

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C09K 11/06

(11) 공개번호  
(43) 공개일자  
10-2005-0043244  
2005년05월11일

(21) 출원번호  
(22) 출원일자  
10-2003-0078075  
2003년11월05일

(71) 출원인  
에스케이씨 주식회사  
경기 수원시 장안구 정자1동 633번지  
(72) 발명자  
이범성  
경기도수원시장안구천천동503-7번지202호  
변기남  
서울특별시서대문구홍제3동266-3호4동1반  
유한성  
경기도안양시동안구평촌동꿈마을건영아파트305-1001

(74) 대리인  
이영필

**심사청구 : 없음**

**(54) 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광 소자**

**요약**

본 발명은 새로운 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것으로, 본 발명의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광 휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전계발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용된다.

**대표도**

도 6

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1, 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 유기 전계발광 소자의 개략적인 단면도이고,

도 2는 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 유기 전계발광 소자의 개략적인 단면도이고,

도 5는 본 발명에 따라 제조예 1에서 제조된 화합물의 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내고,

도 6은 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 유기 전계발광 소자의 전계발광(EL) 스펙트럼을 나타내며,

도 7은 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 유기 전계발광 소자의 전압-휘도 그래프를 나타낸다.

**<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>**

1: 기판 2: 투명전극(양극)

3: 금속전극(음극) 4(4a 및 4b): 유기층

5: 정공 수송층 6: 전자 수송성 발광층

7: 정공 수송성 발광층 8: 전자 수송층

9: 정공 수송층 10: 발광층

## 11: 전자 수송층 A, B, C 및 D: 유기 전계발광 소자

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광(electroluminescent, EL) 소자에 관한 것으로, 구체적으로는 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는 발광물질, 및 이를 포함하는 유기 전계발광 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 전계발광 소자(유기 EL 소자)는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD)에 비해 시야각, 대조비 등이 우수하고, 백라이트가 불필요하여 경량 및 박막이 가능하며, 소비전력 측면에서도 유리하다. 또한, 응답속도가 빠르고, 외부충격에 강하며, 사용 가능한 온도범위가 넓고, 제조원가가 싸기 때문에 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다. 그러나, 기존의 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비해 구동전압이 높고, 발광효율 및 열화 특성이 낮아 실용화되지 못하고 있다.

1987년 탕(C. W. Tang) 등은 트리(8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(이하 Alq<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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 있고, 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-다이메틸피란 C-2, C-6 위치에 대칭적인 메틸그룹이 존재하는 경우 다이며 부생성물이 발생함으로써 발광효율과 분리에 문제점이 발생하게 된다.[B. J. Jung, ADV. FUNCT. MATER. 2001, 11, 430] 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. 또한 이러한 문제를 극복하기 타오(X.T. Tao) 등은 피란이 아닌 3,5,5-트리메틸 사이클로-2-에논을 기본 구조로 적색 발광 물질을 개발하였다. 그러나 이 구조는 근본적으로 다이며 부생성물이 제어되지만 발광 효율 면에서 비교적 낮은 현상(1.11m/W at 100cd/m<sup>2</sup>)을 보였다.[X.T. Tao, APPL. PHYS. LETT. 2001, 78, 279]

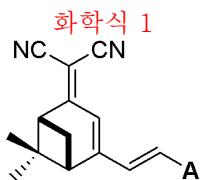
#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는 적색발광 물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

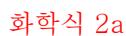
#### 발명의 구성 및 작용

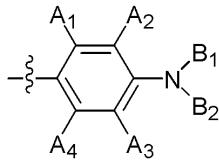
상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

하기 화학식 1로 표시되는 발광물질을 제공한다.

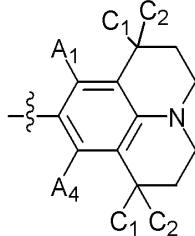


식중, 상기 A는 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환기를 나타내며,





화학식 2b



식중, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> 및 A<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 비치환된 형태(수소); 히드록시기; 티올기; 카르복시기; 시아노기; 할로겐원자; 아미노기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬설피드기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴설피드기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬아미노기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환된 카보사이클기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기를 나타내고,

상기 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>, 및 A<sub>3</sub>와 A<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> 및 C<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 비치환된 형태(수소); 히드록시기; 카르복시기; 시아노기; 할로겐원자; 아미노기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬술포닐기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬아미노기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환된 카보사이클기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤�테로사이클기를 나타낸다.

상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서

탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기는 알칸, 알켄, 알카인 등의 포화 혹은 불포화 탄화수소기를 모두 포함하며, 직쇄형(unbranched) 또는 분지형(branched)을 모두 포함한다. 이와 같은 알킬기의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 웬틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다. 상기 알킬기에 포함되어 있는 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 아미노기, 알킬아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 시아노기, 아릴기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 헤테로아릴기, 알킬술포닐기 등으로 치환될 수 있다. 특히 알킬기가 치환되어 있는 아릴기로서는 벤질, 2-페닐에틸, 3-페닐프로필, 1,1-다이페닐메틸 등을 예로 들 수 있다.

탄소수 5 내지 30의 치환 혹은 비치환된 카보사이클기는 고리형 탄화 수소화합물을 포함하며 예로서는 치환 혹은 비치환된 싸이클로펜坦, 싸이클로헥산, 싸이클로헵坦, 싸이클로옥坦 등이 바람직한 예이다. 상기 카보사이클기에 포함되어 있는 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 아미노기, 알킬아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 시아노기, 아릴기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 헤테로아릴기, 알킬술포닐기 등으로 치환될 수 있다.

탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기는 폐닐 같은 단일 방향족 화합물과 나프틸, 안트라센닐기, 파이레닐기(pyrenyl), 웬타센닐 등과 같은 융합된(fused) 방향족 고리형 화합물을 포함하며 또한 퍼릴레닐기(perylenyl), 비스페닐 등과 같은 단일 방향족 화합물이 연결되거나 융합된 형태의 방향족 화합물이 바람직하다. 상기 아릴기에 포함되어 있는 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 아미노기, 알킬아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 시아노기, 아릴기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 헤테로아릴기, 헤테로사이클기, 알킬술포닐기 등으로 치환될 수 있다. 예를 들어 4-디메틸아미노페닐, 2-디부틸아미노페닐, 4-히드록시페닐, 4-티오닐페닐, 2,4,6-트리클로로페닐, 4-플루오로비스페닐 등이 있다. 특히 알킬기가 치환된 아릴기로서는 4-메틸페닐, 4-티부틸페닐, 4-이소프로필페닐, 2,4-다이메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 4-메틸비스페닐, 4-메틸나프탈렌닐, 메시틸기 등을 예로 들 수 있다. 또한 헤테로사이클기를 포함한 아릴기로서 바람직한 예는 다음과 같다. 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로사이클기(예를 들어 벤족사졸릴, 벤족사디아졸릴); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로사이클기(예를 들어 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴) 등을 들 수 있다. 상기 용어는 또한 헤테로사이클이 아릴기와 융합된 구조를 포함한다. 이와 같은 융합된 2환식 고리형 화합물의 예로서는 벤조퓨란, 벤조티오펜 등을 들 수 있다.

탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기는 상기 정의된 알킬기가 질소원자, 황원자 또는 산소원자를 함유하고 있는 것을 의미한다. 예를 들어 히드록시메틸, 아세톡시메틸, 3-히드록시프로필, 1,2-디히드록시에틸, 2-메톡시에틸,

2-아미노에틸, 2-디메틸아미노에틸, 2-아세틸아미노에틸, 3-(피롤리돈-1-일)-에틸 등을 들 수 있다. 상기 헤테로알킬기에 포함되어 있는 적어도 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 아미노기, 알킬아미노기, 히드록시기, 카르복실기, 시아노기, 아릴기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 알킬су포닐기 등으로 치환될 수 있다.

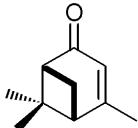
상기 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기는 상기 정의된 알킬기에서 모체에 결합되는 말단에 산소가 결합된 형태를 지칭한다.

상기 탄소수 2 내지 30의 헤테로사이클기의 예로서는 피롤릴, 피롤리닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 3-파리딜, 피리미딜, 피라지닐, 트리아졸릴과 같은 1 내지 4 질소원자를 포함하는 불포화된 5 내지 6원 헤테로모노사이클기; 인돌릴, 이소인돌릴, 인도릴지닐, 벤즈이미다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 인다졸릴, 벤조트리아졸릴, 테트라졸로피리다지닐 등의 1 내지 5 질소원자를 포함하는 불포화된 축합 헤�테로사이클기; 피라닐, 퓨릴 등의 산소를 포함하는 불포화 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기; 2-티에닐, 3-티에닐 등의 황 원자를 함유하는 불포화 5 내지 5-원 헤테로모노사이클기; 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴 등의 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5- 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴) 등을 예로 들 수 있다.

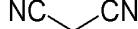
이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

본 발명에 따르면 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3의 베르베논(4,6,6-트리메틸-비시클로[3.1.1]헥트-3-엔-2-온)(Verbenone(4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one))과, 하기 화학식 4의 말레오니트릴을 탈수 축합반응시켜 케톤의 위치에 두개의 CN기를 도입한 하기 화학식 5의 중간체를 합성한 뒤, 얻어진 중간체를 이용하여 하기 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>를 포함하고 있는 하기 화학식 6a 또는 6b의 화합물과 탈수 축합 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

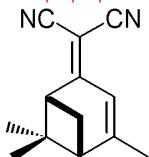
화학식 3



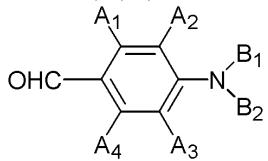
화학식 4



화학식 5

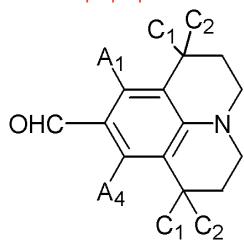


화학식 6a



식중, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>1</sub> 및 B<sub>2</sub>는 상기 정의한 바와 같다

화학식 6b



식중, A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>, 및 C<sub>2</sub>는 상기 정의한 바와 같다.

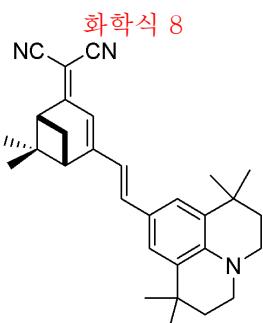
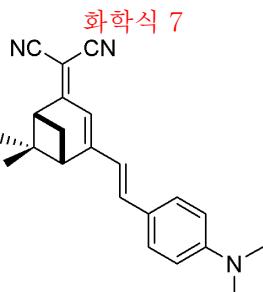
상기 반응에서 상기 화학식 3 및 상기 화학식 4의 첫 번째 탈수 축합 반응은 산-염기 촉매로 암모늄 아세테이트 또는 트라이에틸 아민/파라 톨루엔 술포닉산을 0.01 당량에서 2 당량 사용하는 것이 바람직하고, 반응온도는 30 내지 150°C 사이에서 반응시키며, 반응온도는 1 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 반응용매는 메탄올, 에탄올, 디클로로메탄, 아세토니트릴, DMF와 같은 극성 비양자성 용매와 양자성 용매가 모두 가능하며 촉매의 종류에 따라 선택될 수 있다.

