



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0050022
(43) 공개일자 2018년05월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0146671
(22) 출원일자 2016년11월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이연수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
이진규
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
우승아
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(74) 대리인
특허법인다나

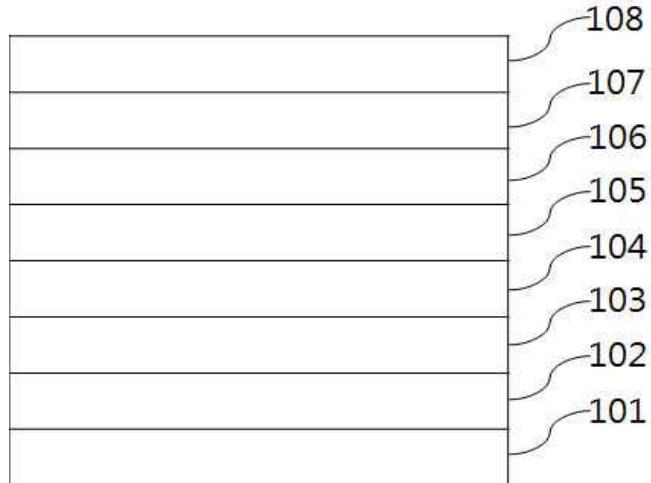
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 유기 발광 물질

(57) 요 약

본 출원은 유기 발광 물질 및 상기 유기 발광 물질의 용도에 관한 것이다. 본 출원의 유기 발광 물질은 극성용매에 대한 용해도가 우수하고 청색 영역의 발광을 나타낼 수 있다. 상기 유기 발광 물질은 화학 발광 감응제 또는 유기 발광 소자에 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0059 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
H01L 51/5056 (2013.01)
H01L 51/5072 (2013.01)
H01L 51/5088 (2013.01)
H01L 51/5092 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

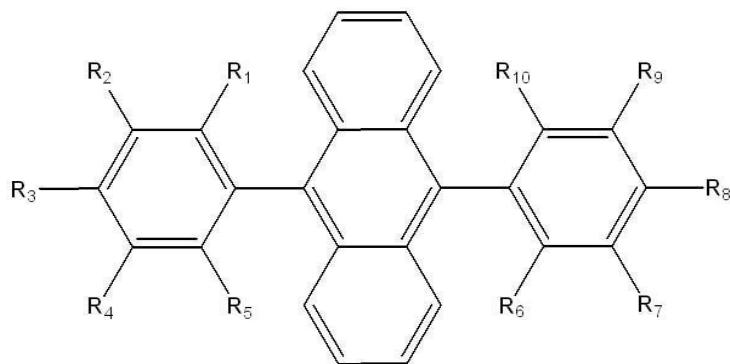
하기 화학식 1로 표시되는 유기 발광 물질:

[화학식 1]

$[X]^{a+} \cdot aY^-$

상기 화학식 1에서, ·는 이온 결합이고, 상기 X는 하기 화학식 2로 표시되는 양이온이며, 상기 Y는 1가 음이온이고, 상기 a는 상기 X의 전체 이온수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소 또는 -O-Z-A이고, 상기 0는 산소이며, 상기 Z는 탄소 수 1 내지 10의 알킬렌기이고, 상기 A는 1가의 양이온이며, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 하나 이상은 -O-Z-A이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 Z는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기인 유기 발광 물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 상기 R₃ 및 R₈은 -O-Z-A이고, 나머지 치환기는 수소인 유기 발광 물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 상기 R₂, R₃, R₇ 및 R₈은 -O-Z-A이고, 나머지 치환기는 수소인 유기 발광 물질.

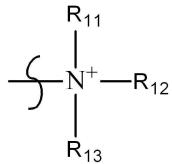
청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 1가 양이온은 4차 암모늄 양이온, 피라졸리움 양이온, 이미다졸리움 양이온, 트리아졸리움 양이온, 피리디늄 양이온, 피리다지늄 양이온, 피리미디늄 양이온, 피라지늄 양이온, 피롤리디늄 양이온 및 트리아지늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 유기 발광 물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 1가 양이온은 하기 화학식 3으로 표시되는 4차 암모늄 양이온 또는 이미다졸리움 양이온인 유기 발광 물질:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, 는, 상기 알킬렌기와 연결된 부위이고, N은 질소이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 알콕시, 알케닐 또는 알키닐을 나타낸다.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 4차 암모늄 양이온은 N-에틸-N,N-디메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 양이온, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 양이온, N-에틸-N,N-디메틸-N-프로필암모늄 양이온, N-메틸-N,N,N-트리옥틸암모늄 양이온, N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄 양이온, 테트라부틸암모늄 양이온, 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라헥실암모늄 양이온 및 N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 유기 발광 물질.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 이미다졸리움 양이온은, 1-알릴-3-알킬 이미다졸리움 양이온, 1-알킬-3-알릴 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스알릴 이미다졸리움 양이온, 1,3-디알킬 이미다졸리움 양이온, 1-아릴알킬-3-알킬 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스(아릴알킬) 이미다졸리움 양이온, 1-아릴-3-알킬 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스아릴 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스(시아노알킬) 이미다졸리움 양이온 및 1-알킬-2,3-비스알킬 이미다졸리움 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 유기 발광 물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 1가 음이온은 PF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, N(C₂F₅SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)₃⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, NbF₆⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻ 및 CF₃CO₂⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 유기 발광 물질.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 25°C에서 극성용매에 대한 용해도가 0.1 wt% 내지 20 wt%인 유기 발광 물질.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 극성용매에 대한 농도가 0.1 mM 내지 5 mM일 때, 발광 피크는 430 nm 내지 440 nm인 유기 발광 물질.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 극성용매는 아세톤, 에탄올, 이소프로필알코올, 메탄올, 부탄올, 2-메톡시 에탄올, 2-부톡시 에탄올, 2-메톡시 프로판올, 에틸렌글리콜, 디메틸су록시드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 1-메틸-2-파롤리디논(NMP), 아세토니트릴, 및 프로필렌카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 유기 발광 물질.

