



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월07일  
(11) 등록번호 10-0827918  
(24) 등록일자 2008년04월29일

(51) Int. Cl.

*C09K 11/06* (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0115948

(22) 출원일자 2005년11월30일

심사청구일자 2006년11월30일

(65) 공개번호 10-2007-0056829

(43) 공개일자 2007년06월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004-31353A

US5593788A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

윤석희

대전 유성구 송강동 송강그린아파트 302-904

문제민

대전 유성구 도룡동 엘지화학 기숙사 3-507

(74) 대리인

한양특허법인

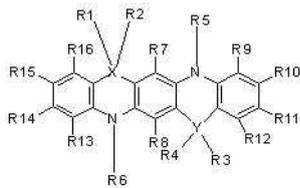
심사관 : 손창호

(54) 퀴나크리딘 유도체 및 이를 이용한 유기전자소자

**(57) 요약**

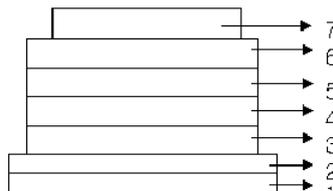
본 발명은 하기 화학식 1의 화합물 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다.

<화학식 1>



상기 식에서, X, Y 및 R1 내지 R16은 명세서에서 정의한 바와 같다.

**대표도** - 도1

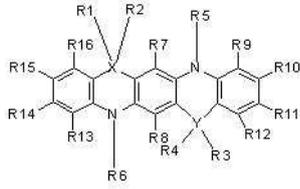


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1의 화합물:

<화학식 1>



상기 식에 있어서,

X 및 Y는 각각 독립적으로 또는 동시에 C 또는 Si이고,

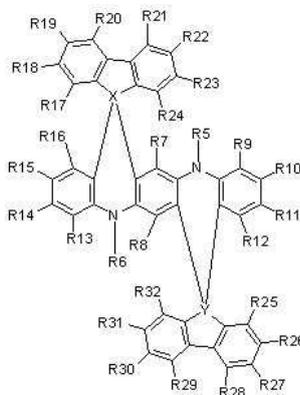
R1 내지 R4는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 아미드기, 치환 또는 비치환된 이미드기, 치환 또는 비치환된 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서 이들은 서로 인접하는 기와 지방족 또는 헤테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고,

R5 내지 R16는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 술폰닐기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 아미드기, 치환 또는 비치환된 이미드기, 치환 또는 비치환된 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서 R5 및 R6는 각각 인접하는 기와 직접 연결될 수 있고, R5 내지 R16은 서로 인접하는 기와 지방족 또는 헤테로의 축합 고리를 형성할 수 있다.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물인 것인 화합물:

<화학식 2>



상기 식에 있어서,

X, Y, R5 내지 R16는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

R17 내지 R32는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 치환 또는

비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헥테로 고리, 치환 또는 비치환된 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 술폰닐기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 아미드기, 치환 또는 비치환된 이미드기, 치환 또는 비치환된 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서 이들은 서로 인접하는 기와 지방족 또는 헥테로의 축합 고리를 형성할 수 있다.

**청구항 3**

2 이상의 전극 및 2개의 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 제 1항 또는 제 2항의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자.

**청구항 4**

제 3항에 있어서, 상기 유기전자소자는 유기발광소자로서, 제 1 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제 2 전극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 구조를 갖고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 제 1항 또는 제 2항의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자.

**청구항 5**

제 3항에 있어서, 상기 유기전자소자는 유기트랜지스터로서, 게이트 전극, 절연층, 1층 이상의 유기물층, 소스 전극 및 드레인 전극을 포함하는 구조를 갖고, 상기 유기물층 중 1층 이상은 제 1항 또는 제 2항의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자.

**청구항 6**

제 3항에 있어서, 상기 유기전자소자는 유기태양전지로서, 양극, 전자도너층, 전자억셉터층 및 음극을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 구조를 갖고, 상기 전자도너층 및/또는 전자억셉터층은 제 1항 또는 제 2항의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <7> 본 발명은 신규한 퀴나크리딘 유도체 및 이를 이용한 유기전자소자에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 신규한 퀴나크리딘 유도체 및 이를 이용한 유기발광소자, 유기트랜지스터, 유기태양전지 등의 유기전자소자에 관한 것이다.
- <8> 정보화 사회로 일컬어지는 현 사회는 Si로 대변되는 무기물 반도체의 발견과 이를 이용한 다양한 전자소자의 개발에 의해 이루어졌다. 그러나, 무기물을 이용한 전자소자는 제조시 고온 또는 진공 공정을 거쳐야 하기 때문에 장비에 많은 투자를 하여야 하며, 현재 차세대 디스플레이로 각광을 받기 시작한 플렉서블 디스플레이(flexible display)에 적용하기 힘든 물성을 가지고 있다.
- <9> 상기 문제를 극복하기 위하여, 다양한 물성을 가진 반도체 물질로서 유기 반도체 물질이 최근 각광을 받고 있다. 유기 반도체 물질은 무기 반도체 물질이 사용되어져 왔던 각종 전자소자에 응용될 수 있다. 유기 반도체 물질이 사용되는 대표적인 전자소자로서는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기 박막 트랜지스터 등을 들 수 있다.
- <10> 유기태양전지, 유기발광소자, 또는 유기트랜지스터와 같은 유기전자소자는 유기 반도체 물질의 반도체 성질을 이용하는 전자소자로서, 통상 2개 이상의 전극과 2개의 전극 사이에 개재된 유기물층을 포함한다. 예를 들면, 태양전지는 태양에너지에 의하여 유기물층에서 발생된 엑시톤(여기자; exciton)으로부터 분리된 전자와 정공을 이용하여 전기를 발생시킨다. 유기발광소자는 2 개의 전극으로부터 유기물층에 전자 및 정공을 주입하여 전류를 가시광으로 변환시킨다. 유기트랜지스터는 게이트에 인가된 전압에 의하여 유기물층에 형성된 정공 또는 전자를 소스 전극과 드레인 전극 사이에서 수송시킨다. 상기와 같은 전자소자들은 성능을 향상시키기 위하여 전자/정공

주입층, 전자/정공 추출층, 또는 전자/정공 수송층을 더 포함할 수 있다.

- <11> 상기 전자소자들에 사용하기 위한 유기 반도체 물질은 정공 또는 전자 이동도가 좋아야 한다. 이를 만족하기 위해서 대부분의 유기 반도체 물질은 공액 구조를 가지고 있다.
- <12> 또한, 각각의 전자소자에 사용되는 유기 반도체 물질은 소자에서 요구하는 특성에 따라 각각 바람직한 모폴로지(morphology)의 형태가 다르다.
- <13> 예를 들어, 유기 반도체 물질을 이용하여 박막을 형성할 때, 유기발광소자에서는 상기 박막이 비결정질(amorphous) 성질을 갖는 것이 바람직한 반면, 유기 박막 트랜지스터에서는 상기 박막이 결정질(crystalline) 성질을 갖는 것이 바람직하다.
- <14> 즉, 유기발광소자에서 유기박막이 결정질 성질을 갖는 경우, 이는 발광효율의 저하나 전하 수송에서의 켄칭 사이트(quenching site) 증가, 누설전류의 증가 등을 초래하여 소자 성능을 저해할 수 있다.
- <15> 반면, 유기 트랜지스터에서는 유기물 층의 전하 이동도가 크면 클수록 좋기 때문에, 유기물 분자간 패킹(packings)이 잘 일어나서 유기박막이 결정성을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 결정성 유기막은 특히 단결정을 이루는 것이 가장 바람직하고, 다결정 형태를 이루는 경우에는 각각의 결정 도메인의 크기가 크고 이들 도메인끼리 서로 잘 연결되어 있는 것이 바람직하다.
- <16> 상기와 같은 요건을 충족시키기 위하여, 유기발광소자에서는 비결정질 박막을 형성할 수 있도록 NPB(4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐), Alq<sub>3</sub>(알루미늄 트리스(8-히드록시퀴놀린))와 같이 평면적이지 않은 구조를 가지는 물질이 주로 사용되고, 유기트랜지스터에서는 분자간의 패킹(packings)이 일어나기 용이하도록 펜타센(pentacene), 폴리티오펜(polythiophene)과 같은 막대형(rodlike) 구조나 프탈로시아닌(phthalocyanine)유도체와 같은 판상형의 구조를 가지는 물질이 주로 사용되고 있다.
- <17> 한편, 상기 유기전자소자는 소자의 성능 향상을 위하여 상이한 용도를 갖는 2종 이상의 유기 반도체 물질을 각각 적층하여 2층 이상의 유기물층을 포함하도록 제조될 수 있다.
- <18> 예컨대, 유기 발광 소자에서는 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층 및 전자 주입층 등을 더 포함하여 양극 혹은 음극으로부터 정공 혹은 전자의 주입 및 수송을 원활하게 함으로써 소자의 성능을 증가시킬 수 있다.
- <19> 유기 박막 트랜지스터의 경우에는 주로 반도체 층과 전극사이의 접촉 저항을 줄여주기 위해 유기반도체로 이루어진 보조 전극을 도입하거나, 유기물로 전극에 SAM처리를 하는 방법이 도입되고 있으며, 유기물로 절연층의 표면을 처리함으로써 반도체와의 접촉특성을 개선하는 방법을 사용한다.
- <20> 또한, 상기 유기전자소자에서 사용되는 유기 반도체 물질은 소자 내에서의 전하들의 이동시 발생하는 줄열에 대하여 열적 안정성을 갖는 것이 바람직하며, 전하들의 원활한 주입 혹은 수송을 위하여 적절한 밴드갭과 HOMO 또는 LUMO 에너지 준위를 갖는 것이 바람직하다. 그 외에도 상기 유기 반도체 물질은 화학적 안정성, 전극이나 인접한 층과의 계면 특성 등이 우수하여야 하며, 수분이나 산소 등에 대한 안정성 등이 우수해야 한다.
- <21> 당 기술 분야에서는 전술한 바와 같은 유기전자소자에 공통적으로 요구되는 특성 또는 전자소자의 종류에 따라 개별적으로 요구되는 특성을 만족하고, 필요한 경우 특정 용도에 보다 적합한 유기물의 개발이 요구되고 있다.

