



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월15일 10-0682859 2007년02월08일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0004985 2004년01월27일 2005년08월05일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0077366 2005년08월02일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

류이열
대전광역시유성구전민동세종아파트110동304호

부용순
경기도수원시팔달구영통동황골마을벽산아파트337동1601호

장석
대전광역시유성구전민동462-4청구나래아파트109동1605호

노태용
경기도군포시산본동솔거아파트724동1401호

손준모
경기도용인시구성면마북리연원마을벽산아파트116동302호

손해정
경기도수원시팔달구영통동벽적골롯데아파트946동1701호

한욱
대전광역시유성구전민동세종아파트111동602호

한은실
대전광역시유성구전민동세종아파트101동803호

임진형
대전광역시유성구전민동세종아파트108동106호

(74) 대리인 리엔목특허법인
 이혜영

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 폴리실세스퀴옥산계 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

(57) 요약

본 발명은 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합되어 인광을 발하는 발광 물질과 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공한다. 상기 발광 물질은 유기 전계 발광 소자의 유기막 형성시 이용 가능하며, 430-650 nm 파장 영역에서 발광하며, 색순도 및 발광 효율 특성이 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산계 화합물:

[화학식 1]



상기식중, R₁은 k개이며, 서로 동일하거나 상이하게 수소, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15 알콕시기, C6-C20 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

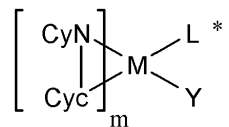
R₂는 n-k개로서, Ir, Os, Pt, Pb, Re, Ru 및 Pd중에서 선택된 금속을 갖는 유기 금속 착물 함유 그룹을 나타내며,

n은 2 이상의 정수이고, k는 1 이상의 정수이다.

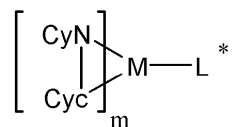
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 유기 금속 착물 함유 그룹이 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산계 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기식중, M은 Ir, Os, Pt, Pb, Re, Ru 또는 Pd이고,

CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고,

상기 CyN-CyC는 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 리간드(cyclometalating ligand)를 나타내고,

L은 한자리 또는 두자리 리간드이며,

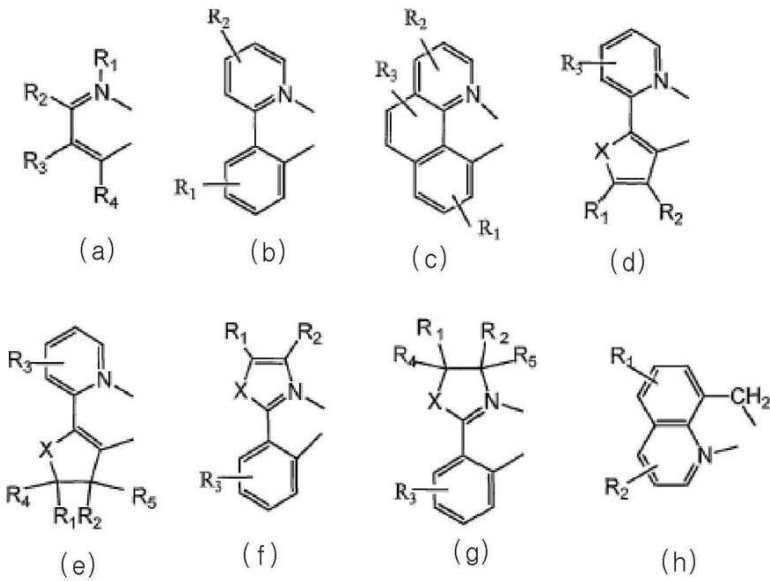
Y는 일가 음이온성 한자리 리간드(monoanionic, monodentate ligand)이고,

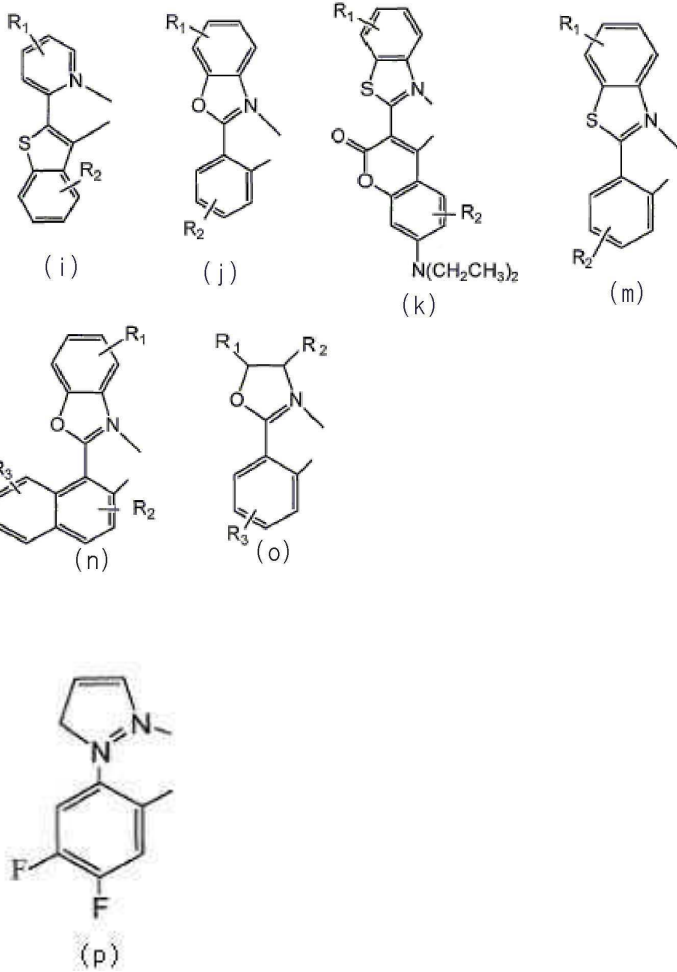
m은 1 또는 2이고,

*은 Si에 결합되는 위치를 나타낸다.

청구항 3.

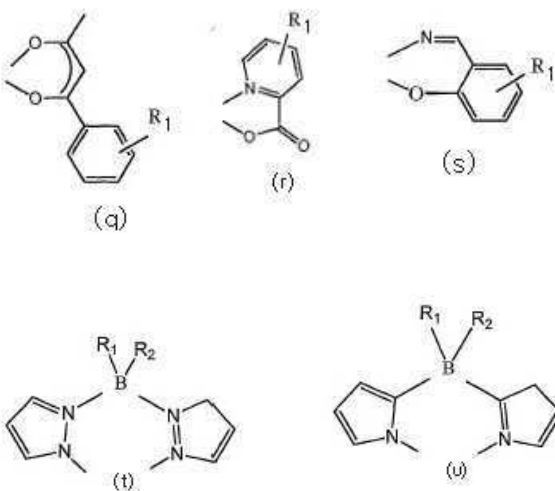
제2항에 있어서, 상기 CyN-CyC 리간드는 하기 구조식 (a) 내지 (p) 중의 어느 하나로 표시되고,

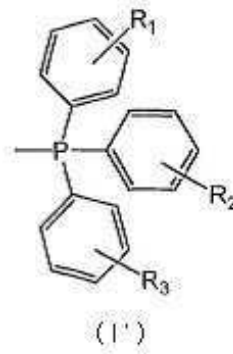
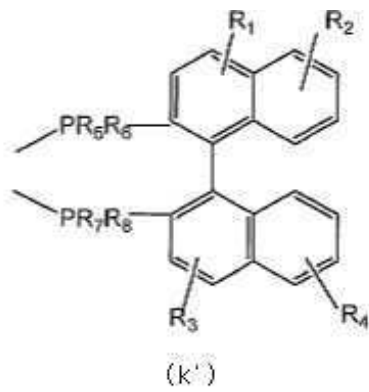
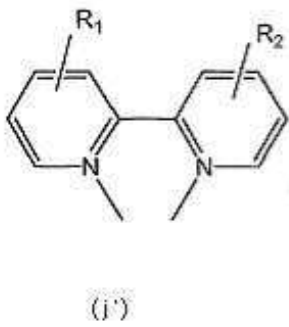
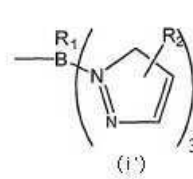
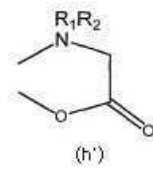
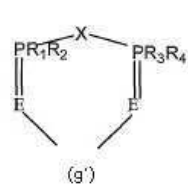
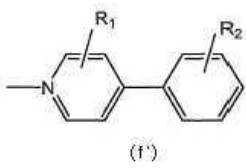
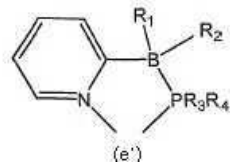
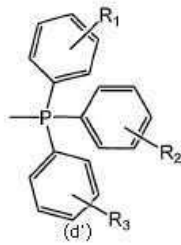
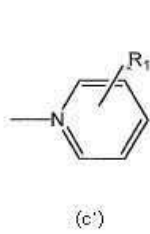
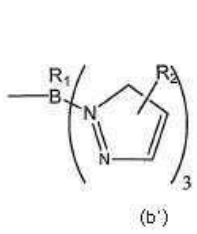
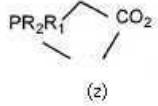
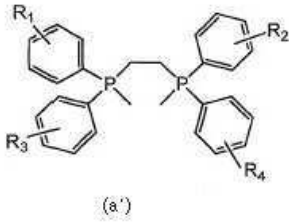
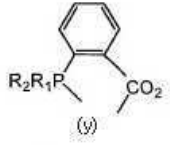
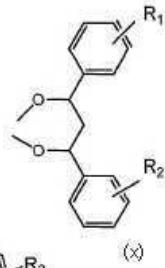
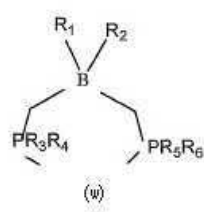
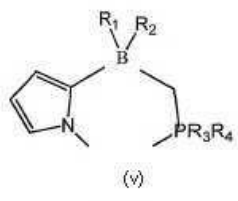


