교된 형광 유기 나노입자 (FON)의 제조**

[0459] 이 실험들의 목표는 본 발명의 화합물이 불용성 광-가교된 형광 유기 나노입자를 제공하도록 한다는 것을 증명하는 것이다.

[0460] **F.1. 나노입자 제조**

[0461] **F.1.1. 대규모 제조**

[0462] *단일성분 나노입자*

[0463] 광중합 화합물 II-a 또는 II-c (1 mg) 및 TPO 광개시제 용액(염료 농도에 대해 10 mol. %)은 THF (1 mL) 내에서 제조하였다. 이 용액의 50 µL을, 유침용대물렌즈(oil-immersion objective) (확대율 60x, 개구수 1.43)를 이용한 형광 현미경에서 눈에 보이는 밝은 스팟을 형성하기 위하여 밀리포어 워터(Millipore water) (2.5 mL)에 교반하면서 빠르게 가하였다.

[0464] *이성분 나노입자*

[0465] **방법 A.** 화합물 II-a 및 II-c (각각 1 mg) 및 TPO(10 mol. %)의 혼합물은 THF (1 mL) 내에서 제조하였다. 나노침전이, 단일성분 나노입자에서 앞에 기술한 것과 같은 동일한 프로토콜을 이용하여 수행하였고, 나노입자를 수득하였다(II-a 및 II-c의 총량).

[0466] **방법 B.**

[0467] 각각 TPO (10 mol. %)를 함유하는 화합물 II-a 또는 화합물 II-c(1 mg)의 분리된 용액은 THF (1 mL) 내에서 제조하였다. 나노침전은, 단일성분 나노입자에서 앞에 기술한 것과 같은 동일한 프로토콜에 따라 먼저 화합물 II-a의 용액을 이용하여 수행하였다. II-a 나노입자 용액에 화합물 II-c의 용액 50 µL을 했다. 이렇게 하여, 형광 유기 나노입자 II-a 및 II-c의 용액을 형성하였다.

[0468] **F.1.2. 마이크로유체 제조**

[0469] 공직선 튜빙, 주입 니들 및 3개의 시린지 펌프로 제조된 마이크로유체 장치 또한 광중합된 FON를 제조하는 데에 사용될 수 있다.

[0470] 첫번째 유리 시린지 (5 mL)를 하나 또는 둘의 형광 염료(0.1 % wt.)의 THF 용액으로 채웠고 흐름은 10 µL.min⁻¹로 고정하였다. 두번째 플라스틱 시린지 (5 mL)를 밀리포어 워터로 채웠고 흐름은 40 µL.min⁻¹로 고정하였다. 마지막으로, 세번째 유리 시린지 (10 mL)를 Fomblin®로 채웠고 흐름은 100 µL.min⁻¹로 고정하였다.

[0471] 물과 THF 용액 모두 마이크로유체 장치 내부에 형성된 액적 내부에서 혼합하였다. 나노침전의 마이크로미터 볼륨이 생성될 수 있도록 하기 위하여, 각 액적은 과불화된 오일 (Fomblin® type) 액적에 의해서 분리하였다. 유체의 전체 흐름은 회복되었고, 소용돌이를 이용한 짧은 저어줌 후에 수상층은 Fomblin® 층으로부터 분리하였다.

[0472] **F.2. 나노입자 광중합**

[0473] 광중합화는 오직 대규모 용액에서 제조된 나노입자로 수행하였고, 방법 A 또는 B 후에 단일 성분 또는 2개 성분들을 포함시켰다.

[0474] 조사는 나노침전 과정 동안 또는 나노입자게 제조되자마자 가교를 유도하는데 사용되곤 하였다. 나노입자 형성

전 또는 후의 물의 세심한 탈산소가 2분 동안 조심스러운 아르곤 버블링을 이용하여 수행하였다. 용액은 아르곤 버블링을 유지하면서, 30초 동안 365 좁은 밴드패스 필터(bandpass filter) 및 퀴즈 광통로가 장치된 자외선 램프(최대 파워)를 이용하여 조사하였다.

[0475] **F.3. 특성화**

[0476] **F.3.1. 형광 현미경**

[0477] 목표는 본 발명의 화합물로부터 수득된 나노입자의 형광 특성을 조사하기 위함이다.

