

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월30일 10-0565554 2006년03월22일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-0048356	(65) 공개번호	10-2005-0009100
(22) 출원일자	2003년07월15일	(43) 공개일자	2005년01월24일

(73) 특허권자 네오뷰코오롱 주식회사
 경기도 광주군 실촌면 건업리 557-6

(72) 발명자 최성근
 서울특별시성동구금호3가674번지11/5

 김기석
 경기도수원시팔달구영통동청명마을956-2대우APT306-1404

 황하근
 경기도성남시분당구서현동시범단지한신APT112-302

 김정수
 경기도용인시구성읍마북리524-8연원마을삼호벽산아파트126동604호

 김영숙
 서울특별시강남구도곡동진달래아파트6-201

 박재한
 서울특별시동작구본동49-38

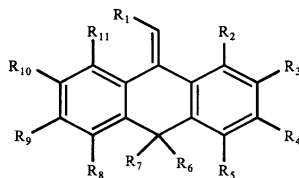
(74) 대리인 이상헌

심사관 : 이태영

(54) 청색 발광 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자

요약

고품위의 청색 발광을 하며, 열적 안정성과 성막 가공성이 우수한 청색 발광 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자가 개시된다. 상기 청색 발광 유기 화합물은 하기 화학식을 가지며, 상기 유기 발광 소자는 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 청색 발광 유기 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함한다.



여기서, R₁은 탄소수 6 내지 80의 아릴기 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이며, 상기 R₂ 내지 R₁₁는 서로 같거나 다를 수 있으며, H, CN, COOR, OR, NR₂, SR, 탄소수 4 내지 24의 알킬, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클릭기 또는 접합 고리기이고, 상기 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 방향족 화합물 또는 탄소수 4 내지 24의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기이다.

대표도

도 1

색인어

청색, 발광 화합물, 안트라센, 유기 발광 소자, 내열성, 안정성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 청색 발광 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고품위의 청색 발광을 하며, 열적 안정성과 성막 가공성이 우수한 청색 발광 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자(Organic Light-Emitting Device: OLED)에 관한 것이다.

일반적으로 EL(Electroluminescence device)이라고 불리는 유기 발광 소자는 액정표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시 장치 중의 하나로서, 발광을 위한 백라이트가 필요 없고, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로 소자 제작이 가능할 뿐만 아니라, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이한 장점이 있다. 또한 EL은 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

유기 발광 소자는 일함수가 큰 ITO 등의 투명전극 및 일함수가 작은 Mg 등의 금속 전극 사이에 발광 특성을 가지는 유기 발광층을 형성하고, 상기 전극에 전압을 인가하여 각 전극에서 생성된 정공 및 전자가 유기 발광층에서 결합할 때, 유기 발광층이 빛을 발생시키는 성질을 이용한 것이다. 이와 같은 유기 발광 소자의 유기 발광층을 형성하기 위한 다양한 유기 화합물이 알려져 있으며, 예를 들면, 미국특허 제6,455,720호는 2,2-(디아릴)비닐포스핀(2,2-(Diaryl) vinylphosphine) 화합물을 개시하고 있고, 대한민국 특허공개 제2002-0070333호는 중심부는 디페닐안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물을 개시하고 있다. 또한 J.Am.Chem. Soc. 2000. 122, pp. 5695-5109 (Shujun Wang,

Warren J. Oldham Jr., Raymond A. Hudack, Jr. 및 Guillermo C. Bazan)에는 테트라헤드랄 올리고(페닐렌비닐렌) 구조를 가지는 물질의 합성, 성상 및 광학적 특성에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 이와 같은 종래의 청색 유기 발광 화합물은 내열성이 충분히 높지 않고, 발광 색상의 조절이 용이하지 않은 단점이 있다.

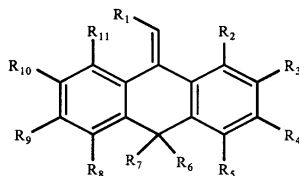
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 열적 안정성 및 성막 가공성이 우수한 청색 발광 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 발광 색상의 제어가 용이할 뿐 만 아니라, 고품위의 청색 발광을 하는 청색 발광 유기 화합물 및 이를 포함하는 유기 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식의 신규한 청색 발광 유기 화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 상기 청색 발광 유기 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함하는 유기 발광 소자를 제공한다. 여기서, 상기 유기 화합물층은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 또는 전자 수송층일 수 있으며, 상기 유기 화합물은 상기 발광층의 호스트 또는 도판트 물질로 사용될 수 있다.

