(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0053021
(43) 공개일자 2007년05월23일

(21) 출원번호 10-2005-0110948
(22) 출원일자 2005년11월18일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 동우 화인켐 주식회사
전북 익산시 신흥동 740-30호
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천동 산 4-2

(72) 발명자 박수영
서울특별시 강남구 도곡1동 삼호아파트 1-403
김세훈
199, Paradise Lane, APT#13, Tonawanda, NY
서장원
서울특별시 성동구 마장동 817번지 삼성아파트 102-1401
정호국
인천광역시 부평구 갈산동 동남아파트 2-401

(74) 대리인 최덕규
이혜진

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 여기상태 분자내 양성자 이동 특성을 갖는 화합물을포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명의 유기 전계 발광 소자는 여기상태 분자내 양성자 이동특성(exited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)을 갖는 특정 구조의 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

대표도

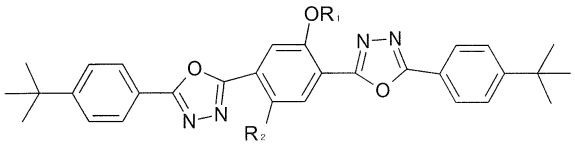
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

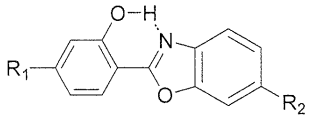
여기상태 분자내 양성자 이동특성(exited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)을 갖는 하기 화학식 1 내지 3으로 각각 표시되는 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1]



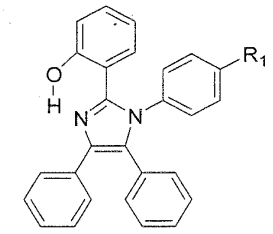
상기 화학식 1에서, R_1과 R_2는 서로 독립적이며 R_1은 수소, C_1-C_{20}의 선형, 비선형, 및 고리형 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 아릴옥시기, 할로겐 원자, 트리플루오로 메틸기를 포함하며, R_2는 수소, 하이드록시, C_1-C_{20}의 선형, 비선형, 및 고리형 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, 아릴옥시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 트리플루오로 메틸기이고;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_1은 R_1은 R_1과 R_2는 서로 독립적이며, R_1은 수소, (1) F, Cl, Br, I의 할로겐 원자, (2) BR'_2, PR'_2, SiR'_3의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R'은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기임), (3) 알킬기, (4) OR", SR", $NR"_2$ 의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서, R"은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기임), (5) 아릴기 및 그 유도체, (6) 축합다환(fused ring)기이고; R_2는 수소, (1) F, Cl, Br, I의 할로겐 원자, (2) BR'_2, PR'_2, SiR'_3의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R'은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (3) 알킬기, (4) OR", SR", $NR"_2$ 의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R"은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (5) 아릴기 및 그 유도체, (6) 축합다환(fused ring)기이며;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 R_1은 수소, (1) F, Cl, Br, I의 할로겐 원자, (2) BR'_2, PR'_2, SiR'_3의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R'은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (3) 알킬기, (4) OR", SR", $NR"_2$ 의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R"은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (5) 아릴기 및 그 유도체, (6) 축합다환(fused ring)기이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물은 2종 이상 선택되며 백색발광을 나타내는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물은 도판트로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

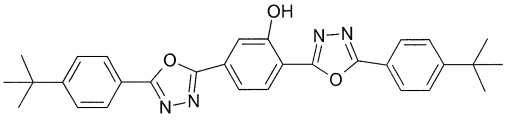
청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물은 호스트 물질에 대하여 20중량% 이하를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

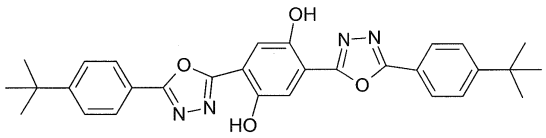
청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 옥사디아졸 화합물은 하기 화학식 1a～1b 로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 1a]



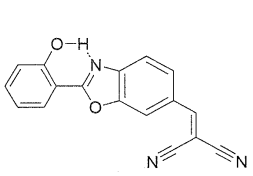
[화학식 1b]



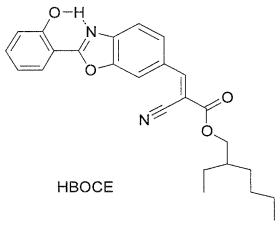
청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 벤조옥사졸 고리함유 화합물은 하기 화학식 2a～2i로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 2a] [화학식 2b]

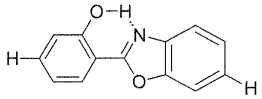


HBODC

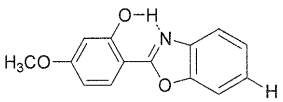


HBOCE

[화학식 2c] [화학식 2d]

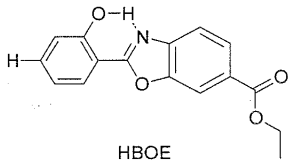


HBO

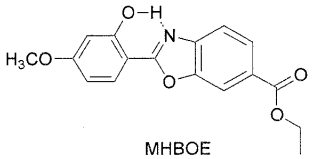


MHBO

[화학식 2e] [화학식 2f]

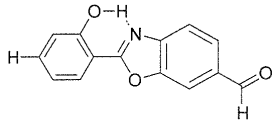


HBOE

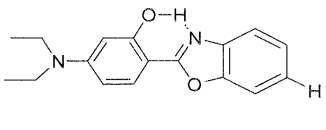


MHBOE

[화학식 2g] [화학식 2h]

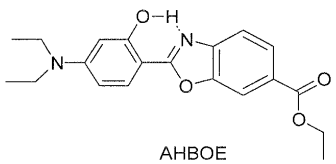


HBOA



AHBO

[화학식 2i]

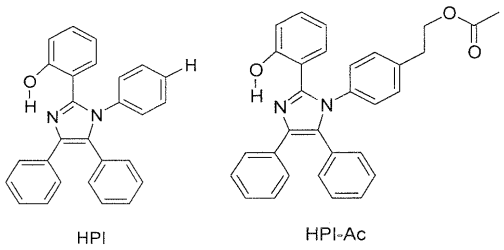


AHBOE

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 이미다졸 고리함유 화합물은 하기 화학식 3a~3b로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자:

[화학식 3a] [화학식 3b]



HPI HPI-Ac

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극 및 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극 및 전하수송층을 포함하며, 상기 전하수송층은 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극 및 정공수송층을 포함하며, 상기 정공수송층은 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 여기상태 분자내 양성자 이동 특성(exited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)을 갖는 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 특정 구조의 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물로부터 선택된 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 이용하여 형성된 백색 유기 발광 조성물 및 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

발명의 배경

현재 가장 널리 사용되고 있는 액정 디스플레이(LCD)는 비발광형 표시소자로 소비전력이 적고 무게가 가볍지만, 소자 구동 시스템이 복잡하고 응답시간, 콘트라스트 등의 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다. 따라서, 최근에 차세대 평판 디스플레이로 주목 받고 있는 유기 전자발광 소자(Organic Electroluminescence Device)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

유기 전자발광 소자는 자기발광형 소자로서 액정 디스플레이에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 등의 특성이 우수하고 시야각 의존성이 없는 여러 장점을 가지고 있다.

유기 전계 발광 소자의 발광 메커니즘을 살펴보면 다음과 같다. 양극에서 정공 주입층(Hole Injection Layer: HIL)의 가전대(Valance Band 또는 Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)로 주입된 정공은 정공 전달층(Hole Transporting Layer: HTL)을 통하여 발광층(Emitting Layer)으로 진행하고, 동시에 음극에서 전자 주입층(Electron Injection Layer)을 통하여 발광층으로 전자가 이동하여 정공과 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성한다. 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어지면서 빛을 방출한다.

상기와 같은 유기 전계 발광 소자의 원리를 이용하여 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)사에서는 정공 전달층으로 TPD(N-N'-DiphenyI -N-N'-bis(methylphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)를 발광층으로 Alq_3(tris (8-hydroxy-quinoline)aluminum complex)을 사용한 전기발광 소자를 개발하였다(*Appl. Phys. Lett.*, 51, 913, 1987). 이후에 유기물을 이용한 전기발광 소자에 대한 연구가 활발해지고 있다.

최근, 손쉽게, 저 소비전력을 가지는 유기 고분자 필름을 통한 백색발광을 얻어내는 것에 대해 관심이 증대되고 있다.

일반적으로 전 가시영역 대를 포괄하는 백색발광은 서로 다른 발광영역 대를 가지는 두 개 또는 그 이상의 형광 또는 인광체를 조합하여 발현한다.

이스트만 코닥사의 대한민국특허공개 제2003-0015870호, 일본 반도체 에너지연구소의 대한민국특허공개 제2004-0082286호 및 비스톰의 대한민국특허공개 제2004-0100523호에서는 두 개 이상의 형광 또는 인광체를 조합하여 백색광에 가까운 빛을 내는 소자들에 대하여 개시하고 있다.

그러나 상기 언급된 방법은 발광현상이 작은 밴드갭을 가지는 도판트로 인해 영향을 받기 쉽기 때문에 아무리 적은 양이라고 할지라도 발광 도판트를 호스트에 단순 혼합하는 것은 색 조절이 매우 어렵다. 이런 근본적인 문제들은 큰 밴드갭의 주게(donor)와 가깝게 위치한 작은 밴드갭을 가지는 받게(acceptor) 간의 스펙트럼 조화에 의해 인터-도펀트 페스터 타입(inter-dopant Frster-type) 에너지 전이에 의해 발생한다.

이에 대한 종래의 대부분의 문제 해결 방안은 (1)복수의 발광층 또는 상분리 가능한 고분자 혼합 필름을 사용하여 에너지 주게와 받게의 중심을 공간적으로 분리하는 방법, (2) 바닥상태의 에너지 흡수영역의 부재에 의해서 에너지 수용성이 부족한 낮은 에너지 발광체로써의 엑시머(Excimer) 또는 엑시플렉스(Exciplex)를 이용하는 두 가지의 방법이 있다. 이러한 접근들은 어느 정도 효율적인 백색발광을 유도하였으나, 여전히 복잡성과 고비용이라는 구조적 문제점을 가지고 있다.

