

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(45) 공고일자 2005년01월24일
(11) 등록번호 10-0467313
(24) 등록일자 2005년01월12일

(21) 출원번호 10-2001-0073004
(22) 출원일자 2001년11월22일

(65) 공개번호 10-2003-0042284
(43) 공개일자 2003년05월28일

(73) 특허권자 한국전자통신연구원
대전 유성구 가정동 161번지

한국과학기술원
대전 유성구 구성동 373-1

(72) 발명자 정병준
부산광역시동구범일2동662-25

심홍구
대전광역시유성구어은동99한빛아파트132동1302호

이정익
경기도수원시권선구세류3동495-1

추혜용
대전광역시유성구전민동나래아파트107동801호

도이미
대전광역시유성구전민동엑스포아파트403동404호

정태형
대전광역시유성구신성동한울아파트109동1504호

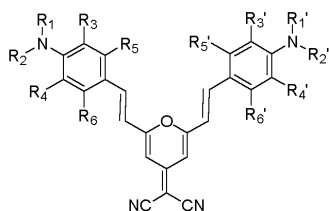
(74) 대리인 이해영
이영필

심사관 : 최성근

(54) 적색 유기 전기발광 화합물 및 그 제조 방법과 전기발광소자

요약

DCM 유도체로 이루어지는 적색 유기 전기발광 화합물 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 전기발광 소자에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물은 다음의 구조를 가진다.



식중, R_1, R_1', R_2 및 R_2' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{30}$ 의 알킬기, 아릴기 또는 헤테로링이고, R_3, R_3', R_4 및 R_4' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 의 알킬기 또는 알콕시기이고, R_1 및 R_3, R_1' 및 R_3', R_2 및 R_4 , 그리고 R_2' 및 R_4' 중에서 선택되는 적어도 한 쌍은 각각 $-R_1-R_3-$, $-R_1'-R_3'-$, $-R_2-R_4-$, 그리고 $-R_2'-R_4'-$ 의 형태로 결합 가능하고, R_5, R_5', R_6 및 R_6' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{30}$ 의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기이고, $R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6$ 및 R_6' 중 적어도 하나는 수소 원자가 아니다.

대표도

도 4

색인어

DCM, 적색 발광 물질, 전기발광 소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a 내지 도 1f는 각각 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물의 합성 과정을 나타내는 반응식이다.

도 2는 실시예 10 내지 실시예 18에서 합성된 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물들의 1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 10 내지 실시예 18에서 합성된 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물들의 빛발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도이다.

도 5는 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자들의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기 전기발광 화합물 및 그 제조 방법과 전기발광 소자에 관한 것으로, 특히 DCM (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 유도체로 이루어지는 적색 유기 발광 화합물 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 전기발광 소자에 관한 것이다.

1980년대 후반, 유기물을 박막으로 증착하여 형성된 유기 전기발광 소자가 탕(Ching W. Tang et al.)에 의하여 발표(미합중국 특허 제4,539,507호 및 Appl. Phys. Lett., Vol. 51, page 913 (1987)참조)된 이래, 디스플레이에 요구되는 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 구현하기 위해 발광층에 형광 물질을 도핑하여 소자를 제작하는 방법이 많이 이용되어 왔다. (Appl. Phys. Lett., Vol. 65, page 3610 (1989) 참조)

그 중 적색 발광은 낮은 효율과 불충분한 색순도로 인하여 이용하는 데 많은 어려움이 있었다. 보통 적색 발광 물질로는 DCM과, 그 물질의 줄로리딜(julolidyl) 유도체인 DCJ가 처음 사용되었다. (Appl. Phys. Lett., Vol. 65, page 3610 (1989) 참조) 그 이후 삼원색 중 가장 낮은 효율을 보이는 적색이 천연색 표시 소자 구현에 가장 큰 문제점으로 대두되었다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 좀 더 효율이 높은 발광 물질을 개발하여왔다. (U.S. Patent 5,908,581, Macromol. Symp., Vol. 125, page 49 (1997) 참조) 그러나, 한쪽으로 축합된 DCJ 유도체로서는 NTSC (National Television System Committee)가 요구하는 순수한 적색 발광 (색좌표(1931 CIE), $(x, y) = (0.67, 0.33)$)은 얻지 못하였다. 또한, 적색 발광 소자는 도핑 농도가 증가함에 따라 소자의 효율이 급격히 감소하는 것으로 알려졌다. (Chem. Phys. Lett. Vol. 287, page 455 (1998) 및 Thin Solid Films, Vol. 363, page 327 (2000) 참조) 따라서, 효율이 높은 형광 물질을 얻는 것도 중요하지만, 순수한 적색 소자를 구현하기 위해서는 낮은 도핑 농도에서 적색 발광이 가능한 형광 물질이 필요하다.

지금까지는 양쪽으로 축합된 DCM 유도체가 발광 효율이 매우 낮다고 알려져왔다. (Optics Comm., Vol 29, page 331 (1979) 참조) 이로 인해 적색 발광 물질로서 활용될 가능성이 없어 보였지만, 그것은 양쪽으로 축합된 bis-DCJ에 해당되는 결과였다. 따라서, 양쪽으로 축합된 DCM 유도체를 적색 발광 물질로서 활용하기 위하여 충분한 발광 효율을 갖는 구조를 가지는 DCM 유도체를 개발할 필요가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 갖는 신규한 적색 유기 전기발광 화합물을 제공하는 것이다.

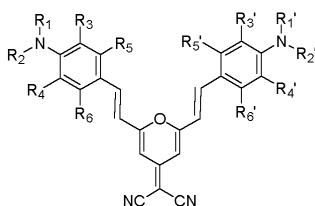
본 발명의 다른 목적은 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 갖는 신규한 적색 유기 전기발광 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 갖는 적색 유기 전기발광 화합물을 포함하는 발광층을 갖춤으로써 산업적으로 유용하게 사용될 수 있는 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물은 화학식 1의 구조를 가진다.

