(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/06

(45) 공고일자 2003년01월10일
(11) 등록번호 10-0367719
(24) 등록일자 2002년12월27일

(21) 출원번호 10-2000-0042745
(22) 출원일자 2000년07월25일

(65) 공개번호 특2002-0008707
(43) 공개일자 2002년01월31일

(73) 특허권자 학교법인 포항공과대학교
경북 포항시 남구 효자동 산31번지

(72) 발명자 이문호
경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과
안흥근
경상북도칠곡군왜관읍매원3리718번지
김재중
경상북도안동시태화동672-7

(74) 대리인 이영필
최흥수
박영일

심사관 : 최성근

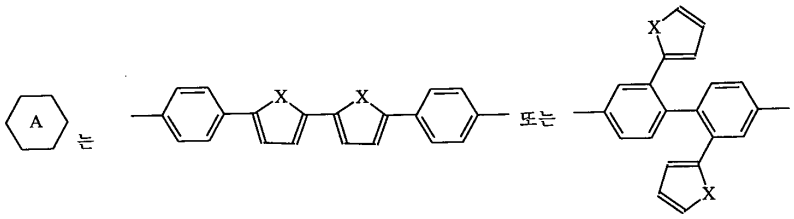
(54) 청색 발광 화합물, 그 제조방법 및 이를 채용하고 있는표시소자

요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물 및 그 제조방법 및 이 청색 발광 화합물을 채용하고 있는 표시소자를 제공한다.

화학식 1

상기식중,



이고, X는 -O-, -S-, -NH-, -NCH$_3$-, -NCH$_2$CH$_3$-, -NCH$_2$(CH$_2$)$_n$CH$_3$-, -NCOOCH$_3$-이고, n은 1 내지 20의 정수이고, Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 화학식 1의 화합물은 청색 영역의 형광을 방출하는 물질로서, 이 물질은 유기 전자발광소자의 홀수송층, 전자수송층, 또는 발광층 형성 재료로 매우 유용하다. 따라서, 이러한 화학식 1의 화합물을 이용하면 유기 전자발광소자의 발광 효율, 구동개시전압, 휘도 등의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 화학식 1의 화합물은 각종 표시소자의 발색 재료로서 응용가능하다.

대표도

도 2a

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전자발광소자의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2a는 본 발명에 따른 화학식 4의 청색 발광 화합물의 합성과정을 설명하기 위한 도면이고,

도 2b는 본 발명에 따른 화학식 5의 청색 발광 화합물의 합성과정을 설명하기 위한 도면이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 PFDA, FurylBZ, PFDA-PPh$_4$, FurylBZ-PPh$_4$의 가시광선 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다.

< 도면의 주요 부분에 대한 간단한 설명

11... 기판 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 청색 영역에서 형광을 방출하는 발광 화합물과 이의 제조방법 및 이를 채용하고 있는 표시소자에 관한 것이다.

유기 전자발광소자(electroluminescence device: EL 소자)는 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 엑시톤(exciton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

상기한 바와 같은 유기 EL 소자는, 캐소드에서의 홀 주입 및 수송 정도가 애노드에서의 전자 주입 및 수송 정도와 균형이 잘 맞추어져야 한다. 특히 홀 수송 물질층은 전극봉으로 주입되는 전하의 에너지 장벽을 감소시켜 고성능 EL 소자를 실현할 수 있도록 하는 기능을 수행한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 유기 EL 소자의 홀수송층, 발광층 등과 같은 유기막 형성재료로 이용할수 있고 청색 영역에서 형광을 방출하는 청색 발광 화합물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

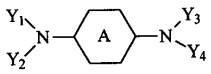
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 청색 발광 화합물을 채용함으로써 발광효율, 휘도, 구동개시전압 등의 성능이 우수한 유기 전자발광소자를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 청색 발광 화합물을 채용함으로써 발광효율 등의 성능이 우수한 표시소자를 제공하는 것이다.

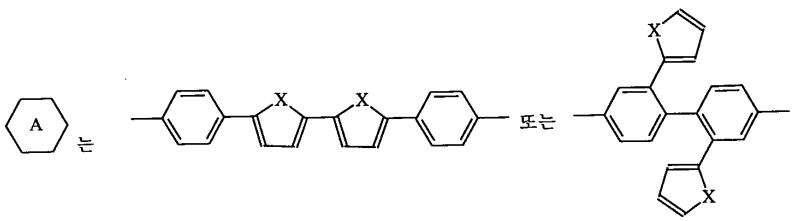
발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물을 제공한다.

< 화학식 1



상기식중,



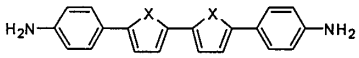
이고, X는 -O-, -S-, -NH-, -NCH$_3$-, -NCH$_2$CH$_3$-, -NCH$_2$(CH$_2$)$_n$CH$_3$-, -NCOOCH$_3$-이고,

n은 1 내지 20의 정수이고

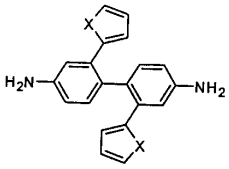
Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬ql페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 화학식 2 또는 화학식 3의 화합물을 아릴아미네이션 또는 알킬아릴 아미네이션 반응을 통하여 화학식 1의 청색 발광 화합물을 얻는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 청색 발광 화합물의 제조방법에 의하여 이루어진다.

