(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0010854
(43) 공개일자 2008년01월31일

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0071474
(22) 출원일자 2006년07월28일
심사청구일자 2006년07월28일

(71) 출원인
호서대학교 산학협력단
충청남도 아산시 배방면 세출리 165 호서대학교내
(72) 발명자
임대우
서울 강남구 압구정동 한양아파트 51동 107호
김시석
인천광역시 남동구 서창동 1-1 현대모닝사이드아파트 301동-805호
전학림
서울 마포구 합정동 91-10 현대빌라 지층 101호
(74) 대리인
진천웅, 정종옥, 조현동

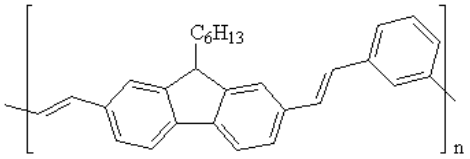
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 황색 발광 화합물 및 그를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요 약

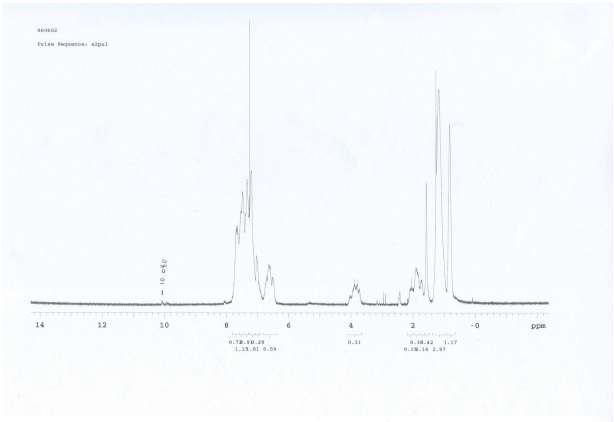
본 발명은 유기 전계 디스플레이에 사용되는 유기 전계 발광 소자에 사용할 경우 황색 파장의 빛을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 형광 효율을 높일 수 있는 황색 발광 화합물에 관한 것으로서, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물과, 하기 화학식 1로 표현되는 황색발광 화합물을 포함하는 유기전계 발광소자를 제공한다.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 n은 2~20 의 정수이다.

대표도 - 도1

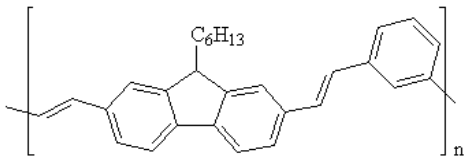


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 n은 2~20의 정수이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서 n이 2~5인 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물.

청구항 3

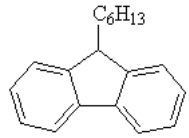
반응식 1에서와 같이 플루오렌을 THF 용매와 n-부틸리튬(n-BuLi) 촉매하에서 n-브로모헥산(n-Bromohexane)과 반응시켜 화학식 2로 표현되는 중간체를 얻는 제1단계와;

상기 제1 단계에서 얻어진 화학식 2의 중간체를 반응식 2와 같이 파라포름알데히드(para-formaldehyde) 및 HBr과 환류반응시켜 화학식 3으로 표현되는 중간체를 얻는 제2단계;

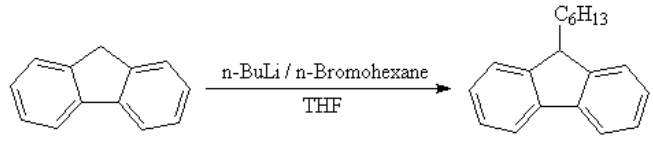
상기 제2단계에서 얻어진 화학식 3의 중간체를 반응식 3에서와 같이 DMF 용매하에서 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)과 환류반응시켜 화학식 4의 중간체를 얻는 제3단계; 및

상기 제3단계에서 얻어진 화학식 4의 중간체를 반응식 4에서와 같이 이소프탈디하이드(isophtaldehyde)과 에탄올과 클로로포름 용매 및 Na 촉매하에서 반응시켜 화학식 1의 화합물을 얻는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

