

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl. ⁷ C09K 11/06	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년11월09일 10-0527348 2005년11월02일	
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0031880 2003년05월20일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0034349 2004년04월28일
(30) 우선권주장	91123869	2002년10월16일	대만(TW)
(73) 특허권자	내셔널 청화 유니버시티 대만 30013 신츄 쾡-푸 로드 섹션 2 넘버 101		
(72) 발명자	쳉치엔-홍 대만신츄내셔널청화유니버시티디파트먼트오브케미스트리 쉬흐후아이-텅 대만신츄내셔널청화유니버시티디파트먼트오브케미스트리 유쿠오-첸 대만신츄내셔널청화유니버시티디파트먼트오브케미스트리		
(74) 대리인	석혜선 김용인		

심사관 : 이태영

(54) 방향족 화합물 및 유기 발광 다이오드

요약

청색 발광 다이오드(LED)는 기판 위에 형성되는 음극, 상기 음극 위에 형성되는 발광층 및 다음 식 I 또는 II의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 발광층 위에 형성되는 양극을 포함한다:

Ar₁ 및 Ar₂는 각각 치환되거나 또는 치환되지 않은 아이소크리세닐(isochrys enyl)(triphenylenyl), 안트라세닐(anthracenyl), 나프탈릴(naphthalyl), 바이페닐(biphenyl), 피레닐(pyrenyl) 또는 펜안트레닐(phenanthrenyl);이고 Ar₃는 치환되거나 치환되지 않은 페닐렌(phenylene), 바이페닐렌(biphenylene) 나프틸렌(naphthylene), 안트라세닐렌(anthracenylene) 또는 플루오레닐(flu orenylene)이다.



색인어

청색 발광 다이오드

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

유기 발광 다이오드에 대한 연구는 1963년, Pope 등(J. Chem. Phys. 38(1963) 2024)에 의해 시작되었다. 이들은 고전 압하에서 청색발광을 할 수 있는 단일 발광 물질로서 안트라센을 사용하였다. 그 이후로, 몇몇 연구자들(Phys. Rev. Lett. 14(1965)229; Sol. State Comm.32 (1979) 683; Thin Solid Films 94(1982) 476)에 의한 개량이 있었음에도 불구하고, 구동전압은 여전히 높았고, 에너지 변환 효율은 여전히 낮아서, 이런 물질들이 실용적으로 사용되지 못하게 하였다.

1987년, Tang 등(Appl. Phys. Lett., 51(1987)914)은 ITO/다이아민/Alq₃/Mg: Ag의 구조(ITO는 전도성 투명 인듐/산화 주석이고, Alq₃는 트리스(8-하이드록시퀴놀린) 알루미늄이다)를 가진 유기 발광 다이오드를 제조하는 증착 기술을 사용하였다. 이런 유기 발광 다이오드는 1%의 바깥 양자 효율 및 1000cd/m²(10V)의 고광도를 갖기 때문에, 그 후로 유기 발광 다이오드에 대한 연구 및 개발이 가속화되었다. 2년 후에, 영국의 캠브리지 대학의 카번디쉬 연구소(Carvendish Lab)의 연구 그룹이 ITO/PPV/Ca의 구조를 가지며, 0.05%의 양자 효율을 갖는 올리브 색을 내는 발광 다이오드를 만들기 위하여 발광 물질로 PPV를 사용하였다. 상기 발광 다이오드에서 ITO는 양극, Ca는 음극이고, PPV는 폴리(페닐렌 비닐 렌)이다(Nature, 347(1990)539 ; U. S. Pat. 5, 247,190(1993); 5,425,125(1995); 5,401,827(1995)).

초기 유기 발광 다이오드는 투명한 전극(양극) 및 금속 전극(음극) 사이에 위치한 유기 발광층인 단일 유기층을 갖는다. 유기 발광 다이오드의 발광 효율을 향상시키기 위하여, 한 발광 다이오드는 첫 번째 층이 정공 수송층 및 두 번째 층이 유기 발광층 또는 첫 번째 층이 유기 발광층 및 두 번째 층이 전자 수송층인 두 개의 층을 가질 수 있다. 어떤 발광 다이오드들은 연속적으로 정공 수송층, 유기 발광층 및 전자 수송층인 세 개의 유기층을 가질 수 있다. 이런 유기 발광 다이오드의 발광 과정은 다음에 기술된다: 포지티브 바이어스(positive bias)를 활용한 후에, 정공 및 전자는, 개별 에너지 장벽을 극복한 후, 발광층에서 각각 만나 엑시톤을 형성하는 포지티브 바이어스로부터 얻어진 전기장에 의해 구동되는 양극 및 음극으로부터 각각 방출된다. 엑시톤은 발광하는 동안 빠르게 쇠퇴하며 빛을 내어 초기 상태로 돌아간다. 이런 발광 다이오드는 쇼트키(Schottky) 타입이다.