따라서, 본 발명자들은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, ESIPT 특성을 갖는 특정 구조의 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물을 개발하고 이를 유기 전계 발광 소자에 적용함으로써, 전 가시 영역대를 포괄하는 백색 발광을 발현하며, 비용 절감과 생산공정을 단순화할 수 있고, 고효율 발광이 가능하며, 저 소비전력 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 개발하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 여기상태 분자내 양성자 이동 특성(ESIPT)을 갖는 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 안정적이고 양자효율이 뛰어나며, 수명이 긴 발광 특성을 가지고, 열적 안정성이 우수한 화합물을 개발하고, 이를 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 백색 발광 효율이 우수한 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

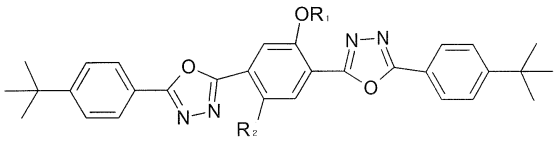
본 발명의 또 다른 목적은 비용 절감과 생산공정을 단순화할 수 있는 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 상세히 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

발명의 구성

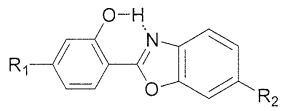
본 발명의 유기 전계 발광 소자는 여기상태 분자내 양성자 이동특성(exited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)을 갖는 하기 화학식 1 내지 3으로 각각 표시되는 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1과 R_2는 서로 독립적이며 R_1은 수소, C_1-C_{20}의 선형, 비선형, 및 고리형 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 아릴옥시기, 할로겐 원자, 트리플루오로 메틸기를 포함하며, R_2는 수소, 하이드록시, C_1-C_{20}의 선형, 비선형, 및 고리형 알킬기, C_1-C_{20}의 알콕시기, 아릴옥시기, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 트리플루오로 메틸기임.

[화학식 2]

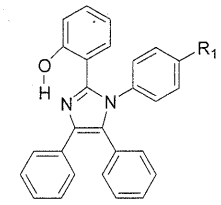


상기 화학식 2에서, R_1과 R_2는 서로 독립적이며, R_1은 수소, (1) F, Cl, Br, I의 할로겐 원자, (2) BR'_2, PR'_2, SiR'_3의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R'은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기임), (3) 알킬기, (4) OR", SR", $NR"_2$ 의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서, R"은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기임), (5) 아릴기 및 그 유도체, (6) 축합 다환(fused ring)기이고; R_2는 수소, (1) F, Cl, Br, I의 할로겐 원자, (2) BR'_2, PR'_2, SiR'_3의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R'은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (3) 알킬기, (4) OR", SR", $NR"_2$ 의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R"은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20}

알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (5) 아릴기 및 그 유도체, (6) 축합다환(fused ring)기이다.

상기 화학식 2에서 R_1의 구체적인 예로는 H, CH_3O, $(CH_3CH_2)_2N$이며, R_2는 H, $COOCH_2CH_3$, CHO, $CHC(CN)_2$, $CHC(CN)COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$을 포함한다.

[화학식 3]

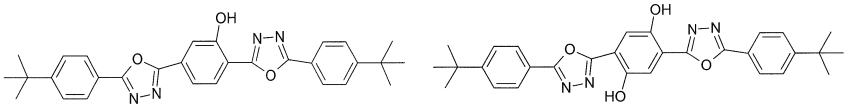


상기 화학식 3에서 R_1은 수소, (1) F, Cl, Br, I의 할로겐 원자, (2) BR'_2, PR'_2, SiR'_3의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R'은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 카보닐기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (3) 알킬기, (4) OR", SR", $NR"_2$ 의 헤테로 원자를 포함하는 기 및 그 유도체(여기서 R"은 수소 원자, 시아노기, 하이드록시기, 니트로기, 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{20} 아릴알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{20} 아릴아미노기, 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 헤테로 고리기를 의미한다.), (5) 아릴기 및 그 유도체, (6) 축합다환(fused ring)기이다.

상기 화학식 3에서 R_1의 구체적인 예로는 H, $C_2H_4COOCH_3$을 포함한다.

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 옥사디아졸 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다:

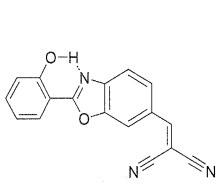
[화학식 1a] [화학식 1b]



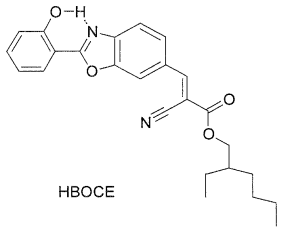
SOX DOX

상기 화학식 2로 표시되는 본 발명의 벤조옥사졸 고리함유 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다:

[화학식 2a] [화학식 2b]

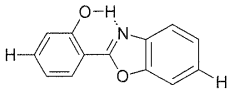


HBODC

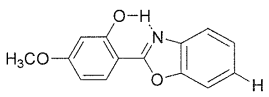


HBOCE

[화학식 2c] [화학식 2d]

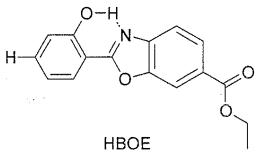


HBO

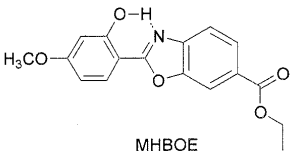


MHBO

[화학식 2e] [화학식 2f]

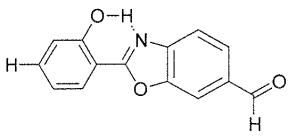


HBOE

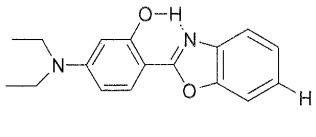


MHBOE

[화학식 2g] [화학식 2h]

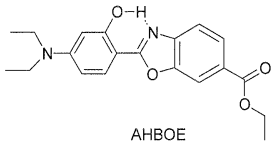


HBOA



AHBO

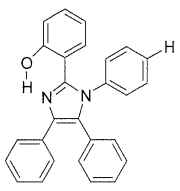
[화학식 2i]



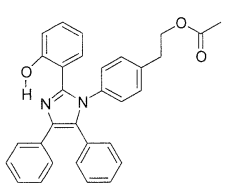
AHBOE

상기 화학식 3으로 표시되는 본 발명의 이미다졸 고리함유 화합물의 구체적인 예로는 하기 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다:

[화학식 3a] [화학식 3b]



HPI



HPI-Ac

상기 화학식 1 내지 3의 구조로 각각 표시되는 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물은 여기상태 분자내 양성자 이동특성(exited-state intramolecular proton transfer, ESIPT)을 갖는다. 상기 ESIPT 성질이란 빠른 여기 상태 분자내 양성자 이동에 따른 광 토오토머리즘(phototautomerization)에 의해서 커다란 스토크-

시프트(Stokes'-shift) 가시 발광과 짝지어지는 고에너지 UV흡수와 저에너지 발광 토오토머(keto)는 고에너지 흡수 토오토머(enol)의 여기로부터 효과적으로 발생하며, 발광 이완된 후의 케토형은 자연계에서 순간적으로 연속적인 바닥상태의 엔올형으로 변화되는 것이다.

또한 상기 화학식 1 내지 3으로 각각 표시되는 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물은 안정적이고, 뛰어난 양자효율을 가지며, 발광수명이 길고, 열적 안정성이 우수하며, 백색발광을 발현할 수 있다. 따라서, 이를 호스트에 분산하여 전계 발광디스플레이에 사용시 고효율의 백색 유기 발광 조성물 및 유기 전계 발광소자를 제공할 수 있다.

상기 백색 유기 발광 조성물은 도판트 및 상기 도판트보다 높은 밴드갭을 갖는 물질을 포함하는 호스트로 이루어지며, 상기 도판트는 상기 화학식 1 내지 3의 구조를 갖는 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물로 이루어진 군으로부터 2 이상 포함하여 이루어진다. 바람직하게는 상기 도판트는 호스트 물질에 대하여 20중량% 이하를 포함한다.

상기 호스트는 일반적으로 PVK, PMMA, 에폭시 수지, 폴리스티렌, 아크릴계 수지 등의 고분자 계열이고, 바람직하게는 PVK, PMMA 등을 들 수 있다.

상기 백색 유기 발광 조성물은 호스트가 흡수 피크 파장에서 광 여기를 하였을 때, 각각의 상기 도판트는 상기 호스트의 발광 에너지 세기와 유사하도록 페스터 타입(Frster-type) 에너지 전이가 발생하고, 상기 각각의 도판트 사이에서는 페스터 타입 에너지 전이의 영향이 없는 것을 특징으로 한다.

본 발명에서는 이와 같이 ESIPT 특성을 가지는 물질을 호스트에 도핑함으로써, 간단하고, 쉬우며, 혁신적인 해결책으로 에너지 전이의 문제를 해결하게 된 것이다.

본 발명의 하나의 구체예의 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극 및 발광층을 포함하며, 상기 발광층은 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 양극층은 일반적으로 인디윰 틴 옥사이드(ITO)와 인디윰 징크옥사이드(IZO)를 포함하여 이루어지고, 바람직하게는 인디윰 틴 옥사이드(ITO)를 들 수 있다. 상기 음극층은 일반적으로 Al, Ca, Ba, Mg, In, Mg/Ag, LiF/Al 등을 포함하여 이루어지고, 바람직하게는 LiF/Al을 들 수 있다.

