



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월27일
(11) 등록번호 10-0924064
(24) 등록일자 2009년10월21일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0005470

(22) 출원일자 2003년01월28일

심사청구일자 2007년11월15일

(65) 공개번호 10-2004-0069049

(43) 공개일자 2004년08월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2002100475 A

US3912724 A

JP2001223080 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자

에스케이씨 주식회사

경기 수원시 장안구 정자동 633번지

(72) 발명자

변기남

서울특별시서대문구홍제3동266-3호4통1반

장민식

대전광역시유성구신성동LG하나아파트103-1201

(74) 대리인

위정호, 장성구

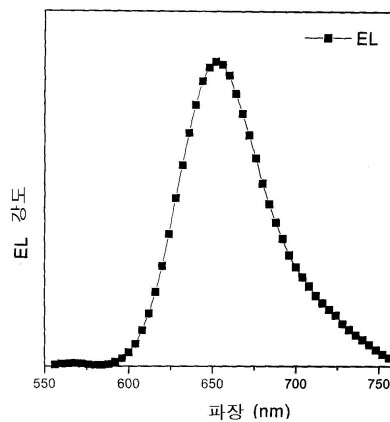
심사관 : 오현식

(54) 적색 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자

(57) 요약

본 발명은 신규한 적색 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자에 관한 것으로, 본 발명의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도6

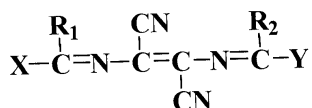


특허청구의 범위

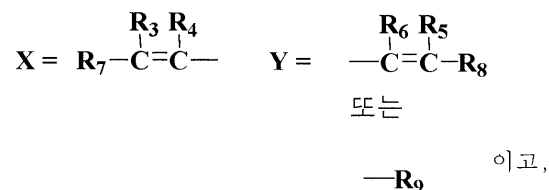
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 적색 발광물질:

화학식 1



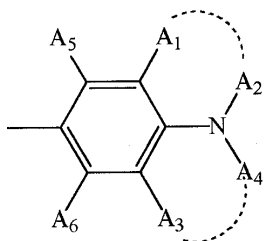
상기 식에서,



R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬; 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알콕시; 비치환되거나 치환된 C₁-C₁₀ 알킬옥시; 또는 비치환되거나 치환된 페닐이고, 이때 치환기는 알킬, 할로젠, 알콕시, 알킬옥시, 하이드록시, 페닐 또는 나프틸이고, R₁, R₃ 및 R₄, 또는 R₂, R₅ 및 R₆는 서로 동종환 또는 이종환을 형성할 수 있고;

R₇, R₈ 및 R₉은 각각 독립적으로 비치환되거나 메틸기로 1 내지 4개 치환된 벤조 5원 복소환 또는 벤조 6원 복소환; 비치환되거나 치환기군 a 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 4개 치환된 페닐, 나프틸, 5원 복소환 또는 6원 복소환; 또는 하기 화학식 2로 표시되는 아미노 페닐:

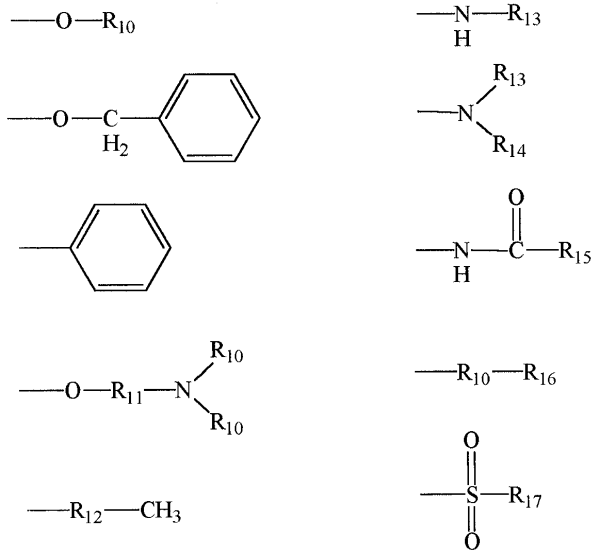
화학식 2



(여기서, A₁, A₃, A₅ 및 A₆는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환기군 a 중에서 선택되는 기이고;

A₂ 또는 A₄는 각각 독립적으로 수소, R₁₃ 또는 R₁₄이고, 여기서 A₁과 A₂, 또는 A₃와 A₄는 서로 이종환을 형성할 수 있음)이고;

이때, 상기 치환기군 a는



중에서 선택되고,

여기에서, R₁₀은 수소 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고,

R₁₁ 또는 R₁₂는 C₁-C₁₀ 알킬렌, 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, 펜틸렌, 2-페닐이소프로필렌 또는 트리클로로메틸렌이고,

R₁₃은 C₁-C₁₀ 알킬; 비치환되거나, 치환기군 b 또는 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 4개 치환된 나프틸이고,

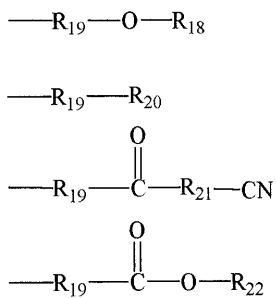
R₁₄은 C₁-C₁₀ 알킬; 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 4개 치환된 나프틸이고,

R₁₅은 C₁-C₁₀ 알킬; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

R₁₆은 할로겐; C₁-C₁₀ 알콕시; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

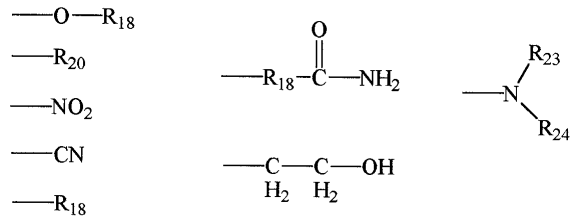
R₁₇은 C₅-C₁₀ 시클로알킬; C₁-C₁₀ 알킬; 2-하이드록시에틸; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