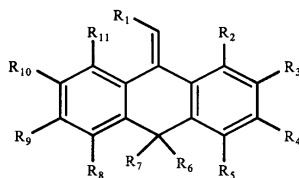


여기서, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 80의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이며, 상기 R₂ 내지 R₁₁는 서로 같거나 다를 수 있으며, H, CN, COOR, OR, NR₂, SR, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 알킬, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클릭기 또는 접합 고리기이고, 상기 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 방향족 화합물 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기이다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 청색 발광 화합물은 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 화합물로서 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

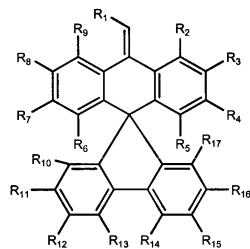
화학식 1



여기서, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 80, 바람직하게는 6 내지 30, 더욱 바람직하게는 6 내지 24의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이며, 상기 R₂ 내지 R₁₁는 서로 같거나 다를 수 있으며, H, CN, COOR, OR, NR₂, SR, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 알킬, 아릴(aryl)기, 헤테로아릴(heteroaryl)기, 헤테로사이클릭기 또는 접합 고리(fused ring)기이다. 또한 상기 R은 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 알케닐, 방향족 화합물 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴(aryl)기, 헤테로아릴(heteroaryl)기 또는 헤테로사이클릭기이다.

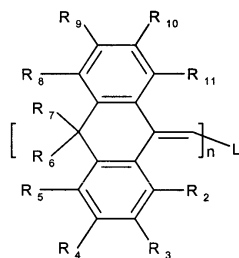
본 발명에 따른 청색 발광 화합물로서 더욱 바람직한 것은 하기 화학식 2 또는 3의 구조를 가지는 것이다.

화학식 2

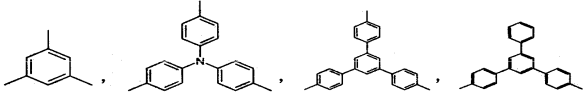
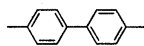


상기 화학식 2의 R₁은 상기 화학식 1에서 R₁에 대하여 정의한 바와 같은 기(group)이고, 상기 화학식 2의 R₂ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 상기 화학식 1에서 R₂ 내지 R₁₁에 대하여 정의한 바와 같은 기이다. 상기 화학식 2의 화합물은 상기 화학식 1의 R₆ 및 R₇이 서로 결합하여 플로렌(fluorene)기를 형성한 것이며, 이 경우 R₆ 및 R₇이 결합된 탄소원자는 스파이로(spiro) 원자가 된다.

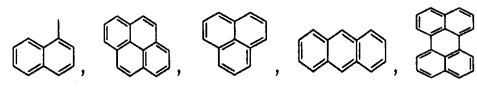
화학식 3



상기 화학식 3에서, R₂ 내지 R₁₁은 상기 화학식 1에서 R₂ 내지 R₁₁에 대하여 정의한 바와 같은 기이고, n은 2 또는 3이다. 또한, L은 다이머(dimer)이상의 연결 고리를 형성할 수 있는 작용기 또는 2개 이상의 결합 위치를 가지는 N, B, C, P, Si 원자 등이며, 바람직하게는 2개 이상의 결합 위치를 가지는 벤젠(benzene), 트리페닐아민, 트리페닐벤젠, 나프탈렌

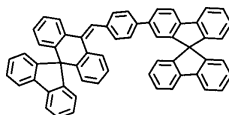
(naphthalene) 등의 아릴기, Si 또는 N이며, 더욱 바람직하게는  또는  이다.

상기 화학식 1 내지 3의 R₁ 내지 R₁₇에 치환될 수 있는 치환기로는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬디옥시, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 알릴디옥시, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 단환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 10 내지 30의 축합다환기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 40의 알케닐기를 예시할 수 있다. 또한 상기 접합 고리(fused ring)기는 링 화합물이 서로 접합되어 생성된 기로서, 이와 같은 접

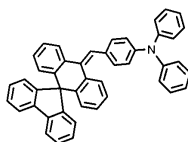
합 고리기의 비한정적인 예로는  등 벤젠링이 2개 이상 접합된 화합물을 예시할 수 있으며, 상기 화학식 1 내지 3의 인접하는 R₂ 내지 R₁₇은 서로 연결되어 링을 이룸으로서 접합 고리기를 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 청색 발광 화합물로서 더욱 바람직한 화합물은 하기 화학식 4 내지 10의 구조를 가지는 것이다.

