

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0022826
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2006년03월13일

(21) 출원번호 10-2004-0071594
(22) 출원일자 2004년09월08일

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

(72) 발명자 변기남
경기도 고양시 일산구 성석동 1075-25번지 청원네이처빌 102동 1202호
이범성
경기도 수원시 장안구 천천동 503-7번지 202호
정상운
경기도 안산시 단원구 선부동 1055-3번지 지담하이빌 401호
유한성
경기도 안양시 동안구 평촌동 꿈마을 건영아파트 305동 1001호

(74) 대리인 오규환
장성구

심사청구 : 있음

(54) 발광물질 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

요약

본 발명은 새로운 발광물질, 상기 발광물질의 제조방법, 및 상기 발광물질을 함유하는 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 발광물질은 발광파장의 반치폭을 줄여 발광색의 색순도를 향상시키고, 치환기의 변화를 통해 파장의 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 내지 도 4는 본 발명의 여러 실시양태에 따른 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도로서, 특히 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 개략도이고,

도 5는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 화합물의 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 것이고,

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

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

<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

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

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

25 및 45 : 정공 수송층 26: 전자 수송성 발광층

36: 정공 수송성 발광층 37 및 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 유기전기 발광물질, 이의 제법 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자에 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 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 저전압구동이 가능한 유기전기 발광소자는 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD)에 비해 시야각, 콘트라스트 등이 우수하며 백라이트가 필요하지 않기 때문에 경량 및 박형이 가능하고 소비전력 측면에서도 유리하다. 또한, 응답속도가 빠르며, 전부 교체이기 때문에 외부충격에 강하고, 사용가능한 온도범위도 넓으며, 제조원가가 낮기 때문에 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다. 그러나, 종래의 유기전기 발광소자는 무기발광소자에 비해 구동전압이 높고 발광휘도나 발광효율이 낮다는 문제점이 있으며, 열화 특성도 현저하여 실용화에는 도달되지 못하였다.

탕(C. W. Tang) 등은 트리(8-히드록시퀴놀리네이토)알루미늄(이하, "Alq3"으로 약칭함)을 발광층에, 아민계 화합물을 정공 주입층에 사용하여, 10 V 이하의 저전압에서 고휘도로 녹색 발광하는 유기화합물을 함유하는 박막을 적층한 유기전기 발광소자(C. W. Tang, et al., *Appl. Phys. Lett.* 51: 913, 1987), 및 Alq3을 함유한 전자 수송성 발광층에 쿠마린 유도체, 4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란(DCM1) 등의 발광물질을 분산시킨 소자를 개발하였지만(C. W. Tang, et al., *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 터트-부틸기(tert-butyl) 또는 이소프로필기를 도입하여 반응 중 부산물의 생성을 억제할 수 있는 발광물질을 개발하였고, 이 발광물질을 이용하여 색순도, 휘도 및 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었다(C. H. Chen, et al., *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 및 C-6 위치에 대칭적인 메틸그룹이 존재하는 경우 다이머 부생성물이 발생하여 목적 화합물의 분리가 어렵기 때문이다(B. J. Jung, *Adv. Funct. Mater.* 11: 430, 2001). 이러한 현상을 제어하기 위해서 첸 등은 피란 C-6 위치에 터트-부틸이나 이소프로필기를 도입하는 노력으로 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었으나, 합성단계가 길어 수율이 떨어지는 근본적인 문제점을 보였다.

유기EL소자를 풀컬러 표시소자에 응용하는 경우, 발광효율의 향상, 안정성의 개선, 풀컬러화, 구동방식의 검토, 패널화기술 등의 문제를 고려해야만 한다. 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 발광효율이 1 lm/W 정도밖에 되지 않는 실정이다.

