

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09K 11/00

(45) 공고일자 2001년02월01일

(11) 등록번호 10-0280709

(24) 등록일자 2000년11월13일

(21) 출원번호 10-1998-0048404

(65) 공개번호 특2000-0032065

(22) 출원일자 1998년11월12일

(43) 공개일자 2000년06월05일

(73) 특허권자 삼성에스디아이주식회사 김순택
경기도 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 권순기
경상남도 진주시 가좌동 900 경상대학교 고분자공학과 항공기부품기술연구소
김윤희
부산광역시 금정구 장전동 산30 부산대학교 과학교육연구소
신동철
경상남도 진주시 가좌동 900 경상대학교 고분자공학과 및 항공기부품기술연구소
안준환
경상남도 진주시 가좌동 900 경상대학교 고분자공학과 및 항공기부품기술연구소
유한성
경기도 안양시 동안구 부림동 부영2차아파트 311동 1102호
조성현
서울특별시 광진구 구의동 126-16
권석흠, 이영필

(74) 대리인

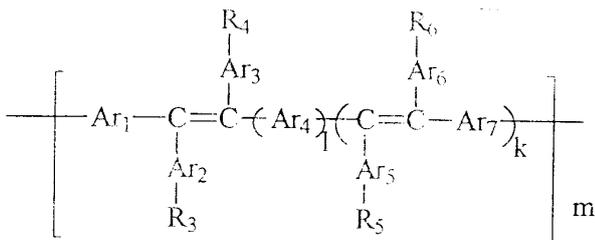
심사관 : 최성근

(54) 발광 화합물 및 이를 발색재료로서 채용하고있는 표시소자

요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 발광 화합물 및 이 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자 발광소자를 개시한다.

화학식 1



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₅, Ar₆ 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐(biphenyl), 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸(carbazole), 비치환된 또는 치환된 티오펜(thiophene), 비치환된 또는 치환된 피리딘(pyridine), 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸(oxadiazole), 비치환된 또는 치환된 옥사졸(oxazole), 비치환된 또는 치환된 트리아졸(triazole), 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜(benzothiofene), 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고, Ar₄는 비치환된 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택되고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, l과 k는 서로에 관계없이 0 또는 1이고, m은 10 내지 200의 정수이

다.

대표도

도2

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 유기 전자발광소자의 구조를 나타낸 도면이고,

도 2-5는 본 발명의 화학식 2, 3, 4, 및 5로 표시되는 화합물의 합성 경로를 나타낸 도면들이고,

도 6, 8, 9, 11, 12, 15, 17은 실시예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10에 따른 유기 전자발광소자에 있어서, 발광 스펙트럼을 나타낸 도면들이고,

도 7, 10, 13, 14, 16, 18은 실시예 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10에 따른 발광 화합물들을 발광층 형성 재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광소자에 있어서, 전기장의 세기에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 도면들이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

11... 기판	12... 애노드
13... 홀 수송층	14... 발광층
15... 전자수송층	16... 캐소드

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 청색 발광 화합물과 이 발광 화합물을 발색재료로 채용하고 있는 표시소자에 관한 것이다.

정보통신산업의 발달이 가속화됨에 따라, 고도의 성능을 갖는 표시소자가 요구되고 있다. 표시소자는 일반적으로 발광형 표시소자와 비발광형 표시소자로 나눌 수 있다. 발광형 표시소자로는 음극선관, 전자발광표시소자(electro-luminescence display: ELD), 발광 다이오드(light emitting diode: LED) 등이 있으며, 비발광형 표시소자로는 액정표시소자 등이 있다.

표시소자의 기본적인 성능을 나타내는 지표로는 작동전압, 소비전력, 휘도, 콘트라스트, 응답시간, 수명, 표시색 등이 있다.

비발광형 표시소자중의 하나인 액정표시소자는 가볍고 소비전력이 작다는 잇점을 가지고 있어서 현재 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 응답시간, 콘트라스트, 시야각 등의 특성이 만족할 만한 수준에 도달하지 못하여 아직까지 개선의 여지가 많다. 이에, 이러한 문제점을 보완할 수 있는 차세대 표시소자로서 전자발광소자가 주목받고 있다.

전자발광소자(electroluminescence device: EL device)는 자발 발광형 표시 소자로서 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다.

EL 소자는 발광층(emitter layer) 형성용 재료에 따라 무기 EL 소자와 유기 EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

도 1은 일반적인 유기 EL 소자의 구조를 나타낸 단면도이다. 이를 참조하면, 기판 (11) 상부에 애노드(anode) (12)가 형성되어 있다. 그리고 이 애노드 (12) 상부에는 홀 수송층 (13), 발광층 (14), 전자 수송층 (15) 및 캐소드(cathode) (16)이 순차적으로 형성되어 있다. 여기에서 홀 수송층 (13), 발광층 (14) 및 전자수송층 (15)는 유기 화합물로 이루어진 유기박막들이다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동원리는 다음과 같다.

상기 애노드 (12) 및 캐소드 (16)간에 전압을 인가하면 애노드 (12)로부터 주입된 홀은 홀 수송층 (13)을 경유하여 발광층 (14)에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드 (16)으로부터 전자 수송층 (15)를 경유하여 발광층 (14)에 주입되고, 발광층 (14) 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 형광성 분자가 발광함으로써 화상이 형성된다.

한편, 1987년 코닥(kodak)사에서는 발광층 형성용 재료로서 저분자인 발향족 디아민과 알루미늄 착체를 이용하고 있는 유기 전자발광소자를 개발하였다(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987)

이밖에도 발광층 형성용 재료로서 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV), 폴리(2-메톡시-5-(2'-에틸헥실옥시)-1,4-페닐렌비닐렌) 등과 같은 고분자를 사용하고 있는 유기 전자발광소자가 발표되었다(Nature, 347, 539, 1990 & Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991).

그런데, 상기 고분자중 PPV는 유기용매에 대한 용해도 특성이 불량하여 스프인코팅법에 의한 막형성시 많은

어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결시키기 위하여 PPV에 유기용매에 대한 용해도 특성을 개선시킬 수 있는 작용기를 도입시킨 가용성 PPV이 개발되었다. PPV 또는 그 유도체들로 이루어진 발광층을 갖는 있는 유기 전자발광소자는 통상적으로 녹색에서 오렌지색까지의 색깔을 구현한다.

한편, 현재까지 알려진 청색 발광 화합물은 다른 색상의 발광 화합물에 비하여 발광효율 및 안정성이 저하되는 문제점이 있으며, 이로 인하여 새로운 청색 발광 화합물 개발에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다.

이에 부응하여, 청색 발광 화합물로서, PPV의 발광기 사이에 실리콘(Si), 산소(O) 등과 같은 비공액 스페이서 그룹을 도입한 화합물이 제안되었다. 그런데, 이러한 발광 화합물로 이루어진 발광층은 막강도 등과 같은 물성이 만족할 만한 수준이 아니다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

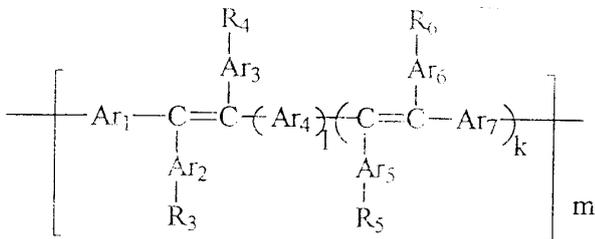
본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 새로운 청색 발광 화합물을 제공 하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 표시소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 발광 화합물을 제공한다.

<화학식 1>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₅, Ar₆ 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphthene), 비치환된 또는 치환된 비페닐(biphenyl), 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸(carbazole), 비치환된 또는 치환된 티오펜(thiophene), 비치환된 또는 치환된 피리딘(pyridine), 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸(oxadiazole), 비치환된 또는 치환된 옥사졸(oxazole), 비치환된 또는 치환된 트리아졸(triazole), 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜(benzothiophene), 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

Ar₄는 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

l과 k는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

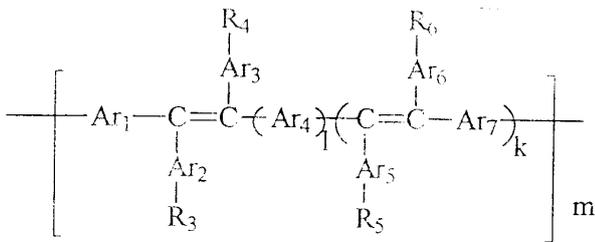
m은 10 내지 200의 정수이다.

