(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2002년09월05일
(11) 등록번호 10-0351234
(24) 등록일자 2002년08월21일

(21) 출원번호 10-2001-0054417
(22) 출원일자 2001년09월05일

(65) 공개번호 특2002-0020204
(43) 공개일자 2002년03월14일

(30) 우선권주장 1020000052756 2000년09월06일 대한민국(KR)

(73) 특허권자 주식회사 비스톰
경기도 성남시 분당구 야탑동 151 분당테크노파크 D동 503-2호

(72) 발명자 박종욱
경기도 성남시 분당구 하탑동 517 탑마을 612동 1403호

(74) 대리인 유미특허법인

심사관 : 최성근

(54) 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물 및 이를 포함하는유기 전계 발광소자

요약

본 발명은 유기 전계 발광소자의 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층 모두에 적용될 수 있는 저분자 발색 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물은 발색단이자 전자 주게 성분인 카바졸과, 발광 영역을 조절할 수 있는 스틸벤기를 포함한다. 또한 본 발명의 저분자 발색 화합물은 발광효율을 개선하기 위하여 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌, 페릴렌, 카바졸 및 그 유도체, 쿠마린계 화합물, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란을 도핑제로 함께 사용할 수 있다.

대표도

도 8

색인어

유기EL,저분자발색화합물,카바졸,스틸벤,청색발광,도핑제,고효율발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)에 대한 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 유기 전계 발광소자 구성도를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 4,4'-디카바졸릴 스틸벤의 PL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 ITO 양극, PEDOT 버퍼층, 4,4'-디카바졸릴 스틸벤 발광층, LiF 층 및 Al 음극을 포함하는 발광 다이오우드(ITO/PEDOT/DCS/LiF/Al)의 EL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 ITO 양극, PEDOT 버퍼층, 4,4'-디카바졸릴 스틸벤 발광층, LiF 층 및 Al 음극을 포함하는 발광 다이오우드(ITO/PEDOT/DCS/LiF/Al)의 Ⅰ-Ⅴ 특성을 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 ITO 양극, PEDOT 버퍼층, 디카바졸릴 아조벤젠이 도핑된 4,4'-디카바졸릴 스틸벤 발광층, LiF 층 및 Al 음극을 포함하는 발광 다이오우드(ITO/PEDOT/DCS-DCAB/LiF/Al)의 EL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 ITO 양극, PEDOT 버퍼층, 플루오레닐디아세틸렌이 도핑된 4,4'-디카바졸릴 스틸벤 발광층, LiF 층 및 Al 음극을 포함하는 발광 다이오우드(ITO/PEDOT/DCS-FDA/LiF/Al)의 EL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 8은 본 발명의 실시예 8에 따라 제조된 ITO 양극, PEDOT 버퍼층, 카바졸이 도핑된 4,4'-디카바졸릴 스틸벤 발광층, LiF 층 및 Al 음극을 포함하는 발광 다이오우드(ITO/PEDOT/DCS-CVZ/LiF/Al)의 EL 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

〈도면의 주요부분에 대한 부호의 설명〉

1: ITO 양극 2: 버퍼층

3: 정공 수송층 4: 발광층

5: 전자 수송층 6: LiF 층

7: 알루미늄 음극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 전계 발광 소자용 발색 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자(Organic Electroluminescene Display)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 전계 발광 소자(EL Display)의 발광층, 전자 수송층 및 정공(hole) 수송층 모두에 적용될 수 있는 저분자 발색 화합물 및 이를 포함하는 고효율의 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[종래기술]

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescene Display: ELD), 전기 발광 다이오우드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널 (Plazma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 발광 다이오우드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오우드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak Co.)에서 알루미나 퀴논(alumina quinone)이라는 π-공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자의 연구가 활발해졌다. 유기물의 경우 합성 경로가 간단하여 다양한 형태의 물질 합성이 용이하여 칼라 튜닝(color tuning)이 가능한 장점을 가지고 있는 반면 기계적 강도가 낮아 열에 의한 결정화가 일어나는 단점이 있다.

전계 발광 소자에 사용되는 유기 재료로는 저분자 유기 재료와 고분자 유기 재료로 나뉘어진다. 저분자 유기 재료로는 디아민, N,N'-비스-(4-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘(N,N'-bis-(4-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine; TPD) 등 디아민 유도체, 페릴렌 테트라카르복실산 유도체, 옥사디아졸 유도체, 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔(TPB) 등이 있다.

유기 발광 소자의 경우 박막 제조방법으로 증착법이 사용되고 있기 때문에 저분자 화합물을 적용하는 것이 고분자 화합물을 적용하는 것보다 균일한 박막을 얻을 수 있으며 휘도와 발광효율이 우수하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 전계 발광 소자의 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층 모두에 적용될 수 있는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 낮은 전압에서 구동되며, 다양한 색상 구현이 가능하고, 응답속도가 빠른 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

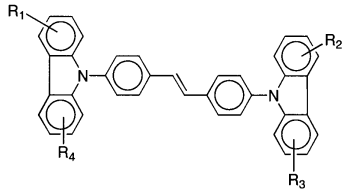
발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여 전자를 공여하는 카바졸(carbazole; CVZ), 카바졸 유도체 또는 방향족 아민계 유사체가 양쪽에 위치하고 발광영역을 조절하는 스틸벤기가 중앙에 위치하는 저분자 발색 화합물을 제공한다.

본 발명은 또한 발광층, 정공 수송층 또는 전자수송층 중 어느 하나 또는 이들 모두에 상기 저분자 발색 화합물을 적용한 전계 발광 소자를 제공한다.

