



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0093076
 (43) 공개일자 2010년08월24일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01) *C07F 3/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7012351
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년10월27일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년06월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/RU2008/000668
 (87) 국제공개번호 WO 2009/061233
 국제공개일자 2009년05월14일
 (30) 우선권주장
 2007140999 2007년11월08일 러시아(RU)

(71) 출원인
 인스티튜트 프로블렘 히미체스코이 피지키 로시이
 스코이 아카데미 나우크 (아이피케이에이치에프
 알에이엔)
 러시아 142432 모스크보브스카야 오비엘. 체르노골
 로브카 피알. 아카데미카 세메노바 1
 (72) 발명자
 야쿠스체코 이고르 콘스탄티노비치
 러시아 142432 모스크보브스카야 오비엘. 체르노골
 로브카 인스티투츠키 피알. 11-60
 카플루노프 미하일 게르소비치
 러시아 142432 모스크보브스카야 오비엘. 체르노골
 로브카 유엘. 페르바야 2-3
 크라스니코바 스페틀라나 세르게예브나
 러시아 142432 모스크보브스카야 오비엘. 체르노골
 로브카 유엘. 페르바야 9-6
 (74) 대리인
 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 유기 발광 물질을 포함하는 전계발광 재료

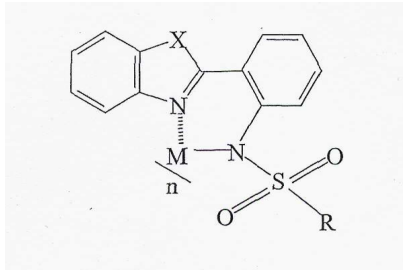
(57) 요약

본 발명은 유기 발광 화합물을 포함하는 전계발광 재료에 관한 것이다. 상기 새로운 전계발광 재료는 전자 주입층, 금속 킬레이트 착화합물에 기초한 능동 발광층, 정공 수송층 및 정공 주입층을 포함한다. 상기 전계발광 재료는 발광 화합물로서 2-페닐-벤족사졸 또는 2-페닐-벤조티아졸의 술폰닐아민 유도체에 기초한 아연 착화합물을 포함한다. 상기 재료는 바람직하게 정공 수송층으로서 트리페닐아민 올리고머들의 혼합물을 포함한다. 본 발명은 발광 색상이 백색에 가까우며 높은 발광 효율 및 높은 열적 안정성을 갖는 전계발광 재료를 형성하는 것을 가능하게 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

전자 주입층, 발광 화합물에 기초한 능동 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층을 포함하는 전계발광 재료로서, 상기 발광층으로서 상기 전계발광 재료가 아래의 일반식에 의하여 표시되는 2-(2-아미노페닐)벤조사졸 또는 2-(2-아미노페닐)벤조티아졸 유도체로부터의 리간드를 갖는 금속 착화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



여기에서,

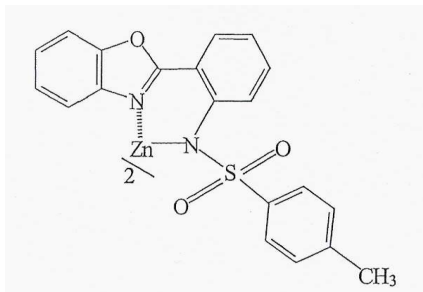
M은 아연(Zn) 원자이고; n=2이고; X는 산소 또는 황 원자이고;

R은 다음으로부터 선택된다:

- 1~18개의 탄소 원자로 구성되고 직쇄형 또는 분지형 구조를 갖는 알킬기;
- 트리플루오로메틸기;
- 페닐기;
- 알킬 치환기가 1~18개의 탄소 원자로 구성되고 직쇄형 또는 분지형 구조를 갖는 모노- 또는 폴리알킬 치환 페닐기;
- 할로젠 원자가 불소, 염소, 브롬 또는 요오드인 모노- 또는 폴리할로젠 치환 페닐기;
- 알콕시 치환기가 1~18개의 탄소 원자로 구성되고 직쇄형 또는 분지형 구조를 갖는 모노- 또는 폴리알콕시 치환 페닐기; 및
- 1- 또는 2-나프틸기.

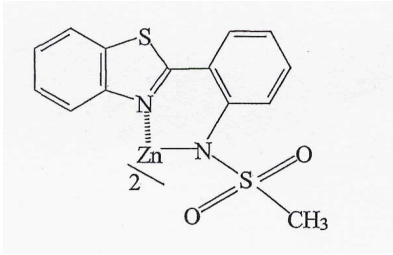
청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-(4-메틸술폰닐아미노)페닐]벤조사졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



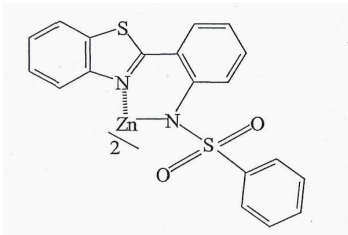
청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-메틸술폰닐아미노페닐]벤조티아졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



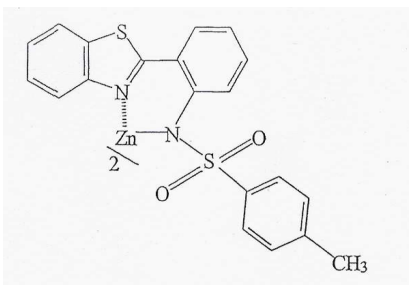
청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-페닐술폰닐아미노페닐]벤조티아졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



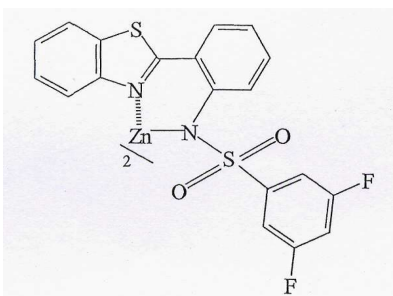
청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-(4-메틸페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



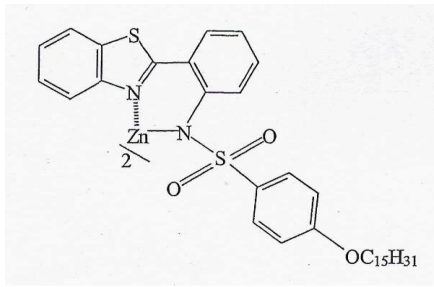
청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-(3,5-디플루오로페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



