

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0057769
(43) 공개일자 2005년06월16일

(21) 출원번호 10-2003-0089948
(22) 출원일자 2003년12월11일

(71) 출원인 계광열
경기도 수원시 영통구 매탄2동 한국아파트103동 804호

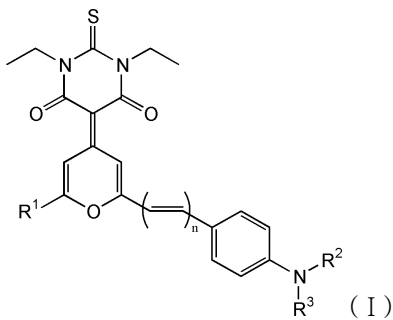
(72) 발명자 계광열
경기도 수원시 영통구 매탄2동 한국아파트103동 804호
한기중
경기도 오산시 오산동 913-16 1층
유용재
서울시 성북구 하월곡 1동 81-353 26/3
김동진
광주광역시 북구 중흥동 350-6
강의수
충청북도 제천시 의림동 꽃누리주택 B동 101호

심사청구 : 있음

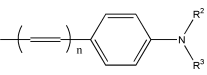
(54) 적색 유기전기발광물질

요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 신규한 적색 형광물질, 이의 제조방법 및 이를 발광물질로 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 의한 적색 형광 물질은 안정성이 우수하고, 이를 발광층에 포함하는 유기전기발광소자는 적색을 주로 나타내며 심적색 영역까지 발현이 가능하다.



상기 식에서 n은 1 내지 2이고,

R¹은 methyl기 또는 전체 분자가 대칭을 이룰 수 있도록  을 나타내며,

R² 및 R³는 서로 같거나 다르게 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

대표도

도 9

색인어

형광물질, 유기전기발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 내지 도 4는 각각 본 발명에 따른 실시예 1내지 4에서 얻은 신규 적색 형광물질의 NMR 스펙트럼을 나타내고,

도 5 내지 도 8은 각각 본 발명에 따른 실시예 1내지 4에서 얻은 신규 적색 형광물질의 크로로포름용액에서의 형광 스펙트럼이고,

도 9는 본 발명의 실시예 5에서 제작한 유기전기발광소자의 구조를 보여주는 도이고,

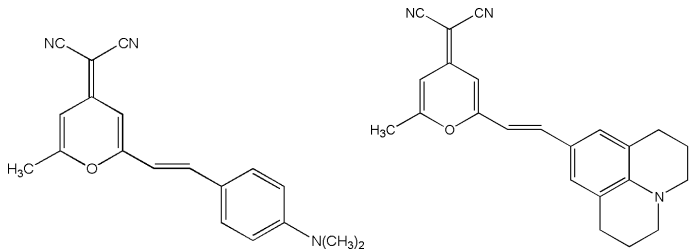
도 10은 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 유기전기발광소자의 전압-휘도 특성곡선이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적색 발광 특성을 갖는 신규한 화합물, 이의 제조방법과 이를 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것이다. 지금까지 유기전기발광소자용 적색형광색소로는 DCM계로 널리 알려진 하기 구조식의 발광 색소들을 사용해왔다.



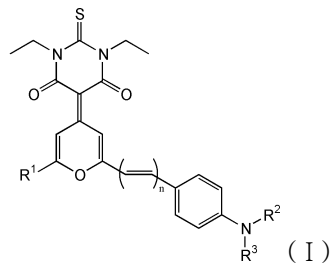
그러나, 종래의 DCM계 색소는 열에 대한 내열성이 낮고 유기전기발광소자의 발광층 도핑물질로 사용 시 주로 오렌지영역에서 발현이 되며, 심적색을 얻기 위해서는 도핑농도를 높여야하는데 그 결과 발광효율이 저하되는 문제점이 지적되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

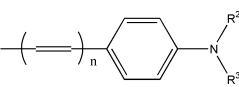
따라서, 본 발명의 목적은 안정성이 우수하면서도 적색영역에서 심적색 까지 발현할 수 있는 적색 형광물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기일반식 (I)의 신규한 적색 형광물질을 제공한다.



