(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0075497
(43) 공개일자 2003년09월26일

(21) 출원번호 10-2002-0014757
(22) 출원일자 2002년03월19일

(71) 출원인 네오뷰코오롱 주식회사
경기도 광주군 실촌면 건업리 557-6

(72) 발명자 김기석
경기도수원시팔달구영통동청명마을956-2대우APT306-1404

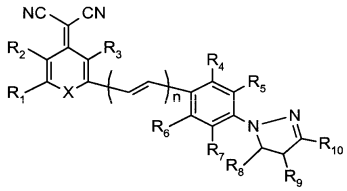
(74) 대리인 이상헌

심사청구 : 있음

(54) 적색 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

요약

본 발명은 고품위의 적색을 나타내며 안정성과 내열성이 높은 유기 발광화합물에 관한 것으로서, 하기 화학식의 구조를 가지는 발광화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극; 낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및 상기 화학식의 구조를 가지는 발광화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.



상기 식에서, X 은 C, O, S, SO_2 또는 N이고, R_1 내지 R_{10} 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴(aryl)기 또는 헤테로아릴(heteroaryl)기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 6의 헤테로사이클릭기 또는 탄소수 4 내지 24의 접합 고리(fused ring)기이고, n=1, 2 또는 3일 수 있다.

대표도

도 1

색인어

DCM, 적색 유기 발광화합물, 유기 전계발광 소자, 내열성, 안정성

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적색 유기 발광화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 내열성이 높고, 다양한 파장의 적색 발광을 하며, 유기 전계발광 소자의 발광층으로 사용할 수 있는 적색 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자(Organic Electroluminescent device; OELD)에 관한 것이다.

일반적으로 EL이라고 불리는 전계발광 소자(Electroluminescent device)는 액정표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 등과 함께 대표적인 평판 표시장치 중의 하나로서, LCD에서와 같은 백라이트가 필요 없고, 응답 속도가 빠를 뿐만 아니라, 또 자발 발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수한 장점이 있다. 특히, 유기 전계발광 소자는 일함수가 큰 ITO 등의 투명전극 및 일함수가 작은 Mg 등의 전극 사이에 강한 발광을 나타내는 유기 발광층을 형성하고, 상기 전극에 전압을 인가하여 각 전극에서 생성된 정공 및 전자가 유기 발광층에서 결합할 때, 유기 발광층이 빛을 발생시키는 성질을 이용한 것으로서, 박막 및 구부릴 수 있는 형태로의 소자 제작이 가능하고, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이할 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고, 이론적으로 가시 영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다.

상기 유기 발광층을 형성할 수 있는 물질로는 발광성을 가지는 전도성, 비전도성 또는 반도체성의 유기 단분자, 올리고머, 또는 고분자가 사용될 수 있으며, 발광성을 가진 유기 단분자로는 다수의 벤젠링이 결합된 공액(conjugated) 유기 호스트(host) 물질과 공액 유기 활성화제가 알려져 있다. 상기 유기 호스트 물질의 전형적인 예로는 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 펜안트렌(phenanthrene), 파이렌(pyrene), 벤조파이렌(benzopyrene), 크리센(chrisene), 피센(picene), 카바졸(carbazole), 플로렌(fluorene), 바이페닐(biphenyl), 터페닐(terphenyl), 쿼터페닐(qurterphenyl), 트리페닐렌옥사이드(triphenylene oxide), 디할로바이페닐(dihalobiphenyl), 트랜스스틸벤(transstilbene), 1,4-디페닐부타디엔(diphenyl butadiene) 등이 있고, 상기 활성화제로는 안트라센, 테트라센, 펜타센 등이 알려져 있다. 그러나 이와 같은 전형적인 발광 유기 단분자를 사용하여 형성한 발광층은 그 두께가 1㎛이상으로, 발광층의 저항이 크고, 구동 전압이 높은 단점이 있다. 따라서 발광층의 두께를 줄여 발광층의 저항 및 구동전압을 낮출 수 있는 여러 종류의 유기 단분자가 개발되고 있으며, 또한 충분한 전자, 정공 이동성 및 발광성을 가지는 호스트 물질과 다양한 색조를 나타내는 도판트를 혼합하여 게스트-호스트(guest-host) 도핑 시스템을 형성함으로써, 발광 효율 및 내구성을 향상시킨 칼라 발광층도 개발되고 있다.