[0478] 이러한 목적을 위해:

[0479] - 먼저, 비-조사된 나노입자(예를 들면, 비-광-조사된 나노입자) 용액에 THF의 첨가를 수행하였다. 이 실험은 형광 및 스팟-같은 발광 시그널의 손실의 중요한 감소로 특징지어지는 각각의 분자로의 나노입자의 분해를 유도한다;

[0480] - 이어서, THF가 조사된 나노입자(예를 들면, 광-가교된 나노입자) 용액에 첨가하였다. 이 경우, 스팟-같은 특징의 발광 시그널이 유지되면서 특정한 발광 액적이 주의되지 않았다.

[0481] 이러한 결과들은, 용액 도처에서 동종의 발광을 제공하는 각각의 분자들이 실제로 약하게 또는, 고체 상태에서 또는 나노입자에서 보다 덜 집중적으로 발광한다는 것을 보여준다.

[0482] **F.3.2. 광물리적 특성**

[0483] 목표는 나노입자들의 광물리적 특성에 대한 조사의 영향을 조사하기 위함이다.

[0484] 화합물 II-a로 만들어진 FONs의 발광 분광은 조사 전과 후에 측정하였다.

[0485] 화합물 II-a로 만들어진 FONs의 발광 분광은 조사 순서가 무엇이든 동일한 것으로 확인되었다(나노입자가 생성되자마자(조사 후) 또는 나노침전 중(조사 전)).

[0486] 이러한 결과들은 나노침전(주로 μs 내지 ms 시간 범위에서)이 조사에 영향을 받지 않는다는 것을 보여준다(도 10A).

[0487] 광조사 후, 화합물 II-a(적-발광) 및 II-c(녹색 발광)이 공침되어(co-precipitated) 만들어진 FONs 용액(나노입자 (II-a+II-c))을, 화합물 II-a(적-발광) 및 화합물 II-c(녹색 발광)의 연속적인 침전으로 만들어진 FON 용액(NP II-a + NP II-c)과 비교하였다.

[0488] 이러한 결과들을 도 10B 및 표 6에 나타냈다.

표 6

FON	NP (II-a)	NP (II-c)	NP (II-a+II-c)	NP II-a + NP-II-c
(λ_{max} (em) (nm))	633	500	623	585

[0490] 표 6. 단일성분 염료 (II-a 또는 II-c), 이성분 염료(공침된 NP (II-a + II-c) 또는 연속적으로 침전된 NP II-a + NP II-c)로 제조된 광-가교 FON 용액의 발광 최대 파장

[0491] 두 용액의 발광 분광은 크게 다르다:

[0492] - 형광 유기 나노입자 (II-a+II-c) 용액은 오직 화합물 II-a만으로 만들어진 FONs의 발광 최대($\lambda_{max}(em.) = 633$ nm)와 근접한 623 nm에 집중된 발광을 보여주고, 이는 녹색 발광체로부터 적색 발광체로의 효율적인 에너지 수송을 증명한다(표 6);

[0493] - 반대로, 화합물 II-a 및 화합물 II-c의 동일 용액 내에서의 연속적인 침전은, 녹색 및 적색 성분 모두의 발광 시그널을 생산한다.

[0494] 이러한 결과들은, 나노입자 제조 과정을 선택하고 스톱 용액 농도, 관여된 종의 발광 스펙트럼 및 양자수율의 함수로써 염료 조성물을 조절함으로써, 분리된 색의 광-가교된 형광 나노입자를 제조의 가능성을 입증한다.

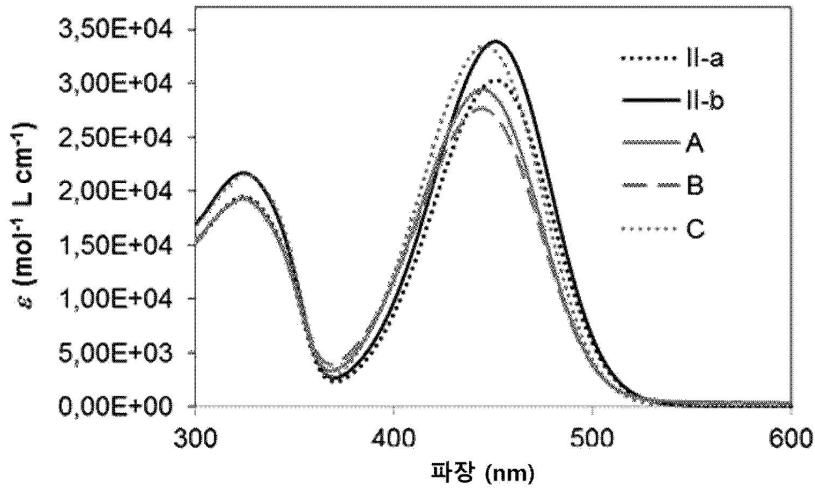
[0495] **F.3.3. 구조적 특성**

[0496] 광중합된 염료 II-a (도 11A) 또는 II-c 염료로 만들어진 광-가교된 나노입자의 투과전자 현미경 이미지를 도 11B에 기록하였다. 시료는 탄소 박막 및 레이스(lacey) 탄소 구리 그리드 각각이 코팅된 TEM 구리 그리드에 침착하였다.