본 발명의 다른 구체예의 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극 및 전하수송층을 포함하며, 상기 전하수송층은 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 또 다른 구체예에서의 유기 전계 발광 소자는 양극, 음극 및 정공수송층을 포함하며, 상기 정공수송층은 상기 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 ESIPT 특성을 갖는 화합물을 포함한 유기 전계 발광 소자는 고효율 발광이 가능하며, 저 소비전력의 특성을 갖는다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하며, 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

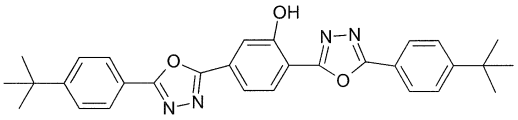
합성예 1: 2,5-비스-[5-(4-*t*-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-메톡시 벤젠의 합성

2-메톡시-테레프탈릭산 1.5 g(7.65 mmol), 두 방울의 DMF 및 티오닐 클로라이드 5 ml를 섞어서, 4시간 동안 환류를 실시한 후, 냉각하고, 과량의 티오닐 클로라이드를 제거하였다. 티오닐 클로라이드가 제거된 후 40 mL의 THF로 녹이고 나서, 3.1 g(16.12 mmol)의 4-t-부틸 벤조익 애시드 하이드라자이드를 녹인 40 mL의 THF 용액을 방울씩 적하시켰다. 상기의 반응물을 상온에서 6 시간 교반을 시킨 후, 진공에서 용매를 제거하고, 잔류물을 물에 부어서 석출시켰다. 이후 여과

와 물, 에탄올에 의한 정제를 한 후, 건조시켰다. 건조가 완료되면, 10 ml의 $POCl_3$ 에서 밤새 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 냉각시키고, 얼음물에 천천히 부어 넣고, 염화나트륨 용액으로 중화시켰다. 감압 여과하여 얻은 침전물을 이후 재결정을 실시하여 흰색고체 1.80 g 을 (Y = 46%) 얻을 수 있었다.

합성예 2: 2,5-비스-[5(4-t-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-페놀(SOX)의 합성

상기 합성예 1에서 제조된 2,5-비스-[5-(4-*t*-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-메톡시 벤젠 1 g을 30 mL의 디클로로메탄에 녹인 후, 2.6 mL의 보론트리브로마이드를 -78 °C 에서 적하시켰다. 적하 30 분 후, 반응 혼합물을 실온에서 6 시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 천천히 얼음물에 넣고, 소디움바이카보네이트 수용액으로 중화시켰다. 이 후, 디클로로메탄을 증류하여 제거하고, 물로 여과, 세정하였다. 다음, 에탄올과 클로로포름으로 재결정을 하여 백색의 고체 0.77 g(Y = 79 %)을 얻을 수 있었다. 제조된 2,5-비스-[5(4-t-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-페놀(SOX)는 하기의 구조를 갖는다:

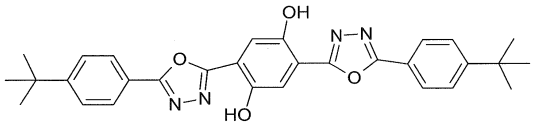


합성예 3: 2,5-비스-[5-(4-t-부틸페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-1,4 -디에톡시-벤젠의 합성

2,5-디에톡시-테레프탈릭산 0.30 g(1.18 mmol)과 4-t-부틸-벤조익 애시드 하이드라자이드 0.50 g(2.60 mmol)로 반응을 진행한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일하게 수행하였다. 생성물은 에탄올/ 클로로포름으로 재결정을 하여, 엷은 노란색 결정 0.52 g(Y=78 %)을 얻을 수 있었다.

합성예 4: 2,5-비스-[5-(4-t-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2일]-벤젠-1,4-디올(DOX)의 합성

상기 합성예 3에서 제조된 2,5-비스-[5-(4-t-부틸페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-1,4 -디에톡시-벤젠 0.31 g(0.55 mmol)과 보론 트리브로마이드 0.7 mL(7.66 mmol)을 반응시켰다. 생성물은 에탄올/클로로포름으로 재결정하여 엷은 노란색 고체 0.25 g(Y= 90 %)를 얻을 수 있었다. 제조된 2,5-비스-[5-(4-t-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2일]-벤젠-1,4-디올(DOX)은 하기의 구조를 갖는다:



합성예 5: 2-(6-메틸-벤조옥사졸-2-일)-페놀의 합성

6-아미노-메타크레졸 2.53 g과 2-하이드록시벤자알데하이드 2.5g을 80 mL의 아세틱애시드에 첨가하였다. 상온에서 10 분간 교반을 실시한 후, 9.09 g의 납(IV) 아세테이트를 반응혼합물에 가하였다. 상기 반응 혼합물을 30 분간 교반을 실시한 후, 부드러운 조건으로 이 후 30 분간 끓였다. 냉각시킨 후, 반응물을 차가운 물에 붓고, 수산화 나트륨 용액으로 중화시켰다. 상기 침전물을 여과한 후, 삼염화탄소를 과량 가하여 용해시킨 후, 황산마그네슘을 이용하여 수분을 제거하였다. 용매를 제거하고 나서, 생성물을 에틸아세테이트와 노말헥산이 1:5의 비율인 전개액을 사용하여 실리카겔 컬럼으로 정제하였다(2.42 g, 52 %).

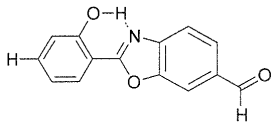
합성예 6: 아세틱애시드 2-(6-프로모메틸-벤조옥사졸-2-일)-페닐 에스테르의 합성

상기 합성예 5에서 제조된 2-(6-메틸-벤조옥사졸-2-일)-페놀 2.4 g을 15 mL의 아세틱언하이드라이드에 녹인 후, 120 °C 까지 가열하여 2 시간 동안 교반을 실시하였다. 반응 용매를 감압증류한 생성물과 1.44 g의 노멀브로모숙신이미드를 25 mL의 사염화탄소에 녹이고 나서, 18 mg(1 mol%)의 벤조일퍼옥사이드를 가하였다. 상기 반응 혼합물을 80 °C 에서 천

천히 가열하며 1일 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 냉각한 후, 차가운 물에 붓고, 삼염화탄소로 추출한 후, 무수황산마그네슘을 넣어 수분을 제거하였다. 용매를 제거하고 에틸아세테이트와 노말헥산 1:10의 전개액을 이용하여 실리카겔 컬럼으로 정제하였다(1.34 g, 36 %).

합성예 7: 2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-카바알데하이드(HBOA)의 합성

상기 합성예 6에서 제조된 아세틱애시드 2-(6-프로모메틸-벤조옥사졸-2-일)-페닐 에스테르를 60 mL의 삼염화탄소에 헥사메틸렌테트라아민 1.22 g을 녹인 혼합물에 넣었다. 상기 반응 혼합물을 12 시간 동안 환류를 시켰다. 냉각 후, 잔류 침전물을 여과하고 건조하였다. 이후에 빙점의 아세틱애시드 10 mL와 물 10 mL의 혼합용매에 상기의 생성물을 넣고 2 시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 상기 반응혼합물을 수산화나트륨 수용액으로 중화하고, 삼염화탄소로 추출하였다. 상기 유기용매를 무수황산마그네슘으로 수분을 제거한 후, 용매를 증발시켰다. 이 후 에틸렌아세테이트와 노말헥산을 1:2로 한 전개액을 이용하여, 실리카켈 컬럼으로 분리하였다(0.22 g, 27 %).

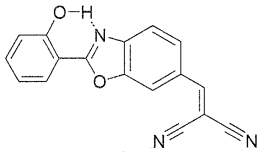


HBOA

수율 = 5%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.27 (s, 1H), 10.12 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.08 (dd, J=7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.96 (dd, J=8.2, 1.4 Hz, 1H), 7.87 (d, J=8.0 Hz, 1H), 7.51 (t, J=7.1 Hz, 1H), 7.15 (dd, J=8.4, 0.6 Hz, 1H), 7.06 (t, J=7.6 Hz, 1H); m/z (EI) calcd for $C_{14}H_9NO_3$, 239.06, found 239.; Anal. Calcd for $C_{14}H_9NO_3$: C, 70.29; H, 3.79; N, 5.86. Found: C, 70.56; H, 3.92; N, 5.53.

합성예 8: 2-[2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-일 메틸렌]-말로노나이트릴 (HBODC)의 합성

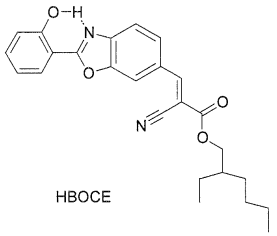
합성예 7에서 제조된 2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-카바알데하이드 0.12 g을 2 mL의 THF와 2 mL의 메탄올 혼합용매에 녹였다. 그리고 나서, 0.5 g의 말로노나이트릴과 2방울의 피페드린을 가한 후 45 °C 에서 2 시간 교반하였다. 용매를 감압증류한 후, 반응혼합물을 삼염화탄소로 추출하고, 물로 씻어주었다. 유기용매 층을 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하고, 용매를 증발시켰다. 상기 생성물을 디클로로메탄과 노말헥산을 3:1로 하는 전개액을 이용하여 실리카겔 컬럼으로 정제하여 HBODC를 얻었다(77mg, 53%). 제조된 2-[2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-일 메틸렌]-말로노나이트릴 (HBODC)는 하기의 구조를 갖는다:



HBODC

합성예 9: 2-시아노-3-[2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-일]-아크릴산 2-에틸-헥실 에스테르(HBOCE)의 합성

합성예 7에서 제조된 2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-카바알데하이드 0.13g과 0.3g의 시아노아세틱애시드-2-에틸-헥실 에스테르를 Knoevenagel 반응을 상기의 합성예 8과 동일한 방법으로 실시하였다. 반응 생성물은 에틸아세테이트와 노말헥산의 1:5 전개액을 이용하여 실리카겔 컬럼으로 정제하여 HBOCE를 얻었다(0.12g, 51%). 제조된 2-시아노-3-[2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-일]-아크릴산 2-에틸-헥실 에스테르(HBOCE)는 하기의 구조를 갖는다:

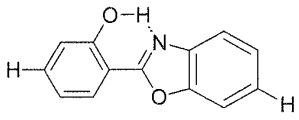


HBOCE

합성예 10: 2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸(HBO)의 합성

하기 문헌에 따라 아세틱애시드 내에서의 살리실알데하이드와 2-아미노페놀을 in-situ 로 Schiff의 산화 고리 반응을 이용하여 합성하였으며, 본 발명에서는 이를 참조로서 포함한다. 제조된 2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸(HBO)에 대하여 클로로포름 수용액상에서의 흡수 및 발광 발광 스펙트럼을 각각 도 8 및 도 9에 나타내었다.