화학식 1



식중, R_1, R_1', R_2 및 R_2' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{30}$ 의 알킬기, 아릴기 또는 헤테로링이고, R_3, R_3', R_4 및 R_4' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 의 알킬기 또는 알콕시기이고, R_1 및 R_3, R_1' 및 R_3', R_2 및 R_4 , 그리고 R_2' 및 R_4' 중에서 선택되는 적어도 한 쌍은 각각 $-R_1-R_3-$, $-R_1'-R_3'-$, $-R_2-R_4-$, 그리고 $-R_2'-R_4'-$ 의 형태로 결합 가능하고, R_5, R_5', R_6 및 R_6' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{30}$ 의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기이고, $R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6$ 및 R_6' 중 적어도 하나는 수소 원자가 아니다.

화학식 1에서 R_1 및 R_3, R_1' 및 R_3', R_2 및 R_4 , 그리고 R_2' 및 R_4' 중에서 선택되는 적어도 한 쌍은 $-CR_7R_8-(CR_9R_{10})_m-CR_{11}R_{12}-$ 의 구조를 형성하도록 각각 $-R_1-R_3-$, $-R_1'-R_3'-$, $-R_2-R_4-$, 그리고 $-R_2'-R_4'-$ 의 형태로 결합 가능하다. 여기서, $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 및 R_{12} 는 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_4$ 의 알킬기이고, m 은 0 ~ 2의 정수이다.

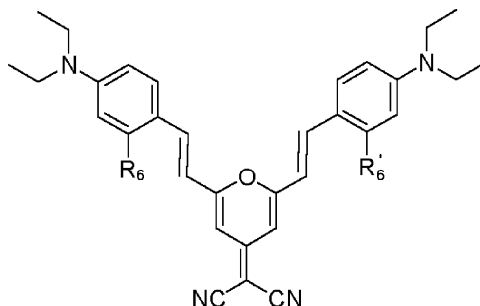
바람직하게는, 화학식 1에서 R_1, R_1', R_2 및 R_2' 은 각각 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 아릴기, 다이알킬플루오릴기 또는 헤테로아릴기이다.

또한 바람직하게는, 화학식 1에서 R_3, R_3', R_4 및 R_4' 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 또는 알콕시기이다.

또한 바람직하게는, 화학식 1에서 R_5, R_5', R_6 및 R_6' 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 사이클로헥실메톡시기 또는 에틸헥실옥시기이다.

본 발명의 일 양태에 따른 적색 유기 전기발광 화합물은 화학식 2의 구조를 가질 수 있다.

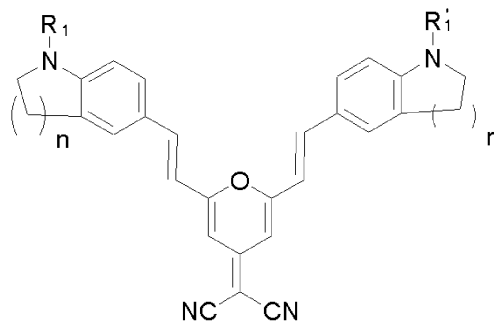
화학식 2



바람직하게는, 화학식 2에서 R_6 및 R_6' 은 각각 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 사이클로헥실메틸옥시기 또는 에틸헥실옥시기이다.

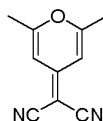
본 발명의 다른 양태에 따른 적색 유기 전기발광 화합물은 화학식 3의 구조를 가질 수 있다.

화학식 3



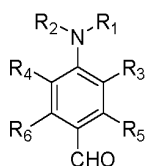
화학식 3에서, n 은 0 ~ 3의 정수이다.
바람직하게는, 화학식 3에서 R_1 및 R_1' 은 각각 메틸기, 에틸기, 사이클로헥실기, 헥실기, 메틸페닐기 또는 다이알킬플루오릴기이고, n 은 0 또는 1이다.
상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물의 제조 방법에서는 먼저 화학식 4의 구조를 가지는 제1 화합물을 제조한다.

화학식 4



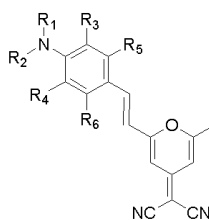
그 후, 화학식 4의 구조를 가지는 상기 제1 화합물과, 화학식 5의 구조를 가지는 제2 화합물을 반응시킨다.

화학식 5



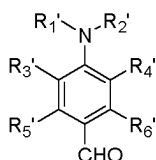
화학식 5에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 상기 정의한 바와 같다.
본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물의 제조 방법에 있어서, 상기 제1 화합물과 제2 화합물을 반응시키는 단계에서는 상기 제1 화합물과 제2 화합물과의 반응 생성물로서 화학식 6의 구조를 가지는 제3 화합물을 회수할 수 있다.

화학식 6



상기와 같이 회수된 상기 제3 화합물과, 화학식 7의 구조를 가지는 제4 화합물을 반응시킴으로써 화학식 1로 표시되는 적색 유기 전기발광 화합물을 제조할 수 있다.

화학식 7



화학식 7에서, R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' 및 R_6' 은 각각 상기 정의한 바와 같다.

상기 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자는 양극과, 음극과, 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있고, 상기 정의된 바와 같은 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물을 포함하는 발광층을 구비한다. 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물은 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 제공할 수 있다. 이와 같은 적색 유기 전기발광 화합물을 포함하는 발광층을 구비하는 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자는 우수한 색좌표를 가지며, 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 갖는다. 따라서, 산업적으로 유용하게 사용될 수 있다.

다음에, 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

본 발명에서는 보다 더 순수한 적색 발광을 구현할 수 있는 유기 전기발광 화합물을 제조하기 위하여, 전자 주개인 아민기가 붙어있는 아릴링에 전자주는 기가 더 붙어있는 DCM 유도체를 합성한다. 이로부터, 색좌표가 우수한 적색 발광이 가능한 양쪽으로 축합된 DCM 유도체로 이루어지는 적색 유기 전기발광 화합물이 얻어질 수 있다.

도 1a 내지 도 1f에는 각각 본 발명에 따른 다양한 적색 유기 전기발광 화합물들을 제조하는 방법을 설명하기 위한 반응식들이 나타나 있다. 먼저, 도 1a 내지 도 1f를 참조하여, 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물 제조를 위한 합성에 들을 설명한다.

