(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0074513
(43) 공개일자 2003년09월19일

(21) 출원번호 10-2003-0050328 (분할)
(22) 출원일자 2003년07월22일
(62) 원출원 특허 특2000-0077558
원출원일자 : 2000년12월16일 심사청구일자 2000년12월16일

(71) 출원인 벤트리 주식회사
서울특별시 강남구 삼성동 159번지 아셈타워 17층

(72) 발명자 박광용
서울특별시서초구방배3동1028-1경남아파트2동206호

신현철
대전광역시유성구신성동한울아파트108동101호

(74) 대리인 청운특허법인

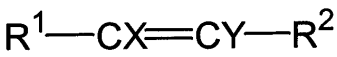
심사청구 : 있음

(54) 알켄 또는 디엔을 포함하는 유기전기발광화합물 및 이를이용한 전기발광소자

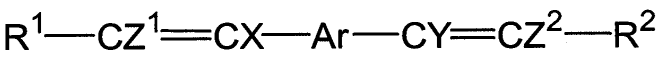
요약

본 발명은 청색발광효율이 뛰어나고, 우수한 안정성 및 긴 수명을 갖는 유기전기발광소자의 발광층 형성용 물질로 사용되는 유기전기발광화합물에 관한 것으로, 상기 화합물은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되며, 화학식 내에 알켄 또는 디엔을 포함하고 있는 것을 특징으로 한다:

화학식 1



화학식 2



대표도

도 1

색인어

유기전기발광소자, 발광층, 알켄, 디엔, 청색발광

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른 투명기판/애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조되는 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 단면도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 투명기판 2 : 투명 애노드

3 : 정공수송층 4 : 발광층

5 : 전자수송층 6 : 캐소드

7 : 전원

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

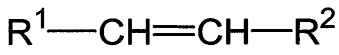
본 발명은 유기전기발광소자의 발광층 형성 물질로 사용되는 유기전기발광화합물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 알켄 또는 디엔 성분을 함유하고, 유기전기발광소자의 발광층으로 사용되어 우수한 청색발광 특성, 기계적 및 열 적 안정성을 나타내는 유기전기발광화합물 및 이를 이용한 유기전기발광소자에 관한 것이다.

최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장으로 인하여 고도의 정보화 사회로의 발전이 가속화되고 있다. 이에 따라, 광자(photon)의 전자(electron)로의 변환, 또는 전자(electron)의 광자(photon)로의 변환을 이용하는 광전자소자(optoelectronic device)는 현대 정보전자산업의 핵이 되고 있다. 이러한 반도체 광전자소자는 크게 전기발광소자, 수광소자, 및 이것들이 결합된 소자로 분류할 수 있다. 이제까지 대부분의 디스플레이는 수광형인데 반해 자기 발광형인 전기발광 디스플레이 (electroluminescence display)는 응답속도가 빠르며 자기 발광형이기 때문에 배면광 (backlight)이 필요없고, 휘도가 뛰어나는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 차세대 표시소자로서 주목받고 있다. 전기발광소자는 발광층 형성용 물질에 따라 무기계 및 유기계 발광소자로 구분된다. 통상 GaN, ZnS, 및 SiC 등의 무기물 반도체의 p-n 접합으로 이루어진 무기계 전기발광소자는 높은 효율, 작은 크기, 긴 수명 및 적은 소비전력 등의 장점으로 인하여 작은 면적의 디스플레이, 발광 다이오드(light emitting diode) 램프, 반도체 레이저 등으로 사용되고 있다. 그러나, 무기물로 이루어진 전기발광(EL) 소자의 경우 구동전압이 교류 200V 이상 필요하고, 소자의 제작방법이 진공증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고, 고효율의 청색을 얻기가 곤란하다.

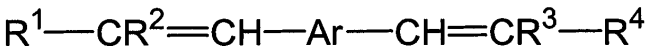
이러한 문제점을 극복하기 위하여 유기 전기발광현상을 이용한 전기발광소자의 제조방법이 보고되고 있다(Appl. Phys. Letter., 51, p913(1987); Friend, Nature, 347, p539(1990)). 유기 전기발광현상(electroluminescence, EL)은 유기물질에 전기장을 걸어주면 전자 및 정공(hole)이 각각 음극 및 양극에서 전달되어 물질 내에서 결합하고, 이때 생성되는 에너지가 빛으로 방출되는 현상이다. 이러한 유기물질의 전기발광 현상은 1963년 포프(Pope et al)등에 의하여 보고되었으며, 1982년 이스트만 코닥사(Eastmann Kodak)에서 탕(Tang et al) 등에 의하여 알루미나-퀴논(alumina-quinone)이라는 π-공액 구조의 색소로 제작된 소자로서 10V 이하에서 양자효율이 1%, 휘도가 1000cd/㎡의 다층구조를 갖는 유기 단분자 박막 전기발광소자가 개발된 이후 많은 연구가 진행되고 있다(미국특허번호 제4,356,429호). 이들은 합성경로가 간단하여 다양한 형태의 물질합성이 용이하며 칼라 튜닝이 가능하고, 10 V 이하의 낮은 구동전압에서도 적색, 녹색 및 청색이 모두 구현가능하며 발광효율이 높고 응답속도가 빠른 장점이 있어서, 각종 계기판, TV, 및 LCD의 백 라이트(back light)에도 응용이 연구되고 있다. 그러나, 이러한 유기전기발광소자는 가공성이나 열안정성이 낮고 또한 전압을 걸어주었을 때 발광층 내의 줄(Joule)열이 발생하여 분자가 재배열함에 따라 소자가 파괴되어 발광효율이나 소자의 수명에 문제를 야기시키므로 보다 효율적이고 안정한 소자의 개발이 요구되고 있다. 특히,

