

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

|                                                      |                                                    |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| (51) 。 Int. Cl. <sup>8</sup><br>C09K 11/06 (2006.01) | (11) 공개번호 10-2006-0014804<br>(43) 공개일자 2006년02월16일 |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-2004-0063510 |
| (22) 출원일자 | 2004년08월12일     |

|          |                                                                                                                          |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (71) 출원인 | 에스케이씨 주식회사<br>경기 수원시 장안구 정자1동 633번지                                                                                      |
| (72) 발명자 | 이범성<br>경기도 수원시 장안구 천천동 566번지 303-1101<br>변기남<br>서울특별시 서대문구 홍제3동 266-3호 4통1반<br>유한성<br>경기도 안양시 동안구 평촌동 꿈마을 건영아파트 305-1002 |
| (74) 대리인 | 백남훈<br>이학수                                                                                                               |

심사청구 : 있음

#### (54) 발광물질 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

##### 요약

본 발명은 나일 레드(Nile Red) 유도체 발광물질, 상기 발광물질의 제조 방법, 및 한 쌍의 전극 사이에 상기 발광물질을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 함유하는 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광 휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

##### 대표도

도 6

##### 명세서

##### 도면의 간단한 설명

도 1, 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,

도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,

도 5a는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 화합물의 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내고,

도 5b는 나일 레드의 UV 흡수 및 광발광 스펙트럼을 나타내고,

도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼을 나타내며,

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 전압-발광효율-휘도 그래프를 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

11, 21, 31, 41 : 기판 12, 22, 32, 42 : 투명전극(양극)

13, 23, 33, 43 : 금속전극(음극) 14, 24, 34, 44 : 유기물층

25, 45 : 정공 수송층 26 : 전자 수송성 발광층

36 : 정공 수송성 발광층 37, 47 : 전자 수송층

46 : 발광층 A, B, C 및 D : 유기 전기발광 소자

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 나일 레드 유도체 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전기발광(Electroluminescent, EL) 소자에 관한 것으로, 구체적으로는 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는 발광물질, 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

최근, 평판 표시소자는 급성장세를 보이고 있는 인터넷을 중심으로 한 고도의 영상 정보화 사회를 지탱하는 기기로서 매우 중요한 역할을 수행하고 있다. 특히, 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기 전기발광 소자(유기 EL 소자)는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD)에 비해 시야각, 대조비 등이 우수하고, 백라이트가 불필요하여 경량 및 박형이 가능하며, 소비전력 측면에서도 유리하다. 또한, 응답속도가 빠르며, 색 재현 범위가 넓어 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다. 그러나 유기 전기발광 소자를 통해 풀 칼라 디스플레이를 만들기 위해서는 청색, 녹색, 그리고 적색 등의 발광물질을 각각 독립적으로 화소를 구성하도록, 만들어야 하는 문제점을 갖고 있으며, 또한 현재 개발된 발광물질중 적색의 경우는 색순도와 구동전압 측면에서 많은 개선의 여지가 필요하다고 할 수 있다.

현재 개발되어 있는 적색 발광물질을 살펴보면, 1987년 탕(C. W. Tang) 등은 트리(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄(이하  $Alq_3$ 로 약칭함)을 발광층에, 아민계 화합물을 정공 주입층에 사용하여, 10 V 이하의 저전압에서 고휘도로 녹색 발광하는 유기화합물을 함유하는 박막을 적층한 유기 전기발광 소자 (Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987), 및  $Alq_3$ 를 함유한 전자 수송성 발광층에 쿠마린 유도체, 4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란(DCM1) 등의 발광물질을 분산시킨 소자를 개발하였지만(J. Appl. Phys., **65**(9), 3610(1989)), 이들은 색순도가 낮고 내구성이 떨어지는 문제점 때문에 실용적으로 이용하기 어렵다.

또한 첸(C. H. Chen) 등은 피란 부위의 C-6에 위치하는 활성 메틸기 대신 불활성 알킬기 치환체, 예를 들면 tert-부틸기 또는 이소프로필기를 도입하여 반응 중 부산물의 생성을 억제할 수 있는 발광물질을 개발하였고, 이 발광물질을 이용하여 색순도, 휘도 및 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었다(Macromol. Symp., **125**, 49(1997)). 그러나, 이 발광물질은 합성 및 정제단계가 길고, 수율이 낮아 대량으로 합성하기 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 문제점의 근본적인 원인은 발광물질의 기본 골격에 6각형 피란구조 도입시 2,6-디메틸피란 C-2, C-6 위치에 대칭적인 메틸그룹이 존재하는 경우 다이머 부생성물이 발생함으로써 발광효율과 분리에 문제점이 발생하게 된다(B. J. Jung, Adv. Funct. Mater., **11**, 430(2001)). 이러한 현상을 제어하기 위해서 첸(C. H. Chen)등은 피란 C-6 위치에 tert-부틸기나, 이소프로필기를 도입하는 노력으로 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었으나 합성단계가 길어 수율이 떨어지는 근본적인 문제점을 보였다.

타오(X.T. Tao) 등은 피란이 아닌 3,5,5-트리메틸-2-시클로헥센-1-온을 기본 구조로 적색 발광 물질을 개발하였으나, 이 구조는 근본적으로 다이머 부생성물이 제어되지만 발광 효율 면에서 비교적 낮은 현상, 즉  $100\text{cd/m}^2$ 에서  $1.1\text{lm/W}$ 의 값을 보였다(Appl. Phys. Lett., **78**, 279(2001)).

