

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월24일 10-0563075 2006년03월15일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-0130617(분할)	(65) 공개번호	10-2006-0011930
(22) 출원일자	2005년12월27일	(43) 공개일자	2006년02월06일
(62) 원출원	특허10-1999-0015633 원출원일자 : 1999년04월30일	심사청구일자	2004년01월10일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 권순기
 경상남도 진주시 가좌동 900 경상대학교 고분자공학과 및항공기부품기
 술연구소

 김윤희
 부산광역시 금정구 장전동 산30 부산대학교 과학교육연구소

 신동철
 경상남도 진주시 가좌동 900 경상대학교 고분자공학과 및항공기부품기
 술연구소

 김동현
 경기도 수원시 권선구 권선동 신동아아파트 506동 505호

 이정현
 경기도 수원시 팔달구 영통동 청명마을 주공아파트 403동 1101호

 유한성
 경기도 안양시 동안구 부림동 부영2차아파트 311동 1102호

(74) 대리인 리앤목특허법인

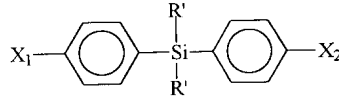
심사관 : 이태영

(54) 유기 실리콘 화합물, 이로부터 형성된 발광 화합물 및 이발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 표시소자

요약

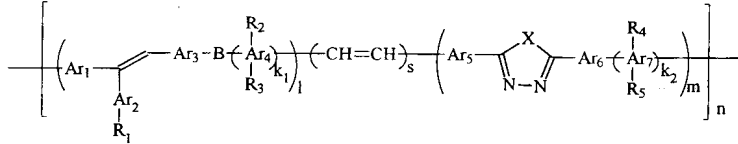
본 발명은 화학식 1로 표시되는 유기 실리콘 화합물, 이로부터 형성된 화학식 2의 발광 화합물 및 상기 발광 화합물을 발색 재료로서 채용하고 있는 표시소자를 제공한다.

화학식 1

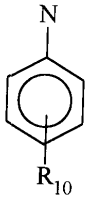


상기식중, R'은 페닐기 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, X₁과 X₂는 서로에 관계없이 할로젠 원자이다.

화학식 2



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜, 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고, B는 화학결합이거나 -(R₆)C(R₇)- 또는 -(R₈)Si(R₉)-이고, X는 O, S 또는



이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, k₁과 k₂는 서로에 관계없이 0 또는 1이고, 0 < l < 1, 0 < m < 1(여기에서, l 및 m은 몰분율(mole fraction)으로서, l + m = 1임)이고, n은 10 내지 200의 정수이다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전자발광소자의 구조를 나타낸 도면이고,

도 2-6은 본 발명에 따른 화학식 3, 4, 5, 6 및 7로 표시되는 화합물의 합성 경로를 나타낸 도면들이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

11... 기관 12... 애노드

13... 홀 수송층 14... 발광층

15... 전자수송층 16... 캐소드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 실리콘 화합물, 이를 이용하여 형성된 청색 발광 화합물과 이 발광 화합물을 발색재료로 채용하고 있는 표시소자에 관한 것이다.

정보통신산업의 발달이 가속화됨에 따라, 고도의 성능을 갖는 표시소자가 요구되고 있다. 표시소자는 일반적으로 발광형 표시소자와 비발광형 표시소자로 나눌 수 있다. 발광형 표시소자로는 음극선관, 전자발광표시소자(electro-luminescence display: ELD), 발광 다이오드(light emitting diode: LED) 등이 있으며, 비발광형 표시소자로는 액정표시소자 등이 있다.

표시소자의 기본적인 성능을 나타내는 지표로는 작동전압, 소비전력, 휘도, 콘트라스트, 응답시간, 수명, 표시색 등이 있다.

비발광형 표시소자중의 하나인 액정표시소자는 가볍고 소비전력이 작다는 잇점을 가지고 있어서 현재 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 응답시간, 콘트라스트, 시야각 등의 특성이 만족할 만한 수준에 도달하지 못하여 아직까지 개선의 여지가 많다. 이에, 이러한 문제점을 보완할 수 있는 차세대 표시소자로서 전자발광소자가 주목받고 있다.

전자발광소자(electroluminescence device: EL device)는 자발 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다.

EL 소자는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

도 1은 일반적인 유기 EL 소자의 구조를 나타낸 단면도이다. 이를 참조하면, 기판 (11) 상부에 애노드(anode) (12)가 형성되어 있다. 그리고 이 애노드 (12) 상부에는 홀 수송층 (13), 발광층 (14), 전자 수송층 (15) 및 캐소드(cathode) (16)이 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 홀 수송층 (13), 발광층 (14) 및 전자수송층 (15)는 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동원리는 다음과 같다.

상기 애노드 (12) 및 캐소드 (16)간에 전압을 인가하면 애노드 (12)로부터 주입된 홀은 홀 수송층 (13)을 경유하여 발광층 (14)에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드 (16)으로부터 전자 수송층 (15)를 경유하여 발광층 (14)에 주입되고, 발광층 (14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

한편, 1987년 코닥(kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자(small molecule)인 방향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용한 EL 소자를 개발하였다(Appl. Phys. Lett. **51**, 913, 1987)

이밖에도, 발광층 형성용 재료로서 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) 등과 같은 고분자를 사용하고 있는 유기 전자발광소자가 발표되었다(Nature, **347**, 539, 1990 & Appl. Phys. Lett. **58**, 1982, 1991).