비록 많은 청색 발광 다이오드가 제안되어 왔지만, 이들 중 단지 소수만이 고광도, 우수한 CIE 좌표 및 고효율을 갖는다. 공지된 유기 발광 다이오드 물질들 [1-6]인 Alq₃가 가장 인기있는 청색 및 적색 유기 발광 다이오드용 도편트였다. 그러나, Alq₃의 호모(HOMO)와 루모(LUMO) 사이의 에너지 갭이 너무 적어서^[7] Alq₃는 청색 도편트로 사용하기에 적절하지 않다. 따라서, 청색광, 녹색광 및 적색광을 가진 풀 컬러 디스플레이의 개발을 위해서, 안정적이고 신뢰성이 있으며 고효율을 갖는 청색 발광체를 찾는 것이 중요하였다^[8].

참고문헌:

[1] a) Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae, S. K. Kwon, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1690.
b) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853. c) Z. Gao, C. S. Lee, I. Bell o, S. T. Lee, R. M. Chen, T. Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 865. d) S. F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N. X. Hu, Z. Popov ic, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3671. e) Sakon, Y.; Ohnuma, T.; Hashimoto, M.; Saito, S.; Tsutsui, T.; Adachi, C. US Patent, 5077142, **1994**. f) Hosokawa, C.; Sakamoto, S.; Kusumoto, T. US 5389444, **1995**.

[2] C. H. Chen, J. Shi, *Coordination Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161.

[3] X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, S. Miyata, H. Sasabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9447.

[4] a) Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2300. b) N. X. Hu, M. Esteghamatian, S. Xie, Z. Popovic, A. M. Hor, B. Ong, S. Wang, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1460.

[5] a) W. B. Im, H. K. Hwang, J. G. Lee, K. Han, Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1387. b) Y. Kim, J. G. Lee, S. Kim, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1463. c) C. Schmitz, H. W. Schmidt, M. Thelakkat, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3012.

[6] a) J. Pang, Y. Tao, S. Freiberg, X. P. Yang, M. D' Iorio, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 206. b) Y. Gang, D. Katsis, S. W. Culligan, J. J. Ou, S. H. Chen, L. J. Rothberg, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 463. c) B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974. d) J. F. Morin, S. Beaupre, M. Leclerc, I. Levesque, M. D'Iorio, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 341. e) H. Kajii, T. Tsukagawa, H. Okuno, T. Taneda, K. Yoshino, Y. Ohmori, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 388. f) Q. Wu, J. A. Lavigne, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 71. g) M. Matsuura, T. Kusumoto, H. Tokailin, *US Patent 5516577*, **1996**.

[7] a) L. C. Picciolo, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2378. b) J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1665. c) F. Steuber, J. Staudigel, M. Stossel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissortel, J. Salbeck, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 130. d) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.

[8] a) Y. T. Tao, E. Balasubramanian, A. Danel, P. Tomaszik, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 933. b) Y. T. Tao, E. Balasubramanian, A. Danel, B. Jarosz, P. Tomaszik, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1207. c) Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1682. d) V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 455.

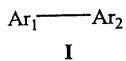
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 주목적은 청색 발광 다이오드용 유기 발광층 및 정공 수송층으로 사용될 수 있는 유기 화합물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

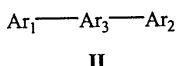
이런 물질로부터 제조된 청색 발광 다이오드는 고광도, 높은 바깥 양자 및 전류 효율, 및 우수한 CIE 좌표를 나타낸다.

본 발명은 식 I의 주요 구조를 가진 2분자 방향족 화합물에 관한 것이다:



상기 식에서 Ar_1 및 Ar_2 는 동일한 폴리페닐 또는 각각 다른 폴리페닐, 예를 들어, 알킬, 사이노, 페닐, 할로, 및 메톡시 등의 작용기의 하나 또는 그 이상의 치환기를 갖는 아이소크리세닐(트라이페닐레닐)(isochrysenyl)(triphenylenyl), 안트라세닐(antracenyl), 나프탈릴(naphthalyl), 바이페닐(biphenyl), 피렌릴(pyrenyl) 또는 펜안트레닐(phenanthrenyl) 등이다.

게다가, 아릴(Ar_3)은 임의적으로 두 개의 폴리페닐인 Ar_1 및 Ar_2 사이에 삽입되어, 본 발명의 방향족 화합물은 다음의 식 II를 갖는다:



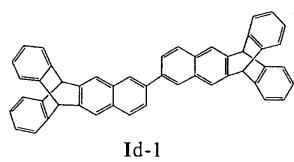
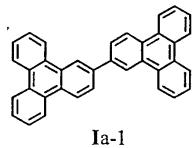
상기 식에서, Ar_1 및 Ar_2 는 상기와 같이 정의된다; Ar_3 는 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌 및 플루오레닐렌 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. Ar_3 는 알킬, 실릴, 시아노, 치환되거나 또는 치환되지 않는 페닐 및 메톡시와 같은 작용기의 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있다.

본 발명은 기판 위에 형성되는 양극; 음극; 및 양극 및 음극 사이에 위치되는 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드를 제공하고, 발광층은 상기의 식 I 또는 II를 갖는 화합물을 포함한다.