본 발명의 저분자 발색 화합물은 전계 발광(EL) 소자의 발광층, 정공 수송층 및 전자 수송층에 모두 적용될 수 있는 유기 화합물이다. 상기 화합물은 전자를 공여하는 카바졸, 카바졸 유도체 또는 방향족 아민계 유사체, 및 발광영역을 조절하는 스틸벤기를 포함한다. 양쪽에 카바졸, 그의 유도체 또는 방향족 아민계 유사체가 위치하고 중앙에 스틸벤기가 위치하는 카바졸-스틸벤기-카바졸기의 구성을 갖는다. 이들 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1의 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS) 또는 이의 카바졸기에 치환기를 가지는 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS) 유도체가 있다.

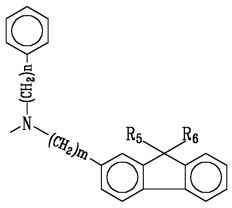
화학식 1



상기 식에서 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수가 1 내지 12의 지방족 알킬기, 분지쇄 알킬기, 탄소수 5 내지 24의 고리형 알킬기, 탄소수 4 내지 14의 방향족기(aromatic group)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 상기 방향족기는 1개 이상의 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐, R'_3Si(R'는 탄소수 1 내지 12의 알킬기), 탄소수 1 내지 12의 알콕시, 지방족 아민 및 방향족 아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 치환기를 가진다.상기 발색 화합물의 치환기는 결정화도, 열적 안정성, 용해성 등 필요한 물성을 얻기 위하여 조절될 수 있다.

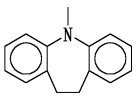
또한, 본 발명의 저분자 발색 화합물로는 전자를 공여하는 카바졸이 양쪽에 위치하고 발광영역을 조절하는 스틸벤기가 중앙에 위치하는 상기 카바졸-스틸벤기-카바졸기의 구성을 갖는 화합물에서 카바졸기 대신에 방향족 아민계 유사체가 스틸벤기에 결합된 화합물이 사용될 수도 있다. 상기 방향족 아민계 유사체의 예로는 하기 화학식 2 내지 15로 이루어진 군에서 선택되는 작용기가 있다. 이들은 스틸벤기에 대칭 또는 비대칭으로 연결될 수 있으며, 오르토, 메타, 또는 파라 위치에 결합될 수 있다.

화학식 2

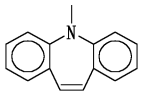


상기 식에서 R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, m 및 n은 0 내지 6의 정수이다.

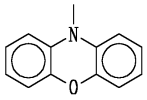
화학식 3



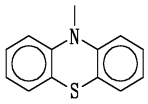
화학식 4



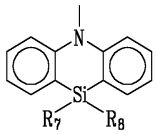
화학식 5



화학식 6

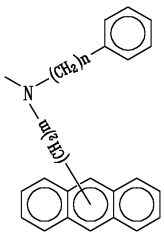


화학식 7



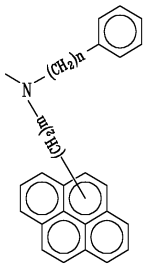
상기 식에서 R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기, 바람직하게는 F, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된다.

화학식 8



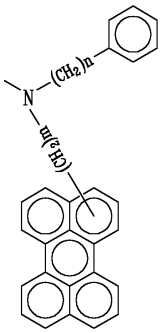
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수이다.

화학식 9



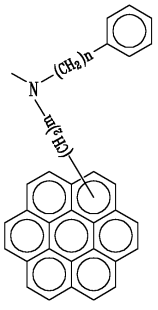
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수이다.

화학식 10



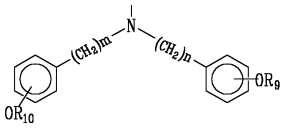
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수이다.

화학식 11



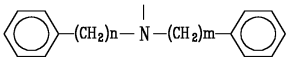
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수이다.

화학식 12



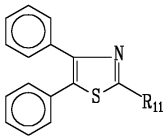
상기 식에서 R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 더 바람직하게는 페닐기이고, m 및 n은 0 내지 6의 정수이다.

화학식 13



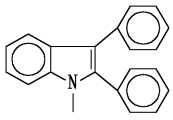
상기 식에서 m 및 n은 1 내지 6의 정수이다.

화학식 14



상기 식에서 R_{11} 은 수소, F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기, 바람직하게는 F, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된다.

화학식 15

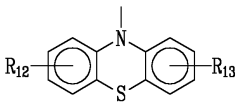


상기 화학식 2 내지 15의 방향족 아민계 유사체의 방향족 고리에 존재하는 적어도 하나의 수소는 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기, 바람직하게는 F, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 할로알

킬기, 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환될 수 있다.

이러한 치환기를 가지는 방향족 아민계 유사체의 예로는 상기 화학식 6의 방향족 고리에 치환기를 가지는 하기 화학식 16의 화합물이 있다:

화학식 16

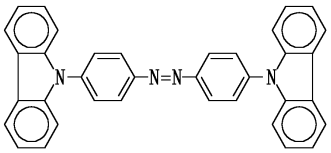


상기 식에서 R_{12} 는 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기이고, 더 바람직하게는 CF_3 이고, R_{13} 은 수소, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기이다.

본 발명의 저분자 발색 화합물은 공액 이중결합을 가지는 유기 화합물과 같은 도핑제와 함께 혼합되어 사용될 수도 있다. 상기 도핑제는 공액 이중결합을 갖는 유기 화합물로서 피도핑 물질보다 에너지갭이 적어 최대 파장치가 피도핑 물질보다 적고 에너지 전이가 잘되며 발색단 특성을 갖는 물질이다. 상기 도핑제로는 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 페릴렌(perylene), 카바졸, 카바졸 유도체, 쿠마린계 화합물 및 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulodinyl-9-enyl)-4H-pyran; DCJT)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이 사용될 수 있다.