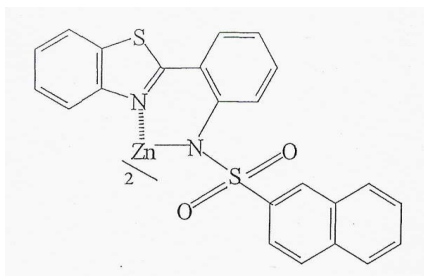
청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-(4-펜타데실옥시페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



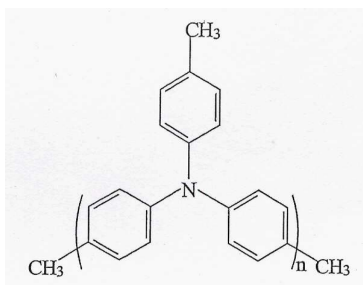
청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 발광 화합물로서 아연(II) 비스 2-[2-(2-나프틸술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 정공-수송층용 물질로서 아래의 일반식의 트리페닐아민 올리고머의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전계발광 재료.



(여기에서 $M_n = 2332$, $M_w = 3586$ 의 분자 질량 분포에서 $n = 8-9$)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 발광 재료, 특히 유기 발광 화합물을 포함하는 전계발광 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 주입층, 발광 화합물에 기초한 능동 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층으로 구성되는 전계발광 재료 (electroluminescent material: ELM)가 보고되어 왔다. 발광층으로서 이 ELM은 알루미늄, 아연 및 일부 다른 금속과 8-하이드록시퀴놀린, 2-하이드록시페닐벤조사졸, 2-하이드록시페닐벤조티아졸 유도체와의 착화합물인 유기 화합물의 증발에 의하여 형성된 층을 포함한다[U. Mitschke, P. Bauerle. J. Mater. Chem., 2000, 10, 1471-1507]

[0003] 발광층으로서 2-(2-하이드록시페닐)벤조사졸 (I) 또는 2-(2-하이드록시페닐)벤조티아졸 (II) 아연 착화합물을 포함하는 ELM[Y. Hamada, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, H. Takahashi, K. Shihata. Jpn. J. Appl. Phys. 1996, vol. 35, part 2, No. 10B, pp. L1339-L1341]은 그 기술 핵심에 있어서 본 발명에 가장 가깝다.



[0004]

[0005]

이들 화합물들은 양호한 발광 특성을 갖는데, 예를 들면 양자 효율이 0.93이고 [L.I. Kuznetsova, P.V. Gilyanovskii, L.I. Derevyanko, M.I. Knyazhanskii, A.D. Garnovskii, O.N. Osipov. Zh. Obshch. Khim., 1976, vol. 46, No. 3, pp. 670-675]; 화합물 II는, 광대역 발광을 발생시키는데, 유기 발광 다이오드에 사용되는 백색 발광을 나타내는 가장 훌륭한 발광 재료의 하나로 여겨진다 [T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata. J. Mater. Chemistry, 2000, 10, pp. 157-161]. 이에 더하여 이들 재료들은 유기 발광 다이오드에 널리 사용되는 알루미늄 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이트) 보다 1차수의 크기만큼 더 큰 음전하 이동도(mobility)를 갖는다 [T. Yasuda, Y. Yamaguchi, K. Fujita, T. Tsutsui. Chemistry Letters, 2003, v. 32, no.7, pp. 644-645].

[0006]

이와 함께 정공 주입층(애노드)으로서, 혼합 인듐-주석 산화물, $In_2O_3-SnO_2$ (ITO)에 기초한 투명한 저-오믹층이 사용되고; 전자 주입층(캐소드)로서, 알루미늄 또는 마그네슘과 은의 합금이 사용되고, 정공 수송층으로서 N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD)이 사용된다. N,N'-디페닐-N,N'-(1-나프틸)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(BPD)이 또한 정공 수송층으로서 종종 채용된다[M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kaifu, T. Ichi, T. Nakaya, Thin Solid Films, 352 (1999) 185].

[0007]

그러나 재료 I 및 II가 사용되는 소자들의 시간 자원(time resource)은 적다. 이것은 착화합물 II 내의 아연 원자의 배위 불포화 [G. Yu, S. Yin, Y. Liu, Z. Shai, D. Zhu. JACS, 2003, vol. 125, pp. 14816-14824; A.D. Garnovskii, T.A. Yusman, B.M Krasovitskii, O.A. Osipov, I.F. Levchenko, B.M. Bolotin, L.M. Afanasiadi, N.I. Chernova, V.A. Alekseenko. Zh. Obshch. Khim., 1976, vol. 46, No. 12, pp. 2706-2710], "페놀릭" 산소 원자의 용이한 산화, 소자의 불충분한 봉지의 경우의 물 및 산소의 미량의 작용 아래 착화합물 I 및 II 내의 아연-산소 결합의 가수 분해에 의하여 설명될 수 있다. 이들 모두는 부가적인 어려움을 초래하고 상기 언급한 재료들의 실용적인 응용을 막는다.

[0008]

덧붙여, 전계발광 장치의 시간 자원은 또한 정공 수송층용 재료의 낮은 열적 안정성에 의하여 제한되고, 이것은 낮은 유리전이점(glass point)(TPD의 유리전이점은 60°C이고, NPD의 유리전이점은 95°C이다) 때문에 온도가 증가함에 따라 층의 모폴로지가 변하는 것과 연관된다.

[0009]

백색광을 방출하는 전계발광 장치는 가시 스펙트럼에서 청색, 녹색 및 적색 영역에서 발광하는 3개 층을 포함한다 [P.E. Burrows, S.R. Forrest, V. Kozlov, M.E. Thompson, G. Gu, V. Bulovic. Thin Solid Films, 331 (1998) 101-105]. 백색광(색좌표 CIE 0.33; 0.33)에 가장 가까운 합해진 광 플럭스를 생성하기 위하여, 3색 플럭스는 서로간 정확히 균형이 맞아야 한다. 그러한 균형은 종종 전계발광 장치에 걸린 전압이 변할 때 교란된다. 이들 모두는 발광 다이오드의 구성을 복잡하게 하고 발광 다이오드를 더 비싸게 만든다. 발광 다이오드의 하나의 층이 백색광을 생성하는 경우에, 그러한 장치의 구성은 상당히 단순화되고, 발광 다이오드의 색 플럭스들의 균형을 잡을 필요가 없고, 발광 스펙트럼은 장치에 인가된 전압에 조금만 의존한다. 이러한 점들 모두는 그러한 유형의 발광 다이오드의 장점들이다.