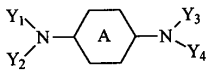
화학식 2



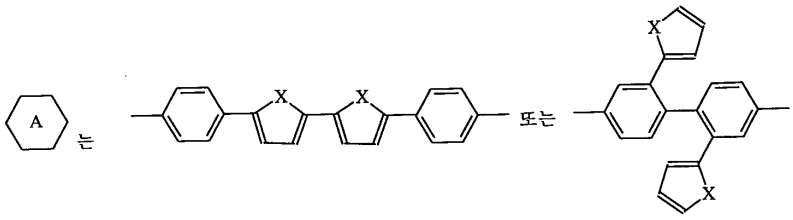
화학식 3



< 화학식 1



상기식중,



이고, X는 -O-, -S-, -NH-, -NCH$_3$-, -NCH$_2$CH$_3$-, -NCH$_2$(CH$_2$)$_n$CH$_3$-, -NCOOCH$_3$-이고,

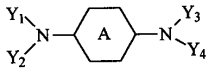
n은 1 내지 20의 정수이고

Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

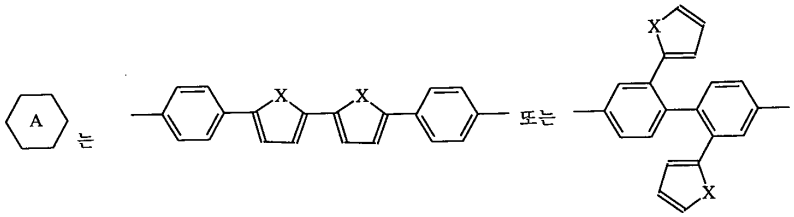
본 발명의 세번째 기술적 과제는 상기 화학식 1의 청색 발광 화합물을 발색 재료로서 채용하고 있는 표시소자에 의하여 이루어진다. 본 발명의 바람직한 일면으로서, 한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자발광소자에 있어서,

상기 유기막이 화학식 1의 청색 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자를 들 수 있다.

< 화학식 1



상기식중,



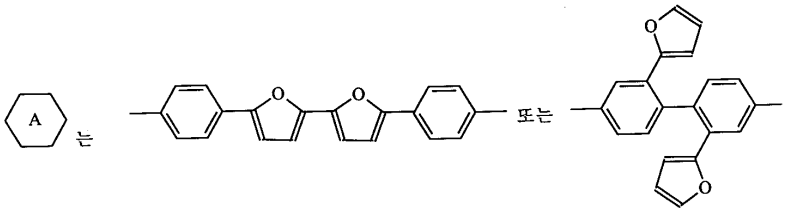
이고, X는 -O-, -S-, -NH-, $-NCH_3-$, $-NCH_2CH_3-$, $-NCH_2(CH_2)_nCH_3-$, $-NCOOCH_3-$이고,

n은 1 내지 20의 정수이고

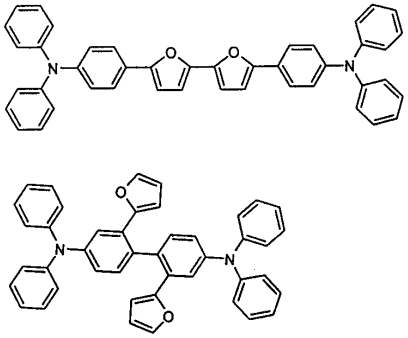
Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 화학식 1에 따른 청색 발광 화합물에 있어서, Y1, Y2, Y3, Y4는 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다. 상기 알킬페닐기, 알킬비페닐기, 알킬나프틸기에서, 알킬은 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 나타내며, 알킬페닐기의 구체적인 예로서, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기 등이 있고, 알킬비페닐기의 구체적인 예로서, 2-메틸비페닐기, 4-에틸비페닐기 등이 있고, 알킬 나프틸기의 구체적인 예로서 4-메틸나프틸기, 4-에틸나프틸기 등이 있다.

상기 화학식 1의 청색 발광 화합물은 특히, 상기



이고, Y1, Y2, Y3 및 Y4가 페닐기인 하기 구조식의 화합물인 것이 바람직하다.



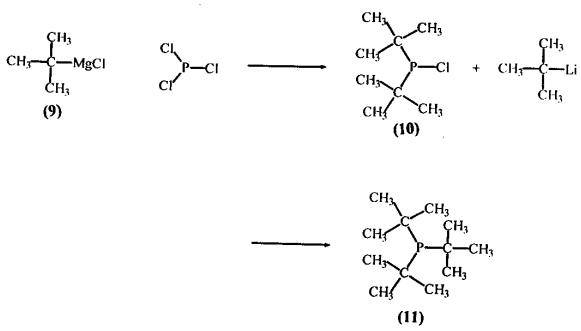
화학식 1의 청색 발광 화합물의 합성방법은, 대표적인 화합물로서 화학식 4 및 5의 화합물의 경우를 예를 들어 살펴보기로 한다. 도 2a는 화학식 4의 화합물의 합성과정을 나타낸 도면이고, 도 2b는 화학식 5의 화합물의 합성과정을 나타낸 도면이다. 도 2a-2b를 참조하면, 화학식 4 및 5의 화합물은 화학식 2 및 3의 디아민 화합물의 아릴 아미네이션 중합을 통하여 합성된다.

먼저, 파라 위치에 니트로기를 갖는 아닐린과 메타 위치에 니트로기를 갖는 아닐린에 $NaNO_2$와 $NaBF_4$를 부가한 다음, 이를 반응하여 화합물 (1) 및 (5)를 얻는다. 그리고 나서, 염기 촉매를 이용한 탈질소반응을 통하여 상기 화합물 (1) 및 (5)에 벤젠과 공액 결합을 형성하는 퓨릴 그룹을 도입하여 방향족 니트로 화합물 (2) 또는 (6)을 얻는다. 여기에서 상기 탈질소반응의 염기 촉매로는 트리에틸아민을 이용한다. 이 방향족 니트로 화합물 (2) 또는 (6)을 유기용매에 녹인 다음, 여기에 아연(Zn)과 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 커플링 반응을 실시하면 아조벤젠 화합물 (3) 또는 (7)을 얻을 수 있다.