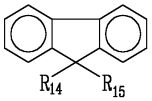
상기 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB)은 하기 화학식 17을 가진다:

화학식 17



상기 플루오레닐디아세틸렌(FDA)은 하기 화학식 18을 가진다:

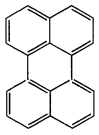
화학식 18



상기 식에서 R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 24의 방향족 고리(aromatic ring), 탄소수 5 내지 24의 사이클로 알칸, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

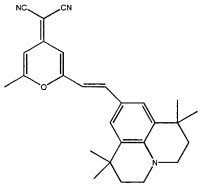
상기 페릴렌은 하기 화학식 19를 가진다:

화학식 19



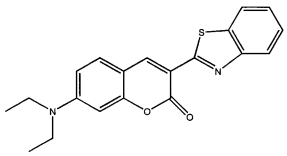
상기 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란은 하기 화화식 20을 가진다:

화학식 20



상기 쿠마린계 화합물로는 하기 화학식 21을 가지는 쿠마린 6(exciton사 제품)가 바람직하게 사용될 수 있다.

화학식 21



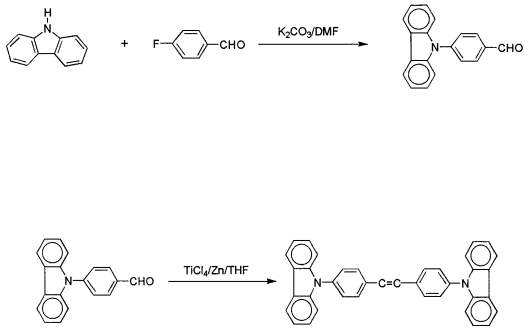
상기 도핑제는 결정화도, 열적 안정성, 용해성 등 필요한 물성을 얻기 위하여 하나 이상의 치환기를 가지도록 할 수 있다.

디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 페릴렌(perylene), 카바졸 및 카바졸 유도체는 블루 도핑제(blue dopant)로, 쿠마린계 화합물은 그린 도핑제(green dopant)로, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란은 레드 도핑제(red dopant)로 사용된다. 상기 도핑제중 하나 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

상기 도핑제의 사용량은 저분자 발색 화합물의 양에 대하여 0.1 내지 30 중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 5 내지 30 중량%로 사용하는 것이 더 바람직하고, 5 내지 10 중량%로 사용되는 것이 가장 바람직하다.

상기 화학식 1의 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)은 합성과정은 하기 반응식 1에서 보는 바와 같이 a) 카바졸과 4-플루오르 벤즈알데하이드를 포타슘카보네이트/디메틸포름아마이드 존재하에 반응시켜 생성된 4-카바졸릴 벤즈알데하이드를 제조하는 단계; 및 b) 상기 테트라클로로티타늄과 아연 금속하에 테트라하이드로퓨란 용매를 사용하여 4-카바졸릴 벤즈알데하이드를 반응시켜 4,4'-디카바졸릴 스틸벤을 합성하는 단계를 포함한다.

반응식 1



상기 합성방법 이외에도 다음의 합성법에 의해서도 4,4'-디카바졸릴 스틸벤을 합성할 수도 있다. 이러한 합성공정은 a) 1,2-디클로로에틸렌과 n-알킬리튬을 용매하에서 반응시켜 얻은 반응 생성물에 트리(n-부틸)주석 할라이드를 첨가하여 반응시키는 단계; b) 상기 a) 단계의 반응액에 트리(n-부틸)주석 하이드라이드와 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 첨가하고 반응시켜 트랜스-1,2-비스(트리-n-부틸스태닐)에틸렌을 제조하는 단계; c) 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐, 디페닐포스피노페로센, NaO-t-부틸 및 1,4-디브로모벤젠을 용매에 녹이고 카바졸과 반응시켜 1-(9-N-카바졸릴)-4-브로모벤젠을 제조하는 단계; 및 d) 상기 b) 단계에서 제조된 트랜스-1,2-비스(트리-n-부틸스태닐)에틸렌과 c) 단계에서 제조된 1-(9-N-카바졸릴)-4-브로모벤젠을 용매에 용해시킨 후 테트라(트리페닐포스파인)팔라듐($Pd(PPh_3)_4$)과 반응시켜 4,4'-디카바졸릴 스틸벤을 제조하는 단계를 포함한다.

그리고 마지막 방법으로는 울만 커플링 반응(Ullmann coupling reaction)을 이용한 것으로 4,4-디브로모스틸벤, 카바졸, 활성화된 Cu, 포타슘 카보네이트, 18-크라운-6을 유기용매에 녹인 뒤 2 내지 3일 반응시켜 제조될 수도 있다.

본 발명에 따른 상기 저분자 발색 화합물은 일함수가 큰 ITO(산화인듐주석)로 되어 있는 정공을 주입하는 양극과 알루미늄, 리튬플루오라이드/알루미늄, 구리, 은, 칼슘, 금, 마그네슘 등과 같은 다양한 일함수의 금속 및 마그네슘과 은의 합금, 알루미늄과 리튬의 합금으로 되어 있는 전자를 주입하는 음극 사이에 적용된다.

