(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2004-0093679
(43) 공개일자 2004년11월08일

(21) 출원번호 10-2003-0027070
(22) 출원일자 2003년04월29일

(71) 출원인 (주)그라쎌
서울특별시 성동구 성수동2가 284-25

(72) 발명자 조규성
경기도수원시장안구율전동30번지미주타운701호

김치식
전라북도고창군공음면칠암리칠암329

윤승수
서울특별시강남구수서동삼익아파트405동1409호

김봉옥
서울특별시광진구군자동99번지일성파크아파트101동801호

곽미영
서울특별시강남구청담1동65진흥아파트6동304호

김성민
서울특별시강서구화곡8동392-27살렘하우스102호

김영관
서울특별시서초구반포동958번지반포주공아파트106동504호

(74) 대리인 이영필
이해영

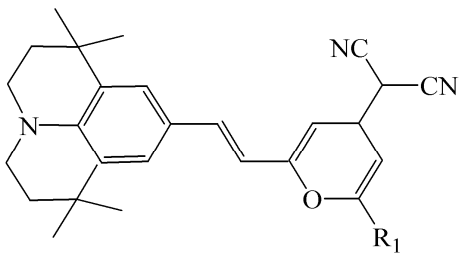
심사청구 : 있음

(54) 유기 발광 화합물, 그 제조방법 및 이를 이용한 유기전계발광소자

요약

유기 발광화합물, 그 제조방법 및 이를 채용한 유기 전기 발광소자가 개시된다.

본 발명은 하기 식 1의 유기 발광 화합물을 제공한다.



(1)

(상기 식 중 R_1 은 탄소수 6 20의 접합고리 화합물임)

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전기전도도, 휘도 및 색순도가 우수하고, 높은 도핑 농도에서도 엑시플렉스 피크가 거의 나타나지 않기 때문에 자체소광현상에 의한 발광효율의 저하가 없다는 장점을 가지며 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자는 종래의 소자에 비해 수명이 연장된다는 특징이 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 제조 방법은 상기 유기 발광 화합물을 간단한 공정을 통해 제조할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

적색 유기 발광 화합물, 접합고리

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 유기전계 발광소자의 개략도이다.

도 2는 비교예 1에서 얻어진 화합물의 전기 발광 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1에서 얻어진 화합물의 전기 발광 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 2에서 얻어진 화합물의 전기 발광 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 1 %로 사용하여 제조된 소자의 전류밀도-전압 특성을 나타낸다.

도 6은 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 1 %로 사용하여 제조된 소자의 휘도-전압 특성을 나타낸다.

도 7은 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 5 %로 사용하여 제조된 소자의 전류밀도-전압 특성을 나타낸다.

도 8은 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 5 %로 사용하여 제조된 소자의 휘도-전압 특성을 나타낸다.

도 9는 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 10 %로 사용하여 제조된 소자의 전류밀도-전압 특성을 나타낸다.

도 10은 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 10 %로 사용하여 제조된 소자의 휘도-전압 특성을 나타낸다.

도 11은 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 1 %로 사용하여 제조된 소자의 발광효율을 나타낸다.

도 12는 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 5 %로 사용하여 제조된 소자의 발광효율을 나타낸다.

도 13은 실시예 1 3 및 비교예 1에서 얻어진 화합물을 도핑 농도 5%로 사용하여 제조된 소자의 수명을 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1: 기판 2: 양극

3: 정공전달층 4: 발광층

5: 전자수송층 6: 음극

7: 유기층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 발광 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발광특성이 우수하며 소자에 적용시 물성 개선 및 소자의 장수명화를 얻을 수 있는 유기 발광 화합물, 그 제조방법 및 이를 이용한 유기 전기 발광소자에 관한 것이다.

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 디스플레이 소자 분야에 있 어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다. 이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있는데, 발광형으로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescene Display: ELD), 전기 발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plazma Display Panel: PDP) 등이 있으며, 비발광형으로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기한 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능이 요구되는데, 비발광형태의 대표격인 액정 디스플레이의 경우 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성 등에 있어 문제점이 있다. 따라서, 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없고, 휘도가 뛰어나다는 장점이 있는 발광 다이오드가 주목을 받게 되었는데, 이러한 발광 다이오드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다는 문제점이 있었으며, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200 V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)에서 알루미나 퀴논(alumina quinone)이라는 π-공액 구조를 갖는 재료로 제작된 소자가 발표된 이래로 유기물을 이용한 전계 발광 소자(electroluminescene device: EL device)의 연구가 활발해졌다.

일반적으로 EL이라고 불리는 전계발광 소자(Electroluminescence device)는 액정표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시장치 중의 하나로서, LCD에서와 같은 백라이트가 필요 없고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 또 자발적인 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수한 장점이 있다. 특히, 유기 전기발광 소자는 일함수가 큰 ITO 등의 투명전극 및 일함수가 작은 Mg 등의 전극 사이에 강한 발광을 나타내는 유기 발광층을 형성하고, 상기 전극에 전압을 인가하여 각 전극에서 생성된 정공 및 전자가 유기 발광층에서 결합할 때, 유기 발광층이 빛을 발생시키는 성질을 이용한 것으로서, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로의 소자 제작이 가능하고, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이할 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

상기 유기 발광층을 형성할 수 있는 물질로는 발광성을 가지는 전도성, 비전도성 또는 반도체성의 유기 단분자, 올리고머, 또는 고분자가 사용될 수 있으며, 발광성을 가진 유기 단분자로는 다수의 벤젠고리가 결합된 공액(conjugated) 유기 호스트(host) 물질과 공액 유기 활성화제가 알려져 있다. 상기 유기 호스트 물질의 전형적인 예로는 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 펜안트렌 (phenanthrene), 피렌(pyrene), 벤조피렌(benzopyrene), 크리센(chrisene), 피센(picene), 카바졸(carbazole), 플로렌(fluorene), 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 쿼터페닐(qurterphenyl), 트리페닐렌옥사이드(triphenylene oxide), 디할로바이페닐(dihalobiphenyl), 트랜스스틸벤(transstilbene), 1,4-디페닐부타디엔(diphenyl butadiene) 등이 있고, 상기 활성화제로는 안트라센, 테트라센, 펜타센 등이 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전형적인 발광 유기 단분자를 사 용하여 형성한 발광층은 그 두께가 1㎛이상으로, 발광층의 저항이 크고, 구동 전압이 높은 단점이 있다. 따라서 발광층의 두께를 줄여 발광층의 저항 및 구동전압을 낮출 수 있는 여러 종류의 유기 단분자가 개발되었으며, 대표적으로는 초록색 영역(550nm)에서 빛을 발하는 히드록시퀴논-알루미늄 착물(Alq_3), $BeBq_2$, Almq; 청색 영역(460nm)에서 빛을 발하는 화합물로서, ZnPBO, BAlq 등의 금속 착체 화합물, 스티릴아릴렌 (styrylarylene)계 유도체인 DPVBi, 옥사디아졸(oxadiazole)계 유도체인 OXA-D 및 단층막 소

자로 BCzVBi가 있고, 적색 영역(590nm)에서 빛을 발하는 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란 (4-(dicyanomethyl ene)-2-methyl-6-(p-dimethyl aminostyryl)-4H-pyran: DCM) 등이 알려져 있다.

고효율, 장수명 유기 EL 소자의 개발에 있어서 가장 중요한 요소는 고성능의 발광 재료의 개발이며, 현재 발광 재료 개발 측면에서 볼 때, 적색이나 청색 발광 재료가 녹색의 발광 재료에 비해, 발광 특성 측면에서 현저히 떨어진다. 풀 칼라 디스플레이의 구현을 위해서는 이러한 3가지의 발광 재료를 사용하게 되고, 결국 3가지 재료 중 가장 특성이 떨어지는 재료가 그 전체 패널의 성능을 결정하게 된다. 따라서, 고효율, 장수명의 청색이나 적색 발광 재료 개발은 유기 EL 전체의 특성을 향상시키는데 중요한 과제라고 할 수 있다. 현재까지 알려진 적색 발광 재료의 색순도 및 발광 효율은 그다지 만족할만한 수준은 아니다. 대부분 재료의 경우, 동일한 적색 발광 분자 간의 소광 현상(농도 소광 효과, concentration quenching effect)으로 인해 고농도 박막층을 이용한 고성능 발광 소자의 구성이 어렵기 때문 에, 주로 도핑 시스템을 이용하고 있다. 또한, 순수한 적색 파장(630 nm 이상)에서는 색에 대한 감도의 저하로 고효율의 적색 발광 특성을 갖게 한다는 것이 쉽지 않다.

현재 알려져 있는 적색 발광 재료로는 DCM2(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(0julilodyl-9-enyl)-4 *H* -pyran), DCJT(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(1,1,7, 7-tetramethyl julilodyl-9-enyl)-4 *H* -pyran), DCJTB(4-(dicyanomethylene)-2- *t*- butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulilodyl-9-enyl)-4 *H* -pyran), DCJTI(4-(dicyanomethylene)-2-isopropyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulilodyl-9-enyl)-4 *H* -pyran) 등이 있다. 적색 발광 소자를 제작하는 경우, 상기 화합물들은 Alq_3 등의 호스트 재료에 도펀트(dopant)로서 소량 사용되는데 도펀트의 농도가 낮을 경우에는 오렌지색 영역의 스펙트럼이 얻어지는 문제점이 있기 때문에 농도를 높일 필요가 있다. 그러나, 도핑 농도를 높임에 따라, 엑시머(excimer) 또는 엑시플렉스(exciplex)의 형성에 기인하는 자체소광현상(selfquenching)에 의해 발광효율이 저하된다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 고농도에서도 발광효율이 우수한 발광 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 발광 화합물의 제조방 법을 제공하는 것이다.

