



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월06일
(11) 등록번호 10-0783273
(24) 등록일자 2007년11월30일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) *C07D 401/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0134596

(22) 출원일자 2006년12월27일

심사청구일자 2006년12월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR100377573 B1

(73) 특허권자

엘지.필립스 엘시디 주식회사

서울 영등포구 여의도동 20번지

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김성희

서울 동작구 사당1동 1034-24 25/2 1층

최동훈

서울 성북구 돈암동 한신아파트 112-504

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

허용록

전체 청구항 수 : 총 10 항

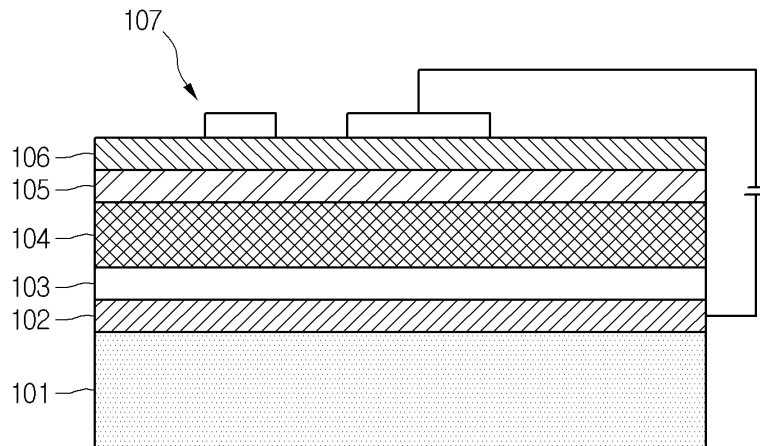
심사관 : 손창호

(54) 신규한 발광 텐드리머, 이의 중간체 및 이의 제조 방법.

(57) 요약

본 발명은 발광 텐드리머, 이의 중간체 및 이들의 제조방법에 관한 것으로, 발광 텐드리머는 광을 발생시키는 발광체 화합물의 주변에 집광기능을 가지는 아진계 유도체, 카바졸계 유도체 및 이들의 혼합물 중 어느 하나로 이루어진 텐드론을 구비함으로써, 유기발광다이오드 소자의 발광 효율을 향상시킬뿐만 아니라, 유기발광다이오드 소자의 유기발광층을 습식공정으로 형성할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

진정일

서울 광진구 구의2동 35-41

조민주

서울 성북구 안암동2가 126-2

유영준

충북 충주시 호암동 690-19번지

김고운

서울 성북구 안암동3가 132-1

채기성

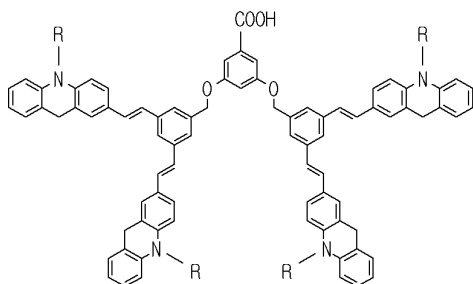
인천 연수구 동춘동 한양1차APT 111-607

특허청구의 범위

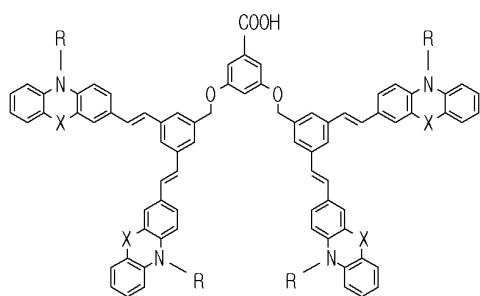
청구항 1

아진계 유도체, 카바졸계 유도체 및 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함하며, 하기 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나로 표시되는 발광 덴드리머의 중간체.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에 있어서,

X는 S 또는 O이며, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

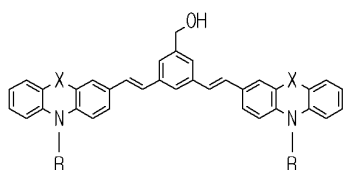
청구항 2

(a) 하기 화학식 3의 화합물을 브롬화시켜 하기 화학식 4의 화합물을 형성하는 단계;

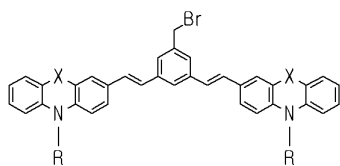
(b) 상기 화학식 4의 화합물을 3,5-디하이드록시-벤조익에시드메틸에스터와 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 화학식 5의 화합물을 카르복실화시키는 단계를 포함하는 발광 덴드리머의 중간체의 제조 방법.

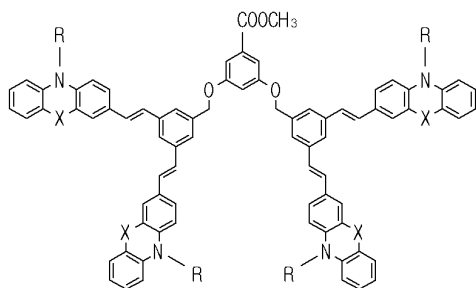
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 3, 4, 5에 있어서,

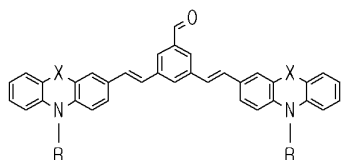
X는 O 또는 S이며, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

(a) 단계 이전에 하기 화학식 6의 화합물을 하이드록실화시켜 상기 화학식 3의 화합물을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 덴드리머의 중간체 화합물의 제조 방법.

[화학식 6]



상기 화학식 6에 있어서,

X는 O 또는 S이며, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

청구항 4

발광체 화합물로 이루어진 코아; 및

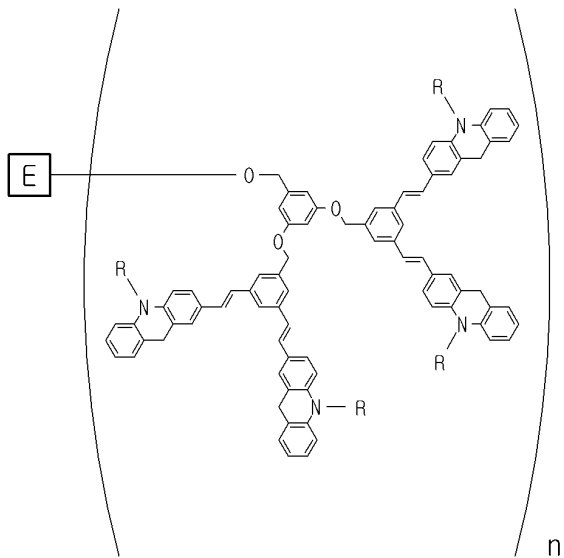
상기 코아를 감싸며, 아진계 유도체, 카바졸계 유도체 및 이들의 혼합물 중 어느 하나로 이루어진 덴드론을 포함하는 발광 덴드리머.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 발광 덴드리머는 하기 화학식 7로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 덴드리머.

[화학식 7]



상기 화학식 7에 있어서,

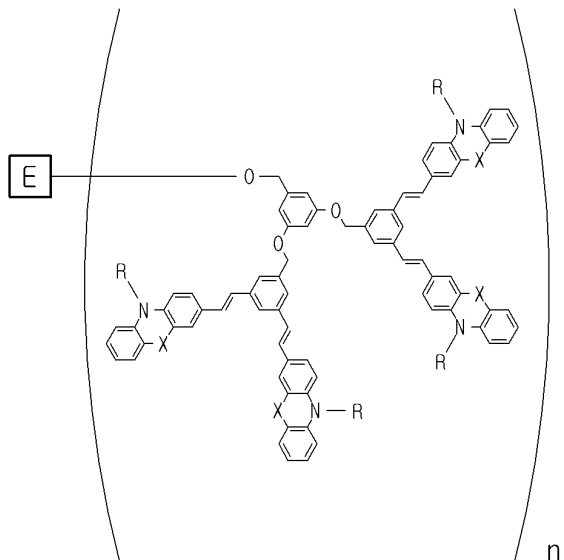
E는 발광체 화합물이고, n은 1 또는 2이며, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 발광 덴드리머는 하기 화학식 8로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 덴드리머.

