

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0021742
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년03월08일

(21) 출원번호 10-2004-0070612
(22) 출원일자 2004년09월04일

(71) 출원인 에스케이씨 주식회사
경기 수원시 장안구 정자1동 633번지

(72) 발명자 변기남
서울특별시 서대문구 홍제3동 266-3호 4통1반
이범성
경기도 수원시 장안구 천천동 503-7번지 202호
유한성
경기도 안양시 동안구 귀인동 꿈마을건영아파트 305동 1002호

(74) 대리인 백남훈
이학수

심사청구 : 있음

(54) 발광물질 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

요약

본 발명은 새로운 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 발광과장의 반치폭을 줄임으로써 발광색의 색순도를 향상시키고, 치환기를 변화시킴으로써 과장의 조절이 가능하고, 분자상호간의 상호작용을 억제하여 효율을 증가시킨 적색 영역의 발광을 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 6

명세서

도면의 간단한 설명

도 1, 도 2 및 도 3는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,
도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,
도 5는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 화합물의 UV 흡수 및 광발광(PL) 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-휘도 그래프를 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

11, 21, 31, 41 : 기관 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 새로운 발광물질 및 이를 이용한 유기 전기발광소자에 관한 것으로, 구체적으로는 높은 발광효율과 발광휘도를 갖는 발광물질 및 종래에 비해 전기적 및 화학적으로 안정하고, 구동시 내열성과 내구성이 우수한 고효율, 고휘도 및 색순도가 높은 적색 유기 전기발광소자에 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 저전압구동이 가능한 유기전기 발광소자(유기EL소자)는 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD)에 비해 시야각, 콘트라스트 등이 우수하며 백라이트가 필요하지 않기 때문에 경량 및 박형이 가능하고 소비전력 측면에서도 유리하다. 그리고 응답속도가 빠르며, 전부 고체이기 때문에 외부충격에 강하고, 사용가능한 온도범위도 넓으며, 제조원가가 낮기 때문에 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다. 그러나, 종래의 유기EL소자는 무기EL소자에 비해 구동전압이 높고 발광휘도나 발광효율도 낮다. 또한 열화 특성도 현저하여 실용화에는 도달되지 않았다.

1987년 탕(C. W. Tang) 등은 트리(8-히드록시퀴놀리네이토)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 EL 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. 이는 발광물질의 기본 골격에 6각형 피란구조 도입시 2,6-디메틸피란 C-2, C-6 위치에 대칭적인 메틸그룹이 존재하는 경우 다이머 부생성물이 발생함으로써 분리가 어렵기 때문이다(B. J. Jung, Adv. Funct. Mater., 11, 430(2001)). 이러한 현상을 제어하기 위해서 첸(C. H. Chen)등은 피란 C-6 위치에 tert-부틸이나, 이소프로필기를 도입하는 노력으로 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었으나 합성단계가 길어 수율이 떨어지는 근본적인 문제점을 보였다.

유기 EL소자를 풀컬러 표시소자에 응용하는 경우, 문제가 되는 항목은 발광효율의 향상, 안정성의 개선, 풀컬러화, 구동방식의 검토, 패널화기술 등을 열거할 수 있다. 그 중에서도 발광색, 색순도 및 소자의 수명은 시급히 해결해야 할 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 특히 적색의 경우, 풀컬러화에는 약 3 lm/W의 발광효율을 요구하지만, 현재 최대 1 lm/W 정도밖에는 도달하지 못하고 있는 실정이다.

색순도가 높은 적색 발광물질로서는 유로피움을 중심금속으로 한 유기 금속 착체류가 알려져 있지만, 이들을 이용한 유기 전기 발광소자에서는 최고 휘도가 현저하게 낮다는 문제점이 알려져 있다(Appl. Phys. Lett., 65 (17), 2124 (1994)). 또한 일본특허공개 1999-329731호에 있어서는, 특정 디스티릴화합물을 사용하여 고휘도의 적색 유기전기 발광소자를 제조하고 있지만, 색순도 측면에서 충분하다고 말할 수는 없다.

타오(X. T. Tao) 등은 DCM1 구조에 근거를 두어 분자설계한 적색 색소 3-(디시아노메틸렌)-5,5-디메틸-1-(4-디메틸아미노-스티릴)시클로헥센을 개발하고 Alq₃에 도핑한 적색 유기EL소자를 개발하였다(Appl. Phys. Lett., 78 (3), 279 (2001)). 이 유기EL소자는 5,600 cd/m²의 최고휘도를 나타냈으며 630~640 nm의 발광파장을 나타내었지만, 색순도면에서는 여전히 충분하지 않다.

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

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

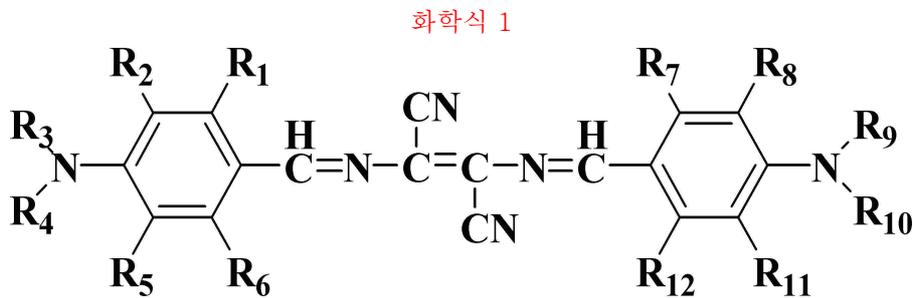
따라서, 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는, 발광색의 색순도가 향상되고, 치환기를 변화시킴으로써 파장의 조절이 가능하고, 분자상호간의 상호작용을 억제하여 효율이 증가된 발광물질을 제공하는 것이다.

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.



