

(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(45) 공고일자 2005년11월09일
(11) 등록번호 10-0527348
(24) 등록일자 2005년11월02일

(21) 출원번호 10-2003-0031880
(22) 출원일자 2003년05월20일

(65) 공개번호 10-2004-0034349
(43) 공개일자 2004년04월28일

(30) 우선권주장 91123869 2002년10월16일 대만(TW)

(73) 특허권자 내셔널 칭화 유니버시티
대만 30013 신쥬 황-푸 로드 섹션 2 넘버 101

(72) 발명자
첵치엔-홍
대만신쥬내셔널칭화유니버시티디파트먼트오브케미스트리

쉬호후아이-팅
대만신쥬내셔널칭화유니버시티디파트먼트오브케미스트리

유쿠오-첸
대만신쥬내셔널칭화유니버시티디파트먼트오브케미스트리

(74) 대리인 석혜선
김용인

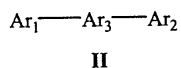
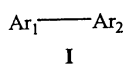
심사관 : 이태영

(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(isochrysenyl)(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 플루오레닐렌(fluorenylene)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 비닐렌)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 도펀트였다. 그러나, Alq₃의 호모(HOMO)와 루모(LUMO) 사이의 에너지 갭이 너무 적어서^[7] Alq₃는 청색 도펀트로 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. Tomasik, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 933. b) Y. T. Tao, E. Balasubramanian, A. Danel, B. Jarosz, P. Tomasik, *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.

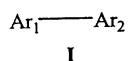
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

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

발명의 구성 및 작용

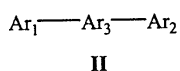
이런 물질로부터 제조된 청색 발광 다이오드는 고휘도, 높은 바깥 양자 및 전류 효율, 및 우수한 CIE 좌표를 나타낸다.

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



상기 식에서 Ar₁ 및 Ar₂는 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(anthracenyl), 나프탈릴(naphthalyl), 바이페닐(biphenyl), 피레닐(pyrenyl) 또는 펜안트레닐(phenanthrenyl) 등이다.

게다가, 아릴(Ar₃)은 임의적으로 두 개의 폴리페닐인 Ar₁ 및 Ar₂ 사이에 삽입되어, 본 발명의 방향족 화합물은 다음의 식 II를 갖는다:



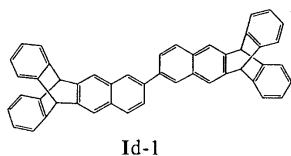
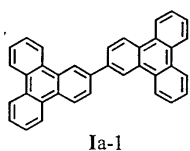
상기 식에서, Ar₁ 및 Ar₂는 상기와 같이 정의된다; Ar₃는 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌 및 플루오레닐렌 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. Ar₃는 알킬, 실릴, 시아노, 치환되거나 또는 치환되지 않는 페닐 및 메톡시와 같은 작용기의 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있다.

본 발명은 기관 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.

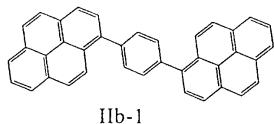
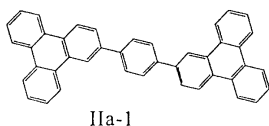
바람직하게는, 유기 발광 다이오드는 상기 발광층 및 상기 음극 사이에 형성되는 전자 수송층을 더 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 발광층은 또한 정공 수송층이고, 유기 발광 다이오드는 상기 양극 및 상기 발광층 사이에 형성되는 정공 수송층을 더 포함한다.