여기에서, 치환기군 b는



이고,

치환기군 c는



이고,

여기에서, R₁₈은 수소 또는 C₁-C₁₀ 알킬이고,

R₁₉ 및 R₂₁은 C₁-C₁₀ 알킬렌이고,

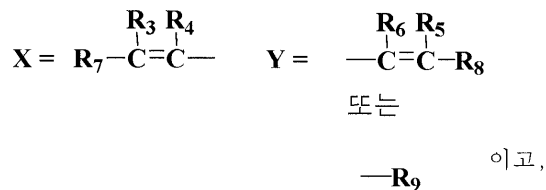
R₂₀는 할로젠이고,

R₂₂는 C₁-C₁₀ 알킬; 또는 비치환되거나, 상기 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

R₂₃ 및 R₂₄는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,



R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 각각 수소; C₁-C₆ 알킬; 또는 비치환되거나 알킬, 할로젠, 알콕시, 알킬옥시, 하이드록시, 페닐 또는 나프틸로 치환된 페닐이고, R₁, R₃ 및 R₄, 또는 R₂, R₅ 및 R₆는 서로 동종환 또는 이종환을 형성할 수 있고;

R₇, R₈ 및 R₉은 디C₁-C₆ 알킬아미노 또는 디페닐아미노로 치환된 페닐이고, 치환기는 서로 동종환 또는 이종환을 형성할 수 있는 적색 발광물질.

청구항 3

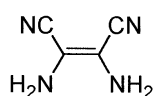
하기 화학식 3의 디아미노말레오니트릴;

하기 화학식 4의 방향족 케톤 또는 알데히드 화합물; 및

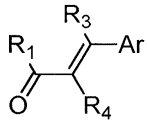
하기 화학식 5 또는 6의 방향족 케톤 또는 알데히드 화합물을,

산 촉매 존재 하에서 축합반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 화학식 1의 화합물의 제조방법:

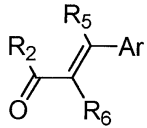
화학식 3



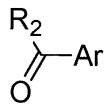
화학식 4



화학식 5



화학식 6



상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6의 화합물을 상기 화학식 3의 화합물에 대하여 각각 1 내지 2 당량으로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 축합반응이, 70 내지 120 °C에서 1 내지 72 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

기관, 투명전극, 유기층 및 금속전극이 순차적으로 적층된 유기 전기발광 소자에 있어서, 유기층에 제 1 항에 따른 화학식 1의 화합물을 발광물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

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

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<13> 본 발명은 신규한 적색 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 적색 발광물질, 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자에 관한 것이다.

<14> 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 빠르고, 외부충격에 강하며, 사용가능한 온도범위가 넓고, 제조원가가 싸기 때문에 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다. 그러나, 기존의 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비해 구동전압이 높고, 발광휘도, 발광효율 및 열화 특성이 낮아 실용화되지 못하고 있다.

- <15> 1987년 탕(C. W. Tang) 등은 트리(8-퀴놀리놀레이토)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 색 순도가 낮고 내구성이 떨어지는 문제점 때문에 실용적으로 이용하기 어렵다.
- <16> 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, 색 순도, 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.
- <17> 따라서, 종래의 유기 EL 소자를 풀컬러 디스플레이 장치에 이용하는 경우, 발광효율의 향상, 안정성 개선, 풀컬러화, 구동방식 및 패널화기술의 개선 등 여러 가지 해결해야 할 문제점을 안고 있고, 그 중에서도 발광색 및 색 순도 향상, 및 소자 수명의 연장 등은 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 특히, 적색의 경우 풀컬러화시 약 3 lm/W의 발광효율이 요구되지만, 현재 최대 1 lm/W 정도 밖에는 도달하지 못하고 있는 실정이다.
- <18> 종래, 색 순도가 높은 적색 발광물질로는 유로피움을 중심금속으로 한 유기 금속 착체류가 널리 알려져 있지만(Appl. Phys. Lett., 65(17), 2124(1994)), 이를 이용한 유기 전기발광 소자는 최고 휘도가 현저히 낮다는 문제점이 있다. 또한, 일본특허공개 제 1999-329731 호는, 특정 디스티릴화합물을 사용한 고휘도의 적색 유기 전기발광 소자를 개시하고 있고, 타오(X. T. Tao) 등은 DCM1 구조에 근거를 두어 분자설계한 적색 색소 3-(디시아노메틸렌)-5,5-디메틸-1-(4-디메틸아미노-스티릴)시클로헥센을 Alq_3 에 도핑한 적색 유기 EL 소자를 개시하였지만(Appl. Phys. Lett., 78(3), 279(2001)), 색 순도가 기준치에 이르지 못한다는 단점이 있다.
- <19> 이에, 본 발명자들은 예의 연구를 계속한 결과, 본 발명의 화학식 1의 구조를 갖는 적색 발광물질이 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도가 모두 우수하여, 유기 전기발광 소자에 유리하게 이용될 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

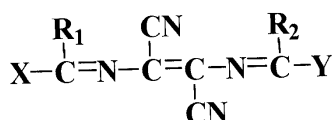
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <20> 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는, 신규한 적색발광 물질 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

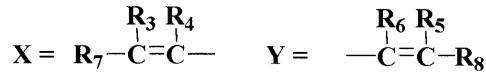
- <21> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 발광물질을 제공한다:

화학식 1



<22>

<23> 상기 식에서,



또는

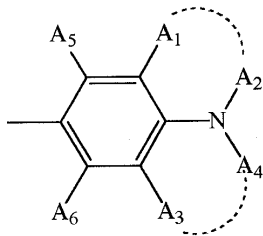


<24>

<25> R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소; 비치환되거나 치환된 C_1-C_{10} 알킬; 비치환되거나 치환된 C_1-C_{10} 알콕시; 비치환되거나 치환된 C_1-C_{10} 알킬옥시; 또는 비치환되거나 치환된 페닐이고, 이때 치환기는 알킬, 할로젠, 알콕시, 알킬옥시, 하이드록시, 페닐 또는 나프틸이고, R_1, R_3 및 R_4 , 또는 R_2, R_5 및 R_6 는 서로 동종환 또는 이종환을 형성할 수 있고;

<26> R_7, R_8 및 R_9 은 각각 독립적으로 비치환되거나 메틸기로 1 내지 4개 치환된 벤조 5원 복소환 또는 벤조 6원 복소환; 비치환되거나 치환기군 a 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 4개 치환된 페닐, 나프틸, 5원 복소환 또는 6원 복소환; 또는 하기 화학식 2의 아미노페닐:

화학식 2

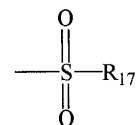
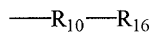
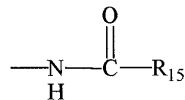
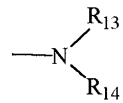
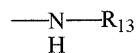
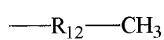
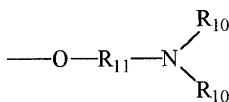
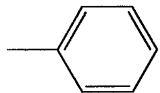
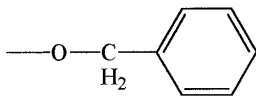
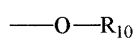


<27>

<28> (여기서, A_1, A_3, A_5 및 A_6 는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환기군 a 중에서 선택되는 기이고;

<29> A_2 또는 A_4 는 각각 독립적으로 수소, R_{13} 또는 R_{14} 이고, 여기서 A_1 과 A_2 , 또는 A_3 와 A_4 는 서로 이종환을 형성할 수 있음)이고;

<30> 이때, 상기 치환기군 a는



<31>

<32> 중에서 선택되고,

<33> 여기에서, R_{10} 은 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬이고,

<34> R_{11} 또는 R_{12} 는 C_1 - C_{10} 알킬렌, 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, 펜틸렌, 2-페닐이소프로필렌 또는 트리클로로메틸렌이고,

<35> R_{13} 은 C_1 - C_{10} 알킬; 비치환되거나, 치환기군 b 또는 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 4개 치환된 나프틸이고,

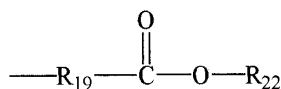
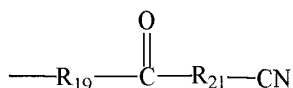
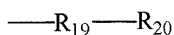
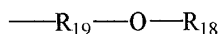
<36> R_{14} 은 C_1 - C_{10} 알킬; 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 4개 치환된 나프틸이고,

<37> R_{15} 은 C_1 - C_{10} 알킬; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

<38> R_{16} 은 할로젠; C_1 - C_{10} 알콕시; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

<39> R_{17} 은 C_5 - C_{10} 시클로알킬; C_1 - C_{10} 알킬; 2-하이드록시에틸; 또는 비치환되거나, 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

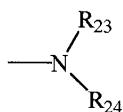
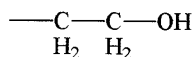
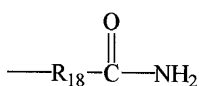
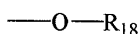
<40> 여기에서, 치환기군 b는



<41>

<42> 이고,

<43> 치환기군 c는



<44>

<45> 이고,

<46> 여기에서, R_{18} 은 수소 또는 C_1 - C_{10} 알킬이고,

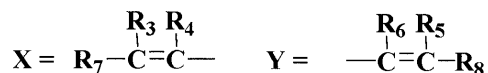
<47> R_{19} 및 R_{21} 은 C_1 - C_{10} 알킬렌이고,

<48> R_{20} 은 할로젠이고,

<49> R_{22} 은 C_1 - C_{10} 알킬; 또는 비치환되거나, 상기 치환기군 c 중에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 1 내지 2개 치환된 페닐이고,

<50> R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_4 알킬이다.

<51> 화학식 1의 화합물 중 바람직한 것은



또는



<52>

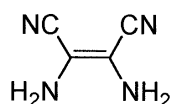
<53> R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 는 각각 수소; C_1-C_6 알킬; 또는 비치환되거나 알킬, 할로젠, 알콕시, 알킬옥시, 하이드록시, 페닐 또는 나프틸로 치환된 페닐이고, R_1 , R_3 및 R_4 , 또는 R_2 , R_5 및 R_6 는 서로 동종환 또는 이종환을 형성할 수 있고;

<54> R_7 , R_8 및 R_9 은 diC_1-C_6 알킬아미노 또는 디페닐아미노로 치환된 페닐이고, 치환기는 서로 동종환 또는 이종환을 형성할 수 있다.

<55> 이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

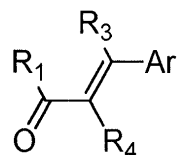
<56> 본 발명에 따르면 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3의 디아미노말레오니트릴; 하기 화학식 4의 방향족 케톤 또는 알데히드 화합물; 및 하기 화학식 5 또는 6의 방향족 케톤 또는 알데히드 화합물을, 산 촉매 존재 하에서 탈수 축합반응시킴으로써 제조할 수 있다:

화학식 3



<57>

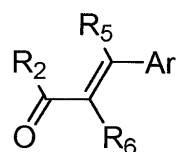
화학식 4



<58>

<59> 상기 식에서, R_1 , R_3 및 R_4 는 상기 정의한 바와 같다.

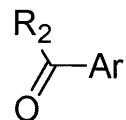
화학식 5



<60>

<61> 상기 식에서, R_2 , R_5 및 R_6 는 상기 정의한 바와 같다.