이어서, 상기 아조벤젠 화합물 (3) 또는 (7)을 유기용매에 녹인 후, 여기에 아연과 암모늄 클로라이드를 첨가하여 환원반응을 실시하면 히드라조 화합물 (4) 또는 (8)을 얻을 수 있다. 그 후, 이 히드라조 화합물 (4) 또는 (8)의 저온에서의 산촉매 전이반응을 실시한다. 즉, 상기 히드라조 화합물 (4) 또는 (8)를 저온(0 내지 5℃)에서 교반하면서 염산 용액을 1시간에 걸쳐 천천히 첨가한 후 하루 내지 이틀동안 0 내지 5℃의 저온에서 보관하면 화학식 2 또는 화학식 3의 퓨릴 그룹이 도입된 디아민 화합물인 벤지딘 유도체가 얻어진다. 이 때 히드라조 화합물 (4) 또는 (8)을 산촉매하에서 벤지딘 전이 반응을 실시하면 화학식 2 또는 화학식 3의 벤지딘 유도체이외에 여러가지 다른 이성질체들이 생성되기도 한다. 따라서, 관 크로마토그래피, 재결정법 등의 분리방법을 통하여 원하는 화학식 2 또는 화학식 3의 벤지딘 유도체만을 순수하게 분리하게 사용하여야 한다.

그 후, 이렇게 형성된 화학식 2 또는 화학식 3의 벤지딘 유도체에 브로모벤젠을 부가하고, 포스핀 리간드를 갖는 팔라듐 복합 촉매와 수산화 터트부톡사이드를 사용하여 아릴 아미네이션 반응을 실시하면 탈수소 및 탈할로겐화되어 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물이 얻어진다. 여기에서 포스핀 리간드로는 트리터트부틸포스핀을 사용하며, 이의 합성경로는 하기 반응식 1과 같다.

반응식 1



마그네슘(Mg)과 2-클로로-2-메틸프로판으로부터 만든 그리냐르 시약 (9)에 포스포러스 트리클로라이드를 부가하여 이를 10 내지 80℃에서 1 내지 6시간동안 반응시켜서 화합물 (10)를 제조한다. 이 화합물 (10)을 터트부틸리튬과 같은 유기 리튬 화합물과 반응하여 트리터트부틸 포스핀 (11)을 얻는다.

화학식 1에서 Y1, Y2, Y3, Y4가 페닐기가 아닌 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기인 경우와 X가 -S-, -NH-, $-NCH_3-$, $-NCH_2CH_3-$, $-NCH_2(CH_2)_nCH_3-$, $-NCOOCH_3-$인 경우도 상술한 제조방법과 거의 유사한 방법에 따라 합성가능하다.

이하, 본 발명의 화학식 1에 따른 청색 발광 화합물을 채용하고 있는 유기 전자발광소자의 제조방법에 대하여 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(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

상기 애노드 전극 상부에 홀수송층 형성용 물질을 진공증착 또는 스핀코팅하여 홀수송층을 형성한다.

상기 홀수송층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘{N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine: α-NPD} 등이 사용된다.

이어서, 상기 홀수송층 상부에 발광 화합물을 진공증착하여 발광층을 형성한다. 여기에서 발광층은 화학식 1의 발광 화합물로 이루어지거나 통상적인 발광층 형성용 물질로 이루어진다.

그 후, 상기 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착하여 캐소드를 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca) 등의 금속을 단독으로 진공증착하여 형성하거나 또는 알루미늄(Al)과 리튬(Li)을 동시에, 마그네슘(Mg)과 인듐(In)을 동시에 또는 마그네슘(Mg)과 은(Ag)을 동시에 진공증착하여 형성한다.

상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 전자수송층을 형성하기도 한다. 이 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용한다. 경우에 따라서는 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 전자수송층 형성용 물질로도 사용가능하다.

본 발명의 유기 전자발광소자는 애노드, 홀수송층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드중에서 선택된 2개의 층사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 홀수송층 사이에 홀주입층(hole injection layer: HIL)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 홀주입층을 형성하면 홀수송층(예: α-NPD)과 애노드(ITO)간의 접착력을 향상시키는 동시에 애노드로부터 홀수송층으로 홀이 주입되는 것을 도와주게 된다.

상기 홀주입층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, 4,4,',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등이 사용된다.

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.

상기에서 살펴본 바와 같이, 화학식 1의 화합물은 발광층, 전자수송층 또는 홀수송층 형성재료로 이용할 수 있다. 이밖에도 화학식 1의 화합물은 다른 표시소자의 발색 재료로도 응용가능하다.

이하, 본 발명을 하기 합성예와 실시예를 들어 상세히 설명하기도 하되, 본 발명이 하기 합성예 및 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

합성예. 트리터트부틸포스핀(Tri-tert-butyl phosphine)촉매의 제조.

마그네슘 (Mg) 19.5g에 에틸에테르 300㎖를 녹이고, 여기에 2-클로로-2-메틸 프로판 74g (0.8mol)과 에틸에테르 300㎖의 혼합 용액을 3시간에 걸쳐 적가하여 그리냐드 시약 용액 (9)을 얻었다.