이와 같은 유기 발광화합물로서 초록색 영역(550nm)에서 빛을 발하는 물질로는 알루미나퀴논(Alq3: aluminum-tris(8-hydroxyquinolinate), 미국특허 제4,539,507호 및 제5,150,006호 참조), BeBq2 (10-benzo[h]quinolinol- beryllium complex. Chemistry Letters(1993), 905-906 참조), Almq (tris(4-methyl-8-quinolinolate)aluminum), Zn(BTZ) $_2$, Zn(NBTZ) $_2$, An(Oc-BTAZ) $_2$ (Jpn, J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996), 1339-1341) 등이 알려져 있고, 청색 영역(460nm)에서 빛을 발하는 물질로는 ZnPBOX (Chemistry Letters(1994), 1741-1742), Balq (Bis(2-methyl-8-quinolinolato)(para-phenyl-phenolato)aluminum) 등의 유기 금속 착체 화합물, 스티릴아릴렌(styrylarylene)계 유도체인 DPVBi (1,4-bis (2,2-diphenyl- vinyl)biphenyl) 및 BczVBi (4,4'-Bis((2-carbazole)vinylene)biphenyl) 등이 알려져 있다.

또한, 적색 영역(590nm)에서 빛을 발하는 물질로는 대표적으로 4-(디사이노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran: DCM)이 사용되고 있으며, 기타 미국특허 제3,852,683호, 제3,986,140호, 제4,012,376호, 제4,146,707호, 제4,769,292호, 제5,018,160호, 제5,294,869호, 제5,409,783호, 제5,492,942호, 제5,908,581호, 제5,935,720호, C. H. Chen and C. W. Tang, 'Design and Synthesis of Red Dopants for Electroluminescence' (Chemistry of Functional Dyes, Vol.2, pp.536-543 (1993)), C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, 'Electroluminescence of Doped Organic Thin Films'(Journal of Applied Physics, Vol.65, pp.3610-3616 (1989)), Junsheng YU, Zhijian CHEN, Seizo MIYATA, 'Red-light-emitting organic electroluminescent devices with bisanil dye as emitter' (Jpn. J. Appl. phys. Vol. 40 (2001) pp. 3201-3205) 등에 다양한 구조를 가지는 DCM 화합물 등의 적색 발광화합물이 개시되어 있다. 이와 같은

종래의 DCM 계열 적색 발광화합물은 주로 알킬기와 같은 치환기를 질소에 치환한 것으로서, 이들은 내열성이 낮아 이들을 이용한 유기 전계발광소자의 수명이 짧은 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 종래에 알려진 바 없는 신규한 구조를 가지는 적색 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

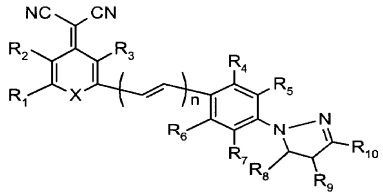
본 발명의 다른 목적은 내열성이 우수하고 안정할 뿐만 아니라, 다양한 파장의 적색 발광을 하는 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 유기발광층의 적색 호스트 물질 또는 적색 도판트로 사용될 수 있는 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가지는 적색 유기 발광화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극; 낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및 상기 화학식 1의 구조를 가지는 적색 유기 발광화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

[화학식 1]

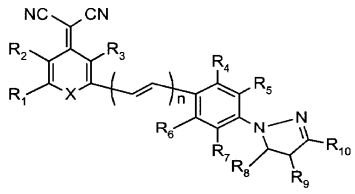


상기 식에서, X 은 C, O, S, SO_2 또는 N이고, R_1 내지 R_{10} 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴(aryl)기 또는 헤테로아릴(heteroaryl)기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 6의 헤테로사이클릭기 또는 탄소수 4 내지 24의 접합 고리(fused ring)기이고, n=1, 2 또는 3일 수 있다.