색순도가 높은 적색 발광물질로서는 유로피움을 중심금속으로 한 유기금속 착체류가 알려져 있지만, 이들을 이용한 유기 전기 발광소자에서는 최고 휘도가 현저하게 낮다는 문제점이 알려져 있다 (Junji Kido, *Appl. Phys. Lett.* 65(17): 2124, 1994). 또한, 일본특허공개 제1999-329731호에서는, 특정 디스티릴 화합물을 사용하여 고휘도의 적색 유기전기 발광소자를 제조하고 있지만, 이 역시 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 개발하였고, 이를 Alq3에 도핑한 적색 유기발광소자를 개발하였다(X. T. Tao, et al., *Appl. Phys. Lett.* 78(3): 279, 2001). 이 유기발광소자는 5,600 cd/m²의 최고휘도와 630~640 nm의 발광파장을 나타내었지만 색순도면에서 충분하지 않아, 여전히 발광효율과 색순도가 우수한 적색 발광소자의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

이에, 본 발명자들은 상기 문제점들을 극복하고 발광효율과 색순도가 우수한 적색 발광소자를 개발하고자 예의 연구 노력한 결과, 발광파장의 반치폭을 줄여 발광색의 색순도를 향상시키고, 치환기의 변화를 통해 파장의 조절이 가능하고, 분자 상호간의 상호작용을 억제하여 효율을 증가시킨 발광물질을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 발광색의 색순도가 향상되고, 치환기를 변화시켜 파장의 조절이 가능하고, 분자상호간의 상호작용을 억제하여 효율이 증가된 발광물질을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 상기 발광물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

아울러, 본 발명의 목적은 상기 발광물질을 이용한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

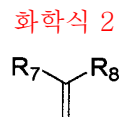
상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 **화학식 1**로 표시되는 발광물질을 제공한다.



상기 화학식에서,

R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내며,

A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 산소원자 또는 하기 **화학식 2**로 나타내어지며:

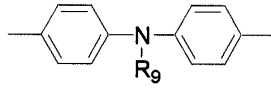


상기 **화학식 2**에서, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 할로젠원자, 트리플로로메틸기, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬카르보닐기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시카르보닐기를 나타내거나, 서로 결합하여 환을 형성할 수 있고, R₇과 R₈은 동시에 수소일 수는 없고,

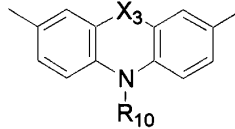
X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 산소원자 또는 유황원자를 나타내며,

D는 전자공여성기로서, 하기 **화학식 3a** 내지 **3c**로 표시되는 기 중 어느 하나인 것이 바람직하다:

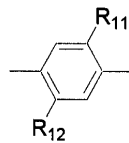
화학식 3a



화학식 3b



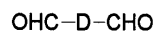
화학식 3c



상기 **화학식 3a** 내지 **3c**에서, R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내며, X₃은 직접결합, 탄소원자수 1 내지 20의 2가의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 2가의 치환 또는 비치환 아릴기, 산소원자, 질소원자, 유황원자, 치환 또는 비치환 질소원자, 카르보닐기 또는 티오카르보닐기를 나타내고, R₁₁ 및 R₁₂은 각각 독립적으로 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 30의 알킬티오기, 아미노기, 탄소원자수 1 내지 30의 디알킬아미노기, 디아릴아미노기 또는 할로젠원자를 나타낸다.

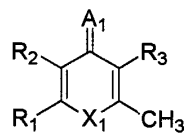
또한, 본 발명은 하기 **화학식 4**의 화합물과 하기 **화학식 5** 및 **화학식 6**의 화합물을 탈수 축합반응시키는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 발광물질의 제조방법을 제공한다. 이때, **화학식 5**와 **화학식 6**은 동일한 물질이거나 서로 다른 물질일 수 있다.

화학식 4



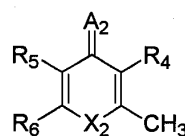
상기 화학식 중, D는 상기에서 정의한 바와 같다.

화학식 5



상기 화학식 중, A₁, X₁, R₁, R₂, 및 R₃은 상기에서 정의한 바와 같다.