본 발명의 다른 과제는 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자에 의하여 이루어진다. 이러한 본 발명의 바람직한 일면으로서, 상기 발광 화합물을 발색재료로서 채용하고 있는 유기 전자발광소자를 들 수 있다.

즉, 본 발명의 다른 과제는 또한, 한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자 발광소자에 있어서,

상기 유기막이 화학식 1로 표시되는 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자에 의하여 이루어진다.

<화학식 1>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₅, Ar₆ 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐(biphenyl), 비치환된 또는 치환된 플루오렌(flourene), 비치환된 또는 치환된 카바졸(carbazole), 비치환된 또는 치환된 티오펜(thiophene), 비치환된 또는 치환된 피리딘(pyridine), 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸(oxadiazole), 비치환된 또는 치환된 옥사졸(oxazole), 비치환된 또는 치환된 트리아졸(triazole), 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜(benzothiophene), 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

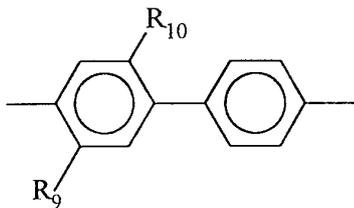
Ar₄는 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실틸아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

l 과 k는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

m은 10 내지 200의 정수이다.

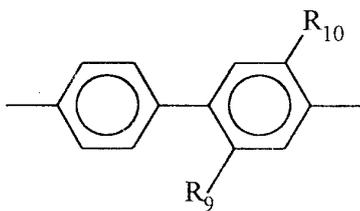
상기 화학식 1에서, 상기 Ar₁이 하기 구조식



으로 표시되고,

R₉과 R₁₀은 서로에 관계없이 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기인 것이 바람직하다.

또한, 상기 Ar₇이 하기 구조식

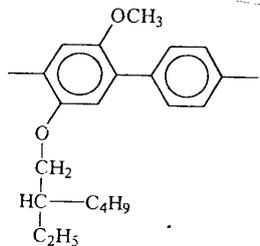


으로 표시되고,

R₉과 R₁₀은 서로에 관계없이 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 발광 화합물은 폴리-아로매틱(fully-aromatic) PPV계열의 고분자로서, 청색을 구현한다. 이러한 발광 화합물은 표시소자 특히 유기전자발광소자의 발색재료로서 유용하게 사용할 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 발광 화합물의 구체적인 예로서, 상기 Ar₁ 및 Ar₆은 단일결합을 나타내고, Ar₁이 하기 구조식

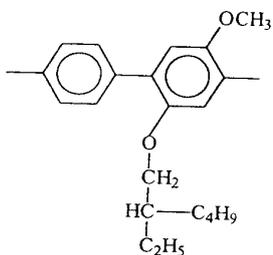


으로 표시되고, l 과 k 는 1이고, Ar_4 는



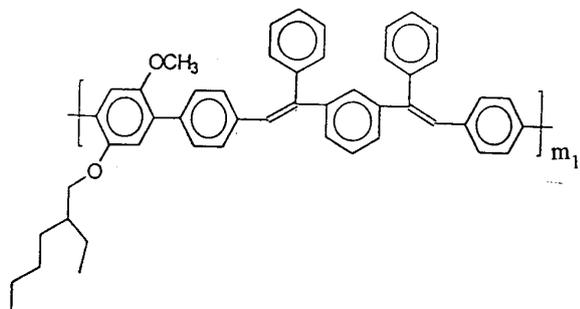
로 표시되고,

R_3, R_4, R_5 및 R_6 은 모두 수소이고, Ar_3, Ar_5 및 Ar_7 은 페닐기인 화학식 2의 화합물, 상기 Ar_3 은 단일결합을 나타내고, l 과 k 는 0이고, Ar_1 은 비페닐기이고, Ar_2 는 페닐기이고, R_3 및 R_4 은 수소인 화학식 3의 화합물, 상기 l 과 k 는 1이고, Ar_1, Ar_2, Ar_4, Ar_6 및 Ar_7 은 페닐기이고, R_3, R_4, R_5 및 R_6 은 수소인 화학식 4의 화합물, 또는 상기 Ar_7 이 하기 구조식



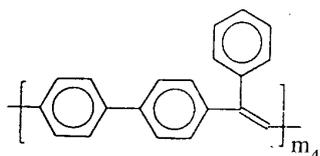
으로 표시되고, Ar_5 는 단일결합을 나타내고, Ar_1, Ar_2, Ar_4 및 Ar_6 은 페닐기이고, $R_3, R_5, R_5,$ 및 R_6 은 수소이고, l 과 k 는 1인 화학식 5의 화합물이 있다.

화학식 2



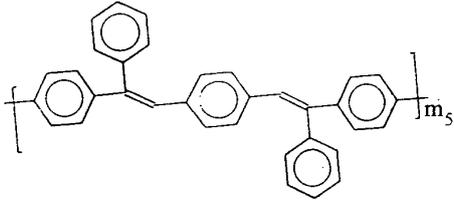
상기식중, m_1 은 10 내지 200의 정수이다.

화학식 3



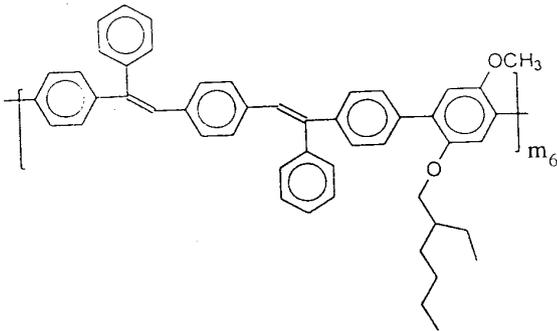
상기식중, m_2 는 10 내지 200의 정수이다.

화학식 4



상기식중, m_3 은 10 내지 200의 정수이다.

화학식 5



상기식중, m_4 는 10 내지 200의 정수이다.

본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 그 분자량이 5×10^3 내지 2×10^5 인 것이 바람직하다. 이 범위일 때, 화학식 1의 화합물로 이루어진 막특성이 우수하기 때문이다.

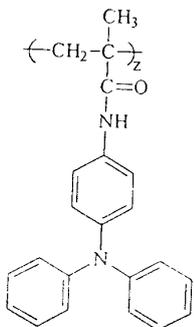
이하, 본 발명에 따른 유기 전자발광소자의 제조방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 기판 상부에 애노드 전극용 물질을 코팅한다. 여기에서 기판으로는 통상적인 유기 EL 소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유기기판 또는 투명 플라스틱 기판이 바람직하다. 그리고 애노드 전극용 물질으로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등을 사용한다.

상기 애노드 전극 상부에 흡수층 형성용 물질을 스프인코팅하여 흡수층을 형성한다. 이 흡수층 상부에 화학식 1의 화합물을 스프인코팅하여 발광층을 형성한다. 이 발광층 상부에 캐소드 형성용 금속을 전체적으로 진공증착 또는 스퍼터링하여 캐소드를 형성함으로써 유기 EL 소자가 완성된다. 여기에서 캐소드 형성용 금속으로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 이용된다.

상기 발광층 상부에는 캐소드를 형성하기 이전에 전자수송층을 형성하기도 한다. 이 전자수송층은 통상적인 전자수송층 형성용 물질을 사용할 수도 있다.

상기 흡수층 물질은 특별히 제한되지는 않으며, 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole: PVK), 하기 구조식의 PDPMA 등이 사용된다.



본 발명의 유기 전자발광소자는 애노드, 흡수층, 발광층, 전자수송층 및 캐소드중에서 선택된 2개의 층 사이에 특성 향상을 위한 중간층을 더 형성하는 것이 가능하다. 예를 들어, 애노드와 흡수층 사이에 버퍼층(buffer layer)을 더 형성할 수 있는데, 이와 같이 버퍼층을 형성하면 애노드와 흡수층간의 접촉저

항이 감소되는 동시에 발광층에 대한 애노드의 홀 수송능력이 향상되어 소자의 특성이 전반적으로 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

상기 버퍼층 형성물질은 특별히 제한되지 않으나, 폴리에틸렌 디옥시테오펜(polyethylene dioxythiophene: PEDT), 폴리아닐린 등을 사용한다.