그런데, 상기 고분자중 PPV는 유기용매에 대한 용해도 특성이 불량하여 스핀코팅법에 의한 막형성시 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결시키기 위하여 PPV에 유기용매에 대한 용해도 특성을 개선시킬 수 있는 작용기를 도입시킨 가용성 PPV이 개발되었다. PPV 또는 그 유도체들로 이루어진 발광층을 갖는 유기 전자발광소자는 녹색을 구현하는 것이 통상적이다.

한편, 현재까지 알려진 청색 발광 화합물은 다른 색상의 발광 화합물에 비하여 발광효율이 저하되는 문제점이 있으며, 이로 인하여 새로운 청색 발광 화합물 개발에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 유기 실리콘 화합물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

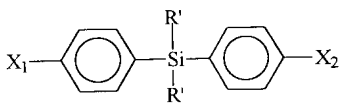
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 발광효율이 개선되는 동시에 청색을 구현할 수 있는 발광 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 표시소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 유기 실리콘 화합물을 제공한다.

<화학식 1>



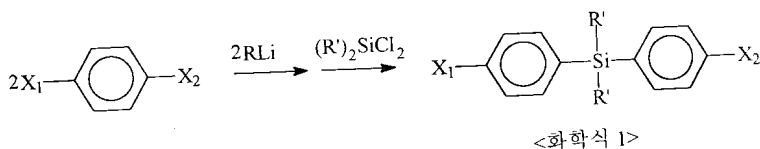
상기식중, R'은 페닐기 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고,

X₁과 X₂는 서로에 관계없이 할로젠 원자이다.

바람직하기로는, 상기 화학식 1의 화합물에서 A₁과 A₂는 모두 페닐기이고, X₁과 X₂는 모두 브롬이다.

본 발명의 두번째 과제는 (a) 1,4-디할로젠벤젠을 유기용매에 용해한 다음, 여기에 리튬 화합물을 적가하여 반응시키는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계의 반응 혼합물에 디알킬디클로로실란을 적가하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 실리콘 화합물의 제조방법에 의하여 이루어진다.

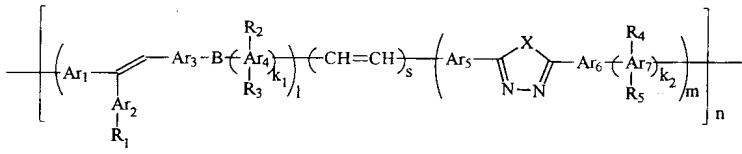


상기식중, R과 R'은 서로에 관계없이 페닐기 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고,

X₁과 X₂는 서로에 관계없이 할로젠 원자이다.

본 발명의 세번째 과제는 화학식 2로 표시되는 발광 화합물에 의하여 이루어진다.

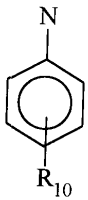
<화학식 2>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 플루오렌(flourene), 비치환된 또는 치환된 카바졸, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜, 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

B는 화학결합이거나 -(R₆)C(R₇)- 또는 -(R₈)Si(R₉)-이고,

X는 O, S 또는



이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

k₁과 k₂는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

0 < l < 1, 0 < m < 1(여기에서, l 및 m은 몰분율(mole fraction)으로서, l + m = 1임)이고,

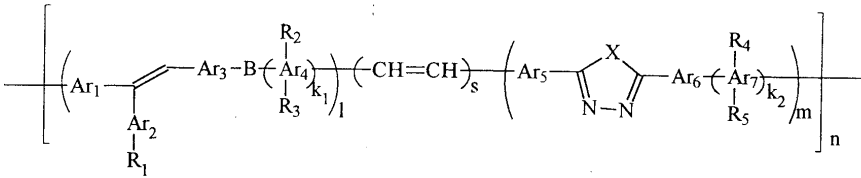
n은 10 내지 200의 정수이다.

본 발명의 네번째 과제는 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자에 의하여 이루어진다. 이러한 본 발명의 바람직한 일면으로서, 화학식 2로 표시되는 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광소자를 들 수 있다.

즉, 본 발명의 네번째 과제는 또한, 한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자발광소자에 있어서,

상기 유기막이 화학식 2의 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자를 제공한다.

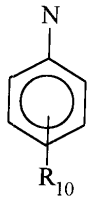
<화학식 2>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜, 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

B는 화학결합이거나 -(R₆)C(R₇)- 또는 -(R₈)Si(R₉)-이고,

X는 O, S 또는



이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

k₁과 k₂는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

0 < l < 1, 0 < m < 1(여기에서, l 및 m은 몰분율(mole fraction)으로서, l + m = 1임)이고,

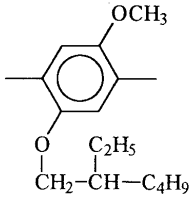
n은 10 내지 200의 정수이다.

본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 유기 실리콘 화합물은 중간체로서 다른 화합물 합성시 유용하게 사용할 수 있다. 이 화학식 1의 유기 실리콘 화합물은 그 제조과정이 특별히 제한되지는 않으나, 다음 과정에 따라 제조되는 것이 바람직하다.