화학식 6



<62>

<63> 상기 식에서, R_2 는 상기 정의한 바와 같다.

<64> 상기 탈수축합 반응에서, 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6의 화합물을 화학식 3의 화합물에 대하여 각각 1 내지

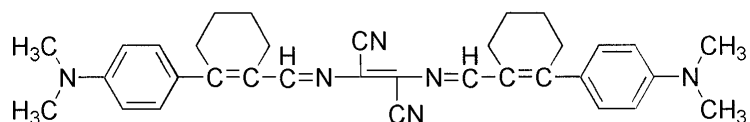
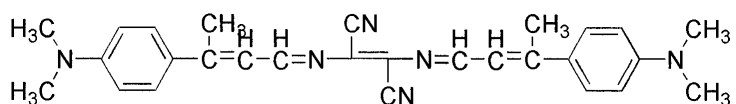
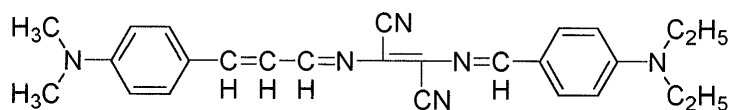
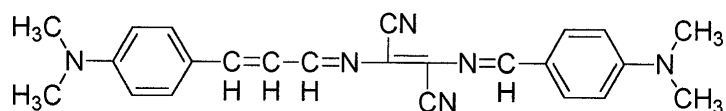
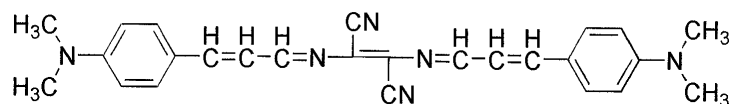
2 당량으로 사용하는 것이 바람직하고, 70 내지 120 ℃의 온도에서 1 내지 72 시간 동안 수행할 수 있다.

<65> 산 촉매로는 무수초산, 옥살산 등 통상적인 산을 사용할 수 있고, 이 중 무수초산은 산 촉매인 동시에 용매로도 사용될 수 있다. 상기 반응의 용매로는 벤젠, 톨루엔 및 무수초산 등을 사용할 수 있다.

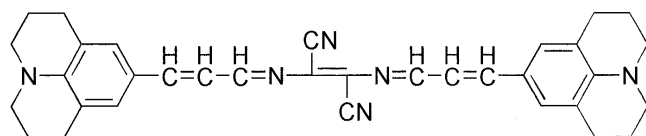
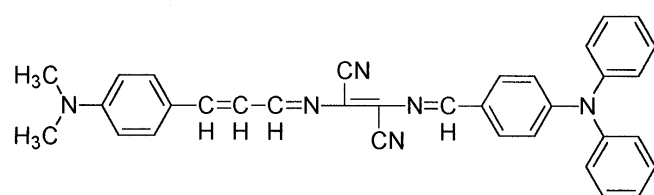
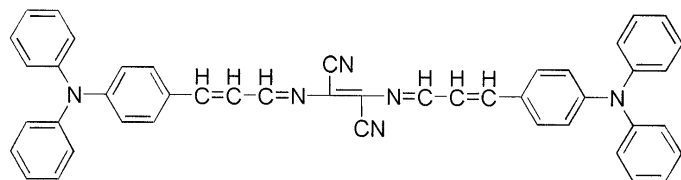
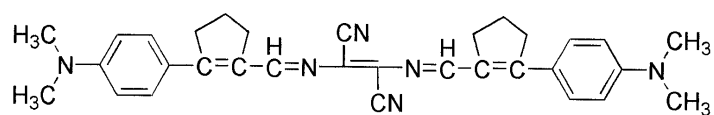
<66> 본 발명에 따라 제조된 화학식 1의 화합물은 기하이성질체인 시스 및 트랜스 형 모두를 포함한다.

<67> 본 발명에 따라 제조된 화학식 1의 화합물은 발광 파장의 반치폭이 감소되어, 색 순도가 향상된 적색 영역의 발광을 하는 유기 전기발광 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

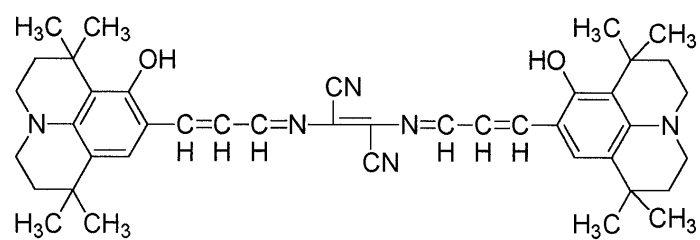
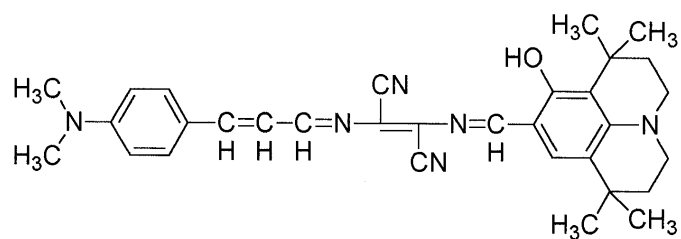
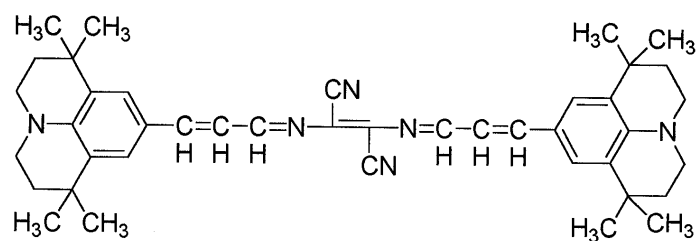
<68> 본 발명의 화합물의 구체적인 예는 다음과 같다:



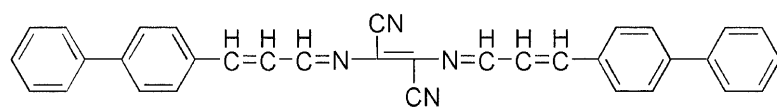
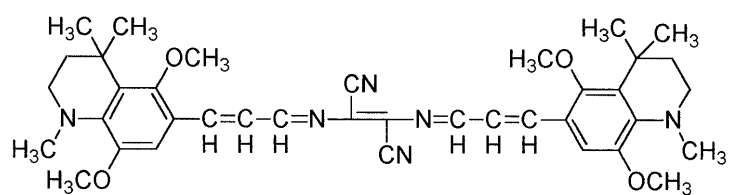
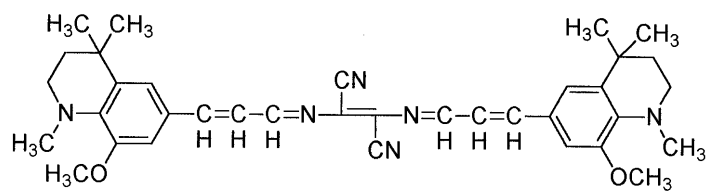
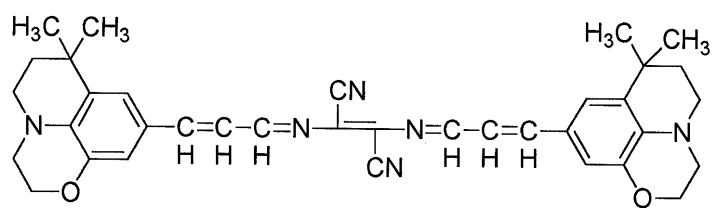
<69>



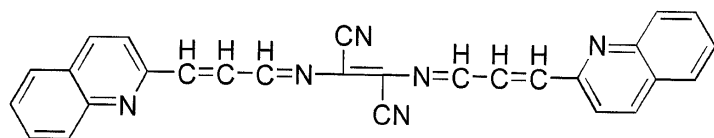
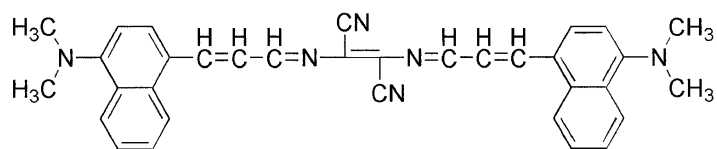
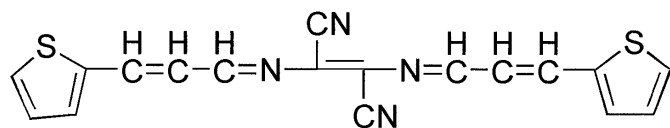
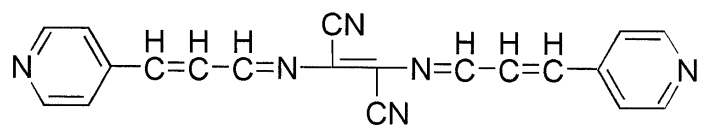
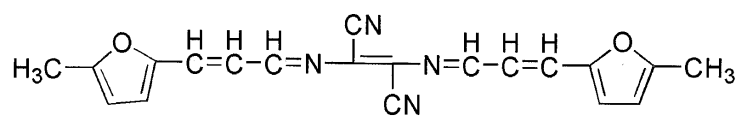
<70>



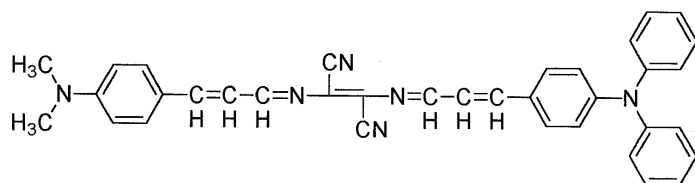
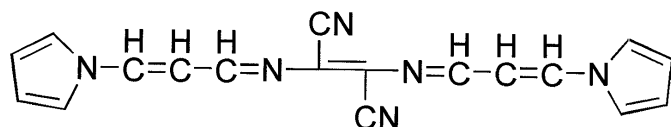
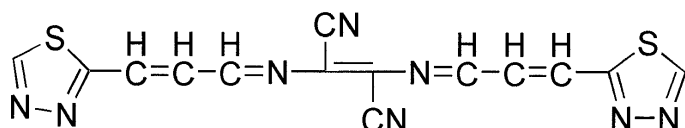
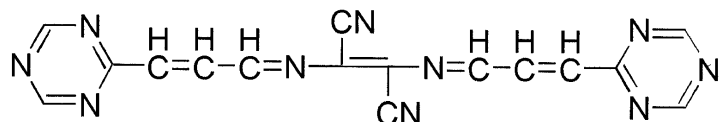
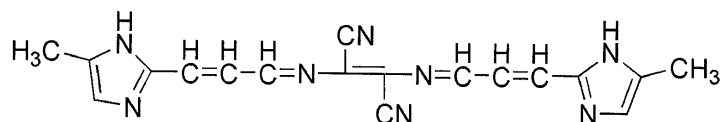
<71>



<72>



<73>



<74>

<75>

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

<76>

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

<77>

유기 EL 소자의 동작기구는 일반적으로 전극으로부터 정공 및 전자의 주입, 정공과 전자의 재결합에 의한 전자적 여기상태의 생성, 여기상태로부터의 발광 등 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 전하 수송층을 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.

<78>

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 수송성 발광층인 것이 바람직하다. 이때 정공 수송층이나 정공 수송성 발광층에 사용되는 정공 수송 물질로는 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 전자 수송층이나 전자 수송성 발광층에 사용되는 전자 수송 물질로는, 금속착체 화합물 또는 함질소방향환 화합물을 포함할 수 있다.

