

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0114525
(43) 공개일자 2005년12월06일

(21) 출원번호 10-2004-0039760
(22) 출원일자 2004년06월01일

(71) 출원인 동우 화인캡 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천동 산 4-2

(72) 발명자 박수영
서울특별시강남구도곡1동삼호아파트1동403호
정호국
인천광역시부평구갈산동동남아파트2동401호
임세진
대전광역시서구도마1동29-46번지

(74) 대리인 최덕규
이혜진

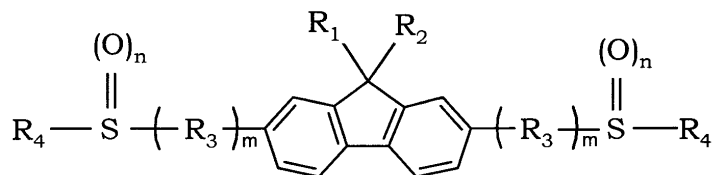
심사청구 : 없음

(54) 유기 전자발광 장치의 발광 화합물

요약

본 발명에 따른 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하여 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물은 하기의 구조식 1로 표시된다:

[구조식 1]



상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₃은 같거나 다른 알릴기, 헤테로사이클기 또는 알리파틱 탄화수소기이며, 그리고 R₄는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 알릴기이고, n은 0 내지 2의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

대표도

도 1

색인어

유기 EL 소자, 바이폴라론, 정공 수송층, 플루오렌, 설펜, 설파이드

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 본 발명에 따른 PST, ST, 및 CNST 화합물의 UV-visible 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

제2도는 본 발명에 따른 PST, ST, 및 CNST 화합물의 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

제3도는 PST/PVK 도핑 시스템에서 도핑 비율에 따른 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

제4도는 ST/PVK 도핑 시스템에서 도핑 비율에 따른 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

제5도는 유기발광소자(OLED)의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

제6도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 전자발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

제7도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 CIE 색 좌표를 나타내는 그래프이다.

제8도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 전자발광소자의 휘도를 나타내는 그래프이다.

제9도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 전자발광소자의 발광효율을 나타내는 그래프이다.

도면의 주요부호에 대한 간단한 설명

1: 유리(기재: substrate) 2: ITO(양극: 투명전극)

3: 정공 수송층(PEDOT: polyethylenedioxythiophene)

4: 발광층(PVK/Dye) 5: 음극(Mg/Ag)

6: 음극 보호층(Ag) 7: 전원

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 유기 전자발광 장치에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하여 유기 전자발광 장치에 사용되는 신규의 발광 화합물에 관한 것이다.

발명의 배경

현재 가장 널리 사용되고 있는 액정 디스플레이(LCD)는 비발광형 표시 소자로 소비전력이 적고 가볍긴 하지만, 소자 구동 시스템이 복잡하고 응답시간, 콘트라스트 등의 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다. 따라서 최근 차세대 평판

디스플레이(flat panel display)로 주목받고 있는 유기 전자발광 소자(OELD: organic electroluminescence device: 또는 '유기 EL 소자'라 함)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기 전자발광 소자는 자기발광형 소자로 액정 디스플레이에 비해 휘도, 구동전압, 응답속도 등의 특성이 우수하고 시야각 의존성이 없는 여러 가지 장점을 가지고 있다.

유기 EL 소자에서 정공(hole)은 양극에서 정공 주입층(hole injection layer)의 가전대(valence band 또는 HOMO)로 주입되며, 정공 수송층(hole transporting layer)을 통하여 발광층(emitting layer)으로 진행한다. 동시에 음극에서는 전자가 전자 주입층(electron injection layer)을 거쳐 전자 수송층(electron transporting layer)을 통하여 발광층으로 이동하여 정공과 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성한다. 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어지게 되면서 빛을 방출하게 된다.

이러한 유기 EL 소자의 원리를 이용하여 1987년 이스트만 코닥(Eastmann Kodak)사에서는 홀(정공) 수송층으로 TPD, 발광층으로 Alq₃을 사용하여 전기발광 소자를 개발하였다(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987). 이후로 유기물을 이용한 전기발광소자의 연구가 활발해졌다.

현재까지, 녹색 발광 재료로는 이스트만 코닥사의 Alq₃가 널리 사용되고 있고, 청색 발광 재료와 적색 발광 재료는 많은 회사나 연구소에서 개발되고 있으나, 아직까지 개선해야 할 점이 많이 남아 있다.

이스트만 코닥사에서는 안트라센계 유도체를 사용하여 홀(정공) 전달 재료 및 청색 발광재료를 개발한 바 있고, 이는 대한민국 특허공개 특2000-48008호와 특 2000-48009호에 개시되어 있다.

그리고 일본 이데미쓰사에서는 안트라센계 및 바이안트라센계를 사용하여 청색 발광 화합물을 개발한 바 있고, 이는 대한민국 특허공개 특2002-26864호에 개시되어 있다. 또한 이데미쓰사에서는 방향족 디메틸리딘 화합물을 사용하여 곁가지의 페닐기가 결정화를 방해하는 청색 발광 화합물을 개발하여 유럽특허 EP 0 388 768 B1으로 특허받은 바 있다.

화합물의 주사슬에 플루오렌을 도입한 발광재료도 개발되어, 대한민국 특허공개 특2001-79343호, 특2002-95210호, 특2001-31366호, 특2003-16169, 및 대한민국특허 제280708호, 및 Synthetic Metals(1997, 91, 209,) 및 J. Am. Chem. Soc.(2002, 124, 11571-1177)에 개시되어 있다. 이들 화합물은 플루오렌의 도입으로 여러 가지 우수한 특성을 갖는다. 관능기로서의 플루오렌 기는 400℃ 열분해 온도를 넘는 훌륭한 열적 성질과 광학 특성을 갖고, 용액상태와 고체상태에서 50% 이상의 높은 광발광 양자효율을 갖는다. 또한 큰 밴드갭 에너지로 인해 청색 발광에 유리하다(Macromolecular rapid commun. 22, 1365 (2001) / Chem. Mater. 13, 1984 (2001)).

또한 설폰 기를 도입한 청색 OLED 발광재료도 개발되고 있다. 설폰 기는 화합물의 용해도를 향상시키며, 분자내 꺾임(kink) 구조로 인해 엑시톤을 국한시키고 HOMO-LUMO 에너지 레벨이 낮아짐으로 높은 효율의 발광과 높은 안정성을 주어 청색 유기 전자발광 소자(OLE) 재료에 적합하다(Polym. Bull. 1999, 143, 13, Thin Solid Films 2001, 401, 111).