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

바람직하게는, 상기 발광층은 식 I 을 갖는 화합물이고, Ar₁ 및 Ar₂는 동일하다. 보다 바람직하게는, 식 I 을 갖는 상기 화합물은 다음의 식 Ia-1 또는 Id-1을 갖는 화합물이다:

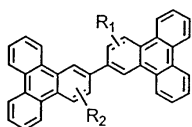


바람직하게는, 상기 발광층은 식 II를 가진 화합물이고, Ar₁ 및 Ar₂는 동일하고, 보다 바람직하게는, Ar₃는 페닐렌이다. 가장 바람직하게는, 식 II를 갖는 상기 화합물은 다음의 식 IIa-1 또는 IIb-1:



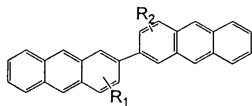
본 발명은 다음의 본 발명의 바람직한 실시예들에 의해 더욱 설명될 것이며, (Ia) ~ (Ii)는 화합물 I의 예들이고, (IIa) ~ (IIx)는 화합물 II의 예들이다:

(Ia)



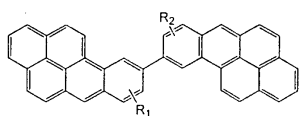
여기서 $Ar_1=Ar_2$ =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R_1 및 R_2 는 독립적으로, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I b)



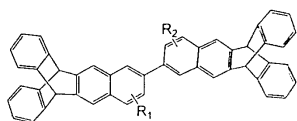
여기서 $Ar_1=Ar_2$ =안트라세닐, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I c)



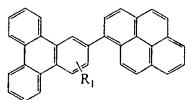
여기서 Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 동일한 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I d)



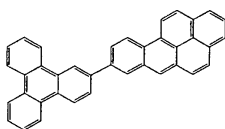
여기서 Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 동일한 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬, 또는 시아노이다;

(I e)



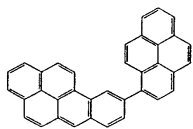
여기서 Ar_1 =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), Ar_2 =피레닐, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(I f)



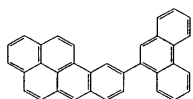
Ar_1 =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), Ar_2 는 상기의 아릴이다;

(I g)



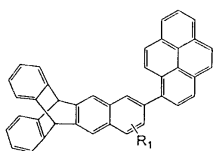
여기서 Ar_1 은 상기의 아릴이고 Ar_2 =피레닐이다;

(I h)



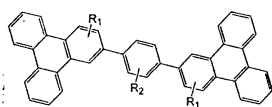
Ar_1 은 상기의 구조를 가진 아릴이고; Ar_2 =펜안트레닐이다;

(I i)



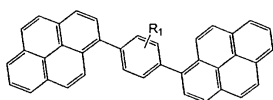
여기서 Ar_1 은 상기의 구조를 가진 아릴이고, Ar_2 =피레닐이고 R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II a)



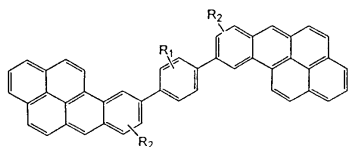
여기서 Ar_3 =페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II b)



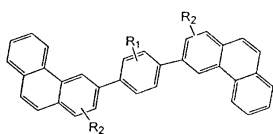
여기서 Ar_3 =페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =피레닐, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II c)



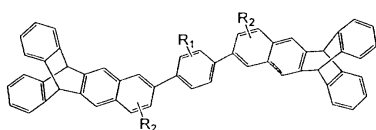
여기서 Ar_3 =페닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 갖는 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II d)



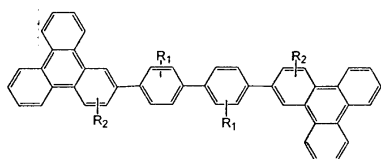
여기서 Ar_3 =페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =펜안트레닐, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II e)



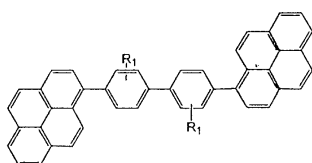
여기서 Ar_3 =페닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II f)



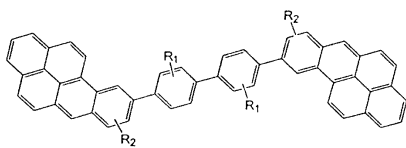
여기서 Ar_3 =바이페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II g)