실시예 1

(2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘) 프로판다이아이트릴 ((2,6-dimethyl-4H-pyran-4-ylidene)propanedinitrile)의 합성 (화학식 4)

6.2 g의 말로노다이이트릴과 3.3 g의 2,6-다이메틸-4-피론을 15 mL 무수아세트산과 함께 8시간 동안 가열하였다. 반응물을 물에 떨어뜨린 후, 침전물을 회수하여 다시 메탄올로 재결정시킴으로써 6.5 g의 갈색 고체를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.51 (s, 6H), 2.29 (s, 2H)

실시예 2

4-(다이에틸아미노)-2-부톡시벤즈알데하이드 (4-(diethylamino)-2-butoxybenzaldehyde)의 합성 (도 1a의 3a)

3 g의 4-(다이에틸아미노)-2-하이드록시벤즈알데하이드와 2.5 g의 1-브로모부탄을 20mL의 DMSO (dimethyl sulf oxide)에 넣고, 1.5 당량의 수산화나트륨을 첨가한 후, 60°C에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응물을 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, 갈색 액체 상태인 3.4 g (89%)의 4-(다이에틸아미노)-2-부톡시벤즈알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 10.16 (s, 1H), 7.69 (d, 1H), 6.25 (d, 1H), 6.00 (s, 1H), 4.01 (t, 2H), 3.41 (q, 4H), 2.02 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.20 (t, 6H), 0.97 (t, 3H)

실시예 3

4-(다이에틸아미노)-2-(2-에틸헥실옥시)벤즈알데하이드 (4-(diethylamino)-2-(2-ethylhexyloxy)benzaldehyde)의 합성 (도 1a의 3b)

5 g의 4-(다이에틸아미노)-2-하이드록시벤즈알데하이드와 6 g의 2-에틸헥실브로마이드를 30mL의 DMSO에 넣고, 1.5 당량의 수산화나트륨을 첨가한 후, 60°C에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응물을 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, 갈색 액체 상태인 6.8 g (86%)의 4-(다이에틸아미노)-2-(2-에틸헥실옥시)벤즈알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 10.17 (s, 1H), 7.69 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.00 (s, 1H), 3.90 (d, 2H), 3.41 (q, 4H), 1.74 (m, 1H), 1.64 - 1.29 (m, 8H), 1.20 (t, 6H), 0.94 - 0.86 (m, 6H)

실시예 4

4-(다이에틸아미노)-2-(사이클로헥실메톡시)벤즈알데하이드 (4-(diethylamino)-2-(cyclohexylmethoxy)benzaldehyde)의 합성 (도 1a의 3c)

16.2 g의 4-(다이에틸아미노)-2-하이드록시벤즈알데하이드와 17.8 g의 (브로모메틸)사이클로헥산을 60mL의 DMSO에 넣고, 1.5 당량의 수산화나트륨을 첨가한 후, 60°C에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응물을 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, 얻어진 고체를 메탄올로 씻고 말렸다. 그 결과, 19.2 g (86%)의 4-(다이에틸아미노)-2-(사이클로헥실메톡시)벤즈알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 10.18 (s, 1H), 7.69 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 5.97 (s, 1H), 3.79 (d, 2H), 3.39 (q, 4H), 1.87 - 1.71 (m, 6H), 1.27 - 1.10 (m, 11H)

실시예 5

4-(다이에틸아미노)-2-메틸벤즈알데하이드 (4-(diethylamino)-2-methylbenzaldehyde)의 합성 (도 1b의 3d)

0°C에서 75 mL의 DMF (dimethyl formamide)에 10 mL의 POCl_3 를 서서히 적하하였다. 그로부터 30분 후에 14.3 g의 *N,N*-다이에틸-*m*-톨루이딘을 첨가한 후 90°C에서 3시간 동안 가열하였다. 반응물을 상온까지 식힌 후, 아세트산나트륨/얼음물로 중화시켰다. 얻어진 결과물을 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, 갈색 액체 상태인 13.5 g (81%)의 4-(다이에틸아미노)-2-메틸벤즈알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.91 (s, 1H), 7.61 (d, 1H), 6.52 (d, 1H), 6.37 (s, 1H), 3.40 (q, 4H), 2.59 (s, 3H), 1.19 (t, 6H)

실시예 6

1-헥실인돌린-5-카바알데하이드 (1-hexylindoline-5-carbaldehyde)의 합성 (도 1c의 3e)

0°C에서 30 mL의 DMF에 5.2 mL의 POCl_3 를 서서히 적하하였다. 그로부터 30분 후, 10 g의 헥실인돌린을 첨가하고, 90°C에서 3시간 동안 가열하였다. 반응물을 상온까지 식힌 후, 아세트산나트륨/얼음물로 중화시켰다. 물과 에틸

아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, hexan:에틸아세테이트 (6:1)를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 결과, 5.2 g (46%)의 1-헥실인돌린-5-카바알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.60 (s, 1H), 7.50 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 6.31 (d, 1H), 3.56 (t, 2H), 3.16 (t, 2H), 3.00 (t, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.30 (m, 6H), 0.87 (t, 3H)

실시예 7

1-헥실-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드 (1-hexyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehyde)의 합성 (도 1d의 3f)

0°C 에서 20 mL의 DMF에 3.6 mL의 POCl_3 를 서서히 적하하였다. 그로부터 30분 후, 7.5 g의 1-헥실-1,2,3,4-하이드로퀴놀린을 첨가하고, 90°C 에서 3시간 동안 가열하였다. 반응물을 상온까지 식힌 후, 아세트산나트륨/얼음물로 중화시켰다. 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, 갈색 액체 상태인 7.0 g (82%)의 1-헥실-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.62 (s, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.50 (s, 1H), 6.53 (d, 1H), 3.36 (t, 2H), 3.29 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.33 (m, 6H), 0.88 (t, 3H)

실시예 8

1-사이클로헥실메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드 (1-(cyclohexylmethyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehyde)의 합성 (도 1d의 3g)