상기 식에서 n은 1 내지 2이고,

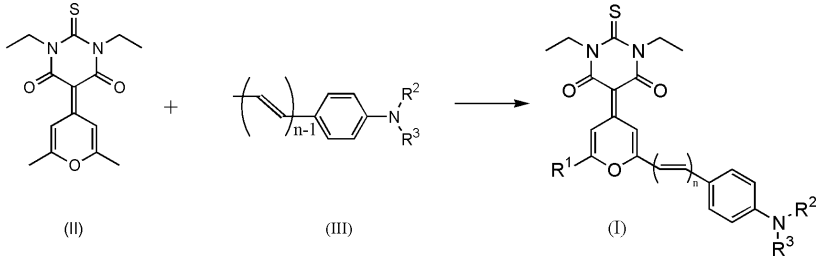
R¹은 methyl기 또는 전체 분자가 대칭을 이룰 수 있도록  을 나타내며,

R² 및 R³는 서로 같거나 다르게 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

또한 본 발명에서는 상기 일반식(I)화합물의 제조방법 및 상기 화합물을 발광층에 포함하는 유기전기발광소자를 제공한다.

이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

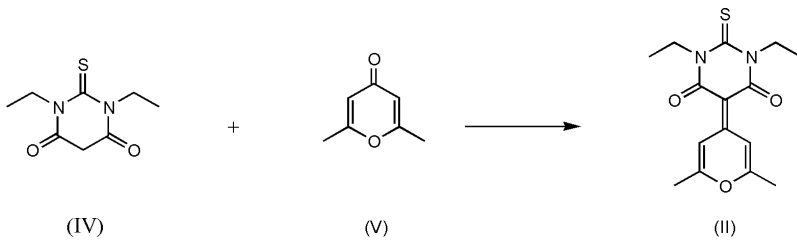
본 발명에 따른 일반식(I)의 신규의 적색 형광물질의 합성과정을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



상기식에서 n, R¹, R², R³는 각각 앞에서 정의한 바와 같다.

구체적으로 상기 일반식(I)의 화합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올과 같은 알코올 용매 중에서 피페리딘과 같은 아민 화합물의 존재하에 일반식 (II)의 티오바비트릭에시드가 치환된 피란 유도체 화합물과 일반식 (III)의 알데히드 유도체 화합물을 반응시킴으로써 합성하거나, 무수초산을 용매로 인산 존재하에 가열 반응하여 합성할 수도 있다. 상기의 반응은 섭씨 5도 내외의 저온 내지 용매가 끓는 온도에서 대략 동몰량의 반응물을 이용하여 합성할 수 있다.

출발물질로 사용된 상기 일반식 (II)의 피란 화합물은 하기 일반식 (IV)의 티오바비트릭에시드 유도체와 하기 일반식 (V)의 피란 유도체로부터 합성할 수 있다.



일반식 (IV)의 화합물과 일반식(V)의 화합물을 동몰량 사용하여 탈수 반응을 정방향 쪽으로 진행 시킬 수 있는 무수초산에서 환류 시키면 높은 수율로 일반식 (II)의 화합물을 합성 가능하다.

본 발명의 상기 일반식 (I)의 화합물을 포함하는 유기전기 발광 소자는 ITO유리기판위에 정공 수송층, 본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 도판트로 함유하고 있는 발광층 및 전자수송층을 통상의 방법으로 차례로 적층하고 난 후, 음극용 금속 전극을 적층하여 얻을 수 있다. 본 발명의 일반식 (I)의 화합물은 발광층에 적색 또는 심적색 발광 도핑물질로 사용된다.

유기전기발광소자의 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 스프인코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식코팅 또는 진공증착법에 의해 증착 시킬 수 있으며, 금속 전극은 진공증착에 의해 코팅할 수 있다.

정공수송층 및 전자수송층의 형성에 사용되는 물질은 공지된 임의의 것일 수 있으며 음극용 금속전극의 예로는 마그네슘, 은, 칼슘, 알루미늄, 리튬 및 이들의 합금이 사용될 수 있다.

