



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월09일 10-0681474 2007년02월05일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2005-0112724 2005년11월24일 2005년11월24일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 이수화학 주식회사
서울 서초구 반포4동 112-4

(72) 발명자 계광열
경기도 수원시 영통구 매탄2동 한국아파트103동 804호

곽민석
서울 성동구 하왕십리1동 청계벽산아파트 101-1502

김종형
인천 남동구 논현동 소래풍림A 104-101

한기중
경기도 수원시 권선구 서둔동 371 센트라우스아파트 101-104

(74) 대리인 유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌 JP07043901 A JP2002226722 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	JP2001110570 A
--	----------------

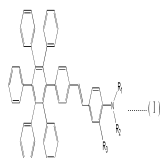
심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 아미노스티릴기를 갖는 헥사페닐벤젠계 유기전기발광물질

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 신규한 청색 형광물질, 이의 제조방법 및 이를 정공전달 또는 발광물질로 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 의한 청색 형광 물질은 안정성이 우수하고, 이를 발광층에 포함하는 유기전기발광소자는 청색을 주로 나타내며 도펀트 선택에 따라 녹색 영역까지 발현이 가능하다.



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 C1 내지 C4의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R_3 는 수소 또는 R_2 와 연결되어 헤테로고리 화합물을 형성한다.

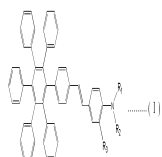
대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

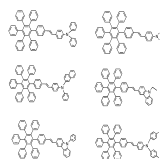
하기 일반식 (I)으로 표시되는 신규의 청색 형광물질.



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 C1 내지 C4의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐기를 나타내며, R_3 는 수소 또는 R_2 와 연결되어 헤테로고리 화합물을 형성한다.

청구항 2.

제1항에 있어서 일반식 (I)이 하기 구조식 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 청색 형광물질.



청구항 3.

제1항에 따른 청색 형광물질을 정공수송층 또는 발광층으로 사용하는 유기전기발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

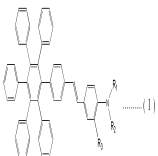
유기전기발광소자(OLED)는 양극과 음극의 전극판사이에 유기 반도체 물질을 위치시키고 인가된 전류에 따라 특정색의 발광을 하는 전자장치의 종류중 하나다. 유리기판위에 애노드로서 보통 ITO라는 투명전극을입히고 정공주입층(HIL), 정공전달층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL) 및 금속캐소드의 순서로 적층한 다층구조로 이루어져있다. 탕(Tang)등은 1987년 Applied Physics Letters 51권 913쪽에 발표한 문헌에서 다층구조의 효율이 좋은 유기전기발광소자에 관해 기술하였다.

유기전기발광소자(OLED)가 보다 높은 효율을 갖기 위해서는 발광층에서 보다 균형된 정공 및 전자의 재결합이 이루어지는 것이 필수적이다. 유기전기발광소자(OLED)로부터 효율적인 발광을 얻기위해 여러 노력이 기울여져왔다. 우선 캐소드 쪽 물질을 변형시켜 전자주입 장벽을 저하시키는 노력과 보다 높은 전자 이동성을 갖는 신규 전자전달물질들을 미국특허 제 4,885,211호 와 제 5,059,862호 및 5,766,779호에서 각각 기술하고 있다. 한편 탕(Tang)등의 미국특허 제 6,603,150 호에는 정공수송층과 발광층 사이에 계면층을 적층함으로써 보다 균형된 재결합을 이루려는 기술적 목적을 추구하였다.

본 발명의 목적은 보다 개선된 효율을 갖는 유기전기발광소자(OLED)를 만들기위해 청색 발광 특성을 갖는 신규한 화합물을 제공하고, 이들 화합물들의 제조방법과 이화합물을 정공전달물질 또는 발광물질로 포함하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

상기의 목적은

- a) 유리기판;
- b) ITO 투명애노드;
- c) 정공주입층 내지 정공전달층;
- d) 발광층;
- e) 전자수송층;
- d)캐소드를 순서대로 포함하고, 정공전달층의 정공전달물질 또는 발광층의 발광물질로서 하기 일반구조식 (I)으로 나타낸 신규의 물질을 사용함으로써 달성된다.