화학식 6



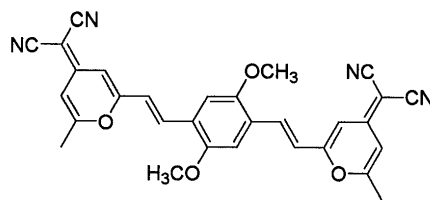
상기 화학식 중, A₂, X₂, R₄, R₅, 및 R₆은 상기에서 정의한 바와 같다.

상기 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 합성반응에서 화학식 4의 화합물과 화학식 5 및 화학식 6의 화합물의 탈수 축합 반응은, 화학식 4의 화합물에 대한 화학식 5 및 화학식 6의 화합물의 합 몰비는 1:2 내지 1:4인 것이 바람직하고, 반응 용매로는 아세트니트릴, 디메틸포름알데히드, 메탄올, 에탄올 등이 사용될 수 있다. 이때, 화학식 5 및 화학식 6의 화합물은 등몰량으로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 축합 반응 촉매로 피페리딘, 디아자비시클로운데센 (1,8-diaza [5,4,0] bicyclo undec 7-ene, DBU), 피리딘, 트리에틸아민, 디에틸아민 또는 디이소프로필아민 등과 같은 염기성 촉매를 사용할 수 있으며, 30 내지 150℃에서 1 내지 72시간 동안 반응시켜 제조할 수 있다.

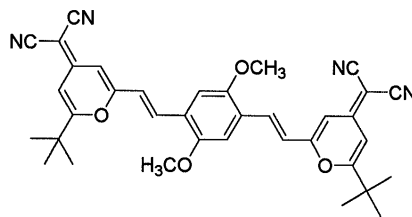
본 발명에 따른 화학식 1의 발광물질은 발광 파장의 반치폭이 감소되어 색순도가 향상된 적색 영역의 발광을 하는 유기 전기발광 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

상기 화학식 1의 발광물질로서 구체적인 예를 들면 하기 화학식 7 내지 화학식 13의 화합물을 들 수 있다:

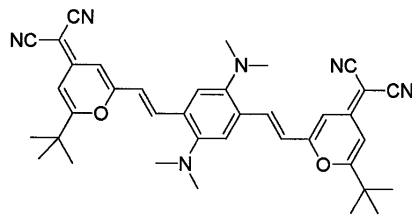
화학식 7



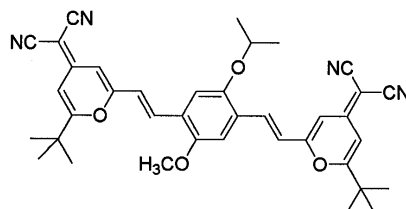
화학식 8



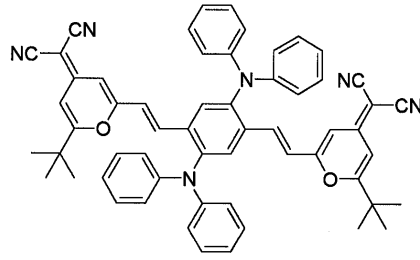
화학식 9



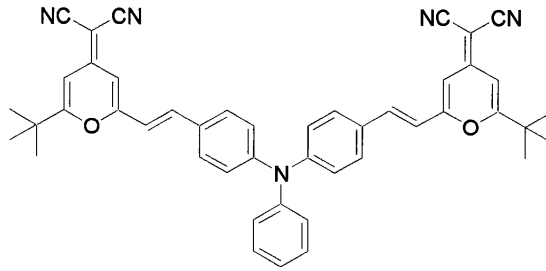
화학식 10



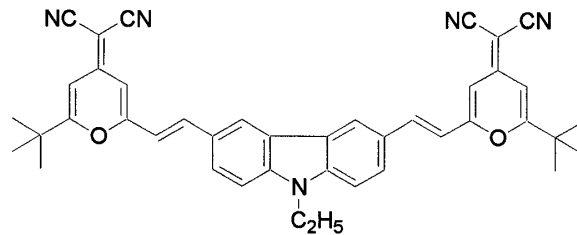
화학식 11



화학식 12



화학식 13



아울러, 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기물층에 발광물질로서 상기 **화학식 1**의 화합물을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공한다.