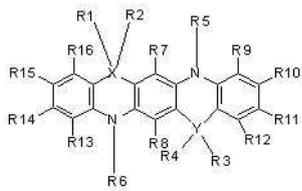
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <22> 본 발명자들은 신규한 구조의 퀴나크리딘 유도체를 밝혀내었다. 또한, 상기 신규한 퀴나크리딘 유도체는 코어 구조에 다양한 치환기가 도입됨으로써 유기발광소자, 유기트랜지스터 및 유기태양전지와 같은 유기전자소자에 사용되기 위한 요건, 예컨대 적절한 에너지 준위, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성 등을 만족시킬 수 있고, 치환기에 따라 비결정성 또는 결정성의 성질을 가질 수 있어 각 소자에서 개별적으로 요구되는 요건도 만족시킬 수 있어, 상기와 같은 유기전자소자에서 다양한 역할을 할 수 있다는 사실을 밝혀내었다.
- <23> 이에 본 발명은 신규한 구조의 퀴나크리딘 유도체 및 이를 이용한 유기전자소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

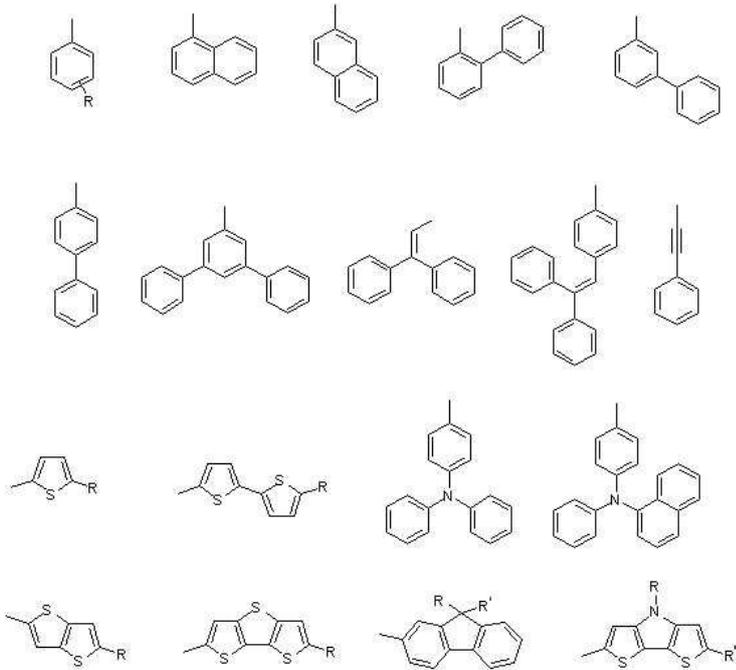
**발명의 구성 및 작용**

- <24> 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다:

화학식 1



- <25>
- <26> 상기 식에 있어서,
- <27> X 및 Y는 각각 독립적으로 또는 동시에 C 또는 Si이고,
- <28> R1 내지 R4는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헥테로 고리기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 아미드기, 치환 또는 비치환된 이미드기, 치환 또는 비치환된 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서 이들은 서로 인접하는 기와 지방족 또는 헥테로의 축합 고리를 형성하거나 스피로 결합을 이룰 수 있고,
- <29> R5 내지 R16는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴 아민기, 치환 또는 비치환된 헥테로 고리기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 술폰닐기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 아미드기, 치환 또는 비치환된 이미드기, 치환 또는 비치환된 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서 R5 및 R6는 각각 인접하는 기와 직접 연결될 수 있고, R5 내지 R16은 서로 인접하는 기와 지방족 또는 헥테로의 축합 고리를 형성할 수 있다.
- <30> 또한, 본 발명은 2 이상의 전극 및 2개의 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자를 제공한다.
- <31> 이하에서, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <32> 상기 화학식 1의 화합물에 있어서, R1 내지 R4 중 어느 하나 이상이 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기인 경우 이들은 탄소수가 1-20인 것이 바람직하다. 또한, R1 내지 R4 중 어느 하나 이상이 아릴기 또는 헥테로 고리기인 경우 이들은 하기 예시된 것일 수 있으나, 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.