[화학식 8]



상기 화학식 8에 있어서,

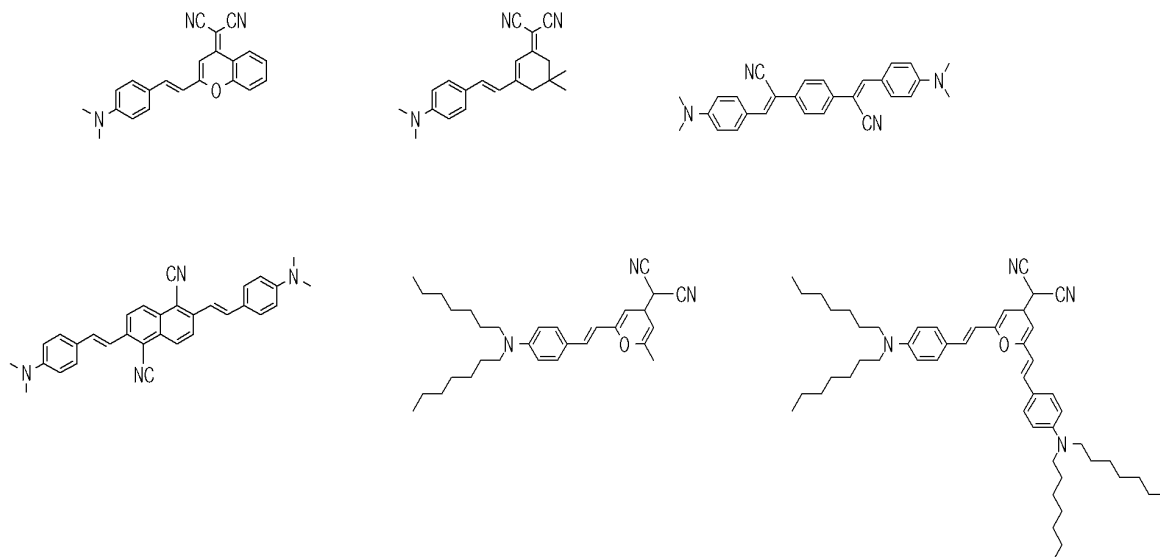
E는 발광체 화합물이고, n은 1 또는 2이며, X는 O 또는 S이다. 또한, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 발광체 화합물은 하기 화학식 9로 표시된 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 테드리머.

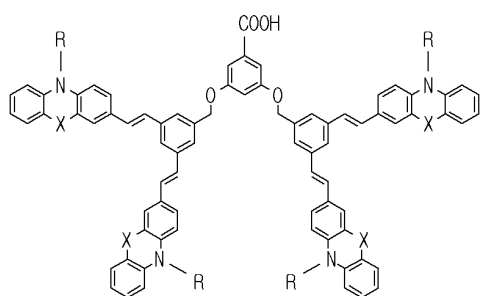
[화학식 9]



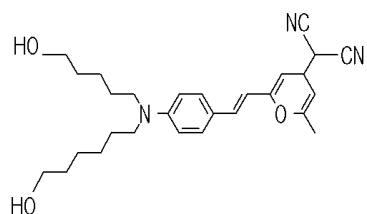
청구항 8

하기 화학식 2로 표시된 화합물 및 하기 화학식 10으로 표시된 화합물을 축중합시키는 단계를 포함하는 발광 테드리머의 제조 방법.

<화학식 2>



<화학식 10>



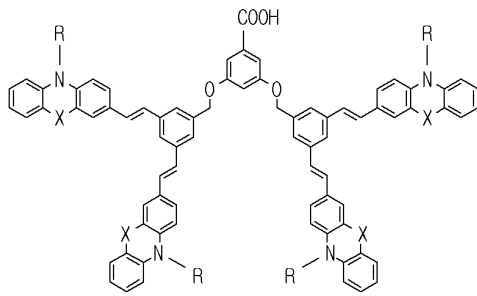
상기 화학식 2 및 10에 있어서,

X는 O 또는 S이고, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

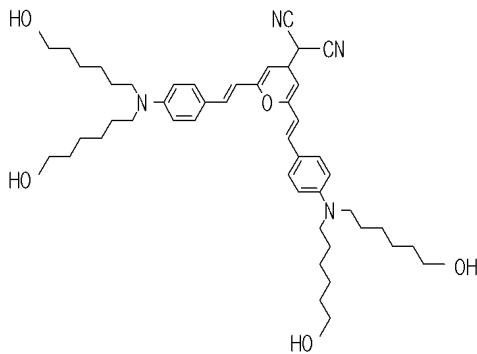
청구항 9

하기 화학식 2로 표시된 화합물 및 하기 화학식 11로 표시된 화합물을 축중합시키는 단계를 포함하는 발광 테드리머의 제조 방법.

<화학식 2>



<화학식 11>



상기 화학식 2 및 11에 있어서,

X는 S 또는 O이고, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬이다.

청구항 10

제 4항의 발광 텐드리머로부터 제조된 유기발광다이오드 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <13> 본 발명은 발광 텐드리머에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로 유기발광다이오드 소자의 발광 효율을 향상시킬 수 있는 발광 텐드리머 및 이의 중간체 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.
- <14> 21세기에 들어와서 정보화 사회로의 움직임이 더욱 가속화되고 있으며 이에 따라 정보를 언제 어디서나 주고받을 수 있어야 하는 필요성에 증대되고 있다. 이에 따라, 오늘날, 정보 디스플레이는 기존의 CRT 디스플레이로부터 평판 디스플레이로 비중이 점차 옮겨가고 있는 추세이다.
- <15> 평판 디스플레이 중 유기발광다이오드 소자는 저전압구동, 자기발광, 경량박형, 광시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 갖고 있어, 차세대 디스플레이로서 급성하고 있다.
- <16> 유기발광다이오드 소자는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 유기발광층을 포함한다.
- <17> 유기발광다이오드 소자는 유기발광층에 음극과 양극을 통하여 각각 주입된 전자와 정공이 여기자를 형성하고, 상기 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생한다. 이는 1963년에 Pope등에 의해 anthracene의 단결정으로부터 처음 발견되었으며, 이러한 연구로부터 유기물에서의 전하이동 메커니즘이나 전기발광특성 등에 관하여 많은

이해를 할 수 있었다. 그러나, 그 소자의 효율이나 수명이 매우 낮았다. 그 후 1987년에 Kodak사의 Tang 등에 의하여 발광층과 전하수송층으로 각각 Alq3와 TPD라는 이중층 단분자 유기물 박막을 형성하여 효율과 안전성이 개선된 녹색의 발광현상을 발견하였다. 이후로 단분자를 이용한 유기 전기발광 디스플레이를 개발하려는 노력이 본격적으로 시작되었으며, 1990년에 영국 Cambridge대학에서 PPV라는 p-공액성 고분자 박막으로부터 전기발광 특성을 관찰하여 고분자를 이용한 유기 전기발광 디스플레이를 개발하려는 연구가 진행되고 있다.

<18> 이 중 적색 발광은 낮은 효율과 불충분한 색순도로 인하여 이용하는 데 많은 어려움이 있었다. 보통 적색발광 물질로는 DCM과 그 물질의 줄로리딜(julolidyl) 유도체인 DCJ가 처음 사용되었다. (Appl. Phys. Lett., Vol. 65, page 3610(1989) 참조) 그 이후 삼원색 중 가장 낮은 효율을 보이는 적색이 천연색 표시 소자 구현에 가장 큰 문제점으로 대두 되었다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 좀 더 효율이 높은 발광 물질을 개발하여 왔다. DCM 단분자를 이용한 적색 발광 소자는 도핑 농도가 증가함에 따라 소자의 효율이 급격히 감소하는 것으로 알려졌다. (Chem. Phys. Lett. Vol. 287, page 455 (1998) 및 Thin Solid Films, Vol. 363, page 327 (2000) 참조) 따라서, 효율이 높은 형광 물질을 얻는 것도 중요하지만, 순수한 적색 소자를 구현 가능한 형광 물질이 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

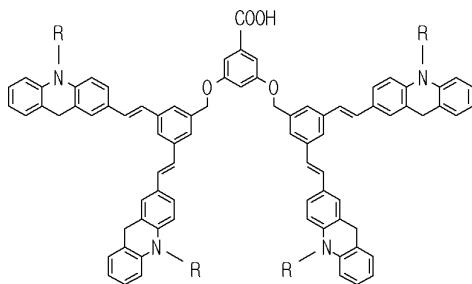
<19> 본 발명의 하나의 목적은 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 갖는 신규한 발광 덴드리머 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 다른 목적은 상기 발광 덴드리머를 형성하기 위한 중간체 화합물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

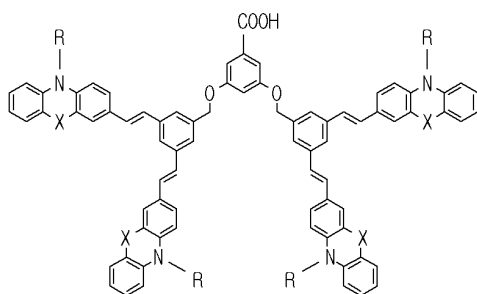
<21> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 발광 덴드리머의 중간체를 제공한다. 상기 중간체는 아진계 유도체, 카바줄계 유도체 및 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함하며, 하기 화학식 1 및 화학식 2 중 어느 하나로 표시된다.