유기 전자발광소자는 상술한 바와 같은 순서 즉, 애노드/홀수송층/발광층/전자수송층/캐소드 순으로 제조하여도 되고, 그 반대의 순서 즉, 캐소드/전자수송층/발광층/홀수송층/애노드 순으로도 제조하여도 무방하다.

도 2-7은 화학식 2, 3, 4 및 5로 표시되는 화합물의 합성 경로를 나타낸 도면들이다. 이하, 도 2, 3, 4 및 5를 참조하여, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

합성에 1. 화학식 2로 표시되는 화합물

동근 바닥 플라스크에 과량의 벤젠과 알루미늄 클로라이드 $AlCl_3$ 를 부가한 다음, 얼음 배쓰를 이용하여 반응 혼합물을 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물에, 이소프탈로일 디클로라이드(isophthaloyl dichloride)를 벤젠에 용해시킨 이소프탈로일 디클로라이드의 벤젠 용액을 부가하여 반응시켜서 화합물 (A)를 얻었다(수율: 80%). 상기 화합물 (A)와 4-브로모벤질트리페닐포스포늄 브로마이드를 반응시켜 비티히 반응(wittig reaction)을 실시하여 화합물 (B)를 얻었다(수율: 40%).

4-메톡시페놀 12.4g(0.1mol)에 DMF, 2-에틸브로모헥산 19g(0.1mol) 및 탄산칼륨(K_2CO_3)을 부가하여 혼합한 다음, 이 반응 혼합물을 24시간동안 환류시켰다.

상기 반응 혼합물을 찬물에 부어 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시-벤젠 (C)를 얻었다(수율: 80%).

2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시-벤젠 (C)에 벤젠과 브롬을 부가하여 브롬화반응을 실시하여 1,4-디브로모-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시-벤젠 (D)를 얻었다(수율: 65%).

1,4-디브로모-2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시-벤젠 (D)에 THF와 마그네슘을 부가하여 1시간동안 환류시켜 대응하는 그리냐드 시약(grinard reagent)을 만들었다. 이 그리냐드 시약을 트리메톡시 보레이트(trimethoxy borate)와 반응시켜 화합물(E)를 얻었다(수율: 47%).

상기 화합물 (B)와 화합물 (E)에 THF, $2M-K_2CO_3$ 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐을 부가한 다음, 이를 24시간동안 반응시켜서 화학식 2로 표시되는 화합물을 얻었다(수율: 85%). 여기에서 m_1 은 10 내지 200이었다.

합성에 2. 화학식 3으로 표시되는 화합물

4-브로모벤질 브로마이드를 벤젠에 용해한 다음, 여기에 1당량의 트리페닐포스핀을 부가하여 12시간동안 환류하여 4-브로모벤질트리페닐 포스포늄 브로마이드를 얻었다(수율: 95%).

상기 4-브로모벤질트리페닐 포스포늄 브로마이드에 4-브로모벤조페놀을 부가하여 비티히 반응을 실시하여 화합물 (J)를 얻었다(수율: 40%).

3구 동근 바닥 플라스크에 무수 니켈(II) 클로라이드, 2,2'-비피리딘, 트리페닐포스핀 및 아연 분말을 부가하였다. 반응 플라스크에 아르곤 가스를 10회 정도 반복적으로 퍼지하였다.

그 후, 반응 혼합물에 무수 DMF를 부가한 다음, 반응 혼합물의 온도를 $50^\circ C$ 로 조절하였다. 질소 가스 분위기하에서 반응 혼합물에 화합물 (J)를 신속하게 부가하였다. 반응 혼합물의 온도를 $90^\circ C$ 로 조절한 다음, 24시간동안 교반하여 화학식 3으로 표시되는 화합물을 얻었다(수율: 70%). 여기에서 m_2 는 10 내지 200이었다.

합성에 3. 화학식 4로 표시되는 화합물

α, α' -디브로모-p-자일렌을 DMF에 용해한 다음, 여기에 2당량의 트리페닐포스핀을 부가하여 12시간동안 환류시켜 화합물 (K)를 얻었다(수율: 90%).

상기 화합물 (K)에 2당량의 4-브로모벤조페놀을 부가하여 비티히 반응을 실시하여 화합물 (L)을 얻었다(수율: 30%).

3구 동근 바닥 플라스크에 무수 니켈(II) 클로라이드, 2,2'-비피리딘, 트리페닐포스핀, 아연 분말을 부가하였다. 반응 플라스크에 아르곤 가스를 10회 정도 반복적으로 퍼지하였다. 그 후, 반응 혼합물에 무수 DMF를 부가한 다음, 반응 혼합물의 온도를 $50^\circ C$ 로 조절하였다. 질소 가스 분위기하에서 반응 혼합물에 화합물 (L)을 신속하게 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 $90^\circ C$ 로 조절한 다음, 24시간동안 교반하여 화학식 4로 표시되는 화합물을 얻었다(수율: 70%). 여기에서 m_3 는 10 내지 200이었다.

합성에 4. 화학식 5로 표시되는 화합물

4-메톡시페놀 12.4g(0.1mol)에 DMF를 부가하여 용해한 다음, 2-에틸헥산 19g(0.1mol)과 탄산칼륨을 부가하여 24시간동안 환류하였다.

반응 혼합물을 찬물에 부어 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과 및 건조하여 화합물 (M)을 얻었다(수율: 80%).

상기 화합물 (M)을 벤젠에 용해한 다음, 여기에 2당량의 브롬을 부가하여 브롬화반응을 실시하여 화합물 (N)을 얻었다(수율: 65%).

상기 화합물 (N)을 THF에 용해한 다음, 여기에 마그네슘을 부가하여 1 시간동안 환류시켜 대응하는 그리냐르 시약을 제조하였다. 이 그리냐르 시약에 트리메틸 보레이트를 부가하여 2-(2'-에틸헥실옥시)-5-메톡시-1,4-벤젠디보로닉 애시드 (O)를 얻었다(수율: 47%).

α, α' -디브로모- p -자일렌을 DMF에 용해한 다음, 여기에 2당량의 트리페닐포스핀을 부가하여 12시간동안 환류하여 화합물 (K)를 얻었다(수율: 90%).

상기 화합물 (K)에 4-브로모벤조페논을 부가하여 비티히 반응을 실시하여 화합물 (L)을 제조하였다(수율: 30%)

상기 화합물 (O)를 THF에 용해한 다음, 여기에 화합물 (L), $2M-K_2CO_3$ 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매하에서 부가하여 24시간동안 반응시켜서 화학식 5로 표시되는 화합물을 얻었다(수율: 85%). 여기에서 m_4 는 10 내지 200이었다.

실시예 1

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에 화학식 2의 화합물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자 발광소자를 제조하였다.

실시예 2

화학식 2의 화합물 대신 화학식 3의 화합물을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 3

화학식 2의 화합물 대신 화학식 4의 화합물을 사용하여 발광층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 4

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에 PEDT를 스프인코팅하여 버퍼층을 400 Å 두께로 형성하였다.

상기 버퍼층 상부에 화학식 3의 화합물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자 발광소자를 제조하였다.

실시예 5

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에, 폴리비닐카바졸(PVK)와 화학식 3의 화합물을 7:3 몰비로 혼합한 다음, 이를 클로로벤젠에 용해시킨 조성물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자 발광소자를 제조하였다.

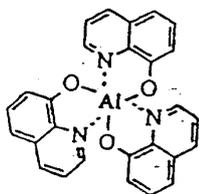
실시예 6

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에, PVK와 화학식 3의 화합물을 7:3 몰비로 혼합한 다음, 이를 클로로벤젠에 용해시킨 조성물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 화학식 6의 Alq를 진공증착하여 200 Å 두께로 전자수송층을 형성하였다.

상기 전자수송층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자발광소자를 제조하였다.

화학식 6



실시예 7

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에, PPV를 스프인코팅하여 400 Å 두께의 홀수송층을 형성하였다.

상기 홀수송층 상부에, PVK와 화학식 3의 화합물을 7:3 몰비로 혼합한 다음, 이를 클로로벤젠에 용해시킨

조성물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자 발광소자를 제조하였다.

실시예 8

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에, PPV를 스프인코팅하여 400 Å 두께의 홀수층을 형성하였다.