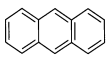
이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 화합물로서 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

화학식 1



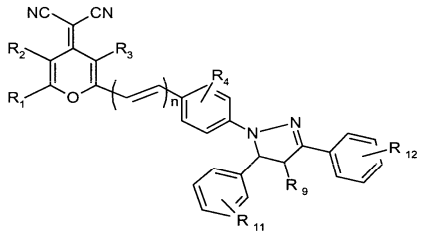
상기 식에서, X 은 C, O, S, SO_2 또는 N이고, R_1 내지 R_{10} 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴(aryl)기 또는 헤테로아릴(heteroaryl)기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 6의 헤테로사이클릭기 또는 탄소수 4 내지 24의 접합 고 리(fused ring)기이고, n=1, 2 또는 3일 수 있다. 상기 접합고리(

fused ring)기는 링 화합물이 서로 접합되어 생성된 기로서, 이와 같은 접합고리기의 비한정적인 예로는  ,  ,  ,  ,  등 벤젠링이 2개 이상 접합된 화합물을 예시할 수 있다.

또한 상기 R_1 내지 R_{10} 는 바람직하게는 이소프로필 또는 t-부틸기이며, 또한 서로 결합하여, 상기 화학식 1의 구조를 이루는 벤젠링 또는 피라졸린(pyrazoline)링과 함께 공액(conjugate) 접합된 접합 고리기를 형성할 수도 있다. 상기 R_1 내지 R_{10} 에 치환되는 치환체로는 탄소수 1-5의 저급알킬기, 할로겐기 등을 예시할 수 있다.

본 발명에 따른 더욱 바람직한 적색 유기발광화합물은 하기 화학식 2의 구조를 가진다.

화학식 2

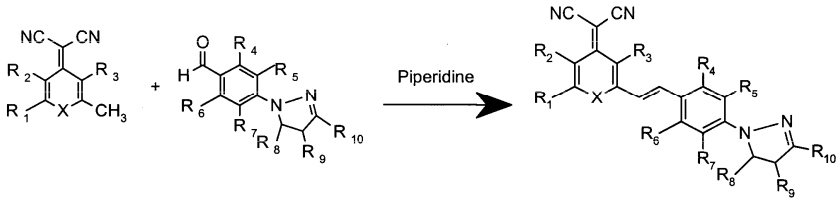


상기 화학식 2에서, R_{11} 과 R_{12} 는 R_1 내지 R_{10} 에서 정의한 바와 같고, n=1, 2 또는 3일 수 있다.

상기 유기 발광화합물은 특히 도우너(donor)를 형성하는 피라졸린(pyrazoline)기의 치환체에 따라서 오렌지에서 적색까지 색상을 다양하게 발광할 수 있으며, 유기 전계발광 소자에서 적색 발광 호스트물질 또는 도판트로 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 유기 발광화합물은 공지된 다양한 유기합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 그 제조방법을 특히 제한하지 않으나, 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 알코올 용매 내에서 치환되거나 치환되지 않은 2-(2-메틸-피란-4-일리덴)-말로노니트릴과 치환되거나 치환되지 않은 4-(4,5-디히드로-피라졸-1-일)-벤즈알데히드를 피페리딘 등의 염기 존재 하에서 반응시켜 고체 생성물을 얻고, 얻어진 고체를 여과, 재결정 또는 컬럼크로마토그래피법으로 분리하여 순수한 최종 목적물을 수득할 수 있다.

반응식 1



도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 구성 단면도를 나타낸 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 유기 전계 발광소자는 기판(10)상부에 높은 일함수를 갖는 제1 전극(12)이 정공 주입층(hole injection, 애노드)으로서 형성되어 있고, 상기 제1 전극(12) 상부에는 본 발명에 따른 유기 발광화합물을 포함하는 적어도 하나의 발광층(14)이 형성되어 있다. 또한 상기 발광층(14)은 본 발명에 따른 유기 발광화합물과 함께 통상의 유기 발광화합물, 형광염료(fluorescent dye) 및/또는 도판트(dopant)를 더욱 포함할 수도 있으며, 본 발명의 화합물이 통상의 Alq3와 같은 호스트 물질과 함께 도판트로 사용되는 경우에는, 상기 도판트의 함량은 5 내지 50중량%인 것이 바람직하다. 상기 발광층(14)의 상부에는 낮은 일함수를 가지는 제2 전극(16)이 전자 주입층(electron injection, 캐쏘오드)으로서 상기 제1 전극(12)에 대향되도록 형성되어 있다. 이와 같은 유기 전계발광 소자의 제1 및 제2 전극(12, 16)에 전압을 인가하면, 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 생성된 정공 및 전자가 발광층(14)으로 주입되고, 발광층(14)의 분자 구조 내에서 전자와 정공이 결합하면서 빛을 발산하게 되며, 발산된 빛은 투명한 재질로 이루어진 제1 전극(12) 및 기판(10)을 통

과하여 화상을 표시한다.