문헌: a) Kim, S.; Park, S. Y. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1999, *20(4)*, 473. b) Seo, J.; Kim, S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 11154.)



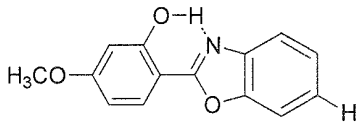
HBO

수율 = 49%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.48 (s, 1H), 8.04 (dd, *J*=7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.71-7.75 (m, 1H), 7.59-7.63 (m, 1H), 7.36-7.48 (m, 3H), 7.13 (dd, *J*=8.2, 0.9 Hz, 1H), 7.02 (t, *J*=7.6 Hz, 1H); m/z (EI) calcd for $C_{13}H_9NO_2$, 211.22, found 211.; Anal. Calcd for $C_{13}H_9NO_2$: C, 73.92; H, 4.29; N, 6.63. Found: C, 74.08; H, 4.32; N, 6.56.

합성예 11: 2-(2-하이드록시-4-메톡시-페닐)-벤조옥사졸 (MHBO)의 합성

하기 문헌에 따라 2-(2-하이드록시-4-메톡시-페닐)-벤조옥사졸 (MHBO)을 합성하였다.

문헌: Brewster, K.; Chittenden, R. A.; Harrison, J. M.; Inch, T. D.; Brown. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, *12*, 1291.)



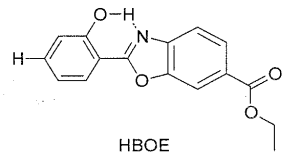
MHBO

수율 = 6%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.66 (s, 1H), 7.93 (d, *J*=8.8 Hz, 1H), 7.67-7.70 (m, 1H), 7.56-7.60 (m, 1H), 7.34-7.37 (m, 2H), 6.58-6.64 (m, 2H), 3.87 (s, 3H); m/z (EI) calcd for $C_{14}H_{11}NO_3$, 241.24, found 241.; Anal. Calcd for $C_{14}H_{11}NO_3$: C, 69.70; H, 4.60; N, 5.81. Found: C, 69.87; H, 4.66; N, 5.89.

합성예 12: 2-(2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-카복실릭애시드에틸에스테르(HBOE)의 합성

하기 문헌에 따라 아세틱애시드 내에서의 살리실알데하이드와 2-아미노페놀을 in-situ 로 Schiff의 산화 고리 반응을 이용하여 합성하였으며, 본 발명에서는 이를 참조로서 포함한다.

문헌: a) Kim, S.; Park, S. Y. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1999, *20(4)*, 473. b) Seo, J.; Kim, S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 11154.)



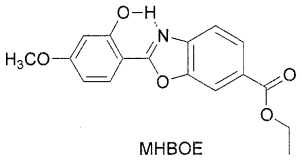
HBOE

수율 = 36%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.33 (s, 1H), 8.31 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 8.14 (dd, *J*=8.4, 1.5 Hz, 1H), 8.06 (dd, *J*=7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.76 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 7.49 (t, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J*=8.4, 1.1 Hz, 1H), 7.04 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 4.44 (q, 2H), 1.45 (t, 3H); m/z (EI) calcd for $C_{16}H_{13}NO_4$, 283.28, found 283.; Anal. Calcd for $C_{16}H_{13}NO_4$: C, 67.84; H, 4.94; N, 4.94. Found: C, 67.85; H, 4.70; N, 5.11.

합성예 13: 2-(2-하이드록시-4-메톡시-페닐)-벤조옥사졸-6-카복실릭애시드에틸에스테르(MHBOE)의 합성

하기 문헌에 따라 2-(2-하이드록시-4-메톡시-페닐)-벤조옥사졸 (MHBO)의 유도체인 2-(2-하이드록시-4-메톡시-페닐)-벤조옥사졸-6-카복실릭애시드에틸에스테르(MHBOE)를 합성하였다.

문헌: Brewster, K.; Chittenden, R. A.; Harrison, J. M.; Inch, T. D.; Brown. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, *12*, 1291.)



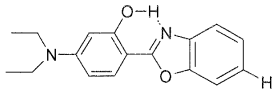
MHBOE

수율 = 22%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.50 (s, 1H), 8.26 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 8.11 (dd, *J*=8.4, 1.5 Hz, 1H), 7.94 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.70 (d, *J*=8.2 Hz, 1H), 6.63-6.60 (m, 2H) 4.43 (q, 2H), 3.88 (s, 3H), 1.44 (t, 3H); m/z (EI) calcd for $C_{17}H_{15}NO_5$, 313.30, found 313.; Anal. Calcd for $C_{17}H_{15}NO_5$: C, 65.17; H, 4.83; N, 4.47. Found: C, 65.18; H, 4.87; N, 4.34.

합성예 14: 2-(4-디에틸아미노-2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸(AHBO)의 합성

하기 문헌에 따라 아세틱애시드 내에서의 살리실알데하이드와 2-아미노페놀을 in-situ 로 Schiff의 산화 고리 반응을 이용하여 합성하였으며, 본 발명에서는 이를 참조로서 포함한다.

문헌: a) Kim, S.; Park, S. Y. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1999, *20(4)*, 473. b) Seo, J.; Kim, S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 11154.)



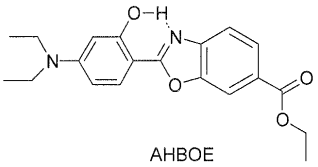
AHBO

수율 = 10%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.46 (s, 1H), 7.80 (d, *J*=8.6 Hz, 1H), 7.62 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.52 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.24-7.34 (m, 2H), 6.32-6.36 (m, 2H), 3.42 (q, 4H), 1.22 (t, 6H); m/z (EI) calcd for $C_{17}H_{18}N_2O_2$, 282.34, found 282.; Anal. Calcd for $C_{17}H_{18}N_2O_2$: C, 72.32; H, 6.43; N, 9.92. Found: C, 72.58; H, 6.58; N, 10.20.

합성예 15: 2-(4-디에틸아미노-2-하이드록시-페닐)-벤조옥사졸-6-카복실릭애시드에틸에스테르(AHBOE)의 합성

하기 문헌에 따라 아세틱애시드 내에서의 살리실알데하이드와 2-아미노페놀을 in-situ 로 Schiff의 산화 고리 반응을 이용하여 합성하였으며, 본 발명에서는 이를 참조로서 포함한다.

문헌: a) Kim, S.; Park, S. Y. *Bull. Kor. Chem. Soc.* 1999, *20(4)*, 473. b) Seo, J.; Kim, S.; Park, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 11154.)

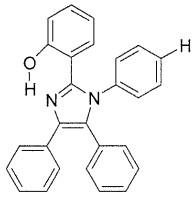


AHBOE

수율 = 17%; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm) 11.31 (s, 1H), 8.20 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 8.06 (dd, *J*=8.2, 1.4 Hz, 1H), 7.81 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*=8.4 Hz, 1H), 6.37 (dd, *J*=9.0, 2.4 Hz, 1H), 6.30 (d, *J*=2.6 Hz, 1H), 4.42 (q, 2H), 3.43 (q, 4H), 1.43 (t, 3H), 1.23 (t, 6H); m/z (EI) calcd for $C_{20}H_{22}N_2O_4$, 354.40, found 354.; Anal. Calcd for $C_{20}H_{22}N_2O_4$: C, 67.78; H, 6.26; N, 7.90. Found: C, 67.99; H, 6.37; N, 8.09.

합성예 16: 트리페닐-1하이드로-이미다졸-2-일)-페놀(HPI)의 합성

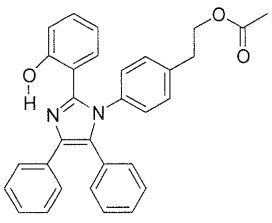
5.0 g의 벤질(23.8 mmol)과 2.55 mL의 살리실알데하이드(35.7 mmol)을 120 mL의 빙점의 아세틱애시드에 실온에서 용해시켰다. 상기 반응용액에 3.25 mL(35.7 mmol)의 아닐린을 적하시키고, 9.17 g의 암모늄아세테이트(119 mmol)를 천천히 넣었다. 상기 반응 혼합물을 110 ℃ 에서 12 시간 교반시켰다. 반응 종료 후, 어두운 반응 혼합물을 충분한 양의 물에 부었다. 에틸 아세테이트 용액에서의 재결정을 통하여 6.50g의 백색 HPI고체가 얻어졌다. (72%) 제조된 HPI의 클로로포름 수용액상에서의 흡수, 발광 스펙트럼을 도 10에 나타내었다:



HPI

합성예 17: 아세틱애시드 2-{4-[2-(2-하이드록시-페닐)4,5-디페닐-이미다졸-1-일]페닐}-에틸 에스테르(HPI-Ac)의 합성

5.0 g의 벤질(23.8 mmol)과 2.55 mL의 살리실알데하이드(35.7 mmol)을 120 mL의 빙점의 아세틱애시드에 실온에서 용해시켰다. 이 반응용액에 4.89 g의 2-(4-아미노-페닐)-에탄올(35.7 mmol)을 적하시키고, 9.17 g의 암모늄아세테이트(119 mmol)를 천천히 넣었다. 이 반응 혼합물을 110 ℃ 에서 12 시간 교반시켰다. 반응 종료 후, 어두운 반응 혼합물을 충분한 양의 물에 부었다. 에틸 아세테이트 용액에서의 재결정을 통하여 7.90 g의 백색 HPI 고체가 얻어졌다(70%). 에틸아세테이트 용액에 녹아있는 HPI-Ac 용액의 용매를 천천히 수주 동안 증발시켜, 한 축이 1cm 이상인 커다랗고 투명한 싱글 크리스털을 얻었다. 제조된 HPI-Ac의 클로로포름 수용액상에서의 흡수, 발광 스펙트럼을 도 11에 나타내었다:



HPI-Ac

특성 평가

실시예 1

유리 기판상에 상기 합성예 2 및 4에서 제조된 SOX 및 DOX를 6 중량%로 각각의 폴리스티렌(polystyrene)에 도핑하여 필름을 형성하였다. 상기 시료를 가지고 PL을 분석하였다(도 2(a)). SOX의 경우 362 nm에서 흡수를 하였으며, 492 nm에서 발광을 하는 것을 알 수 있다. DOX의 경우 최대흡수파장은 408 nm에서 일어났으며, 583 nm 주 발광피크가, 450 nm에서 부 발광피크가 나타났다.