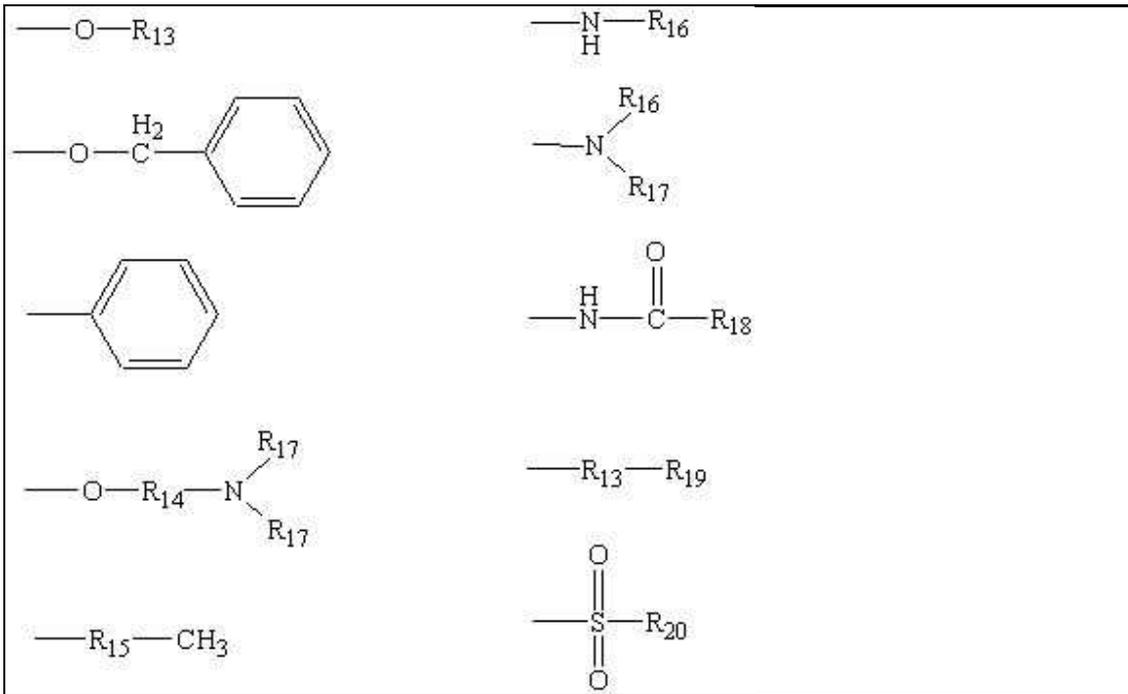
상기 화학식 1에서, 중심 에틸렌기에 있어서 치환기의 위치는 시스형, 트랜스형 중 어느 것도 가능하고,

상기 R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 메틸기가 0 내지 4개 치환된 탄소원자수 4 내지 6개의 헤테로아릴기, 하기 표 1의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 포함하는 페닐기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 포함하는 나프틸기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 포함하는 탄소원자수 4내지 6개의 헤테로사이클기에서 선택되고, R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, 및 R₁₂중 적어도 하나는 -OX이고, 이 때 X은 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소원자수 4내지 20개의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기로 표시되고,

R₃, R₄, R₉, 및 R₁₀은 하기 표 2의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이고,

이 때 R₂와 R₃ 쌍, R₃와 R₄ 쌍, R₄와 R₅ 쌍, R₈와 R₉ 쌍, R₉과 R₁₀ 쌍, 또는 R₁₀과 R₁₁ 쌍 중 하나 이상의 쌍은 서로 연결되어 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 형성한다.

<표 1>



(상기 표 1에서 R₁₃은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

R₁₄는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 2-페닐이소프로필렌기, 또는 트리클로로메틸렌기인 것이 바람직하다.

R₁₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₁₆은 하기 표 2의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이고,

R₁₇은 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이며,

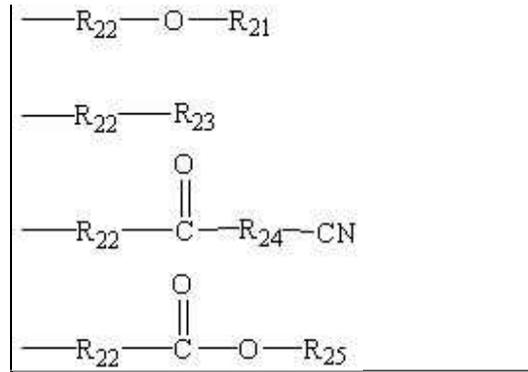
R₁₈은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

R₁₉는 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이며,

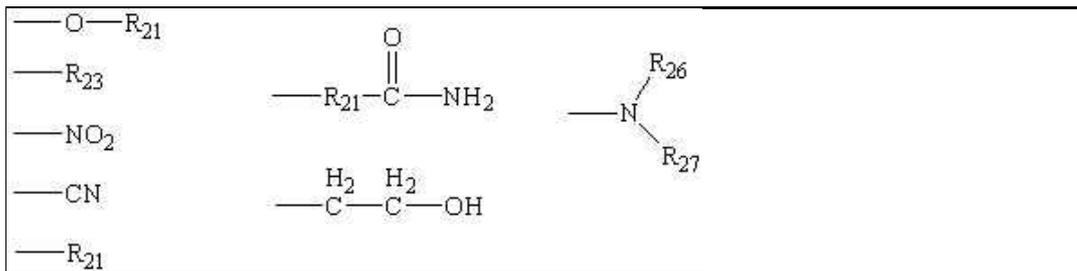
R₂₀은 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 2-히드록시에틸기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이다.)