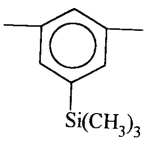
먼저, 1,4-디브로모벤젠 등과 같은 1,4-디할로젠벤젠 2당량을 유기용매에 용해한 다음, 반응 혼합물의 온도를 -40 내지 -20°C 정도로 조절한다. 여기에서 유기용매로는 디에틸에테르 등을 사용한다. 이어서, 반응 혼합물에 n-부틸리튬 등과 같은 리튬 화합물 2당량을 적가하여 소정시간동안 반응시킨다.

상기 반응 혼합물의 온도를 -80 내지 -70°C 정도로 조절하고, 디클로로디페닐실란 등과 같은 디알킬디클로로실란 1당량을 적가한 다음, 소정시간동안 교반함으로써 화학식 1의 유기 실리콘 화합물을 얻는다.

한편, 화학식 2로 표시되는 화합물은 청색 발광 재료로서, 발광효율이 매우 우수하다. 이러한 화합물의 구체적인 예로서, k₁, k₂ 및 s는 모두 0이고, B는 단일결합을 나타내고, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₅, 및 Ar₆은 페닐기이고, X는 O이고, R₁은 수소인 화학식 3의 화합물, k₁과 k₂는 모두 1이고, s는 0이고, B는 단일결합을 나타내고, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₅ 및 Ar₆은 페닐기이고, X는 O이고, R₁은 수소이고, -(R₂)Ar₄(R₃)-와 -(R₄)Ar₇(R₅)-는 하기 구조식으로

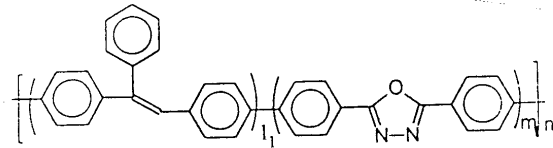


표시되는 화학식 4의 화합물, k_1, s, l, m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B는 $-C(CH_3)_2-$ 이고, Ar_1, Ar_2 는 단일결합을 나타내고, Ar_3, Ar_4, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1, R_2 및 R_3 은 수소인 화학식 5의 화합물, k_1, s, l, m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B는 $-Si(Ph)_2-$ 이고, Ar_1, Ar_2 는 단일결합을 나타내고, Ar_3, Ar_4, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1, R_2 및 R_3 은 수소인 화학식 6의 화합물, 상기 k_1, s, l, m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B는 $-Si(Ph)_2-$ 이고, Ar_1, Ar_2, Ar_3 은 모두 단일결합을 나타내고, Ar_3, Ar_4, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1 은 수소이고, $-(R_2)Ar_4(R_3)-$ 는 하기 구조식으로

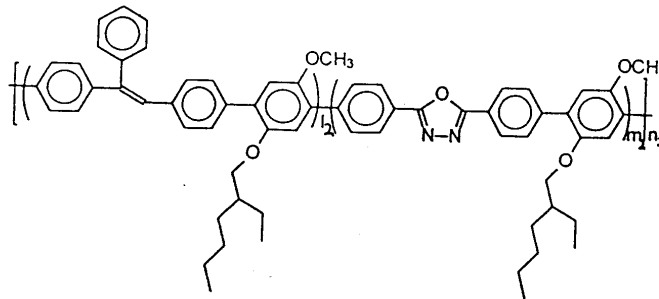


표시되는 화학식 7의 화합물 등이 있다.

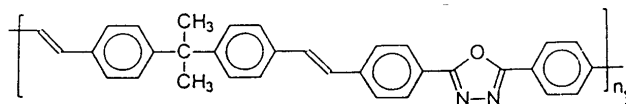
화학식 3



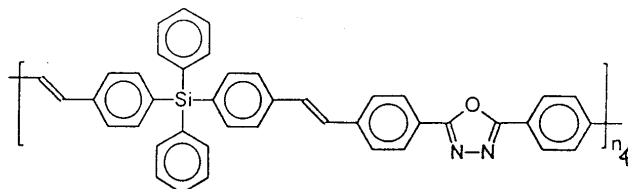
화학식 4



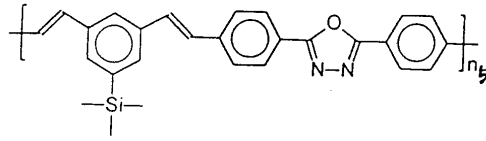
화학식 5



화학식 6



화학식 7



본 발명에 따른 화학식 2의 화합물은 유기 전자발광소자의 발광층 또는 전자수송층 형성용 물질로 사용되는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명에 따른 유기 전자발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

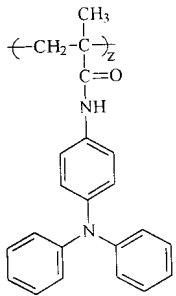
먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질으로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

상기 애노드 전극 상부에 홀수송층 형성용 물질을 스핀코팅하여 홀수송층을 형성한다. 그 후, 상기 홀수송층 상부에 화학식 2의 화합물을 스핀코팅하여 발광층을 형성한다.

이어서, 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 전체적으로 진공증착 또는 스퍼터링하여 캐소드를 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-인(Mg-Ag) 등이 이용된다.

상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 전자수송층을 형성하기도 한다. 이 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수도 있고, 화학식 2의 화합물을 스핀코팅하여 형성하는 것도 가능하다.

