

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2013년 7월 4일 (04.07.2013)

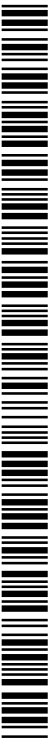


(10) 국제공개번호  
WO 2013/100507 A1

- (51) 국제특허분류:  
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)  
C07D 209/82 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011341
- (22) 국제출원일: 2012년 12월 24일 (24.12.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2011-0144208 2011년 12월 28일 (28.12.2011) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)  
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 을지로 6가 18-12번지,  
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김성무 (KIM, Sung Moo); 446-905 경기도 용  
인시 기흥구 상갈동 488-1 인센스빌 404호, Gyeong-  
gi-do (KR). 백영미 (BAEK, Young Mi); 448-737 경기  
도 용인시 수지구 성북동 대우푸르지오 105동 1104  
호, Gyeonggi-do (KR). 손효석 (SON, Hyo Suk); 463-500  
경기도 성남시 분당구 구미동 성우스타우스 407호,  
Gyeonggi-do (KR). 신진용 (SHIN, Jin Yong); 448-130  
경기도 용인시 수지구 상현동 서원마을 현대홈타운아  
파트 206동 503호, Gyeonggi-do (KR). 박호철 (PARK,  
Ho Cheol); 442-150 경기도 수원시 팔달구 화서동 블루  
밍푸른숲아파트 108동 1104호, Gyeonggi-do (KR). 김  
태형 (KIM, Tae Hyung); 448-130 경기도 용인시 수지  
구 상현동 만현마을 현대아이파크 501동 703호,  
Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김기효 (KIM, Kee Hyo); 100-705 서울시 중구  
충무로 3가 60-1번지 극동빌딩 14층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,  
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접  
수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))



WO 2013/100507 A1

(54) Title: NOVEL COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescence device using the same, and particularly, to a compound in which an indole radical is bonded to both ends of tetrahydropyrene or tetrahydrophenanthrene, and an organic electroluminescence device to which the compound is applied. The present invention can provide an organic electroluminescence device having improved efficiency, lifetime, stability, and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 신규 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 구체적으로는 테트라하이드로피렌 또는 테트라하이드로페난트렌의 양 말단에 인돌기가 결합된 화합물과 상기 화합물을 유기 전계 발광 소자에 적용하는 것이다. 이와 같은 본 발명은 효율, 수명 및 안정성 등이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자 기술분야

- [1] 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 유기 전계 발광 소자의 유기물층에 사용되는 화합물에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 유기 전계 발광 소자는 두 전극 사이에 전압을 걸어주면 양극에서 정공이, 음극에서 전자가 유기물층으로 주입되어, 주입된 정공과 전자가 만나 엑시톤(exciton)이 형성되며, 형성된 엑시톤이 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 유기물층으로 사용되는 물질은 기능에 따라, 발광 물질, 정공주입 물질, 정공수송 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질 등으로 분류될 수 있다.
- [3] 발광 물질은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색의 발광 물질과 천연색을 구현하기 위한 노란색 및 주황색의 발광 물질로 구분될 수 있다. 또한, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통해 발광 효율을 증가시키기 위하여, 발광 물질로 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.
- [4] 도판트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도판트와 Ir, Pt 등의 중원자(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 사용하는 인광 도판트로 나눌 수 있다. 인광 도판트의 개발은 이론적으로 형광 도판트에 비해 4배까지 발광 효율을 향상시킬 수 있어 인광 도판트 뿐만 아니라 인광 호스트에 대해서도 연구되고 있다.
- [5] 현재까지 정공 수송층, 정공 차단층 및 전자 수송층의 물질로는 NPB, BCP, Alq<sub>3</sub> 등이 사용되고 있으며, 발광 물질로는 안트라센 유도체들이 사용되고 있다. 또한, 발광 물질 중 Firpic, Ir(ppy)<sub>3</sub>, (acac)Ir(btp)<sub>2</sub> 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물은 blue, green, red의 인광 도판트 재료로, CBP는 인광 호스트 재료로 사용되고 있다. 이외에도 공개특허공보 제2004-0094842호에는 아릴카바졸릴기 또는 카바졸릴알킬렌기에 질소 함유 헤테로환기가 결합한 화합물을 인광 호스트 재료로 사용하는 기술이 개시되어 있다.
- [6] 그러나 종래의 발광 물질들은 발광 특성이 양호하나, 유리전이온도가 낮고 열적 안정성이 매우 좋지 않아 유기 전계 발광 소자의 수명 측면에서 만족할만한 수준이 되지 못하고 있다. 따라서, 성능이 우수한 발광 물질의 개발이 요구되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

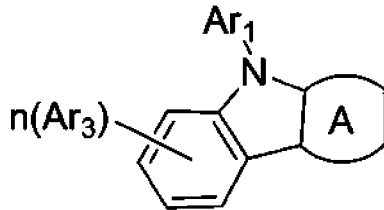
- [7] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 유기 전계 발광 소자의 효율, 수명 및 안정성 등을 향상시킬 수 있는 신규 화합물 및 상기 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제 해결 수단

[8] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[9] [화학식 1]

[10]



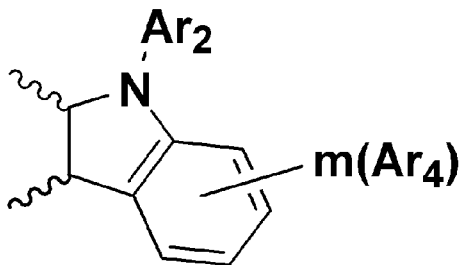
[11] 상기 화학식 1에서,

[12] A는, , 및 로

이루어진 군에서 선택되고,  $R_a$ 와  $R_b$  또는  $R_b$ 와  $R_c$ 는 하기 화학식 2로 표시된 축합고리를 형성하며,  $R_a$ 와  $R_b$ 가 축합고리를 형성할 때,  $R_c$ 는 수소이고,  $R_b$ 와  $R_c$ 가 축합고리를 형성할 때,  $R_a$ 는 수소이며,

[13] [화학식 2]

[14]



[15] 상기  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ 는, 각각 독립적으로,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기,  $C_5\sim C_{60}$ 의 헤테로아릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고,

[16] 상기  $R_1$  내지  $R_4$ 는, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기,  $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기,  $C_5\sim C_{60}$ 의 헤테로아릴기,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기 및  $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되며,

[17] 상기  $n, m$ 은 각각 0 내지 4의 정수이다

[18] 여기서, 상기  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ 의 알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알킬옥시기, 아릴옥시기 및 아릴아민기는 각각 독립적으로, 수소,  $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기,  $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기,  $C_6\sim C$

$C_{40}$ 의 아릴기,  $C_5 \sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기,  $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴아미노기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 디아릴아미노기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴알킬기,  $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기,  $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴실릴기 및  $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

- [19] 본 발명의 알킬은 탄소수 1 내지 40의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소를 의미하며, 그 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다.
- [20] 본 발명의 아릴은 단독 고리 또는 2 이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60의 방향족 부위를 의미하며, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착되거나 축합된 형태일 수 있다.
- [21] 본 발명의 헤테로아릴은 핵원자수 5 내지 60의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 부위를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된 것을 의미한다. 여기서, 헤테로아릴은 2 이상의 고리가 서로 단순 부착되거나 축합된 형태일 수 있으며, 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다.
- [22] 본 발명의 축합고리는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [23] 한편, 본 발명은, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

### 발명의 실시를 위한 형태

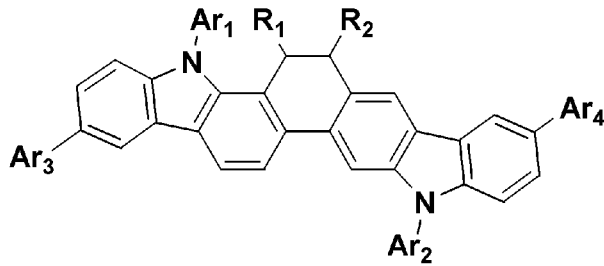
- [24] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [25]
- [26] **1. 신규 화합물**
- [27] 본 발명에 따른 신규 화합물은 테트라하이드로파이렌 또는 테트라하이드로페난트렌의 양말단에 인돌기가 결합되어 기본 골격을 이루며, 다양한 치환체가 결합된 화합물로 상기 화학식 1로 표시된다. 이러한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 다양한 치환체(상기 화학식 1에서  $R_1$  내지  $R_4$  및  $Ar_1$  내지  $Ar_4$ )가 결합되어 에너지 레벨이 조절됨으로써 종래의 유기 발광 소자용 재료(예를 들어, CBP(4,4-dicarbazolybiphenyl))보다 높은 분자량을 가지며, 넓은 에너지 밴드갭을 나타내는 것이 특징이다.
- [28] 또한, 다양한 치환체가 도입된 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자량이 유의적으로 증대됨으로써, 유리전이온도가 향상되고 이로 인해 종래의 재료들에 비해 높은 열적 안정성을 가질 수 있다.
- [29] 따라서, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기 전계 발광 소자의 재료로 사용할 경우 소자의 인광특성뿐만 아니라, 전자 및/또는 정공 수송 능력,

발광효율, 구동전압, 수명 특성 등이 개선될 수 있다. 이때, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 전계 발광 소자의 유기물층의 재료, 바람직하게는 발광층, 정공수송층 또는 전자수송층의 재료, 보다 바람직하게는 발광층의 호스트 재료로 사용될 수 있다.

[30] 이러한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

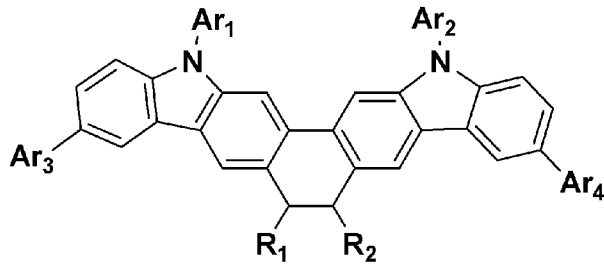
[31] [화학식 3]

[32]



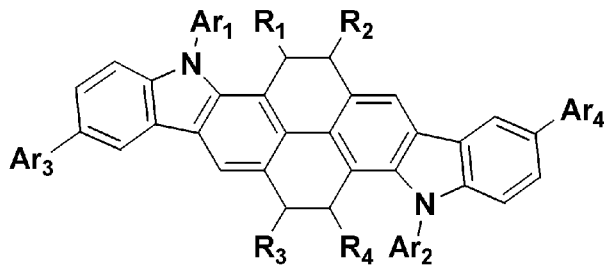
[33] [화학식 4]

[34]



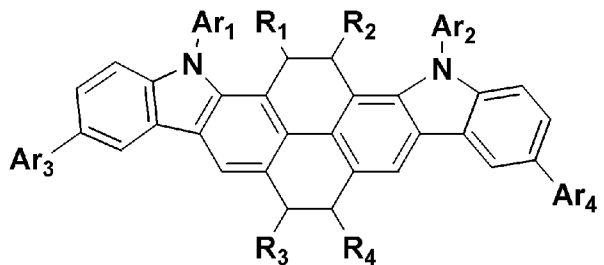
[35] [화학식 5]

[36]



[37] [화학식 6]

[38]



[39] 상기 화학식 3 내지 6에서, Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 및 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>에 대해서는 상기 화학식 1에 대해서 설명한 바와 동일하다.

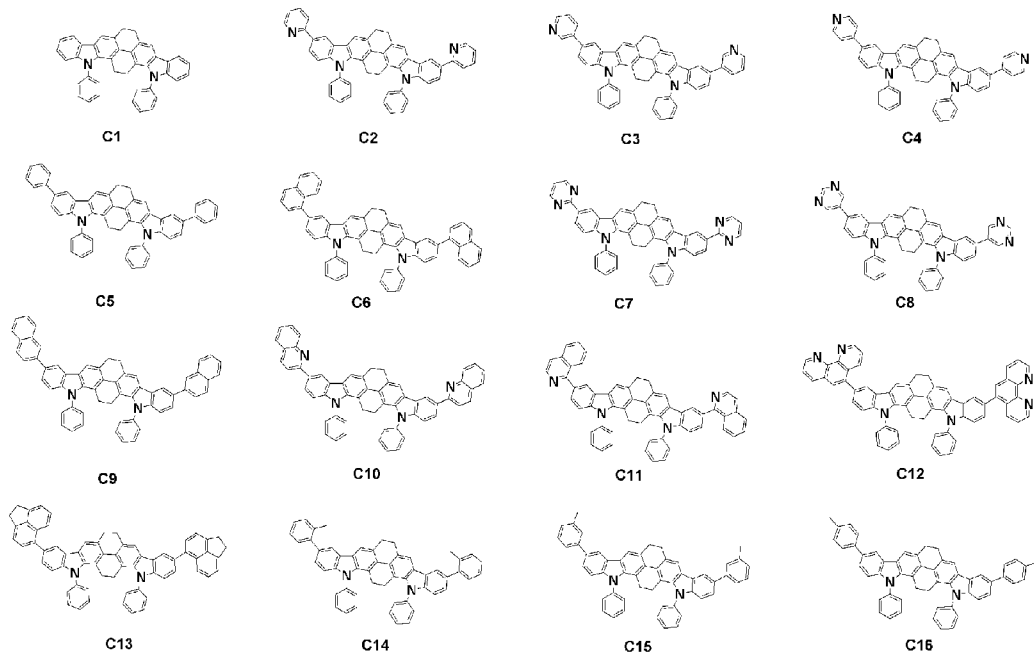
[40] 여기서, 유기 전계 발광 소자의 수명, 발광효율, 구동전압 등을 고려할 때 상기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물의 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소, C

$C_1$ ~ $C_{40}$ 의 알킬기,  $C_6$ ~ $C_{60}$ 의 아릴기 및  $C_5$ ~ $C_{60}$ 의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 수소, 메틸(methyl), 페닐(phenyl), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 1,3,5-트리아진(1,3,5- triazine), 나프탈렌(naphthalene), 퀴놀린(quinoline), 1,10-페난트롤린(1, 10-phenanthroline), 아세나프탈렌(acenaphthylene), 바이페닐(biphenyl), 플루오렌(fluorine) 및 9H-카바졸(9H- carbazole)로 이루어진 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하다.

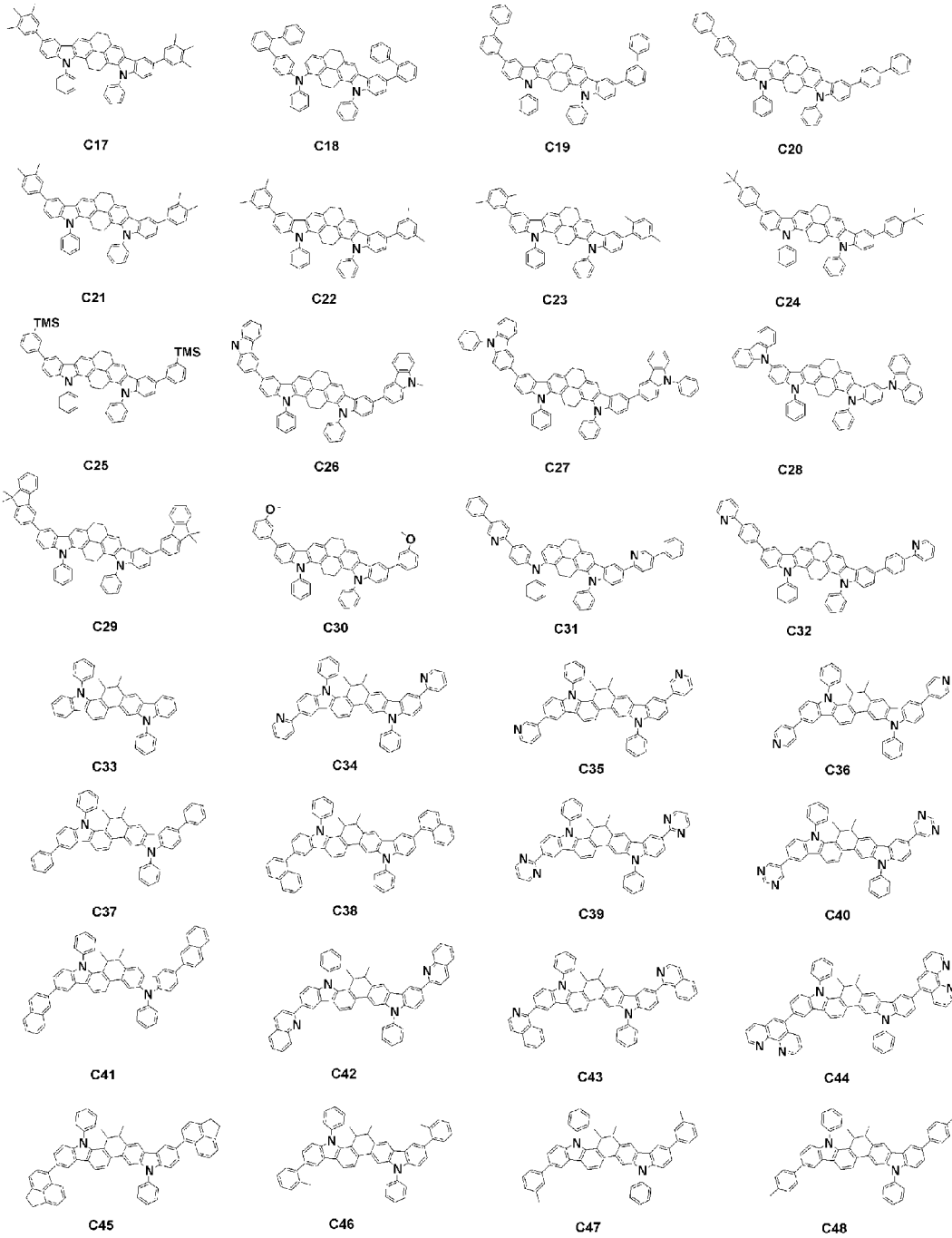
[41] 또한, 상기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물의  $R_1$  내지  $R_4$ 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸인 것이 바람직하다.