0°C 에서 45 mL의 DMF에 6 mL의 POCl_3 를 서서히 적하하였다. 그로부터 30분 후, 12 g의 1-사이클로헥실메틸-1,2,3,4-하이드로퀴놀린을 첨가하고, 90°C 에서 3시간 동안 가열하였다. 반응물을 상온까지 식힌 후, 아세트산나트륨/얼음물로 중화시켰다. 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, 다홍색 액체 상태인 8.5 g (63%)의 1-사이클로헥실메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.62 (s, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 6.52 (d, 1H), 3.38 (t, 2H), 3.13 (d, 2H), 2.77 (t, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.70 (m, 6H), 1.21 (m, 3H), 0.93 (m, 2H)

실시예 9

1-(4-메틸페닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드 (1-(4-methylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehyde)의 합성 (도 1e의 3h)

0°C 에서 15 mL의 DMF에 2 mL의 POCl_3 를 서서히 적하하였다. 그로부터 30분 후, 3.9 g의 1-(4-메틸페닐)-1,2,3,4-하이드로퀴놀린을 첨가하고, 90°C 에서 3시간 동안 가열하였다. 반응물을 상온까지 식힌 후, 아세트산나트륨/얼음물로 중화시켰다. 물과 에틸아세테이트로 추출하여 유기 용매를 제거한 뒤, hexan:에틸아세테이트 (10:1)를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 결과, 2.2 g (50%)의 1-(4-메틸페닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 9.65 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.24 (d, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.44 (d, 1H), 3.64 (t, 2H), 2.89 (t, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.05 (m, 2H)

실시예 10

bis-DCMNEtOBu의 합성 (도 1a의 1a)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 0.94 g과, 실시예 2에서 합성한 4-(다이에틸아미노)-2-부톡시벤즈알데하이드(도 1a의 3a) 3.0 g을 0.6 mL의 피페리딘과 함께 30 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C 에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 2.7 g (77%)의 bis-DCMNEtOBu(도 1a의 1a)를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.65 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 6.67 (d, 2H), 6.36 (s, 2H), 6.25 (d, 2H), 6.11 (s, 2H), 4.03 (t, 4H), 3.41 (q, 8H), 1.85 (m, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.20 (t, 12H), 0.96 (t, 6H)

실시예 11

bis-DCMNEtOEH의 합성 (도 1a의 1b)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 0.81 g과, 실시예 3에서 합성한 4-(다이에틸아미노)-2-(2-에틸헥실옥시)벤즈알데하이드(도 1a의 3b) 3.2 g을 0.5 mL의 피페리딘과 함께 30 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C 에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 1.5 g (43%)의 bis-DCMNEtOEH(도 1a의 1b)를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 7.66 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 6.73 (d, 2H), 6.44 (s, 2H), 6.27 (d, 2H), 6.13 (s, 2H), 3.93 (m, 4H), 3.40 (q, 8H), 1.84 (m, 2H), 1.60 - 1.29 (m, 16H), 1.21 (t, 12H), 0.92 (t, 6H), 0.86 (t, 6H)

실시예 12

bis-DCMNEtOCy의 합성 (도 1a의 1c)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 1.0 g과, 실시예 4에서 합성한 4-(다이에틸아미노)-2-(사이클로헥실메톡시)벤즈알데하이드(도 1a의 3c) 3.7 g을 0.6 mL의 피페리딘과 함께 30 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C 에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 3.6 g (87%)의 bis-DCMNEtOCy(도 1a의 1c)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.70 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 6.70 (d, 2H), 6.43 (s, 2H), 6.27 (d, 2H), 6.09 (s, 2H), 3.82 (d, 4H), 3.40 (q, 8H), 1.90 - 1.76 (br, 6H), 1.72-1.68 (br, 4H), 1.64-1.61 (br, 2H), 1.29 - 1.06 (m, 22H)

실시예 13

bis - DCMNEtMe 의 합성 (도 1b의 1d)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 2.0 g과, 실시예 5에서 합성한 4-(다이에틸아미노)-2-메틸벤즈알데하이드(도 1b의 3d) 4.9 g을 1.0 mL의 피페리딘과 함께 40 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 4.0 g (66%)의 *bis* - DCMNEtMe (실시예 1b의 1d)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.73 (d, 2H), 7.49 (d, 2H), 6.54 (d, 2H), 6.43 (s, 2H), 6.42 (s, 2H), 6.38 (d, 2H), 3.40 (q, 8H), 2.41 (s, 6H), 1.20 (t, 12H)

실시예 14

bis - DCMHex 의 합성 (도 1c의 1e)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 0.95g과, 실시예 6에서 합성한 1-헥실인돌린-5-카바알데하이드 (도 1c의 3e) 2.8 g을 0.6 mL의 피페리딘과 함께 30 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 2.0 g (61%)의 *bis* - DCMHex(1e)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.32 (d, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.20 (d, 2H), 6.39 - 6.33 (m, 6H), 3.52 (t, 4H), 3.14 (t, 4H), 3.01 (t, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.39 - 1.31 (br, 12H), 0.90 (t, 6H)

실시예 15

bis - DCMQHex 의 합성 (도 1d의 1f)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴 (화학식 4) 1.4 g과, 실시예 7에서 합성한 1-헥실-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드(도 1d의 3f) 4.4 g을 0.8 mL의 피페리딘과 함께 40 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 3.0 g (59%)의 *bis* - DCMQHex(도 1d의 1f)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.34 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.53 (d, 2H), 6.46 (s, 2H), 6.40 (d, 2H), 3.35 (t, 4H), 3.28 (t, 4H), 2.76 (t, 4H), 1.95 (m, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.37 - 1.32 (br, 12H), 0.89 (t, 6H)

실시예 16

bis - DCMQCy 의 합성 (도 1d의 1g)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 2.0 g과 실시예 8에서 합성한 1-사이클로헥실메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드(도 1d의 3g) 6.6 g을 1.0 mL의 피페리딘과 함께 40 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 6.5 g (86%)의 *bis* - DCMQCy(1g)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.34 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.52 (d, 2H), 6.45 (s, 2H), 6.40 (d, 2H), 3.38 (t, 4H), 3.11 (d, 4H), 2.77 (t, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.89 - 1.70 (br, 12H), 1.20 (m, 6H), 0.98 (m, 4H)

실시예 17

bis - DCMQPhMe 의 합성 (도 1e의 1h)