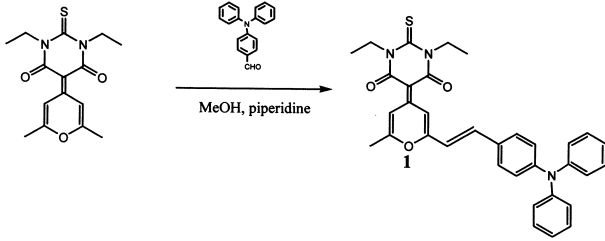
본 발명에 따르는 신규의 적색 형광물질은 안정성이 우수하며, 발광층에 이를 포함하는 유기전기발광소자는 발광 색상이 적색에서 심적색 영역까지 발현된다.

이하 실시예에 의거 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 실시예에 제시된 방법에 국한되는 것은 아니다.

제조예 : 일반식 (II)의 피란 유도체 화합물의 제조

2,6-Dimethyl-r-pyrone 0.40g(3.2 mmole)과 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid 0.64g(3.2 mmmole)을 무수초산 40 mL에 넣고 온도를 올려 12시간 환류시킨다. 실온으로 냉각하여 과량의 물을 투입하여 고체를 생성시키고 여과, 세척, 건조하여 연노란색 고체 화합물을 얻는다(0.76g, 77.5%).

실시예 1: 화합물 1 합성



앞에서 합성한 피란 유도체 306.4 mg(1.0 mmole) 과 N,N-diphenylbenzaldehyde 273.3 mg(1.0 mmole)을 메탄올 40 mL에 투입하고 교반하면서 5°C로 냉각시킨다. 5°C에서 피페리딘 0.12 mL(1.2 mmole)를 투입하고 그 온도에서 16시간 교반한다.

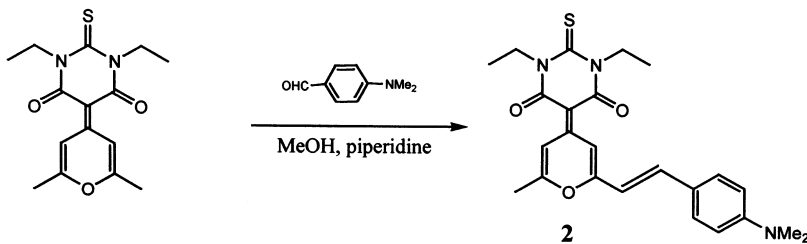
용매를 감압제거하고 silica gel로 column정제하여 적색 형광물질인 화합물 1 을 253 mg얻었다(수율 45.0%).

상기 물질을 클로로포름에 녹여 측정된 형광 스펙트럼은 615nm의 최대형광파장을 나타냈고(적색) 도5에 나타내었다.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 8.9(s, 1H), 8.7(s, 1H), 6.7~7.5(m, 16H), 4.6(q, 4H), 2.5(s, 3H), 1.3(t, 6H).

FT-IR(KBr): 2977, 2927, 1639, 1589, 1529, 1465, 1382, 1282, 1106, 935, 754 cm⁻¹.

실시예 2: 화합물 2 합성



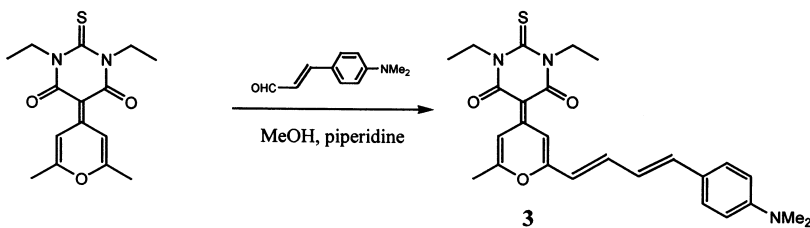
N,N-diphenylbenzaldehyde 대신 N,N-dimethylbenzaldehyde를 149.2 mg사용하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일하게 시행하여 적색의 고체 형태로 화합물 2를 0.20g 얻었다(수율 46.9%).