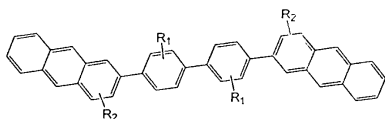
여기서 Ar_3 =바이페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =피레닐, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIh)



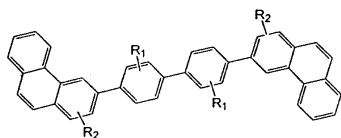
여기서 Ar_3 =바이페닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIi)



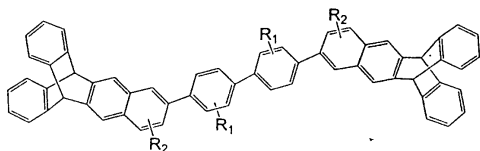
여기서 Ar_3 =바이페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =안트라세닐, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIj)



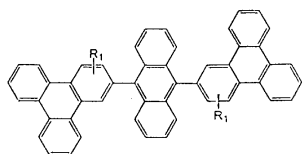
여기서 Ar_3 =바이페닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =펜안트레닐, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIk)



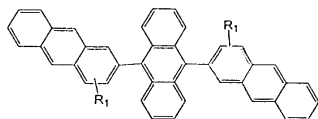
여기서 Ar_3 =바이페닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIl)



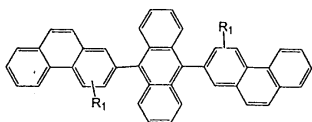
여기서 Ar_3 =안트라세닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II m)



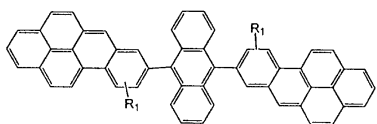
여기서 Ar_3 =안트라세닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =안트라세닐, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II n)



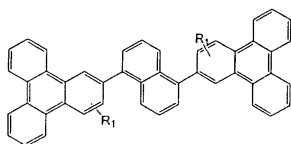
여기서 Ar_3 =안트라세닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =펜안트레닐, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II o)



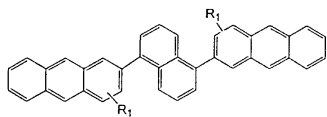
여기서 Ar_3 =안트라세닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II p)



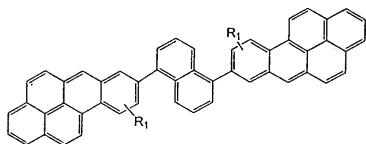
여기서 Ar_3 =나프틸렌, $Ar_1=Ar_2$ =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II q)



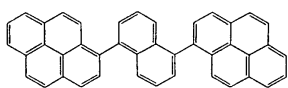
여기서 Ar_3 =나프틸렌, $Ar_1=Ar_2$ =안트라세닐, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIr)



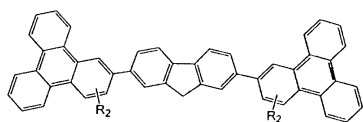
여기서 Ar_3 =나프틸렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_1 은 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II s)



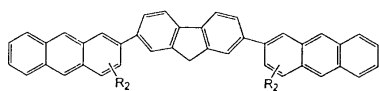
여기서 Ar_3 =나프틸렌 및 $Ar_1=Ar_2$ =피레닐이다;

(II t)



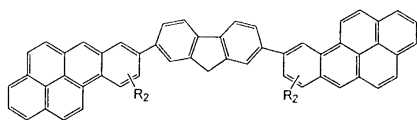
여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =아이소크리세닐(트라이페닐레닐), R_2 는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II u)



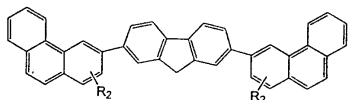
여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =안트라세닐, R_2 는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(II v)



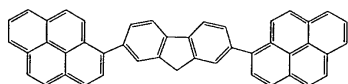
여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, Ar_1 및 Ar_2 는 상기의 구조를 가진 아릴이고, R_2 는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIw)



여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =페난트레닐, R_2 는 수소, C1-C6 알킬 또는 시아노이다;

(IIx)



여기서 Ar_3 =플루오레닐렌, $Ar_1=Ar_2$ =피레닐이다.

