



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0019658
 (43) 공개일자 2009년02월25일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0125289

(22) 출원일자 2007년12월05일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
 1020070084050 2007년08월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 동진쎄미켐

인천 서구 가좌동 472-2

(72) 발명자

배호기

경기 평택시 안중읍 현화리 820-1 이화마을건영캐
 스빌 105-1103

문형돈

경기 오산시 양산동 266번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

원영호

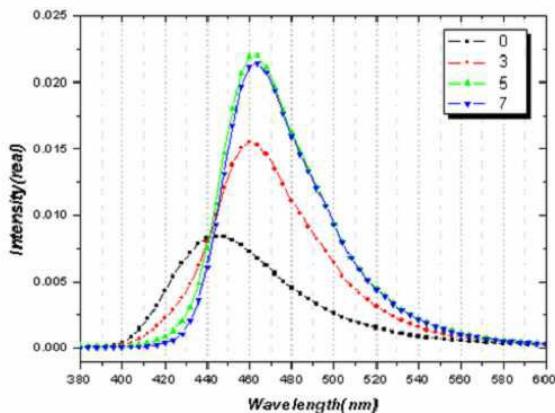
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발광물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자

(57) 요 약

본 발명은 발광물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것으로, 특히 본 발명에 따른 화합물은 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며 장수명 구현이 가능하므로, 유기전계발광소자의 발광물질로 사용되어 유기전계발광소자의 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

박태진

인천 남동구 만수6동 담방마을아파트 108동 1504호

백종협

서울 노원구 중계4동 현대아파트 201동 802호

양희택

경기 화성시 향남면 벌안리 4-9번지 서울빌라 203
호

안현철

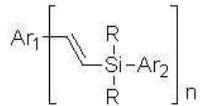
경기 화성시 양감면 요당리 387-6번지

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



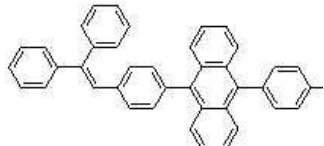
상기 식에서,

R은 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시 또는 C₃₋₂₀ 아릴이고,

Ar₂는

이고,

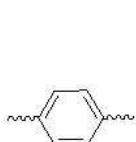
n은 1 또는 2이고,



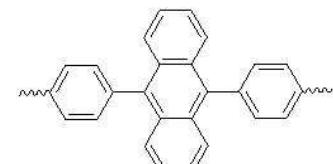
n이 1인 경우 Ar₁은

또는 이고 (이때, X는 수소, 나프틸 또는 Y로 치환된 폐닐이

고, Y는 폐닐, C₁₋₄ 알킬폐닐 또는 나프틸이다),



n이 2인 경우 Ar₁은



또는

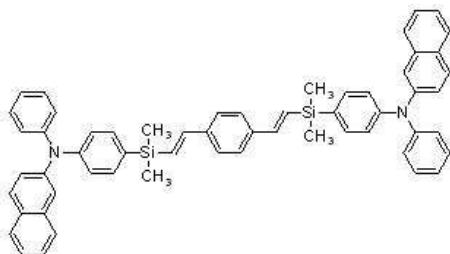
이다.

청구항 2

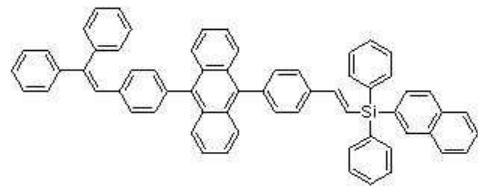
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 1-1 내지 1-21의 화합물 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 화합물:

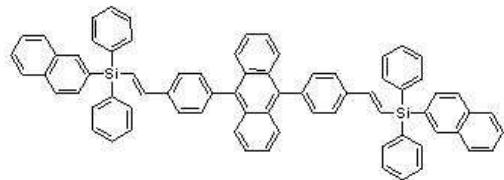
[화학식 1-1]



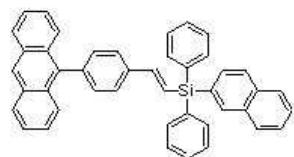
[화학식 1-2]



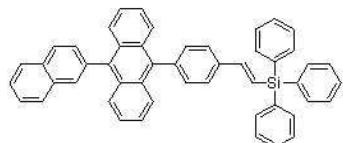
[화학식 1-3]



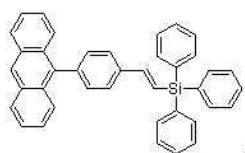
[화학식 1-4]



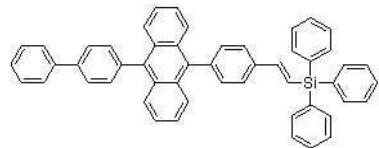
[화학식 1-5]



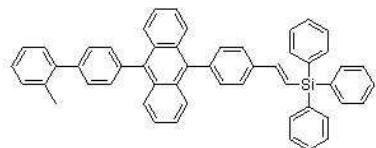
[화학식 1-6]



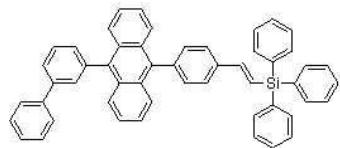
[화학식 1-7]



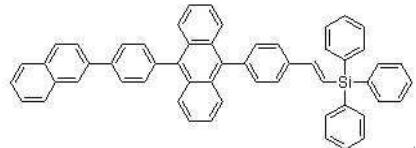
[화학식 1-8]



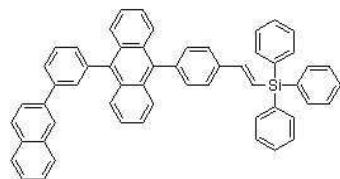
[화학식 1-9]



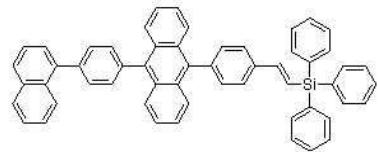
[화학식 1-10]



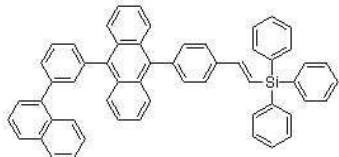
[화학식 1-11]



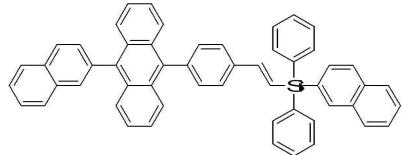
[화학식 1-12]