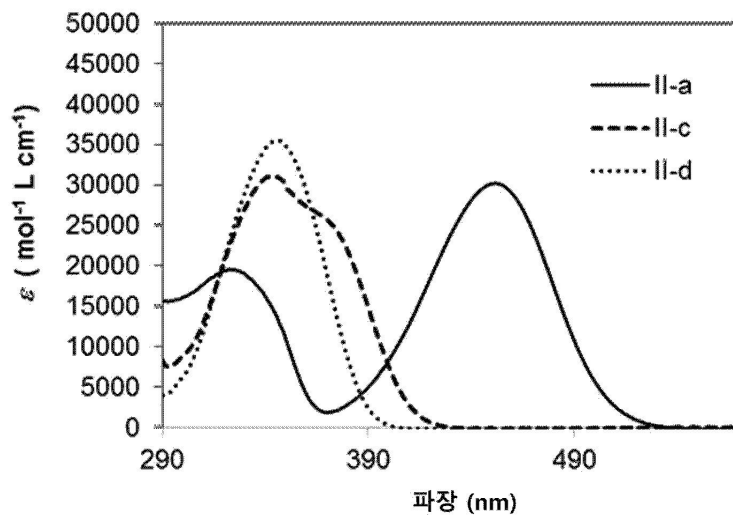
[0497] 중간 평균 크기(100 nm 이하 또는 200 nm 이하)는 조사된 화합물 및 반응 조건(용매 조성물, 염료 스톱 용액의 농도, 조사 시간)에 의존한다.

