

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06(11) 공개번호 10-2005-0072550
(43) 공개일자 2005년07월12일(21) 출원번호 10-2004-0000893
(22) 출원일자 2004년01월07일(71) 출원인 에스케이씨 주식회사
경기 수원시 장안구 정자1동 633번지(72) 발명자 이범성
경기도수원시장안구천천동503-7번지202호
변기남
서울특별시서대문구홍제3동266-3호4통1반
유한성
경기도안양시동안구평촌동꿈마을건영아파트305-1001

(74) 대리인 이영필

심사청구 : 없음

(54) 발광물질 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자

요약

본 발명은 시클로 펜테논계 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전기발광 소자를 제공하며, 상기 시클로 펜테논계 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광 휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 6

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1, 도 2 및 도 3는 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,
 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 개략적인 단면도이고,
 도 5는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 화합물의 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내고,
 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 전기발광(EL) 스펙트럼을 나타내며,
 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기 전기발광 소자의 전압-발광효율-휘도 그래프를 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

- 11, 21, 31, 41 : 기판 12, 22, 32, 42 : 투명전극(양극)
 13, 23, 33, 43 : 금속전극(음극) 14, 24, 34, 44 : 유기층
 25, 45 : 정공 수송층 26 : 전자 수송성 발광층
 36 : 정공 수송성 발광층 37, 47 : 전자 수송층

46: 발광층 A, B, C 및 D: 유기 전기발광 소자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 시클로 펜테논계 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 발광물질, 및 이를 이용한 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 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.

1987년 탕(C. W. Tang) 등은 트리(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄(이하 Alq_3 로 약칭함)을 발광층에, 아민계 화합물을 정공 주입층에 사용하여, 10 V 이하의 저전압에서 고휘도로 녹색 발광하는 유기화합물을 함유하는 박막을 적층한 유기 EL 소자(Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987), 및 Alq_3 를 함유한 전자 수송성 발광층에 쿠마린 유도체, 4-디시아노메틸렌-6-(p-디메틸아미노스티릴)-2-메틸-4H-피란(DCM1) 등의 발광물질을 분산시킨 소자를 개발하였지만(J. Appl. Phys., 65(9), 3610(1989)), 이들은 색순도가 낮고 내구성이 떨어지는 문제점 때문에 실용적으로 이용하기 어렵다.

또한 첸(C. H. Chen) 등은 피란 부위의 C-6에 위치하는 활성 메틸기 대신 불활성 알킬기 치환체, 예를 들면 tert-부틸기 또는 이소프로필기를 도입하여 반응 중 부산물의 생성을 억제할 수 있는 발광물질을 개발하였고, 이 발광물질을 이용하여 색순도, 휘도 및 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었다(Macromol. Symp., 125, 49(1997)). 그러나, 이 발광물질은 합성 및 정제단계가 길고, 수율이 낮아 대량으로 합성하기 어렵다는 문제점이 있다. 이러한 문제점의 근본적인 원인은 발광물질의 기본 골격에 6각형 피란구조 도입시 2,6-디메틸피란 C-2, C-6 위치에 대칭적인 메틸그룹이 존재하는 경우 다이머 부생성물이 발생함으로써 발광효율과 분리에 문제점이 발생하게 된다(B. J. Jung, Adv. Funct. Mater., 11, 430(2001)). 이러한 현상을 제어하기 위해서 첸(C. H. Chen) 등은 피란 C-6 위치에 tert-부틸이나, 이소프로필기를 도입하는 노력으로 효율이 개선된 소자를 얻을 수 있었으나 합성단계가 길어 수율이 떨어지는 근본적인 문제점을 보였다. 또한 이러한 문제를 극복하기 위하여 타오(X.T. Tao) 등은 피란이 아닌 3,5,5-트리메틸-2-시클로헥센-1-온을 기본 구조로 적색 발광 물질을 개발하였다. 그러나 이 구조는 근본적으로 다이머 부생성물이 제어되지만 발광 효율 면에서 비교적 낮은 현상, 즉 100cd/m^2 에서 1.1lm/W 의 값을 보였다(X.T. Tao, Appl. Phys. Lett., 78, 279(2001)).

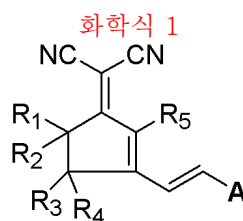
이에, 본 발명자들은 비교적 좋은 효율을 보이는 6각형 고리 구조를 기본 골격으로 하되 피란의 경우에서와 같은 다이머 부생성물을 근본적으로 제어함과 동시에 분자의 비정질 특성을 증가시켜 발광물질의 효율이나 내구성을 향상시킬 수 있는 시클로 펜테논계(2-cyclopentenone)을 기본 구조로 하는 예의 연구를 계속한 결과, 본 발명의 화학식 1의 구조를 갖는 적색 발광물질이 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색순도가 모두 우수하여, 유기 전기발광 소자에 유리하게 이용될 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는, 시클로 펜테논계 발광 물질 및 이를 이용한 유기 전기발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

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

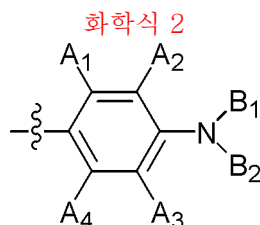


상기 화학식에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자

수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

R_1 또는 R_2 와 R_3 또는 R_4 는 고리형태로 연결되어, 탄소원자수 5 내지 36의 치환 또는 비치환된 탄소 고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 융합된 아릴기(fused aryl group); 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 융합된 헤테로 고리기를 나타내고,

상기 화학식 중 A의 구조는 하기 화학식 2 또는 3의 치환기를 나타내며,

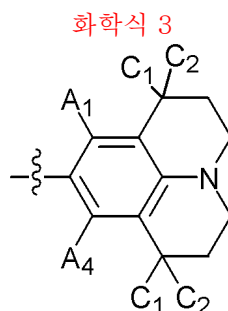


상기 화학식 2에서, A_1 , A_2 , A_3 , 및 A_4 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

A_1 과 A_2 , 및 A_3 과 A_4 는 각각 독립적으로 서로 연결되어 탄소원자수 6 내지 36의 융합 고리를 나타내며,

B_1 및 B_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

A_2 와 B_1 , A_3 와 B_2 중 하나 이상은 서로 연결되어 탄소원자수 5 내지 36의 고리 또는 탄소원자수 5 내지 36의 융합 고리를 나타내며,



상기 화학식 3에서 A_1 및 A_4 는 상기 정의한 바와 같으며, C_1 및 C_2 는 수소, 할로젠원자, 카르복실기, 아미노기, 시아노기, 니트로기, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타낸다.