[0010]

화합물 II의 발광 스펙트럼은 작은 발광 효율 1.39 Cd/A에서 표준 백색광과 다르고 청색-녹색 영역(CIE 좌표는 0.25; 0.35)[Y. Hamada, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, H. Takahashi, K. Shihata. Jpn. J. Appl. Phys. 1996, vol. 35, part 2, No. 10B, pp. L 1339-L 1341]으로 이동되어 있는 것을 주목해야 한다 [T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata. J. Mater. Chemistry, 2000, 10, pp.157-161].

발명의 내용

해결하려는 과제

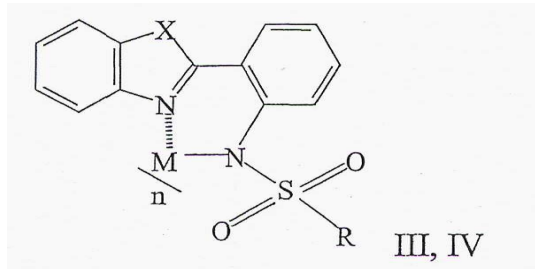
[0011]

여기에서 본 발명의 목적은 리간드 구조가 페놀릭 하이드록실을 대체할 수 있는 바인딩 그룹을 포함하는 종류의 금속 착화합물에 관한 발광 화합물을 포함하는 ELM 전계발광 재료로서, 백색광에 가장 가까운 광대역 발광 스펙

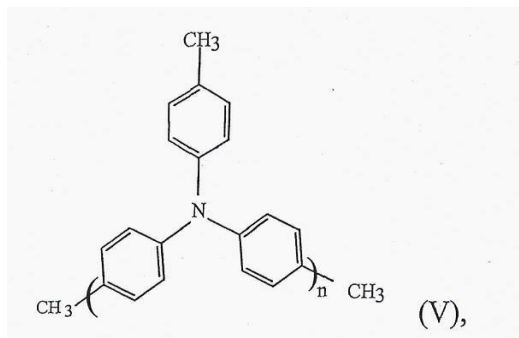
트럼, 고발광효율 및 열적 안정성의 특징을 갖는 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적은 전자 주입층, 발광 화합물에 기초한 능동 발광층, 정공 수송층, 정공 주입층으로 구성되는 본 발명에 따른 전계발광 재료를 제공함에 의하여 달성될 수 있고, 발광 화합물로서 이 전계발광 재료는 다음의 일반식의 알킬(아릴)술폰닐아미노치환의 2-페닐벤즈사졸(III) 또는 벤조티아졸(IV) 유도체로부터의 리간드를 갖는 금속 착화합물을 포함한다:



- [0013]
- [0014] 여기에서,
- [0015] M은 아연(Zn) 원자이고; n=2이고; X는 산소 또는 황 원자이고;
- [0016] R은 다음으로부터 선택된다:
- [0017] - 1~18개의 탄소 원자로 구성되고 직쇄형 또는 분지형 구조를 갖는 알킬기;
- [0018] - 트리플루오로메틸기;
- [0019] - 페닐기;
- [0020] - 알킬 치환기가 1~18개의 탄소 원자로 구성되고 직쇄형 또는 분지형 구조를 갖는 모노- 또는 폴리알킬 치환 페닐기;
- [0021] - 할로젠 원자가 불소, 염소, 브롬 또는 요오드인 모노- 또는 폴리할로젠 치환 페닐기;
- [0022] - 알콕시 치환기가 1~18개의 탄소 원자로 구성되고 직쇄형 또는 분지형 구조를 갖는 모노- 또는 폴리알콕시 치환 페닐기; 및
- [0023] - 1- 또는 2-나프틸기.
- [0024] 벌크 알킬(아릴) 술폰기의 존재는 결정화를 방해하고, 결과로서 층의 균질성을 저해하는 것을 방지한다. 덧붙여, III 및 IV 유형의 화합물들은 입체장애 요인과 치환기의 화학적 성질로 인하여 I 및 II의 착화합물과 비교하여 산화 및 가수분해에 덜 민감하다.
- [0025] 상기 목적은 전계발광 재료가 정공 수송층으로서 다음의 일반식의 트리페닐아민(TPA) 올리고머들의 혼합물을 포함하는 것에 의하여 달성되고



- [0026]
- [0027] (여기에서, 분자량 분산 Mn=2332, Mw=3586 에서 n=8,9 이고, 높은 유리전이점 185°C의 특징을 가짐), 이것은 증가된 온도에서도 정공 수송층의 모폴로지를 유지하게 한다 [I.K. Yakushchenko, M.G. Kaplunov, S.N. Shamaev, O.N. Efimov, G.V. Nikolaeva, M.Yu. Belov, E.P. Marchenko, A.G. Skvortsov, V.A. Voronina. "Method of

Preparing Mixture of Oligotriphenyl Amines, Method of Preparing 3-(4-Biphenyl)-4-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-dimethylaminophenyl)-1,2,4-triazole and electroluminescent device" RF Patent No. 2131411 of 10.06.99].

발명의 효과

[0028] 본 발명은 발광 색상이 백색에 가까우며 높은 발광 효율 및 높은 열적 안정성을 갖는 전계발광 재료를 형성하는 것을 가능하게 한다.

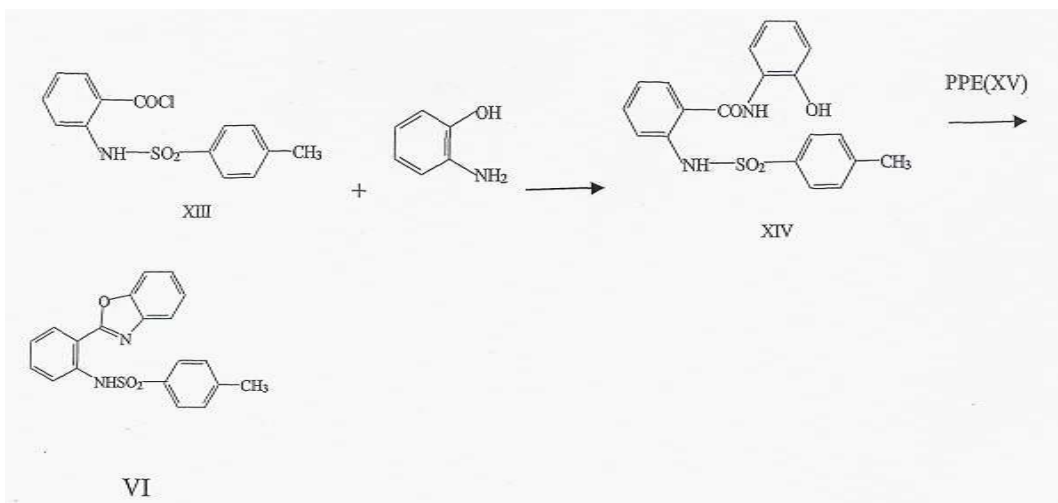
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 지금부터 다음의 실시예들에 의하여 설명될 것이다.

