



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0009831
(43) 공개일자 2018년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0091260
(22) 출원일자 2016년07월19일
심사청구일자 2016년07월19일

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)
(주) 파마젠
충남 천안시 동남구 수신면 백자리 417
(72) 발명자
임춘우
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 308동 1702호(전민동, 엑스포아파트)
김태우
경기도 화성시 동탄문화센터로 39, 318동 501호(반송동, 동탄시범다운마을 포스코더샵)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

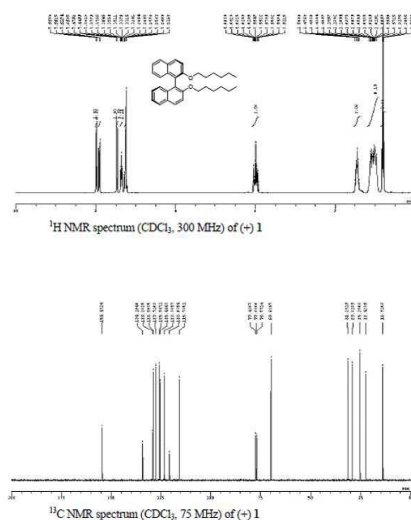
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 청색 형광 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기발광소자

(57) 요약

본 발명은 형광 유기발광소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제1전극, 상기 제1전극과 마주보는 제2전극; 및 상기 제1 및 제2전극 사이에 위치하는 유기박막층을 포함하는 유기발광소자로, 상기 유기박막층의 청색 형광체 조성물은 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자로 열적 안정성, 휘도, 효율, 전류 밀도 및 동작전압이 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/50 (2013.01)

C09K 2211/1011 (2013.01)

(72) 발명자

김영철

경기도 성남시 분당구 수내로 74, 102동 1104호(수내동, 양지마을금호1단지아파트)

안광현

서울특별시 서초구 서초대로74길 30, 501동 109호(서초동, 우성아파트)

신송이

충청북도 제천시 청풍면 청풍호로45길 8

천지현

충청북도 옥천군 안남면 안남로 942

임석태

충청남도 천안시 서북구 봉서산1길 35, 109동 801호(쌍용동, 천안동일하이빌아파트)

허정희

대전광역시 대덕구 신탄진로232번길 10, 1동 1002호(와동, 해맞이아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015N193

부처명 미래부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역주력산업육성기술개발

연구과제명 청색지연형광용 발광층 도판트 재료기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한남대학교 산학협력단

연구기간 2015.08.01 ~ 2016.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체는 하기 화합물 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물.

(+) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1,1'-바이나프탈렌.

청구항 3

제1전극, 상기 제1전극과 마주보는 제2전극; 및 상기 제1 및 제2전극 사이에 위치하는 유기박막층을 포함하는 유기발광소자로,

상기 유기박막층의 청색 형광체 조성물은 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물은 (+) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1,1'-바이나프탈렌로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 유기박막층이 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자.

청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 유기박막층이 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 청색 형광체 조성물은 유리전이온도가 140 내지 200℃이고, 열분해온도가 400 내지 480℃인 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 청색 형광체 조성물.

청구항 8

청구항 3에 있어서, 상기 유기박막층의 청색 형광체 조성물은 HOMO가 -5.18 내지 -5.19 eV이며, LUMO가 -1.49 내지 -1.61 eV인 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체는 스즈키-미야우라 커플링 반응으로 벤조[b]티오펜-2-브로닉 산을 치환한 물질인 것을 특징으로 하는 청색 형광체 조성물.

청구항 10

청구항 3에 있어서, 상기 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체는 스즈키-미야우라 커플링 반응으로 벤조[b]티오펜-2-브로닉 산을 치환한 물질인 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청색 형광 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 새로운 평판표시장치 중 하나인 유기발광소자는 액정표시장치(LCD)에 비해 시야각, 대조비 등이 우수하며, 별도의 백라이트가 필요하지 않아 경량 박형이 가능하며, 소비전력 측면에서도 유리하다. 또한, 직류저전압 구동이 가능하고, 응답속도가 빠르며, 특히 제조비용 측면에서도 저렴한 장점이 있다.

[0004] 특히, 유기 발광소자는 전자 주입 전극인 음극과, 정공 주입 전극인 양극 사이에 형성된 발광층에 전하를 주입 하면, 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 자발광소자이다. 이와 같은 유기발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 순차적으로 진공증착하여 형성한다.

[0005] 유기발광다이오드 표시장치는 자체 발광이 가능한 유기발광소자를 채용함에 따라 경량 박형이 가능할 뿐만 아니라 저전압 구동, 광시야각 및 빠른 응답속도와 같은 많은 장점을 가지고 있다. 따라서, 유기발광다이오드 표시장치는 차세대 디스플레이로서 급성장하고 있다.

[0006] 유기발광소자는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 유기발광층을 포함한다. 유기발광소자는 유기발광층에 음극과 양극을 통하여 각각 주입된 전자와 정공이 여기자를 형성하고, 상기 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 원리를 이용한다.

[0007] 발광 재료의 경우, 적색 발광 재료는 DCJTb, DCDDC, AAAP, DPP, BSN 등이 있으며 이 중 특히 BSN 유도체들은 높은 열 안정성을 가지며 높은 발광 효율과 좋은 색 좌표를 가진다. 적색 발광 재료에는 stilbene 계열이 많이 사용되는데 이는 합성이 비교적 용이하고, 형광 효율이 높기 때문에 많이 응용되는 구조이다.

[0008] 녹색 발광 재료는 Alq₃를 기본으로 하는 발광 재료가 많으며 이들 유도체 중 탄소 4번 위치에 methyl기 가 치환된 Alq₃(4-MAlq₃)가 가장 발광 효율이 높은 것으로 알려져 있다.

- [0009] 청색 발광 재료는 distyryl 유도체 화합물이다. 그 밖에 높은 PL 효율을 갖는 청색 발광 재료는 anthracene 유도체, pyrene 유도체, fluorene 유도체, styryl 유도체로 이뤄진 화합물들이 있다. 현재까지 알려진 청색 발광 재료는 보다 높은 PL 효율과 높은 색 순도를 갖는 것을 재료 개발이 요구되고 있다.
- [0010] 한편, 상기와 같은 문제점들에 대응하기 위한 다수의 공지된 문헌들을 살펴보면 아래와 같다.
- [0011] 한국공개특허 제2014-0083107호(2014.07.04)에서는 2,6-다이-테트라-부틸-9-다이벤조티오펜-10-나프탈렌(2,6-di-tert-butyl-9-dibenzothiopenyl-10-naphthalene)을 호스트로 하는 청색 형광 화합물 및 공정 압력(base pressure)이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO층 위에 DNTPD (700Å), NPD (300Å?), 제 1 호스트 (250Å) + 도펀트 DPAVB(4 %), Alq₃(350Å), LiF(5Å?), Al(1000Å)의 순서로 성막한 유기발광소자에 대하여 개시되어 있다.
- [0012] 한국공개특허 제2011-0120108호(2011.11.03)에서는 bis(3,5-diphenylbenz-1-yl)amine 및 N1,N1,N6,N6-tetra(3,5-diphenylbenzyl)pyrene-1,6-diamine의 청색 형광 화합물 및 공정압력이 1×10^{-6} torr가 되도록 한 후 상기 ITO층 위에 DNTPD 약 700Å, NPD 약 300Å, 호스트물질인 AND에 청색 형광 화합물을 도펀트로 약 4% 첨가하여 약 250Å, Alq₃ 약 350Å, LiF 약 5Å, Al 약 1000Å의 두께로 순차 적층한 유기발광소자에 대하여 개시되어 있다.
- [0013] Benmansour, H., et al., "Anthracene-containing binaphthol chromophores for light-emitting diode(LED) fabrication?", Adv Funct Mater 2003, 13, 883-886에서는 1,1 - binaphthyl을 기본 골격으로 하는 청색 발광 소재에 대한 연구가 기재되어 있다.
- [0014] He, Q. G., et al., "A hole-transporting material with controllable morphology containing binaphthyl and triphenylamine chromophores. Adv Funct Mater 2006, 16, 1343-1348에서도 1,1 -binaphthyl을 기본 골격으로 하는 청색 발광 소재에 대한 연구가 기재되어 있다.
- [0015] 천지현, "바이나프틸 유도체를 이용한 OLED의 청색 발광 재료 합성과 소자 장치 특성", 경희대학교 동서의학대학원 동서의과학과, 2016 석사논문에서도 1,1 - binaphthyl 을 기본 골격으로 하는 청색 발광 소재에 대한 연구가 기재되어 있다.
- [0016] 따라서, 열적 안정성, 휘도, 효율, 전류 밀도 및 동작전압이 우수한 바이나프틸 유도체를 이용한 거울상 이성질체 및/또는 라세믹 혼합물을 이용한 청색 형광 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 형광 유기발광소자에 대한 연구는 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2014-0083107호(2014.07.04)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2011-0120108호(2011.11.03)

비특허문헌

- [0018] (비특허문헌 0001) Benmansour, H., et al., "Anthracene-containing binaphthol chromophores for light-emitting diode(LED) fabrication?", Adv Funct Mater 2003, 13, 883-886
(비특허문헌 0002) He, Q. G., et al., "A hole-transporting material with controllable morphology containing binaphthyl and triphenylamine chromophores. Adv Funct Mater 2006, 16, 1343-1348
(비특허문헌 0003) 천지현, "바이나프틸 유도체를 이용한 OLED의 청색 발광 재료 합성과 소자 장치 특성", 경희대학교 동서의학대학원 동서의과학과, 2016 석사논문