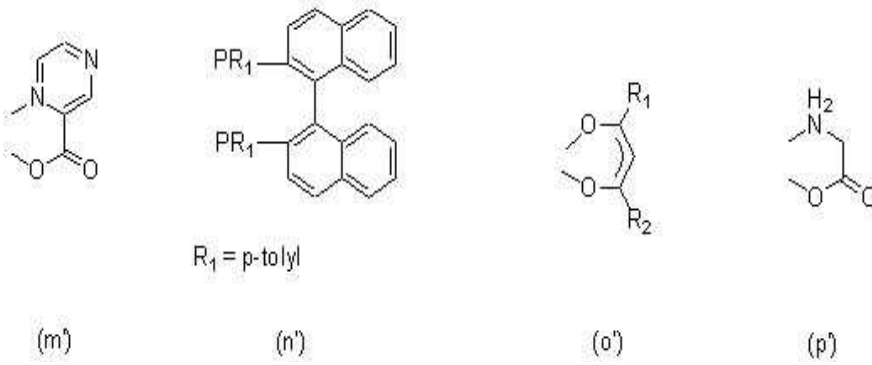


상기 L은 하기 구조식으로 표시되는 리간드중의 하나이거나 또는 치환 또는 비치환된 트리에틸아민, 프로필아민, 사이클로헥실아민, 피롤리딘, 피롤린, 피페리딘, 피리미딘, 인돌, 아자인돌, 카바졸, 인다졸, 노하만, 하만, 아닐린, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸(thiazole), 피라졸(pyrazole), 피롤(pyrrole), 벤즈이미다졸(benzimidazole), 벤조트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조셀레나졸, 벤조싸이디아졸, 이소옥사졸, 이소티아졸(isothiazole), 옥사디아졸, 티아디아졸, 안트라닐, 트리아진, 벤즈이소아졸, 피라진, 트리아진, 퀴놀린, 벤조퀴놀린, 아크리딘, 티아졸리딘(thiazoline), 퀴뉴클리딘, 이미다졸린, 옥사졸린, 티아졸린, 이소퀴놀린(isoquinoline)중에서 선택된 하나로부터 파생된 것이고,

상기 Y는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -CN(R'''), -SCN 또는 -OCN이고, R'''은 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기인 것을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산계 화합물:







상기식중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 서로에 관계없이 일치환 또는 다치환된 작용기로서, 수소, 할로겐 원자, -OR', -N(R')₂, -P(R')₂, -POR', -PO₂R', -PO₃R', -SR', -Si(R')₃, -B(R')₂, -B(OR')₂, -C(O)R', -C(O)OR', -C(O)N(R'), -CN, -NO₂, -SO₂, -SOR', -SO₂R', -SO₃R', C₁-C₂₀ 알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기이고, 상기 R'은 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₄₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₄₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₄₀ 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₄₀ 헤테로아릴알킬기이고, X는 CH, S, O 또는 NR"(R"은 수소 또는 C₁-C₂₀ 알킬기임)이고, E는 O, S, Se 또는 Te이다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 L이 피라졸, 2-피리딘메탄올, 이미다졸, 4-히드록시페닐아세틸아세토네이트중에서 선택된 하나에서 파생된 것임을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산계 화합물.

청구항 5.

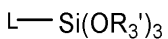
제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 화합물이,

리간드(L) 함유 화합물(L은 상술한 (q) 내지 (z) 및 (a') 내지 (p')으로 표시되는 리간드임)과 클로로트리알콕실란 ClSi(OR₃')₃(R₃'은 수소 또는 C₁-C₁₅의 알킬기임)을 반응하여 생성된 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 얻는 단계;

상기 화학식 11로 표시되는 화합물을 단독 또는 R₄'SiX₁X₂X₃ 화합물(여기서, X₁, X₂, X₃은 서로에 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 하이드록시기, C₁-C₁₅의 알킬기, C₁-C₁₅ 알콕시기, C₆-C₂₀ 아릴기, C₇-C₂₅ 알킬아릴기 및 C₇-C₂₅ 아릴알킬기중에서 선택된다)과 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해, 탈수, 및 축합반응을 거쳐 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 얻는 단계; 및

상기 화학식 12의 화합물과 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 유기 금속 착물을 반응시키는 단계를 거쳐 얻어진 것임을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산계 화합물.

[화학식 11]



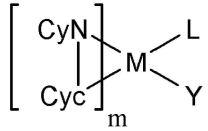
상기식중, R₃'은 수소 또는 C₁-C₁₅의 알킬기이고,

[화학식 12]

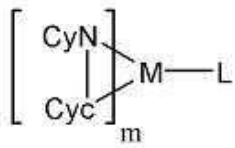


상기식중, R₄'은 수소, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15의 알콕시기, C6-C20의 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, L은 상술한 (q) 내지 (z) 및 (a') 내지 (p')으로 표시되는 리간드이고, n은 2 이상의 수이고,

[화학식 14]



[화학식 15]



상기식중, M은 Ir, Os, Pt, Pb, Re, Ru 또는 Pd이고, CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, 상기 CyN-CyC는 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 리간드(cyclometalating ligand)를 나타내고, L은 한자리 또는 두자리 리간드이며, Y는 일가 음이온성 한자리 리간드(monoanionic, monodentate ligand)이고, m은 1 또는 2이다.

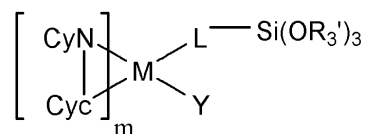
청구항 6.

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물이,

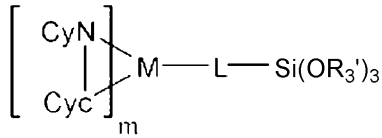
5항에서 정의된 화학식 14 또는 15로 표시되는 유기 금속 착물과 클로로트리알콕시실란 ClSi(OR₃')₃(R₃'은 수소 또는 C1-C15의 알킬기임)을 반응하여 생성된 하기 화학식 16 또는 17로 표시되는 화합물을 얻는 단계; 및

상기 화학식 16 또는 17로 표시되는 화합물을 단독 또는 R₄'SiX₁X₂X₃ 화합물(여기서, X₁, X₂, X₃은 서로에 독립적으로 수소, 할로젠 원자, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15 알콕시기, C6-C20 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기중에서 선택됨)과 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해, 탈수 및 축합 반응을 실시하는 단계를 거쳐 얻어진 것임을 특징으로 하는 폴리실세스퀴옥산계 화합물.

[화학식 16]



[화학식 17]



상기식중, R₃'은 수소 또는 C1-C15의 알킬기이고, CyN, CyC, M, L, Y, m은 5항에서 정의된 바와 같다.

청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 유기막이 제1항 내지 제4항중 어느 한 항의 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기막이 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합되어 인광을 발하는 발광 물질 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 삼중항 MLCT(metal-to-ligand charge-transfer)로부터 청색 영역에서 적색 영역까지의 빛의 발광이 가능한 폴리실세스퀴옥산계 발광 물질 및 이를 유기막 형성 재료로서 채용하고 있는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

일반적인 유기 전계 발광 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기막들이다. 상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 전계 발광 소자의 구동 원리는 다음과 같다. 상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 방사감쇠(radiative decay)되면서 물질의 밴드 갭(band gap)에 해당하는 파장의 빛이 방출되는 것이다.