청구항 13

제 1 전극, 유기물층 및 제 2 전극을 순차로 포함하고, 상기 유기물층은 제 1 항의 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 기판상에 양극, 유기물층 및 음극이 순차적으로 적층된 정방향 구조를 갖는 유기 발광

소자.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 기판상에 음극, 유기물층 및 양극이 순차적으로 적층된 역방향 구조를 갖는 유기 발광 소자.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층을 포함하고, 상기 유기 발광 물질은 상기 발광층에 포함되는 유기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 출원은 유기 발광 물질 및 상기 유기 발광 물질의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기 전자 소자란 정공 및/또는 전자를 이용한 전극과 유기물 사이에서의 전하 교류를 필요로 하는 소자를 의미한다. 유기 전자 소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exiton)이 형성되고, 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되며, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자소자이다. 둘째는 2개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 정공 및 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 동작하는 형태의 전자 소자이다.

[0003]

유기 전자 소자의 예로는 유기 발광 소자, 유기 태양 전지, 유기 감광체(OPC) 또는 유기 트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 한다.

[0004]

상기 유기 전자 소자들에서는 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질이 유사한 원리로 작용한다.

[0005]

일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 통상 양극과 음극 사이에 유기물층을 포함하는 구조를 가진다. 여기서 유기물층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다. 이러한 유기 발광 소자는 자발광, 고휘도, 고효율, 낮은 구동 전압, 넓은 시야각, 높은 콘트라스트, 고속 응답성 등의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0006]

유기발광소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다. 상기 발광 재료는 문자량에 따라 고분자형과 저분자형으로 분류될 수 있고, 발광 메커니즘에 따라 전자의 일중항 여기상태로부터 유래되는 형광 재료와 전자의 삼중항 여기상태로부터 유래되는 인광 재료로 분류될 수 있다. 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 물질과 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 물질 등이 있다.

[0007]

특허문헌 1에서는, 높은 발광 효율과 안정성을 지닌 대표적인 청색 발광 물질로서, 9,10-디페닐안트라센을 사용하였다. 그러나, 상기 9,10-디페닐안트라센 고유의 문자 구조로 인해 다양한 극성 유기용매에 대한 용해도가 매우 낮아, 용액 공정에 적용 시 사용할 수 있는 용매가 제한적이라는 문제점이 발생하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 발광 물질이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008]

(특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2006-0134849호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

본 출원의 과제는 극성용매에 대한 용해도가 우수하고 청색 영역에서 발광하는 유기 발광 물질 및 상기 유기 발광 물질의 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010]

본 출원은, 유기 발광 물질에 관한 것이다. 예시적인 유기 발광 물질은, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다. 하기 화학식 1의 유기 발광 물질은 9,10-디페닐안트라센에 이온성 작용기를 도입함으로써 극성용매에 대한 우수한 용해도를 가지면서 청색 영역의 발광을 나타낼 수 있다.

[0011]

[화학식 1]

[0012]

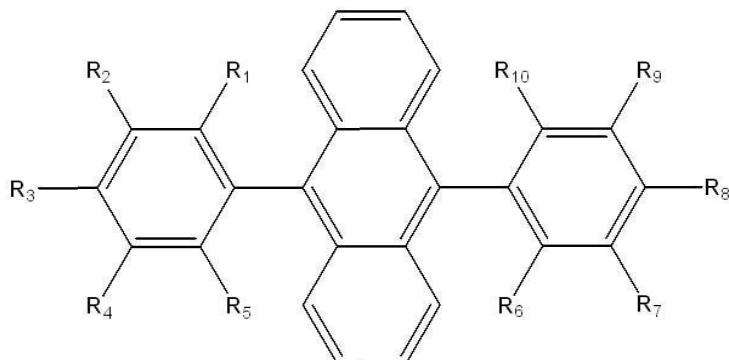
 $[X]^{a+} \cdot aY^-$

[0013]

상기 화학식 1에서, ·는 이온 결합이고, 상기 X는 하기 화학식 2로 표시되는 양이온이며, 상기 Y는 1가 음이온이고, 상기 a는 상기 X의 전체 이온수일 수 있다.

[0014]

[화학식 2]



[0015]

[0016]

상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소 또는 -O-Z-A○]고, 상기 0는 산소이며, 상기 Z는 탄소 수 1 내지 10의 알킬렌기이고, 상기 A는 1가의 양이온이며, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 하나 이상은 -O-Z-A일 수 있다.

[0017]

본 명세서 용어 「이온 결합」은 양이온과 음이온이 정전기적 인력으로 결합하여 생기는 화합 결합을 의미할 수 있다.

[0018]

본 명세서에서 용어 「X의 전체 이온수」는 상기 화학식 2의 R₁ 내지 R₁₀ 중 -O-Z-A의 수와 동일할 수 있다.

[0019]

상기 Z는 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기일 수 있고, 예를 들어, 탄소수 2 내지 8, 탄소수 2 내지 6 또는 탄소수 3 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기일 수 있다. 상기 Z의 구체적인 예로는, 에틸렌, 메틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌 또는 데실렌일 수 있다. 본 출원의 일 실시예에 의하면, 상기 Z는 탄소수 3 내지 6의 직쇄 알킬렌기일 수 있다. 상기 Z가 지나치게 적을 경우, 말단의 1가 양이온이 9,10-디페닐안트라센 자체의 전기화학적 산화/환원반응을 방해하여, 전기화학 소자용 발광물질로 사용이 제한될 수 있고, 상기 Z가 지나치게 높을 경우, 목적하는 용해도를 만족하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 상기 R₃ 및 R₈은 -O-Z-A일 수 있고, 나머지 치환기는 수소일 수 있다. 또 하나의 예시에서, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 상기 R₂, R₃, R₇ 및 R₈은 -O-Z-A일 수 있고, 나머지 치환기는 수소일 수 있다.

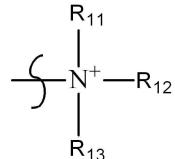
[0020]

상기 1가 양이온은, 4차 암모늄 양이온, 피라졸리움 양이온, 이미다졸리움 양이온, 트리아졸리움 양이온, 피리

디늄 양이온, 피리다지늄 양이온, 피리미디늄 양이온, 피라지늄 양이온, 피롤리디늄 양이온 및 트리아지늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0021] 구체적으로, 상기 1가 양이온으로는 4차 암모늄 양이온 또는 이미다졸리움 양이온이 바람직할 수 있다. 상기 1가 양이온이 4차 암모늄 양이온 또는 이미다졸리움 양이온인 경우 전기화학적으로 안정하므로, 유기 발광 소자와 같은 전기화학소자로의 용도로 적합할 수 있다. 상기 4차 암모늄 양이온은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0022] [화학식 3]



[0023]

[0024] 상기 화학식 3에서, 는, 상기 알킬렌기와 연결된 부위이고, N은 질소이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 각각 독립적으로, 수소, 알킬, 알콕시, 알케닐 또는 알키닐일 수 있다.