상기 홀수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole: PVK), 하기 구조식의 PDPMA 등과 같은 통상적인 홀수송층 형성용 물질을 이용한다.



본 발명의 유기 전자발광소자는 애노드, 홀수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드중에서 선택된 2개의 층 사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 홀수송층 사이에 버퍼층(buffer layer)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 버퍼층을 형성하면 애노드와 홀수송층간의 접촉저항이 감소되는 동시에 발광층에 대한 애노드의 홀수송능력이 향상되어 소자의 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

상기 버퍼층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, 폴리에틸렌 디옥시티오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDT), 폴리아닐린 등을 사용한다.

유기 전자발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/홀수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/홀수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

도 2-6은 본 발명에 따른 화학식 3, 4, 5, 6 및 7로 표시되는 화합물의 합성 경로를 나타낸 도면들이다. 이하, 상기 도면들을 참조하여 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

합성예 1. 화학식 3의 화합물

4-브로모벤질 브로마이드에 벤젠과 당량의 트리페닐포스핀을 부가하여 12시간동안 환류시켜 화합물 (A)를 얻었다(수율: 95%).

화합물 (A)에 4-브로모벤조페논을 부가한 다음, 비티히 반응(wittig reaction)을 실시하여 화합물 (B)를 얻었다(수율: 40%).

이와 별도로, 2당량의 4-브로모벤조일 클로라이드에 무수 아세톤과 정제된 피리딘을 부가한 다음, 여기에 히드라진 모노하이드레이트를 적하한 후, 혼합물의 온도를 40 °C로 조절한 다음, 이 온도에서 반응시켜 화합물 (C)를 얻었다(수율: 70%)

상기 화합물 (C)에 티오닐 클로라이드와 톨루엔을 부가한 다음, 24시간동안 환류시켜 화합물 (D)를 얻었다(수율: 95%).

3구 둥근 바닥 플라스크에 무수 니켈(II) 클로라이드, 2,2'-비피리딘, 트리페닐포스핀 및 아연 분말을 부가한 다음, 아르곤 가스를 10회정도 반복적으로 퍼지하였다. 반응 플라스크에 무수 DMF를 부가한 다음, 반응 혼합물의 온도를 50°C로 조절하였다. 반응 혼합물을 30분동안 교반한 다음, 질소 가스 분위기하에서 반응 혼합물을 화합물 (B)와 (D)를 신속하게 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 90°C로 조절한 다음, 이 온도에서 24시간동안 교반하여 화학식 3의 화합물을 얻었다(수율: 45%). 여기에서 l_1 은 0.01 내지 0.99이고, m_1 은 0.01 내지 0.99이고, 그리고 n_1 은 5 내지 1,000의 정수였다.

합성예 2. 화학식 4의 화합물

4-메톡시페놀 12.4g(0.1mol)을 DMF에 용해한 다음, 여기에 탄산칼륨과 2-에틸브로모헥산 19g(0.1mol)을 부가하여 24시간동안 환류시켰다.

*상기 반응 혼합물을 찬물에 부어 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 화합물 (E)를 얻었다(수율: 80%).

화합물 (E)를 사염화탄소에 용해시켜 브롬을 가하여 12시간동안 반응시켜 화합물 (F)를 얻었다(수율: 65%).

화합물 (F)를 THF에 용해시킨 다음, 여기에 마그네슘을 부가하여 1시간동안 환류시켜 대응하는 그리냐르 시약(grignard reagent)을 제조하였다. 이 그리냐르 시약에 트리메틸보레이트를 반응시켜 화합물 (G)를 얻었다(수율: 47%).

화합물 (B)와 화합물 (D)를 혼합하고, 이 혼합물에 2당량의 화합물 (G)와 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 및 2M- K_2CO_3 수용액을 부가하였다. 이 반응 혼합물을 24시간동안 반응시켜 화합물 4의 화합물을 얻었다(수율: 60%). 여기에서 l_2 는 0.01 내지 0.99, m_2 는 0.02 내지 0.99, 그리고 n_2 는 5 내지 1,000의 정수였다.

합성예 3. 화학식 5의 화합물

둥근 바닥 플라스크에 비닐마그네슘 브로마이드를 부가하고, 질소 가스 분위기하에서 트리-n-부틸틴 클로라이드와 THF를 적하하였다. 이 반응 혼합물을 24시간동안 환류시켜 화합물 (H)를 얻었다(수율:80%)

2,2-디페닐프로판올을 사염화탄소에 용해시킨 다음, 2당량의 브롬을 적하하여 12시간동안 상온에서 교반하여 화합물 (I)를 얻었다(수율: 78%).

무수의 톨루엔, 화합물 (I)와 소량의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol: BHT) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매의 혼합물을 교반한 다음, 여기에 2당량의 화합물 (H)를 적하하였다. 얻어진 반응 혼합물을 24시간동안 환류하여 화합물 (J)를 얻었다(수율: 60%).

화합물 (J)에 DMF를 부가하고, 여기에 화합물 (D), 팔라듐(II) 디아세테이트 $(CH_3CO_2)_2Pd$, 트리톨릴포스핀 (o- $CH_3C_6H_4$) $_3P$ 및 트리에틸아민을 부가 및 혼합하였다. 얻어진 반응 혼합물을 100°C로 가열하여 40시간동안 반응시켰다.