본 발명자들은 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하고 발광 효율이 우수한 유기 전자발광 소자에 사용되는 신규의 발광 화합물을 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 설파이드기(sulfide group), 설폭사이드기(sulfoxide), 또는 설폰기(sulfone group)를 갖는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하는 신규의 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 설파이드기, 설폭사이드기, 또는 설폰기를 갖는 화합물로서 발광 효율이 우수한 신규의 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 발색단 내에 큰 밴드갭과 높은 광발광 양자효율을 갖는 플루오렌과 같은 청색을 발현하는 물질들과 전자친화성이 강하고 좋은 용해성과 컬러튜닝 그리고 꺾임 구조에 의한 여기자를 국한시키는 설폰기 또는 설파이드기를 동시에 도입하여 청색 전계발광을 보이고 효율을 증가시키는 신규의 발광 화합물을 제공하기 위한 것이다.

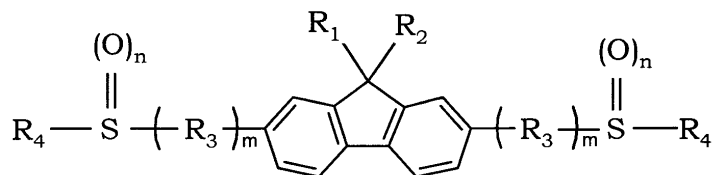
본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

발명의 요약

본 발명에 따른 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하여 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물은 하기의 구조식 1로 표시된다:

[구조식 1]



상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₃은 같거나 다른 알릴기, 헤테로사이클기, 또는 알리파틱탄화수소기이며, R₄는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 알릴기이고, n은 0 내지 2의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

이하 첨부된 도면을 참고로 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 구체예에 대한 상세한 설명

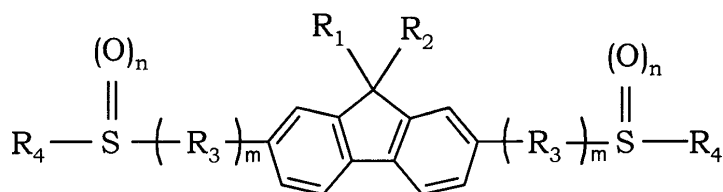
본 발명에 따른 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물은 분자간 상호 작용하는 분자간 패킹을 막아 발광효율을 증가시킬 수 있다.

본 발명은 황(sulfur) 원자를 도입함으로써 특히, 설펜기, 설펜사이드 또는 설파이드기를 포함함으로써 HOMO(highest occupied molecular orbital)-LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 레벨을 낮추기 때문에 높은 효율의 발광과 높은 안정성을 나타내므로 청색 유기 전자발광(OLED) 재료로 적합하다.

본 발명은 큰 밴드갭을 갖는 플루오렌기를 도입함으로써 효과적인 청색 발광을 내는 유기 전자발광(OLED) 재료로 적합하다.

본 발명에 따른 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하여 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물은 하기의 구조식 1로 표시된다:

[구조식 1]



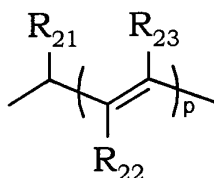
상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₃은 같거나 다른 알릴기, 헤테로사이클기, 또는 알리파틱탄화수소기이고, R₄는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 알릴기이고, n은 0 내지 2의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수이다.

특히, 상기 R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 트리페닐아민, 치환 또는 비치환된 나프틸디페닐아민, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸, 치환 또는 비치환된 안트라센, 치환 또는 비치환된 카

바줄, 치환 또는 비치환된 플루오렌, 치환 또는 비치환된 트리페닐벤젠, 치환 또는 비치환된 바이페닐, 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 치환 또는 비치환된 디페닐바이페닐아민, 치환 또는 비치환된 3,5-비스(트리플루오로)바이페닐, 및 치환 또는 비치환된 디페닐-비닐-페닐로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

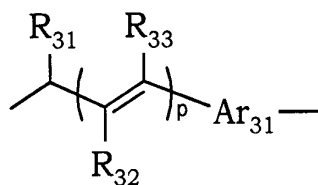
보다 구체적으로 상기 R₃는 하기 구조식 2 내지 5의 구조를 가질 수 있다.

[구조식 2]



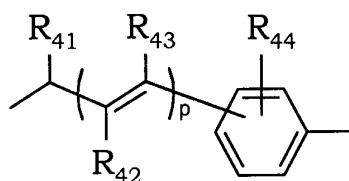
상기 식에서 R₂₁, R₂₂ 및 R₂₃은 수소 또는 치환체이고, p는 0 내지 2의 정수이다.

[구조식 3]



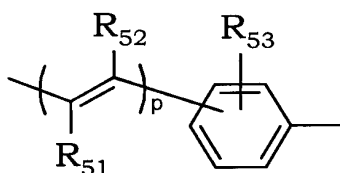
상기 식에서 R₃₁, R₃₂ 및 R₃₃은 수소 또는 치환체이고, Ar₃₁은 2가의 아릴기 또는 헤테로사이클릭기(heterocyclic group)이며, p는 0 내지 2의 정수이다.

[구조식 4]



상기 식에서 R₄₁, R₄₂, R₄₃ 및 R₄₄는 수소 또는 치환체이고, p는 0 내지 2의 정수이다.

[구조식 5]



상기 식에서 R₅₁, R₅₂ 및 R₅₃은 수소 또는 치환체이고, p는 0 내지 2의 정수이다.

상기 구조식 1 내지 5에서 알릴기는 6 내지 30개의 탄소를 가지는 한 개의 링(ring) 또는 2 내지 4개의 링이다. 예를 들어, 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 안트릴(anthryl), 펜안트릴(phenanthryl), 피레닐(pyrenyl)과 같은 링으로부터 선택된다.