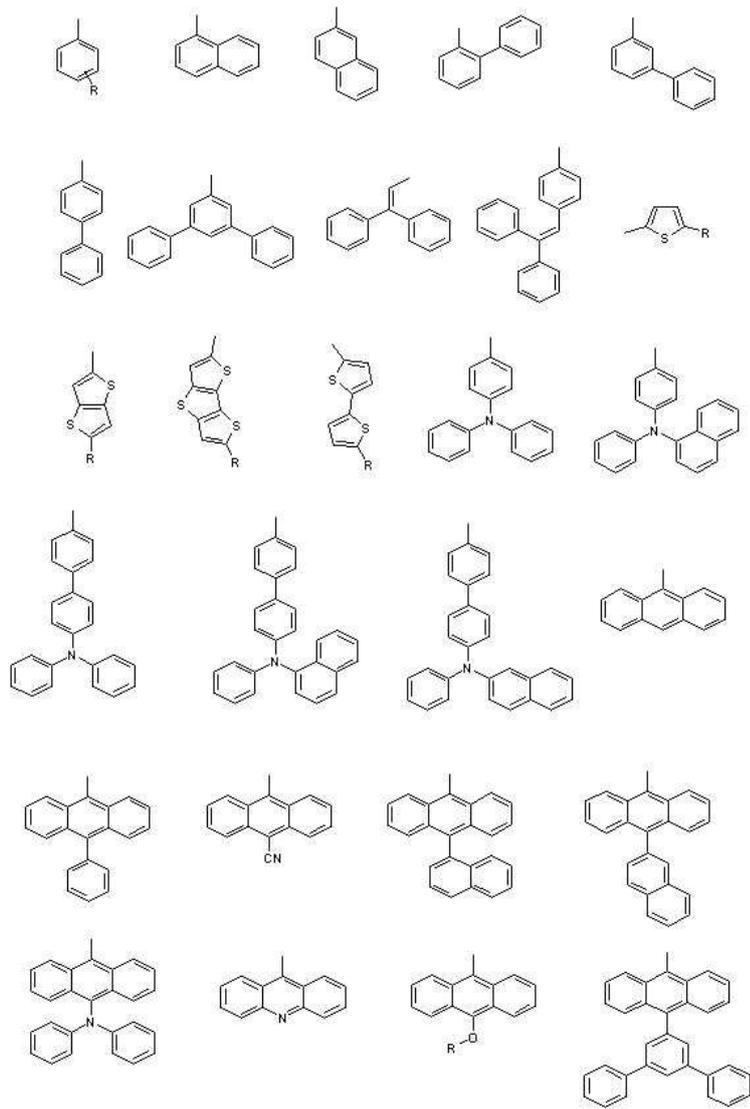
<33>

<34>

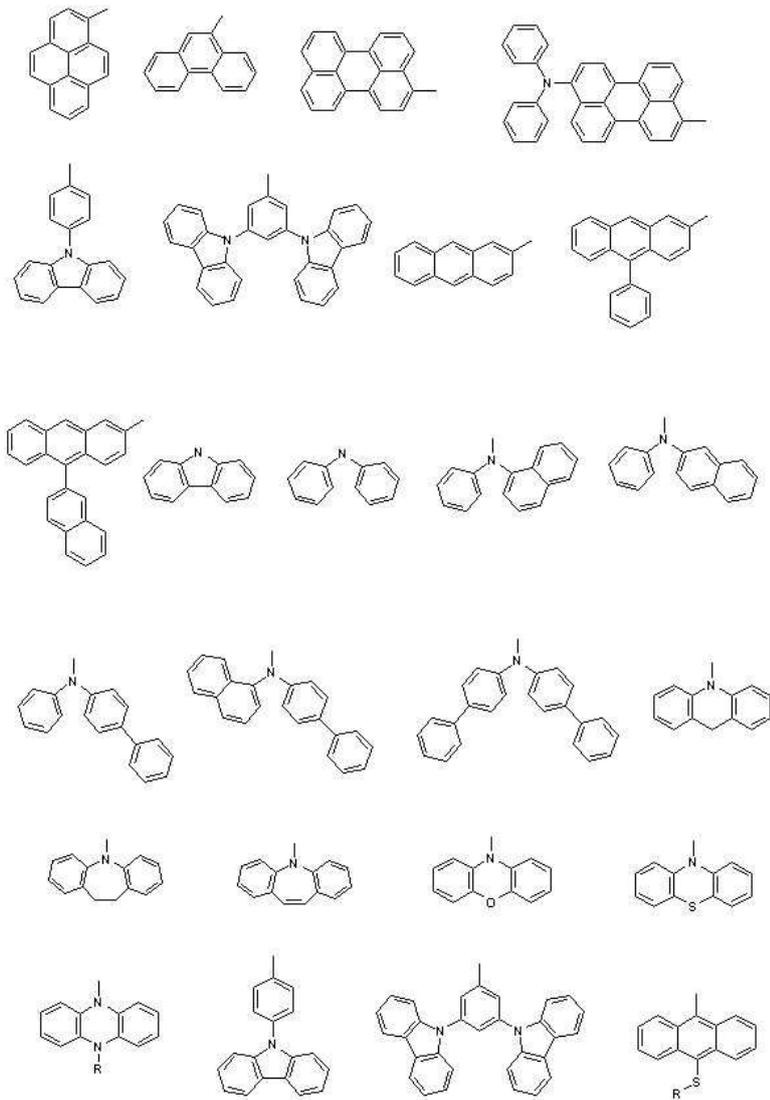
상기 식에 있어서, R 및 R'는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<35>

상기 화학식 1의 화합물에 있어서, R5 내지 R16 중 어느 하나 이상이 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기인 경우 이들은 탄소수가 1-20인 것이 바람직하다. 또한, R5 내지 R16 중 어느 하나 이상이 아릴기 또는 헤테로 고리기인 경우 이들은 하기 예시된 것일 수 있으나, 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.



<36>



<37>

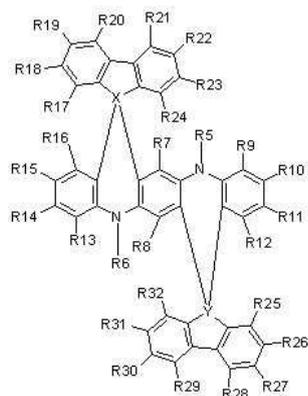
<38>

상기 식에 있어서, R은 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이다.

<39>

가장 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R1~R4는 탄소수 1~20개의 알킬기, 아릴기 혹은 하기의 화학식 2와 같이 스피로 결합을 이루는 것이 바람직하며, R5~R6는 탄소수 1~20의 알킬기 혹은 아릴기인 것이 바람직하다. 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다.

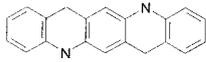
**화학식 2**



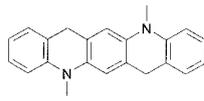
<40>

- <41> 상기 식에 있어서,
- <42> X, Y, R5 내지 R16는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
- <43> R17 내지 R32는 각각 독립적으로 또는 동시에 수소원자, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 티오알콕시기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 아릴아민기, 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 술폰닐기, 할로젠기, 치환 또는 비치환된 아미드기, 치환 또는 비치환된 이미드기, 치환 또는 비치환된 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되며, 여기서 이들은 서로 인접하는 기와 지방족 또는 헤테로 의 축합 고리를 형성할 수 있다.
- <44> 상기 화학식 1 및 2에서, 치환기가 알킬기, 알콕시기, 티오알콕시기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아릴아민기, 헤테로고리기, 아미노기, 아미드기, 이미드기 또는 에스테르기인 경우, 할로젠, 히드록시, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 아미노기, 헤테로 고리기, 니트릴기, 술폰닐기, 에테르기, 에스테르기, 이미드기 및 아미드기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 기로 치환된, 알킬기, 알콕시기, 티오알콕시기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 아릴아민기, 헤테로고리기, 아미노기, 아미드기, 이미드기 또는 에스테르기 일 수 있다.
- <45> 상기 화학식 1 또는 2의 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식으로 나타내어지는 화합물들이 있다. 그러나, 하기 화합물들은 본 발명의 예시를 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 한정되는 것은 아니다.

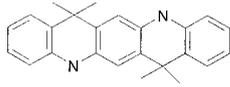
[화학식 1-1]



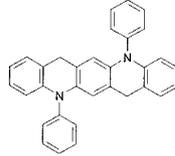
[화학식 1-2]



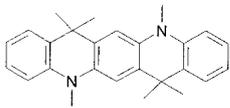
[화학식 1-3]



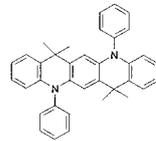
[화학식 1-4]



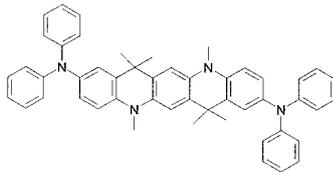
[화학식 1-5]



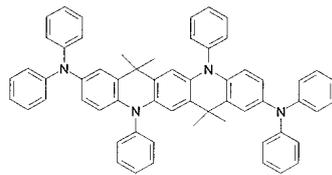
[화학식 1-6]



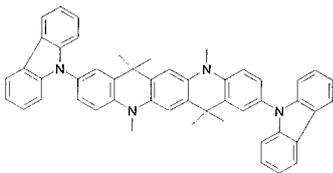
[화학식 1-7]



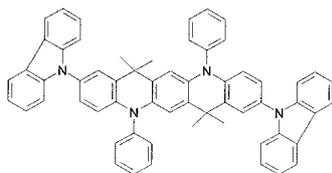
[화학식 1-8]



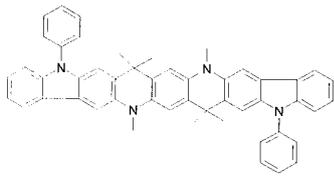
[화학식 1-9]



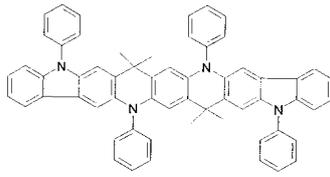
[화학식 1-10]



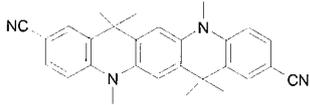
[화학식 1-11]



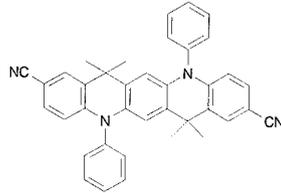
[화학식 1-12]



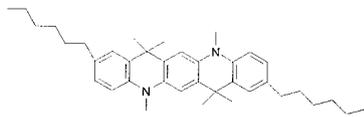
[화학식 1-13]



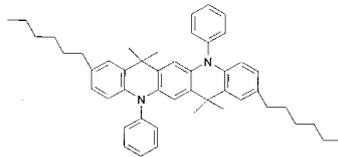
[화학식 1-14]