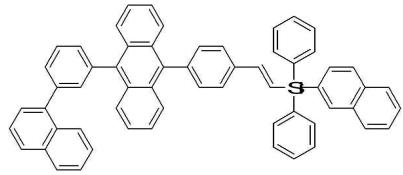
[화학식 1-13]



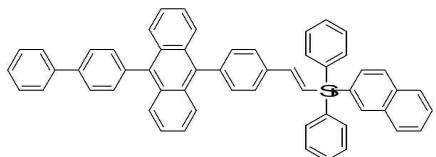
[화학식 1-14]



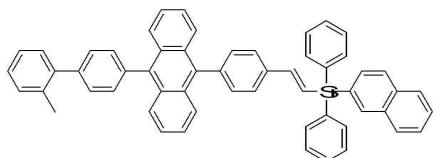
[화학식 1-15]



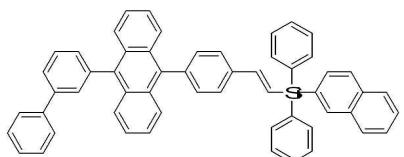
[화학식 1-16]



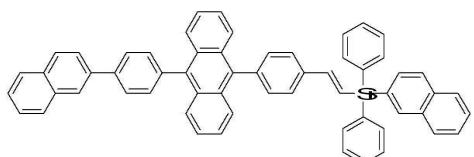
[화학식 1-17]



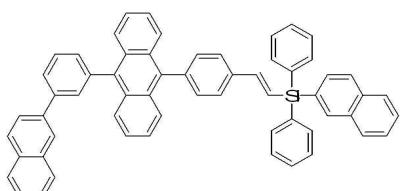
[화학식 1-18]



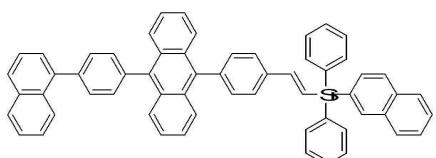
[화학식 1-19]



[화학식 1-20]



[화학식 1-21]

**청구항 3**

애노드(anode), 캐소드(cathode) 및 두 전극 사이에 제 1 항의 화합물을 함유하는 발광층을 포함하는 유기전계 발광소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 캐소드가 순차적으로 적층된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층이 각각 10 내지 1,000 nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 발광층이 제 1 항의 화합물을 발광 호스트로서 함유하고, 이 호스트 100 중량부 대비 0.01 내지 15 중량부의 도편트를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 우수한 발광특성을 갖는 신규 물질 및 이를 발광층에 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근, 자체 빌광형으로 저전압 구동이 가능한 유기전계발광소자는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD, liquid crystal display)에 비해, 시야각, 대조비 등이 우수하고 백라이트가 불필요하여 경량 및 박형이 가능하며 소비전력 측면에서도 유리하고 색 재현 범위가 넓어, 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.

<3> 일반적으로, 유기전계발광소자는 음극(전자주입전극)과 양극(정공주입전극), 및 상기 두 전극 사이에 유기층을 포함하는 구조를 갖는다. 이때, 유기층은 발광층(EML, light emitting layer) 이외에, 정공주입층(HIL, hole injection layer), 정공수송층(HTL, hole transport layer), 전자수송층(ETL, electron transport layer) 또는 전자주입층(EIL, electron injection layer)을 포함할 수 있으며, 발광층의 발광특성상, 전자차단층(EBL, electron blocking layer) 또는 정공차단층(HBL, hole blocking layer)을 추가로 포함할 수 있다.

<4> 이러한 구조의 유기전계발광소자에 전기장이 가해지면, 양극으로부터 정공이 주입되고, 음극으로부터 전자가 주입되어, 정공과 전자는 각각 정공수송층과 전자수송층을 거쳐 발광층에서 재조합(recombination)하게 되어 발광여기자(exitons)를 형성한다. 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출한다. 발광 상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위하여, 발광 색소(도편트)를 발광층(호스트)에 도핑하기도 한다.

<5> 유기전계발광소자의 발광층에 사용되는 물질로서 다양한 화합물들이 알려져 있으나, 이제까지 알려진 발광물질을 이용한 유기전계발광소자의 경우 높은 구동전압, 낮은 효율 및 짧은 수명으로 인해 실용화하는 데에 많은 어려움이 있었다. 따라서, 우수한 발광특성을 갖는 물질을 이용하여 저전압구동, 고효율 및 긴 수명을 갖는 유기전계발광소자를 개발하려는 노력이 지속되어 왔다.

발명의 내용

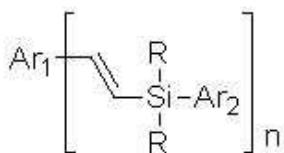
해결 하고자하는 과제

<6> 따라서, 본 발명의 목적은 구동전압이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며 장수명 구현이 가능한 발광 물질 및 이를 포함하는 유기전계발광소자를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<7> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:

<8> [화학식 1]



<9>

<10> 상기 식에서,

<11> R은 C₁₋₁₀ 알킬, C₁₋₁₀ 알콕시 또는 C₃₋₂₀ 아릴이고,

<12>

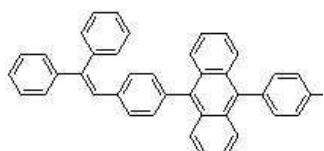
Ar₂는

<13>

이고,

<14>

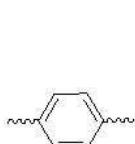
n은 1 또는 2이고,



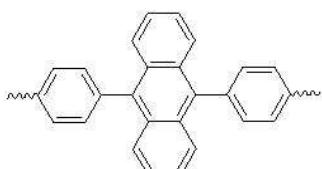
<15>

n이 1인 경우 Ar₁은

또는 이고 (이때, X는 수소, 나프틸 또는 Y로 치환된 페닐이

고, Y는 페닐, C₁₋₄ 알킬페닐 또는 나프틸이다),

또는



이다.

<16>

n이 2인 경우 Ar₁은

<17> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 발광물질로서 발광층에 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

효과

<18>

본 발명의 화합물은 기존 물질에 비해 구동전압이 우수하고 높은 발광효율과 발광회도를 가지며 장수명 구현이 가능하므로, 유기전계발광소자의 발광물질로 사용되어 유기전계발광소자의 구동전압, 발광효율 및 수명 특성을 현저히 개선시킬 수 있다.