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 C1 내지 C4의 알킬, 치환되거나 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐 기를 나타내며, R_3 는 수소 또는 R_2 와 연결되어 헤테로고리 화합물을 형성한다.

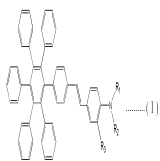
발명이 이루고자 하는 기술적 과제



이전의 기술들에서 정공수송층으로 주로 사용해온 TPD 와 -NPD등이 소자구동중의 안정성 측면에서 미흡할 정도의 정공전달 특성으로 인해 발광층에서 효과적인 정공,전자 재결합이 일어나기 어려울뿐만 아니라 그 자체의 열안정성도 만족스럽지 못한점에 착안하여 본 발명자들은 유기전기발광소자(OLED) 물질로서 열안정성이 우수하고 정공전달 특성과 발광특성이 우수한 신규물질을 사용함으로써 발광층에서의 정공,전자 재결합의 균형을 추구하여 안정성이 우수하면서도 높은 효율의 유기전기발광소자(OLED)를 제공하고자한다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기일반식 (I)의 신규한 청색 형광물질을 제공한다.

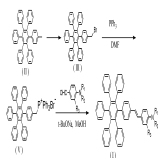
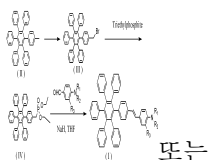


상기 식에서 R₁, R₂, R₃는 앞에서 정의한 바와 같다.

또한 본 발명에서는 상기 일반식(I)화합물의 제조방법 및 상기 화합물을 정공수송층 및 발광층에 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.

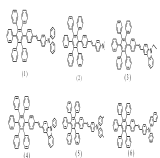
이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 일반식(I)의 신규의 청색 형광물질의 합성과정을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

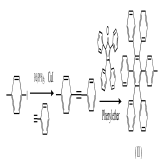


상기 식에서 R₁, R₂, R₃는 앞에서 정의한 바와 같다.

본 발명에서 제공하는 상기의 일반식 (I)화합물은 유리전이온도(Tg)가 140 °C이상으로 열안정성이 기존의 물질들에 비해 크게 향상되었고 필름특성도 양호하여 유기전기발광소자뿐만 아니라 다른 전자소자용 재료에도 응용가능성이 큰 화합물로 판단된다. 일반식 (I)으로 표시되는 구체적인 예를 들면 다음과 같다. 그러나, 본 발명이 다음에 예시된 구조에 국한되는 것은 아니다.



한편 본 발명물질을 합성하기 위한 출발물질로 사용하는 화학식 (II)의 메틸기 치환된 헥사페닐벤젠 화합물은 뮐렌(Mullen) 등이 1999년 Angew. Chem., Int. Ed. 38권 3039쪽 및 111권 3224쪽에 발표한 내용 및 2004년 Chem. Commun. 336쪽에 발표한 내용과 같은방법을 적용하여 다음과 같이 합성한다.



본 발명의 상기 일반식 (I)의 화합물은 유기전기발광소자의 정공수송층, 그리고 청색발광층 물질로서 우수한 특성을 나타낸다. 본 발명의 화합물을 정공수송층으로 사용하는 경우 유기전기 발광 소자는 ITO유리기판위에 2-TNATA과 같은 기존의 사용화 되어 있는 정공주입층 물질을 사용하여 정공주입층을 형성시킨 후 본 발명의 일반식(I)의 화합물을 정공수송층

으로 형성시키고, 발광층 및 전자수송층을 통상의 방법으로 차례로 적층하고 난 후, 캐소드용 금속 전극을 적층하여 얻을 수 있다. 본 발명의 물질을 발광층으로 사용하는 경우에는 같은 다층구조에서 발광층에 일반식 (I)의 화합물로 층을 형성시켜 밝은 청색발광을 얻을 수 있으며 녹색발광을 하는 도판트를 같이 사용하면 녹색영역까지 색상발현이 가능하다.

