

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 10-2005-0043243
(43) 공개일자 2005년05월11일

(21) 출원번호 10-2003-0078074
(22) 출원일자 2003년11월05일

(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) 적색 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광 소자

요약

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

대표도

도 6

명세서

도면의 간단한 설명

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

<도면의 주요부분에 대한 부호 설명>

- 1: 기판 2: 투명전극(양극)
- 3: 금속전극(음극) 4(4a 및 4b): 유기층
- 5: 정공 수송층 6: 전자 수송성 발광층
- 7: 정공 수송성 발광층 8: 전자 수송층
- 9: 정공 수송층 10: 발광층

11: 전자 수송층 A, B, C 및 D: 유기 전계발광 소자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 새로운 적색 발광물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광(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 전계발광 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 전계발광 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-퀴놀리놀레이트)알루미늄(이하 Alq₃로 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 Alq₃를 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 있고, 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.

따라서, 종래의 유기 EL 소자를 풀컬러 디스플레이 장치에 이용하는 경우, 발광효율의 향상, 안정성 개선, 풀컬러화, 구동 방식 및 패널화기술의 개선 등 여러 가지 해결해야 할 문제점을 안고 있고, 그 중에서도 발광색 및 색순도 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.

종래, 색순도가 높은 적색 발광물질로는 유로피움을 중심금속으로 한 유기 금속 착물류가 널리 알려져 있지만(Appl. Phys. Lett., 65 (17), 2124(1994)), 이를 이용한 유기 전계발광 소자는 최고 휘도가 현저히 낮다는 문제점이 있다. 또한, 일본특허공개 제 1999-329731 호는, 특정 디스티릴화합물을 사용한 고휘도의 적색 유기 전계발광 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 Alq₃에 도핑한 적색 유기 EL 소자를 개시하였지만(Appl. Phys. Lett., 78(3), 279(2001)), 색 순도가 기준치에 이르지 못한다는 단점이 있다.

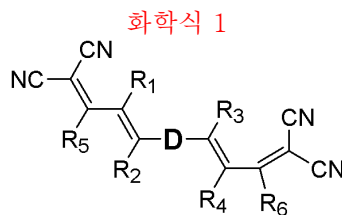
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내는 적색발광 물질 및 이를 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

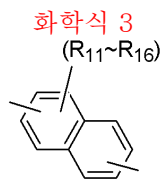
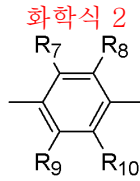
상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

하기 화학식 1로 표시되는 적색 발광물질을 제공한다.



상기 식에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기를 나타내며,

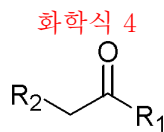
상기 화학식에서 D는 하기 화학식 2 또는 3의 방향족환 또는 두개 이상의 방향족환이다.



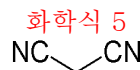
상기 화학식에서 $R_7 \sim R_{16}$ 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 탄소수 0 내지 20의 치환 또는 비치환된 아민기, 또는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기를 나타낸다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

본 발명에 따르면 상기 화학식 1의 화합물은 R_1, R_5 를 포함하고 있는 하기 화학식 4의 케톤과, 하기 화학식 5의 말레오나이트릴을 탈수 축합반응 통하여 케톤의 위치에 두 개의 CN기를 도입한 하기 화학식 6의 중간체를 합성한 후, 얻어진 중간체를 사용하여 D와 R_2, R_3 를 포함하고 있는 하기 화학식 7의 화합물과 탈수 축합 반응을 시킴으로써 제조할 수 있다.



(식중 R_1 및 R_2 는 상기 정의한 바와 같다.)



(식중 R₁ 및 R₂는 상기 정의한 바와 같다.)



(식중 D, R₂ 및 R₃는 상기 정의한 바와 같다.)

상기 반응에서 화학식 4 및 화학식 5의 첫 번째 탈수 축합 반응은 산-염기 촉매로 암모늄 아세테이트 또는 트라이에틸 아민/파라 톨루엔 술포닉산을 0.01 당량에서 2 당량 사용하는 것이 바람직하고, 반응온도는 30 내지 150°C 사이에서 반응시키며, 반응온도는 1 내지 72 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 반응용매는 메탄올, 에탄올, CH₂Cl₂, 아세토니트릴, DMF 등이며, 화학식 6과 화학식 7의 화합물 사이의 두 번째 탈수 축합 반응은, 2차 혹은 3차 아민을 촉매로 사용하여 수행한다. 촉매량은 0.1 당량에서 10 당량이 적당하며, 반응온도는 30 내지 150°C 사이이며, 반응온도는 1 내지 72 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 두 번에 걸친 탈수 축합반응에 사용된 용매는 반응용매는 메탄올, 에탄올, CH₂Cl₂, 아세토니트릴, DMF, 극성 비양자성 용매와 양자성 용매가 모두 가능하며, 이들은 촉매의 종류에 따라 선택될 수 있다. 특히 극성 양자성 용매인 메탄올과 에탄올의 경우에는 암모늄 아세테이트 촉매가 좋은 결과를 나타냈으며, 극성 비양자성 용매인 경우에는 트라이에틸 아민/파라 톨루엔 술포닉산의 촉매가 바람직한 촉매 결과를 보였다.

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

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

상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 약 12개의 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형을 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 알킬치환기가 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, 카르복실기 시아노기, 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소원자수 4 내지 36의 헤테로사이클기, 탄소원자수 6 내지 36의 아릴기로 치환될 수 있다.