상기 물질을 클로로포름에 녹여 측정된 형광 스펙트럼은 620nm의 최대형광파장을 나타냈고(적색) 도6에 나타내었다.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 8.9(s, 1H), 8.7(s, 1H), 7.4(m, 3H), 6.6(m, 3H), 4.6(q, 4H), 3.1(s, 3H), 2.5(s, 3H), 1.3(t, 6H)

FT-IR(KBr): 3122, 2979, 2925, 1639, 1610, 1533, 1457, 1382, 1299, 1105, 937 cm⁻¹

실시예 3: 화합물 3 합성



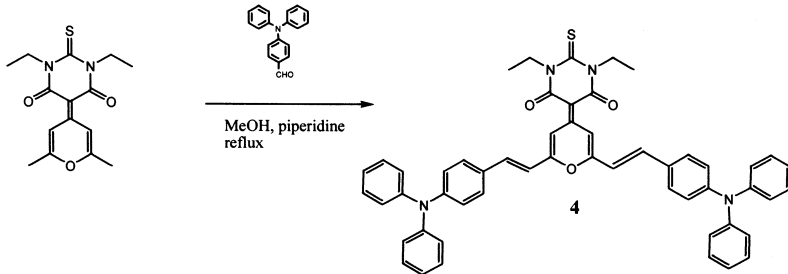
N,N-diphenylbenzaldehyde 대신 4-(dimethylamino)cinnamaldehyde를 175.2 mg사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 시행하여 적색의 고체 형태로 화합물 3 을 0.22g 얻었다(수율 47.5%).

상기 물질을 클로로포름에 녹여 측정된 형광 스펙트럼은 640nm의 최대형광파장을 나타냈고(심적색) 도7에 나타내었다.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 9.6(d, 1H), 8.9(s, 1H), 8.7(s, 1H), 7.4(m, 3H), 6.9(d, 1H), 6.6(d, 2H), 6.3(d, 1H), 4.6(q, 4H), 3.1(s, 3H), 2.5(s, 3H), 1.4(t, 6H)

FT-IR(KBr): 3120, 2979, 2929, 1673, 1591, 1513, 1465, 1382, 1106, 933 cm⁻¹

실시에 4: 화합물 4 합성



5°C에서 반응시키는 대신 메탄올이 끓는 온도에서 반응시키는 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 시행하여 적색 고체 형태로 화합물 4 를 0.12g 얻었다(수율 29.4%).

상기 물질을 클로로포름에 녹여 측정된 형광 스펙트럼은 640nm의 최대형광파장을 나타냈고(심적색) 도8에 나타내었다.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃): δ = 8.9(s, 2H), 6.8~7.6(m, 13H), 6.6(d, 2H), 4.6(q, 4H), 1.3(t, 6H)

FT-IR(KBr): 3038, 2980, 2922, 1631, 1579, 1451, 1374, 1272, 1106, 690 cm⁻¹

실시에 5 : 유기전기발광소자의 제조

실시에 2에서 얻은 화합물 2 를 트리스(8-히드로퀴놀리나토)알루미늄(Alq3)을 호스트 물질로 사용하는 발광층의 도핑 물질로 사용하여, 통상적인 방법에 따라 유기전기발광소자를 제작하였다.

먼저, 유기기판위에 형성된 ITO층 위에 10⁻⁶ 토르의 진공하에 50 nm 두께의 정공수송층으로 α-NPD를 형성시키고, 실시예2에서 얻은 물질이 3% 도핑된 Alq3를 0.3Å/초의 증착속도로 300Å의 두께로 증착시켜 발광층을 형성시켰다. 이 발광층위에 전자수송층으로 Alq3를 200Å의 두께로 형성시킨 다음 음극 금속으로서 알루미늄을 10⁻⁶ 토르의 진공하에 10Å/초 의 속도로 2000Å의 두께로 증착시켜 유기전기발광소자를 제작하였다.

상기 소자의 구조를 도9에 나타내었고 인가전압과 발광휘도 특성곡선을 도10에 나타내었다. 본 발명의 소자는 적색영역에서 안정되게 발광을 하며 , 최대 12,000 cd/m² 이상의 밝기를 나타내는 고휘도의 소자를 구현할 수 있다.