[42] 이러한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로 하기 화합물들(C1-C760)을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

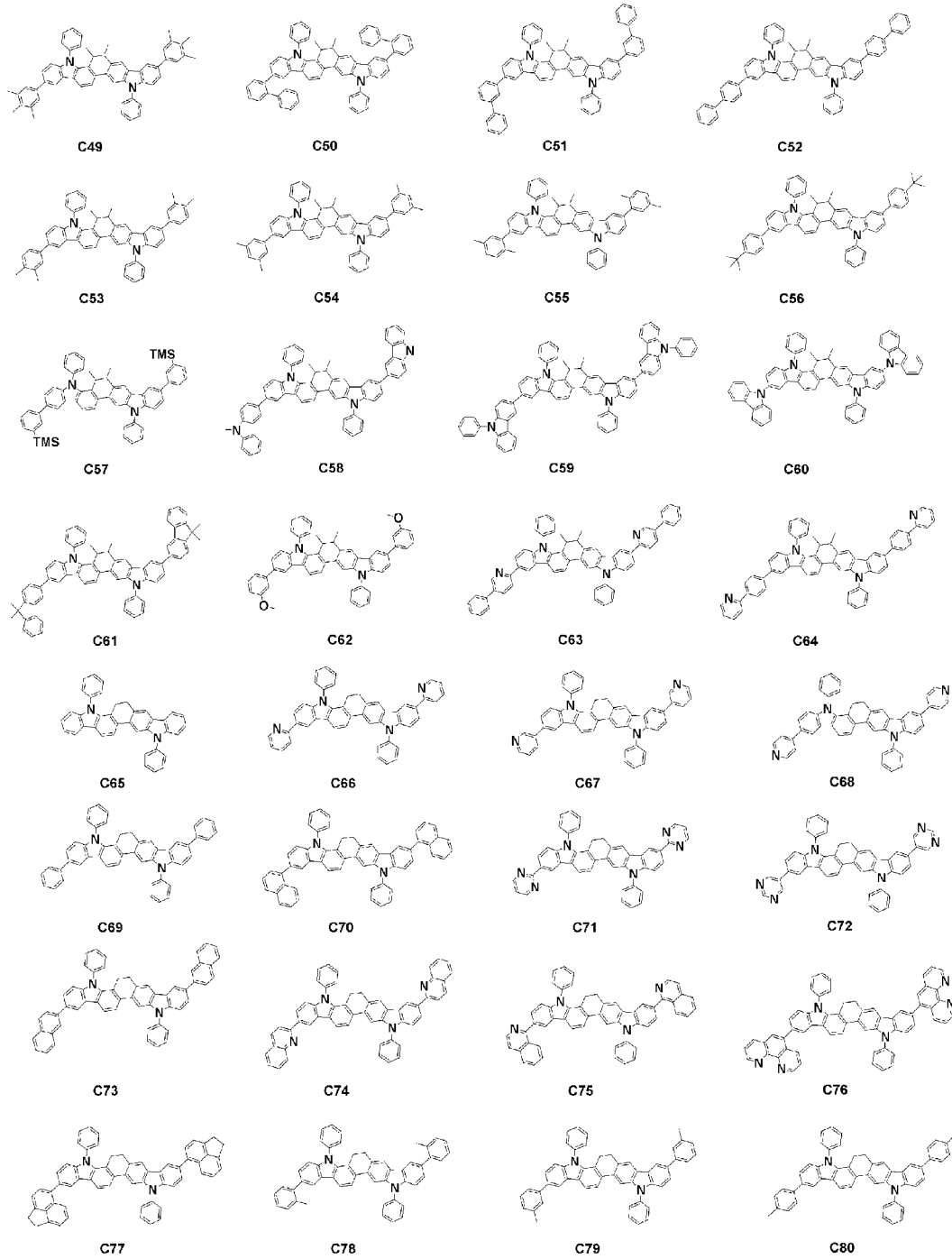
[43]



[44]

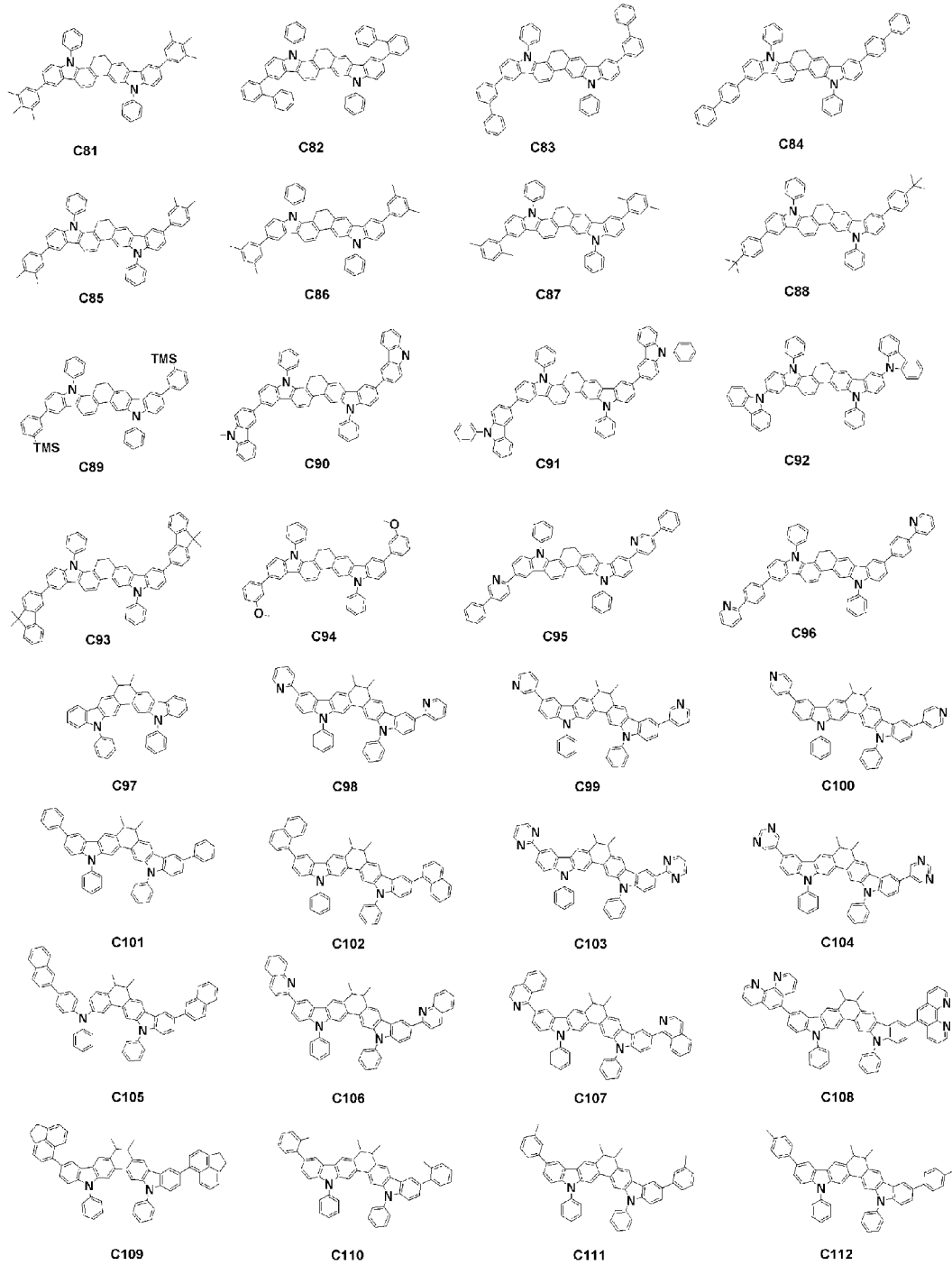


[46]



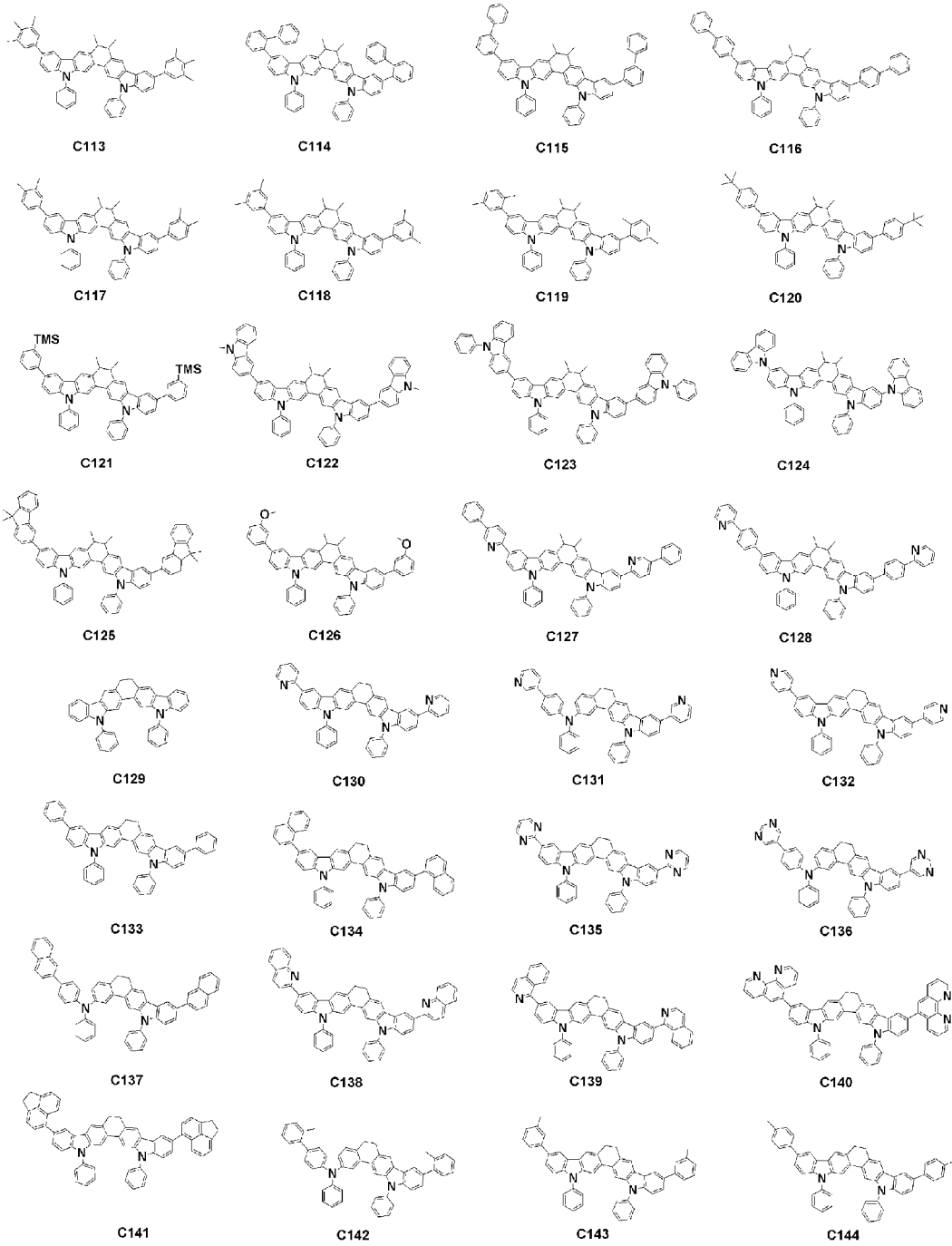
[47]

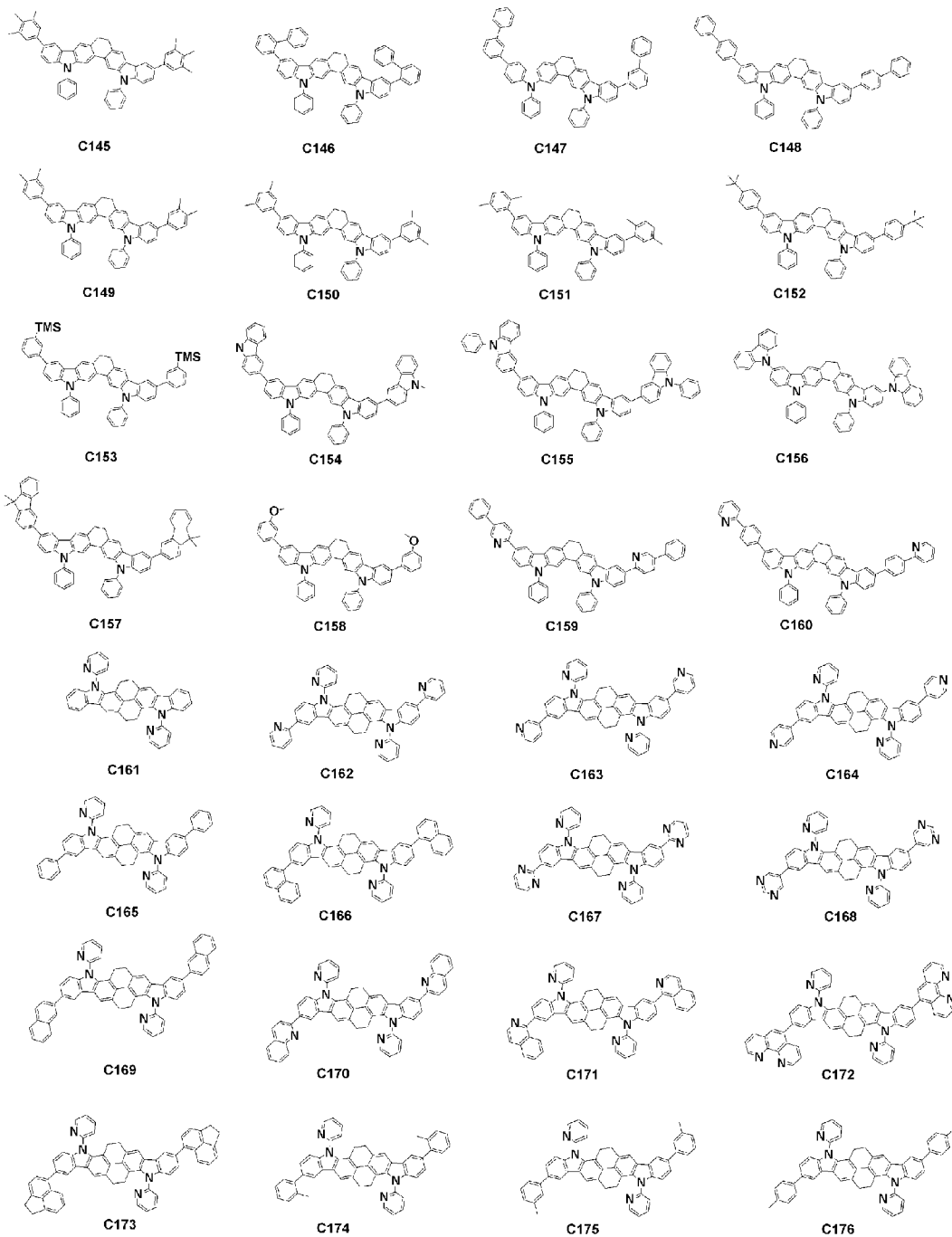
[48]



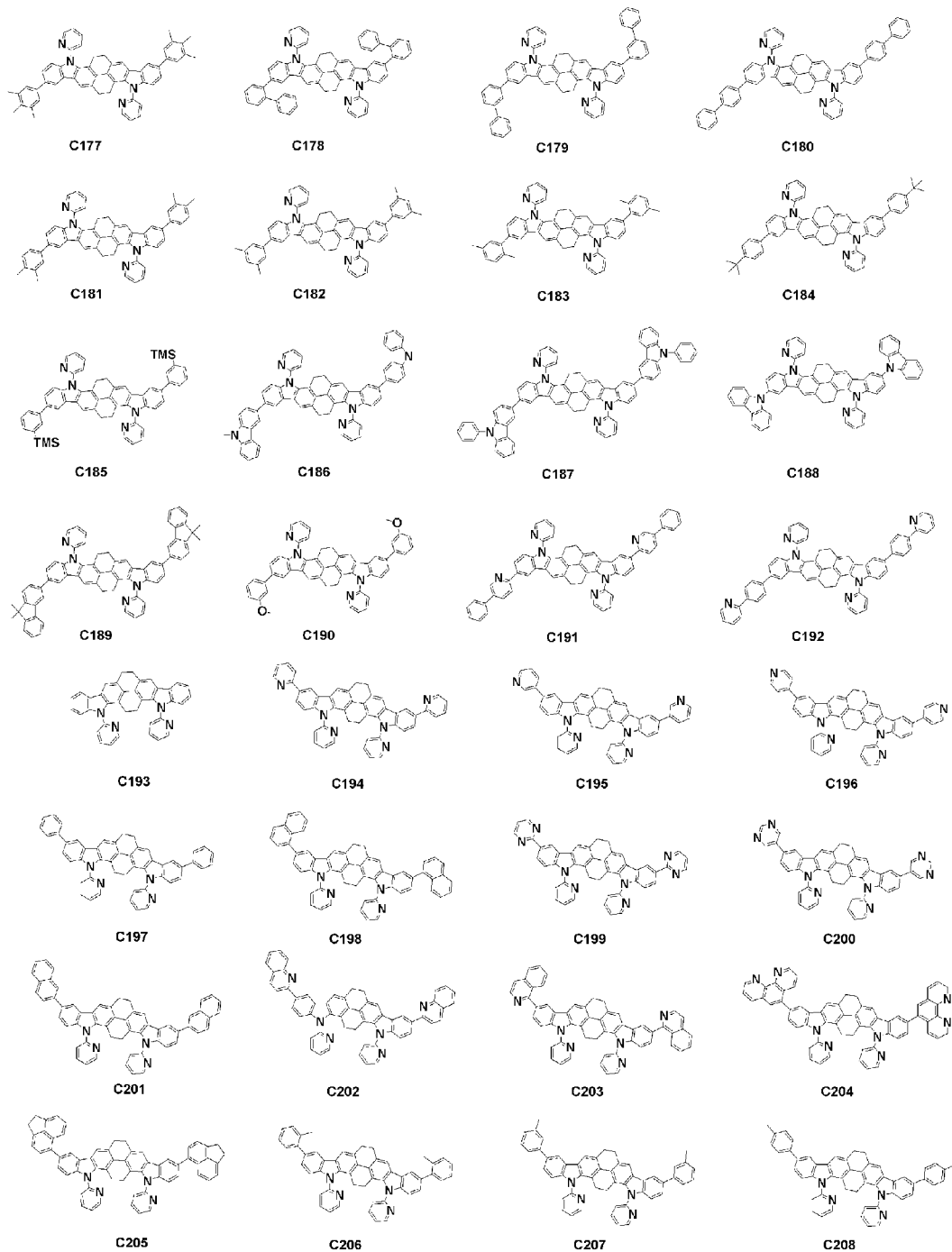
[49]

[50]



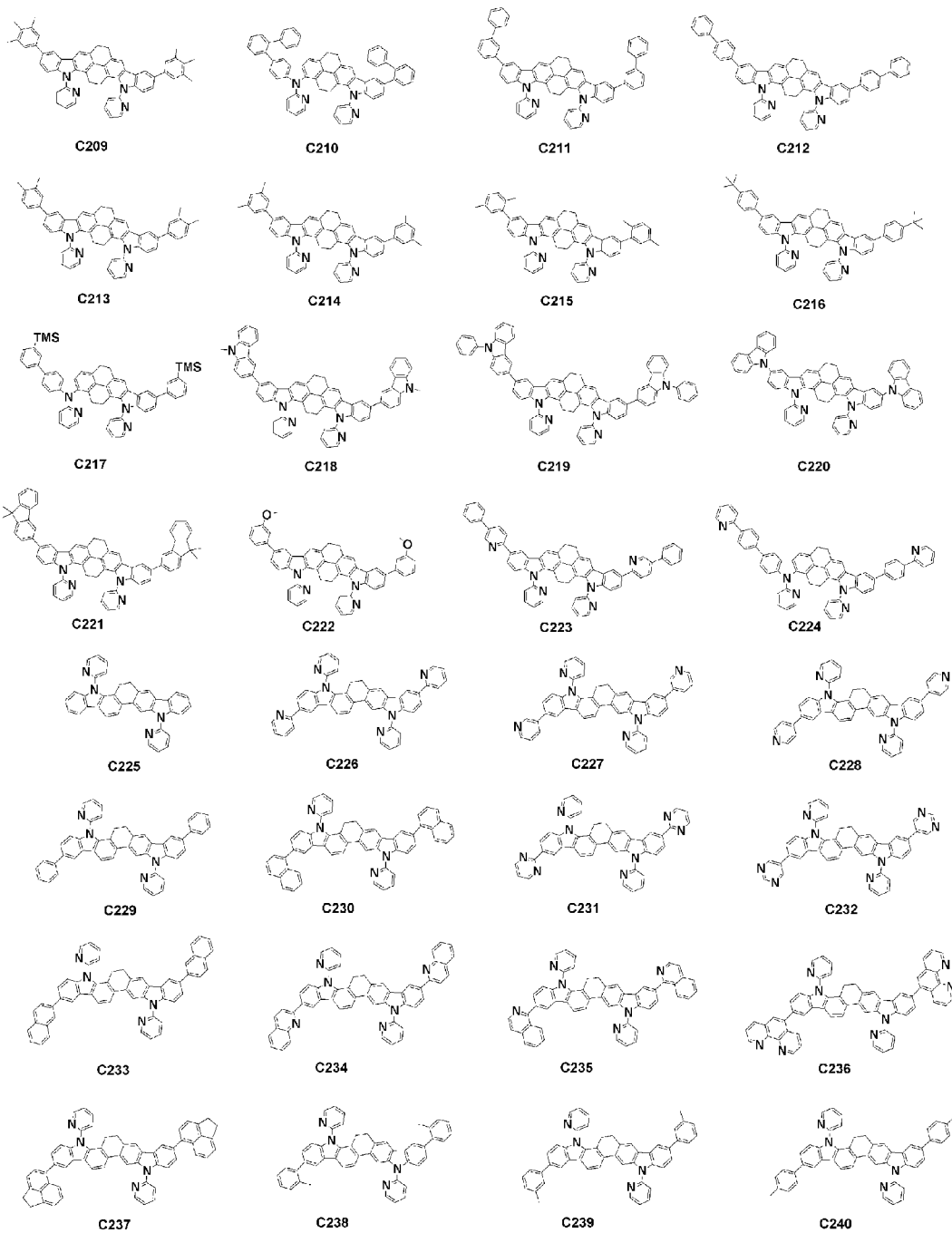


[54]