[실시예]

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[4,4'-비스[카바졸릴-(9)]-스틸벤의 제조 방법 1]

100 ㎖의 플라스크에 10 g(60 mmol)의 카바졸(Aldrich사 제품)과 7.425 g(60 mmol)의 4-플루오로 벤즈알데하이드(Aldrich사 제품)를 넣은 다음 이 혼합물에 16.5 g의 2배 당량의 포타슘 카보네이트를 넣고 디메틸포름아마이드 용매하에 환류(reflux)하며 교반하였다. 반응이 진행됨을 TLC로 점검하여 컬럼 크로마토그래피로 결과물을 분리하고 생성된 4-카바졸릴 벤즈알데하이드를 2배 당량의 테트라클로로티타늄과 2배 당량의 아연 금속하에 건조된 테트라하이드

로퓨란 용매하에서 6시간 동안 환류(reflux)하며 교반하였다. 생성된 결과물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하고 톨루엔에서 재결정을 추출하여 순수한 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)을 얻었다. 최종 생성물의 수율은 80% 이상이었고 매우 안정된 형태를 보였다.

실시예 2

[4,4'-비스[카바졸릴-(9)]-스틸벤의 제조 방법 2]

(1) 트랜스-1,2-비스(트리-n-부틸스태닐)에틸렌(Trans-1,2-bis(tri-n-butyl stannyl)ethylene)의 합성

100 ㎖의 쉘렝크(schlenk) 플라스크에 1,2-디클로로에틸렌 3.2 ㎖(41.7 mmol)과 약 40 ㎖의 건조 THF를 넣고 온도를 -78 ℃로 냉각시킨 뒤 1.6 M의 n-부틸리튬(n-BuLi) 51.5 ㎖ (82.4 mmmol)를 천천히 떨어뜨렸다. 이때, 용액은 엷은 핑크색을 띠었다. n-부틸리튬을 떨어뜨린 후 이 용액을 천천히 상온까지 방치하였다. 약 1 시간 뒤 다시 온도를 - 78 ℃로 재냉각시킨 후 트리(n-부틸)주석 클로라이드(tri(n-butyl)tin chloride) 11.18 ㎖(41.2 mmol)를 첨가한 후 1시간 교반시킨 뒤 약 1 cc의 메틸요오다이드를 첨가하고 1시간 더 교반시켰다. 이를 0.01 torr, 100 내지 150 ℃에서 진공증류하여 얻은 이 화합물에 12.81 g(36.3 mmol)에 트리(n-부틸)주석 하이드라이드 21.3 g(73.2 mmol)과 0.13 g의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 함께 넣고 약 90 ℃에서 약 4시간 교반한 뒤 진공 증류를 통해 최종 화합물을 분리하였다. 수율은 70 %이었다.

(2) 1-(9-N-카바졸릴)-4-브로모벤젠의 합성

$Pd_2(DBA)_3$ 0.054 g[0.015 당량, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐], 디페닐포스피노페로센(Diphenylphosphino ferrocene; DPPF) 0.049 g(0.0225 당량), NaO-t-Bu 0.57 g(1.5 당량)과 1,4-디브로모벤젠 2.8 g(3 당량)을 톨루엔 40 내지 50 ㎖에 녹인 뒤 20 내지 30 분간 교반시킨 뒤 100 ℃ 근처에서 카바졸 0.66 g(1 당량)을 넣었다. 환류조건에서 2 내지 3일 동안 반응시켰다. 모든 시약은 질소 분위기에서 전달(transfer)하였다. 반응은 TLC로 모니터링하여 카바졸이 모두 사라졌을 때 온도를 낮추고 다량의 MeOH에 분사시킨 후 여과하고 건조시킨 뒤 실리카-겔 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

(3) [4,4'-비스[카바졸릴-(9)]-스틸벤]의 합성

1-(9-N-카바졸릴)-4-브로모벤젠 2 당량과 트랜스-1,2-비스(트리-N-부틸스태닐)에틸렌 1 당량을 톨루엔에 용해시킨 뒤 3 mol%의 $Pd(PPh_3)_4$를 첨가하고 그 반응 혼합물을 탈가스(degasing)하였다. 부드러운 환류조건에서 1 내지 2일 정도 반응시켰다. 모든 시약은 질소 분위기에서 전달하였다. 반응은 TLC로 모니터링하며 카바졸이 모두 사라졌을 때 온도를 낮추고 다량의 MeOH를 분사시킨 후 여과하고 건조시킨 뒤 실리카-겔 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

실시예 3

[4,4'-비스[카바졸릴-(9)]-스틸벤의 제조 방법 3]

울만 커플링 반응(Ullmann coupling reaction)을 통해 합성하였다.

4,4-디브로모스틸벤 0.0312 mol, 카바졸 0.0625 mol, 활성화된 Cu 0.0625 mol, 포타슘 카보네이트 0.0248 mmol, 18-크라운-6 1.88 mmol을 약 300 내지 400 ㎖의 1,2-디클로로벤젠에 녹인 뒤 180 ℃에서 2 내지 3일 반응시켰다. 모든 시약은 질소 분위기에서 전달하였다. 반응은 TLC로 모니터링하고 건조시킨 뒤 실리카-겔 크로마토그래피를 통해 정제하였다.

발색 화합물의 구조 확인

실시예 1의 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)의 구조를 확인하기 위하여 ^{1}H-NMR 스펙트럼 측정하여 도 1에 도시하였다. 원소 분석 측정결과는 다음과 같다.