상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서, 탄소원자수 6 내지 36개의 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 그룹을 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, 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 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서, 탄소원자수 1 내지 20개의 헤테로알킬기는 탄소, 수소 및 1개 이상의 헤테로원자를 함유하는 시클릭, 분지형 또는 직쇄형을 의미하며, 상기 헤테로원자는 일반적으로 질소, 산소, 실리콘, 인 또는 황이다. 상기 헤테로알킬기가 질소원자를 포함하는 경우 질소원자는 1차, 2차, 3차, 4차이거나 아미드 또는 술폰아미드와 같은 다양한 형태로 존재할 수 있다. 상기 헤테로알킬기는 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 헤테로알킬기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로젠원자, 아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기 시아노기, 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.

본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서 헤테로사이클기는 치환, 부분적 치환 및 비치환된 헤테로원자-함유 고리모양을 포함하며, 상기 헤테로원자는 질소, 황, 실리콘, 인 및 산소에서 선택될 수 있다. 포화된 헤테로사이클의 예로서는 1 내지 4 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 피롤리딘, 이미다졸리딘, 피페리딘, 피페라지닐); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 몰포리딘); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 티아졸리딘)를 들 수 있다. 부분 포화된 헤테로사이클의 예로서는 디히드로피란, 디히드로피란, 디히드로티아졸을 들 수 있다. 헤테로아릴기로도 칭해지는 불포화 헤테로사이클기의 예로서는 피롤릴, 피롤리닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 피리미딜, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아졸릴와 같은 1 내지 4 질소원자를 포함하는 불포화된 5 내지 6원 헤테로모노사이클기(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 헤테로사이클기(예를 들어 테트라졸로 [1,5-b]

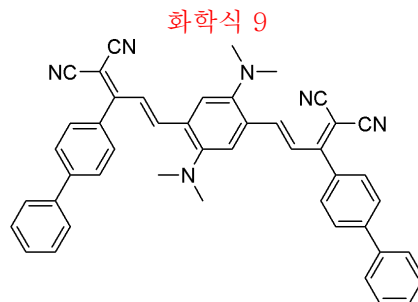
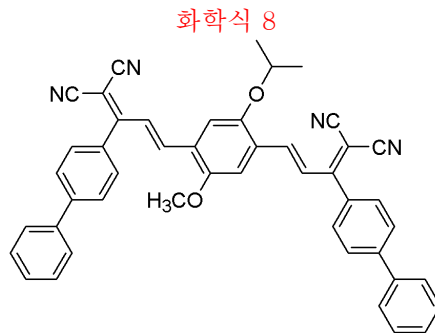
피리다지닐); 피라닐, 2-퓨릴, 3-퓨릴 등의 산소를 포함하는 불포화 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기; 2-티에닐, 3-티에닐 등의 황 원자를 함유하는 불포화 5 내지 5-원 헤테로모노사이클기; 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴 등의 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5- 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로사이클기(예를 들어 벤족사졸릴, 벤족사디아졸릴); 티아졸릴, 티아디아졸릴 등의 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로사이클기(예를 들어 벤조티아졸릴, 벤조티아디아졸릴) 등을 들 수 있다. 상기 용어는 또한 헤테로사이클이 아릴기와 융합된 구조를 포함한다. 이와 같은 융합된 2환식 고리형 화합물의 예로서는 벤조퓨란, 벤조티오펜 등을 들 수 있다. 상기 헤테로사이클기는 저급알킬, 할로겐원자, 히드록시, 옥소, 아미노 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 3 치환체를 가질 수 있다. 바람직한 헤테로사이클은 5 내지 10원 융합 또는 비융합 구조를 포함한다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 아릴 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형을 모두 포함한다. 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시기가 더욱 바람직한 알콕시기이다. 이와 같은 작용기의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시기가 더욱 더 바람직하다.

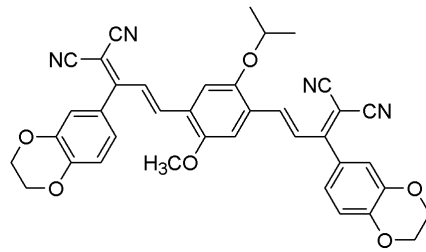
상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알케닐기는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 탄소수 2 내지 20의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소기를 의미한다. 바람직한 알케닐기는쇄 내에 2 내지 12개의 탄소원자를 가지며, 더욱 바람직하게는쇄 내에 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는다. 분지형은 하나 이상의 저급알킬 또는 저급알케닐기가 알케닐 직쇄에 부착된 것을 의미한다.

상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아민기인 -N(R_a)(R_b)의 구조를 가지며, 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 치환 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다.

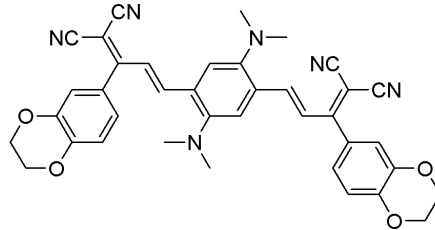
본 발명의 화합물의 구체적인 예로서는 하기 화학식 8 내지 화학식 23의 화합물을 예로 들 수 있다.