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 또한 상기 화학식 1의 화합물의 제조방법을 제공한다.

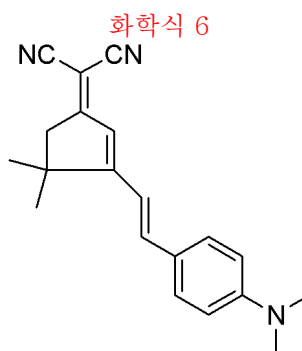
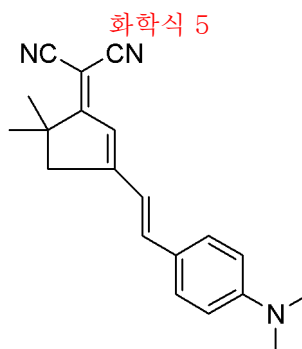
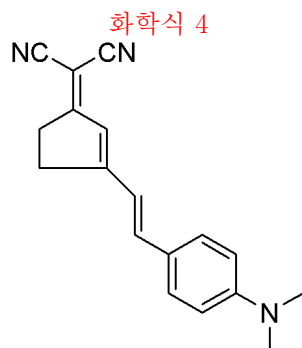
상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 한 쌍의 전극 사이에 유기층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기층에 발광물질로서 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함하는 유기 전기 발광 소자를 제공한다.

이하 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하기로 한다.

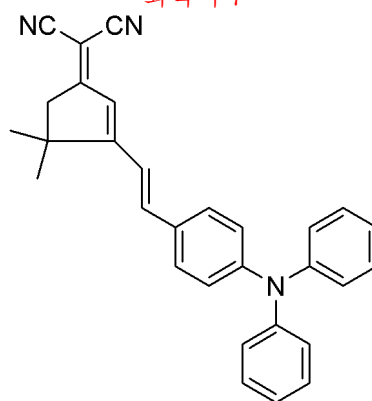
본 발명에 따라 제조된 화학식 1의 화합물은 기하이성질체인 시스 및 트랜스 형 모두를 포함한다.

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

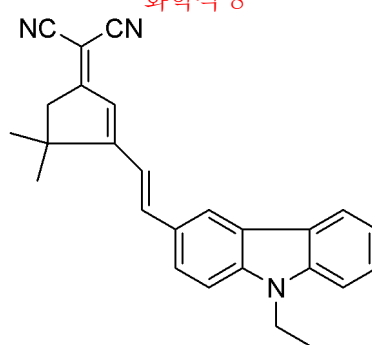
상기 화학식 1의 화합물로서 구체적인 예를 들면 하기 화학식 4 내지 화학식 16의 화합물을 들 수 있다:



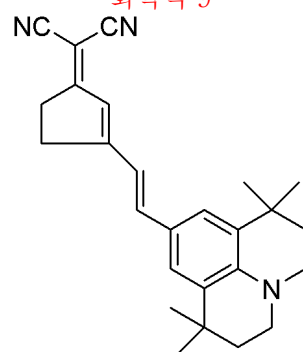
화학식 7



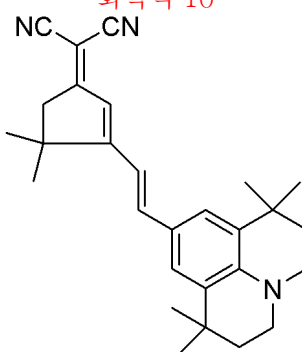
화학식 8



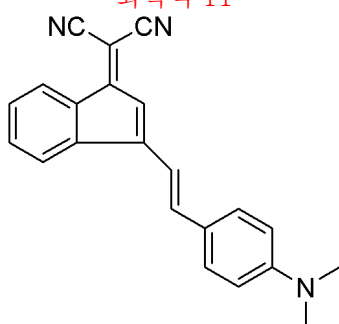
화학식 9



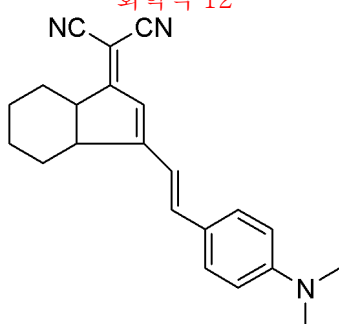
화학식 10



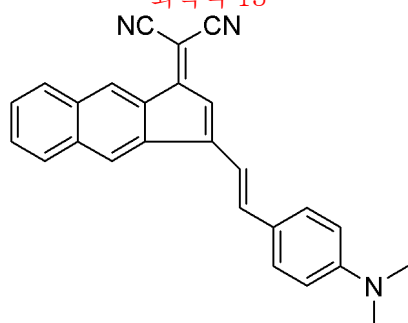
화학식 11



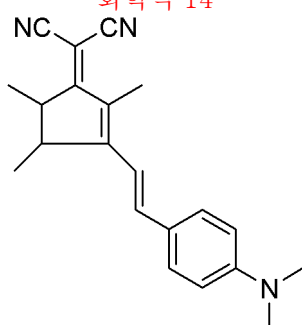
화학식 12



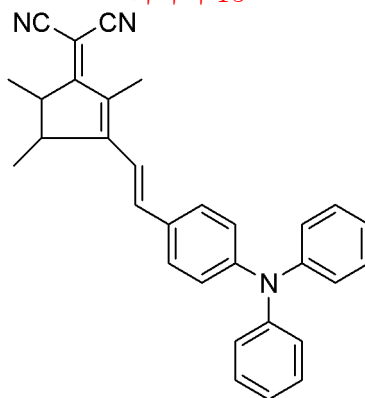
화학식 13



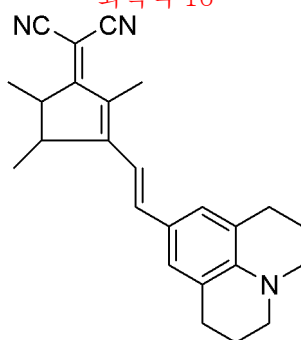
화학식 14



화학식 15

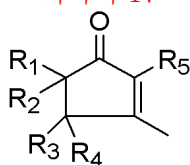


화학식 16



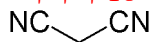
본 발명에 따르면 화학식 1의 화합물의 합성은 하기 화학식 17의 α , β -불포화 시클로펜텐과, 화학식 18의 말로노니트릴(malononitrile)을 탈수 축합반응시켜 케톤의 위치에 두 개의 CN기를 도입한 화학식 19의 중간체를 합성한 뒤, 얻어진 중간체를 이용하여 하기 A₁, A₂, A₃, A₄, B₁, 및 B₂를 포함하고 있는 하기 화학식 20 또는 하기 A₁, A₄, C₁, 및 C₂를 포함하고 있는 화학식 21의 화합물과 탈수 축합 반응을 시킴으로써 제조할 수 있다.

화학식 17

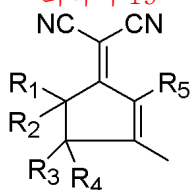


상기 화학식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, 및 R₅는 상기 정의한 바와 같다

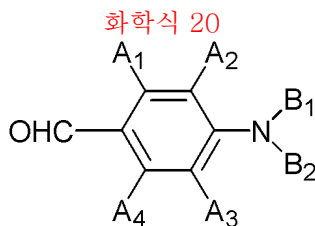
화학식 18



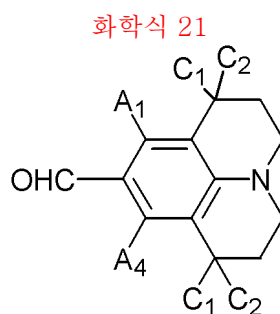
화학식 19



상기 화학식 중, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , 및 R_5 는 상기 정의한 바와 같다



상기 화학식 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , B_1 및 B_2 는 상기 정의한 바와 같다



상기 화학식 중, A_1 , A_4 , C_1 , 및 C_2 는 상기 정의한 바와 같다.

상기 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 제조하는 반응에서 상기 화학식 17 및 화학식 18의 첫 번째 탈수 축합 반응은 산-염기 촉매로 암모늄 아세테이트 또는 트리에틸 아민/과라 톨루엔 술폰산을 0.01 내지 2 당량 사용하는 것이 바람직하고 반응온도는 30 내지 150 °C 사이에서 반응시키며, 반응온도는 1 내지 72 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 반응용매는 메탄올, 에탄올, 이염화메탄, 아세트니트릴, N,N-디메틸포름아미드와 같은 극성 비양자성 용매와 양자성 용매가 모두 가능하며 촉매의 종류에 따라 선택될 수 있다.

두 번째 탈수 축합 반응은, 2차 또는 3차 아민을 촉매로 사용하여 수행한다. 상기 촉매의 함량은 0.1 내지 10 당량이 적당하며, 반응온도는 25 내지 150 °C 사이이며, 반응온도는 1 내지 72 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 두 번째 탈수 축합반응에 사용된 반응용매는 메탄올, 에탄올, 이염화메탄, 아세트니트릴, N,N-디메틸포름아미드와 같은 극성 비양자성 용매와 양자성 용매가 모두 가능하며 촉매의 종류에 따라 선택될 수 있다. 특히 극성 양자성 용매인 메탄올 및 에탄올의 경우에는 암모늄 아세테이트 촉매가 좋은 결과를 나타냈으며 극성 비양자성 용매인 경우에는 트리에틸 아민/과라 톨루엔 술폰산의 촉매가 바람직한 촉매 활성을 보였다.

상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서,

상기 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 알킬기는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬이다. 이와 같은 알킬기의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 알킬기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카복실기, 시아노기, 티올기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소원자수 4 내지 36의 헤테로사이클기, 탄소원자수 6 내지 36의 아릴기 또는 탄소원자수 4 내지 36의 헤테로아릴기로 치환될 수 있다. 상기 알케닐기는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 탄소수 2 내지 20의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소기를 의미한다.

상기 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리 화합물은 고리형 탄화 수소화합물을 포함하며 이와 같은 예로서는 치환 또는 비치환된, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄 등이 바람직하다.

상기 탄소원자수 6 내지 36개의 치환 또는 비치환된 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 36개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이다. 이와 같은 아릴기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의

수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 티올기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬아미노기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소원자수 1 내지 20개의 할로알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기로 치환될 수 있다.

상기 탄소원자수 1 내지 20개의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기는 탄소, 수소 및 1개 이상의 헤테로 원자를 함유하는 고리형, 분지형 또는 직쇄형 라디칼을 의미하며, 상기 헤테로 원자는 일반적으로 질소, 산소, 실리콘, 인 또는 황이다. 상기 헤테로 알킬기가 질소원자를 포함하는 경우 질소 원자는 1차, 2차, 3차, 4차이거나 아미드 또는 술폰아미드와 같은 다양한 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로 알킬기는 1개 이상의 불포화 결합, 예를 들어 이중결합, 삼중결합을 포함할 수 있다. 이들은 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소원자, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는다. 이와 같은 헤테로 알킬기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 티올기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬아미노기, 탄소원자수 1 내지 20개의 알킬기, 탄소원자수 1 내지 20개의 할로알킬기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 또는 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기로 치환될 수 있다.