실시예 1에서 합성한 (2,6-다이메틸-4H-피란-4-일라이딘)프로판다이 나이트릴(화학식 4) 0.62 g과, 실시예 9에서 합성한 1-(4-메틸페닐)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-6-카바알데하이드 (도 1e의 3h) 2.0 g을 0.4 mL의 피페리딘과 함께 25 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 백색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 1.8 g (78%)의 *bis* - DCMQPhMe (도 1e의 1h)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.36 (d, 2H), 7.21 (d, 6H), 7.06 (m, 6H), 6.52 (s, 2H), 6.51 (d, 2H), 6.46 (d, 2H), 3.64 (t, 4H), 2.89 (t, 4H), 2.37 (s, 6H), 2.08 (m, 4H)

실시예 18

bis - DCJNBu 의 합성 (도 1f의 1i)

4-(다이시아노메틸렌)-2-메틸-6-(줄로리딘-4-일-비닐)-4H-피란 (도 1f의 DCJ) 0.8 g과, 4-(N,N'-다이부틸아미노)벤즈알데하이드 0.6 g을 0.4 mL의 피페리딘과 함께 20 mL의 n-부탄올에 넣고 12 시간 동안 120°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후, 상온까지 식히고 과량의 메탄올을 첨가하여 적색 고체를 생성시켰다. 얻어진 적색 고체를 걸러서 말린 후, 메틸렌클로라이드를 전개액으로 하여 컬럼하였다. 그 후, 알코올과 메틸렌클로라이드로 재결정하여 1.1 g (86%)의 *bis* - DCJNBu (도 1f의 1i)를 얻었다.

¹ H-NMR (CDCl₃) : 7.41 - 7.28 (m, 4H), 6.99 (s, 2H), 6.92 (d, 2H), 6.45 - 6.37 (m, 4H), 3.32 (t, 4H), 3.25 (t, 4H), 2.75 (t, 4H), 1.96 (m, 4H), 1.61 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 0.96 (t, 6H)

도 2는 실시예 10 내지 실시예 18에서 합성된 각각의 적색 유기 전기발광 화합물들의 ¹ H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 2에는 대조예로서 종래의 적색 발광 물질인 DCM 및 다른 종래의 t-부틸 치환된 적색 발광 물질인 DCJTb에 대한 ¹ H-NMR 스펙트럼도 함께 나타나 있다. 도 3a 및 도 3b는 실시예 10 내지 실시예 18에서 합성된 각각의 적

색 유기 전기발광 화합물들의 빛발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물들은 종래의 적색 발광 물질인 DCM 및 DCJTb보다 훨씬 적색에 가까운 장파장 영역에서 발광하였다.

실시예 19

유기 전기발광 소자의 제조

도 4는 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자의 제조 방법의 일예를 설명하기 위한 단면도이다. 도 4를 참조하면, 먼저 유리 기판(12)상에 ITO(indium tin oxide)막으로 이루어지는 양극(14)을 형성하였다. 그 후, 실시예 10에서 합성된 *bis*-DCMNEtOBu (도 1a의 1a), 실시예 13에서 합성된 *bis*-DCMNEtMe (도 1b의 1d), 실시예 15에서 합성된 *bis*-DCMQHex (도 1d의 1f), 및 실시예 17에서 합성된 *bis*-DCMQPhMe (도 1e의 1h)를 각각 폴리(N-비닐카바졸)(PVK)에 2wt% 도핑하여 녹인 클로로포름 용액을 상기 양극(14) 위에 100 nm의 두께로 스핀 코팅하여 발광층(16)을 형성하였다. 그 후, 상기 발광층(16) 위에 캐소드로서 알루미늄(Al)막을 100 nm의 두께로 증착하여 음극(18)을 형성하였다. 상기 음극(18) 형성을 위한 증착 공정에서 진공도는 1×10^{-5} 토르 이하로 유지하였다.

도 5는 상기와 같은 방법으로 얻어진 각각의 유기 전기발광 소자들의 전기발광(EL) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 5에는 대조예로서 종래의 적색 발광 물질인 DCJTb를 사용하여 발광층을 형성한 경우에 얻어진 전기발광 소자의 전기발광 스펙트럼도 함께 나타나 있다. 표 1에는 도 5의 결과에 해당되는 색좌표 (1931 CIE)를 나타내었다. 빛발광을 평가한 결과와 마찬가지로, 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자에서는 종래의 적색 발광 물질인 DCJTb를 사용한 것보다 순수한 적색광이 방출되었다.

[표 1]

	λ_{PL} (nm) ^a	λ_{EL} (nm) ^b	1931 CIE (x,y) ^c
DCJTb	621	604	(0.59, 0.40)
<i>bis</i> -DCMNEtOBu (1a)	637	630	(0.64, 0.35)
<i>bis</i> -DCMNEtNMe (1d)	649	642	(0.65, 0.34)
<i>bis</i> -DCMQHex (1f)	667	644	(0.66, 0.34)
<i>bis</i> -DCMQPhMe (1h)	646	634	(0.64, 0.36)

표 1에서, a는 1,2-다이클로로에탄 용액에서 측정한 경우를 나타낸다. b는 실시예 19에서 제조된 유기 전기발광 소자에서 얻어진 발광 스펙트럼이다. c는 EL 스펙트럼으로부터 얻어진 것이다. 여기서, $x+y+z=1$, x=적색, y=녹색, z=청색의 비율이다.

도 4를 참조하여 설명한 유기 전기발광 소자의 제조 방법에서는 발광층이 단층 구조를 가지는 구성에 대하여만 언급하였으나, 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자는 이에 한정되지 않는다. 즉, 이 기술 분야에 숙련된 자이면 잘 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자는 정공 수송층, 도 4를 참조하여 설명한 바와 같은 발광층, 및 전자 수송층으로 이루어지는 다층 구조의 발광층을 구비하는 구성을 가질 수도 있다. 또한, 상기 발광층을 구성하는 데 있어서, 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물과, 여러 가지 다른 색을 나타내는 화합물들을 혼합하여 사용함으로써 백색을 구현하는 것도 가능하다.