원소 분석 C_{38} H_{26} N_2 : 이론치 C, 89.41; H, 5.1; N, 5.49 : 결과치 C, 89.38; H, 5.11; N, 5.51

전계 발광 소자의 제조

실시예 4

도 2는 전계 발광소자의 구조를 나타내는 것으로 유리 기판 위에 양전극으로 ITO(1) 층을 형성한다. 상기 기판으로는 유리 이외에 플라스틱, 석영, 세라믹 또는 실리콘 등과 같은 물질이 사용될 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 ITO 층 위에 ITO의 표면을 보상해주며 정공의 주입과 흐름을 도와주기 위한 버퍼(buffer) 층(2)을 형성시킬 수 있다. 버퍼(buffer)로 사용되는 물질은 고분자 물질로는 도핑된 폴리아닐린(PANI)과 도핑된 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)을 사용하고 저분자 물질은 alpha-CuPc를 사용할 수 있다. PANI와 PEDOT는 스핀 코팅(spin coating) 방법으로 두께가 20 nm 내지 150 nm 범위의 박막을 만들고 alpha-CuPc는 진공 증착으로 두께 20 nm 내지 100 nm 범위의 박막을 만든다. 실시예 1에 따라 제조된 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)을 ITO/버퍼층 위에 또는 ITO/버퍼/정공 수송층(HTL)(3)(예; TPD 또는 TPD 유도체 : 두께 20 nm 내지 100 nm 범위) 위에서 1×10^{-6} torr 진공 조건하에 0.5 Å/초의 속도로 진공 증착시켜 4 ㎟의 면적 및 300 내지 1000 Å의 두께를 가지는 발광층(4)을 형성시켰다. 이 박막 위에 같은 방법으로 전자수송층(ETL)(5)(예; Alq_3 혹은 Bu-PBD : 두께 5 nm 내지 80 nm 범위)과 전자 주입을 돕는 LiF(6)(0.5 nm)와 음극용 알루미늄 금속(100 nm)(7)을 진공 증착시켜 발광 다이오우드를 제조하였다. 증착시 막 두께 및 막의 성장 속도는 막 두께 모니터를 이용하여 조절하였다. 광학현미경과 전자현미경으로 조사해 본 결과 발색 화합물의 발광층은 우수한 필름 표면 특성을 나타내었다.

실시예 5

발광 다이오우드의 발광층 제조시 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)와 DCS를 기준으로 5 중량%의 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB)을 함께 증착하여 DCS-DCAB 발광층을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 발광 다이오우드를 제조하였다.

실시예 6

발광 다이오우드의 발광층 제조시 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)과 DCS를 기준으로 5 중량%의 플루오레닐디아세틸렌(FDA)을 함께 증착하여 DCS-FDA 발광층을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 발광 다이오우드를 제조하였다.

실시예 7

발광 다이오우드의 발광층 제조시 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)과 DCS를 기준으로 5 중량%의 페릴렌(Perylene)을 함께 증착하여 DCS-페릴렌 발광층을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 발광 다이오우드를 제조하였다.

실시예 8

발광 다이오우드의 발광층 제조시 4,4'-디카바졸릴 스틸벤(DCS)과 DCS를 기준으로 5 중량%의 카바졸을 함께 증착하여 DCS-CVZ 발광층을 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 발광 다이오우드를 제조하였다.

전계 발광 소자의 특성 조사

상기 4,4'-디카바졸릴 스틸벤의 PL 스펙트럼은 도 3에 나타내었고, 실시예 4에 따라 제조된 발광 다이오우드의 EL 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. UV-vis 스펙트럼에 의하면 380 nm에서 흡광 밴드를 보였으며 이 밴드는 컨쥬게이트된 이중 결합의 π→π* 전이에 의한 것으로 보인다. PL 및 EL 스펙트럼에 의하면 들뜸 파장(excitation wavelength)이 380 nm인 경우 발광색의 최대 파장은 423 nm로 남색 계열의 청색 파장을 나타내었다. 이것은 2.93 eV의 양자 에너지에 해당된다.

또한 실시예 4의 발광 다이오우드에 전기장을 걸어주어 I-V 특성을 측정하였다. 실시예 1의 화합물을 발광층(600 Å)으로 적용시킨 발광 다이오우드(ITO/PEDOT/DCS/LiF/Al)의 Ⅰ-Ⅴ 특성을 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5의 곡선에서 전형적인 다이오우드 Ⅰ-Ⅴ 특성을 보여주며 턴-온(turn-on) 전압은 발광층의 두께가 600 Å인 경우 4 V이었고 최대 휘도는 7,000 cd/㎡이었다. 즉 종래에 사용되는 일반 발색 화합물보다 턴온 전압이 낮았으며, 높은 휘도를 나타내었다.

DCS 발색 화합물 증착시 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB) 도핑제를 함께 증착하여 발광층을 형성한 실시예 5의 ITO/PEDOT/DCS-DCAB/LiF/Al 발광 다이오우드의 EL 스펙트럼을 도 6에 도시하였다. 도핑제로서 플루오레닐디아세틸렌(FDA)을 사용한 실시예 6의 ITO/PEDOT/DCS-FDA/LiF/Al 발광 다이오우드의 EL 스펙트럼을 도 7에 도시하였다. 도핑제로서 카바졸을 사용한 실시예 8의 ITO/PEDOT/DCS-CVZ/LiF/Al 발광 다이오우드의 EL 스펙트럼을 도 8에 도시하였다. 이들 소자들은 최대 휘도가 10,000 내지 20,000 cd/㎡ 정도로의 높은 휘도 상승을 나타내어 고효율용 다층막 EL 소자에 응용 가능함을 보여주었다.

비교예 1

종래의 저분자 발색 화합물로 사용되고 있는 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔(TPB)을 ITO 양극과 Al 음극 사이에 넣고 전기장을 걸어주어 발광 다이오우드 특성을 측정하였다. 발광색의 최대 파장은 460 nm로 청색 파장을 나타내었고 발광층의 두께를 600 Å으로 제조한 경우 턴-온 전압은 10 V이었고 휘도는 5000 cd/㎡이었다.