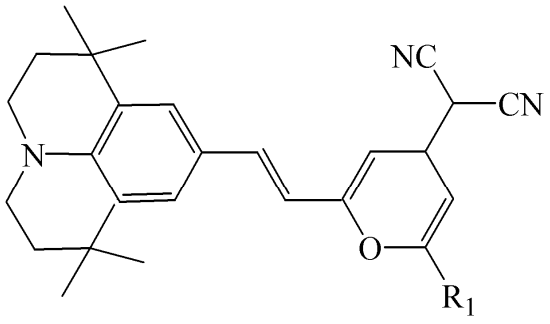
본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 발광화합물을 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여

하기 화학식 1의 유기 발광 화합물을 제공한다.

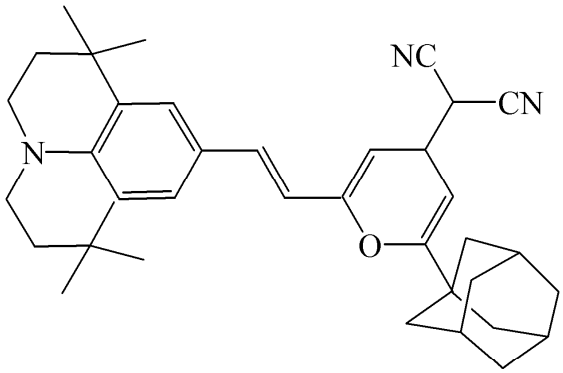
화학식 1



(상기 식 중 R_1 은 탄소수 6 20의 접합고리 화합물임)

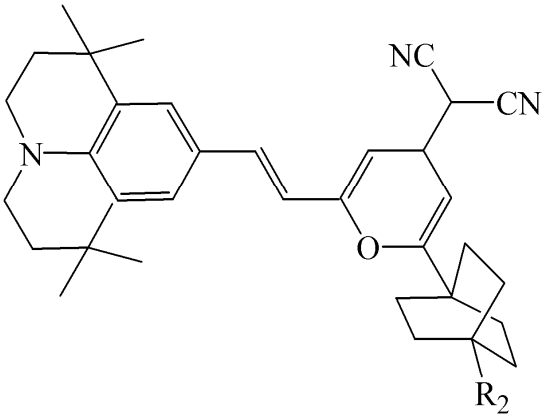
본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다.

화학식 2



본 발명의 바람직한 실시예에 의하면 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3의 화합물일 수 있다.

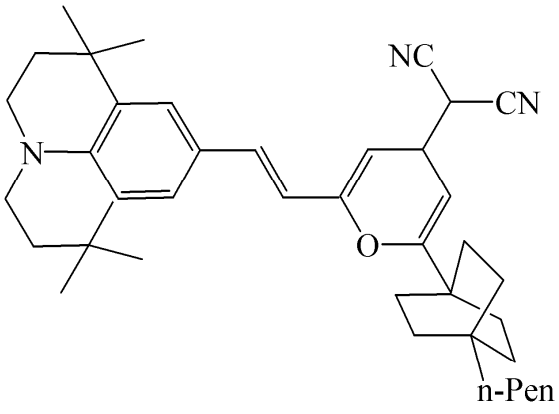
화학식 3



(상기 식 중 R $_2$ 는 탄소수 1 8의 알킬기 임)

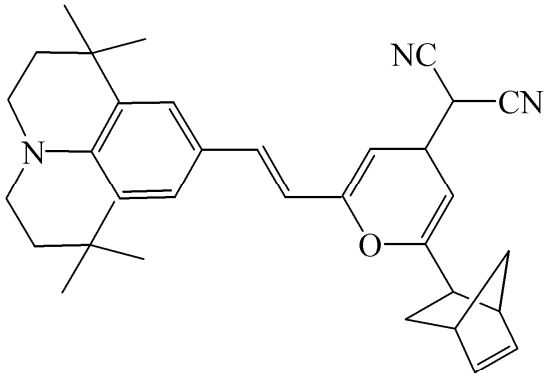
또한 상기 화학식 3의 화합물은 하기 화학식 4의 화합물일 수 있다.

화학식 4



본 발명의 다른 실시예에 의하면 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 5의 화합물일 수 있다.

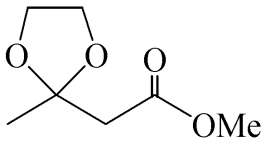
화학식 5



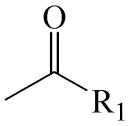
본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여

(a) 하기 화학식 6의 화합물과 하기 화학식 7의 화합물을 비스(트리메틸실릴)아미드나트륨염 ($NaN(TMS)_2$)의 THF 용액 존재하에서 반응시키는 단계;

화학식 6



화학식 7



(상기 식 중, R_1은 탄소수 6 20의 접합고리 화합물임)

(b) 상기에서 얻어진 생성물을 농황산을 사용하여 고리화시키는 단계;

(c) 상기에서 얻어진 생성물과 디시아노 말로네이트를 반응시키는 단계; 및

(d) 상기에서 얻어진 생성물과 줄릴로딜 알데히드를 피페리딘 존재하에서 반응시키는 단계를 포함하는 유기 발광 화합물의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

한 쌍의 전극 사이에 정공전달층, 발광층 및 전자전달층을 순차적으로 포함하며, 상기 화학식 1 내지 5의 유기 발광 화합물을 적색 발광재료로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자를 제공한다.

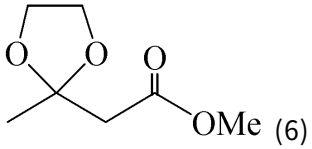
이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 줄릴로딜 알데히드와 탄소수 6 20의 접합고리가 치환된 피란 유도체가 결합된 것을 특징으로 한다. 이러한 접합고리 화합물의 예로는 아다만탄, 바이시클로[2,2,2]옥탄, 노르보르넨 등이 있으나 이에 한정 되는 것은 아니며, 상기 접합고리의 탄소수가 20을 초과하면 전기 전도도가 열화될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

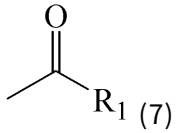
유기 발광 화합물은 분자간의 거리가 멀수록 발광 특성 측면에서 유리하기 때문에 분자간의 근접을 최소화시킬 필요가 있고, 따라서 본 발명에 의한 유기 발광 화합물은 벌키한 치환기로서 접합고리 화합물을 도입시킨 것이다. 이러한 접합고리 화합물의 역할은 발광 화합물 분자간의 입체적 장애에 의해 분자간의 근접을 최소화함으로써 엑시머 또는 엑시플렉스의 형성을 억제시키는 것이다. 즉, 본 발명에 의한 유기 발광 화합물은 높은 도핑 농도에서도 엑시머 또는 엑시플렉스가 형성되지 않으므로, 자체소광현상에 의해 발광효율이 저하되는 문제점을 해결할 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 제조방법은

(a) 하기 식 6의 화합물과 하기 식 7의 화합물을 비스(트리메틸실릴)아미드나트륨염 ($NaN(TMS)_2$)의 THF 용액 존재하에서 반응시키는 단계;



(6)



(7)

(상기 식 중, R_1 은 탄소수 6 20의 접합고리 화합물임)

(b) 상기에서 얻어진 생성물을 농황산을 사용하여 고리화시키는 단계;

(c) 상기에서 얻어진 생성물과 디시아노 말로네이트를 반응시키는 단계; 및

(d) 상기에서 얻어진 생성물과 줄릴로딜 알데히드를 피페리딘 존재하에서 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

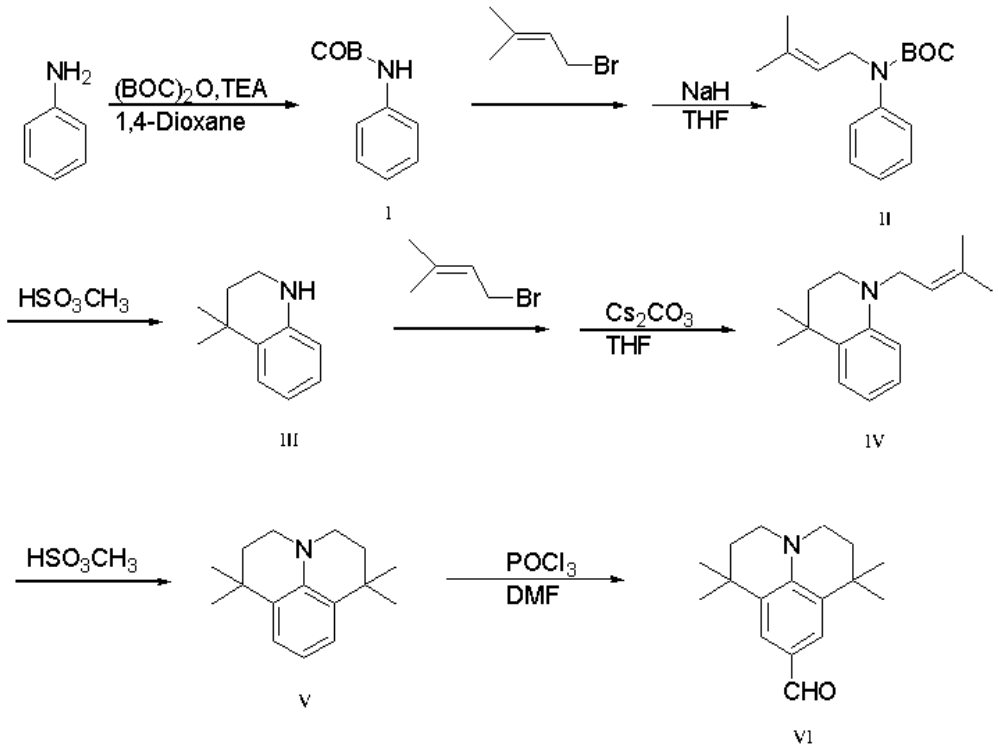
상기 (a)단계에서는 식 7의 케톤 유도체가 에놀레이트 형태로 되면서, 친핵체로 작용하여 식 6의 화합물의 카르보닐기를 공격하게 되고 메톡시기가 이탈되게 된다. 다음으로 진한 황산을 사용하면 케톤사슬의 2번 위치의 카르보닐기가 에놀레이트 형태로 되며 6번 위치의 케탈기를 공격하여 O-알킬레이션에 의한 고리화 반응이 일어나서 피란 유도체가 얻어진다. (c)단계에서는 디시아노 말로네이트와 상기 피란 유도체의 카르보닐기가 반응하게 되며, 최종적으로 (d)단계에서는 이처럼 얻어진 화합물과 줄릴로딜 알데히드와 축합반응시켜 유기 발광 화합물을 얻는다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 이에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