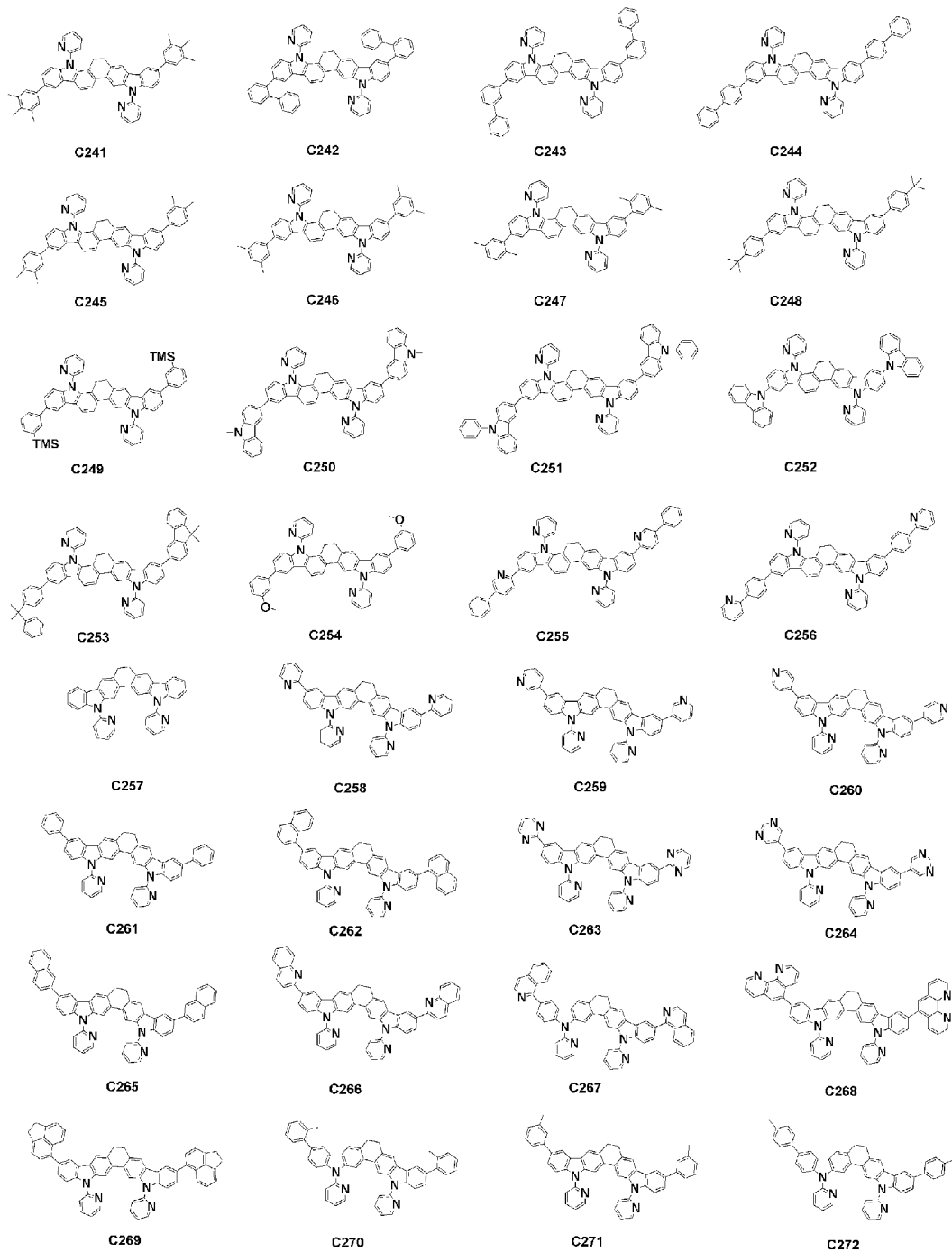
[55]

[56]



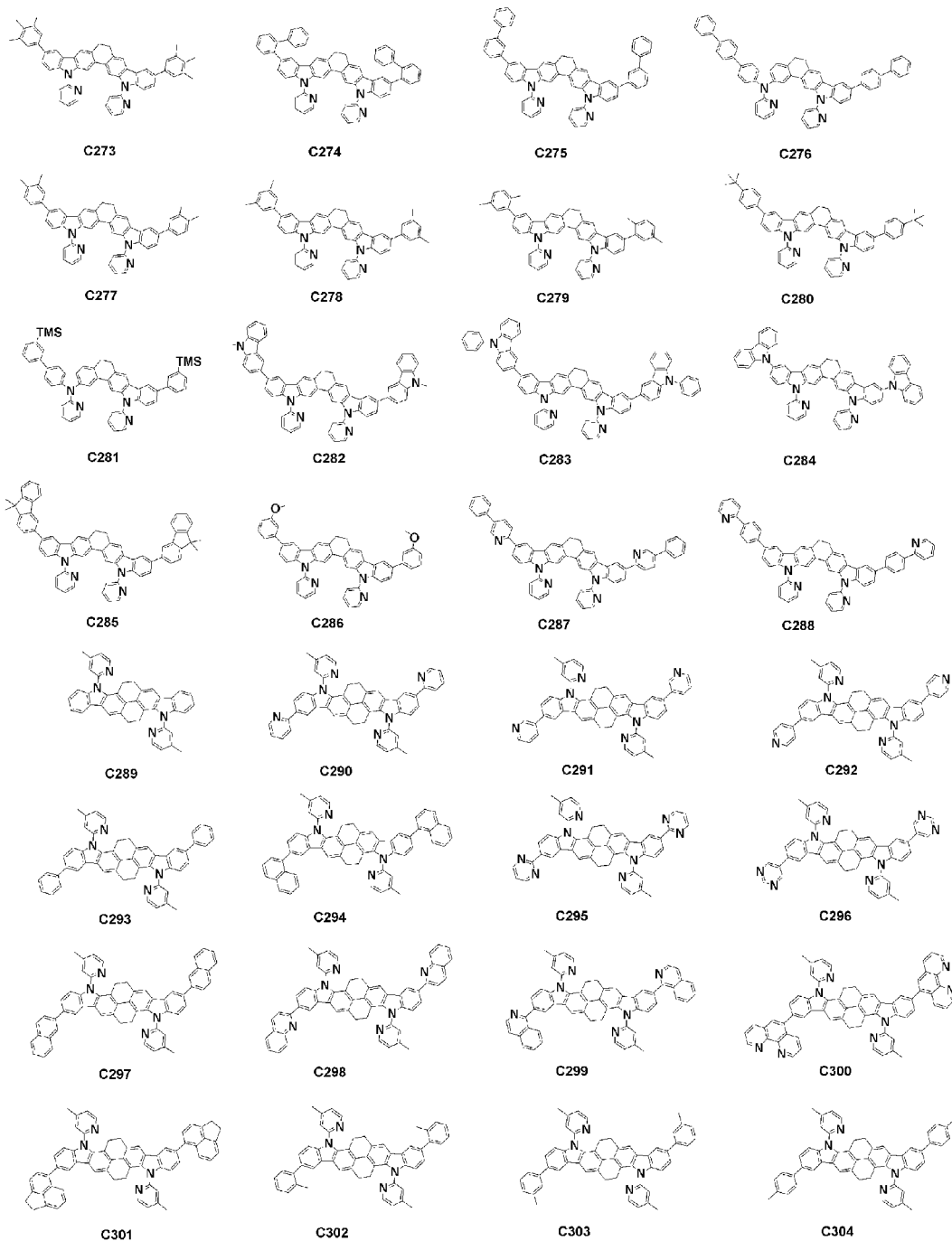
[57]

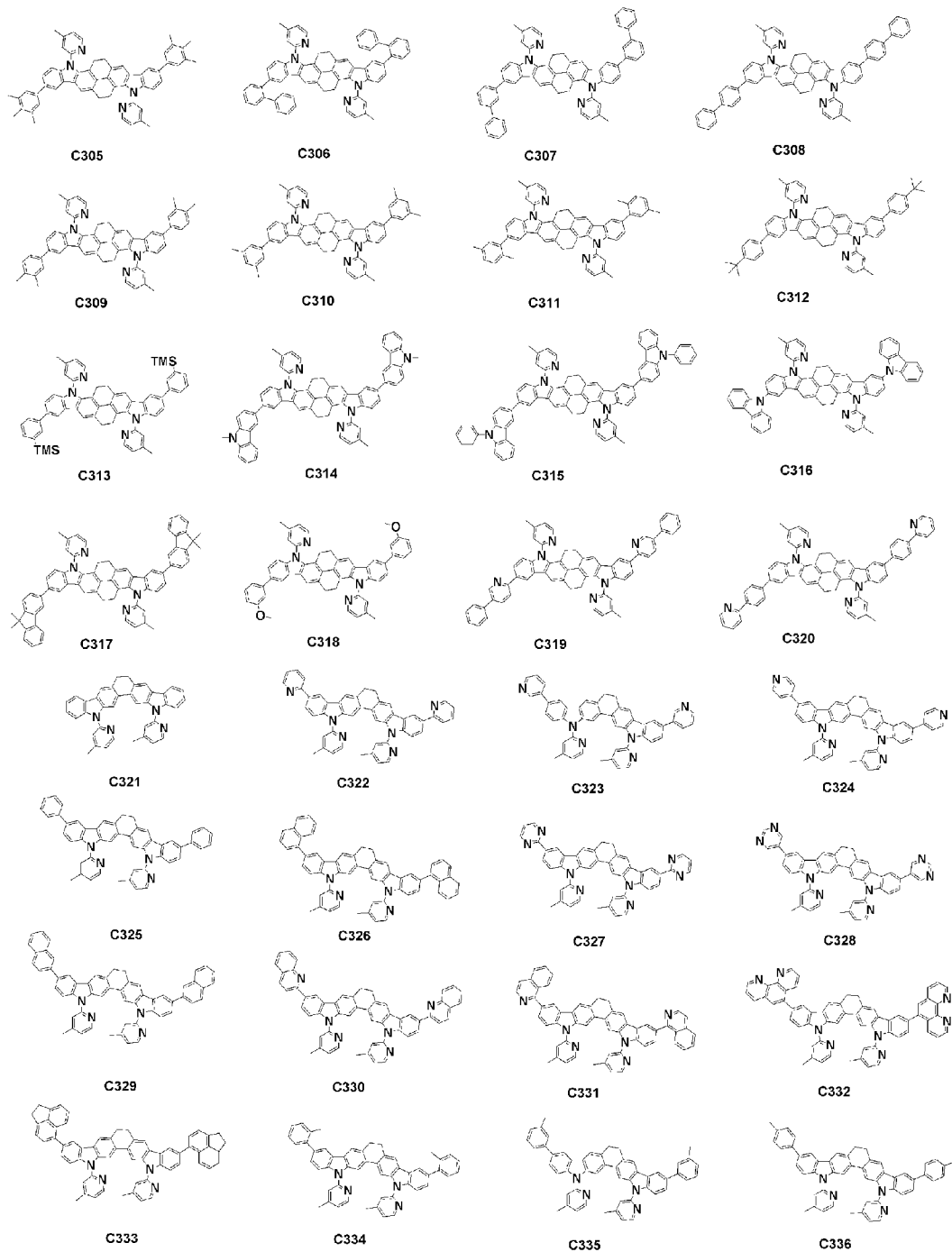
[58]



[59]

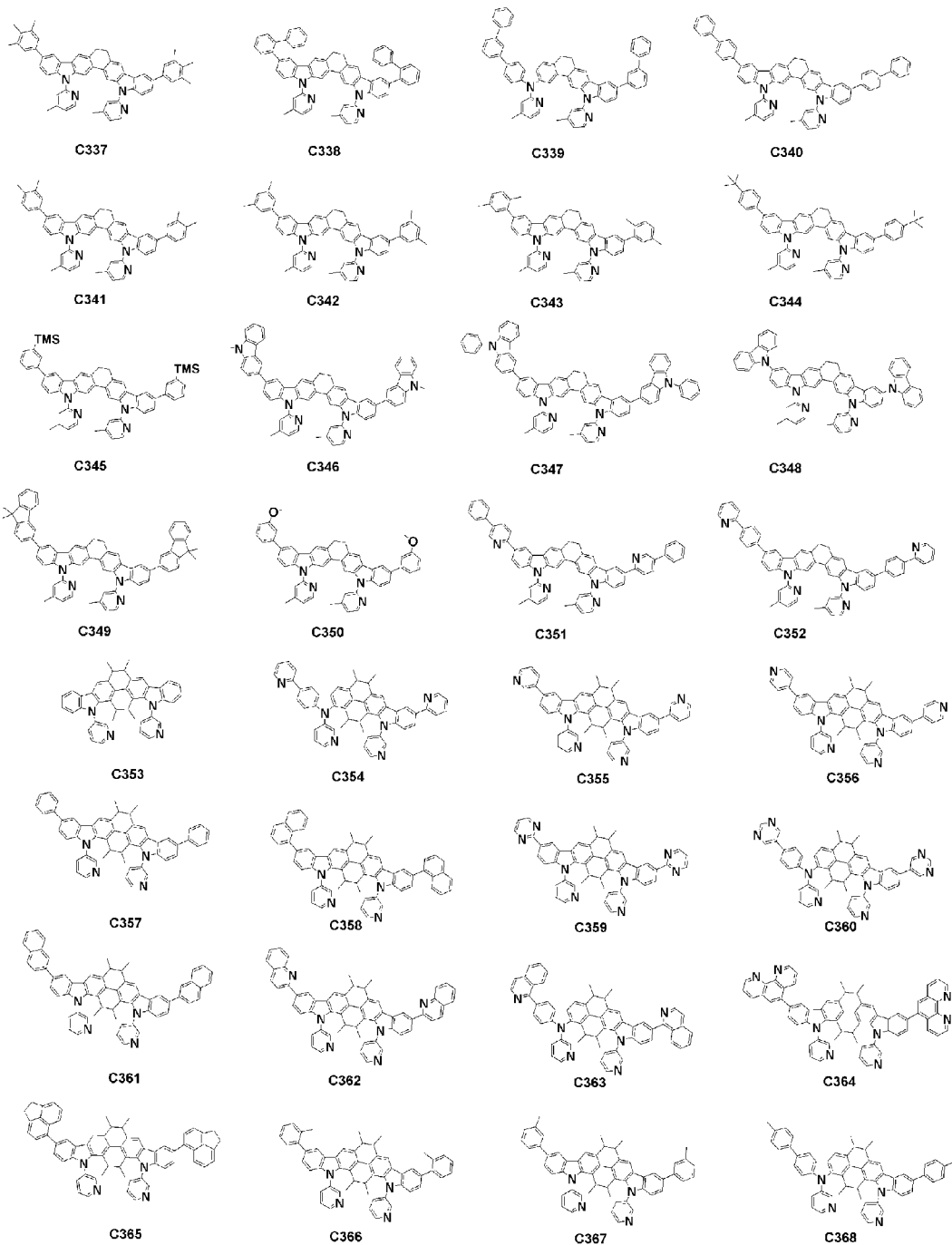
[60]



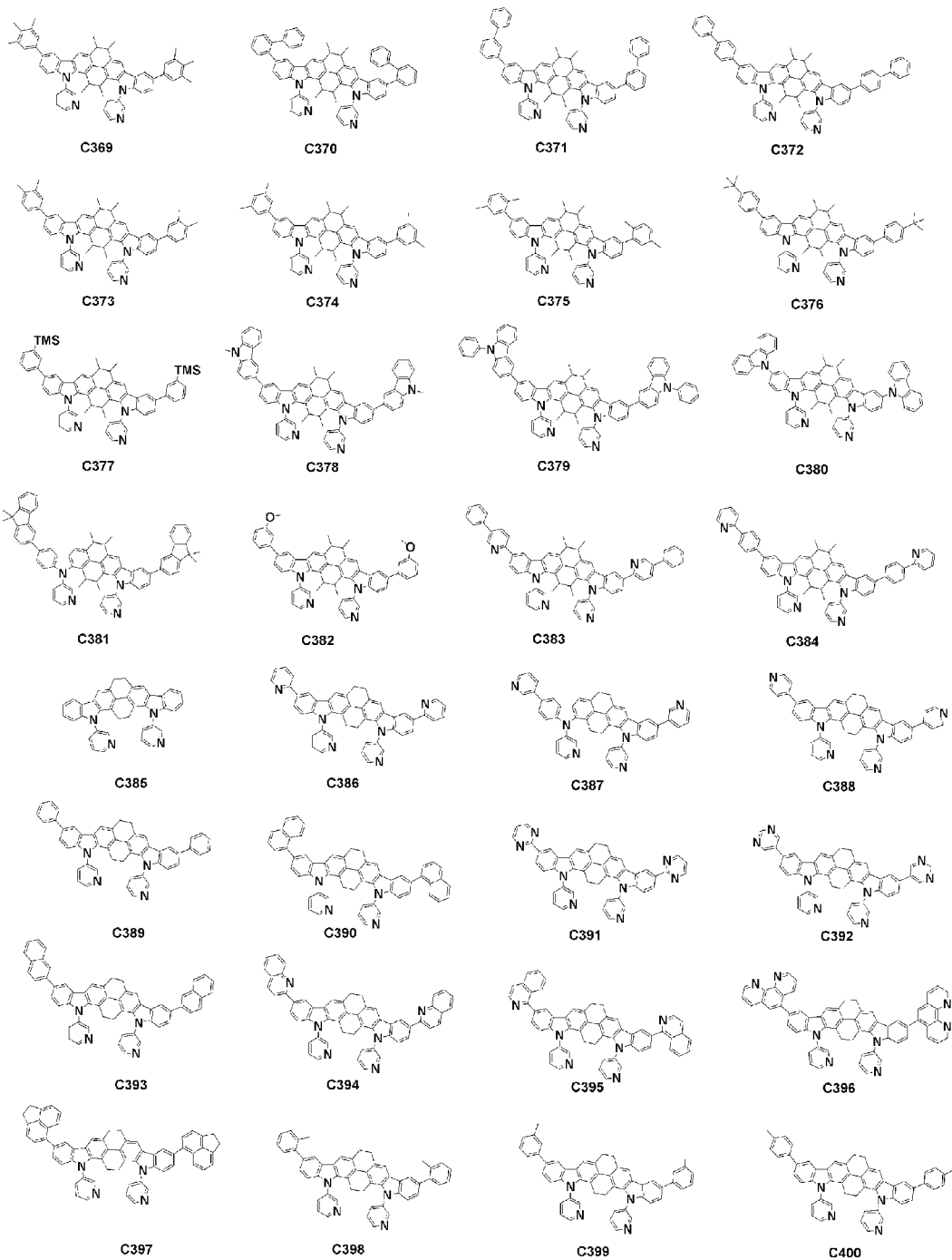


[63]

[64]

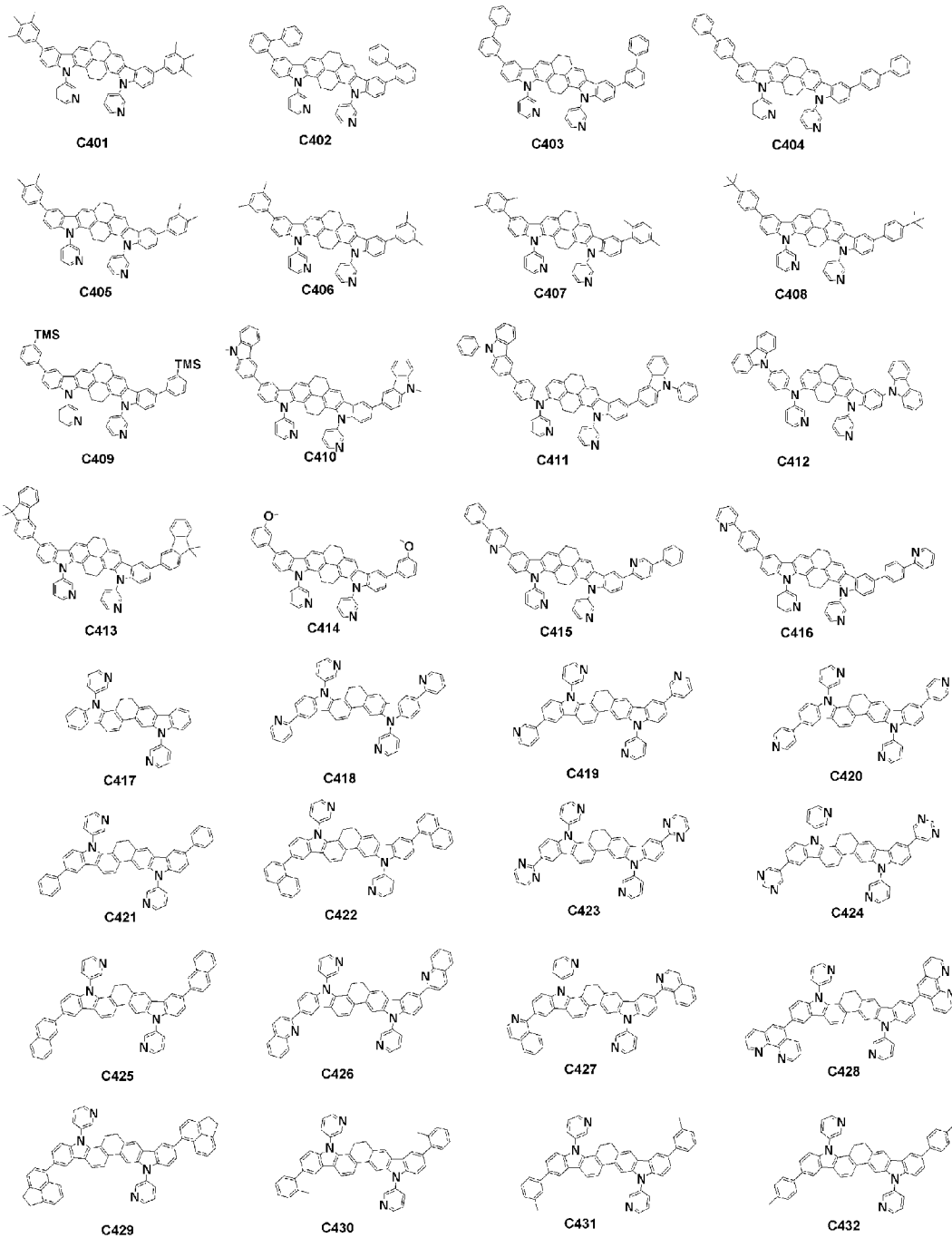


[66]



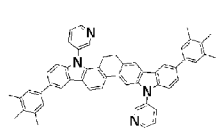
[67]

[68]

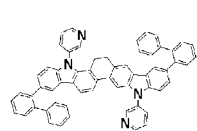


[69]

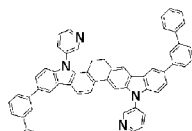
[70]