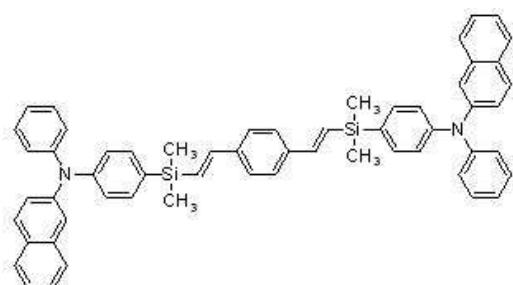
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<19>

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서 하기 화학식 1-1 내지 1-21의 화합물을 들 수 있다:

<20>

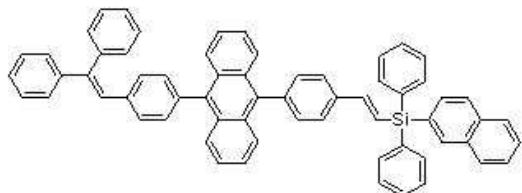
[화학식 1-1]



<21>

<22>

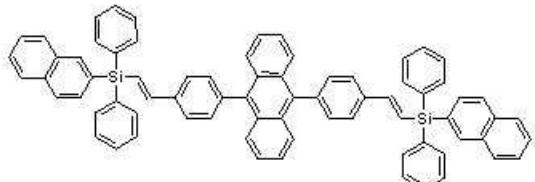
[화학식 1-2]



<23>

<24>

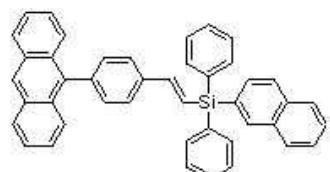
[화학식 1-3]



<25>

<26>

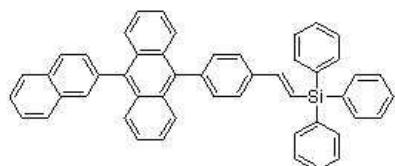
[화학식 1-4]



<27>

<28>

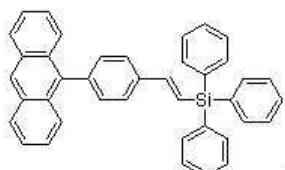
[화학식 1-5]



<29>

<30>

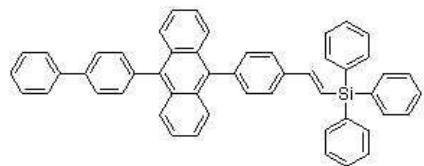
[화학식 1-6]



<31>

<32>

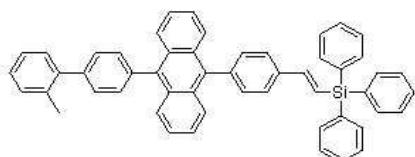
[화학식 1-7]



<33>

<34>

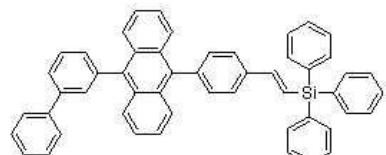
[화학식 1-8]



<35>

<36>

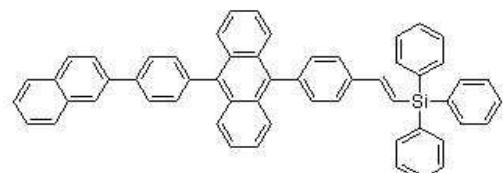
[화학식 1-9]



<37>

<38>

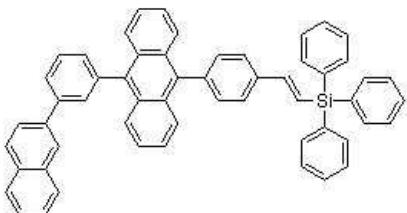
[화학식 1-10]



<39>

<40>

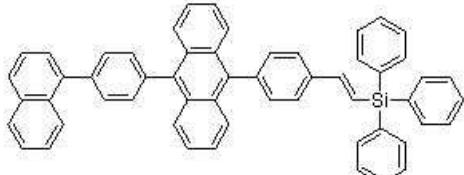
[화학식 1-11]



<41>

<42>

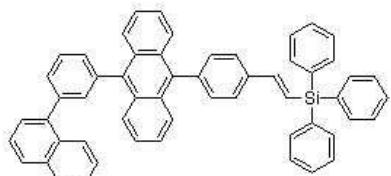
[화학식 1-12]



<43>

<44>

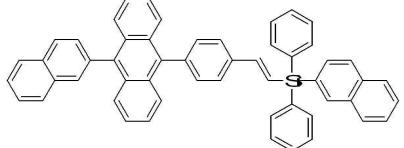
[화학식 1-13]



<45>

<46>

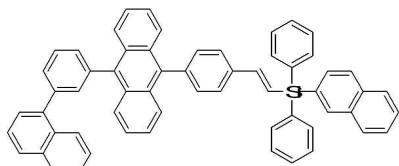
[화학식 1-14]



<47>

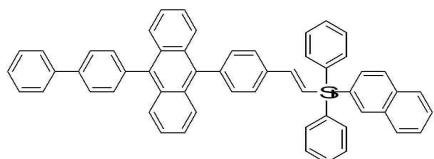
<48>

[화학식 1-15]



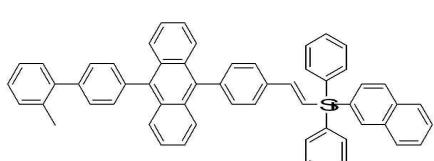
<49>

[화학식 1-16]



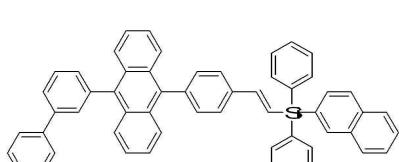
<50>

[화학식 1-17]



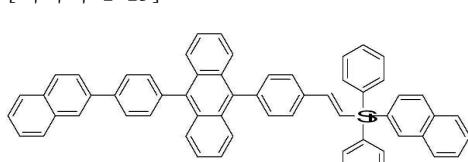
<51>

[화학식 1-18]



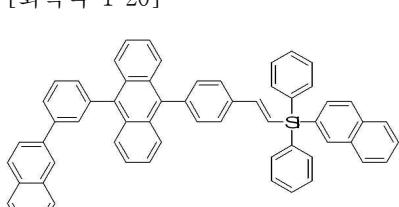
<52>

[화학식 1-19]



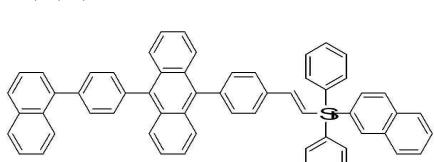
<53>

[화학식 1-20]



<54>

[화학식 1-21]



<55>

<62> 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 칼스테즈 촉매(Karstedt's Catalyst)를 사용하여 비닐실란을 합성하는 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다 (문헌[*Organometallics* 2004, 23, 4184] 및 [*Journal of Organometallic Chemistry* 2006, 691, 1887] 참조).