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명은 열적 안정성, 휘도, 효율, 전류 밀도 및 동작전압이 우수한 바이나프틸 유도체를 이용한 거울상 이성질체 및/또는 라세믹 혼합물을 이용한 청색 형광 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 형광 유기발광소자를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물을 제공한다.
- [0022] 상기 상기 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체는 하기 화합물 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물은 (+) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1.1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1.1'-바이나프탈렌일 수 있다.
- [0023] 제1전극, 상기 제1전극과 마주보는 제2전극; 및 상기 제1 및 제2전극 사이에 위치하는 유기박막층을 포함하는 유기발광소자로, 상기 유기박막층의 청색 형광체 조성물은 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자를 제공한다.
- [0024] 상기 상기 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체 중 어느 하나인 청색 형광체 조성물은 (+) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (±) 2,2'-디헥실로시-1,1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라브로모-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디헥실로시-1.1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-하이드로시-1.1'-바이나프탈렌, (+) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1.1'-바이나프탈렌, (±) 4,4',6,6'-테트라벤조티오펜-2,2'-디메토시-1.1'-바이나프탈렌로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자일 수 있다.
- [0025] 상기 유기박막층이 발광층, 전자수송층, 전자주입층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0026] 상기 유기박막층이 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0027] 상기 청색 형광체 조성물은 유리전이온도가 140 내지 200이고, 열분해온도가 400 내지 480인 조성물을 함유할 수 있다.
- [0028] 상기 유기박막층의 청색 형광체 조성물은 가우시안 프로그램으로 계산된 HOMO가 -5.18 내지 -5.19 eV이며, LUMO가 -1.49 내지 -1.61 eV인 물질을 함유할 수 있다.
- [0029] 상기 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체는 스즈키-미야우라 커플링 반응으로 벤조[b]티오펜-2-브로닉 산을 치환한 물질일 수 있다.
- [0030] 상기 바이나프틸 유도체의 라세믹 혼합물 또는 거울상 이성질체는 스즈키-미야우라 커플링 반응으로 벤조[b]티오펜-2-브로닉 산을 치환한 물질인 것을 특징으로 하는 형광 유기발광소자일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 청색 형광 화합물은 높은 열 안정성을 갖는 효과가 있다.
- [0033] 또한, 상기 청색 형광 화합물을 포함하는 유기발광소자는 열적 안정성, 휘도, 효율, 전류 밀도 및 동작전압이

우수한 효과가 있다.

[0034] 또한, 상기 청색 형광 화합물을 포함하는 유기발광소자는 소비전력이 절감되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)1 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR spectrum 이다.

도 2는 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)2 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR spectrum 이다.

도 3은 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)3 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR spectrum 이다.

도 4는 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)4 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR spectrum 이다.

도 5는 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)5 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR spectrum 이다.

도 6은 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)3 및 (±)3 MS spectrum 이다.

도 7은 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 (+)5 및 (±)5 MS spectrum 이다.

도 8은 본 발명의 일 합성예인 청색 형광 조성물의 광학적 특성 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예인 형광 유기발광소자의 CV 스펙트럼 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예인 형광 유기발광소자의 전계발광 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은 바이나프틸 유도체를 이용한 거울상 이성질체 및/또는 라세믹 혼합물을 이용한 청색 형광 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 형광 유기발광소자에 관한 것이다.

[0038] 이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0039] 본 발명에 따른 청색 형광 조성물은 이성질체 중 서로 겹쳐지지 않으며 거울상의 구조를 갖는 물질인 거울상 이성질체(enantiomer)로서 거울상 이성질체는 동일한 화학적, 물리적 성질을 갖지만 3차원적으로 분자 비대칭성(chirality)을 가지고 있어 광학적으로 활성(optically active)을 띄고 있다. 이러한 특성으로 거울상 이성질체들은 편광면을 서로 반대 방향으로 회전 시키는데, 시계 방향으로 회전하면(+)로, 시계 반대방향으로 회전하면(±)로 표시한다. 거울상 이성질체들이 동일하게 혼합되어 있는 경우를 라세믹 혼합물(racemate)이라고 하며, 이들은 서로 편광을 상쇄하기 때문에 광학적으로는 비활성을 나타낸다.

[0040] 본 발명에서 사용한 1,1-binaphthyl을 골격으로 하고 있는 분자 또한 이러한 거울상 이성질체의 성질을 갖고 있으나 보통의 분자 비대칭성을 갖는 분자들과는 달리 입체중심(stereo center)을 가지고 있지 않고 분자 비대칭성 축을 가지고 있다. 1,1-Binaphthyl분자는 naphthalene을 연결하는 단일 결합(C2-C2')의 자유로운 회전을 치환된 benzo[b]thiophene 분자가 방해하여, 축 방향의 분자 비대칭성을 갖는다. 또한, binaphthyl골격은 PAH에 해당되는 분자로 π 오비탈을 다량 보유하고 있기 때문에 분자들간의 상호작용에서 독특한 특성을 나타낸다. PAH 분자들은 두 가지의 분자간 상호작용을 가지고 있으며, 첫 번째 특성으로는 한 PAH π 오비탈과 다른 PAH 분자의 π 오비탈 사이에서 생기는 π - π 적층 상호작용이 있다. 두 번째 특성으로는, PAH 분자의 π 오비탈과 다른 PAH 분자의 C-H 결합과의 상호작용인 C-H $\cdots\pi$ 상호작용 또는 하이퍼콘주게이션이 있다. 이러한 분자간 상호작용에 의한 분자간 궤도 겹침은 전하 이동에 큰 영향을 미친다. 분자간 상호작용이 강하면 분자간 궤도 겹침이 많아져 박막을 제작할 때 부피가 감소하게 된다. 박막의 부피가 감소 되면 분자간의 밀도가 높아지며 전하의 이동도가 증가하게 된다. 분자간의 거리에 의해 전하 이동 속도는 지수적으로 영향을 받게 되는데, 한 분자의 전하가 옆의 분자로 이동할 때 분자간 거리가 짧으면 전하는 지수적으로 빠른 속도로 이동한다. 실제로 분자간 궤도 겹침은 분자의 정렬에 영향을 주기 때문에 소자를 제작할 때 중요한 변수가 된다.

[0041] 따라서 본 발명에서 사용한 binaphthyl 유도체의 라세믹 혼합물과 거울상 이성질체는 서로 다른 형태로 패킹(packing)이 형성 되어 각각의 전하 이동도를 가질 것이다. 라세믹 혼합물은 편광면의 회전이 다른 분자들로 반 반 섞여 있어 분자간 궤도 겹침이 줄어 전하 이동도는 낮아진다. 반대로 편광면의 회전이 같은 방향의 분자들로

만 존재하는 거울상 이성질체는 분자 간 거리를 감소시키고, 거리에 의존적인 π 궤도 겹침이 증가하여 전하 이동도가 증가 할 것이다. 전하 이동도는 소자 제작 후 볼 수 있는 특성이며, 전하 이동도의 증감에 따라 구동 전압이 변한다. 구동 전압이 낮을수록 전하 이동도는 높다고 할 수 있다.

[0042]

(+) 1,1'-Bi-2-naphthol을 골격으로 1-bromohexane을 사용하여 알킬화 반응을 통한 (+) 2,2'-dihexyloxy-1,1'-binaphthalene (이하 '(+)1')을 98 % 수득율로 합성하였다. 그리고 화합물 (+)1을 acetic acid 내에서 Br_2 을 이용하여 브롬화 반응이 일어나 binaphthalene의 4곳에 치환 된 (+) 4,4', 6,6'-tetrabromo-2,2'-dihexyloxy-1,1'-binaphthalene (이하 '(+)2')을 71 % 수득율로 얻었다. 이후 화합물 (+)2와 benzo[b]thiophene -2-boronic acid, 팔라듐 촉매를 사용하여 Suzuki-Miyaura 탄소 - 커플링 반응을 통해 (+) 4,4'6,6'-tetrabenzothiophenyl-2,2'-hexyloxy-1,1'-binaphthalene (이하 '(+)3')을 86% 수득율로 합성하였다. (+)3를 CH_2Cl_2 및 BBr_3 를 사용하여 hexyl기를 제거하고 (+) 4,4', 6,6'-Tetrabenzothiophenyl-2,2'-hydroxy-1,1'-binaphthalene (이하 '(+)4')를 합성하였다. (+)4를 DMF, K_2CO_3 , CH_3I 를 사용해 메틸화 반응을 통하여 최종 물질인 (+) 4,4', 6,6'-tetrabenzothiophenyl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthalene (이하 '(+)5')을 80 % 수득율로 합성 하였다. 위와 같은 방법으로 라세믹 혼합물 (($\pm$) 1~5)을 합성하였다.

[0043]

상기 합성 조성물에 대하여 JEOL사의 JNM-AL300을 이용하여 용액은 $CDCl_3$ 을 사용하여 시료를 용해시켜 실온에서 1H 과 ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정하였다. 도 1 내지 도 5 거울상 이성질체 합성 조성물을 확인할 수 있다. 또한, FAB+ MS (Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry) 분석법으로 합성 조성물을 분석하였으며, JEOL사의 JMS-600W, JMS-700 기기를 사용하였다. 도 6 및 도 7에 거울상 이성질체인 (+)3 및 (+)5, 라세믹 혼합물인 ($\pm$)3 및 ($\pm$)5의 MS spectrum을 확인할 수 있다.