도면

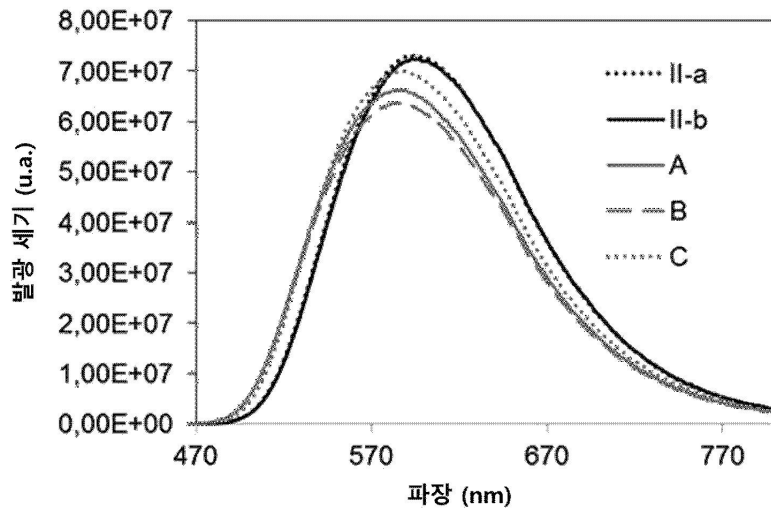
도면1a



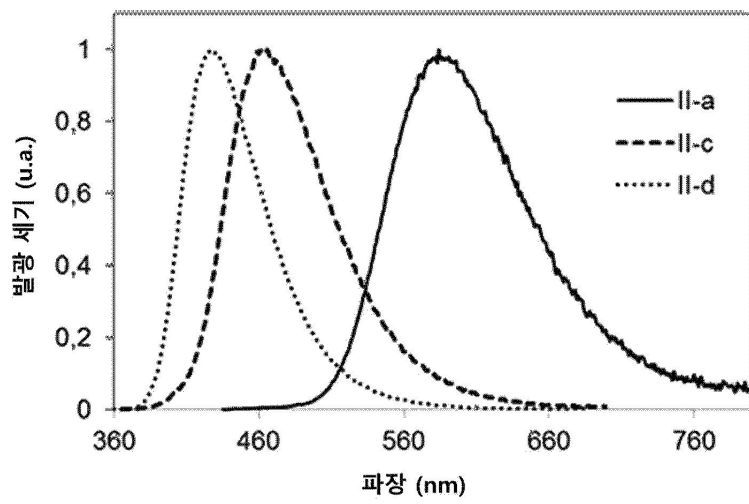
도면1b



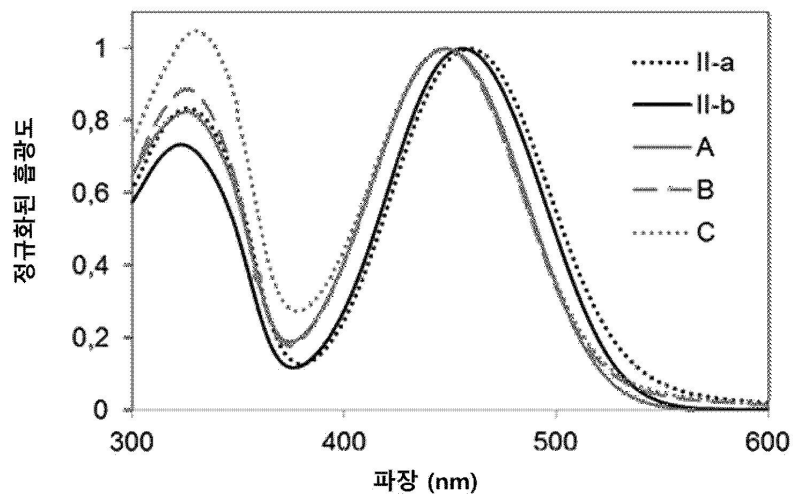
도면2a



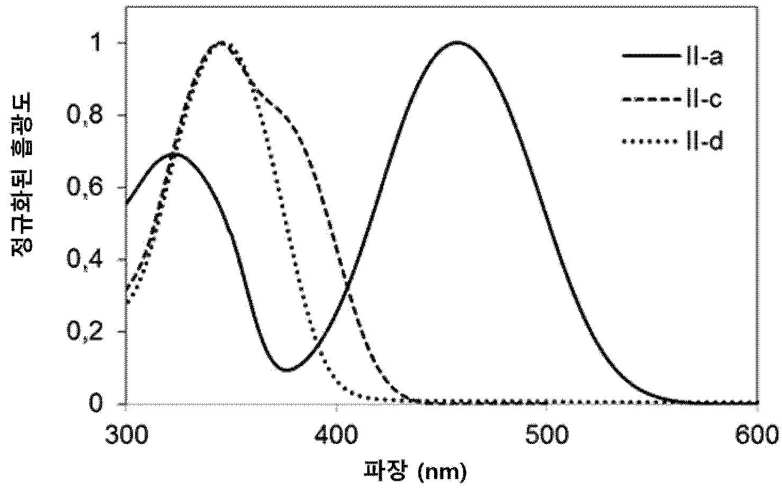
도면2b



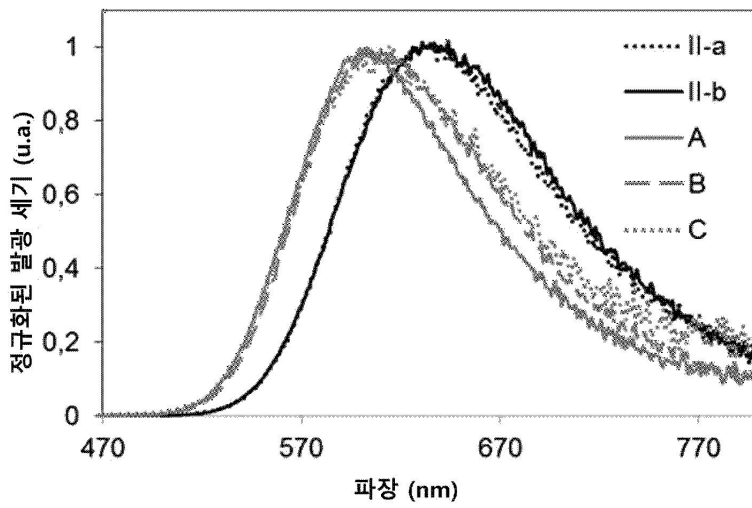
도면3a



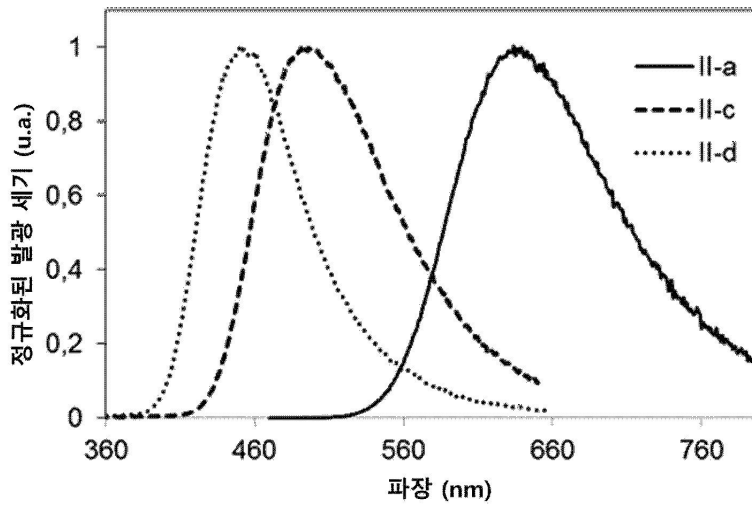
도면3b



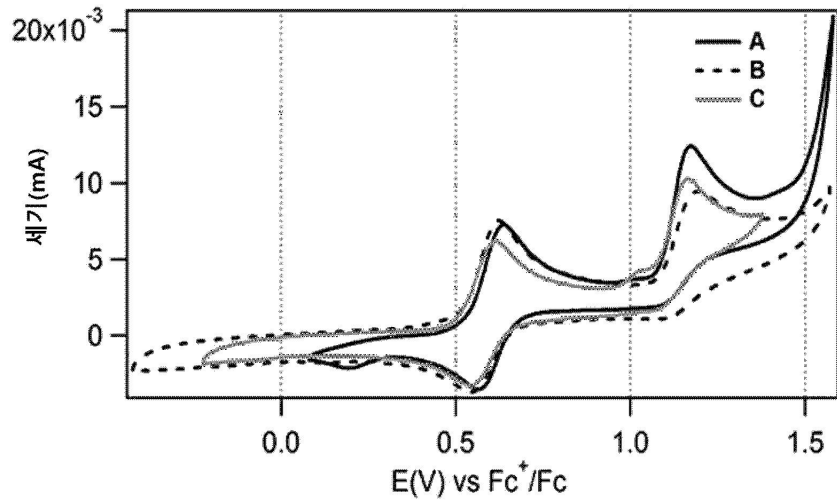
도면4a



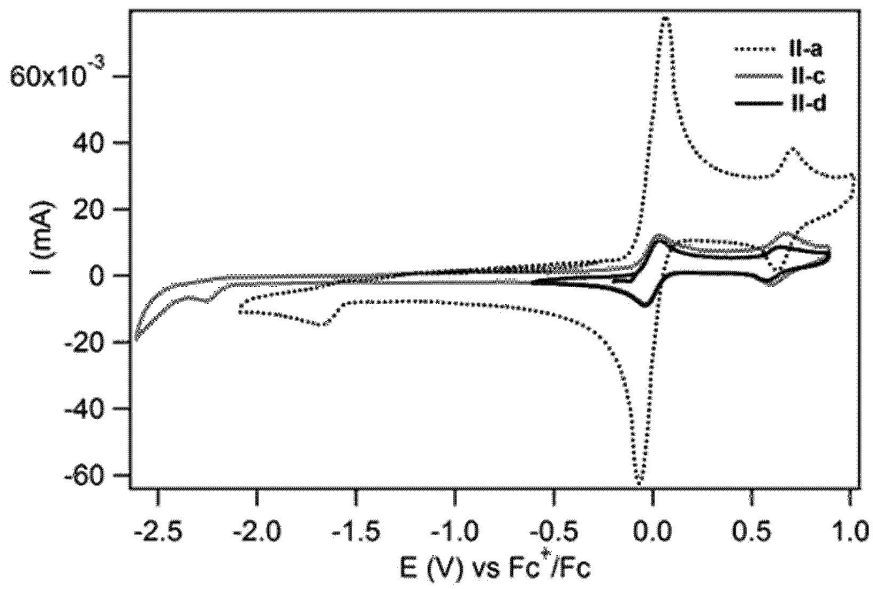