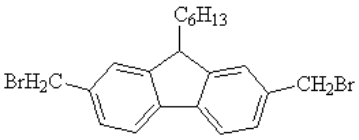
<화학식 2>



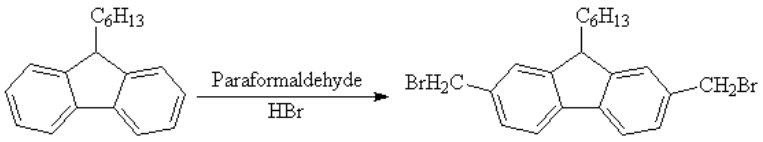
<반응식 1>



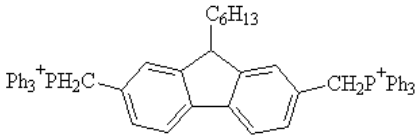
<화학식 3>



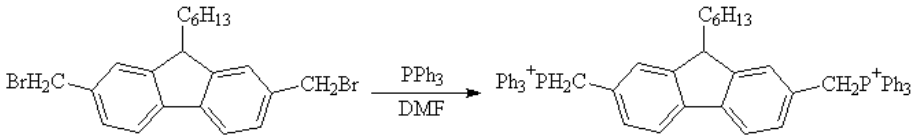
<반응식 2>



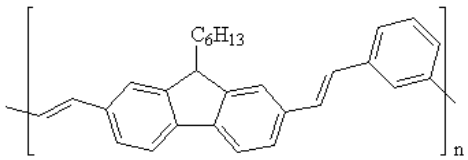
<화학식 4>



<반응식 3>

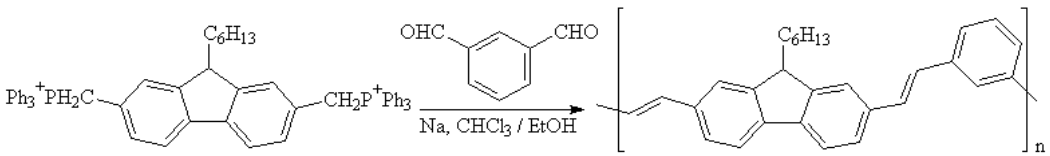


<화학식 1>



상기 화학식 1에서 n은 2～20의 정수이다.

<반응식 4>



청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 제2단계에서 소요되는 HBr의 첨가는 30중량% HBr 초산용액과 48중량% HBr 수용액을 첨가하여 이루어진 것임을 특징으로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제2단계에서 환류반응 후 차가운 물을 과량 첨가하여 반응을 종료한 다음 $NaHCO_3$를 첨가하여 중화시키고, 중화 후 유기층만을 분리한 다음 용매를 제거하여 화학식 3으로 표현되는 중간체를 얻는 것임을 특징으로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 6

청구항 3 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제3단계에서 환류반응 후 냉각시킨 상태에서 에테르를 서서히 적가하여 재결정한 후 여과하는 것을 특징으

로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제4단계에서 반응 후 염산용액을 가하여 반응을 종결시킨 다음, 여과하여 얻어진 결정을 세척하는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 세척은 메탄올을 이용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

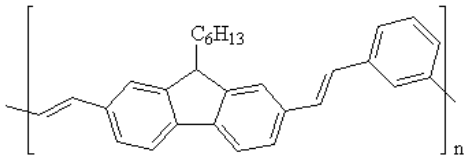
상기 메탄올로 세척한 결정은 속슬렛(Soxhlet)을 이용하여 재정제하는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물의 제조방법.

청구항 10

정공 주입 전극인 양극, 전자 주입 전극인 음극 및 상기 양극과 음극사이에 형성된 발광 매체를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서,

상기 발광 매체가 하기 화학식 1의 황색 발광 화합물을 포함함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서 n은 2~20 의 정수이다.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 발광매체는 전자를 수송하는 전자 수송층과, 정공을 수송하는 정공 수송층 및 빛을 발생시키는 발광층으로 이루어진 것임을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 발광층에 화학식 1의 화합물이 포함된 것임을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 전자 수송층과 음극 사이에 LiF(lithium fluoride)층이 더 형성된 것임을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 발광매체는 빛을 발생시키는 발광층 단독으로 이루어진 것임을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

청구항 15

청구항 11 내지 14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광층은 화학식 1의 황색 발광 화합물을 디클로로벤젠에 녹인 다음 600rpm으로 스핀코팅하여 형성한 것임을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<4> 본 발명은 유기 전계 디스플레이에 사용되는 유기 전계 발광 소자에 사용할 경우 황색 파장의 빛을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 형광 효율을 높일 수 있는 황색 발광 화합물과, 상기 황색 발광 화합물이 적용된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

<5> 21세기는 고도의 정보화 사회가 될 것으로 예상된다. 이에 따라 언제 어디서 나 많은 정보를 쉽고 빠르게 얻어야 하는 필요성으로 인하여, 멀티미디어용 고성능 평판 디스플레이의 중요성이 점차 커지고 있다. 현재까지는 평판 디스플레이 수용의 대부분을 LCD(Liquid Crystal Display)가 공급하고 있으나, 보다 값싸고 성능이 뛰어나면서 LCD와 차별화된 새로운 평판 디스플레이를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

<6> 이러한 차세대 평판 디스플레이로서 최근 들어 유기 전계 발광 디스플레이(Organic Electroluminescence Display; 이하 '유기 EL 디스플레이'라 칭함)가 각광을 받고 있다. 상기 유기 EL 디스플레이는 발광 효율이 높으면서, 15V 이내에서 구동이 가능하고, 여러 가지 색을 구현할 수 있으며, 자체 발광형으로 시야각이 160도 이상이라는 장점을 갖고 있다.