실시예:

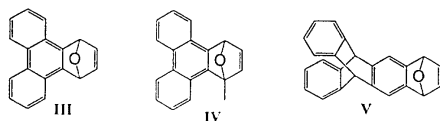
본 발명은 다음의 실시예들에 의해 더욱 상세하게 설명될 것이다.

상기한 물질들의 합성 방법들은 다음과 같이 분류된다: Ia, Ib, Ic, Id 및 이들의 유도체들은 동일한 방법으로 합성될 수 있다; Ie, If, Ig, Ih, Ii, IIa, IIc, IId, IIe, IIg, IIh, IIf, IIj, IIk, IIl, IIm, IIn, IIo, IIp, IIq, IIr, IIr, IIt, IIu, IIV, IIw 및 이들의 유도체들은 동일한 방법으로 합성될 수 있다; IIb, IIg, IIs, IIx 및 이들의 유도체들은 동일한 방법으로 합성될 수 있다.

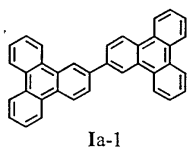
다음의 실시예들을 합성하였다. Ia-1($R_1=R_2=H$; 2,2'-바이페닐레닐), Ia-2($R_1=R_2=CH_3$; 4,4'-다이메틸-[2,2']바이트라이페닐레닐), Id-1($R_1=R_2=H$), IIa-1($R_1=R_2=H$) 및 IIb-1($R_1=H$).

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

실시예 5:

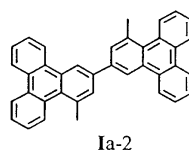


실시예 1. Ia-1($R_1=R_2=H$) 2,2'-바이트라이페닐레닐):



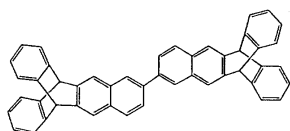
2.44g(10mmol)의 **III**, 1.31g(20.0mmol)의 아연분말 및 0.41g(0.25mmol)의 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 을 250ml 2구 반응병에 넣었다. 반응병을 진공상태로 만든 후에 질소를 유입하였고, 이 과정을 수 회 반복하였다. 40ml의 톨루엔을 반응병에 유입하고 얻어진 혼합물을 약 3분 동안 실온에서 혼합하였다. 용액의 색이 보라에서 옅은 노랑으로 변한 후에, 반응병을 냉각시키기 위하여 얼음물 바스(bath)에 넣었다. 1.80g(15.0mmol)의 트라이클로로실란을 약 30초 후에 반응병에 적하하였다. 트라이클로로실란의 유입이 끝나자마자, 반응병을 얼음물 바스에서 꺼내고, 반응 혼합물을 6시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응된 용액을 실리카 겔 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[**Ia-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: $([\text{M}]^+)$ 454.1722.

실시예 2: **Ia-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 수 회 반복하였다. 40ml의 톨루엔을 반응병에 유입하고 얻어진 혼합물을 약 3분 동안 실온에서 혼합하였다. 용액의 색이 보라에서 노랑으로 변한 후에, 반응병을 냉각시키기 위하여 얼음물 바스(bath)에 넣었다. 1.80g(15.0mmol)의 트라이클로로실란을 약 30초 후에 반응병에 적하하였다. 트라이클로로실란의 유입이 끝나자마자, 반응병을 얼음물 바스에서 꺼내고, 반응 혼합물을 6시간 동안 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. 분리 후에, 옅은 노란색 고체 생성물을 얻었다.