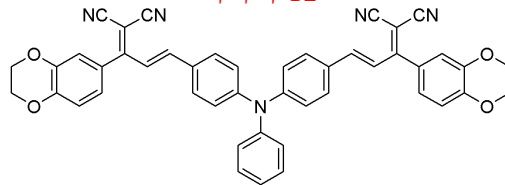
화학식 10



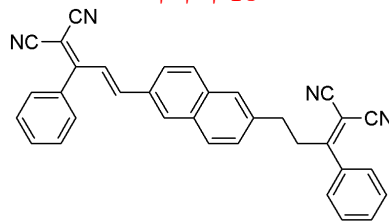
화학식 11



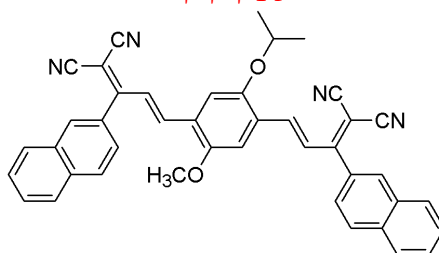
화학식 12



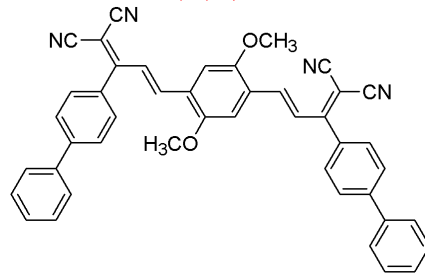
화학식 13



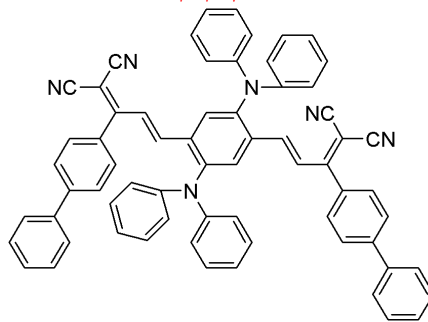
화학식 14



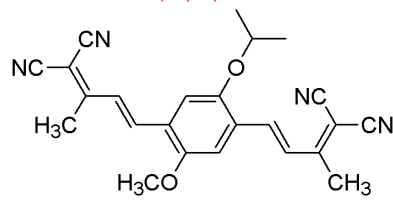
화학식 15



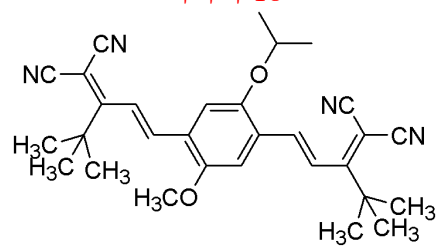
화학식 16



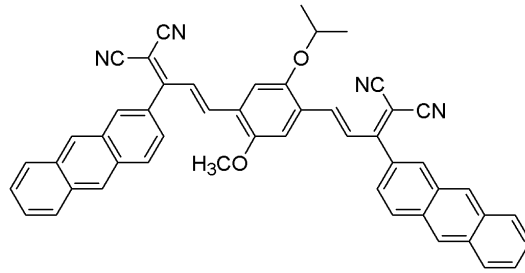
화학식 17



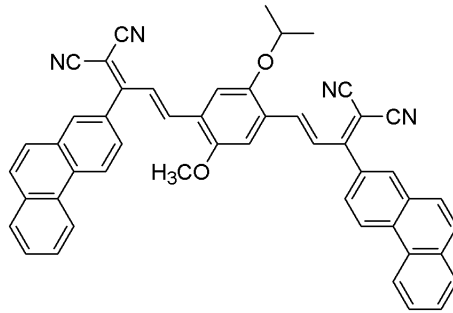
화학식 18



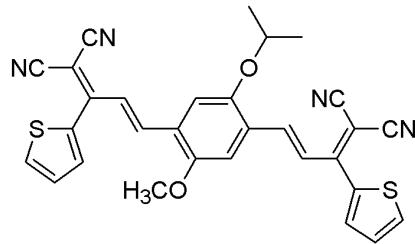
화학식 19



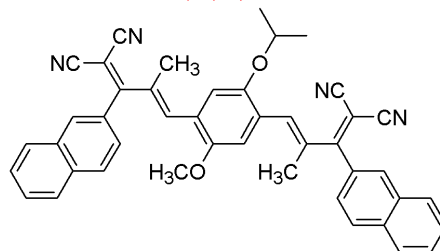
화학식 20



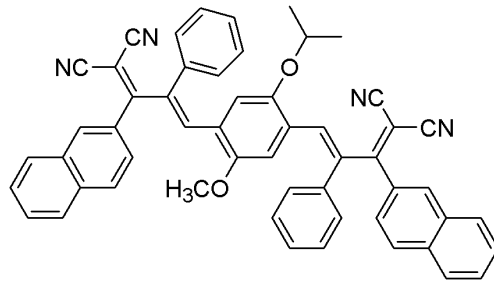
화학식 21



화학식 22



화학식 23



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

본 발명의 하나의 실시태양에 따른 유기 전계발광 소자의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시한 바와 같이, 본 발명의 유기 전계발광 소자는 기판(1), 투명전극(2), 유기층(4) 및 금속 전극(3)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 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 합질소 방향환 화합물을 포함할 수 있다.

구체적으로, 도 1에 도시한 유기 전계발광 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.

도 2에 도시한 유기 전계발광 소자 B는 기판(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, 기판(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 전자수송성 발광층(6) 사이에 LiF 등의 통상적인 여러 전자주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입할 수도 있다.

도 3에 도시한 유기 전계발광 소자 C는 기판(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, 기판(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 전자주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입할 수도 있다.

도 4에 도시한 유기 전계발광 소자 D는 기판(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, 기판(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 발광물질로

서 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 전자주입층 또는 음극 버퍼층 등을 삽입할 수도 있다.

상기 언급된 본 발명의 유기 전계발광 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.