<7> 또한, 유기 EL 디스플레이는 모듈의 총 두께를 2㎜ 이내로 만들 수 있고, 0.3㎜ 이하의 플라스틱 기판 위에 제작할 수 있기 때문에, 휴대형 단말기의 박형, 경량화 추세에도 손쉽게 대응할 수 있을 뿐만 아니라 응답 속도가 빨라서 제작 공정이 복잡한 박막 트랜지스터를 채용하지 않고도 그래픽, 동화상 표현이 가능하므로 양산시 제작 비용이 TFT-LCD보다 저렴하다는 장점을 가지고 있다.

<8> 이러한 유기 EL 디스플레이에 사용되는 유기 EL 발광 소자는 일반적으로 기판상에 형성된 것으로서 전자 주입 전극인 음극과 정공 주입 전극인 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 형성된 발광 매체로 이루어져 있으며, 상기 발광 매체에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내게 된다. 여기서, 발광 매체는 전자를 수송하는 전자 수송층과 정공을 수송하는 정공 수송층 및 빛을 발생시키는 발광층으로 이루어지거나, 또는 전자 수송층과 정공 수송층이 생략된 형태의 발광층 단독으로 이루어진 것일 수 있다.

<9> 이때 발광층은 발광재료인 유기 화합물로 막을 형성하여서 된 것이 일반적인데, 사용되는 유기 화합물의 분자량에 따라 유기 전계 발광 소자는 고분자 유기 전계 발광 소자 및 저분자 유기 전계 발광 소자로 구분될 수 있다. 여기서, 고분자 유기화합물은 저분자 유기화합물에 비하여 내열성이 우수하고, 스핀 코팅이 가능하기 때문에 표시소자의 대형화가 용이하다는 이점이 있다. 뿐만 아니라 고분자 유기화합물은 다양하고 적절한 치환기를 도입함으로써 가공성의 향상 및 다양한 색을 표현할 수 있다는 이점을 가지고 있다.

<10> 종래 일반적으로 유기 EL 소자의 발광층에 사용되는 고분자의 재료는 폴리 플루오렌 유도체, 폴리티오펜 유도체 등이 있다. 이중 폴리 플루오렌 유도체의 경우 높은 열 안정성, 높은 양자효율성을 가지고 있으므로 현재 가장 많은 연구가 되고 있는 화합물이다. 그러나 폴리 플루오렌 유도체들은 지금 까지 녹색, 청색, 적색 등 삼원색의 빛을 방출하는 것에 관하여 주로 연구 개발이 이루어져 왔으나, 황색의 빛을 발생시키는 것에 관해서는 아직까지 활발한 연구 개발이 진행되지 않고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

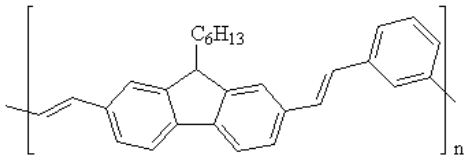
<11> 이에 본 발명은 유기 EL 디스플레이용 유기 EL 소자의 발광매체에 적용시 형광효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 황색 파장의 빛을 얻을 수 있는 신규한 황색 발광 화합물을 제공하는데 목적이 있다.

<12> 아울러 본 발명은 발광매체에 상기 황색 발광 화합물을 포함하는 유기 EL 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<13> 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 황색 발광 화합물을 제공한다.

화학식 1

<14> 

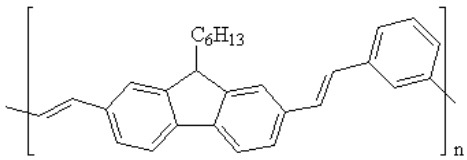
<15> 상기 화학식 1에서 n은 2~20 의 정수이다.

<16> 또한 본 발명은 정공 주입 전극인 양극, 전자 주입 전극인 음극 및 상기 양극과 음극사이에 형성된 발광 매체를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 발광 매체가 상기 화학식 1의 황색 발광 화합물을 포함함을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

<17> 이하 본 발명을 좀 더 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<18> 본 발명에 따른 황색 발광화합물은 아래의 화학식 1에서 보는 바와 같이 플루오렌 유도체 화합물로서, 9-모노-헥실-2,7-플루오렌디비닐렌-알트-메타-페닐렌(9-mono-hexyl-2,7-fluorenedivinylene-alt-meta-phenylene)이 반복되는 구조를 갖는다.

<19> <화학식 1>

<20> 

<21> 상기 화학식 1에서 n은 n은 2 ~ 20의 정수이다.

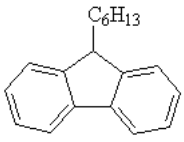
<22> 이러한 구조의 화합물은 주사슬의 플루오렌 화합물의 9번 위치에 존재하는 헥실기를 가지고 있으며, 황색발광 특성을 가지면서도 우수한 색순도, 휘도 및 고효율의 발광특성을 나타낸다.

<23> 바람직하게는 화학식 1에 n은 n은 2~5의 정수를 갖는 것이 좋은데, 이것은 n값이 2~5인 경우 열적 안정성이 우수하기 때문이다.