또한, 적색 발광 물질로서 나일 레드에는 높은 용액 상에서의 형광 효율로 인해 유기 EL 적색 발광 물질로 사용하려는 많은 시도가 되어 왔으나(J. Mater. Chem. 2000, 10, 1471),  $\text{Alq}_3$  를 호스트(Host) 물질로 사용하였을 높은 발광 효율과 높은 색순도를 나타내는 소자 제작이 쉽지 않다. 이러한 이유는 나일 레드가  $\text{Alq}_3$  의 발광 파장과 나일 레드의 흡수 파장이 차이가 커서 에너지 전이에 불리한 조건을 갖고 있으며(Andrei Shoustikov et. al. *Synthetic Metals* **1997**, 91, 217), 또한 스토크스 이동 (Stokes Shift)이 58 nm로 일반적으로 적색 발광물질에 요구되는 라지 스토크스 이동 (Large Stokes Shift)을 충족하지 못하는 단점을 갖고 있기 때문이다.

이상의 이유에서 발광효율과 색순도가 우수한 적색 발광소자의 개발이 요구되고 있는 것이 현 상황이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

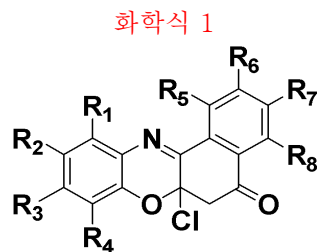
따라서, 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는, 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는 발광물질을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는, 상기 발광물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 세번째 기술적 과제는, 상기 발광물질을 이용한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

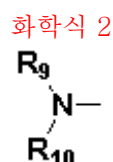
본 발명은 상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 발광물질을 제공한다.



상기 화학식에서,  $R_1$  내지  $R_8$  은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 카르복실기, 아미노기, 시아노기, 니트로기, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기, 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기, 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

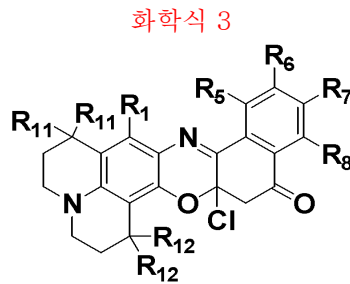
$R_5$  내지  $R_8$  중 선택된 두 개는 서로 고리형태로 연결되어, 탄소원자수 5 내지 36의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 형성할 수 있고,

상기 화학식 중  $R_9$ 은 하기 화학식 2의 치환기를 나타낼 수 있으며,



상기 화학식 2에서, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>은 각각 독립적으로 수소원자; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

이때 상기 화학식 2의 치환기가 연결된 화학식 1의 화합물에서 R<sub>2</sub>와 R<sub>9</sub> 쌍 및 R<sub>3</sub>과 R<sub>10</sub> 쌍이 서로 연결되어 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있으며,

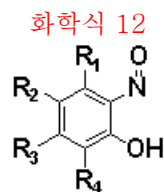


상기 화학식 3에서 R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 수소 또는 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, 바람직하게는 메틸기이다.

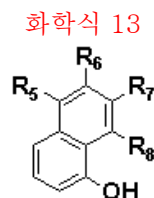
본 발명은 상기 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

하기 화학식 12의 화합물과 하기 화학식 13의 화합물의 탈수 고리화 반응 단계, 및

상기 탈수 고리화 반응을 통해 얻어진 하기 화학식 14의 화합물의 염화수소 첨가 반응 단계를 포함하는 상기 화학식 1의 발광물질의 제조방법을 제공한다.

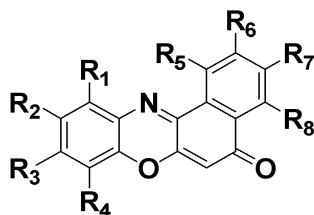


상기 화학식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 상기 정의한 바와 같다



상기 화학식 중, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 상기 정의한 바와 같다

화학식 14



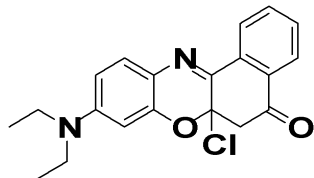
상기 화학식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 상기 정의한 바와 같다.

본 발명의 세번째 과제를 달성하기 위하여는, 한 쌍의 전극 사이에 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기물층에 발광물질로서 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함하는 유기 전기 발광소자를 제공한다.

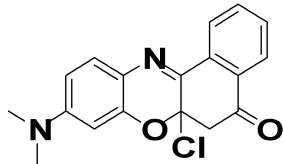
이하 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

상기 화학식 1의 발광물질로서 구체적인 예를 들면 하기 화학식 4 내지 화학식 11의 화합물을 들 수 있다:

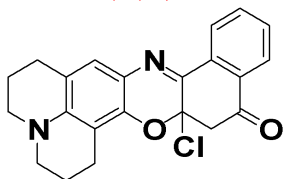
화학식 4



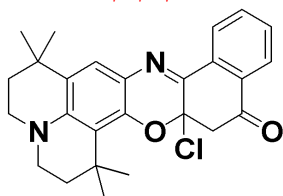
화학식 5



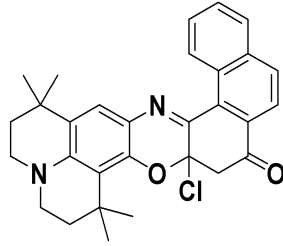
화학식 6



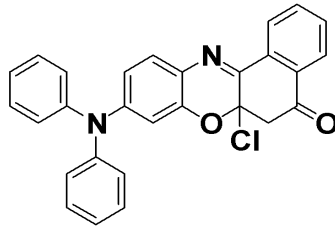
화학식 7



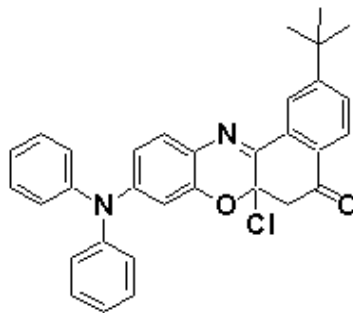
화학식 8



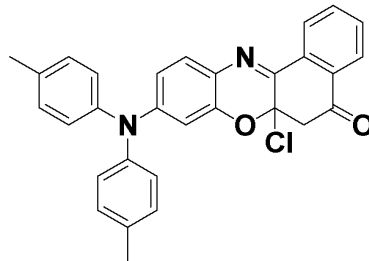
화학식 9



화학식 10

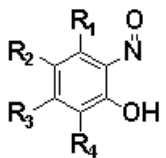


화학식 11



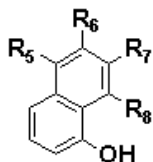
본 발명에 따르면 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 12의  $\alpha$ -하이드록시 벤조 나이트로소 화합물과 하기 화학식 13의 페놀류 화합물을 탈수 고리화 반응시키고, 이후 상기 반응으로 얻어진 화학식 14의 화합물에 염소와 피페리딘과 같은 아민류를 당량으로 염화수소첨가 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

<화학식 12>



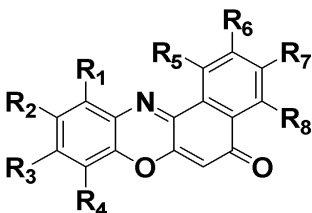
상기 화학식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 상기 정의한 바와 같다

<화학식 13>



상기 화학식 중,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 상기 정의한 바와 같다

<화학식 14>



상기 화학식 중,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 상기 정의한 바와 같다.

상기 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 제조하는 반응에서, 먼저 탈수 고리화 반응은 상기 화학식 12의 화합물 대 화학식 13의 화합물의 몰비가 1:1 내지 1:5이고, 용매는 디메틸 포름아미드(Dimethyl formamide, DMF)를 사용하고, 60 내지 120℃에서 24 내지 72 시간 동안 환류 시킴으로써 수행된다. 이후 염화수소 첨가 반응은 상기 탈수 고리화 반응에 의해 얻어진 화학식 14의 화합물의 이중결합을 단일 결합으로 바꾸는 역할을 하는데, 가장 바람직하게는 디메틸 술폭시드(Dimethyl Sulfoxide, DMSO) 용매 하에서 염산 및 피페리딘과 같은 2차 아민을 당량 첨가하고 50 내지 180℃의 반응온도에서 24 내지 36시간 환류시킴으로써 수행된다.

상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서,

상기 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 알킬기는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬이다. 이와 같은 알킬기의 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기 등을 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 알킬기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 티올기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소원자수 4 내지 36의 헤테로사이클기, 탄소원자수 6 내지 36의 아릴기 또는 탄소원자수 4 내지 36의 헤테로아릴기로 치환될 수 있다. 상기 알케닐기는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 탄소수 2 내지 20의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소기를 의미한다.

상기 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리 화합물은 고리형 탄화 수소화합물을 포함하며 이와 같은 예로서는 치환 또는 비치환된, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등이 바람직하다.

상기 탄소원자수 6 내지 36개의 치환 또는 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 36개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이다. 이와 같은 아릴기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 티올기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬아미노기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소원자수 1 내지 20개의 할로알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기로 치환될 수 있다.

상기 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기는 탄소, 수소 및 1개 이상의 헤테로 원자를 함유하는 고리형, 분지형 또는 직쇄형 라디칼을 의미하며, 상기 헤테로 원자는 일반적으로 질소, 산소, 실리콘, 인 또는 황이다. 상기 헤테로 알킬기가 질소원자를 포함하는 경우 질소 원자는 1차, 2차, 3차, 4차이거나 아미드 또는 술폰아미드와 같은 다양한

형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로 알킬기는 1개 이상의 불포화 결합, 예를 들어 이중결합, 삼중결합을 포함할 수 있다. 이들은 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는다. 이와 같은 헤테로 알킬기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 티올기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬아미노기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소원자수 1 내지 20개의 할로알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기로 치환될 수 있다.

상기 탄소원자수 4 내지 36개의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기는 상기 정의된 아릴기가 N, O 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 단일고리, 이중고리 또는 삼중고리 방향족 라디칼을 의미한다. 또한, 상기 용어는 고리내 헤테로 원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥시드 또는 4차 염을 형성하는 1가 단일고리, 이중고리 또는 삼중고리 방향족 라디칼을 의미한다. 대표적인 예로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴놀살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이속사졸릴, 벤즈이속사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, 4-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐, 및 이들의 상응하는 N-옥시드(예를 들어, 피리딜 N-옥시드, 퀴놀리닐 N-옥시드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

상기 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기는, 질소, 황, 실리콘, 인 및 산소에서 선택된 헤테로 원자를 포함할 수 있고, 1 내지 4 질소 원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 피롤리디닐, 이미다졸리디닐, 피페리디노, 피페라지닐); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 몰포리닐); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 티아졸리디닐) 등과 같은 포화된 헤테로 고리 라디칼, 디히드로티오펜, 디히드로피란, 디히드로퓨란, 및 디히드로티아졸 등과 같은 부분 포화된 헤테로 고리 라디칼, 피롤릴, 피롤리닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 피리미딜, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아졸릴과 같은 1 내지 4 질소원자를 포함하는 불포화된 5 내지 6원 헤테로 단일고리기(예를 들어 4H-1,2,4-트리아졸릴, 1H-1,2,3-트리아졸릴, 2H-1,2,3-트리아졸릴); 인돌릴, 이소인돌릴, 인도릴지닐, 벤즈이미다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 인다졸릴, 벤조트리아졸릴, 테트라졸로피리다지닐 등의 1 내지 5 질소원자를 포함하는 불포화된 축합 헤테로 고리기(예를 들어 테트라졸로 [1,5-b]피리다지닐); 피라닐, 2-퓨릴, 3-퓨릴 등의 산소를 포함하는 불포화 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기; 2-티에닐, 3-티에닐 등의 황 원자를 함유하는 불포화 5 내지 5-원 헤테로 단일고리기; 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴 등의 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5-내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로 고리기(예를 들어 벤족사졸릴, 벤족사디아졸릴); 티아졸릴, 티아디아졸릴 등의 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로 고리기(예를 들어 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴) 등을 들 수 있다. 상기 용어는 또한 헤테로 고리 라디칼이 아릴 라디칼과 융합된 라디칼을 포함한다. 이와 같은 융합된 2환식 라디칼의 예로서는 벤조퓨란, 벤조티오펜 등을 들 수 있다. 상기 헤테로 고리기는 저급알킬, 할로젠원자, 히드록시, 옥소, 아미노 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 3 치환체를 가질 수 있다. 바람직한 헤테로 고리 라디칼은 5 내지 10원 융합 또는 비융합 라디칼을 포함한다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 바람직한 알콕시 라디칼이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 상기 알콕시 라디칼은 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시 라디칼을 제공할 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 할로알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시를 들 수 있다.