1.(1) 줄릴로딜알데히드(julilodyl aldehyde)의 제조

반응식 1



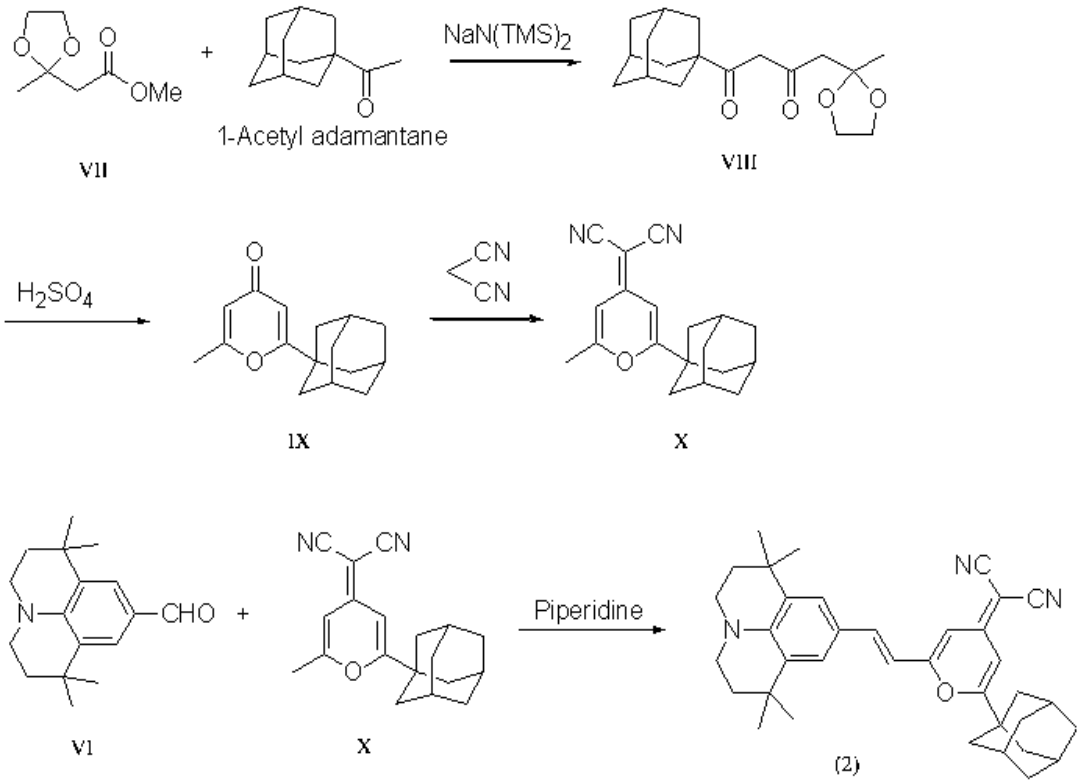
상기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 아닐린 2.09 g(21.47 mmol), 트리에틸아민 3.59 mL를 포함하는 1,4-다이옥산 용액에 디-*t*-부틸디카보네이트 5.62 g을 첨가하여, 50℃를 24시간 동안 유지시킨 다음, 1 M 진한 염산용액을 첨가하여 반응을 정지시킨 후, 유기 용매를 이용하여 화합물 I 3.66 g(18.94 mmol)을 추출하였다. 다음으로 질소 분위기 하에서, 2.46 g의 화합물 I(12.73 mmol)을 녹인 30 mL THF 용액에 NaH 0.61 g을 첨가한 후 1시간 동안 저어주었다. 이 용액에 4-브로모-2-메틸-2-부텐 1.16 mL을 첨가한 후, 상온에서 저어 주었다. 2시간 가량 지난 후, 물로 반응을 정지시키고 나서, 물과 아세트산에틸을 이용하여 화합물 II를 3.12 g(11.94 mmol) 추출하였다. 이렇게 얻은 화합물 II에 메탄술폰산 8 mL를 첨가하여 4시간 동안 90℃로 가열하여 고리화 반응을 시킨 후, 0℃ NaOH 용액과 아세트산에틸을 이용하여 1.4 g의 화합물 III(8.68 mmol)을 얻었다. 다음으로, 0.9 g의 화합물 **3** 과 탄산세슘 2.17 g을 녹인 15 mL THF 용액에 한번 더 4-브로모-2-메틸-2-부텐 0.77 mL를 첨가하고, 상온에서 3시간 동안 저어 주었다. NaOH 수용액으로 반응을 정지시키고, 유기 용매를 이용하여 1.2 g의 화합물 IV(5.23 mmol)를 얻은 뒤, 메탄술폰산 2.17 mL를 이용하여 다시 한번 고리화 반응을 시켜 1.16 g의 화합물 V를 얻었다. 다음으로, 우선 0℃에서 $POCl_3$ (포스포러스 옥시클로라이드) 0.71 mL(7.59 mmol)를 4 mL의 DMF에 첨가하고, 상온에서 1시간 동안 저어 주었다. 이 용액에 상기 화합물 V 1.16 g을 DMF에 용해시킨 용액 1 mL를 첨가하고, 1시간 동안 60℃로 가열하였다. NaOH 수용액으로 반응을 정지시키고, 아세트산에틸을 이용하여 추출한 후, 컬럼크로마토그래피로 정제하여 1.0 g의 줄릴로딜 알데히드(julilodyl aldehyde:화합물 VI)(3.89 mmol, 수득률 42 %)을 얻었다.

mp=90℃

^{1}H NMR(500MHz, $CDCl_3$): δ9.64(s,1H),7.55(s,2H),3.34-3.31(t,4H),1.76-1.73(t,4H),1.308(s,12H,J=2.0Hz)

1.(2) 화학식 2의 화합물의 제조

반응식 2



상기 반응식 2에 도시된 바와 같이, 0℃, 아르곤 하에서, 1.0 M 농도의 비스(트리메틸실릴)아미드나트륨염(NaN(TMS) $_2$) THF 용액 96 mmol에, 20 mL의 THF에 6.93 g의 아세틸아다만탄(38.88 mmol)을 녹인 용액을 첨가하여 상온에서 2시간 동안 저어 주었다. 이 용액을 0℃로 냉각시킨 후, 20 mL의 THF에 12.44 g의 화합물 VII(77.73 mL)을 녹인 용액을 천천히 가하여서, 24시간 동안 환류시켰다. 염화암모늄 포화수용액을 이용하여 반응을 정지시키고, 아세트산에틸로 추출한 후, 정제하여 3.70 g의 화합물 VIII을 얻었다. 이렇게 얻은 4.22 g의 화합물 VIII(13.8 mmol)을 진한 황산 16 mL에, 0℃에서 30분 동안 가하였다. 0℃에서 2시간 동안 저어 준 후, 40 mL의 차가운 증류수를 반응 혼합용액에 부었다. 생성된 고체 침전물을 거른 후, 물로 여러번 세척하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 1.7 g의 화합물 IX를 얻었다. 다음으로, 1.4 g의 화합물 IX(5.73 mmol), 0.45 g의 말로노니트릴(6.87 mmol) 및 25 mL의 무수 아세트산의 혼합용액을 24 시간 동안 환류시켰다. 이 반응 혼합용액을 상온까지 식히고 나서, 끓는 물로 처리를 하여 침전물을 얻은 다음, 이 침전물을 컬럼크로마토그래피와 염화메틸렌과 n-헥산을 이용한 재결정으로 정제하여 1.46 g의 화합물 **X** 을 얻었다. 마지막으로, 1.(1)에서 얻어진 화합물 VI 0.22 g(0.85 mmol)과 상기에서 얻은 화합물 X 0.25 g(0.85 mmol) 및 피페리딘 0.35 mL을 15 mL 에탄올에 넣고, 아르곤 하에서 5시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 냉각시켜 형성된 침전물을 정제하여 화학식 2의 화합물 0.355 g(수득률 11 %)을 얻었다.

mp=285℃

^{1} H NMR(500MHz, CDCl $_3$):7.286(d,1H,J=16.0Hz),7.234(s,2H), 6.603 (d,1H,J=2.0Hz),6.444(d,1H,J=16.0Hz),6.440(d,1H,J=2.0Hz),3.306(t,4H,J=6.0Hz),