본 발명의 유기 전기발광 소자의 구조의 한 예 (유기발광 소자 A)를 **도 1**에 나타내었다. **도 1**에 도시한 바와 같이, 본 발명의 유기 전기발광 소자는 기판(11), 투명양극(12), 유기발광물질 함유 유기물층(14) 및 금속음극(13)이 순차적으로 적층된 다층 형태로 구성될 수 있다.

유기발광 소자의 동작기구는 양극(12)으로부터의 정공 주입 및 음극(3)으로부터의 전자 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 영역으로 제한시킴으로써 주입된 정공과 전자의 수밀도가 균형을 이루도록 해주는 역할을 하고 있기 때문이다.

따라서, 본 발명의 유기물층은 **도 2** 내지 **도 4**에 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 수송물질로는 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌 화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 전자 수송층이나 전자 수송성 발광층에 사용되는 전자 수송물질로는 금속착체 화합물 또는 질소를 포함한 방향족 화합물을 포함할 수 있다.

구체적으로, 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), 투명전극(양극)(32), 유기물층(34) 및 금속전극(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), 및 전자 수송층(47)이 적층된 구조를 갖는다.

본 발명에 따른 유기발광소자 A 내지 D에 있어서, 상기 기관(11, 21, 31, 및 41)은 소자를 형성하기 위한 기관으로, 통상적인 물질, 예를 들면 유리, 플라스틱 등을 사용할 수 있고, 상기 투명전극(양극)(12, 22, 32, 및 42)은 인듐 납 산화물(Indium Tin Oxide, 이하 "ITO"로 약칭), SnO₂ 등을 사용할 수 있으며, 상기 금속전극(음극)(13, 23, 33, 및 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-NPD"로 약칭함), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(이하, "TPD"로 약칭함), 폴리-(N-비닐카바졸)(이하, "PVCz"로 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 첨가되어 사용되는 것이 바람직하다. 상기 도판트의 함량은 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10% 중량부이고, 상기의 범위보다 낮은 경우에는 색순도의 저하, 높은 경우에는 소자의 발광 효율 저하의 이유로 바람직하지 않다.

또한, 상기 전자 수송층(37 및 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, 및 42)과 정공 수송층(25 및 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 도 4)는 양극(12, 22, 32, 및 42)과 음극(13, 23, 33, 및 43) 사이에 전압을 인가함으로써 구동되고, 전압은 통상적으로 직류를 사용하지만 펄스 또는 교류를 사용할 수도 있다.

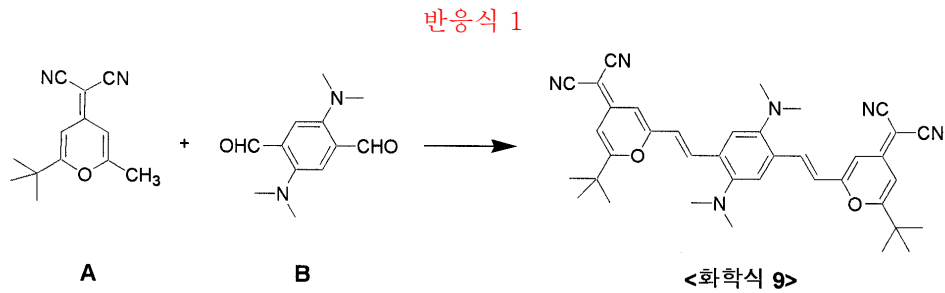
상술한 본 발명의 화학식 1의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 적색 발광물질의 제조 1