[0025] 상기 알킬 또는 알콕시는 탄소수 1 내지 12일 수 있고, 예를 들어, 탄소수 1 내지 8의 알킬 또는 알콕시일 수 있으며, 상기 알케닐 또는 알키닐은 탄소수 2 내지 12일 수 있고, 예를 들어, 탄소수 2 내지 8의 알케닐 또는 알키닐일 수 있다.

[0026] 또한, 상기 알킬, 알콕시, 알케닐 또는 알키닐은 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있으며, 이 때 치환기의 예로는 히드록시기 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 알콕시일 수 있고, 예를 들어, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 알콕시 등을 들 수 있다.

[0027] 구체적으로, 상기 4차 암모늄 양이온은 N-에틸-N,N-디메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 양이온, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 양이온, N-에틸-N,N-디메틸-N-프로필암모늄 양이온, N-메틸-N,N,N-트리옥틸암모늄 양이온, N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄 양이온, 테트라부틸암모늄 양이온, 테트라메틸암모늄 양이온, 테트라헥실암모늄 양이온 및 N-메틸-N,N,N-트리부틸암모늄 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0028] 또한, 상기 이미다졸리움 양이온은, 1-알릴-3-알킬 이미다졸리움 양이온, 1-알킬-3-알릴 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스알릴 이미다졸리움 양이온, 1,3-디알킬 이미다졸리움 양이온, 1-아릴알킬-3-알킬 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스(아릴알킬) 이미다졸리움 양이온, 1-아릴-3-알킬 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스아릴 이미다졸리움 양이온, 1,3-비스(시아노알킬) 이미다졸리움 양이온 및 1-알킬-2,3-비스알킬 이미다졸리움 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 1가 음이온은 PF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, N(C₂F₅SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)₃⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, AlCl₄⁻, NbF₆⁻, HSO₄⁻, ClO₄⁻, CH₃SO₃⁻ 및 CF₃CO₂⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 1가 음이온으로는 PF₆⁻ 또는 BF₄⁻를 사용할 수 있다. 이 경우 음이온의 크기가 작아 이온 이동도가 높으므로, 유기 발광 소자와 같은 전기화학소자로의 용도로 적합할 수 있다.

[0030] 본 출원의 유기 발광 물질은 25°C에서 측정한 극성용매에 대한 용해도가 0.1 wt% 내지 20 wt%일 수 있다. 예를 들어, 상기 용해도는 1 wt% 내지 20 wt%, 2 wt% 내지 20 wt%, 또는 3 wt% 내지 20 wt%일 수 있다. 상기 유기 발광 물질이 전술한 범위 내의 용해도를 가짐으로써, 상기 유기 발광 물질은 극성용매에 대한 용해도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0031] 또한, 본 출원의 유기 발광 물질은 극성용매에 대한 농도가 0.1 mM 내지 5 mM일 때, 발광 피크는 430 nm 내지 440nm일 수 있다.

[0032] 예를 들어, 본 출원의 유기 발광 물질이 전술한 범위 내의 농도에서, 전술한 범위 내의 발광 피크를 만족함으로써, 극성용매에 대하여 우수한 농도를 가지면서, 청색(Blue) 영역의 발광을 나타낼 수 있다.

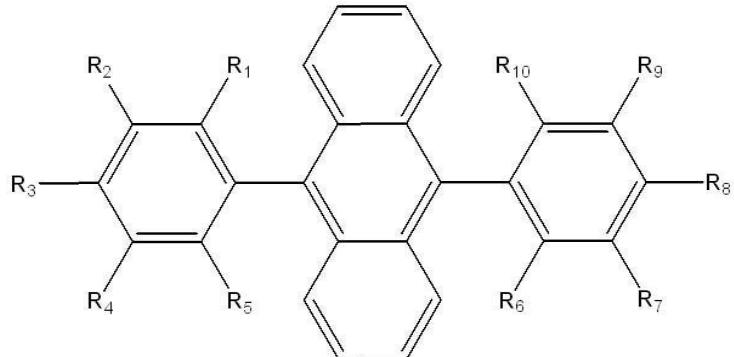
[0033] 상기 극성용매는 유기용매일 수 있다. 상기 극성용매의 종류로는 아세톤, 에탄올, 이소프로필알코올, 메탄올, 부탄올, 2-에톡시 에탄올, 2-부톡시 에탄올, 2-메톡시 프로판올, 에틸렌글리콜, 디메틸су 폭시드(DMSO), 디메틸

포름아미드(DMF), 1-메틸-2-피롤리디논(NMP), 아세토니트릴, 및 프로필렌카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0034] 본 출원의 상기 유기 발광 물질은 하기 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0035] 일 실시예에 의하면, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계 및 상기 반응물을 침전제와 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] 상기 화학식 4에서 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, 수소 또는 -OH이고, 상기 R₁ 내지 R₁₀ 중 어느 하나 이상이 -OH이다.

[0039] 상기 화학식 4에서 -OH기의 개수 및 위치는 상기 화학식 2의 정의에서 -O-Z-A의 개수 및 위치를 동일하게 적용할 수 있다. 상기 화학식 4 및 하기 화학식 5의 반응을 통해 상기 화학식 4의 -OH기의 H는 -Z-A로 치환될 수 있고, 이를 통해 상기 화학식 2의 화합물을 제조할 수 있다.

[0040] [화학식 5]



[0042] 상기 화학식 5에서, ·는 이온 결합이고, 상기 D는 할로겐족 원소이며, 상기 Z는 탄소수 3 내지 10의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기이고, 상기 A는 1가의 양이온일 수 있다.

[0043] 상기 할로겐족 원소는 F, Cl, Br, I 또는 At일 수 있다.