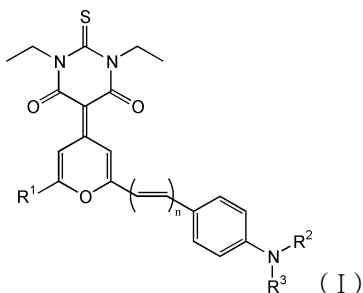
발명의 효과

본 발명의 유기전기발광용 적색 형광색소는 안정성이 우수하고 발광색상이 적색에서 심적색 영역까지 발현될 수 있어 , 유기전기발광소자를 비롯하여 유기광전도체, 태양전지등의 개발에 응용될 수 있다.

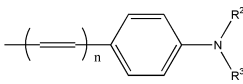
(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (I)의 신규의 적색 형광물질.

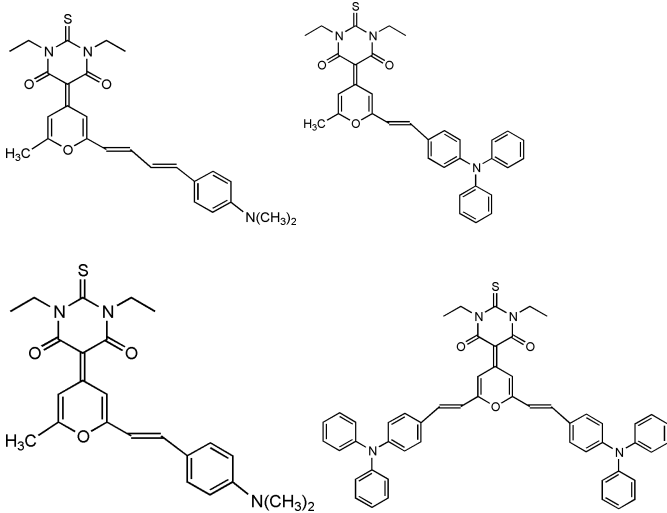


상기 식에서 n은 1 내지 2이고,

R¹은 methyl기 또는 전체 분자가 대칭을 이룰 수 있도록  을 나타내며 ,
R² 및 R³는 서로 같거나 다르게 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

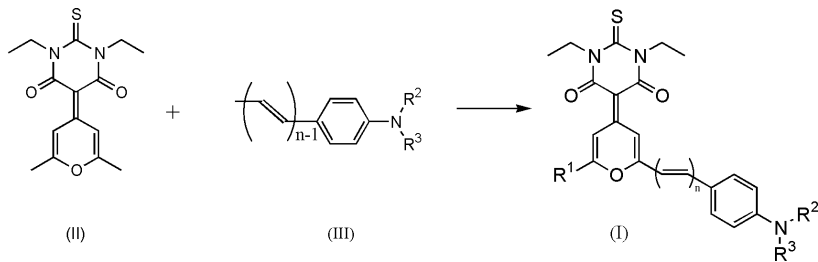
청구항 2.

제1항에 있어서 하기 구조식 중 어느 하나의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 적색 형광물질.



청구항 3.

하기 일반식 (II)의 피란 유도체와 하기 일반식 (III)의 알데히드 유도체를 알콜 용매중에서 염기의 존재하에 반응시키는 것을 포함하는, 제1항에 따른 일반식 (I)의 적색 형광물질 제조방법.



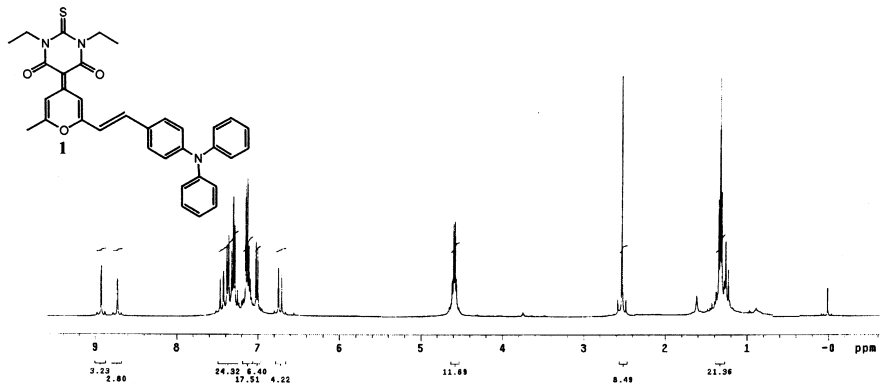
상기식에서 n, R¹, R², R³은 제1항에서 정의한바와 같다.