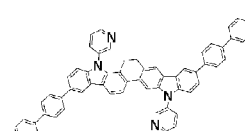
C433



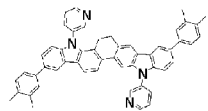
C434



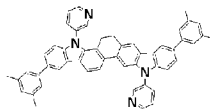
C435



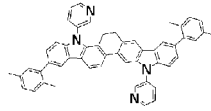
C436



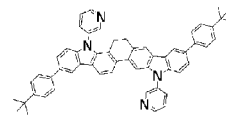
C437



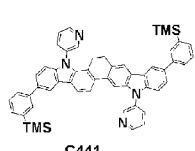
C438



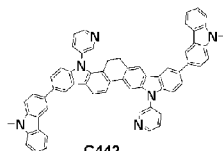
C439



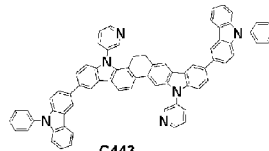
C440



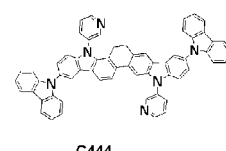
C441



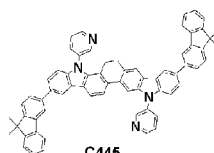
C442



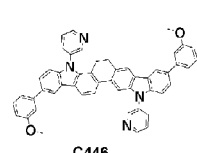
C443



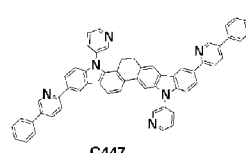
C444



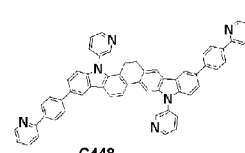
C445



C446

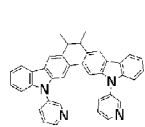


C447

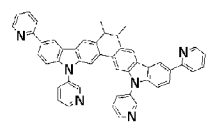


C448

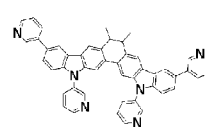
[71]



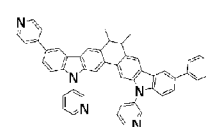
C449



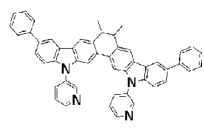
C450



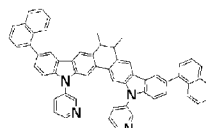
C451



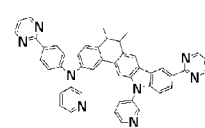
C452



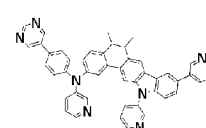
C453



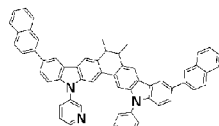
C454



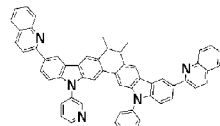
C455



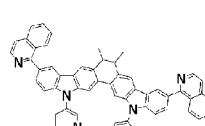
C456



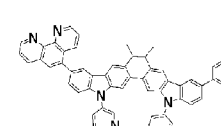
C457



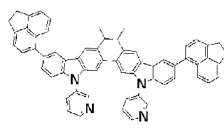
C458



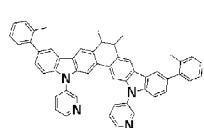
C459



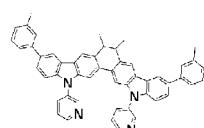
C460



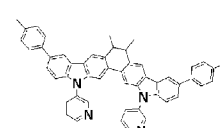
C461



C462

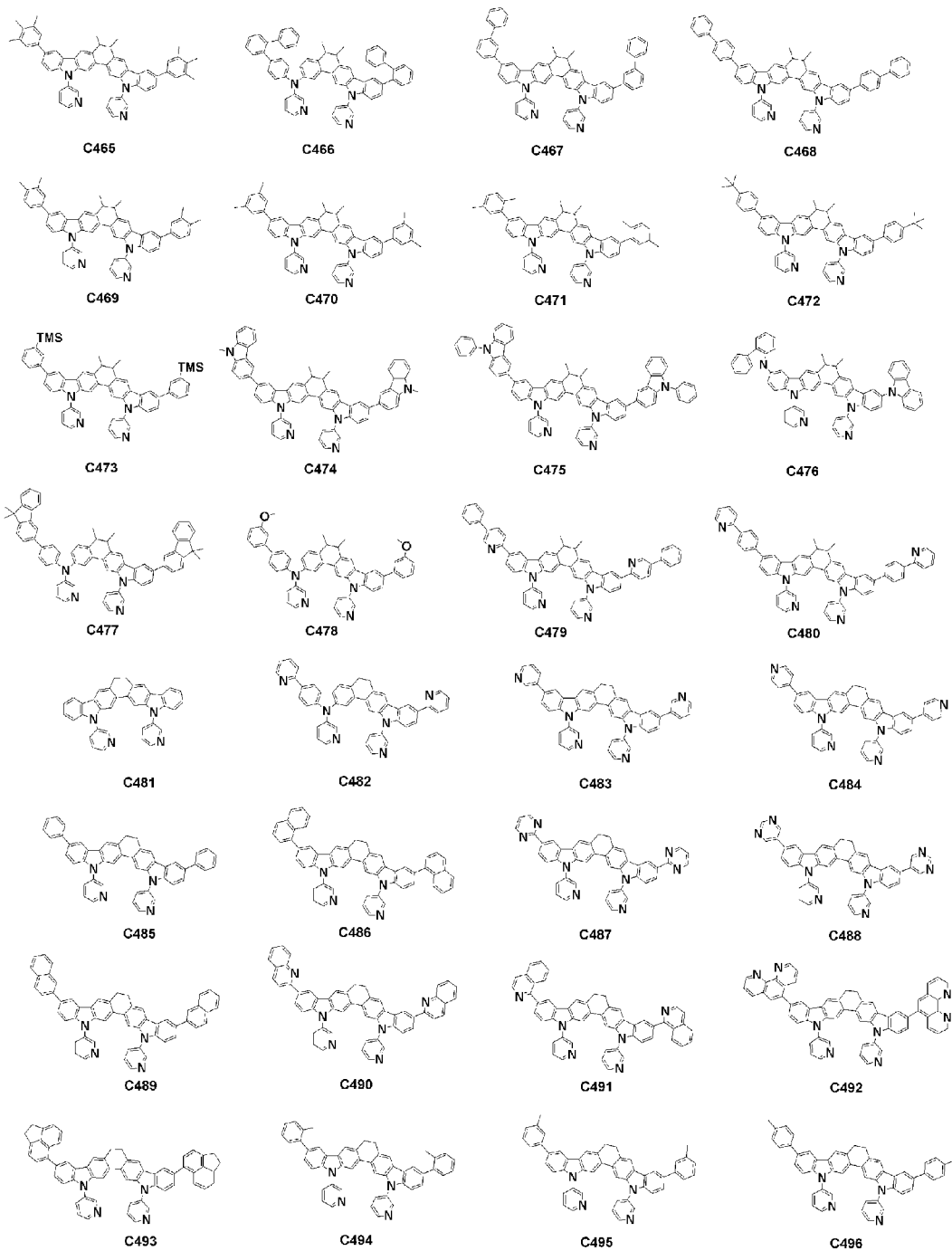


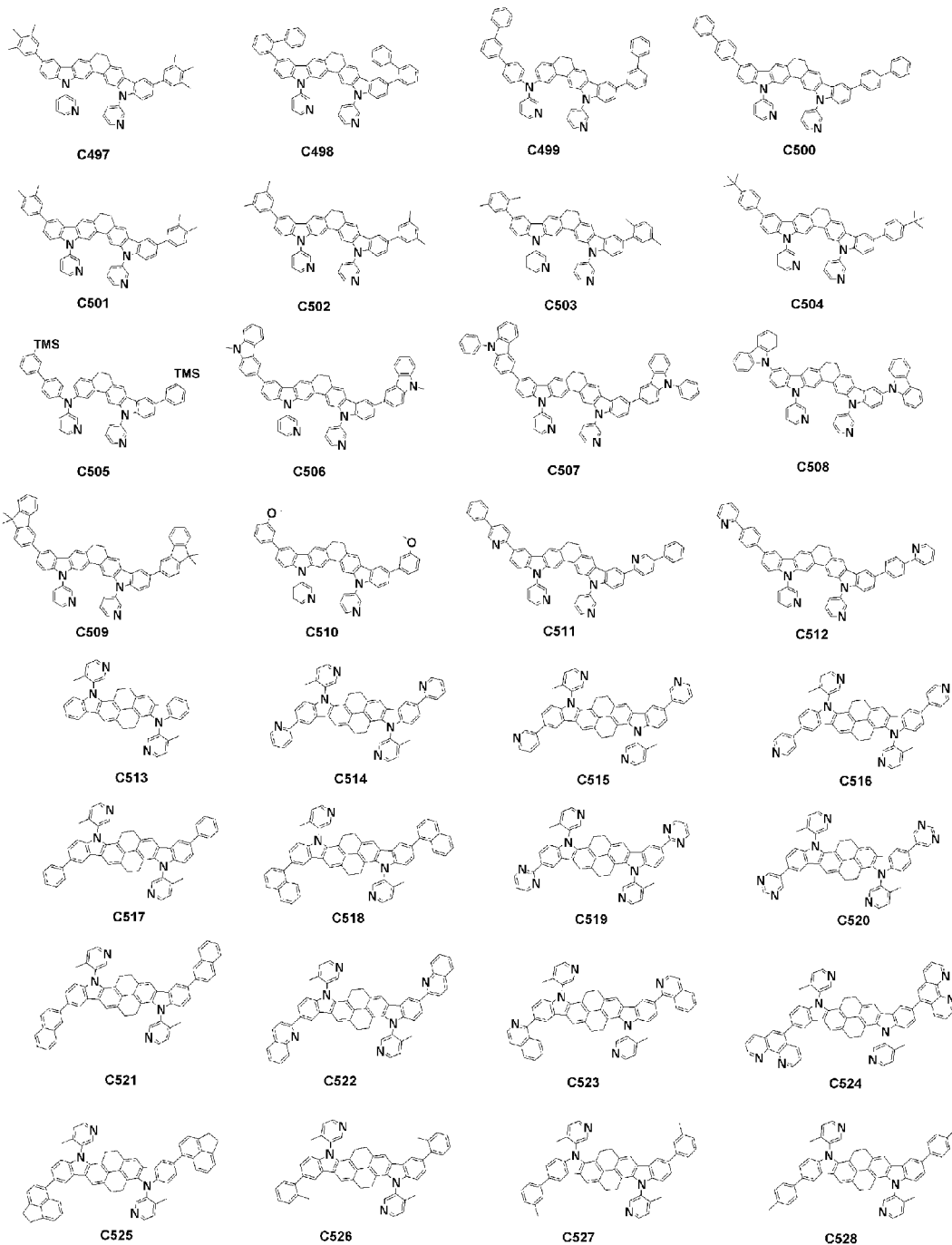
C463



C464

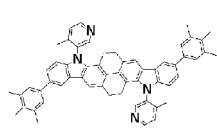
[72]



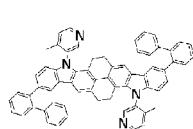


[75]

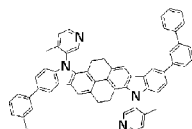
[76]



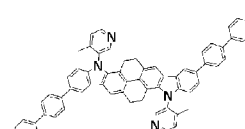
C529



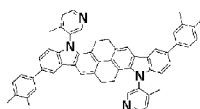
C530



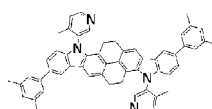
C531



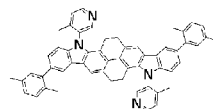
C532



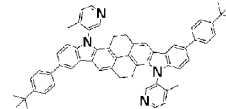
C533



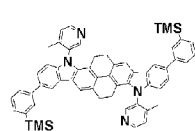
C534



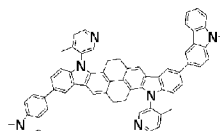
C535



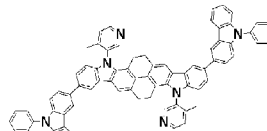
C536



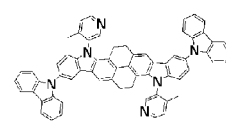
C537



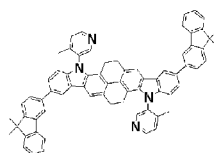
C538



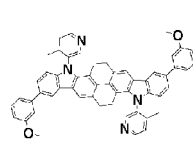
C539



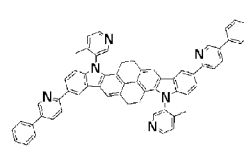
C540



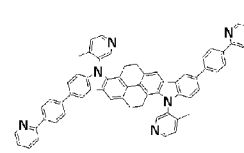
C541



C542

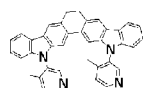


C543

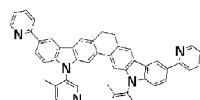


C544

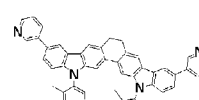
[77]