[0044] 상기 탄소수 3 내지 10의 직쇄 또는 측쇄 알킬렌기는 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[0045] 상기 1가 양이온은 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[0046] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 반응시킨 단계는 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계 및 상기 두 혼합 용액을 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 염기성 물질과 극성용매에 분산시킨 후 교반하여 상기 혼합 용액을 제조할 수 있다.

[0048] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 농도가 너무 높아지면 균일한 반응을 할 수 없으므로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 상기 극성용매 100 중량부 대비 0.3 중량부 내지 2 중량부로 상기 극성용매에 분산시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 상기 극성용매 100 중량부 대비 0.3 중량부 내지 1.7 중량부, 0.3 중량부 내지 1.4 중량부 또는 0.3 중량부 내지 1 중량부로 극성용매에 분산시킬 수 있다.

[0049] 상기 염기성 물질은 상기 화학식 4에서 R₁ 내지 R₁₀ 중 어느 하나 이상의 -OH의 양성자(proton)를 빼어내어 -O⁻를 만들기 위하여 첨가될 수 있으며, 예를 들어, 상기 염기성 물질은 K₂CO₃, TEA(Triethylamine), NaOMe(Sodium methoxide), KtBuO(Potassium tert-butoxide), NaOH, KOH 또는 NaH일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 염기성 물질은 상기 화학식 4로 표시되는 화합물보다 과량으로 첨가될 수 있으며, 이에 대한 함량이 제한되는 것은 아니다.

- [0051] 상기 극성용매의 종류로는 바람직하게, 유기용매를 사용할 수 있으며, 상기 유기용매의 종류로는 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.
- [0052] 상기 교반은 상온에서 10분 내지 50분간 진행할 수 있다. 예를 들어, 상기 교반은 상온에서 15분 내지 45분, 20분 내지 40분 또는 25분 내지 35분간 진행할 수 있으며, 이 경우, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 염기성 물질을 균일하게 혼합할 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 극성용매에 분산시켜 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액을 제조할 수 있다.
- [0054] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 농도가 너무 높아지면 균일한 반응을 할 수 없으므로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 상기 극성용매 100 중량부 대비 2 중량부 내지 10 중량부로 상기 극성용매에 분산시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 상기 극성용매 100 중량부 대비 4 중량부 내지 10 중량부, 6 중량부 내지 10 중량부 또는 8 중량부 내지 10 중량부로 극성용매에 분산시킬 수 있다.
- [0055] 상기 제조된 두 혼합 용액을 반응시키는 단계에서, 하나의 예시에서, 상기 교반을 마친 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액을 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 혼합 용액에 적가하고, 반응시킨 뒤, 반응하면서 발생된 열을 식히고, 형성된 침전을 걸러 낸 후, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 상기 화학식 5로 표시되는 화합물의 반응물을 생성할 수 있다. 또 하나의 예시에서, 상기 형성된 침전을 걸러 낸 후, 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 세척은 극성용매의 존재 하에 가능하며, 상기 극성용매의 종류로는 바람직하게, 유기용매를 사용할 수 있으며, 상기 유기용매의 종류로는 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.
- [0057] 상기 반응은 50°C 내지 75°C로 승온하여, 20시간 내지 50시간동안 반응시켜 진행할 수 있다. 예를 들어, 상기 반응 시 승온은 55°C 내지 70°C 또는 60 내지 65일 수 있고, 상기 반응 시간은 22시간 내지 49시간 또는 24시간 내지 48시간일 수 있다. 또한, 상기 반응 시 발생된 열은 상온으로 식힐 수 있다.
- [0058] 이를 통해, 생성된 반응물은 극성용매에 분산시켜 상기 반응물을 포함하는 용액을 제조할 수 있다. 이 때, 상기 극성용매의 종류로는 유기용매 또는 중류수를 사용할 수 있으며, 상기 유기용매의 종류로는 전술한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.
- [0059] 이후, 상기 반응물을 포함하는 용액과 침전제를 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 반응물을 포함하는 용액과 침전제의 반응 시, 상기 침전제 또한, 극성용매에 분산된 상태에서 반응할 수 있다.
- [0061] 하나의 예시에서, 상기 침전제를 극성용매로써, 유기용매에 분산시키는 경우, 상기 유기용매에 분산된 침전제를 상기 반응물을 포함하는 용액에 첨가하여 교반 후 형성된 침전물을 걸러내고 건조하여, 본 출원의 유기 발광 물질을 제조할 수 있다.
- [0062] 또 하나의 예시에서, 상기 침전제를 극성용매로써, 중류수에 분산시키는 경우, 상기 중류수에 분산된 침전제를 상기 반응물을 포함하는 용액에 첨가하여 교반 후 형성된 침전물을 걸러내고 유기용매로 세척한 뒤 건조하여, 본 출원의 유기 발광 물질을 제조할 수 있다.
- [0063] 상기 침전제로는 상기 할로겐족 원소와 치환 가능한 1가 음이온을 포함하는 염을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 침전제로는, NH_4PF_6 , MPF_6 , MBF_4 , MCIO_4 , NH_4BF_4 또는 TBABF_4 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 MPF_6 에서, M은, 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 류비듐 등의 알칼리 금속일 수 있다.
- [0065] 상기 침전제는 유기용매 또는 중류수에 분산 시 과량으로 첨가될 수 있으며, 이에 대한 함량이 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 교반은 상온에서 10분 내지 50분간 진행할 수 있다. 예를 들어, 상기 교반은 상온에서 15분 내지 45분, 20분 내지 40분 또는 25분 내지 35분간 진행할 수 있으며, 이 경우, 상기 반응물을 포함하는 용액과 침전제를 균일하게 혼합할 수 있다.
- [0067] 상기 건조는 진공 상태에서 10시간 내지 14시간 진행할 수 있으며, 예를 들어, 11시간 내지 13시간 또는 12시간

진행할 수 있다.

[0068] 본 출원은 또한, 상기 유기 발광 소자의 용도에 관한 것이다. 상기 유기 발광 소자는 화학 발광의 감응제 또는 유기 발광 소자의 발광 물질로 사용될 수 있다. 이하 상기 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자를 예시적으로 설명한다. 상기 유기 발광 소자는 상기 유기 발광 물질을 유기물층에 포함할 수 있다. 따라서, 후술하는 유기 발광 소자의 유기물층에 포함된 유기 발광 물질에 관한 구체적인 사항은 상기 유기 발광 물질에서 기술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다. 상기 유기 발광 소자는 전술한 유기 발광 물질을 사용하여 유기물층의 발광층에 형성하는 것을 제외하고는, 통상의 유기 발광 소자의 제조 방법 및 재료에 의하여 제조될 수 있다.