화학식 9의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



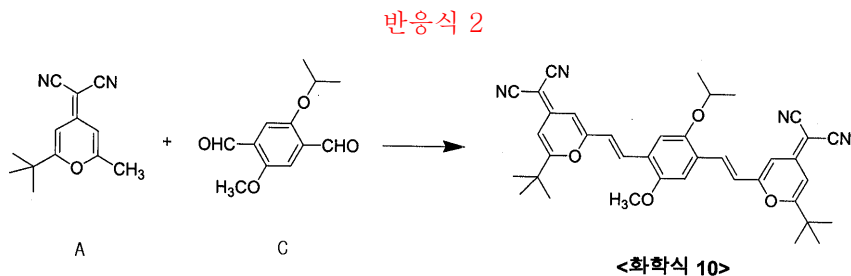
4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-3급-부틸-디메틸-피란 1 g(A)과 2,5-비스-디메틸아미노-벤젠-1,4-디카르보알데히드 3.08 g(B, 3 당량)을 아세트니트릴 중에서 피페리딘을 촉매로 사용하여 100℃에서 12시간 동안 탈수 축합반응을 시켰다. 상기 반응 생성물을 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 **화학식 9**의 화합물 0.9 g을 얻었다. 이때, 컬럼 충전물로는 실리카겔을, 전개액으로는 디클로로메탄을 사용하였다.

도 5는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 **화학식 9**의 화합물에 대한 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타낸 것이다. **도 5**로부터, 상기 발광물질의 최대 UV 흡수는 505 nm 부근에서 나타나고, 최대 광발광은 600 nm 부근에서 나타남을 알 수 있었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.65~6.95 (d, 4H; -C H=C H-), 6.4 (s, 2H; Ar- H), 5.20~5.50 (s, 4H; -C H=CR-O), 2.85 (s, 12H; N-C H₂), 1.16 (s, 18H; C(C H₃)₃)

실시예 2: 적색발광물질의 제조 2

화학식 10의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-tert-부틸-디메틸-피란 1 g(A)과 2-이소프로필옥시-5-메톡시-벤젠-1,4-디카르보알데히드 3.11 g(C, 3 당량)을 아세트니트릴 중에서 피페리딘을 촉매로 사용하여 100℃에서 12시간 동안 탈수 축합반응을 시켰다. 상기 반응 생성물을 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 **화학식 10**의 화합물 0.8 g을 얻었다.

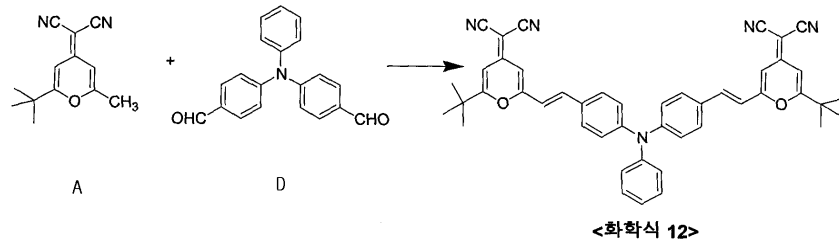
상기 발광물질의 최대 UV 흡수는 490 nm 부근에서 나타나고, 최대 광발광은 587 nm 부근에서 검출되었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.70~6.90 (d, 4H; -C H=C H-), 6.65 (s, 2H; Ar- H), 5.27~5.51 (s, 4H; -C H=CR-O), 4.04 (m, 1H; -OC H(CH₃)₃), 3.73 (s, 3H; -OC H₃) 1.38 (s, 12H; -OCH(C H₃)₃), 1.18 (s, 18H; C(C H₃)₃)

실시예 3: 적색발광물질의 제조 3

화학식 12의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:

반응식 3



4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-tert-부틸-디메틸-피란 1 g(A)과 구조식 D의 화합물 4.22 g(3 당량)을 아세토니트릴 중에서 피페리딘을 촉매로 사용하여 100℃에서 12시간 동안 탈수 축합반응을 시켰다. 상기 반응 생성물을 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 **화학식 12**의 화합물 0.9 g을 얻었다.