<표 2>





<표 3>



(상기 표 2 및 표 3에 있어서, R₂₁은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

R₂₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

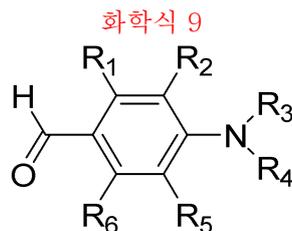
R₂₃은 할로겐원자이고,

R₂₄는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₂₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 표 3에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

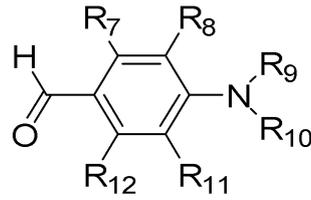
R₂₆ 및 R₂₇은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 수소원자를 나타낸다.)

본 발명은 상기 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 하기 화학식 8의 화합물과 하기 화학식 9 및 화학식 10의 화합물을 탈수 축합반응시켜 상기 화학식 1의 발광물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법을 제공한다.



상기 화학식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 상기 정의한 바와 같다.

화학식 10



상기 화학식 중, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, 및 R₁₂는 상기 정의한 바와 같다.

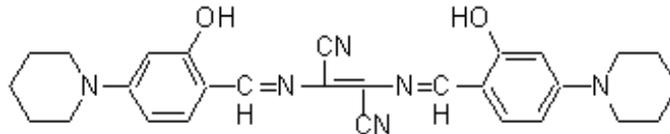
본 발명이 세번째 과제를 달성하기 위하여, 한 쌍의 전극 사이에 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기물층에 발광물질로서 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함하는 유기 전기 발광소자를 제공한다.

이하 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

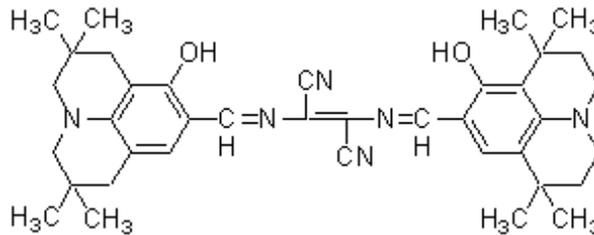
본 발명의 화학식 1의 발광물질은 발광 파장의 반치폭이 감소되어, 색순도가 향상된 적색 영역의 발광을 하는 유기 전기발광 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

상기 화학식 1의 발광물질로서 구체적인 예를 들면 하기 화학식 2 내지 화학식 7의 화합물을 들 수 있다:

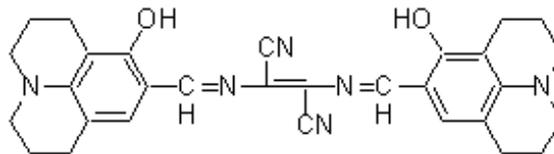
화학식 2



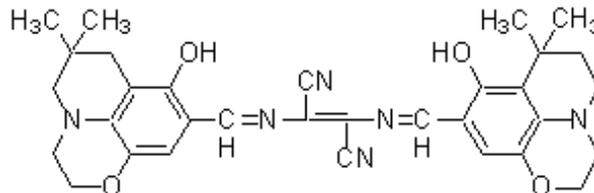
화학식 3



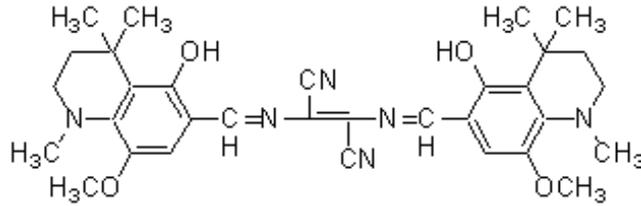
화학식 4



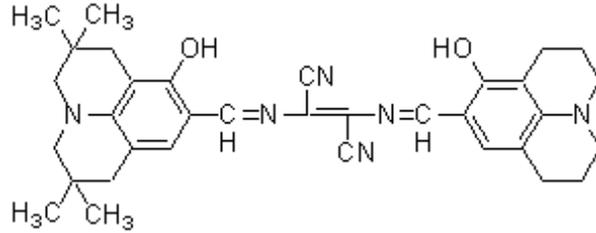
화학식 5



화학식 6

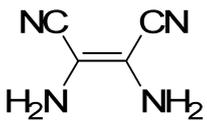


화학식 7

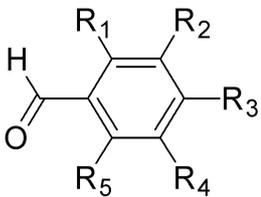


본 발명에 따르면 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 8(디메틸아미노말레오니트릴) 과 화학식 9 및 화학식 10(아로마틱알데히드)의 화합물을 산 촉매 존재 하에서 탈수 축합반응시킴으로써 제조할 수 있다. 이때 화학식 9와 화학식 10은 같은 물질일 수도 있고, 다른 물질 일수도 있다.

<화학식 8>

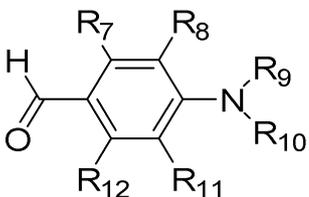


<화학식 9>



상기 화학식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 상기 정의한 바와 같다.

<화학식 10>



상기 화학식 중, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, 및 R₁₂는 상기 정의한 바와 같다.

상기 탈수 축합반응은 화학식 8의 화합물에 대하여 화학식 9 및 화학식 10의 화합물의 몰비가 각각 1:1 내지 1:2이고, 용매는 반응 온도에 따라 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등이 사용될 수 있고, 촉매도 무수초산, 옥살산, 메탄술폰산 등 여러 가지의 산이 이용 가능하다. 또한 촉매와 용매를 동일물질로 이용하는 반응도 가능하고, 30 내지 150 °C에서 1 내지 72 시간 동안 수행할 수 있고,

본 발명의 유기 전기발광 소자의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 유기 전기발광 소자는 기관(11), 투명양극(12), 유기물층(14) 및 금속음극(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. 이것은 발광물질과 전하수송재료를 적절하게 조합시킴으로써 전극으로부터 전하를 주입할 때 에너지 장벽이 감소하며, 또한 전하수송층이 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 기관(11), 투명전극(양극)(12), 유기물층(14) 및 금속전극(음극)(13)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

도 2에 도시한 유기 전기발광 소자 B는 기관(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 기관(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 기관(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 기관(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), SnO₂ 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 Alq₃, 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 α-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 바람직한 것은 화학식 1의 화합물을 도판트(dopant)로 사용하여 Alq₃, 루브렌 등과 같은 호스트에 첨

가되어 사용되는 것이 바람직하다. 상기 도펀트의 함량은 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 함량이 0.5 중량부 보다 작은 경우에는 색순도가 저하되는 문제가 있고, 10 중량부 보다 큰 경우에는 효율이 감소하는 문제가 있어 바람직하지 않다.