본 발명의 유기 전기발광 소자의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 유기 전기발광 소자는 기판(11), 투명전극(12), 유기물층(14) 및 금속전극(13)이 순차적으로 적층된 다층 형태로 구성될 수 있다.

유기EL소자의 동작기구는 양극(12)으로부터의 정공 주입 및 음극(3)으로부터의 전자의 주입, 유기물층(4)에서의 정공과 전자의 재결합에 의한 전자적 여기상태의 생성, 여기상태로부터의 발광 등 일련의 과정이 포함된다. 유기EL소자의 구조는 일층 또는 다층의 유기박막을 두개의 다른 전극 사이로 배치시킨 형태를 갖는다. 일반적으로 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하수송층으로 조합시킨 적층형 소자가 우수한 특성을 나타낸다. 이는 발광물질과 전하 수송재



료가 적절하게 조합됨으로써 전극으로부터 전하가 주입될 때 에너지 장벽이 감소되고, 전하 수송층이 전극으로부터 주입된 정공 또는 전자를 발광층 영역에 속박시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주는 역할을 하고 있기 때문이다.

따라서, 본 발명의 유기물층은 도 2 내지 4에 도시한 바와 같이, 전자 수송성 발광층(26)/정공 수송층(25), 전자 수송층(37)/정공 수송성 발광층(36), 또는 전자 수송층(47)/발광층(46)/정공 수송층(45)의 적층 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이때 정공 수송층이나 정공 수송성 발광층에 사용되는 정공 수송 물질로는 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌 화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 전자 수송층이나 전자 수송성 발광층에 사용되는 전자 수송 물질로는, 금속착체 화합물 또는 질소를 포함한 방향족 화합물을 포함할 수 있다.

구체적으로, 도 1에 도시한 유기 전기발광 소자 A는 기판(11), 투명전극(양극)(12), 유기물층(14) 및 금속전극(음극)(13)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

도 2에 도시한 유기 전기발광 소자 B는 기판(21), 투명전극(양극)(22), 유기물층(24) 및 금속전극(음극)(23)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 이 중 유기물층(24)은 정공 수송층(25)과 전자 수송성 발광층(26)이 적층된 구조를 갖는다.

도 3에 도시한 유기 전기발광 소자 C는 기판(31), 양극(32), 유기물층(34) 및 음극(33)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 여기에서 유기물층(34)은 정공 수송성 발광층(36)과 전자 수송층(37)이 적층된 구조를 갖는다.

도 4에 도시한 유기 전기발광 소자 D는 기판(41), 투명전극(양극)(42), 유기물층(44) 및 금속전극(음극)(43)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 여기에서 유기물층(44)은 정공 수송층(45), 발광층(46), 전자 수송층(47)이 적층된 구조를 갖는다.

이때, 상기 기판(11, 21, 31, 41)은 소자를 형성하기 위한 것으로, 통상적인 물질, 예를 들면 유리, 플라스틱 등을 사용할 수 있고,

상기 투명전극(양극)(12, 22, 32, 42)은 인듐 납 산화물(Indium Tin Oxide, 이하 ITO로 약칭),  $\text{SnO}_2$  등을 사용할 수 있으며,

상기 금속전극(음극)(13, 23, 33, 43)은 종래 공지의 전극재료, 바람직하게는 Li, Mg, Ca, Ag, Al, In 등의 금속 또는 이들의 합금을 사용할 수 있으며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

또한, 상기 유기물층(14, 24, 34, 44)은 본 발명의 화학식 1의 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 발광물질로서 포함하는 단층 또는 2층 이상의 다층 형태로 구성될 수 있다. 본 발명의 화학식 1의 화합물은 발광물질로서 유기물층을 구성하는 층 중 1개 이상의 발광층에 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함될 수 있으며, 기타 화합물, 예를 들면  $\text{Alq}_3$ , 루브렌(rubrene) 등이 첨가될 수 있다.

상기 정공 수송층(25, 45)은 통상적인 정공 수송 물질, 예를 들면 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]비페닐(이하  $\alpha$ -NPD로 약칭함), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(이하, TPD로 약칭함), 폴리-(N-비닐카바졸)(이하 PVCz로 약칭) 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 다른 층이 적층된 2층 이상일 수도 있다.

상기 전자 수송성 발광층(26), 정공 수송성 발광층(36), 및 발광층(46)은, 발광물질로서 화학식 1의 화합물 중 1종 단독으로 사용될 수 있으나, 화학식 1의 화합물을 도판트(dopant)로 하여  $\text{Alq}_3$ , 루브렌 등과 같은 호스트에 첨가되어 사용되는 것이 바람직하다. 상기 도판트의 함량은 호스트 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 50의 중량부이고, 상기의 범위를 벗어나는 경우 농도 소광 현상의 이유로 바람직하지 않다.