상기 유기 전계 발광 소자의 발광층 형성 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광 물질과, 삼중항 상태를 이용하는 인광 물질로 구분가능하다. 이러한 형광 물질 또는 인광 물질을 자체적으로 또는 적절한 호스트 물질에 도핑하여 발광층을 형성하며, 전자 여기 결과, 호스트에 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 형성된다. 이 때 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤의 통계적 생성비율은 1:3이다(Baldo, et al., Phys. Rev. B, 1999, 60, 14422).

발광층 형성 재료로서 형광물질을 사용하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 호스트에서 생성된 삼중항이 낭비된다는 불리한 점을 안고 있는 반면, 발광층 형성재료로서 인광물질을 사용하는 경우에는 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤을 모두 사용할 수 있어 내부양자효율 100%에 도달할 수 있는 장점을 갖고 있다(Baldo, et al., Nature, Vol.395, 151-154, 1998). 따라서 발광층 형성재료로 인광 물질을 사용할 경우, 형광 물질보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

한편, 유기분자에 중금속(Ir, Pt, Rh, Pd,...)을 도입하게 되면 중원자 효과(heavy atom effect)에 의해 발생하는 스핀-오비탈 커플링(spin-orbital coupling)을 통해서 삼중항 상태와 일중항 상태가 혼합되게 되는데, 이로 인해 금지되었던 전이가 가능하게 되고 상온에서도 효과적으로 인광이 일어날 수 있게 된다.

최근 내부 양자효율이 100%에 이르는 인광을 이용한 고효율의 녹색, 적색의 물질이 개발되었다(Baldo, et al., Nature, Vol.395, 151-154, 1998 ; Baldo, et al., Appl. Phys. Lett., 75, 4-6, 1999 ; Adachi, et al., Appl. Phys. Lett., 77, 904-906, 2000 ; Adachi, et al., Appl. Phys. Lett., 78, 1622-1624, 2001). 특히 fac-tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)₃)를 사용한 녹색 인광 물질의 경우 17.6 ± 0.5%의 외부 양자 효율을 갖고 있으며, 가장 최근에는 bis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C) iridium (acetylacetonate) [Btp₂Ir(acac)]가 7.0 ± 0.5%의 고효율을 갖는 적색 물질로 발표되었다(Adachi, et al., Appl. Phys. Lett., 78, 1622-1624, 2001).

상술한 바와 같이 인광을 이용한 고효율 발광 재료로서, 이리듐(Iridium), 백금(platinum) 등과 같은 전이 금속 화합물을 이용한 여러 물질들이 발표되고 있지만, 고효율의 풀컬러 디스플레이나 저소비전력 백색발광 응용을 실현하기 위해 요구되는 특성을 만족시키는 물질은 녹색, 적색 영역에 한정되어 있고, 청색 영역의 적절한 인광 물질이 개발되고 있지 않아 인광성 풀 컬러 소자 개발에 걸림돌이 되고 있다.

상술한 문제점을 해결하기 위한 청색 발광 물질이 개발되고 있다(WO 02/15645 A1, US 2002/0064681 A1). 또한 분자 배열(geometry)을 변형하여 HOMO-LUMO 차이를 크게 할 수 있는 벌키성 관능기나 리간드장 세기가 큰 관능 (예: 시아노기)를 도입한 유기 금속 착물이 개발되었다(Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 708, 119, 2002; 3rd Chitose International Forum on Photonics Science and Technology, Chitose, Japan, 6-8 October, 2002.). 또한 상기의 대부분의 물질들은 화학 증착 방법(Chemical Vapor Deposition)에 의하여 유기 전계 발광 소자 (OLED)를 제작하게 되는데, 이와는 달리 덴드리머 형태(WO 99/21935, WO 02/066552 A1)나 하이드로 카본류의 폴리머인 스티렌계 또는 아크릴계의 폴리머의 측쇄에 유기 금속 착물을 결합시킨 형태의 화합물(JP 2003-77675 A, JP 2003-73666 A, JP 2003-77675 A, JP 2003-119179 A, JP 2003-113246 A, JP 2003-147021 A, JP 2003-171391 A, JP 2003-73480 A, JP 2003-73479 A,)로 스핀코팅하여 유기 전계 발광 소자 (OLED)를 만들 수 있는 화합물도 제시되고 있으나 아직까지는 만족할 만한 고효율의 청색 영역의 적절한 인광 물질이 개발되지 않고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 감안하여 3중항 MLCT로부터 빛을 효율적으로 발광할 수 있는 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합되어 인광을 발하는 발광 물질과 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합된 하기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



상기식중, R₁은 k개이며, 서로 동일하거나 상이하게 수소, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15 알콕시기, C6-C20 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₂는 n-k개로서, Ir, Os, Pt, Pb, Re, Ru 및 Pd중에서 선택된 금속을 갖는 유기 금속 착물 함유 그룹을 나타내며,

n은 2 이상의 정수이고, k는 1 이상의 정수이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 한 쌍의 전극 사이에 유기막을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 유기막이 상술한 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자에 의하여 이루어진다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

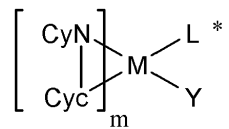
본 발명에서 사용되는 용어 "유기 금속 착물"은 금속에 적어도 하나의 일가 음이온성 한자리 리간드(monoanionic, monodentate ligand), 두자리 리간드(bidentate), 탄소-배위(carbon-coordination) 리간드가 결합되어 있는 것을 지칭하며, 여기에서 모노-음이온(mono-anionic), 두자리 리간드(bidentate), 탄소-배위(carbon-coordination) 리간드는 적어도 하나의 전자 주개 (electron donating) 또는 전자 받개(electron withdrawing) 치환체가 결합되어 있다.

상기 화학식 1에서 n은 2 이상의 정수이며, 특히 10 내지 3,000인 것이 바람직하다. 그리고 k는 1 이상의 정수로서, 특히 10 내지 3,000이다.

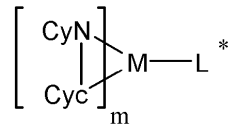
상기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 중량 평균 분자량은 1,000 내지 500,000, 특히 3,000 내지 200,000인 것이 바람직하다.

상기 유기 금속 착물 함유 그룹은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시된다.

[화학식 2]