높은 색순도와 발광효율 및 안정성을 가진 발광물질의 개발은 필수적이며, 그중에서도 청색발광물질의 개발은 가장 큰 관심을 끌고 있다. 이와 관련하여 영국 캠브리지 대학의 R. H. Friend 교수팀에 의하여 공액 이중결합을 갖는 고분자인 폴리(p-페닐렌비닐렌)을 이용한 전기발광고분자 소자가 개발된 이래 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히, 청색 유기전기발광소자의 발광물질로 폴리(p-페닐 렌)(PPP)를 비롯한 고분자화합물 및 Alq' $_2$ OPh 또는 파라섹시페닐 (p-sexiphenyl) 등과 같은 저분자 화합물들이 사용되어 왔다. 이데미추(Idemitsu)사의 미국특허번호 제5,121,029호 및 제5,130,603호는 하기 화학식 3으로 표시되는 스틸벤(stilbene) 또는 하기 화학식 4로 표시되는 다이스티릴아릴렌(distyrylarylene) 유도체들이 낮은 구동전압에서도 고휘도를 갖는 청색발광성능을 나타내면서도 높은 안정성을 보이는 점을 개시하고 있다:

화학식 3



화학식 4



상기 화합물들은 화합물 중앙에 반드시 두 개 이상의 비닐수소 (vinylic proton)을 갖고 있는 것이 특징이며, 이는 이데미추사의 제조방식에서 기인한 것으로 보이는데, 이 때문에 화합물 구조의 다양화에 상당한 제약이 따르는 것이 사실이다.

따라서, 종래의 청색 발광물질들은 발광효율 및 기계적, 열적 안정성의 한계로 인하여 충분한 안정성과 구동수명을 제공할 수 없다는 단점을 가지고 있기 때문에 유기전기발광소자의 상용화를 위해서는 보다 우수한 특성을 지닌 유기전기발광물질의 개발이 시급한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

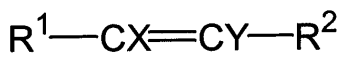
이에 본 발명자들이 광범위한 연구를 수행한 결과, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하여 제조한 유기전기발광소자는 청색발광효율이 우수하고 색순도가 높으며 안정한 발광층을 형성할 수 있음을 확인하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 우수한 청색발광성능을 나타내면서 안정성 및 수명이 개선된 전기발광화합물을 제공하는 것이다.

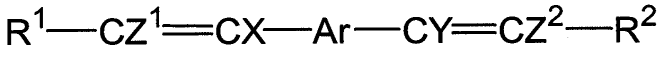
본 발명의 다른 목적은 상기 유기전기발광 화합물을 이용하여 제작된 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 유기전기발광소자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시된다:

화학식 1



화학식 2



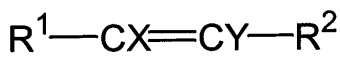
상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 치환기가 없는 아릴기(unsubstituted aryl group); 치환기를 갖는 아릴기(substituted aryl group); 치환기가 없는 나프틸기(unsubstituted naphthyl group); 치환기를 갖는 나프틸기(substituted naphthyl group); 치환기가 없는 피리딜기(unsubstituted pyridyl group); 치환기를 갖는 피리딜기(substituted pyridyl group); 치환기가 없는 헤테로시클릭기(unsubstituted heterocyclic group); 치환기를 갖는 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group); 치환기가 없는 비닐기(unsubstituted vinyl group); 또는 치환기를 갖는 비닐기(substituted vinyl group)이며, 상기 화학식 1에서 X와 R^1 또는 Y와 R^2 는 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고, 상기 화학식 2에서 Z^1 과 R^1 또는 Z^2 와 R^2 는 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있으며, 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 X, Y, Z^1 및 Z^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 수소(hydrogen); 알킬기(alkyl group); 아실기(acyl group); 치환기가 없는 아릴기(unsubstituted aryl group); 치환기를 갖는 아릴기(substituted aryl group); 치환기가 없는 나프틸기(unsubstituted naphthyl group); 치환기를 갖는 나프틸기(substituted naphthyl group); 치환기가 없는 피리딜기(unsubstituted pyridyl group); 치환기를 갖는 피리딜기(substituted pyridyl group); 치환기가 없는 헤테로시클릭기(unsubstituted heterocyclic group); 치환기를 갖는 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group); 치환기가 없는 비닐기(unsubstituted vinyl group); 또는 치환기를 갖는 비닐기(substituted vinyl group)이고, 단 X와 Y가 동시에 수소가 되는 경우는 제외하며, 상기 화학식 2에서 Ar은 치환기가 없는 아릴렌 기(unsubstituted arylene group) 또는 치환기를 갖는 아릴렌기(substituted arylene group)이고 X와 Ar 또는 Y와 Ar은 서로 연결된 구조를 형성할 수 있으며, 상기에서 치환기는 알킬기(alkyl group), 알콕시기(alkoxy group), 아릴기(aryl group), 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group), 나프틸기(substituted naphthyl group), 피리딜기(substituted pyridyl group), 아릴옥시기(aryloxy group), 아실기(acyl group), 아실옥시기(acyloxy group), 아실아미노기(acyl amino group), 시아노기(cyano group), 카르복실기(carboxyl group), 알콕시카르보닐기(alkoxycarbonyl group), 아릴옥시카르보닐기(aryloxycarbonyl group), 아미노카르보닐기(aminocarbonyl group), 카바모일기(carbamoyl group), 아라닐기(aranyl group), 비닐기(vinyl group), 스타이릴기(styryl group), 하이드록실기(hydroxyl group), 할로겐기(halogen group), 아미노기(amino group)로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되며, 2 이상의 치환기가 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