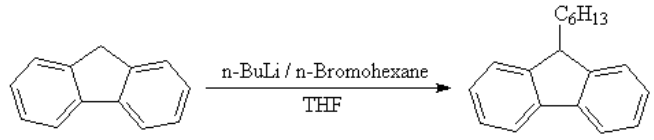
<24> 상기 화학식 1의 화합물은 다음과 같은 본 발명에 따른 방법을 적용하면 용이하게 제조할 수 있다.

<25> 화학식 1의 화합물은 반응식 1에서와 같이 플루오렌을 THF 용매와 n-부틸리튬(n-BuLi) 촉매하에서 n-브로모헥산(n-Bromohexane)과 반응시켜 화학식 2로 표현되는 중간체를 얻는 제1단계와, 상기 제1 단계에서 얻어진 화학식 2의 중간체를 반응식 2와 같이 파라포름알데히드(para-formaldehyde) 및 HBr과 환류반응시켜 화학식 3으로 표현되는 중간체를 얻는 제2단계, 상기 제2단계에서 얻어진 화학식 3의 중간체를 반응식 3에서와 같이 DMF 용매하에서 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)과 환류반응시켜 화학식 4의 중간체를 얻는 제3단계, 및 상기 제3단계에서 얻어진 화학식 4의 중간체를 반응식 4에서와 같이 이소프탈디하이드(isophtaldehyde)과 에탄올과 클로로포름 용매 및 Na 촉매하에서 반응시켜 화학식 1의 화합물을 얻는 제4단계를 거치면 용이하게 제조될 수 있다.

화학식 2

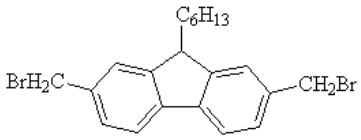
<26> 

반응식 1



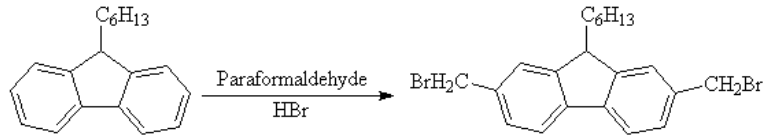
<27>

화학식 3



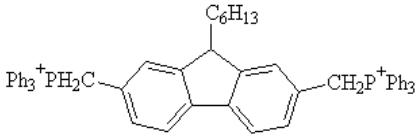
<28>

반응식 2



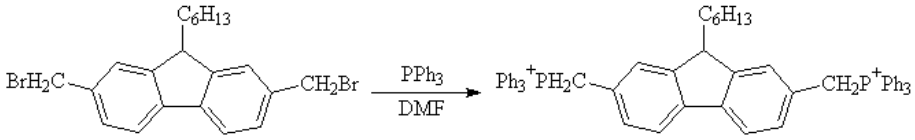
<29>

화학식 4



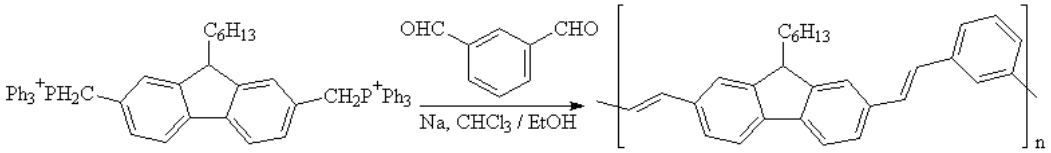
<30>

반응식 3



<31>

반응식 4



<32>

<33> 좀더 구체적으로 각 단계별 반응을 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

<34> 제 1단계는 반응식 1에서 보는 바와 같이 플루오렌을 THF 용매와 n-부틸리튬(n-BuLi) 촉매하에서 n-브로모헥산(n-Bromohexane)과 반응시켜 화학식 2로 표현되는 중간체를 얻는 단계이다.

<35> 이때, 제1단계의 반응은 통상의 사구 플라스크와 같은 반응용기에서 이루어질 수 있는데, 반응용기에 플루오렌과 THF를 넣은 후 -78℃로 냉각하고, 여기에 n-BuLi을 서서히 적가하고 약 20분간 교반한 다음 n-브로모헥산을 가하고 상온에서 4시간 동안 교반하여 반응시키면 된다.

<36> 반응 후에는 과량의 물을 첨가하여 반응을 종료시킨 다음 에테르로 유기층을 추출하고, 추출된 유기층은 무수 황산 마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하면 화학식 2로 표현되는 중간체인 노란색 오일 형태의 생성

물을 얻을 수 있다.

<37> 제2단계는 상기 제1단계에서 얻어진 화학식 2의 중간체를 반응식 2와 같이 파라포름알데히드(para-formaldehyde) 및 HBr과 환류반응시켜 화학식 3으로 표현되는 중간체를 얻는 단계이다.