상기 유기 전계발광 소자의 기판(10)은 전기적으로 절연성이고, 특히 제1 전극(12) 방향으로 발광하는 소자를 제작할 경우에는 투명한 물질로 이루어져야 하며, 바람직하게는 유리 또는 투명 플라스틱 필름으로 이루어진다. 상기 제1 전극(12)은 정공 주입층(hole injection, 애노드)의 기능을 하고, 비한정적으로 높은 일함수를 가지는 인듐틴옥사이드(Indium Tin Oxide; ITO), 폴리아닐린, 은(Ag) 등으로 이루어질 수 있으며, 상기 제2 전극(16)은 전자 주입층(electron injection, , 캐쏘오드)의 기능을 하고, 낮은 일함수를 가지는 Al, Mg, Ca 또는 LiAl, Mg-Ag 등의 금속합금 등으로 이루어질 수 있다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기 전계발광 소자의 구성 단면도로서, 도 2에 도시된 유기 전계발광 소자는 제1 및 제2 전극(12, 16)에서 각각 생성된 정공과 전자가 발광층(14)으로 용이하게 주입되도록, 제1 및 제2 전극(12, 16)과 발광층(14)의 사이에 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)이 더욱 형성되어 있는 것이 도 1에 도시된 유기 전계발광 소자와 상이한 점이다. 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22)은 정공 주입 전극(12)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하는 기능, 정공을 안정하게 수송하는 기능 및 전자를 막는 기능을 하는 것으로서, 상기 정공 주입층(21)은 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물, 예를 들면 m-MTDATA(4,4',4'-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민)로 이루어질 수 있고, 상기 정공 수송층(22)은 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체, α-NPD(N,N'-디페닐-N,N'-비스(α-나프틸)-[1,1'-바이페닐]4,4'-디아민) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상적인 아민 유도체를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 전자 주입 및 수송층(25, 26)은 전자 주입 전극(16)으로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능, 전자를 안정하게 수송하는 기능 및 정공을 막을 수 있는 기능을 하는 것으로서, 비한정적으로 키놀린 유도체, 예를 들면 트리스(8-키놀리노레이트)알루미늄 (알루미나퀴논, Alq3), 5-(4-비페닐일)-3-(t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ) 등으로 형성 할 수 있다. 이들 층은 발광층(14)에 주입되는 정공과 전자를 증대, 감금 및 결합시키고, 발광효율을 개선하는 기능을 한다. 상기 발광층(14), 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및 전자 주입 및 수송층(25, 26)의 두께는 특별히 제한되는 것이 아니고, 형성 방법에 따라서도 다르지만 통상 5 내지 1000nm, 바람직하게는 10 내지 500nm정도의 두께를 가진다.

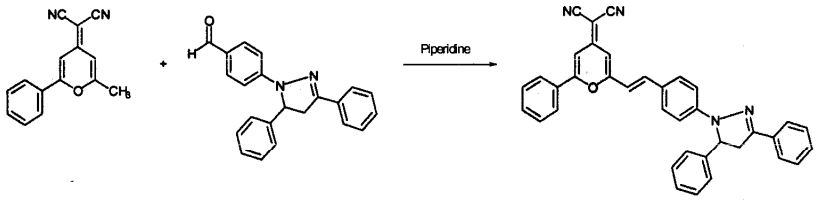
본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 상기 정공 주입 및 수송층(21, 22) 및/또는 전자 주입 및 수송층(25, 26)에 포함될 수도 있으며, 상기 유기층들은 유기 전계발광 소자의 제작에 통상적으로 사용되는 진공 증착법이나 스핀 코팅법 등에 의하여 형성될 수 있다. 본 발명의 유기 발광화합물은 도 1 또는 도 2에 도시된 구조의 유기 전계발광 소자 뿐 만 아니라, 정공-전자 결합에 의한 발광 현상을 나타내는 다양한 구조의 유기 전계발광 소자에 적용될 수 있음은 물론이다.