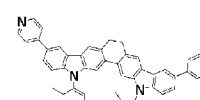
C545



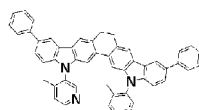
C546



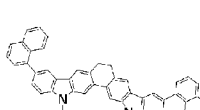
C547



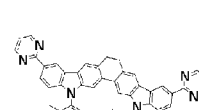
C548



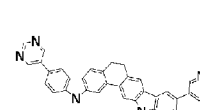
C549



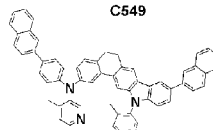
C550



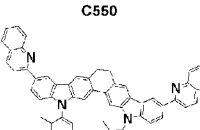
C551



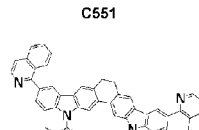
C552



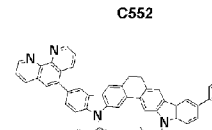
C553



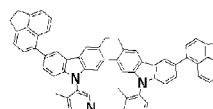
C554



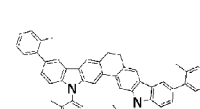
C555



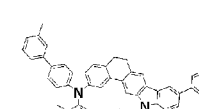
C556



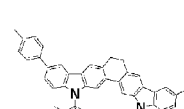
C557



C558

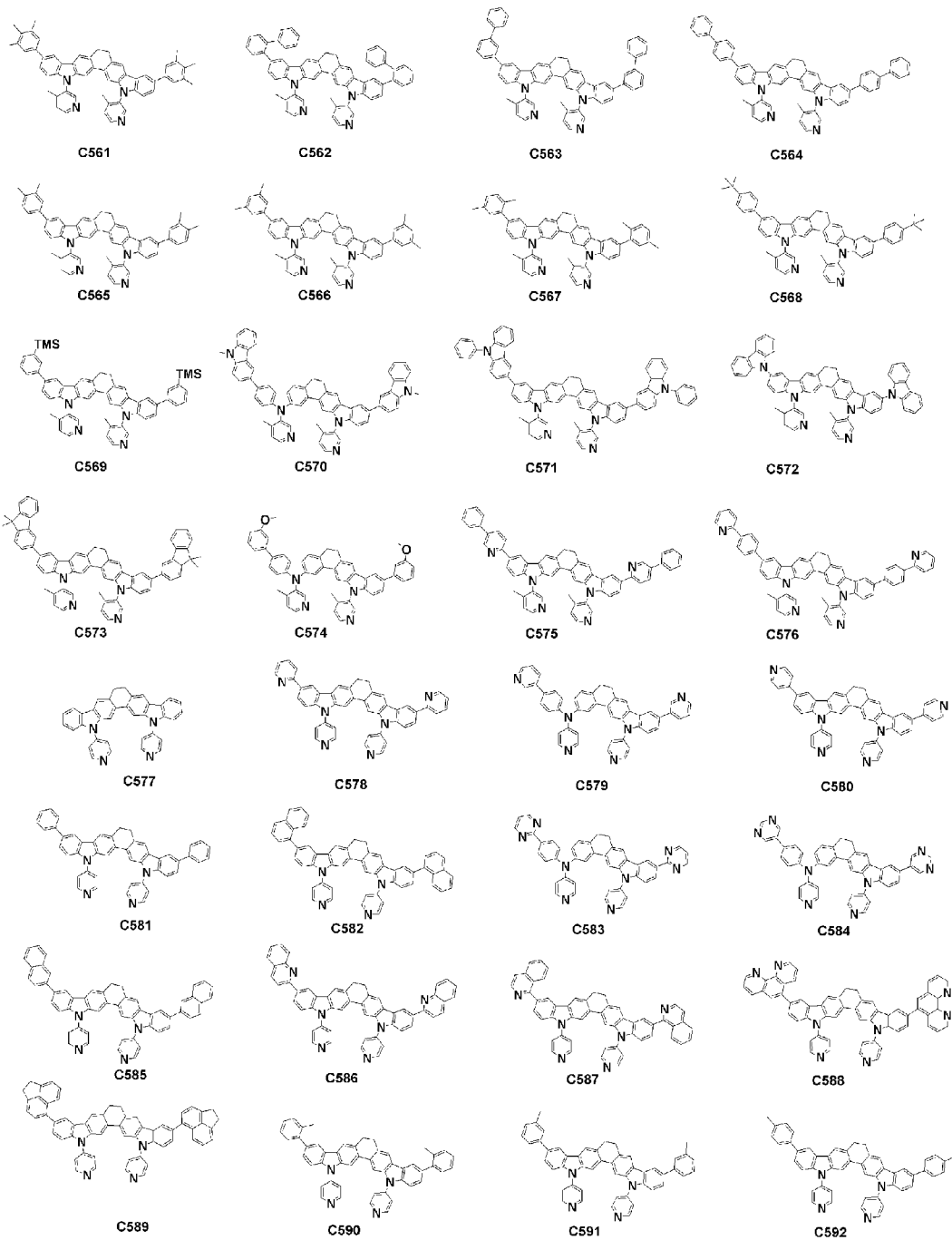


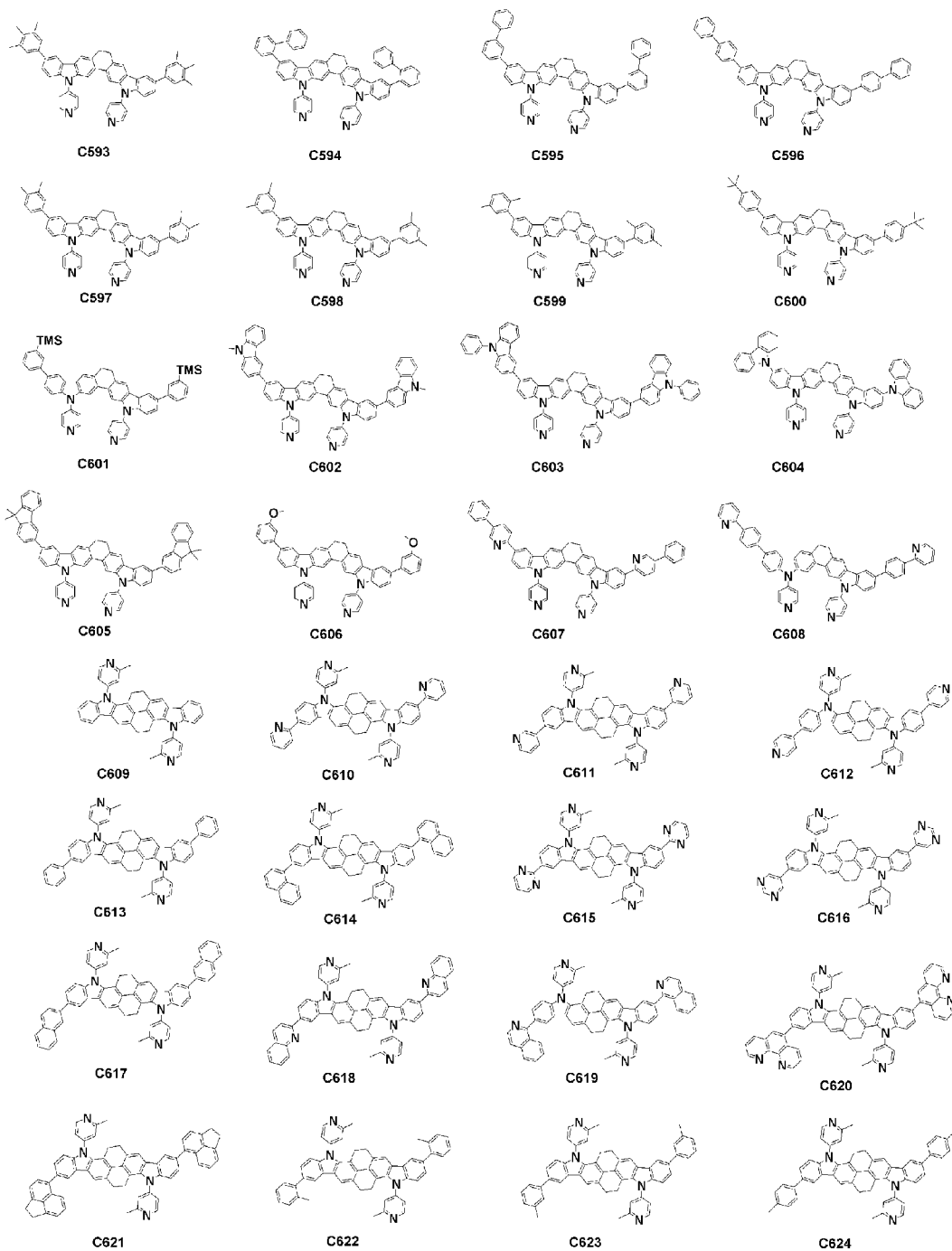
C559



C560

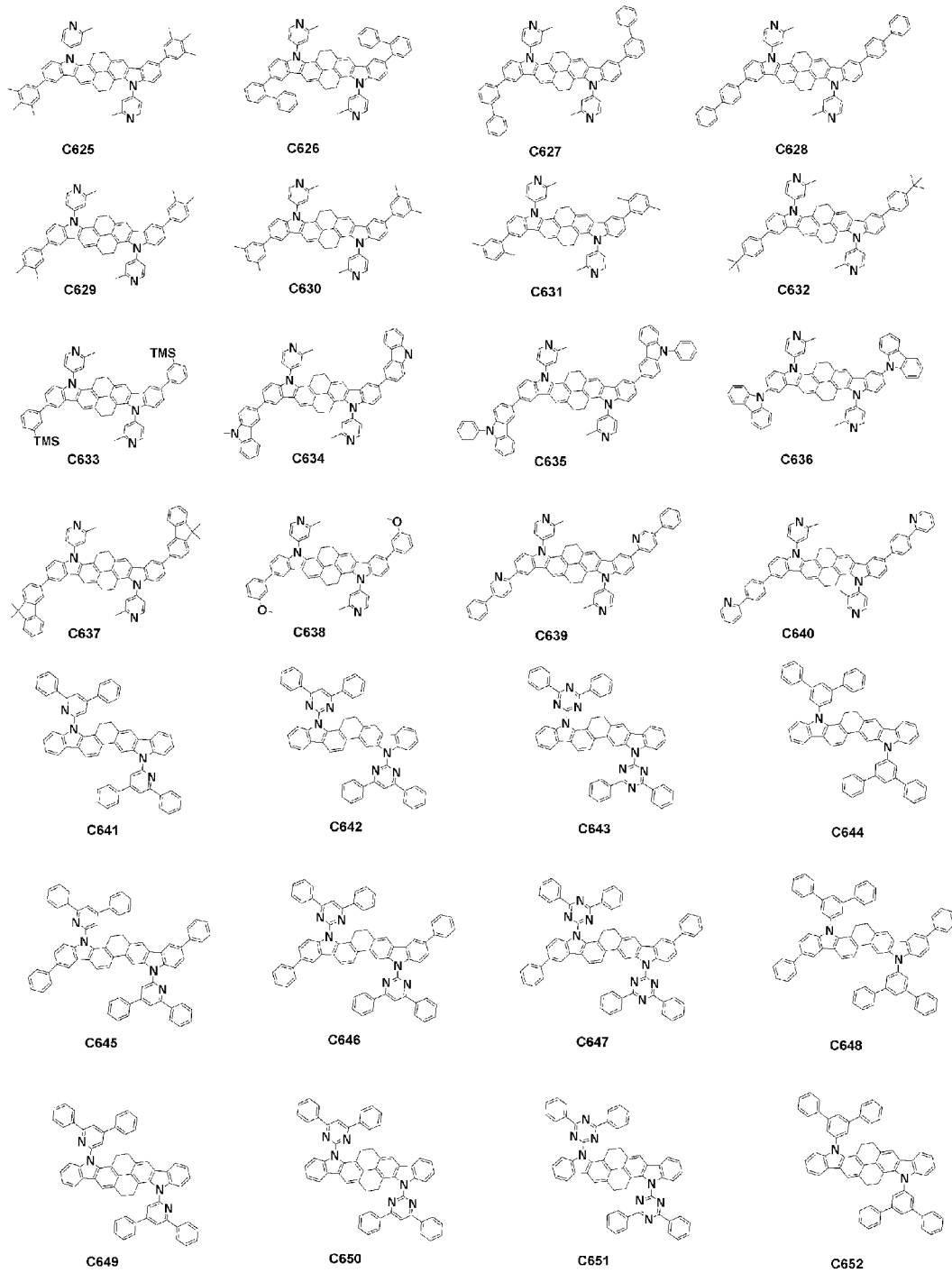
[78]

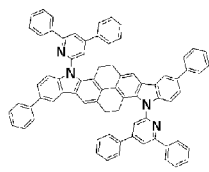




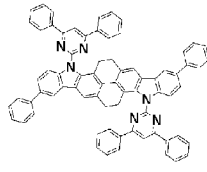
[81]

[82]

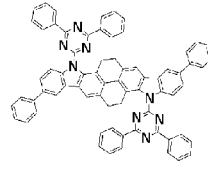




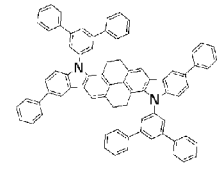
C653



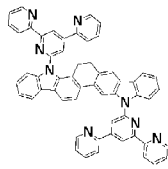
C654



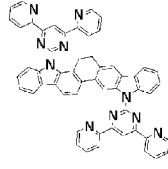
C655



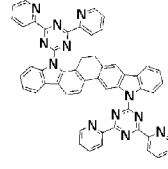
C656



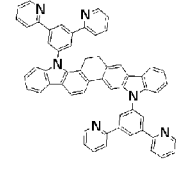
C657



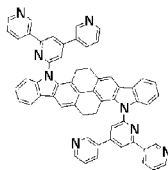
C658



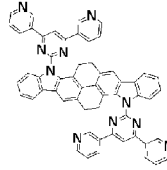
C659



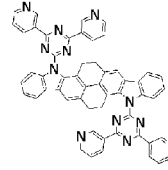
C660



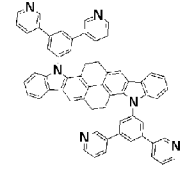
C661



C662

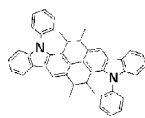


C663

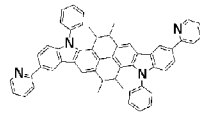


C664

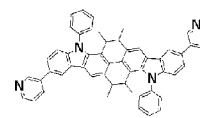
[85]



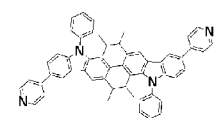
C665



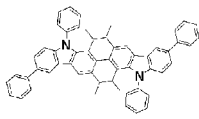
C666



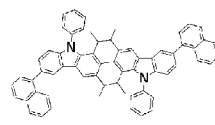
C667



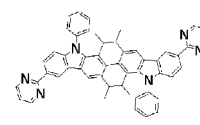
C668



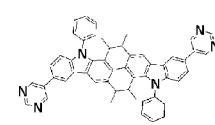
C669



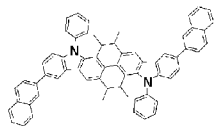
C670



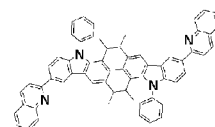
C671



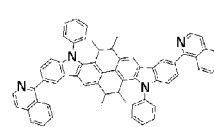
C672



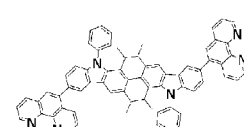
C673



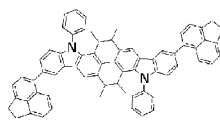
C674



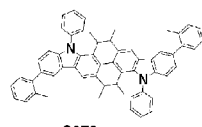
C675



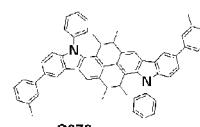
C676



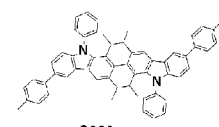
C677



C678

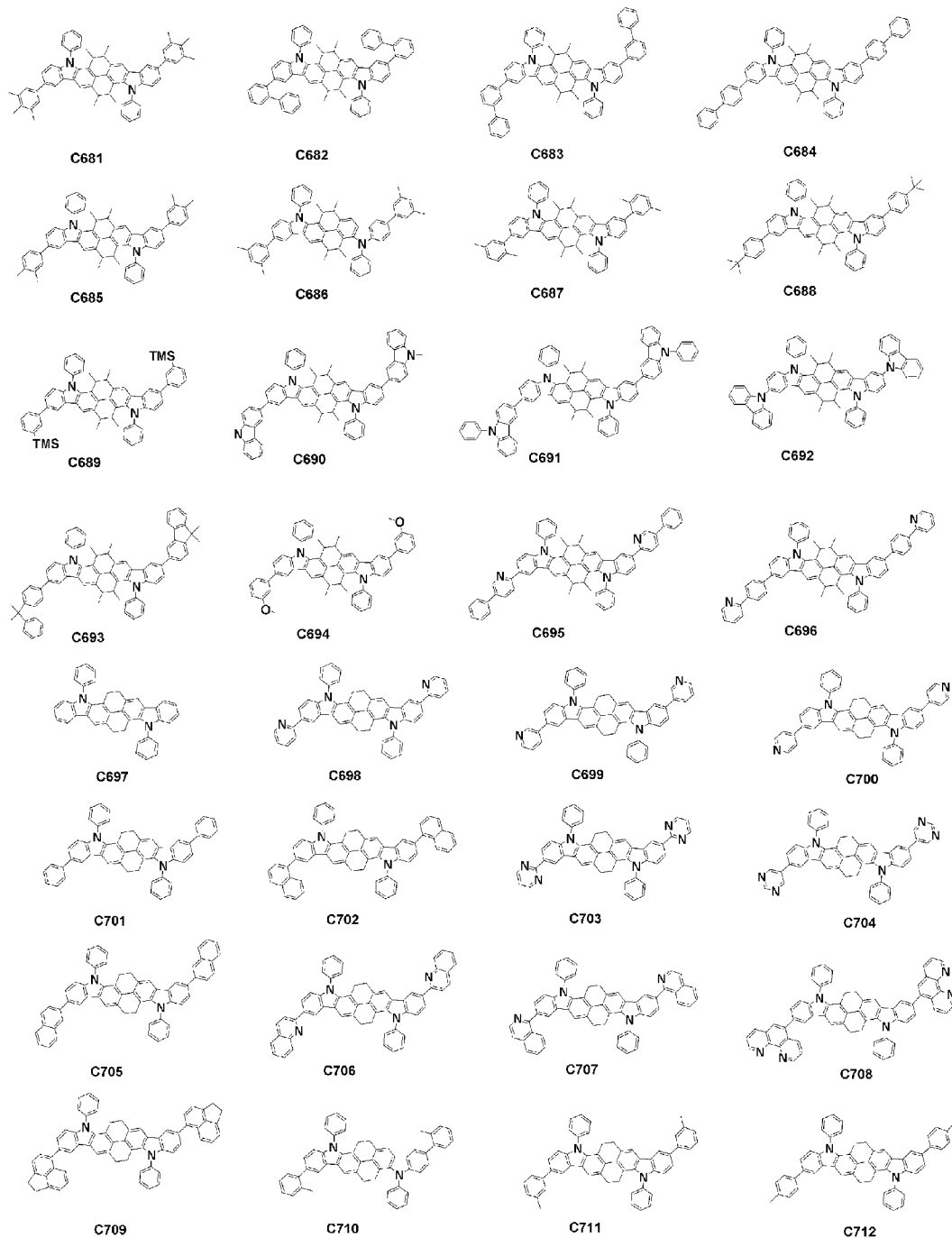


C679



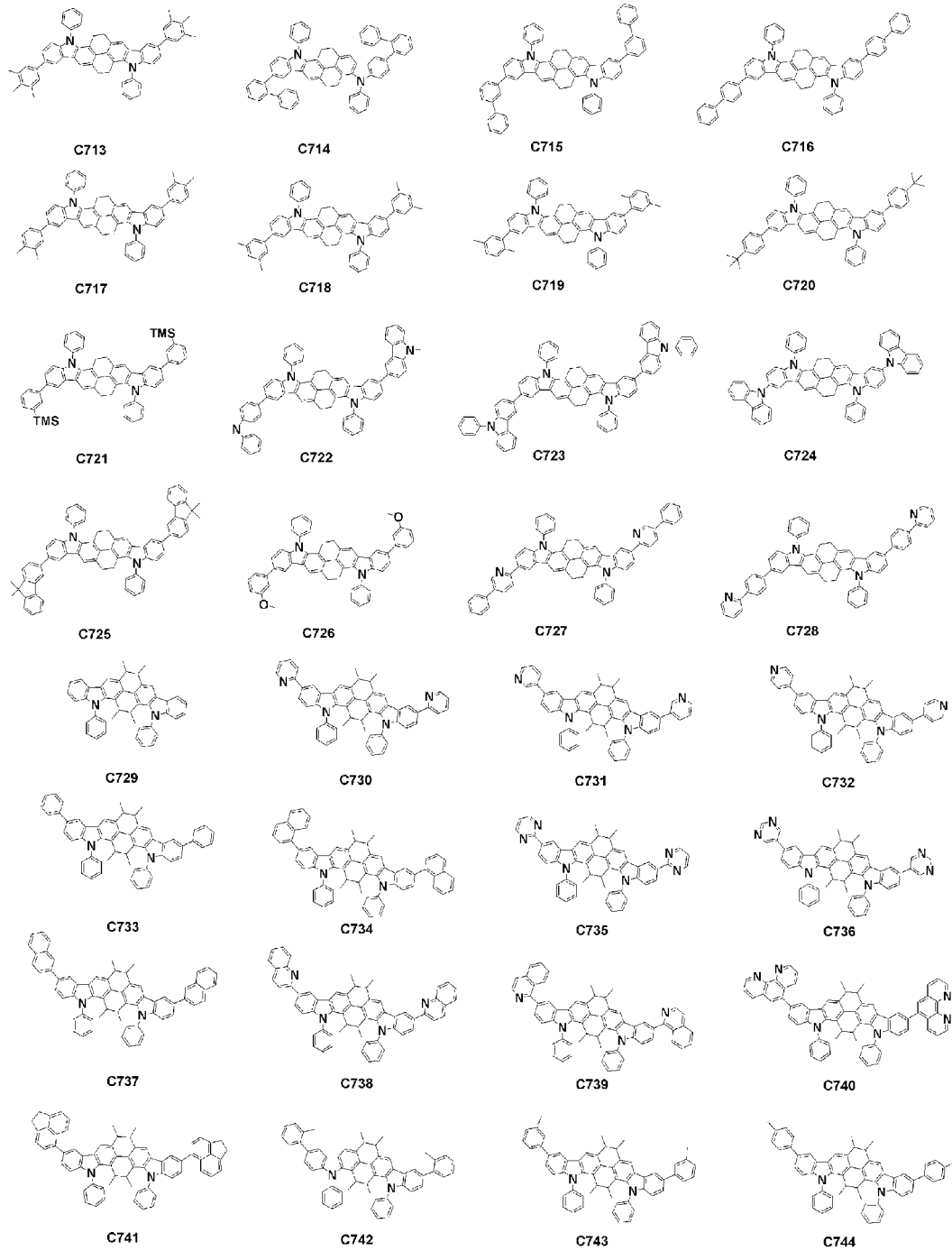
C680

[86]

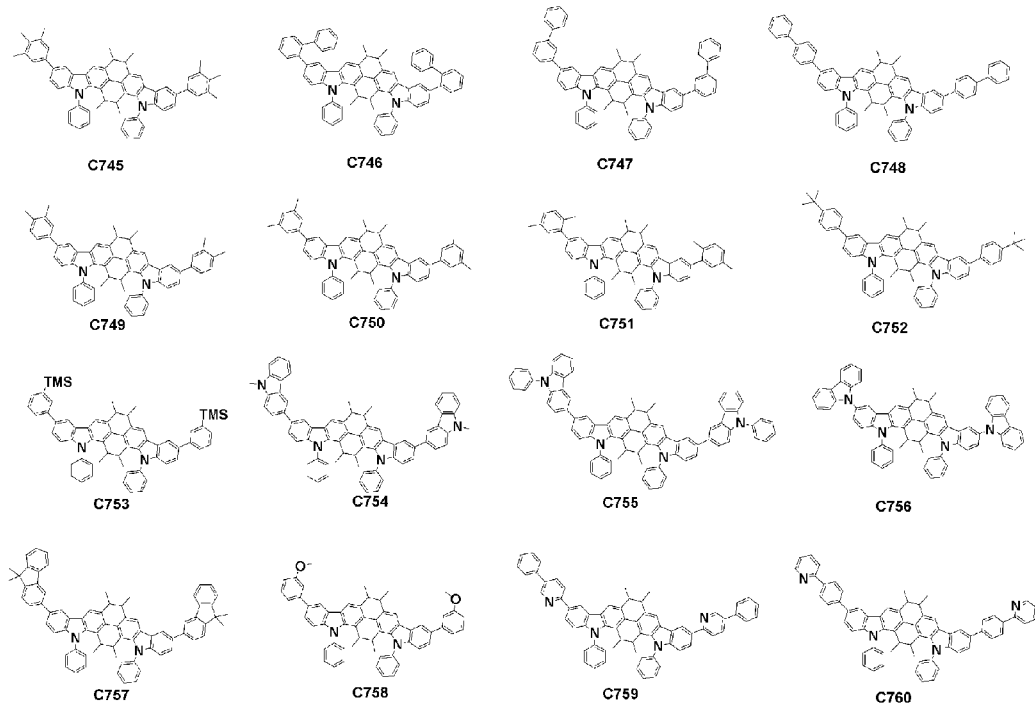


[87]

[88]



[90]



[91] 이와 같은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 실시예의 합성과정을 참고하여 다양하게 합성할 수 있다.

[92]

## [93] 2. 유기 전계 발광 소자

[94] 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공하는데, 이때, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 상기에서 설명한 화학식 1로 표시되는 화합물, 바람직하게는, 상기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층인 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물은 단독 또는 2종 이상 포함될 수 있다.

[95] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기물층은 발광층인 것이 바람직하다.

[96] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 발광층은 호스트 재료(바람직하게는, 인광 호스트 재료)를 함유할 수 있는데, 이때, 호스트 재료로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있는 것이다. 이와 같이 발광층이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유할 경우 정공 수송 능력이 증가되어 발광층에서 정공과 전자의 결합력이 높아지기 때문에 효율(발광효율 및 전력효율), 수명, 휘도 및 구동전압 등이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

[97] 이러한 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 기판, 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조로 이루어질 수 있다. 여기서, 전자수송층 위에는 전자주입층이 추가로 적층될 수도 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 전계 발광

소자는 양극, 1층 이상의 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 구조뿐만 아니라, 전극과 유기물층 계면에 절연층 또는 접착층이 삽입된 구조로 이루어질 수 있다.

- [98] 한편, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 양극으로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al, SnO<sub>2</sub>:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤, 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자; 및 카본블랙 등을 사용할 수 있다.
- [99] 또한, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 음극으로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al, LiO<sub>2</sub>/Al과 같은 다층 구조 물질 등을 사용할 수 있다.
- [100] 또, 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 유기물층은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 중 어느 하나에 사용하는 것을 제외하고는 당업계에 공지된 물질로 이루어질 수 있다.
- [101] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 기판으로 사용 가능한 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 및 시트 등이 사용될 수 있다.
- [102] 이와 같은 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 당업계에 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 한편, 유기물층에 포함되는 발광층은 진공 증착법이나 용액 도포법으로 제조할 수 있다. 여기서, 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅 또는 열 전사법 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.
- [103]
- [104] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

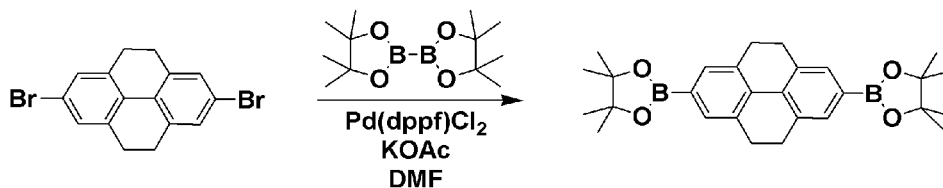
[105]

[106] [준비예 1] TPCA-1 및 TPCB-1의 합성

[107] <단계 1>

2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene의 합성

[108]



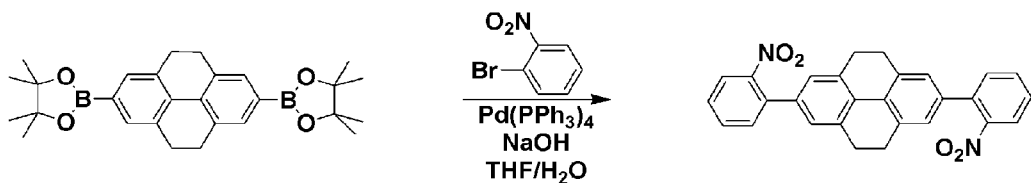
[109] 질소 기류 하에서 2,7-dibromo-4,5,9,10-tetrahydropyrene 23.3g (0.064 mol)과 4,4,4',4',5,5,5',5'-octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolane) 48.58g (0.191 mol), Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> 5.2g (5 mol %), KOAc 37.55g (0.383 mol), DMF 900ml를 넣고 130°C에서 12h 교반한 후 반응을 종결시키고, 에틸아세테이트로 추출하여 MgSO<sub>4</sub>로 수분을 제거하였다. 용매를 제거한 반응물을 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 11.73g (yield : 40 %)을 획득하였다.