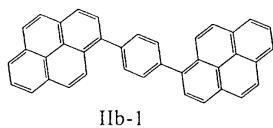
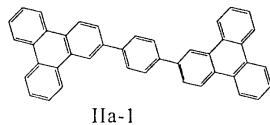
바람직하게는, 유기 발광 다이오드는 상기 발광층 및 상기 음극 사이에 형성되는 전자 수송층을 더 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 발광층은 또한 정공 수송층이고, 유기 발광 다이오드는 상기 양극 및 상기 발광층 사이에 형성되는 정공 수송층을 더 포함한다.

바람직하게는, 유기 발광 다이오드는 상기 양극 및 상기 정공 수송층 사이에 형성되는 정공 주입 조절층을 더 포함한다.

바람직하게는, 상기 발광층은 식 I을 갖는 화합물이고, Ar_1 및 Ar_2 는 동일하다. 보다 바람직하게는, 식 I을 갖는 상기 화합물은 다음의 식 Ia-1 또는 Id-1을 갖는 화합물이다:

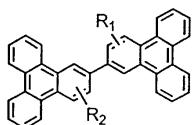


바람직하게는, 상기 발광층은 식 II를 가진 화합물이고, Ar_1 및 Ar_2 는 동일하고, 보다 바람직하게는, Ar_3 는 페닐렌이다. 가장 바람직하게는, 식 II를 갖는 상기 화합물은 다음의 식 IIa-1 또는 IIb-1:



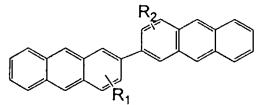
본 발명은 다음의 본 발명의 바람직한 실시예들에 의해 더욱 설명될 것이며, (Ia) ~ (Ii)는 화합물 I의 예들이고, (IIa) ~ (IIX)는 화합물 II의 예들이다:

(Ia)



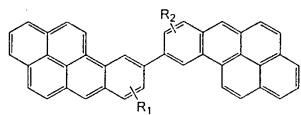
여기서 $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=아이소크리세닐(트라이페닐레닐)$, R_1 및 R_2 는 독립적으로, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I b)



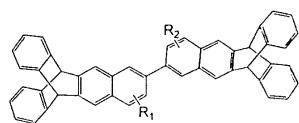
여기서 $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=안트라세닐$, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I c)



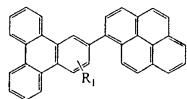
여기서 Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 동일한 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I d)



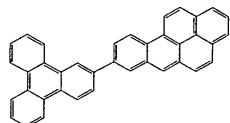
여기서 Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 동일한 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I e)



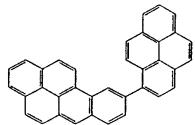
여기서 $\text{Ar}_1=아이소크리세닐(트라이페닐레닐)$, $\text{Ar}_2=페닐$, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(I f)



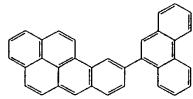
$\text{Ar}_1=아이소크리세닐(트라이페닐레닐)$, Ar_2 는 상기의 아릴이다;

(I g)



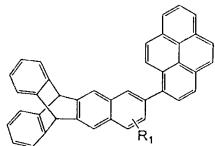
여기서 Ar_1 은 상기의 아릴이고 $\text{Ar}_2=\text{페레닐}$ 이다;

(I h)



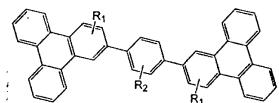
Ar_1 은 상기의 구조를 가진 아릴이고; $\text{Ar}_2=\text{펜안트레닐}$ 이다;

(I i)



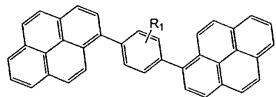
여기서 Ar_1 은 상기의 구조를 가진 아릴이고, $\text{Ar}_2=\text{페레닐}$ 이고 R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II a)



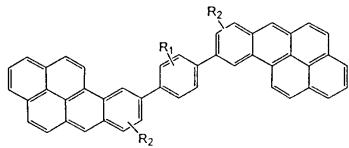
여기서 $\text{Ar}_3=\text{페닐렌}$, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{아이소크리세닐}$ (트라이페닐레닐), R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II b)



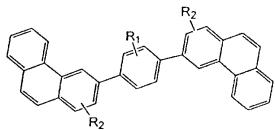
여기서 $\text{Ar}_3=\text{페닐렌}$, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{페레닐}$, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II c)



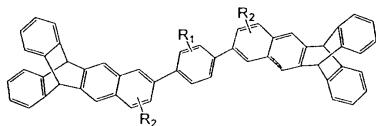
여기서 Ar₃=페닐렌, Ar₁ 및 Ar₂는 상기의 구조를 갖는 아릴이고, R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II d)



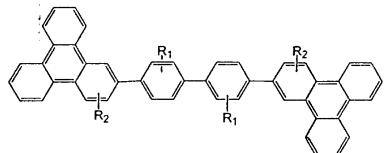
여기서 Ar₃=페닐렌, Ar₁=Ar₂=펜안트레닐, R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II e)