청구항 4.

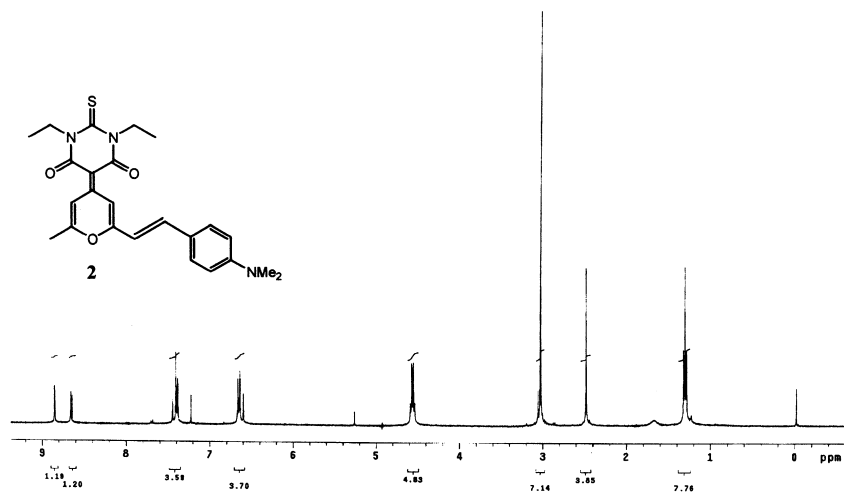
제1항에 따른 적색 형광물질을 포함한 발광층을 갖는 유기전기발광소자.