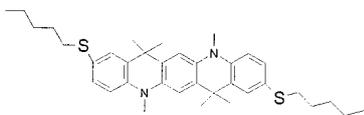
[화학식 1-15]



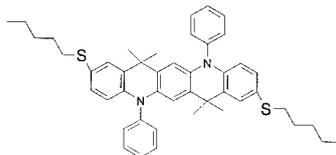
[화학식 1-16]



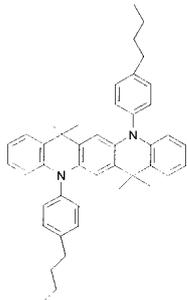
[화학식 1-17]



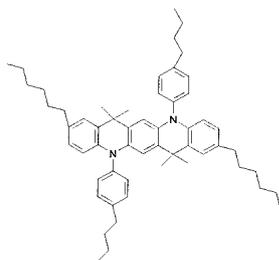
[화학식 1-18]



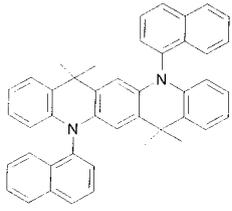
[화학식 1-19]



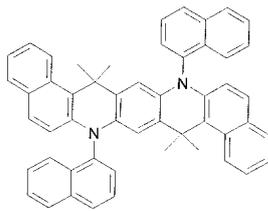
[화학식 1-20]



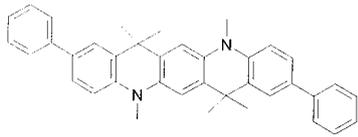
[화학식 1-21]



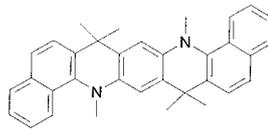
[화학식 1-22]



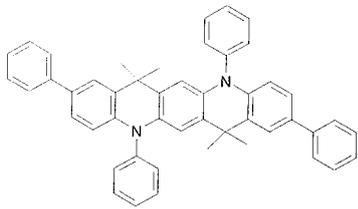
[화학식 1-23]



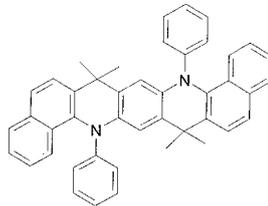
[화학식 1-24]



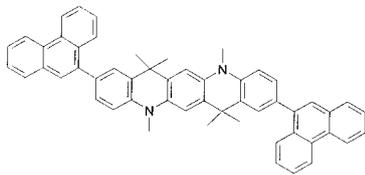
[화학식 1-25]



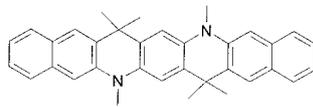
[화학식 1-26]



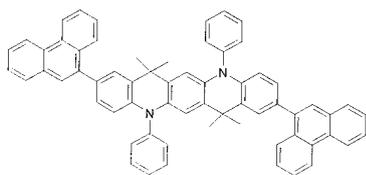
[화학식 1-27]



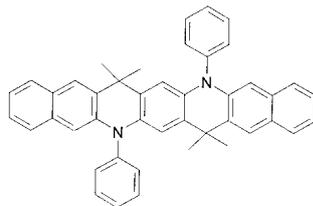
[화학식 1-28]



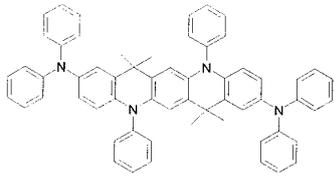
[화학식 1-29]



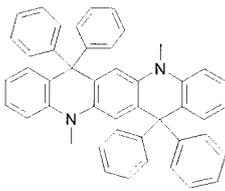
[화학식 1-30]



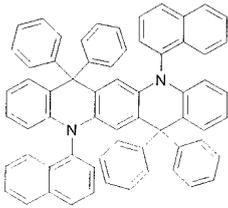
[화학식 1-31]



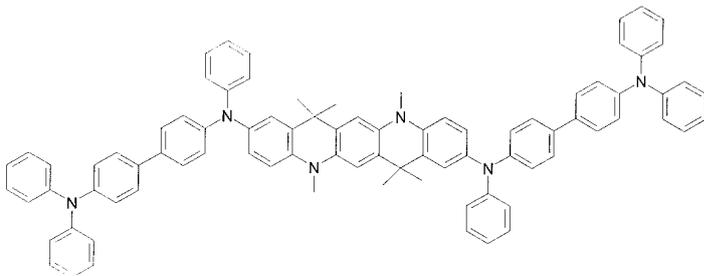
[화학식 1-33]



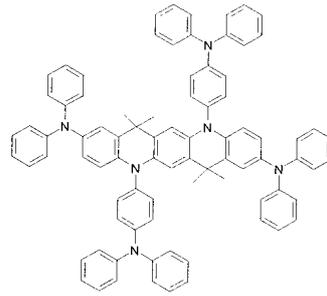
[화학식 1-35]



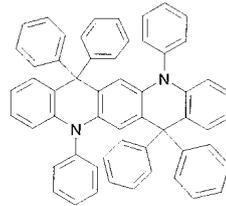
[화학식 1-37]



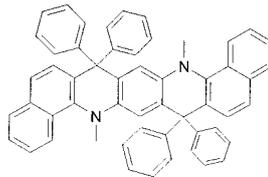
[화학식 1-32]



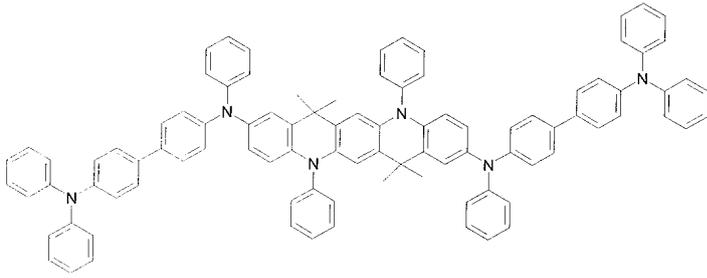
[화학식 1-34]



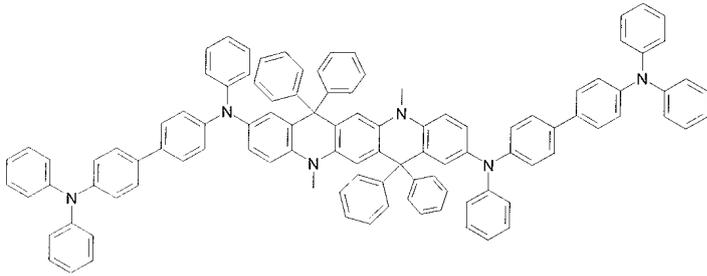
[화학식 1-36]



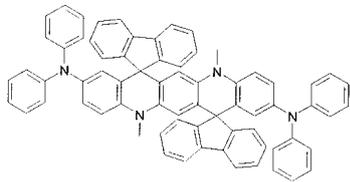
[화학식 1-38]



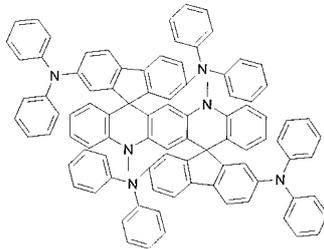
[화학식 1-39]



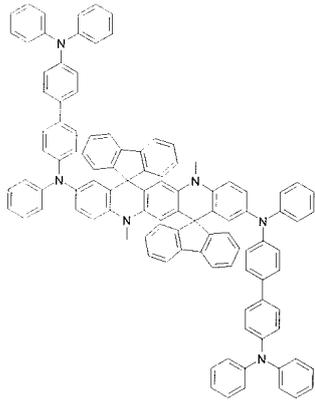
[화학식 1-40]



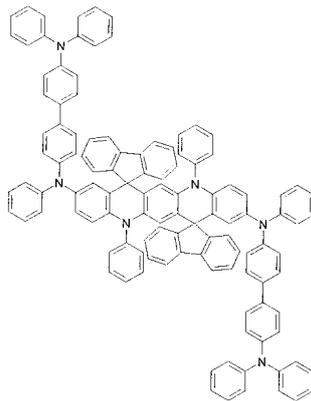
[화학식 1-41]



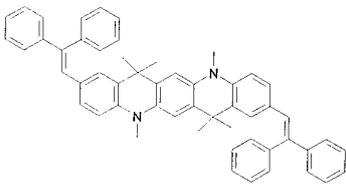
[화학식 1-42]



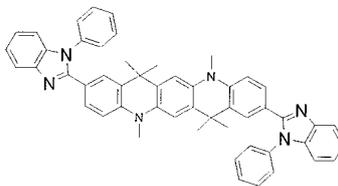
[화학식 1-43]