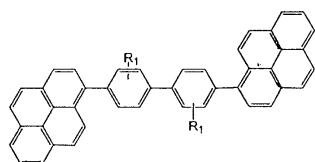
여기서 Ar₃=페닐렌, Ar₁ 및 Ar₂는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II f)



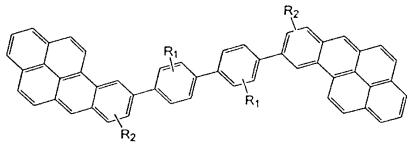
여기서 Ar₃=바이페닐렌, Ar₁=Ar₂=아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R₁ 및 R₂는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II g)



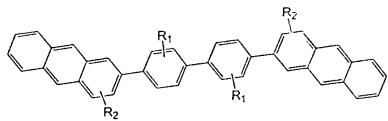
여기서 $\text{Ar}_3=\text{바이페닐렌}$, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{페닐}$, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIh)



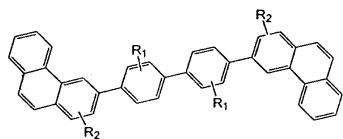
여기서 $\text{Ar}_3=\text{바이페닐렌}$, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIi)



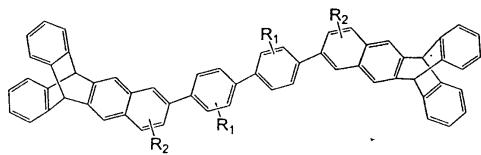
여기서 $\text{Ar}_3=\text{바이페닐렌}$, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{안트라세닐}$, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIj)



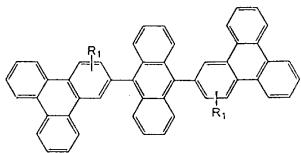
여기서 $\text{Ar}_3=\text{바이페닐렌}$, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{펜안트레닐}$, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIk)



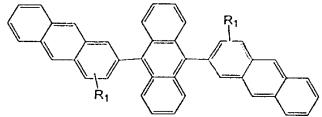
여기서 $\text{Ar}_3=\text{바이페닐렌}$, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIl)



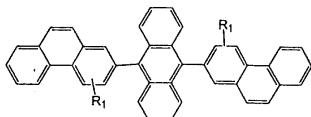
여기서 Ar₃=안트라세닐렌, Ar₁=Ar₂=아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II m)



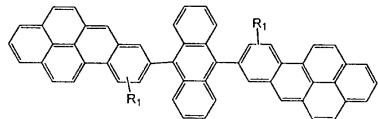
여기서 Ar₃=안트라세닐렌, Ar₁=Ar₂=안트라세닐, R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II n)



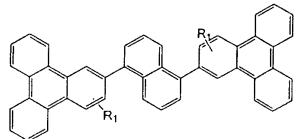
여기서 Ar₃=안트라세닐렌, Ar₁=Ar₂=펜안트레닐, R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II o)



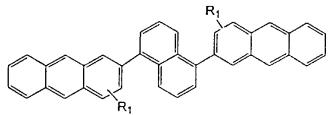
여기서 Ar₃=안트라세닐렌, Ar₁ 및 Ar₂는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II p)



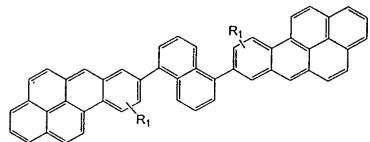
여기서 Ar₃=나프틸렌, Ar₁=Ar₂=아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II q)



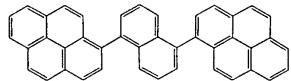
여기서 Ar₃=나프틸렌, Ar₁=Ar₂=안트라세닐, R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIr)



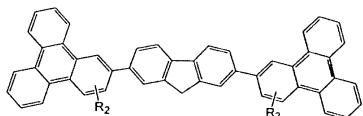
여기서 Ar₃=나프틸렌, Ar₁ 및 Ar₂는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R₁은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIs)



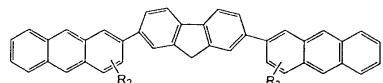
여기서 Ar₃=나프틸렌 및 Ar₁=Ar₂=페레닐이다;

(IIt)



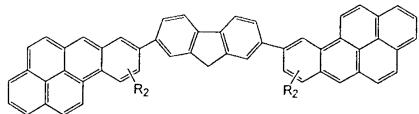
여기서 Ar₃=플루오레닐렌, Ar₁=Ar₂=아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R₂는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIu)



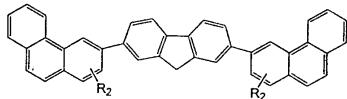
여기서 Ar₃=플루오레닐렌, Ar₁=Ar₂=안트라세닐, R₂는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIv)



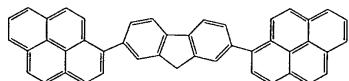
여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_2 는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIw)



여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2$ =페난트레닐, R_2 는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIx)



여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2$ =피래닐이다.