[110] <sup>1</sup>H-NMR : δ 1.24 (s, 24H), 3.14 (m, 8H), 7.27 (m, 4H)

[111]

[112] <단계 2> 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene의 합성

[113]



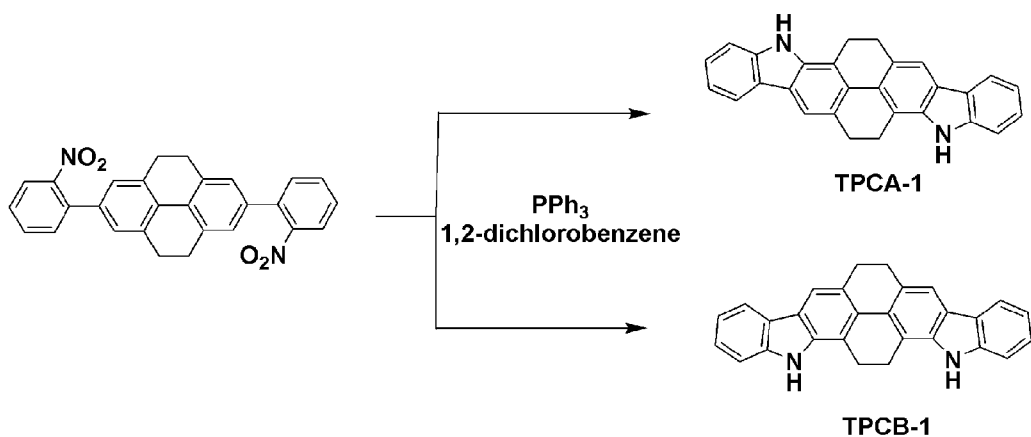
[114] 질소 기류 하에서 8g (39.6 mmol)의 1-bromo-2-nitrobenzene, 9.07g (19.8 mmol)의 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene, 4.75g (118.8 mmol)의 NaOH과 200ml/100ml의 THF/H<sub>2</sub>O를 넣고 교반하였다. 40°C에서 1.15g (5 mol%)의 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 넣고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 메틸렌클로라이드로 추출하고 MgSO<sub>4</sub>를 넣고 필터하였다. 필터된 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 6.13g (yield: 69%)을 획득하였다.

[115] <sup>1</sup>H-NMR : δ 3.16 (m, 8H), 7.67 (m, 4H), 7.91 (m, 8H)

[116]

[117] <단계 3> TPCA-1 및 TPCB-1의 합성

[118]



[119] 질소 기류 하에서 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 4.28g (9.55 mmol)과 triphenylphosphine 12.52g (47.72 mmol), 1,2-dichlorobenzene 50ml를 넣은 후 12시간 교반하였다. 반응 종료 후 1,2-dichlorobenzene를 제거하고

디클로로메탄으로 추출하였다. 추출한 유기층을  $MgSO_4$ 로 물을 제거하고, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 목적 화합물인 TPCA-1 1.58g (yield : 43 %)과 TPCB-1 1.50g (yield : 41 %)을 획득하였다.

[120] TPCA-1에 대한  $^1H$ -NMR:  $\delta$  3.10 (m, 8H), 7.48 (m, 2H), 7.62 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.91 (m, 4H), 10.42(s, 2H)

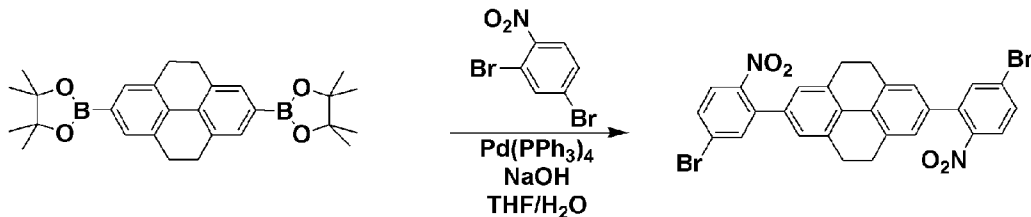
[121] TPCB-1에 대한  $^1H$ -NMR:  $\delta$  3.11 (m, 8H), 7.45 (m, 2H), 7.58 (m, 4H), 7.98 (m, 4H), 10.40(s, 2H)

[122]

[123] [준비예 2] TPCA-2 및 TPCB-2의 합성

[124] <단계 1> 2,7-bis(5-bromo-2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene의 합성

[125]



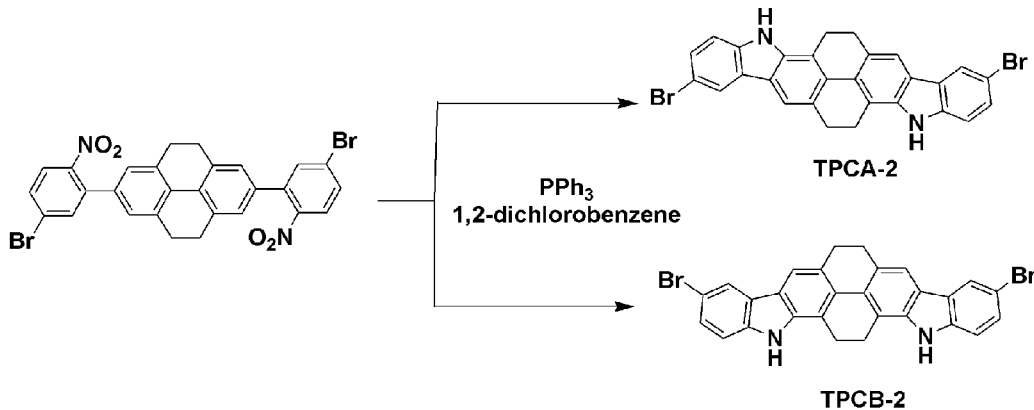
[126] 1-bromo-2-nitrobenzene 대신 2,4-dibromo-1-nitrobenzene을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 2,7-bis(5-bromo-2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene을 얻었다.

[127]  $^1H$ -NMR :  $\delta$  3.16 (m, 8H), 7.67 (m, 6H), 7.91 (m, 2H) , 8.12 (m, 2H)

[128]

[129] <단계 2> TPCA-2 및 TPCB-2의 합성

[130]



[131] 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신 상기 <단계 1>의 2,7-bis(5-bromo-2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 3>와 동일한 과정을 수행하여 TPCA-2과 TPCB-2를 얻었다.

[132] TPCA-2에 대한  $^1H$ -NMR:  $\delta$  3.05 (m, 8H), 7.51 (m, 4H), 7.90 (m, 4H) , 10.22 (s, 2H)

[133] TPCB-2에 대한  $^1H$ -NMR:  $\delta$  3.02 (m, 8H), 7.50 (m, 4H), 7.95 (m, 4H) , 10.20 (s, 2H)

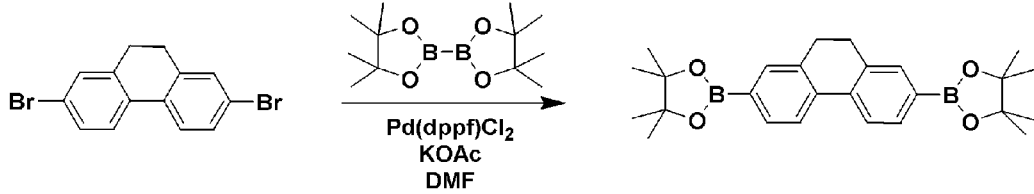
[134]

[135] [준비예 3] DPCA-1 및 DPCB-1의 합성

[136] <단계 1>

2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,10-dihydrophenanthrene의 합성

[137]



[138] 2,7-dibromo-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신

2,7-dibromo-9,10-dihydrophenanthrene를 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여

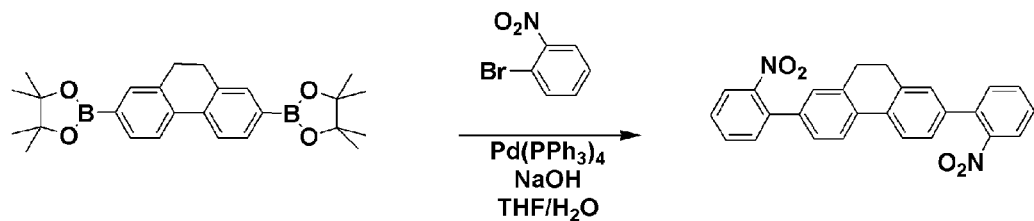
2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,10-dihydrophenanthrene 을 얻었다.

[139]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.23 (s, 24H), 3.13 (m, 4H), 7.37 (m, 2H), 7.73 (m, 4H)

[140]

[141] <단계 2> 2,7-bis(2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene의 합성

[142]



[143] 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신  
상기 <단계 1>에서 얻은

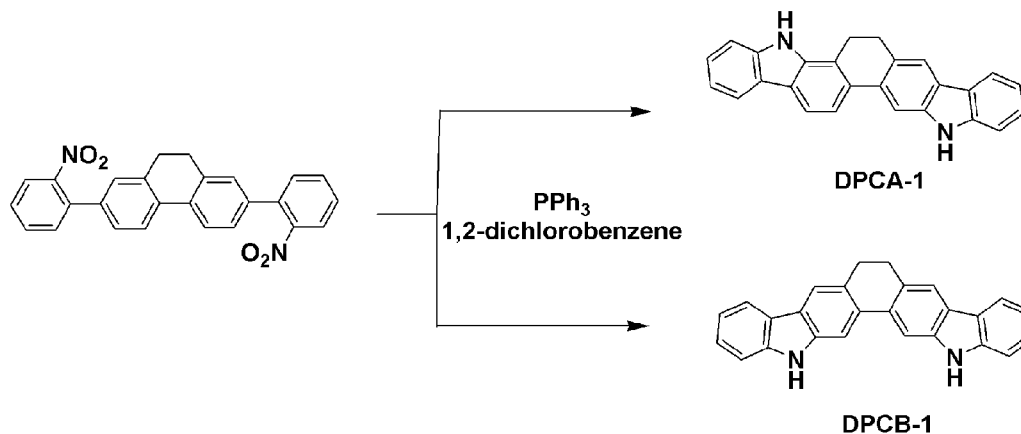
2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,10-dihydrophenanthrene 을  
사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여  
2,7-bis(2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene 을 얻었다.

[144]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  3.16 (m, 4H), 7.05 (d, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.91 (m, 10H)

[145]

[146] <단계 3> DPCA-1 및 DPCB-1의 합성

[147]



[148] 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신 상기 <단계 2>에서 2,7-2,7-bis(2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene 을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 3>와 동일한 과정을 수행하여 DPCA-1과 DPCB-1를 얻었다.

[149] DPCA-1에 대한  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  3.00 (m, 4H), 7.30 (t, 2H), 7.51 (m, 6H), 8.09 (m, 4H), 10.20 (s, 2H)

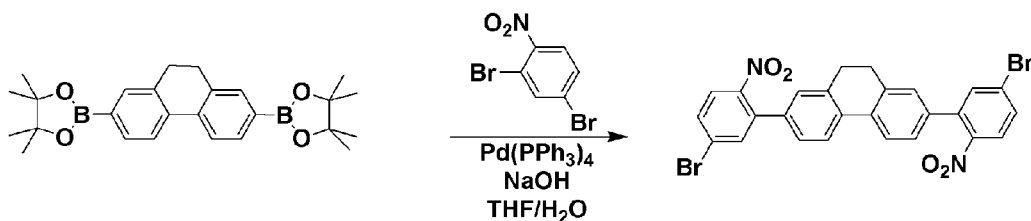
[150] DPCB-1에 대한  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  3.04 (m, 4H), 7.34 (t, 2H), 7.57 (m, 6H), 8.06 (m, 4H), 10.23 (s, 2H)

[151]

[152] [준비예 4] DPCA-2 및 DPCB-2의 합성

[153] <단계 1> 2,7-bis(5-bromo-2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene의 합성

[154]



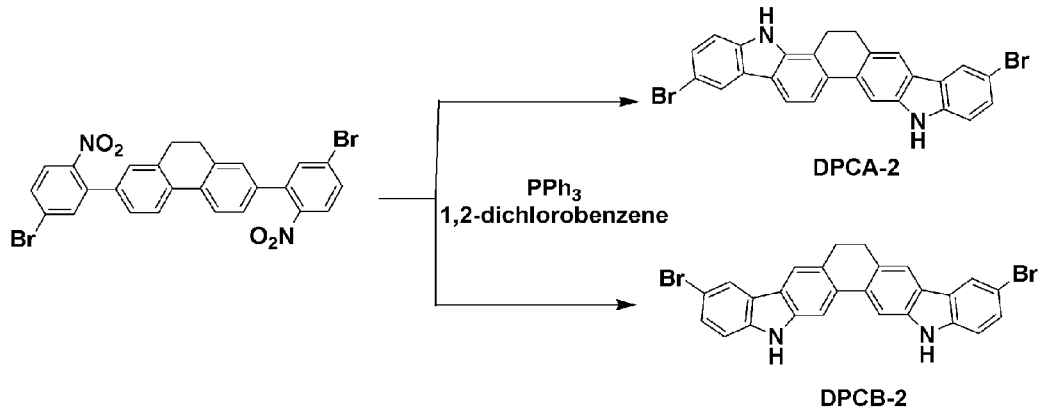
[155] 1-bromo-2-nitrobenzene 대신 2,4-dibromo-1-nitrobenzene을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 3의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 2,7-bis(5-bromo-2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene 을 얻었다.

[156]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  3.06 (m, 4H), 7.07 (d, 2H), 7.81 (m, 8H), 8.10 (d, 2H)

[157]

[158] <단계 2> DPCA-2 및 DPCB-2의 합성

[159]



[160] 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신 상기 <단계 1>에서 2,7-bis(5-bromo-2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 3>와 동일한 과정을 수행하여 DPCA-2과 DPCB-2를 얻었다.

[161] DPCA-2에 대한  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  3.05 (m, 4H), 7.51 (m, 6H), 8.09 (m, 4H), 10.32 (s, 2H)

[162] DPCB-2에 대한  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  3.02 (m, 4H), 7.50 (m, 6H), 8.05 (m, 4H), 10.30 (s, 2H)

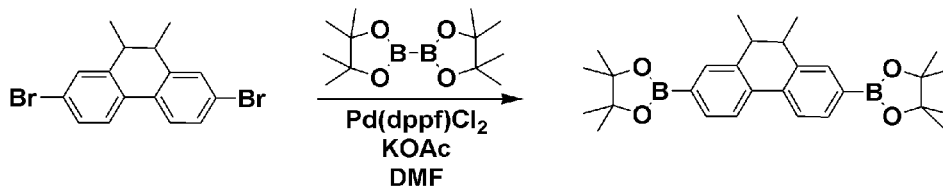
[163]

[164] [준비예 5] mDPCB-1의 합성

[165] <단계 1>

2,2'-(9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)의 합성

[166]



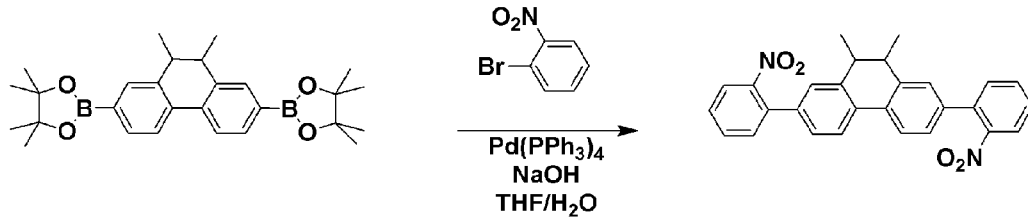
[167] 2,7-dibromo-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신 2,7-dibromo-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthrene를 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 1>과 동일한 과정을 수행하여 2,2'-(9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)을 얻었다.

[168]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.25 (s, 24H), 1.28 (s, 6H), 3.13 (m, 2H), 7.35 (m, 2H), 7.72 (m, 4H)

[169]

[170] <단계 2> 9,10-dimethyl-2,7-bis(2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene의 합성

[171]



[172] 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신 상기 <단계 1>에서 얻은

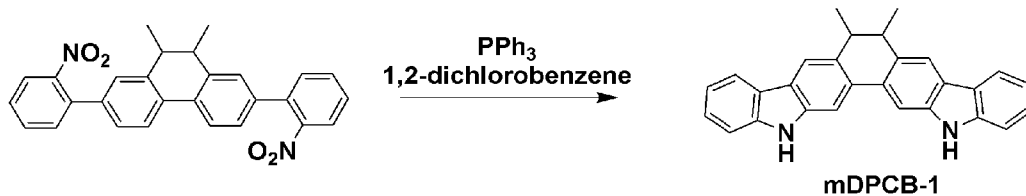
2,2'-(9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 2>와 동일한 과정을 수행하여 9,10-dimethyl-2,7-bis(2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene 을 얻었다.

[173]  $^1\text{H-NMR}$  :  $\delta$  1.25 (s, 6H), 3.32 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 7.72 (m, 4H), 8.02 (m, 8H)

[174]

[175] <단계 3> mDPCB-1의 합성

[176]



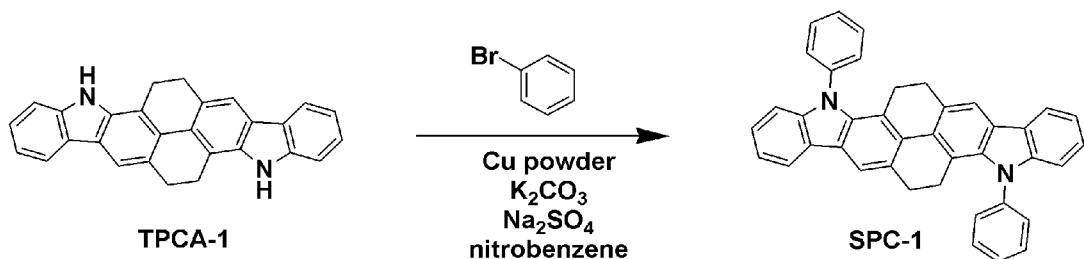
[177] 2,7-bis(2-nitrophenyl)-4,5,9,10-tetrahydropyrene 대신 상기 <단계 2>에서 9,10-dimethyl-2,7-bis(2-nitrophenyl)-9,10-dihydrophenanthrene을 사용하는 것을 제외하고는 준비예 1의 <단계 3>와 동일한 과정을 수행하여 mDPCB-1를 얻었다.

[178]  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.24 (s, 6H), 3.36 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.72 (m, 6H), 8.12 (m, 4H), 10.33 (s, 2H)

[179]

[180] [합성예 1] SPC-1의 합성

[181]



[182] 질소 기류 하에서 준비예 1에서 제조한 TPCA-1 (3.4g, 8.86mmol), 1-bromobenzene (4.17g, 26.56mmol), Cu powder(0.11g, 1.77mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (2.44g, 17.71mmol),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (2.52g, 17.71mmol) 및 nitrobenzene(100 ml)를 혼합하고  $190^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 교반하였다.

[183] 반응이 종결된 후 nitrobenzene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 SPC-1 (3.28g, 수율 69%)을

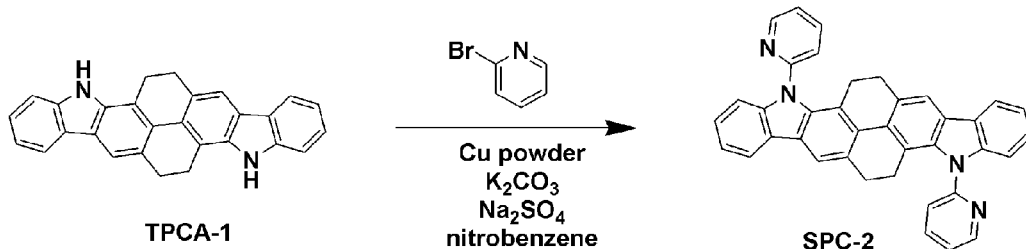
얻었다.

[184] GC-Mass (이론치: 536.66 g/mol, 측정치: 536 g/mol)

[185]

[186] **[합성예 2] SPC-2의 합성**

[187]



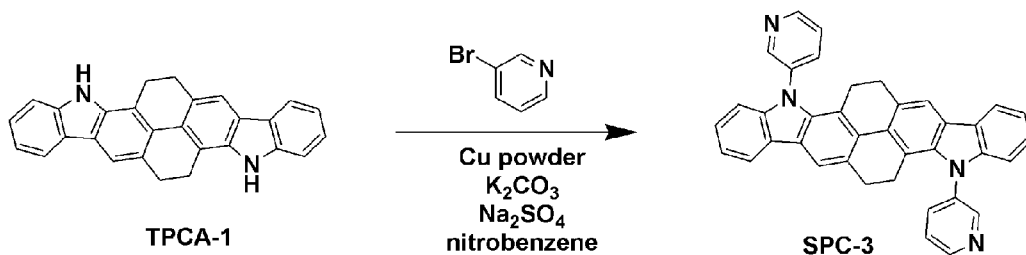
[188] 1-bromobenzene 대신 2-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-2 (3.09 g, 수율 65%)을 얻었다.