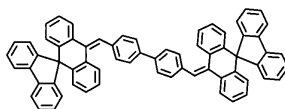
화학식 4



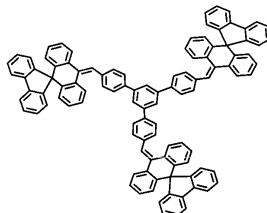
화학식 5



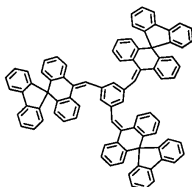
화학식 6



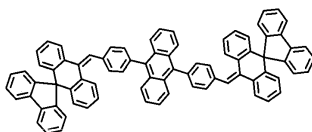
화학식 7



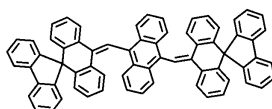
화학식 8



화학식 9



화학식 10



본 발명에 따른 청색 발광 유기 화합물은 상기 화학식 1 내지 10의 화합물의 기본 골격에 치환되는 치환체 또는 연결체에 따라 발광 파장 및 전하/정공 주입/수송 특성이 변화하므로, 치환체 또는 연결체를 적절히 선정함으로써 원하는 발광 파장, 전하 전달 특성 등의 물성을 가지는 유기 화합물층을 형성할 수 있다. 특히 본 발명에 따른 스파이로 화합물은 내열성 및 성막 가공성이 우수하여 발광 소자의 수명과 생산성을 향상시킬 뿐만 아니라, 고효율, 고품위의 청색 발광을 하며, 전자 전달층으로도 유용하다. 본 발명에 따른 청색 발광 유기 화합물은 공지된 다양한 유기합성법에 의하여 제조될 수 있다. 스파

이로 화합물의 합성 방법은 당업계에 널리 알려져 있으며(JSDS July, 1978, 307, 미국특허 5,840,217호 등 참조), 비닐기(vinyl)는 위티그 반응(Wittig reaction: Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th Ed., Longman (1978) p338 및 미국특허 5,366,811호 참조)으로 도입할 수 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 유기 발광 소자는 기판(10)상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극(12)이 정공 주입 전극(hole injection electrode, 애노드)으로서 형성되어 있고, 상기 제1 전극(12) 상부에는 본 발명에 따른 청색 발광 화합물을 포함하는 발광층(14)이 형성되어 있다. 또한 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 청색 발광 화합물과 함께 통상의 유기 발광화합물, 통상의 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트(dopant)를 포함할 수도 있다. 상기 발광층(14)의 상부에는 낮은 일함수를 가지는 제2 전극(16)이 전자 주입 전극(electron injection electrode, 캐소드)으로서 상기 제1 전극(12)에 대향되도록 형성되어 있다. 이와 같은 유기 발광 소자의 제1 및 제2 전극(12, 16)에 전압을 인가하면, 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 생성된 정공 및 전자가 발광층(14)으로 주입되고, 발광층(14)의 분자 구조 내에서 전자와 정공이 결합하면서 청색 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통과하여 화상을 표시한다. 상기 유기 발광 소자의 기판(10)은 전기적으로 절연성이고, 특히 제1 전극(12) 방향으로 발광하는 소자를 제작할 경우에는 투명한 물질로 이루어져야 하며, 바람직하게는 유리 또는 투명 플라스틱 필름으로 이루어진다. 상기 제1 전극(12)은 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide; ITO), 폴리아닐린, 은(Ag) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 제2 전극(16)은 Al, Mg, Ca 또는 LiAl, Mg-Ag 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 발광 소자의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 발광 소자는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)이 더욱 형성되어 있는 것이 도 1에 도시된 유기 발광 소자와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능 및 정공을 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(21)은 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)으로 이루어질 수 있고, 상기 정공 수송층(22)은 NPB (N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐)-4,4'-디아민, 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체, α -NPD (N,N'-디페닐-N,N'-비스(α -나프틸)-[1,1'-바이페닐]4,4'-디아민) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 전자 주입 및 수송층(25, 26)은 전자 주입 전극(16)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능 및 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서, 본 발명에 따른 청색 발광 유기 화합물이 단독으로, 또는 비한정적으로 키놀린 유도체, 특히, 트리스(8-키놀리노레이트)알루미늄 (알루미늄퀴논, Alq3) 등 통상의 화합물과 함께 상기 전자 수송층(26)을 형성하기 위하여 사용될 수도 있다. 이들 층(21, 22, 25, 26)은 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자를 증대, 감금 및 결합시키고, 발광효율을 개선하는 기능을 한다. 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)의 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라서도 다르지만 통상 5 내지 500nm 정도의 두께를 가진다.