상기 구조식 1 내지 5에서 헤테로싸이클릭기는 질소원자, 산소원자, 황원자를 포함하는 3 내지 10개의 원자를 갖는 포화 또는 불포화 헤테로싸이클릭기이다. 예를 들어, 피롤리딘(pyrolidine), 피롤(pyrrole), 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 피리딘(pyridine), 피라진(pyrazine), 피리다진(pyridazine), 트리아졸(triazole), 트리아진(triazine), 인돌(indole), 인다졸(indazole), 퓨린(purine), 티아졸린(thiazoline), 티아졸(thiazole), 티아디아졸(thiadiazole), 옥사졸린(oxazoline), 옥사졸(oxazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 퀴놀린(quinoline), 이소퀴놀린(isoquinoline), 프탈라진(phthalazine), 나프티리딘(naphthyridine), quinoxaline(퀴녹잘린), 퀴나졸린(quinazoline), 시놀린(cinnoline), 프테리딘(pteridine), 아크리딘페난트롤린(acridinephenanthroline), 펜진(phenzine), 테트라졸(tetrazole), 벤지미다졸(benzimidazole), 벤зок사졸(benzoxazole), 벤조티아졸(benzothiazole), 벤조트리아졸(benzotriazole), 테트라자인덴(tetrazaindene) 및 티오펜(thiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 그리고 같거나 다른 물질이다.

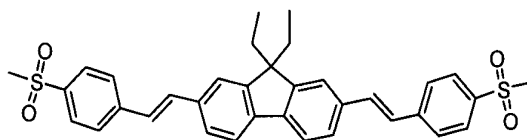
상기 구조식 1 내지 5에서 알리파틱 탄화수소 기는 선형, 가지형, 또는 고리형의 알킬기이다. 예를 들어, 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 이소프로필(isopropyl), t-부틸(tert-butyl), n-옥틸(n-octyl), n-데실(n-decyl), n-헥사데실(n-hexadecyl), 시클로프로필(cyclopropyl), 시클로펜틸(cyclopentyl), 시클로헥실(cyclohexyl)과 같은 물질들에서 선택된다.

상기 구조식 1 내지 5에서 치환체는 상기 알릴, 헤테로사이클릭, 그리고 알리파틱 탄화수소에서 선택된다.

상기 구조식 1로 대표되는 본 발명에 따른 화합물의 대표적인 예는 다음과 같다.

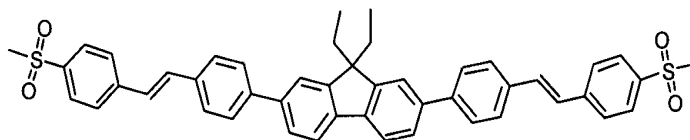
상기 구조식 1에서 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-\text{CH}=\text{CHPh}-$, n 이 2, 그리고 R_4 가 메틸인 경우 하기 구조식 1A의 구조를 가진다. 본 명세서에서는 하기 구조식 1A의 화합물을 'ST'라 약칭한다.

[구조식 1A]



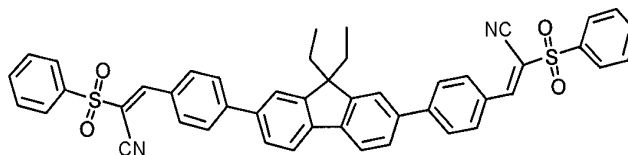
상기 구조식 1에서 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-\text{PhCH}=\text{CHPh}-$, n 이 2, 그리고 R_4 가 메틸인 경우 하기 구조식 1B의 구조를 가진다. 본 명세서에서는 하기 구조식 1B의 화합물을 'PST'라 약칭한다.

[구조식 1B]



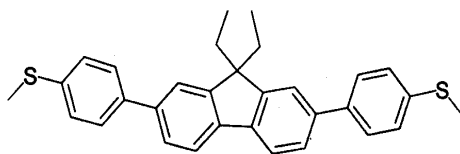
상기 구조식 1에서 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-\text{PhCH}=\text{CHCN}-$, n 이 2, 그리고 R_4 가 메틸인 경우 하기 구조식 1C의 구조를 가진다. 본 명세서에서는 하기 구조식 1C의 화합물을 'CNST'라 약칭한다.

[구조식 1C]



상기 구조식 1에서 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-Ph-$, n 이 0, 그리고 R_4 가 메틸인 경우 하기 구조식 1D의 구조를 가진다. 본 명세서에서는 하기 구조식 1D의 화합물을 '설파이드 화합물'이라 약칭한다.

[구조식 1D]



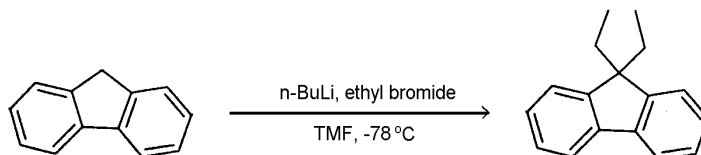
본 발명에서는, 코어에 청색발광이 가능한 물질을 도입하고, 꺾임(kink) 구조를 갖기 때문에 전자친화성이 강하고 좋은 용해성을 갖고 컬러튜닝이 좋으며, 그리고 꺾임(kink)구조에 의한 여기자료를 국한시키는 설피온 기를 이용하여 청색 발광 효율을 증가시키는 효과를 갖는다. 또한 합성된 화합물과 PVK와의 도핑시스템에서 뛰어난 청색의 색순도를 나타낸다.

본 발명에 따른 화합물의 제조 공정은 다음과 같다.

9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조:

하기 반응식 1과 같이 9H-플루오렌이 담긴 반응기를 질소로 치환한 후, 플루오렌을 무수 테트라하이드로퓨란 용액에 녹여서 -78°C 저온으로 만든다. 주사기로 $n\text{-BuLi}$ 을 천천히 적가하고 이어서 에틸브로마이드를 천천히 적가한다. 상온에서 12시간 정도 교반하여 컬럼으로 정제한다.

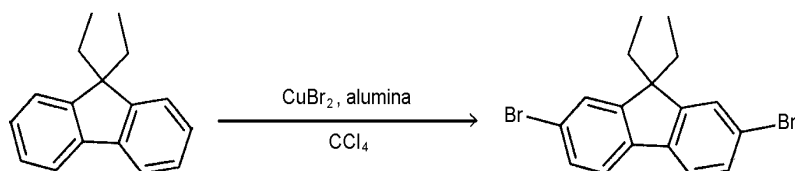
[반응식 1]



2,7-디브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조:

상기에서 제조된 9,9-디에틸-9H-플루오렌 화합물에 증류수, CuBr_2 , 및 알루미나를 넣고 교반한 후 감압하에서 물을 제거한다. 이어서 90°C 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켜 전처리한다. 하기 반응식 2와 같이, 전처리한 9,9-디에틸-9H-플루오렌을 사염화탄소에 투입하고 전처리한 $\text{CuBr}_2/\text{Alumina}$ 을 가한다. 90°C 에서 5시간 동안 교반하면서 환류시킨다. $n\text{-Hexane}$ 에 재침전하여 정제한다.