상기 홀수층 상부에, PVK와 화학식 3의 화합물을 7:3 몰비로 혼합한 다음, 이를 클로로벤젠에 용해시킨 조성물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 상기 발광층 상부에 화학식 6의 Alq를 진공증착하여 200 Å 두께로 전자수송층을 형성하였다.

상기 전자수송층 상부에, Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자발광소자를 제조하였다.

실시예 9

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에, PVK와 화학식 2의 화합물을 1:1 몰비로 혼합한 다음, 이를 클로로벤젠에 용해시킨 조성물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자 발광소자를 제조하였다.

실시예 10

유리 기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, 이 ITO 전극 상부에, PVK와 화학식 4의 화합물을 1:1 몰비로 혼합한 다음, 이를 클로로벤젠에 용해시킨 조성물을 스프인코팅하여 800 Å 두께의 발광층을 형성하였다.

상기 발광층 상부에 Al:Li를 진공증착하여 1200 Å 두께의 알루미늄·리튬 전극을 형성함으로써 유기 전자 발광소자를 제조하였다.

상기 실시예 1-10에 따라 제조된 유기 전자발광소자에 있어서, 발광 스펙트럼과 전기장의 세기에 따른 전류밀도 변화를 도 6-18에 도시하였다.

도 6-7은 실시예 1에 따른 유기 전자발광소자의 전기장의 세기에 따른 전류밀도 특성 변화와 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면들이다.

도 8은 실시예 2에 따른 유기 전자발광소자의 전기장의 세기에 따른 전류 밀도 변화를 나타낸 각각 나타낸 도면이다.

도 9-10은 실시예 3에 따른 유기 전자발광소자의 전기장의 세기에 따른 전류밀도 특성 변화와 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면들이다.

도 11은 실시예 4에 따른 유기 전자발광소자의 전기장의 세기에 따른 전류밀도 특성 변화와 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다.

도 12의 (a)는 실시예 5, (b)는 실시예 6, (c)는 실시예 7 및 (d)는 실시예 8에 따른 유기 전자발광소자에 있어서, 전기장의 세기에 따른 전류밀도 특성 변화를 각각 나타낸 도면들이다.

도 13의 (a)는 실시예 5, (b)는 실시예 6에 따른 유기 전자발광소자에 있어서, 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다.

도 14의 (c)는 실시예 7, (d)는 실시예 8에 따른 유기 전자발광소자에 있어서, 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다.

도 15 및 16은 실시예 9에 따른 유기 전자발광소자에 있어서, 전기장의 세기에 따른 전류밀도 변화와 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다.

도 17 및 18은 실시예 10에 따른 유기 전자발광소자에 있어서, 전기장의 세기에 따른 전류밀도 변화와 발광 스펙트럼을 각각 나타낸 도면이다.

한편, 첨부된 도 6-18을 참조하여, 상기 실시예 1-10에 따라 제조된 유기 전자발광소자에 있어서, 전류-전압, 휘도-전압 및 칼라 특성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	구동개시전압(V) (Turn-on 전압)	최대휘도 (cd/m ²)	칼라 (EL λ _{max})
실시예 1	10	50	청색(blue)
실시예 2	12	150	청색
실시예 3	9	300	청백색 (bluish-white)
실시예 4	8	200	청색

실시예 5	11	1000	청색
실시예 6	13	1700	청백색
실시예 7	9	1500	청백색
실시예 8	12	1200	청백색
실시예 9	15	100	청색
실시예 10	16	1200	청색

상기 표 1로부터, 상기 실시예 1-6에 따라 제조된 유기 전자발광소자는 통상적인 청색 발광 재료를 사용한 경우와 비교하여 개선된 휘도와 구동전압 특성으로 청색 또는 청백색을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

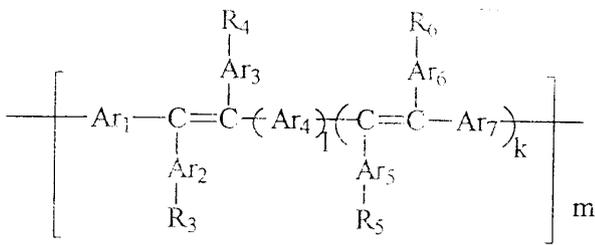
본 발명에 따른 화학식 1의 발광 화합물은 청색 발광 재료로서 표시소자의 발색재료로서 유용하게 사용 가능하다. 이러한 발광 화합물로 이루어진 유기막을 채용하고 있는 본 발명에 따른 유기 전자발광소자는 청색을 구현하는 동시에, 발광 효율 특성이 양호하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 1로 표시되는 발광 화합물:

<화학식 1>



상기식중, Ar₁, Ar₂, Ar₃, Ar₅, Ar₆ 및 Ar₇은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphtene), 비치환된 또는 치환된 비페닐(biphenyl), 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸(carbazole), 비치환된 또는 치환된 티오펜(thiophene), 비치환된 또는 치환된 피리딘(pyridine), 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸(oxadiazole), 비치환된 또는 치환된 옥사졸(oxazole), 비치환된 또는 치환된 트리아졸(triazole), 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜(benzothiophene), 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

Ar₄는 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택되고,

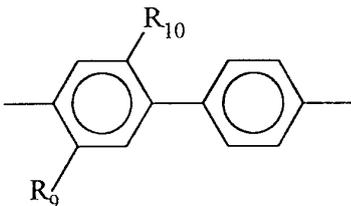
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

ℓ과 k는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

m은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ar₁이 하기 구조식



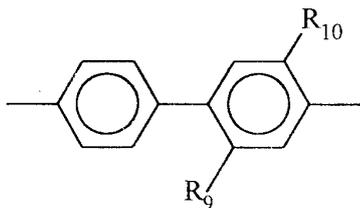
으로 표시되고,

R₉와 R₁₀은 서로에 관계없이 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기인 것을 특징으

로 하는 발광 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 Ar₇이 하기 구조식



으로 표시되고,

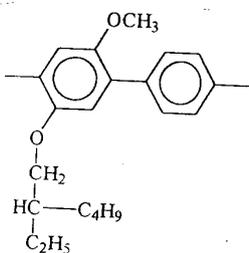
R₉와 R₁₀은 서로에 관계없이 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 4

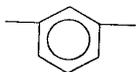
제1항에 있어서, 상기 화합물의 분자량이 5×10^3 내지 2×10^5 인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 Ar₁ 및 Ar₆은 단일결합을 나타내고, Ar₁이 하기 구조식



으로 표시되고, ℓ 과 K는 1이고, Ar₄는



로 표시되고,

R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 모두 수소이고, Ar₃, Ar₅ 및 Ar₇은 페닐기인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 6

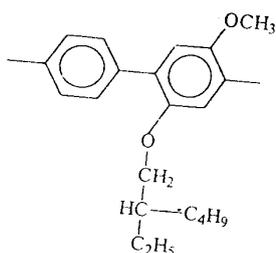
제1항에 있어서, 상기 Ar₃은 단일결합을 나타내고, ℓ 과 k는 0이고, Ar₁은 비페닐기이고, Ar₂는 페닐기이고, R₃ 및 R₄은 수소인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 ℓ 과 k는 1이고, Ar₁, Ar₂, Ar₄, Ar₆ 및 Ar₇은 페닐기이고, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 수소인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 Ar₇이 하기 구조식



으로 표시되고, Ar₅는 단일결합을 나타내고, Ar₁, Ar₂, Ar₄ 및 Ar₆은 페닐기이고, R₃, R₅, R₆, 및 R₆은 수소

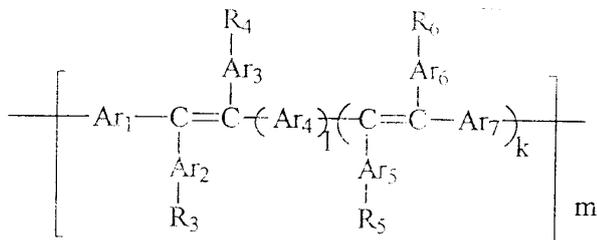
이고, l 과 k 는 1인 것을 특징으로 하는 발광 화합물.