[0030] **실시예 1**

[0031] 2-[2-(4-메틸페닐술폰닐아미노)페닐]벤조사졸(VI)의 합성

[0032] 합성개요



[0033]

[0034] **개요1**

[0035] 화합물 XIII을 [M.V. Loseva, Khim. Heterotsykl.Sodin, 1970, no.12. pp. 1597-1601]에 기술된 과정을 사용하여 얻었고, 폴리포스포러스 에스터 XV 를 [G.Schramm, H. Grottsch, W. Pollmann. Angew. Chem. Intern. Ed., 1962. v.1. p.1]에 따라서 합성하였다.

[0036] a) *o*-아미노페놀 (2.73g, 25mmol)을 75ml의 건조 테트라하이드로퓨란에 용해하였고, 7.75g (25mmol)의 2-(4-톨루엔술폰닐아미노)벤조산 클로라이드(XIII)를 50분 동안 30-35°C에서 나누어 첨가하였다.

[0037] 그 후 혼합물을 1.5 시간동안 리플럭스하였고, 용매의 대부분이 증류되어 제거되었고, 잔여물을 실온으로 냉각하고 물(100ml)로 처리하였다. 잔여물을 여과하여 분리하고, 물, 헥산으로 연속적으로 세척하고, 공기-건조를 하였다. 메탄올로부터의 결정화에 의하여 8.02g의 2-(4-톨루엔술폰닐아미노)벤조산 2'-하이드록시아닐라이드(화합물 XIV)를 생성하였다. 수율은 84%였다.

[0038] b) 화합물 XIV(7.64g, 20mmol)을 30g의 폴리포스포러스 에스터 XV 내에 분산하였다. 혼합물을 100°C로 가열하고 1시간 동안 이 온도에서 유지하였고, 실온으로 냉각하였다. 그 후 냉각된 혼합물에 200ml의 물을 첨가하였고, 2N 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH 6을 맞췄고, 반응 혼합물을 클로로포름을 사용하여 추출하였다. 클로로포름을 제거하고, 잔여물을 메탄올로부터 결정화하여 녹는점 155-156°C의 4.63g의 화합물 VI를 생성하였다. 수율은 63%였다. 원소 분석. 측정, %: C 66.49; H 4.49; N 7.76; S 8.75. 분자식 C₂₀H₁₆M₂O₃S. 계산, %: C 65.92; H 4.43; N 7.69; S 8.80.

[0039] 광발광 스펙트럼: (PS) (λ_{여기}=370nm): 508nm.

[0040] IR-스펙트럼 (cm⁻¹): 3070, 3035, 2920, 2850, 1616, 1595, 1587, 1535, 1497, 1475, 1450, 1420, 1400, 1380,

1350, 1340, 1310, 1285, 1275, 1245, 123, 1187, 1170, 1155, 1130, 1120, 1110, 1090, 1055, 1045, 1020, 1000, 950, 915, 895, 865, 850, 815, 755, 740, 735, 715, 675, 630, 615, 570, 550, 540, 527, 465.

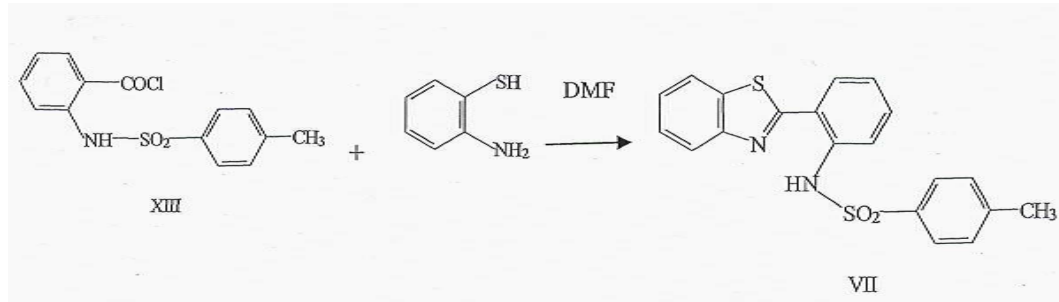
[0041] ^1H NMR 스펙트럼 (δ , ppm): 2.25 (3H, s), 7.28 (dd), 7.58 (dd), 7.63 (d), 7.72 (d), 7.83 (d), 7.95 (d), 8.12 (d), 총 12H, 11.5 (NH, s).

[0042] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max}, %): 364(M, 33), 300(35), 209(100), 182(22), 91(50), 65(45), 51(10), 39(27).

[0043] **실시예 2**

[0044] 2-[2-(4-메틸페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(VII)의 합성

[0045] 합성개요



[0046]

[0047] 5ml의 무수 디메틸포름아미드 내의 1.13g (9.0mmol)의 2-아미노티오펜올 용액에 화합물 XIII (2.94g, 9.5mmol)을 5분 동안 교반과 함께 나누어 첨가하였다. 그 후 혼합물을 끓는점까지 리플럭스 하에 가열하고, 그 온도에서 1시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물의 냉각 후에 20ml의 물을 첨가하였다. 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 침전물을 여과 분리하고, 물, 메탄올로 세척하고, 오산화인을 사용하여 진공하에서 건조하였다. 녹는점 166.5-167 °C의 화합물 VII (3.07g)을 얻었다. 수율은 90%였다. 원소 분석. 측정, %: C 63.48; H 3.94; N 7.74; S 16.73. 분자식 C₂₀H₁₆N₂O₂S₂. 계산, %: C 63.14; H 4.24; N 7.36; S 16.85.

[0048] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{\text{여기}}=370\text{nm}$): 507nm.