2.187-2.170(m,3H),1.979(d,6H,J=2.5Hz),1.855-1.748(m,6H),1.769(t,4H,J=6.0Hz),

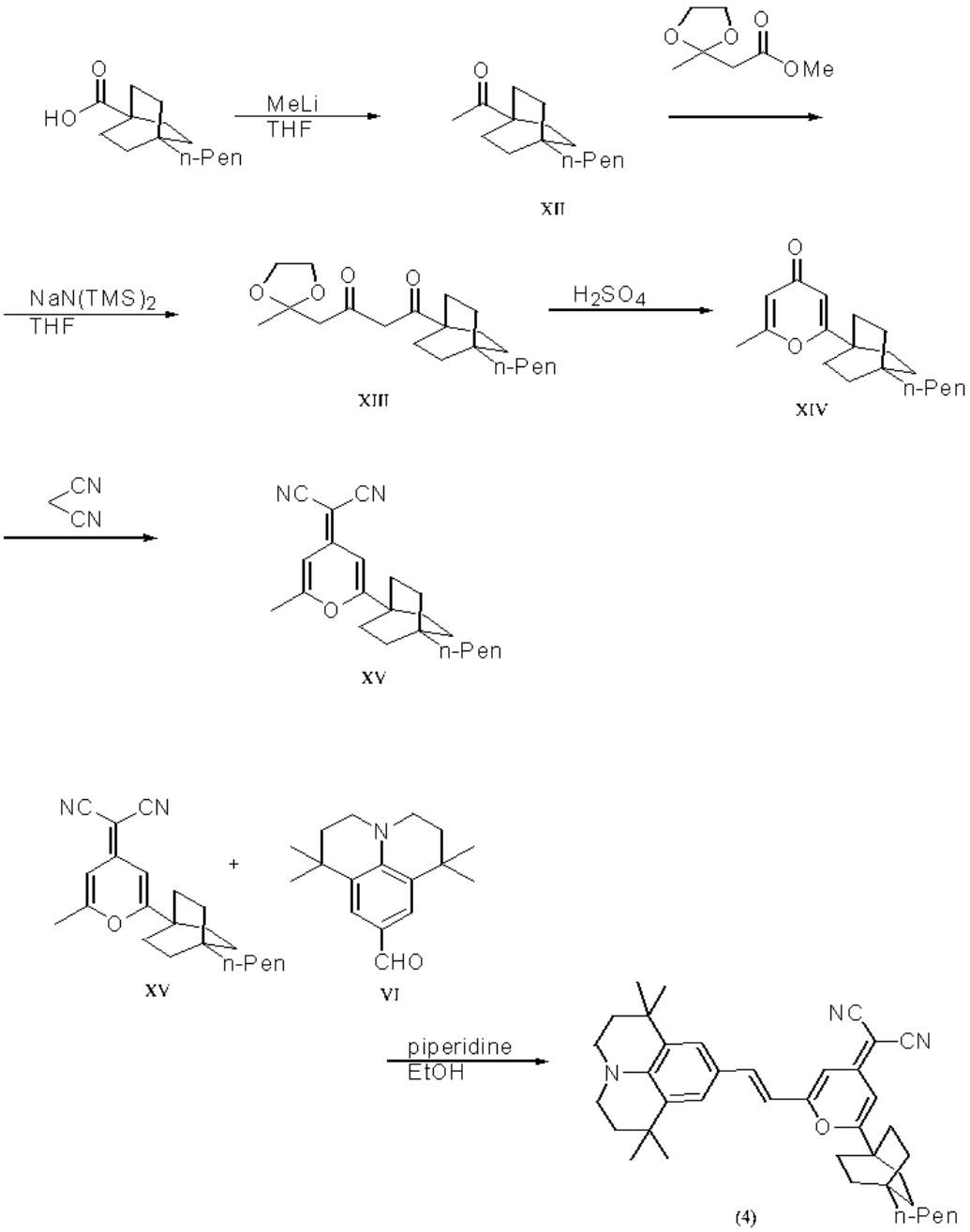
1.332(s,12H)

HRMS. calcd for C $_{36}$ H $_{41}$ N $_{3O}$ (M+H+) 531.3250, found 531.3243.

실시예 2

화학식 4의 화합물의 제조

반응식 3



상기 반응식 3에 도시된 바와 같이, 4-펜틸바이시클로[2,2,2]옥탄-1-카르복 실산 4 g(17.83 mmol)을 20 mL THF에 녹인 후, -78℃에서 33.4mL의 메틸리튬(1.6M 에테르용액)을 천천히 첨가하였다. 상온에서 24시간 동안 저어 준 후, 염화암모늄 포화수용액을 이용하여 반응을 정지시키고 아세트산에틸로 생성물을 추출한 다음 정제하여 3.23 g의 화합물 **XII** (14.5 mmol)를 얻었다. 다음으로 1.(1)에서 얻어진 화합물 VI 3.09 g(19.3 mmol)과 상기 화합물 XII 2.15 g(9.65 mmol)을 사용하여 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법으로 화학식 4의 화합물 0.48 g(0.84 mmol, 수득률 20 %)을 얻었다.

mp=260℃

1H NMR(500MHz, CDCl3): δ 7.257(d,1H,J=16.0Hz),7.232(s,2H),6.575

(d,1H,J=2.0Hz),6.427(d,1H,J=16.0Hz),6.416(d,1H,J=2.0Hz),3.302(t,4H,J=6.0Hz), 1.872-1.841(m,6H),1.766(t,4H,J=6.0Hz),1.541-1.510(m,6H),1.328(s,12H),

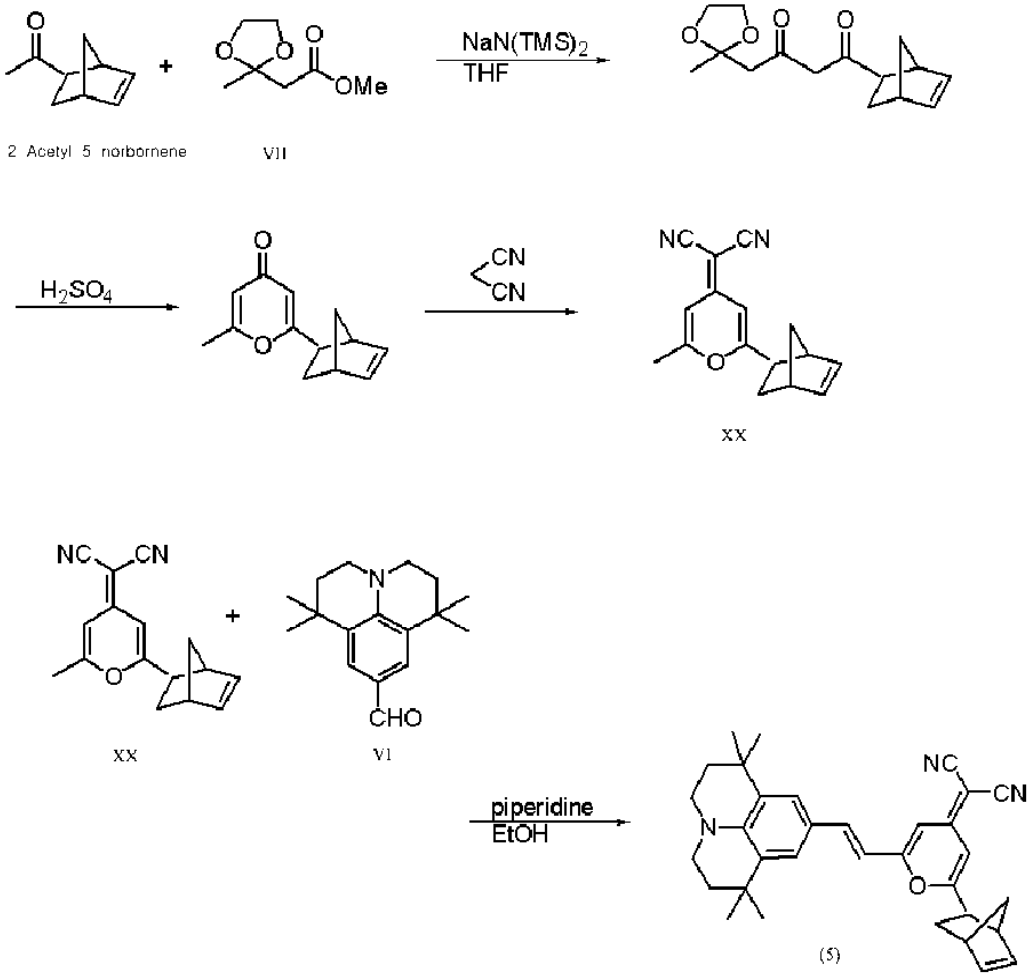
1.244-1.169(m,8H), 0.898(t,3H,J=7Hz)

HRMS. calcd for C $_{39}$ H $_{49}$ N $_{3O}$ (M+H+) 575.3876, found 575.3860.

실시예 3

화학식 5의 화합물의 제조

반응식 4



상기 반응식 4에 도시된 바와 같이, 1-아세틸 아다만탄 대신에 1.3 g의 2-아세틸-5-노보르넨(9.5 mmol)을 사용하여 화합물 XX를 제조하고, 화합물 IV 3.04 g(19.0 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1.(2)와 동일한 방법으로 화학식 5의 화합물 0.59 g(1.2 mmol, 수득률 29 %)을 얻었다.

mp=260℃

^{1} H NMR(500MHz, CDCl $_{3}$): 6.573(s,1H),6.489-6.447(m,2H),3.30(t,4H),

2.168-2.149(m,2H),2.101-2.027(m,3H), 1.768-1.745(m,6H),1.318(s,12H)

HRMS, calcd for C36H41N3O(M+H+) 489.67, found 489.35.