<38> 여기서 제2단계 반응은 통상의 환류 콘덴서가 부착된 사구 둥근 플라스크와 같은 반응용기에서 진행될 수 있는데, 반응용기에 제1단계에서 얻어진 화학식 2의 중간체와 파라포름알데히드, HBr를 넣고 60℃에서 24시간동안 환류시킴으로서 반응이 이루어진다. 이때 본 발명에서는 반응에 소요되는 HBr의 첨가를 위해 30중량% HBr 초산용액과 48중량% HBr 수용액을 첨가하였다.

<39> 반응 후에는 차가운 물을 과량 첨가하여 반응을 종료한 후 중화시키게 되는데, 중화는 $NaHCO_3$를 첨가하여 시키면 되고, 중화 후에는 유기용제인 CH_2Cl_2로 유기층을 추출한다. 추출된 유기층은 무수 황산 마그네슘으로 건조 시키고 감압 하에서 용매를 제거한 다음, CH_2Cl_2와 헥산의 혼합 용리액 (CH_2Cl_2:n-hexane=1:10)으로 컬럼 크로마토그래피를 실시한 후 용리액을 제거하면 화학식 3으로 표현되는 중간체인 무색의 점성 액체를 얻을 수 있다.

<40> 제3단계는 상기 제2단계에서 얻어진 화학식 3의 중간체를 반응식 3에서와 같이 DMF 용매하에서 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)과 환류반응시켜 화학식 4의 중간체를 얻는 단계이다.

<41> 여기서 제3단계 반응 역시 통상의 환류 콘덴서가 부착된 사구 둥근 플라스크와 같은 반응용기에서 진행될 수 있는데, 반응용기에 제2단계에서 얻어진 화학식 3의 중간체와 트리페닐포스핀 및 DMF를 넣고 160℃에서 12시간 동안 환류시키면 반응이 이루어진다.

<42> 반응 후 냉각한 다음 재결정하면 화학식 4로 표현되는 중간체인 흰색의 결정을 얻을 수 있는데, 본 발명에서는 재결정을 위해 에테르를 서서히 적가하였다.

<43> 제4단계는 상기 제3단계에서 얻어진 화학식 4의 중간체를 반응식 4에서와 같이 이소프탈디하이드(isophtaldehyde)과 에탄올과 클로로포름 용매 및 Na 촉매하에서 반응시켜 화학식 1의 화합물을 얻는 단계이다.

<44> 제4단계의 반응은 통상의 사구 플라스크와 같은 반응용기에서 이루어질 수 있는데, 반응용기에 제3단계에서 얻어진 화학식 4의 중간체, 이소프탈디하이드, 에탄올 및 클로로포름을 넣고 잘 녹인 후 여기에 Na가 용해된 에탄올용액을 서서히 적가하면 무색의 용액이 서서히 노란색으로 변하면서 결정이 생성되는 반응이 이루어진다.

<45> 상온에서 12시간 동안 반응시켜 중합이 충분이 이루어지면 0.1몰의 염산용액을 가하여 반응을 종결시킨 다음 여과하고, 여과된 결정을 메탄올로 충분히 씻어주고 감압 진공 하에서 건조하면 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 화합물인 노란색 결정을 얻을 수 있다. 필요에 따라서는 얻어진 결정의 순도를 노높이기 위하여 속슬렛(Soxhlet)을 이용하여 한번 더 정제하는 것이 좋다.

<46> 이렇게 얻어지는 화학식 1의 화합물은 분자량이 768~7540 인 고분자로서 유기 EL 소자의 발광매체에 적용시 형광효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 황색 파장의 빛을 얻을 수 있는 신규한 황색 발광 화합물이다.

<47> 따라서 본 발명에서는 기판상에 형성된 것으로서 정공 주입 전극인 양극, 전자 주입 전극인 음극 및 상기 양극과 음극사이에 형성된 발광 매체를 포함하는 유기 전계 발광 소자에 있어서, 상기 발광 매체가 상기 화학식 1의 황색 발광 화합물을 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

<48> 여기서, 발광매체는 필요에 따라 전자를 수송하는 전자 수송층과, 정공을 수송하는 정공 수송층 및 빛을 발생시키는 발광층으로 나누어 질 수 있으며, 이경우 화학식 1의 화합물은 상기 전자 수송층, 정공 수송층 또는 발광층 중 적어도 1곳에 포함될 수 있으며, 바람직하게는 발광층에 포함되는 것이 좋다.

<49> 이러한 구성의 발광소자는 공지된 기술을 적용하면 기판상에 용이하게 형성할 수 있다.

<50> 이때 기판은 유기 전계 발광소자에서 사용되는 일반적인 기판을 사용하면 되는데, 예를 들어 투명 유리기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

<51> 이러한 기판 상에는 양극 형성용 물질을 코팅하여 양극을 형성하게 되는데, 양극 형성용 물질은 유기 전계 발광소자의 제조에 일반적으로 사용되는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO2), 산화아연(ZnO) 등이 사용될 수 있다.

<52> 양극 상부에는 정공 수송층이 진공증착 또는 스퍼터링에 의해 형성되며, 정공 수송층 형성 물질로는 당해 분야에서 널리 사용되는 (폴리(스티렌설포닉에시드)(PSS)층으로 도핑된 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)(PEDOT)이나

N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD)을 사용할 수 있다.