또한, 상기 전자 수송층(37, 47)은 Alq₃, 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(3)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.

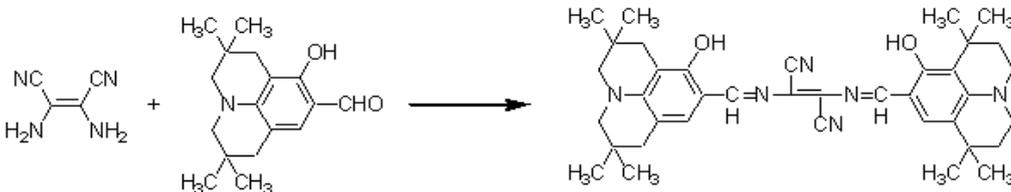
이하 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하지는 않는다.

제조예 1: 적색 발광물질의 제조

화학식3의 화합물의 제조

하기 화학식 3의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:

<반응식 1>



디아미노말레오니트릴 1 g과 8-히드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘-9-카르복스알데히드 7.6 g(3 당량) 을 무수초산을 용매 및 촉매로 사용하여 90 °C 로 24 시간 동안 탈수축합 반응시킨다. 이를 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 수행하여 고체 생성물 3.1 g 을 얻는다. DSC로 측정된 화합물의 녹는점은 295 °C 이고, NMR 스펙트럼은 아래와 같다.

¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): 13.4 (s, 2H; Ar-O H), 8.40 (s, 2H; Ar- H), 6.97 (s, 2H; N=C H-Ar), 3.33 (t, 8H; Ar-N-C H₂-CH₂-C(CH₃)₂-Ar), 1.56 (t, 8H; Ar-N-CH₂-C H₂-C(CH₃)₂-Ar), 1.44(s, 24H; Ar-N-CH₂-CH₂-C(C H₂)₂-Ar)

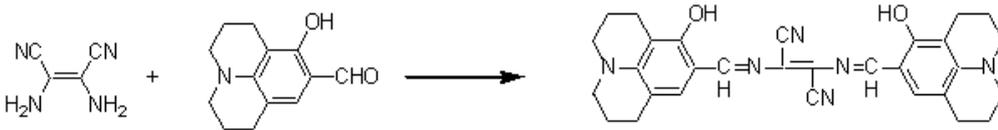
상기 발광물질의 최대 UV 흡수는 600 nm 부근에서 나타나고, 최대 광발광은 643 nm 부근에서 나타난다.

제조예 2: 적색 발광물질의 제조

화학식4의 화합물 의 제조

하기 화학식 4의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:

<반응식 2>



디아미노말레오니트릴 1 g과 8-히드록시주플리딘-9-카르복스알데히드 6 g(3 당량) 을 무수초산을 용매 및 촉매로 사용하여 90 °C 로 24 시간 동안 탈수축합 반응시킨다. 이를 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 수행하여 고체 생성물 2.9 g 을 얻는다. DSC로 측정한 화합물의 녹는점은 290 °C 이고, NMR 스펙트럼은 아래와 같다.

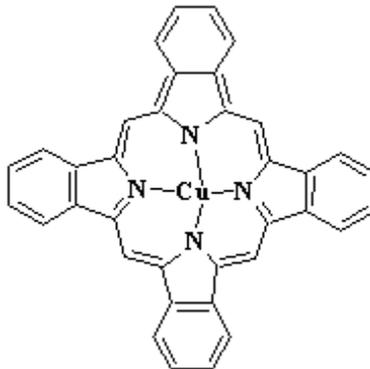
¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): 12.5 (s, 2H; Ar-O H), 8.36 (s, 2H; Ar- H), 6.75 (s, 2H; N=C H₂-Ar), 3.43 (t, 8H; Ar-N-C H₂-CH₂-CH₂-Ar), 1.80 (tt, 8H; Ar-N-CH₂-C H₂-CH₂-Ar), 1.51 (t, 8H; Ar-N-CH₂-CH H₂-C H₂-Ar)

상기 발광물질의 최대 UV 흡수는 601 nm 부근에서 나타나고, 최대 광발광은 645 nm 부근에서 나타난다.

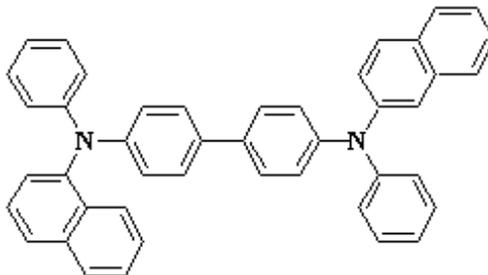
실시에 1

100 mm의 ITO 피막 글래스(아사히글래스 주식회사제, 시트 저항 8Ω/square)로부터 얻어지는 투명 전극을, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜, 메탄올을 순차적으로 사용하여 초음파 세척하였다. 그 다음으로 하기 화학식 11의 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 35nm로 증착한 뒤, 정공수송층으로 화학식 12와 같은 α-NPD를 약 40 nm의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서 발광층으로서 하기 화학식 13과 같은 Alq₃와 화학식 14와 같은 Rubrene과 화학식 3의 화합물을 중량비 30:30:1로 사용하여, 정공 수송층위에 30nm의 두께로 공증착시켜 발광층을 형성하였다. 공증착이 끝난 후, Alq₃를 30 nm의 두께로 증착시켜 전자수송층을 형성하고 LiF를 1nm의 두께로 증착시켜 전자주입층을 형성하였다. 이후 Al을 150nm의 두께로 증착시켜서 음극(cathode)를 형성함으로써 유기EL 소자를 제작하였다.