<63>

또한, 본 발명은, 상기 화학식 1의 화합물을 발광층에 포함하는 유기전계발광소자를 제공한다.

- <64> 또한 본 발명의 유기전계발광소자는 상기 화학식 1을 포함하는 1층 이상의 유기박막층을 포함하는 바, 상기 유기발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.
- <65> 상기 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathod) 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등의 유기박막층을 1 개 이상 포함할 수 있으며, 도 1과 같은 형태를 가질 수 있다.
- <66> 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드(anode) 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성한다. 이때, 상기 기판은 통상의 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 특히 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면평활성, 취급용이성, 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용하는 것이 좋다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 상기 애노드 전극용 물질은 통상의 애노드 형성방법에 의해 증착할 수 있으며, 구체적으로 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 증착할 수 있다.
- <67> 그 다음, 상기 애노드 전극 상부에 정공주입층(HIL) 물질을 진공증착법, 스플로팅법, 캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50~500 °C의 증착온도, 10^{-8} 내지 10^{-3} torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10 Å 내지 5 μm 의 총 두께 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.
- <68> 상기 정공주입층 물질은 특별히 제한되지 않으며, 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA($4,4',4''$ -트리(N-카바졸릴)트리페닐아민), m-MTADATA($4,4',4''$ -트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민), m-MTDAPB($4,4',4''$ -트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠, Advanced Material, 6, p677(1994)), HI-406($N^1,N^{1'}$ -(비페닐-4,4'-디일)비스(N^1 -(나프탈렌-1-일)- $N^4,N^{4'}$ -디페닐벤젠-1,4-디아민) 등을 정공주입층 물질로 사용할 수 있다.
- <69> 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층(HTL) 물질을 진공증착법, 스플로팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- <70> 또한, 상기 정공수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 정공수송층에 사용되고 있는 통상의 공지 물질 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 정공수송층 물질은 N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N' -비스(3-메틸페닐)-N, N' -디페닐-[1,1-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N' -디(나프탈렌-1-일)- N,N' -디페닐 벤지딘(α -NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있다.
- <71> 그 후, 상기 정공수송층 상부에 발광층(EML) 물질을 진공증착법, 스플로팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 발광층 재료는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 단독으로 사용하거나 또는 호스트로 사용할 수 있다.
- <72> 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 발광 호스트로 사용하는 경우, 인광 또는 형광 도편트를 함께 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 이때, 형광 도편트로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, 또는 BD142(N^6,N^{12} -비스(3,4-디메틸페닐)- N^6,N^{12} -디메시틸크리센-6,12-디아민)를 사용할 수 있으며, 인광 도편트로는 녹색 인광 도편트 Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), 청색 인광 도편트인 F2Irpic(이리듐(III) 비스[4,6-다이플루오로페닐]-피리디나토-N,C2']) 피콜린산염), UDC사의 적색 인광 도편트 RD61 등이 공동 진공증착(도핑)될 수 있다. 도편트의 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 100 중량부 대비 도편트가 0.01 내지 15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다. 만약 도편트의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우에는 도편트량이 충분치 못하여 발색이 제대로 이루어지지 않는다는 문제점이 있으며, 15 중량부를 초과할 경우에는 농도 소광 현상으로 인해 효율이 급격히 감소된다는 문제점이 있다.
- <73> 또한 발광층에 인광 도편트와 함께 사용할 경우에는 삼중향 여기자 또는 정공이 전자수송층(HTL)으로 확산되는

현상을 방지하기 위하여 정공역제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스판코팅법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공역제물질은 특별히 제한되지는 않으나, 정공역제재료로 사용되고 있는 공지의 것에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공역제재료 등을 들 수 있으며, 대표적으로 Balq(비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄 비페녹사이드), 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP(바쏘쿠프로인)) 등을 사용할 수 있다.

- <74> 상기와 같이 형성된 발광층 상부에는 전자수송층(ETL)이 형성되는데, 이때 상기 전자수송층은 진공증착법, 스판코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- <75> 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극(Cathode)으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq_3), 또는 ET4(6,6'-(3,4-디메시틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비페리딘)을 사용할 수 있다. 또한, 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며, 전자주입층 물질로는 LiF , NaCl , CsF , Li_2O , BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- <76> 또한, 상기 전자수송층(ETL)의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- <77> 그 뒤, 상기 전자수송층 상부에 전자주입층(EIL) 물질을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자수송층은 통상의 전자주입층 물질을 진공증착법, 스판코팅법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- <78> 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드(cathode)로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 있다. 또한 전면 발광 소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를 사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.
- <79> 본 발명의 유기발광소자는 애노드(anode), 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL), 캐소드(cathode) 구조의 유기발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다.
- <80> 상기와 같이 본 발명에 따라 형성되는 각 유기박막층의 두께는 요구되는 정도에 따라 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 1,000 nm이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 150 nm인 것이 좋다.
- <81> 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하여 유기박막층은 유기박막층의 두께를 분자 단위로 조절할 수 있기 때문에 표면이 균일하며, 형태안정성이 뛰어난 장점이 있다.
- <82> 본 발명의 발광물질은 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며 장수명 구현이 가능하여, 유기전계발광소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.
- <83> 이하, 본 발명의 이해를 돋기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1 : 본 발명의 화합물 1-1의 합성

<85> (4-브로모페닐)나프탈렌-2-일-페닐아민 (2.5 g, 6.7 mmol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 30 ml에 녹인 후, $n\text{-BuLi}$ (5 ml, 8.0 mmol)을 -78°C 에서 서서히 적가하고 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반하였다. 여기에, THF 10 ml에 녹인 1,4-비스[2-(클로로디메틸실라닐)-비닐]-벤젠 (1.76 g, 5.6 mmol)을 -78°C 에서 서서히 적가한 후 1시간 동안 교반한 다음 0°C 에서 30분 동안 추가로 교반하였다. 반응용액을 메틸렌 클로라이드와 물로 추출하고, 얻어진 유기층을 건조한 후 칼럼 크로마토그래피(용리액 - 메틸렌 클로라이드 : 헥산 = 1 : 2)로 정제하여 표제 화합물(수율 42%)을 얻었다.