청구항 9

한 쌍의 전극사이에 구비되어 있는 유기막을 포함하고 있는 유기 전자발광소자에 있어서,

상기 유기막이 화학식 1로 표시되는 발광 화합물을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

<화학식 1>



상기식중, Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 , Ar_5 , Ar_6 및 Ar_7 은 서로에 관계없이, 화학결합(chemical bond)이거나, 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 나프탈렌, 비치환된 또는 치환된 안트라센, 비치환된 또는 치환된 디페닐안트라센, 비치환된 또는 치환된 펜안트렌(phenanthrene), 비치환된 또는 치환된 인덴(indene), 비치환된 또는 치환된 아세나프텐(acenaphthene), 비치환된 또는 치환된 비페닐(biphenyl), 비치환된 또는 치환된 플루오렌(fluorene), 비치환된 또는 치환된 카바졸(carbazole), 비치환된 또는 치환된 티오펜(thiophene), 비치환된 또는 치환된 피리딘(pyridine), 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸(oxadiazole), 비치환된 또는 치환된 옥사졸(oxazole), 비치환된 또는 치환된 트리아졸(triazole), 비치환된 또는 치환된 벤조티오펜(benzothiophene), 비치환된 또는 치환된 디벤조퓨란(dibenzofuran), 비치환된 또는 치환된 티아디아졸(thiadiazole)로 이루어진 군으로부터 선택되고,

Ar_4 는 비치환된 페닐 또는 치환된 페닐, 비치환된 또는 치환된 비페닐, 비치환된 또는 치환된 티오펜, 비치환된 또는 치환된 피리딘, 비치환된 또는 치환된 옥사디아졸, 비치환된 또는 치환된 옥사졸, 비치환된 또는 치환된 트리아졸, 비치환된 또는 치환된 티아디아졸로 이루어진 군으로부터 선택되고,

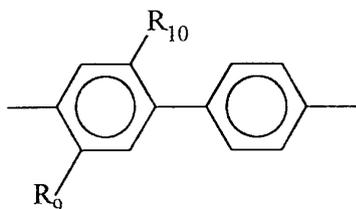
R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 아릴기, 트리메틸실릴기 및 트리메틸실릴아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

l 과 k 는 서로에 관계없이 0 또는 1이고,

m 은 10 내지 200의 정수이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 Ar_1 이 하기 구조식

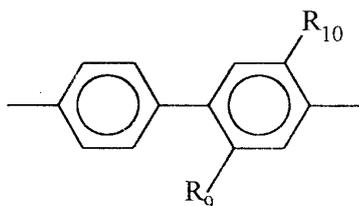


으로 표시되고,

R_9 와 R_{10} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 Ar_7 이 하기 구조식



으로 표시되고,

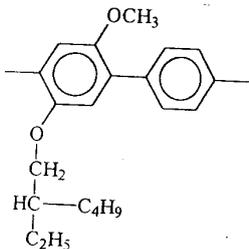
R_9 와 R_{10} 은 서로에 관계없이 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 12

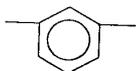
제9항에 있어서, 상기 화합물의 분자량이 5×10^3 내지 2×10^5 인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 Ar_1 및 Ar_6 은 단일결합을 나타내고, Ar_1 이 하기 구조식



으로 표시되고, l 과 k 는 1이고, Ar_4 는



로 표시되고,

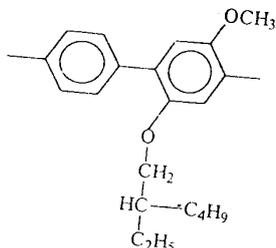
R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 모두 수소이고, Ar_3 , Ar_5 및 Ar_7 은 페닐기인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 l 과 k 는 1이고, Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 , Ar_6 및 Ar_7 은 페닐기이고, R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 수소인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 Ar_7 이 하기 구조식



으로 표시되고, Ar_5 는 단일결합을 나타내고, Ar_1 , Ar_2 , Ar_4 및 Ar_6 은 페닐기이고, R_3 , R_5 , R_5 , 및 R_6 은 수소이고, l 과 k 는 1인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 발광 화합물의 분자량이 5×10^3 내지 2×10^5 인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 17

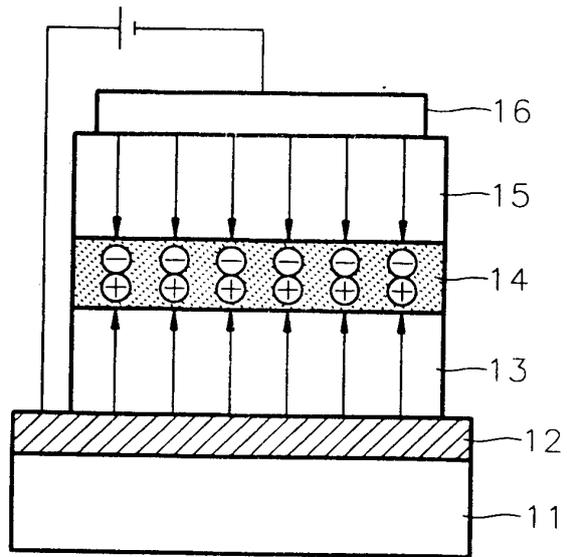
제9항에 있어서, 상기 유기막이 발광층 또는 전자수송층인 것을 특징으로 하는 유기 전자발광소자.

청구항 18

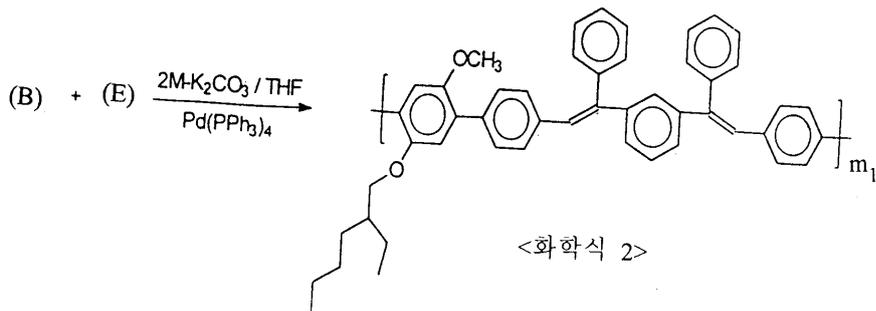
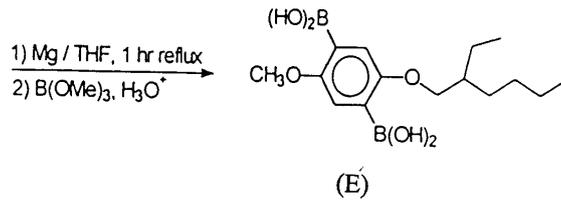
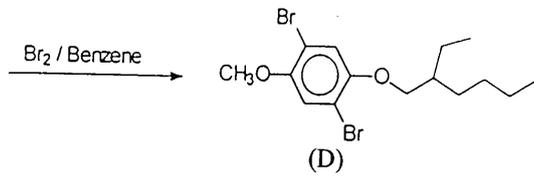
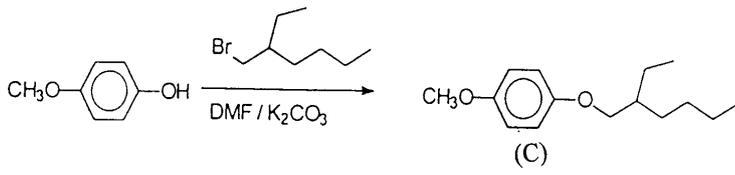
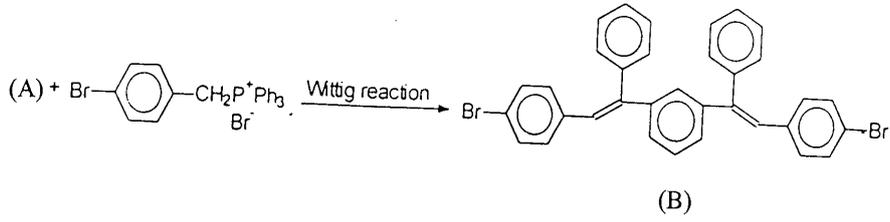
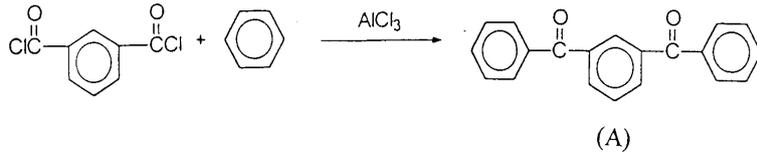
제1항 내지 제8항중 어느 한 항에 따른 발광 화합물을 발색재료로 이용하고 있는 것을 특징으로 하는 표시소자.