도면4b



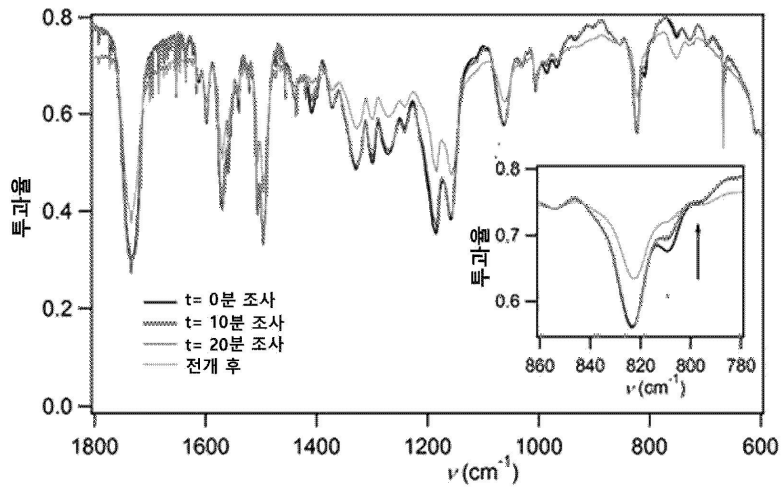
도면5a



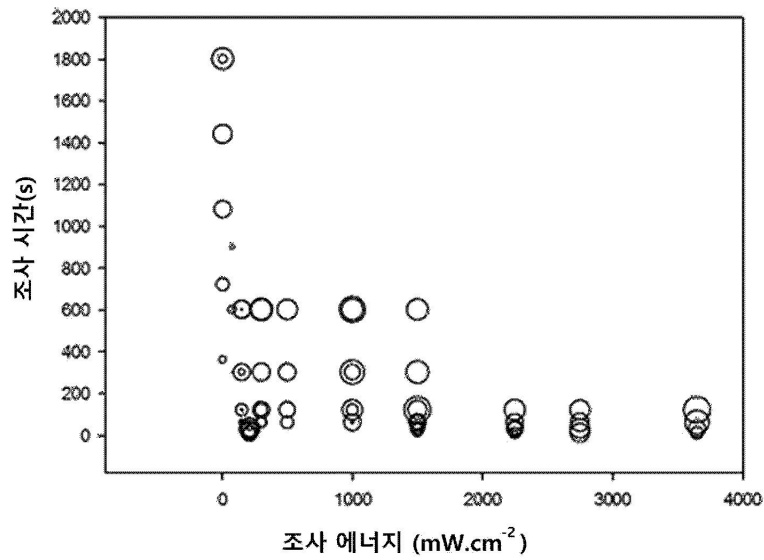
도면5b



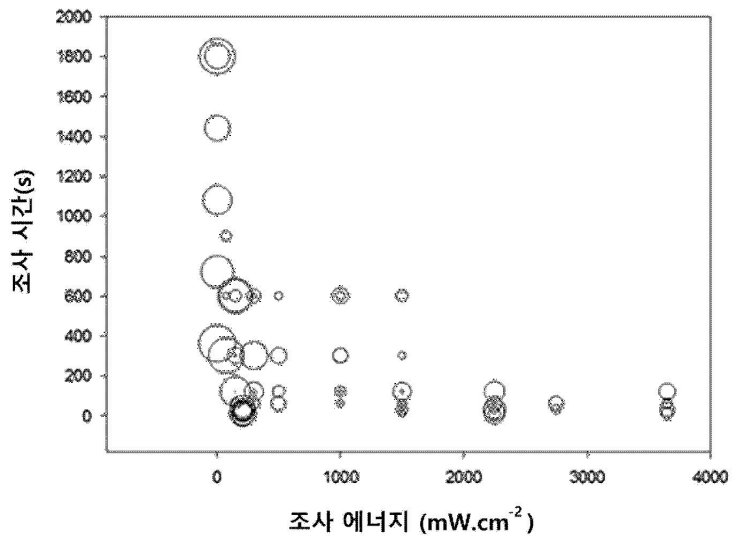
도면6



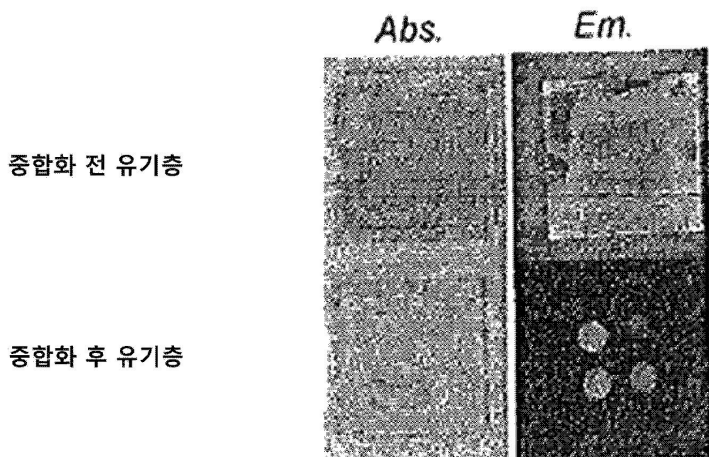
도면7a



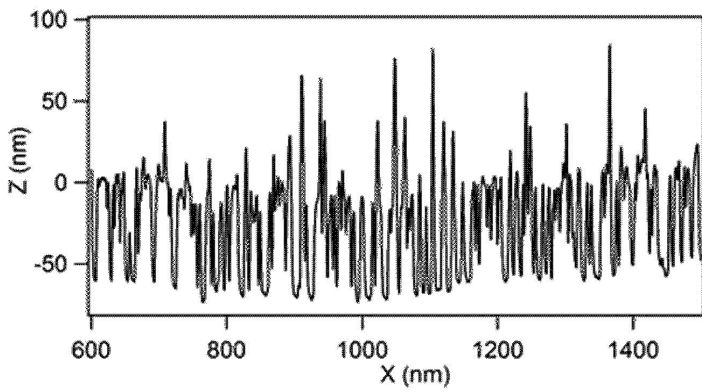
도면7b



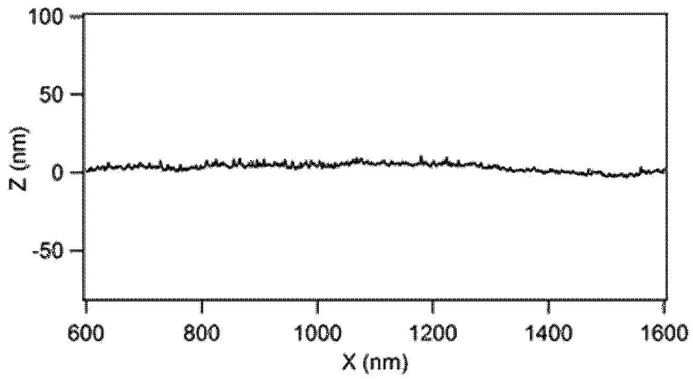
도면8



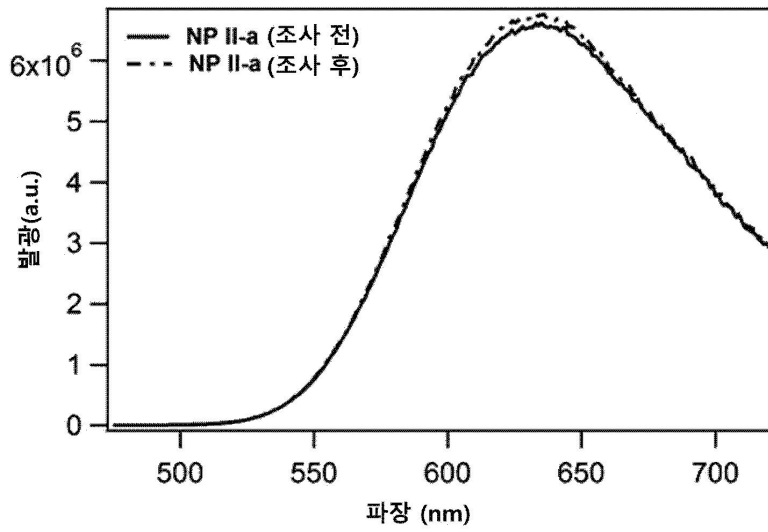
도면9a