발명의 효과

본 발명의 전계 발광 소자용 유기 화합물은 전자 주게 부분인 카바졸과 이 발광영역을 조절할 수 있는 스틸벤기를 포함하고 있어 발광층, 정공 수송층, 및 전자 수송층 모두에 적용될 수 있다. 상기 저분자 발색 화합물을 전계 발광 소자에 적용할 경우 낮은 전압에서 청색 발광이 구동될 수 있다. 또한 공액 이중 결합을 갖는 유기 화합물로서 피도핑 물질보다 에너지갭이 적어 최대 파장치가 피도핑제보다 적고 에너지 전이가 잘되며 발색단 특성을 갖는 도핑제를 도핑하여 낮은 에너지로의 다양한 색상 구현이 가능하고, 휘도와 발광 효율이 우수하게 증가시킬 수 있다.

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

(57) 청구의 범위

청구항 1.

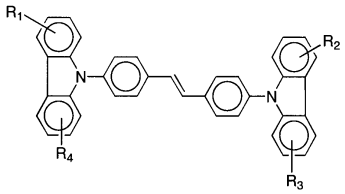
(삭제)

청구항 2.

(정정)

전자를 공여하는 카바졸 또는 카바졸 유도체가 양쪽에 위치하고, 발광영역을 조절할 수 있는 스틸벤기가 중앙에 위치하는, 하기 화학식 1로 나타내어지는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물:

화학식 1



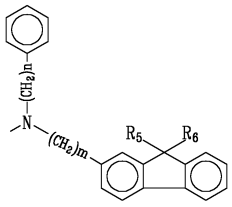
상기 식에서 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 12의 지방족 알킬기, 분지쇄 알킬기, 탄소수 5 내지 24의 고리형 알킬기, 탄소수 4 내지 14의 방향족기(aromatic group)로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 여기에서 상기 방향족기는 1개 이상의 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐, R'_3Si(R'은 탄소수 1 내지 12의 알킬기), 탄소수 1 내지 12의 알콕시, 지방족 아민 및 방향족 아민으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나임.

청구항 3.

(정정)

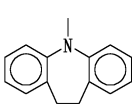
전자를 공여하는 방향족 아민계 유사체가 양쪽에 위치하고, 발광영역을 조절할 수 있는 스틸벤기가 중앙에 위치하고, 상기 방향족 아민계 유사체가 하기 화학식 2 내지 15로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 작용기인 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물:

화학식 2

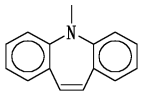


상기 식에서 R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, m 및 n은 0 내지 6의 정수임,

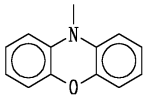
화학식 3



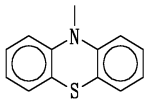
화학식 4



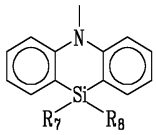
화학식 5



화학식 6

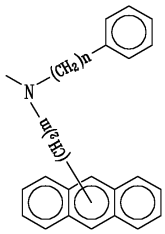


화학식 7



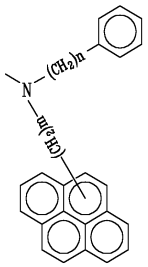
상기 식에서 R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택됨,

화학식 8



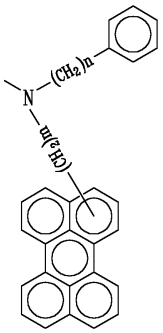
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수임,

화학식 9



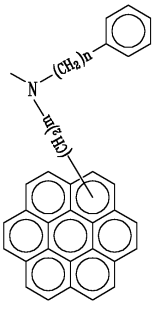
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수임,

화학식 10



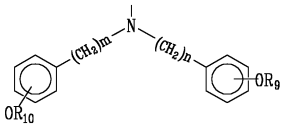
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수임,

화학식 11



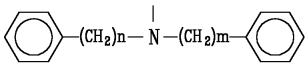
상기 식에서 m 및 n은 0 내지 6의 정수임,

화학식 12



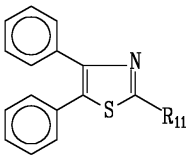
상기 식에서 R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, m 및 n은 0 내지 6의 정수임,

화학식 13



상기 식에서 m 및 n은 1 내지 6의 정수임,

화학식 14



상기 식에서 R_{11} 은 수소, F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택됨,

화학식 15

 .

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 화학식 2 내지 15를 가지는 방향족 아민계 유사체의 방향족 고리가 F, Cl, Br, 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 1 내지 12의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 치환기를 가지는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물.

청구항 5.

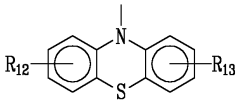
제4항에 있어서, 상기 화학식 2 내지 15를 가지는 방향족 아민계 유사체의 방향족 고리가 F, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 1 내지 6의 할로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 치환기를 가지는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물.

청구항 6.

(정정)

제4항에 있어서, 상기 치환기를 가지는 방향족 아민계 유사체가 하기 화학식 16을 가지는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물:

화학식 16



상기 식에서 R_{12} 는 탄소수 1 내지 12의 할로알킬기이고, R_{13} 은 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기임.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 R_{12} 는 CF_3 이고, R_{13} 은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 6 내지 18의 아릴옥시기인 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물.

청구항 8.

제3항에 있어서, 상기 방향족 아민계 유사체가 스틸벤기에 대칭 또는 비대칭으로 결합되어 있는 화합물인 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물.

청구항 9.