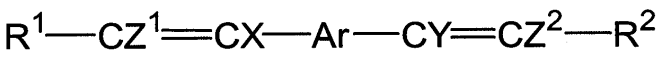
본 발명은 첨부된 도면을 참고로 하여 하기의 설명에 따라 모두 달성될 수 있다.

본 발명의 유기 전기발광화합물은 통상적으로 전기발광소자 내의 한 쌍의 전극사이에 위치하는 발광층 형성 물질로 사용되며, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시된다:

화학식 1



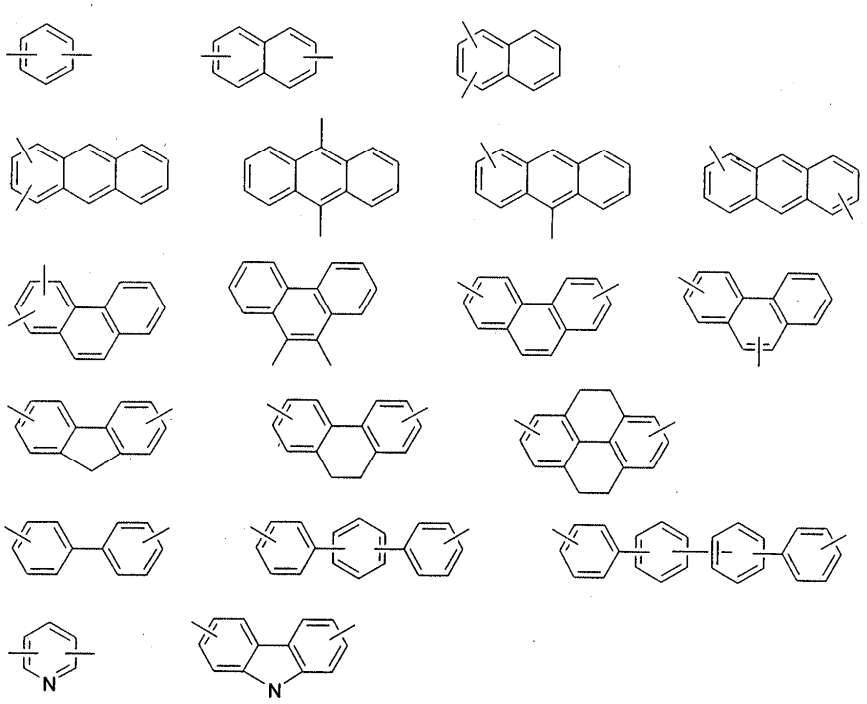
화학식 2



상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 치환기가 없는 아릴기(unsubstituted aryl group); 치환기를 갖는 아릴기(substituted aryl group); 치환기가 없는 나프틸기(unsubstituted naphthyl group); 치환기를 갖는 나프틸기(substituted naphthyl group); 치환기가 없는 피리딜기(unsubstituted pyridyl group); 치환기를 갖는 피리딜기(substituted pyridyl group); 치환기가 없는 헤테로시클릭기(unsubstituted heterocyclic group); 치환기를 갖는 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group); 치환기가 없는 비닐기(unsubstituted vinyl group); 또는 치환기를 갖는 비닐기(substituted vinyl group)이며, 상기 화학식 1에서 X와 R^1 또는 Y와 R^2 는 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고, 상기 화학식 2에서 Z^1 과 R^1 또는 Z^2 와 R^2 는 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있으며, 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 X, Y, Z^1 및 Z^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 수소(hydrogen); 알킬기(alkyl group); 아실기(acyl group); 치환기가 없는 아릴기(unsubstituted aryl group); 치환기를 갖는 아릴기(substituted aryl group); 치환기가 없는 나프틸기(unsubstituted naphthyl group); 치환기를 갖는 나프틸기(substituted naphthyl group); 치환기가 없는 피리딜기(unsubstituted pyridyl group); 치환기를 갖는 피리딜기(substituted pyridyl group); 치환기가 없는 헤테로시클릭기(unsubstituted heterocyclic group); 치환기를 갖는 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group); 치환기가 없는 비닐기(unsubstituted vinyl group); 또는 치환기를 갖는 비닐기(substituted vinyl group)이고, 단 X와 Y가 동시에 수소가 되는 경우는 제외하며, 상기 화학식 2에서 Ar은 치환기가 없는 아릴렌기(unsubstituted arylene group) 또는 치환기를 갖는 아릴렌기(substituted arylene group)이고 X와 Ar 또는 Y와 Ar은 서로 연결된 구조를 형성할 수 있으며, 상기에서 치환기는 알킬기(alkyl group), 알콕시기(alkoxy group), 아