상기 탄소원자수 4 내지 36개의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기는 상기 정의된 아릴기가 N, O 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 C인 단일고리, 이중고리 또는 삼중고리 방향족 라디칼을 의미한다. 또한, 상기 용어는 고리내 헤테로 원자가 산화되거나 사원화되어, 예를 들어 N-옥사이드 또는 4차 염을 형성하는 1가 단일고리, 이중고리 또는 삼중고리 방향족 라디칼을 의미한다. 대표적인 예로는 티에닐, 벤조티에닐, 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 퀴놀리닐, 퀴놀살리닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조푸라닐, 티아졸릴, 이소사졸릴, 벤즈이소사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 트리아졸릴, 피라졸릴, 피롤릴, 인돌릴, 2-피리도닐, 4-피리도닐, N-알킬-2-피리도닐, 피라지노닐, 피리다지노닐, 피리미디노닐, 옥사졸로닐, 및 이들의 상응하는 N-옥사이드(예를 들어, 피리딜 N-옥사이드, 퀴놀리닐 N-옥사이드), 이들의 4차 염 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

상기 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기는, 질소, 황, 실리콘, 인 및 산소에서 선택된 헤테로 원자를 포함할 수 있고, 1 내지 4 질소 원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 피롤리디닐, 이미다졸리디닐, 피페리디노, 피페라지닐); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 몰포리닐); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 티아졸리디닐) 등과 같은 포화된 헤테로 고리 라디칼, 디히드로티오펜, 디히드로피란, 디히드로피란, 및 디히드로티아졸 등과 같은 부분 포화된 헤테로 고리 라디칼, 피롤릴, 피롤리닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 피리미딜, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아졸릴과 같은 1 내지 4 질소원자를 포함하는 불포화된 5 내지 6원 헤테로 단일고리기(예를 들어 4H-1,2,4-트리아졸릴, 1H-1,2,3-트리아졸릴, 2H-1,2,3-트리아졸릴); 인돌릴, 이소인돌릴, 인도릴지닐, 벤즈이미다졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 인다졸릴, 벤조트리아졸릴, 테트라졸로피리다지닐 등의 1 내지 5 질소원자를 포함하는 불포화된 축합 헤테로 고리기(예를 들어 테트라졸로 [1,5-b] 피리다지닐); 피라닐, 2-퓨릴, 3-퓨릴 등의 산소를 포함하는 불포화 3 내지 6-원 헤테로 단일고리기; 2-티에닐, 3-티에닐 등의 황 원자를 함유하는 불포화 5 내지 5-원 헤테로 단일고리기; 옥사졸릴, 이소사졸릴, 옥사디아졸릴 등의 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5- 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로 고리기(예를 들어 벤조사졸릴, 벤조사디아졸릴); 티아졸릴, 티아디아졸릴 등의 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5 내지 6-원 헤테로 단일고리기(예를 들어 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴); 1 내지 3 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로 고리기(예를 들어 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴) 등을 들 수 있다. 상기 용어는 또한 헤테로 고리 라디칼이 아릴 라디칼과 융합된 라디칼을 포함한다. 이와 같은 융합된 2환식 라디칼의 예로서는 벤조퓨란, 벤조티오펜 등을 들 수 있다. 상기 헤테로 고리기는 저급알킬, 할로젠원자, 히드록시, 옥소, 아미노 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 3 치환체를 가질 수 있다. 바람직한 헤테로 고리 라디칼은 5 내지 10원 융합 또는 비융합 라디칼을 포함한다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 바람직한 알콕시 라디칼이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 상기 알콕시 라디칼은 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시 라디칼을 제공할 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 할로알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시를 들 수 있다.

본 발명의 유기 전기발광 소자의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 유기 전기발광 소자는 기관(11), 투명전극(12), 유기층(14) 및 금속전극(13)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 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.

따라서, 본 발명의 유기층은 도 2 내지 4에 도시한 바와 같이, 전자 수송성 발광층(26)/정공 수송층(25), 전자 수송층(37)/정공 수송성 발광층(36), 또는 전자 수송층(47)/발광층(46)/정공 수송층(45)의 적층 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이때 정공 수송층이나 정공 수송성 발광층에 사용되는 정공 수송 물질로는 아릴아민 유도체, 프탈로시아닌 화합물 및 트리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 전자 수송층이나 전자 수송성 발광층에 사용되는 전자 수송 물질로는, 금속착체 화합물 또는 질소를 포함한 방향족 화합물을 포함할 수 있다.

구체적으로, 도 1에 도시한 유기 전기발광 소자 A는 기관(11), 투명전극(양극)(12), 유기층(14) 및 금속전극(음극)(13)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

도 2에 도시한 유기 전기발광 소자 B는 기관(21), 투명전극(양극)(22), 유기층(24) 및 금속전극(음극)(23)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 이 중 유기층(24)은 정공 수송층(25)과 전자 수송성 발광층(26)이 적층된 구조를 갖는다.

도 3에 도시한 유기 전기발광 소자 C는 기관(31), 양극(32), 유기층(34) 및 음극(33)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 여기에서 유기층(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), 유기층(44) 및 금속전극(음극)(43)이 순차적으로 적층된 다층 형태로서, 여기에서 유기층(44)은 정공 수송층(45), 발광층(46), 전자 수송층(47)이 적층된 구조를 갖는다.

이때, 상기 기관(11, 21, 31, 41)은 소자를 형성하기 위한 것으로, 통상적인 물질, 예를 들면 유리, 플라스틱 등을 사용할 수 있고,

상기 투명전극(양극)(12, 22, 32, 42)은 인듐 납 산화물(Indium Tin Oxide, 이하 ITO로 약칭), SnO_2 등을 사용할 수 있으며,

상기 금속전극(음극)(13, 23, 33, 43)은 종래 공지의 전극재료, 바람직하게는 Li, Mg, Ca, Ag, Al, In 등의 금속 또는 이들의 합금을 사용할 수 있으며, 단층 또는 2층 이상의 다층 구조를 가질 수 있다.