반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 메탄올에 부어 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해한 다음, 여기에 메탄올을 부가하여 재침전 시켰다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 화학식 5의 화합물을 얻었다(수율: 38%). 여기에서 n_3 은 5 내지 1,000의 정수였다.

합성예 4. 화학식 6의 화합물

2당량의 1,4-디브로모벤젠을 디에틸에테르에 용해한 다음, 반응 혼합물의 온도를 -40°C 로 조절하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 *n*-부틸리튬을 적가하여 상온에서 2시간동안 반응시켰다. 그 후, 반응 혼합물의 온도를 -78°C 로 조절한 다음, 이 온도에서 1당량의 디페닐디클로로실란을 적가하였다. 얻어진 반응 혼합물을 상온에서 12시간동안 교반하여 화합물 (K)을 얻었다(수율: 78%).

무수의 톨루엔, 화합물 (K)과 소량의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol: BHT) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매의 혼합물을 교반한 다음, 여기에 2당량의 화합물 (H)를 적가하였다. 반응 혼합물을 24시간동안 환류하여 화합물 (L)을 얻었다(수율: 60%).

화합물 (L)에 DMF를 부가한 다음, 여기에 화합물 (D), 팔라듐(II) 디아세테이트 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}$, 트리톨일포스핀 (*o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P}$ 및 트리에틸아민을 부가하여 혼합하였다. 얻어진 반응 혼합물을 100°C 로 가열하여 40시간동안 반응시켰다.

반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 메탄올에 부어 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해한 다음, 여기에 메탄올을 부가하여 재침전 시켰다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 화학식 6의 화합물을 얻었다(수율: 42%). 여기서 n_4 는 5 내지 1,000의 정수였다.

합성예 5. 화학식 7의 화합물

1,3,5-트리브로모벤젠을 디에틸에테르에 용해한 다음, 반응 혼합물의 온도를 -40°C 로 조절하였다. 이어서, 반응 혼합물에 *n*-부틸리튬을 적가하여 상온에서 2시간동안 반응시켰다. 반응 혼합물의 온도를 -78°C 로 조절한 다음, 이 온도에서 1당량의 디페닐디클로로실란을 적가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 12시간동안 교반하여 화합물 (M)을 얻었다(수율: 78%).

무수의 톨루엔, 화합물 (M)와 소량의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol: BHT) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매의 혼합물을 교반한 다음, 여기에 2당량의 화합물 (H)를 적가하였다. 반응 혼합물을 24시간동안 환류하여 화합물 (N)을 얻었다(수율: 60%).

화합물 (N)에 DMF를 부가한 다음, 여기에 화합물 (D), 팔라듐(II) 디아세테이트 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}$, 트리톨일포스핀 (*o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P}$ 및 트리에틸아민을 부가하여 혼합하였다. 이 반응 혼합물을 100°C 로 가열하여 40시간동안 반응시켰다.

반응이 완결된 후, 반응 혼합물을 메탄올에 부어 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 클로로포름에 용해한 다음, 여기에 메탄올을 부가하여 재침전 시켰다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 화학식 7의 화합물을 얻었다(수율: 35%). 여기에서 n_5 는 5 내지 1,000의 정수였다.

***실시예 1**

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 상부에, PEDT 5g을 이소프로필알콜 5g에 용해한 버퍼층 형성용 조성물을 스퀴코팅하여 400Å 두께의 버퍼층을 형성하였다.

이어서, 상기 버퍼층 상부에 화학식 3의 화합물을 스퀴코팅하여 600Å 두께의 발광층을 형성하였다.

그 후, 상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200Å 두께의 알루미늄-리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 2

발광층 형성시, 화학식 3의 화합물 대신 화학식 4의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 3

발광층 형성시, 화학식 3의 화합물 대신 화학식 5의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 4

발광층 형성시, 화학식 3의 화합물 대신 화학식 6의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 5

발광층 형성시, 화학식 3의 화합물 대신 화학식 7의 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 6

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 상부에 PVK 0.5g을 클로로벤젠 100g에 용해한 홀수송층 형성용 조성물을 스핀코팅하여 홀수송층을 400Å 두께로 형성하였다.

그 후, 상기 홀수송층 상부에 화학식 3의 화합물을 스핀코팅하여 400Å 두께로 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li을 진공증착하여 1200Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 7

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 상부에 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV)를 스핀코팅하여 홀수송층을 600Å 두께로 형성하였다.

이어서, 상기 홀수송층 상부에 화학식 3의 화합물을 스핀코팅하여 600Å 두께의 발광층을 형성하였다.

그 후, 상기 발광층 상부에 Al:Li을 진공증착하여 1200Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자발광소자를 제조하였다.

상기 실시예 1-7에 따라 제조된 유기 전자발광소자에 있어서, 전류-전압, 휘도-전압 및 칼라 특성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	구동개시전압 (Turn-on 전압)	최고휘도(cd/m ²)	칼라
실시예 1	3	8000	청색(460nm)
실시예 2	3	7000	청색(470nm)
실시예 3	3	7000	청색(470nm)
실시예 4	3	10000	청색(450nm)
실시예 5	3	6000	청색(460nm)
실시예 6	5	9000	청색(460nm)
실시예 7	4	13000	녹청색

상기 표 1로부터, 상기 실시예 1-7에 따라 제조된 유기 전자발광소자는 청색을 구현하며, 그 발광효율이 통상적인 청색 발광 재료를 사용한 경우와 비교하여 개선됨을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 따른 화학식 1의 유기 실리콘 화합물은 중간체로서 화학식 2로 표시되는 발광 화합물의 합성시 사용된다. 화학식 2의 발광 화합물은 청색 발광 재료로서 발광 효율이 우수하다. 이러한 발광 화합물은 표시소자의 발색재료로서 유용하게 사용가능하다.