도면

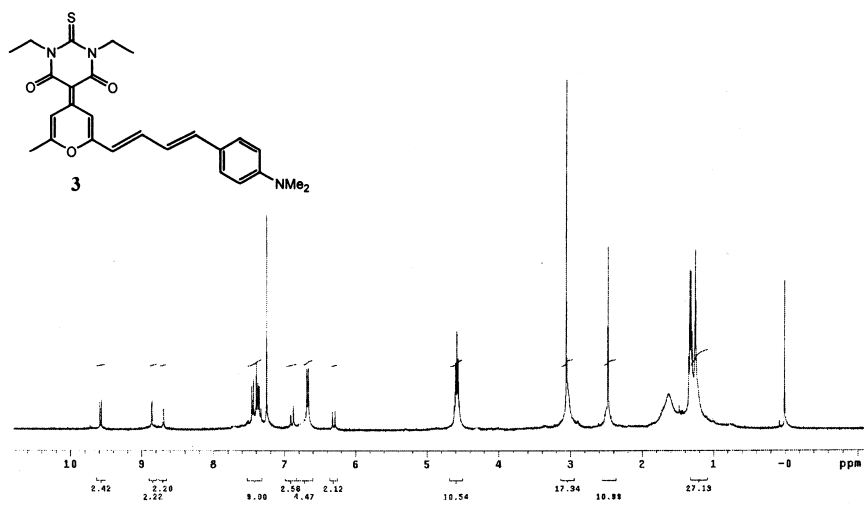
도면1



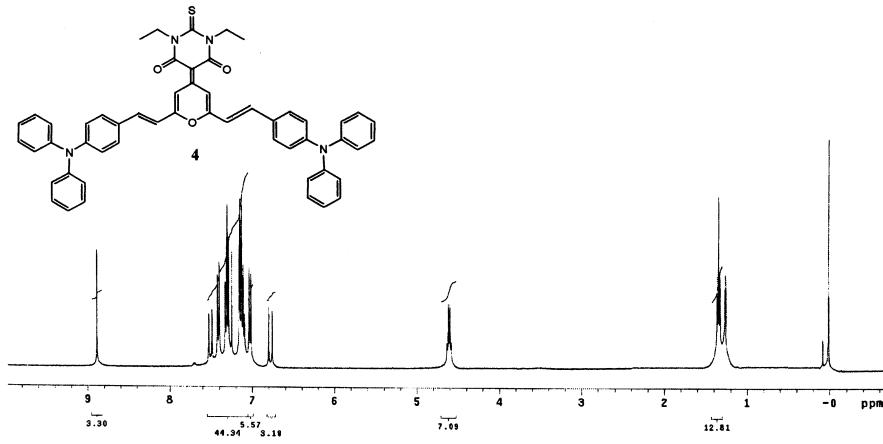
도면2



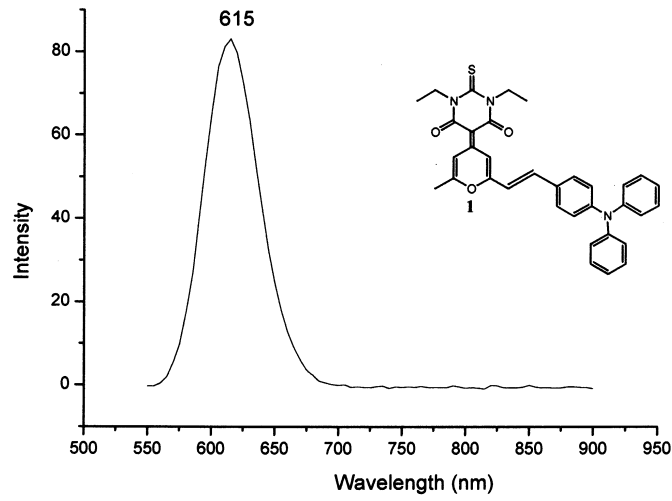
도면3



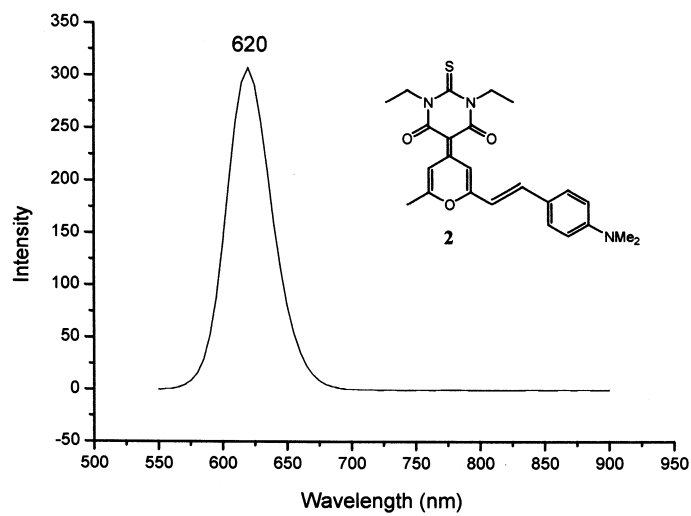
도면4



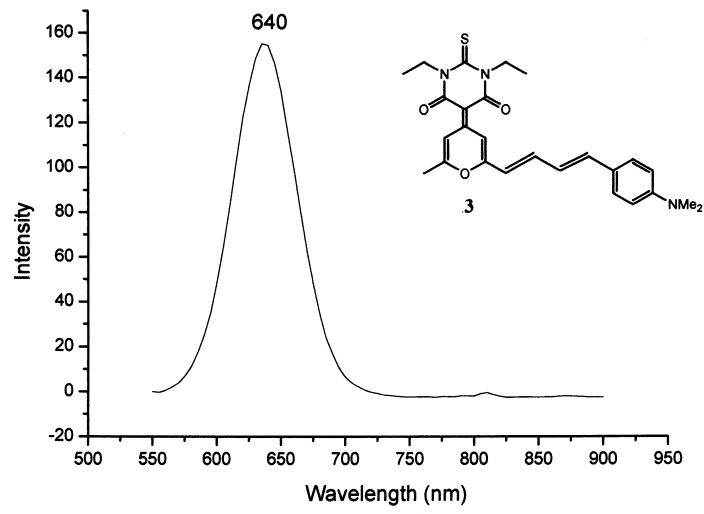
도면5



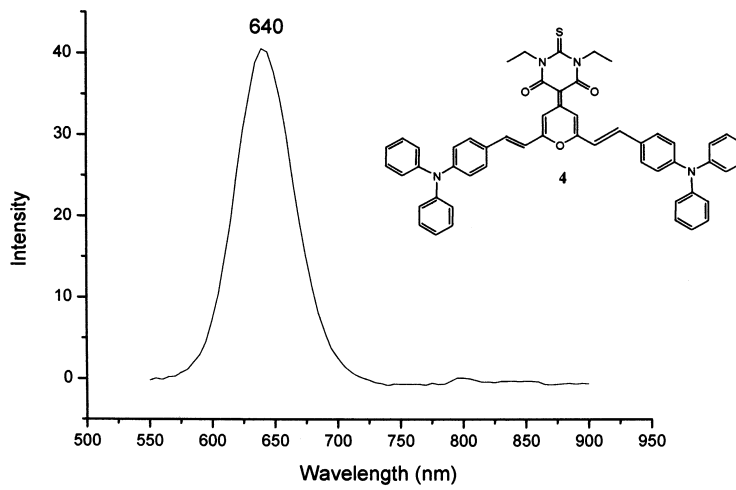
도면6



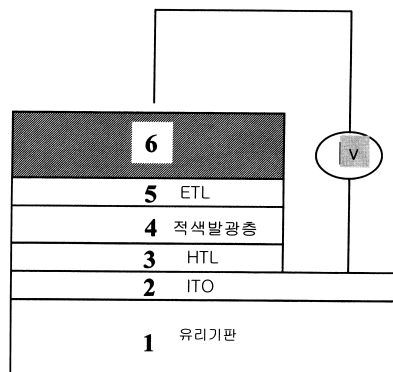
도면7



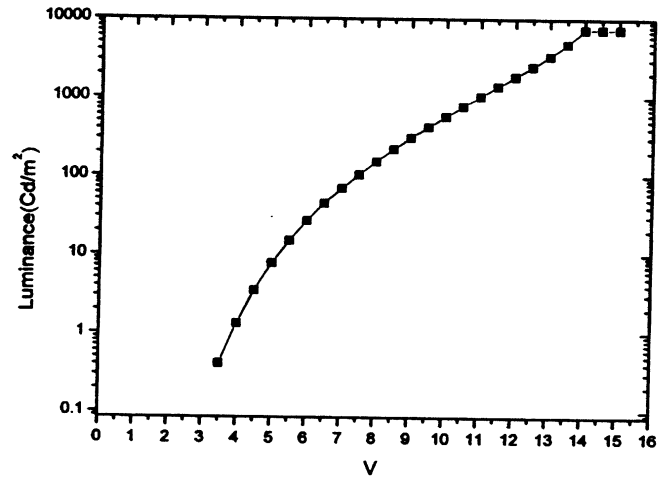
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	红色有机电致发光材料		
公开(公告)号	KR1020050057769A	公开(公告)日	2005-06-16
申请号	KR1020030089948	申请日	2003-12-11
[标]申请(专利权)人(译)	KAY KWANG YOL 在光和热		
申请(专利权)人(译)	在光和热		
当前申请(专利权)人(译)	在光和热		
[标]发明人	KAY KWANG YOL 계광열 HAN KI JONG 한기종 YONG JAE YU 유용재 KIM DONG JIN 김동진 KANG EUI SU 강의수		
发明人	계광열 한기종 유용재 김동진 강의수		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1044 C09K2211/1088 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由下列通式 (I) 表示的新型红色荧光材料，其制备方法，以及包含该荧光材料的有机电致发光器件作为发光材料。根据本发明的红色荧光材料具有优异的稳定性，包括发光层的有机电致发光器件主要显示红色，并且可以在芯区域中表现。(I) 其中n是1到2，R 1和R 2相同或不同，分别表示烷基或芳基，因此甲基或整个分子可以是对称的。9 指数方面 荧光材料，有机电致发光器件 Lt ;;