또한, 상기 유기층(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 유기층을 구성하는 층 중 1개 이상의 발광층에 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 포함될 수 있으며, 기타 화합물, 예를 들면 Alq_3 , 루브렌(rubrene) 등이 첨가될 수 있다.

상기 정공 수송층(25, 45)은 통상적인 정공 수송 물질, 예를 들면 4,4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아민]비페닐(이하 α -NPD로 약칭함), N,N-디페닐-N,N-비스(3-메틸페닐)-1,1-비페닐-4,4-디아민(이하, TPD로 약칭함), 폴리-(N-비닐 카바졸)(이하 PVCz로 약칭) 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 다른 층이 적층된 2층 이상일 수도 있다.

상기 전자 수송성 발광층(26), 정공 수송성 발광층(36), 및 발광층(46)은, 발광물질로서 화학식 1의 화합물 중 1종 단독으로 사용될 수 있으나 바람직한 것은 화학식 1의 화합물을 도판트(dopant)로 사용하여 Alq_3 , 루브렌 등과 같은 호스트에 첨가되어 사용되는 것이 바람직하다. 상기 도판트의 함량은 호스트 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 50 중량부이고, 상기의 범위를 벗어나는 경우 농도 소광 현상의 이유로 바람직하지 않다.

또한, 상기 전자 수송층(37, 47)은 Alq_3 , 루브렌 등 종래 공지된 전자 수송 재료를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 다른 층이 적층된 2층 이상일 수도 있다.

또한, 필요에 따라 효율, 수명 등의 소자 특성을 향상시키기 위해 양극(12, 22, 32, 42)과 정공 수송층(25, 45) 또는 정공 수송성 발광층(36)의 사이에 구리 프탈로시아닌(정공주입층) 등의 통상적인 여러 정공 주입층을 삽입하거나, 음극(3)과 전자 수송층(37) 또는 전자 수송성 발광층(26) 사이에 LiF(전자주입층) 등의 통상적인 여러 전자 주입층을 삽입할 수도 있다.

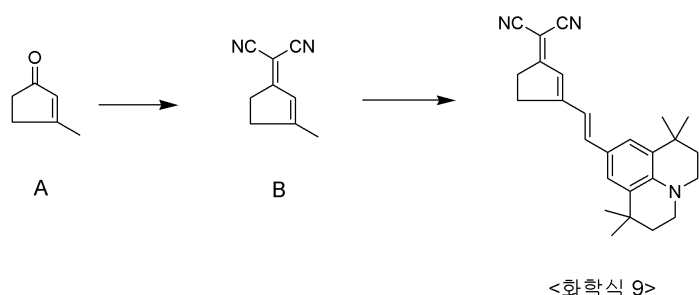
상기 언급된 본 발명의 유기 전기발광 소자(도 1 내지 4)는 양극(12, 22, 32, 42)과 음극(13, 23, 33, 43) 사이에 전압을 인가함으로써 구동되고, 전압은 통상적으로 직류를 사용하지만 펄스 또는 교류를 사용할 수도 있다.

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

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

제조예 1: 적색 발광물질의 제조

하기 화학식 9의 발광물질을 다음과 같이 제조하였다:



3-메틸-2- 시클로펜텐-1-온 0.96 g(A, 0.01 mol)을 에탄올 200mL 에 녹인후 말로노니트릴 0.99g (0.015 mol)을 첨가한 후에, 암모늄 아세테이트(0.07g)을 첨가하였다. 80°C에서 24hr 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산=1:6 부피비)를 통해 화합물 B를 60% 수율로 얻을 수 있었다. 얻어진 화합물 B(0.99g)를 아세토니트릴 용매(50 ml)에 녹인 후 테트라메틸 줄로리딘 카복살데하이드(Tetramethyl julolidine carboxaldehyde)(0.27g, 0.01 mol)을 첨가하였다. 그리고 탈수, 축합반응 용매로 피페리딘(0.1ml)를 첨가한 후, 80°C에서 12hr 시간 환류시켰다. 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트: 헥산 1:4 부피비)를 통해 화학식 9의 화합물을 60% 수율로 얻을 수 있었다.

화학식 C의 화합물의 NMR 분석 결과: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) 7.23(S, 2H), 7.04(d, J= 12.45 Hz, 1H), 6.93(d, J = 18.12 Hz, 1H), 3.30(t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.02(brs, 4H), 1.74(t, J= 6.4 Hz, 4H), 1.30(s, 12 H)

도 5는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 화학식 9의 화합물에 대한 UV 흡수 및 광발광(PL) 스펙트럼을 나타내었다.

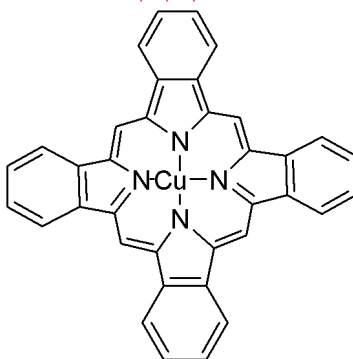
실시예 1:

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.

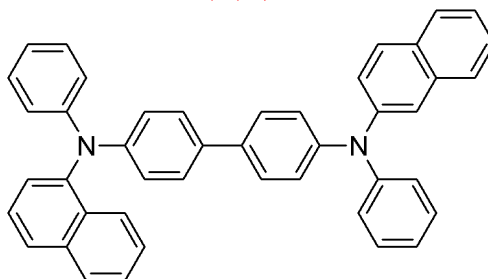
그 다음 하기 화학식 22의 구리프탈로시아닌(Copper phthalocyanine, CuPc)을 35nm로 증착한 뒤, 정공 수송층으로 화학식 23과 같은 $\alpha\text{-NPD}$ 를 약 40nm의 두께로 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 이어서 Alq_3 와 상기 화학식 9의 화합물을 30:1의 중량비로 사용하여, 상기 정공 수송층 위에 30nm의 두께 및 0.1 nm/초의 속도로 공증착시켜 발광층을 형성하였다. 공증착이 끝난 이후 Alq_3 를 30nm의 두께로 증착 시켜 전자 수송층을 형성하고 LiF를 1nm의 두께로 증착시켜 전자 주입층을 형성하였다. 이후 Al을 150nm의 두께로 증착시켜서 음극(cathode)을 형성함으로써 유기 EL 소자를 제조하였다. 이 유기 EL 소자의 적층구조를 정리하면 다음과 같다.