상기에서 합성된 화합물 (9)에 포스포러스 트리클로로라이드(Phosphorus trichloride) 28g (0.2mol)을 천천히 첨가한 후 이를 40℃에서 6시간 반응시켰다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 감압증발하여 에틸에테르를 제거하고, 0.5 torr (배쓰온도: 약 290℃)에서 증류하여 약 -50℃로 냉각된 용기에 혼합 화합물을 얻었다. 그 후, 얻어진 증류원액을 다시 분별증류하여 화합물 (10)을 얻었다 (수율: 12.3g(34 %)).

b.p. 38-40 ℃;

1H-NMR (δ, $CDCl_3$), 1.46-1.37 ppm (d, Cl-P-[C-($CH3_3$)$_3$]$_2$)

상기 화합물 (10)을 벤젠 10㎖에 용해하고, 여기에 터트 부틸리튬 150mmol을 펜탄에 녹인 것을 천천히 첨가하였다. 이 반응 혼합물을 50 내지 80℃에서 4시간동안 반응시킨 다음, 110℃에서 증류하여 증류액을 -50℃로 냉각된 용기에 모았다. 이 증류원액을 분별증류하여 트리터트부틸포스핀 (11)을 얻었다 (수율: 12.2g(50%)).

m.p. 30 ℃;

b.p. 103 ℃;

1H-NMR (δ, $CDCl_3$), 1.36-1.30 ppm (d, Cl-P-[C-($CH3_3$)$_3$]$_2$)

실시예 1. 비스(5-(4-아미노페닐))-2,2'-퓨릴 (PFDA)의 합성 및 비스(5-(N,N-디페닐 아미노페닐)-2-퓨릴) (PFDA-PPh4$_4$)의 제조

파라-니트로아닐린 10g (72.5mmol)을 염산과 물의 혼합용액에 녹인 다음 이 혼합용액을 얼음 수조를 이용하여 0-5℃로 맞춘 후 여기에 $NaNO_2$ 6g (85mmol)을 20 ml의 물에 녹인 것을 천천히 부가하였다.

상기 반응 혼합물을 30분 정도 교반한 다음, 여기에 $NaBF_4$ 16g (140mmol)을 한꺼번에 투입하고 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 생성된 고체를 여과하면 하얀색의 분말을 얻었다. 이 분말을 물, 에탄올 및 에틸에테르를 사용하여 순차적으로 세척하여 화합물 (1)을 얻었다 (수율: 16.8g (98.2%)).

상기 화합물 (1) 7.5g (31.6mmol)을 질소 분위기 하에서 깨끗하게 정제한 퓨란 40ml에 투입하고 얼음수조에서 30분간 교반하여 이 반응용기 안의 온도를 0-5 ℃로 유지하였다. 그 후, 상기 반응 혼합물을 심하게 교반하면서 퓨란 20ml에 6.3 ml의 트리에틸아민을 희석한 용액을 천천히 부가하였다. 트리에틸아민의 퓨란 용액의 투입이 끝나면 반응 혼합물에 과량의 헥산을 재빨리 투입하였다. 이때 생성된 혼합물을 관 크로마토그래피를 이용하여 분리하고 에탄올과 물의 혼합액에서 재결정하여 화합물 (2) (X=O)를 얻었다 (수율: 4.9g (82.0 %)).

상기 화합물 (2) 21.0g (111mmol)을 n-프로필 알콜 150㎖에 녹인 후, 여기에 물 40ml에 수산화나트륨 17.76g (444mmol)을 녹인 것을 부가하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 아연가루 14.5g (222mmol)를 첨가하고 하루동안 환류시켰다. 이 반응 혼합액을 뜨거운채로 여과하고 여과액을 클로로포름으로 추출하여 테트라클로로에탄에서 재결정하면 아조벤젠 화합물 (3)(X=O)을 얻었다 (수율: 14.7g (89.0%)).

상기 아조벤젠 화합물 (3)(X=O) 0.6g (1.9 mmol)을 질소 분위기 하에서 아세톤 30ml에 녹이고 NH_4Cl 포화 수용액 2ml와 아연 가루 1.2g을 함께 투입하고 붉은 색이 없어질 때까지 격렬히 흔들었다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 10% 암모니아수에 여과하면 미색의 고체인 히드라조 화합물 (4) (X=O)를 얻었다.

상기에서 합성된 히드라조 화합물 (4) (X=O) 1.0g (3.16mmol)을 질소 분위기하에서 에틸알콜 50ml에 녹이고 반응용기의 온도를 얼음 수조를 이용하여 0-5 ℃로 맞춘 후, 에틸알콜/염산 혼합액(부피비=1:1) 20ml를 1시간에 걸쳐 천천히 투입하고 하루동안 차가운 곳에 보관하였다. 그 후, 상기 결과물을 수산화나트륨을 이용하여 중화하고 에틸아세테이트로 추출하면 목적 화합물 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 관 크로마토그래피를 이용하여 분리한 후, 에틸알콜에 재결정하여 비스(5-(4-아미노페닐))-2,2'-퓨릴 (PFDA)을 얻었다(수율: 0.2g (20.0 %)).

Mass/e 316 (M^+);

m.p. 203-205 ℃;

^{1}H NMR(δ, aceton-d6), 7.5 (d,4H, Ph-H), 6.72 (d, 4H, Ph-H), 6.68 (d, 2H, furyl-H), 6.62(m, 2H, furyl-H), 4.88 (s, 4H, NH2);

원소분석 ($C_{20}H_{16}N_2$), 계산치: C, 75.93; H, 5.09; N, 8.85.

실측치: C, 74.45; H, 5.01; N, 9.53

상기 PFDA 0.5g (1.58mmol)과 브로모벤젠 4.4g (27.816mmol)을 톨루엔에 용해하였다. 그리고 나서 상온에서 수산화터트부톡사이드 (Na-O'-Bu, sodium tert-butoxide) 1.8g (18.96mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 ($Pd_2(dba)_3$, {Tris (dibenzylidene acetone)dipalladium)} 0.075g (0.079mmol)과 합성예에서 합성한 트리터트부틸포스핀($P(t-Bu)_3$, Tri-tert-butyl phosphine) 0.1g (0.474mmol)을 순차적으로 부가하였다. 그리고, 상기 반응용기의 온도를 100℃로 유지하고, 이를 24시간 동안 반응하였다. 얻어진 목적 화합물 혼합액을 디클로로메탄과 물로 추출하고, 디클로로메탄층을 감압 농축하였다. 이어서, 상기 결과물을 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 20% CH_2Cl_2/hexane)을 이용하여 분리하여, 비스(5-(N,N-디페닐 아미노페닐)-2-퓨릴) (PFDA-PPh_4)을 얻었다 (수율: 0.7g (71%)).