<79>

구체적으로, 도 1에 도시한 유기 전기발광 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),

SnO₂ 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 화합물 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 Alq₃, 루브렌(rubrene) 등이 첨가될 수 있다.

<80> 도 2에 도시한 유기 전기발광 소자 B는 기관(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, 기관(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 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. 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 Alq₃, 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 버퍼층 등을 삽입하거나, 음극(3)과 전자 수송성 발광층(6) 사이에 LiF 등의 통상적인 여러 전자 주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입할 수도 있다.

<81> 도 3에 도시한 유기 전기발광 소자 C는 기관(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, 기관(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 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(2)과 정공 수송성 발광층(7)의 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 통상적인 여러 정공 주입층 또는 양극 버퍼층 등을 삽입하거나, 음극(3)과 전자 수송층(8) 사이에 LiF 등의 통상적인 여러 전자 주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입할 수도 있다.

<82> 도 4에 도시한 유기 전기발광 소자 D는 기관(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, 기관(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 Alq₃, 루브렌 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 첨가할 수도 있다. 전자 수송층(11)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(2)과 정공 수송층(9) 사이에 구리 프탈로시아닌 등의 통상적인 여러 정공 주입층 또는 양극 버퍼층 등을 삽입하거나, 음극(3)과 전자 수송층(11) 사이에 LiF 등의 통상적인 여러 전자 주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입할 수도 있다.

<83> 상기 언급된 본 발명의 유기 전기발광 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.

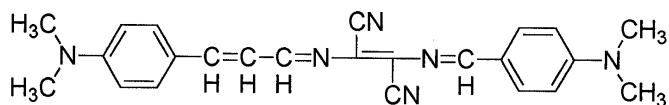
<84> 이와 같이, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광 휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

<85> 이하 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하

기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

<86> 제조예 1: 적색 발광물질의 제조

<87> 하기 구조식의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



<88>

<89> 디아미노말레오니트릴(알드리치 사) 1 g, 4-(디메틸아미노)벤즈알데히드 2.07 g(1.5 당량) 및 N,N'-디메틸아미노 시아노알데히드(TCI 사) 2.43 g(1.5 당량)을 무수초산 하에서 90 °C에서 24 시간 동안 탈수축합 반응시켰다. 이를 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 수행하여 고체 생성물 0.5 g(수율 27 %)을 얻었다.

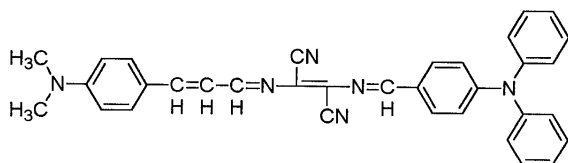
<90> m.p. 303 °C

<91> ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): 7.82-6.85(m, 8H; aromatic), 8.51(d, 1H; -N=C $\overline{H}$ -CH=CH-Ar), 6.43(dd, 1H; -N=CH-C $\overline{H}$ =CH-Ar), 7.41(1, 2H; -N=CH-CH=C $\overline{H}$ -Ar), 8.60(s, 1H; -N=C $\overline{H}$ -Ar), 3.01(s, 12H; -N(CH₃)₂)

<92> 제조한 상기 화합물의 UV 흡수 및 광발광 스펙트럼을 도 5에 나타내었다. 도 5로부터, 상기 발광물질의 최대 UV 흡수는 560 nm 부근에서 나타나고, 최대 광발광은 650 nm 부근에서 나타남을 알 수 있다.

<93> 제조예 2: 적색 발광물질의 제조

<94> 하기 구조식의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



<95>

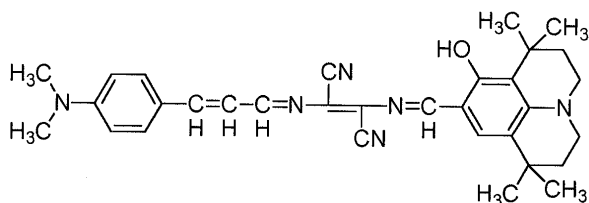
<96> 디아미노말레오니트릴(알드리치 사) 1 g, 4-(디페닐아미노)벤즈알데히드(신텍 사) 3.80 g(1.5 당량) 및 N,N'-디메틸아미노 시아노알데히드(TCI 사) 2.43 g(1.5 당량)을 무수초산 하에서 90 °C의 온도에서 36 시간 동안 탈수축합 반응시켰다. 이를 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄을 전개액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 수행하여 고체 생성물 0.7 g(수율 15 %)을 얻었다.

<97> m.p. 303 °C

<98> ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): 7.82-6.83(m, 18H; aromatic), 8.49(d, 1H; -N=C $\overline{H}$ -CH=CH-Ar), 6.41(dd, 1H; -N=CH-C $\overline{H}$ =CH-Ar), 7.41(1, 2H; -N=CH-CH=C $\overline{H}$ -Ar), 8.59(s, 1H; -N=C $\overline{H}$ -Ar), 2.98(s, 6H; -N(CH₃)₂)

<99> 제조예 3: 적색 발광물질의 제조

<100> 하기 구조식의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



<101>

<102> 디아미노말레오니트릴(알드리치 사) 1 g, 8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘-9-카르복스알데히드(아크로스 사) 3.80 g(1.5 당량) 및 N,N'-디메틸아미노 시아노알데히드(TCI 사) 2.43 g(1.5 당량)을 무수초산 하에서 90 °C의 온도에서 48 시간 동안 탈수축합 반응시켰다. 이를 디클로로메탄을 이용하여 추출한 후, 디클로로메탄

을 전개액으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 수행하여 고체 생성물 0.6 g(수율 12 %)을 얻었다.