또한, 상기 전자 수송층(37, 47)은  $\text{Alq}_3$ , 루브렌 등 종래 공지된 전자 수송 재료를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 다른 층이 적층된 2층 이상일 수도 있다.

또한, 필요에 따라 효율, 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 양극(12, 22, 32, 42)과 정공 수송층(25, 45) 또는 정공 수송성 발광층(36)의 사이에 구리 프탈로시아닌(정공주입층) 등의 통상적인 여러 정공 주입층을 삽입하거나, 음극(33)과 전자 수송층(37) 또는 전자 수송성 발광층(26) 사이에 LiF(전자주입층) 등의 통상적인 여러 전자 주입층을 삽입할 수도 있다.

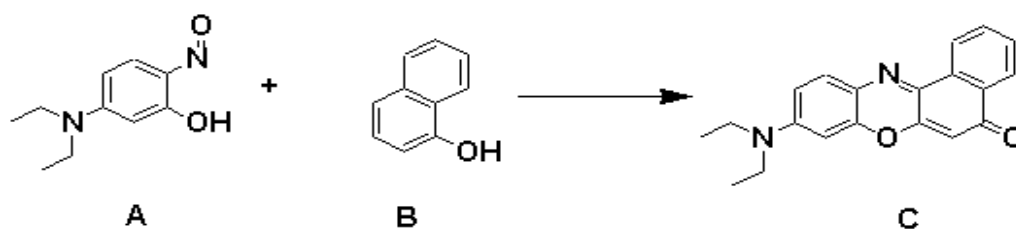
상기 언급된 본 발명의 유기 전기발광 소자(도 1 내지 4)는 양극(12, 22, 32, 42)과 음극(13, 23, 33, 43) 사이에 전압을 인가함으로써 구동되고, 전압은 통상적으로 직류를 사용하지만 펄스 또는 교류를 사용할 수도 있다.

상술한 본 발명의 화학식 1의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

이하 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

#### 제조예 1: 적색 발광물질의 제조

하기 화학식 4의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



N,N-디에틸-3-히드록시-4-니트로소아닐린 (A, 0.01 mol) 1.94 g을 DMF 200mL에 녹인 후 1-나프톨 (B, 0.01 mol) 1.44g을 첨가하고 120℃에서 24 시간 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6 부피비)를 통해 나일레드(Nile Red) (C)를 60% 수율로 얻었다.

얻어진 화합물 C 1.86g을 DMSO 용매 50 ml에 녹인 후 HCl 0.5mL를 가하고, 다시 피페리딘 1mL 첨가 한 후, 48 시간동안 환류 시켜서, 염화수소첨가 반응을 진행시킨다. 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트: 헥산 1:4 부피비)를 통해 화학식 4의 화합물을 50% 수율로 얻었다.

화학식 4의 화합물의 NMR 분석 결과는 하기와 같다:

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.63(d,  $J = 9.33$  Hz, 1H), 8.33(d,  $J = 18.04$  Hz, 1H), 7.65(m, 2H), 7.59(d,  $J = 8.79$  Hz, 2H) 6.65(d,  $J = 9.15$  Hz, 1H) 6.50(s, 1H), 3.48(q,  $J = 7.68$  Hz, 4H), 2.26(s, 2H), 1.27(t,  $J = 6.78$  Hz, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 183.3, 150.3, 148.7, 147.1, 140.1, 131.2, 130.9, 130.7, 129.7, 125.7, 124.5, 123.5, 114.2, 109.1, 96.3, 44.9, 12.6, 8.12.

화학식 4의 화합물의 원소 분석에 의해서 354.113의 분자량 값을 얻었으며, 이는  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_2$ 에 대해서 계산된 수치인 354.1135와 비교된다.

도 5a는 제조예 1에서 제조된 화학식 4의 화합물에 대한 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내고, 도 5b는 나일 레드에 대한 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸다. 상기 도 5a 및 도 5b에서 보여지듯이 화학식 4의 화합물은 나일 레드에 대비해서 발광 효율은 유지하면서, 흡수 파장은 550 nm에서 530 nm로 청색 이동(blue shift)했는데, 이는 525nm 영역에서 발광하는 호스트( $\text{Alq}_3$ )와 에너지 오버랩이 유리하게 될 수 있으므로 유기EL 소자 제작 시 발광 효율 증대로 이어지게 되는 원인이 된다. 또한 주목할 점은 발광 파장 역시, 나일 레드의 경우 608nm인데 반해 상기 화학식 4의 화합물은 620 nm로 보다 순적색을 내기에 용이한 장파장으로 변하는 현상을 보인다.

이러한 위의 두가지 효과가 나타나는 원인은, 나일 레드 구조가 6각형의 판상 고리구조가 연결되어 있어 매우 견고한 상태를 유지함에 따라 매우 높은 발광 효율을 보이지만, 반대로 분자의 유연성이 떨어져, 스몰 스토크스 이동 (small stokes shift)을 보인다. 따라서, 호스트-게스트 상태로 발광구조를 이루는 유기 전기발광 소자용 물질로서는 적합하지 못한 결과를 보인다. 이러한 문제점을 본 발명에 따른 화합물과 같이 분자 내부에 이중결합을 단일 결합으로 바꾸면서 분자에 어느 정도 유연성을 부과함에 따라, 라지 스토크스 이동 (large stokes shift)을 유도함으로써 극복 할 수 있게 된다.

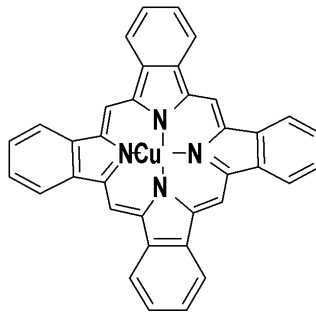
## 실시예 1:

1500 nm의 ITO(Indium Tin Oxide) 코팅 유리(아사히글래스 (주), 시트 저항  $8\Omega/\text{cm}^2$ )를, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜 및 메탄올로 순차적으로 초음파 세척하여 투명전극을 제작하였다.