릴기(aryl group), 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group), 나프틸기(substituted naphthyl group), 피리딜기(substituted pyridyl group), 아릴옥시기(aryloxy group), 아실기(acyl group), 아실옥시기(acyloxy group), 아실아미노기(acyl amino group), 시아노기(cyano group), 카르복실기(carboxyl group), 알콕시카르보닐기(alkoxycarbonyl group), 아릴옥시카르보닐기(aryloxycarbonyl group), 아미노카르보닐기(aminocarbonyl group), 카바모일기(carbamoyl group), 아라닐기(aranyl group), 비닐기(vinyl group), 스타이릴기(styryl group), 하이드록실기(hydroxyl group), 할로겐기(halogen group), 아미노기(amino group)로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되며, 2 이상의 치환기가 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있 다.

상기 화학식 2에서 Ar은 하기의 아릴렌 또는 이들에 상기 치환기 중 1 이상이 붙어있는 기(group)가 바람직하다.



또한, 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 R^1 및 R^2 가 각각 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 및 이들에 상기 치환기 중 1 이상이 붙어있는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, X, Y, Z^1 및 Z^2 는 각각 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로헥실, 벤질, 페닐, 톨릴 및 이들에 상기 치환기 중 1 이상이 붙어있는 기로 이루어진 군으로 선택되는 것이 바람직하다.

상기 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법의 일 예는 다음과 같다.

디에틸 벤질포스포네이트(diethyl benzylphosphonate), 디에틸 4-메틸벤질포스포네이트(diethyl 4-methyl benzyl phosphonate), 디에틸-1-나프틸메틸포스포네이트(diethyl-1-naphthylmethylphosphonate) 등과 같은 포스포네이트 화합물을 에테르, THF, 디메톡시에텐(1,2-dimethoxyethane) 등의 용매에 용해시킨 후 NaH, KH, LDA 등의 염기를 가하여 약 0.5 1 시간 동안 교반한 후, 디아릴케톤, 아릴알킬케톤, 아릴알데히드 등의 카르보닐 화합물을 천천히 적가하면서 교반하여 준다. 반응이 종료된 후에 반응용액을 후처리 한 후 재결정, 관크로마토그래피, 증류, 승화 등의 적당한 방법으로 생성물을 정제한다.

한편, 상기 화학식 2의 화합물을 제조하는 방법의 일 예는 다음과 같다.

디에틸 벤질포스포네이트(diethyl benzylphosphonate), 디에틸 4-메틸벤질포스포네이트(diethyl 4-methyl benzyl phosphonate), 디에틸-1-나프틸메틸포스포네이트(diethyl-1-naphthylmethylphosphonate)와 같은 포스포네이트 화합물을 에테르, THF, 디메톡시에텐(1,2-dimethoxyethene 등의 용매에 용해시킨 후 NaH, KH, LDA 등의 염기를 가하여 약 0.5 1시간 동안 교반한 후, 1,4-디아세틸벤젠(1,4-diacetylbenzene), 4,4'-디아세틸바이페닐(4,4'-diacetylbiphenyl) 등의 디카르보닐 화합물을 천천히 적가하면서 교반하여 준다. 반응이 끝난 후 반응용액을 후처리 한 후 적당한 방법, 예를 들면, 재결정, 관크로마토그래피, 증류, 승화 등으로 생성물을 정제한다.

생성되는 화합물의 구조 및 순도는 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, 원소분석, DIP-MA 등을 이용하여 분석될 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 유기전기발광화합물은 이러한 유기전기발광소자의 발광층을 형성하며, 이를 적용한 유기전기발광소자는 다음과 같이 제조된다.

먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 전기발광소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다. 상기 캐소드 형성용 금속으로는 일 함수(work function)가 작은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), Al:Li, Mg:In 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 유기전기발광화합물을 발광층으로 사용하는 전기발광소자의 구성은 애노드/발광층/캐소드의 가장 일반적인 소자 구성에도 사용 가능할 뿐만 아니라 도 1에 도시된 바와 같이 정공수송층 및/또는 전자수송층을 더 포함할 수 있다.