[189] GC-Mass (이론치: 538.64 g/mol, 측정치: 538 g/mol)

[190]

[191] **[합성예 3] SPC-3의 합성**

[192]



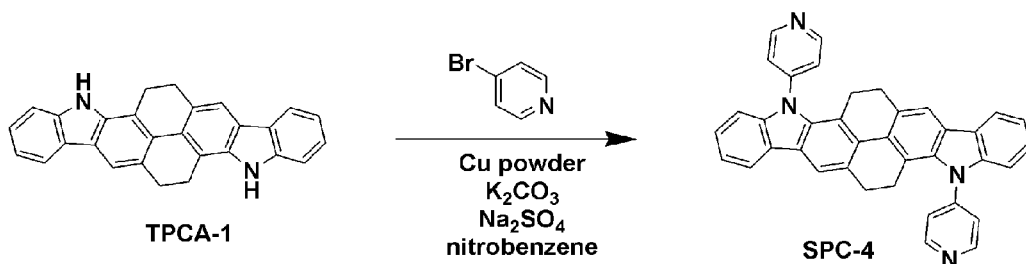
[193] 1-bromobenzene 대신 3-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-3 (2.85 g, 수율 60%)을 얻었다.

[194] GC-Mass (이론치: 538.64 g/mol, 측정치: 538 g/mol)

[195]

[196] **[합성예 4] SPC-4의 합성**

[197]



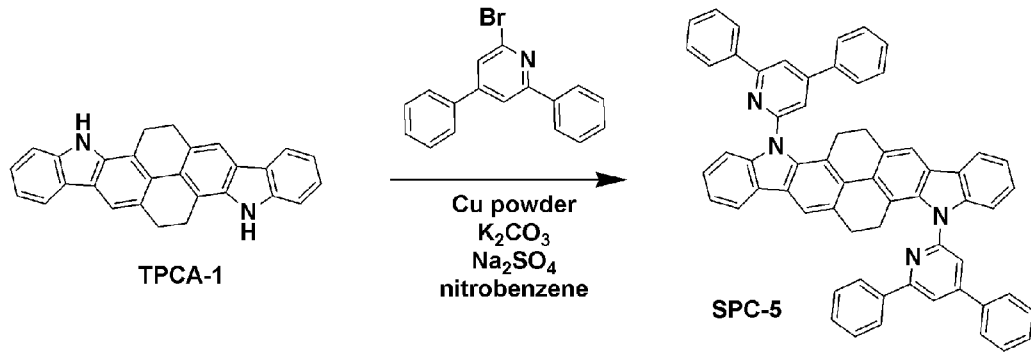
[198] 1-bromobenzene 대신 4-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-4 (3.10 g, 수율 65%)을 얻었다.

[199] GC-Mass (이론치: 538.64 g/mol, 측정치: 538 g/mol)

[200]

[201] **[합성예 5] SPC-5의 합성**

[202]



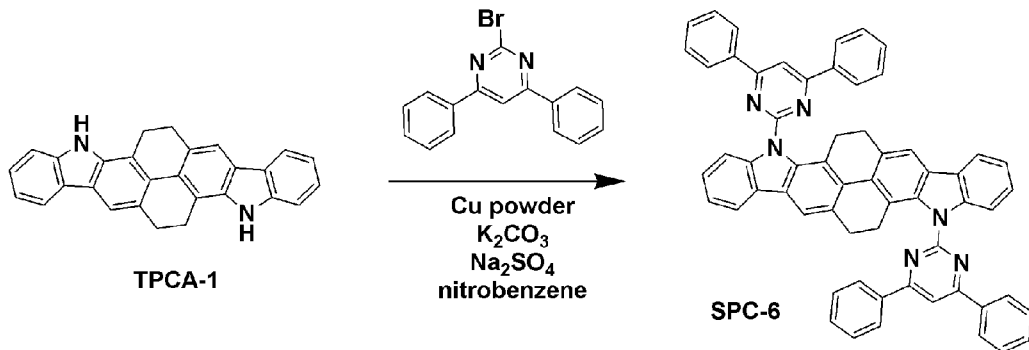
[203] 1-bromobenzene 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-5 (4.67 g, 수율 55%)을 얻었다.

[204] GC-Mass (이론치: 843.02 g/mol, 측정치: 842 g/mol)

[205]

[206] **[합성예 6] SPC-6의 합성**

[207]



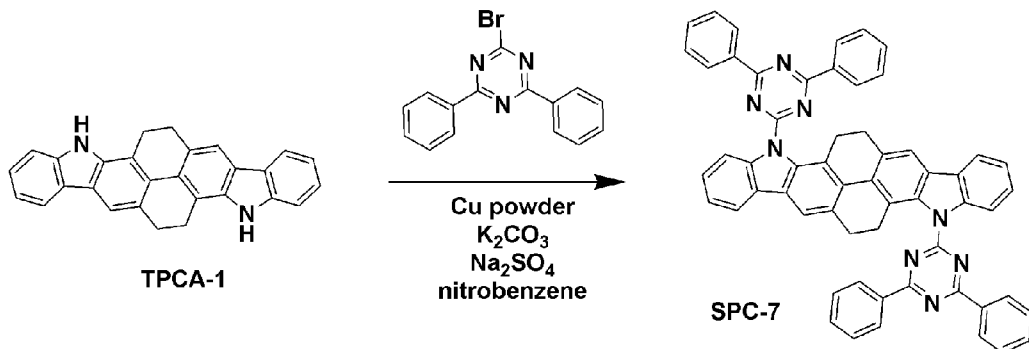
[208] 1-bromobenzene 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyrimidine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-6 (4.60 g, 수율 54%)을 얻었다.

[209] GC-Mass (이론치: 845.00 g/mol, 측정치: 844 g/mol)

[210]

[211] **[합성예 7] SPC-7의 합성**

[212]



[213] 1-bromobenzene 대신 2-bromo-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-7 (4.80 g,

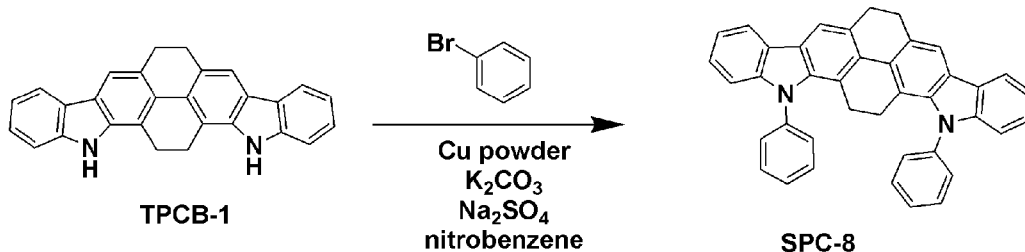
수율 57%)을 얻었다.

[214] GC-Mass (이론치: 846.98 g/mol, 측정치: 846 g/mol)

[215]

[216] **[합성예 8] SPC-8의 합성**

[217]



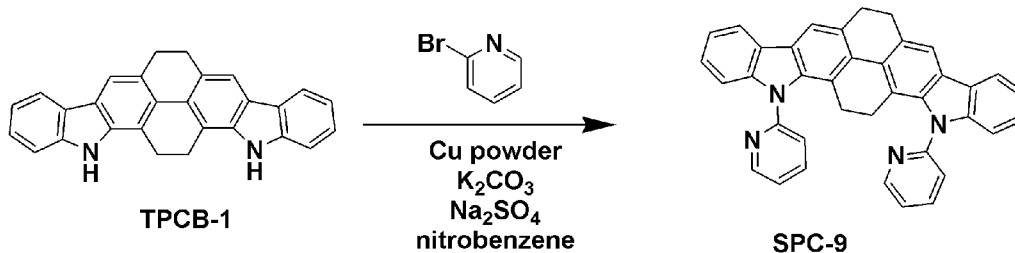
[218] TPCA-1 대신 준비예 1 에서 제조한 TPCB-1을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-8 (3.27 g, 수율 69%)을 얻었다.

[219] GC-Mass (이론치: 536.66 g/mol, 측정치: 536 g/mol)

[220]

[221] **[합성예 9] SPC-9의 합성**

[222]



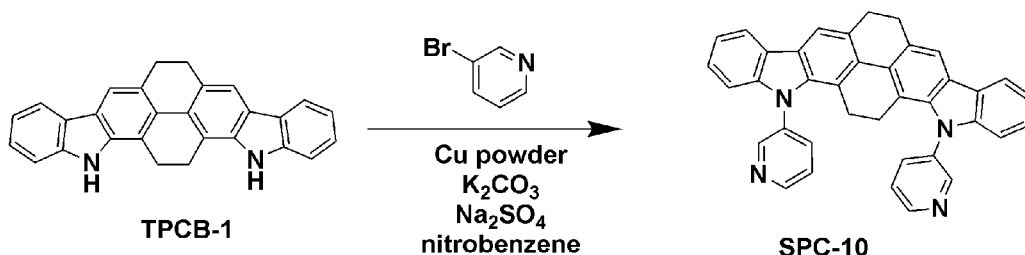
[223] 1-bromobenzene 대신 2-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 8와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-9 (2.86 g, 수율 60%)을 얻었다.

[224] GC-Mass (이론치: 538.64 g/mol, 측정치: 538 g/mol)

[225]

[226] **[합성예 10] SPC-10의 합성**

[227]



[228] 1-bromobenzene 대신 3-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 8와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-10 (2.83 g, 수율 59%)을 얻었다.

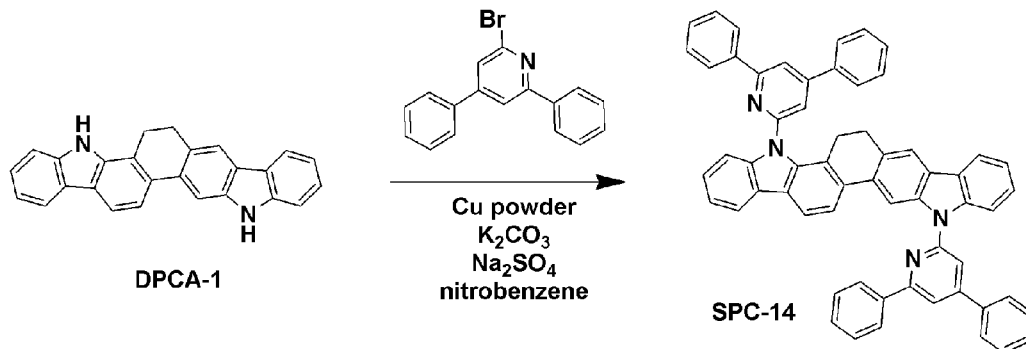
[229] GC-Mass (이론치: 538.64 g/mol, 측정치: 538 g/mol)

[230]

[231] **[합성예 11] SPC-11의 합성**

[232]





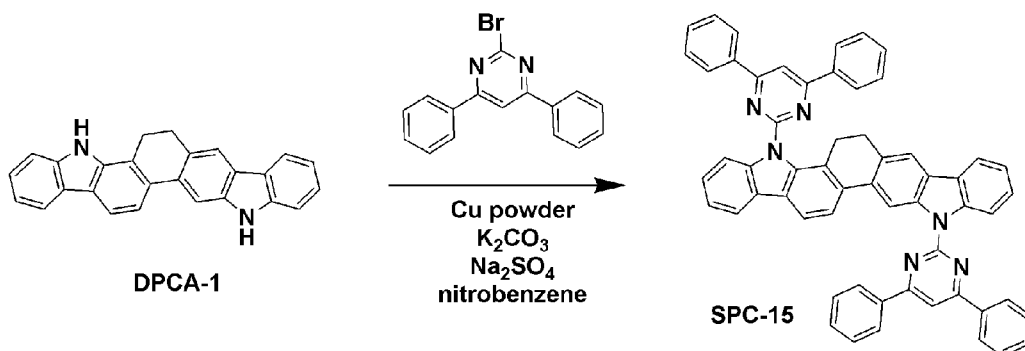
[248] 1-bromobenzene 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 12과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-14 (4.96 g, 수율 70%)을 얻었다.

[249] GC-Mass (이론치: 816.99 g/mol, 측정치: 816 g/mol)

[250]

[251] **[합성예 15] SPC-15의 합성**

[252]



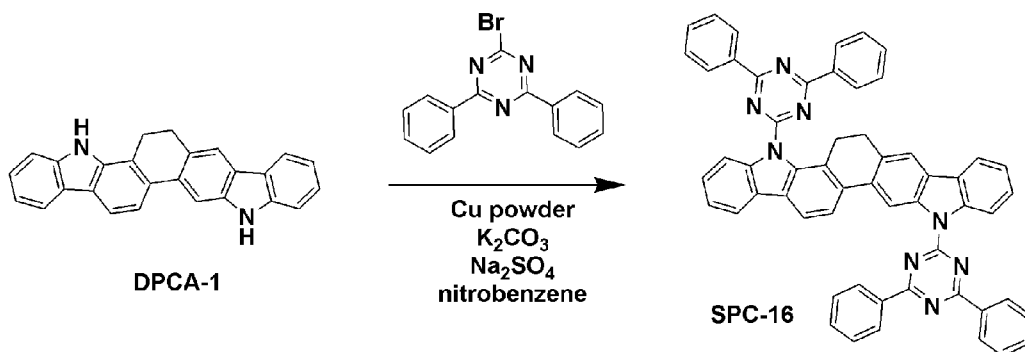
[253] 1-bromobenzene 대신 2-bromo-4,6-diphenylpyrimidine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 12과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-15 (4.90 g, 수율 69%)을 얻었다.

[254] GC-Mass (이론치: 818.96 g/mol, 측정치: 818 g/mol)

[255]

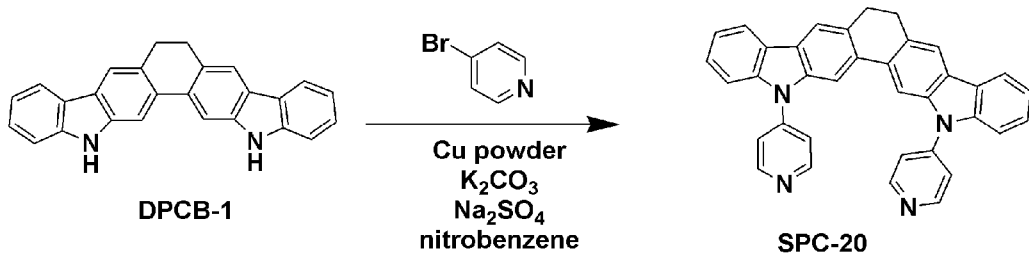
[256] **[합성예 16] SPC-16의 합성**

[257]



[258] 1-bromobenzene 대신 2-bromo-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 12와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-16 (4.05 g,





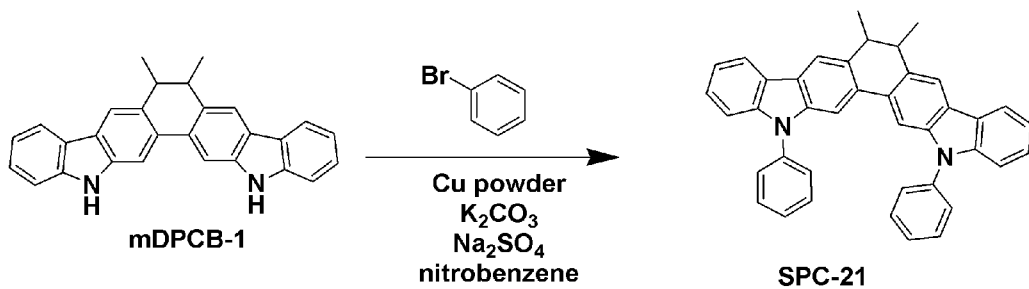
[278] 1-bromobenzene 대신 4-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 17와 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-20 (2.65 g, 수율 60%)을 얻었다.

[279] GC-Mass (이론치: 512.60 g/mol, 측정치: 512 g/mol)

[280]

[281] [합성예 21] SPC-21의 합성

[282]



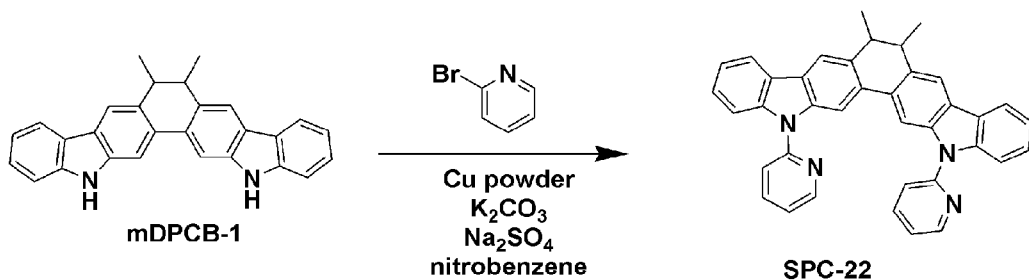
[283] TPCA-1 대신 준비예 5에서 제조한 mDPCB-1을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-21 (3.26 g, 수율 70%)을 얻었다.

[284] GC-Mass (이론치: 538.68 g/mol, 측정치: 538 g/mol)

[285]

[286] [합성예 22] SPC-22의 합성

[287]



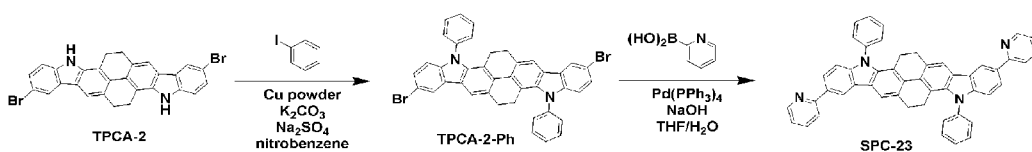
[288] 1-bromobenzene 대신 2-bromopyridine을 사용하는 것을 제외하고는 합성에 21과 동일한 과정을 수행하여 목적 화합물인 SPC-22 (2.85 g, 수율 61%)을 얻었다.

[289] GC-Mass (이론치: 540.66 g/mol, 측정치: 540 g/mol)

[290]

[291] [합성예 23] SPC-23의 합성

[292]



[293] 질소 기류 하에서 준비예 2에서 제조한 TPCA-2(3.75 g, 6.92 mmol), iodobenzene(4.24 g, 20.76 mmol), Cu powder(0.09 g, 1.38 mmol),  $K_2CO_3$ (1.91 g, 13.84 mmol),  $Na_2SO_4$ (1.97 g, 13.84 mmol) 및 nitrobenzene(80 ml)을 혼합하고 190°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결된 후 nitrobenzene을 제거하고 메틸렌클로라이드로 유기층을 분리한 다음  $MgSO_4$ 를 사용하여 물을 제거하였다. 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 중간 화합물인 TPCA-2-Ph (2.74 g, 수율 57%)을 얻었다.

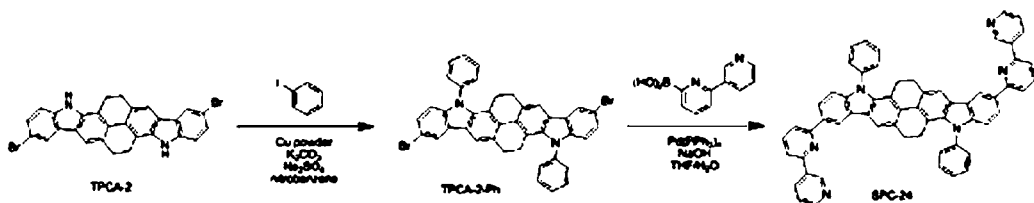
[294] 질소 기류 하에서, 얻어진 상기 중간 화합물인 TPCA-2-Ph (2.74 g, 3.94 mmol), pyridin-2-ylboronic acid (1.16 g, 9.47 mmol), NaOH(0.95 g, 23.67 mmol) 및 THF/ $H_2O$ (100 ml/50 ml)를 혼합하여 교반한 다음, 40°C에서 0.46g (5 mol%)의  $Pd(PPh_3)_4$ 를 넣고 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결된 후 메틸렌클로라이드로 추출하고  $MgSO_4$ 를 넣고 여과하였다. 얻어진 유기층의 용매를 제거한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 SPC-23 (2.27 g, 수율 83%)을 얻었다.

[295] GC-Mass (이론치: 690.83 g/mol, 측정치: 690 g/mol)

[296]

[297] **[합성예 24] SPC-24의 합성**

[298]



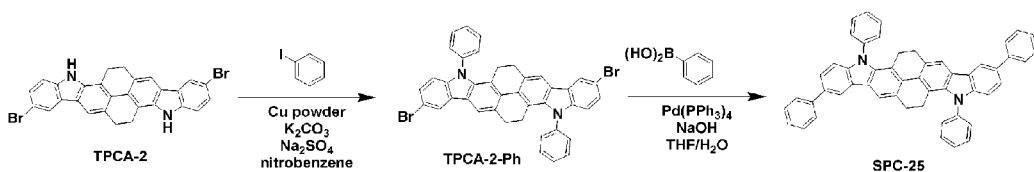
[299] 합성예 23과 동일한 과정을 수행하되, pyridin-2-ylboronic acid 대신 2,3'-bipyridin-6-ylboronic acid를 사용하여 목적 화합물인 SPC-24 (2.53 g, 수율 76%)을 얻었다.