[0049] IR-스펙트럼 (cm⁻¹): 3040, 2950, 2925, 2850, 2825, 1775, 1605, 1600, 1580, 1490, 1460, 1440, 1430, 1415, 1380, 1330, 1310, 1305, 1290, 1250, 1240, 1200, 1150, 1120, 1100, 1050, 1015, 975, 940, 820, 760, 745, 730, 725, 700, 650, 635, 615, 575, 555, 540, 510, 450.

[0050] ^1H NMR 스펙트럼 (δ , ppm): 2.25 (3H, s), 7.05 (2H, d), 7.11 (1H, dd), 7.38 (1H, dd), 7.45 (1H, dd), 7.56 (1H, dd), 7.64 (2H, d), 7.72 (1H, d), 7.77 (1H, d), 7.79 (1H, d), 8.12 (1H, d), 12.25 (NH, s).

[0051] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max}, %): 380(M, 12), 316(13), 225(100), 198(14), 173(4), 109(7), 91(71), 65(50), 39(35).

[0052] **실시예 3**

[0053] 2-(2-메틸페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(VIII).

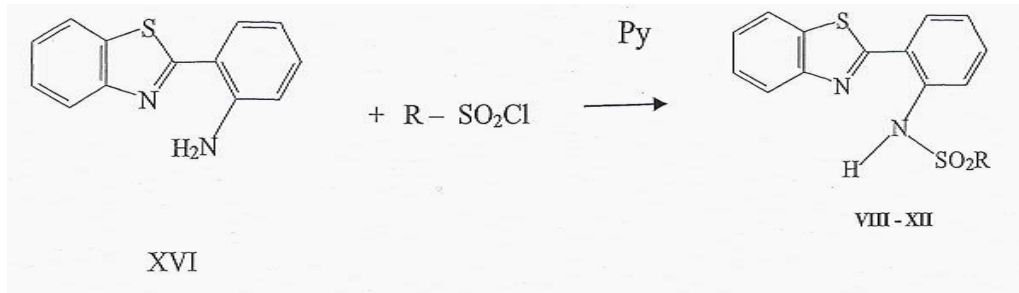
[0054] 2-[2-(3,5-디플루오로페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(IX).

[0055] 2-(2-페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(X).

[0056] 2-[2-(2-나프틸술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(XI).

[0057] 2-[2-(4-펜타데실옥시페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(XII)의 합성

[0058] 리간드 VIII-XII의 합성개요:



[0059]

[0060] 2-(2-아미노페닐)벤조티아졸(XVI)을 [V.P. Khilya, G.A. Lezenko, Khim.Heterotsykl.Soedin, 1970, No. 12, pp. 1697-1700]에 기술된 과정을 사용하여 상업적으로 입수가능한 시약들로부터 합성하였다. 알킬- 및 아릴술폰산 클로라이드[R = CH₃ (VIII), 3,5-F₂-C₆H₃ (IX), C₆H₅ (X), 2-C₁₀H₇ (XI), C₆H₄OC₁₅H₃₁(XII)]을 또한 상업적으로 입수하거나 알려진 과정을 사용하여 준비하였다.

[0061] 15ml 의 건조 피리딘 내의 15mmol 의 2-(2-아미노페닐)벤조티아졸(XVI) 용액에, 건조 테트라하이드로퓨란(10ml) 내의 15mmol 의 해당하는 술폰클로라이드 RSO₂Cl 의 용액을 실온에서 적가하였다. 혼합물을 1시간 동안 동일한 온도에서 교반하고, 교반과 함께 1시간 동안 리플럭스하였다. 그 후 용매의 대부분을 제거하였고, 잔여물을 물(100ml)로 처리하였다. 얻어진 침전물을 여과하여 분리하고, 물, 아이소프로판올로 세척하고, 공기로 건조하고, 알코올(메탄올, 아이소프로판올 또는 1-부탄올)로부터 재결정하였다.

[0062] 2-(2-페닐술폰닐아미노페닐)벤조티아졸(VIII). 녹는점 171-172°C. 수율은 82.4% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 55.79; H 4.39; N 8.95; S 21.31. 분자식 C₁₄H₁₂N₂O₂S₂. 계산, %: C 55.25; H 3.97; N 9.20; S 21.07.

[0063] UV-스펙트럼: 230, 360, 490 nm

[0064] 광발광 스펙트럼: (PS) (λ_{여기}=370nm): 540 nm

[0065] ¹H NMR 스펙트럼 (δ, ppm): 3.23 (3H, s), 7.34 (1H, dd), 7.54 (1H, dd), 7.62 (2H, dd), 7.70 (1H, d), 8.06 (2H, d), 8.22(1H, d), 11.60 (NH, s).

[0066] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max}, %): 304(M, 100), 289(40), 225(98), 198(35), 173(13), 154(16), 109(20), 69(34), 63(29), 39(20).

[0067] 2-[2-(3,5-디플루오로페닐술폰닐아미노페닐)페닐]벤조티아졸(IX). 녹는점 172-173°C. 수율은 94% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 57.01; H 3.55; N 6.85; S 15.42. 분자식 C₁₉H₁₂F₂N₂O₂S₂. 계산, %: C 56.71; H 3.01; N 6.96; S 15.93.

[0068] UV-스펙트럼: 215, 355 nm.

[0069] 광발광 스펙트럼: (PS) (λ_{여기}=370nm): 505 nm

[0070] IR-스펙트럼 (cm⁻¹): 3093, ~3000 (광폭), 1606, 1584, 1508, 1441, 1428, 1342, 1316, 1298, 1285, 1252, 1240, 1213, 1161, 1128, 1082, 1033, 990, 978, 882, 862, 848, 772, 756, 726, 701, 671, 662, 629, 606, 586, 568, 548, 532, 515, 454.

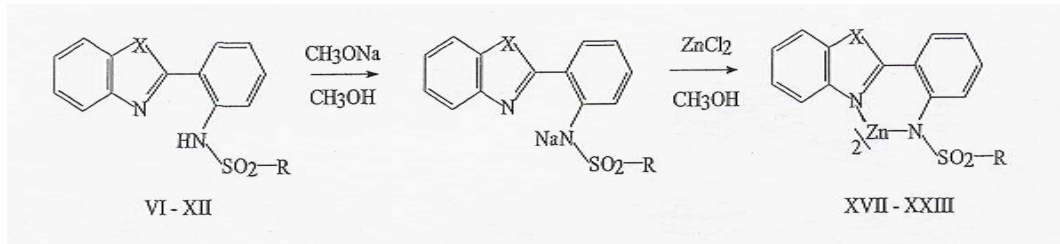
[0071] ¹H NMR 스펙트럼 (δ, ppm): 7.35-7.66 (8H, m), 7.98 (1H, d), 8.14 (1H, d), 8.19 (1H, d), 11.69 (NH, s).