화학식 1



<22>

화학식 2

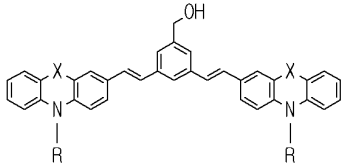


<23>

<24> 상기 화학식 1 및 2에 있어서, X는 S 또는 O이다. 또한, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

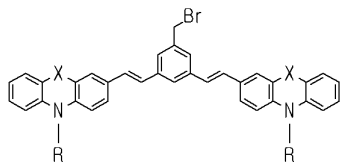
<25> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 일 측면은 발광 덴드리머 화합물의 중간체의 제조 방법을 제공한다. 상기 제조 방법은 (a) 하기 화학식 3의 화합물을 브롬화시켜 하기 화학식 4의 화합물을 형성하는 단계, (b) 상기 화학식 4의 화합물을 3,5-디하이드록시-벤조익에시드메틸에스터와반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 형성하는 단계 및 (c) 상기 화학식 5의 화합물을 카르복실화시키는 단계를 포함한다.

화학식 3



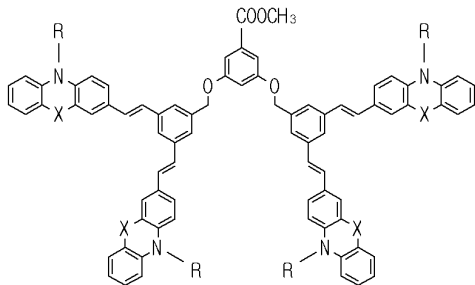
<26>

화학식 4



<27>

화학식 5



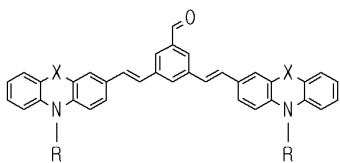
<28>

<29> 상기 화학식 3, 4, 5에 있어서,

<30> X는 O 또는 S이다. 또한, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

<31> 상기 화학식 3의 화합물은 화학식 6의 화합물을 하이드록실화시켜서 형성할 수 있다.

화학식 6



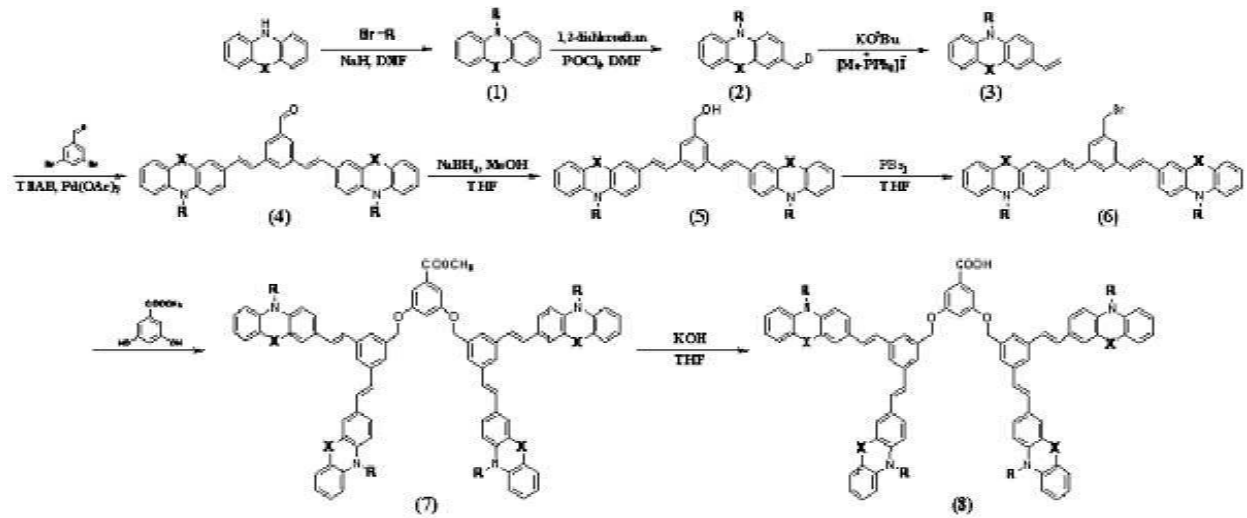
<32>

<33> 상기 화학식 6에 있어서,

<34> X는 O 또는 S이다. 또한, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

<35> 구체적으로, 하기 반응식 1을 통해, 발광 덴드리머의 중간체를 형성할 수 있다.

반응식 1



<36>

<37> 상기 반응식1에 있어서, X는 O 또는 S이다. 또한, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

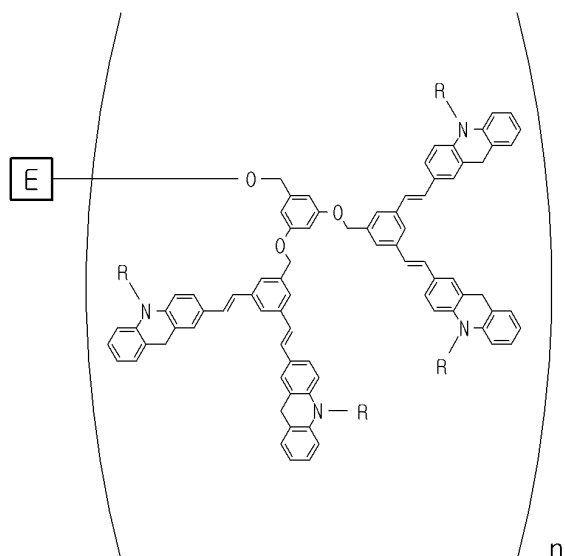
<38> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 발광 덴드리머를 제공한다. 상기 발광 덴드리머는 발광체 화합물로 이루어진 코아 및 상기 코아를 감싸며, 아진계 유도체, 카바졸계 유도체 및 이들의 혼합물 중 어느 하나로 이루어진 덴드론을 포함한다.

<39> 종래, 발광 덴드리머 화합물 중 덴드론은 발광체인 코아를 감싸도록 배치되어, 코아의 입체장애를 일으켜 코아들간의 상호작용을 억제하는 역할을 하게 되지만, 덴드론의 밀도로 인해 발광 덴드리머 화합물의 유전 상수가 증가하는 문제점이 있었다. 이로 인하여, 종래 발광 덴드리머 화합물을 이용한 유기발광다이오드 소자는 구동전압이 높아지게 되며, 이와 동시에 발광 효율이 낮아지게 되었다.

<40> 그러나, 본 발명은 아진계 유도체 또는 카바졸계 유도체등과 같은 집광 기능이 있는 덴드론을 상기 발광체 화합물과 결합시킴으로써, 발광 효율을 향상시키며, 구동 전압을 낮출 수 있다. 이는, 아진계 유도체 또는 카바졸계 유도체는 상기 발광체 화합물이 발광할 수 있는 에너지를 전이하기 때문이다.

<41> 상기 발광 덴드리머는 하기 화학식 7 및 화학식 8로 표시될 수 있다.

화학식 7

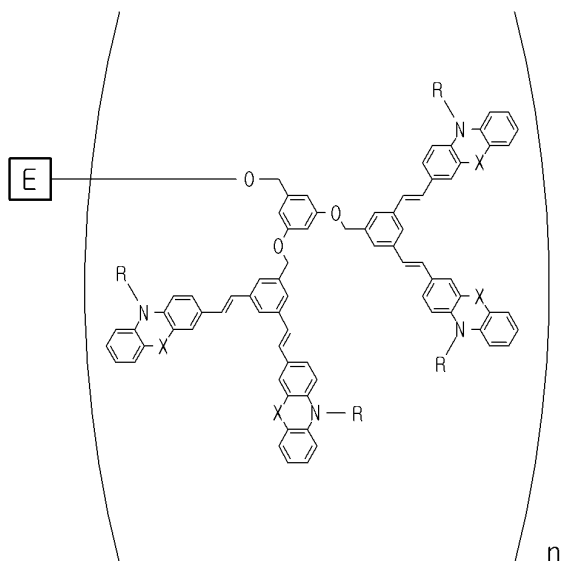


<42>

<43> 상기 화학식 7에 있어서,

<44> E는 발광체 화합물이다. n은 1 또는 2이다. R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