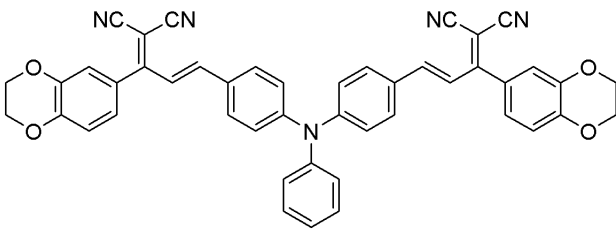
이와 같이, 본 발명의 화학식 1의 화합물은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전계발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

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

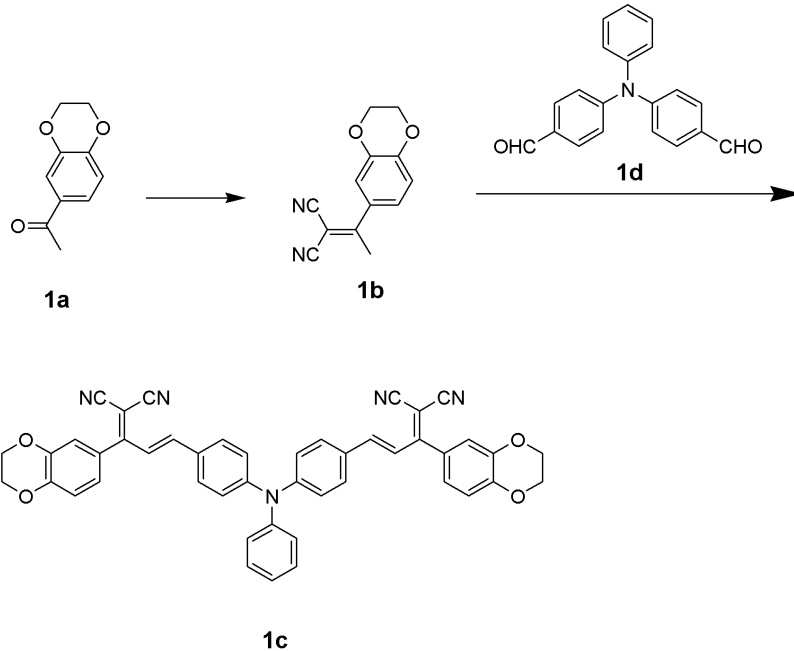
제조예 1: 적색 발광물질의 제조

하기 화학식 12의 발광물질을 하기 반응식 1에 따른 방법에 따라 제조하였다:

<화학식 12>



반응식 1

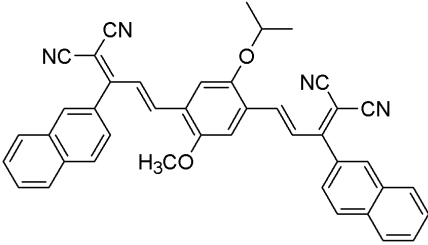


상기 화학식 1a의 1,4-벤조디옥산-6-일 메틸케톤 3g을 에탄올 100mL에 녹인 후 말레오나이트릴 1.56g을 첨가하고, 암모늄 아세테이트 1.56g를 첨가한다. 80°C에서 24시간 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산 1:7)를 통해 화학식 1b의 화합물을 75% 수율로 얻을 수 있다. 화학식 1b의 화합물 1.7g을 아세트나이트릴 용매 50ml에 녹인 후 화학식 1d의 화합물 1.0g을 첨가하였다. 탈수, 축합반응 용매로 피페리딘 0.1ml를 첨가한 후, 80°C에서 12시간 환류시켰다. 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산 1:10)를 통해 화학식 1c의 화합물을 60% 수율로 얻을 수 있었다.

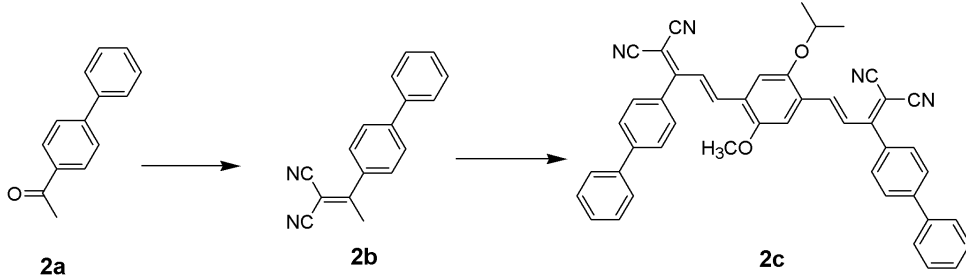
얻어진 화합물 1c의 NMR 분석 결과: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) 7.89-7.45 (m, 19H) 7.20 (d, 1H) 7.14 (d, 1H), 6.95 (d, 1H) 6.84 (d, 1H)

제조예 2: 하기 화학식 14의 적색 발광물질의 제조

<화학식 14>



반응식 2

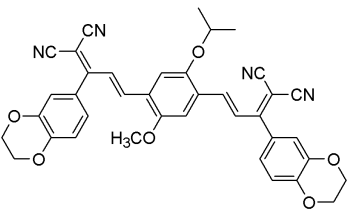


상기 화학식 1a의 4-페닐 아세토펜은 19.6g(0.1몰)을 에탄올 200mL에 녹인 후, 말레오나이트릴 6.6g(0.1mol)을 첨가하고 암모늄 아세테이트(0.7g)를 첨가하였다. 80°C에서 24시간 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트: 헥산 1:7)를 통해 화학식 1b의 화합물을 75% 수율로 얻었다. 화학식 2b의 화합물 2.4g을 아세토나이트릴 용매 50ml에 녹인 후 2-메톡시-5-(2-이소프로필옥시)테레프탈알데히드 1.0g을 첨가하였다. 탈수, 축합반응 용매로 피페리딘 0.1ml을 첨가한 후, 80°C에서 12시간 환류시켰다. 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트: 헥산 1:10)를 통해 화학식 2c의 화합물을 60% 수율로 얻었다.