(정정)

제2항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 따른 저분자 발색 화합물이 발광층, 정공 수송층, 또는 전자 수송층 중 적어도 하나에 적용되는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

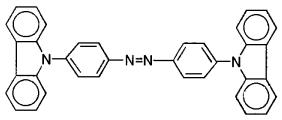
(정정)

제2항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 따른 저분자 발색 화합물 및 공액 이중 결합을 갖는 유기 화합물로서 피도핑 물질보다 에너지갭이 적어 최대 파장치가 상기 발색 화합물보다 적고 에너지 전달이 잘되며 발색단 특성을 갖는 도핑제를 포함하는 유기 전계 발광 소자.

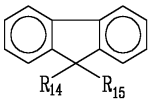
청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 도핑제는 하기 화학식 17의 디카바졸릴 아조벤젠(DCAB), 하기 화학식 18의 플루오레닐디아세틸렌(FDA), 하기 화학식 19의 페릴렌(perylene), 카바졸, 카바졸 유도체, 쿠마린계 화합물 및 하기 화학식 20의 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄로디닐-9-에닐)-4H-피란으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 유기 전계 발광 소자:

화학식 17

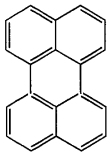


화학식 18

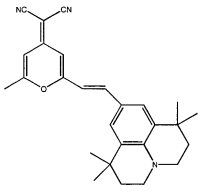


상기 식에서 R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 24의 방향족 고리(aromatic ring), 탄소수 5 내지 24의 사이클로 알칸, 및 아세틸기로 이루어진 군에서 선택되는 것임,

화학식 19



화학식 20



청구항 12.

제10항에 있어서,

상기 도핑제의 사용량은 발색 화합물을 기준으로 0.1 내지 30 중량%인 유기 전계 발광 소자.

청구항 13.

(삭제)

청구항 14.

(삭제)

청구항 15.

(삭제)

청구항 16.

디카바졸릴 스틸벤, 및 카바졸 또는 카바졸 유도체 도핑제를 포함하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 17.

a) 카바졸과 4-플루오르 벤즈알데하이드를 포타슘카보네이트/디메틸포름아마이드 존재하에 반응시켜 생성된 4-카바졸릴 벤즈알데하이드를 제조하는 단계; 및

b) 상기 테트라클로로티타늄과 아연 금속하에 테트라하이드로퓨란 용매를 사용하여 4-카바졸릴 벤즈알데하이드를 반응시켜 디카바졸릴 스틸벤을 제조하는 단계

를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물의 제조방법.

청구항 18.

a) 1,2-디클로로에틸렌과 n-알킬리튬을 용매하에서 반응시켜 얻은 반응 생성물에 트리(n-부틸)주석 할라이드를 첨가하여 반응시키는 단계;

b) 상기 a) 단계의 반응액에 트리(n-부틸)주석 하이드라이드와 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 첨가하고 반응시켜 트랜스-1,2-비스(트리-n-부틸스태닐)에틸렌을 제조하는 단계;

c) 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐, 디페닐포스피노페로센, NaO-t-부틸 및 1,4-디브로모벤젠을 용매에 녹이고 카바졸과 반응시켜 1-(9-N-카바졸릴)-4-브로모벤젠을 제조하는 단계; 및

d) 상기 b) 단계에서 제조된 트랜스-1,2-비스(트리-n-부틸스태닐)에틸렌과 c) 단계에서 제조된 1-(9-N-카바졸릴)-4-브로모벤젠을 용매에 용해시킨 후 테트라(트리페닐포스파인)팔라듐($Pd(PPh_3)_4$)과 반응시켜 디카바졸릴 스틸벤을 제조하는 단계

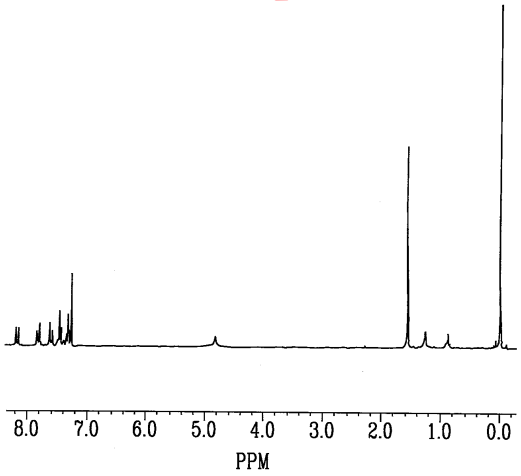
를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물의 제조방법.

청구항 19.

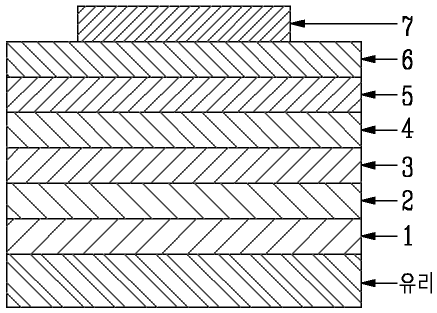
4,4-디브로모스틸벤, 카바졸, 활성화된 Cu, 포타슘 카보네이트, 18-크라운-6을 유기 용매하에서 반응시켜 디카바졸릴 스틸벤을 제조하는 단계를 포함하는 유기 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물의 제조방법.