두 번째 탈수 축합 반응은, 2차 혹은 3차 아민을 촉매로 사용하여 수행한다. 그 촉매량은 0.1 당량에서 10 당량이 적당하며, 반응온도는 25 내지 150°C 사이이며, 반응온도는 1 내지 72시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 두 번째 탈수 축합 반응에 사용된 반응용매는 메탄올, 에탄올, 디클로로메탄, 아세토니트릴, DMF와 같은 극성 비양자성 용매와 양자성 용매가 모두 가능하며 촉매의 종류에 따라 선택될 수 있다. 특히 극성 양자성 용매인 메탄올과 에탄올의 경우에는 암모늄 아세테이트 촉매가 좋은 결과를 나타냈으며 극성 비양자성 용매인 경우에는 트리에틸 아민/파라 톨루엔 술포닉산의 촉매가 바람직한 촉매 활성을 보였다.

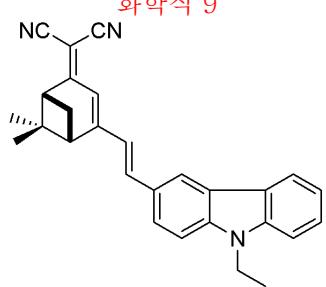
본 발명에 따라 제조된 상기 화학식 1의 화합물은 기하이성질체인 시스 및 트랜스 형 모두를 포함한다.

본 발명에 따라 제조된 상기 화학식 1의 화합물은 발광 파장의 반치폭이 감소되어, 색순도가 향상된 적색 영역의 발광을 하는 유기 전계발광 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

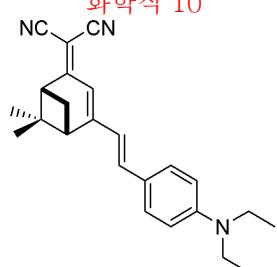
본 발명의 화합물의 구체적인 예는 하기 화학식 7 내지 18과 같다:



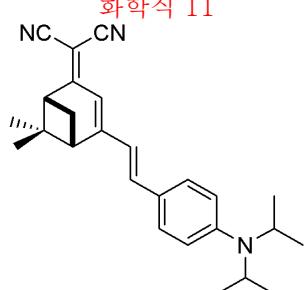
화학식 9



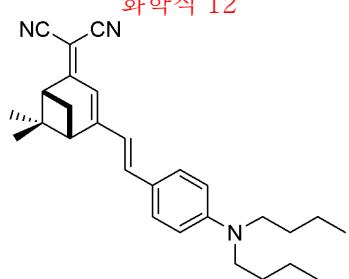
화학식 10



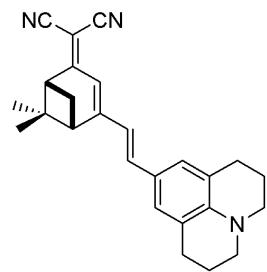
화학식 11



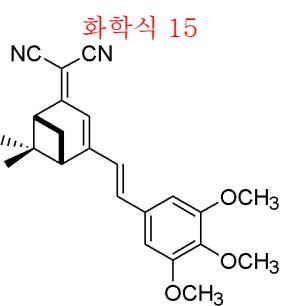
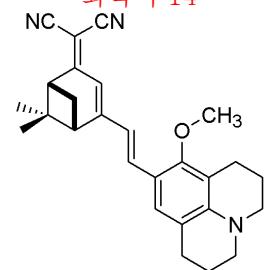
화학식 12



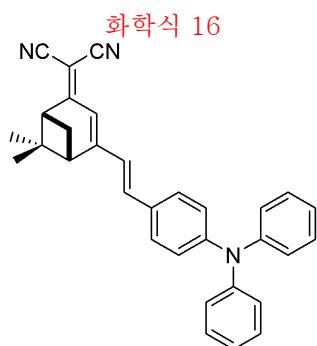
화학식 13



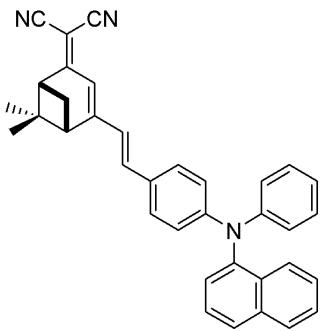
화학식 14



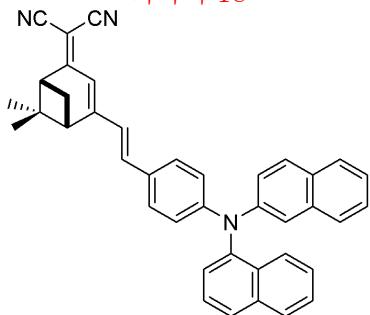
화학식 15



화학식 17



화학식 18



본 발명에서는 또한, 상기 화학식 1의 화합물을 발광물질로서 유기층을 구성하는 발광층에 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

본 발명의 유기 전계발광 소자의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 유기 전계발광 소자는 기판(1), 투명전극(2), 유기층(4) 및 금속전극(3)이 순차적으로 적층된 다층 형태로 구성될 수 있다.