<53> 상기 정공 수송층의 상부에는 발광층이 스핀코팅, 잉크젯 프린팅 등의 방법으로 형성되는데, 발광층 형성시 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 유기 전계 발광고분자를 포함하도록 층을 형성하게 된다. 바람직하게는 본 발명에 따른 화학식 1로 표현되는 황색 발광 고분자 물질을 디클로로벤젠에 녹여 600rpm에서 스핀코팅하는 것이 좋다. 아울러 스핀코팅시에는 유기발광 고분자 중량과 용매의 중량비가 1.5% 되도록 하여 코팅하는 것이 좋다.

<54> 이때, 화학식 1로 표현되는 유기 전계 발광고분자를 사용하여 발광층 형성시 필요에 따라서는 다른 플루오렌계 고분자, 폴리페닐렌비닐렌계, 폴리파라페닐렌계 등의 통상의 발광층 형성용 고분자들과 혼합하여 사용할 수 있다.

<55> 발광층 상부에는 전자 수송층이 형성되는데, 진공증착 또는 스퍼터링에 의해 형성될 수 있으며, 전자 수송층 형성 물질로는 당해분야에서 널리 사용되는 알루미늄 트리하이드록시퀴놀린(aluminum trihydroxyquinoline; Alq3), 1,3,4-옥사디아졸 유도체인 PBD(2-(4-biphenylyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole), 퀴녹살린 유도체인 TPQ(1,3,4-tris[(3-penyl-6-trifluoromethyl)quinoxaline-2-yl] benzene) 및 트리아졸 유도체 등에서 선택된 것을 사용하면 된다.

<56> 전자 수송층 상부에는 음극 형성용 물질을 코팅하여 음극을 형성하게 되는데, 음극 형성용 물질은 유기 전계 발광 소자의 제조에 일반적으로 사용되는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 알루미늄(Al), Al:Li,Ba:Li, Ca:Li 등이 사용될 수 있다.

<57> 이때 필요에 따라서는 선택적으로는, 전자 수송층과 음극 사이에 진공증착 등의 방법으로 LiF(lithium fluoride) 층을 더 형성할 수 있으며, 이와 같이 LiF층이 더 형성될 경우 전자-정공의 결합확률을 증가시킬 수 있게 된다.

<58> 이하에서, 본 발명은 실시예를 참고로 자세히 설명될 것이다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 목적으로 예시된 것일 뿐, 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니며, 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 변형 및 변경이 가능하다는 것으로 이해되어야 할 것이다.

<59> <실시예 1> 화학식 1의 화합물 제조

<60> 1) 중간체 Mono-hexylfluorene(화학식 2)의 제조

<61> 사구 플라스크(500ml)에 Fluorene(10g, 60.16mmol)과 THF(220ml)를 넣은 후 -78℃로 냉각하고, n-BuLi(2.5M in hexane, 5.56ml, 60.16mmol)을 서서히 적가한 후 20분간 교반하였다. 반응기에 n-Bromohexane(9.93g, 60.16mmol)을 가하고 상온에서 4시간 동안 교반 하였다. 과량의 물을 첨가하여 반응을 종료한 후 에테르를 사용하여 3회 추출하였다. 추출한 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조 시키고, 용매를 감압 증류하여 노란색 오일 형태의 생성물을 얻었다(13.10g, 87%).

<62> 2) 중간체 2,7-Bis(bromomethyl)-9-mono-hexylfluorene(화학식 3)의 제조

<63> 환류 콘덴서가 부착된 사구 둥근 플라스크(1000ml)에 앞에서 제조한 화학식 2의 화합물(5g, 11.46mmol), para-formaldehyde(3.6g, 120mmol), 30중량% HBr 초산용액(45ml), 48중량% HBr 수용액(45ml)을 넣고 60℃에서 24시간동안 환류 시켰다. 차가운 물로 반응을 종료한 후, $NaHCO_3$ 로 씻고, CH_2Cl_2(150ml)로 3회 추출하였다. 유기층을 무수 황산 마그네슘으로 건조 시키고 감압 하에서 용매를 제거하였다. 혼합 용리액(CH_2Cl_2:n-hexane=1:10)으로 컬럼 크로마토그래피 처리하여 무색의 점성 있는 액체를 분리하였다(4.1g, 82%).

<64> 3) 중간체 2,7-bis(bromomethyl)-9-mono-hexylfluorene triphenyl- phosponium(화학식 4)의 합성

<65> 환류콘덴서가 부착된 사구플라스크(1000ml)에 앞에서 제조한 화학식 3의 화합물(7g, 16.05mmol), triphenylphosphine(8.85g, 33.75mmol), DMF(50ml)를 넣고 12시간동안 환류 시켰다. 냉각 후 반응물을 에테르(500ml)에 서서히 적가 하여, 흰색의 결정을 얻었다. 흰색의 결정을 여과한 후 에테르로 3회 씻어내고 건조시켜 흰색의 결정을 얻었다(10.02g, 78%).