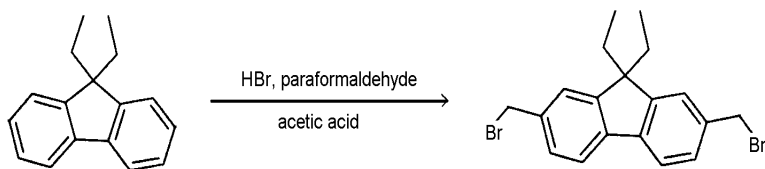
[반응식 2]



2,7-비스-브로모메틸-9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조:

하기 반응식 3과 같이, 9,9-디에틸-9H-플루오렌에 파라포름알데히드 및 HBr을 투입하고, 60 °C에서 기계적 교반을 하면서 12시간 동안 환류시킨다. 에틸아세테이트에 재침전하여 정제한다.

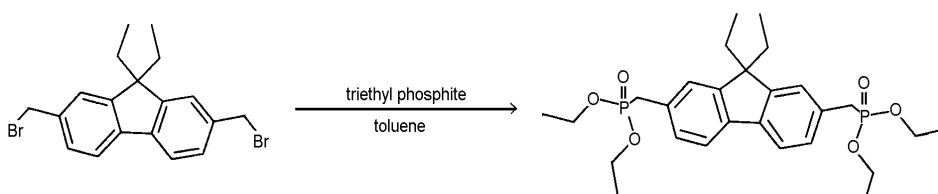
[반응식 3]



7-(디에톡시-포스포릴메틸)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일메틸-포스포닉 액시드 디에틸에스터의 제조:

하기 반응식 4와 같이, 상기에서 제조된 2,7-비스-브로모메틸-9,9-디에틸-9H-플루오렌을 트리에틸 포스파이트와 함께 톨루엔에 녹였다. 130 °C에서 12시간 동안 환류한 후 증류를 통해 정제한다.

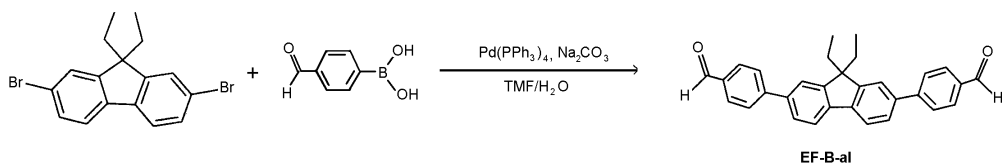
[반응식 4]



화합물 EF-B-al의 제조:

하기 반응식 5와 같이, 상기 반응식 2에서 제조된 2,7-디브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌을 4-포름일페닐보로닉 액시드 및 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(II)과 함께 테트라하이드로퓨란/2 N 탄산나트륨 수용액에서 용해시킨다. 70 °C에서 교반하면서 12시간 환류하여 컬럼으로 정제한다.

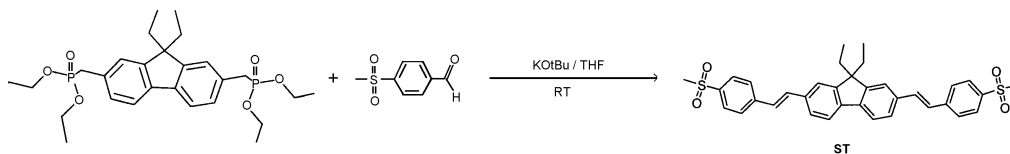
[반응식 5]



화합물 ST의 제조:

흡습관이 있는 반응기에 포타슘 터셔리부톡사이드를 투입한 후 테트라하이드로퓨란에 녹인다. 상기 반응식 4에서 제조된 7-(디에톡시-포스포릴메틸)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일메틸-포스포닉 액시드 디에틸에스터를 4-메틸셀포닐벤즈알데히드와 함께 테트라하이드로퓨란에 녹인 다음 하기 반응식 6과 같이 반응기에 투입한다. 상온에서 30분 동안 교반한 후, 에틸아세테이트 : n-Hexane = 1 : 1로 컬럼 정제한다.

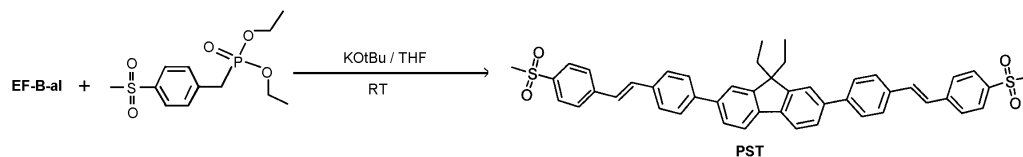
[반응식 6]



화합물 PST의 제조:

하기 반응식 7과 같이, EF-B-al 및 MSOBP를 테트라하이드로퓨란에 녹인 다음, 터셔리-부톡사이드를 테트라하이드로퓨란에 녹인 흡습관이 설치된 반응기에 투입한다. 상온에서 30분 동안 교반하여 에틸아세테이트 : n-Hexane = 1 : 2로 컬럼 정제한다.

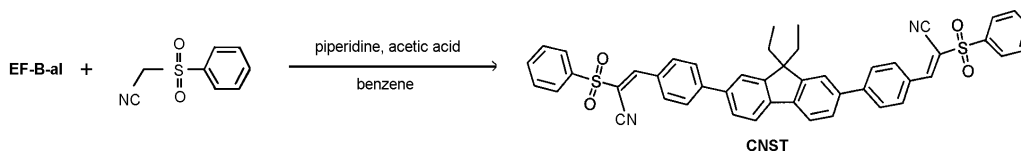
[반응식 7]



화합물 CNST의 제조:

하기 반응식 8과 같이, 흡습관이 설치된 반응기에 EF-B-al 및 페닐설폰일아세토니트릴을 상온에서 벤젠에 녹인 다음 피페리딘과 아세트산을 각각 2~3 방울 적가하고, 80 °C에서 1시간 동안 교반하면서 환류한다. 에틸아세테이트 : n-Hexane = 1 : 1로 컬럼 정제한다.