본 발명에 있어서, 발광층은 일반적으로 사용되는 증착법 또는 스핀코팅법에 의하여 형성될 수 있고, 그 두께가 50 5000㎚의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

또한, 정공수송층 및 전자수송층은 당업계에서 통상적으로 사용되는 물질이 사용될 수 있는데, 정공수송층 물질로는 N,N'-디페닐-N,N'-비스-(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민(TPDA), 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페 닐(α-NPD) 등이 사용가능하고, 전자수송층 물질로는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq_3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenylyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-penyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene), 트리아졸 유도체 등을 사용할 수 있다. 상기 전자수송층 및 정공수송층은 운반자들을 발광물질로 효율적으로 전달시켜 줌으로써 발광물질 내에서 발광 결합의 확률을 높이는 역할을 한다. 또한, 정공수송층 및 전자수송층은 증착법, 스핀코팅법 또는 캐스팅법에 의하여 형성될 수 있으며, 층 두께는 20 2000㎚가 바람직하다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

페닐알켄화합물의 합성(화학식 6)

(1) 디아릴케톤의 합성(화학식 5)

4-브로모벤조페논(4-bromobenzophenone) 2.611 g(10 mmole), 4-비닐페닐보로닉산(4-vinylphenylboronic acid) 1.628 g(11 mmole) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[Tetrakis(triphenyl phosphine)palladium] 0.347 g(0.3 mmole)을 벤젠 12 ㎖에 용해시키고, 2M Na_2CO_3 수용액 10 ㎖ 및 에틸 알코올 5 ㎖을 넣어준 후 7시간 동안 환류 조건에서 교반하였다. 교반이 종료된 후 30% 과산화수소수 0.3 ㎖을 넣어주고 1시간 동안 다시 교반한 다음 에테르(ether)로 희석하고 물로 3 4회 세척하였으며, $MgSO_4$로 건조시켜 용매를 제거하고 고체 물질을 얻었다. 얻어진 고체를 이소프로판올(*iso*-propanol)과 에틸아세테이트(ethyl acetate)을 중량비 기준으로 95 : 5로 혼합한 용액으로 재결정하여 흰색의 고체화합물 2.62 g(92%)을 얻었다. 상기 고체화합물을 기기분석을 통하여 물성 및 구조를 분석하였으며, 하기와 같은 결과를 얻었다.

녹는점: 147 149 ℃

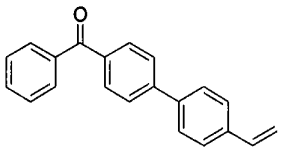
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ5.33 ppm (d, J = 11.1 Hz, 1H, terminal vinyl group, $=CH_2$), δ5.84 ppm (d, J = 17.7 Hz, 1H, terminal vinyl group, $=CH_2$), δ6.79 ppm (dd, J = 17.7 Hz 와 J = 11.1 Hz, 1H, terminal vinyl group, =CH-), δ7.49 - 7.93 ppm (m, 13H, aromatic ring -H)

원소분석: C: 88.58, H: 5.71 (이론치: C: 88.70, H: 5.67)

DIP-MS: 284

상기 결과로부터 상기 반응의 생성물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 디아릴케톤 임을 확인하였다.

화학식 5



(2) 페닐알켄화합물의 합성

디에틸 벤질포스포네이트(diethyl benzylphosphonate) 0.5 g(2.19 mmol) 및 NaH(60%) 0.26 g(6.57 mmol)을 1,2-다이메톡시에텐(1,2-dimethoxyethane) 20 ㎖에 첨가하고 30분간 교반한 후, 디아릴케톤 0.685 g(2.41 mmol)을 소량의 DME에 용해시킨 용액을 약 30분간 천천히 적가하고 환류시켰다. 반응이 종료된 용액을 1% 염산 (HCl) 수용액, 증류수, 염화나트륨 포화 용액의 순서로 세척한 후 용매를 제거하여 얻은 혼합물을 재결정법을 이용하여 정제하였으며, 연노란색의 고체화합물(78%) 0.61 g을 얻었다. 기기분석을 통하여 상기 고체화합물의 물성 및 구조를 분석하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

녹는점: 115 117 ℃

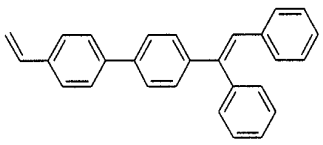
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ5.28 ppm (d, J = 10.8 Hz, 1H, terminal vinyl group, $=CH_2$), δ5.79 ppm (d, J = 17.7 Hz, 1H, terminal vinyl group, $=CH_2$), δ6.83 ppm (dd, J = 17.7 Hz 와 J = 10.8 Hz, 1H, terminal vinyl group, =CH-), δ7.27 - 7.6 ppm (m, 19H, aromatic ring -H 와 methylidyne, -CH=C-)

원소분석: C: 93.79, H: 6.21 (이론치: C: 93.83, H: 6.17)

DIP-MS: 358

상기 결과로부터 상기 반응의 생성물이 하기 화학식 6으로 표시되는 페닐알켄화합물임을 확인하였다.

화학식 6



실시예 2

나프틸알켄화합물의 합성(화학식 7)

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 화학식 5로 표시되는 디아릴케톤을 합성하였다.