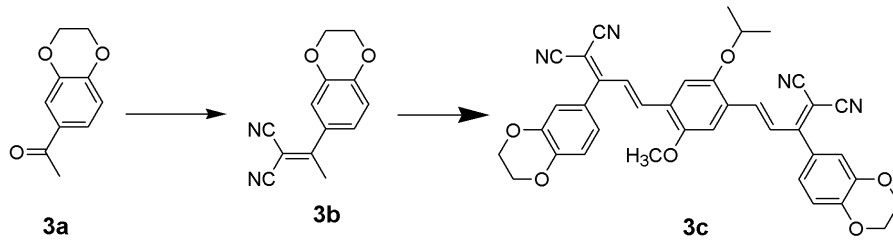
화합물 2c의 NMR 분석 결과: $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) 7.95-7.42(m, 20H), 7.18(d, 1H), 7.13 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.92 (d, 1H), 4.56 (tt, 1H), 3.84 (s, 3H), 1.56 (d, 6H)

제조예 3: 하기 화학식 10의 적색 발광물질의 제조

<화학식 10>



반응식 3

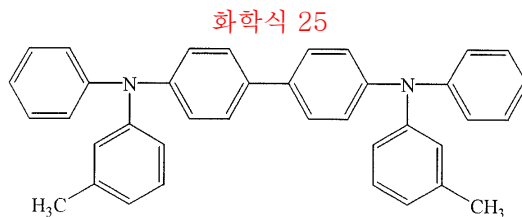
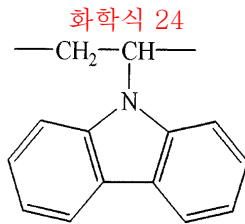


상기 화학식 3a의 1,4-벤조디옥산-6-일 메틸케톤 3g을 에탄올 100mL에 녹인 후 말레오나이트릴 1.56g을 첨가하고, 암모늄 아세테이트 1.56g을 첨가하였다. 80°C에서 24시간 동안 환류시킨 후, 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산 1:7)를 통해 화학식 3b의 화합물을 75% 수율로 얻었다. 화학식 3b의 화합물 2.2g을 아세토나이트릴 용매 50ml에 녹인 후, 2-메톡시-5-(2-이소프로필옥시)테레프탈알데히드 1.0g을 첨가하였다. 탈수, 축합반응 용매로 피페리딘 0.1ml을 첨가한 후, 80°C에서 12시간 환류시켰다. 크로마토그래피 분리(전개용매, 에틸아세테이트:헥산 1:10)를 통해 화학식 3c의 화합물을 60% 수율로 얻었다.

얻어진 화학식 3c의 화합물의 NMR 분석 결과: 1H-NMR (300MHz, CDCl3) 7.90-7.00 (m, 8H) 7.19 (d,1H) 7.13(d,1H) 7.01 (d,1H) 6.92 (d,1H) 4.55 (tt,1H) 3.80 (s, 3H) 1.53(d, 6H)

실시예 1:

ITO(Indium Tin Oxide, 인듐 틴 옥사이드) 코팅 유리(아사히글래스(주), 시트 저항 8 Ω/cm²)를, 물을 베이스로 한 세제, 초순수, 이소프로필알콜 및 메탄올로 순차적으로 초음파 세척하여 투명전극을 제작하였다. 이어서 정공 수송층으로서 하기 화학식 24의 폴리-(N-비닐카바졸)과 하기 화학식 25의 TPD(트리페닐디아민 유도체)를 1:1의 몰비로 혼합한 것을 사용하여, 스펀 코팅법에 의해 40 nm의 두께로 상기 ITO 피막 글라스 상에 제막하였다. 이어서 전자 수송성 발광층으로는 Alq₃ 및 제조예 1에서 제조한 화합물을 30:1의 당량비로 사용하여, 정공 수송층에 접하도록 50nm의 두께 및 0.1 nm/초의 속도로 공증착시켰다. 그런 다음, 그 위에 음극으로서 직경 3 mm의 원형으로 막 두께가 600 nm가 되도록 MgAg 합금(중량비 10:1)을 진공증착시켜 도 2에 나타낸 바와 같은 유기 EL 소자를 제조하였다.



제조한 유기 EL 소자에, 순바이어스 직류전압을 가하여 포토리서치(Photo research)사의 PR-650으로 전계발광(EL) 스펙트럼을 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6으로부터, 본 발명에 따라 제조한 유기 전계발광 소자는 612 nm에서 최대방출 세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 상기 영역은 적색 발광영역에 해당함을 알 수 있다.

또한 상기 유기 전계발광 소자의 전압-휘도 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7로부터, 상기 유기 전계발광 소자는 14V 구동전압으로 최대밝기 9500cd/m²를 발휘함을 알 수 있다.

실시예 2

제조예 1에서 제조한 화합물 대신, 제조예 2에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 실시하여 유기 전계발광 소자를 제조하였다. 제조한 유기 전계발광 소자는 적색 발광영역에 해당하는 594 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 14 V 구동전압으로 9500 cd/m²의 휘도를 나타내었다.

실시예 3

제조예 1에서 제조한 화합물 대신, 제조예 3에서 제조한 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사한 방법으로 실시하여 유기 전계발광 소자를 제조하였다. 제조한 유기 전계발광 소자는 적색 발광영역에 해당하는 590 nm에서 최대방출세기를 보이는 발광 피크를 가지며, 14 V 구동전압으로 9100 cd/m²의 휘도를 나타내었다.

발명의 효과

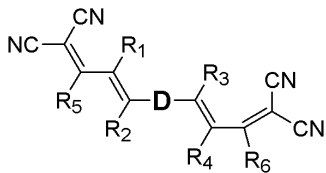
본 발명에 따른 화학식 1의 발광물질은 우수한 화학적 및 전기적 안정성, 내열성, 내구성, 발광효율, 발광휘도 및 색 순도를 나타내므로, 유기 전계발광 소자의 적색 발광물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 적색 발광물질:

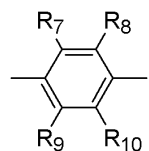
<화학식 1>



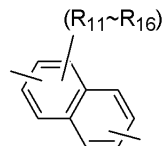
상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기를 나타내며,

상기 화학식에서 D는 하기 화학식 2 또는 3의 방향족환 또는 두개 이상의 방향족환이다.