Mass (EI, m/e) 620.32(M^+);

M.P. 212.7℃;

IR spectrum (KBr pellet): 방향족 =C-H 신축진동: 3033cm $^{-1}$, 터셔리 아민 (Tertiary amine) N(Ar)$_2$ 신축진동: 2923, 2852, 1314cm $^{-1}$, C=C 신축진동(furan, Aromatic): 1586, 1501cm $^{-1}$; C-O 신축진동: 1289cm $^{-1}$, 방향족(Aromatic) =C-H Bending (Monosubst. Benzene) 1015, 782, 695cm $^{-1}$

^{1}H-NMR (δ, C_6D_6), 7.53-7.50 ppm (4H, d, Ar-H), 7.12-7.03 ppm (20H, m, Ar-H), 6.88-6.84 ppm (4H, bt, Ar-H), 6.62 ppm (2H, d, furyl-H), 6.35 ppm (2H, d, furyl-H);

^{13}C-NMR (δ, C_6D_6), 153.8 ppm (furyl-O- C=), 148 ppm (furyl-O- C=), 147.6 ppm (Ar-C), 146.3 ppm (Ar-C), 125.3 ppm (Ar-C), 124 ppm (Ar-C), 124.9 ppm (Ar-C), 129.6 ppm (Ar-C), 123.4 ppm (Ar-C), 107.7 ppm (furyl-O-C= C-), 106.4 ppm (furyl-O-C= C-);

원소분석($C_{44}H_{32}N_2O_2$): 계산치: C, 85.14; H, 5.20; N, 4.51.

실측치: C, 85.37; H, 5.48; N, 4.49

실시예 2. 2,2'-비스(퓨릴)벤지딘{2,2'-bis(furyl)benzidine} (FurylBz)의 합성 및 비스(N,N-디페닐)-1,1'-바이페닐-2,2'-퓨릴-4,4'-디아민 (FurylBZ-PPh4$_4$)의 제조.

메타-니트로아닐린 10g (72.5mmol)을 염산과 물의 혼합용액에 녹인 다음 이 혼합용액의 온도를 얼음 수조를 이용하여 0-5℃로 조절하였다. 이어서, 상기 혼합물을 교반하면서, 여기에 $NaNO_2$ 6g (85mmol)을 20ml의 물에 녹인 것을 천천히 부가하였다.

그 후, 반응 혼합물을 30분 정도 교반시킨 후, $NaBF_4$ 16g (140mmol)을 한꺼번에 투입하고 1시간 동안 교반하였다. 그리고 나서 반응 혼합물로부터 생성된 고체를 여과하면 하얀색의 분말을 얻었다. 이 분말을 물, 에탄올 및 에틸에테르의 순으로 세척하여 주면 화합물 (5)를 얻었다 (수율: 97.8% (16.7g)).

상기 화합물 (5) 7.5g (31.6mmol)을 질소 분위기 하에서 깨끗하게 정제한 퓨란 30ml에 용해하고, 이 반응용기를 얼음 수조안에서 30분동안 교반하여 반응 용기안의 온도를 0-5 ℃로 유지시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 심하게 교반하면서, 여기에 퓨란 20ml에 트리에틸아민 6.3ml를 희석한 용액을 천천히 투입하였다. 트리에틸아민의 퓨란 용액의 투입이 끝나면 반응 혼합물에 과량의 헥산을 재빨리 투입하였다. 이 때 생성된 혼합물을 관 크로마토그래피를 이용하여 분리한 다음, 이를 에탄올과 물의 혼합용매에서 재결정하여 화합물 (6) (X=O)을 얻었다(수율: 3.8g (63.6%))

상기에서 합성된 화합물 (6) (X=O) 3.4g (18mmol)을 n-프로필 알콜에 녹인 후, 여기에 물 20ml에 수산화나트륨 2.9g (72mmol)을 녹인 것을 투입하고, 아연가루 2.3g (36mmol)을 첨가하고 반응 혼합물을 하루동안 환류시켰다.

반응 혼합물이 완결되면, 이 반응 혼합액을 뜨거운 채로 여과하고 여과액을 클로로포름으로 추출한 다음, 이를 테트라클로로에탄에서 재결정하여 아조벤젠 화합물 (7) (X=O)을 얻었다(수율: 2.7g (55.1 %)).

상기 아조벤젠 화합물 (7) (X=O) 6.0g (19.0mmol)을 질소 분위기 하에서 아세톤 200ml에 녹이고 NH_4Cl 포화 수용액 20ml와 아연 가루 12.0g을 함께 투입하고 붉은 색이 없어질 때까지 격렬히 흔든 후 이를 10% 암모니아수로 여과하면 고동색의 고체인 히드라조 화합물 (8) (X=O)을 얻었다.