화학식 8



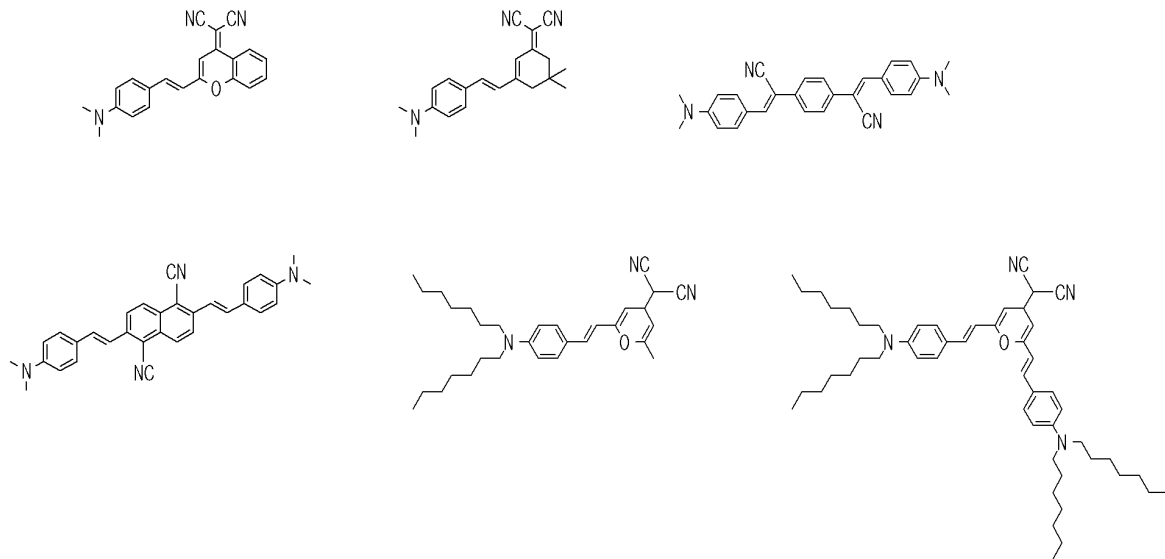
<45>

<46> 상기 화학식 8에 있어서, E는 발광체 화합물이다. n은 1 또는 2이다. X는 O 또는 S이다. R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

<47> 이때, R은 지방족 탄화수소 또는 방향족화합물을 나타낼 수 있다. 여기서, R이 지방족 탄화수소일 경우 C1 내지 C6이다. 이는, C7 이상일 경우 유리전이온도(Tg)가 낮아져 소자로써 사용하기 어렵기 때문이다. 또한, R이 방향족화합물인 경우 C6 내지 C10이다. 이는, R이 C11 이상일 경우 용해도가 낮아져 습식공정이 불가능해지기 때문이다.

<48> 상기 발광체 화합물은 하기 화학식 9로 표시된 화합물들 중 어느 하나일 수 있다.

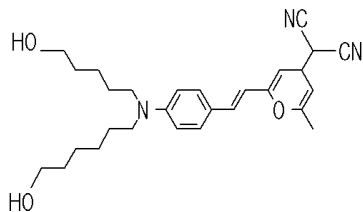
화학식 9



<49>

<50> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 발광 덴드리머의 제조 방법을 제공한다. 상기 제조 방법은 상기 화학식 2의 화합물 및 화학식 10의 화합물을 축중합시키는 단계를 포함한다.

화학식 10



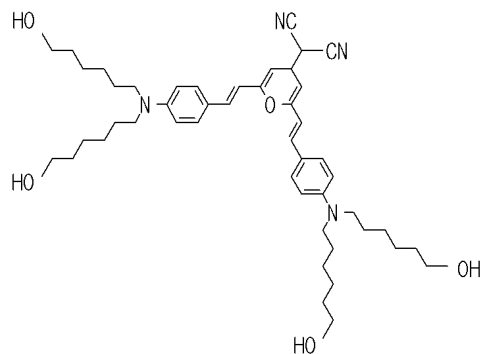
<51>

<52> 상기 화학식 10에 있어서,

<53> X는 O 또는 S이고, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

<54> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 발광 덴드리머의 제조 방법을 제공한다. 상기 제조 방법은 상기 화학식 2의 화합물 및 상기 화학식 11의 화합물을 축중합시키는 단계를 포함한다.

화학식 11

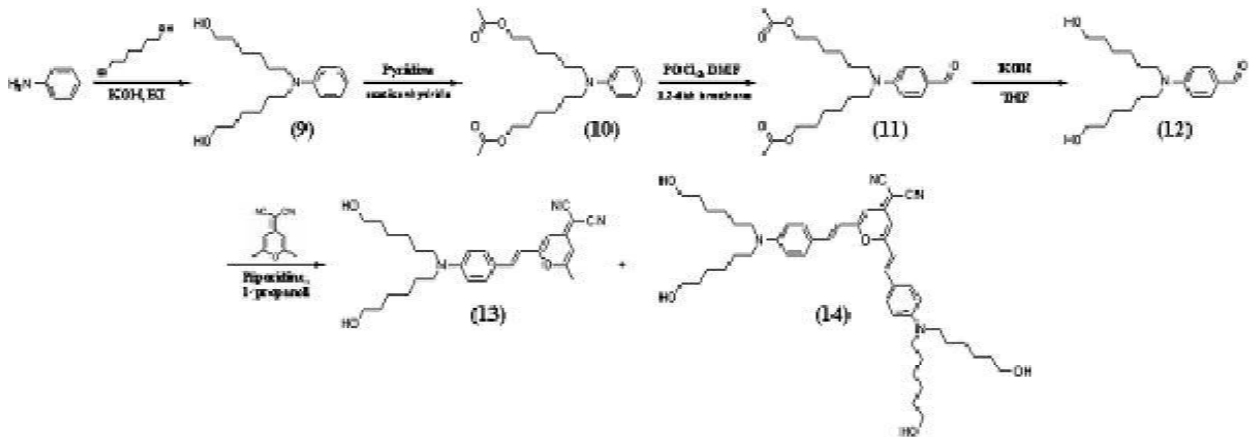


<55>

<56> 상기 화학식 11에 있어서, X는 O 또는 S이고, R은 C1 내지 C10의 알킬이다.

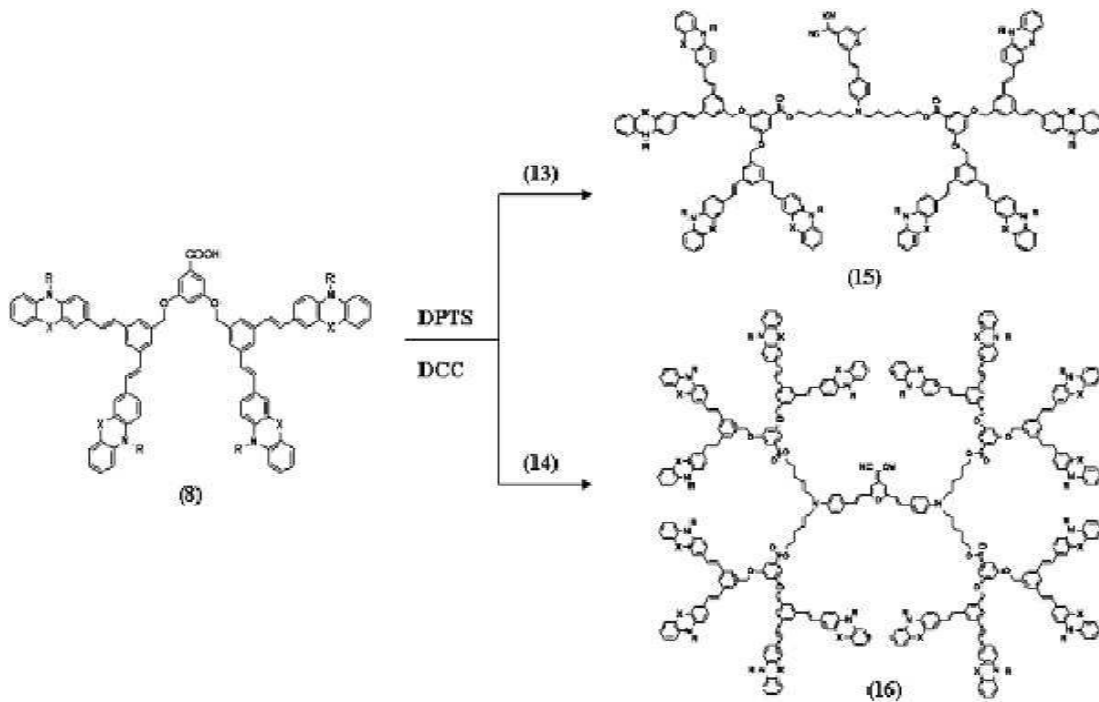
<57> 구체적으로, 상기 반응식 1, 하기의 반응식 2 및 3에 따라서, 발광 텐드리머를 형성할 수 있다.