실시예:

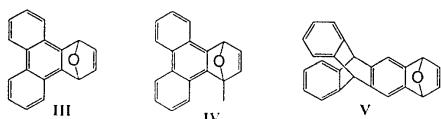
본 발명은 다음의 실시예들에 의해 더욱 상세하게 설명될 것이다.

상기한 물질들의 합성 방법들은 다음과 같이 분류된다: I a, I b, I c, I d 및 이들의 유도체들은 동일한 방법으로 합성될 수 있다; I e, I f, I g, I h, I i, IIa, IIc, IIe, IIf, IIh, IIi, IIj, IIk, II l, IIm, II n, II o, II p, II q, II r, II t, II u, II v, II w 및 이들의 유도체들은 동일한 방법으로 합성될 수 있다; II b, II g, II s, II x 및 이들의 유도체들은 동일한 방법으로 합성될 수 있다.

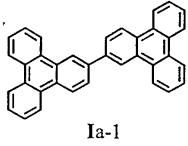
다음의 실시예들을 합성하였다. I a-1($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$; 2,2'-바이페닐레닐), I a-2($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$; 4,4'-다이메틸-[2,2']바이트라이페닐레닐), I d-1($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$), II a-1($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$) 및 II b-1($\text{R}_1=\text{H}$).

다음 식의 화합물 III 내지 V는 실시예 1 내지 실시예 5에서 사용하였다:

실시예 5:

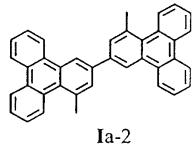


실시예 1. I a-1($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$)2,2'-바이트라이페닐레닐):



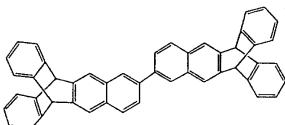
2.44g(10mmol)의 **III**, 1,31g(20.0mmol)의 아연분말 및 0.41g(0.25mmol)의 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 을 250ml 2구 반응병에 넣었다. 반응병을 진공상태로 만든 후에 질소를 유입하였고, 이 과정을 수회 반복하였다. 40ml의 툴루엔을 반응병에 유입하고 얻어진 혼합물을 약 3분 동안 실온에서 혼합하였다. 용액의 색이 보라에서 옅은 노랑으로 변한 후에, 반응병을 냉각시키기 위하여 얼음물バス(bath)에 넣었다. 1.80g(15.0mmol)의 트라이클로로실란을 약 30초 후에 반응병에 적하하였다. 트라이클로로실란의 유입이 끝나자마자, 반응병을 얼음물バス에서 꺼내고, 반응 혼합물을 6시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응된 용액을 실리카겔 및 규조토로 여과하였고, 다이클로로메테인으로 세척하였다. 결합된 여과액을 회전 증발기에 모았다. 얻어진 고체를 용리액(eluent)(에틸 아세테이트:헥세인=1:5)으로서 에틸 아세테이트 및 헥세인의 혼합물을 사용하여 실리카겔 컬럼 위에서 분리하였다. 분리 후에, 1.81g의 옅은 노란색의 생성물[**I a-1**]을 80%의 수율로 얻었다. Mp.: 356°C. ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): [ppm]: 9.06(d, $J=2$ Hz, 2H), 8.87–8.81(m, 4H), 8.75–8.70(m, 6H), 8.12(dd, $J=1.6$, 8.4 Hz, 2H), 7.74–7.70(m, 8H). ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3): δ[ppm]: 139.88, 130.25, 130.12, 129.88, 129.81, 129.64, 129.12, 127.47, 127.38, 127.35, 126.62, 124.08, 123.45, 123.43, 123.40, 122.08. HRMS(EI $^+$): 계산된 값($\text{C}_{36}\text{H}_{22}$): 454.1722, 실험값:([M] $^+$)454.1722.

실시예 2: **I a-2**($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$)의 합성:



2.72g(10mmol)의 **IV**, 1,31g(20.0mmol)의 아연분말 및 0.41g(0.25mmol)의 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 을 250ml 2구 반응병에 넣었다. 반응병을 진공상태로 만든 후에 질소를 유입하였고, 이 과정을 수회 반복하였다. 40ml의 툴루엔을 반응병에 유입하고 얻어진 혼합물을 약 3분 동안 실온에서 혼합하였다. 용액의 색이 보라에서 노랑으로 변한 후에, 반응병을 냉각시키기 위하여 얼음물バス(bath)에 넣었다. 1.80g(15.0mmol)의 트라이클로로실란을 약 30초 후에 반응병에 적하하였다. 트라이클로로실란의 유입이 끝나자마자, 반응병을 얼음물バス에서 꺼내고, 반응 혼합물을 6시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응된 용액을 실리카겔 및 규조토로 여과하였고, 다이클로로메테인으로 세척하였다. 결합된 여과액을 회전 증발기에 모았고, 얻어진 고체 생성물을 실리카겔 컬럼으로 분리하여 정제하였다. 용리액은 아세테이트:헥세인 = 1:5의 혼합 용매를 사용하였다. 분리 후에, 옅은 노란색 고체 생성물을 얻었다.