<화학식 2>



<화학식 3>

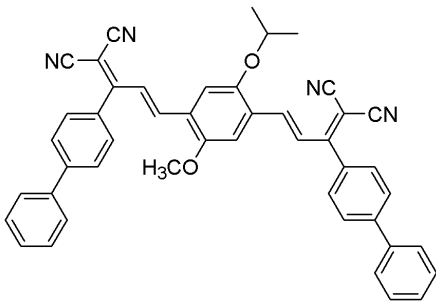


상기 화학식에서 R₇~R₁₆은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 탄소수 0 내지 20의 치환 또는 비치환된 아민기, 또는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기를 나타낸다.

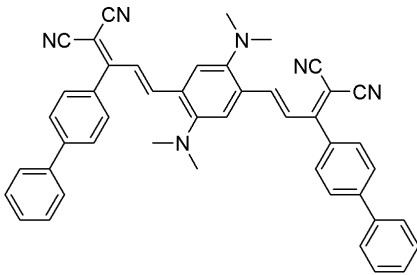
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물이 하기 화학식 8 내지 화학식 23의 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 적색 발광 물질.

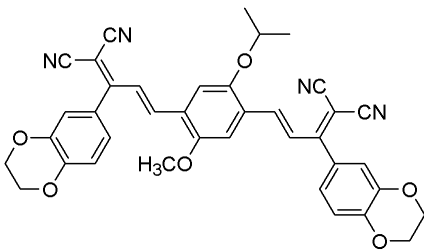
<화학식 8>



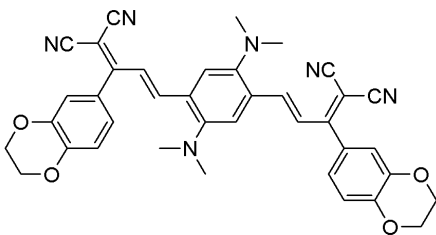
<화학식 9>



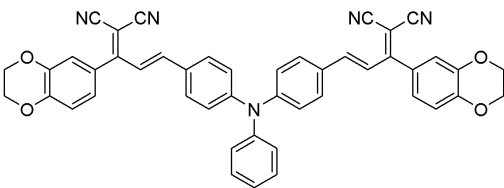
<화학식 10>



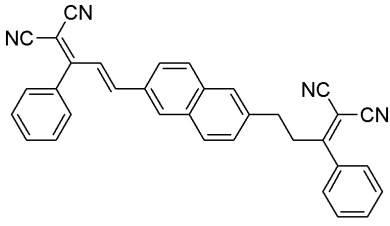
<화학식 11>



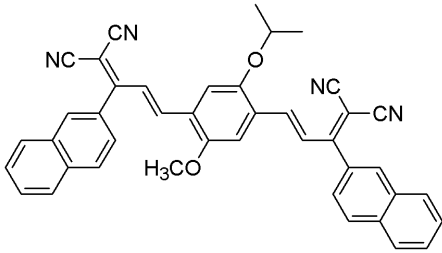
<화학식 12>



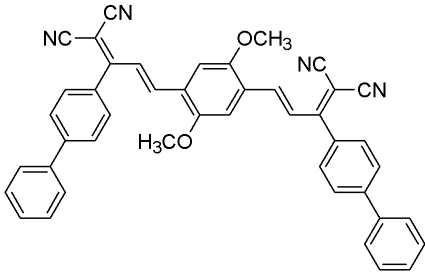
<화학식 13>



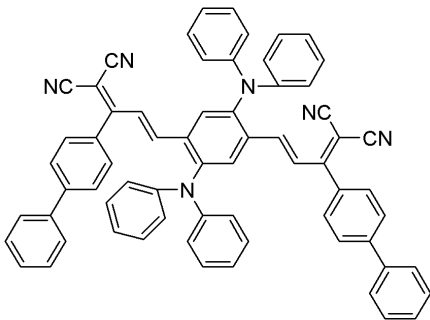
<화학식 14>



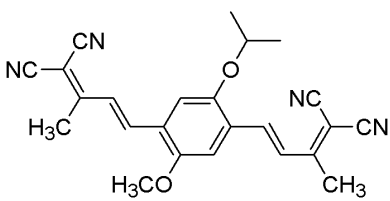
<화학식 15>



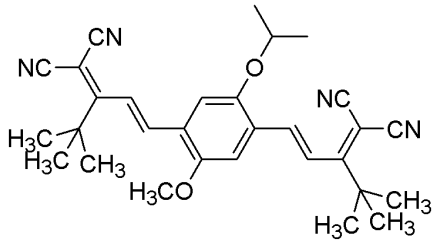
<화학식 16>



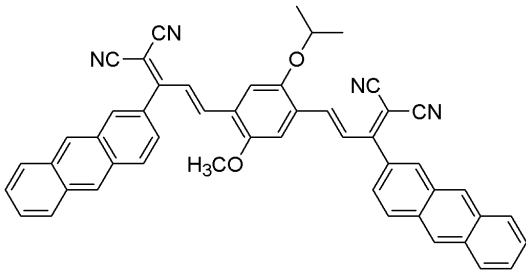
<화학식 17>



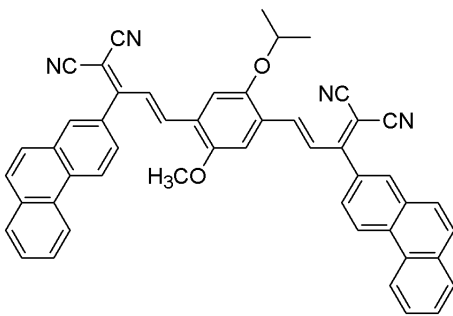
<화학식 18>



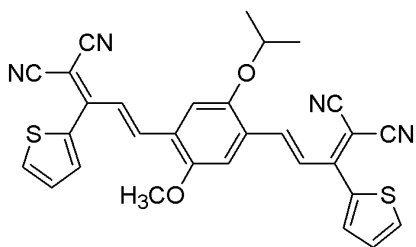
<화학식 19>



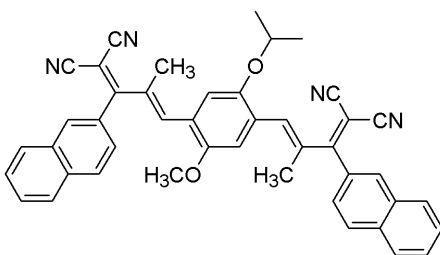
<화학식 20>



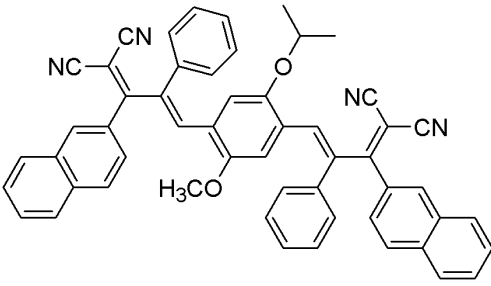
<화학식 21>



<화학식 22>



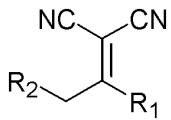
<화학식 23>



청구항 3.

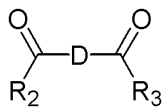
하기 화학식 6의 화합물과 하기 화학식 7의 화합물을 탈수 축합반응시켜 상기 제1항에 따른 화학식 1의 적색 발광물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 적색발광물질의 제조방법.