[0069] 본 출원의 예시적인 유기 발광 소자는 제 1 전극, 유기물층 및 제 2 전극을 순차로 포함할 수 있고, 상기 유기 물층은 상기 유기 발광 물질을 포함할 수 있다. 상기 유기물층은 1층으로 이루어진 단층 구조일 수도 있으나, 발광층을 포함하는 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 예를 들어, 상기 유기물층은 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층 및 전자주입층 등이 적층된 구조일 수 있다. 그러나, 유기 발광 소자의 구조는 이에 한정되지 않고 더 적은 수의 유기물층을 포함할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 유기발광소자는 도 1에 나타낸 바와 같이, 기판(101), 양극(102), 정공주입층(103), 정공수송층(104), 발광층(105), 전자수송층(106), 전자주입층(107) 및 음극(108) 등이 적층된 구조일 수 있다. 상기 순서로 적층된 구조를 가질 경우, 통상 정방향 구조를 갖는 유기발광소자라고 할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 본 출원은 이에 한정되지 않고, 역방향 구조를 갖는 유기 발광 소자도 포함할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 역방향 구조를 갖는 유기 발광 소자는 기판, 음극, 전자주입층, 전자수송층, 발광층, 정공수송층, 정공주입층 및 양극이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다.

[0071] 본 출원의 유기 발광 물질은 상기 유기물층 중 발광층에 포함될 수 있으며, 본 출원의 유기 발광 물질을 발광층에 사용한 유기 발광 소자는, 종래 9,10-디페닐안트라센을 발광층에 사용한 유기 발광 소자에 비하여, 극성용매에서도 고유의 발광 효율을 잃지 않으면서 청색(Blue) 영역의 발광을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

[0072] 본 출원은, 종래 9,10-디페닐안트라센에 비하여, 극성용매에 대한 용해도가 우수하면서도, 종래 9,10-디페닐안트라센 고유의 발광 효율을 잃지 않으면서 청색(Blue) 영역의 발광을 나타내는 유기 발광 물질 및 상기 유기 발광 물질을 포함하는 유기 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0073] 도 1은 예시적인 유기 발광 소자를 나타낸 도면이다.

도 2는 실시예 1의 반응식 1에 따라 제조된 유기 발광 물질의 NMR 측정 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 실시예 2의 반응식 2에 따라 제조된 유기 발광 물질의 NMR 측정 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 3의 반응식 3-1에 따라 제조된 3-(6-bromohexyl)-1-methylimidazolium bromide의 NMR 측정 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 3의 반응식 3-2에 따라 제조된 유기 발광 물질의 NMR 측정 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0074] 이하, 본 출원에 따르는 실시예 및 본 출원에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

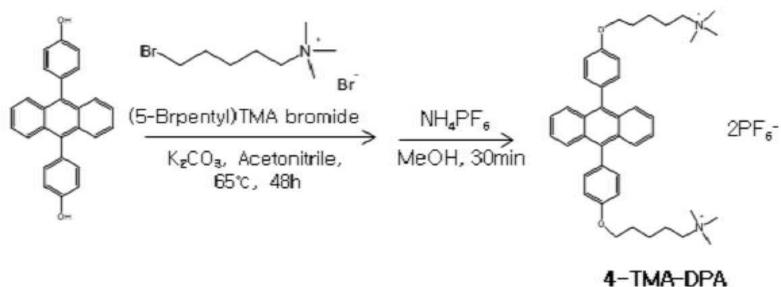
실시예 1

유기 발광 물질의 제조

[0078] 하기 반응식 1에 따라, 실시예 1의 유기 발광 물질(4-TMA-DPA)을 제조하였다.

[0079]

[반응식 1]



[0080]

[0081]

구체적으로, 화합물 9,10-bis(4-hydroxyphenyl)anthracene(0.4 g, 1.1 mmol)과 K_2CO_3 (1.5g, 11 mmol)을 아세토니트릴 150 ml에 분산시킨 뒤, 상온에서 30 분간 교반하였다. 상기 교반된 혼합 용액에 (5-bromopentyl)trimethylammonium bromide(0.8g, 3.0 mmol)가 용해된 아세토니트릴 50 ml 용액을 천천히 적가하였다. 그 다음 반응 용액을 65°C까지 승온하여 48시간 반응시킨 뒤 상온으로 식혀주었다. 이 후, 형성된 노란색 침전을 필터로 거른 뒤 걸러진 생성물을 메탄올에 용해시켰다. NH_4PF_6 를 과량(10.0 mmol)으로 메탄올 30 ml에 용해시킨 뒤 상기 생성물이 용해된 메탄올 용액에 첨가하여 30분간 상온에서 교반시켜 주었다. 상기 교반 후 형성된 침전물을 필터로 거른 뒤 진공에서 12시간 건조하였다. 건조 후 생성된 생성물을 DMSO-d6을 사용하여 NMR을 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0083]

실시예 2

[0084]

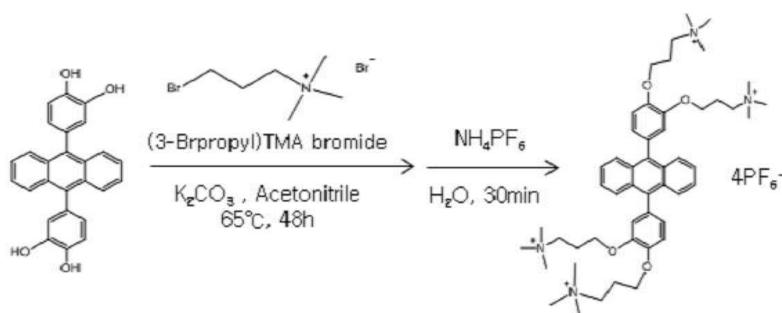
유기 발광 물질의 제조

[0085]

하기 반응식 2에 따라 실시예 2의 유기 발광 물질(3,4-TMA-DPA)을 제조하였다.