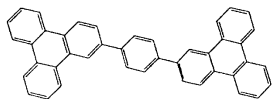
실시예 3: **Id-1**($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$)의 합성:



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 수 회 반복하였다. 용액의 색이 보라에서 노랑으로 변한 후에, 반응병을 냉각시키기 위하여 얼음물 바스(bath)에 넣었다. 1.80g(15.0mmol)의 트라이클로로실란을 약 30초 후에 반응병에 적하하였다. 트라이클로로실란의 유입이 끝나자마자, 반응병을 얼음물 바스에서 꺼내고, 반응 혼합물을 6시간 동

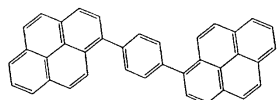
안 실온에서 교반하였다. 반응된 용액을 실리카 겔 및 규조토로 여과하였고, 다이클로로메테인으로 세척하였다. 결합된 여과액을 회전 증발기에 모았고, 얻어진 고체 생성물을 실리카 겔 컬럼으로 분리하여 정제하였다. 용리액은 아세트이트:헥세인 = 1:5의 혼합 용매를 사용하였다.

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 $Pd(dba)_2$ 을 250ml 2구 반응병에 넣었다. 40ml의 톨루엔 및 10ml의 트라이에틸아민을 반응병에 유입하였다. 반응병을 진공상태로 만든 후에 질소를 유입하였고, 이 과정을 수 회 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 아세트이트:헥세인 = 1:5의 혼합 용매를 사용하였다. 분리 후에, 얻은 노란색 고체 생성물 **IIa-1**을 얻었다.

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



1-브로모피렌(2.00g, 7.12mmol)을 무수 THF(150ml) 및 무수 에테르(150ml)에 용해하였다. 얻은 노란색의 용액을 질소에서 $-78^{\circ}C$ 까지 냉각시켰다. n-부틸리튬(4.9ml, 7.83mmol)을 천천히 용액 속에 적하하였다. 이때 용액은 어두운 색이 되었다. 이 혼합물을 $-78^{\circ}C$ 에서 10분 동안, $0^{\circ}C$ 에서 10분 동안, 그리고 $-78^{\circ}C$ 에서 30분 동안 방치하였다. 그런 후에, 트라이아이소프로필 보레이트(4.93ml, 21.36mmol)를 천천히 용액 속에 떨어뜨렸고, 혼합물을 $-78^{\circ}C$ 에서 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 피렌붕소산(pyreneboronic acid) 고체 생성물을 얻기 위하여 회전 증발기에 모았다.

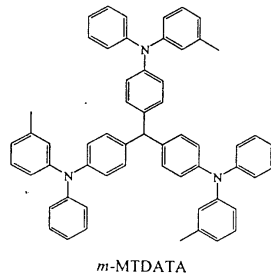
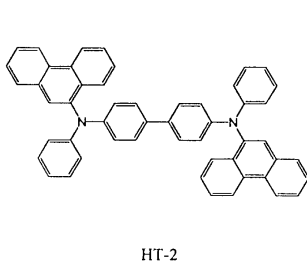
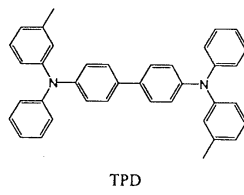
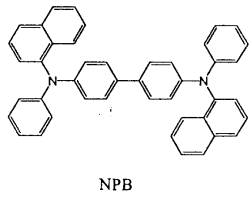
20mmol의 피렌붕소산, 3.29g(10.0mmol)의 1,4-다이아이오도벤젠 및 0.065g(0.25mmol)의 $PdCl_2(CH_3CN)_2$ 를 150ml 2구 반응병에 넣었다. 반응병을 진공상태로 하고 질소를 유입하였고, 이 과정을 수 회 반복하였다. 40ml의 DMF를 반응병에 유입하였다. 반응을 완결하기 위하여 반응 온도를 18시간 동안 $50^{\circ}C$ 로 올렸다.

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

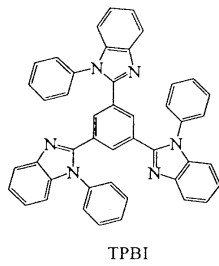
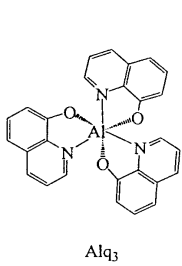
실시예 6 ~ 실시예 20

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.