<화학식 6>



(식중 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기를 나타낸다)

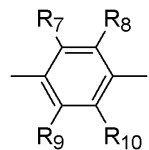
<화학식 7>



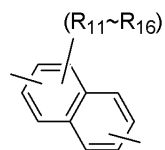
(식중 R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 또는 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기를 나타내며,

상기 화학식에서 D는 하기 화학식 2 또는 3의 방향족환 또는 두개 이상의 방향족환이다.

<화학식 2>



<화학식 3>

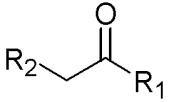


상기 화학식에서 R₇~R₁₆은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 36의 치환 또는 비치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 헤테로알킬기, 탄소수 4 내지 36의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 탄소수 0 내지 20의 치환 또는 비치환된 아민기, 또는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알콕시기를 나타낸다.)

청구항 4.

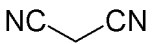
제3항에 있어서, 상기 화학식 6의 화합물이 하기 화학식 4의 화합물과 하기 화학식 5의 화합물을 탈수축합반응시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 적색발광물질의 제조방법.

<화학식 4>



(식중 R₁ 및 R₂는 상기 제3항에서 정의한 바와 같다.)

<화학식 5>



청구항 5.

제3항에 있어서, 탈수축합반응의 촉매가 2차 또는 3차 아민인 것을 특징으로 하는 적색발광물질의 제조방법.

청구항 6.

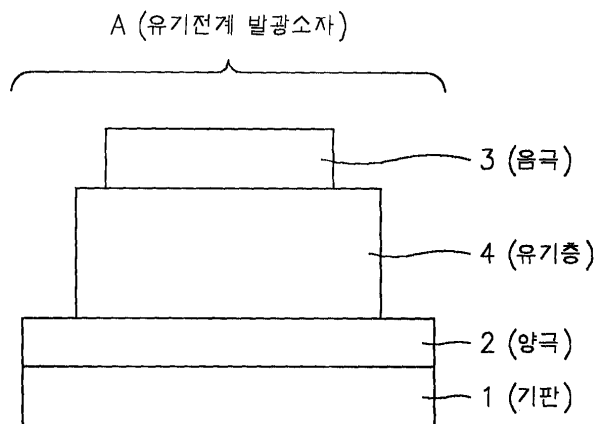
기판, 투명전극, 유기층 및 금속 전극이 순차적으로 적층된 유기전계 발광소자에 있어서, 상기 유기층이 상기 제1항에 따른 화학식 1의 적색 발광물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

청구항 7.

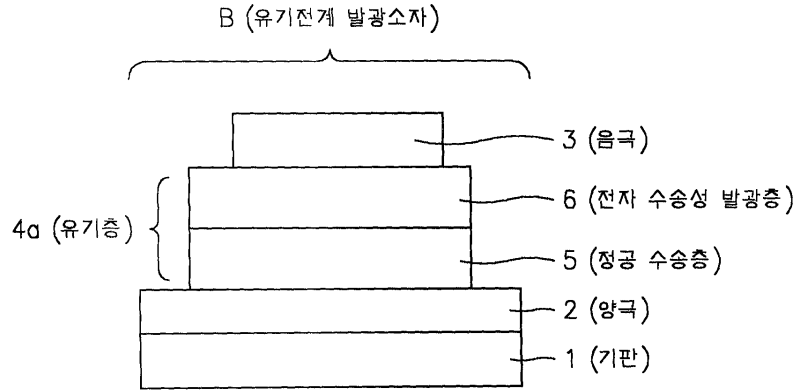
제6항에 있어서, 상기 유기층이 전자 수송층/발광층/정공수송층, 전자수송성 발광층/정공 수송층, 또는 전자 수송층/정공 수송성 발광층인 것을 특징으로 하는 유기전계 발광소자.