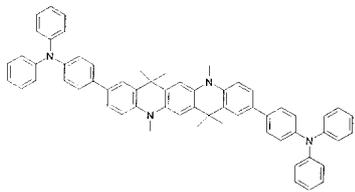
[화학식 1-44]



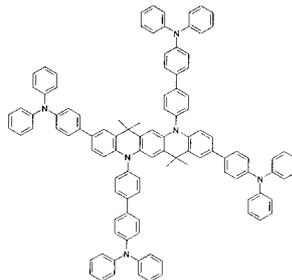
[화학식 1-45]



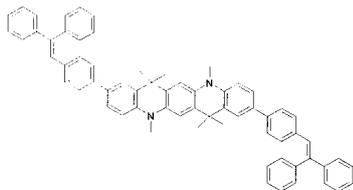
[화학식 1-46]



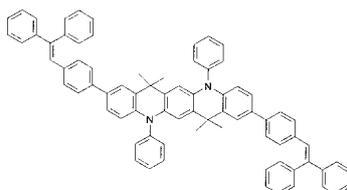
[화학식 1-47]



[화학식 1-48]

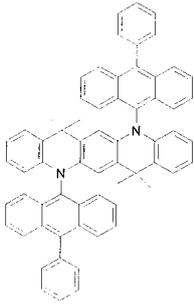


[화학식 1-49]

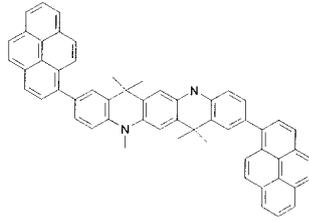




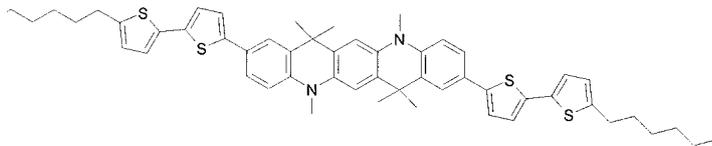
[화학식 1-58]



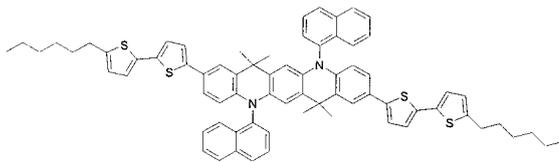
[화학식 1-59]



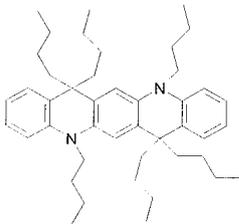
[화학식 1-60]



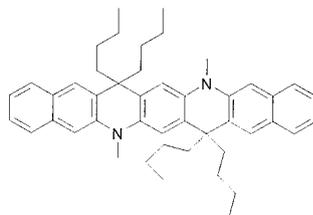
[화학식 1-61]



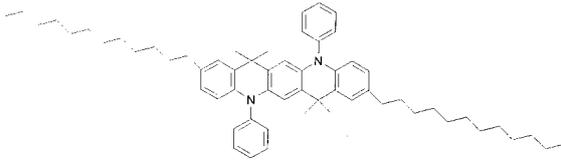
[화학식 1-62]



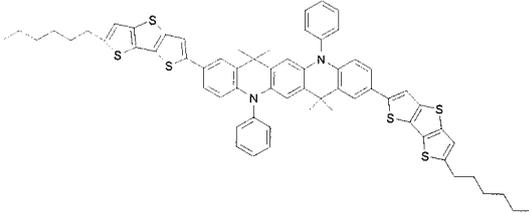
[화학식 1-63]



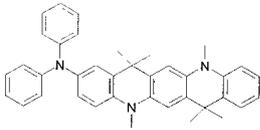
[화학식 1-64]



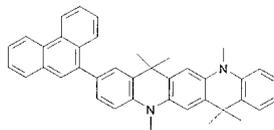
[화학식 1-65]



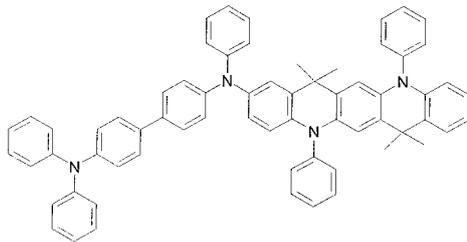
[화학식 1-66]



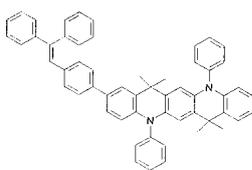
[화학식 1-67]



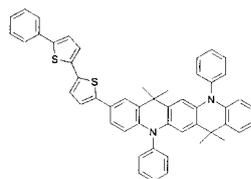
[화학식 1-68]



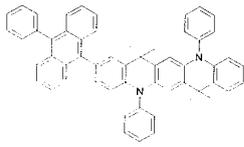
[화학식 1-69]



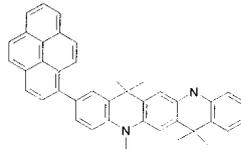
[화학식 1-70]



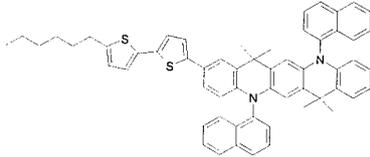
[화학식 1-71]



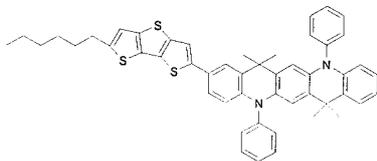
[화학식 1-72]



[화학식 1-73]



[화학식 1-74]



<55>

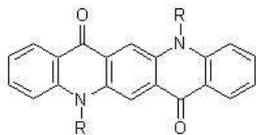
<56> 상기 화학식 1의 화합물은 상기 코어 구조에 특성이 다양한 치환기가 도입됨으로써 유기발광소자, 유기트랜지스터 및 유기태양전지와 같은 유기전자소자에서 유기 반도체 물질로 사용하기에 적합한 특성을 가질 수 있다.

<57> 구체적으로 설명하면, 상기 화학식 1의 코어 구조는 모두 고리로 연결된 상태이므로 사실상 거의 한 평면 안에 존재하게 되고, R1 내지 R4에 탄소가 연결되는 경우 이들 탄소는  $sp^3$  탄소로서 테트라헤드론(tetrahedron) 구조를 가지므로 R1 내지 R4는 코어의 평면으로부터 위와 아래로 위치하게 된다. 이와 같은 구조에서 R1 내지 R4는 분자의 팩킹(packaging) 특성에 많은 영향을 줄 수 있다. 즉, R1 내지 R4가 수소원자이거나 작은 치환체인 경우 코어 구조만으로는 상기 화학식 1의 코어 구조는 단단한 봉상(rigid rod)의 분자가 되므로 분자간 거리가 매우 가까이 위치하여 분자들은 잘 팩킹될 수 있다. 그러나, R1 내지 R4에 벌크한(bulky) 구조를 갖는 치환체가 도입되는 경우는 이들 치환체는 코어 평면으로부터 위와 아래로 튀어나오기 때문에 이들에 의해서 분자간의 팩킹은 매우 어렵게 된다.

<58> 따라서, 상기 화학식 1의 화합물은 치환기에 따라 비결정성 또는 결정성 성질을 가질 수 있다. 전술한 바와 같이, 유기발광소자에서는 유기박막이 비정질 상태를 유지하는 것이 소자의 특성을 좋게 하는데 바람직하며, 유기트랜지스터에서는 분자간 팩킹이 잘 일어나서 유기박막이 결정질 상태를 유지하는 것이 바람직하다. 그러므로, 상기 화학식 1의 화합물은 치환기에 따라 유기발광소자와 유기트랜지스터에 모두 사용되기에 적합하거나, 유기발광소자와 유기트랜지스터 중 어느 하나에 사용되기에 더 적합할 수 있다.

<59> 한편, 하기의 화학식 3으로 표시되는 퀴나크리돈은 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 물질의 R1~R4가 케톤기로 이루어진 물질이다.

**화학식 3**



<60>

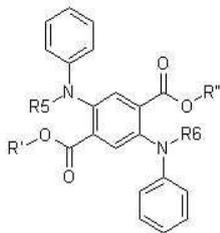
<61> 상기 화학식 3에서, R은 수소, 알킬기 또는 아릴기이다.