<86> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: [ppm] = 0.42(s, 12H), 6.57(d, $^3J_{\text{HH}} = 19.2\text{Hz}$, 2H), 6.91(d, $^3J_{\text{HH}} = 19.2\text{Hz}$, 2H), 7.05(m =

11.6Hz, 2H), 7.08(d, $J_{HH} = 8.4$ Hz, 4H), 7.04(d, $J_{HH} = 7.6$ Hz, 4H), 7.27(m, 6H), 7.34(m, 6H), 7.39(m, 8H), 7.59(d, $J_{HH} = 10.4$ Hz, 2H), 7.70(d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 2H), 7.74(d, d, $J_{HH} = 8$ Hz, 2H).

<87> 실시예 2 : 본 발명의 화합물 1-2의 합성

[2-(4-브로모페닐)비닐]-나프탈렌-2-일-디페닐실란 (1.81 g, 3.68 mmol)을 THF 20 ml에 녹인 후, n-BuLi (2.2 ml, 4.4 mmol)을 -78 °C에서 서서히 적가하고 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반하였다. 여기에, THF 20 ml에 녹인 안트라퀴논 (0.69 g, 3.34 mmol)을 -78 °C에서 서서히 적가한 후 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반하였다.

이와는 별도로, 1-브로모-4-(2,2-디페닐비닐)벤젠 (1.23 g, 3.68 mmol)을 THF 20 ml에 녹인 후, n-BuLi (2.2 ml, 4.4 mmol)을 -78 °C에서 서서히 적가하고 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반한 다음, 얻어진 혼합액을 이미 제조된 상기 안트라퀴논 용액에 -78 °C에서 서서히 적가한 후 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반한 후 0 °C에서 30분 동안 추가로 교반하였다.

또한, 염화제2주석 1.5 g을 염산 1M 10 ml에 녹인 후 상기 혼합액에 서서히 적가하고 30분 동안 교반하여 반응을 종결하였다. 반응용액을 메틸렌 클로라이드와 물로 추출하고, 얻어진 유기층을 건조한 후 칼럼 크로마토그래피(용리액 - 메틸렌 클로라이드 : 헥산 = 1 : 5)로 정제하여 표제 화합물(수율 32%)을 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃) : [ppm] = 6.84(d, $J_{HH} = 18.8$ Hz, 1H), 6.93(s, 1H), 6.95(d, $J_{HH} = 9.6$ Hz 1H), 7.13(m, 2H), 7.18(m, 7H), 7.27(m, 12H), 7.39(m, 6H), 7.43(m, 6H), 7.60(m, 4H), 7.80 (m, 4H), 8.32(d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 2H).

<92> 실시예 3 : 본 발명의 화합물 1-3의 합성

[2-(4-브로모페닐)비닐]-나프탈렌-2-일-디페닐실란 (1.70 g, 3.45 mmol)을 THF 20 ml에 녹인 후, n-BuLi (2.07 ml, 4.14 mmol)을 -78 °C에서 서서히 적가하고 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반하였다. 여기에, THF 20 ml에 녹인 안트라퀴논 (0.33 g, 1.57 mmol)을 -78 °C에서 서서히 적가한 후 1시간 동안 질소 가스 상태에서 교반한 후 0 °C에서 30분 동안 추가로 교반하였다.

또한, 염화제2주석 1.2 g을 염산 1M 10 ml에 녳인 후 상기 혼합액에 서서히 적가하고 30분 동안 교반하여 반응을 종결하였다. 반응용액을 메틸렌 클로라이드와 물로 추출하고, 얻어진 유기층을 건조한 후 칼럼 크로마토그래피(용리액 - 메틸렌 클로라이드 : 헥산 = 1 : 2)로 정제하여 표제 화합물(수율 73%)을 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃) : [ppm] = 6.96(d, $J_{HH} = 19.2$ Hz, 2H), 7.17(m, 2H), 7.23(m, 4H), 7.38(m, 22H), 7.61(m, 12H), 7.76(d, $J_{HH} = 8$ Hz, 4H), 7.80(m, 4H), 8.07 (s, 2H), 8.37(d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 2H).

<96> 실시예 4 : 본 발명의 화합물 1-4의 합성

안트라센-9-일-보론산 (0.9 g, 4.04 mmol), [2-(4-브로모페닐)비닐]-나프탈렌-2-일-디페닐실란 (2.4 g, 4.8 mmol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.14 g, 0.12 mmol) 및 탄산칼륨 1M (3 ml)을 THF 50 ml에 녹인 후 질소 분위기 하에서 12시간 동안 환류시킨 다음 상온으로 온도를 낮추어 반응을 종결하였다. 반응용액을 메틸렌 클로라이드와 물로 추출하고, 얻어진 유기층을 건조한 후 칼럼 크로마토그래피(용리액 - 메틸렌 클로라이드 : 헥산 = 1 : 3)로 정제하여 표제 화합물(수율 48%)을 얻었다.

¹H-NMR(CDCl₃) : [ppm] = 6.96(d, $J_{HH} = 19.2$ Hz, 2H), 7.34(m, 2H), 7.36(m, 16H), 7.70(m, 4H), 7.86(m, 5H), 8.05(d, $J_{HH} = 8.8$ Hz, 2H), 8.16(s, 1H), 8.51 (s, 1H).

<99> 실시예 5 : 본 발명의 화합물 1-5의 합성

10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-ylboronic acid (4.44 g, 12.78 mmol), (4-bromostyryl)triphenylsilane (5.64 g, 12.78 mmol) Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.74 g, 0.64 mmol), Potassium carbonate 1M (15 ml)을 THF 80 ml에 녹인 후 질소 분위기 하에서 12시간 동안 환류 시킨 후 상온으로 온도를 낮춘 후 반응을 종결하였다.