실시예 2

SOX와 DOX를 1:1의 중량비로 도핑한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였으며, PL 스펙트럼은 도 2(b)에 CIE 색좌표는 도 5에 각각 나타내었다. 도 2(b)에 나타난 바와 같이, 365 nm에서 두 물질 공히, 65 %의 흡수를 나타냈으며, $PL_{SOX/DOX}$ =PL_{SOX}+ 1.6XPL_{DOX}의 식을 만족하는 발광특성을 보였다. 도 5에 나타난 바와 같이, 이때의 CIE x,y 는 (0.34, 0.45)를 나타내었다.

실시예 3

호스트 재료를 PVK로 변경하고, 도핑비율을 4%로 한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일한 방법으로 수행하였다. PVK에 SOX 및 DOX을 각각 도핑한 경우, 흡수, PL 스펙트럼을 도 3(a)에 나타내었다. 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 도핑비율을 4%로 한 경우 순수 PVK에 비하여, SOX의 경우 435 nm로 red-shift, DOX의 경우 463 nm의 blue-shift를 나타내는 것을 알 수 있다.

실시예 4

SOX 및 DOX의 도핑비율을 20%, SOX 및 DOX의 비율은 5/5~9/1까지 변화를 주어 코팅한 후, PL을 측정하였으며, 다양한 도핑비율에 따른 PL 스펙트럼 및 발광 이미지를 도 3(b)에 나타내었으며, CIE 색좌표는 도 5에 나타내었다.

실시예 5 : Device I 제조

SOX/DOX가 7/3인 경우 PL스펙트럼의 CIE x,y값이 (0.29, 0.31)의 백색을 나타내는 것을 확인하고, 이를 이용하여 ITO/HTL(PEDOT:PSS)/EML(ESIPT-dye-doped PVK)/Cathode (Mg:Ag (9:1))의 구조로 소자를 제작하였다(Device I). 상기 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 도 4(a)에 나타내었으며, 도 5는 발광색을 CIE 색좌표에 다이어그램상으로 나타낸 것이다. 소자의 전기적 특성은 도 6(a)(b)에 나타내었다. 970mA/cm^2에서 최대휘도 1360cd/m^2을 나타내며, 이때의 양자효율은 0.06%였다.

실시예 6: Device II 제조

상기 실시예 5와 동일한 방법으로 소자를 제작하되, 전자와 홀간의 밸런스를 맞추기 위하여, 상기의 Device I의 ESIPT 염료가 분산된 PVK에 2-(4-비페닐일)-5-(4-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD)을 20중량% 첨가하여 제작하였다(Device II). 상기 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 도 4(a)에 나타내었으며, 도 5는 발광색을 CIE 색좌표에 다이어그램상으로 나타낸 것이다. 소자의 전기적 특성은 도 6(a)(b)에 나타내었다. 1070mA/cm^2에서 최대휘도 2040cd/m^2와 양자효율 0.10%를 나타내고, CIE x,y (0.29,0.31)을 나타냈다.

실시예 7: Device III 제조

홀블록층 (HBL)로써 BCP, 전자 수송층(ETL)으로써 Alq3의 유기층을 도입한 것을 제외하고는 상기 실시예 6와 동일한 방법으로 소자를 제작하였다(Device III). 상기 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 도 4(b)에 나타내었으며, 소자의 전기적 특성은 도 6(a)(b)에 나타내었다. 소자 성능은 533mA/cm^2에서 최대휘도 3000cd/m^2, 양자효율 0.29%를 달성하였다.

실시예 8: Device IV 제조

순백색 발광을 유도하기 위하여, SOX/DOX의 비율을 9/1로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 제작하였다(Device IV). SOX/DOX가 9/1일 경우, PL 스펙트럼 및 발광 이미지는 도 3(b)에 나타내었다. 제조된 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 도 4(b)에 나타내었으며, 도 5는 발광색을 CIE 색좌표에 다이어그램상으로 나타낸 것이다. 소자의 전기적 특성은 도 6(a)(b)에 나타내었다. 이 때에 660mA/cm^2에서 최대휘도 3100cd/m^2, 양자효율 0.29%, 발광효율 1.3 cd/A 를 나타내었다. CIE x,y는 전압에 따라 (0.31, 0.36)에서 (0.33, 0.37)까지 변화하였다.

발명의 효과

본 발명은 안정적이고 양자효율이 뛰어나며, 수명이 긴 발광 특성을 가지고, 열적 안정성이 우수한 ESIPT 특성을 갖는 특정 구조의 옥사디아졸 화합물, 벤조옥사졸 고리함유 화합물 및 이미다졸 고리함유 화합물을 개발하고 이를 유기 전계 발광 소자에 적용함으로써, 전 가시 영역대를 포괄하는 백색 발광을 발현하며, 비용 절감과 생산공정을 단순화할 수 있고, 고효율 발광이 가능하며, 저 소비전력 특성을 갖는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 발명의 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 이용될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 2,5-비스-[5(4-t-부틸-페닐)-[1,3,4]옥사디아졸-2-일]-페놀(SOX) 화합물의 여기상태 분자내 양성자 이동(ESIPT)에 의한 발광 현상을 나타낸 개요도이다.

도 2(a)는 폴리스티렌에 SOX 및 DOX을 각각 도핑한 경우, 흡수, PL 스펙트럼을 각각 나타낸 것이며, 2(b)는 SOX와 DOX를 1:1의 중량비로 도핑한 경우 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3(a)는 PVK에 SOX 및 DOX을 각각 도핑한 경우, 흡수, PL 스펙트럼을 각각 나타낸 것이며, 3(b)는 SOX와 DOX의 다양한 도핑비율에 따른 PL 스펙트럼 및 발광 이미지를 나타낸 것이다.

도 4(a)는 실시예 5 및 6에서 제작된 소자의 PL 및 EL 스펙트럼을 나타낸 것이며, 4(b)는 실시예 7 및 8에서 제작된 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이고, 4(c)는 실시예 7에서 제작된 소자의 구조를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 5, 6 및 8에서 제작된 소자의 발광색을 CIE 색좌표에 다이어그램상으로 나타낸 것이다.

도 6(a) 및 6(b)는 실시예 5 내지 8에서 제작된 소자의 전기적 특성을 나타낸 것이다.

도 7은 HBOCE와 HBODC의 시클로헥산(a), 클로로포름(b), 메탄올(c) 수용액상에서의 흡수, 발광 스펙트럼과 PMMA 필름(d)에 2% 도핑시킨 후의 흡수, 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다(E=Enol형 발광, K=Keto형 발광).

도 8은 클로로포름 수용액상에서의 HBO 유도체의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

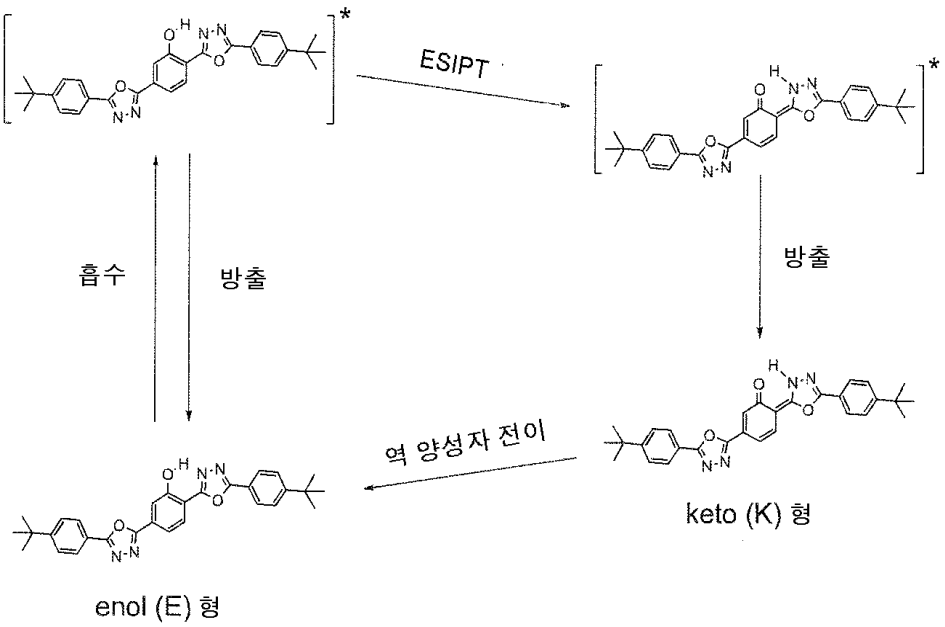
도 9는 클로로포름 수용액상에서의 HBO 유도체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은 클로로포름 수용액상에서의 HPI의 흡수, 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