[반응식 8]



본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조:

9H-플루오렌 5g이 담긴 반응기를 질소로 치환한 후 플루오렌을 무수 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 후 -78 °C 저온으로 만들었다. 주사기로 2.5M n-BuLi 2당량을 천천히 적가하였고 이어서 에틸브로마이드 2당량을 천천히 적가하였다. 상온에서 12시간 교반하였다. 컬럼으로 정제하였다.

2,7-디브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조:

증류수 50 ml, CuBr₂ 5 g, 알루미늄 10 g을 넣고 교반한 후 감압하에서 물을 제거하였다. 이어서 90 °C 진공오븐에서 12 시간동안 건조시켜 전처리하였다. 9,9-디에틸-9H-플루오렌 1g을 사염화탄소에 투입하였고 전처리한 CuBr₂/Alumina를 가했다. 90°C에서 5시간동안 교반하면서 환류하였다. n-Hexane에 재침전하여 정제하였다.

2,7-비스-브로모메틸-9,9-디에틸-9H-플루오렌의 제조:

9,9-디에틸-9H-플루오렌 5g, 파라포름알데히드 6.75g, 그리고 HBr 69.1g을 투입했고 흡습관에 연결하고 60 °C에서 기계적 교반을 하면서 12시간 동안 환류했다. 에틸아세테이트에 재침전하여 정제했다.

7-(디에톡시-포스포릴메틸)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일메틸-포스포닉 액시드 디에틸에스터의 제조:

2,7-비스-브로모메틸-9,9-디에틸-9H-플루오렌 1g 그리고 트리에틸 포스파이트 1.26 mL을 톨루엔 10 mL에 녹였다. 130 °C에서 12시간 동안 환류했다. 증류를 통해 정제하였다. 수율:100%

화합물 EF-B-al의 제조:

2,7-디브로모-9,9-디에틸-9H-플루오렌 1 g, 4-포밀페닐보로닉 액시드 0.8 g, 그리고 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(II) 0.036 g을 넣은 후 테트라하이드로퓨란/2 N 탄산나트륨 수용액=40 mL/20 mL를 가하여 녹였다. 70 °C에서 교반하면서 12시간 환류하였다. 컬럼으로 정제하였다. 수율:53%

화합물 ST의 제조:

흡습관이 있는 반응기에 포타슘 터셔리부톡사이드 0.43 g을 투입한 후 테트라하이드로퓨란에 녹였다. 7-(디에톡시-포스포릴메틸)-9,9-디에틸-9H-플루오렌-2-일메틸-포스포닉 액시드 디에틸에스터 0.77 g, 4-메티설포닐벤즈알데히드 0.6 g을 테트라하이드로퓨란에 녹인 다음 반응기에 투입했다. 상온에서 30분동안 교반하였다. 에틸아세테이트 : n-Hexane = 1 : 1로 컬럼 정제하였다.

화합물 PST의 제조:

EF-B-al 0.3 g 그리고 MSOBP 0.47 g 테트라하이드로퓨란에 녹인 다음 터셔리-부톡사이드 0.2 g을 테트라하이드로퓨란에 녹인 흡습관이 설치된 반응기에 투입하였다. 상온에서 30분 동안 교반하였다. 에틸아세테이트 : n-Hexane = 1 : 2로 컬럼 정제하였다. 수율: 80%.

화합물 CNST의 제조:

흡습관이 설치된 반응기에 EF-B-al 0.2 g 그리고 페닐설포닐아세토니트릴 0.185 g을 상온에서 벤젠에 녹인 다음 피페리딘과 아세트산을 각각 2~3 방울 적가하였다. 80 °C에서 1시간 동안 교반하면서 환류하였다. 에틸아세테이트 : n-Hexane = 1 : 1로 컬럼 정제하였다.

유기 발광소자의 제조:

제5도와 같이, 유리(1)(기재: substrate), ITO(2)(양극: 투명전극), 정공 수송층(PEDOT: polyethylenedioxythiophene)(3), 발광층(PVK/Dye)(4), 음극(Mg/Ag)(5), 및 음극 보호층(Ag)(6)으로 구성되는 구조를 갖는 유기발광소자(OLED)를 제조하였다.

물성 측정:

상기에서 제조된 화합물 및 유기 전기발광소자에 대하여 물리화학적 및 광학적 시험을 실시하였다. 제1도는 본 발명에 따른 PST, ST, 및 CNST 화합물의 UV-visible 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 제2도는 본 발명에 따른 PST, ST, 및 CNST 화합물의 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 제3도는 PST/PVK 도핑 시스템에서 도핑 비율에 따른 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 제4도는 ST/PVK 도핑 시스템에서 도핑 비율에 따른 광발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

제6도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 전자발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 제7도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 CIE 색 좌표표를 나타내는 그래프이다. 제8도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 전자발광소자의 휘도를 나타내는 그래프이다. 제9도는 PST/PVK 및 ST/PVK의 전자발광소자의 발광효율을 나타내는 그래프이다.

발명의 효과

본 발명은 플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 설폰기(sulfone group) 또는 설파이드기(sulfide group)를 갖는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하고, 발광 효율이 우수하며, 큰 밴드갭과 높은 광 발광 양자효율을 갖는 플루오렌과 같은 청색을 발현하는 물질들과 전자친화성이 강하고 좋은 용해성과 컬러튜닝 그리고 꺾임 구조에 의한 여기자를 국한시키는 설폰기 또는 설파이드기를 도입하여 청색 전계발광을 보이고 효율을 증가시키는 신규의 발광 화합물을 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

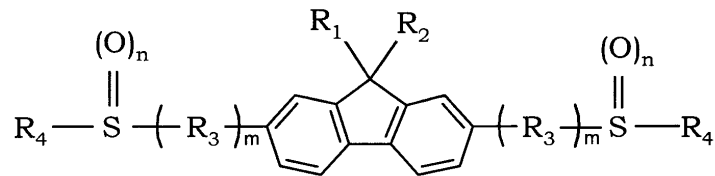
본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

플루오렌 기를 함유하고 그 플루오렌 기의 양단에 황 원자를 포함하는 화합물로서 고체 및 용액 상태에서 청색 발광을 하여 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물:

[구조식 1]



상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 독립된 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₃은 같거나 다른 알릴기, 헤테로사이클기 및 알리파틱탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₄는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 1 내지 20의 알콕시기를 갖는 탄소수 6 내지 20의 알릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, n은 0 내지 2의 정수이고, m은 1 내지 3의 정수임.