도면

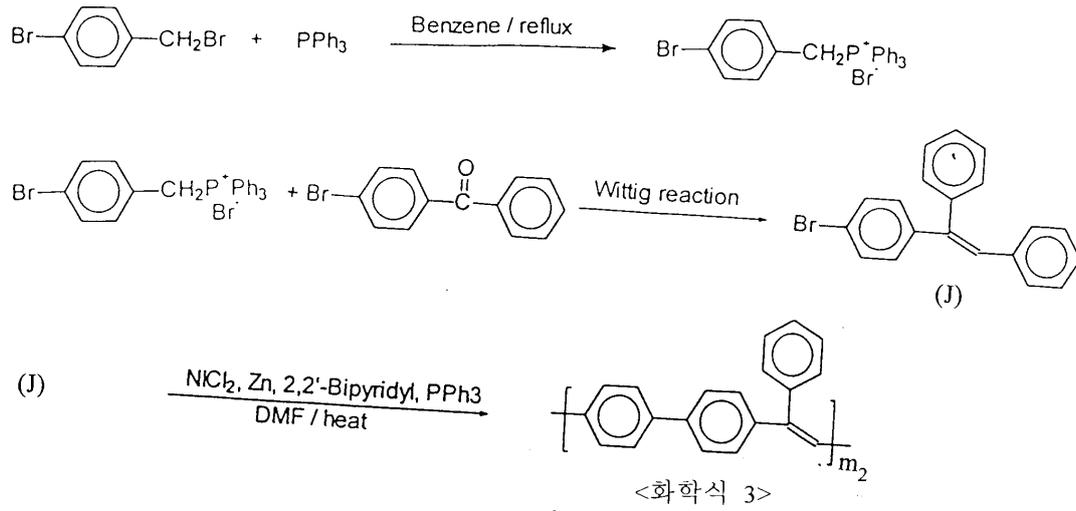
도면1



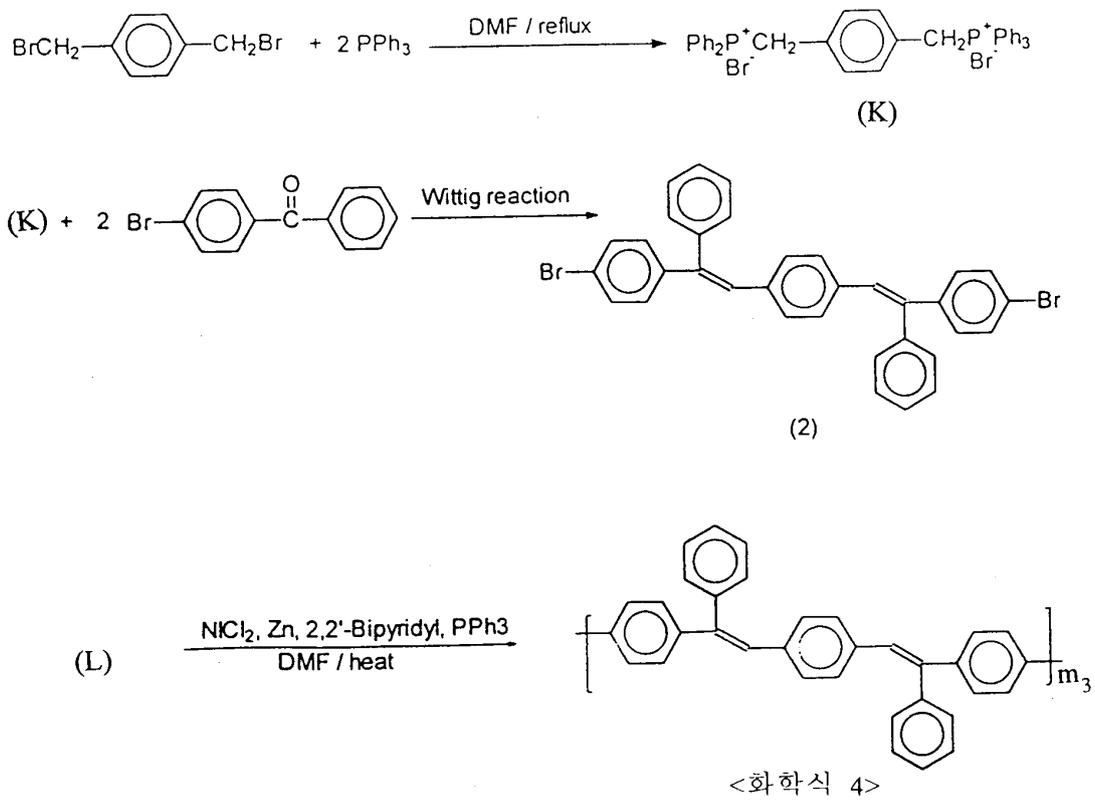
도면2



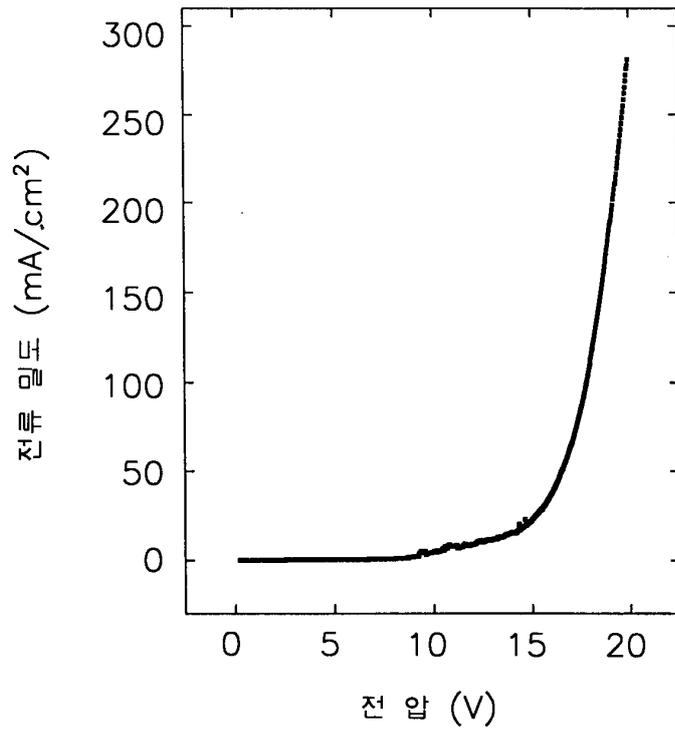
도면3



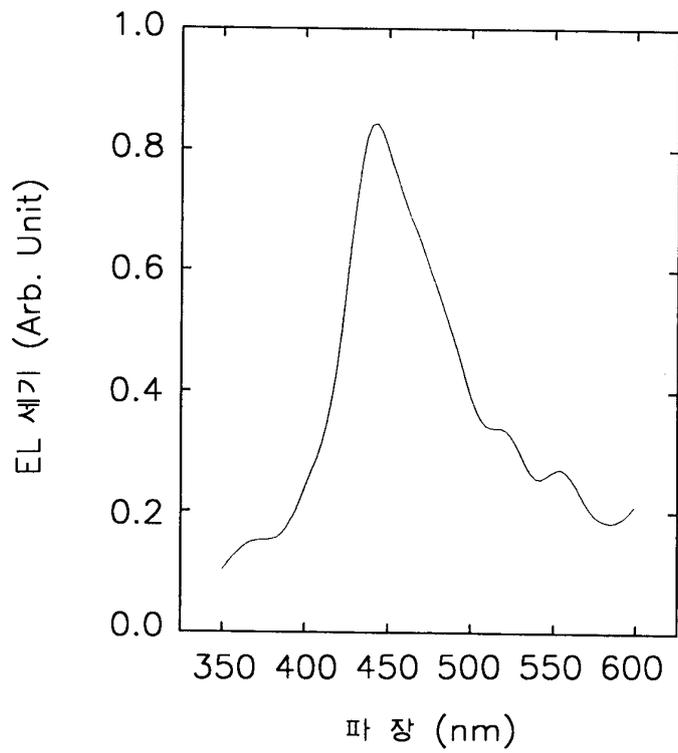
도면4



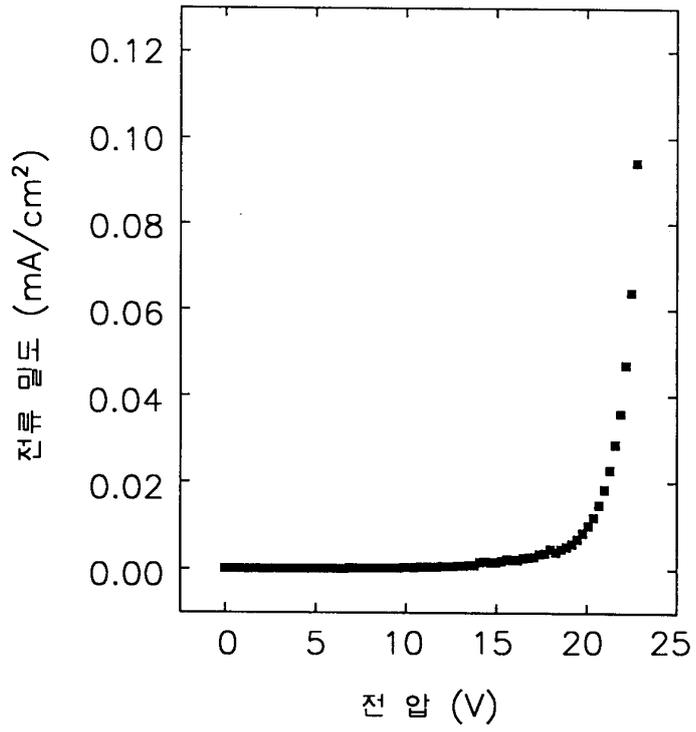