도면

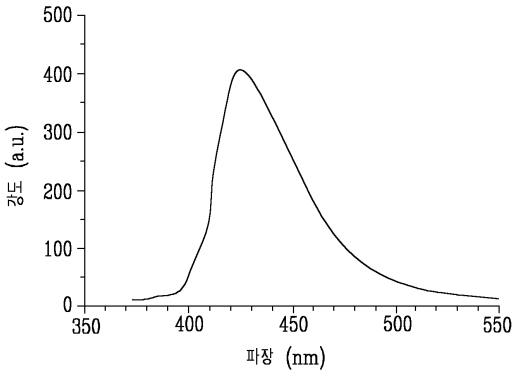
도면 1



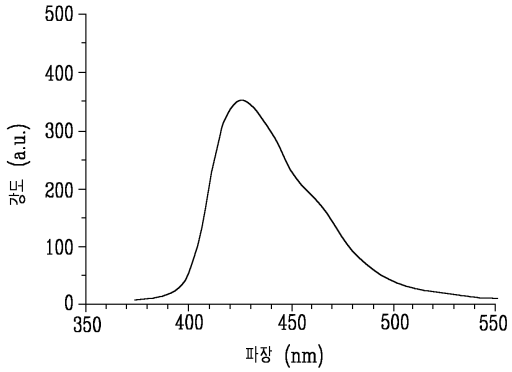
도면 2



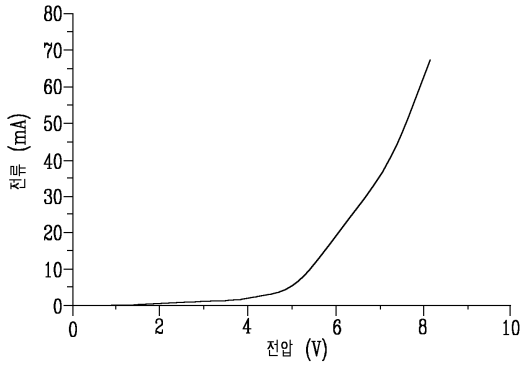
도면 3



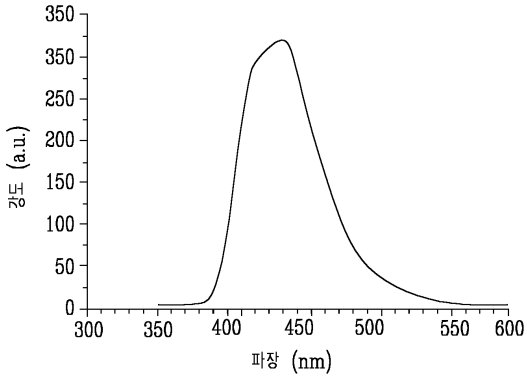
도면 4


500
400
300
200
100
0
강도 (a.u.)
350
400
450
500
550
파장 (nm)

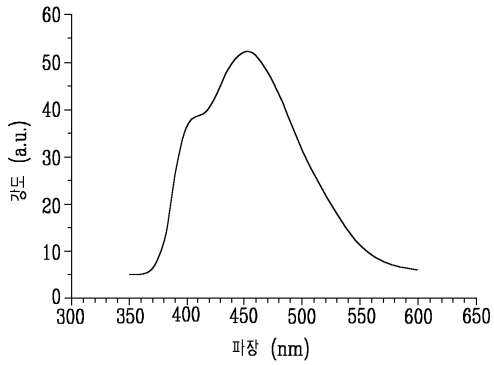
도면 5


80
70
60
50
40
30
20
10
0
전류 (mA)
0
2
4
6
8
10
전압 (V)

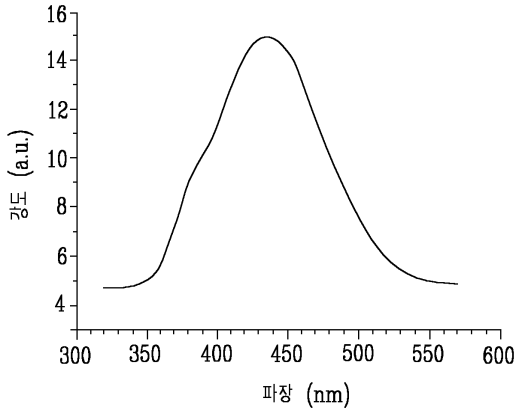
도면 6


350
350
250
200
150
100
50
0
강도 (a.u.)
300
350
400
450
500
550
600
파장 (nm)

도면 7


60
50
40
30
20
10
0
강도 (a.u.)
300
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

도면 8


16
14
12
10
8
6
4
강도 (a.u.)
300
350
400
450
500
550
600
파장 (nm)

专利名称(译)	用于电致发光器件的低分子量着色化合物和含有它们的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100351234B1	公开(公告)日	2002-09-05
申请号	KR1020010054417	申请日	2001-09-05
[标]申请(专利权)人(译)	威士通股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	汤姆服务有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	汤姆服务有限公司		
[标]发明人	PARK JONG WOOK 박종욱		
发明人	박종욱		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C09K9/02 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D209/86 C09K9/02 H01L51/0051 H01L51/006 H01L51/0064 H01L51/0065 H01L51/0069 H01L51/0073 H01L51/0094 H01L51/5012		
代理人(译)	专利法的优美		
优先权	1020000052756 2000-09-06 KR		
其他公开文献	KR1020020020204A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供低分子量的彩色显影化合物，可应用于电致发光显示器（ELD）的发光层，空穴传输层和电子传输层，以及低压操作的有机ELD组成：低分子量的显色化合物（式1）含有咔唑，咔唑衍生物或芳香胺类似物作为电子给体和能够控制发光的二苯乙烯基团区。并且有机ELD含有显色化合物和选自二咔唑基偶氮苯，芴基二乙炔，二萘嵌苯，咔唑，咔唑衍生物，香豆素化合物和4-（二氰基亚甲基）-2-甲基-6-的掺杂剂（-1,1,7,7- tetramethyljulodinyl -9-烯基）-4H-吡喃。在该式中，R1至R4独立地为氢，C1-C12脂族烷基，支链烷基，C5-C24环烷基和C4-C14芳族基团。©KIPO 2002