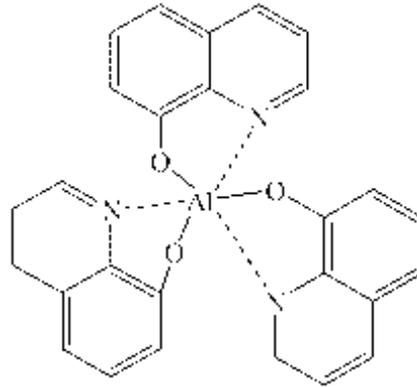
화학식 11



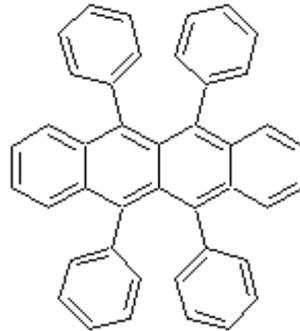
화학식 12



화학식 13



화학식 14



이와 같이 제조한 실시예 1의 유기EL소자에, 순바이어스 직류전압을 가하여 발광특성을 평가하였다. 발광색은 적색이고, 분광측정을 행한 결과 도 6에 나타낸 바와 같이, 650 nm에서 발광 피크를 갖는 발광스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼 측정은 Photo research사의 PR-650 으로 행하였다. 또한 전압-휘도 측정을 행한 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이 11 V에서 10600 cd/m²의 휘도가 얻어졌다.

실시예 2

화학식 3의 화합물 대신에 상기 화학식 4의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 소자를 제조하였다. 이 경우, 650 nm의 EL 피크 파장과 인가전압 13 V에서 8700 cd/m²의 최고 휘도가 얻어졌다.

발명의 효과

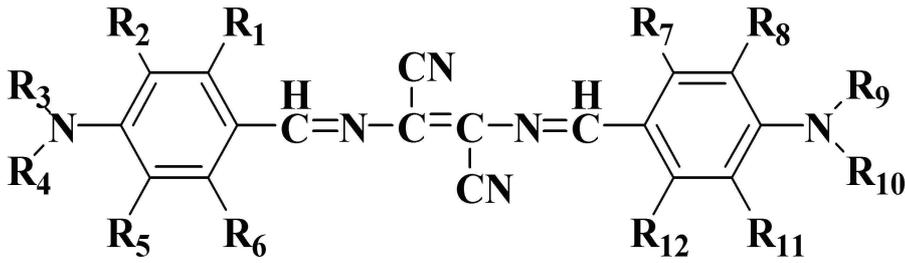
본 발명에 따른 발광물질은 발광파장의 반치폭을 줄임으로써 발광색의 색순도를 향상시키고, 치환기를 변화시킴으로써 파장의 조절이 가능하고, 분자상호간의 상호작용을 억제하여 효율을 증가시킨 적색 영역의 발광을 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 발광물질.

<화학식 1>



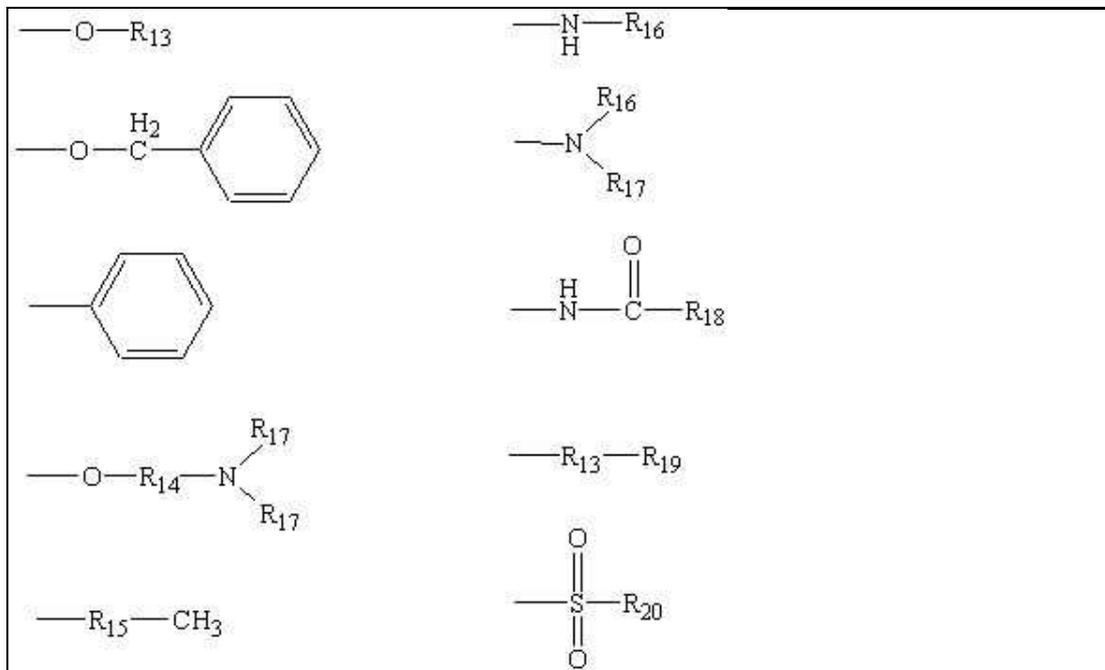
상기 화학식 1에서, 중심 에틸렌기에 있어서 치환기의 위치는 시스형, 트랜스형 중 어느 것도 가능하고,

상기 R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, 및 R₁₂는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알콕시기, 메틸기가 0 내지 4개 치환된 탄소원자수 4 내지 6개의 헤테로아릴기, 하기 표 1의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 포함하는 페닐기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 포함하는 나프틸기, 하기 표 1의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 포함하는 탄소원자수 4내지 6개의 헤테로사이클기에서 선택되고, R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₁, 및 R₁₂중 적어도 하나는 -OX이고, 이때 X은 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소원자수 4내지 20개의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기로 표시되고,

R₃, R₄, R₉, 및 R₁₀은 하기 표 2의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이고,

이 때 R₂와 R₃ 쌍, R₃와 R₄ 쌍, R₄와 R₅ 쌍, R₈와 R₉ 쌍, R₉과 R₁₀ 쌍, 또는 R₁₀과 R₁₁ 쌍 중 하나 이상의 쌍은 서로 연결되어 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 형성한다.