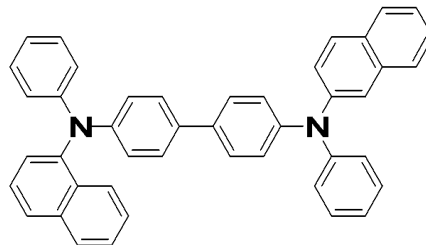
그 다음 하기 화학식 15의 구리프탈로시아닌(Copper phthalocyanine, CuPc)을 35nm로 증착한 뒤, 정공 수송층으로 하기 화학식 16과 같은  $\alpha$ -NPD를 약 40nm의 두께로 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 이어서  $\text{Alq}_3$ 와 상기 화학식 4의 화합물을 30:1의 중량비로 사용하여, 상기 정공 수송층 위에 30nm의 두께 및 0.1 nm/초의 속도로 공증착시켜 발광층을 형성하였다. 공증착이 끝난 이후  $\text{Alq}_3$ 를 30nm의 두께로 증착 시켜 전자 수송층을 형성하고 LiF를 1nm의 두께로 증착시켜 전자 주입층을 형성하였다. 이후 Al을 150nm의 두께로 증착시켜서 음극을 형성함으로써 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 이 유기 전기발광 소자의 적층구조를 정리하면 다음과 같다.

CuPc(35nm)/ $\alpha$ -NPD(40nm)/( $\text{Alq}_3$ :화학식 4)/ $\text{Alq}_3$ (30nm)/LiF(1nm)/Al(150nm)

화학식 15



화학식 16



상기 과정에 따라 제조한 유기 전기발광 소자에, 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(Photo research)사의 PR-650으로 전기발광(EL) 스펙트럼을 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6으로부터, 본 발명에 따라 제조한 유기 전기발광 소자는 656 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 상기 영역은 순수 적색 발광영역에 해당한다. 상기 유기 전기 발광 소자의 전압-발광효율-휘도 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7로부터 최대 휘도가 18V 에서  $10200 \text{ cd/m}^2$ 으로 상당히 높은 휘도 특성을 보이며,  $100 \text{ cd/m}^2$ 의 휘도, 7.5 V의 전압, 및  $2.80 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도(Current Density)에서  $3.87 \text{ cd/A}$  효율을 보였고, 이때 색순도는 CIE 색좌표( $x, y = 0.64, 0.35$ )로 적색 발광 특성을 보였다.

## 발명의 효과

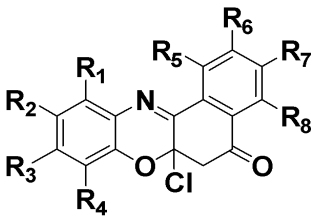
본 발명에 따른 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 발광 물질:

<화학식 1>

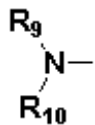


상기 화학식에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 카르복실기, 아미노기, 시아노기, 니트로기, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기, 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기, 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

R<sub>5</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 선택된 두 개는 서로 고리형태로 연결되어, 탄소원자수 5 내지 36의 치환 또는 비치환된 탄소고리기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 형성할 수 있고,

상기 화학식 중 R<sub>3</sub>은 하기 화학식 2의 치환기를 나타낼 수 있으며,

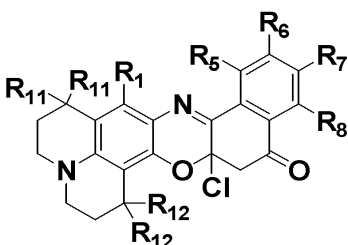
<화학식 2>



상기 화학식 2에서, R<sub>9</sub> 및 R<sub>10</sub>은 각각 독립적으로 수소원자; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

이때 상기 화학식 2의 치환기가 연결된 화학식 1의 화합물에서 R<sub>2</sub>와 R<sub>9</sub> 쌍 및 R<sub>3</sub>과 R<sub>10</sub> 쌍이 서로 연결되어 하기 화학식 3으로 나타낼 수 있으며,

<화학식 3>

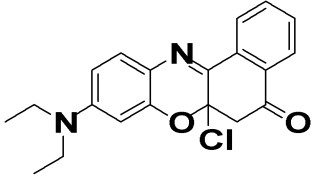


상기 화학식 3에서 R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 수소 또는 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, 바람직하게는 메틸기이다.

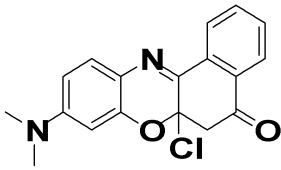
## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 4 내지 화학식 11의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 물질.