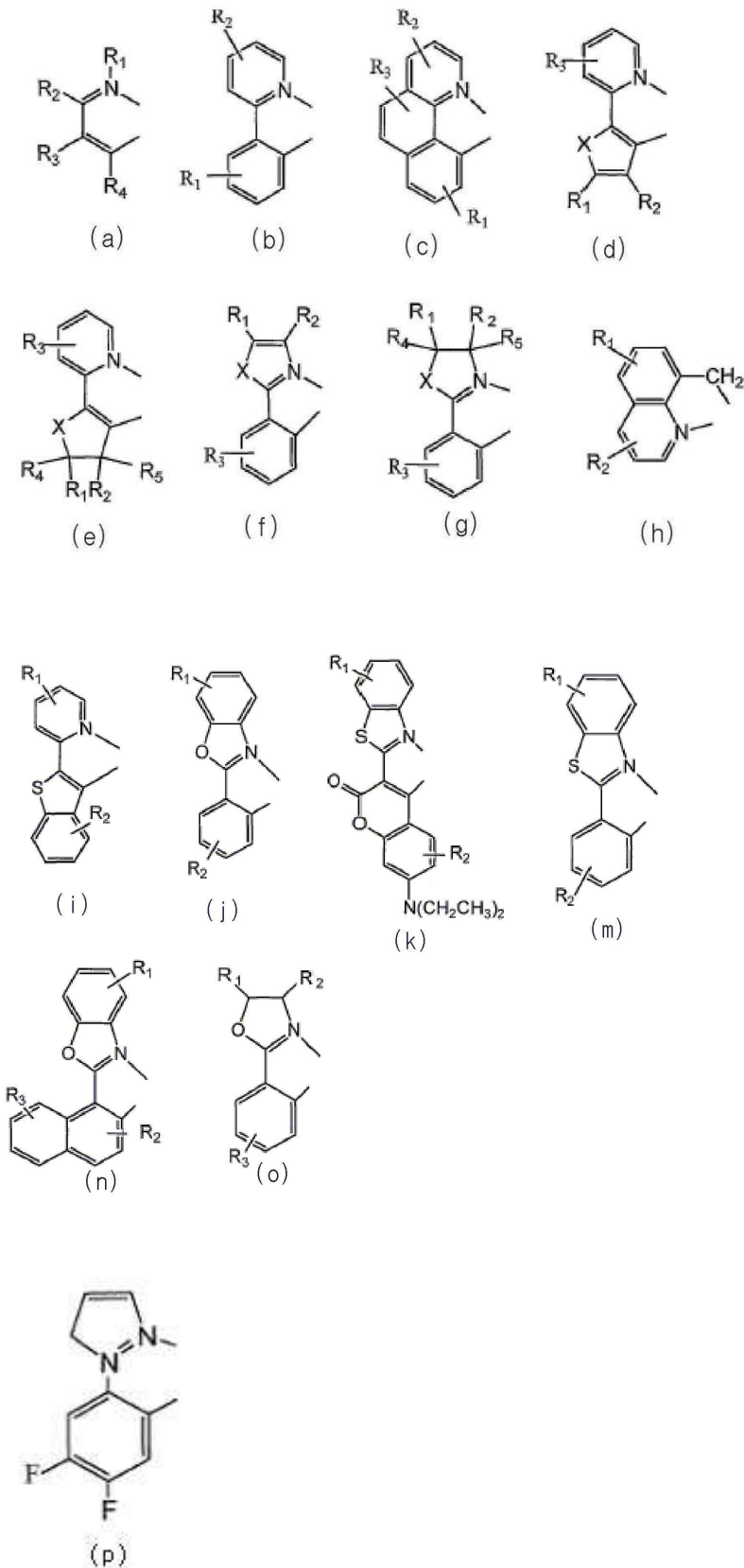


[화학식 3]



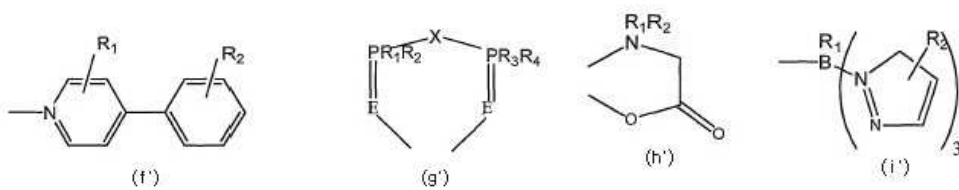
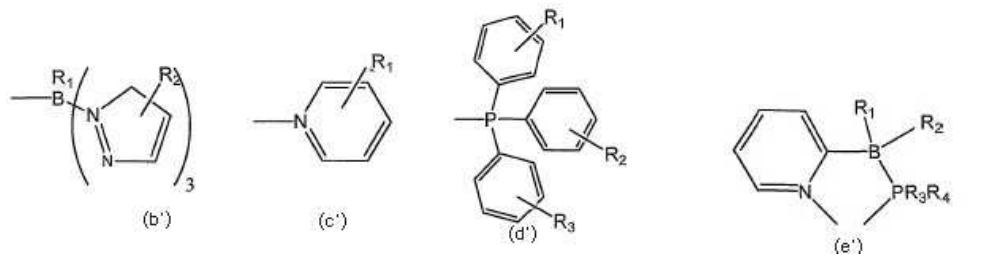
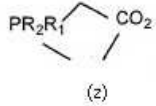
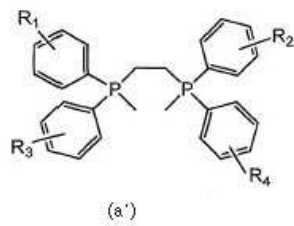
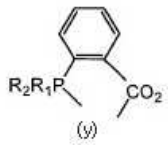
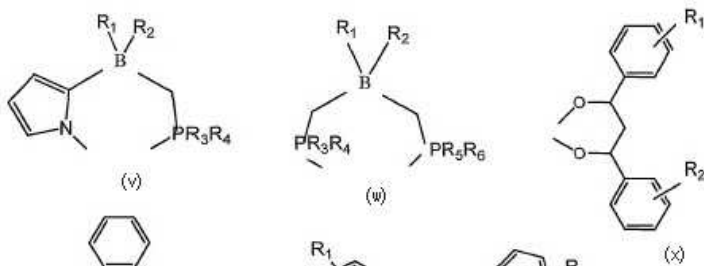
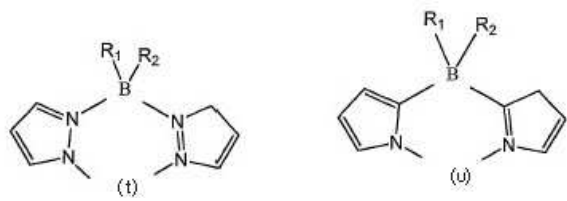
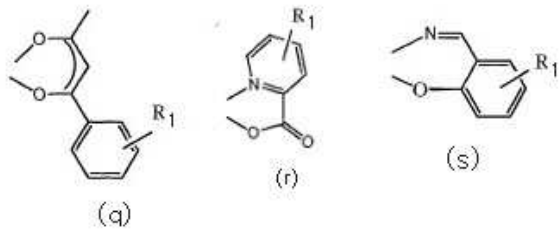
상기식중, M은 Ir, Os, Pt, Pb, Re, Ru 또는 Pd이고, CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, 상기 CyN-CyC는 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 리간드(cyclometalating ligand)를 나타내고, L은 한자리 또는 두자리 리간드이며, Y는 일가 음이온성 한자리 리간드(monoanionic, monodentate ligand)이고, m은 1 또는 2이고, *은 Si에 결합되는 위치를 나타낸다.

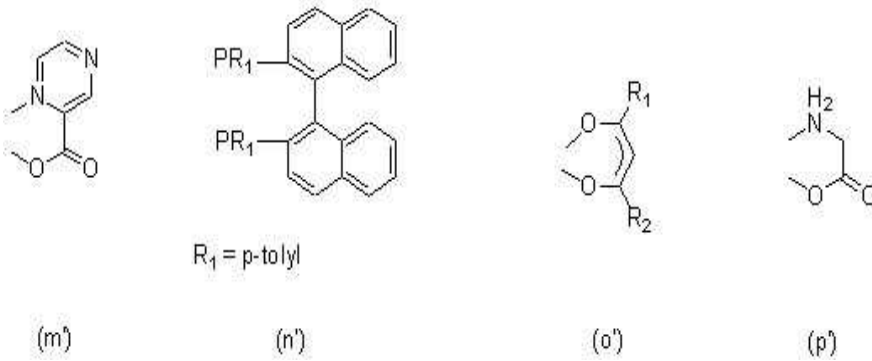
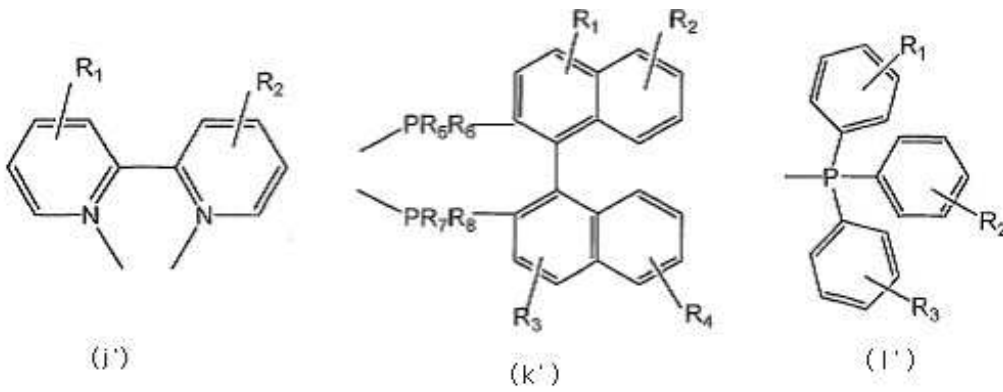
상기 화학식 2 및 3에서 CyN-CyC 리간드는 하기 (a) 내지 (p)로 표시되고,



상기 L은 하기 구조식 (q) 내지 (z), 및 (a') 내지 (p')으로 표시되는 리간드중의 하나이거나 또는 치환 또는 비치환된 트리 에틸아민, 프로필아민, 사이클로헥실아민, 피롤리딘, 피롤린, 피페리딘, 피리미딘, 인돌, 아자인돌, 카바졸, 인다졸, 노하만, 하만, 아닐린, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸(thiazole), 피라졸(pyrazole), 피롤(pyrrole), 벤즈이미다졸(benzimidazole), 벤조 트리아졸, 벤조옥사졸, 벤조티아졸, 벤조셀레나졸, 벤조싸이디아졸, 이소옥사졸, 이소티아졸(isothiazole), 옥사디아졸, 티

아디아졸, 안트라닐, 트리아진, 벤즈이소아졸, 피라진, 트리아진, 퀴놀린, 벤조퀴놀린, 아크리딘, 티아졸리딘(thiazoline), 퀴뉴클리딘, 이미다졸린, 옥사졸린, 티아졸린, 이소퀴놀린(isoquinoline)중에서 선택된 하나로부터 파생된 것이고, 상기 Y는 -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -CN(R'''), -SCN 또는 -OCN이고, R'''은 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기이다.