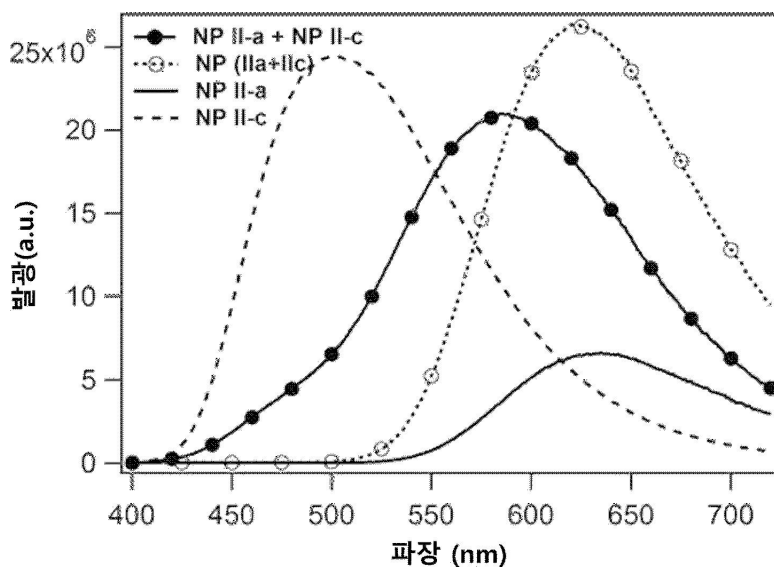
도면9b



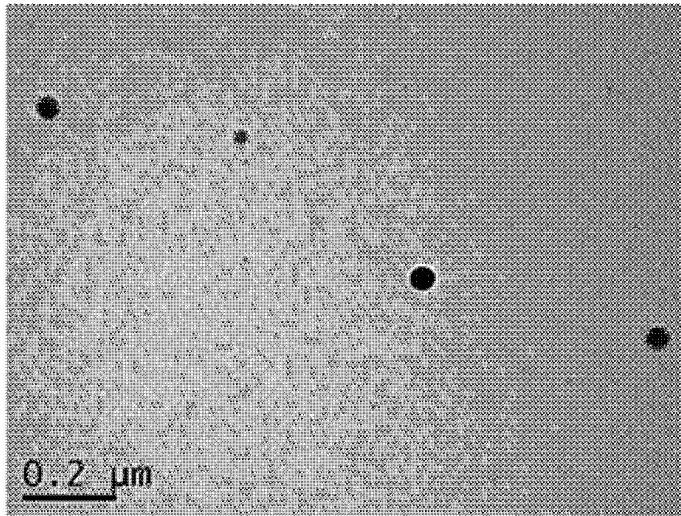
도면10a



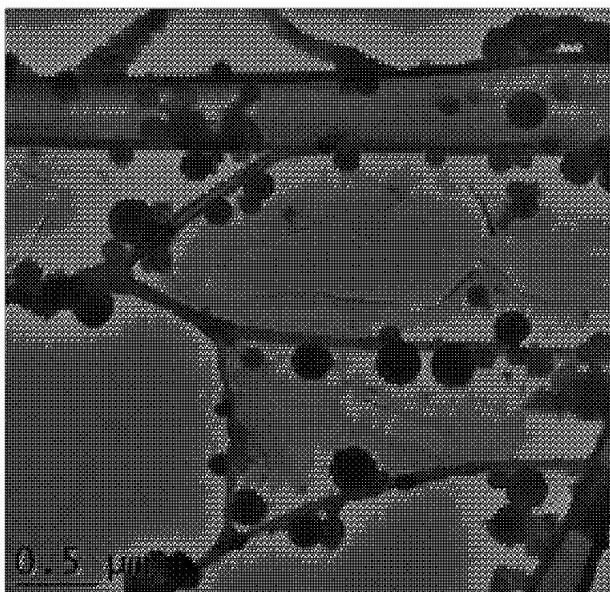
도면10b



도면11a



도면11b



专利名称(译)	发明名称：可光交联的发光分子材料		
公开(公告)号	KR1020170127438A	公开(公告)日	2017-11-21
申请号	KR1020177024589	申请日	2016-02-23
[标]申请(专利权)人(译)	法国国家科学研究中心 我对您的日子.你也不知道你带一点血 原子能委员会 唉reneweji艺术滑扭Misari Etro的原生橡树能源的aelteo 南特大学 为了让你的头砍下来好		
申请(专利权)人(译)	Teureu对全国德拉reuswe reuswe先生angtti pikkeu 哦利亚扭群众reneweji艺术湿滑的Etro的原生橡树能源的aelteo 当温妮德维尔牛群南特		
[标]发明人	ISHOW ELENA 이쇼엘레나 OLIVIER SIMON 올리비에사이먼 MAINDRON TONY 마인드론토니 GEFFROY BERNARD 제프로이베르나르드		
发明人	이쇼,엘레나 올리비에,사이먼 마인드론,토니 제프로이,베르나르드		
IPC分类号	C09K11/06 C07C219/34 C07C223/06 C07C255/42 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07C255/42 C07C223/06 C07C219/34 H01L51/5012 H01L51/0035 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C07C229/60 C07D305/06 C07F7/1804		
代理人(译)	Sonmin		
优先权	2015051540 2015-02-23 FR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电子器件和光子学领域。更具体地说，本发明涉及一种荧光电荷传输化合物，它包括三芳胺部分，吸电子基团和至少两个可光聚合基团，并在蓝色至红色的可见光谱中发射。本发明还涉及制备成膜和可光交联组合物，该组合物包含至少一种本发明化合物及其作为光交联发光层前体的用途。杰弗里，伯纳德