다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1] 2-(2-{2-[4-(3,5-디페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-페닐]-비닐}-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로노니트릴(2-(2-{2-[4-(3,5-Diphenyl-4,5-dihydro- pyrazol-1-yl)-phenyl]-vinyl}-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile)의 합성

하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 2-(2-메틸-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-Methyl-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile) 0.4g(1.7 mmol)과 4-(3,5-디페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-벤즈알데히드 {4-(3,5-Diphenyl-4,5- dihydro-pyrazol-1-yl)-benzaldehyde} 0.55g(1.7 mmol)를 에탄올 40ml에 투입하고, 피페리딘(piperidine) 0.17g(2.0 mmol)을 첨가한 다음, 75℃에서 10시간 동안 가열하였다.

반응식 2



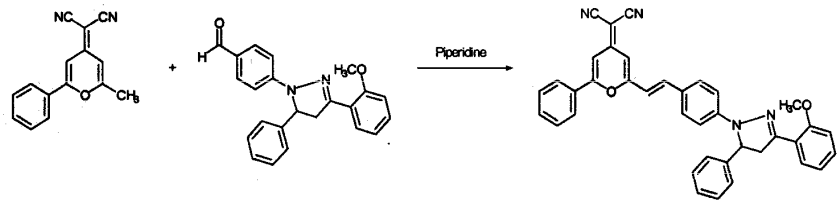
반응액을 냉각한 후, 침전된 적색고체를 여과하고, 에탄올로 재결정하여, 목적화합물 0.8g(수율 86%)을 얻었다.

[실시예 2] 2-[2-(2-{4-[3-(2-메톡시-페닐)-5-페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일]-페닐}-비닐)-6-페닐-피란-4-일리덴]-말로니니트릴 (2-[2-(2-{4-[3- (2-Methoxy -phenyl)-5-phenyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl]-phen

yl}-vinyl)-6-phenyl-pyran-4-ylidene]-malononitrile)의 합성

하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 2-(2-메틸-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로 노니트릴(2-(2-Methyl-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile) 0.197g(0.84 mmol)과 4-[3-(2-메톡시-페닐)-5-페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일]-벤즈알데히드(4-[3-(2-Methoxy-phenyl)-5-phenyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl]-benzaldehyde 0.30g(0.84 mmol)를 알콜(에탄올) 20ml에 넣고 피페리딘 0.10g(1.2 mmol)을 첨가한 다음, 75℃에서 10시간 동안 가열하였다.

반응식 3

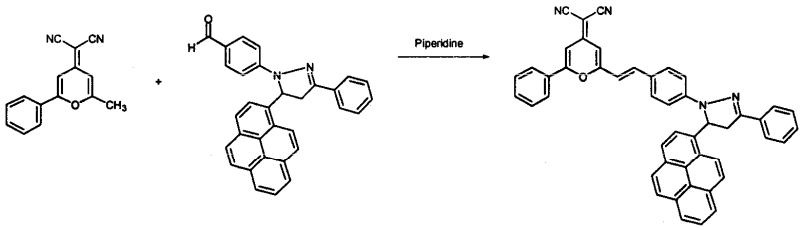


반응액을 냉각한 후, 침전된 적색고체를 여과하고, 클로로포름-메탄올로 재결정하여, 목적화합물 0.4g(수율 83%)을 얻었다.

[실시예 3] 2-(2-페닐-6-{2-[4-(3-페닐-5-피렌-1-일-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-페닐]-비닐}-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-Phenyl-6-{2-[4-(3-phenyl -5-pyren-1-yl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-phenyl]-vinyl}-pyran-4-ylidene)-malononitrile의 합성

하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이, 2-(2-메틸-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-methyl-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile) 0.5g(2.13 mmol)과 4-(3-페닐-5-피렌-1-일-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-벤즈알데히드 (4-(3-phenyl- 5-pyren-1-yl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-benzaldehyde 0.961g(2.13 mmol)를 에탄올 50ml에 넣고 피페리딘 0.27g(3.2 mmol)을 첨가한 다음, 75℃에서 10시간 가열하였다.