유기 EL 소자의 동작기구는 일반적으로 전극으로부터 정공 및 전자의 주입, 정공과 전자의 재결합에 의한 전자적 여기상태의 생성, 여기상태로부터의 발광등 일련의 과정을 포함하고, 유기 EL 소자의 구조는 상기와 같이 유기층이 2개의 다른 전극 사이로 배치되는 형태를 갖는다. 여기에서, 상기 유기층은 발광층으로만 이루어진 단층형 소자보다는 발광층과 전하수송층을 조합시킨 적층형 소자가 우수한 특성을 나타낸다. 이는 발광물질과 전하 수송재료가 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 유기층은 도 2 내지 4에 도시한 바와 같이, 전자 수송층/발광층/정공 수송층, 전자 수송성 발광층/정공 수송층, 또는 전자 수송층/정공 수송층/발광층인 것이 바람직하다. 이때 정공 수송층이나 정공 수송성 발광층에 사용되는 물질로는 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이 정공 수송 물질로는, 금속착체 화합물을 포함하는 경우, 전자 수송층에 사용되는 전자 수송 성 발광층에 사용되는 전자 수송 물질로는, 금속착체 화합물을 포함하는 경우, 상을 포함할 수 있고, 전자 수송층이나 전자 수송성 발광층에 사용되는 전자 수송 물질로는, 금속착체 화합물을 포함한 방향족 화합물을 포함할 수 있다.

구체적으로, 도 1에 도시한 유기 전계발광 소자 A는 기판(1), 투명전극(양극)(2), 유기층(4) 및 금속전극(음극)(3)이 순차적으로 적층된 다층 형태이다. 이때, 기판(1)은 소자를 형성하기 위한 것으로, 통상적인 물질, 예를 들면 글래스, 플라스틱 등을 사용할 수 있고; 투명전극(양극)(2)은 인듐 납 산화물(이하 ITO로 약칭),  $\text{SnO}_2$  등을 사용할 수 있으며; 금속전극(음극)(3)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, 유기층(4)은 본 발명의 화학식 1의 화합물을 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 발광물질로서 포함하는 단층 또는 2층 이상의 다층 형태로 구성될 수 있다. 본 발명의 화학식 1의 화합물은 발광물질로서 유기층을 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.

도 2에 도시한 유기 전계발광 소자 B는 기판(1), 투명전극(양극)(2), 유기층(4a) 및 금속전극(음극)(3)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 이 중 유기층(4a)은 정공 수송층(5)과 전자 수송성 발광층(6)이 적층된 구조이다. 본 발명의 화학식 1의 화합물 중 1종 이상의 화합물이 발광물질로서 전자 수송성 발광층(6)에 포함된다. 여기에서, 기판(1), 투명전극(양극)(2) 및 금속전극(음극)(3)은 상기 언급한 바와 같다. 정공 수송층(5)은 통상적인 정공 수송 재료, 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 2종 이상일 수도 있다. 전자 수송성 발광층(6)은, 발광물질로서 화학식 1의 화합물 중 1종 이상을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용하거나, 또는 화학식 1의 화합물에 기타 종래 공지된 전자 수송 재료, 예를 들면 Alq<sub>3</sub>, 루브렌 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 첨가할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 효율, 수명 등의 소자 특성을 향상시키기

위해 양극(2)과 정공 수송층(5)의 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 통상적인 여러 정공 주입층 또는 양극 베피층 등을 삽입할 수도 있다.

도 3에 도시한 유기 전계발광 소자 C는 기판(1), 양극(2), 유기층(4a) 및 음극(3)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 여기에서 유기층(4a)은 정공 수송성 발광층(7)과 전자 수송층(8)이 적층된 구조이다. 본 발명의 화학식 1의 화합물 중 1종 이상의 화합물이 발광물질로서 정공 수송성 발광층(7)에 포함된다. 여기에서, 기판(1), 투명전극(양극)(2) 및 금속전극(음극)(3)은 상기 언급한 바와 같다. 정공 수송성 발광층(7)은 발광물질로서 화학식 1의 화합물 중 1종 이상을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용하거나, 또는 화학식 1의 화합물에 기타 화합물, 예를 들면 TPD 등을 첨가할 수도 있다. 또한, 전자 수송층(8)은 Alq<sub>3</sub>, 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(2)과 정공 수송성 발광층(7)의 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 통상적인 여러 정공 주입층 또는 양극 베피층 등을 삽입하거나, 음극(3)과 전자 수송층(8) 사이에 LiF 등의 통상적인 여러 전자주입층 또는 음극 베피층 등을 삽입할 수도 있다.

도 4에 도시한 유기 전계발광 소자 D는 기판(1), 투명전극(양극)(2), 유기층(4b) 및 금속전극(음극)(3)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 여기에서 유기층(4b)은 정공 수송층(9), 발광층(10), 전자 수송층(11)이 적층된 구조이다. 본 발명의 화학식 1의 화합물 중 1종 이상의 화합물이 발광물질로서 발광층(10)에 포함된다. 여기에서, 기판(1), 투명전극(양극)(2) 및 금속전극(음극)(3)은 상기 언급한 바와 같다. 정공 수송층(9)은 통상적인 정공 수송 재료, 예를 들면 α-NPD, TPD, PVCz 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 다른 층이 적층된 2층 이상일 수도 있다. 발광층(10)은 발광물질로서 화학식 1의 화합물 중 1종 이상을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용하거나, 또는 화학식 1의 화합물에 기타 화합물, 예를 들면 Alq<sub>3</sub>, 루브렌 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 전자 수송층(11)은 Alq<sub>3</sub>, 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(2)과 정공 수송층(9) 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 통상적인 여러 정공 주입층 또는 양극 베피층 등을 삽입하거나, 음극(3)과 전자 수송층(11) 사이에 LiF 등의 통상적인 여러 전자주입층 또는 음극 베피층 등을 삽입할 수도 있다.