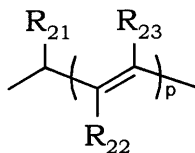
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R₃는 치환 또는 비치환된 트리페닐아민, 치환 또는 비치환된 나프틸디페닐아민, 치환 또는 비치환된 옥사디아졸, 치환 또는 비치환된 안트라센, 치환 또는 비치환된 카바졸, 치환 또는 비치환된 플루오렌, 치환 또는 비치환된 트리페닐벤젠, 치환 또는 비치환된 바이페닐, 치환 또는 비치환된 나프탈렌, 치환 또는 비치환된 디페닐바이페닐아민, 치환 또는 비치환된 3,5-비스(트리플루오로)바이페닐, 및 치환 또는 비치환된 디페닐-비닐-페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물.

청구항 3.

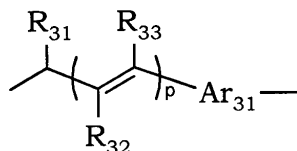
제1항에 있어서, 상기 R₃는 하기 구조식 2, 구조식 3, 구조식 4 및 구조식 5의 작용기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물:

[구조식 2]



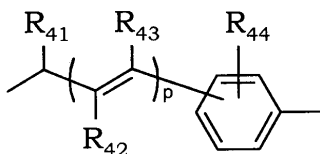
상기 식에서 R_{21} , R_{22} 및 R_{23} 은 수소 또는 치환체이고, p 는 0 내지 2의 정수임;

[구조식 3]



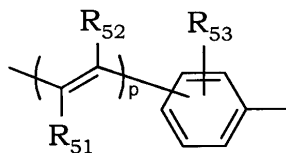
상기 식에서 R_{31} , R_{32} 및 R_{33} 은 수소 또는 치환체이고, Ar_{31} 은 2개의 아릴기 또는 헤테로사이클릭기(heterocyclic group)이며, p 는 0 내지 2의 정수임;

[구조식 4]



상기 식에서 R_{41} , R_{42} , R_{43} 및 R_{44} 은 수소 또는 치환체이고, p 는 0 내지 2의 정수임;

[구조식 5]



상기 식에서 R_{51} , R_{52} 및 R_{53} 은 수소 또는 치환체이고, p 는 0 내지 2의 정수임.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 알릴기는 페닐(phenyl), 나프틸(naphthyl), 안트릴(anthryl), 펜안트릴(phenanthryl) 및 피레닐(pyrenyl)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 헤테로사이클릭기는 피롤리딘(pyrolidine), 피롤(pyrrole), 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 피리딘(pyridine), 피라진(pyrazine), 피리다진(pyridazine), 트리아졸(triazole), 트리아진(triazine), 인돌(indole), 인다졸(indazole), 퓨린(purine), 티아졸린(thiazoline), 티아졸(thiazole), 티아디아졸(thiadiazole), 옥사졸린

(oxazoline), 옥사졸(oxazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 퀴놀린(quinoline), 이소퀴놀린(isoquinoline), 프탈라진(phthalazine), 나프티리딘(naphthyridine), quinoxaline(퀴녹잘린), 퀴나졸린(quinazoline), 시놀린(cinnoline), 프테리딘(pteridine), 아크리딘페난트롤린(acridinephenanthroline), 펜진(phenzine), 테트라졸(tetrazole), 벤지미다졸(benzimidazole), 벤족사졸(benzoxazole), 벤조티아졸(benzothiazole), 벤조트리아졸(benzotriazole), 테트라자인덴(tetrazaindene) 및 티오펜(thiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물.

청구항 6.

제3항에 있어서, 상기 알리파틱 탄화수소기 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 이소프로필(isopropyl), t-부틸(tert-butyl), n-옥틸(n-octyl), n-데실(n-decyl), n-헥사데실(n-hexadecyl), 시클로프로필(cyclopropyl), 시클로펜틸(cyclopentyl) 및 시클로헥실(cyclohexyl)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물.

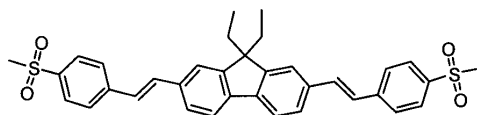
청구항 7.

제3항에 있어서, 상기 치환체는 상기 알릴, 헤테로사이클릭, 및 알리파틱 탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-\text{CH}=\text{CHPh}-$, n 이 2, 그리고 R_4 가 메틸이고, 하기 구조식 1A로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물:

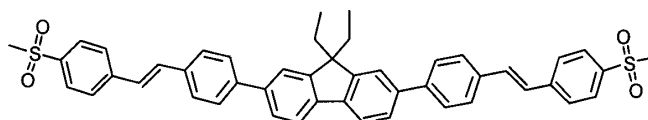
[구조식 1A]



청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-\text{PhCH}=\text{CHPh}-$, n 이 2, 그리고 R_4 가 메틸이고, 하기 구조식 1B로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물:

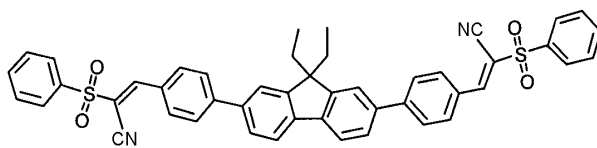
[구조식 1B]



청구항 10.

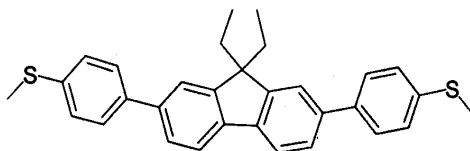
제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 $-\text{PhCH}=\text{CHCN}-$, n 이 2, 그리고 R_4 가 메틸이고, 하기 구조식 1C로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물:

[구조식 1C]

**청구항 11.**

제1항에 있어서, 상기 R_1 및 R_2 가 각각 에틸, R_3 가 -Ph-, n 이 0, 그리고 R_4 가 메틸이고, 하기 구조식 1D로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광 장치에 사용되는 발광 화합물:

[구조식 1D]