<66> (4) 화학식 1의 화화합물 최종합성

<67> 잘 말린 둥근 사구 플라스크(500ml)에 앞에서 제조한 화학식 4의 화합물(2.36g, 2.96mmol), isophtaldehyde(0.4g, 2.96mmol), 에탄올(3 ml) 및 클로로포름(40ml)을 넣고 잘 녹인 후 여기에 Na(0.34g, 14.8mmol)이 용해된 에탄올 용액 (20ml)을 서서히 적가하였다. 적가 후 무색의 용액이 서서히 노란색으로 변하

면서 황색고분자의 결정화인 노란색 결정이 생성되었으며, 상온에서 12시간 동안 반응시킨 후 0.1몰의 염산용액 1ml를 가하여 반응을 종결시키고, 황색 고분자의 결정을 여과 한 후 메탄올로 3회 씻고 감압 진공 하에서 건조하여 노란색 결정을 얻었다. 얻어진 결정은 속슬렛(Soxhlet)을 이용하여 한번 더 정제하여 최종생성물(1.99g, 75%)를 얻었다.

<68> 이렇게 얻어진 화합물의 ^{1}H NMR($CDCl_3$)을 도 1에 나타내었으며, 도 1에서 확인 할 수 있는 바와 같이 제조된 화합물이 화학식 1의 화합물임을 알 수 있다.

<69> 본 발명에 따라 제조된 화합물 분말의 Excitation, Emission, Intensity 색 좌표를 하기 표 1에 나타내었으며, 하기 표 1에서 보는 바와 같이 합성된 분말은 Excitation 379.8nm와 Emission 556.6nm에서 CIE X 0.4325, CIE Y 0.5173 좌표값을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 따라서 황색발광 화합물임을 알 수 있다.

표 1

<70>

고정파장	CIE x	CIE y	SUM	λ max	지향성 파장	Purity(색순도)	Intensity
Excitation	0.1421	0.0883	116.9	379.8	471	90.3	8768
Emission	0.4325	0.5173	89.5	556.6	571	84.2	4566

<71> <실시예 2> 발광 EL 소자 제조

<72> 유리기판상에 ITO 전극을 형성한 다음, Baytron P EL을 ITO위에 완충 층으로 성막한 후, 그 위에 황색 발광 고분자 물질을 dichlorobenzene에 녹여 스핀코팅(1.5 %, 600 rpm)의 방법으로 300Å의 박막을 형성하였다. 황색 발광 유기 고분자 층위에 음전극으로 제 1전극은 LiF로 제2전극은 Al을 연속 진공 열 증착 하였다.

<73> 이렇게 형성된 소자에 10 V의 전압을 걸었을 때의 휘도와 색좌표를 도 2 및 도 3에 각각 나타내었으며, 도 2 및 도 3에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 화합물이 적용된 발광소자의 휘도는 383 cd/m^2 이고, 색 좌표는 (0.14, 0.43)임을 알 수 있다.

발명의 효과

<74> 상기에서 설명된 바와 같이 본 발명은 유기 전계 디스플레이에 사용되는 유기 전계 발광 소자에 사용할 경우 황색 파장의 빛을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 형광 효율을 높일 수 있는 황색 발광 화합물과, 상기 황색 발광 화합물을 제조하기 위한 방법 및 상기 황색 발광 화합물이 적용된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 유용한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

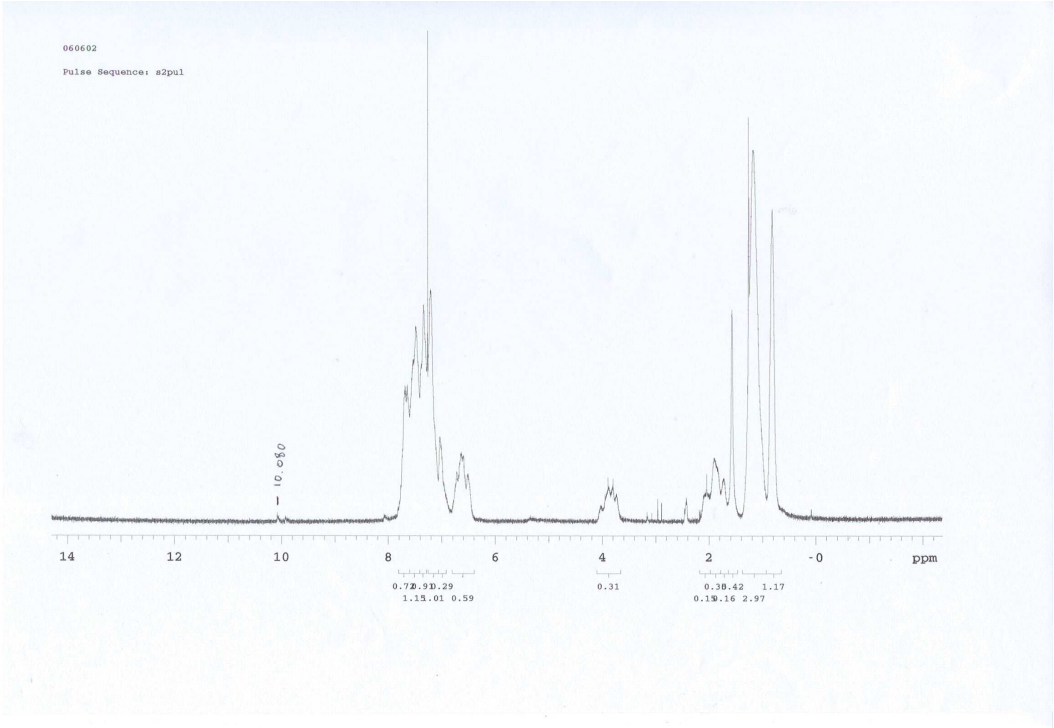
<1> 도 1은 본 발명에 따른 황색 발광 화합물의 NMR 결과를 나타낸 그래프이고,