발명의 효과

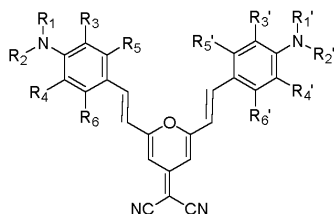
상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물에는 보다 더 순수한 적색 발광을 구현하기 위하여 전자 주게인 아민기가 붙어있는 아릴링에 전자주는기가 더 붙어 있는 양쪽으로 축합된 DCM 유도체로 이루어진다. 따라서, 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물은 진공 증착에 의해 균일한 박막을 형성하는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 유기 전기발광 소자는 우수한 적색 발광 성질 및 발광 효율을 제공할 수 있는 본 발명에 따른 적색 유기 전기발광 화합물이 포함되어 있는 발광층을 구비하고 있다. 따라서, 종래의 적색 발광 물질을 이용하는 소자에 비하여 우수한 색좌표를 가지며, 순수한 적색 발광 성질과 우수한 발광 효율을 갖는다. 따라서, 산업적으로 유용하게 사용될 수 있다.

이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.



식중, R_1, R_1', R_2 및 R_2' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{30}$ 의 알킬기, 아릴기 또는 헤테로링이고, R_3, R_3', R_4 및 R_4' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 의 알킬기 또는 알콕시기이고, R_1 및 R_3, R_1' 및 R_3', R_2 및 R_4 , 그리고 R_2' 및 R_4' 중에서 선택되는 적어도 한 쌍은 각각 $-R_1-R_3-$, $-R_1'-R_3'-$, $-R_2-R_4-$, 그리고 $-R_2'-R_4'-$ 의 형태로 결합 가능하고, R_5, R_5', R_6 및 R_6' 은 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_{30}$ 의 알킬기, 알콕시기 또는 아릴기이고, $R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6$ 및 R_6' 중 적어도 하나는 수소 원자가 아님. 단, R_3, R_3', R_4 및 R_4' 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 알콕시기로 이루어지는 군에서 선택됨.

청구항 2.

제1항에 있어서, R_1 및 R_3, R_1' 및 R_3', R_2 및 R_4 , 그리고 R_2' 및 R_4' 중에서 선택되는 적어도 한 쌍은 $-C(R_7R_8)-(CR_9R_{10})_m-CR_{11}R_{12}-$ 의 구조를 형성하도록 각각 $-R_1-R_3-$, $-R_1'-R_3'-$, $-R_2-R_4-$, 그리고 $-R_2'-R_4'-$ 의 형태로 결합 가능하고, 여기서, $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ 및 R_{12} 는 각각 수소 원자 또는 $C_1 - C_4$ 의 알킬기이고, m 은 0 ~ 2의 정수인 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.

청구항 3.

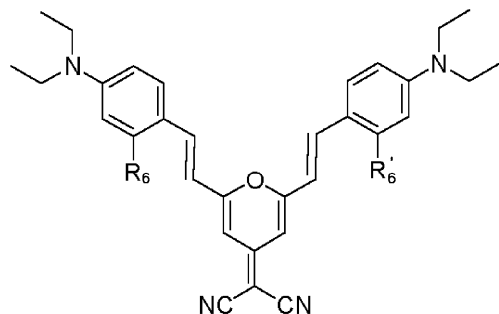
제1항에 있어서, R_1, R_1', R_2 및 R_2' 은 각각 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 아릴기, 다이알킬플루오릴기 또는 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.

청구항 4.

삭제
제1항에 있어서, R_5, R_5', R_6 및 R_6' 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, 사이클로헥실메톡시기 또는 에틸헥시옥시기인 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.

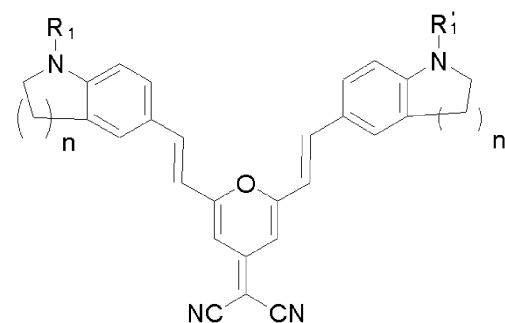


청구항 7.

제6항에 있어서, R_6 및 R_6' 은 각각 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 사이클로헥실메톡시기 또는 에틸헥시옥시기인 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 다음 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.



식중, n 은 0 ~ 3의 정수임.

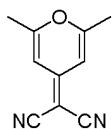
청구항 9.

제8항에 있어서, R_1 및 R_1' 은 각각 메틸기, 에틸기, 사이클로헥실기, 헥실기, 메틸페닐기 또는 다이알킬플루오릴기이고, n 은 0 또는 1인 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물.

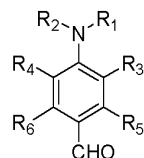
청구항 10.

제1항에 따른 적색 유기 전기발광 화합물을 제조하기 위하여,

(a) 다음 구조를 가지는 제1 화합물을 제조하는 단계와,



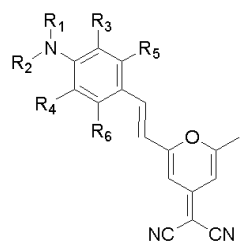
(b) 상기 제1 화합물과, 다음 구조를 가지는 제2 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물의 제조 방법.



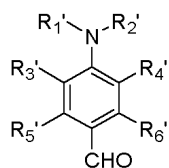
청구항 11.

제10항에 있어서,

상기 단계 (b)에서는, 상기 제1 화합물과 제2 화합물과의 반응 생성물로서 다음 구조를 가지는 제3 화합물을 회수하고,



(c) 상기 제3 화합물과, 다음 구조로 표시되는 제4 화합물을 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유기 전기발광 화합물의 제조 방법.



청구항 12.