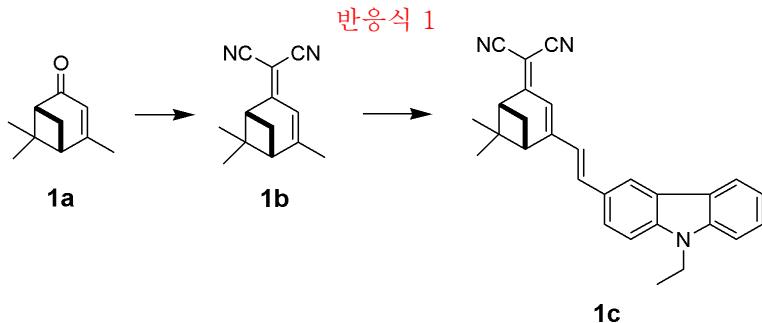
상기 언급된 본 발명의 유기 전계발광 소자(도 1 내지 4)는 양극(2)과 음극(3) 사이에 전압을 인가함으로써 구동되고, 전압은 통상적으로 직류를 사용하지만 펄스 또는 교류를 사용할 수도 있다.

이와 같이, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전계발광 소자의 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 구조식 1c의 발광물질을 하기 반응식 1과 같이 제조하였다:



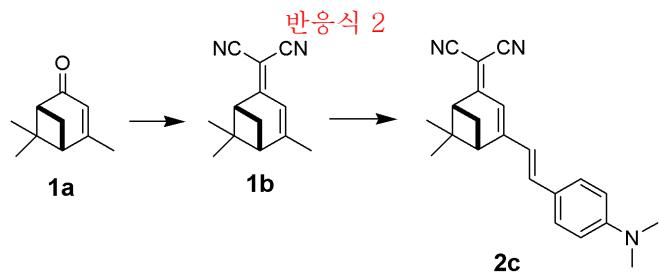
(1S)-(-)-베르베논 1.5g(1a, 0.01mol)을 에탄올 200mL에 녹인 후 말레오니트릴 0.99g (0.015 mol)을 첨가한 후, 암모늄 아세테이트(0.07g)를 첨가하였다. 80°C에서 24hr 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6)를 통해 화합물 1b를 60% 수율로 얻었다. 얻어진 화합물 1b(0.99g)를 아세토나이트릴 용매(50 mL)에 녹인 후, 9-에틸-3-카바졸-카복실데하이드(1.11g)를 첨가하였다. 틸수 축합반응 용매로 피페리딘(0.1mL)을 첨가한 후, 80°C에서 12hr 시간 환류시켰다. 이어서 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6)를 통해 화합물 1c를 80% 수율로 얻었다.

화합물 1b의 NMR 분석 결과: <sup>1</sup>H-NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.40(S, 1H), 3.25(t, J = 6.6 Hz, 1H), 2.76(m, 1H), 2.42(t, J = 6.6 Hz, 1H), 2.03(S, 3H), 1.85(d, J = 10.44 Hz, 1H), 1.50(S, 3H), 0.86(S, 3H)

화합물 1c의 NMR 분석 결과:  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.24(s, 1H), 8.11(d,  $J = 7.76 \text{ Hz}$ , 1H), 7.67(d,  $J = 7.89 \text{ Hz}$ , 1H) 7.53-7.01(several peaks, 6H), 6.38(s, 1H), 4.38(q,  $J = 6.42 \text{ Hz}$ , 2H), 3.35(m, 1H), 2.92(m, 1H), 2.02(dd,  $J = 12.63 \text{ Hz}, J = 8.43 \text{ Hz}$ , 2H) 1.94(S, 3H), 1.85(s, 3H), 1.45(t,  $J = 7.56 \text{ Hz}$ , 3H)

### 제조예 2: 적색 발광물질의 제조

하기 구조식 2c의 발광물질을 하기 반응식 2와 같이 제조하였다:

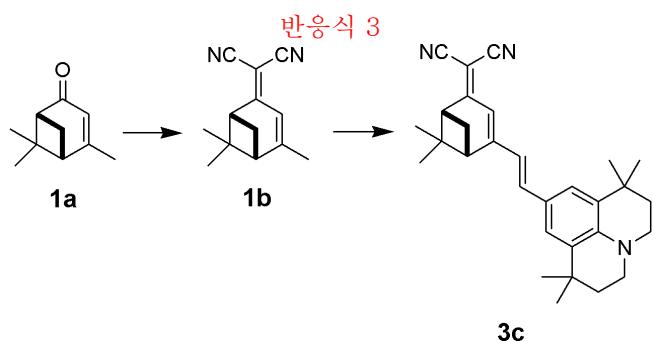


(1S)-(-)-베르베논 1.5g(1a, 0.01 mol)을 에탄올 200mL에 녹인 후 말레오니트릴 0.99g (0.015 mol)을 첨가한 후, 암모늄 아세테이트(0.07g)를 첨가하였다. 80°C에서 24hr 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6)를 통해 화합물 1b를 60% 수율로 얻었다. 얻어진 화합물 1b(0.99g)를 아세토나이트릴 용매(50 ml)에 녹인 후 4-다이메틸아미노벤즈알데하이드 (0.74g)를 첨가하였다. 탈수, 축합반응 용매로 피페리딘(0.1ml)을 첨가한 후, 80°C에서 12hr 시간 환류시켰다. 이어서 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6)를 통해 화합물 2c를 80% 수율로 얻었다.