디에틸-1-나프틸메틸포스포네이트(diethyl-1-naphthylmethylphosphonate) 0.68 g(2.46 mmol) 및 NaH 0.147 g(3.69 mmol)을 1,2-다이메톡시에텐 (1,2-dimethoxyethane) 20 ㎖에 첨가하고 30 분간 교반한 후, 디아릴케톤 0.35 g(1.23 mmol)을 소량의 DME에 용해시킨 용액을 약 30분 동안 천천히 적가하면서 환류시켰다. 반응용액을 1% 염산 (HCl) 수용액, 증류수, 포화된 염화나트륨 순서로 세척한 후 용매를 제거하여 얻은 혼합물을 재결정법을 이용하여 정제하여 연노란색의 고체화합물(75%) 0.75 g을 얻었다. 기기분석을 통하여 상기 고체화합물의 물성 및 구조를 분석하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

녹는점: 131 132 ℃

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ5.33 ppm (d, J = 11.7 Hz, 1H, terminal vinyl group, $=CH_2$), δ5.84 ppm (d, J = 17.4 Hz, 1H, terminal vinyl group, $=CH_2$), δ6.79 ppm (dd, J = 17.7 Hz 와 J = 10.8 Hz, 1H, terminal vinyl

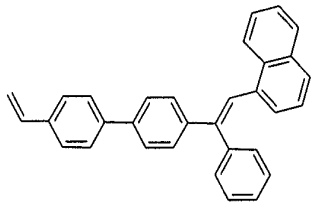
group, =CH-), δ7.30 - 7.92 ppm (m, 21H, aromatic ring -H 와 methylidyne, -CH=C-)

원소분석: C: 94.11, H: 5.89 (이론치: C: 94.08, H: 5.92)

DIP-MS: 408

상기 결과로부터 상기 반응의 생성물이 하기 화학식 7로 표시되는 나프틸알켄화합물 임을 확인하였다.

화학식 7



실시예 3

톨릴디엔화합물 합성(화학식 9)

(1) 디카르보닐화합물의 합성(화학식 8)

4-브로모벤조페논(4-bromobenzophenone) 1.583 g (6.063 mmole), 4-포밀페닐보로닉산(4-formylphenylboronic acid) 1 g(6.669 mmole) 및 테트라키스(트리페닐 포스핀)팔라듐[Tetrakis(triphenyl phosphine)palladium] 0.21 g(0.182 mmole)을 벤젠 12 ㎖에 용해시키고, 2M Na_2CO_3 수용액 6 ㎖과 에틸 알코올 3 ㎖을 넣어준 후 7시간 동안 환류 조건에서 교반하였다. 30% 과산화수소수 0.3 ㎖을 넣어주고 1시간 동안 교반한 후 에테르(ether)로 희석하고 물로 3 4회 세척한 후 $MgSO_4$ 로 건조한 뒤 용매를 제거하고 얻어진 고체를 이소프로판올(*iso*-propanol)과 에틸아세테이트 (ethyl acetate)를 중량기준으로 95 : 5로 섞은 용액으로 재결정하여 흰색의 고체화합물(84%) 1.85 g을 얻었다. 기기분석을 통하여 상기 고체화합물의 물성 및 구조를 분석하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

녹는점: 128 130 ℃

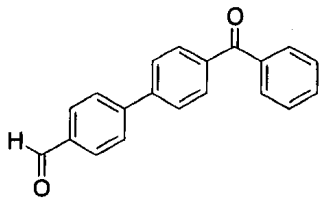
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ7.53 - 8.05 ppm (m, 13H, aromatic ring -H), δ10.11 ppm (s, 1H, aldehyde, H-CO-)

원소분석: C: 88.78, H: 4.96 (이론치: C: 88.89, H: 4.93)

DIP-MS: 286

상기 결과로부터 상기 반응의 생성물이 하기 화학식 8로 표시되는 디카르보닐화합물임을 확인하였다.

화학식 8



(2) 톨릴디엔화합물의 합성(화학식 9)

디카르보닐화합물 0.25 g(0.874 mmole), 디에틸 4-메틸벤질포스포네이트 (diethyl 4-methyl benzylphosphonate) 0.534 g(2.185 mmole) 및 NaH 0.063 g(2.622 mmole)을 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 20 ㎖에 용해시킨 후, 환류조건에서 12시간 동안 교반하였다. 교반된 반응용액을 10% 염산 수용액과 물로 세척한 후 용매를 제거하여 얻은 노란색 고체를 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용하여 정제하였으며, 연노란색의 고체화합물(64%) 0.258 g을 얻었다. 기기분석을 통하여 상기 고체화합물을 분석하였으며, 그 결과는 하기와 같았다.

녹는점: 140 142 ℃

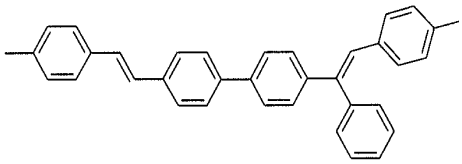
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ2.28 ppm (s, 3H, *p*-tolylmethyl group, $=CH_3$), δ2.38 ppm (s, 3H, *p*-tolyl methyl group, $=CH_3$), δ6.95 - 7.75 ppm (m, 24H, aromatic ring -H 와 methylidyne, -CH=C-)

원소분석: C: 93.43, H: 6.57 (이론치: C: 93.46, H: 6.54)

DIP-MS: 462

상기 결과로부터 상기 반응의 생성물이 하기 화학식 9로 표시되는 톨릴디엔화합물임을 확인하였다.