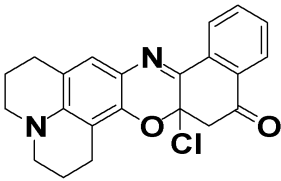
<화학식 4>



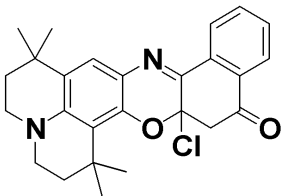
<화학식 5>



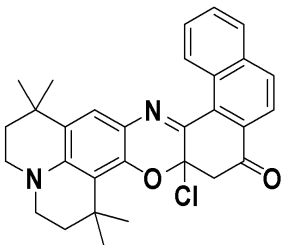
<화학식 6>



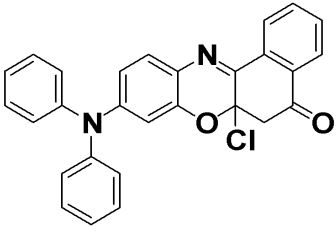
<화학식 7>



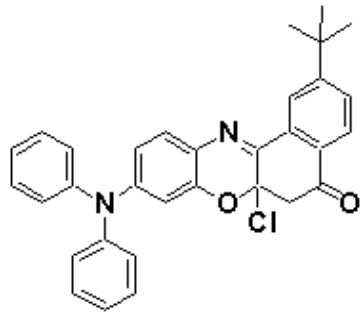
<화학식 8>



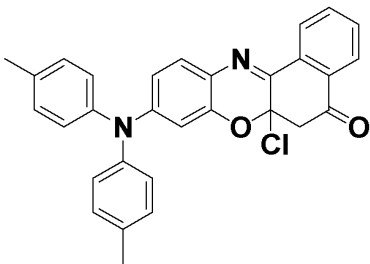
<화학식 9>



<화학식 10>



<화학식 11>

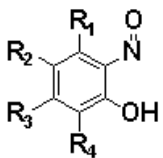


### 청구항 3.

하기 화학식 12의 화합물과 하기 화학식 13의 화합물의 탈수 고리화 반응 단계, 및

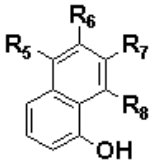
상기 탈수 고리화 반응을 통해 얻어진 하기 화학식 14의 화합물의 염화수소첨가 반응 단계를 포함하는 상기 화학식 1의 발광물질의 제조방법.

<화학식 12>



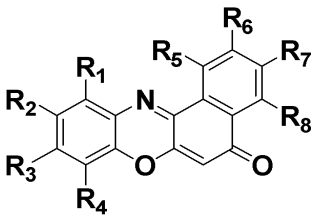
상기 화학식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 상기 정의한 바와 같다

<화학식 13>



상기 화학식 중, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 상기 정의한 바와 같다

<화학식 14>



상기 화학식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 상기 정의한 바와 같다.

#### 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 탈수 고리화 반응이 상기 화학식 12의 화합물 대 화학식 13의 화합물의 몰비가 1:1 내지 1:5이고, 60 내지 120℃에서 24 내지 72 시간 환류 시킴으로써 수행되고, 상기 염화수소 첨가 반응이 상기 탈수 고리화 반응에 의해 얻어진 화학식 14의 화합물에 염산 및 아민류 화합물을 첨가하고 50 내지 180℃에서 24 내지 36시간 환류 시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 제조방법.

#### 청구항 5.

한 쌍의 전극 사이에 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화학식 1의 화합물을 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

#### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 유기물층이 발광층, 전자 수송성 발광층, 또는 정공 수송성 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

#### 청구항 7.

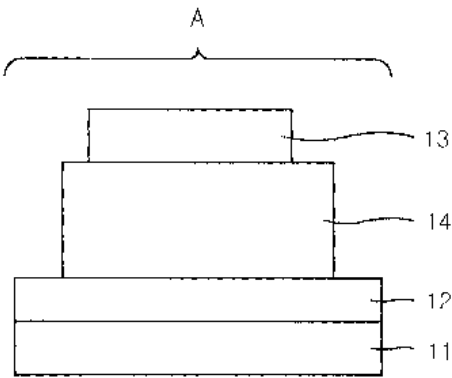
제 5 항에 있어서, 상기 유기물층이 전자 수송층/발광층/정공 수송층, 전자 수송성 발광층/정공 수송층, 또는 전자 수송층/정공 수송성 발광층으로 적층된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

#### 청구항 8.

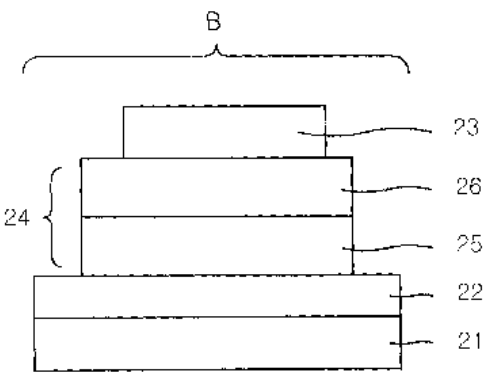
제 6 항에 있어서, 상기 발광층, 전자 수송성 발광층, 또는 정공 수송성 발광층 중의 하나가, 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 포함하거나, 또는 호스트 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 50 중량부의 상기 화학식 1의 화합물을 도판트로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