<101> 종결후 메틸렌 클로라이드와 물을 사용하여 유기층을 추출하고, 얻어진 유기층을 건조한 후 칼럼 크로마토그래피(용리액 - 메틸렌 클로라이드 : 헥산 = 1 : 2)로 정제하여 표제 화합물(수율 60%)을 얻었다.

<102> ^1H NMR(CDCl₃) : [ppm] = 6.96(d, 3JHH = 19.2Hz, 1H), 7.03(m, 2H), 7.41(m, 16H), 7.57(m, 12H), 7.71(d, 3JHH = 8.4Hz 2H), 7.75(dd, 3JHH = 8.4Hz, 1H), 7.88(dd, 3JHH = 6.8Hz, 1H), 8.06(s, 1H)

실시예 6 : 본 발명의 화합물 1-14의 합성

<104> 10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-ylboronic acid (2.81 g, 8.09 mmol), [2-(4-Bromo-phenyl)-vinyl]-naphthalen-2-yl-diphenyl-silane (3.98 g, 8.09 mmol) Tetrakis(tri-phenylphosphine)palladium(0) (0.4 6g, 0.4 mmol), Potassium carbonate 1M (10 ml)을 THF 80 ml에 녹인후 질소 분위기하에서 12시간 동안 환류 시킨 후 상온으로 온도를 낮춘후 반응을 종결하였다.

<105> 종결후 메틸렌 클로라이드와 물을 사용하여 유기층을 추출하고, 얻어진 유기층을 건조한 후 칼럼 크로마토그래피(용리액 - 메틸렌 클로라이드 : 헥산 = 1 : 2)로 정제하여 표제 화합물(수율 62%)을 얻었다.

<106> ^1H NMR(CDCl₃) : [ppm] = 6.96(d, 3JHH = 19.2Hz, 1H), 7.03(m, 3H), 7.44(m, 10H), 7.56(m, 14H), 7.97(m, 8H), 8.23(dd, 3JHH = 6.8Hz, 1H), 8.92(s, 1H)

시험예 1: 유기전계발광소자의 물성 측정

<108> 상기 실시예 3에서 얻은 화합물 1-3을 발광 호스트 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다. 먼저, 유리 기판에 형성된 1500 Å 두께의 ITO층(애노드) 위에 650 Å 두께의 정공주입층(정공주입층 물질: HI-406(N¹,N¹'-(비페닐-4,4'-디일)비스(N1-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N⁴-디페닐벤젠-1,4-디아민)), 200 Å 두께의 정공수송층(정공수송층 물질: 비스(N-(1-나프틸-n-페닐))벤자린(a-NPB)), 350 Å 두께의 BD142가 도핑된 발광층(BD142: N⁶,N¹²-비스(3,4-디메틸페닐)-N⁶,N¹²-디메시틸크리센-6,12-디아민), 200 Å 두께의 전자수송층(전자수송층 물질: ET4(6,6'-(3,4-디메시틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비페리딘)) 및 1000/10 Å 두께의 알루미늄/LiF 캐소드를 순차적으로 증착시켜 유기전계발광소자를 제작하였다. 이때, 발광층에 사용된 도편트 BD142의 양을 호스트 100중량부에 대해 0, 3, 5 및 7중량부로 변화시켰다.

<109> 제조된 유기전계발광소자의 발광특성을 측정하여 하기 표 1에 나타내고, 전기발광(EL, electroluminescence) 스펙트럼, 전압-회도 곡선 및 전압-전류밀도 곡선을 도 2 내지 4에 각각 도시하였다.

표 1

도필량(중량부)	Volt (V)	Cd/A	lm/W	Q. E(%)	Cd/m ²	CIEx	CIEy
0	14.6	0.35	0.08	0.41	70.9	0.161	0.110
3	13.9	0.31	0.18	0.75	162.6	0.146	0.138
5	12.3	1.30	0.33	1.15	259.1	0.141	0.144
7	11.2	1.16	0.32	1.00	231.0	0.141	0.150

<110>

<111> 상기 표 1 및 도 2 내지 4로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물은 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광회도를 가지며 장수명 구현이 가능하므로, 유기전계발광소자의 발광물질로 사용되어 유기전계발광소자의 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

시험예 2: 유기전계발광소자의 물성 측정

<113> 상기 실시예 5에서 얻은 화합물 1-5를 발광 호스트 물질로 사용하여 상기 시험예 1과 같은 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다.

<114> 제조된 유기전계발광소자의 발광특성을 측정하여 하기 표 2에 나타내고, 전기발광(EL, electroluminescence) 스펙트럼, 전압-회도 곡선 및 전압-전류밀도 곡선을 도 5 내지 7에 각각 도시하였다.

표 2

Dope(%)	Volit(V)	Cd/A	lm/W	Q.E(%)	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y
0	5.8	3.54	1.92	3.08	707	0.155	0.151
3	5.8	5.82	3.14	4.83	1163	0.142	0.163
5	5.6	6.19	3.48	5.05	1238	0.141	0.167
7	5.6	6.64	3.72	5.25	1328	0.140	0.176
9	3.7	1.61	1.36	0.91	321	0.187	0.271

<116> 상기 표 2 및 도 5 내지 7로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물은 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며 장수명 구현이 가능하므로, 유기전계발광소자의 발광물질로 사용되어 유기전계발광소자의 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

시험예 3: 유기전계발광소자의 물성 측정

<118> 상기 실시예 6에서 얻은 화합물 1-14를 발광 호스트 물질로 사용하여 상기 시험예 1과 같은 방법에 따라 유기전계발광소자를 제작하였다.

<119> 제조된 유기전계발광소자의 발광특성을 측정하여 하기 표 3에 나타내고, 전기발광(EL, electroluminescence) 스펙트럼, 전압-휘도 곡선 및 전압-전류밀도 곡선을 도 8 내지 10에 각각 도시하였다.