[0044]

상기 합성 조성물의 광학적 특성을 측정하기 위하여 UV -vis 측정기는 JASCO JASCOJASCO사의 V-560을 이용하여 측정하였으며, 용액의 경우 MC, THF 또는 2-MeTHF를 사용하여 1 mM로 시료를 용해시켰고 측정용기는 quartz cuvette (Quartz SUPRASIL 105B -QS)으로 길이는 1cm로 된 셀에 묶힌 용액을 농도 별로 담아 200 ~ 800nm까지 측정하였다. 그리고 박막(film)의 경우에는 quartz glass에 유기물질을 용매 MC에 녹여 농도 별 spin coating하여 200 ~ 800 nm까지 측정하였다. 광 발광 분석 (PL; photoluminescence) 스펙트럼 측정기는 Shimadzu사의 RF5301PC를 이용하여 측정하였으며, 용액의 경우 MC, THF 또는 2-MeTHF를 사용하여 1mM로 시료를 용해시켰으며 측정용기는 quartz cuvette (Quartz SUPRASIL 105B -QS)으로 길이는 1cm로 된 셀에 묶힌 용액을 농도 별로 담아 측정하였다. 그리고 박막의 경우에는 quartz glass에 유기물질을 용매 MC에 녹여 농도 별 spin coating 하여 측정하였다. 양자 효율은 흡수된 광자의 수에 대한 방출된 광자의 수로 나타내며 특정한 물질의 양자효율을 결정하기 위한 간편한 방법 중의 하나는 기준물질과 양자효율을 비교하고 청색 발광 물질의 양자효율을 결정하기 위하여 기준물질로 사용되는 9,10-diphenyl anthracene (DPA)의 양자 효율은 $\Phi_{ST} = 0.90$ 이며 이것은 295K의 온도에서 용매 MC를 사용한 값이다. 기준 물질의 양자효율을 이용하여 미지시료의 양자효율은 아래의 식을 이용하여 계산하였고 식에서 Grad는 UV -vis 흡광계기와 PL 세기 또는 면적을 농도 별로 통합하여 만든 그래프를 통해 얻을 수 있다.

$$\Phi_X = \Phi_{ST} \left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{n_X^2}{n_{ST}^2} \right)$$

ST : 기준물질 (Standard)

X : 분석시료

Φ : 양자 효율

n : 용매 굴절률

Grad : 기울기 (Gradient)

[0045]

[0046]

스펙트럼의 onset 파장을 사용해 사용해 E_g 을 구하는 구하는 경우 아래의 식을 사용하여 λ_{onset} 으로 E_g 을 구하였으며 4가지 화합물((+)3, ($\pm$)3, (+)5, ($\pm$)5)은 각각 2.95, 2.97, 3.00, 2.89 eV 을 가진다.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{\text{onset}}} \text{ (eV)}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$$

$$J = 6.242 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$c = 3 \times 10^{17} \text{ nm/sec}$$

[0047]

[0048]

4가지 화합물의 광학 실험은 용매 CH_2Cl_2 에 각각 용해시켜 1mM 저장용액 (stock solution)을 만들어 묽힌 용액으로 실험으로 결과를 얻었으며 4가지 화합물을 농도에 따라 10, 5, 3, 1, 0.3, 0.1 μM 의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 4가지 화합물을 농도별로 측정하여 물질의 흡광 계수를 비어 -람베르트 법칙을 이용하여 구하였으며, 흡광 계수는 측정된 흡광도 및 물 농도, 측정기구의 cuvette 길이에 의해 결정된다.

$$A = C \epsilon \ell$$

< 비어 - 란베르트 법칙 >

A = 흡광도

C = 물 농도 (M)

ϵ = 물질 고유의 흡광계수 ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)

ℓ = cuvette의 길이 (cm)

[0049]

[0050]

측정한 화합물의 흡수 스펙트럼에서 최대 흡수 파장 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$)은 4가지 화합물 모두 308nm에서 나타났다. 따라서 PL 스펙트럼에서 excitation 파장을 308nm로 설정했다. 흡광도는 농도가 증가할수록 일정하게 증가하였으며, 이를 이용한 흡광계수는 기울기로 알 수 있으며 약 10^5 의 일정한 값을 가지며 앞서 구한 최대 흡수 스펙트럼 파장 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}=308\text{nm}$)을 excitation 파장으로 이용해 PL 스펙트럼을 측정하였고 PL 스펙트럼은 시료에 단일 파장의 빛으로 여기(excitation)시켰을 때 방출되는 화합물의 발광 스펙트럼을 확인 할 수 있는 측정방법으로, 외부에서 조사된 자외선 파장의 빛 에너지를 흡수하여 검출기가 발광 파장을 측정하여 물질의 발광 스펙트럼을 확인할 수 있으며 PL 스펙트럼을 측정할 때에는 흡수 스펙트럼을 측정할 때보다 5 ~ 10배 묽은 농도로 측정해야 한다. 그 이유로는 발광된 빛 에너지가 짙은 농도에서 다시 분자에 흡수될 수 있으며, 또 PL 스펙트럼 분석기기의 측정치 제한점을 맞추기 위함이며 4가지 화합물 모두 약 447nm의 최대 PL 스펙트럼 파장($\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$)을 가진다. 최대 PL 스펙트럼 파장이 450nm 에 가까울수록 청색을 띄는 물질로, 4가지 화합물은 이에 적합한 파장을 가지므로 청색 발광 물질에 이용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0051]

흡수 스펙트럼과 활용한 형광 양자 효율(Φ_{PL})은 흡수된 광자의 수에 대한 방출된 광자의 수로 나타낼 수 있으며 특정한 물질의 양자 효율을 결정하기 위한 간편한 방법 중의 하나는 기준 물질과 양자효율을 비교하는 것으로 청색 발광 물질의 양자효율을 결정하기 위하여 기준 물질로 사용되는 DPA (9,10 -diphenyl anthracene)는 295K의 온도에서 용매 CH_2Cl_2 를 사용 하였을 때 양자 효율 Φ_{ST} 는 0.90을 가지며 농도 점은 3개 이상을 측정해야 정확한 값을 구할 수 있기에 총 6개의 농도를 설정하여 측정하였으며 3개의 농도를 선택하여 형광 양자 효율을 구했으며 형광 양자 효율을 구할 때에는 흡광도 및 PL 스펙트럼의 세기 또는 면적이 필요하며 표 1에서 볼 수 있듯이 DPA의 양자효율과 비교하여 4가지 화합물의 양자 효율을 구하였을 때 각각 0.14, 0.14, 0.15, 0.17 의 값을 가진다.

[0052] 표 1. 형광 조성물의 양자 효율

	Concentration (μM)	Absorbance ^a	Emission area ^b	Grad ^c	Φ
DPA	0.10	0.0016	555.06	301820 ($R^2 = 0.996$)	$\Phi_{\text{ST}} = 0.90$
	0.30	0.00415	1599.708		
	1.0	0.01476	4620.264		
(±) 3	0.10	0.01974	957.198	46338 ($R^2 = 0.999$)	$\Phi_{\text{f}} = 0.14$
	0.30	0.04134	1936.812		
	1.0	0.12593	5870.826		
(+) 3	0.10	0.01738	765.99	47759 ($R^2 = 0.996$)	$\Phi_{\text{f}} = 0.14$
	0.30	0.03971	2146.865		
	1.0	0.11836	5687.248		
(±) 5	0.10	0.01392	843.786	51693 ($R^2 = 0.997$)	$\Phi_{\text{f}} = 0.15$
	0.30	0.03723	1913.438		
	1.0	0.11695	5831.655		
(+) 5	0.10	0.0213	666.766	55706 ($R^2 = 0.999$)	$\Phi_{\text{f}} = 0.17$
	0.30	0.04084	1942.707		
	1.0	0.11433	5909.845		

[0053]

[0055] 합성 조성물의 열역학 특성을 확인하기 위하여 시차주사열량계 (DSC; Differential Scanning Calorimeter)는 TA Q-1000을 이용하여 측정하였고 실험 조건은 대기압에서 N₂ 환경을 만들어 주고 40℃부터 400℃까지 분당 10℃씩 승온하며 측정하였다. 열중량 분석 (TGA; Thermogravimetric Analysis) TA Q5000 IR을 이용하여 측정하였으며 실험 조건은 대기압에서 N₂ 환경을 만들어주고 실온부터 600℃까지 분당 10℃씩 승온시켰다.

[0056] DSC에서 유리전이 온도 (T_g , glass transition temperature), 용융점 (T_m , melting temperature), 결정화 온도 (T_c , crystallization temperature), 상(phase)변화, 제품 안정성 및 산화 안정성(oxidation stability)을 측정할 수 있다. 질량변화를 통해 분해 온도 (T_d , decomposition temperatures), 승화, 환원, 탈착(heat of desorption), 흡수(heat of adsorption), 증발 (heat of vaporization)과 같은 현상을 측정할 수 있으며 표 2에서는 5% weight loss에 해당하는 온도를 분해 온도 T_d 라 표기 되며 (±)3, (+)3, (±)5, (+)5의 열분해 온도 T_d 값은 각각 421, 423, 458, 458℃의 값을 가져 소자를 제작하기에 충분한 열 안정성을 가지며 DSC 곡선에서는 유리전이온도 T_g 및 용융점 T_m 은 알 수 있었으나, 결정화 온도 T_c 는 나타나지 않았다.