[0072] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max}, %): 402(M, 8), 226(75), 198(15), 173(5), 154(10), 113(80), 82(28), 69(75), 63(100), 51(16), 39(40).

[0073] 2-(2-메틸페닐술폰닐아미노페닐) 벤조티아졸(X). 녹는점 187-188°C. 수율은 94% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 62.62; H 3.75; N 8.07; S 17.03. 분자식 C₁₉H₁₄N₂O₂S₂. 계산, %: C 62.28; H 3.85; N 7.64; S 17.50.

- [0074] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{\text{여기}} = 370 \text{ nm}$): 517 nm.
- [0075] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3055, 2895, 2840, 1605, 1580, 1500, 1485, 1455, 1445, 1440, 1425, 1345, 1330, 1310, 1305, 1290, 1280, 1250, 1235, 1210, 1175, 1155, 1125, 1090, 1070, 1050, 1025, 1015, 990, 970, 920, 865, 840, 815, 760, 755, 748, 735, 715, 695, 682, 650, 625, 580, 550, 510, 445.
- [0076] ^1H NMR 스펙트럼 (δ , ppm): 7.12 (1H, dd), 7.26 (2H, dd), 7.39 (2H, m), 7.45 (1H, dd), 7.56 (1H, dd), 7.72 (1H, dd), 7.76 (2H, d), 7.79 (1H, d), 7.89 (1H, d), 8.13 (1H, d), 12.3(NH, s).
- [0077] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max} , %): 366(M, 80), 302(35), 286(10), 225(100), 198(30), 173(10), 109(17), 82(7), 77(60), 69(21), 51(35), 39(12).
- [0078] 2-[2-(2-나프틸술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(XI). 녹는점 170-171°C. 수율은 95% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 66.60; H 3.92; N 6.88; S 14.76. 분자식 $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. 계산, %: C 66.33; H 3.87; N 6.73; S 15.39.
- [0079] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{\text{여기}} = 370 \text{ nm}$): 510 nm.
- [0080] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3060, 1620, 1600, 1575, 1500, 1485, 1455, 1430, 1420, 1330, 1295, 1245, 1230, 1200, 1155, M30, 1125, 1170, 1050, 1015, 970, 950, 940, 920, 855, 810, 755, 750, 720, 700, 680, 660, 640, 610 570, 550, 545, 515, 495, 470, 455.
- [0081] ^1H NMR 스펙트럼 (δ , ppm): 7.26 (1H, dd), 7.45-7.69 (7H, m), 7.88-7.94 (4H, m), 7.99 (1H, d), 8.13-8.18 (2H, dd), 8.98(1H, s), 11.59(NH, s).
- [0082] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max} , %): 416(M, 30), 352(35), 225(100), 198(30), 176(10), 127(83), 109(17), 69(22), 63(18), 39(15).
- [0083] 2-[2-(4-펜타데실옥시페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸(XII). 녹는점 96-96.5°C. 수율은 78.4% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 69.23; H 7.21; N 4.54; S 10.35. 분자식 $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$. 계산, %: C 68.88; H 7.48; N4.73; S 10.22.
- [0084] UV-스펙트럼: 230, 300, 345 nm.
- [0085] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{\text{여기}} = 370 \text{ nm}$): 517 nm.
- [0086] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3070, 3050, 2920, 2850, 1595, 1577, 1500, 1485, 1470, 1435, 1345, 1305, 1255, 1235, 1210, 1180, 1170, 1155, 1125, 1095, 1055, 1015, 975, 920, 855, 830, 760, 720, 700, 685, 625, 580, 550, 508.
- [0087] ^1H NMR 스펙트럼 (δ , ppm): 0.85 (3H, t), 1.20-1.42 (24, m), 3.85 (2H, dd), 6.69 (2H, d), 7.12 (1H, dd), 7.37 (1H, dd), 7.45 (1H, dd), 7.55 (1H, dd), 7.66 (2H,d), 7.72 (1H, d), 7.77 (1H, d), 7.89 (1H, d), 8.12 (1H, d), 12.15 (NH, s).
- [0088] 질량-스펙트럼: m/e (I/I_{max} , %): 593(M, 2), 395(7), 317(12), 225(95), 198(7), 109(12), 93(14), 69(25), 43(100).
- [0089] **실시예 4**
- [0090] 아연-함유 금속 착화합물 XV II-XXIII의 합성

[0091] 합성 개요



[0092]

여기에서

[0093]

(VI, XVII) - X=O, R= -C₆H₄CH₃ (4-메틸페닐);

[0094]

(VII, XVIII) - X=S, R= -C₆H₄CH₃ (4-메틸페닐);

[0095]

(VIII, XIX) - X=S, R= -CH₃ (메틸);

[0096]

(IX, XX) - X=S, R= 3,5-F₂C₆H₃- (3,5-디플루오로페닐);

[0097]

(X, XXI) - X=S, R= -C₆H₅ (페닐);

[0098]

(XI, XXII) - X=S, R= 2-C₁₀H₇ (2-나프틸);

[0099]

(XII, XXIII) - X=S, R= -C₆H₄OC₁₅H₃₁ (4-펜타데실옥시페닐).

[0100]

[0101]

리간드(VI-XII) (0.01M)를 건조 메탄올 (15ml, XII의 경우에는 40ml) 내에 분산시키고, 메탄올(15 ml) 내에 용해된 0.54g (0.01M)의 소듐 메틸레이트를 상기 혼합물에 첨가하였다. 균일한 용액이 형성되었고, (VI 및 XII의 경우에, 해당 리간드의 나트륨 염이 부분적으로 침전되었다) 그 용액에 메탄올(10ml) 내의 무수 염화 아연 (0.68g, 0.05M)을 교반과 함께 5분 후에 적가하였다. 상기 혼합물을 55-60℃로 가열하고, 이 온도에서 1시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후에 형성된 침전물을 여과 분리하고, 메탄올, 물 및 메탄올로 연속적으로 세척하였다. 그 후 오산화인을 사용하여 진공하에서 건조하였다.