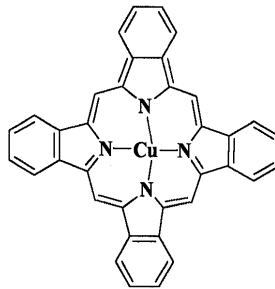
상기 발광물질의 최대 UV 흡수는 520 nm 부근에서 나타나고, 최대 광발광은 625 nm 부근에서 검출되었다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.41~7.01 (m, 13H, Ar-H) 6.65~6.85 (d, 4H; -CH=CH-), 5.25~5.50 (s, 4H; -CH=CR-O), 1.16 (s, 18H; C(CH₃)₃)

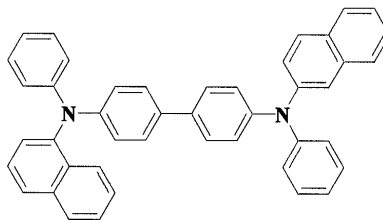
시험예: 유기발광 소자의 제조

100 nm의 ITO(Indium Tin Oxide) 코팅 유리(아사히글래스(주), 시트 저항 8Ω/cm²)를, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜 및 메탄올로 순차적으로 초음파 세척하여 투명전극을 제작하였다. 그 다음 하기 **화학식 14**의 구리프탈로시아닌(CuPc)을 35 nm로 증착한 뒤, 정공수송층으로 **화학식 15**와 같은 α-NPD를 약 40 nm의 두께로 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 이어서 발광층으로서 하기 **화학식 16**과 같은 Alq₃과 상기 실시예 1에서 제조된 **화학식 9**의 화합물을 중량비 50:1로 사용하여, 상기 정공 수송층위에 30 nm의 두께로 공증착시켜 발광층을 형성하였다. 공증착이 끝난 후, Alq₃을 30 nm의 두께로 증착시켜 전자수송층을 형성하고 LiF를 1 nm의 두께로 증착시켜 전자주입층을 형성하였다. 이후 Al을 150 nm의 두께로 증착시켜서 음극(cathode)를 형성함으로써 유기전기 발광소자를 제작하였다.

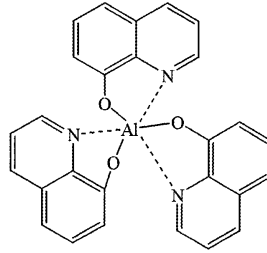
화학식 14



화학식 15



화학식 16



상기 과정에 따라 제조한 유기발광소자에, 순바이어스 직류전압을 가하여 발광특성을 평가하였다. 발광색은 적색이었으며, 분광분석을 수행한 결과, 도 6에 나타낸 바와 같이, 605 nm에서 발광피크를 갖는 발광스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼은 PR-650 (Photo research사)을 이용하여 측정하였다. 또한 전압-휘도 측정을 수행한 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이, 12 V에서 8,700 cd/m²의 휘도가 얻어졌다.

발명의 효과

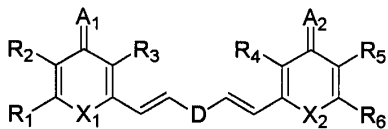
상기에서 기술한 바와 같이, 본 발명에 따른 발광물질은 발광파장의 반치폭을 줄여 발광색의 색순도를 향상시키고, 치환기의 변화를 통해 파장의 조절이 가능하고, 분자상호간의 상호작용을 억제하여 효율을 증가시킨 적색 영역의 발광을 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 발광물질:

<화학식 1>

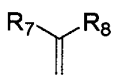


상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내며,

A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 산소원자 또는 하기 화학식 2로 나타내어지며:

<화학식 2>

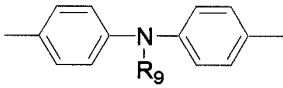


상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 할로젠원자, 트리플로로메틸기, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬카르보닐기 또는 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시카르보닐기를 나타내거나, 서로 결합하여 환을 형성할 수 있으며, R₇과 R₈은 동시에 수소일 수는 없고,

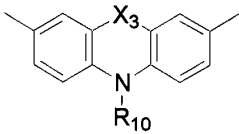
X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 산소원자 또는 유황원자를 나타내며,

D는 하기 화학식 3a 내지 3c로 표시되는 기 중에서 선택된 전자공여성기이다:

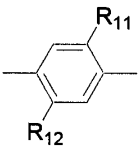
<화학식 3a>



<화학식 3b>



<화학식 3c>

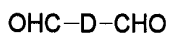


상기 화학식 3a 내지 3c에서, R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환 아릴기를 나타내며, X₃은 직접결합, 탄소원자수 1 내지 20의 2가의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 6 내지 36의 2가의 치환 또는 비치환 아릴기, 산소원자, 질소원자, 유황원자, 치환 또는 비치환 질소원자, 카르보닐기 또는 티오카르보닐기를 나타내고, R₁₁ 및 R₁₂은 각각 독립적으로 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 30의 알킬티오기, 아미노기, 탄소원자수 1 내지 30의 디알킬아미노기, 디아릴아미노기 또는 할로젠원자를 나타낸다.

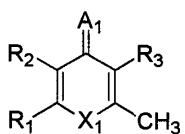
청구항 2.

하기 화학식 4의 화합물과 하기 화학식 5 및 화학식 6의 화합물을 탈수 축합반응시키는 것을 포함하는 제1항에 기재된 화학식 1의 발광물질의 제조방법:

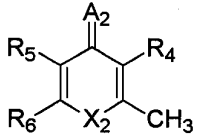
<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>



상기 화학식 중,

D, A₁, A₂, X₁, X₂, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3.

제 2항에 있어서,

화학식 4의 화합물에 대한 **화학식 5** 및 **화학식 6**의 화합물들의 합이 몰비가 1:2 내지 1:4 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

화학식 5의 화합물과 **화학식 6**의 화합물이 등몰량으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 2항에 있어서,

염기성 촉매를 이용하여, 30 내지 150°C에서 1 내지 72시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 5항에 있어서,

염기성 촉매가 피페리딘, 디아자비시클로운데센(1,8-diaza [5,4,0] bicyclo undec 7-ene, DBU), 피리딘, 트리에틸아민, 디에틸아민 및 디이소프로필아민으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 2항에 있어서,

아세트니트릴, 디메틸포름알데히드, 메탄올 및 에탄올로 구성된 군으로부터 선택된 용매를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

한 쌍의 전극 사이에 유기물층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기물층이 제 1항에 따른 **화학식 1**의 발광 물질 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

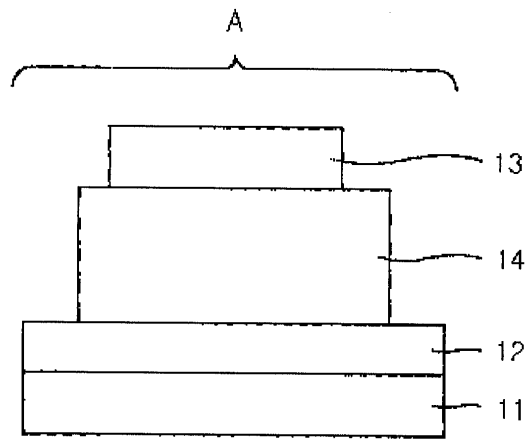
청구항 9.

제 8항에 있어서,

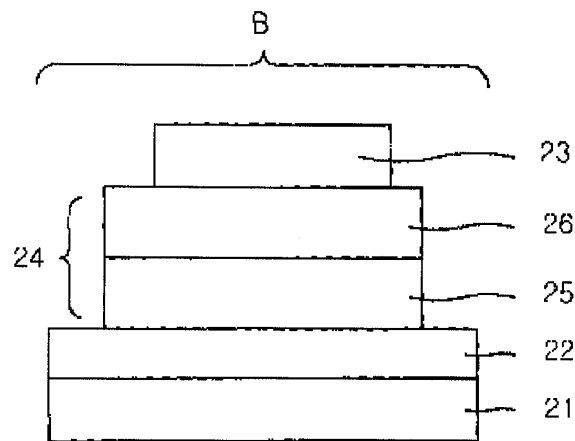
상기 유기물층이 Alq3 또는 루브렌을 추가로 포함함을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