[0057] 표 2. 합성 조성물의 열적 특성

	T_g (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)	ΔH_{fusion} (kJ/mol)
(±) 3	159	167	421	64
(+) 3	149	155	423	22
(±) 5	190	209	458	8.4
(+) 5	190	228	458	33

[0058]

[0059] 표 2는 열역학 분석을 통해 알 수 있는 열적 특성을 정리했으며, 라세믹 혼합물과 거울상 이성질체의 차이점은 T_m 과 용해열 (ΔH_{fusion})에서 찾을 수 있다. (+)3과 (±)3의 경우 T_m 은 라세믹 혼합물이 거울상 이성질체에 비해 12℃높게 나왔으며, ΔH_{fusion} 도 42kJ/mol 많은 열 에너지를 필요로 했으며 5는 3과는 다르게 T_m 이 거울상 이성질체가 라세믹 혼합물에 비해 19℃ 높았으며, ΔH_{fusion} 도 약 25 kJ/mol 높게 나타나 4가지 화합물 모두 열적 안정성은 뛰어나다는 것을 확인 하였고, T_g 는 3보다 5가 30℃이상의 높은 온도인 190℃를 가져 열역학적으로 더 안

정적이라 할 수 있다.

[0060] 합성 조성물의 전기 화학적 특성은 이론적 에너지 계산(Theoretical calculation)을 적용하여 가우시안 (Gaussian) 프로그램으로 분자구조의 오비탈 모양 및 에너지를 계산하였으며, 밀도범함수 이론 (DFT; Density Functional Theory)에 의해 가우시안 프로그램 B3LYP/6-31G basis set으로 가상 진공상태에서 계산하였다. 순 환전류전압법 (CV; Cyclic voltammetry)로 전기분해 방식을 사용하는 CV를 이용하여 물질의 HOMO 값을 측정하였고 측정에 사용한 장비는 Digi-Ivy (USA)Ivy 사의 모델 DY2300을 사용하였으며, 측정에 사용된 전극으로는 counter 전극으로 백금을 사용하였고, working 전극으로 GC 전극 1mm를 사용하였으며, reference 전극으로 Ag/AgCl(3M AgNO₃ in acetonitrile)를 사용하였다. Supporting전극은 0.1M tetrabutylammonium hexafluorophosphate으로 시료는 용매 acetonitrile을 이용하여 2mM로 측정하였고 HOMO 값은 아래와 같은 식으로 구하였다.

[0061]
$$\text{HOMO (eV)} = -4.8 - (E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{Ferrocene}))$$

[0062] 라세믹 혼합물은 2개의 서로 다른 방향의 분자 뒤틀림이며, 거울상 이성질체는 같은 방향의 한 가지 분자 뒤틀림을 가지며 이로 인한 두 물질의 고체 상태에서 광학 성질을 확인했고 박막 형태로 분자를 패킹하였을 때 적층되는 형태가 달라 흡수 스펙트럼 및 PL 스펙트럼에서의 강도가 차이가 있으며 앞선 3에 비해 5이 열역학적으로 안정적이며, 용액 상태에서의 광학 성질은 별 차이를 보이지 않아 박막코팅 및 광학 실험은 5에 대해서만 실행하였고 표 3를 보면 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼의 박막은 서로 다른 농도로 코팅시켰으며, 농도를 1cm²의 quartz glass에 용액 400 μL를 떨어뜨려 스핀 코팅시켰다. 도 8을 보면 거울상 이성질체가 라세믹 혼합물에 비해 흡수 스펙트럼의 세기가 높고 나온 것을 확인할 수 있는데 여기서 거울상 이성질체의 분자가 더 촘촘히 적층되어 코팅되었음을 알 수 있다. 도 8의 (d)는 용액상태와 박막상태에서의 PL 스펙트럼을 비교했는데 약 10nm 정도 적색 파장으로 이동했다.

[0063] 가우시안 프로그램을 통해 분자의 HOMO, LUMO 및 오비탈 등을 계산하였고 진공상태에서 분자 레벨에서의 계산이기 때문에, 라세믹 혼합물과 거울상 이성질체를 구분하지 않고 분자의 최적화 에너지 분포를 계산하였다. 3과 5은 공통적으로 binaphthalene 골격에 HOMO, LUMO 에너지가 밀집되어 있으며 HOMO 에너지는 6,6' 위치에 치환된 benzo[b]thiophene에 더 많이 위치하며, LUMO 에너지는 4,4' 위치에 치환된 benzo[b]thiophene에 더 많이 위치하고 있다. 가우시안 프로그램 계산 결과 3과 5의 HOMO 에너지는 각각 -5.185, -5.191 eV 의 값을 가지며, LUMO 에너지는 각각 -1.485, 1.485, -1.607 eV 1.607 eV 의 값을 가진다. 각각 계산 된 HOMO, LUMO 값을 이용하여 밴드 갭을 구하면 3.700, 3.584 eV가 된다.

[0064] 실제 HOMO, LUMO 및 밴드 갭은 전기화학적 실험으로 측정 할 수 있으며, 본 발명에서는 CV를 사용해 측정하였고 CV는 전기분해 방식으로 물질의 산화, 환원반응을 이용하여 분자의 HOMO, LUMO를 측정하였다. 도 9에서는 (±) 5의 CV를 측정하였으며, 산화반응에 의한 HOMO 에너지 -5.7eV를 측정되었고 UV-vis 실험에서 얻은 E_g를 이용하여 LUMO 에너지를 -2.7eV로 예상하였다.

[0065] (합성예 1)

[0066] (+) 1,1'-bi-2-naphthol (5.0 g, 17 mmol)을 acetonitrile 100 mL 에 넣은 반응액에 1-bromohexane (7.4 mL, 52 mmol)과 K₂CO₃ (12.0 g, 87 mmol)를 넣고 20 시간 동안 교반 환류 시켰다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 EA 로 추출한 다음 무수 MgSO₄로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 얻어진 물질을 가지고 hexane으로 관 크로마토그래피으로 분리 정제하여 (+) 2,2'-Dihexyloxy-1,1'- binaphthalene (+) 1를 얻었다 (7.9 g, 99%)

[0067] (합성예 2)

[0068] 합성예 1과 같은 방법으로 합성하여 (±) 1,1'-bi-2-naphthol (6.0 g, 21 mmol)을 사용한 결과 (±) 2,2'-Dihexyloxy-1,1'- binaphthalene (±) 1을 9.5 g, 99% 얻었다.

[0069] (합성예 3)

[0070] (+) 1 (4.0 g, 8.8 mmol)을 AcOH 100 mL 에 넣어 녹인 후 실온에서 Br₂ (3.6 mL, 70 mmol)를 30 분 동안 천천히 부가하며 교반하고 20 시간 동안 반응시킨다. 반응 완료 후 반응액에 과량으로 첨가된 Br₂ 의 반응을 종결

시키기 위해 Na_2SO_3 를 넣고 EA 로 추출한 다음 무수 MgSO_4 로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 얻어진 물질을 가지고 hexane 을 통해 관 크로마토그래피로 분리 정제하여 (+) 4,4',6,6'-tetrabromo-2,2'-dihexyloxy -1,1'- binaphthalene (+) 2 를 얻었다 (3.3 g, 50%).

[0071] (합성예 4)

[0072] 합성예 3과 같은 방법으로 합성하여 (±) 1 (4.0 g, 8.8 mmol)사용한 결과 (±) 4,4',6,6'-tetrabromo-2,2'-dihexyloxy -1,1'- binaphthalene (±) 2 을 4.8 g, 71% 얻었다.

[0073] (합성예 5)

[0074] (+) 2 (0.9 g, 1.2 mmol)를 THF 3mL 에 녹인 후 benzothien-2-ylboronic acid (1.3 g, 7.0 mmol)과 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (72 mg, 6.2 mol%)을 반응용액에 넣고 물 1ml 에 K_2CO_3 (0.50 g, 3.6 mmol)을 녹인 수용액을 첨가하여 microwave 를 통해 반응시킨다. 반응조건은 temperature 120 °C, initial setting power 20 W, medium stirring, closed vessel mode 로 2 시간 반응시킨다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣고 CH_2Cl_2 로 추출한 다음 무수 MgSO_4 로 수분을 제거한 후 필터하고 감압농축하였다. 얻어진 물질을 가지고 hexane: CH_2Cl_2 = 5:1 조건으로 관 크로마토그래피로 분리 정제하여 (+) 4,4',6,6'-Tetrabenzothiophenyl-2,2'-hexyloxy-1,1'- binaphthalene (+) 3 를 얻었다 (0.6 g, 52%).

[0075] (합성예 6)

[0076] 합성예 5와 같은 방법으로 합성하였으며 처음시료 (±) 2는 (1.0 g, 1.3 mmol) 사용한 결과 (±) 4,4',6,6'-Tetrabenzothiophenyl-2,2'-hexyloxy-1,1'- binaphthalene (±) 3을 얻었다 (1.1 g, 86%).