표 3

Dope(%)	Volit(V)	Cd/A	lm/W	Q.E(%)	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y
0	5.22	2.79	1.68	3.24	558	0.153	0.102
7	5.22	6.45	3.88	5.31	1289	0.138	0.166
9	5.07	6.94	4.30	5.64	1387	0.137	0.170
11	4.81	7.40	4.83	5.98	1479	0.137	0.171

<121> 상기 표 3 및 도 8 내지 10으로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 화합물은 전기적 안정성이 우수하고 높은 발광효율과 발광휘도를 가지며 장수명 구현이 가능하므로, 유기전계발광소자의 발광물질로 사용되어 유기전계발광소자의 발광효율 및 수명을 현저히 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

<122> 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 유기전계발광소자의 구조를 나타내는 단면도이고,

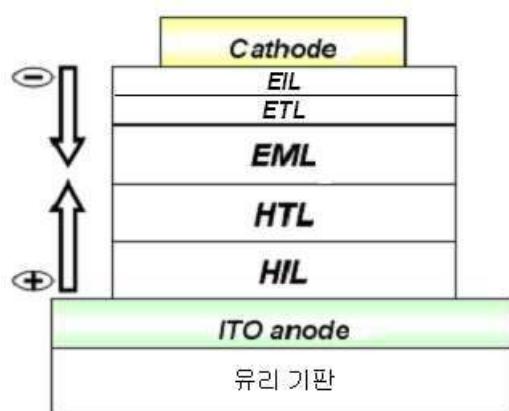
<123> 도 2 내지 4는 각각 본 발명의 화합물 1-3을 발광층에 포함하는 유기전계발광소자의 전기발광 스펙트럼, 전압-휘도 곡선 및 전압-전류밀도 곡선이고,

<124> 도 5 내지 7은 각각 본 발명의 화합물 1-5를 발광층에 포함하는 유기전계발광소자의 전기발광 스펙트럼, 전압-휘도 곡선 및 전압-전류밀도 곡선이고,

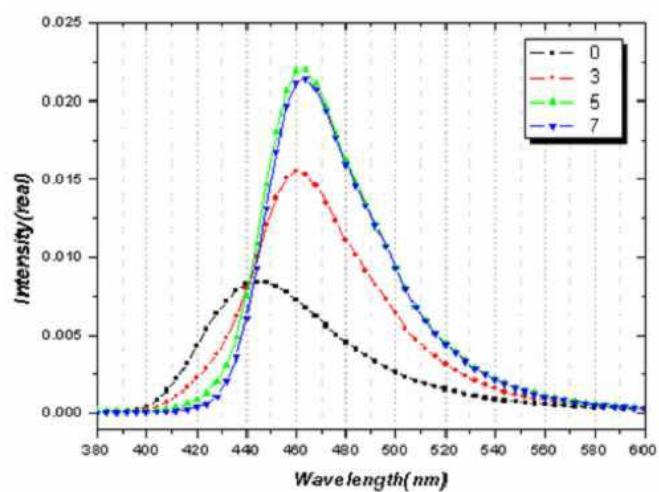
<125> 도 8 내지 10은 각각 본 발명의 화합물 1-14를 발광층에 포함하는 유기전계발광소자의 전기발광 스펙트럼, 전압-휘도 곡선 및 전압-전류밀도 곡선이다.