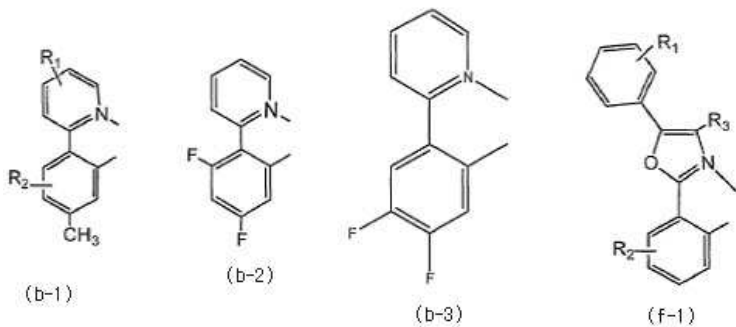


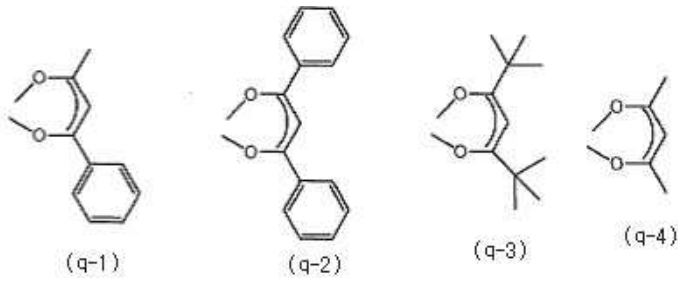


상기식중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 서로에 관계없이 일치한 또는 다치환된 작용기로서, 수소, 할로젠 원자, -OR', -N(R')₂, -P(R')₂, -POR', -PO₂R', -PO₃R', -SR', -Si(R')₃, -B(R')₂, -B(OR')₂, -C(O)R', -C(O)OR', -C(O)N(R'), -CN, -NO₂, -SO₂, -SOR', -SO₂R', -SO₃R', C₁-C₂₀ 알킬기, 또는 C₆-C₂₀ 아릴기이고, 상기 R'은 수소, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀ 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C₆-C₄₀ 아릴기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₄₀ 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C₇-C₄₀ 알킬아릴기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₄₀ 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 C₃-C₄₀ 헤테로아릴알킬기이고, X는 CH, S, O 또는 NR''(R''은 수소 또는 C₁-C₂₀ 알킬기임)이고, E는 O, S, Se 또는 Te이다.

상기 L은 특히 피라졸, 2-피리딘메탄올, 이미다졸, 4-히드록시페닐아세틸아세토네이트중에서 선택된 하나에서 파생된 것이 바람직하다.

상기 리간드 (b)의 구체적인 예로서 하기 (b-1), (b-2) 또는 (b-3)으로 표시되는 리간드가 있고, 상기 리간드 (f)의 구체적인 예로서, 하기 (f-1)로 표시되는 리간드가 있고, 상기 리간드 (q)의 구체적인 예로서, (q-1) 내지 (q-4)로 표시되는 리간드가 있다.





상기 화학식 2 및 3에서 헤테로고리그룹 및 헤테로아릴기는 각각 N, O, S와 같은 헤테로 원자를 포함하고 있는 고리기 및 아릴기를 각각 나타낸다.

상기 화학식 2 및 3의 CyN에서, M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹의 구체적인 예로서 피롤리딘(pyrrolidine), 모르폴린(morpholine), 티오모르폴린(thiomorpholine), 티아졸리딘(thiazolidine) 등이 있고, 상기 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기의 구체적인 예로서, 피리딘, 4-메톡시 피리딘, 퀴놀린, 피롤, 인돌, 피라진(pyrazine), 피라졸(pyrazole), 이미다졸, 피리미딘(pyrimidine), 퀴나졸린(quinazoline), 티아졸(thiazole), 옥사졸(oxazole), 트리아진(triazine), 1,2,4-트리아졸(triazole) 등이 있다.

상기 화학식 2 및 3의 CyC에서, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹의 구체적인 예로서, 사이클로헥산, 사이클로펜탄 등이 있고, 상기 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹의 구체적인 예로서 테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥산, 1,3-디티안(1,3-dithiane), 1,3-디티오란(1,3-dithiolane), 1,4-디옥사-8-아자스피로[4,5]데칸{1,4-dioxa-8-azaspiro[4,5]decane}, 1,4-디옥사스피로[4,5]데칸-2-온{1,4-dioxaspiro[4,5]decan-2-one} 등이 있고, 상기 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기의 구체적인 예로서, 페닐, 1,3-벤조디옥솔(benzodioxole), 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 아줄렌(azulene) 등이 있고, 상기 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기의 구체적인 예로서 티오펜(thiophene), 퓨란2(5H)-퓨라논(furan2(5H)-furanone), 피리딘, 쿠마린(coumarin), 이미다졸, 2-페닐피리딘, 2-벤조티아졸, 2-벤조옥사졸, 1-페닐피라졸, 1-나프틸피라졸(1-naphthylpyrazole), 5-(4-메톡시페닐)피라졸, 2,5-비스페닐-1,3,4-옥사디아졸, 2,3-벤조퓨란2-(4-비페닐)-6-페닐 벤조옥사졸 등을 들 수 있다.

상기 화학식 2 및 3에서, CyN-CyC의 각 치환기는 서로 연결되어 치환 또는 비치환된 4-7 원자 고리 그룹 또는 치환 또는 비치환된 4-7 원자 헤테로고리 그룹을 형성하며, 특히, 축합 4-7 원자 고리 또는 헤테로고리 그룹을 형성할 수 있다. 여기서 고리 그룹 또는 헤테로고리 그룹은 C1-C30 사이클로알킬기, C1-C30 헤테로사이클로알킬기, C6-C30 아릴기 또는 C4-C30 헤테로아릴기를 나타내고, 각 고리 그룹 또는 헤테로고리 그룹은 하나 또는 그 이상의 치환체에 의해서 치환될 수 있다. 여기에서 "헤테로"의 의미는 N, O, P, S 등과 같은 헤테로원자를 포함하는 경우를 지칭한다.

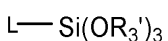
상기 치환체는 할로젠 원자, $-OR_1$, $-N(R_1)_2$, $-P(R_1)_2$, $-POR_1$, $-PO_2R_1$, $-PO_3R_1$, $-SR_1$, $-Si(R_1)_3$, $-B(R_1)_2$, $-B(OR_1)_2$, $-C(O)R_1$, $-C(O)OR_1$, $-C(O)N(R_1)$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_2$, $-SOR_1$, $-SO_2R_1$, $-SO_3R_1$ 이고, R_1 은 상술한 R과 동일하게 정의된다.

이하, 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리실세스퀴옥산의 제조방법을 살펴보기로 한다.

화학식 1의 폴리실세스퀴옥산은 두가지 방법에 의하여 제조가능하다.

첫번째 방법에 대하여 살펴보면, 먼저, 리간드(L) 함유 화합물(L은 상술한 (q) 내지 (z), 및 (a') 내지 (p')으로 표시되는 리간드임)과 클로로트리알콕시실란 $ClSi(OR_3)_3$ (R_3 '은 수소 또는 C1-C15의 알킬기임)을 반응하여 생성된 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 얻는다.

[화학식 11]



상기식중, R₃'은 수소 또는 C1-C15의 알킬기이다.

상기 화학식 11로 표시되는 화합물을 단독 또는 R₄'SiX₁X₂X₃ 화합물(여기서, X₁, X₂, X₃은 서로에 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15 알콕시기, C6-C20 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기중에서 선택된다)과 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해, 탈수, 및 축합반응을 거쳐 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 얻는다.

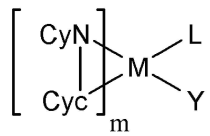
[화학식 12]



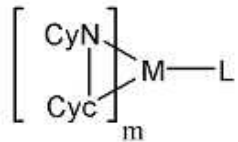
상기식중, R₄'은 수소, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15의 알콕시기, C6-C20의 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되고, L은 상술한 (q) 내지 (z) 및 (a') 내지 (p')으로 표시되는 리간드이고, n은 2 이상의 수이다.

상기 화학식 12의 화합물과 화학식 14 또는 15로 표시되는 유기 금속 착물을 반응시킴으로써 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다.