<표 1>



(상기 표 1에서 R₁₃은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

R₁₄는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, sec-부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 2-페닐이소프로필렌기, 또는 트리클로로메틸렌기인 것이 바람직하다.

R₁₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₁₆은 하기 표 2의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군으로부터 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이고,

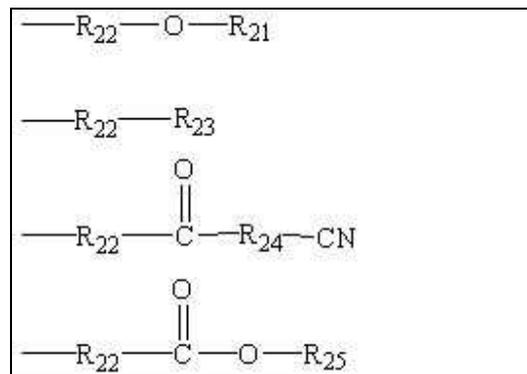
R₁₇은 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 4개의 치환기를 갖는 나프틸기이며,

R₁₈은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

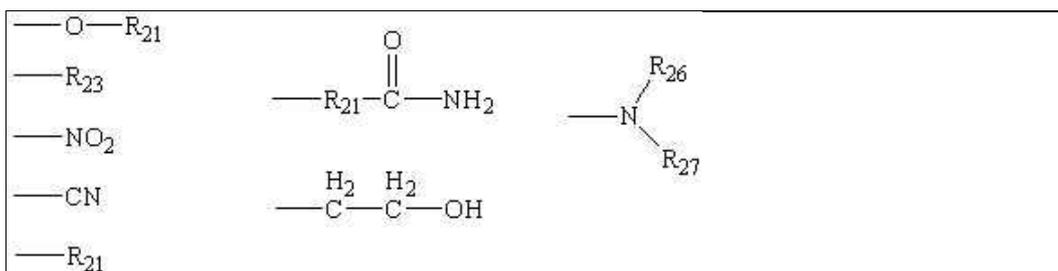
R₁₉는 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이며,

R₂₀은 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 2-히드록시에틸기 또는 하기 표 3의 치환기군에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이다.)

<표 2>



<표 3>



(상기 표 2 및 표 3에 있어서, R₂₁은 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

R₂₂는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

R₂₃은 할로젠원자이고,

R₂₄는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며,

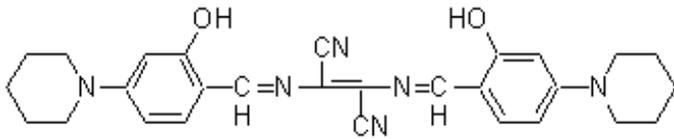
R₂₅는 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 표 3에서 선택되는 0 내지 2개의 치환기를 갖는 페닐기이고,

R₂₆ 및 R₂₇은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기 또는 수소원자를 나타낸다.)

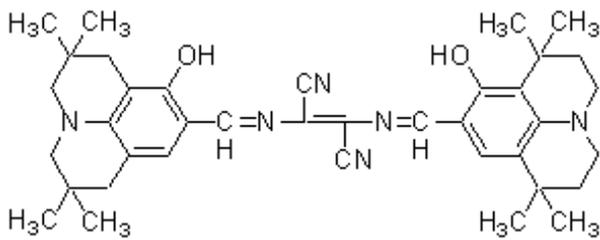
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 2 내지 화학식 7의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 물질.

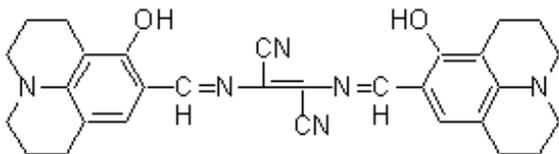
<화학식 2>



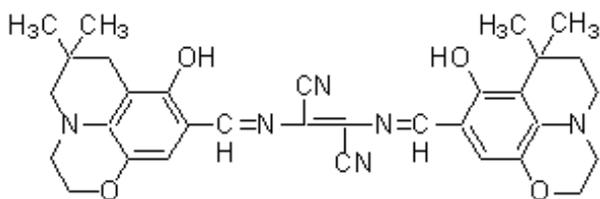
<화학식 3>



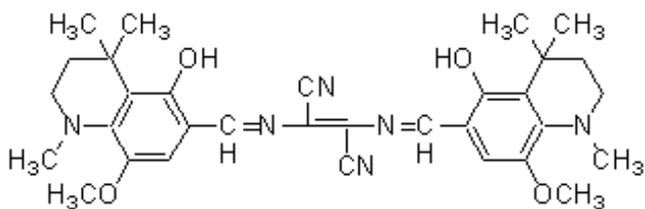
<화학식 4>



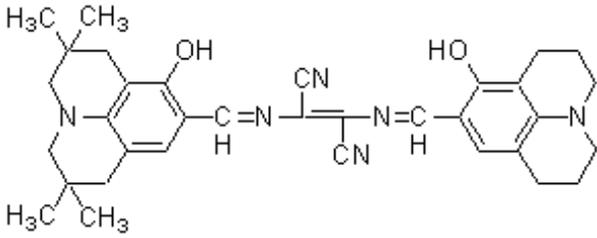
<화학식 5>



<화학식 6>



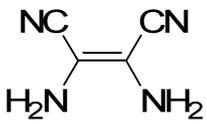
<화학식 7>



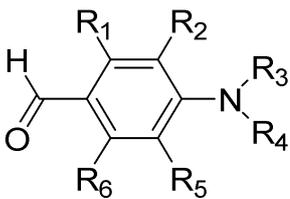
청구항 3.