반응식 2



<58>

반응식 3



<59>

<60> 상기 반응식 1, 2, 3에 있어서, X는 O 또는 S이고, R은 C1 내지 C10의 알킬기이다.

<61> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 발광 텐드리머가 적용된 유기발광다이오드 소자의 단면도이다.

<62> 도 1을 참조하면, 유기 전기발광 소자는 기판(101)이 배치되어 있다. 기판(101)은 유리, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트등일 수 있다.

<63> 기판(101)상에 투명전극(102)이 배치되어 있다. 투명전극(102)은 산화인듐(indium oxide), 산화주석(tin oxide), 산화아연(zinc oxide) 또는 이들의 혼합물을 원하는 투과율과 전도성에 따라 적정 비율로 스퍼터링 방법으로 형성된다. 상기 투명 전극(102)상에 투명전극에서 발생하는 정공의 주입을 원활하게 하는 정공 주입층(103)이 배치되어 있다. 정공 주입층(103)상에 전자와 정공이 재결합하여 광을 발생하는 유기 발광층(104)이 배치되어 있다. 유기 발광층(104)은 집광기능을 갖는 텐드론을 구비하는 발광 텐드리머를 포함한다. 즉, 유기 발광층(104)은 발광체 화합물로 이루어진 코어 및 상기 코어를 감싸며, 아진계 유도체, 카바졸계 유도체 및 이들의 혼합물 중 어느 하나로 이루어진 텐드론을 포함하는 발광 텐드리머를 포함한다. 이로써, 소자의 발광 효율을 향상시키며, 구동 전압을 낮출 수 있다.

- <64> 유기 발광층(104)내에서 전자와 정공의 만날 확률을 높여주는 정공저지층(105)이 유기 발광층(104)에 배치되어 있다. 또한, 정공저지층(105)상에 높은 발광효율을 얻기 위해 전하이동 속도를 향상시켜주는 전자 수송층(106)이 배치되어 있다.
- <65> 전자수송층(106)상에 LiF와 같은 불소화합물의 부도체를 10nm이하의 박막으로 절연층으로 입히고, 상기 절연층 위에 금속전극(107)이 배치되어 있다.
- <66> 이하, 구체적인 실시예들을 예시적으로 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 이하의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.
- <67> 실시예 1 : 10-헥실-10H-페녹시아진 (10-Hexyl-10H-phenothiazine)의 합성 (1)
- <68> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 디메틸포름아마이드(150mL)에 소듐하이드라이드 3.96g(0.17mol)을 넣고 교반한 후 페녹시아진 30g(0.15mol)을 디메틸포름아마이드(50mL)에 녹여 첨가하였다. 여기에 1-브로모헥산 37g(0.23mol)을 천천히 적가한 뒤, 혼합물을 실온에서 3시간 교반 반응시켰다. 반응물을 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 에틸아세테이트를 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 액체의 표제물질 35.68g을 얻었다.
- <69> 수율 84%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.13 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 7.12 (d, *J*=7.5Hz, 2H) 6.89 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 6.85 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 3.82 (t, 2H), 1.74-1.84 (m, 2H), 1.37-1.47 (m, 2H), 1.26-1.31 (m, 4H), 0.86 (t, 3H)
- <70> 실시예 2 : 10-헥실-10H-페녹시아진-3-카바알데하이드 (10-Hexyl-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde)의 합성 (2)
- <71> 질소 분위기 하의 얼음 중탕 조건에서 3구 플라스크에 디메틸포름아마이드 12.38g(0.16mol)과 1,2-디클로로에탄(150ml)을 넣고 30분 교반한 후 포스포로스 옥시클로라이드 32.39g(0.21mol)를 천천히 적가한 뒤 30분 동안 교반하였다. 그런 다음 1,2-디클로로에탄 용액(50ml)에 10-헥실-10H-페녹시아진 30g(0.11mol)을 녹여 서서히 적가하고 10분 교반한 후 80℃에서 24시간 교반 반응시켰다. 반응물을 상온으로 냉각하고 소듐 하이드록사이드로 중화한 뒤, 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 디클로로메탄을 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 20.90g을 얻었다.
- <72> 수율 61%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 9.79 (s, 1H), 7.63 (dd, *J*₁=7.5Hz, *J*₂=1.8, 1H), 7.57 (d, *J*=1.8Hz, 1H), 7.16 (t, *J*=7.5Hz, 1H), 7.10 (d, *J*=7.5Hz, 1H), 6.96 (t, *J*=7.5Hz, 1H), 6.90 (d, *J*=7.5Hz, 1H), 6.88 (d, *J*=7.5Hz, 1H), 3.88 (t, 2H), 1.76-1.85 (m, 2H), 1.39-1.48 (m, 2H), 1.27-1.33 (m, 4H), 0.87 (t, 3H)
- <73> 실시예 3 : 10-헥실-3-비닐-10H-페녹시아진 (10-Hexyl-3-vinyl-10H-phenothiazine)의 합성 (3)
- <74> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 포타슘터서리부톡사이드 13.51g(0.12mol)와 메틸-트리페닐-포스포늄아이오다이드 32.45g(0.12mol)와 테트라하이드로퓨란(200ml)에 교반시킨 후 10-헥실-10H-페녹시아진-3-카바알데하이드 25g(0.08mol)를 테트라하이드로퓨란(70ml)에 녹여 천천히 적가한 뒤, 혼합물을 실온에서 24시간 교반 반응시켰다. 침전물을 여과한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 액체의 표제물질 23.52g을 얻었다.
- <75> 수율 95%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.10-7.18 (m, 4H), 6.88 (t, *J*=7.5Hz, 1H), 6.83 (d, *J*=7.5Hz, 1H), 6.77 (d, *J*=7.5Hz, 1H), 6.57 (dd, *J*₁=16.2Hz, *J*₂=11.7Hz, 1H), 5.59 (d, *J*=16.2Hz, 1H), 5.11 (d, *J*=11.7Hz, 1H), 3.80 (t, 2H), 1.73-1.82 (m, 2H), 1.36-1.46 (m, 2H), 1.25-1.30 (m, 4H), 0.86 (t, 3H)
- <76> 실시예 4 : 3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤즈알데하이드 (3,5-Bis-[2-(10-Hexyl-10H-phenothiazine-3-yl)-vinyl]-benzaldehyde)의 합성 (4)
- <77> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 디메틸포름아마이드(100ml)에 디브로모벤즈알데하이드 8g(0.03mol), 10-헥실-3-비닐-10H-페녹시아진 20.64g(0.07mol), 포타슘카보네이트 8.29(0.06mol), 테트라뷰틸암모늄브로마이드 9.67g(0.03mol) 및 팔라듐아세테이트 0.6g(2.67mmol)을 넣고, 혼합물을 100℃에서 5시간 교반 반응시켰다. 침전물을 여과한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 19.90g을 얻었다.