[0077] (합성예 7)

[0078] (+) 3 (1.2 g, 1.2 mmol)을 CH_2Cl_2 40 mL 에 녹인 후 온도를 0 °C 로 맞추기 위해 ice bath 에서 10 분간 방치해 두었다가 BBr_3 (0.45 mL, 4.7 mmol)를 20 분간 천천히 첨가하며 교반하여 준다. 이후 실온에서 1.5 시간 동안 반응을 시킨다. 반응완료 후 반응액에 물을 넣고 EA 로 추출한 다음 무수 MgSO_4 로 수분을 제거한 후, 필터하고 감압 농축하였다. 얻어진 물질을 가지고 hexane: CH_2Cl_2 = 1:1조건으로 관 크로마토그래피로 분리 정제하여 (+) 4,4',6,6'-Tetrabenzothiophenyl-2,2'- hydroxy -1,1'- binaphthalene (+) 4 를 얻었다 (0.8 g, 80%).

[0079] (합성예 8)

[0080] 위와 같은 방법으로 합성하였으며 처음시료 (±)3 (1.9 g, 1.9 mmol) 사용한 결과 (±) 4,4',6,6'-Tetrabenzothiophenyl-2,2'- hydroxy -1,1'- binaphthalene (±) 4 을 얻었다 (1.6 g, 99%).

[0081] (합성예 9)

[0082] (+) 4 (0.8 g 0.98 mmol)을 DMF 15 mL 에 녹인 반응액에 K_2CO_3 (0.4 g, 3.0mmol)과 CH_3I (0.3 mL, 4.8 mmol)을 넣고 55 °C 에서 1 시간 반응을 시킨 후 실온으로 식힌다. 반응 완료 후 반응액에 물을 부어 고체로 떨어뜨린 후 필터하고 얻어진 물질을 hexane: CH_2Cl_2 = 2:1 조건으로 관 크로마토그래피로 분리 정제하여 (+) 4,4',6,6'-tetrabenzothiophenyl-2,2'- dimethoxy -1,1'- binaphthalene (+) 5 를 얻었다 (0.65 g, 79%).

[0083] (합성예 10)

[0084] (+) 4 (1.8 g 2.2 mmol)을 THF 15 mL에 녹인 반응액에 K_2CO_3 (2.0 g, 14.2 mmol)과 CH_3I (1.1 mL, 17.7 mmol)을 넣고 교반 환류시켜 24시간 반응을 했다. 반응 완료 후 반응액에 물을 넣어 물을 부어 고체로 떨어뜨린 후 필터하고 얻어진 물질을 hexane: CH_2Cl_2 =2:1 조건으로 관 크로마토그래피로 분리 정제하여 (±) 4,4',6,6'-tetrabenzothiophenyl-2,2'- dimethoxy -1,1'- binaphthalene (±)5를 얻었다 (1.5 g, 80%).

[0085] (실시예 1)

[0086] 세척한 ITO glass를 organic mask에 ITO면이 바닥을 향하도록 고정한 후 증착기의 mask holder에 장착한다. 도가니에 사용할 유기물질을 적정량 올려 놓는다. Al (Aluminum)과 LiF는 텅스텐 보트 위에 적정량을 올려놓는다. 소자는 3×10^{-6} torr이하의 고진공 환경에서 진공 열 증착 방법을 이용하여 제작하였으며 유기물, LiF 및 Al의

증착 속도는 각각 0.9-1.1, 0.1, 3.9-4.3 Å/s 로 유지하였다. OLED의 소자의 발광 면적은 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 으로 제작하였다.

[0087] 소자는 ITO/NPB (40nm)/(±)5 or (+)5 (30nm)/TPBi (20nm)/Bebq₂/(10nm)/LiF/Al 순으로 순차적으로 적층하였다. 정공 수송층으로는 NPB(N,N'-di(1-naphthyl)N,N' '-diphenylbenzidine)를 사용하였으며, 정공 억제층은 TPBi(1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene), 전자 수송층은 Beq₂ (Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium)을 사용하였다. 발광층으로는 합성한 물질 (±)5 과 (+)5을 각각 사용하여 제작해 전기 발광 성질을 측정하였다.

[0088] 발광층으로 (±)5, (+)5를 사용하여 OLED 소자를 제작하였으며, 제작된 소자의 EL 성질은 Keithley 236 와 spectroradiometer CS-2000 기계로 측정하였다. 소자의 특성은 인가 전압에 의한 전류 및 캐리어 수송 정보를 얻기 위해 전류(current)-전압 (voltage) 특성을 측정하며, 발광이 일어나는 임계 전압과 특정 전압까지 소자가 견딜 수 있는지 휘도 (luminance) 특성을 측정한다. 또, 주입된 전류에 대한 휘도 변화를 나타내는 휘도-전류 밀도 (current density) 특성을 측정한다. 따라서 제작된 (±)5, (+)5 전기 발광 소자의 특성을 측정하였을 때, 각각 청색에 가까운 국제조명위원회 (Commission International de l'Eclairage, CIE) 기준 색좌표 (0.16, 0.22), (0.19, 0.35)를 가졌으며 전압이 높아 질수록 짙은 청색에 가까워졌다. 도 10(a)의 current density voltage-luminance (J-V-L) 특성을 살펴보면, 거울상 이성질체가 라세믹 혼합물보다 같은 전압 (12 V)에서 높은 휘도 (1400 cd/m^2)와 전류 밀도(63 mA/cm^2)를 가졌다. 또한, 도 10(b)에서 전류 밀도에 따른 효율도 거울상 이성질체가 더 높게 나왔다. 도 10(c)의 EL spectrum은 라세믹 혼합물과 거울상 이성질체는 각각 474 nm, 487 nm의 청색 빛을 나타낸다. 동작 전압 또한 같은 휘도 (10 cd/m^2)에서 비교하였을 때 거울상 이성질체가 더 낮은 전압을 나타냈다.

[0089] 상기 청색 형광체 조성물의 에너지 밴드 갭(E_g)는 흡수 스펙트럼의 onset 파장을 이용한 에너지 밴드 갭이 2.7 내지 3.1 eV 일 수 있다. 바람직하게는 2.89 내지 3.0 eV 일 수 있다.

[0090] 상기 청색 형광체 조성물의 최대 PL 스펙트럼 파장($\lambda_{\text{PL Max.}}$)는 447nm 일 수 있다.

[0091] 상기 청색 형광체 조성물의 DPA(9,10-diphenyl anthracene)의 295K온도에서 용매 CH_2Cl_2 를 사용시 양자효율(Φ_{ST}) 대비 상기 청색 형광체 조성물의 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼을 활용한 형광 양자 효율(Φ_f)비는 5.2 내지 6.5 일 수 있다. 바람직하게는 5.29 내지 6.43 일 수 있다.

[0092] 상기 유기박막층의 청색 형광체 조성물은 순환전압전류법(Cyclic voltammetry) 스펙트럼에서 측정된 HOMO가 -5.7 eV이며, LUMO가 -2.7 eV인 물질을 함유할 수 있다.

[0093] 상기 합성 유기화합물은 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 정공수송층, 정공주입층, 정공저지층, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 층에 포함될 수 있다. 합성 유기화합물이 전자수송층, 전자주입층, 정공수송층, 정공주입층, 또는 정공저지층에 포함되는 경우 단독으로 사용하는 것도 가능하고, 발광층에 포함되는 경우 도펀트와 결합할 수 있는 호스트(host) 재료로 사용될 수도 있다.

[0094] 도펀트(dopant)란 그 자체는 발광능력이 높은 화합물로서 호스트에 미량 혼합해서 사용하기 때문에 이를 게스트(guest) 또는 도펀트(dopant)라고 한다.

[0095] 즉, 도펀트는 호스트 물질에 도핑(doping)되어 발광을 일으키는 물질로서, 일반적으로 3중항 상태 이상으로 여기시키는 다중항 여기(multiplet excitation)에 의해 발광하는 금속 착체(metal complex)와 같은 물질이 사용된다.

[0096] 상기 화합물이 발광 호스트 물질로 사용될 때, 발광양자효율이 높을 것, 잘 응집되지 않을 것, 호스트 재료 속에 균일하게(uniformly) 분포될 것이라는 성질을 만족하는 도펀트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0097] 본 발명에 따른 형광 유기발광소자는 유기박막층에 상기 합성 유기화합물을 포함한다.