<62> 이 물질은 유기 발광 소자에서 녹색 발광 도판트로 널리 사용되는 물질이며 정공 주입층으로 사용한 예도 보고되고 있다. 그러나 이 물질은 R이 수소로 이루어진 물질이 처음 사용되어졌는데 이 물질은 수소와 케톤기의 수소결합으로 인해 용해도가 매우 낮아 합성 및 정제가 매우 어렵고, 분자내에 존재하는 2차 아민의 수소는 소자의 수명 특성을 현저히 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이를 개선하기 위해 R이 알킬 혹은 아릴기

로 치환된 유도체들이 개발되어 사용되고 있으나 여전히 용해도가 낮아서 합성 및 정제가 어렵다. 또한 이 물질은 분자간 결합이 커서 도판트로 사용할 경우 도핑 농도가 증가하면 발광 파장이 장파장화 되기 쉽다. 또한 이들 퀴나크리돈 유도체는 적색의 고체이므로 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 특성을 가진다. 그러므로 이들을 정공 주입층등으로 사용하는 경우 유기 발광 소자에서 발광되는 청색 혹은 녹색의 파장을 이 정공 주입물질이 흡수하게 되어 청색 혹은 녹색의 소자를 제작하기 어렵다는 단점이 있다. 그러나 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 물질은 케톤기를 제거함으로써 이러한 분자간 결합을 약화시켜 줌으로서 용해도를 증가시키고 코어구조의 물질이 흰색 고체상을 가지므로 퀴나크리돈에서와 같이 소자의 발광 파장을 흡수하는 문제를 해결할 수 있다. 또한 이 코어 구조가 청색의 발광 파장을 가지므로 이 코어에 다양한 치환체를 도입함으로써 청색부터 적색까지 다양한 파장을 가지는 물질 및 소자를 제작할 수 있다.

<63> 이와 같은 상기 화학식 1의 화합물은 하기의 화학식 4로 표시되는 물질로부터 합성할 수 있다. 즉 치환기인 R1~R4의 할로겐화 된 형태의 화합물을 리티에이션(Lithiated)시키거나 그리냐드 시약(Grignard reagent)를 만든 후, 이를 화학식 4로 표시되는 화합물을 녹인 용액에 가하여 화학식 5로 표시되는 화합물과 같은 중간체를 만든 후 이를 산조건 하에서 가열하여 최종 생성물인 상기 화학식 1의 화합물을 제조할 수 있다. 이때 화학식 4의 화합물은 퀴나크리돈의 합성의 중간체로도 사용할 수 있는 물질로서 그 제조 방법은 널리 알려져 있다.

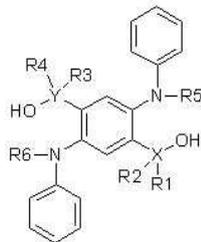
**화학식 4**



<64>

<65> 상기 화학식 4에서, R' 및 R''는 메틸기 또는 에틸기이며, R5 및 R6는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

**화학식 5**



<66>

<67> 상기 화학식 5에서, X, Y 및 R1 내지 R6는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

<68> 또한, 본 발명은 2 개 이상의 전극 및 2개의 전극 사이에 배치된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기전자소자로서, 상기 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 유기전자소자를 제공한다.

<69> 본 발명에 따른 유기전자소자는 유기물층 중 1층 이상이 상기 화학식 1의 화합물을 포함한다는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 방법과 재료를 이용하여 제조될 수 있다.

<70> 상기 화학식 1의 화합물은 진공 증착이나 용액 도포법에 의하여 소자에 적용될 수 있다. 예컨대, 상기 화학식 1-6의 화합물은 진공 증착을 이용하여 유기발광소자를 제작할 수 있을 만큼 승화 특성이 좋으며, 클로로포름, THF, 자일렌 등의 범용 용매에도 용해도가 좋아 용액도포법이 가능하다.

<71> 본 발명에 있어서, 상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기트랜지스터, 또는 유기태양전지일 수 있다.

<72> 본 발명에 따른 유기전자소자가 유기발광소자인 경우, 이는 제 1 전극, 1층 이상의 유기물층 및 제 2 전극이 순차적으로 적층된 형태를 포함하는 구조를 가질 수 있다. 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 등에서 선택되는 2 이상의 층을 포함하는 다층 구조일 수도 있으나, 이에 한정되지 않고 단층 구조일 수도 있다. 본 발명에 따른 유기발광소자의 하나의 예를 도 1에 도시하였다. 예컨대, 본 발명에 따른 유기발광소자는 스퍼터링이나 전자빔 증발과 같은 PVD(physical vapor deposition) 방법을 이용하여, 기판(1) 상에 금

속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극(2)을 형성하고, 그 위에 정공주입층(3), 정공수송층(4), 발광층(5) 또는 전자 수송층(6)과 같은 유기물층을 형성한 후, 그 위에 음극(7)을 증착시킴으로써 제조될 수 있다. 이와 같은 방법 이외에도, 기판상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기발광소자를 제조할 수도 있다.

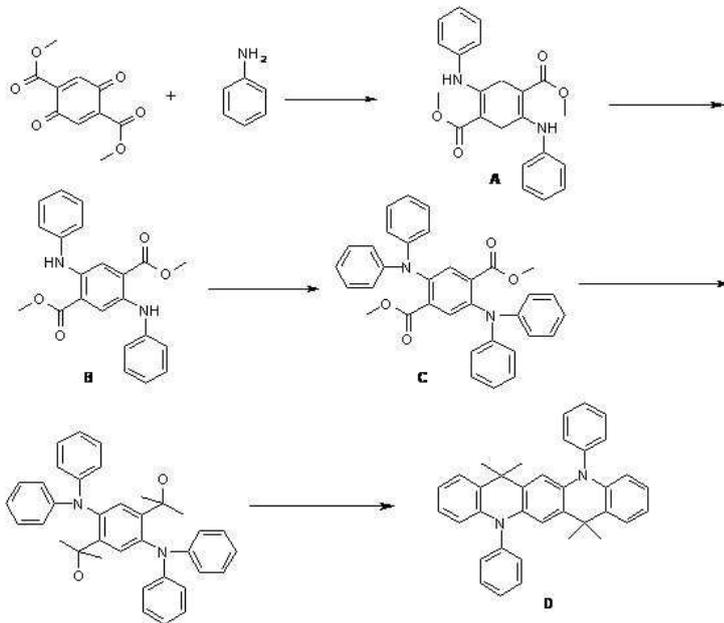
<73> 본 발명에 따른 유기전자소자가 유기트랜지스터인 경우, 그 구조는 도 2 또는 도 3의 구조일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 유기트랜지스터는 절연층(9), 게이트 전극(10), 소스 전극(11), 드레인 전극(12), 유기물층(13)을 포함하는 구조일 수 있다.

<74> 본 발명에 따른 유기전자소자가 유기태양전지인 경우, 그 구조는 도 4의 구조일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 유기태양전지는 양극(15), 전자도너층(16), 전자억셉터층(17), 음극(18)을 순차적으로 적층된 형태로 포함하는 구조일 수 있다.

<75> 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<76> **실시예**

<77> **제조예 1 : 화학식 1-6의 화합물의 제조**



<78>

<79> **화합물 A의 합성**

<80> 디메틸-1,4-시클로헥산디온-2,5-디카르복실레이트 25 g(0.1 mol)을 에탄올 200 ml 와 아세트산 100 ml에 가한 후, 여기에 아닐린(aniline) 27.3 ml (0.3 mol)을 가하였다. 이 혼합물을 2 시간 동안 끓이면서 교반한 후, 상온으로 냉각하였다. 생성된 고체를 여과하고 에탄올로 씻은 후 진공 건조하여 당량의 화합물 A를 얻었다.

<81> NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 7.38-7.10(m, 8H), 3.66(s, 3H), 3.39(s, 2H)

<82> **화합물 B의 합성**

<83> 상기 화합물 A를 클로로포름 1L에 넣고 끓여서 완전히 녹인 후, 여기에 요오드(iodine) 25.38 g (0.1 mol)과 에탄올 400 ml를 가한 후 6 시간 동안 끓이면서 교반하였다. 이어서, 용매를 감압 증류하여 제거한 후 에탄올 500 ml를 가하여 교반하였다. 생성된 고체를 여과하고 에탄올로 씻은 후 생성된 고체를 진공건조하여 화합물 B 29.5 g (78.5 % 수율)을 얻었다.