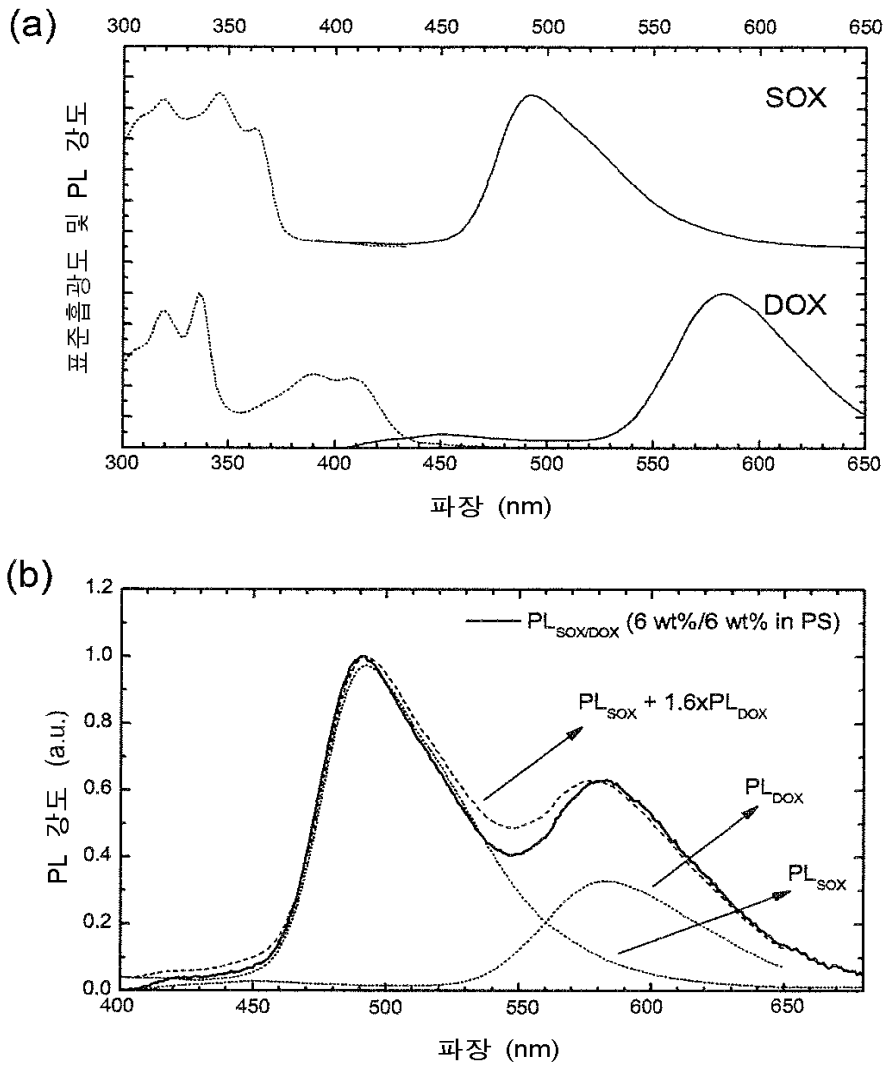
도 11은 클로로포름 수용액상에서의 HPI-Ac의 흡수, 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도면

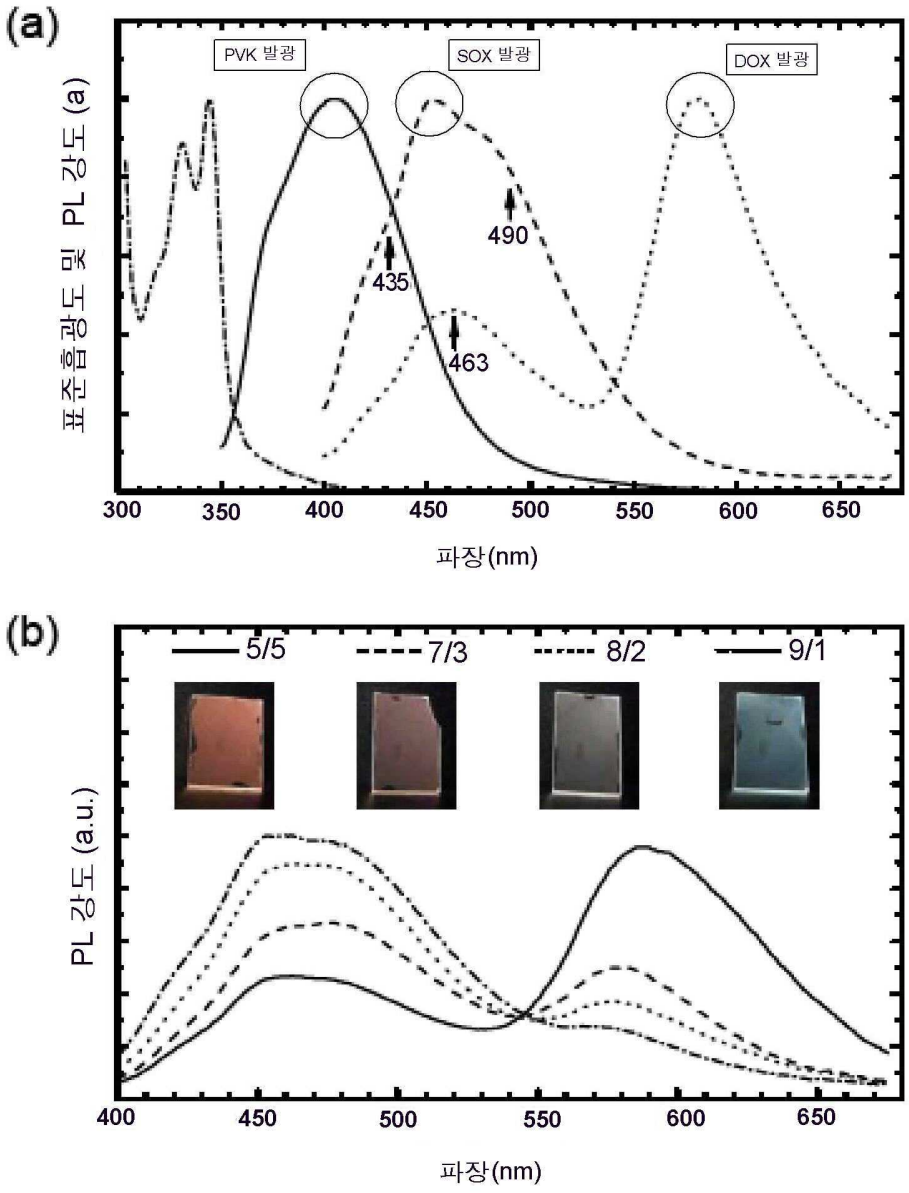
도면1


ESIPT
흡수
방출
방출
역 양성자 전이
keto (K) 형
enol (E) 형

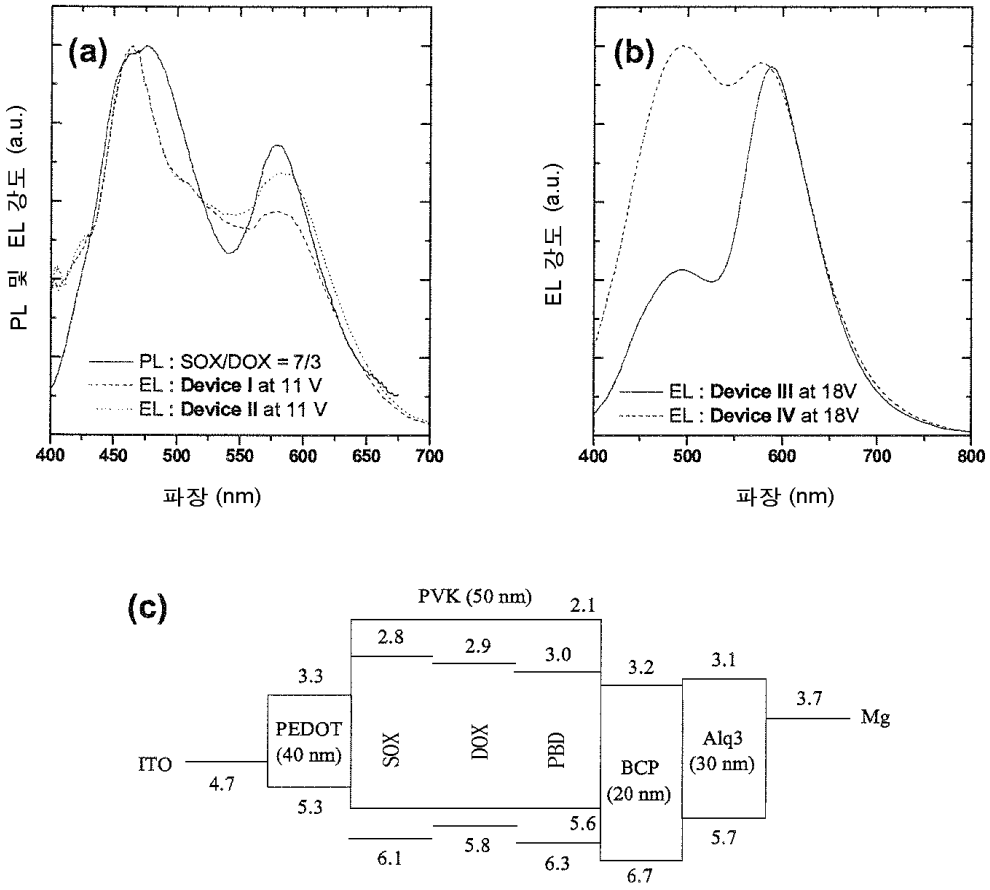
도면2


(a)
SOX
DOX
표준흡광도 및 PL 강도
파장 (nm)
(b)
PL 강도 (a.u.)
PL_SOX/DOX (6 wt%/6 wt% in PS)
PL_SOX + 1.6xPL_DOX
PL_DOX
PL_SOX
파장 (nm)