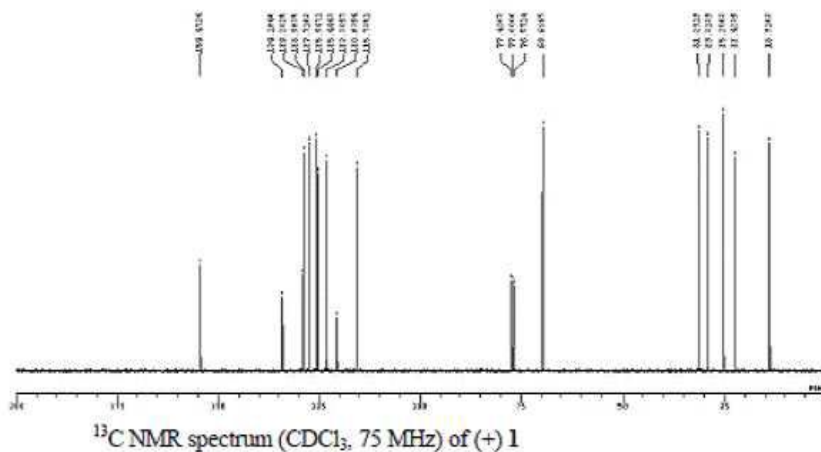
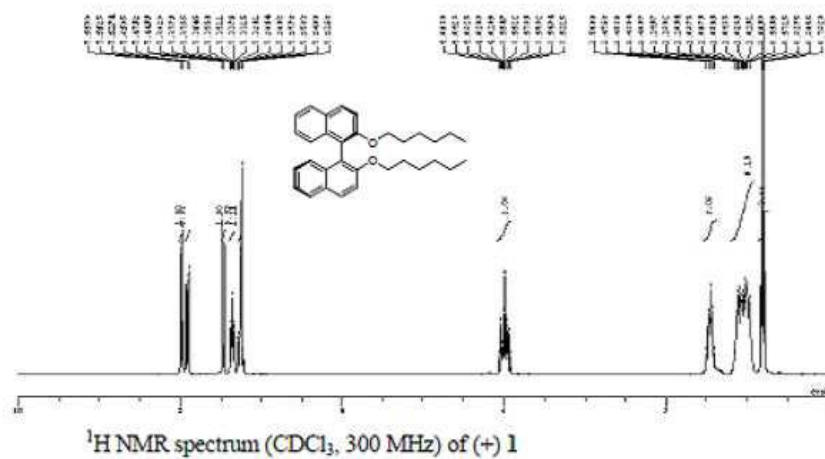
[0098] 이때, 상기 유기박막층은 진공증착법(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 플라즈마 도금, 및 이온도금과 같은 건식성막법과 스핀코팅(spincoating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 습식성막법 등과 같은 공정이 사용될 수 있다.

[0099] 일례로, 본 발명의 형광 유기발광소자는 유기박막층으로 발광층만이 존재할 수 있다.

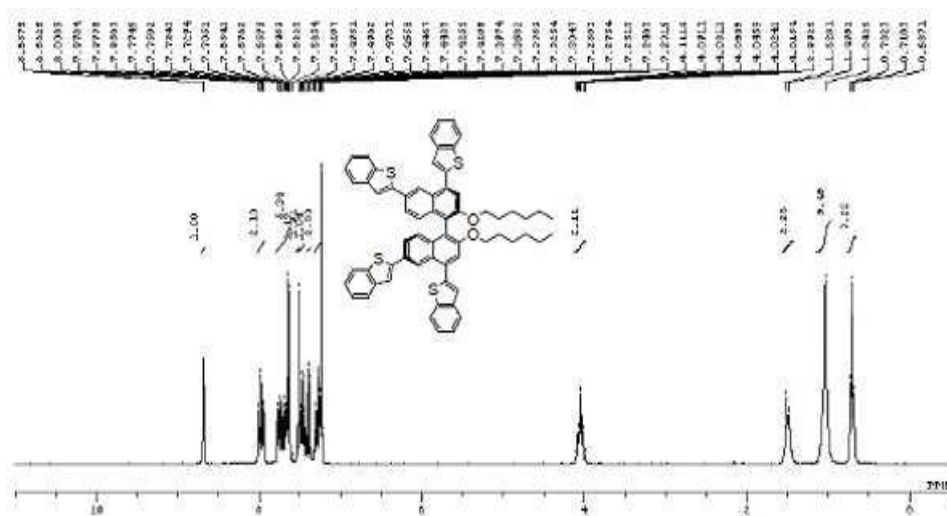
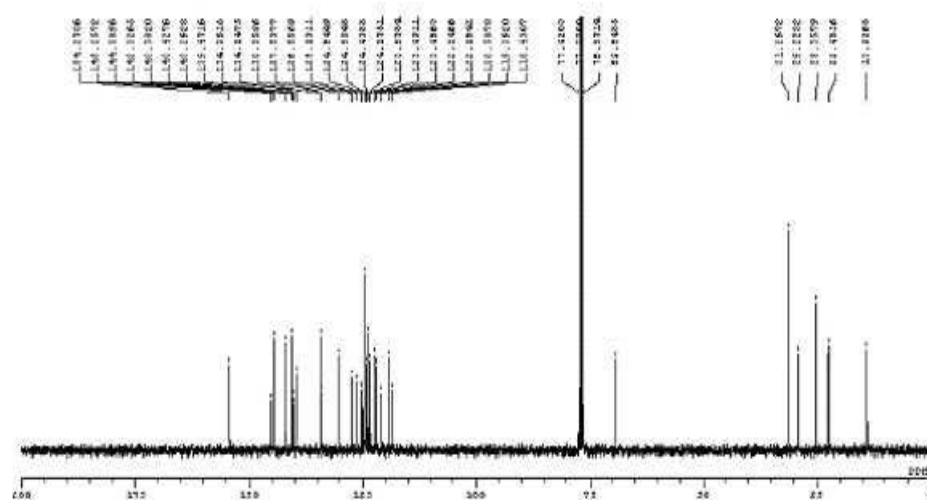
- [0100] 또 다른 일례로 본 발명의 형광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자수송층을 포함하는 발광층과 정공수송층으로 구성된 2층형일 수 있다.
- [0101] 또 다른 일례로 본 발명의 형광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자수송층, 발광층, 정공수송층으로 구성된 3층형일 수 있다.
- [0102] 또 다른 일례로 본 발명의 형광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자주입층, 발광층, 정공수송층, 정공주입층으로 구성된 4층형일 수 있다.
- [0103] 또 다른 일례로 본 발명의 형광 유기발광소자는 유기박막층으로 전자주입층, 전자수송층, 발광층, 정공수송층, 정공주입층으로 구성된 5층형일 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 예에 따른 인공 유기발광소자는 발광층, 전자수송층 및/또는 전자주입층, 정공수송층 및/또는 정공주입층, 정공저지층 중 적어도 한 층은 상기 형광 유기화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0105] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 합성예를 제시하나, 하기 합성예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

도면

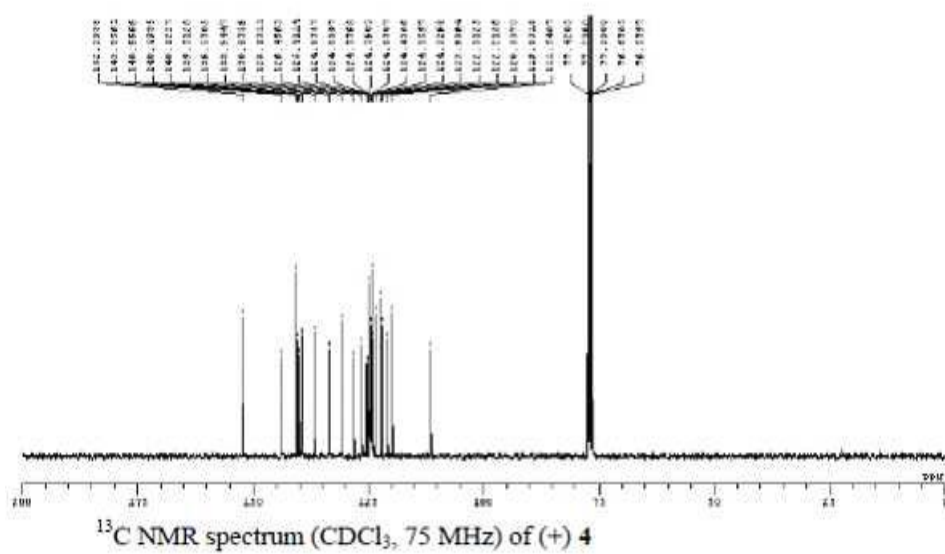
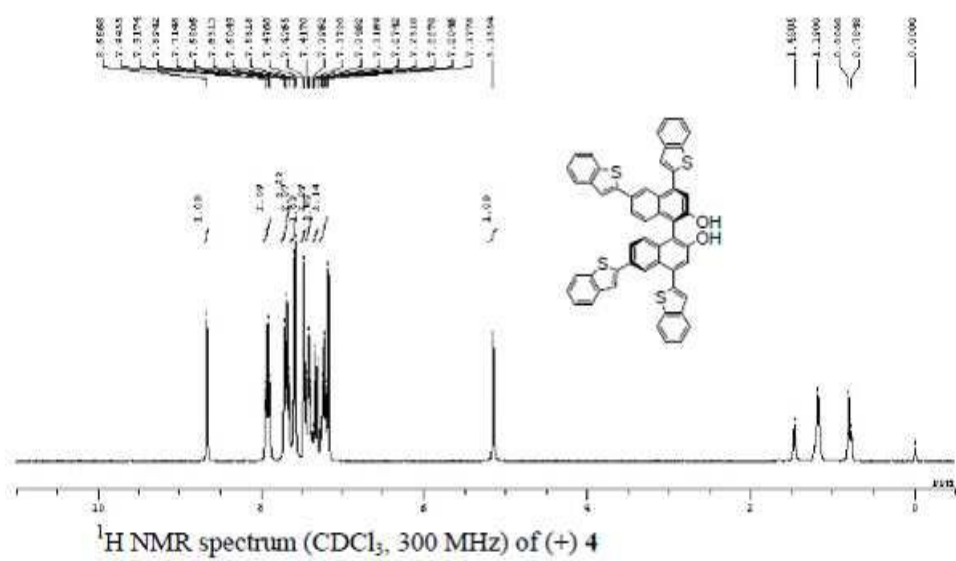
도면1