<2> 도 2는 본 발명에 따른 황색 발광 화합물의 휘도를 나타낸 그래프이며,

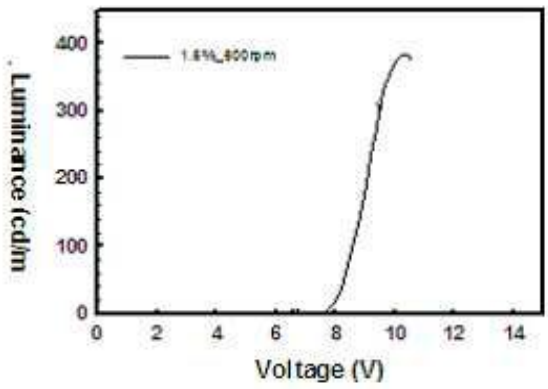
<3> 도 3은 본 발명에 따른 황색 발광 물질용 화합물의 색 좌표를 나타낸 그래프이다.

도면

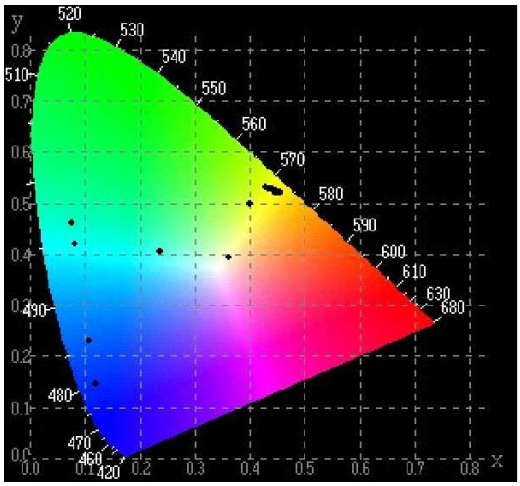
도면1


060602
Pulse Sequence: s2pul
14
12
10
8
6
4
2
-0
ppm

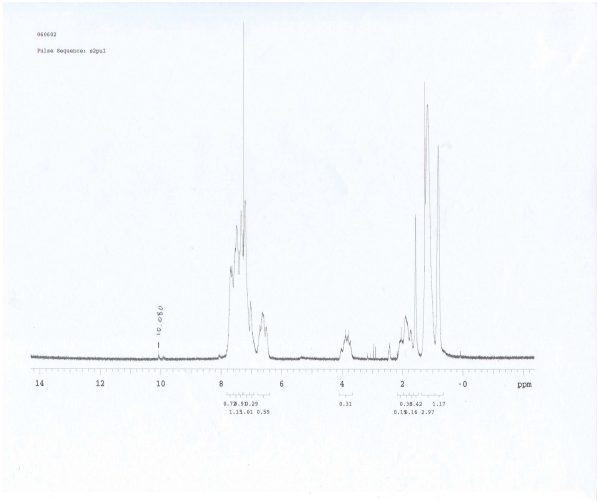
도면2


Luminance (cd/m
Voltage (V)
0
100
200
300
400
0
2
4
6
8
10
12
14

도면3


y
x
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
630
680
510
490
480
470
460
420
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8

专利名称(译)	黄色发光化合物和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020080010854A	公开(公告)日	2008-01-31
申请号	KR1020060071474	申请日	2006-07-28
[标]申请(专利权)人(译)	湖西UNIV学术合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	湖西学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	湖西学术合作		
[标]发明人	IHM DAE WOO 임대우 KIM SHI SURK 김시석 JEON HAK LIM 전학림		
发明人	임대우 김시석 전학림		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	CHO，董HYUN		
其他公开文献	KR100857010B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种黄色发光化合物，当用于有机场显示器中的有机电致发光器件时，该黄色发光化合物可以获得黄色波长的光并且可以提高荧光效率，和由以下通式（1）表示的黄色发光化合物： <> <式1> 在式1中，n是2至20的整数。