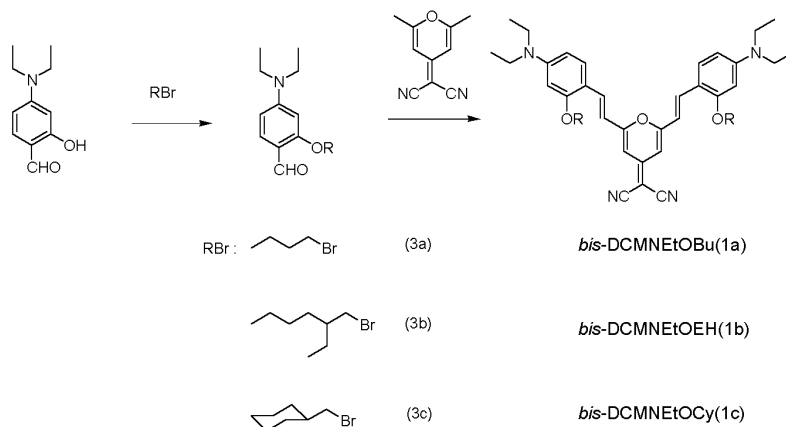
양극과,

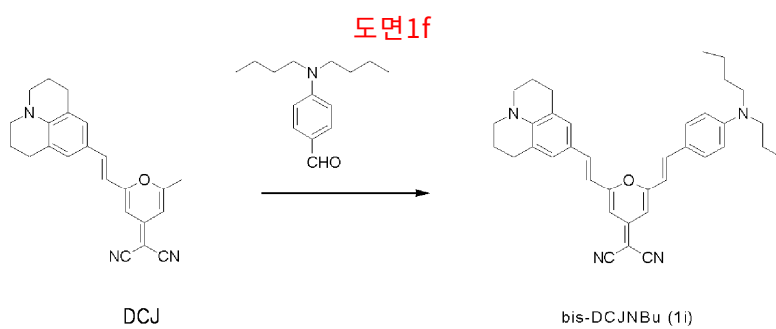
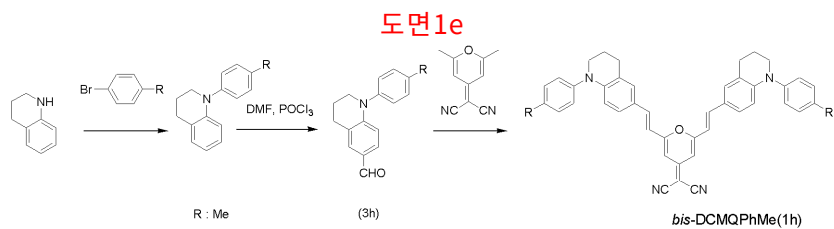
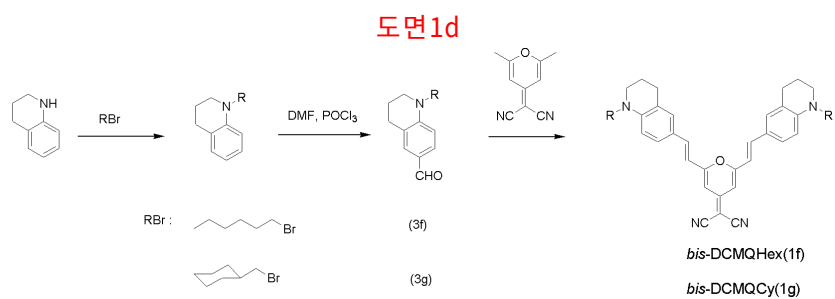
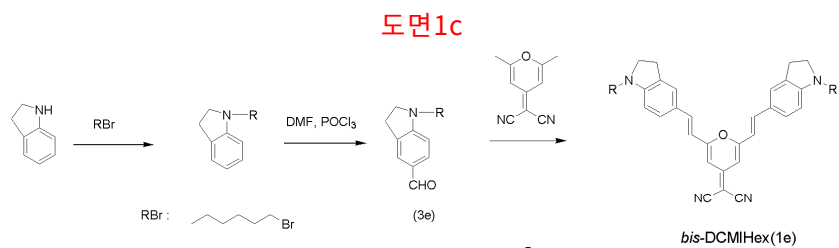
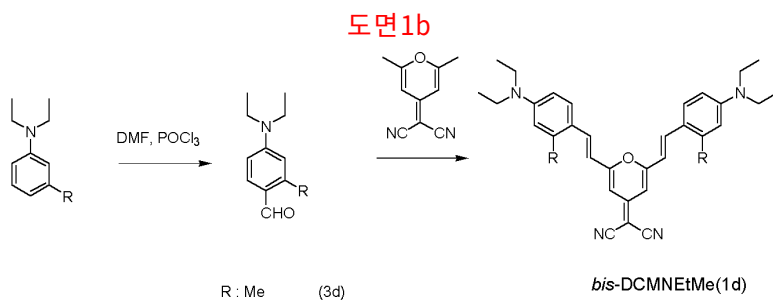
음극과,

상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있고, 제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제9항중 어느 한 항에 따른 적색 유기 전기발광 화합물을 포함하는 발광층을 구비한 것을 특징으로 하는 유기 전기발광 소자.