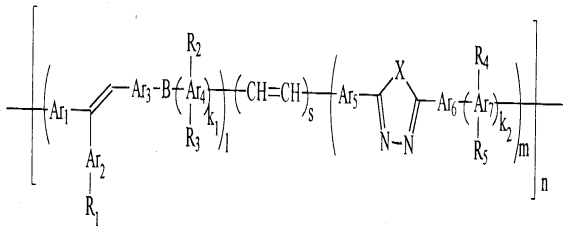
또한, 본 발명에 따른 유기 전자발광소자는 상기 화학식 2의 발광 화합물로 발광층, 전자수송층 등과 같은 유기막을 형성하여 청색을 구현할 수 있으며, 발광효율이 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 2로 표시되는 발광 화합물:

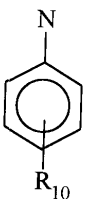
<화학식 2>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜, 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

B는 화학결합이거나 -(R₆)C(R₇)- 또는 -(R₈)Si(R₉)-이고,

X는 O, S 또는



이고,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 및 R_{10} 은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

k_1 과 k_2 는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

$0 < l < 1, 0 < m < 1$ (여기에서, l 및 m 은 몰분율(mole fraction)으로서, $l + m = 1$ 임)이고,

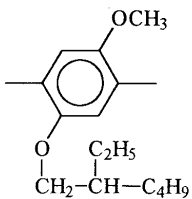
n 은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, k_1, k_2 및 s 는 모두 0이고, B 는 단일결합을 나타내고, Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_5 , 및 Ar_6 은 페닐기이고, X 는 O이고, R_1 은 수소인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 3.

제1항에 있어서, k_1 과 k_2 는 모두 1이고. s 는 0이고, B 는 단일결합을 나타내고, Ar_1, Ar_2, Ar_3, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X 는 O이고, R_1 은 수소이고, $-(R_2)Ar_4(R_3)-$ 와 $-(R_4)Ar_7(R_5)-$ 는 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 화합물.



청구항 4.

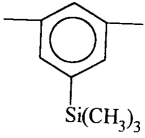
제1항에 있어서, k_1, s, l, m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B 는 $-C(CH_3)_2-$ 이고, Ar_1, Ar_2 는 단일결합을 나타내고, Ar_3, Ar_4, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X 는 O이고, R_1, R_2 및 R_3 은 수소인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 5.

제1항에 있어서, k_1, s, l, m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B 는 $-Si(Ph)_2-$ 이고, Ar_1, Ar_2 는 단일결합을 나타내고, Ar_3, Ar_4, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X 는 O이고, R_1, R_2 및 R_3 은 수소인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 k_1, s, l, m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B 는 $-Si(Ph)_2-$ 이고, Ar_1, Ar_2, Ar_3 은 모두 단일결합을 나타내고, Ar_3, Ar_4, Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X 는 O이고, R_1 은 수소이고, $-(R_2)Ar_4(R_3)-$ 는 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

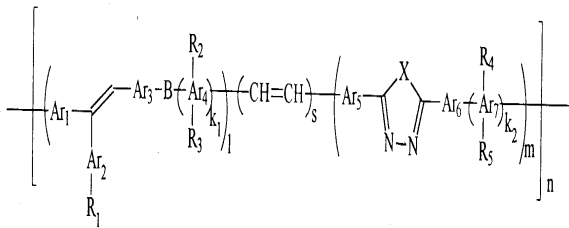


청구항 7.

한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자발광소자에 있어서,

상기 유기막이 화학식 2의 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자:

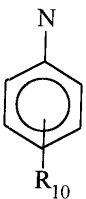
<화학식 2>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₄, Ar₅, Ar₆, 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜, 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

B는 화학결합이거나 -(R₆)C(R₇)- 또는 -(R₈)Si(R₉)-이고,

X는 O, S 또는



이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

k₁과 k₂는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

0 < l < 1, 0 < m < 1(여기에서, l 및 m은 몰분율(mole fraction)으로서, l + m = 1임)이고,

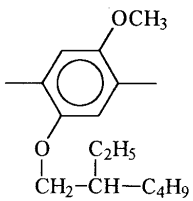
n은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 8.

제7항에 있어서, k_1 , k_2 및 s 는 모두 0이고, B는 단일결합을 나타내고, Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_5 , 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1 은 수소인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 9.

제7항에 있어서, k_1 과 k_2 는 모두 1이고. s 는 0이고, B는 단일결합을 나타내고, Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1 은 수소이고, $-(R_2)Ar_4(R_3)-$ 와 $-(R_4)Ar_7(R_5)-$ 는 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.



청구항 10.

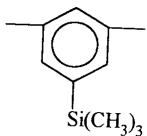
제7항에 있어서, k_1 , s , l , m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B는 $-C(CH_3)_2-$ 이고, Ar_1 , Ar_2 는 단일결합을 나타내고, Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1 , R_2 및 R_3 은 수소인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 11.