화합물 2c의 NMR 분석 결과:  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.41(d,  $J = 8.43 \text{ Hz}$ , 1H) 7.09-6.54(several peaks, 5H), 6.16(d,  $J = 11.55 \text{ Hz}$ , 1H), 3.31-3.14(m, 1H), 3.04(s, 6H), 2.87-2.75(m, 1H), 1.93(dd,  $J = 12.63 \text{ Hz}, J = 8.43 \text{ Hz}$ , 2H), 1.55(s, 6H).

### 제조예 3: 적색 발광물질의 제조

하기 구조식 3c의 발광물질을 하기 반응식 3과 같이 제조하였다:



(1S)-(-)-베르베논 1.5g(1a, 0.01 mol)을 에탄올 200mL에 녹인 후 말레오니트릴 0.99g (0.015 mol)을 첨가하고, 암모늄 아세테이트(0.07g)를 첨가하였다. 80°C에서 24hr 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6)를 통해 화합물 1b를 60% 수율로 얻었다. 화합물 1b(0.99g)를 아세토나이트릴 용매(50 ml)에 녹인 후 테트라메틸주올리딘 카복살데하이드(1.3g)를 첨가하였다. 탈수, 축합반응 용매로 피페리딘(0.1ml)을 첨가한 후, 80°C에서 12hr 동안 환류시켰다. 이어서 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6)를 통해 화합물 3c를 75% 수율로 얻었다.

화합물 3c의 NMR 분석 결과:  $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.56(s, 2H) 7.09-6.54(several peaks, 3H), 3.35(t,  $J = 6.00 \text{ Hz}$ , 4H), 3.31-3.14(m, 1H), 3.04(s, 6H), 2.87-2.75(m, 1H), 1.93(dd,  $J = 12.63 \text{ Hz}, J = 8.43 \text{ Hz}$ , 2H), 1.75(t,  $J = 6.23 \text{ Hz}$ , 4H).

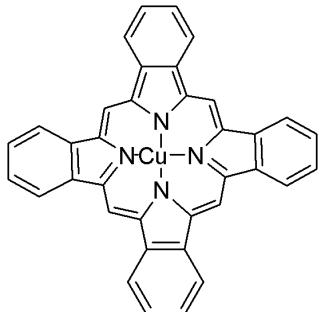
## 실시예 1

인듐 틴 옥사이드(ITO; Indium Tin Oxide) 코팅 유리를, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜 및 메탄올로 순차적으로 초음파 세척하여 투명전극을 제작하였다.

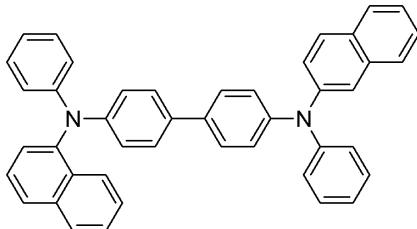
이어서 정공 주입층으로서 하기 화학식 19의 CuPc(copper phthalocynide)를 35nm로 증착한 뒤, 이어서 정공 수송층으로서 하기 화학식 20과 같은 NPB를 40nm로 증착하였다. 이어서 발광층으로는 Alq<sub>3</sub> 및 미리 제조한 화합물(2c)을 30:1의 당량비로 사용하여, 정공 수송층 위에 30nm의 두께 및 0.1nm/초의 속도로 공증착시켰다. 공증착이 끝난 후 전자 수송층으로서 Alq<sub>3</sub>를 30nm의 두께로 증착시킨 후 전자 주입층으로서 LiF를 1nm 두께로 증착시켰다. 이후 음극으로서 Al을 150nm의 두께로 증착시켜서 도 2에 나타낸 바와 같은 유기 EL 소자를 제조하였다. 이를 정리하면 다음과 같다.

CuPc(35 nm)/NPB(40 nm)/(Alq<sub>3</sub>:2c)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/LiF(1 nm)/Al(150nm)

화학식 19



## <화학식 7>



얻어진 유기 EL 소자에, 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(Photo research)사의 PR-650으로 전계발광(EL) 스펙트럼을 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6으로부터, 본 발명에 따라 제조한 유기 전계발광 소자는 630nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가짐을 알 수 있으며, 또한 상기 영역은 적색 발광영역에 해당한다.

상기 유기 전계발광 소자의 전압-휘도 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7로부터, 상기 유기 전계발광 소자는 14 V 구동전압으로 최대밝기 9000 cd/m<sup>2</sup>를 발휘함을 알 수 있다.

## 발명의 효과

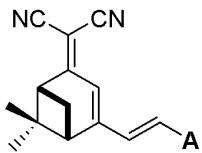
본 발명에 따른 화학식 1의 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전계발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

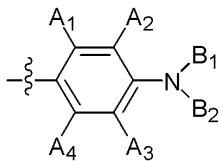
하기 화학식 1로 표시되는 발광물질.