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 발광층(14)의 호스트 또는 도판트 물질로서 사용될 수 있으며, 다른 층과의 포텐셜 차이에 따라, 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및/또는 전자 주입 및 수송층(25, 26)에 포함되어, 전자 및 정공을 주입/수송하는 기능을 할 수도 있다. 상기 유기층들은 유기 전계발광 소자의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법이나 스프인 코팅법 등, 바람직하게는 진공 증착법에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 유기 발광화합물은 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 발광 소자 뿐 만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 전계발광 소자 및 다양한 반도체 소자에 적용될 수 있다. 이와 같은 다양한 유기 발광 소자의 구조는, 예를 들면, 미국 특허 4,539,507호, 5,151,629호 등에 개시되어 있다.

다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 하기 실시예에서 모든 합성은 불활성(inert) 분위기에서 수행되었다.

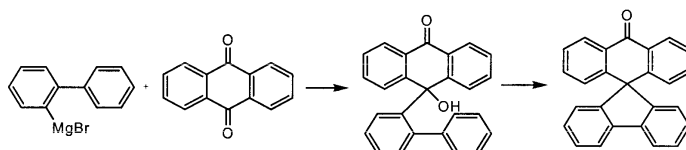
[실시예 1]

가. 스피로-9-플로렌-(9,10-디히드로-안트라센-10-온) [Spiro-9-fluorene-(9,10-dihydro-anthracen-10-one): SFHA]의 합성

2-브로모비페닐(bromobiphenyl)을 이용하여 하기 반응식 1에 나타난 그리그나드 시약(Grignard reagent) 27.45g (107.24 mmol)을 합성하고, 45℃에서 약 1시간 동안 환류(reflux)한 다음, 톨루엔/에테르(toluene/ether, 부피비: 85/15)를 적당 비율로 혼합하여 희석시킨 용액에 안트라퀴논(Anthraquinone) 24.56g (117.95 mmol)을 천천히 첨가하였다. 첨가가 끝난 후 다시 밤새도록(overnight) 환류시켜, 반응을 완료하고, 50ml의 H₂O를 첨가하였다. 반응물을 여과(filter)하여

미반응물을 제거한 뒤, 에테르로 세척하고, 용매를 제거한 다음 건조하였다. 건조된 고체를 아세트산/아세틸클로라이드 (AcOH/AcCl, 부피비: 4/1) 100ml에 넣어 100℃에서 3시간 동안 교반한 다음 여과하여, 상기 건조된 고체로부터 -OH기를 제거하여 링(ring)을 형성하였으며, 여과물을 메탄올(MeOH)에 넣어 남아 있는 AcOH/AcCl를 제거하여, 연미색 고체상의 목적 화합물을 수율 60%로 수득하였다.

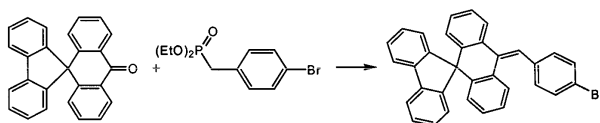
반응식 1



나. 10-(4-브로모-벤질리덴)-스피로-9-플로렌-(9,10-디히드로안트라센) [10-(4-Bromo-benzylidene)-Spiro-9-fluorene-(9,10-dihydro-anthracene)]의 합성

하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 얻은 화합물 SFHA 0.5g (1.45mmol) 및 (4-브로모벤질)-포스포닉엑시드 디에틸에스테르 ((4-bromo-benzyl)-phosphinic acid diethylester) 0.45g (1.45mmol)을 테트라히드로퓨란 (THF) 5ml에 용해시키고, 0℃에서 10ml의 THF에 용해시킨 NaH 0.06g (1.45mmol) 및 15-크라운-5 0.08ml를 첨가한다. 반응액을 2시간 동안 상온에서 교반하고, 반응이 완료되면 20ml의 물을 첨가한 다음, 에테르를 이용하여 물층을 3회 가량 추출한다. 다음으로 유기층을 10%의 소듐히드로젠설파이트(sodium hydrogen sulfite, NaHSO₃)와 블라인드(brind)로 2번 가량 세척하고, MgSO₄를 이용하여 건조한 다음, 컬럼 (Methylenechloride/Hexane)으로 분리하여 흰색 고체상의 목적화합물을 15%의 수율로 얻었다.