비교예 1

DCJTB의 제조

아세트산 무수물 204g에 피나콜론 1몰을 용해시킨 용액을 보론 트리플루오로 이써레이트 130g에 1시간 동안 적가하고 8시간 동안 교반하며 반응시킨 후 90℃에서 증류시켜 침전물을 얻었다. 상기 침전물 80g을 70g의 디메틸아세트아미드에 4ml의 2,6-루티딘을 혼합한 용액에 첨가하고, N,N-디메틸아세트아미드 디메틸 아세탈 83g을 적가하며 85℃로 가열하여 반응시킨 다음, 냉각시키고 필터링하여 40g의 침전물을 얻었다. 이 침전물 49g, 70% 과염소산 87ml 및 870ml의 에탄올과 87ml의 물을 섞은 용액을 혼합하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 다음, 여분의 에탄올을 제거하고 수산화 암모늄을 사용하여 염기성으로 만든다음 에테르를 사용하여 추출하였다. 잔류하는 유분을 헵탄에 첨가하고 냉각하여 결정성 물질 38g을 얻었다. 상기 결정성 물질 0.15몰 용액과 말로니트릴 12g을 반응시켜 22g의 피란 유도체를 얻었다. 마지막으로 상기 피란 유도체 2.6g과 줄릴로딜 알데히드 3.12g을 0.35ml의 피페리딘 존재하에 반응시켜 DCJTB 2.4g을 얻었다.

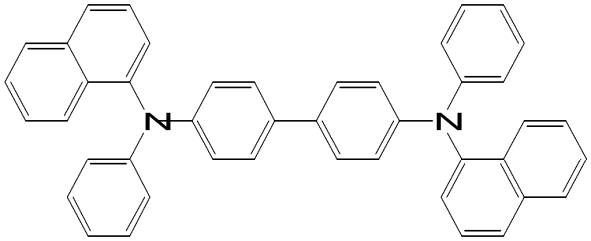
실시예 5

유기전계 발광소자의 제조

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1로 부터 얻어진 유기 발광 화합물을 발광 도판트로 사용하여 유기전계 발광소자를 제작하였다.

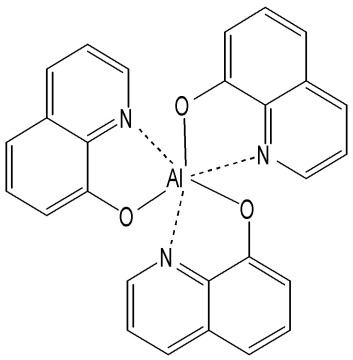
도 1에 도시된 바와 같이, 유기 EL용 글래스(1)(삼성-코닝사 제조)로부터 얻어진 투명전극 ITO 박막(2)(15 Ω/□)을, 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에탄올, 증류수를 순차적으로 사용하여 초음파 세척을 실시한 후, 이소프로판올에 넣어 보관한 후 사용하였다. 다음으로, 진공 증착 장비의 기판 폴더에 ITO 기판을 설치하고, 진공 증착 장비 내의 셀에 하기 화학식 화학식 8의 *N*, *N*'-bis(α-naphthyl)- *N*, *N*'-diphenyl-4,4'-diamine(NPB)를 넣고, 챔버 내의 진공도가 10^{-6} torr에 도달할 때까지 배기시킨 후, 셀에 전류를 인가하여 NPB를 증발시켜 ITO 기판 상에 40 nm 두께의 정공 전달층(3)을 증착하였다.

화학식 8



또한, 상기 진공 증착 장비 내의 다른 셀에 하기 화학식 9의 tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum(Alq_3)을 넣고, 또 다른 셀에는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 유기 발광화합물을 각각 넣은 후, 두 물질을 다른 속도로 증발시켜 도핑함으로써 상기 정공 전달층 위에 20 nm 두께의 발광층(4)을 증착하였다. 이 때의 도핑 농도는 Alq_3 기준으로 1 내지 10 mol%로 하였다.

화학식 9



이어서 NPB와 동일한 방법으로, 상기 발광층 위에 전자 수송층(5)으로써 Alq_3를 40 nm 두께로 증착하였다. 이와 같이 정공전달층(3), 발광층(4) 및 전자수송층(5)를 포함하는 유기층(7)을 형성한 후, 다른 진공 증착 장비를 이용하여 Al 음극(6)을 150 nm의 두께로 증착하여 유기전계 발광소자를 제조하였다.

시험예 1

EL 스펙트럼의 분석

비교예 1과 실시예 1 및 2에 따라 제조된 유기 발광 화합물에 대한 EL 스펙트럼을 도 2 4에 나타내었다. 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 최대 발광 파장은 대체로 유사한 파장대를 보이고, 호스트인 Alq_3 (화학식 9)의 피크도 거의 없으며, 도핑 농도를 증가시킴에 따라, 장파장대로 쉬프트되는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 1의 경우에는 도핑 농도를 증가시킴에 따라 장파장대에서 엑시플렉스의 피크가 현저하게 커지는 것에 반해, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 경우에 는 높은 도핑 농도에서도 엑시플렉스의 피크가 거의 나타나지 않음을 알 수 있으며, 특히, 10 %의 농도에 이르기까지 고유의 적색 발광을 유지할 수 있다. 이러한 엑시플렉스 피크의 감소는 색순도 뿐만 아니라, 발광 세기의 증가를 충분히 동반할 수 있는 장점을 제공하게 한다.

시험예 2

전압변화에 따른 전류밀도 변화의 측정

실시예 1 3 및 비교예 1에 의해 제조된 유기 발광 화합물을 이용하여 제조된 유기 전기 소자에 대하여 전압변화에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다, 이는 전압을 0 V에서 15 V의 범위에서 0.5 V 씩 상승시키면서, 전류-전압계(Kethley SMU 236)을 이용하여 단위 소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 그 결과를 도 5, 7 및 9에 나타내었다.

시험예 3

전압변화에 따른 휘도변화의 측정

상기 시험예 2와 동일한 단위 소자에 걸어 주는 전압을 0 V에서 15 V의 범위에서 0.5 V 씩 상승시키면서 휘도계(Minolta CS-100)를 이용하여 그 때의 휘도를 측정하고, 그 결과를 도 6, 8, 10 및 표에 나타내었다.

시험예 4

전류밀도 변화에 따른 발광효율의 측정

상기에서 측정한 휘도와 전류밀도를 이용하여 발광효율을 계산하고 그 결과를 도 11 12에 나타내었다.

시험예 5

유기 발광 소자의 수명 측정

실시예 1 2 및 비교예 1에 의해 제조된 유기 발광 화합물을 이용하여 제조된 유기 전기 소자를 흡습제인 산화바륨과 봉지용 글래스 기판 등을 사용하여 봉지 과정을 거친 후, 일정 전류 밀도 기준 휘도 저하를 측정함으로써 소자 수명을 측정하고, 그 결과를 도 13에 나타내었다. 도 13에서 확인 할 수 있듯이 동일한 소자 구조에서 5% 농도로 도핑한 시험예에서는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 유기 발광 화합물을 사용한 경우에 소자의 수명이 향상됨을 알 수 있다.

본 발명에 의해 제조된 유기 발광 화합물은 전기 전도성 및 산화-환원에 대한 안정성이 우수하며, 정공 또는 전자의 트랩 현상이 감소되기 때문에 유기 전기 소자를 안정하게 할 수 있다. 또한, 발광효율이 우수하기 때문에, 동일한 휘도로 발광시키는데 작은 전류값을 흘려 주어도 된다는 의미이므로 소자의 수명이 증가되는 효과를 볼 수 있다.

한편, 상기 시험결과를 토대로 하여 도핑 농도 1% 및 5%에 대한 색좌표, 휘도, 인가전압(driving voltage) 및 발광효율을 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

[표 1]

1%농도	측정항목	100 cd/m ^{2} 휘도시 특성	1000 cd/m ^{2} 휘도시 특성	최대 발광 효율 특성
실시예 1	색좌표	(0.600, 0.393)	(0.584, 0.406)	-
	휘도(cd/m ^{2})	137	1240	-
	인가전압(V)	8	13	4
	발광효율(cd/A)	2.28	1.80	2.54
실시예 2	색좌표	(0.582, 0.460)	(0.575, 0.425)	-
	휘도(cd/m ^{2})	89	1350	-
	인가전압(V)	8	13	10
	발광효율(cd/A)	2.67	3.37	3.48
실시예 3	색좌표	(0.598, 0.394)	(0.578, 0.411)	-
	휘도(cd/m ^{2})	103	1510	-
	인가전압(V)	8	12	7
	발광효율(cd/A)	3.31	2.77	3.74
비교예 1	색좌표	(0.613, 0.380)	(0.590, 0.398)	-
	휘도(cd/m ^{2})	90	1200	-
	인가전압(V)	7	12	5
	발광효율(cd/A)	1.66	1.33	1.90

[표 2]

5%농도	측정항목	100 cd/m ^{2} 휘도시 특성	1000 cd/m ^{2} 휘도시 특성	최대 발광 효율 특성
실시예 1	색좌표	(0.647, 0.351)	(0.633, 0.351)	-
	휘도(cd/m ^{2})	113	1150	-
	인가전압(V)	12	20	5
	발광효율(cd/A)	0.47	0.30	0.64
실시예 2	색좌표	(0.646, 0.352)	(0.635, 0.362)	-
	휘도(cd/m ^{2})	114	1150	-
	인가전압(V)	11	17	11
	발광효율(cd/A)	0.95	0.76	0.95
실시예 3	색좌표	(0.650, 0.347)	(0.638, 0.357)	-
	휘도(cd/m ^{2})	154	1170	-
	인가전압(V)	12	18	8
	발광효율(cd/A)	0.50	0.38	0.62
비교예 1	색좌표	(0.650, 0.348)	(0.626, 0.365)	-
	휘도(cd/m ^{2})	136	1090	-
	인가전압(V)	13	22	7
	발광효율(cd/A)	0.38	0.25	0.65

시험예 6

구동시간에 따른 휘도값의 변화를 이용한 소자수명의 예측

본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 유기 발광 화합물을 사용하여 제조된 유기 EL 소자의 구동시간에 따른 실제 휘도값의 변화를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다. 1 %의 경우는 초기 휘도 1000 cd/m ^{2} 기준이고, 5 내지 10 %의 경우는 초기 휘도 100 cd/m ^{2} 기준이다. 하기 표 3의 결과를 살펴보면, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 사용한 경우, 3 내지 5시간 내에 휘도의 감소가 매우 적다는 것을 알 수 있다.