- <78> 수율 92%; ¹H-NMR (300 MHz, CDC13): (ppm) 10.5 (s, 1H), 7.84 (s, 2H), 7.77 (s, 1H), 7.32 (s, 2H), 7.30 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 7.15 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 7.14 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 7.11 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 7.00 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 6.92 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 6.86 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 6.83 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 3.85 (t, 4H), 1.77-1.87 (m, 4H), 1.40-1.47 (m, 4H), 1.28-1.34 (m, 8H), 0.88 (t, 6H)
- <79> 실시예 5 : {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-페닐}-메탄올
({3,5-Bis-[2-(10-Hexyl-10H-phenothiazine-3-yl)-vinyl]-phenyl}-methanol)의 합성 (5)
- <80> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 메탄올(50ml), 테트라하이드로퓨란(80ml)과 3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤즈알데하이드 5g(6.93mmol)을 넣고 교반 후 소듐보론하이드라이드 0.13g(3.47mmol)을 천천히 넣고 2시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응물을 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 디클로로메탄을 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 3.31g을 얻었다.
- <81> 수율 66%; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 7.63 (s, 1H), 7.39-7.43 (m, 6H), 7.12-7.22 (m, 8H), 7.01-7.03 (m, 4H), 6.94 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 5.27 (t, 1H, OH), 4.53 (d, 2H), 3.88 (t, 4H), 1.65-1.70 (m, 4H), 1.38-1.41 (m, 4H), 1.24-1.27 (m, 8H), 0.83 (t, 6H)
- <82> 실시예 6 : {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-페닐}-메틸 브로마이드
({3,5-Bis-[2-(10-Hexyl-10H-phenothiazine-3-yl)-vinyl]-phenyl}-methyl bromide)의 합성 (6)
- <83> 질소 분위기 하의 얼음 중탕 조건에서 3구 플라스크에 {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-페닐}-메탄올 2g(2.77mmol)과 테트라하이드로퓨란(50ml)을 넣고 교반한 후 포스포로스트리브로마이드 0.37g(1.37mmol)을 천천히 적가하고, 12시간 동안 실온에서 교반하였다. 중화 후에 감압 증류하여 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 1.59g을 얻었다.
- <84> 수율 73%; ¹H-NMR (300 MHz, CDC13): (ppm) 7.48 (s, 1H), 7.36 (s, 2H), 7.30 (d, *J*=1.8Hz, 2H), 7.28 (dd, *J*₁=7.5Hz, *J*₂=1.8Hz, 2H), 7.12-7.15 (m, 4H), 7.03 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 6.93 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 6.91 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 6.85 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 6.82 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 3.84 (t, 4H), 1.78-1.83 (m, 4H), 1.42-1.48 (m, 4H), 1.28-1.34 (m, 8H), 0.88 (m, 6H)
- <85> 실시예 7 : {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤질옥시}-벤조익 에시드 메틸 에스터
({3,5-Bis-[2-(10-Hexyl-10H-phenothiazine-3-yl)-vinyl]-benzyloxy}-benzoic acid methyl ester)의 합성 (7)
- <86> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 아세톤(30ml), 3,5-디하이드록시-벤조익에시드메틸에스터 0.1g(0.60mmol), {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-페닐}-메틸 브로마이드 1g(1.27mmol), 포타슘카보네이트 0.12g(0.87mmol) 및 18-크라운-6를 촉매량 만큼 넣고 24시간 동안 65℃에서 교반하였다. 감압 증류하여 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 3.60g을 얻었다.
- <87> 수율 38%; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 7.72 (s, 2H), 7.52 (s, 4H), 7.39-7.41 (m, 8H), 7.08-7.25 (m, 19H), 7.00 (d, *J*=7.5Hz, 4H), 6.98 (d, *J*=7.5Hz, 4H), 6.93 (t, *J*=7.5Hz, 4H), 5.19 (s, 4H), 3.84 (t, 8H), 3.52 (s, 3H), 1.62-1.71 (m, 8H), 1.33-1.42 (m, 8H), 1.20-1.26 (m, 16H), 0.81 (t, 12H)
- <88> 실시예 8 : {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤질옥시}-벤조익 에시드
({3,5-Bis-[2-(10-Hexyl-10H-phenothiazine-3-yl)-vinyl]-benzyloxy}-benzoic acid;PTZ8)의 합성 (8)
- <89> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 테트라하이드로퓨란(20ml)와 {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤질옥시}-벤조익 에시드 메틸 에스터 1g(0.63mmol), 염산 0.05g(1.27mmol)을 넣고 24시간 70℃에서 교반하였다. 중화 후에 감압 증류하여 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 0.49g을 얻었다.
- <90> 수율 50%; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 7.72 (s, 2H), 7.52 (s, 4H), 7.39-7.41 (m, 8H), 7.08-7.25 (m, 19H), 7.00 (d, *J*=7.5Hz, 4H), 6.98 (d, *J*=7.5Hz, 4H), 6.93 (t, *J*=7.5Hz, 4H), 5.19 (s, 4H), 3.84 (t, 8H), 1.62-1.71 (m, 8H), 1.33-1.42 (m, 8H), 1.20-1.26 (m, 16H), 0.81 (t, 12H)
- <91> 실시예 9 : 6-[(6-하이드록시-헥실)-페닐-아미노]-헥산-1-올
(6-[(6-Hydroxy-hexyl)-phenyl-amino]-hexan-1-ol)의 합성 (9)
- <92> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 아닐린 25g(0.27mol), 1-클로로-6-하이드록시헥산 85g(0.62mol), 포타슘카

보네이트 46g(0.82mol), 포타슘아이오다이드 8.5g(0.05mol) 및 디메틸포름아마이드(300ml)를 넣고 2일 동안 140℃에서 교반하였다. 반응물을 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 에틸아세테이트를 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 액체의 표제물질 62.60g을 얻었다.

<93> 수율 79%; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): (ppm) 6.26 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 5.74 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 5.66 (t, *J*=7.5Hz, 1H), 3.12 (t, 4H), 2.37 (t, 4H), 1.13 (s, 6H), 0.62-0.74 (m, 8H), 0.45-0.46 (m, 8H)

<94> 실시예 10 : 아세트 에시드6-[(6-하이드록시-헥실)-페닐-아미노]-헥실 에스터 (Acetic acid6-[(6-Hydroxy-hexyl)-phenyl-amino]-hexyl ester)의 합성 (10)

<95> 3구 플라스크에 디클로로메탄(100ml)에 6-[(6-하이드록시-헥실)-페닐-아미노]-헥산-1-올 20g(0.07mol)을 넣고 교반한 뒤, 아세트엔하이드라이드 17.41g(0.17mol)과 피리딘 16.18g(0.21mol)을 넣고 24시간 동안 40℃에서 교반하였다. 반응물을 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 디클로로메탄을 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 액체의 표제물질 22.73g을 얻었다.

<96> 수율 86%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.19 (t, *J*=7.5Hz, 2H), 6.60-6.65 (m, 3H), 3.63 (t, 4H), 3.25 (t, 4H), 1.53-1.64 (m, 8H), 1.32-1.43 (m, 8H)

<97> 실시예 11 : 아세트 에시드6-[(6-아세톡시-헥실)-4-(포밀-페닐)-아미노]-헥실 에스터 (Acetic acid6-[(6-acetoxy-hexyl)-(4-formnyl-phenyl)-amino]-hexyl ester)의 합성 (11)

<98> 질소 분위기 하의 얼음 중탕 조건에서 3구 플라스크에 1,2-디클로로에탄(80ml)과 디메틸포름아마이드 3.72g(0.05mol)을 넣고 교반한 후 포스포로소옥시클로라이드 7.29g(0.05mol)을 천천히 적가하고 30분동안 교반하였다. 그런 다음 1,2-디클로로에탄 용액(30ml)에 아세트 에시드6-[(6-하이드록시-헥실)-페닐-아미노]-헥실 에스터 15g(0.04mol)를 녹여 서서히 적가하고 80℃에서 24시간 교반 반응시켰다. 반응물을 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 디클로로메탄을 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 액체의 표제물질 8.44g을 얻었다.

<99> 수율 52%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 9.70 (s, 1H), 7.70 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 6.63 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 4.06 (t, 4H), 3.34 (t, 4H), 2.04 (s, 6H), 1.57-1.69 (m, 8H), 1.33-1.46 (m, 8H)

<100> 실시예 12 : 4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-벤즈알데하이드 (4-[Bis-(6-hydroxy-hexyl)-amino]-benzaldehyde)의 합성 (12)

<101> 3구 플라스크에 아세트 에시드6-[(6-아세톡시-헥실)-4-(포밀-페닐)-아미노]-헥실 에스터 5g(0.01mol)과 테트라하이드로퓨란(50ml)을 넣고 교반한 다음 포타슘하이드록사이드 2.08g(0.03mol)을 물(10ml)에 녹여서 넣고 70℃에서 2일 동안 교반 반응시켰다. 반응물을 분별 깔때기에 옮긴 후 물과 에틸아세테이트를 첨가하여 유기층만 따로 분리하고 소듐 설페이트로 수분을 제거한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 액체의 표제물질 2.44g을 얻었다.

<102> 수율 76%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 9.68 (s, 1H), 7.69 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 6.63 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 3.65 (t, 4H), 3.34 (t, 4H), 1.92 (s, 2H, OH), 1.56-1.65 (m, 8H), 1.37-1.45 (m, 8H)

<103> 실시예 13 : 2-[2-(2-{4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-페닐}-비닐)-6-메틸-피란-4-일리덴]-말로노나이트릴 (2-[2-(2-{4-[Bis-(6-hydroxy-Hexyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-6-methyl-pyran-4-ylidene]-malononitrile;DCM2 H)의 합성 (13)

<104> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 노르말-프로필알콜(30ml)과 2-(2,6-디메틸-피란-4-일리덴)-말로노나이트릴 2g(0.01mol), 4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-벤즈알데하이드 1.87g(5.81mmol), 피페리딘 0.20g(2.32mmol)을 넣고 3시간동안 100℃에서 교반 반응했다. 침전물을 여과한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 3.09g을 얻었다.