## <화학식 1>

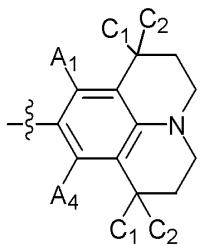


상기 식중, 상기 A는 하기 화학식 2a 또는 2b의 치환기를 나타내며,

<화학식 2a>



<화학식 2b>



상기 식중, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> 및 A<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 비치환된 형태(수소); 히드록시기; 티올기; 카르복시기; 시아노기; 할로겐원자; 아미노기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬설피드기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴설피드기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬아미노기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환된 카보사이클기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기를 나타내고,

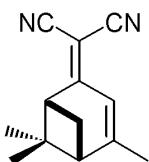
상기 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>, 및 A<sub>3</sub>와 A<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 서로 결합하여 포화 또는 불포화 고리를 형성하며,

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> 및 C<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 비치환된 형태(수소); 히드록시기; 카르복시기; 시아노기; 할로겐원자; 아미노기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬술포닐기; 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬아미노기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 비치환된 카보사이클기; 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤�테로사이클기를 나타낸다.

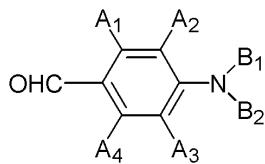
## 청구항 2.

하기 화학식 5의 화합물과 하기 화학식 6a 또는 6b의 화합물을 탈수 축합반응시켜 상기 제1항에 따른 화학식 1의 발광물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법.

<화학식 5>

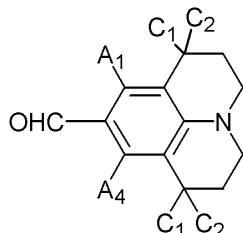


<화학식 6a>



식중, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, B<sub>1</sub> 및 B<sub>2</sub>는 제1항에서 정의한 바와 같다

<화학식 6b>



식중, A<sub>1</sub>, A<sub>4</sub>, C<sub>1</sub>, 및 C<sub>2</sub>는 제1항에서 정의한 바와 같다.

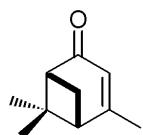
### 청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 탈수축합반응의 촉매가 2차 또는 3차 아민인 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법.

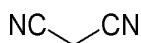
### 청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 화학식 5의 화합물이 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 탈수축합반응시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법.

<화학식 3>



<화학식 4>



### 청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 탈수축합반응의 촉매가 암모늄 아세테이트 또는 트리에틸아민/파라 톨루엔 술폰산인 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법.

### 청구항 6.

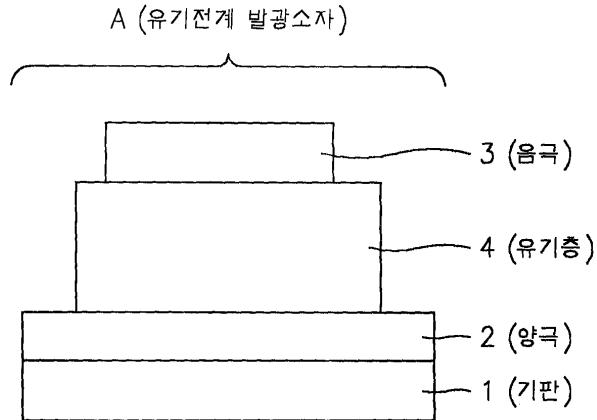
기판, 투명전극, 유기층 및 금속전극이 순차적으로 적층된 유기 전계발광 소자에 있어서, 상기 유기층이 제1항에 따른 화학식 1의 화합물을 발광물질로서 포함한 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

### 청구항 7.

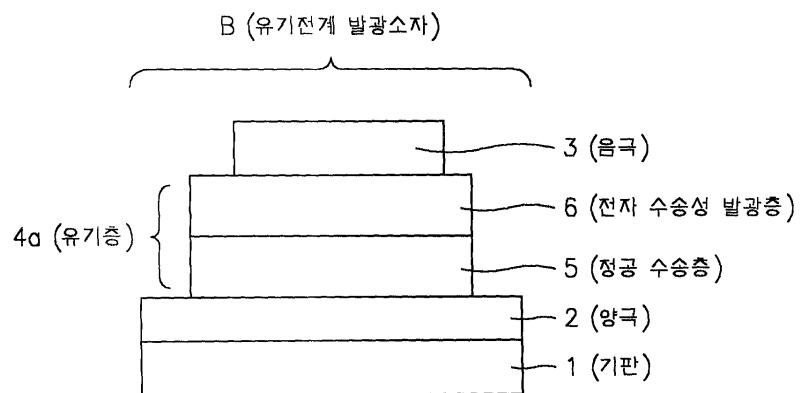
제6항에 있어서, 상기 유기층이 전자 수송층/발광층/정공 수송층, 전자 수송성 발광층/정공 수송층, 또는 전자 수송층/정공 수송성 발광층으로 구성된 것임을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