도면

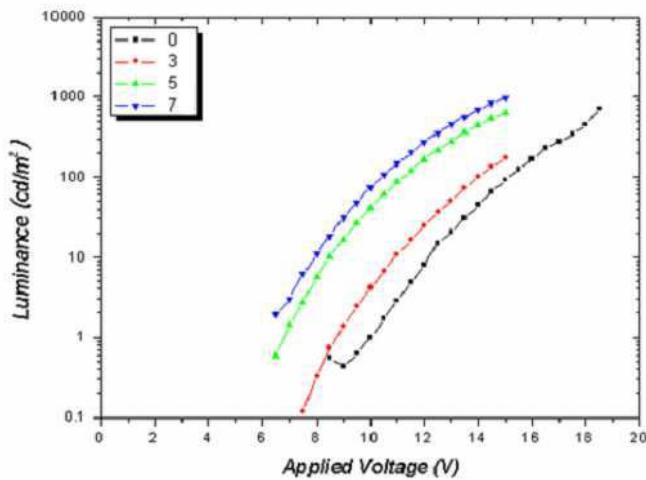
도면1



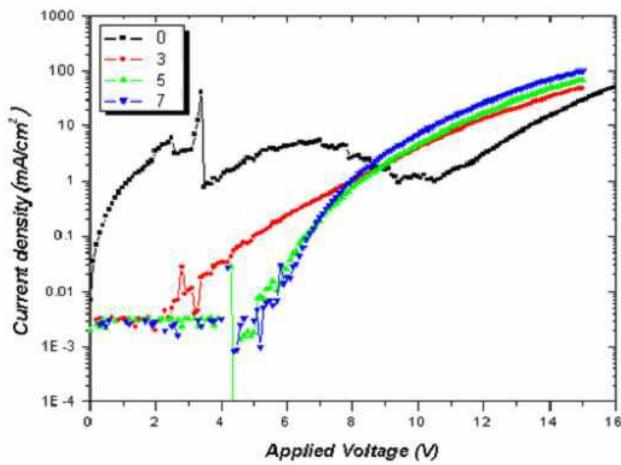
도면2



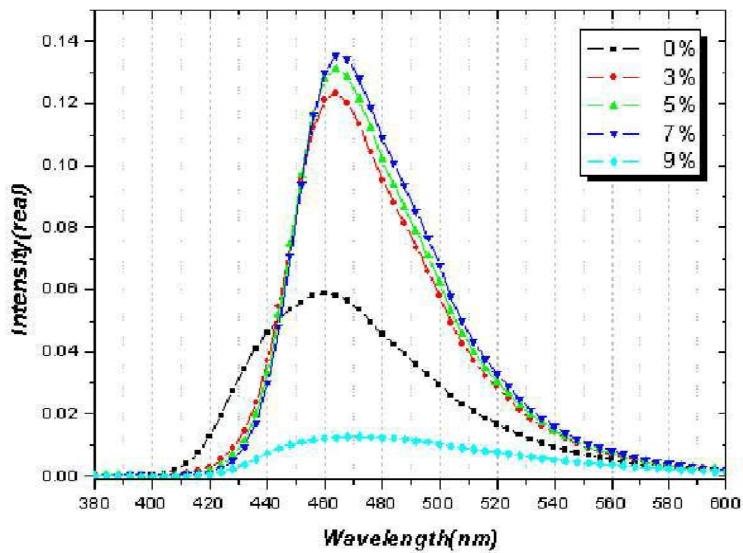
도면3



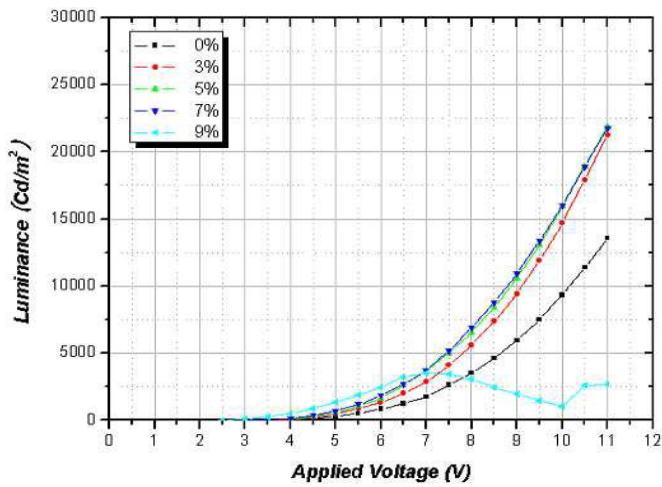
도면4



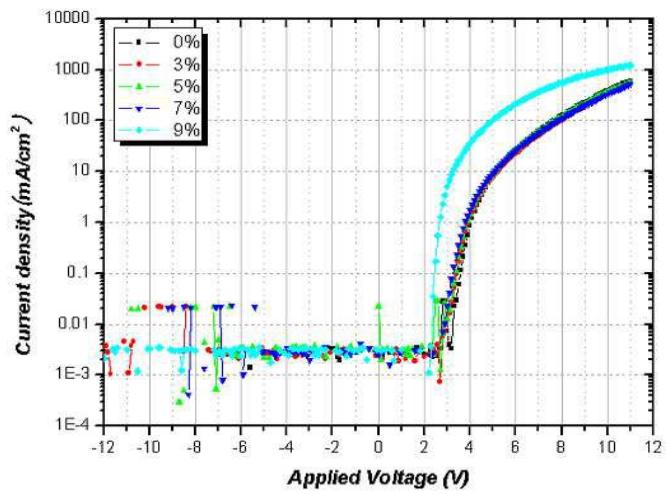
도면5



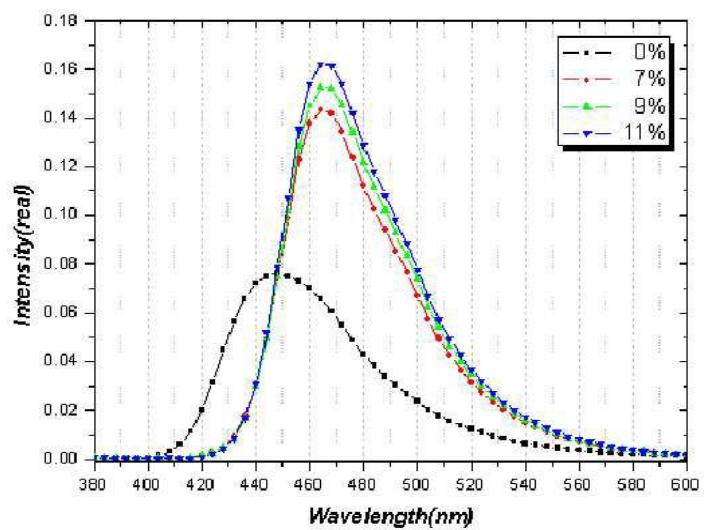
도면6



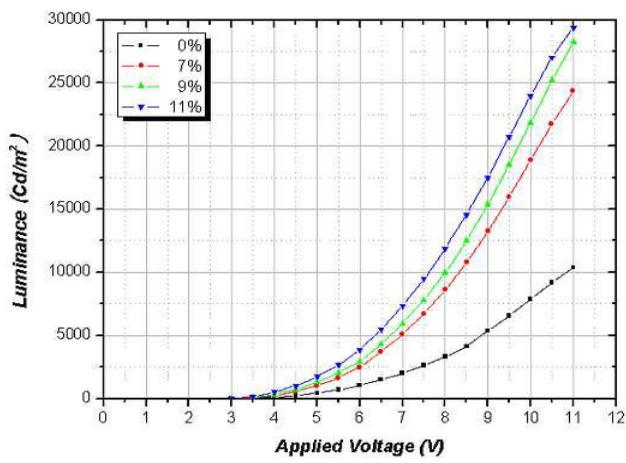
도면7



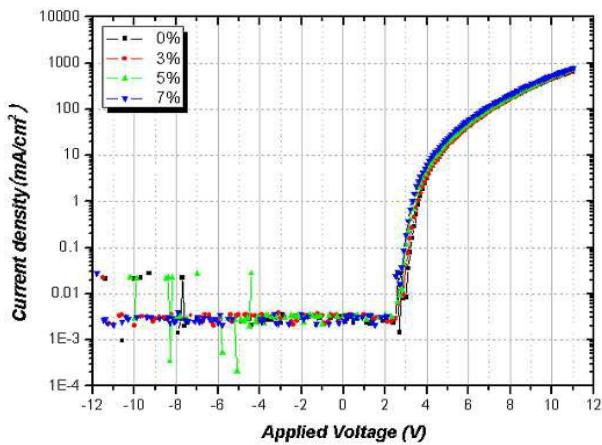
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	发光材料和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020090019658A	公开(公告)日	2009-02-25
申请号	KR1020070125289	申请日	2007-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 东进Semichem		
申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
当前申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
[标]发明人	BAE HO GI 배호기 MOON HYOUNG DON 문형돈 PARK TAE JIN 박태진 BAEK JONG HYUB 백종협 YANG HOE TAEK 양회택 AN HYUN CHEOL 안현철		
发明人	배호기 문형돈 박태진 백종협 양회택 안현철		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C07F7/081 C07F7/0805 C09K11/06 C09K2211/1014 H01L51/0094 H01L51/5024		
代理人(译)	WON YOUNG HO		
优先权	1020070084050 2007-08-21 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及发光材料和包含该发光材料的有机电致发光器件。特别是，根据本发明的化合物具有高发光效率和发光亮度，电可靠性优异。长寿实施是可能的。因此，它被用作有机电致发光器件的发光材料，并且可以显着提高有机电致发光器件的发光效率和寿命。有机发光器件，蓝色，发光层，主体。