제7항에 있어서, k_1 , s , l , m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B는 $-Si(Ph)_2-$ 이고, Ar_1 , Ar_2 는 단일결합을 나타내고, Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1 , R_2 및 R_3 은 수소인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 12.

제7항에 있어서, 상기 k_1 , s , l , m 및 n 은 모두 1이고, k_2 는 0이고, B는 $-Si(Ph)_2-$ 이고, Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 은 모두 단일결합을 나타내고, Ar_3 , Ar_4 , Ar_5 및 Ar_6 은 페닐기이고, X는 O이고, R_1 은 수소이고, $-(R_2)Ar_4(R_3)-$ 는 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.



청구항 13.

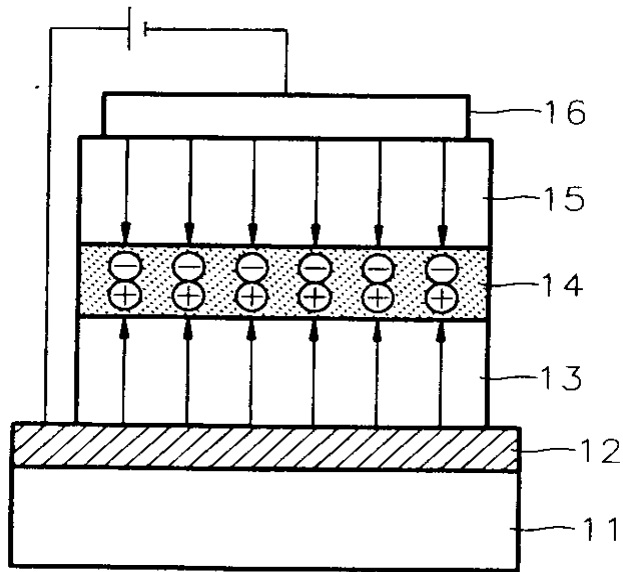
제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 14.

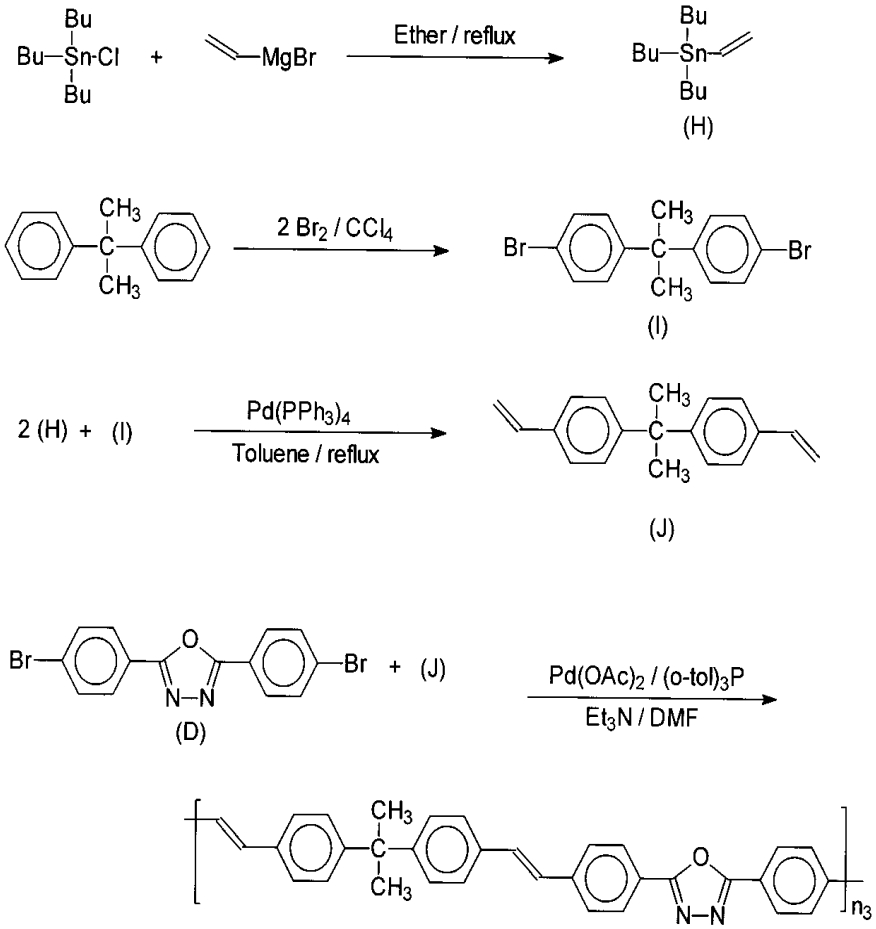
제1항 내지 제6항중 어느 한 항에 따른 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자.