[표 3]

	휘도의 변화(cd/m ^{2})								
	1% 농도 5시간 구동			5% 농도 3시간 구동			10% 농도 3시간 구동		
	구동 전	구동 후	휘도 감소율 (%)	구동 전	구동 후	휘도 감소율 (%)	구동 전	구동 후	휘도 감소율 (%)
실시예 1	1390	1260	9.4	110	104	5.4	100	90	10.0
실시예 2	1130	1060	6.1	160	153	4.4	117	111	5.1
비교예 1	1290	994	22.9	167	152	9.0	106	87	17.9

상기의 결과에서 알 수 있듯이 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전기전도도와 발광량이 매우 크며, 색순도 및 발광효율이 비교예에 비하여 우수한 것으로 나타났다. 또한 순수한 적색을 얻기 위해 도핑 농도를 증가시키는 때에도 엑시플렉스가 형성되지 않기 때문에 발광효율의 저하가 거의 없다는 장점이 있다. 따라서, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물을 사용하면 도핑 농도를 높일 수 있게 되어, 농도편차에 따른 공정 민감도가 낮아지기 때문에 패널 제조 공정면에서도 유리하다.

한편, 유기전계 발광소자의 구동 전압(turn on voltage)은 비교예 1의 화합물이나 본 발명에 따른 화합물을 사용한 경우 모두 2.5 3 V 차이가 거의 없었다. 다만, 발광 세기의 차이로 인하여 도핑 농도에 따른 구동 전압의 약간의 상승은 보이고 있었으나, 실제 3.5 V는 넘지 않는 것으로 확인되었다.

유기 발광 화합물의 제조방법 측면에서는, 종래의 DCJTB 제조공정과 같은 방법으로는 벌키한 치환기가 붙은 유기 발광 화합물을 제조하기 어렵지만 본 발명에 따른 제조방법은 간단한 방법으로 접합고리가 치환된 유기 발광 화합물을 제조할 수 있다는 장점이 있다.

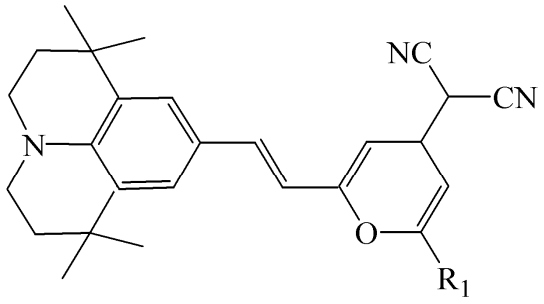
발명의 효과

본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전기전도도, 휘도 및 색순도가 우수하고, 높은 도핑 농도에서도 엑시플렉스 피크가 거의 나타나지 않기 때문에 자체소광현상에 의한 발광효율의 저하가 없다는 장점을 가진며 본 발명에 따른 유기 EL 소자는 종래의 소자에 비해 수명이 연장된다는 특징이 있다. 또한, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물의 제조방법은 상기 유기 발광 화합물을 간단한 공정을 통해 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식 1의 유기 발광 화합물.

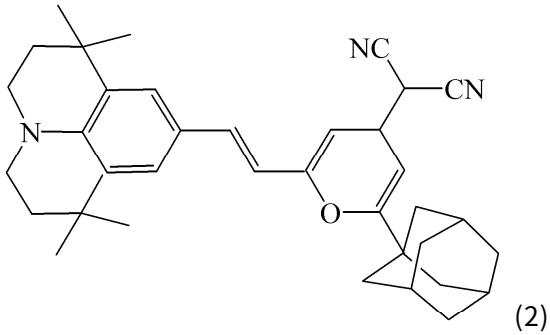


(1)

(상기 식 중 R $_1$ 은 탄소수 6 20의 접합고리 화합물임)

청구항 2.

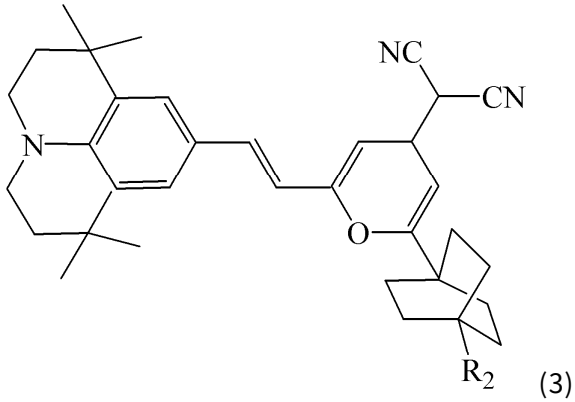
제 1항에 있어서, 상기 식 1의 화합물이 하기 식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



(2)

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 식 1의 화합물이 하기 식 3의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

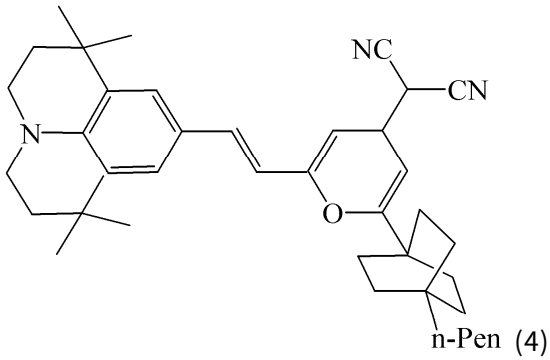


(3)

(상기 식 중 R $_2$ 는 탄소수 1 내지 8의 알킬기 임)

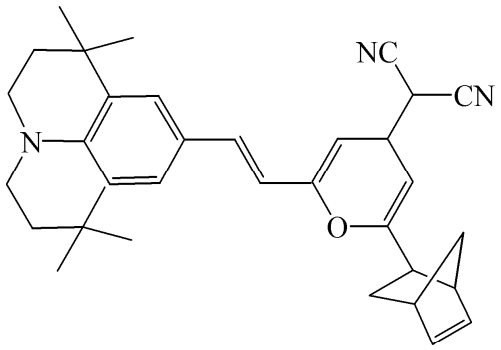
청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 식 3의 화합물이 하기 식 4의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.



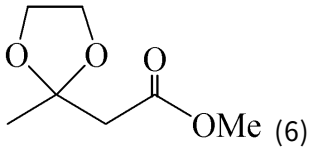
(4)

청구항 5.
제 1항에 있어서, 상기 식 1의 화합물이 하기 식 5의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기 발광 화합물.

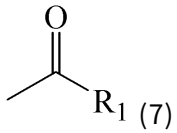


(5)

청구항 6.
(a) 하기 식 6의 화합물과 하기 식 7의 화합물을 비스(트리메틸실릴)아미드나트륨염 (NaN(TMS) $_2$)의 THF 용액 존재하에서 반응시키는 단계;



(6)



(7)

(상기 식 중, R $_1$ 은 탄소수 6 20의 접합고리 화합물임)

(b) 상기에서 얻어진 생성물을 농황산을 사용하여 고리화시키는 단계;

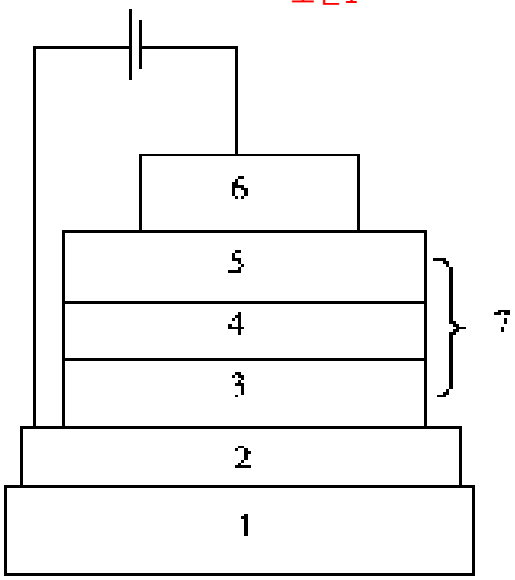
(c) 상기에서 얻어진 생성물과 디시아노 말로네이트를 반응시키는 단계; 및

(d) 상기에서 얻어진 생성물과 줄릴로딜 알데히드를 피페리딘 존재하에서 반응시키는 단계를 포함하는 유기 발광 화합물의 제조방법

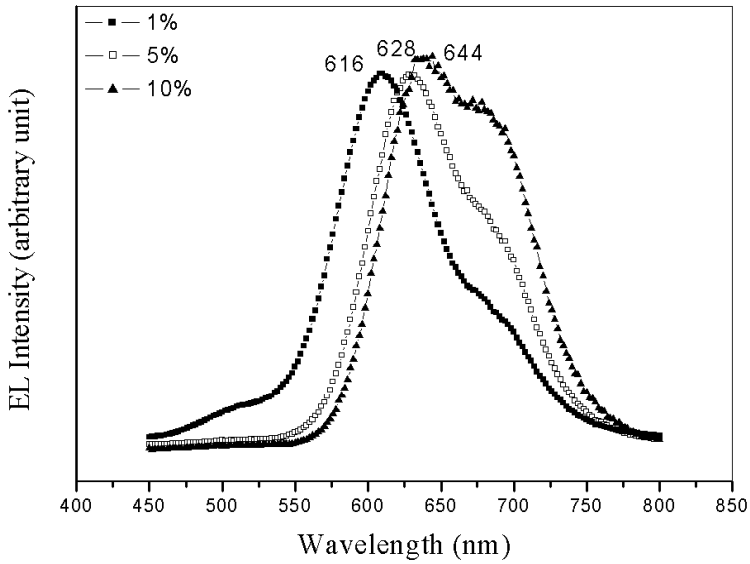
청구항 7.
한 쌍의 전극 사이에 정공전달층, 발광층 및 전자전달층을 순차적으로 포함하며, 상기 청구항 1 내지 5항 중 어느 한 항에 따른 유기 발광 화합물을 적색 발광재료로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광소자.