[0086]

[반응식 2]



[0087]

[0088]

구체적으로, 화합물 9,10-bis(3,4-dihydroxyphenyl)anthracene(0.44 g, 1.1 mmol)과 K_2CO_3 (1.5 g, 11 mmol)을 아세토니트릴 150 ml에 분산시킨 뒤, 상온에서 30분간 교반하였다. 상기 교반된 혼합 용액에 (3-bromopropyl)trimethylammonium bromide(1.6 g, 6.0 mmol)가 용해된 아세토니트릴 50 ml 용액을 천천히 적가하였다. 그 다음 반응 용액을 65°C까지 승온하여 48시간 반응시킨 뒤 상온으로 식혀주었다. 이후, 형성된 노란색 침전을 필터로 거른 뒤 아세톤으로 한번 세척(washing) 해준 후 중류수에 용해시켰다. 상기 수용액에 NH_4PF_6 과 량을 중류수에 용해시킨 수용액을 첨가하여 침전을 형성하였다. 생성된 침전을 필터로 거르고 아세톤 및 헥산으로 세척해준 뒤 진공에서 12시간 건조하였다. 건조 후 생성된 생성물을 DMSO-d6을 사용하여 NMR을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0090]

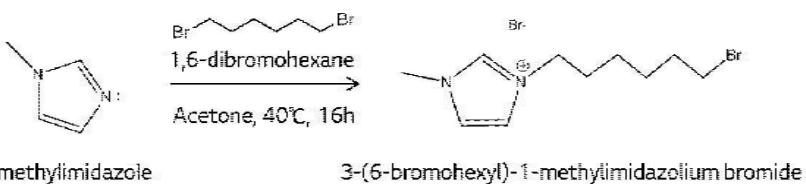
실시예 3

[0091]

유기 발광 물질의 제조

[0092] 하기 반응식 3-1 및 3-2에 따라 실시예 3의 유기 발광 물질(4-Im-DPA)을 제조하였다.

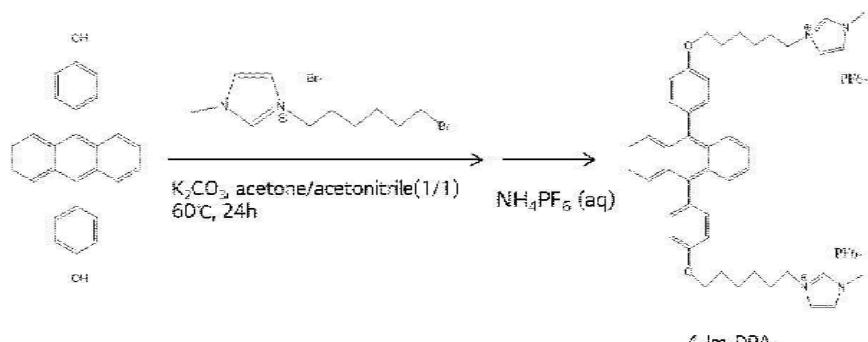
[0093] [반응식 3-1]



[0094]

구체적으로, 1-methylimidazole(2 ml, 25 mmol)을 아세톤 20 ml에 용해시킨 후 1,6-dibromohexane(15 ml, 97 mmol)을 서서히 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 제조된 혼합 용액을 상온에서 한시간 교반 후 40°C까지 승온하여 16시간 반응시켰다. 이후, 형성된 흰색 침전을 필터로 걸러내고 아세톤으로 2회 세척하였다. 이때 침전물은 dibromohexane의 양 말단의 브롬이 모두 imidazole로 치환된 부생성물(by-product)이고, 밑으로 내려온 용액에 한쪽만 치환된 원하는 생성물이 포함되어 있었다. 따라서 걸러진 용액을 rotary evaporator로 용매를 모두 제거한 후 남은 액상의 혼합물을 컬럼(Calumm)으로 분리하였다. 먼저, 디클로로메탄을 용매로 사용하여 미반응한 1,6-dibromohexane을 제거하고, 모두 제거되었을 때, 분리 용매를 디클로로메탄:메탄올=1:1(v/v)로 변경하여 원하는 화합물인 3-(6-bromohexyl)-1-methylimidazolium bromide을 회수하였다. 회수 후 용매를 제거한 뒤 잔존하는 점도가 높은 무색의 액체에 대하여, DMSO-d6를 사용하여 NMR을 측정한 결과 원하는 생성물임을 확인할 수 있었다. 상기 측정 결과를 도 4에 나타내었다.

[0097] [반응식 3-2]



[0098]

구체적으로, 화합물 9,10-bis(4-hydroxyphenyl)anthracene(0.16 g, 0.45 mmol)과 K₂CO₃(0.43 g, 3 mmol)을 아세톤 70 ml에 분산시킨 뒤, 상온에서 30분간 교반하였다. 상기 혼합 용액에 상기 반응식 3-1의 3-(6-bromohexyl)-1-methylimidazolium bromide(0.5 g, 1.5 mmol)을 녹인 아세토니트릴 50 ml 용액을 서서히 첨가하고 상온에서 1시간 교반시켰다. 그 다음 반응 용액을 60°C까지 승온하여 24시간 반응시킨 뒤 상온으로 식혀주었다. 상기 용액에 음이온 치환을 위해 과량(10.0 mmol)의 NH₄PF₆ 수용액을 첨가하여, 분산물들이 깨끗이 용해되어 투명한 붉은색 용액이 되었다. 상기 투명한 붉은색 용액의 용매를 모두 제거한 후 생성된 생성물을 아세톤 30 ml에 녹인 뒤 에틸아세테이트를 첨가하여 생성물을 재결정하였다. 형성된 침전은 필터로 거르고 DMSO-d6를 사용하여 NMR 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

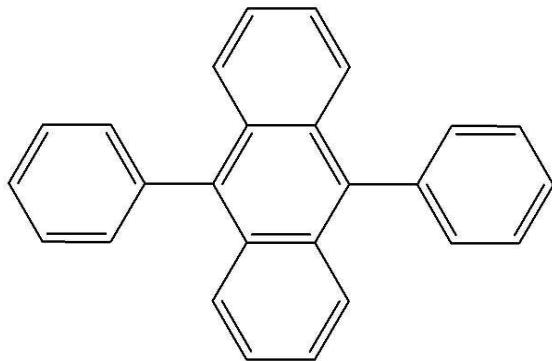
[0101] 비교예 1

[0102] 유기 발광 물질

[0103] 하기 화합물 1의 9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene)(Acros 사)을 비교예 1의 유기 발광 물질로 준비하였다.