반응식 4

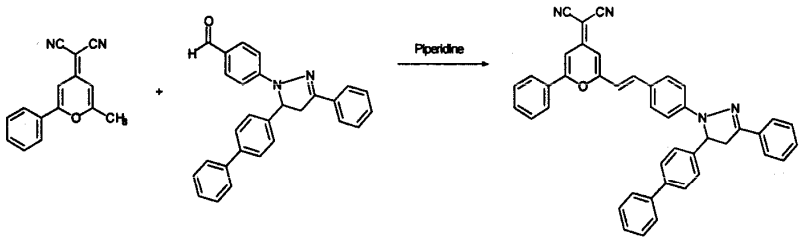


반응액을 냉각한 후, 침전된 적색고체를 여과하고, 클로로포름-메탄올로 재결정하여, 목적화합물 0.72g(수율 50%)을 얻었다.

[실시예 4] 2-(2-{2-[4-(5-비페닐-4-일-3-페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-페닐]-비닐}-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-{2-[4-(5-Biphenyl-4-yl-3 -phenyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-phenyl]-vinyl}-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile)의 합성

하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이, 2-(2-메틸-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-Methyl-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile) 0.27g(1.16 mmol)과 4-(5-비페닐-4-일-3-페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-벤즈알데히드 (4- (5-Biphenyl-4-yl-3-phenyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-benzaldehyde) 0.47g(1.16 mmol)를 에탄올 20ml에 투입하고, 피페리딘 0.15g(1.74 mmol)을 첨가한 다음, 75℃에서 10시간 동안 가열하였다.

반응식 5

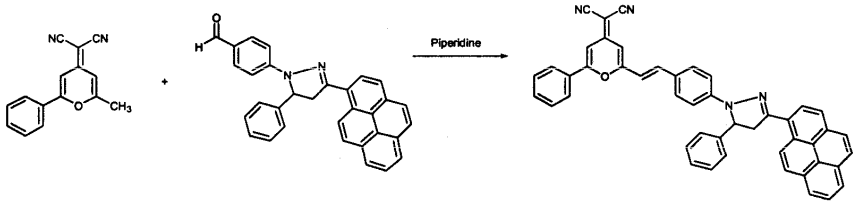


반응액을 냉각한 후, 침전된 적색고체를 여과하고, 메탄올로 재결정하여, 목적화합물 0.65g(수율 90%)을 얻었다.

[실시예 5] 2-(2-페닐-6-{2-[4-(5-페닐-3-피렌-1-일-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-페닐]-비닐}-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-Phenyl-6-{2-[4-(5-phenyl -3-pyren-1-yl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-phenyl]-vinyl}-pyran-4-ylidene)-malononitrile)의 합성

하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이, 2-(2-메틸-6-페닐-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-Methyl-6-phenyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile) 0.24g(1.0 mmol)과 4-(5-페닐-3-피렌-1-일-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-벤즈알데히드 (4-(5-Phenyl -3-pyren-1-yl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-benzaldehyde) 0.46g(1.0 mmol) 를 에탄올 20ml에 투입하고, 피페리딘 0.13g(1.53 mmol)을 첨가한 다음, 75℃에서 10시간 동안 가열하였다.

반응식 6

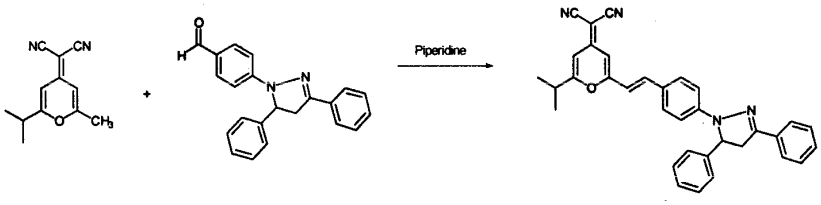


반응액을 냉각한 후, 침전된 적색고체를 여과하고, 클로로포름으로 재결정하여, 목적화합물 0.52g(수율 75%)을 얻었다.