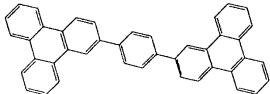
실시예 3: **I d-1**($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$)의 합성:



3.04g(10mmol)의 **V**, 1,31g(20.0mmol)의 아연분말 및 0.41g(0.25mmol)의 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 을 250ml 2구 반응병에 넣었다. 반응병을 진공상태로 만든 후에 질소를 유입하였고, 이 과정을 수회 반복하였다. 용액의 색이 보라에서 노랑으로 변한 후에, 반응병을 냉각시키기 위하여 얼음물バス(bath)에 넣었다. 1.80g(15.0mmol)의 트라이클로로실란을 약 30초 후에 반응병에 적하하였다. 트라이클로로실란의 유입이 끝나자마자, 반응병을 얼음물バス에서 꺼내고, 반응 혼합물을 6시간 동

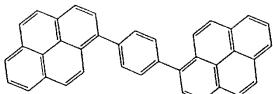
안 실온에서 교반하였다. 반응된 용액을 실리카 겔 및 규조토로 여과하였고, 다이클로로메테인으로 세척하였다. 결합된 여과액을 회전 증발기에 모았고, 얻어진 고체 생성물을 실리카 겔 컬럼으로 분리하여 정제하였다. 용리액은 아세테이트:헥세인 = 1:5의 혼합 용매를 사용하였다.

실시예 4: IIa-1($R_1=R_2=H$)의 합성:



2.44g(10mmol)의 III, 1.48g(4.5mmol)의 p-다이아이오도벤젠, 1.31g(20.0mmol)의 아연 분말 및 0.14g(0.25mmol)의 $Pd(dba)_2$ 를 250ml 2구 반응병에 넣었다. 40ml의 톨루엔 및 10ml의 트라이에틸아민을 반응병에 유입하였다. 반응병을 진공상태로 만든 후에 질소를 유입하였고, 이 과정을 수회 반복하였다. 얻어진 혼합물을 약 3분 동안 실온에서 혼합한 후 16시간 동안 환류하면서 가열하였다. 반응된 용액을 실리카 겔 및 규조토로 여과하였고, 다이클로로메테인으로 세척하였다. 결합된 여과액을 회전 증발기에 모았고, 얻어진 고체 생성물을 실리카 겔 컬럼으로 분리하여 정제하였다. 용리액은 아세테이트:헥세인 = 1:5의 혼합 용매를 사용하였다. 분리 후에, 얇은 노란색 고체 생성물 IIa-1을 얻었다.

실시예 5: IIb-1($R_1=H$), 1,4-바이페닐벤젠의 합성:



1-브로모페렌(2.00g, 7.12mmol)을 무수 THF(150ml) 및 무수 에테르(150ml)에 용해하였다. 얇은 노란색의 용액을 질소에서 -78°C까지 냉각시켰다. n-부틸리튬(4.9ml, 7.83mmol)을 천천히 용액 속에 적하하였다. 이때 용액은 어두운 색이 되었다. 이 혼합물을 -78°C에서 10분 동안, 0°C에서 10분 동안, 그리고 -78°C에서 30분 동안 방치하였다. 그런 후에, 트라이아이소프로필 보레이트(4.93ml, 21.36mmol)를 천천히 용액 속에 떨어뜨렸고, 혼합물을 -78°C에서 30분 동안 방치하였다. 마지막으로, 혼합물을 실온에서 1.5일 동안 반응을 진행하였다. 다음으로, 반응 혼합물에 물을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 1시간 동안 격렬히 교반하였다. 수층과 유기층이 분리되었고, 수층을 에틸 에테르($2 \times 25ml$)로 추출하였고, 유기층을 물로 세척하였다($2 \times 50ml$). 결합된 유기 용액을 물을 제거하기 위하여 황산마그네슘과 접촉시킨 후에 여과하고 페렌붕소산(pyreneboronic acid) 고체 생성물을 얻기 위하여 회전 증발기에 모았다.

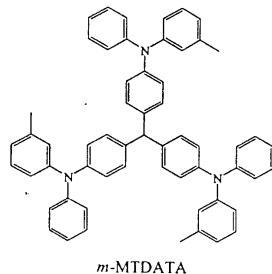
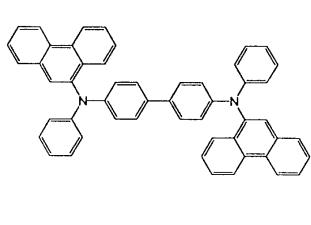
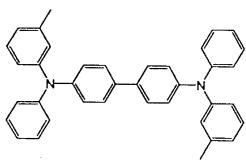
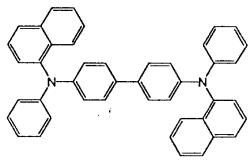
20mmol의 페렌붕소산, 3.29g(10.0mmol)의 1,4-다이아이오도벤젠 및 0.065g(0.25mmol)의 $PdCl_2(CH_3CN)_2$ 를 150ml 2구 반응병에 넣었다. 반응병을 진공상태로 하고 질소를 유입하였고, 이 과정을 수회 반복하였다. 40ml의 DMF를 반응병에 유입하였다. 반응을 완결하기 위하여 반응 온도를 18시간 동안 50°C로 올렸다.