<105> 수율 65%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.38 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 7.35 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 6.62 (d, *J*=7.5Hz, 2H), 6.56 (s, 1H), 6.48 (s, 1H), 6.42 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 3.66 (t, 4H), 3.23 (t, 4H), 2.38 (s, 3H), 1.58-1.68 (m, 8H), 1.38-1.46 (m, 8H)

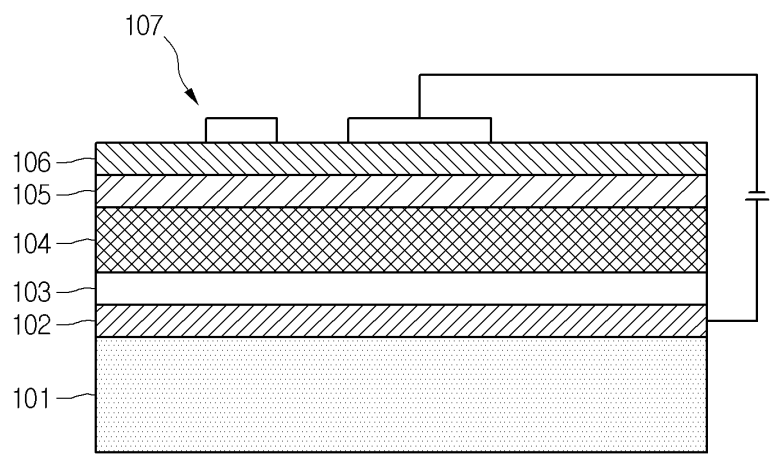
- <106> 실시예 14 : 2-[2,6-비스-(2-{4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-페닐}-비닐)-피란-4-일리덴]-말로노나이트릴
(2-[2,6-Bis-(2-{4-[bis-(6-hydroxy-hexyl)-amino]-phenyl}-vinyl)-pyran-4-ylidene]-malononitrile;DCM4H)의
합성 (14)
- <107> 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 노르말-프로필알콜(50ml)과 2-(2,6-디메틸-피란-4-일리덴)-말로노나이트릴
1g(5.81mmol), 4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-벤즈알데하이드 4.11g(0.01mol), 피페리딘
0.49g(5.81mmol)을 넣고 3시간동안 100℃에서 교반 반응했다. 침전물을 여과한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻
어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로 분리하여 고체의 표제물질 1.95g을 얻었다.
- <108> 수율 43%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.43 (d, *J*=7.5Hz, 4H), 7.42 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 6.64 (d,
J=7.5Hz, 4H), 6.54 (s, 2H), 6.48 (d, *J*=16.2Hz, 2H), 3.67 (t, 8H), 3.34 (t, 8H), 1.56-1.63 (m, 16H),
1.39-1.47 (m, 16H)
- <109> 실시예 15 : PTZ8-DCM2H 의 합성 (15)
- <110> 3구 플라스크에 디클로로메탄(30ml)와 2-[2-(2-{4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-페닐}-비닐)-6-메틸-피
란-4-일리덴]-말로노나이트릴 0.5g(1.05mmol), {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤질옥시}
-벤조익 에시드 3.62g(2.31mmol), DPTS 1.73g(5.89mmol) 및 DCC 1.30g(6.31mmol)를 넣고 24시간동안 실온에서
교반 반응했다. 침전물을 여과한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로
분리하여 고체의 표제물질 1.76g을 얻었다.
- <111> 수율 47%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.43 (s, 4H), 7.37 (s, 4H), 7.34 (s, 8H), 7.10-7.22 (m, 35H),
6.95 (d, *J*=16.2Hz, 8H), 6.83-6.93 (m, 18H), 6.82 (d, *J*=7.5Hz, 8H), 6.76 (d, *J*=7.5Hz, 8H), 6.49 (d,
J=7.5Hz, 2H), 6.39 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.21 (d, *J*=16.2Hz, 1H), 5.02 (s, 8H), 4.29 (t, 4H), 3.78 (t,
16H), 3.21 (t, 4H), 2.18 (s, 3H), 1.72-1.82 (m, 16H), 1.23-1.45 (m, 64H), 0.86 (t, 24H)
- <112> * DPTS : 4-(디메틸아미노)-피리디니움-4-4-톨루엔설퍼네이트
- <113> DCC : 1,3-디사이클로헥실카보디이미드
- <114> 실시예 16 : PTZ16-DCM4H 의 합성 (16)
- <115> 3구 플라스크에 디클로로메탄(30ml)와 2-[2,6-비스-(2-{4-[비스-(6-하이드록시-헥실)-아미노]-페닐}-비닐)-피
란-4-일리덴]-말로노나이트릴 0.5g(0.64mmol), {3,5-비스-[2-(10-헥실-10H-페녹시아진-3-일)-비닐]-벤질옥시}
-벤조익 에시드 4.22g(2.70mmol), DPTS 1.06g(3.59mmol) 및 DCC 0.97g(3.85mmol)를 넣고 24시간동안 실온에서
교반 반응했다. 침전물을 여과한 후 감압 증류하였다. 그리고 얻어진 점성액을 실리카 컬럼크로마토그래피로
분리하여 고체의 표제물질 1.78g을 얻었다.
- <116> 수율 40%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (ppm) 7.39 (s, 8H), 7.33 (s, 8H), 7.31 (s, 16H), 7.06-7.23 (m,
70H), 6.92 (d, *J*=16.2Hz, 16H), 6.90 (s, 4H), 6.87 (t, *J*=7.5Hz, 16H), 6.82 (d, *J*=16.2Hz, 16H), 6.80 (d,
J=7.5Hz, 16H), 6.72 (d, *J*=7.5Hz, 16H), 6.48 (d, *J*=7.5Hz, 4H), 6.20 (s, 2H), 6.11 (d, *J*=16.2Hz, 2H),
4.99 (s, 16H), 4.27 (t, 8H), 3.75 (t, 32H), 3.17 (t, 8H), 1.70-1.80 (m, 32H), 1.24-1.43 (m, 128H),
0.85 (t, 48H)
- <117> 하기의 실시예들에서는 실시예 15 및 16에서 각각 형성된 PTZ8-DCM2H가 적용된 유기발광다이오드 소자의 특성
을 비교하기 위하여 상기 도1 과 같은 형태의 유기발광다이오드 소자를 제작하였다.
- <118> 실시예 17 : 유기발광다이오드 소자의 제작
- <119> 유기발광다이오드 소자를 제작하기 위해, 먼저 기관(101)을 제공한다. 기관(101)은 세정된 유리 기관으로 사
용하였다.
- <120> 기관(101)상에 인듐틴옥사이드(ITO)를 스퍼터링법으로 증착하여 투명전극(102)을 형성하였다.
- <121> 투명전극(102)상에 PEDOT을 약 40nm를 스핀코팅한 후 100℃의 진공오븐에서 1시간가량 건조시켜, 정공
주입층(103)을 형성하였다.
- <122> 정공 주입층(103)상에 발광 텐드리머 용액을 50nm의 두께로 스핀코팅한 후 100℃의 오븐에서 30분가량 건조시
켜 유기 발광층(104)을 형성하였다. 여기서, 상기 텐드리머 용액은 앞서 설명한 실시예 15에서 제조된

PTZ8-DCM2H를 모노클로로벤젠에 용해시킨후, 0.2 μ m의 필터로 여과하여 형성하였다.