<84> NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.54(s, 2H), 7.80(s, 2H), 7.33-7.29(t, 4H), 7.14-7.12(d, 4H), 6.99-6.95(t, 2H), 3.79(s, 6H)

<85> **화합물 C의 합성**

<86> 상기 화합물 B 3.76g (10 mmol), 요오드화 벤젠(iodobenzene) 6.71 ml(60 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.764g (20mmol), 구리 (copper) 1.271g (20 mmol), 요오드화구리(copper iodide) 0.190 g(1.0 mmol)을 플라스크에 넣은 후, 150~160 °C에서 하룻동안 교반하였다. 이 반응물을 상온으로 냉각한 후 여기에 클로로포름을 가하고 교반하였다. 이 반응물을 여과하여 고체를 제거하고 여액으로부터 용매를 제거하였다. 생성된 고체에 에탄올을 가하고 1시간동안 교반한 후 여과하고 진공 건조하여 화합물 C 4.49g (85% 수율)을 얻었다.

<87> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 529

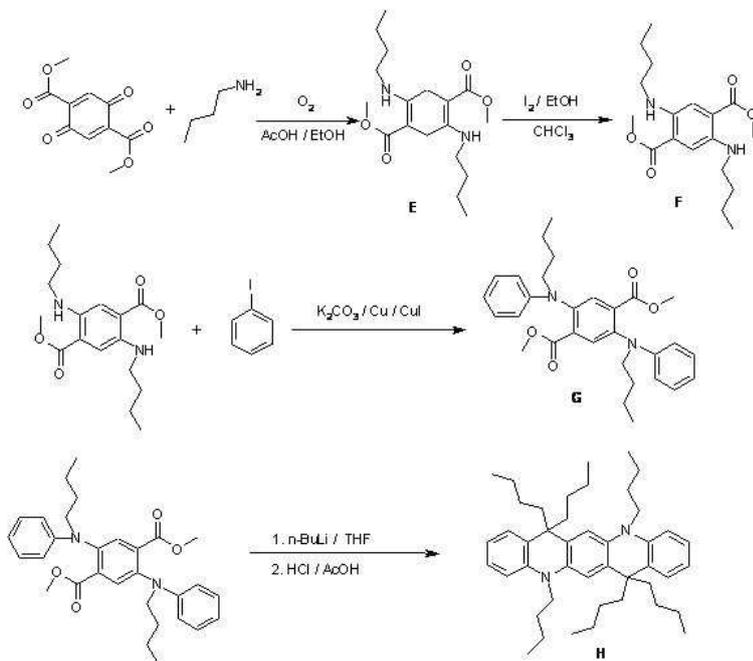
<88> **화합물 D(화학식 1-6의 화합물)의 합성**

<89> 화합물 C 2.643 g (5 mmol)을 건조된 THF에 녹인 후, 여기에 0 °C에서 메틸리튬(methyl lithium 1.6 M in hexane) 18.8 ml (30 mmol)을 천천히 가하였다. 이 반응물의 온도를 상온으로 올리고 2시간 더 교반한 후 물을 가하여 반응을 종료하였다. 생성된 노란색 고체를 여과한 후 에틸 에테르로 씻은 후 50 °C에서 진공건조하여 1.947 g 의 노란색 고체를 얻었다. 이 노란색 고체를 아세트산 20 ml에 분산시킨 후 진한 염산 20방울을 가하고 2시간 동안 120 °C에서 교반하였다. 이어서, 상온으로 냉각한 후 고체를 여과하고, 이를 에탄올과 물로 씻고 진공건조하여 화합물 D(화학식 1-6의 화합물)을 얻었다.

<90> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 493

<91> Tm : 346.06 °C

<92> **제조예 2 : 화학식 1-62의 화합물의 합성**



<93>

<94> **화합물 E의 합성**

<95> 디메틸-1,4-시클로헥산디온-2,5-카르복실레이트 10.117 g(40mmol)을 에탄올 100ml에 분산시킨 후, 여기에 n-부틸아민 7.91 ml (80 mmol)를 가하고 10분간 산소 분위기하에서 교반하였다. 여기에 아세트산 50ml를 가한 후 공기중에서 3일간 끓이면서 교반하였다. 이어서, 상온으로 냉각한 후 여과하고 에탄올로 씻었다. 이 반응물을 진공건조하여 화합물 E 11.46 g(84.65% 수율)을 얻었다.

<96> **화합물 F의 합성**

<97> 상기 화합물 E 11.46g (40mmol)을 클로로포름 200ml에 녹인 후, 여기에 요오드 10.15 g(40mmol)과 에탄올 100ml를 가하고 5시간 동안 끓이면서 교반하였다. 이어서, 상온으로 냉각한 후, 물을 가하고 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 물을 제거하고 용매를 제거한 후 얻어진 고체에 에탄올을 가하여 분산시켜 하룻동안 교반하였다. 반응물을 여과한 후 에탄올로 씻고 진공 건조하여 화합물 F 2.6g ( 19.3% 수율)을 얻었다.

<98> **화합물 G의 합성**

<99> 화합물 F 2.6 g(7.73 mmol), 요오도벤젠(iodobenzene) 10ml, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.14g(15.46 mmol; 2 당량), 구리 0.982 g(15.46 mmol; 2 당량), 요오드화구리 0.15 g(0.773 mmol; 10 mol%)를 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 4 일간 끓이면서 교반하였다. 이 반응물을 상온으로 냉각한 후 여과하고, 고체를 THF로 씻어준 후 앞의 여액과 합하여준 후 이로부터 용매를 제거하였다. 컬럼 분리하여 생성물을 얻은 후 에탄올에 분산하여 한시간 동안 교반하였다. 이어서, 여과하고 진공건조하여 2.31 g (61.2% 수율)의 오렌지색 생성물인 화합물 G를 얻었다.

<100> **화합물 H(화학식 1-62의 화합물)의 합성**

<101> 질소 분위기 하에서 화합물 G 1.955g (4.0 mmol)을 정제한 THF 20 ml에 가한 후, 0 °C에서 n-BuLi (2.5M in hexane) 8ml (20mmol)을 천천히 가하였다. 이어서, 30분간 동일 온도에서 교반한 후 상온으로 온도를 올려 2시간 더 교반하였다. 여기에 물을 가하여 반응을 종료한 후 에틸아세테이트를 가하여 추출하였다. 반응물로부터 용매를 제거한 후, 얻어진 물질에 아세트산 20ml와 진한 염산 20방울을 가하고 4시간 동안 끓이면서 교반하였다. 반응물을 상온으로 냉각한 후 용매를 제거하고 나머지 물질에 에틸 아세테이트를 가하여 실리카겔을 통과시켰다. 실리카겔을 통과한 물질로부터 용매를 제거하고 남아있는 액체를 에탄올에 분산시키고 끓이면서 교반하였다. 반응물을 여과하고 진공건조하여 0.11g (4.4% 수율)의 화합물 H(화학식 1-62의 화합물)을 얻었다.

<102> MS : [M+H]<sup>+</sup> = 622

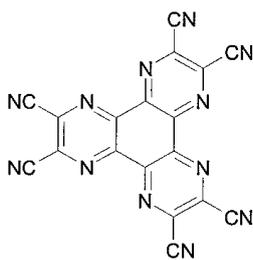
<103> **[유기발광소자의 제조]**

<104> **실험예 1 :**

<105> ITO(indium tin oxide)가 1000 Å의 두께로 박막 코팅된 유리 기판 (corning 7059 glass)을 세제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 이 때 세제로는 Fischer Co.의 제품을 사용하였으며 증류수로는 Millipore Co. 제품의 필터(Filter)로 2 차로 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30 분간 세척한 후, 증류수로 2 회 반복하여 초음파 세척을 10 분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후, 이소프로필알콜, 아세톤 및 메탄올의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시켰다. 질소 플라즈마를 이용하여 14 mtorr의 압력에서 85 W으로 상기 기판을 5 분간 건식 세정한 후 진공 증착기로 기판을 이송시켰다.

<106> 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에 n-형 유기물인 하기 화학식의 헥사니트릴 헥사아자트리페닐렌(hexanitriple hexaazatriphenylene: 이하 HAT라 함)을 80 Å의 두께로 열 진공 증착하여, ITO 도전층 및 n형 유기물을 갖는 양극을 형성하였다.