상기 히드라조 화합물 (8) (X=O) 0.6g (1.8mmol)을 질소 분위기 하에서 에틸알콜 30 ml에 녹이고 반응용기의 온도를 얼음수조를 이용하여 0-5℃로 조절하였다. 이어서, 이 반응 혼합물에 에틸알콜/염산 혼합액 (부피비=1:1임) 15ml를 1시간에 걸쳐 천천히 투입하고 하루동안 차가운 곳에 보관하였다. 이 결과물을 수산화나트륨을 이용하여 중화하고 클로로포름으로 추출하면 목적 화합물 혼합액을 얻었다. 이 혼합액을 관 크로마토그래피를 이용하여 분리하여 에틸알콜과 물의 혼합용매에서 재결정하여 2,2'-비스(퓨릴)벤지딘{2,2'-bis(furyl)benzidine} (FurylBz)을 얻었다 (수율:

0.12g (21.0%)).

m.p. 156-157 ℃;

1H NMR(δ,aceton-d6), 7.37 (d,2H, furyl-H), 7.25 (d, 2H, Ph-H), 6.84 (d, 2H,Ph-H), 6.67(dd, 2H, Ph-H), 6.17(dd, 2H, furyl-H), 5.42(d, 2H, furyl-H),4.78(s, 4H, NH_2);

원소분석($C_{20}H_{16}N_2$) 계산치; C, 75.93; H, 5.09; N, 8.85.

실측치: C, 75.71; H, 4.87; N, 9.50

상기 FurylBz 0.5g (1.58mmol)과 브로모벤젠 4.4g (27.816mmol)을 톨루엔에 용해하였다. 그리고 나서 상온에서 수산화터트부톡사이드(Na-O'-Bu(sodium tert-butoxide) 1.8g (18.96mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐($Pd_2(dba)_3$, Tris(dibenzylidene acetone)dipalladium) 0.075g (0.079mmol)과 합성예에 따라 합성한 트리터트부틸포스핀($P(t-Bu)_3$, Tri-tert-butyl phosphine) 0.1g (0.474 mmol)을 순서대로 부가하였다. 그리고, 반응용기의 온도를 100℃로 유지하고, 이를 24시간 동안 반응하였다. 그 후, 얻어진 목적 화합물 혼합액을 디클로로메탄과 물로 추출하고, 디클로로메탄층을 감압 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피(전개용매: 20% CH_2Cl_2/hexane)로 분리하여, 비스(N,N-디페닐)-1,1'-바이페닐-2,2'-퓨릴-4,4'-디아민 (FurylBz-PPh_4)를 얻었다 (수율: 0.6g(60%)).

^{1}H-NMR (δ, $CDCl_3$), 7.58 ppm (2H, d, furyl-H), 7.25-6.95 ppm (26H, m, Ar-H), 6.12 ppm (4H, dd, furyl-H), 5.5 ppm (2H, d, furyl-H);

^{13}C-NMR (δ, $CDCl_3$), 152.8 ppm (furyl-O-C=), 148.3 ppm (Ar-C), 148.0 ppm (furyl-O-C=), 142.0 ppm (Ar-C), 133.1 ppm (Ar-C), 132.4 ppm (Ar-C), 131.5 ppm (Ar-C), 130.0 ppm (Ar-C), 125.0 ppm (Ar-C), 123.6 ppm (Ar-C), 123.5 ppm (Ar-C) 121.8 ppm (Ar-C) 112.0 ppm(furyl-O-C=C-) 109.2 ppm (furyl-O-C=C-)

상기 실시예 1 및 2에 따라 제조된 PFDA, FurylBZ, PFDA-PPh_4, FurylBZ-PPh_4의 광발광 특성을 살펴보기 위해 가시광선 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 측정하였다. 이 때 측정방법은 다음과 같고, 측정 결과는 하기 표 1 및 도 3에 도시된 바와 같다.

상기 PFDA, FurylBZ, PFDA-PPh_4, FurylBZ-PPh_4화합물들을 1,4-디옥산(1,4-dioxane)에 용해하여 액상으로 측정하였으며, 형광에 대한 양자효율은 25℃ 1N H_2SO_4용매에서 퀴닌 설페이트(quinine sulfate)의 양자효율(fl=0.57, 348nm 여기)에 대한 상대적인 값으로 측정한다.

[표 1]

구분	최대흡수파장(nm)	여기파장(nm)	최대발광파장(nm)	양자효율
PDFA	376	380	415, 440	0.92
FurylBZ	328	328	434	0.52
PFDA-PPh_4	400	397	436, 464	0.73
FurylBZ-PPh_4	298	299	436	0.41

상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 2에 따라 제조된 PFDA, FurylBZ, PFDA-PPh_4, FurylBZ-PPh_4의 화합물들은 모두 청색 영역에서 형광을 방출하는 것을 확인하였고, 양자효율 특성도 양호하였다.

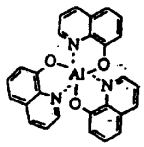
응용예 1: 유기 전자발광소자의 제작

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 상부에 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)를 진공증착하여 홀수송층을 500Å 두께로 형성하였다.

이어서, 상기 홀수송층 상부에 실시예 1에 따라 제조된 FurylBz을 진공증착하여 280Å 두께의 발광층을 형성하였다.

그 후, 상기 발광층 상부에 화학식 5의 화합물을 진공증착하여 350Å 두께의 전자수송층을 형성하였다. 이 전자수송층 상부에 Al과 Li을 동시에 진공증착하여 1500Å 두께의 알루미늄/리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자발광소자를 제조하였다.

화학식 6



응용예 2: 유기 전자발광소자의 제작

실시예 1의 FurylBz 대신 실시예 2의 FurylBz-PPh_4을 사용한 것을 제외하고는, 응용예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전자발광소자를 완성하였다.

상기 응용예 1 및 2에 따라 제조된 유기 전자발광소자에 있어서, 발광 효율, 구동개시전압 및 휘도 특성을 조사하였다.