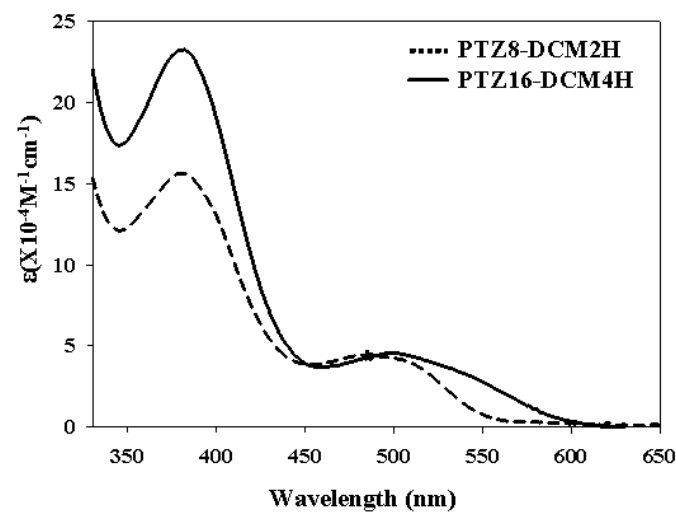
- <123> 유기발광층(104)상에 2,9-디케틸-4,7-이페닐-1,10-페난쓰롤린(BCP)을 10nm의 두께를 가지는 정공 저지층(105)을 형성하였다.
- <124> 상기 정공 저지층(105)상에 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(Alq3)을 40nm의 두께로 진공증착기를 이용하여 증착하여 전자수송층(106)을 형성하였다.
- <125> 상기 전자 수송층(106)상에 LiF 및 Al을 순차적으로 증착하여 금속전극(107)을 형성하였다.
- <126> 실시예 18 : 유기발광다이오드 소자의 제작
- <127> 실시예 18에서는 텐드리머 용액을 실시예 16에서 제조된 PTZ8-DCM4H로 형성하는 것을 제외하고, 앞서 설명한 실시예 17에 따른 유기발광다이오드 소자의 제조 방법에 의해서 제조된다.
- <128> 이하, 제 17 실시예 및 제 18 실시예에서 각각 제조된 유기발광다이오드 소자의 특성을 분석하였다.
- <129> 도 2는 본 발명의 제 17 실시예 및 제 18 실시예에서 각각 사용된 텐드리머 용액의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <130> 도 2에서와 같이, PTZ8-DCM2H의 주된 흡수 파장은 382nm와 485nm로 관찰되었다. 또한, PTZ8-DCM4H의 주된 흡수 파장은 382nm와 498nm로 관찰되었다.
- <131> 즉, PTZ8-DCM2H 및 PTZ8-DCM4H의 흡수 스펙트럼은 전형적인 녹색 및 적색 형광체가 가지는 흡수 파장 영역을 나타냄을 알 수 있었다.
- <132> 도 3은 본 발명의 제 17 실시예 및 제 18 실시예에서 각각 사용된 발광 텐드리머 용액들의 PL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <133> 도 3에서와 같이 PL스펙트럼에서 PTZ8-DCM2H는 500nm 및 580nm에서 나타났다. 이때, 500 nm에서 나타나는 PL 피크는 텐드론에서 나오는 것으로 매우 낮은 강도를 보이고 있다.
- <134> 따라서, 상기 텐드론은 발광을 하기보다는 코아가 발광하기 위한 에너지를 전이하는 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.
- <135> 도 4는 본 발명의 제 17 실시예 및 제 18 실시예에 따른 각각의 유기발광다이오드 소자의 전압-전류밀도-휘도 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <136> 도 4에서와 같이, PTZ8-DCM2H 및 PTZ8-DCM4H의 turn-on은 둘 다 4.8V였다.
- <137> 또한, 휘도는 PTZ8-DCM2H는 490cd/m²이고, PTZ8-DCM4H는 201cd/m²이었다.
- <138> 도 5는 본 발명의 제 17 실시예 및 제 18 실시예에 따른 각각의 유기발광다이오드 소자의 전류밀도-양자효율 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <139> 도 5에서와 같이, PTZ8-DCM2H의 양자효율은 0.35%였고, PTZ8-DCM4H의 양자효율은 0.53%였다.
- <140> 도 6은 본 발명의 제 17 실시예에 따른 유기발광다이오드 소자의 EL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <141> 도 6에서와 같이, PTZ8-DCM2H의 EL 스펙트럼은 590 nm에서 나타났고, PL 스펙트럼과 비교했을 때 차이가 거의 없는 것을 확인하였다. 또한, 전류밀도에 따라, 휘도에는 영향이 있었으나, PTZ8-DCM2H의 EL 스펙트럼이 변하지 않았다. 즉, PTZ8-DCM2H는 전류밀도에 따라 색변이가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- <142> 도 7은 본 발명의 제 18 실시예에 따른 유기발광다이오드 소자의 EL 스펙트럼을 도시한 그래프이다.
- <143> 도 7에서와 같이, PTZ8-DCM4H의 EL 스펙트럼은 622nm에서 나타났고, PL 스펙트럼과 비교했을 때 차이가 거의 없는 것을 확인하였다. 또한, 전류 밀도에 따라, 휘도에는 영향이 있었으나, PTZ8-DCM4H의 EL 스펙트럼이 변하지 않았다. 즉, PTZ8-DCM4H는 PTZ8-DCM2H와 같이, 전류밀도에 따라 색 변이가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- <144> 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 PTZ8-DCM2H 및 PTZ8-DCM4H는 텐드론이 집광기
- <145> 능을 하여, 코아의 발광효율을 향상시킬 수 있었다. 또한, 전류밀도에 따라 색변이가

도면

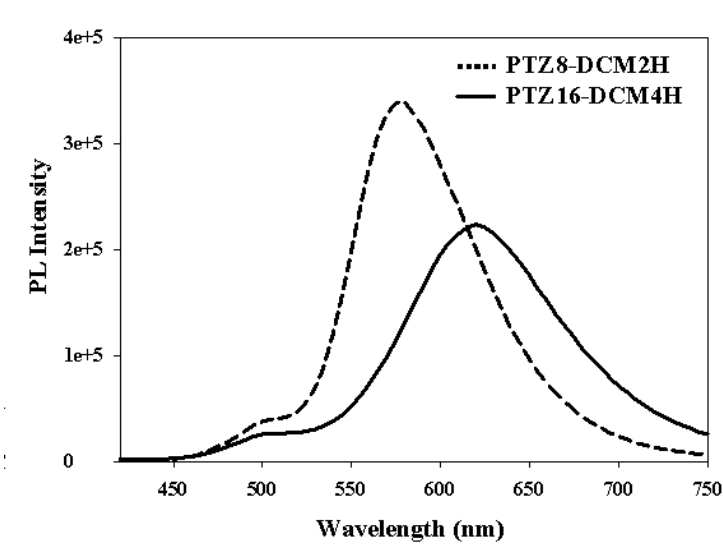
도면1



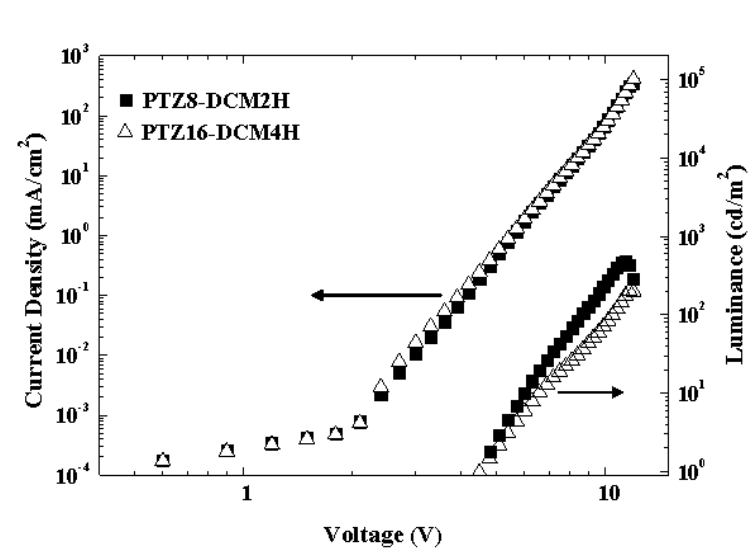
도면2



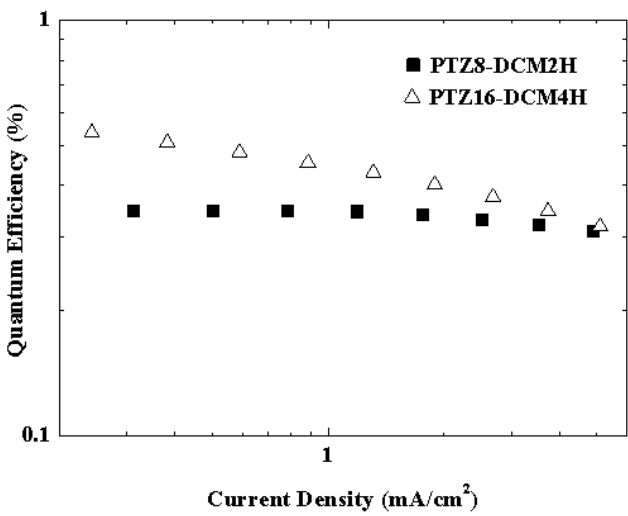
도면3



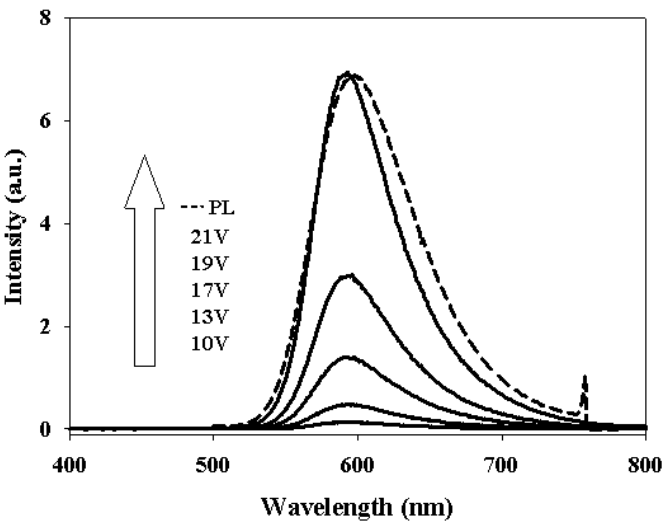
도면4



도면5



도면6



도면7