반응 혼합물을 실리카 겔 및 규조토로 여과하였고, 다이클로로메테인으로 세척하였다. 결합된 여과물을 회전 증발기에 모았고, 얻어진 고체 생성물을 실리카 겔 컬럼으로 분리하여 정제하였다. 용리액은 에틸 아세테이트:헥세인 = 1:5의 혼합 용액으로 사용하였다. 정제 후에, 1.81g의 얇은 노란색의 고체 생성물인 1,4-바이페닐벤젠[IIb-1]을 80%의 수율로 얻었다.

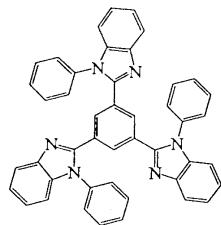
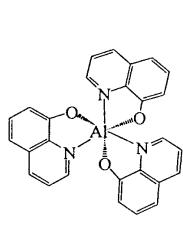
실시예 6 ~ 실시예 20

실시예 6 ~ 실시예 20은 유기 발광 다이오드의 제조에 대한 실시예이다. 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드는 다음의 순서에 따라 모두 제조된다. 유리판을 기판으로 사용하였다. 양극, 정공 주입 조절층(임의적임), 정공 수송층, 발광층(정공 수송층 및 발광층은 동일한 층일 수 있다), 전자 수송층 및 음극을 기판 위에 연속적으로 형성하였다. 양극은 약 100nm 두께의 전도성 인듐-산화주석(ITO)으로 제조하였다. 유기층을 증착하기 전에, 상업용 세제 및 유기 용매를 ITO 유리를 청소하는데 사용하였다. 마지막으로, 생성물을 UV-오존 크리너로 처리하였다.

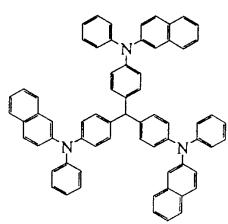
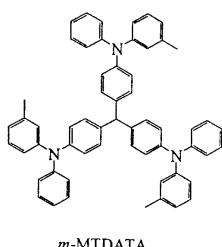
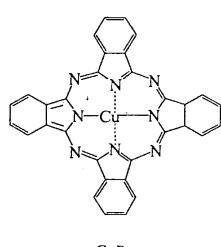
정공 수송층을 다음의 식인 NPB (4,4'-비스[N-(1-나프틸-1-)-N-페닐-아미노]-바이페닐), TPD (1,4-비스[페닐-*m*-톨릴]아미노바이페닐), *m*-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트라이페닐아민 및 HT-2로부터 선택되는 물질로 제조할 수 있다.



전자 수송층을 Alq₃ 및 TPBI(2,2',2''-(1,3,5-벤젠트라일)트리스-[1-페닐-1H-벤즈이미다졸])((2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tri-[1-phenyl-1H-benzimidazole])로부터 선택되는 물질로 제조할 수 있다.



정공 주입 조절층을 다음 식으로 나타나는 CuPc, *m*-MTDATA 및 2-TNATA로부터 선택되는 물질로 제조할 수 있다.



다아오드를 제조하는 동안, 유기 물질 및 CuPc의 증발은 약 2×10^{-6} 토르의 책버 압력 및 약 0.1~0.4nm/s의 증발속도를 사용하였다. 정공 주입 조절층의 두께는 약 10nm이었다. 정공 주입층은 약 5~70nm의 두께를 갖는다. 전자 수송층의 두께는 5~60nm이었다. 음극은 Mg:Ag 합금(Mg:Ag = 10:1)으로 제조하였고, 마그네슘에 대한 침착 속도는 10Å/s이고 은에 대한 침착 속도는 1Å/s이고, 음극의 두께는 50~200 nm이었다. 마지막으로, 약 100nm 두께의 은층을 보호층으로서 도금하였다. 이 실시예들에서 제조된 다이오드의 성능을 표 1에 나타내었고, 이들의 구조는 다음에 나타내었다:

실시 예 6: ITO/ I a-1(40nm)/Alq₃(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 7: ITO/CuPc(10nm)/NPB(40nm)/ I a-1(40nm)/Alq₃(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 8: ITO/CuPc(10nm)/NPB(40nm)/ I a-1(40nm)/TPBI(20nm)/Alq₃(20nm)/Mg :Ag=10:1

실시 예 9: ITO/m-MTDADA(10nm)/NPB(40nm)/ I a-1(40nm)/Alq₃(40nm)

실시 예 10: ITO/ I a-1(40nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 11: ITO/CuPc(10nm)/NPB(40nm)/ I a-1(40nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 12: ITO/TPD(40nm)/ I a-1(20nm)/TPBI(40nm)

실시 예 13: ITO/ II b(30nm)/Alq₃(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 14: ITO/CuPc(10nm)/NPB(50nm)/ II a-1(30nm)/Alq₃(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 15: ITO/ II a-1(30nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 16: ITO/CuPc(10nm)/NPB(50nm)/ II a-1(30nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 17: ITO/CuPc(10nm)/TPD(50nm)/ II a-1(30nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 18: ITO/CuPc(10nm)/NPB(50nm)/ II b-1(30nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 19: ITO/CuPc(10nm)/NPB(50nm)/ I d-1(30nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

실시 예 20: ITO/CuPc(10nm)/NPB(50nm)/ I a-2(30nm)/TPBI(40nm)/Mg:Ag=10:1

표 1.