하기 화학식 8 의 화합물과 하기 화학식 9 및 화학식 10의 화합물을 탈수 축합반응시켜 상기 화학식 1의 발광물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법.

<화학식 8>

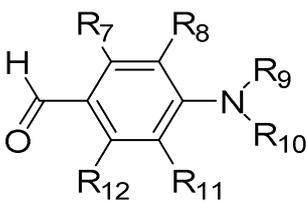


<화학식 9>



상기 화학식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆은 상기 정의한 바와 같다.

<화학식 10>



상기 화학식 중, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, 및 R₁₂는 상기 정의한 바와 같다.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 탈수축합반응이 화학식 8의 화합물 대 화학식9 및 화학식 10의 화합물의 몰비가 1:1 내지 1:2이고, 무수초산, 옥살산 또는 메탄술폰산의 촉매를 이용하여, 30 내지 150 ℃에서 1 내지 72 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 발광 물질의 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.

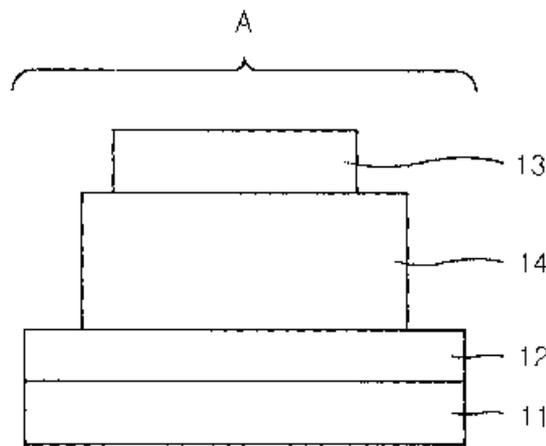
제 5 항에 있어서, 상기 유기물층이 전자 수송층/발광층/정공 수송층, 전자 수송성 발광층/정공 수송층, 또는 전자 수송층/정공 수송성 발광층으로 적층된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 8.

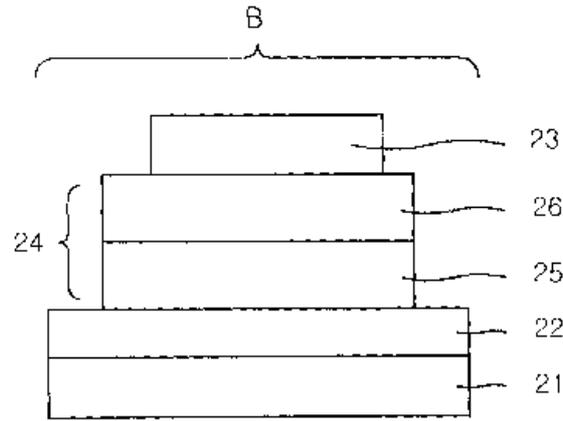
제 6 항에 있어서, 상기 발광층, 전자 수송성 발광층, 또는 정공 수송성 발광층 중의 하나가, 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 포함하거나, 또는 호스트 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 10 중량부의 상기 화학식 1의 화합물을 도판트로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