그 결과, 상기 응용예 1 및 2의 유기 전자발광소자는 청색을 구현할 수 있었으며, 발광효율, 구동개시전압 및 휘도 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

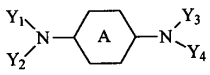
화학식 1의 화합물은 청색 영역의 형광을 방출하는 물질로서, 이 물질은 유기 전자발광소자의 홀수송층, 전자수송층, 또는 발광층 형성 재료로 매우 유용하다. 따라서, 이러한 화학식 1의 화합물을 이용하면 유기 전자발광소자의 발광 효율, 구동개시전압, 휘도 등의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 화학식 1의 화합물은 각종 표시소자의 발색 재료로서 응용가능하다.

(57) 청구의 범위

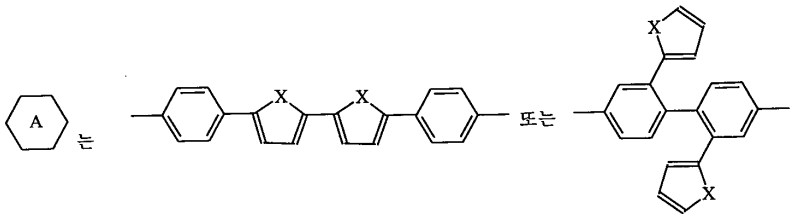
청구항 1.

화학식 1로 표시되는 청색 발광 화합물:

< 화학식 1



상기식중,



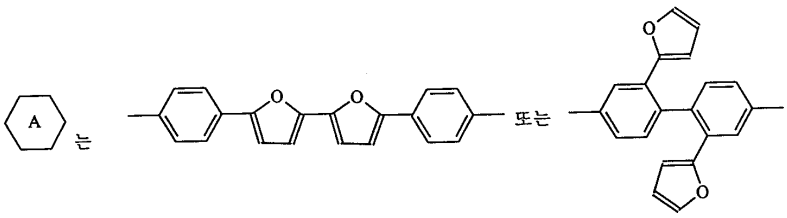
이고, X는 -O-, -S-, -NH-, -NCH$_3$-, -NCH$_2$CH$_3$-, -NCH$_2$(CH$_2$)$_n$CH$_3$-, -NCOOCH$_3$-이고,

n은 1 내지 20의 정수이고

Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기

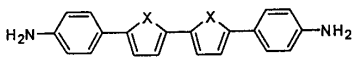


이고, Y1, Y2, Y3 및 Y4가 페닐기인 화합물인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 청색 발광 화합물.

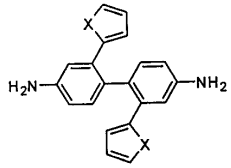
청구항 3.

화학식 2 또는 화학식 3의 화합물을 아릴아미네이션 또는 알킬아릴 아미네이션 반응을 통하여 화학식 1의 청색 발광 화합물을 얻는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 청색 발광 화합물의 제조방법.

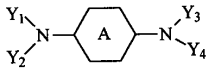
< 화학식 2



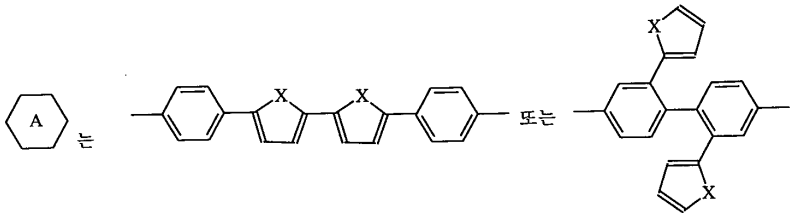
< 화학식 3



< 화학식 1



상기식중,



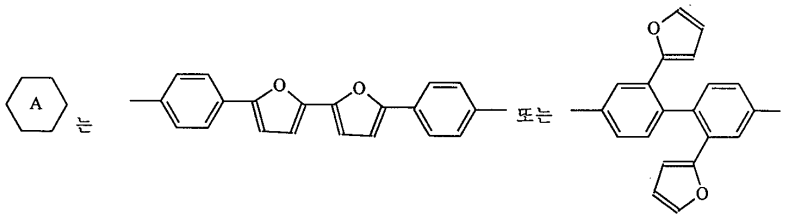
이고, X는 -O-, -S-, -NH-, -NCH$_3$-, -NCH$_2$CH$_3$-, -NCH$_2$(CH$_2$)$_n$CH$_3$-, -NCOOCH$_3$-이고,

n은 1 내지 20의 정수이고

Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기



이고, Y1, Y2, Y3 및 Y4가 페닐기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 청색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 아릴 아미네이션 또는 알킬아릴 아미네이션 반응이, 수산화터트부톡사이드, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 및 트리터트부틸포스핀의 존재하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 청색 발광 화합물의 제조방법.

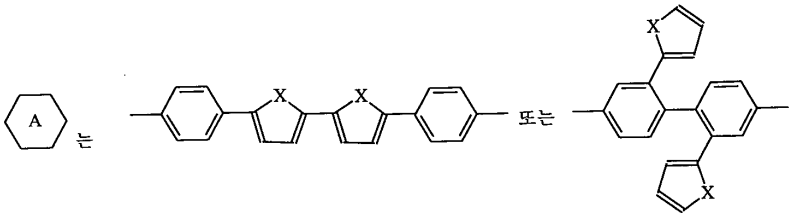
청구항 6.

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

상기 유기막이 화학식 1의 청색 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

< 화학식 1

상기식중,



이고, X는 -O-, -S-, -NH-, -NCH$_3$-, -NCH$_2$CH$_3$-, -NCH$_2$(CH$_2$)$_n$CH$_3$-, -NCOOCH$_3$-이고,

n은 1 내지 20의 정수이고

Y1, Y2, Y3 및 Y4는 서로에 관계없이 페닐기, 알킬페닐기, 비페닐기, 알킬비페닐기, 나프틸기 및 알킬나프틸기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 7.