[실시예 6] 2-(2-{2-[4-(3,5-디페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-페닐]-비닐}-6-이소프로필-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-{2-[4-(3,5-Diphenyl-4,5- dihydro-pyrazol-1-yl)-phenyl]-vinyl}-6-isopropyl-pyran-4-ylidene)-malon)의 합성

하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이, 2-(2-이소프로필-6-메틸-피란-4-일리덴)-말로노니트릴 (2-(2-Isopropyl-6-methyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile) 0.5g (2.5mmol)과 4-(3,5-디페닐-4,5-디히드로-피라졸-1-일)-벤즈알데히드 (4-(3,5- Diphenyl-4,5-dihydro-pyrazol-1-yl)-benzaldehyde) 0.815g(2.5 mmol)를 에탄올 20ml에 넣고, 피페리딘 0.32g(3.75 mmol)을 첨가한 다음, 75℃에서 10시간 동 안 가열하였다.

반응식 7



반응액을 냉각한 후, 침전된 적색고체를 여과하고, 칼럼크로마토그래피법으로 정제하여, 목적화합물 0.6g(수율 50%)을 얻었다.

[실시예 7 내지 11]

인듐틴옥사이드(ITO)가 코팅된 유리기판을 초음파 세정하고, 다시 탈이온수로 세정한 후, 톨루엔 기체로 탈지하고 건조하였다. 다음으로, 상기 ITO 전극 상부에 m-MTDATA를 300Å두께로 진공 증착하여 정공주입층을 형성하고, 상기 정공 주입층 상부에 α-NPD을 200Å 두께로 진공 증착하여 정공 수송층을 형성하였다. 상기 정공 수송층의 상부에 실시예 1 5 에서 합성한 적색발광화합물을 호스트물질로 650Å 두께로 증착하거나, 또는 도판트로서 실시예 1 5 에서 합성한 유기 발광화합물 5 50 중량%와 호스트물질로서 Alq3의 혼합물을 650Å 두께로 공증착하여 유기 발광층을 형성한 다음, 상기 유기 발광층의 상부에 50Å의 두께로 TAZ를 진공 증착하여 전자수송층을 형성하였고, 상기 전자수송층 상부에 5Å의 두께로 LiF를 진공증착하여 전자주입층을 형성하였다. 끝으로, 상기 전자주입층의 상부에 Al을 2000Å두께로 증착하여 음극을 형성함으로서 유기 전계발광 소자를 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 6에서 제조한 유기 발광화합물의 녹는점(Tm), 유리전이온도(Tg) 및 디클로로에탄(Dichloroethane) 용매를 사용하여 PL(photoluminescence) 데이터를 측정하였으며, 상기 이들 화합물을 이용하여 제조한 유기 전계발광 소자(실시예 7 내지 12)의 최대 휘도 및 색좌표를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	용액 PL (Dichloroethane)	Tm / Tg	최대휘도 (cd/m ^{2})	색좌표 (x / y)	도핑비
실시예 1	640 nm	312 ℃ / -	873 / 14V	0.69 / 0.32	호스트
실시예 2	655 nm	289 ℃/ 124 ℃	1952 / 19.4V	0.62 / 0.40	50%
실시예 3	640 nm	310 ℃ / -	2450 / 19.8V	0.62 / 0.38	10%
실시예 4	645 nm	300 ℃ / -	2450 / 19.8V	0.62 / 0.38	10%
실시예 5	670 nm	326 ℃ / 152 ℃	735 / 15.6V	0.67 / 0.33	호스트
실시예 6	610 nm	225 ℃/-	2223 /18.4V	0.51 / 0.49	10%

상기 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 융점과 유리전이온도가 높으므로, 이를 이용한 유기 전계발광 소자의 안정성 및 수명을 증대시킬 수 있다. 또한 본 발명에 따른 유기 발광화합물은 고품위의 다양한 적색 발광을 하며, 유기발광층의 호스트 물질 또는 적색 도판트로 사용될 수 있으므로 고품위의 풀칼라(Full Color) 유기 전계발광 소자의 제작에 유용할 뿐만 아니라, 전계 효과 트랜지스터(Field Effect Transistor), 광다이오드(Photodiode), 광전지(Photovoltaic cell, Solar Cell), 유기 레이저(Organic Laser), 레이저 다이오드(Laser Diode) 등의 다양한 분야에 적용할 수 있다.

발명의 효과

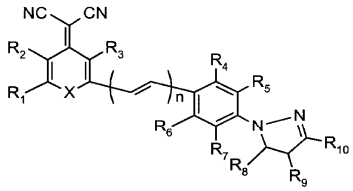
이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 적색 유기 발광화합물은 내열성이 우수하고 안정할 뿐만 아니라, 치환체에 따라 다양한 파장의 적색 발광하므로 고품위의 화상을 나타내며, 장수명의 유기 전계발광 소자의 제작에 특히 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 구조를 가지는 적색 유기 발광화합물.