도면

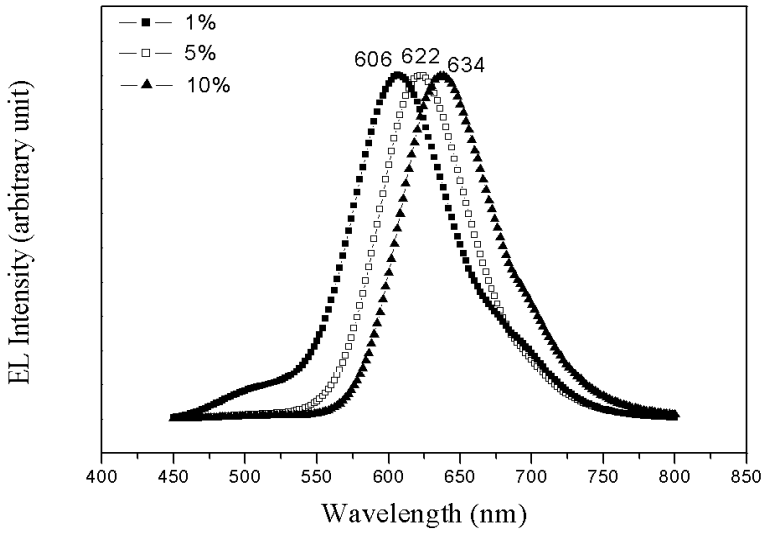
도면1


6
5
4
3
7
2
1

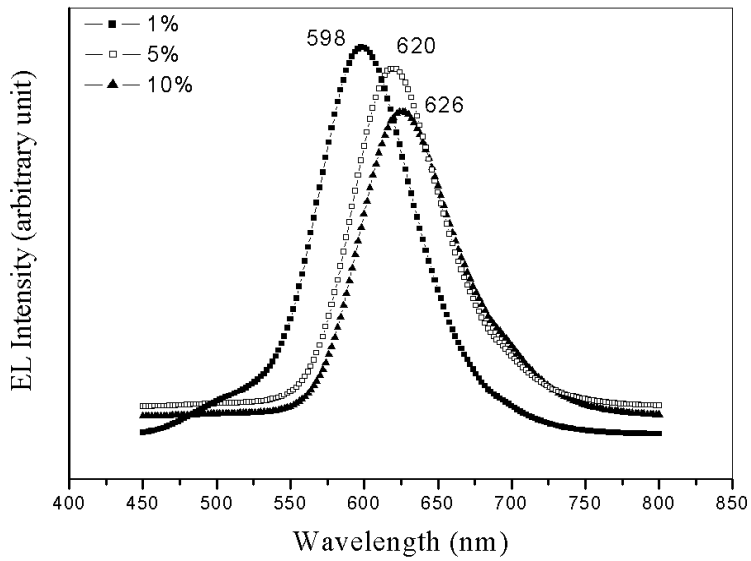
도면2


1%
5%
10%
616
628
644
EL Intensity (arbitrary unit)
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)

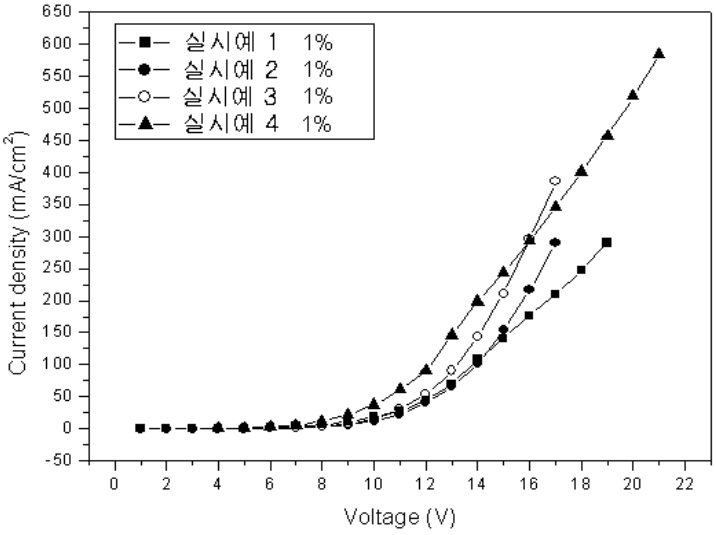
도면3


1%
5%
10%
606
622
634
EL Intensity (arbitrary unit)
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)

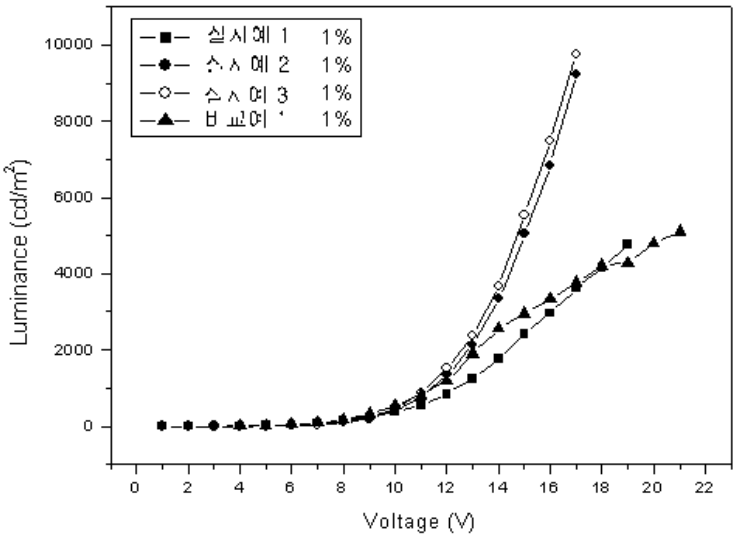
도면4


1%
5%
10%
598
620
626
EL Intensity (arbitrary unit)
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
Wavelength (nm)

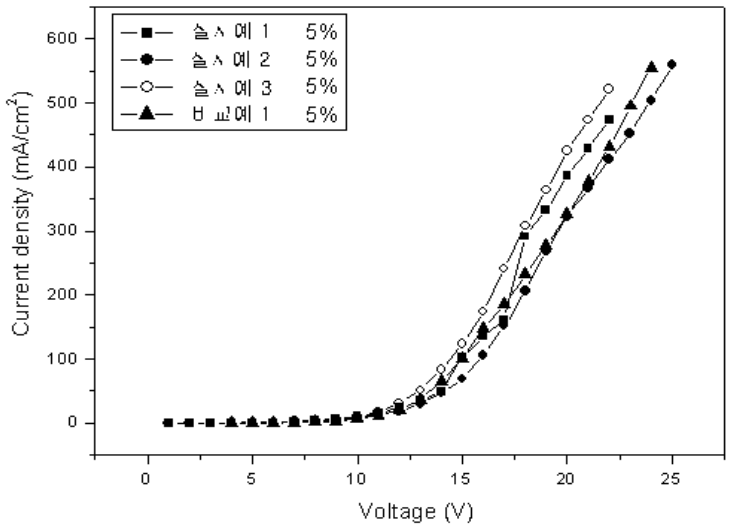
도면5


실시예 1 1%
실시예 2 1%
실시예 3 1%
실시예 4 1%
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)

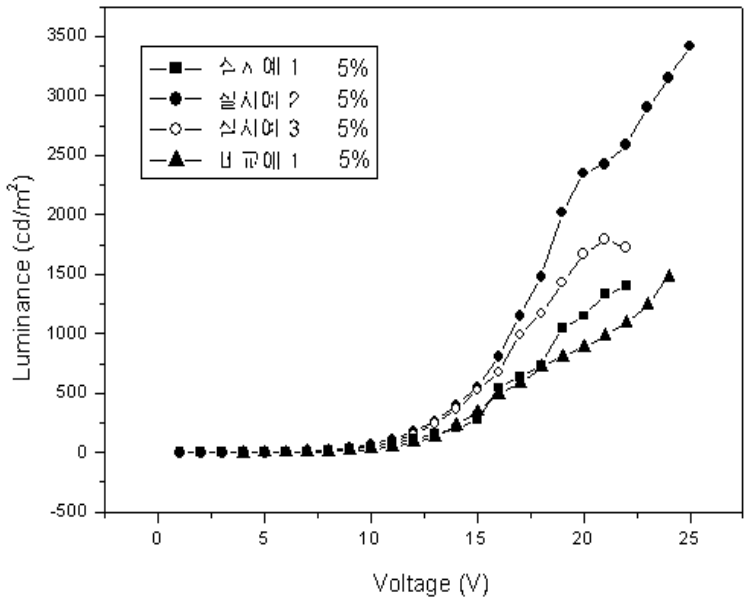
도면6


실시예 1 1%
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)