CuPc(35nm)/ $\alpha\text{-NPD}$ (40nm)/(Alq3:화학식 9)/ Alq_3 (30nm)/LiF(1nm)/Al(150nm)

화학식 22



화학식 23



상기 과정에 따라 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 656 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 상기 영역은 순수 적색 발광영역에 해당한다. 상기 유기 전기 발광 소자의 전압-발광효율-휘도 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7로부터 최대 휘도가 14 V에서 $21,770 \text{ cd/m}^2$ 으로 상당히 높은 휘도 특성을 보이며 또한 최대 발광 효율이 14 V에서 2.08 cd/A 로 유기 EL 소자 제작에 필요한 충분한 효율특성을 나타냈으며, 100 cd/m^2 의 휘도, 6 V의 전압, 및 5.87 mA/cm^2 의 전류 밀도(Current Density)에서 1.55 cd/A 효율을 보였고, 이때 색순도는 CIE 색좌표(x, y = 0.61, 0.34)로 적색 발광 특성을 보였다.

발명의 효과

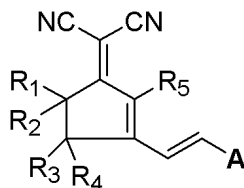
본 발명에 따른 화학식 1의 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전기발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 발광 물질:

<화학식 1>

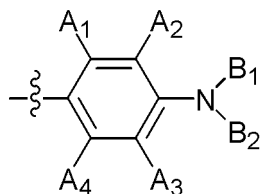


상기 화학식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, 및 R₅는 각각 독립적으로 수소; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

R₁ 또는 R₂와 R₃ 또는 R₄는 고리 형태로 연결되어, 탄소원자수 5 내지 36의 치환 또는 비치환된 탄소 고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 융합된 아릴기(fused aryl group); 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 융합된 헤테로 고리기를 나타내고,

상기 화학식 중 A의 구조는 하기 화학식 2 또는 3의 치환기를 나타내며,

<화학식 2>



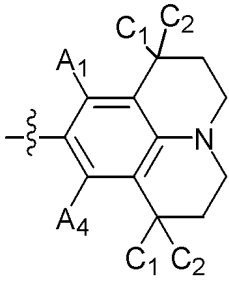
상기 화학식 2에서, A₁, A₂, A₃, 및 A₄는 각각 독립적으로 수소; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소 고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

A₁과 A₂, 및 A₃과 A₄는 각각 독립적으로 서로 연결되어 탄소원자수 6 내지 36의 융합고리를 나타내며,

B₁ 및 B₂는 각각 독립적으로 수소; 할로젠원자; 카르복실기; 아미노기; 시아노기; 니트로기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기; 탄소원자수 5 내지 20의 치환 또는 비치환된 탄소 고리기; 탄소원자수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기; 탄소원자수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로 알킬기; 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 또는 탄소원자수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로 고리기를 나타내며,

A₂와 B₁, A₃와 B₂ 중 하나 이상은 서로 연결되어 탄소원자수 5 내지 36의 고리 또는 탄소원자수 5 내지 36의 융합 고리를 나타내며,

<화학식 3>

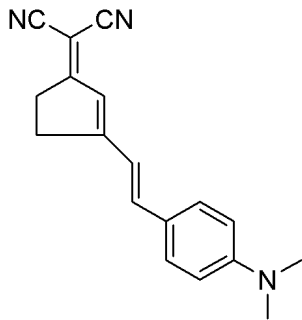


상기 화학식 3에서 A₁ 및 A₄는 상기 정의한 바와 같으며, C₁ 및 C₂는 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 카르복실기, 아미노기, 시아노기, 니트로기, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기를 나타낸다.

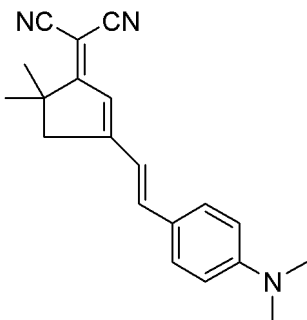
청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 4 내지 화학식 16의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 물질.