[화학식 1]

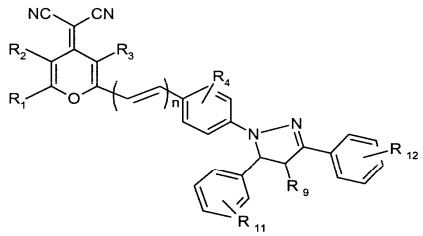


상기 식에서, X 은 C, O, S, SO_2 또는 N이고, R_1 내지 R_{10} 은 서로 같거나 다를 수 있으며, 수소, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 24의 아릴(aryl)기 또는 헤테로아릴(heteroaryl)기, 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 4 내지 6의 헤테로사이클릭기 또는 탄소수 4 내지 24의 접합 고리(fused ring)기이고, n=1, 2 또는 3일 수 있다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 적색 유기발광화합물은 하기 화학식 2의 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R_{11} 과 R_{12} 는 R_1 내지 R_{10} 에서 정의한 바와 같고, n=1, 2 또는 3일 수 있다.

청구항 3.

높은 일함수를 갖는 제1 전극;

낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및

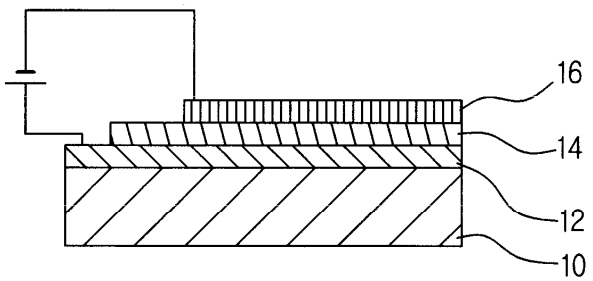
상기 화학식 1의 구조를 가지는 적색 유기 발광화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기화합물층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

청구항 4.

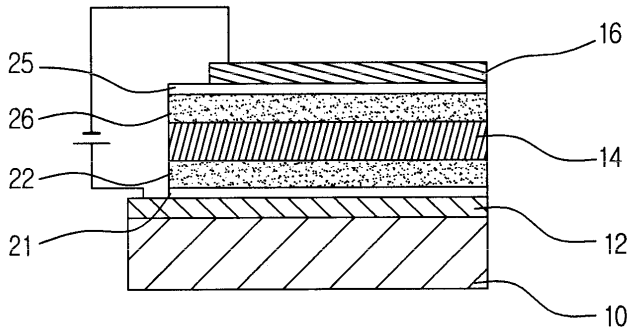
제3항에 있어서, 상기 화학식 1의 구조를 가지는 적색 유기 발광화합물은 유기 발광층의 호스트 또는 도판트로 사용되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	红色有机电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020030075497A	公开(公告)日	2003-09-26
申请号	KR1020020014757	申请日	2002-03-19
[标]申请(专利权)人(译)	娜我比可隆株式会社		
申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	Neoview的隆有限公司		
[标]发明人	KIM KISEOK 김기석		
发明人	김기석		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1025 C09K2211/1044 H01L51/0062 H01L51/0067 H01L51/5012 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	李相HUN		
其他公开文献	KR100480355B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有高稳定性和耐热性的有机发光化合物，表现出高清晰度的红色，提供具有下列化学式结构的发光化合物。此外，本发明提供的有机电致发光器件包括至少一个有机化合物层，其暗示具有第二电极结构的发光化合物和具有低第一电极的化学式：具有高功函数的功函数并位于第一和第二电极。在上式中，X是C，R 1至R 10是O，S，并且SO 2或N是n = 1，并且2或3是氢，取代或非取代的烷基取代碳数1至20，取代或未取代的碳原子数为1至5的烷氧基，取代或未取代的碳原子数为4至24的芳基或杂芳基，以及稠环的奇异性碳原子数4~6的取代或未取代的杂环基或碳原子数4~24的杂环基可以相同，也可以不同。 DCM，红色有机电致发光化合物，有机电致发光器件，耐热性，稳定性。