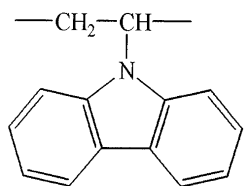
<103> m.p. 320 °C

<104> $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.80-6.93(m, 5H; aromatic), 8.40(d, 1H; $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$), 6.42(dd, 1H; $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$), 7.40(1, 2H; $-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$), 8.50(s, 1H; $-\text{N}=\text{CH}-\text{Ar}$), 3.00(s, 6H; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.37(t, 4H, $\text{Ar}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ar}$), 3.21(t, 4H, $\text{Ar}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ar}$), 1.29(s, 12H, $\text{Ar}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ar}$), 12.47(s, 1H, $\text{Ar}-\text{OH}$)

<105> 실시예 1:

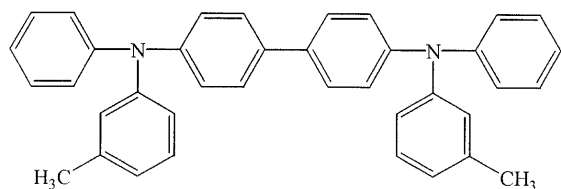
<106> ITO(Indium Tin Oxide) 코팅 유리(아사히글래스(주), 시트 저항 $8 \Omega/\text{cm}^2$)를, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜 및 메탄올로 순차적으로 초음파 세척하여 투명전극을 제작하였다. 이어서, 정공 수송층으로서 하기 화학식 7의 폴리-(N-비닐카바졸)과 하기 화학식 8의 TPD(트리페닐디아민 유도체)를 1:1의 몰비로 혼합한 것을 사용하여, 스핀 코팅법에 의해 40 nm의 두께로 상기 ITO 피막 글라스 상에 제막하였다. 이어서, 전자 수송성 발광층으로는 Alq_3 , 루브렌 및 제조예 1에서 제조한 화합물을 70:30:1의 중량비로 사용하여, 정공 수송층에 접하도록 50 nm의 두께 및 0.1 nm/초의 속도로 공중착시켰다. 그런 다음, 그 위에 음극으로서 직경 3 mm의 원형으로 막 두께가 600 nm가 되도록 MgAg 합금(중량비 10:1)을 진공 증착시켜 도 2에 나타낸 바와 같은 유기 EL 소자를 제조하였다.

화학식 7



<107>

화학식 8



<108>

<109> 제조한 유기 EL 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 650 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 상기 영역은 적색 발광영역에 해당한다.

<110> 또한, 상기 유기 전기발광 소자의 전압-휘도 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7로부터, 상기 유기 전기발광 소자는 13 V 구동전압으로 최대밝기 9000 cd/m^2 를 발휘함을 알 수 있다.

<111> 실시예 2

<112> 제조예 1에서 제조한 화합물 대신, 제조예 2에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 실시하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 제조한 유기 전기발광 소자는 적색 발광영역에 해당하는 651 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 15 V 구동전압으로 8500 cd/m^2 의 휘도를 나타내었다.

<113> 실시예 3

<114> 제조예 1에서 제조한 화합물 대신, 제조예 3에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 실시하여 유기 전기발광 소자를 제조하였다. 제조한 유기 전기발광 소자는 적색 발광영역에 해당하는 655 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 13 V 구동전압으로 8000 cd/m^2 의 휘도를 나타내었다.

발명의 효과

<115> 본 발명에 따른 화학식 1의 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1, 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,

<2> 도 2는 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,

<3> 도 5는 본 발명에 따라 제조예 1에서 제조된 화합물의 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내고,

<4> 도 6은 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼을 나타내며,

<5> 도 7은 본 발명에 따라 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 전압-휘도 그래프를 나타낸다.

<6> <도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

<7> 1: 기관 2: 투명전극(양극)