실시 예	광도, cd/m ² (volt)	최대 효율, cd/A(Volt)	CIE 좌표(x,y) (6V)	빛의 색
실시 예 6	22321(11.9)	5.3(8.5)	(0.25,0.53)	녹색
실시 예 7	17839(15.0)	3.4(10.0)	(0.16,0.19)	청색
실시 예 8	15858(14.5)	2.7(7.5)	(0.14,0.09)	청색
실시 예 9	20474(14.5)	3.6(9.5)	(0.16,0.23)	청색
실시 예 10	5843(13.5)	1.2(6.5)	(0.15,0.07)	청색
실시 예 11	21215(13.5)	3.1(6.0)	(0.15,0.10)	청색
실시 예 12	26096(13.5)	4.1(6.5)	(0.15,0.12)	청색
실시 예 13	24221(11.9)	5.8(8.4)	(0.25,0.53)	녹색
실시 예 14	25638(11.9)	5.2(8.9)	(0.15,0.20)	청색
실시 예 15	17955(11.4)	2.7(6.4)	(0.14,0.14)	청색

실시예 16	44507(13.4)	6.9(7.9)	(0.14,0.20)	청색
실시예 17	32047(11.4)	4.2(6.9)	(0.14,0.19)	청색
실시예 18	46306(12.4)	6.4(6.4)	(0.17,0.31)	청록색
실시예 19	3220(15.0)	1.6(8.0)	(0.15,0.11)	청색
실시예 20	3945(12.0)	1.1(7.0)	(0.14,0.11)	청색

표 1의 데이터는 본 발명에 따라 제조된 청색 발광 다이오드가 고광도, 높은 바깥 양자 및 전류 효율 및 우수한 CIE 좌표를 갖는다는 것을 나타낸다.

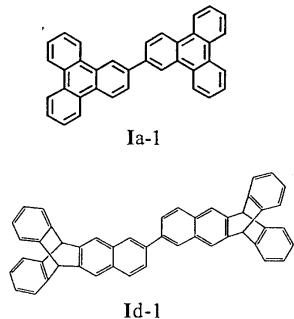
발명의 효과

상기와 같이 본 발명에 따라 제조된 청색 발광 다이오드는 고광도, 높은 바깥 양자 및 전류 효율 및 우수한 CIE 좌표를 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기판 위에 형성된 양극; 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치한 다음 식 Ia-1 또는 Id-1을 갖는 화합물을 포함하는 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드:



청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 발광층 및 상기 음극 사이에 형성되는 전자 수송층을 더 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 양극 및 상기 발광층 사이에 형성되는 정공 수송층을 더 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 4.

제 2 항에 있어서,

상기 발광층이 또한 정공 수송층인 유기 발광 다이오드.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 양극 및 상기 정공 수송층 사이에 형성되는 정공 주입 조절층을 더 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

상기 양극 및 상기 발광층 사이에 형성되는 정공 주입 조절층을 더 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

상기 화합물이 식 I a-1을 갖는 유기 발광 다이오드.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

专利名称(译)	芳香族化合物和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR100527348B1	公开(公告)日	2005-11-09
申请号	KR1020030031880	申请日	2003-05-20
[标]申请(专利权)人(译)	国立清华大学		
申请(专利权)人(译)	国立清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	国立清华大学		
[标]发明人	CHENG CHIEN HONG 쳉치엔홍 SHIH HUAI TING 수이후아이팅 WU KUO CHEN 유쿠오첸		
发明人	쳉치엔 홍 수이후아이 텅 유쿠오 첸		
IPC分类号	H01L51/00 C07C13/64 H01L51/50 C07C15/38 C09K11/06 C07C13/68		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0058 C07C15/38 H01L51/5012 C07C2103/50 H01L51/0059 C09K11/06 C09K2211/1003 Y10S428/917 C07C13/64 H01L51/0052 C07C2603/50		
代理人(译)	金勇		
优先权	091123869 2002-10-16 TW		
其他公开文献	KR1020040034349A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

蓝色发光二极管 (LED) 包括形成在基板上的阴极，形成在阴极上的发光层，以及形成在发光层上的阴极，其中Ar1和Ar2各自被取代取代或未取代的异噻吩基 (三亚乙基)，蒽基，萘talril (苯二)，联苯基 (联苯基)，芘基 (芘基) 或南人托盘簇基 (菲基) ;和Ar 3是取代或未取代的亚苯基 (亚苯基)，亚联苯基 (亚联苯基) 亚萘基 (萘基)，蒽或芴烯。 指数方面 蓝发射