유기전기발광소자의 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 스핀코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식코팅 또는 진공증착법에 의해 증착 시킬 수 있으며, 금속 전극은 진공증착에 의해 코팅할 수 있다. 전자수송층의 형성에 사용되는 물질은 공지된 임의의 것일 수 있으며 음극용 금속전극의 예로는 마그네슘, 은, 칼슘, 알루미늄, 리튬 및 이들의 합금이 사용될 수 있다.

이하 실시예에 의거 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 실시예에 제시된 방법에 국한되는 것은 아니다.

제조예 : 화학식 (II)의 메틸치환 헥사페닐벤젠 화합물의 제조

4-iodotoluene 38.6g(0.177 mol)을 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 4.08g(3.5 mmol)과 CuI 1.68g(8.84 mmol)과 함께 150 mL의 트리에틸아민에 녹여 질소기류하에서 실온 5분교반한 후, 페닐아세틸렌 18.1g(0.177 mol)을 30분간 주입하고 2시간 실온에서 교반시킨다. TLC로 반응물이 모두 없어졌음을 확인한 후, 디클로로메탄 300 mL를 가하여 10분간 교반후 여과하고 메틸알코올과 아세톤으로 세척하여 연노란색의 고체형태로 4-toluyphenylacethylene을 얻는다.(30.6g, 수율 90%)

앞에서 얻은 화합물 8.57g(44.6 mmol)과 테트라페닐사이클로펜타디엔 17.16g(44.6 mmol)을 phenyl ether 30 ml에 넣고 3시간동안 환류시킨다. TLC로 반응완료를 확인한 후 반응용액의 온도를 60 °C로 냉각시키고 THF 60 mL를 가하고 10분간 환류시킨다. 그후 실온으로 냉각시키고 메틸알콜 300 mL를 서서히 첨가하여 고체화시켜 여과하여 연노랑색의 고체형태로 화학식 (II)의 화합물을 얻었다.(11.01g, 수율 45.0%)

실시예 1

단계 1 : 앞에서 합성한 화학식 (II)의 화합물 7.52g(13.7 mmol), N-브로모숙신이미드 2.93g(16.46 mmol) 및 AIBN 0.2g을 사염화탄소 50 mL에 넣고 질소기류하에서 가열하여 10시간 환류교반시킨다. TLC로 반응완결을 확인한 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 메탄올 50mL를 투입하여 고체화시키며 5분간 교반시킨다. 그후 여과 및 메탄올로 세척, 건조하여 4'-bromomethylhexaphenylbenzene을 얻었다.(7.82g, 수율91%)

단계 2: 앞에서 합성한 4'-bromomethylhexaphenylbenzene 2.0g(3.19 mmol)을 20 mL의 트리에틸포스파이트에 녹이고 질소기류하에서 20시간 동안 환류교반한다. 그후 실온으로 냉각하고 핵산 20 mL를 투입하여 고체화시키고 여과, 건조하여 흰색 고체형태로 디에틸포스페이트 치환된 헥사페닐벤젠 중간체를 얻었다.(1.64g, 수율75%)

단계 3: 앞에서 합성한 중간체 0.3g(0.44 mmol), 4-diphenylamino- benzaldehyde 0.145g(0.53 mmol)을 건조시킨 THF 40 mL에 투입하여 질소기류하에서 2시간 동안 교반시킨 후, NaH 0.3g을 투입하고 실온에서 48시간 교반시킨다. 물 1 mL를 가하여 종결시키고 용매제거후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 일반식 (I)에서 R_1 과 R_2 가 페닐이고 R_3 가 수소인 목적화합물을 얻었다.(0.12g, 수율 40%)

실시예 2

실시예 1에서 단계1과 단계2는 동일하게 시행하고, 단계3에서 4-diphenylaminobenzaldehyde를 사용하는 대신에 4-dimethylaminobenzaldehyde 0.079g(0.53 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 시행하여 일반식 (I)에서 R_1 과 R_2 가 메틸기이고 R_3 가 수소인 목적화합물을 얻었다.(0.13g, 수율 43%)

실시예 3

단계 1: 실시예 1의 단계 1과 동일하게 시행한다.