**청구항 12.**

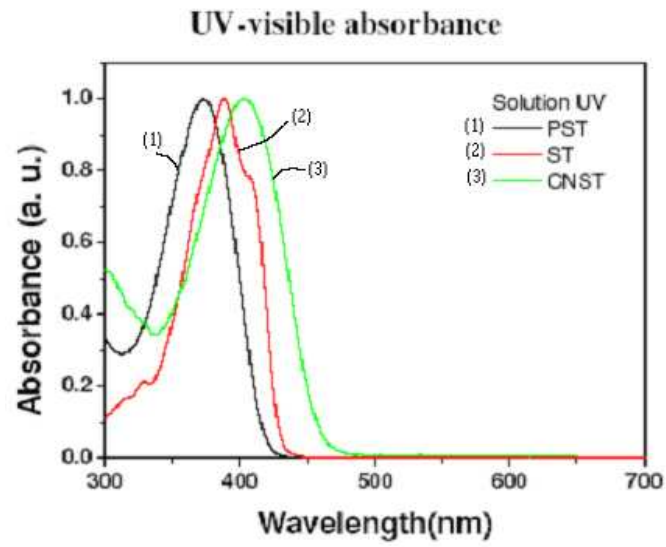
양극과 음극을 포함하는 한쌍의 전극 사이에 상기 제1항 내지 제11항의 어느 한 항에 따른 발광 화합물로 형성한 유기막을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

청구항 13.

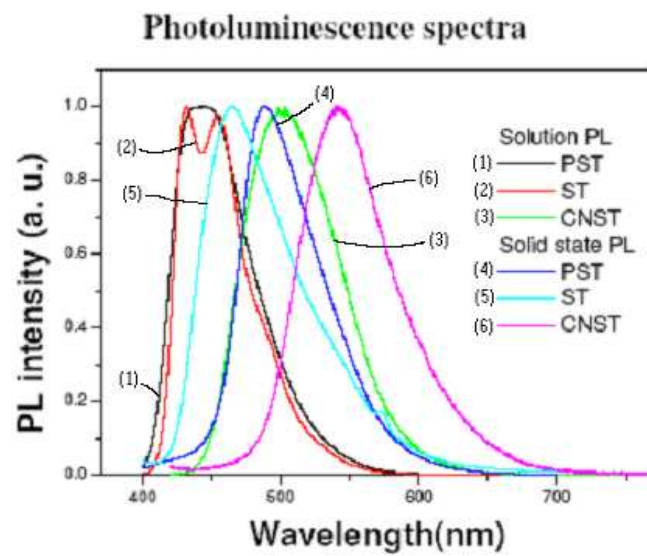
양극과 음극을 포함하는 한쌍의 전극 사이에 상기 제1항 내지 제11항의 어느 한 항에 따른 발광 화합물을 도핑한 소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