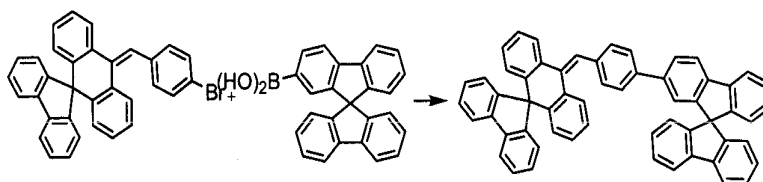
반응식 2



다. 청색 발광 유기 화합물의 합성

하기 반응식 3에 나타난 바와 같이, 10-(4-브로모벤질리덴)-스피로-9-플로렌-(9,10-디히드로안트라센) 0.5g (1.26mmol), Pd(PPh₃)₄ 0.072g, (t-Bu)₃P 0.05g을 20ml의 디메틸에테르(DME)에 용해시키고, 상온에서 30분간 교반한 후, 스피로-보론산 (spiro-boronic acid) 0.54g(1.51mmol)을 천천히 투입하고, Na₂CO₃ (2M 수용액) 0.6ml를 넣고, 밤새도록(overnight) 환류시켰다. 반응이 완료되면 상온까지 냉각하고 칼럼(Ethylacetate/Hexane)으로 분리하여 연한 녹색 고체상의 목적화합물을 75%의 수율로 얻었다.

반응식 3

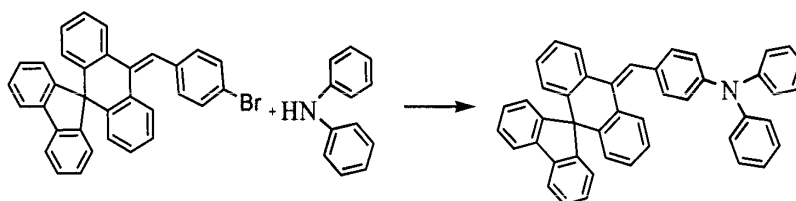


[실시예 2]

하기 반응식 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 합성한 10-(4-브로모벤질리덴)-스피로-9-플로렌-(9,10-디히드로안트라센) 0.50g (1.25mmol), 디페닐아민 0.25g (1.50mmol) 및 (CH₃)₃CONa 0.14g (1.5mmol)를 20ml의 크실렌(xylene)

에 용해시킨 후, 상온에서 5분간 교반하고, 0.02g (0.07mmol)의 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0.056g (0.28mmol)의 트리-*t*-부틸포스핀을 첨가한 다음, 5시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 물과 메틸렌클로라이드(MC)로 반응을 종료하고 반응물을 추출한 후, 칼럼(Ethylacetate/Hexane)으로 분리하여, 노란색 고체상의 목적화합물을 60%의 수율로 얻었다.

반응식 4

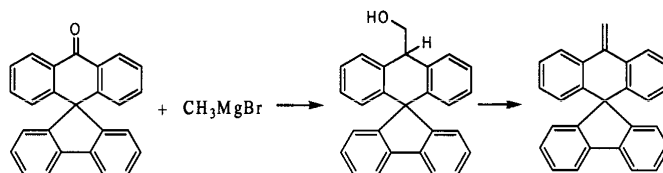


[실시예 3]

가. 스피로-9-플루렌-(10-메틸렌-9-히드로안트라센) [Spiro-9- fluorene-(10- methylene-9-hydro-anthracene)]의 합성

하기 반응식 5에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 합성한 스피로-9-플루오렌 -(9,10-디히드로-안트라센-10-온) (SFHA) 화합물 5g (14.51mmol)을 50ml의 THF에 용해시킨 용액을 35-40℃에서 MeMgBr 9.6ml (29.04mmol)가 용해된 50ml의 THF에 적가(dropwise)하고, 35-40℃에서 15시간 동안 교반하여, 반응을 종결한다. 반응이 종결되면, 반응액을 여과하고, THF로 세척한다. 얻어진 고체를 10% 암모늄 클로라이드(ammonium chloride) 용액에서 30분간 교반하고, 톨루엔 5ml 및 *p*-톨루엔-설포닉엑시드 모노히드레이트 (*p*-toluene- sulfonic acid monohydrate) 0.0125g를 첨가한 다음, 2시간 동안 환류하여 반응을 완료하고, 상온까지 냉각한 후, 2% Na_2CO_3 로 세척하고, 메탄올(MeOH)로 정제하여, 흰색 고체상의 목적화합물을 80%의 수율로 얻었다.