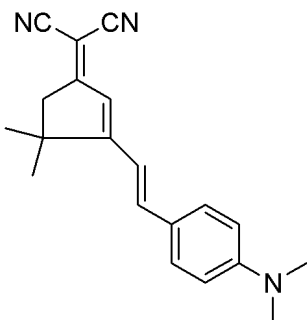
<화학식 4>



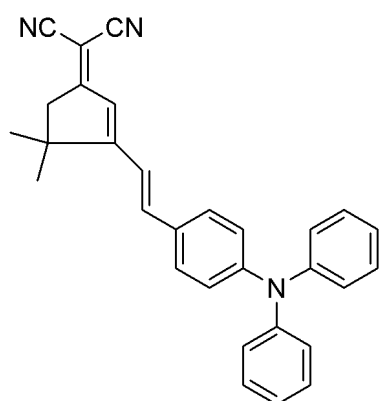
<화학식 5>



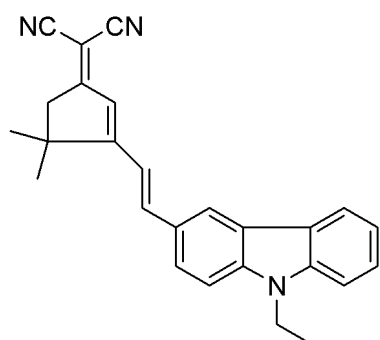
<화학식 6>



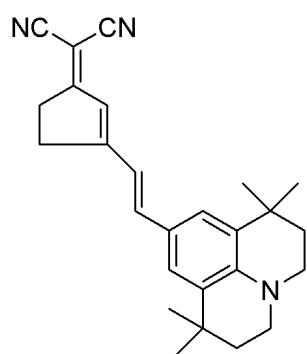
<화학식 7>



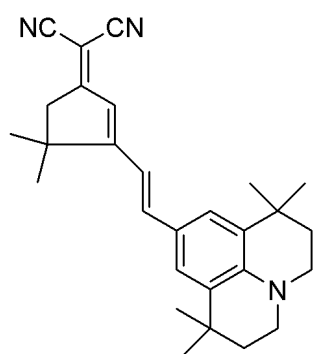
<화학식 8>



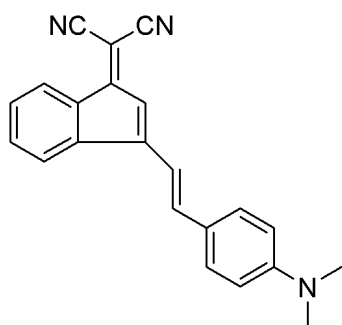
<화학식 9>



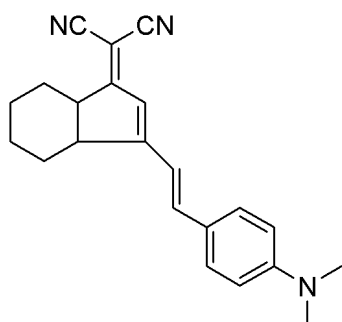
<화학식 10>



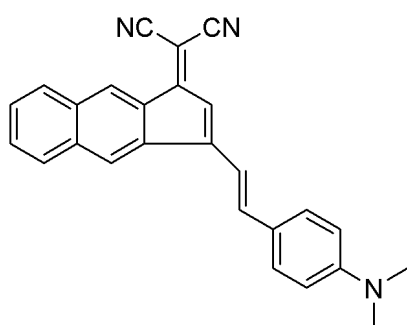
<화학식 11>



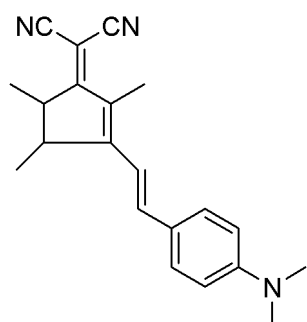
<화학식 12>



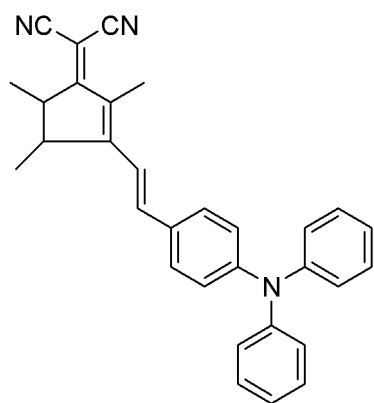
<화학식 13>



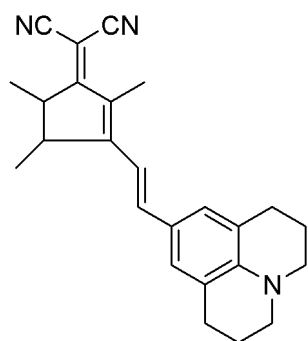
<화학식 14>



<화학식 15>



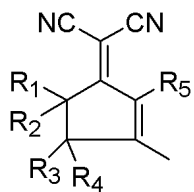
<화학식 16>



청구항 3.

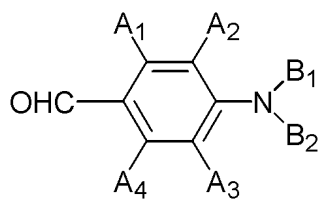
하기 화학식 19의 화합물과 하기 화학식 20 또는 21의 화합물을 탈수 축합반응시켜 상기 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화학식 1의 발광 물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 발광 물질의 제조방법.

<화학식 19>



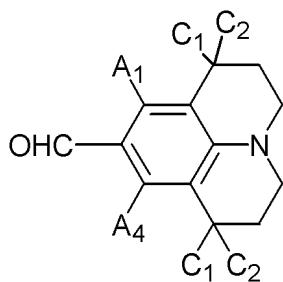
상기 화학식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, 및 R₅는 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

<화학식 20>



상기 화학식 중, A₁, A₂, A₃, A₄, B₁ 및 B₂는 제 1 항에서 정의한 바와 같다

<화학식 21>



상기 화학식 중, A₁, A₄, C₁, 및 C₂는 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

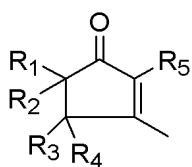
청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 탈수 축합반응의 촉매가 2차 또는 3차 아민인 것을 특징으로 하는 발광물질의 제조방법.

청구항 5.

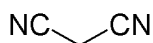
제 3 항에 있어서, 상기 화학식 19의 화합물이 하기 화학식 17의 화합물과 하기 화학식 18의 화합물을 탈수 축합반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 발광 물질의 제조방법.

<화학식 17>



상기 화학식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, 및 R₅는 제 1 항에서 정의한 바와 같다.

<화학식 18>



청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 탈수 축합반응의 촉매가 암모늄 아세테이트 또는 트리에틸아민/파라 톨루엔 술폰산인 것을 특징으로 하는 발광 물질의 제조방법.

청구항 7.

한 쌍의 전극 사이에 유기층을 포함하는 유기 전기발광 소자에 있어서, 상기 유기층이 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 화학식 1의 화합물을 단독 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 유기층이 발광층, 전자 수송성 발광층, 또는 정공 수송성 발광층인 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 9.