[화학식 14]



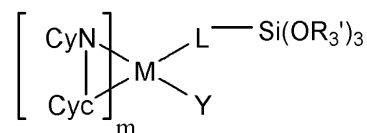
[화학식 15]



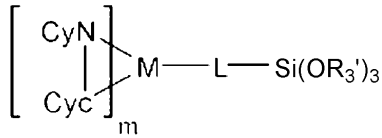
상기식중, M은 Ir, Os, Pt, Pb, Re, Ru 또는 Pd이고, CyN은 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹(heterocyclic group), 또는 M과 결합하는 질소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, CyC는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 4 내지 60의 탄소고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 혹은 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로고리 그룹, M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴기 또는 M과 결합하는 탄소를 포함하고 있는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 60의 헤테로아릴기이고, 상기 CyN-CyC는 질소(N)와 탄소(C)를 통하여 M과 결합되어 있는 사이클로메탈화 리간드(cyclometalating ligand)를 나타내고, L은 한자리 또는 두자리 리간드이며, Y는 일가 음이온성 한자리 리간드(monoanionic, monodentate ligand)이고, m은 1 또는 2이다.

두번째 방법을 살펴보면, 상기 화학식 14 또는 15로 표시되는 유기 금속 착물과 클로로트리알콕시실란 ClSi(OR₃')₃(R₃'은 수소 또는 C1-C15의 알킬기임)을 반응하여 생성된 하기 화학식 16 또는 17로 표시되는 화합물을 얻는다.

[화학식 16]



[화학식 17]



상기식중, R₃'은 수소 또는 C1-C15의 알킬기이고, CyN, CyC, M, L, Y, m은 5항에서 정의된 바와 같다.

상기 화학식 16 또는 17로 표시되는 화합물을 단독 또는 R₄'SiX₁X₂X₃ 화합물(여기서, X₁, X₂, X₃은 서로에 독립적으로 수소, 할로겐 원자, 하이드록시기, C1-C15의 알킬기, C1-C15 알콕시기, C6-C20 아릴기, C7-C25 알킬아릴기 및 C7-C25 아릴알킬기중에서 선택된다)과 산 또는 염기 촉매와 물을 이용하여 가수분해, 탈수, 및 축합반응을 거쳐 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는다.

화학식 1에서 R1, R2는 반응 물질로서 사용된 클로로트리알콕시실란 ClSi(OR₃')₃의 R₃' 및 OR₃', R₄'SiX₁X₂X₃의 R₄', 화학식 14 또는 15로 표시되는 유기 금속 착물로부터 비롯된 그룹이다.

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 이용하여 유기막 특히, 발광층을 형성하여 제작된다. 이 때 상기 화학식 1로 표시되는 이핵 유기 금속 착물은 발광층 형성물질인 인광 도펀트 재료로서 매우 유용하며, 청색 파장 영역에서 우수한 발광 특성을 나타낸다.

상기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 인광 도펀트로 사용하는 경우, 유기막이 1종 이상의 고분자 호스트, 고분자와 저분자의 혼합물 호스트, 저분자 호스트, 및 비발광 고분자 매트릭스로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 여기에서 고분자 호스트, 저분자 호스트, 비발광 고분자 매트릭스로는 유기 전계 발광 소자용 발광층 형성시 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 고분자 호스트의 예로는 폴리비닐카바졸(poly(vinylcarbazole): PVK), 폴리플루오렌 등이 있고, 저분자 호스트의 예로는 CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl), 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1-1,1'-비페닐, 4,4'-비스[9-(3,6-비페닐카바졸릴)]-1-1,1'-비페닐, 9,10-비스[(2',7'-t-부틸)-9',9''-스피로비플루오레닐(spirobifluorenyl)안트라센, 테트라플루오렌(terfluorene) 등이 있고, 비발광 고분자 매트릭스로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 등이 있지만, 이에 한정하는 것은 아니다.

상기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합되어 있는 조성물의 함량은 발광층 형성재료의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부인 것이 바람직하다. 그리고 이러한 유기 금속 조성물을 발광층에 도입하고자 하는 경우에는 프린팅법, 코팅법, 잉크젯방법, 전자빔을 이용한 방법 등을 이용할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 녹색 발광 물질 또는 적색 발광 물질과 함께 사용하여 백색광을 발광할 수 있다.

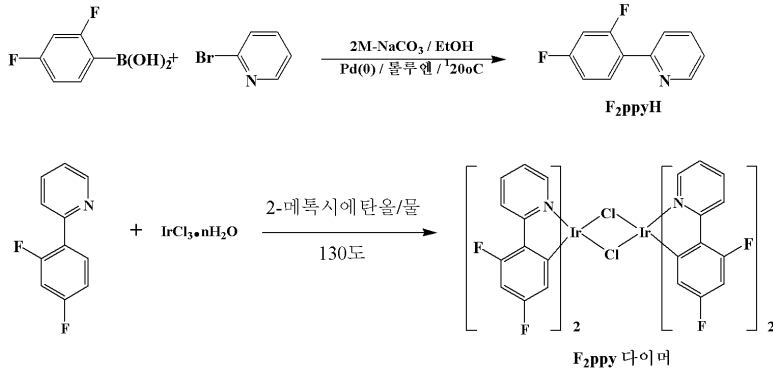
여기에서 유기막의 두께는 30 내지 100 nm인 것이 바람직하다. 여기에서 상기 유기막으로는, 발광층이외에 전자전달층, 정공전달층 등과 같이 유기 전계발광 소자에서 한 쌍의 전극 사이에 형성되는 유기 화합물로 된 막을 지칭한다. 이러한 유기 전계발광 소자는 통상적으로 알려진 캐소드/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/발광층/애노드, 캐소드/정공전달층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공전달층/발광층/애노드, 캐소드/버퍼층, 정공전달층/발광층/전자전달층/애노드, 캐소드/버퍼층/정공전달층/발광층/정공차단층/애노드

등의 구조로 형성될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이때 상기 버퍼층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 폴리티오펜 (polythiophene), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylene vinylene), 또는 이들의 유도체를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 정공전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리티리페닐아민(polytriphenylamine)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 전자전달층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 정공차단층의 소재로는 통상적으로 사용되는 물질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 LiF, BaF₂, MgF₂ 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 유기 전계 발광 소자의 제작은 특별한 장치나 방법을 필요로 하지 않으며, 통상의 발광 재료를 이용한 유기 전계 발광 소자의 제작방법

에 따라 제작될 수 있다. 이러한 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 400 내지 650 nm 영역에서 발광할 수 있다. 이러한 화합물을 이용한 발광 다이오드는 풀 칼라 표시용 광원 조명, 백라이트, 옥외게시판, 광통신(optical communication), 내부장식 등에 사용 가능하다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1. F₂ppy 다이머의 합성



500mL 가지 달린 플라스크에 19.85g(1.25×10⁴ mmol)의 2-브로모피리딘 (2-bromopyridine), 25.00g(1.58×10⁴ mmol)의 2,4-디플루오로페닐보론닉 애시드(2,4-difluorophenyl boronic acid), 100mL의 톨루엔, 에탄올 48 mL 및 물 95 mL로 만든 2M 탄산나트륨 수용액을 부가하고, 이를 질소 분위기하, 상온에서 교반하였다.

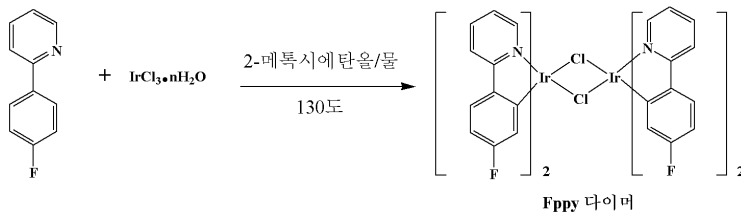
이어서, 상기 반응 혼합물에 4.53g(3.92mmol)의 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐 (0)을 넣고 질소 분위기하에서 빛을 차단한 채 15시간 동안 환류하였다.

상기 반응이 완결되면 반응 혼합물의 온도를 상온으로 조절한 후, 에틸아세테이트와 물을 이용하여 추출한 후 칼럼 크로마토그래피(톨루엔 : 헥산 = 10: 1 부피비)로 분리하여, 옅은 갈색의 액체(F₂ppyH)를 얻었다.