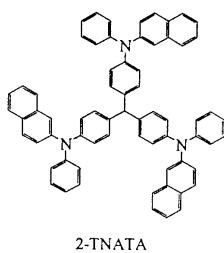
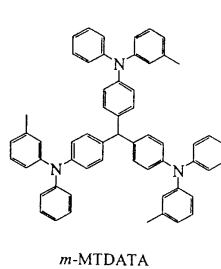
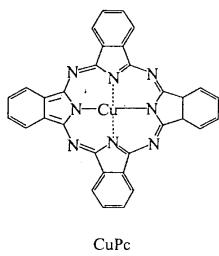
정공 수송층을 다음의 식인 NPB (4,4-비스[N-(1-나프틸-1-)-N-페닐-아미노]-바이페닐), TPD (1,4-비스[페닐-*m*-톨릴]아미노바이페닐), *m*-MTDATA(4,4',4''-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트라이페닐아민 및 HT-2로부터 선택되는 물질로 제조할 수 있다.



전자 수송층을 Alq₃ 및 TPBI(2,2',2''-(1,3,5-벤젠트라이일)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.



다이오드를 제조하는 동안, 유기 물질 및 CuPc의 증발은 약 2×10^{-6} 토르의 챔버 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 1Å/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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

표 1.

실시예	광도, cd/m ² (volt)	최대 효율, cd/A(Volt)	CIE 좌표(x,y) (6V)	빛의 색
실시예 6	22321(11.9)	5.3(8.5)	(0.25,0.53)	녹색
실시예 7	17839(15.0)	3.4(10.0)	(0.16,0.19)	청색
실시예 8	15858(14.5)	2.7(7.5)	(0.14,0.09)	청색
실시예 9	20474(14.5)	3.6(9.5)	(0.16,0.23)	청색
실시예 10	5843(13.5)	1.2(6.5)	(0.15,0.07)	청색
실시예 11	21215(13.5)	3.1(6.0)	(0.15,0.10)	청색
실시예 12	26096(13.5)	4.1(6.5)	(0.15,0.12)	청색
실시예 13	24221(11.9)	5.8(8.4)	(0.25,0.53)	녹색
실시예 14	25638(11.9)	5.2(8.9)	(0.15,0.20)	청색
실시예 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 고휘도, 높은 바깥 양자 및 전류 효율 및 우수한 CIE 좌표를 갖는다는 것을 나타낸다.

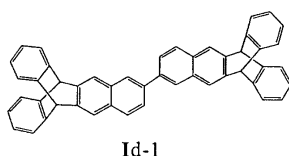
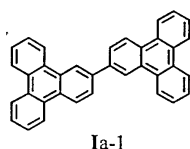
발명의 효과

상기와 같이 본 발명에 따라 제조된 청색 발광 다이오드는 고휘도, 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

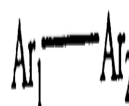
청구항 12.

삭제

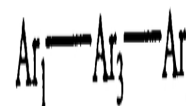
专利名称(译)	芳香族化合物和有机发光二极管		
公开(公告)号	KR100527348B1	公开(公告)日	2005-11-09
申请号	KR1020030031880	申请日	2003-05-20
[标]申请(专利权)人(译)	国立清华大学		
申请(专利权)人(译)	国立清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	国立清华大学		
[标]发明人	CHENG CHIEN HONG 첸치엔홍 SHIH HUAI TING 쉬흐후아이팅 WU KUO CHEN 유쿠오첸		
发明人	첸치엔 홍 쉬흐후아이팅 유쿠오첸		
IPC分类号	H01L51/00 C07C13/64 H01L51/50 C07C15/38 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阳极, 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), 茚基 (茚基) 或南人托盘羰基 (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), 蒽或苊烯。 指数方面 蓝发射



I



II