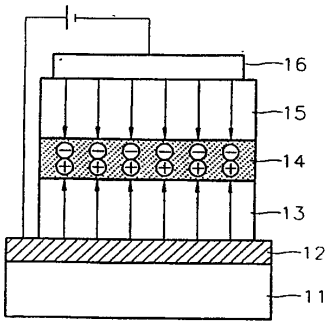
제6항에 있어서, 상기 유기막이 홀 수송층, 전자 수송층 또는 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 8.

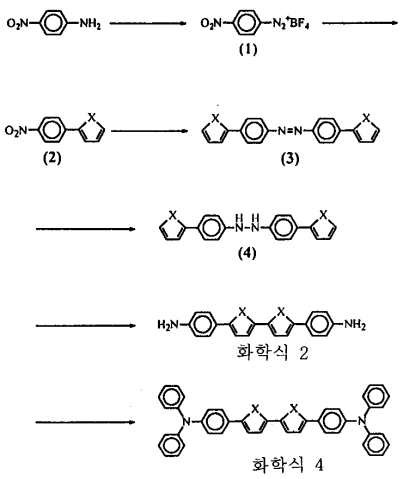
제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 따른 화학식 1의 청색 발광 화합물을 발색 재료로서 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자.

도면

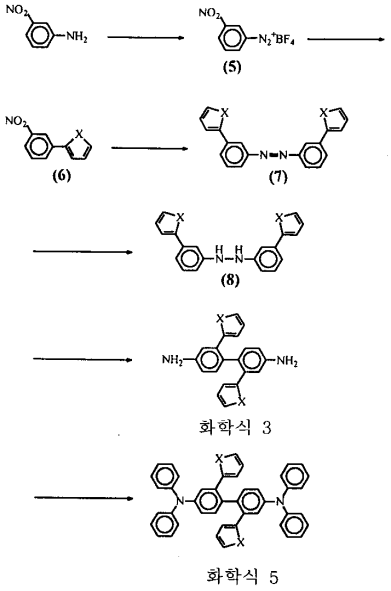
도면 1



도면 2a



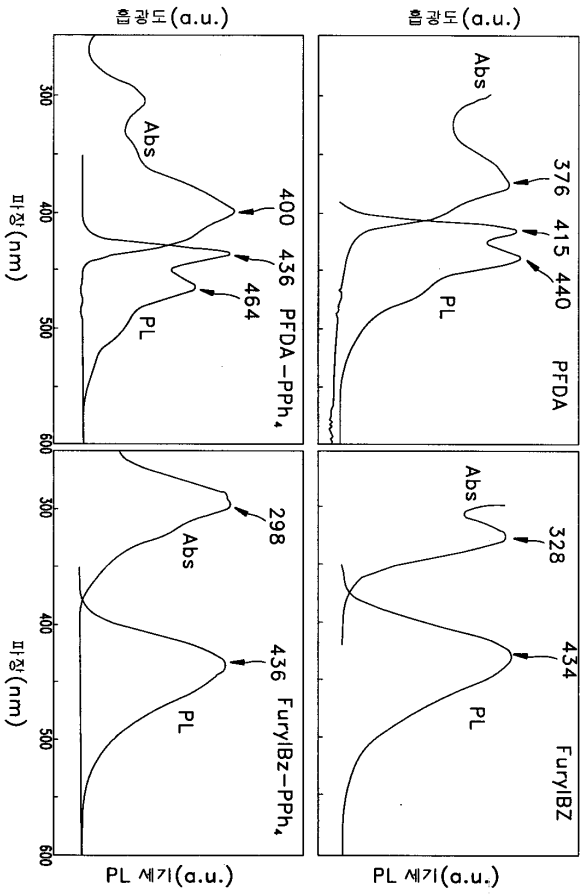
도면 2b



화학식 3

화학식 5

도면 3


흡광도(a.u.)
Abs
376
415
440
PL
PFDA
흡광도(a.u.)
Abs
328
434
PL
FurylBZ
PL 세기(a.u.)
PL 세기(a.u.)
파장(nm)
300
400
500
600
Abs
400
436
464
PL
PFDA-PPh4
Abs
298
436
PL
FurylBz-PPh4

专利名称(译)	蓝色发光化合物，其制造方法以及显示元件		
公开(公告)号	KR100367719B1	公开(公告)日	2003-01-10
申请号	KR1020000042745	申请日	2000-07-25
[标]申请(专利权)人(译)	浦项工科大学校产学协力团 学校法人浦项工科大学		
申请(专利权)人(译)	学校法人浦项工科大学		
当前申请(专利权)人(译)	学校法人浦项工科大学		
[标]发明人	REE MOONHOR 이문호 AHN HUNGKEUN 안흥근 KIM JAE JUNG 김재중		
发明人	이문호 안흥근 김재중		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1022 H01L51/0062 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	LEE，YOUNG PIL PARK，IL YOUNG		
其他公开文献	KR1020020008707A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供由通式（1）表示的蓝色发光化合物，其制备方法，以及使用该蓝色发光化合物的显示装置。 一级方程式 在该式中， -1- N是1至20的整数，Y1，Y2，Y3， Y2，Y3和Y4独立地选自苯基，烷基苯基，联苯基，烷基联苯基，萘基和烷基萘基。式（I）化合物是在蓝色区域发射荧光的物质，该物质非常适合用作有机电致发光器件的空穴传输层，电子传输层或发光层形成材料。因此，通过使用式1的化合物，可以改善有机电致发光器件的性能，例如发光效率，驱动开始电压和亮度。此外，式（1）化合物可用作各种显示装置的着色材料。 图2a