단계 2: 단계 1에서 합성한 4'-bromomethylhexaphenylbenzene 5.0g(7.8 mmol)과 트리페닐포스핀 2.47g(9.4 mmol)을 DMF 70mL에 투입하고 질소기류하에서 가열하여 18시간동안 환류시킨다. 그후 실온으로 냉각하고 ether 50 mL를 가하여 고체화시켜 여과하고 디클로로메탄과 hexan에서 재결정하여 흰색 고체형태의 포스포니움브로마이드염 중간체를 얻었다.(4.5g, 수율64%)

단계 3: 이렇게 합성한 화합물 1.4g(1.57 mmol)과 9-ethylcarbazole-3- carbaldehyde 0.42g(1.89 mmol) 및 t-BuONa 0.76g(7.85 mmol)을 메탄올 30 mL에 투입하고 가열하여 20시간동안 환류시킨다. 실온으로 냉각하고 물 1.0 mmL를 가하여 반응을 종결시키고 용매제거후 컬럼크로마토그래피로 정제하여 일반식 (I)에서 R₁은 에틸기이고 R₂가 페닐기로서 R₃에 연결된 형태의 목적화합물을 얻었다.(0.53g, 수율 45%)

실시에 4: 유기전기발광소자의 제조 1

실시에 1에서 얻은 화합물을 정공수송층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하여 기존의 정

공수송층 물질로 사용해진  -NPD를 사용하여 동일하게 제작한 유기전기발광소자와 특성을 비교하였다.

먼저, 유리기관위에 형성된 ITO층 위에 10⁻⁶ 토르의 진공하에서 실시에 1에서 얻은 화합물을 사용하여 50 nm 두께의 정공수송층을 형성시키고, 그 위에 발광층으로서 Alq3를 0.3 Å/초의 증착속도로 300 Å의 두께로 증착시켜 발광층을 형성시켰다. 이 발광층 위에 캐소드 금속으로서 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록 10⁻⁶ 토르의 진공하에 10 Å/초 의 속도로 1500 Å의 두께로 증착시켜 유기전기발광소자를 제작하였다.

같은 방법으로 기존의 정공수송층 물질로 사용해진  -NPD를 사용하여 50 nm 두께의 정공수송층을 형성시키고, 그 위에 발광층으로서 Alq3를 그리고 캐소드 금속으로 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록 증착시켜 비교할 유기전기 발광소자를 제작하였다

상기 소자의 구조를 도1에 나타내었고, 본 발명에서 합성한 화합물과 기존의 정공수송층 물질로 사용해진  -NPD를 각각의 소자에서 정공 수송층으로 사용했을때의 인가전압과 전류밀도 특성곡선을 비교한 것을 도8에 나타내었다. 본 발명의 소자는 안정되게 발광을 하며 기존의 정공수송층 대비 더 우수한 특성의 소자를 구현할 수 있다.

실시에 5: 유기전기발광소자의 제조 2

실시에 1, 2 및 3에서 얻은 화합물들을 각각 발광층 물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하여 각각의 소자특성을 비교하였다.

먼저, 유리기관위에 형성된 ITO층 위에 10⁻⁶ 토르의 진공하에서  -NPD를 사용하여 50 nm 두께의 정공수송층을 형성시키고, 그 위에 발광층으로서 실시에 1에서 얻은 화합물을 사용하여 0.3 Å/초의 증착속도로 300 Å의 두께로 증

착시켜 발광층을 형성시켰다. 이 발광층위에 Alq3를 500Å의 두께로 증착시켜 전자주입 및 전달층을 형성시키고 그위에 캐소드 금속으로서 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록 10^{-6} 토르의 진공하에 10Å/초 의 속도로 1500Å의 두께로 증착시켜 유기전기발광소자를 제작하였다.