도면6



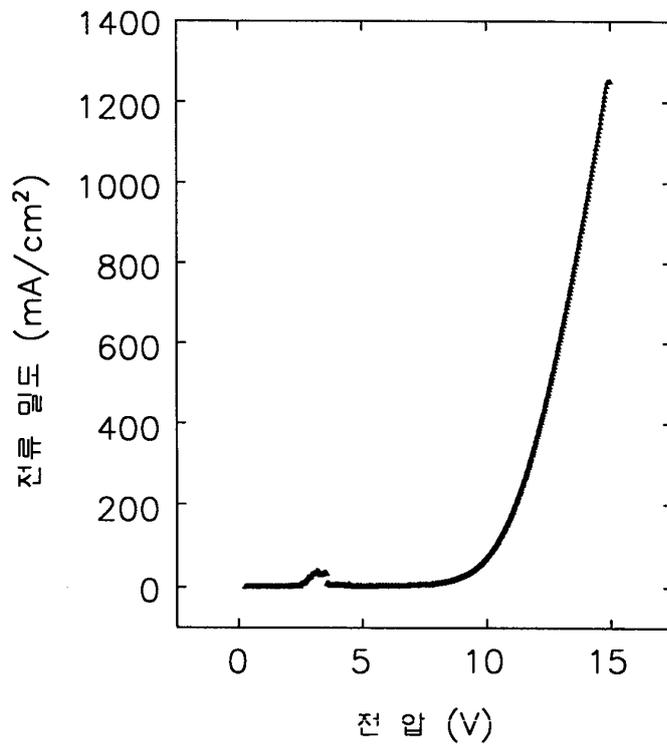
도면7



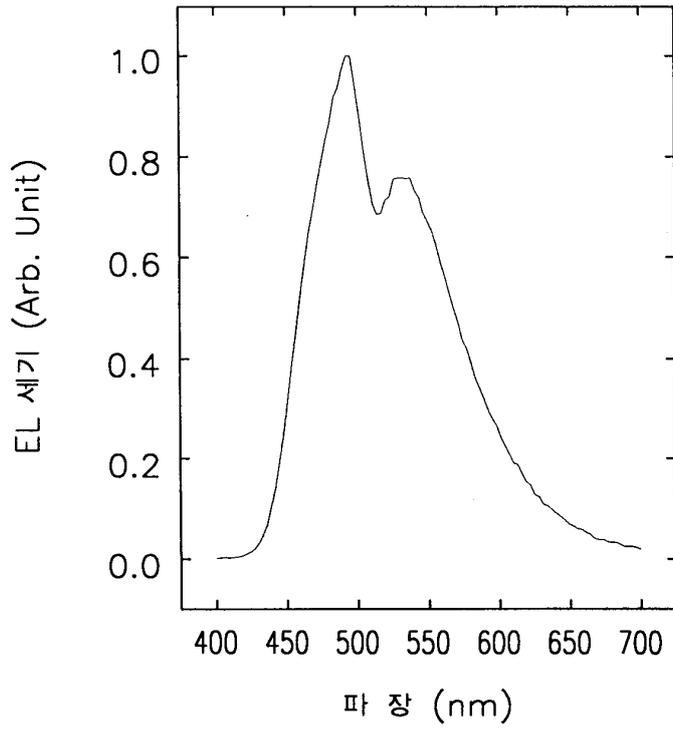
도면8



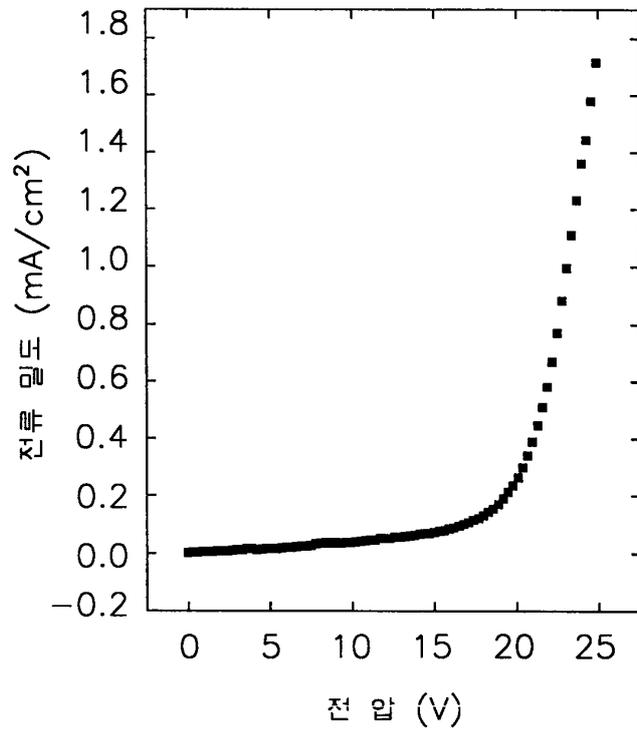
도면9



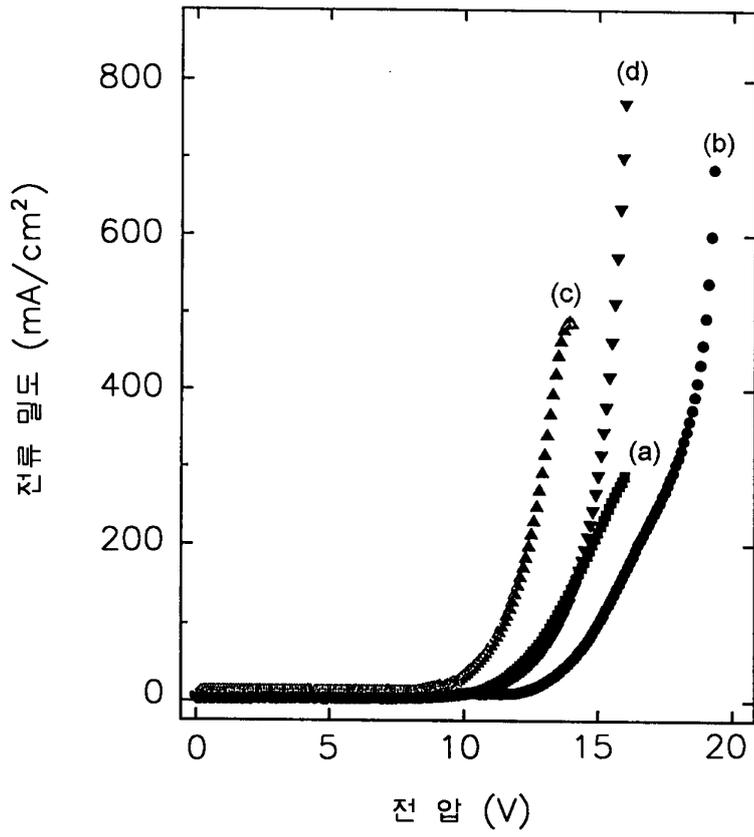
도면10



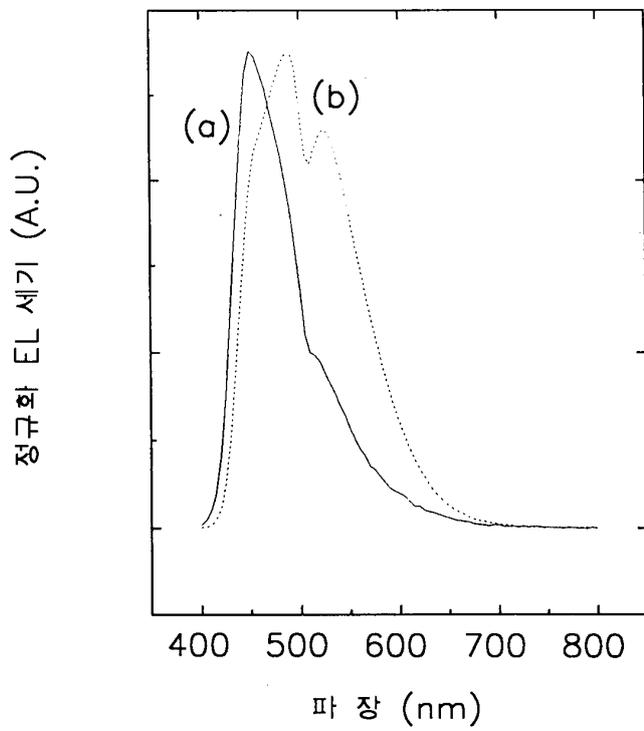