도면

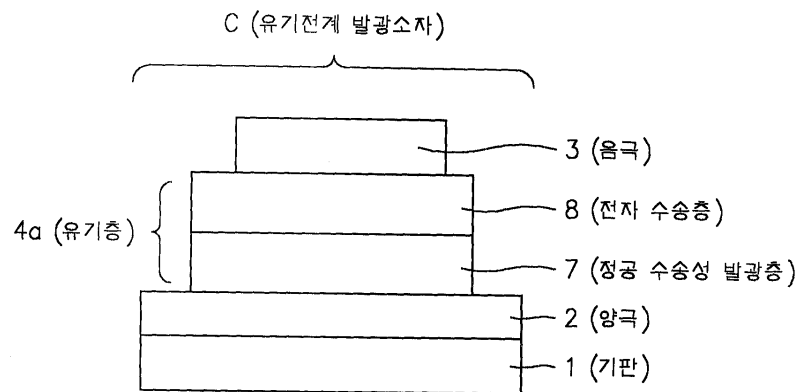
도면1



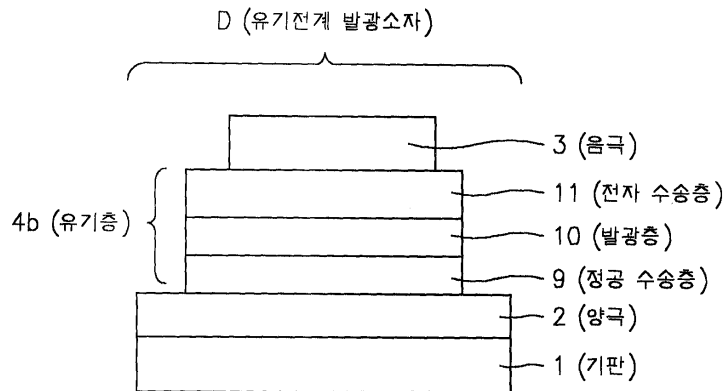
도면2



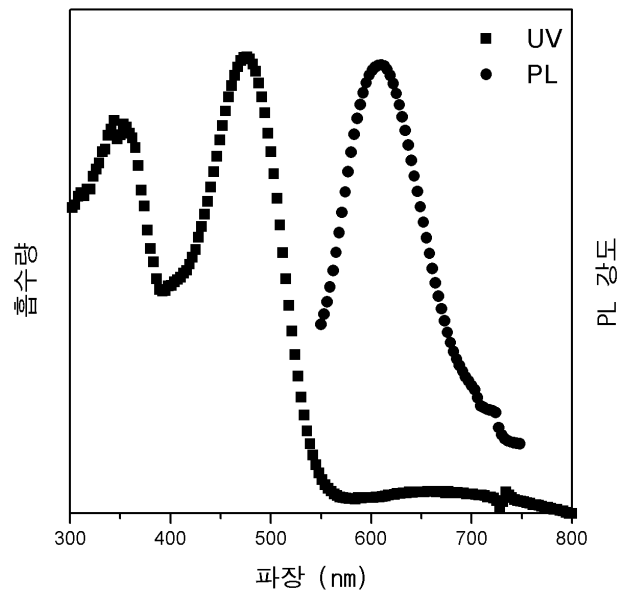
도면3



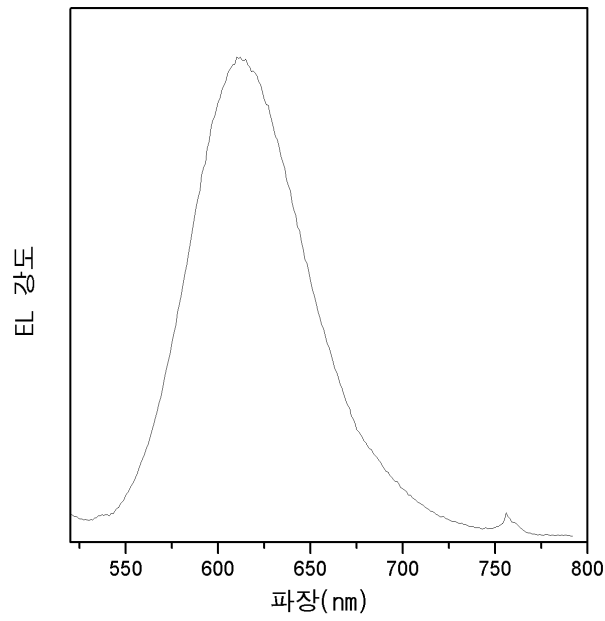
도면4



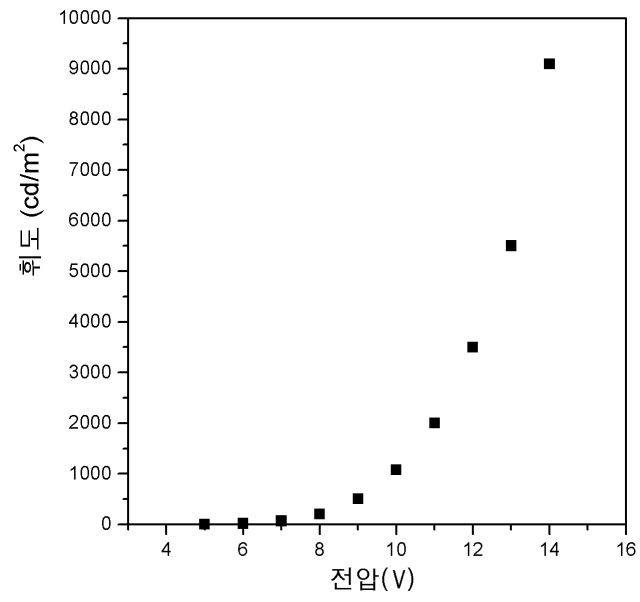
도면5



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	KR1020050043243A	公开(公告)日	2005-05-11
申请号	KR1020030078074	申请日	2003-11-05
[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	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1018 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/50 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	LEE , HAK SOO		
其他公开文献	KR100929413B1		
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，作为红色发光材料。 6