### 도면

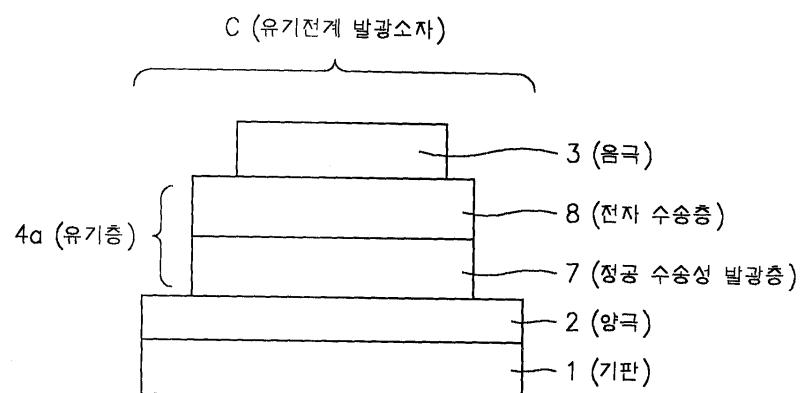
도면1



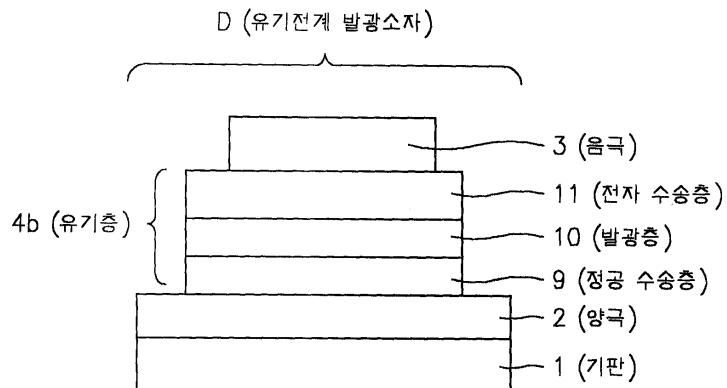
도면2



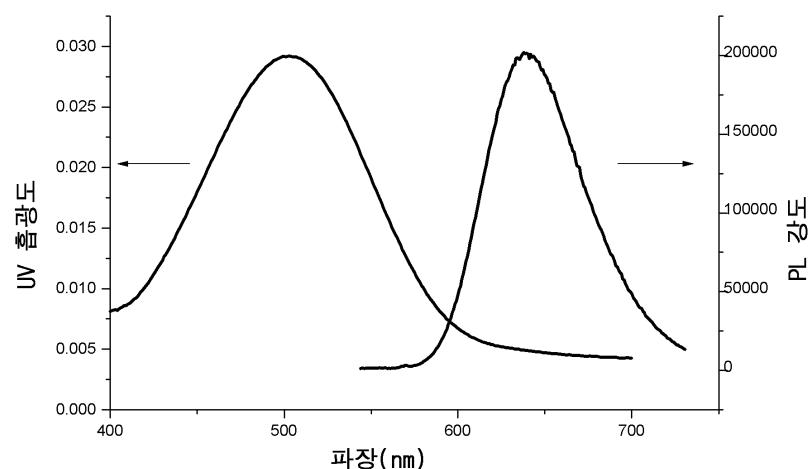
도면3



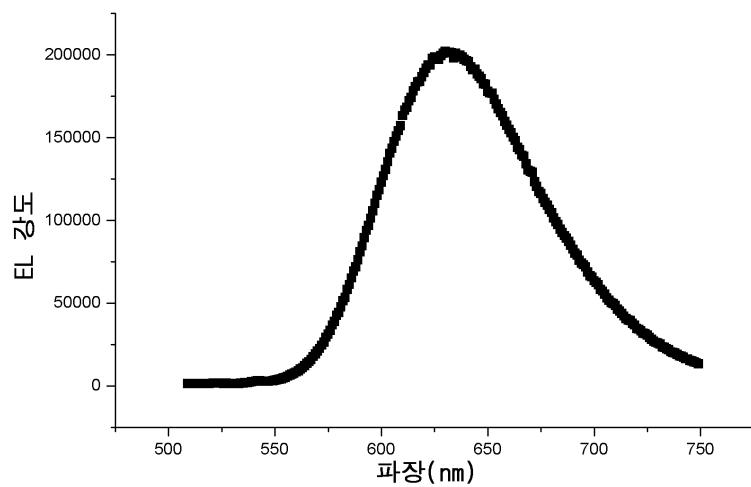
도면4



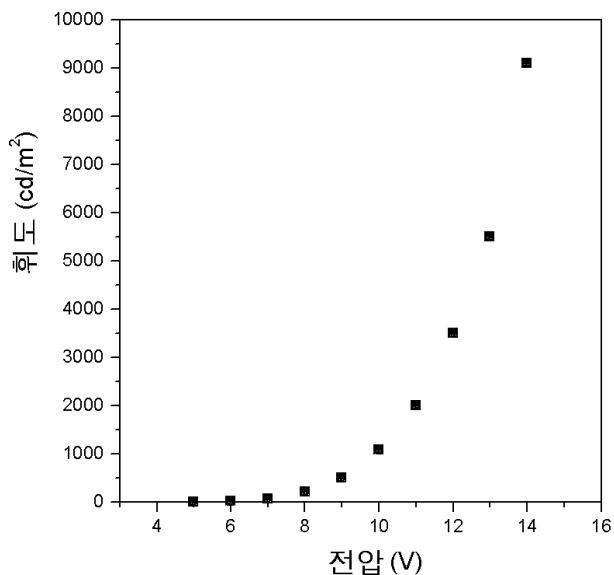
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	发光材料和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020050043244A</a>	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	KR1020030078075	申请日	2003-11-05
[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 이범성 BYUN KINAM 변기남 YU HANSUNG 유한성		
发明人	이범성 변기남 유한성		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/50 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	HALLA专利和律师事务所 LEE , HAK SOO		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

本发明涉及新型发光材料和包含该材料的有机电致发光器件。并且，显示了本发明化合物优异的化学电可靠性，耐热性，耐久性，发光效率，发光亮度和色纯度。因此，色纯度用作有机电致发光器件的发光材料。