[0104]

[화합물 1]



[0105]

[0107]

실험 예 1. 극성용매에 대한 용해도 평가

[0108]

실시예 및 비교예에서 제조된 유기 발광 물질 1 g을 채취하였다. 이어서, 상기 채취된 1 g의 유기 발광 물질을 각각의 극성용매 5 g에 넣고, 상온에서 30분 동안 교반한 후, 용해되지 않은 유기 발광 물질을 제거하였다. 잔류 유기 발광 물질이 제거된 투명한 용액을 분취하고, 상기 실시예 1 내지 3의 유기 발광 물질이 용해된 투명한 용액은 150°C에서 30분간 건조시켜서 용매를 제거하며, 상기 비교예 1의 유기 발광 물질이 용해된 투명한 용액은 감압증류를 사용하여 용매를 제거하고, 질량 비교를 통해 고형분 함량을 계산하였다. 고형분 함량을 통해 용매 내에 녹아 있는 유기 발광 물질의 농도를 측정하고, 그 측정된 양을 100 g의 용매에 대한 수치로 환산하여 용해도를 구하였다. 잔류 유기 발광 물질 제거 후에도 용액이 투명하지 않은 경우, 용액을 필터(0.45 μm , PTF E)에 통과시켜 투명한 용액을 얻은 후에 상기 과정을 수행하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0109]

	디메틸포름아미드 (Dimethylformamide)	아세토니트릴 (Acetonitrile)	프로필렌카보네이트 (Propylene carbonate)
실시예 1	3 wt% 내지 5 wt%	5 wt% 내지 7 wt%	3 wt% 내지 5 wt%
실시예 2	8 wt% 내지 10 wt%	8 wt% 내지 10 wt%	8 wt% 내지 10 wt%
실시예 3	10 wt% 내지 20 wt%	10 wt% 내지 20 wt%	10 wt% 내지 20 wt%
비교예 1	0.1 wt% 미만	0.1 wt% 미만	0.1 wt% 미만

[0110]

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 유기 발광 물질은 비교예 1의 유기 발광 물질에 비하여, 극성용매에 대한 용해도가 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0112]

실험 예 2. 극성 용매에 대한 용해도 비교

[0113]

실시예 3에서 제조된 유기 발광 물질을 실험 예 1과 같은 방법으로 다양한 극성 유기 용매에서의 용해도를 확인하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0114]

용매	용해도	용매	용해도
DMSO	◎	Ethanol	△
NMP	◎	Butanol	△
2-ethoxyethanol	○	Isopropylalchol	△
2-butoxyethanol	○	Acetone	○
Methanol	○	Ethyl acetate	○

◎: 10 wt% 내지 20 wt%
○: 3 wt% 내지 6 wt%
△: 1 wt% 내지 2 wt%

[0116] **실험예 3. 발광 피크 평가**

[0117] 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 비교예의 유기 발광 물질은 극성용매에 대하여 실시예 1 내지 3의 유기 발광 물질과 같은 농도로 용해가 되지 않으므로, 동일한 농도로 용해시키기 위하여, 비교예의 유기 발광 물질은 비극성용매로써 톨루엔(Toluene)을 사용하였고, 실시예 1 내지 3은 극성용매로써 아세토니트릴(Acetonitrile)을 사용하였다.

[0118] 각각의 용매에 1 mM의 농도를 갖도록 용해시킨 후, 1 cm × 1 cm 크기의 석영 큐벳(cuvette)에 1 mL씩 분취하여 excitation 파장을 350 nm로 한 뒤, fluorospectrometer(FS-2, Scinco 사)를 사용하여 실시예 및 비교예에서 제조된 유기 발광 물질의 발광 피크를 측정하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0119]	용매(Solvent)	발광 피크(λ_{\max})
실시예 1	아세토니트릴	430 nm
실시예 2	아세토니트릴	435 nm
실시예 3	아세토니트릴	432 nm
비교예 1	톨루엔	429 nm

[0120] 상기 표 3에서 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 유기 발광 물질은 극성용매에 대해서도 비교예의 유기 발광 물질이 나타내는 고유의 발광 효율을 잃지 않으면서, 청색(Blue) 영역의 발광을 나타내는 것을 확인하였다.