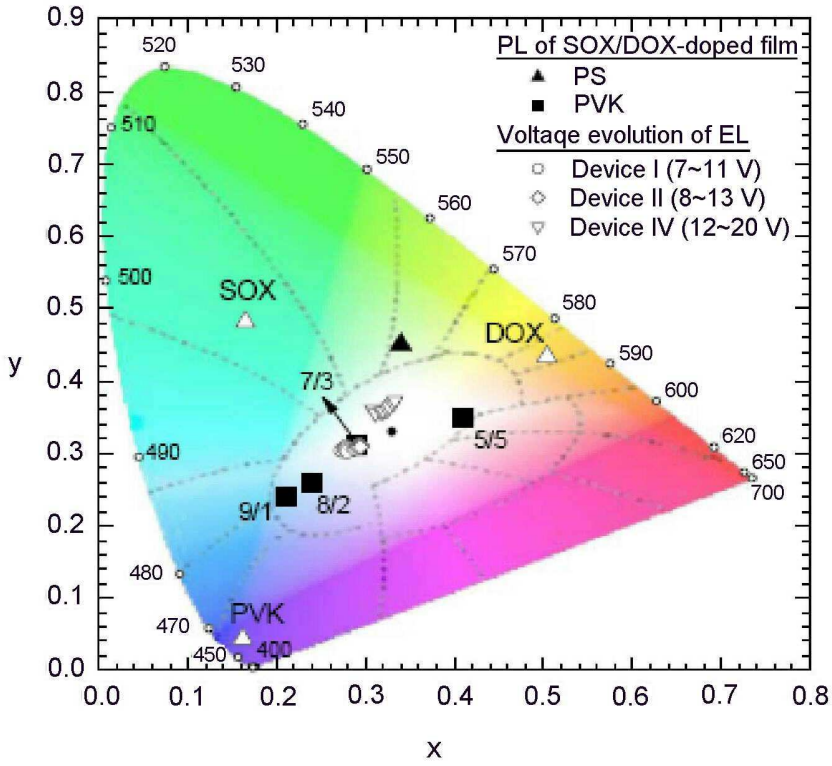
도면3


(a)
PVK 발광
SOX 발광
DOX 발광
490
435
463
표준흡광도 및 PL 강도 (a)
300
350
400
450
500
550
600
650
파장(nm)
(b)
5/5
7/3
8/2
9/1
PL 강도 (a.u.)
400
450
500
550
600
650
파장(nm)

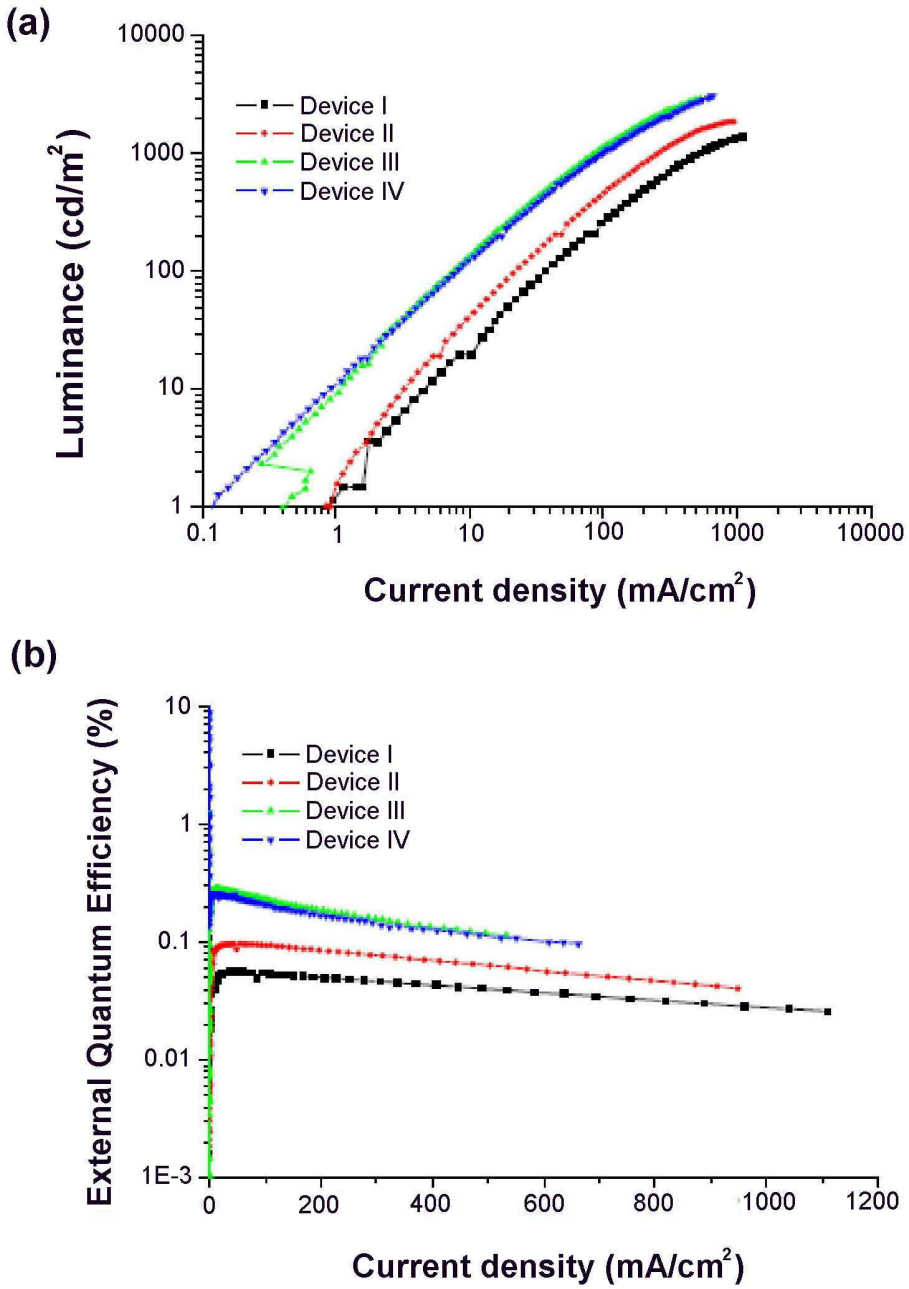
도면4


(a)
PL 및 EL 강도 (a.u.)
PL : SOX/DOX = 7/3
EL : Device I at 11 V
EL : Device II at 11 V
400 450 500 550 600 650 700
파장 (nm)
(b)
EL 강도 (a.u.)
EL : Device III at 18V
EL : Device IV at 18V
400 500 600 700 800
파장 (nm)
(c)
PVK (50 nm)
2.1
2.8
2.9
3.0
3.2
3.1
3.3
3.7
Mg
ITO
PEDOT
(40 nm)
SOX
DOX
PBD
BCP
(20 nm)
Alq3
(30 nm)
4.7
5.3
5.6
6.1
5.8
6.3
5.7
6.7

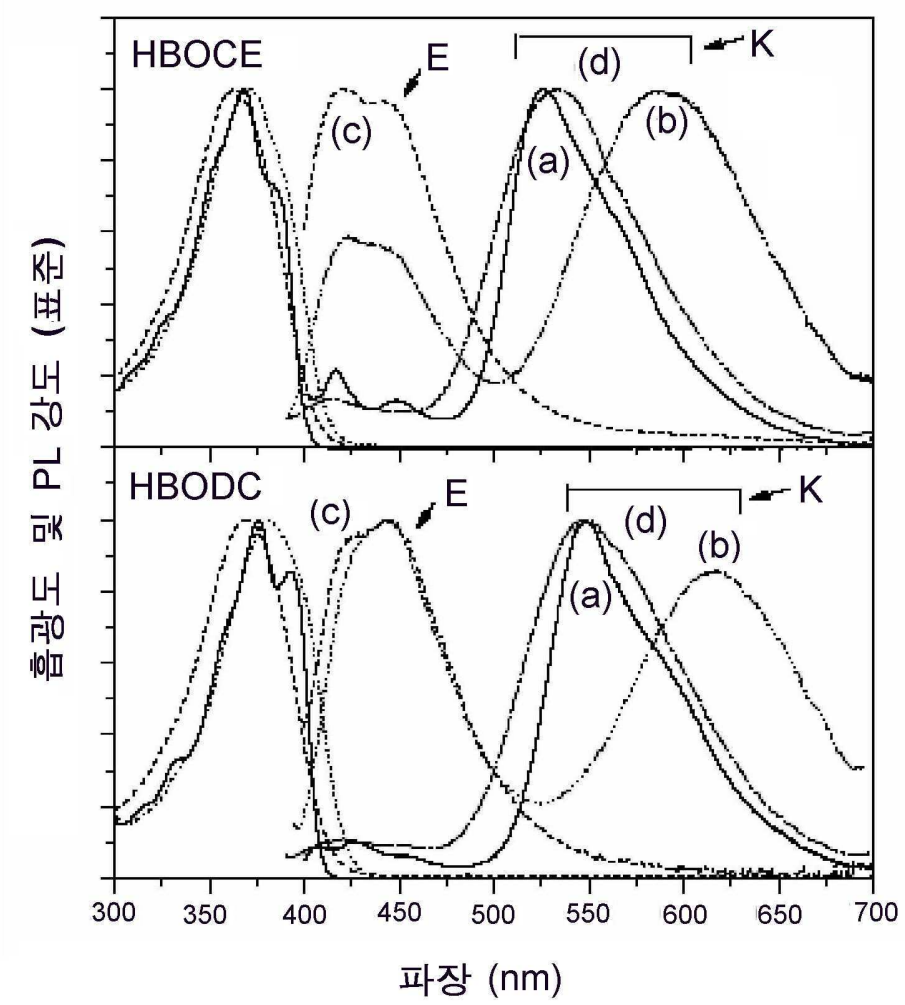
도면5


PL of SOX/DOX-doped film
PS
PVK
Voltaqe evolution of EL
Device I (7~11 V)
Device II (8~13 V)
Device IV (12~20 V)
SOX
DOX
PVK
7/3
5/5
9/1
8/2
520 530 540 550 560 570 580 590 600 620 650 700
510 500 490 480 470 450 400
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9
y
x