<8> 3: 금속전극(음극) 4(4a 및 4b): 유기층

<9> 5: 정공 수송층 6: 전자 수송성 발광층

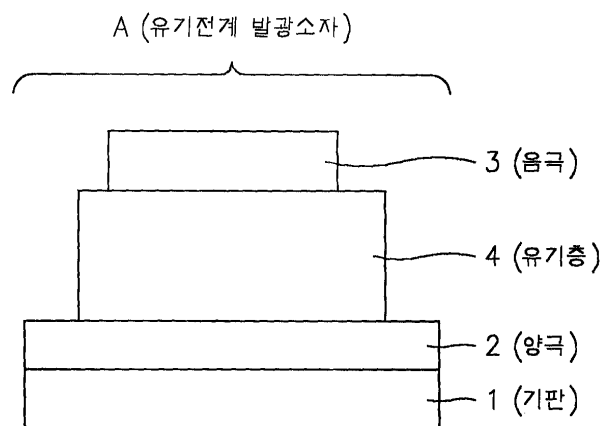
<10> 7: 정공 수송성 발광층 8: 전자 수송층

<11> 9: 정공 수송층 10: 발광층

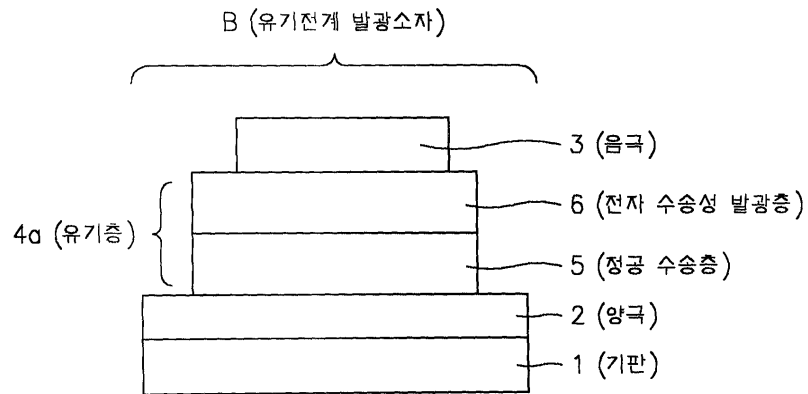
<12> 11: 전자 수송층 A, B, C 및 D: 유기 전기발광 소자

도면

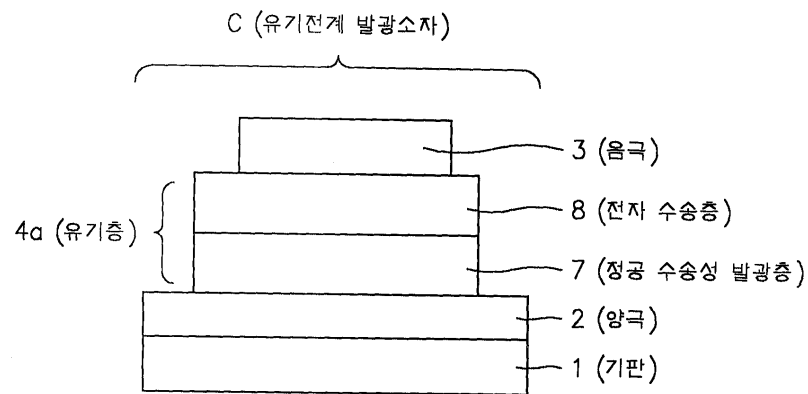
도면1



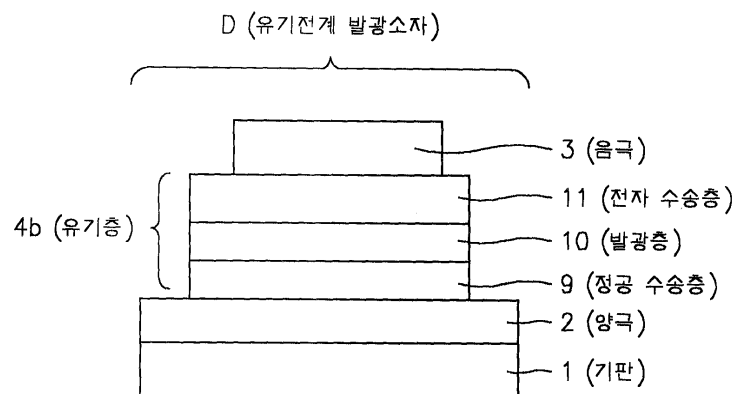
도면2



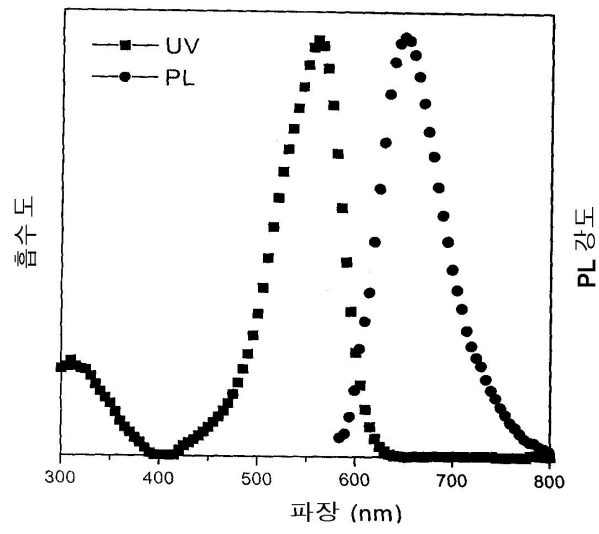
도면3



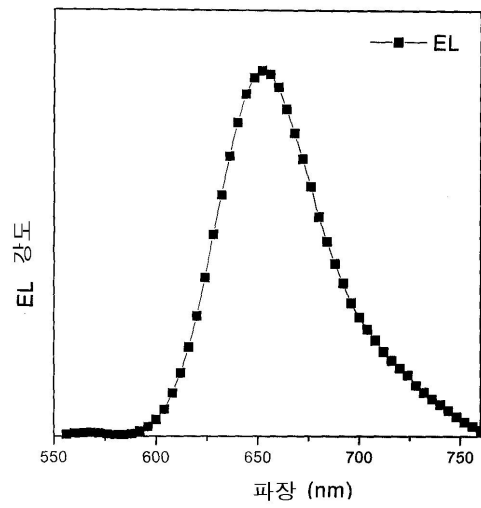
도면4



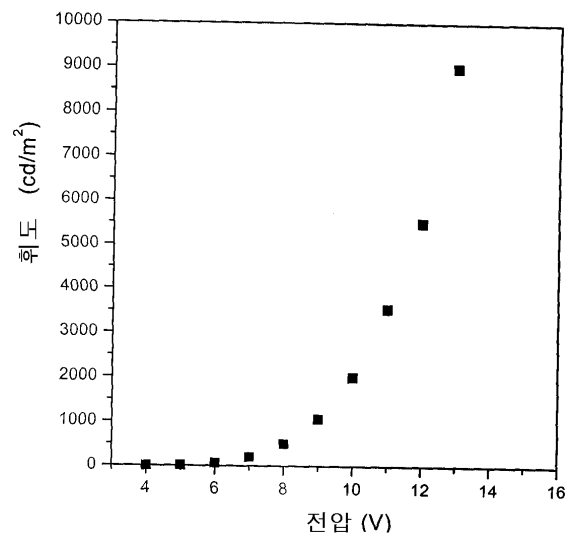
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	红色发光材料和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100924064B1	公开(公告)日	2009-10-27
申请号	KR1020030005470	申请日	2003-01-28
[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 JANG MINSIK 장민식		
发明人	변기남 장민식		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/005 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	张居正, KU SEONG		
其他公开文献	KR1020040069049A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种新型红光发光材料和包含该红光发光材料的有机电致发光器件，本发明化合物具有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，它可以有效地用作器件的红光发射材料。