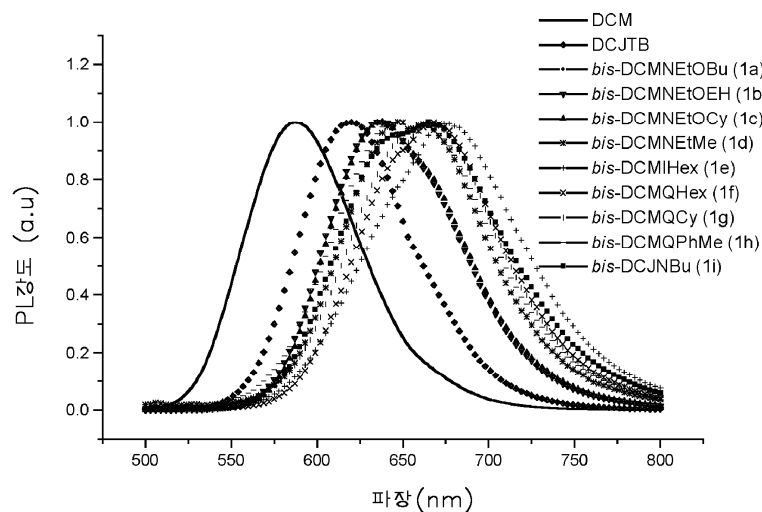
도면

도면1a

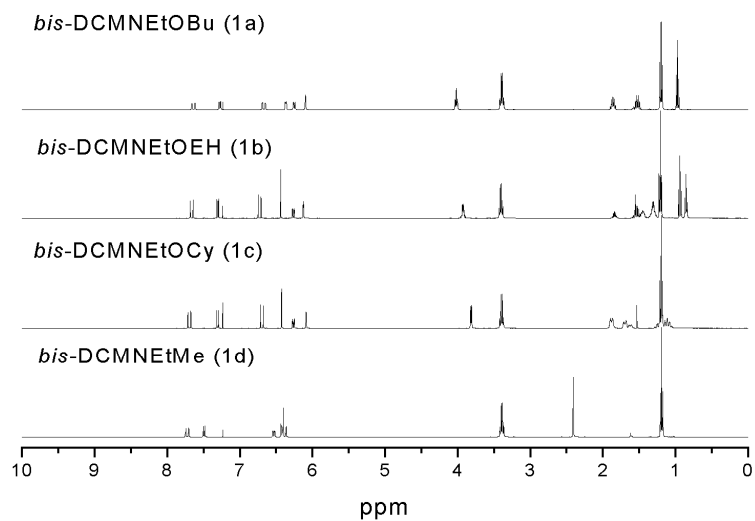




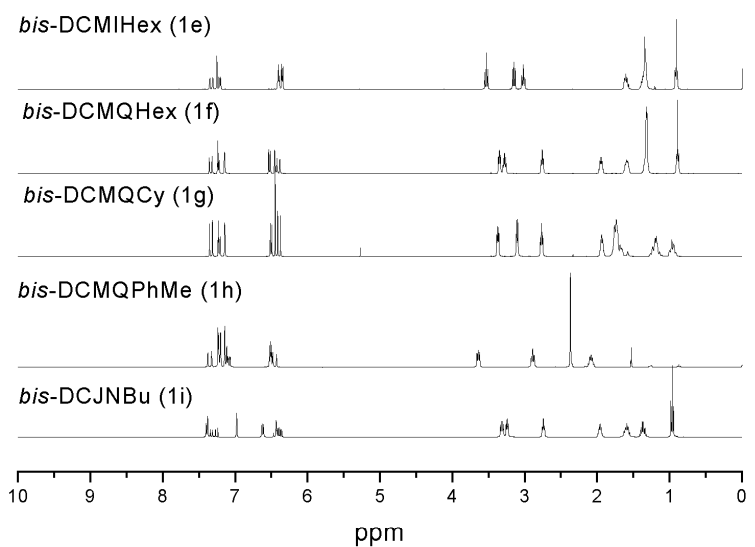
도면2



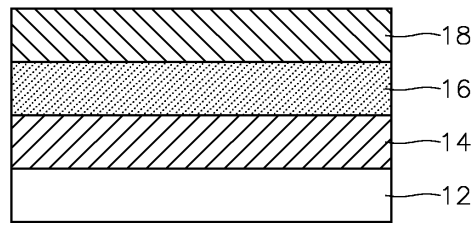
도면3a



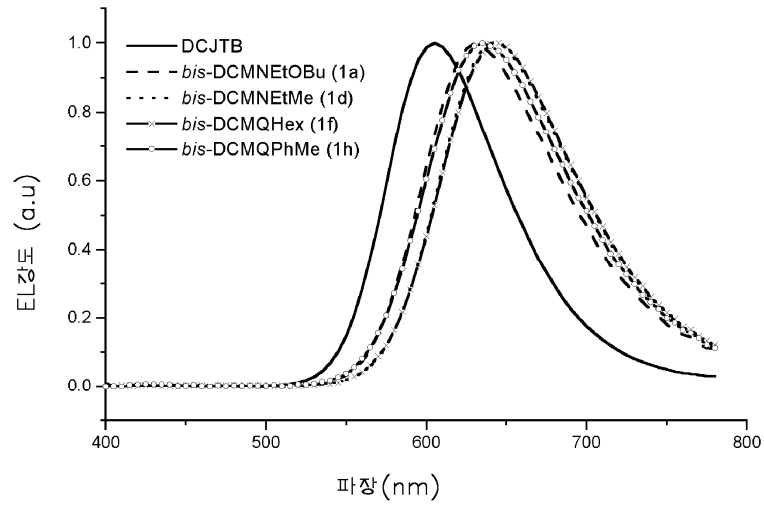
도면3b



도면4



도면5



专利名称(译)	红色有机电致发光化合物，其制备方法和电致发光器件		
公开(公告)号	KR100467313B1	公开(公告)日	2005-01-24
申请号	KR1020010073004	申请日	2001-11-22
[标]申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院 韩国科学技术院		
申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院 科学与韩国高等科技研究院		
当前申请(专利权)人(译)	韩国电子通信研究院 科学与韩国高等科技研究院		
[标]发明人	JUNG BYUNGJUN 정병준 SHIM HONGKU 심홍구 LEE JEONGIK 이정익 CHU HYEYONG 추혜용 DO LEEMI 도이미 ZYUNG TAEHYOUNG 정태형		
发明人	정병준 심홍구 이정익 추혜용 도이미 정태형		
IPC分类号	H01L51/30 C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K11/06 C09K2211/1088 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0051 H01L51/0042 H01L51/0081		
代理人(译)	LEE, YOUNG PIL 李, 杨HAE		
其他公开文献	KR1020030042284A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

含有双缩合DCM衍生物红色有机电致发光化合物，其合成方法和使用其的有机电致发光器件。具有下式的红色有机电致发光化合物：其中R₁，R₁'，R₂和R₂'独立地为氢原子，或C₁-C₃₀烷基，芳基或杂环；R₃，R₃'，R₄和R₄'独立地为氢原子，C₁-C₁₀烷基或烷氧基；选自R₁和R₃，R₁'和R₃'，R₂和R₄，R₂'和R₄'的一对或多对可以-R₁-R₃-，-R₁'-R₃'-，-R₂-R₄-和-R₂'-R₄'-的形式连接，-R₅，R₅'，R₆和R₆'独立地为氢原子，或C₁-C₃₀烷基，烷氧基或芳基；R₃，R₃'，R₄，R₄'，R₅，R₅'，R₆和R₆'中的至少一个不是氢原子。