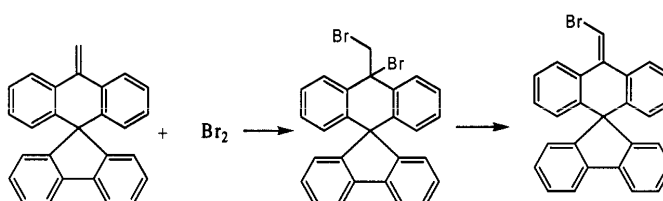
반응식 5



나. 스피로-9-플루렌-(10-브로모메틸렌-9,10-디히드로안트라센) [Spiro-9- fluorene-(10-bromomethylene-9,10-dihydro-anthracene)]의 합성

하기 반응식 6에 나타난 바와 같이, 위에서 얻은 화합물 SFHA-ene 1.7g (5mmol)을 30ml의 CCl_4 에 용해시키고, 10ml의 CCl_4 에 용해시킨 Br_2 0.8g (5mmol)을 0℃에서 10분 동안 적가(dropping)한 다음, 0℃에서 7시간 동안 교반하고, 농축시킨다. 얻어진 고체에 피리딘 5.6g/톨루엔 50ml를 추가하고, 3시간 동안 환류한 후, 반응이 완료되면 상온까지 냉각하고, 5% HCl 수용액으로 세척하고 건조하여 연미색 고체상의 목적화합물을 80%의 수율로 얻었다.

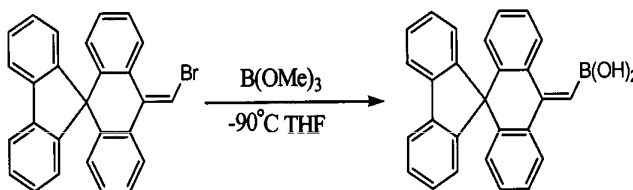
반응식 6



다. 스피로-9-플로렌-(10-메틸렌-보로닉엑시드-9,10-디히드로안트라센) [Spiro-9-fluorene-(10-methylene-Boronic acid-9,10-dihydro-anthracene)]의 합성

하기 반응식 7에 나타난 바와 같이, 스피로-9-플로렌-(10-브로모메틸렌-9,10-디히드로안트라센) 3g (7.12mmol)을 40ml의 THF에 용해시킨 후, -90°C 에서 5.34ml의 n-BuLi를 넣어주고, -90°C 에서 30분 동안 교반한 다음, 트리메틸보레이트(trimethyl borate) 2.2ml (21.36mmol)을 적가(dropwise)한다. 반응액을 -90°C 에서 20분 동안 교반하고, 에테르/ H_2O 를 추가하고, 바로 유기층을 분리하여, 목적화합물을 50%(TLC상)의 수율로 얻었다. 얻어진 화합물을 즉시 다음 반응에 사용하였다.

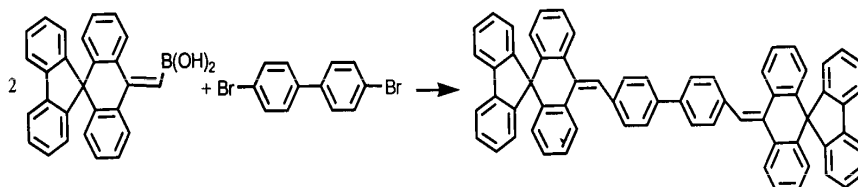
반응식 7



라. 청색 발광 유기 화합물의 합성

하기 반응식 8에 나타난 바와 같이, 4,4-디브로모비페닐 1.25g (4mmol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 0.09g, $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ 0.07g를 20ml의 DME에 용해시키고, 상온에서 30분간 교반한 뒤, 스피로-9-플로렌-(10-메틸렌-보로닉엑시드-9,10-디히드로안트라센) 3.86g (10mmol) 및 Na_2CO_3 (2M 수용액) 0.6ml를 투입하고, 밤새도록(overnight) 환류시켰다. 반응이 완료되면 상온까지 냉각하고 칼럼(Ethylacetate/Hexane)으로 분리하여 연한 녹색 고체상의 목적화합물을 75%의 수율로 얻었다.

반응식 8



[실시예 4] 유기 발광 소자의 제작

인듐틴옥사이드(ITO)가 코팅된 유리기판을 초음파 세정하고, 다시 탈이온수로 세정한 후, 톨루엔 기체로 탈지하고 건조하였다. 다음으로, 상기 ITO 전극 상부에 m-MTDATA를 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 상부에 α -NPD를 300Å의 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층의 상부에 실시예 1-3에서 합성한 청색 발광 화합물 및 이와 유사한 방법으로 합성한 화학식 7 내지 10의 화합물을 호스트(host)로서 300Å의 두께로 증착하고, 이와 같이 형성된 유기 발광층의 상부에 전자 수송층으로서 Alq3를 200Å의 두께로 증착하였다. 또한 상기 전자수송층 상부에 10Å의 두께로 LiF를 진공 증착하여 전자주입층을 형성하였다. 끝으로, 상기 전자주입층의 상부에 Al을 1200Å 두께로 증착하여 음극을 형성함으로써 유기 발광 소자를 제조하였다. 제조된 유기 발광 소자의 발광 파장(EL), 발광 효율 및 최대 휘도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