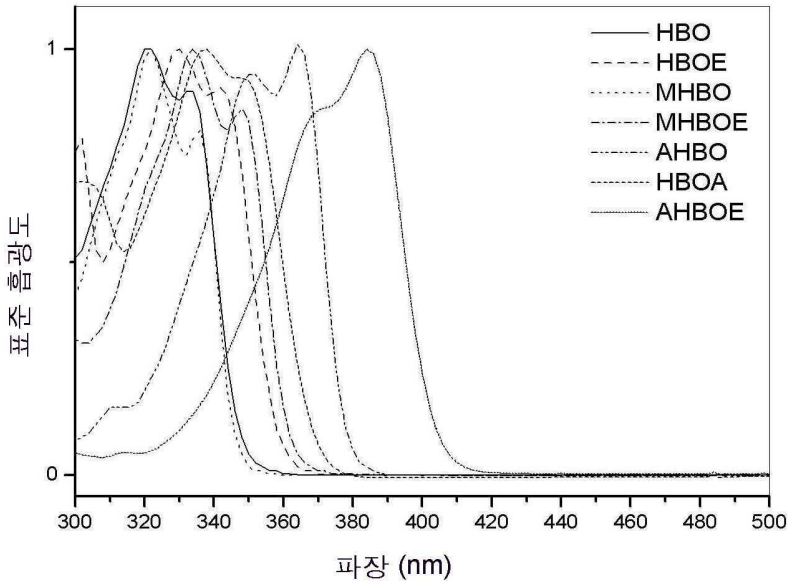
도면6


(a)
Luminance (cd/m²)
10000
1000
100
10
1
0.1
1
10
100
1000
10000
Current density (mA/cm²)
Device I
Device II
Device III
Device IV
(b)
External Quantum Efficiency (%)
10
1
0.1
0.01
1E-3
0
200
400
600
800
1000
1200
Current density (mA/cm²)
Device I
Device II
Device III
Device IV

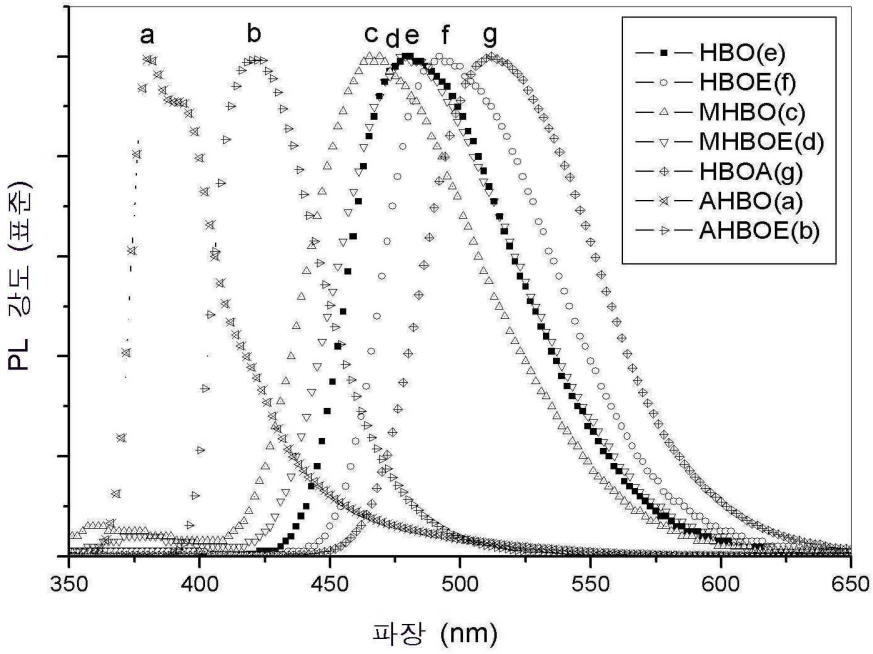
도면7


HBOCE
E
K
(d)
(c)
(b)
(a)
HBODC
E
K
(c)
(d)
(b)
(a)
흡광도 및 PL 강도 (표준)
300
350
400
450
500
550
600
650
700
파장 (nm)

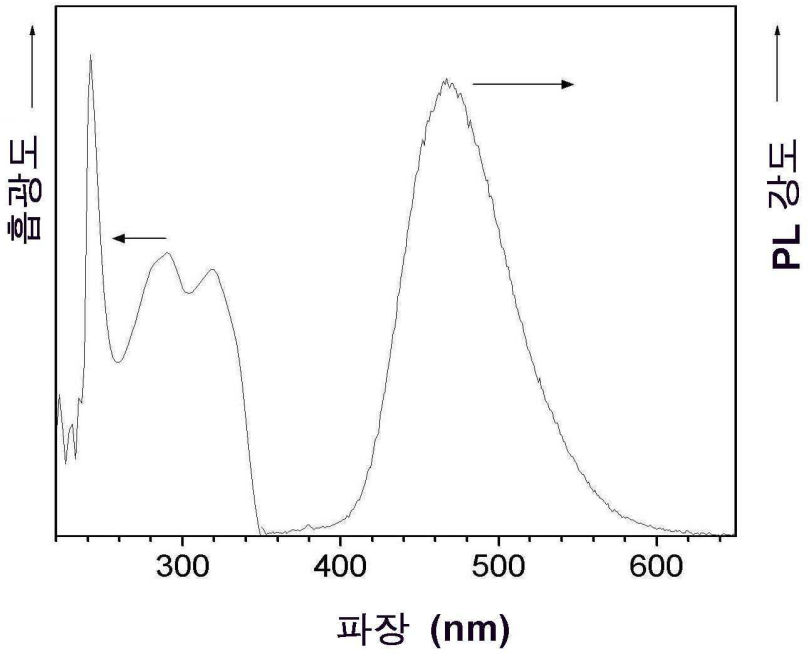
도면8


HBO
HBOE
MHBO
MHBOE
AHBO
HBOA
AHBOE
1
0
표준 흡광도
300
320
340
360
380
400
420
440
460
480
500
파장 (nm)

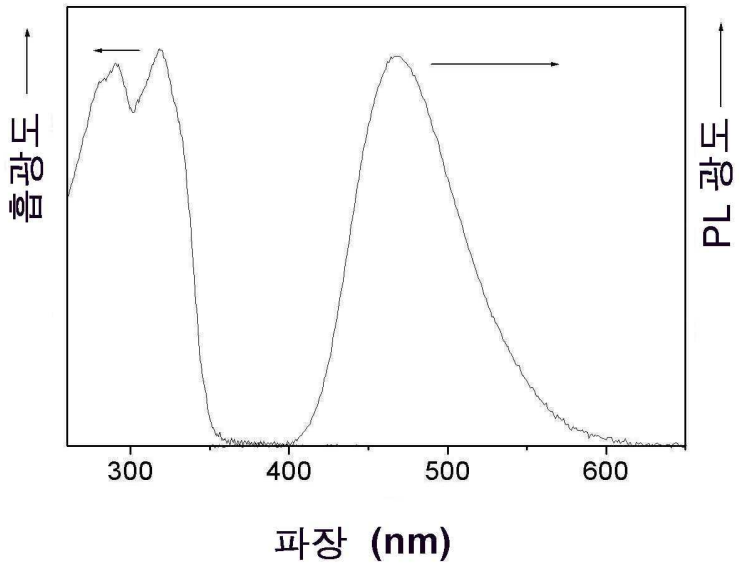
도면9


a
b
c
d
e
f
g
HBO(e)
HBOE(f)
MHBO(c)
MHBOE(d)
HBOA(g)
AHBO(a)
AHBOE(b)
PL 강도 (표준)
350
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

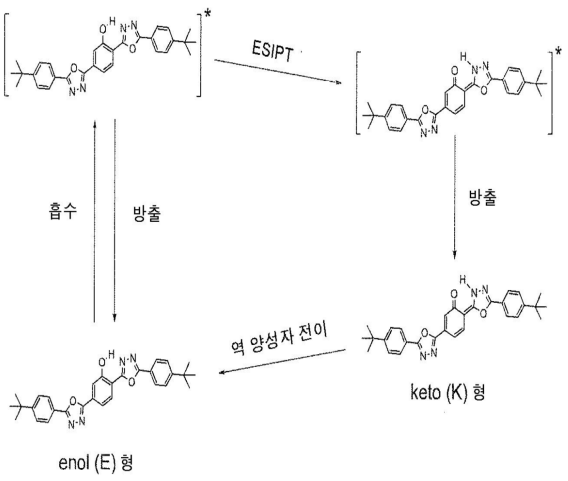
도면10


흡광도
PL 강도
300
400
500
600
파장 (nm)

도면11



专利名称(译)	一种有机电致发光器件，包括在激发态分子中具有质子转移性质的化合物		
公开(公告)号	KR1020070053021A	公开(公告)日	2007-05-23
申请号	KR1020050110948	申请日	2005-11-18
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司 首尔大学校产学协力团		
申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司 首尔国立大学产学合作基金会基金会		
当前申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司 首尔国立大学产学合作基金会基金会		
[标]发明人	PARK SOO YOUNG 박수영 KIM SE HUN 김세훈 SEO CHANG WON 서장원 JEONG HO GUK 정호국		
发明人	박수영 김세훈 서장원 정호국		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	CHOI，DUK KYU LEE HYE JIN		
其他公开文献	KR101162488B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的有机电致发光器件含有选自由恶二唑化合物和含有苯并恶唑环的化合物和含咪唑环的化合物组成的组的化合物，该化合物具有激发态分子内质子转移性质（分子内离态）质子转移，ESIPT）超过一个。白色发光，激发态分子内的质子位移（ESIPT）和有机电致发光器件。