도면

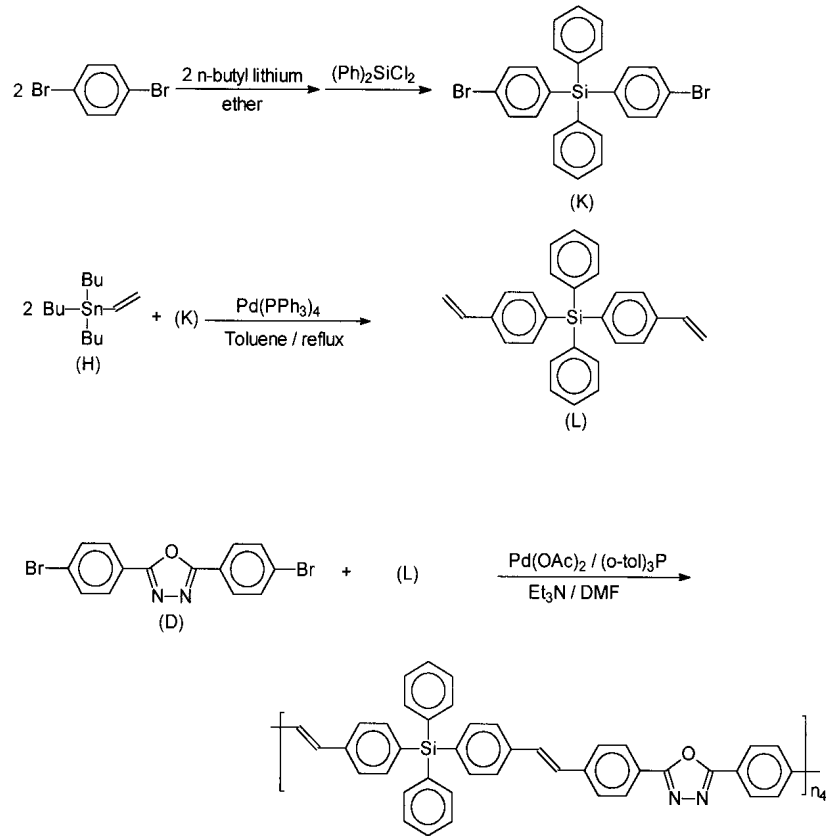
도면1



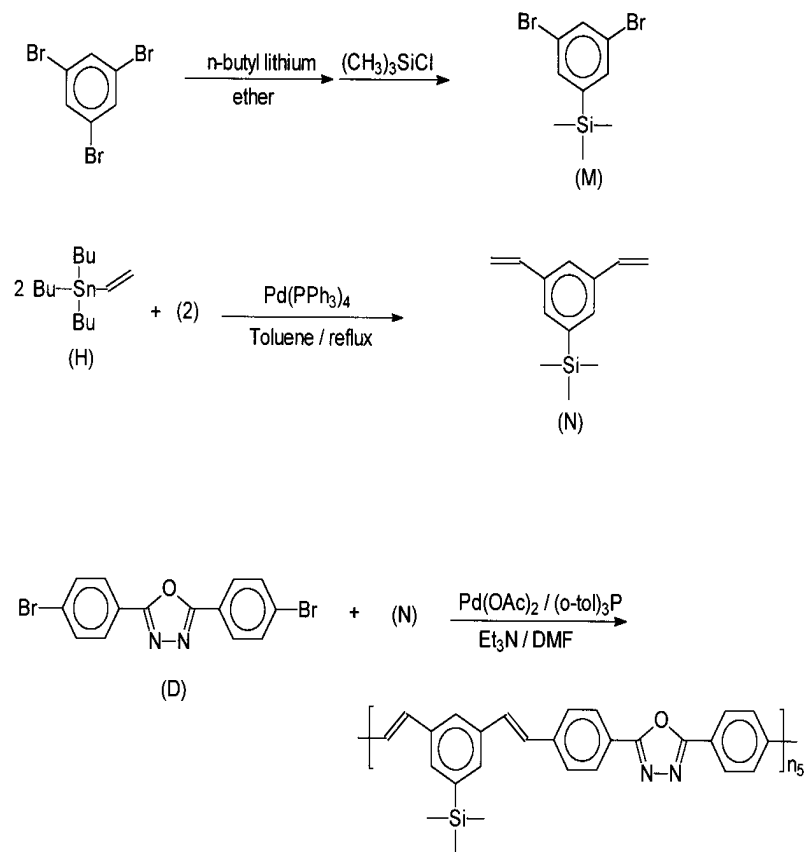
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	有机硅化合物，由其形成的发光化合物和作为着色材料的发光化合物		
公开(公告)号	KR100563075B1	公开(公告)日	2006-03-24
申请号	KR1020050130617	申请日	2005-12-27
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	KWON SOON KI 권순기 KIM YUN HI 김윤희 SHIN DONG CHEOL 신동철 KIM DONG HYUN 김동현 LEE JUNG HYUN 이정현 YU HAN SUNG 유한성		
发明人	권순기 김윤희 신동철 김동현 이정현 유한성		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 Y10S428/917 Y02B20/181		
其他公开文献	KR1020060011930A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供发光效率优异的蓝色发光化合物，含有该化合物的有机电致发光器件，以及使用该化合物的显示装置。组成：发光化合物由式2表示，其中Ar1至Ar7是化学键，或取代或未取代的苯基，萘，蒽，二苯基蒽，菲，茚，ace，联苯，芴，咔唑，噻吩，吡啶，恶二唑，恶唑，三唑，苯并噻吩，二苯并咪唑或噻二唑基；B是化学键，或 - (R6) C (R7) - 或 - (R8) Si (R9) -；R1-R10独立地为H，亚乙氧基，C1-C20烷基，芳基，三甲基甲硅烷基或三甲基甲硅烷基芳基。k1和k2独立地为0或1；0 < l < 1, 0 < m < 1且l + m = 1；和n是10-200的整数。©KIPO 2006