사용 화합물	EL	효율(cd/A)	최대 휘도(cd/m ²)
실시예 1의 화합물	460nm	7.5	25,000
실시예 2의 화합물	475nm	10	60,000 (실시예 3의 화합물에 5-10중량%로 도핑하여 사용)
실시예 3의 화합물	460nm	11	40,000
화학식 7의 화합물	438nm	7.3	23,000
화학식 8의 화합물	450nm	7.0	22,000
화학식 9의 화합물	465nm	10	35,000
화학식 10의 화합물	460nm	12	50,000

상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼은 고품위의 청색 발광을 하는 것으로 나타났으며, 제조된 유기 발광 소자의 효율 및 최대 휘도가 모두 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

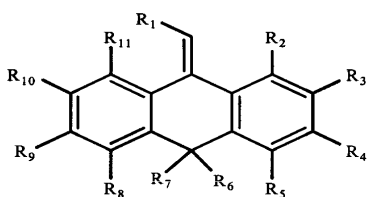
이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 청색 발광 유기 화합물은 내열성, 안정성 및 발광 효율이 우수할 뿐만 아니라, 치환체에 따라 고품위 및 다양한 파장의 청색 발광을 나타내며, 성막 가공성이 우수하므로 증착에 의한 막형성이 용이한 장점이 있다. 본 발명에 따른 청색 발광 유기 화합물은 칼라(Full Color) 유기 발광 소자의 제작에 특히 유용하며, 전계 효과 트랜지스터(Field Effect Transistor), 포토다이오드(Photodiode), 광전지(Photovoltaic cell, Solar Cell), 유기 레이저(Organic Laser), 레이저 다이오드(Laser Diode) 등의 각종 반도체 소자에 광범위하게 적용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 가지는 청색 발광 유기 화합물.

[화학식 1]

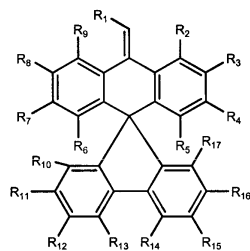


여기서, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 80의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이며, 상기 R₂ 내지 R₁₁는 서로 같거나 다를 수 있으며, H, CN, COOR, OR, NR₂, SR, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 알킬, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클릭기 또는 접합 고리기로서, 상기 접합고리기는 인접한 R₂ 내지 R₁₁이 서로 연결되어 링을 이룸으로서 형성되고, 상기 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 방향족 화합물 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 청색 발광 유기 화합물은 하기 화학식 2의 구조를 가지는 것인 청색 발광 유기 화합물.

[화학식 2]

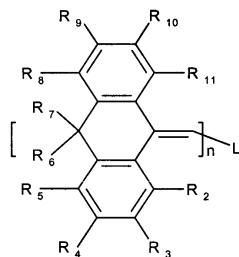


여기서, R₁은 상기 화학식 1에서 R1에 대하여 정의한 바와 같은 기이고, 상기 화학식 2의 R₂ 내지 R₁₇은 각각 독립적으로 상기 화학식 1에서 R₂ 내지 R₁₁에 대하여 정의한 바와 같은 기이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 청색 발광 유기 화합물은 하기 화학식 3의 구조를 가지는 것인 청색 발광 유기 화합물.

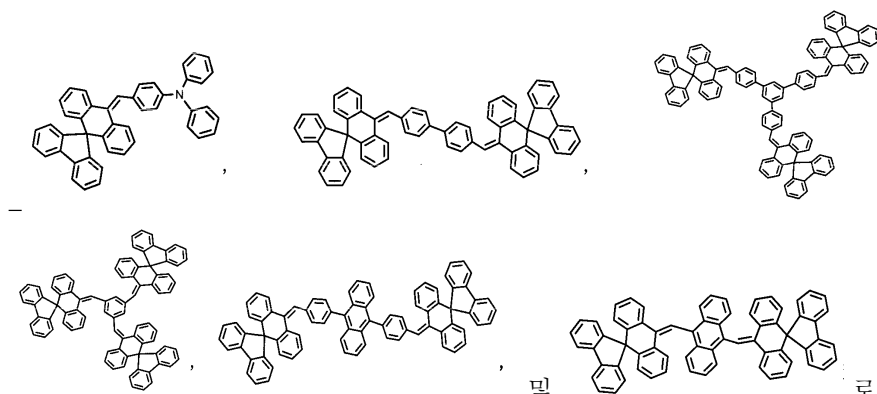
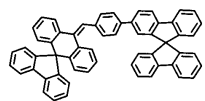
[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R₂ 내지 R₁₁은 상기 화학식 1에서 R₂ 내지 R₁₁에 대하여 정의한 바와 같은 기이고, n은 2 또는 3이며, L은 다이머 이상의 연결 고리를 형성할 수 있는 작용기 또는 2개 이상의 결합 위치를 가지는 N, B, C, P, 또는 Si 원자이다.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 청색 발광 유기 화합물은



청색 발광 유기 화합물.