도면

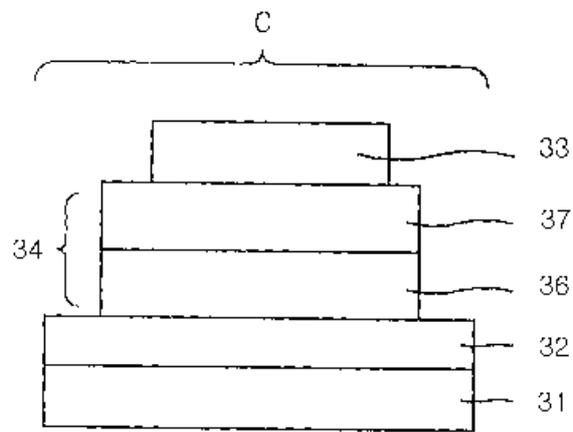
도면1



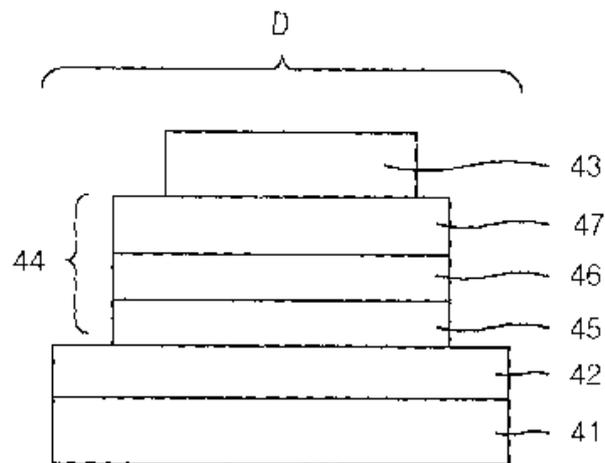
도면2



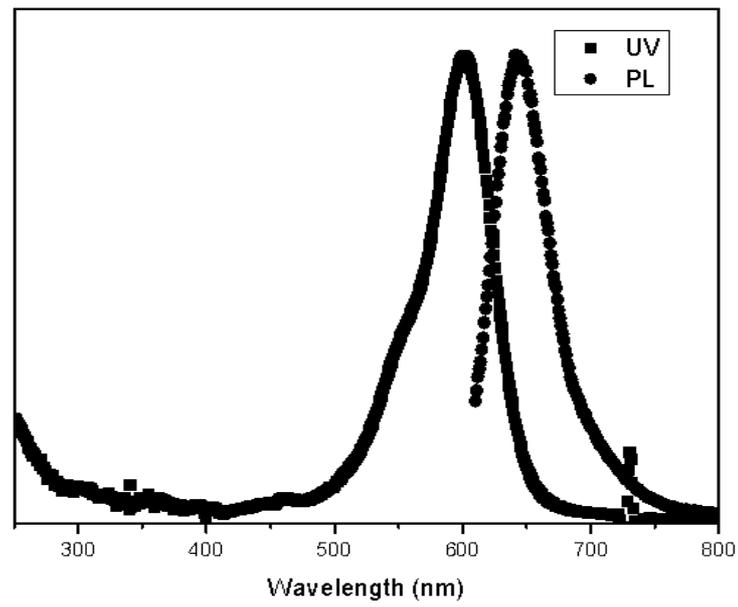
도면3



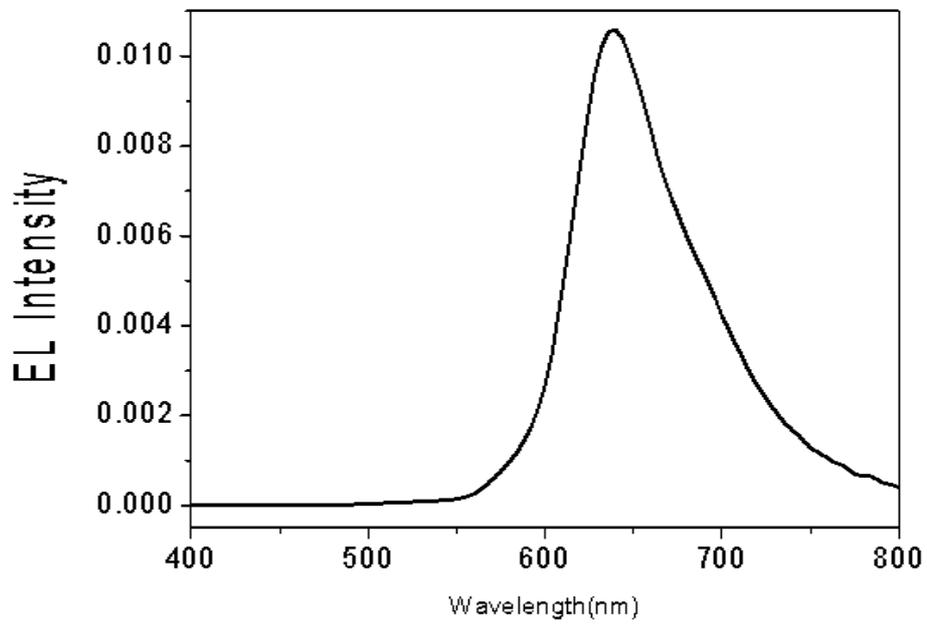
도면4



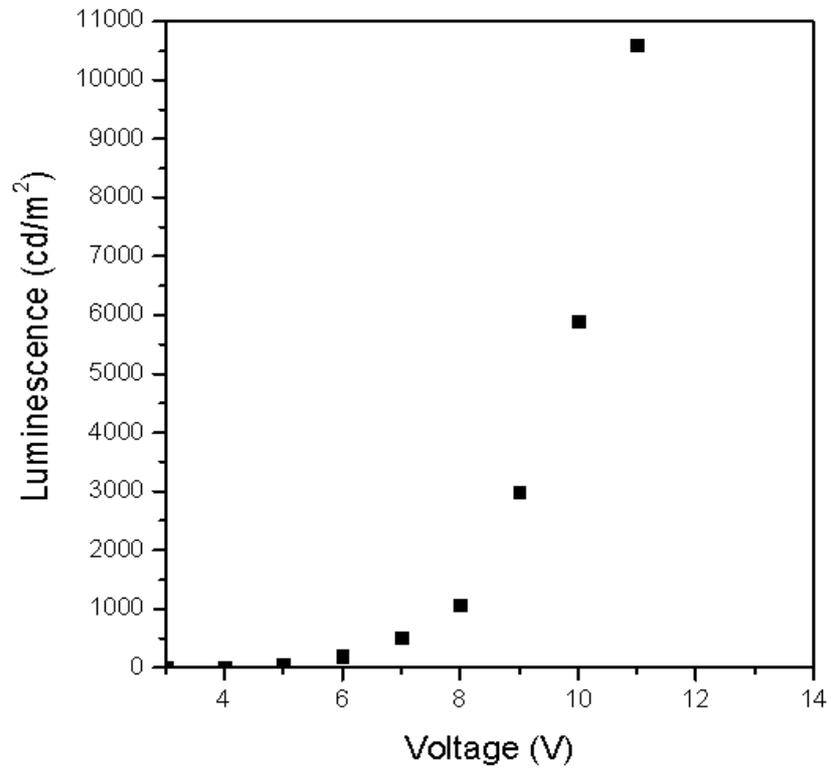
도면5



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	KR1020060021742A	公开(公告)日	2006-03-08
申请号	KR1020040070612	申请日	2004-09-04
[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	BYUN KINAM 변기남 LEE BEOMSUNG 이범성 YU HANSUNG 유한성		
发明人	변기남 이범성 유한성		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	LEE , HAK SOO		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件及发光材料的制造方法和一对电极，所述有机电致发光器件包括由两种以上的混合物独立地完成的有机层或者在新发光材料之间的发光材料。由于根据本发明的发光材料减小了发射波长的半幅度，所以改善了发光颜色的色纯度。通过改变取代基可以调节波长;显示红色区域的辐射控制分子间的相互作用并提高效率;辐射可用作有机电致发光器件的发光材料。