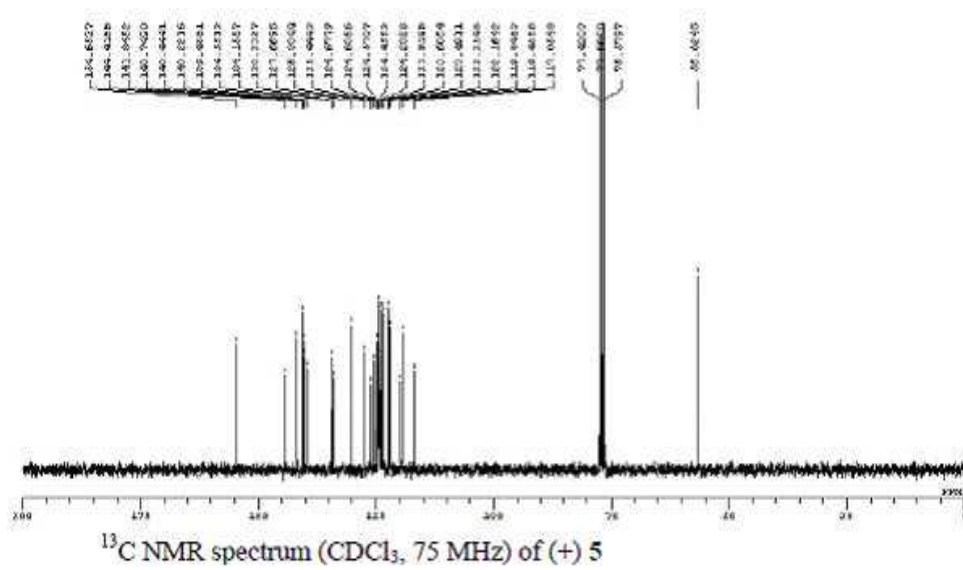
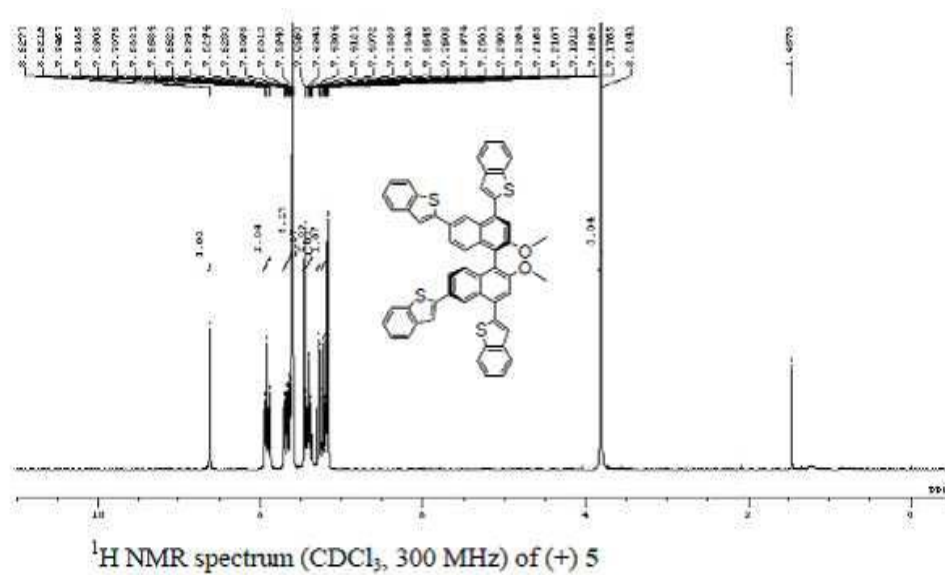
도면3

¹H NMR spectrum (CDCl₃, 300 MHz) of (+) **3**¹³C NMR spectrum (CDCl₃, 75 MHz) of (+) 3

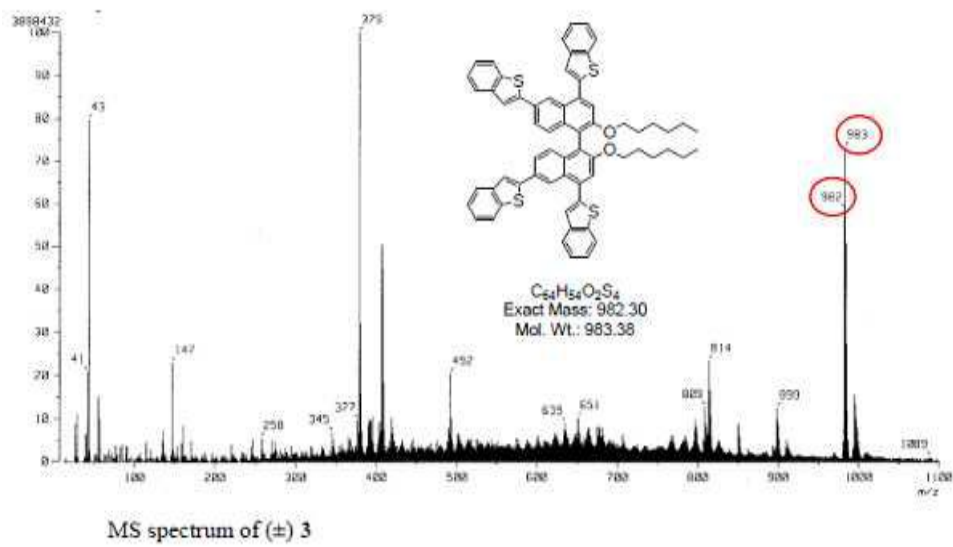
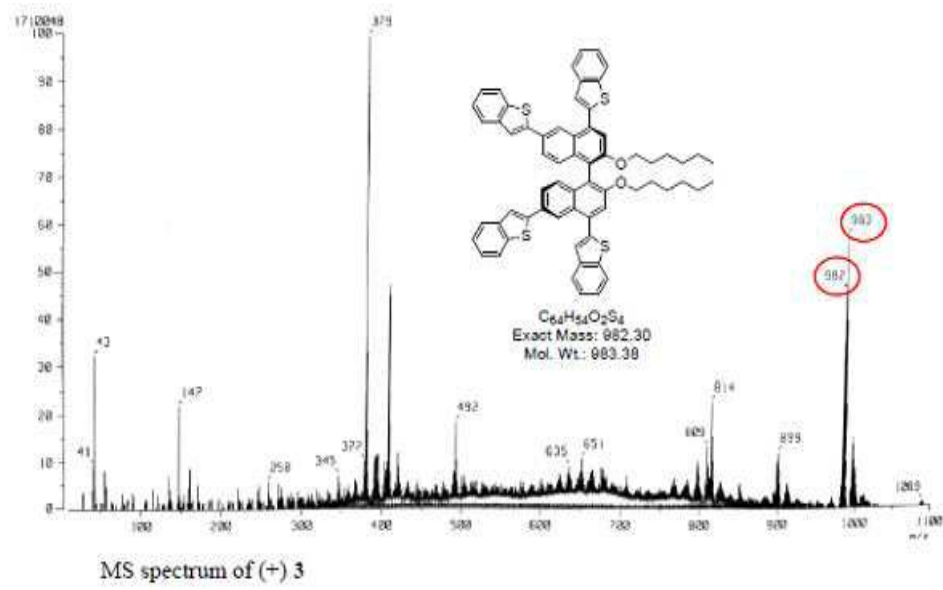
도면4



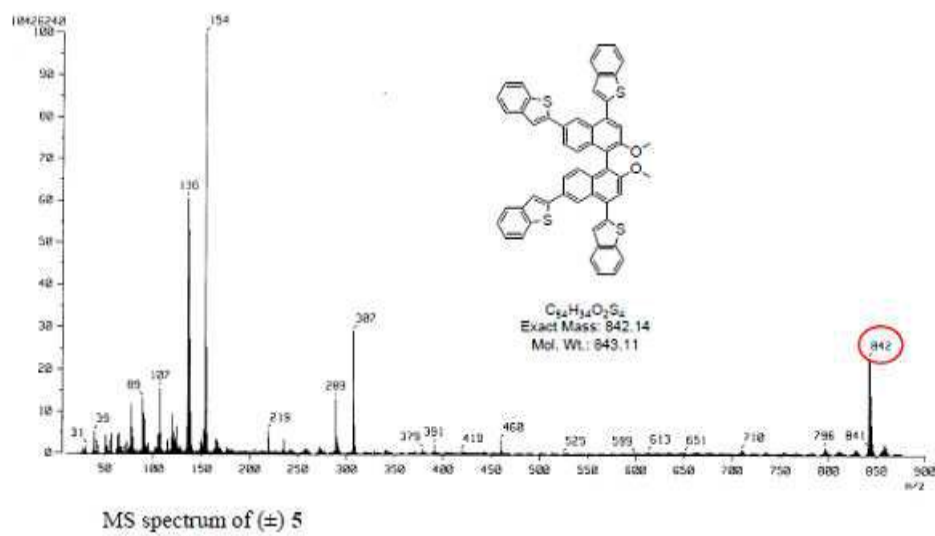
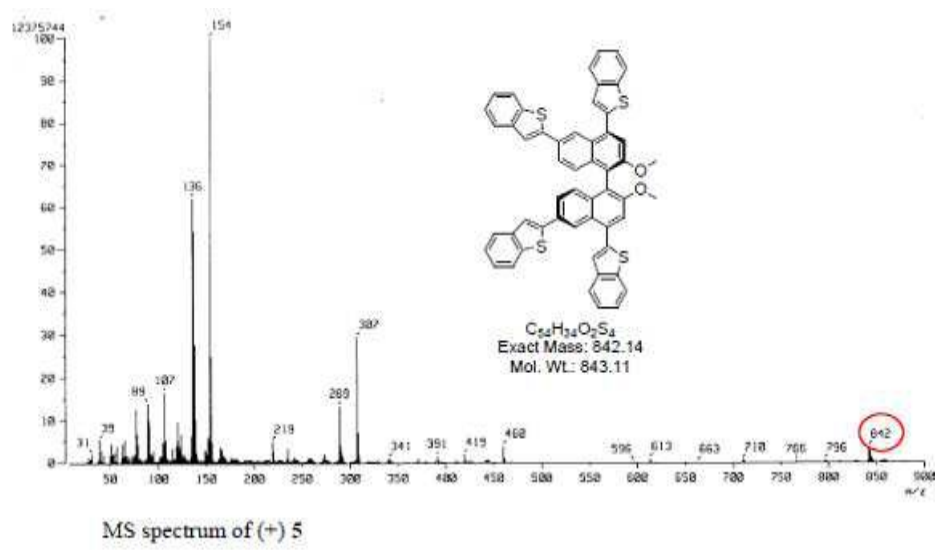
도면5