상기 과정에 따라 합성한 2-(4,6-디플루오로페닐피리딘) 단량체와 IrCl₃·nH₂O를 이용하여 노란색 파우더인 F₂ppy 다이머를 합성하였다. 합성법은 J. Am. Che. Soc., 1984, 106, 6647-6653을 참고하였다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂,ppm) : 9.1[d, 4H], 8.3[d, 4H], 7.9[t, 4H], 6.9[m, 4H], 6.5[m, 4H], 5.3[d, 4H]

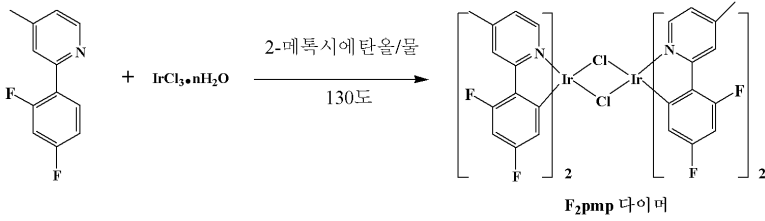
실시예 2. Fppy 다이머의 합성



2,4-디플루오로페닐보론닉 애시드 대신 4-플루오로페닐보로닉 애시드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예1과 동일한 방법을 이용하여 Fppy 다이머를 합성하였다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂,ppm) : 8.9[d, 4H], 8.1[s, 4H], 6.6[d, 4H], 6.3[m, 4H], 5.3[d,4H], 2.6[s, 12H]

실시예 3. F₂dmp 다이머의 합성

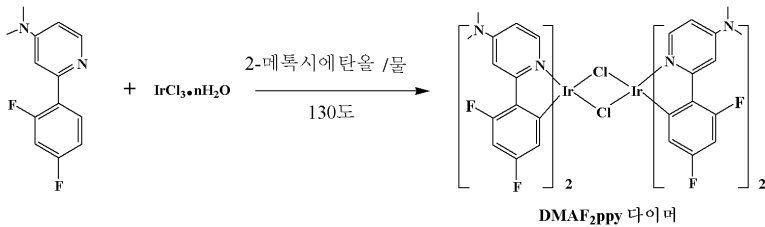


2-브로모피리딘 대신 2-브로모 4-메틸피리딘을 사용한 것을 제외하고는, 실시예1과 같은 방법을 이용하여 F₂pmp 다이머를 합성하였다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂,ppm) : 8.9[d, 4H], 8.1[s, 4H], 6.6[d, 4H], 6.3[m, 4H],

5.3[d, 4H], 2.6[s, 12H]

실시예 4. DMAF₂ppy 다이머의 합성



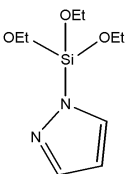
2-브로모 피리딘 대신 2-브로모 N,N'-디메틸 피리딘을 사용한 것을 제외하고는, 실시예1과 같은 방법을 이용하여 DMAF₂ppy 다이머를 합성하였다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂,ppm) : 8.7[d, 4H], 7.5[t, 4H], 6.3[m, 4H], 6.1[m, 4H], 5.4[d, 4H], 3.2[s, 24H]

실시예 5. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

질소 분위기하, 500ml 가지달린 플라스크에서 피라졸(pyrazole) 10g, 0.147mol을 테트라히드로퓨란 300ml에 녹인 후, 여기에 트리에틸 아민 16.37g, 0.162mol을 0°C 하에서 천천히 가하고, 10분 후에 트리에톡시클로로실란 [triethoxychlorosilane] 32.11g(0.162mol)을 0°C 하에서 천천히 부가하여 상온에서 15시간 반응시켰다.

상기 반응이 종결된 후 질소분위기 하에서 필터를 이용하여 여과하여 반응 결과물로부터 고체 성분을 제거해내고, 액체 성분만을 취하였다. 감압하에서 액체 성분중 200°C 미만의 휘발 성분만을 제거하였다. 이후 헥산 200ml를 가하여 상온에서 1시간 동안 교반하고, 생성되는 미세한 고체 성분을 필터하여 제거한 후, 액체 성분만을 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여 가수분해 및 축합 반응 할 수 있는 성분인 트리에톡시실란 물질이 피라졸에 치환된 화합물 (A)을 합성하였다.

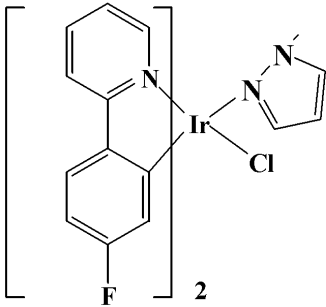


(A)

상기 화합물 (A) 0.00434mol과 메틸트리메톡시실란[methyltrimethoxysilane] 9g, 0.07365mol을 질소 분위기하에서 100ml 플라스크에 부가하였다. 이후 상온에서 염산 0.001021mol이 이온 성분이 제거된 물 1ml에 녹아있는 희석된 염산을 4.4ml 넣고 상온에서 20분간 교반하였다. 이후 테트라히드로퓨란 100ml와 디에틸에테르 50ml를 혼합한 용액을 반

응물에 넣고 10분간 교반한 후, 용액을 분액 깔대기에 넣고 이온 성분이 제거된 물 20ml로 3회 씻어주었다. 이 용액을 다시 무수 황산나트륨 10g을 넣고, 하루간 저온에서 보관하여 건조시켰다. 상기 결과물을 여과하여 고체성분만을 여과하여 제거한 후, 액체 성분중 휘발성 물질을 감압하에서 제거하여 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 배위될 수 있는 리간드를 갖는 피라졸 함유 화합물을 합성하였다. 상기 피라졸 함유 화합물 1g에 Fppy 다이머를 0.1g 넣고 테트라히드로퓨란 20ml를 넣어 상온에서 15시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료후, 반응액을 셀라이트를 통과시켜 필터하고, 노란색 분말을 얻었다. 상기 화합물 테트라히드로퓨란 10ml에 용해시키고, 다시 이 용액을 0.2 μ m필터를 이용해 미세한 고체 성분을 제거하고, 감압하에서 휘발성분을 제거하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 얻었다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 피라졸기, 하기 화학식 4로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결된 구조를 갖고 있다.

[화학식 4]



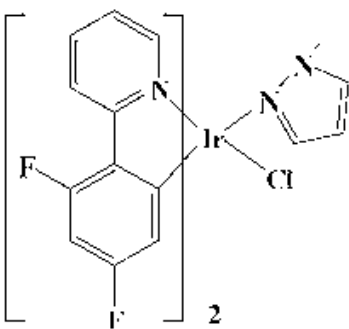
상기 과정에 따라 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 발광 특성은 메틸렌클로라이드 용액에 녹여 상태에서의 발광 특성을 조사하였다. 그 결과, 상기 화합물의 발광 특성은 483nm에서 최대 발광 파장을 보이는 발광 패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.165이고, y는 0.444로 나타난다.

실시에 6. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

Fppy 다이머 대신 F₂ppy 다이머를 사용한 것을 제외하고는, 실시에 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 제조하였다.

이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 피라졸기, 하기 화학식 5로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결된 구조를 갖고 있다.

[화학식 5]

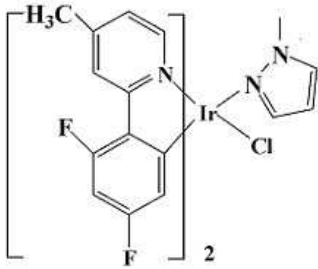


상기 화합물의 발광 특성은 메틸렌클로라이드 용액에 녹인 상태에서의 발광 특성을 조사하였고, 그 결과 472nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광 패턴을 나타냈다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.141이고, y는 0.236로 나타났다.

실시에 7. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

Fppy 다이머 대신 F₂pmp 다이머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예5와 동일한 방법에 따라 실시하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 합성하였다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 피라졸기, 하기 화학식 6으로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결된 구조를 갖고 있다.

[화학식 6]

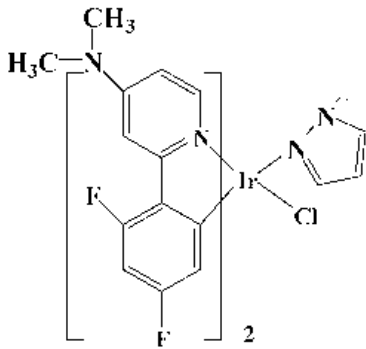


상기 화합물의 얻은 조성물의 발광 특성은 메틸렌클로라이드 용액에 녹인 상태에서의 발광 특성은 468nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광 패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.144이고, y는 0.206로 나타난다.

실시예 8. 화학식 6의 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

Fppy 다이머 대신 DMAF₂pmp 다이머를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 합성하였다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 피라졸기, 하기 화학식 7로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결되어 있다.

[화학식 7]

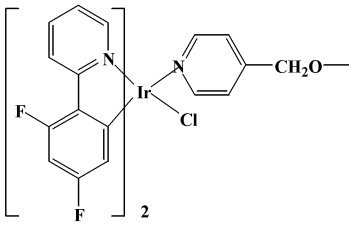


상기 과정에 따라 얻은 화합물을 메틸렌클로라이드 용액에 녹인 상태에서의 발광 특성을 조사하였고, 그 결과 458nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.144이고, y는 0.186로 나타난다.