실시에 2 및 실시예 3에서 얻은 물질도 같은 방법으로 기존의 정공수송층 물질로 사용하은 -NPD를 사용하여 50 nm 두께의 정공수송층을 형성시키고, 그 위에 발광층으로서 각각의 물질을 증착시키고, Alq3를 전자주입 및 전자전달층으로 그리고 캐소드 금속으로 알루미늄과 리튬이 10대 1이 되도록 증착시켜 비교할 유기전기발광소자를 제작하였다

이렇게 제작한 소자들의 전류밀도에 따른 발광효율곡선을 도9에 나타내었다.

발명의 효과

본 발명의 유기전기발광소자용 청색 형광색소는 정공수송물질로서 안정성이 우수한 유기전기발광소자를 제작할 수 있는 유용한 물질이며 발광층으로 사용할 경우 함께 사용할 도펀트의 종류에 따라 발광색상이 청색에서 녹색 영역까지 발현될 수 있는 유용한 발광물질이며, 유기전기발광소자를 비롯하여 유기광전도체, 태양전지등의 개발에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에서 제작한 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 도이고,

도2 내지 도4은 본발명에서 합성한 대표적 화합물의 nmr스펙트럼을 나타내고,

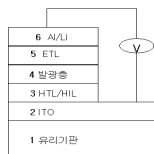
도5 내지 도7은 형광스펙트럼을 보여주며,

도8은 본발명에서 합성한 화합물을 디바이스의 정공전달층에 적용하여 기존의 화합물과 디바이스 특성을 비교한 전류밀도-전압 특성곡선을 나타내고

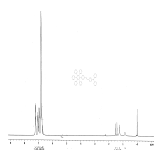
도9는 본발명에서 합성한 대표적 화합물을 유기전기발광소자의 발광층물질로 사용하여 제작한 소자의 전류밀도에 대한 발광효율 곡선을 보여주고 있다.

도면

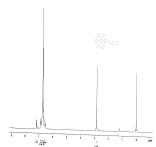
도면1



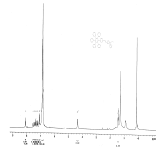
도면2



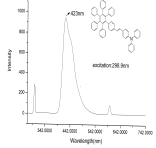
도면3



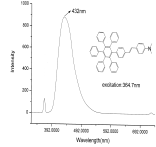
도면4



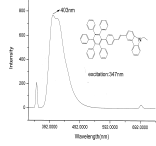
도면5



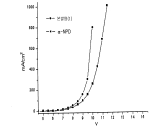
도면6



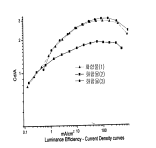
도면7



도면8



도면9



专利名称(译)	具有氨基苯乙烯基的核苯基苯有机电致发光材料		
公开(公告)号	KR100681474B1	公开(公告)日	2007-02-05
申请号	KR1020050112724	申请日	2005-11-24
[标]申请(专利权)人(译)	梨树化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	ISU化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	ISU化工有限公司		
[标]发明人	KAY KWANG YOL 계광열 KWAK MINSEOK 광민석 KIM JONGHYUNG 김중형 HAN KI JONG 한기종		
发明人	계광열 광민석 김중형 한기종		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	您是我的专利和法律公司		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种新型蓝色荧光材料，其具有优异的稳定性，允许在有机电致发光器件（OLED）中实现蓝色至绿色，并且当用作空穴传输或发光材料时提高OLED的效率。蓝色荧光材料是由下式（I）表示的含氨基苯乙烯基的六苯基苯化合物。在式（1）中，相同或不同的R1和R2代表C1-C4烷基，取代或未取代的苯基，萘基或蒽基；R3为氢原子或与R2连接形成杂环化合物。