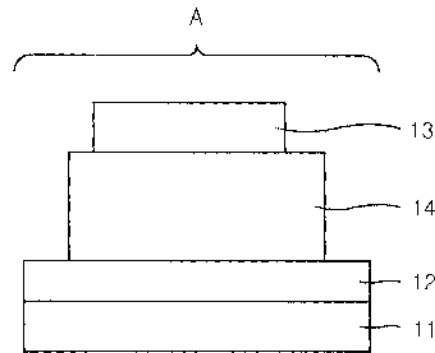
제 7 항에 있어서, 상기 유기층이 전자 수송층/발광층/정공 수송층, 전자 수송성 발광층/정공 수송층, 또는 전자 수송층/정공 수송성 발광층으로 적층된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 10.

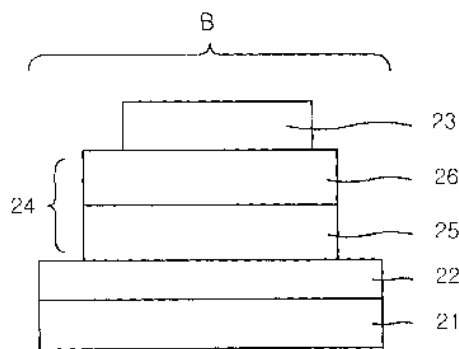
제 8 항에 있어서, 상기 발광층, 전자 수송성 발광층, 또는 정공 수송성 발광층 중의 하나가, 상기 화학식 1의 화합물을 단독으로 포함하거나 또는 호스트 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 50 중량부의 상기 화학식 1의 화합물을 도판트로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전기 발광 소자.

도면

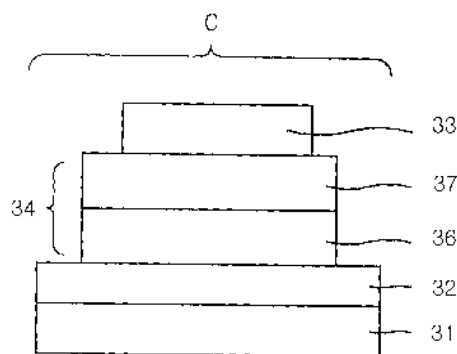
도면1



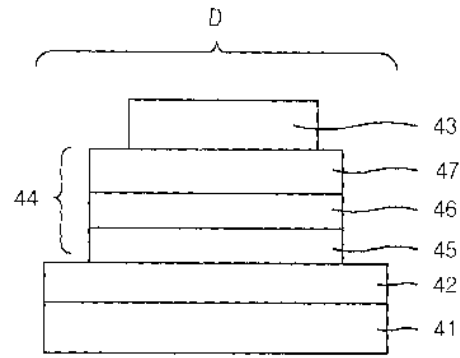
도면2



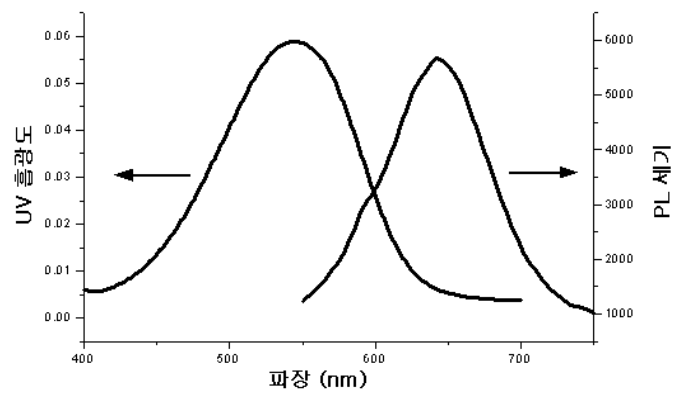
도면3



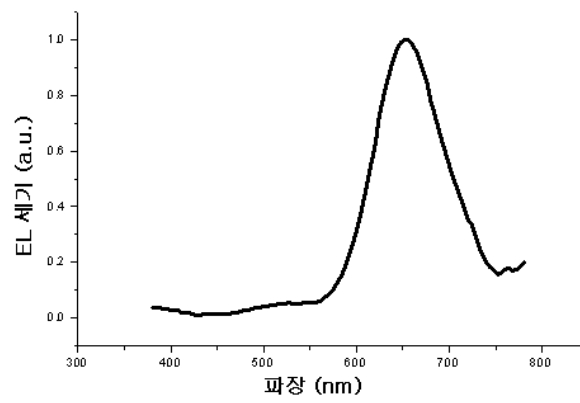
도면4



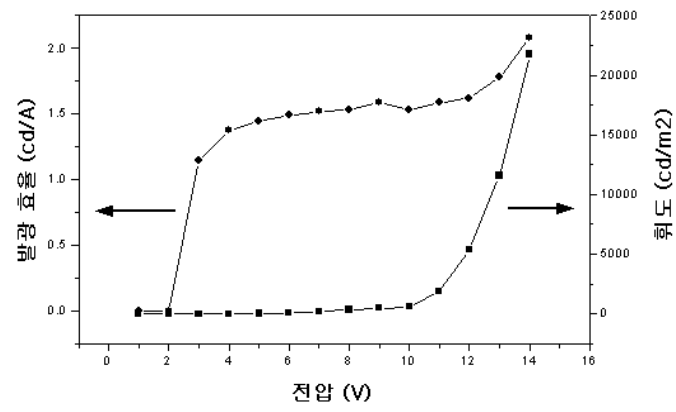
도면5



도면6



도면7



专利名称(译)	发光材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020050072550A	公开(公告)日	2005-07-12
申请号	KR1020040000893	申请日	2004-01-07
[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	E01H5/063		
代理人(译)	HALLA专利和律师事务所 LEE, HAK SOO		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种基于环戊烯酮的发光材料和包含该发光材料的有机电致发光器件，其中所述基于环戊烯酮的发光材料表现出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，并且可以有效地用作电致发光器件的发光材料。 6