[0102]

아연(II) 비스 2-[2-(4-메틸페닐술폰닐아미노)페닐]벤조옥사졸레이트 (XVII). 녹는점 337.5-338.5℃. 수율은 91% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 61.13; H 4.49; N 7.35; S 7.65; Zn 8.88. 분자식 C₄₀H₃₀N₄O₆S₂Zn. 계산, %: C 60.65; H 3.82; N 7.07; S 8.09; Zn 8.25.

[0103]

UV-스펙트럼: 230, 300, 313, 375 nm.

[0104]

광발광 스펙트럼: (PS) (λ_{여기} = 370 nm): 415 nm.

[0105]

IR-스펙트럼 (cm⁻¹): 3100, 3065, 2955, 2920, 2860, 1665, 1600, 1592, 1555, 1530, 1480, 1450, 1427, 1395, 1345, 1325, 1300, 1280, 1265, 1235, 1185, 1170, M30, 1100, 1080, 1060, 1050, 1015, 1000, 970, 935, 890, 835, 805, 750, 740, 705, 660, 640, 577, 550, 530, 470.

[0106]

아연(II) 비스 2-[2-(4-메틸페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트 (XVIII). 녹는점 357-358℃. 수율은 94% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 57.62; H 3.20; N 6.98; S 14.98; Zn 7.64. 분자식 C₄₀H₃₀N₄O₄S₄Zn. 계산, %: C 58.28; H 3.67; N 6.80; S 15.56; Zn 7.93.

[0107]

UV-스펙트럼: 232, 260, 303, 390 nm.

[0108]

광발광 스펙트럼: (PS) (λ_{여기} = 370 nm): 441 nm.

[0109]

IR-스펙트럼 (cm⁻¹): 3065, 3035, 2950, 2925, 2860, 1597, 1550, 1480, 1455, 1445, 1425, 1320, 1295, 1280, 1265, 1240, 1205, 1180, 1160, 1135, 1080, 1060, 1015, 975, 930, 865, 833, 805, 700, 720, 705, 650, 545.

[0110]

아연(II) 비스 2-[2-메틸술폰닐아미노페닐]벤조티아졸레이트 (XIX). 녹는점 341-342℃. 수율은 97% 였다. 원

소 분석. 측정, %: C 51.23; H 3.81; N 7.98; S 18.56; Zn 10.01. 분자식 $C_{28}H_{22}N_4O_4S_2Zn$. 계산, %: C 50.04; H 3.30; N 8.33; S 19.08; Zn 9.73.

[0111] UV-스펙트럼: 207. 232. 258. 308. 385 nm.

[0112] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{여기} = 370$ nm): 463 nm.

[0113] IR-스펙트럼 (cm^{-1}):

[0114] 아연(II) 비스 2-[2-(3,5-디플루오로페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트 (XX). 녹는점 295-296°C. 수율은 92% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 51.99; H 2.89; N 6.21; S 14.47. 분자식 $C_{38}H_{22}F_4N_4O_4S_4Zn$. 계산, %: C 52.77; H 2.55; N 6.45; S 14.77.

[0115] UV-스펙트럼: 240, 315. 390 nm.

[0116] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{여기} = 370$ nm): 429 nm.

[0117] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3085, 3041, 1605, 1560, 1482, 1458, 1440, 1430, 1320, 1297, 1259, 1245, 1209, 1146, 1132, 1083, 1066, 988, 948, 884, 864, 831, 755, 721, 715, 689, 670, 646, 610, 591, 568, 524, 465.

[0118] 아연(II) 비스 2-[2-페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트 (XXI). 녹는점 302-303°C. 수율은 94% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 56.09; H 3.18; N 7.50; S 15.44. 분자식 $C_{38}H_{26}N_4O_4S_4Zn$. 계산, %: C 56.89; H 3.27; N 6.98; S 15.98; Zn 8.15.

[0119] UV-스펙트럼: 230, 265. 310, 390 nm.

[0120] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{여기} = 370$ nm): 448 nm.

[0121] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3065, 1685, 1670, 1600, 1550, 1487, 1460, 1450, 1430, 1385, 1320, 1302, 1285, 1270, 1260, 1247, 1206, 1180, 1160, 1142, 1090, 1065, 1020, 975, 940, 870, 840, 755, 720, 695, 645, 595, 580, 560, 520, 460.

[0122] 아연(II) 비스 2-[2-[2-(2-나프틸술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트 (XXII). 화합물 XXII은 370°C까지 녹지 않는다. 수율은 93% 였다. 원소 분석. 측정, %: C 61.01; H 3.85; N 6.97; S 13.86; Zn 7.56. 분자식 $C_{46}H_{30}N_4O_4S_4Zn$. 계산, %: C 61.64; H 3.37 N 6.25; S 14.31; Zn 7.29.

[0123] UV-스펙트럼: 235, 265, 305, 390 nm.

[0124] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{여기} = 370$ nm): 445 nm.

[0125] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3065, 1680, 1600, 1550, 1485, 1460, 1447, 1430, 1385, 1345, 1320, 1300, 1285, 1270, 1245, 1200, 1210, 1145, 1125, 1075, 1015, 980, 955, 935, 870, 830, 752, 727, 715, 680, 660, 615, 580, 560, 550, 520, 475.

[0126] 아연(II) 비스 2-[2-(4-펜타데실옥시페닐술폰닐아미노)페닐]벤조티아졸레이트 (XXIII). 167-175°C로 가열될 때 화합물 XXII이 결정 형태가 변화되고 185.5-187°C에서 녹는다. 수율은 95%였다. 원소 분석. 측정, %: C 65.45; H 6.85; N 5.23; S 9.89; Zn 5.58. 분자식 $C_{68}H_{86}N_4O_6S_4Zn$. 계산, %: C 65.39; H 6.94; N 4.49; S 10.27; Zn 5.23.

[0127] UV-스펙트럼: 205, 235, 310, 385 nm

[0128] 광발광 스펙트럼: (PS) ($\lambda_{여기} = 370$ nm): 450 nm.

[0129] IR-스펙트럼 (cm^{-1}): 3065, 2925, 2855, 1595, 1575, 1550, 1480, 1450, 1440, 1420, 1320, 1280, 1250, 1200, 1170, 1080, 1060, 975, 930, 860, 830, 750, 720, 710, 680, 640, 585, 575, 555, 520, 460.