도면

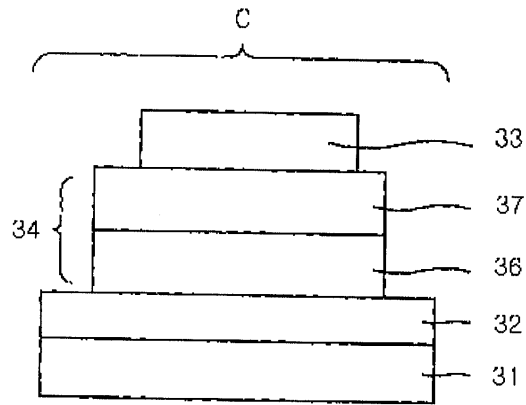
도면1



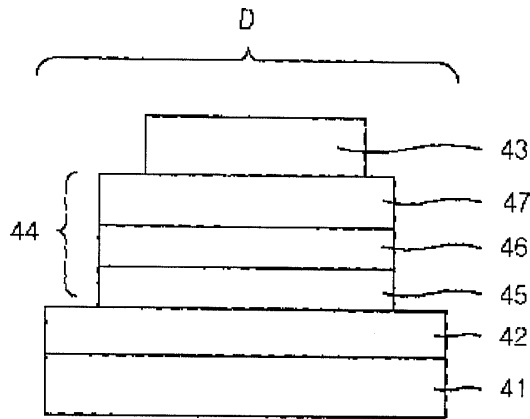
도면2



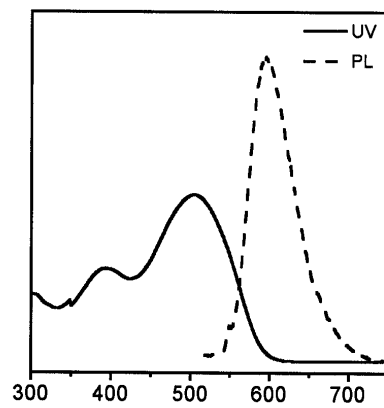
도면3



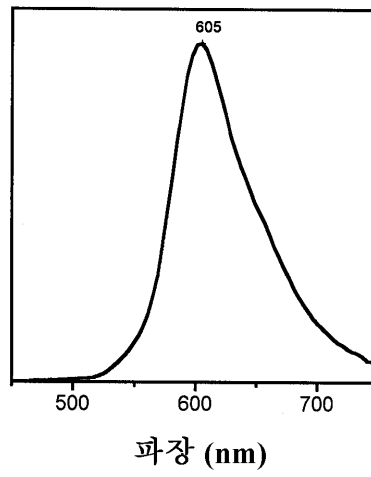
도면4



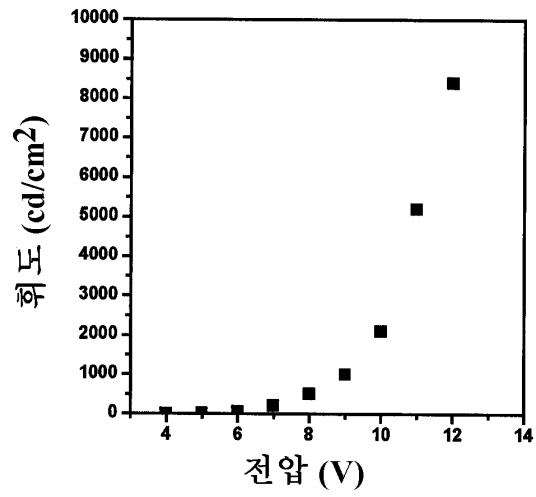
도면5



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	KR1020060022826A	公开(公告)日	2006-03-13
申请号	KR1020040071594	申请日	2004-09-08
[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 KI NAM 변기남 LEE BUMSUNG 이범성 JUNG SANG YUN 정상윤 YU HANSUNG 유한성		
发明人	변기남 이범성 정상윤 유한성		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	哦，奎焕 张居正，KU SEONG		
其他公开文献	KR100604748B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含含有新发光材料的有机层的有机电致发光器件，以及发光材料和发光材料的制备方法。根据本发明的发光材料减小了发射波长的半幅度，并且改善了发射光颜色的色纯度;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。