[300] GC-Mass (이론치: 845.00 g/mol, 측정치: 844 g/mol)

[301]

[302] **[합성예 25] SPC-25의 합성**

[303]



[304] 합성예 23과 동일한 과정을 수행하되, pyridin-2-ylboronic acid 대신 phenylboronic acid를 사용하여 목적 화합물인 SPC-25 (2.37 g, 수율 71%)을 얻었다.

[305] GC-Mass (이론치: 688.86 g/mol, 측정치: 688 g/mol)

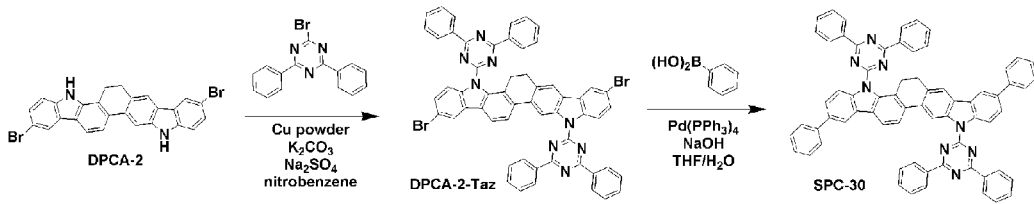
[306]

[307] **[합성예 26] SPC-26의 합성**

[308]



[328]



[329] 합성에 29과 동일한 과정을 수행하되, pyridin-2-ylboronic acid 대신 phenylboronic acid를 사용하여 목적 화합물인 SPC-30 (2.20 g, 수율 64%)을 얻었다.

[330] GC-Mass (이론치: 973.13 g/mol, 측정치: 972 g/mol)

[331]

[332] **[실시예 1 ~ 30] 녹색 유기 전계 발광 소자의 제작**

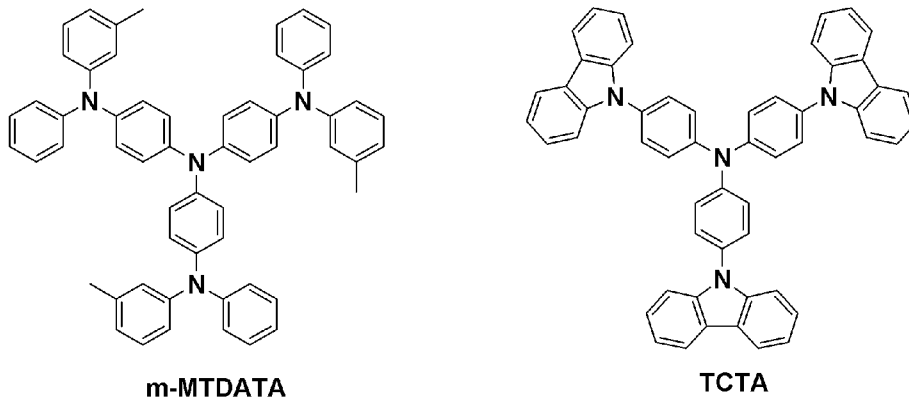
[333] 합성에 1-30에서 합성한 화합물을 당업계에 공지된 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 녹색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[334] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수로 초음파 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

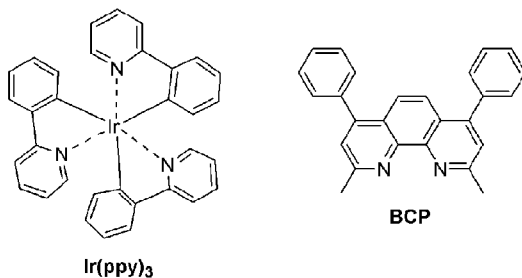
[335] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 m-MTDATA (60 nm)/TCTA (80 nm)/화합물 SPC-1 ~ SPC-30 각각 적용 + 10 % Ir(ppy)<sub>3</sub> (300nm)/BCP (10 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[336] 사용된 m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)<sub>3</sub> 및 BCP의 구조는 하기와 같다.

[337]



[338]

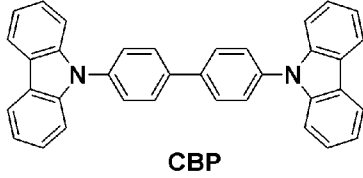


[339]

[340] **[비교예 1]**

[341] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 SPC-1 대신 하기와 같은 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[342]



[343]

[344] **[평가예 1]**

[345] 실시예 1-30 및 비교예 1에서 제작한 각각의 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[346] 표 1

[Table 1]

| 소자     | 호스트    | 구동 전압(V) | 발광 피크(nm) | 전류효율(cd/A) |
|--------|--------|----------|-----------|------------|
| 실시예 1  | SPC-1  | 6.78     | 515       | 42.4       |
| 실시예 2  | SPC-2  | 6.81     | 518       | 41.1       |
| 실시예 3  | SPC-3  | 6.83     | 517       | 40.8       |
| 실시예 4  | SPC-4  | 6.81     | 515       | 41.0       |
| 실시예 5  | SPC-5  | 6.81     | 518       | 41.3       |
| 실시예 6  | SPC-6  | 6.77     | 516       | 39.4       |
| 실시예 7  | SPC-7  | 6.78     | 518       | 41.1       |
| 실시예 8  | SPC-8  | 6.80     | 515       | 41.1       |
| 실시예 9  | SPC-9  | 6.79     | 518       | 40.8       |
| 실시예 10 | SPC-10 | 6.85     | 516       | 41.0       |
| 실시예 11 | SPC-11 | 6.77     | 515       | 42.0       |
| 실시예 12 | SPC-12 | 6.79     | 518       | 41.3       |
| 실시예 13 | SPC-13 | 6.82     | 517       | 41.1       |
| 실시예 14 | SPC-14 | 6.83     | 518       | 40.8       |
| 실시예 15 | SPC-15 | 6.81     | 516       | 41.0       |
| 실시예 16 | SPC-16 | 6.79     | 516       | 41.3       |
| 실시예 17 | SPC-17 | 6.87     | 517       | 39.4       |
| 실시예 18 | SPC-18 | 6.86     | 515       | 41.1       |
| 실시예 19 | SPC-19 | 6.89     | 518       | 40.8       |
| 실시예 20 | SPC-20 | 6.85     | 517       | 41.3       |
| 실시예 21 | SPC-21 | 6.82     | 518       | 39.4       |
| 실시예 22 | SPC-22 | 6.83     | 518       | 41.1       |
| 실시예 23 | SPC-23 | 6.84     | 516       | 39.2       |
| 실시예 24 | SPC-24 | 6.84     | 516       | 39.1       |
| 실시예 25 | SPC-25 | 6.85     | 517       | 39.2       |
| 실시예 26 | SPC-26 | 6.88     | 515       | 39.3       |
| 실시예 27 | SPC-27 | 6.87     | 517       | 38.9       |
| 실시예 28 | SPC-28 | 6.67     | 515       | 39.1       |
| 실시예 29 | SPC-29 | 6.80     | 517       | 38.9       |

|        |        |      |     |      |
|--------|--------|------|-----|------|
| 실시예 30 | SPC-30 | 6.79 | 516 | 39.2 |
| 비교예 1  | CBP    | 6.93 | 516 | 38.2 |

[347] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물(SPC-1~SPC-30)을 녹색 유기 전계 발광 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예 1 ~ 30) 종래 CBP를 사용한 녹색 유기 전계 발광 소자(비교예 1)와 발광파장은 유사하고, 효율 및 구동전압 면에서는 보다 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[348]

[349] **[실시예 31 ~ 40] 청색 유기 전계 발광 소자의 제작**

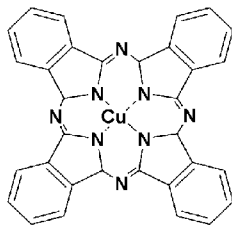
[350] 합성에 21-30에서 합성한 화합물을 당업계에 공지된 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[351] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수로 초음파 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

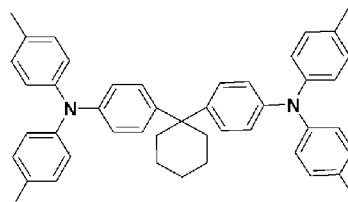
[352] 이렇게 준비된 ITO 투명 전극 위에 CuPc (10 nm)/ TPAC (30 nm)/ 화합물 SPC-21~SPC-30 각각 적용 + 7 % Flrpic (30nm)/ Alq<sub>3</sub> (30 nm)/ LiF (0.2 nm)/Al (150 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[353] 사용된 CuPc, TPAC, Flrpic의 구조는 하기와 같다.

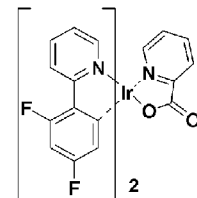
[354]



CuPc



TPAC



Flrpic

[355] **[비교예 2]**

[356] 발광층 형성시 발광 호스트 물질로서 화합물 SPC-21 대신 비교예 1에서 사용된 CBP를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 31과 동일한 과정으로 청색 유기 전계 발광 소자를 제작하였다.

[357]

[358] **[평가예 2]**

[359] 실시예 31-40 및 비교예 2에서 제작한 각각의 청색 유기 전계 발광 소자에 대하여 전류밀도 10mA/cm<sup>2</sup>에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[360] 표 2

[Table 2]

| 소자     | 호스트    | 구동 전압(V) | 발광 피크(nm) | 전류효율(cd/A) |
|--------|--------|----------|-----------|------------|
| 실시예 31 | SPC-21 | 7.55     | 471       | 5.99       |
| 실시예 32 | SPC-22 | 7.67     | 472       | 5.85       |
| 실시예 33 | SPC-23 | 7.22     | 472       | 6.34       |
| 실시예 34 | SPC-24 | 7.12     | 473       | 6.90       |
| 실시예 35 | SPC-25 | 7.00     | 474       | 6.34       |
| 실시예 36 | SPC-26 | 7.29     | 475       | 6.55       |
| 실시예 37 | SPC-27 | 7.30     | 471       | 6.94       |
| 실시예 38 | SPC-28 | 7.24     | 472       | 6.25       |
| 실시예 39 | SPC-29 | 7.15     | 473       | 6.47       |
| 실시예 40 | SPC-30 | 7.23     | 473       | 6.94       |
| 비교예 2  | CBP    | 7.80     | 474       | 5.80       |

- [361] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물(SPC-21~SPC-30)을 청색 유기 전계 발광 소자의 발광층으로 사용하였을 경우(실시예 31 ~ 40) 종래 CBP를 사용한 청색 유기 전계 발광 소자(비교예 2)보다 전류효율 및 구동전압 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

### 산업상 이용가능성

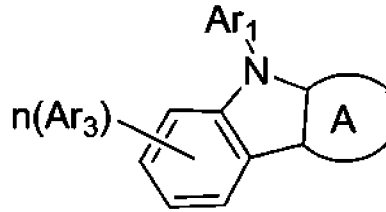
- [362] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기 전계 발광 소자의 발광 물질로 사용할 경우, 종래의 발광 물질에 비해 유기 전계 발광 소자의 효율(발광 효율 및 전력 효율), 수명, 휘도 및 구동전압 등을 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 풀 칼라 유기 전계 발광 패널의 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다.

## 청구범위

[청구항 1]

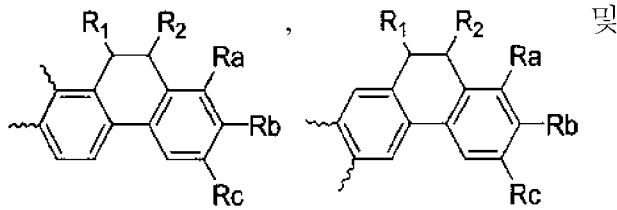
하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]

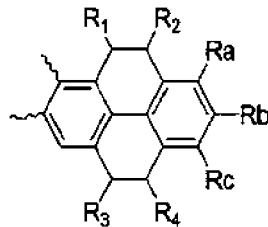


상기 화학식 1에서,

A는

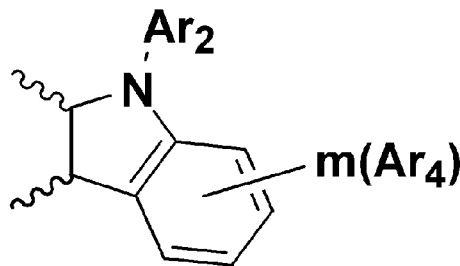


로 이루어진 군에서 선택되고, Ra와 Rb 또는 Rb



와 Rc는 하기 화학식 2로 표시된 축합고리를 형성하며, Ra와 Rb가 축합고리를 형성할 때, Rc는 수소이고, Rb와 Rc가 축합고리를 형성할 때, Ra는 수소이며,

[화학식 2]



상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는, 각각 독립적으로, C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬기, C<sub>3</sub>~C<sub>40</sub>의 시클로알킬기, C<sub>3</sub>~C<sub>40</sub>의 헤테로시클로알킬기, C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴기, C<sub>5</sub>~C<sub>60</sub>의 헤테로아릴기, C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬옥시기, C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴옥시기 및 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는, 각각 독립적으로, 수소, 할로젠, C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬기, C<sub>3</sub>~C<sub>40</sub>의 시클로알킬기, C<sub>3</sub>~C<sub>40</sub>의 헤테로시클로알킬기, C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴기, C<sub>5</sub>~C<sub>60</sub>의 헤테로아릴기, C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬옥시기, C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴옥시기 및 C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴아민기로 이루어진 군에서

선택되며,

상기 n, m은 각각 0 내지 4의 정수이다.

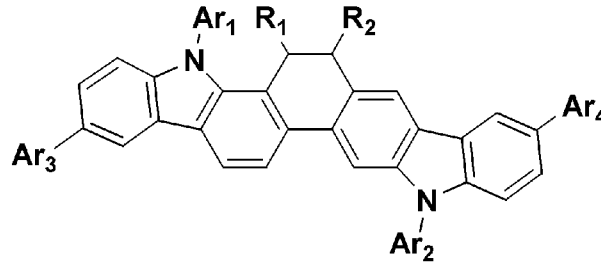
[청구항 2]

제1항에 있어서,

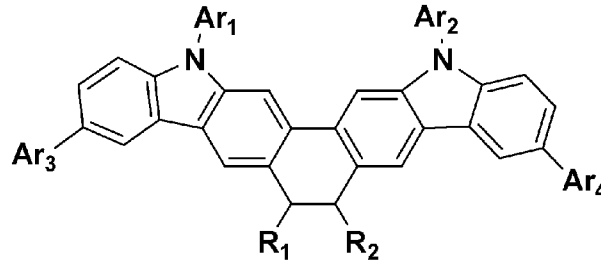
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 내지 6으로

표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:

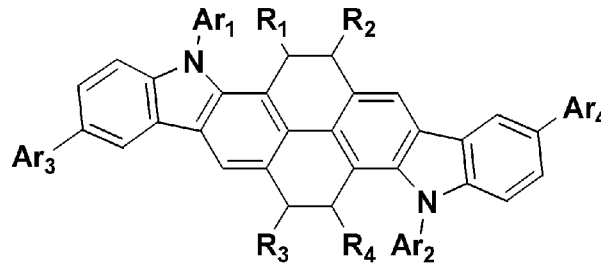
[화학식 3]



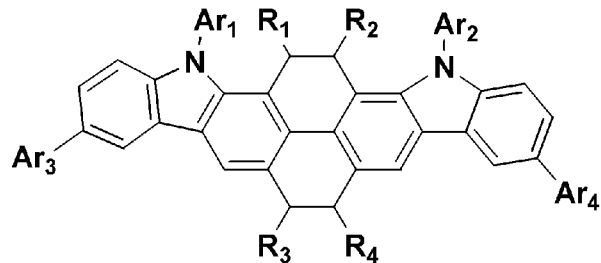
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



상기 화학식 3 내지 6에서,

Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub> 및 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>에 대해서는 제1항에서 정의한 바와 동일하다.

[청구항 3]

제2항에 있어서,

상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소, C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>의 알킬기, C<sub>6</sub>~C<sub>60</sub>의 아릴기 및 C<sub>5</sub>~C<sub>60</sub>의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 4]

제2항에 있어서,

상기 Ar<sub>1</sub> 내지 Ar<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소, 메틸(methyl), 페닐(phenyl), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 1,3,5-트리아진(1,3,5- triazine), 나프탈렌(naphthalene), 퀴놀린(quinoline), 1,10-페난트롤린(1, 10-phenanthroline), 아세나프탈렌(acenaphthylene), 바이페닐(biphenyl), 플루오렌(fluorine) 및 9H-카바졸(9H- carbazole)로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 5]

제2항에 있어서,

상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸(methyl)인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 6]

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기물층 중 적어도 하나는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 유기물층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

상기 화합물을 포함하는 유기물층은 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

[청구항 8]

제6항에 있어서,

상기 화합물을 포함하는 유기물층은 인광 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2012/011341**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C09K 11/06(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; H01L 51/05; H01L 51/54; H05B 33/14; H01L 51/30; H01L 51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic light emitting device, carbazole, indole, tetrahydro pyrene, tetrahydro phenanthren

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | KR 10-2011-0041726 A (SFC CO., LTD.) 22 April 2011<br>See abstract, the claims, chemical formula (2) to (102) and the examples | 1-8                   |
| A         | JP 2010-205986 A (MITSUI CHEMICALS INC) 16 September 2010<br>See abstract and the claims                                       | 1-8                   |
| A         | JP 2009-194042 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 27 August 2009<br>See abstract and the claims  | 1-8                   |
| A         | WO 2004-113468 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 29 December 2004<br>See abstract and the claims                         | 1-8                   |

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 APRIL 2013 (29.04.2013)

Date of mailing of the international search report

**29 APRIL 2013 (29.04.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2012/011341**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-2011-0041726 A                   | 22.04.2011       | NONE                 |                  |
| JP 2010-205986 A                       | 16.09.2010       | NONE                 |                  |
| JP 2009-194042 A                       | 27.08.2009       | NONE                 |                  |
| WO 2004-113468 A1                      | 29.12.2004       | CN 1780897 A         | 31.05.2006       |
|  |                  | DE 10328627 A1       | 17.02.2005       |
|  |                  | DE 502004008921 D1   | 12.03.2009       |
|  |                  | EP 1641894 A1        | 05.04.2006       |
|  |                  | EP 1641894 B1        | 21.01.2009       |
|  |                  | JP 2009-513723 A     | 02.04.2009       |
|  |                  | JP 4874792 B2        | 15.02.2012       |
|  |                  | KR 10-2006-0073541 A | 28.06.2006       |
|  |                  | US 2006-0284140 A1   | 21.12.2006       |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
  
**C09K 11/06(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
C09K 11/06; H01L 51/05; H01L 51/54; H05B 33/14; H01L 51/30; H01L 51/50

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌  
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 전계 발광 소자, 카바졸, 인돌, 테트라하이드로피라렌, 테트라하이드로페난트렌



**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재   | 관련 청구항 |
|-------|--|--------|
| A     | KR 10-2011-0041726 A (에스에프씨 주식회사) 2011.04.22<br>요약, 특허청구범위, 화학식 (2) 내지 (102) 및 실시예 참조. | 1-8    |
| A     | JP 2010-205986 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2010.09.16<br>요약 및 특허청구범위 참조                   | 1-8    |
| A     | JP 2009-194042 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 2009.08.27<br>요약 및 특허청구범위 참조                 | 1-8    |
| A     | WO 2004-113468 A1 (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH) 2004.12.29<br>요약 및 특허청구범위 참조    | 1-8    |

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.       대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌      “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌      “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌      “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.  
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌  
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌      “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

|  |  |
|--|--|
| 국제조사의 실제 완료일<br>2013년 04월 29일 (29.04.2013) | 국제조사보고서 발송일<br><b>2013년 04월 29일 (29.04.2013)</b> |
|--|--|

|  |  |
|--|--|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br> 대한민국 특허청<br>(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 82-42-472-7140 | 심사관<br>오세주<br>전화번호 82-42-481-5596<br> |
|--|--|

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-2011-0041726 A  | 2011.04.22 | 없음                   |            |
| JP 2010-205986 A      | 2010.09.16 | 없음                   |            |
| JP 2009-194042 A      | 2009.08.27 | 없음                   |            |
| WO 2004-113468 A1     | 2004.12.29 | CN 1780897 A         | 2006.05.31 |
|                       |            | DE 10328627 A1       | 2005.02.17 |
|                       |            | DE 502004008921 D1   | 2009.03.12 |
|                       |            | EP 1641894 A1        | 2006.04.05 |
|                       |            | EP 1641894 B1        | 2009.01.21 |
|                       |            | JP 2009-513723 A     | 2009.04.02 |
|                       |            | JP 4874792 B2        | 2012.02.15 |
|                       |            | KR 10-2006-0073541 A | 2006.06.28 |
|                       |            | US 2006-0284140 A1   | 2006.12.21 |