실시예 9. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

피라졸 대신 4-피리딘메탄올[4-pyridinemethanol]을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 합성하였다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 4-피리딘메탄올기, 하기 화학식 8로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결되어 있다.

[화학식 8]

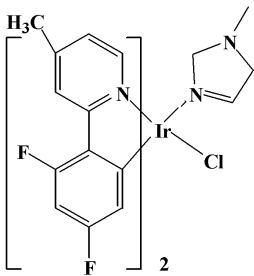


상기 화합물을 메틸렌클로라이드에 녹인 용액 상태에서의 발광 특성을 조사하였고, 그 결과 471nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광 패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.147이고, y는 0.315로 나타난다.

실시예 10. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

Fppy 다이머 대신 F₂pmp 다이머를 사용하고 피라졸(pyrazole) 대신 이미다졸[imidazole]를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 합성하였다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 이미다졸기, 하기 화학식 9로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결된 구조를 갖고 있다.

[화학식 9]

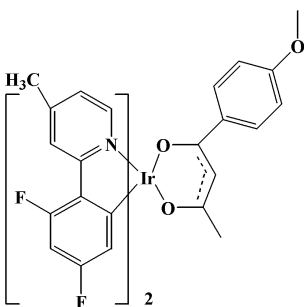


상기 화합물을 메틸렌클로라이드에 녹인 용액 상태에서의 발광 특성을 조사하였고, 그 결과 474nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광 패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.145이고, y는 0.326로 나타난다.

실시예 11. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

Fppy 다이머 대신 F₂pmp 다이머를 사용하고 피라졸 (pyrazole) 대신에 4-히드록시페닐아세틸아세토네이트(4-hydroxyphenylacetylacetonate)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 합성하였다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 -CH₃, -OCH₂CH₃, -OH, 4-히드록시페닐아세틸아세토네이트기, 하기 화학식 10로 표시되는 그룹 등이 SiO_{1.5} 결합의 Si에 연결되어 있다.

[화학식 10]



상기 화합물을 메틸렌클로라이드에 녹인 용액 상태에서의 발광 특성을 조사하였고, 그 결과 555nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.445이고, y는 0.556로 나타난다.

실시에 12. 폴리실세스퀴옥산계 화합물의 합성

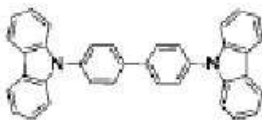
질소 분위기하, 500ml 가지달린 플라스크에서 피라졸(pyrazole) 10g, 0.147mol을 테트라히드로퓨란[tetrahydrofuran] 300ml에 녹인 후, 트리에틸아민 16.37g, 0.162mol 을 0℃ 하에서 천천히 부가하였다. 이어서, 10분 후에 상기 혼합물에 트리에톡시클로로실란[triethoxychlorosilane] 32.11g, 0.162mol을 0℃ 하에서 천천히 부가한 후, 상온에서 15시간 반응시켰다.

반응이 종결된 후 질소분위기 하에서 필터를 이용하여 고체 성분을 필터하여 제거하고, 액체 성분만을 취하였다. 감압하에서 액체 성분 중 200℃ 미만의 휘발성분만을 제거하였다. 이후 상기 결과물에 헥산 200ml를 가하여 상온에서 1시간 동안 교반하고, 생성되는 미세한 고체 성분을 필터하여 제거한 후, 액체 성분만을 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여 가수분해 및 축합 반응 할 수 있는 성분인 트리에톡시실란 물질이 피라졸에 치환된 화합물을 합성하였다. 이 화합물을 0.250mmol 을 질소 분위기하에서, 250ml 가지달린 플라스크에 메틸렌클로라이드 30mL에 녹여 넣은 후, F₂pmp 다이머 0.5mmol을 넣고, 상온에서 10시간동안 반응시킨다. 반응종료후, 반응액을 셀라이트를 통과시켜 필터하고, 헥산 100ml를 넣어 침전시켜 노란색 파우더형태의 트리에톡시실란이 치환되어 있는 리간드를 가지는 유기 금속 착물을 얻었다. 상기 화합물 1.17mmol과 메틸트리메톡시실란[methyltrimethoxysilane] 0.07365mol 을 질소 분위기하에서 100ml 플라스크에 부가하였다. 이후 상온에서 수산화나트륨 0.001021mol 이 이온 성분이 제거된 물 1ml에 녹아있는 희석된 염산을 2ml 넣고 상온에서 20분간 교반하였다. 이후 테트라히드로퓨란 100ml와 디에틸에테르 50ml 를 섞은 용액을 반응물에 넣고 10분간 교반한 후, 용액을 분액 깔대기에 넣고 이온 성분이 제거된 물 20ml로 3회 씻어준다, 이 용액을 다시 무수 황산나트륨 10g 을 넣고, 하루간 저온에서 보관하였다. 이 화합물을 필터하여 고체성분만을 여과하여 제거 한 후, 액체성분중 휘발성 물질을 감압하에서 제거하였다. 상기 화합물 테트라히드로퓨란 10ml에 용해시키고, 다시 이 용액을 0.2μm 필터를 이용해 미세한 고체 성분을 제거하고, 감압하에서 휘발성분을 제거하여 노란색 파우더 형태의 폴리실세스퀴옥산계 화합물을 얻었다. 이 폴리실세스퀴옥산계 화합물은 실시예 7과 동일한 구조식을 갖는다.

상기 과정에 따라 얻은 조성물의 발광 특성은 메틸렌클로라이드 용액에 녹여 상태에서의 발광 특성을 조사한다. 얻어진 화합물의 발광 특성은 468nm에서 최대 발광파장을 보이는 발광패턴을 나타낸다. 또한, 상기 화합물의 CIE 색좌표 특성을 조사한 결과, x는 0.144이고, y는 0.207로 나타난다.

실시에 12. 유기 전계 발광 소자의 제작예

애노드로는 코닝사의 10 Ω/cm² ITO 기판을 사용하였고, 상기 기판 상부에 PEDOT을 스핀 코팅하여 홀 주입층을 500Å 두께로 형성하였다. 상기 홀 주입층 상부에 실시예 7에 따라 얻은 폴리실세스퀴옥산계 화합물 70 중량부와 하기 구조의 CBP 30 중량부를 스핀 코팅하여 300Å 두께로 발광층을 형성하였다.



그 후 상기 발광층 상부에 전자 수송 및 홀 차단용으로 쓰이는 BAlq₂를 진공 증착하여 400Å 두께의 층을 형성하였다. 이 층 상부에 LiF 10Å과 Al 1000Å을 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기 전계 발광 소자를 완성하였다.

상기 실시예 12에 따라 제조된 유기 전계 발광 소자에 있어서, 색좌표, 효율 및 발광 파장 특성을 측정하였다.

측정 결과, CIE 색좌표 특성은 조사한 결과, x는 0.198이고, y는 0.326, 효율은 0.34 cd/A @10.0V, 480nm에서 최대 발광 파장을 나타내었다.

발명의 효과

본 발명에 따른 폴리실세스퀴옥산의 측쇄에 유기 금속 착물이 결합되어 있는 발광 물질은 3중항 MLCT로부터 청색부터 적색영역까지의 빛을 효율적으로 발광할 수 있다. 이러한 발광 물질은 유기 전계 발광 소자의 유기막 형성시 이용가능하며, 고효율의 인광재료로서, 400-650 nm 파장 영역에서 발광할 뿐만 아니라, 녹색 발광 물질 또는 적색 발광 물질과 함께 사용하여 백색광을 낼 수 있다.

专利名称(译)	基于聚倍半硅氧烷的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100682859B1	公开(公告)日	2007-02-15
申请号	KR1020040004985	申请日	2004-01-27
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	LYU YIYEOL 류이열 PU LYONGSUN 부용순 CHANG SEOK 장석 NOH TAEYONG 노태용 SON JHUNMO 손준모 SON HAEJUNG 손해정 HAN OUCK 한옥 HAN EUNSIL 한은실 YIM JINHEONG 임진형		
发明人	류이열 부용순 장석 노태용 손준모 손해정 한옥 한은실 임진형		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F7/02 C07F15/00 C08G77/00 C08G77/22 C08G77/398 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0071 C08G77/22 H01L51/009 H01L51/0094 H01L51/0085 C09K2211/185 C08G77/04 H01L51/5016 B05C1/025 B05C11/1002		
代理人(译)	李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020050077366A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供发光材料，其中有机金属配合物结合在聚倍半硅氧烷的支链中并发射磷光，以及使用其的有机电致发光器件。发光材料在有机电致发光器件的有机层形成中可用。并且有机层形成在430-650nm波长区域辐射。并且色纯度和发光效率特征非常好。