도면

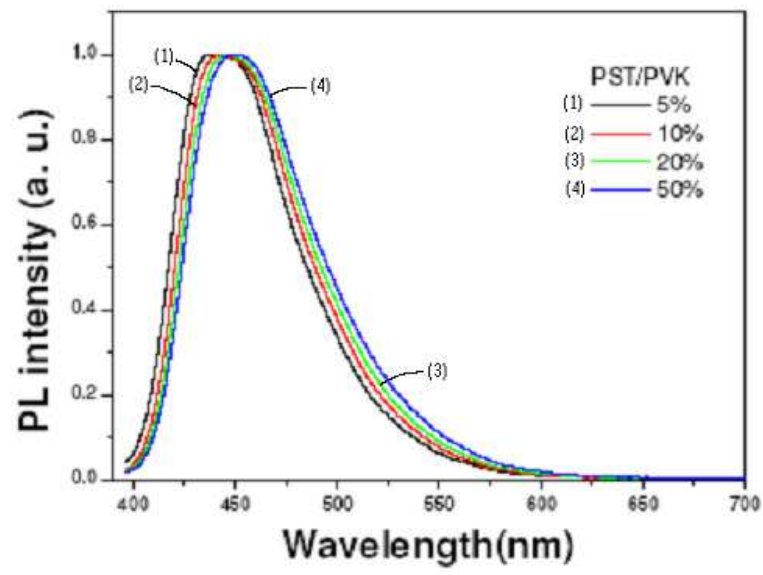
도면1



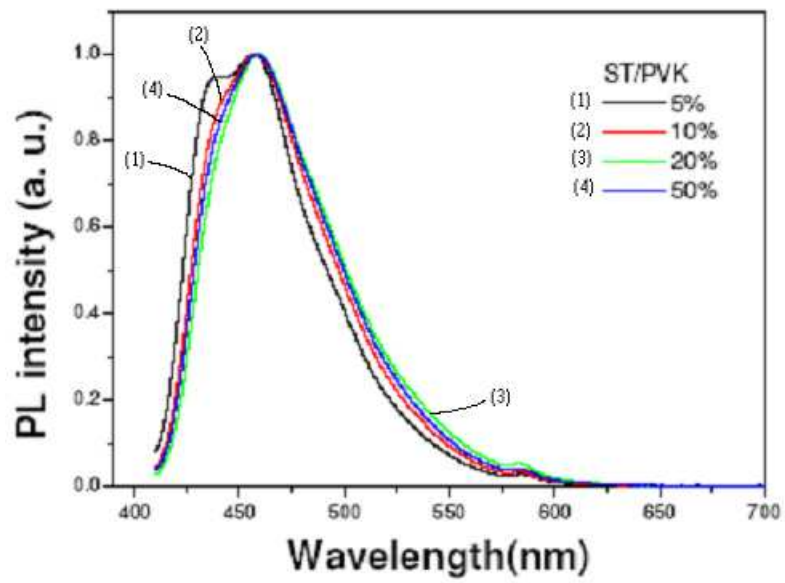
도면2



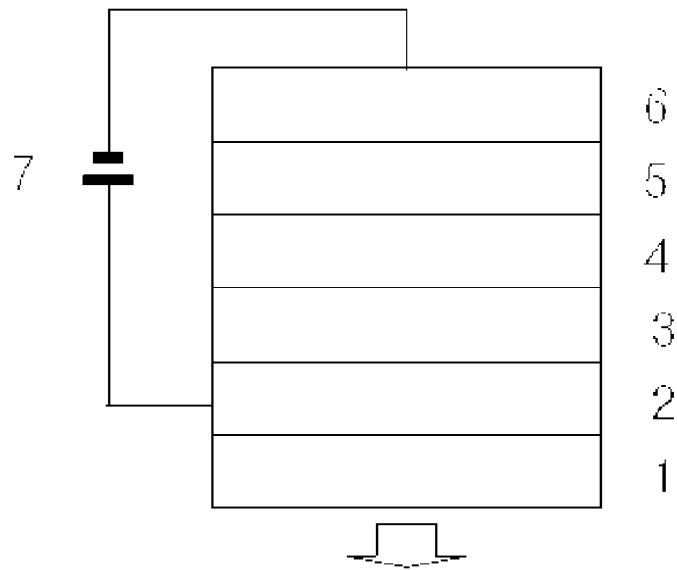
도면3



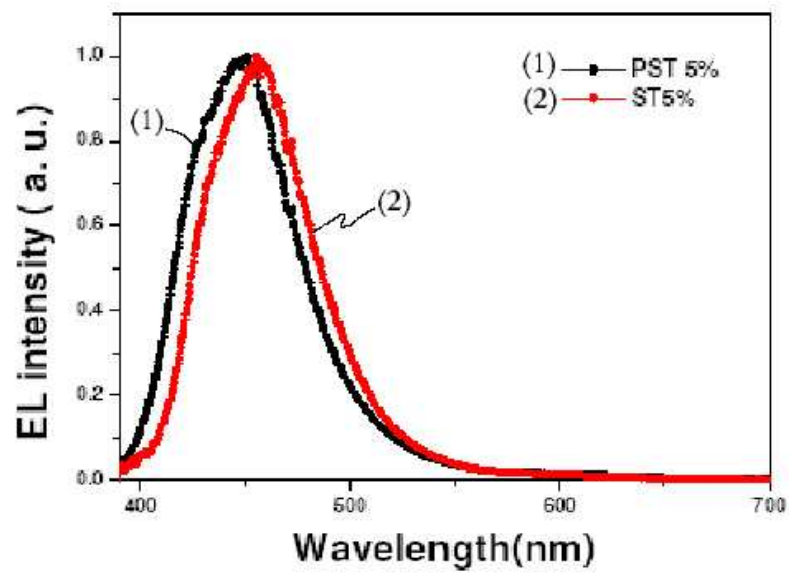
도면4



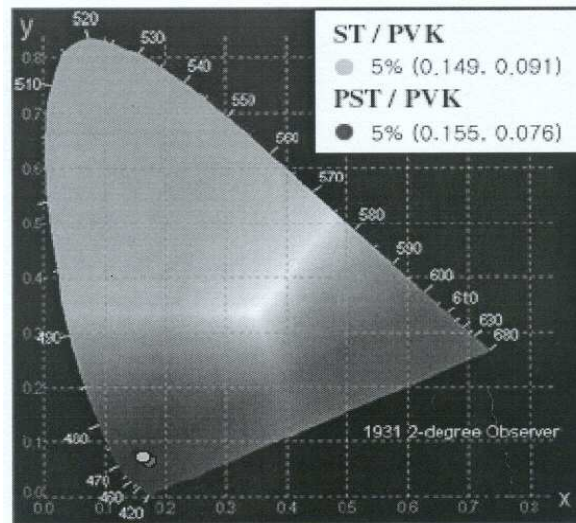
도면5



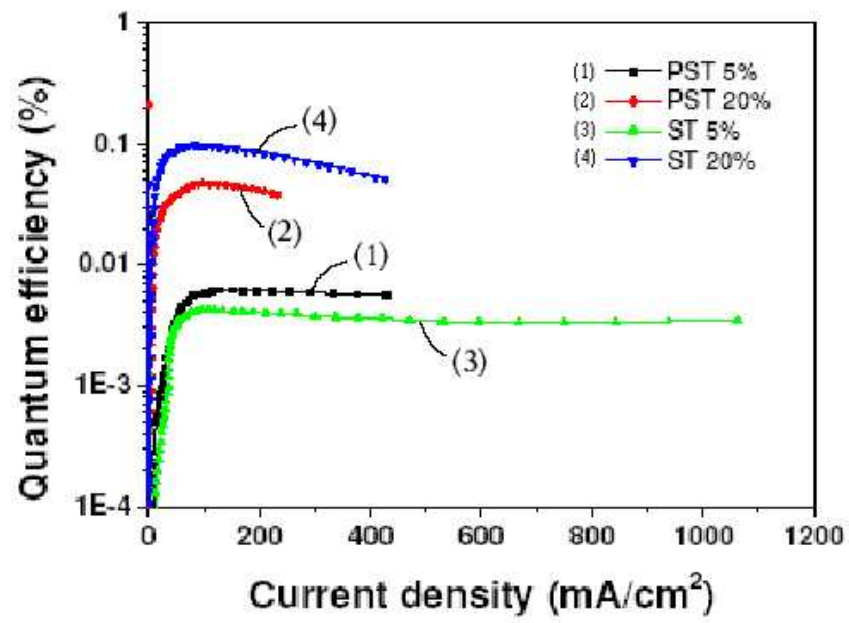
도면6



도면7



도면9



专利名称(译)	有机电致发光器件的发光化合物		
公开(公告)号	KR1020050114525A	公开(公告)日	2005-12-06
申请号	KR1020040039760	申请日	2004-06-01
[标]申请(专利权)人(译)	首尔大学校产学协力团 东友精细化工有限公司		
申请(专利权)人(译)	首尔国立大学产学合作基金会基金会 东宇精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	首尔国立大学产学合作基金会基金会 东宇精细化工有限公司		
[标]发明人	PARK SUYOUNG 박수영 JEONG HOGOK 정호국 LIM SEJIN 임세진		
发明人	박수영 정호국 임세진		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	CHOI, DUK KYU LEE HYE JIN		
其他公开文献	KR101025453B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

作为含有根据本发明的苋基并且在苋基的两个末端含有硫原子的化合物，在固态和溶液状态下发射蓝光并用于有机电致发光器件的发光化合物由下列结构式1表示：[结构式1] 其中R₁和R₂各自独立地为具有1至20个碳原子的烷基或具有1至20个碳原子的烷氧基，R₃为相同或不同的烯丙基，杂环基或脂族烃基，R₄为具有1至20个碳原子的基团具有6至20个碳原子的芳基，具有6至20个碳原子的芳基，具有1至20个碳原子的烷基，或具有6至20个碳原子的烯丙基且具有1至20个碳原子的烷氧基，并且n为0至2 m是1到3的整数。1 指数方面 有机EL器件，双极化子，空穴传输层，苋，砷，硫化物