[0130] 전계발광 소자 제작의 예

[0131] 본 발명에 따른 전계발광 소자들은 일반적으로 널리 사용되는 진공 증발(vacuum evaporation) 및 원심 작용(centrifugation)의 방법을 사용하여 용액으로부터 제조될 수 있다. 전계발광 소자들을 제조하는 특정한 실시예들이 아래에 제공되며, 이들은 출원인의 특허 청구항들의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0132] **실시예 5**

[0133] 합성된 착화합물에 기초한 광발광 소자들은 다음의 구조를 갖는다: HIL/HTL/EML/EIL, 여기에서 HIL은 정공주입층이고, HTL은 정공수송층이고, EML은 능동 발광층이고 EIL은 전자주입층이다. 정공주입층으로서, 유리 기판 위에 적용된 제곱당 50-70 Ω/□의 표면 저항을 갖는 혼합된 인듐주석 산화물(ITO)의 투명한 층을 사용하였다. ITO층을 갖는 기판을 진공 유닛 내에 놓았고, 베이스 압력 $5 \cdot 10^{-6}$ Hg까지 진공으로 만들었다. 40 내지 50nm의 두께를 갖는 정공수송층 NPD를 열증발 방법을 사용하여 ITO 위에 도포하였다. 그 후 40 내지 50nm의 두께를 갖는 합성된 착화합물 XVII-XXIII 중 하나의 층을 진공을 유지하면서 NPD 위에 열증발에 의하여 도포하였다. 더 나아가 베이스 압력 $5 \cdot 10^{-6}$ Hg에서 알루미늄-칼슘 합금(칼슘-5%)의 열증발에 의하여 약 100nm 두께를 갖는 금속 캐소드(전자주입층)를 도포하였다. 순방향 전압이 인가될 때, 소자는 시각적으로 백색광에 가까운 광을 방출한다. ITO/NPD/XXI/Al:Ca 구조의 착화합물 XXI 에 기초한 소자에 대한 발광 스펙트럼은 400 내지 650nm 범위의 넓은 밴드를 포함하고, 색좌표는 $x=0.30$, $y=0.34$ 이고, 이들 지수는 백색($x=0.33$, $y=0.33$)의 색좌표에 가깝다. 이 소자의 경우 8.6V의 전압에서 100 Cd/m² 휘도(luminance)를 얻었고, 휘도 문턱전압은 6V이고, 발광 효율은 8 Cd/A 이다.

[0134] **실시예 6**

[0135] 전계발광 소자

[0136] 실시예 5와 같이, PTA 층이 사용되지만, 이것은 정공수송층으로서 적용된다. 80-100nm 두께를 갖는 PTA층을 대기압 하에서 용액으로부터 원심 작용 방법을 사용하여 도포하였다. 실시예 5에 기술된 바와 같은 진공 증발을 사용하여 후속 층들을 도포하였다. 순방향 전압이 인가될 때, 소자는 녹색을 띤 백색 광(greenish white)을 방출한다. ITO/PTA/XXI/Al:Ca 구조의 착화합물 XXI에 기초한 소자에 대한 발광 스펙트럼은 450 내지 650nm 범위의 넓은 밴드를 포함하고, 색좌표는 $x=0.35$, $y=0.48$ 이다. 이 소자의 경우 5V의 전압에서 1500 Cd/m²의 휘도를 얻었고, 휘도 문턱전압은 3.5V이고, 발광 효율은 30 Cd/A 이다.

[0137] 위에서 언급한 실시예들은 본 발명에서 기술된 금속 착화합물들이 백색에 가깝고 높은 발광 효율을 갖는 광폭 발광 스펙트럼을 갖는 전계발광 소자들을 제공하는데 사용될 수 있음을 증명한다. 실시예 5 및 실시예 6으로부터 보이는 바와 같이 본 발명에 의한 소자들의 발광 효율은 각각 8 Cd/A 및 30 Cd/A이고, 이들 값들은 발광 효율이 1.39 cd/A의 값을 갖는 화합물 II를 사용하여 제조된 소자의 발광 효율보다 훨씬 더 높은 값이다. 덧붙여, 상기 금속 착화합물은 산화와 가수분해가 되는 페놀릭 하이드록실 결합기들을 포함하지 않는다. PTA에 기초한 소자들은 185℃인 PTA의 높은 유리전이점을 희생하고 향상된 열적 안정성을 갖는다.

专利名称(译)	一种包含有机发光材料的电致发光材料		
公开(公告)号	KR1020100093076A	公开(公告)日	2010-08-24
申请号	KR1020107012351	申请日	2008-10-27
[标]申请(专利权)人(译)	INST问题KHIMICHESKOI FIZIKI ROSSIISKOI AKADI NAUK IPKHF RAN		
申请(专利权)人(译)	学院专业的快速眼动地美科教发用鼻子在我市斯学院 (我们的孩子被人知道什么是道理.)		
当前申请(专利权)人(译)	学院专业的快速眼动地美科教发用鼻子在我市斯学院 (我们的孩子被人知道什么是道理.)		
[标]发明人	YAKUSCHENKO IGOR KONSTANTINOVICH 야쿠스첸코이고르콘스탄티노비치 KAPLUNOV MIKHAIL GERSHOVICH 카플루노프미하일게르소비치 KRASNIKOVA SVETLANA SERGEEVNA 크라스니코바스베틀라나세르게예브나		
发明人	야쿠스첸코이고르콘스탄티노비치 카플루노프미하일게르소비치 크라스니코바스베틀라나세르게예브나		
IPC分类号	C09K11/06 C07F3/06		
CPC分类号	C09K2211/1007 C09K2211/1033 C09K2211/188 H05B33/14 C07D263/57 C07D277/66 C09K2211/1037 C09K11/06		
优先权	2007140999 2007-11-08 RU		
其他公开文献	KR101289760B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含有机发光化合物的电致发光材料。该新型电致发光材料包括电子注入层，基于金属螯合物的活性发光层，空穴传输层和空穴注入层。电致发光材料包括基于2-苯基-苯并噻唑的磺酰胺衍生物或2-苯基-苯并噻唑作为发光化合物的锌络合物。该材料优选包含三苯胺低聚物的混合物作为空穴传输层。本发明使得可以形成具有高发光效率和高热稳定性且具有接近白色的发光颜色的电致发光材料。