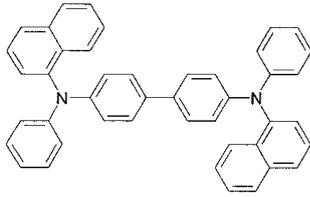
[HAT]



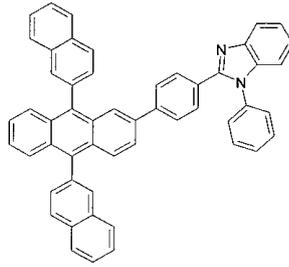
<107>

<108> 상기 양극 위에 상기 화학식 1-6의 화합물(800 Å)을 진공증착하여 정공주입층을 형성시켰다. 상기 정공 주입층 위에 하기 화학식으로 표시되는 NPB를 300 Å 두께로 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 상기 정공수송층 위에 Alq<sub>3</sub>를 300 Å의 두께로 진공 증착하여 발광층을 형성시켰다. 상기 발광층 위에 하기 화학식의 전자수송층 물질을 200 Å의 두께로 증착하여 전자수송층을 형성하였다.

[NPB]



[전자수송층 물질]



<109>

<110>

상기 전자수송층 위에 순차적으로 12 Å 두께의 리튬 플루오라이드(LiF)와 2000 Å 두께의 알루미늄을 증착하여 음극을 형성하였다.

<111>

상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 0.3~0.8 Å/sec로 유지하였다. 또한, 음극의 리튬플루오라이드는 0.3 Å/sec, 알루미늄은 1.5~2.5 Å/sec의 증착 속도를 유지하였다. 증착시 진공도는  $1\sim3 \times 10^{-7}$ 로 유지하였다.

<112>

제조된 소자는 순방향 전류밀도 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 4.49 V의 전계를 보였으며, 1.79 lm / W의 광 효율을 보이는 녹색의 발광을 나타내었다. 이와 같이 소자가 상기 구동 전압에서 작동하여 발광을 한다는 것은 상기 화학식 1-6의 화합물이 정공수송 역할을 하고 있다는 것을 나타낸다.

<113>

**실험예 2 :**

<114>

n-도핑된 실리콘 웨이퍼를 기판 및 게이트 전극으로 사용하고 이 위에 열처리에 의해 성장 제조된 실리콘 옥사이드(300 nm)를 게이트 절연막으로 사용하였다. 이 게이트 절연막 위에 전자빔(e-beam)을 이용하여 금으로 된 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하였다. 상기와 같이 준비된 기판을 HMDS (헥사메틸디실라잔; hexamethyldisilazane)로 처리하였다. 상기와 같이 소스 전극과 드레인 전극이 형성된 기판위에 상기 화학물 1-6 (500 Å)을 진공 증착하여 유기 반도체층을 형성하였다. 이때 유기 반도체 물질은 진공도  $1 \times 10^{-6}$  torr 압력 하에 0.3 Å/sec의 속도를 유지하였다. 또한 이때 유기 트랜지스터의 채널 폭과 길이는 각각 1mm와 100 μm이었다.

<115>

상기와 같이 제작된 트랜지스터는 특성 그래프를 도 6에 나타내었다. 이때 포화 영역에서의 전하 이동도는  $7 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/Vs으로 계산되었다.

<116>

도 5는 상기 화학식 1-6의 화합물을 진공증착한 후 표면을 AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 분석한 것이다.

<117>

도 5에 나타난 바와 같이, 화학식 1-6의 화합물은 매우 결정화가 잘 일어나 있음을 알 수 있다.

**발명의 효과**

<118>

본 발명의 화합물은 신규한 화합물로서, 코어 구조에 다양한 치환기가 도입됨으로써 유기발광소자, 유기트랜지스터 및 유기태양전지와 같은 유기전자소자에 사용되기 위한 요건, 예컨대 적절한 에너지 준위, 전기 화학적 안정성 및 열적 안정성 등을 만족시킬 수 있고, 치환기에 따라 비결정성 또는 결정성의 성질을 가질 수 있어 각 소자에서 개별적으로 요구되는 요건도 만족시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 화합물은 상기와 같은 유기전자소자에서 다양한 역할을 할 수 있으며, 유기전자소자에 적용시 소자의 구동전압을 낮추고, 광 효율을 향상시키며, 화합물의 열적 안정성에 의하여 소자의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

<1>

도 1은 기판(1), 양극(2), 정공 주입층 (3), 정공 수송층(4), 발광층(5), 전자 주입층(6), 음극(7)로 이루어진 유기발광소자의 예를 도시한 것이다.

<2>

도 2는 기판(8), 절연층(9), 게이트전극(10), 소스 전극(11), 드레인 전극(12), 유기물층(13)으로 이루어진 하부접촉방식(bottom contact type) 유기 박막 트랜지스터 소자의 예를 도시한 것이다.

<3>

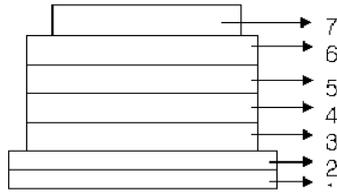
도 3은 기판(8), 절연층(9), 게이트전극(10), 소스 전극(11), 드레인 전극(12), 유기물층(13)으로 이루어진 상

부접촉방식(top contact type) 유기 박막 트랜지스터 소자의 예를 도시한 것이다.

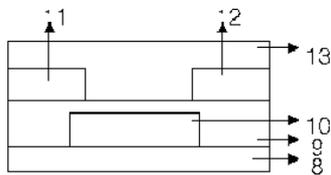
- <4> 도 4는 기판(14), 양극(15), 전자도너층(16), 전자억셉터층(17), 음극(18)로 이루어진 유기태양전지의 예를 도시한 것이다.
- <5> 도 5는 제조예 1에서 제조된 화학식 1-6의 화합물의 박막의 표면분석 결과이다.
- <6> 도 6은 제조예 1에서 제조된 화합물 1-6의 화합물을 유기 반도체로 사용한 유기 트랜지스터의 특성 그래프를 나타낸 도이다.

**도면**

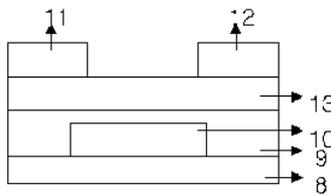
**도면1**



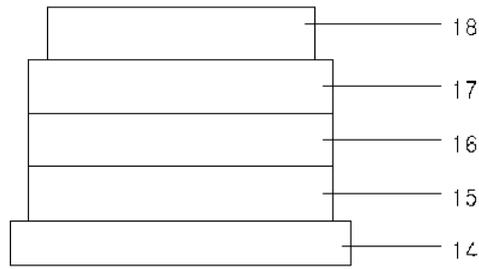
**도면2**



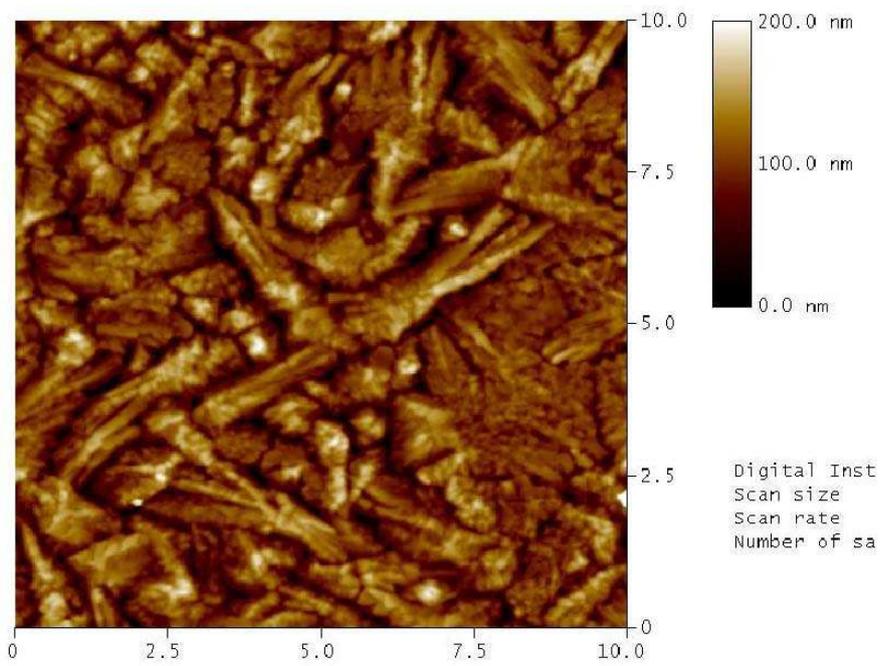
**도면3**



도면4



도면5



도면6