화학식 9



실시예 4

나프틸디엔화합물의 합성(화학식 10)

상기 실시예 3의 (1)과 동일한 방법으로 상기 화학식 8의 디카르보닐화합물을 합성하였다.

디카르보닐화합물 0.25 g(0.874 mmole), 디에틸 1-나프틸메틸포스포네이트 (diethyl-1-naphthylmethylphosphonate) 0.608 g(2.185 mmole) 및 NaH 0.063 g(2.622 mmole)을 디메톡시에탄(dimethoxyethane) 20 ㎖에 용해시킨 후 환류조건에서 12시간 동안 교반하였다. 반응용액을 10% 염산수용액과 물로 세척한 후 용매를 제거하여 얻은 노란색 고체를 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용하여 정제하였으며, 연노란색의 고체화합물(61%) 0.282 g을 얻었다. 기기분석을 통하여 화합물의 물성 및 구조를 분석한 결과는 하기와 같았다.

녹는점: 169 171 ℃

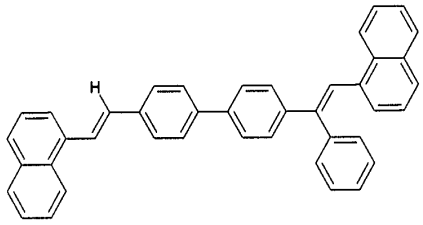
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ7.20 - 8.28 ppm (m, 30H, aromatic ring -H 와 methylidyne, -CH=C-)

원소분석: C: 93.35, H: 5.65 (이론치: C: 94.34, H: 5.66)

DIP-MS: 534

상기 결과로부터 상기 반응의 생성물이 하기 화학식 10으로 표시되는 나프틸디엔화합물임을 확인하였다.

화학식 10



실시예 5

유기전기발광소자 제작

각각 화학식 6, 7, 9, 10로 표시되는 화합물을 사용한 유기전기발광소자를 하기의 방법으로 제작하였다.

유리기판(20mm×25mm)상에 ITO(Indium-tin oxide) 전극을 형성한 다음, 폴리아닐린-폴리비닐카바졸(1:9) 블렌드 용액(용매: m-cresol : chloroform = 7:3)을 5000 rpm에서 100초 동안 스핀코팅(spin-coating) 한 후, 1×10^{-5} 토르(Torr) 이하 의 진공에서 55℃로 15시간 이상 건조하여 용매를 제거하였다. 상기와 같이 얻어진 기판을 1.5×10^{-6} 토르 이하로 유지되는 진공 챔버에 넣고 TPDA(N,N-diphenyl-N,N-*bis*-(3-methylphenyl)-[1,1-biphenyl]-4,4-diamine)를 0.2 0.3 ㎚/s의 속도로 열증착시켜 60 nm 두께의 정공수송층(hole injection layer)을 형성하였다. 이어서 상기 전기발광화합물 시료를 0.2 0.3 nm의 속도로 열증착시켜 80 nm 두께의 발광층을 형성하였다. 상기 발광층에 스테인레스스틸 마스크를 씌우고 마그네슘을 2 3 ㎚/s, 인듐을 0.04 0.08 ㎚/s의 속도로 동시에 증착시켜 150 ㎚ 두께의 Mg-In 혼합 전극을 발광층 위에 형성시켰다. ITO 전극을 양극, Mg-In 전극을 음극으로 하여 직류 전압을 가하여 이때의 전류, 발광파장, 휘도, 수명 및 발광안정성을 관찰하였다. 상기 소자들의 특성은 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

화학식	DC(V)	전류밀도(mA/㎠)	색	발광 파장(㎚)	휘도(cd/㎡)	수명(hr)	발광안정성
6	9	15	파란색	470	900	> 10,000	안정
7	7	9	녹청색	486	530	> 10,000	안정
9	10	37	남청색	442	2100	> 20,000	안정
10	10	32	녹청색	483	1700	> 20,000	안정

발명의 효과

본 발명에 따른 유기발광화합물은 특히 청색계열의 발광효율이 우수하고 색순도가 높으며 안정성이 뛰어나기 때문에 우수한 성능을 갖는 전기발광소자의 발광층으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 플라즈마 패널 디스플레이 등의 발광층이나 각종 디스플레이 소자의 형광 컬러필터로도 유용하게 사용될 수 있다.

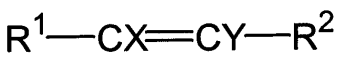
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되며, 유기전기발광소자의 발광층 형성용 물질로 사용되는 유기전기발광화합물:

화학식 1



상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 서로 같거나 다르고, 각각 치환기가 없는 아릴기(unsubstituted aryl group); 치환기를 갖는 아릴기(substituted aryl group); 치환기가 없는 나프틸기(unsubstituted naphthyl group); 치환기를 갖는 나프틸기(substituted naphthyl group); 치환기가 없는 피리딜기(unsubstituted pyridyl group); 치환기를 갖는 피리딜기(substituted pyridyl group); 치환기가 없는 헤테로시클릭기(unsubstituted heterocyclic group); 치환기를 갖는 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group); 치환기가 없는 비닐기(unsubstituted vinyl group); 또는 치환기를 갖는 비닐기(substituted vinyl group)이며, 상기 화학식 1에서 X와 R^1 또는 Y와 R^2 는 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있고,