및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것인

청구항 5.

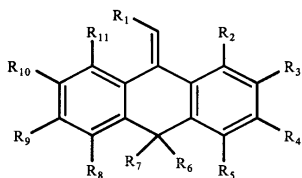
제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R_1 내지 R_{11} 에 치환될 수 있는 치환기는 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 아릴옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬디옥시, 탄소수 6 내지 30의 알릴디옥시, 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기, 탄소수 5 내지 30의 단환기, 탄소수 10 내지 30의 축합다환기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기, 및 탄소수 4 내지 40의 알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 청색 발광 유기 화합물.

청구항 6.

높은 일함수를 갖는 제1 전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

하기 화학식의 유기 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 화합물층을 포함하는 유기 발광 소자.



여기서, R_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 80의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이며, 상기 R_2 내지 R_{11} 는 서로 같거나 다를 수 있으며, H, CN, COOR, OR, NR_2 , SR, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 알킬, 아릴기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클릭기 또는 접합 고리기로써, 상기 접합고리기는 인접한 R_2 내지 R_{11} 이 서로 연결되어 링을 이룸으로서 형성되고, 상기 R은 수소, 할로젠, 알킬, 알케닐, 방향족 화합물 또는 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴기, 헤테로아릴기 또는 헤테로사이클릭기이다.

청구항 7.

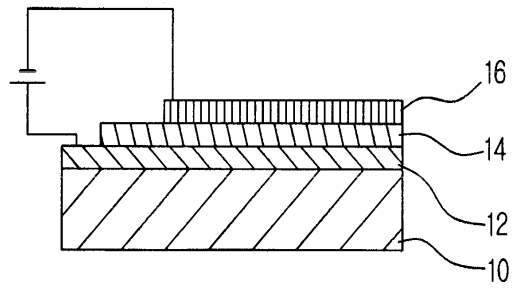
제6항에 있어서, 상기 유기 화합물층은 발광층이며, 상기 유기 화합물은 상기 발광층의 호스트 또는 도판트 물질인 것인 유기 발광 소자.

청구항 8.

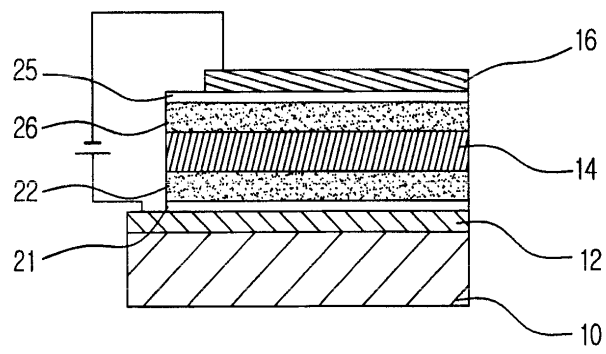
제6항에 있어서, 상기 유기 화합물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 층인 것인 유기 발광 소자.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	蓝色发光有机化合物和含有其的有机发光器件		
公开(公告)号	KR100565554B1	公开(公告)日	2006-03-30
申请号	KR1020030048356	申请日	2003-07-15
[标]申请(专利权)人(译)	娜我比可隆株式会社		
申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
[标]发明人	CHOI SUNGGUEN 최성근 KIM KISEOK 김기석 HWANG HAGEUN 황하근 KIM JUNGSOO 김정수 KIM YOUNGSOOK 김영숙 PARK JAEHAN 박재한		
发明人	최성근 김기석 황하근 김정수 김영숙 박재한		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/0052 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	李相HUN		
其他公开文献	KR1020050009100A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供新型的蓝色发光有机化合物，其具有优异的热稳定性和涂覆加工性，并且其发光颜色易于控制，并且提供了包含该化合物的有机发光装置。组成：蓝色有机发光化合物由式1表示，其中R₁为取代或未取代的C₆-C₈₀芳基或取代或未取代的C₂-C₁₀烯基；彼此相同或不同的R₂至R₁₁表示H，CN，COOR，OR，NR₂，SR，取代或未取代的C₄-C₂₄烷基，芳基，杂芳基，杂环基或稠环；R为H，卤素原子，烷基，烯基，芳族化合物或取代或未取代的C₄-C₂₄芳基，杂芳基或杂环基。