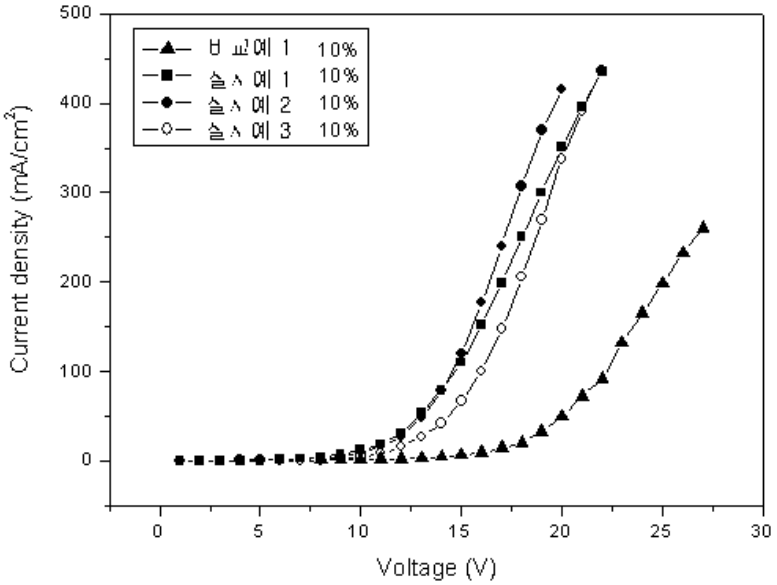
도면7


실시예 1 5%
실시예 2 5%
실시예 3 5%
비교예 1 5%
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)

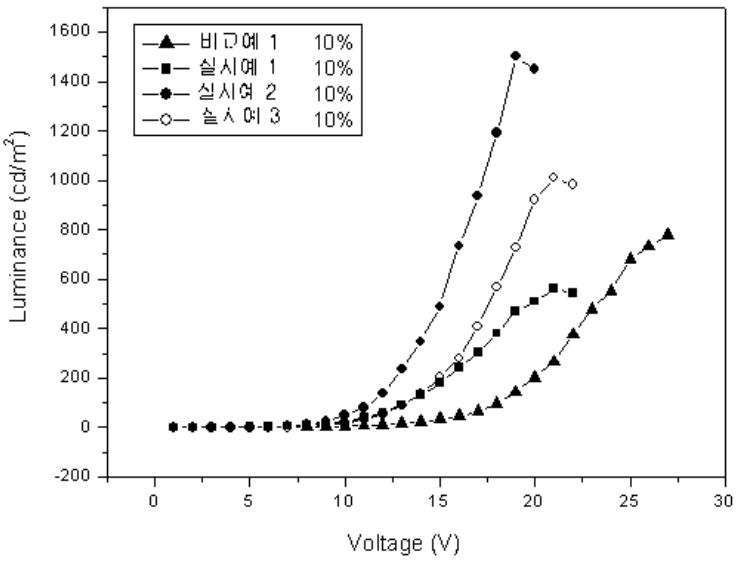
도면8


실시예 1 5%
실시예 2 5%
실시예 3 5%
비교예 1 5%
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)

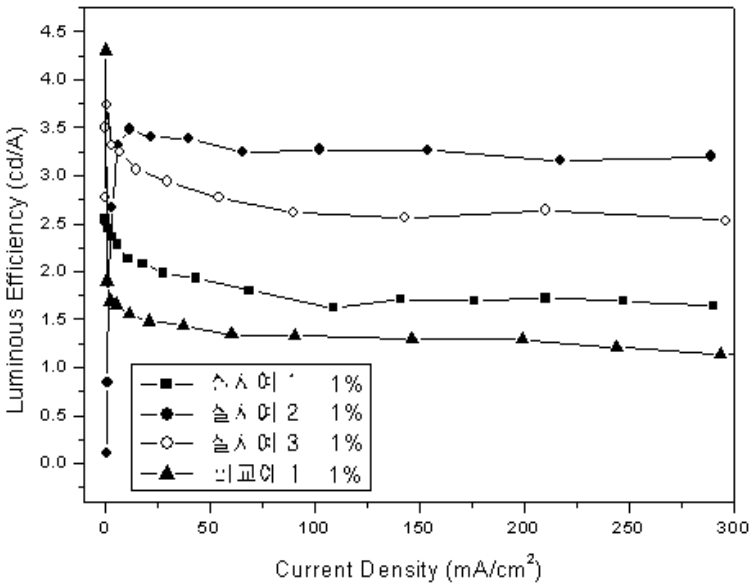
도면9


비교예 1 10%
실시예 1 10%
실시예 2 10%
실시예 3 10%
Current density (mA/cm²)
Voltage (V)
500
400
300
200
100
0
0
5
10
15
20
25
30

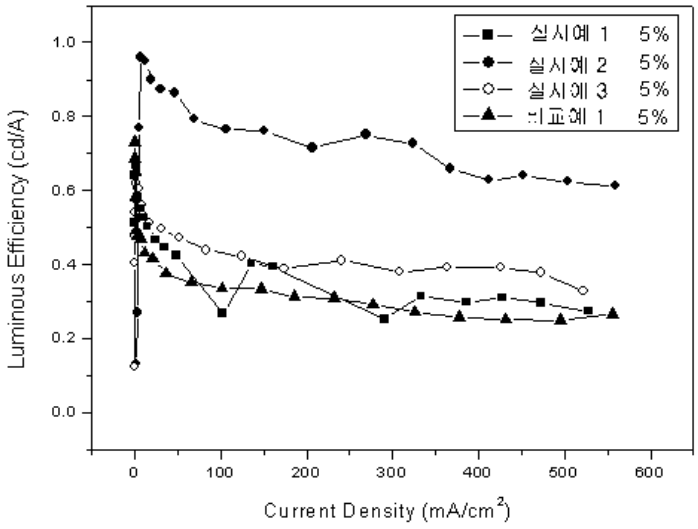
도면10


비교예 1 10%
실시예 1 10%
실시예 2 10%
실시예 3 10%
Luminance (cd/m²)
Voltage (V)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
-200
0
5
10
15
20
25
30

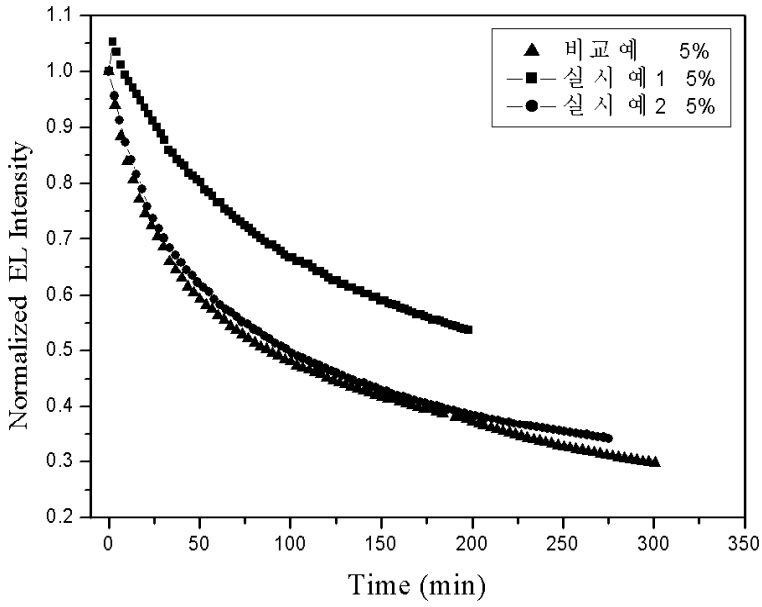
도면11


Luminous Efficiency (cd/A)
Current Density (mA/cm²)
실시예 1 1%
실시예 2 1%
실시예 3 1%
비교예 1 1%

도면12


Luminous Efficiency (cd/A)
Current Density (mA/cm²)
실시예 1 5%
실시예 2 5%
실시예 3 5%
비교예 1 5%

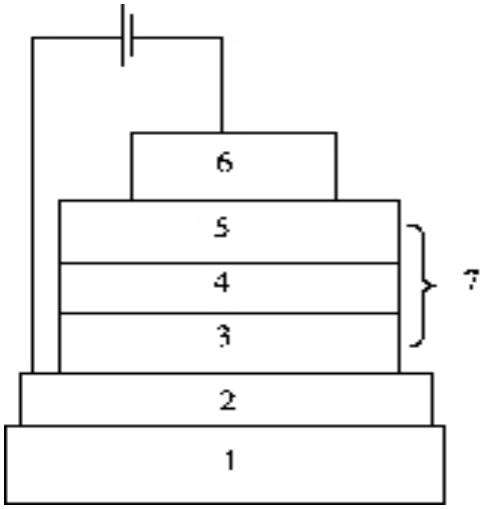
도면13


비교예 5%
실시예1 5%
실시예2 5%
Normalized EL Intensity
Time (min)
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0
50
100
150
200
250
300
350

专利名称(译)	有机发光化合物，其制备方法以及使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020040093679A	公开(公告)日	2004-11-08
申请号	KR1020030027070	申请日	2003-04-29
申请(专利权)人(译)	宇预支给显示器材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	宇预支给显示器材料有限公司		
[标]发明人	CHO KYUSUNG 조규성 KIM CHISIK 김치식 YOON SEUNGSOO 윤승수 KIM BONGOK 김봉옥 KWAK MIYOUNG 곽미영 KIM SUNGMIN 김성민 KIM YOUNGKWAN 김영관		
发明人	조규성 김치식 윤승수 김봉옥 곽미영 김성민 김영관		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	B43K23/04 B43K23/12		
代理人(译)	LEE，YOUNG PIL 李，杨HAE 昌熙园		
其他公开文献	KR100507322B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

公开了有机发光化合物及其制备方法和采用其的有机电致发光器件。本发明提供下式1的有机发光化合物。（1）（在制剂中，R 1可以是碳数6~20的稠环化合物）本发明的有机发光化合物具有优点是导电性，亮度和色纯度都很好，并且由于自激猝灭现象没有降低发光效率，因为激基复合物峰在高掺杂浓度下不会出现。并且，与传统装置相比，延长了根据本发明的有机电致发光装置的寿命的特性。此外，根据本发明的有机发光化合物的制造方法可以通过简单的方法制造有机发光化合物。红色有机电致发光化合物和稠环。


6
5
4
3
2
1
7