X 및 Y는 서로 같거나 다르고, 각각 수소(hydrogen); 알킬기(alkyl group); 아실기(acyl group); 치환기가 없는 아릴기(unsubstituted aryl group); 치환기를 갖는 아릴기(substituted aryl group); 치환기가 없는 나프틸기(unsubstituted naphthyl group); 치환기를 갖는 나프틸기(substituted naphthyl group); 치환기가 없는 피리딜기(unsubstituted pyridyl group); 치환기를 갖는 피리딜기(substituted pyridyl group); 치환기가 없는 헤테로시클릭기(unsubstituted heterocyclic group); 치환기를 갖는 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group); 치환기가 없는 비닐기(unsubstituted vinyl group); 또는 치환기를 갖는 비닐기(substituted vinyl group)이고, 단 X와 Y가 동시에 수소가 되는 경우는 제외하며,

상기에서 치환기는 알킬기(alkyl group), 알콕시기(alkoxy group), 아릴기(aryl group), 헤테로시클릭기(substituted heterocyclic group), 나프틸기(substituted naphthyl group), 피리딜기(substituted pyridyl group), 아릴옥시기(aryloxy group), 아실기(acyl group), 아실옥시기(acyloxy group), 아실아미노기(acyl amino group), 시아노기(cyano group), 카르복실기(carboxyl group), 알콕시카르보닐기(alkoxycarbonyl group), 아릴옥시카르보닐기(aryloxycarbonyl group), 아미노카르보닐기(aminocarbonyl group), 카바모일기(carbamoyl group), 아라닐기(aranyl group), 비닐기(vinyl group), 스타이릴기(styryl group), 하이드록실기(hydroxyl group), 할로겐기(halogen group), 아미노기(amino group)로 이루어진 군으로부터 적어도 하나가 선택되며, 2 이상의 치환기가 서로 연결된 고리구조를 형성할 수 있음.

청구항 2.

제1항에 있어서, R^1 및 R^2 가 각각 페닐(phenyl), 톨릴(tolyl), 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 및 이들에 상기 치환기 중 1 이상이 붙어있는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 X 및 Y가 각각 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 시클로헥실, 벤질, 페닐, 톨릴 및 이들에 상기 치환기 중 1 이상이 붙어있는 기로 이루어진 군으로 선택되는 것을 특징으로 하는 유기전기발광화합물.

청구항 4.

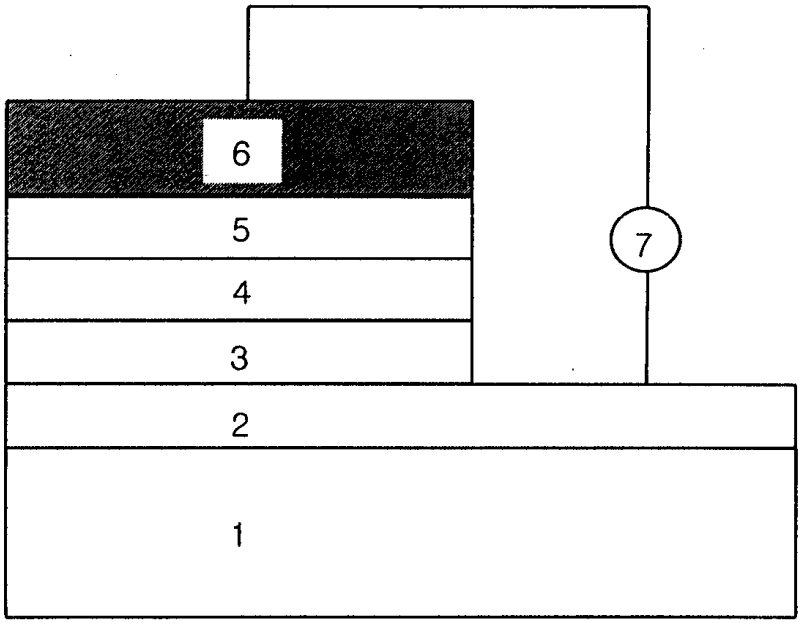
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 유기발광화합물을 발광층 형성용 물질로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 전기발광소자의 구조가 애노드/정공수송층/발광층/전자수송층/캐소드인 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

도면

도면1



专利名称(译)	含有烯烃或二烯的有机电致发光化合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020030074513A	公开(公告)日	2003-09-19
申请号	KR1020030050328	申请日	2003-07-22
申请(专利权)人(译)	的BM-S有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	的BM-S有限公司		
[标]发明人	PARK KWANGYONG 박광용 SHIN HYEONCHEOL 신현철		
发明人	박광용 신현철		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/50 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及用作形成有机电致发光器件的发光层的材料的有机电致发光化合物，该有机电致发光器件具有优异的蓝色发光效率，优异的稳定性和长寿命，并且该化合物由下列通式（1）表示或（1）：“（1）”式（2）1指数方面 有机电致发光器件，发光层，烯烃，二烯，蓝光发射