도면11



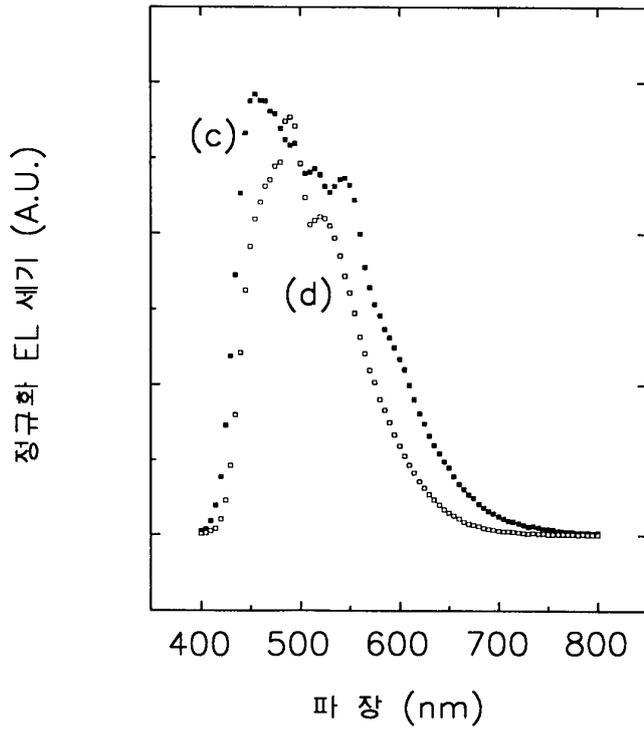
도면12



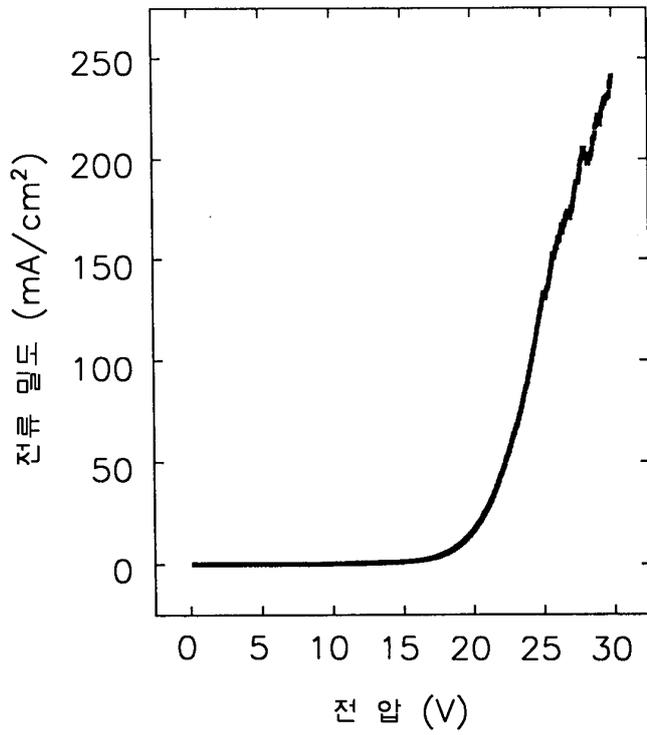
도면13



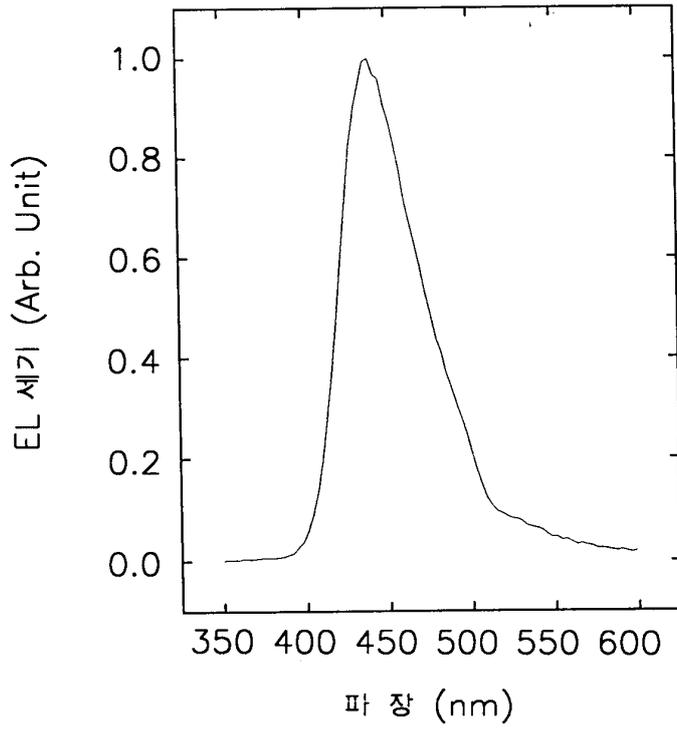
도면14



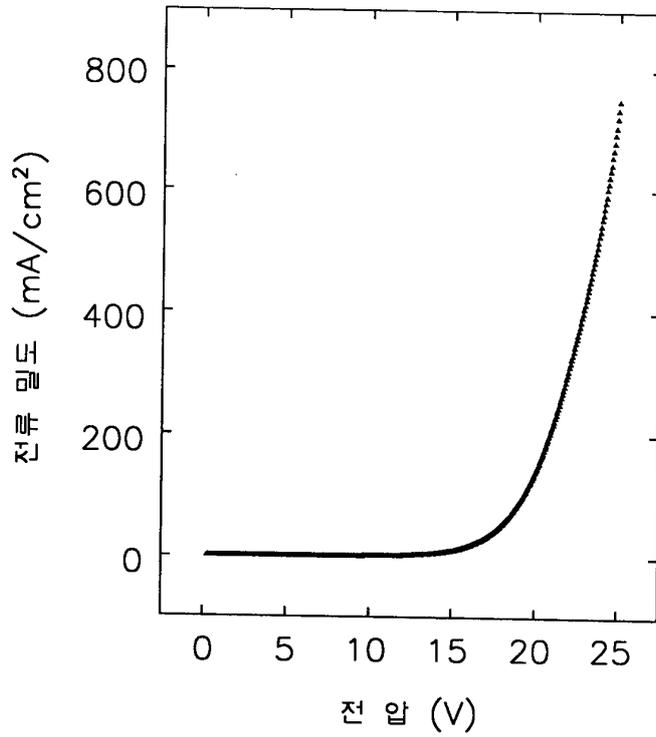
도면15



도면16



도면17



도면 18