부호의 설명

[0122] 101: 기판

102: 양극

103: 정공주입층

104: 정공수송층

105: 발광층

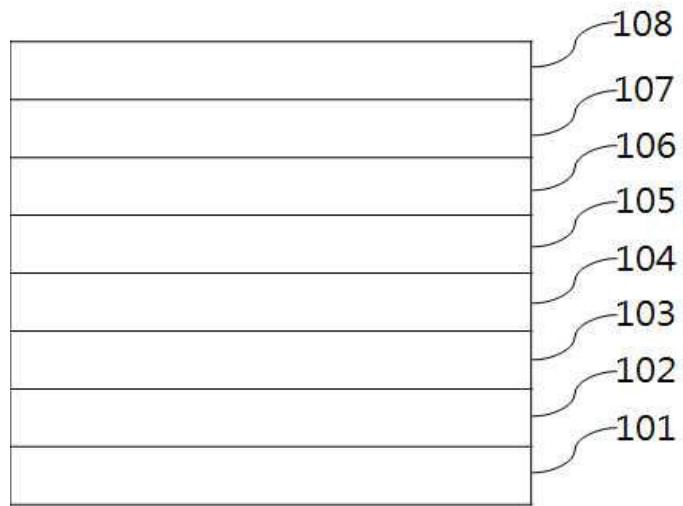
106: 전자수송층

107: 전자주입층

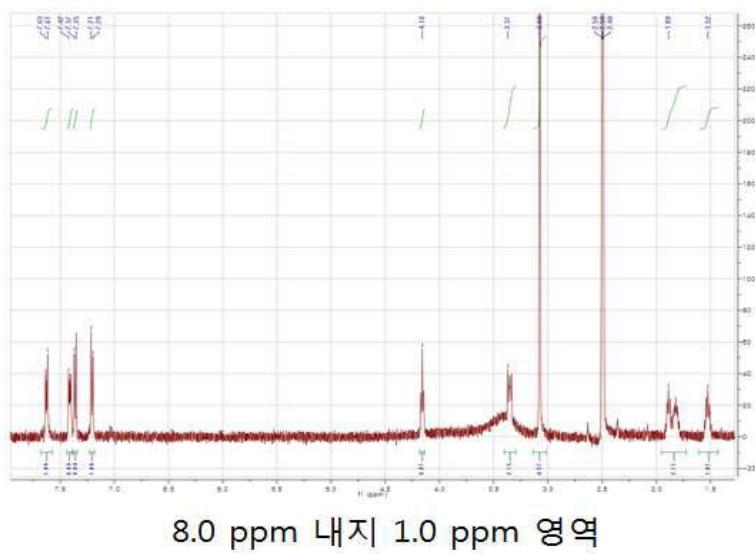
108: 음극

도면

도면1

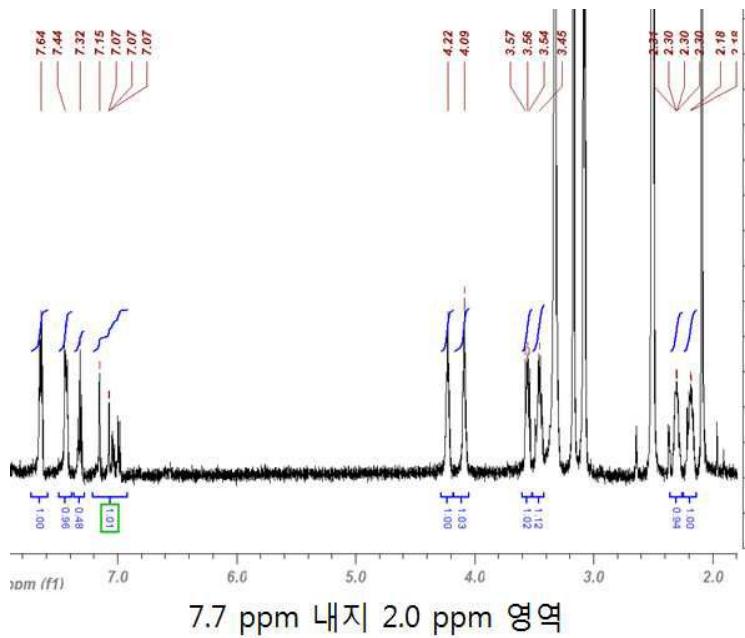


도면2

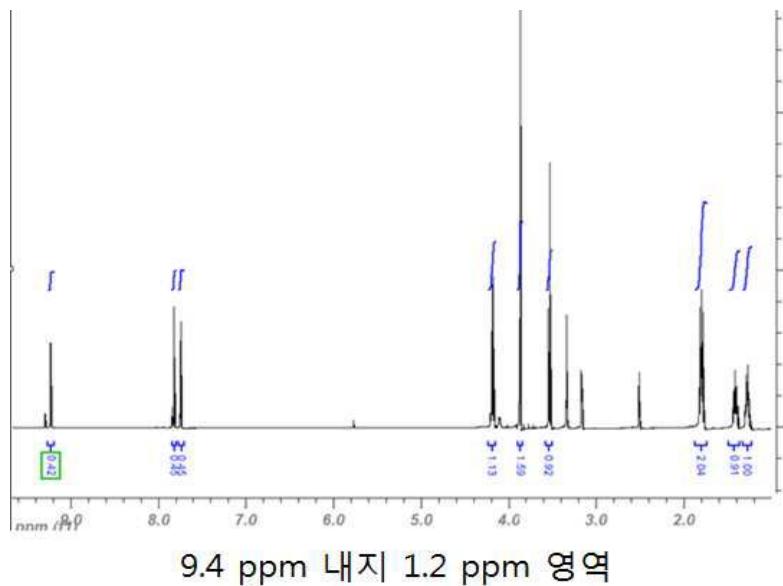


8.0 ppm 내지 1.0 ppm 영역

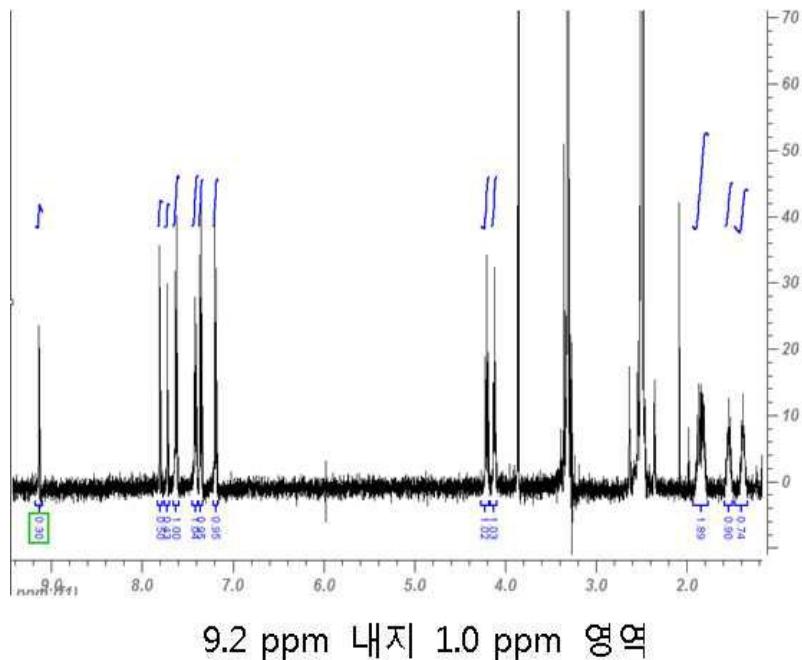
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	有机发光材料		
公开(公告)号	KR1020180050022A	公开(公告)日	2018-05-14
申请号	KR1020160146671	申请日	2016-11-04
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学有限公司		
[标]发明人	LEE YEON SOO 이연수 LEE JIN KYU 이진규 WOO SEUNG A 우승아		
发明人	이연수 이진규 우승아		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/5088 H01L51/5056 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5092 C09K2211/1011		

摘要(译)

本申请涉及有机发光材料和有机发光材料的用途。本申请的有机发光材料在极性溶剂中具有优异的溶解性并且可以在蓝色区域中显示发光。有机发光材料可用于化学发光敏化剂或有机发光器件中。