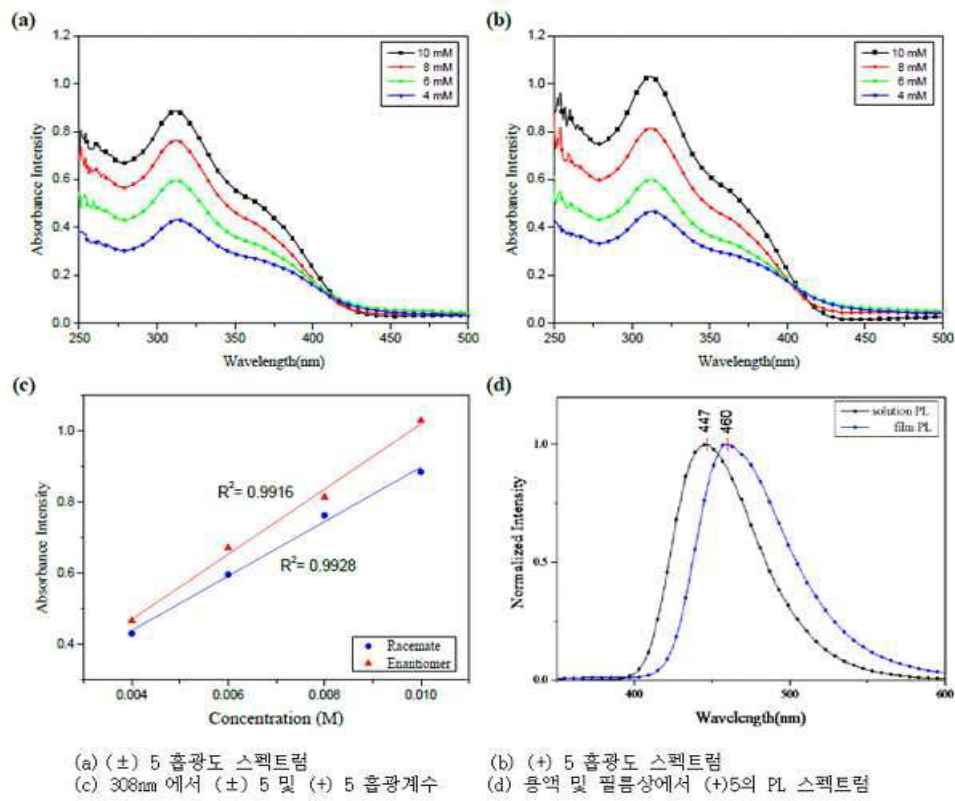
도면6



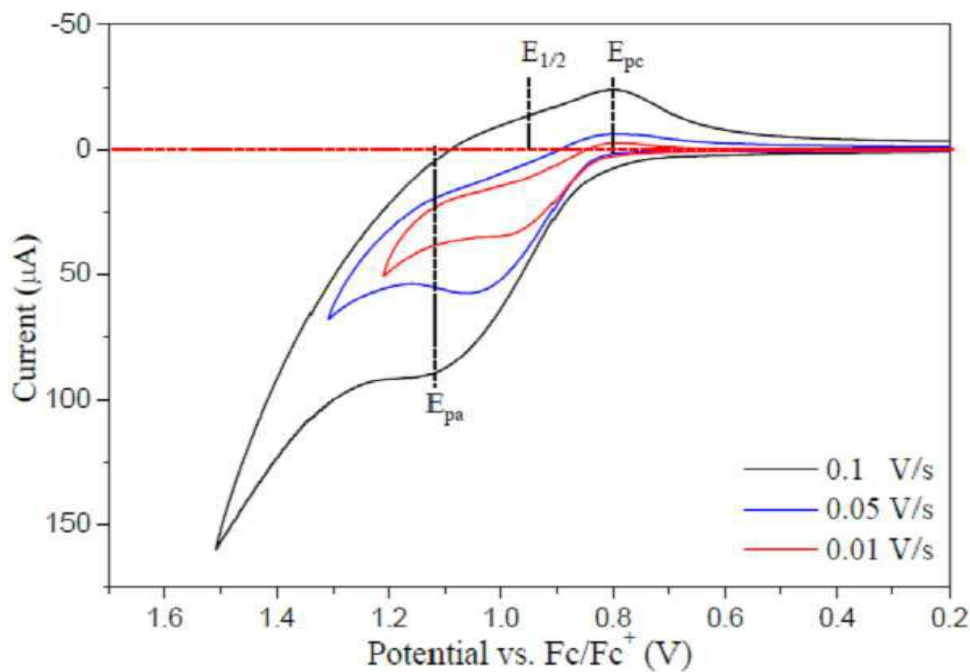
도면7



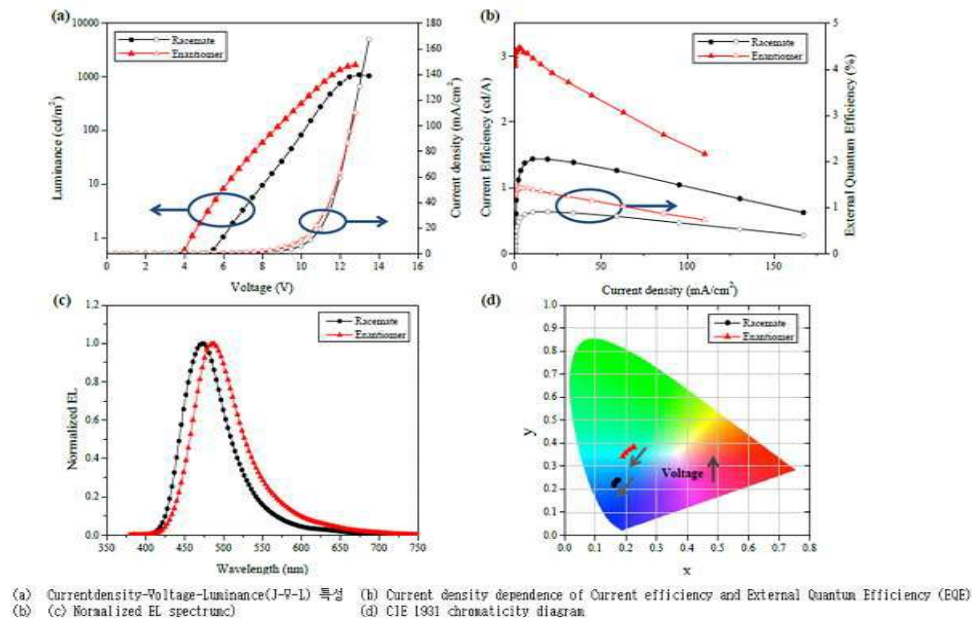
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	蓝色荧光化合物，其制造方法以及包含该蓝色荧光化合物的有机发光装置		
公开(公告)号	KR1020180009831A	公开(公告)日	2018-01-30
申请号	KR1020160091260	申请日	2016-07-19
[标]申请(专利权)人(译)	韩南大学校产学协力团 PHARMAGEN		
申请(专利权)人(译)	韩南大学学术交流 (주) 파마젠		
[标]发明人	LIM CHOON WOO 임춘우 KIM TAE WOO 김태우 KIM YOUNG CHUL 김영철 AHN KWANG HYUN 안광현 SHIN SONG YI 신송이 CHEON JI HYUN 천지현 LIM SUK TAE 임석태 HEOR JUNG HEE 허정희		
发明人	임춘우 김태우 김영철 안광현 신송이 천지현 임석태 허정희		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0074 C09K2211/1011 H01L51/50		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

荧光有机发光装置技术领域本发明涉及荧光有机发光装置，更具体地，涉及具有第一电极，面向第一电极的第二电极的荧光有机发光装置，和设置在第一和第二电极之间的有机薄膜层，其中有机薄膜层的蓝色荧光粉组合体选自蓝色荧光粉组合体，该组合体是联萘衍生物的外消旋混合物或其对映体并具有优异的热稳定性，亮度，效率，电流密度和工作电压。