도면

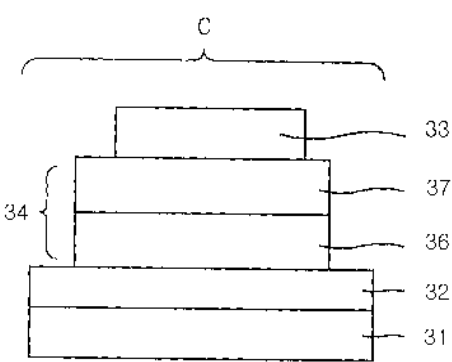
도면1



도면2

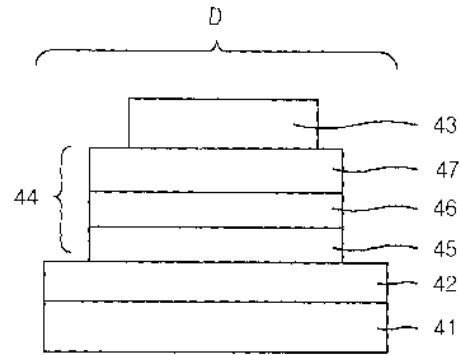


도면3

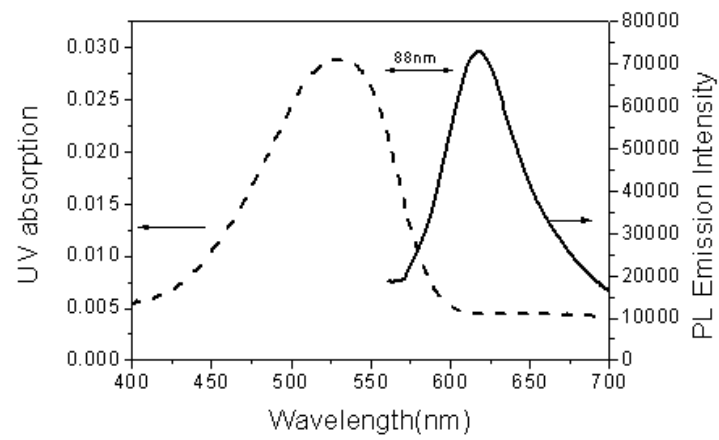




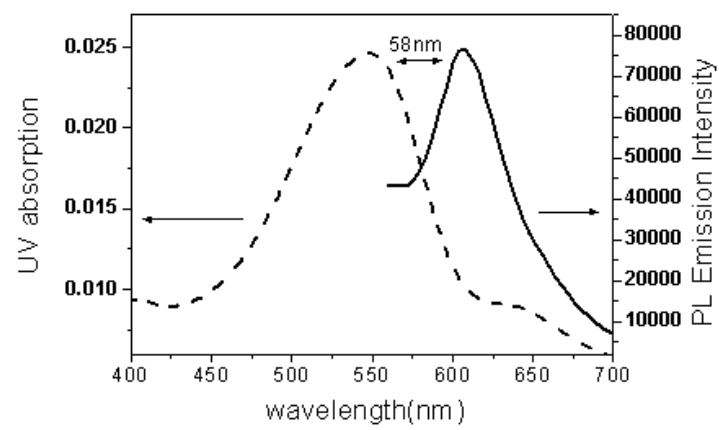
도면4



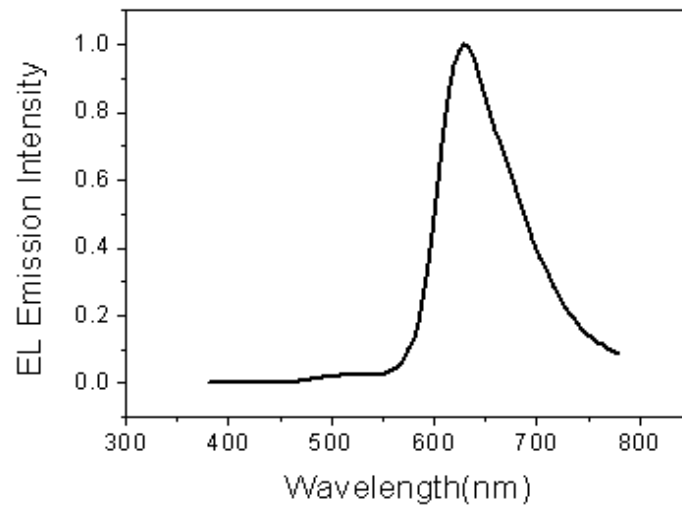
도면5a



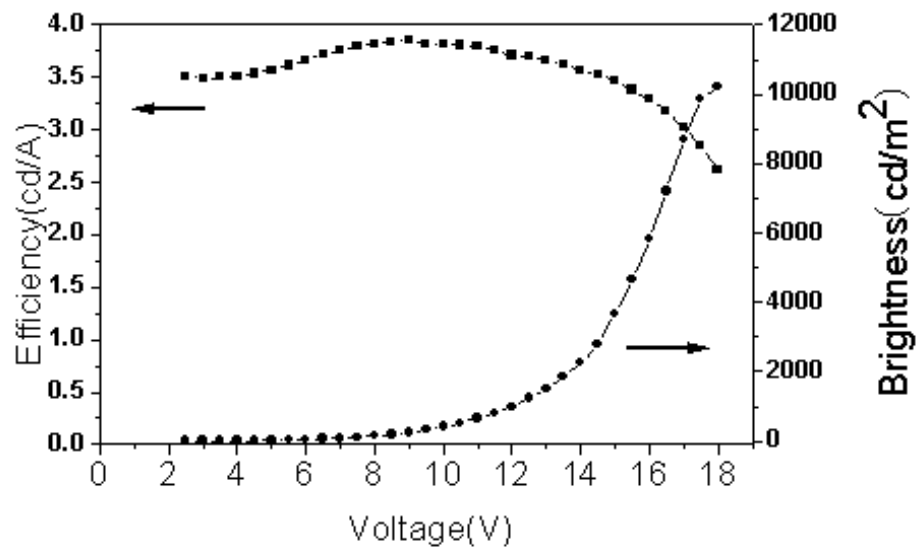
도면5b



도면6



도면7



|                |                                                              |         |            |
|----------------|--------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光材料和使用其的有机电致发光器件                                            |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR1020060014804A</a>                             | 公开(公告)日 | 2006-02-16 |
| 申请号            | KR1020040063510                                              | 申请日     | 2004-08-12 |
| [标]申请(专利权)人(译) | SKC株式会社                                                      |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | SK株式会社先生                                                     |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | SK株式会社先生                                                     |         |            |
| [标]发明人         | LEE BUMSUNG<br>이범성<br>BYUN KINAM<br>변기남<br>YU HANSUNG<br>유한성 |         |            |
| 发明人            | 이범성<br>변기남<br>유한성                                            |         |            |
| IPC分类号         | C09K11/06                                                    |         |            |
| 代理人(译)         | LEE , HAK SOO                                                |         |            |
| 其他公开文献         | KR100725591B1                                                |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                    |         |            |

#### 摘要(译)

本发明涉及包含尼罗红衍生物发光材料的有机电致发光器件，其制备方法，以及含有该发光材料的单独或两种或多种的混合物的有机材料层，它涉及。根据本发明的发光材料表现出优异的化学和电学稳定性，耐热性，耐久性，发光效率，发光亮度和色纯度，因此可以有效地用作有机电致发光器件的发光材料。 6

