



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월27일 10-0732343 2007년06월20일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2000-0071668 2000년11월29일 2005년11월11일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2002-0041987 2002년06월05일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 동진썬미켄
 인천 서구 가좌3동 472번지 2호

(72) 발명자 전대석
 서울특별시구로구오류2동삼천리아파트103-906

 황하근
 경기도성남시분당구서현동시범단지한신아파트123-903

 한기종
 충청북도청주시흥덕구북대1동현대1차아파트105-1404

 금지환
 부산광역시연제구거제3동현대아파트101-1204

 김영규
 부산광역시부산진구개금동455번지신개금엘지1차아파트209-1701

(74) 대리인 리앤목특허법인

심사관 : 손창호

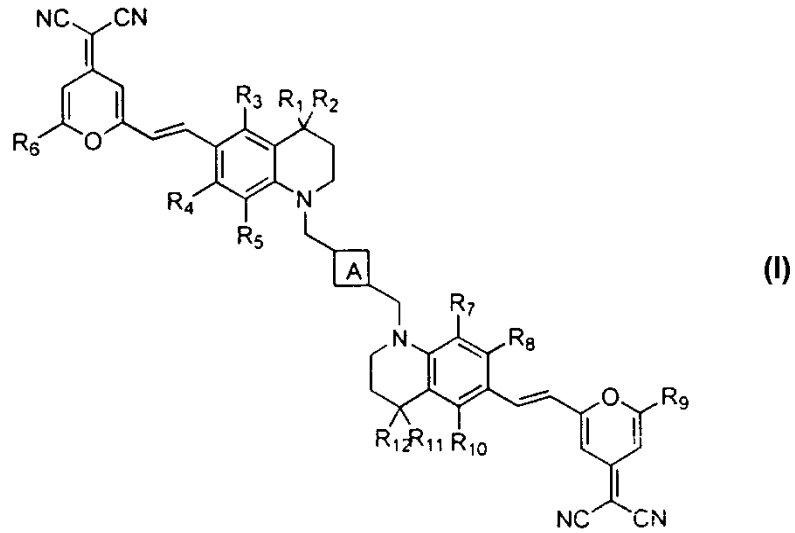
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 이-치환된 퀴놀린계 적색 형광물질, 이의 제조방법 및이를 포함하는 유기전기발광소자

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 이-치환된(bis-substituted) 퀴놀린계 오렌지색 또는 적색 형광물질, 이의 제조방법 및 이를 발광층에 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 형광 물질은 안정성이 우수하고, 이를 발광층에 포함하는 유기전기발광소자는 발광 색상이 오렌지색에서 적색 영역까지 발현될 수 있다:

화학식 1



상기 식에서,

A는 C₁₋₄ 알킬렌, 또는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₄ 알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴이고,

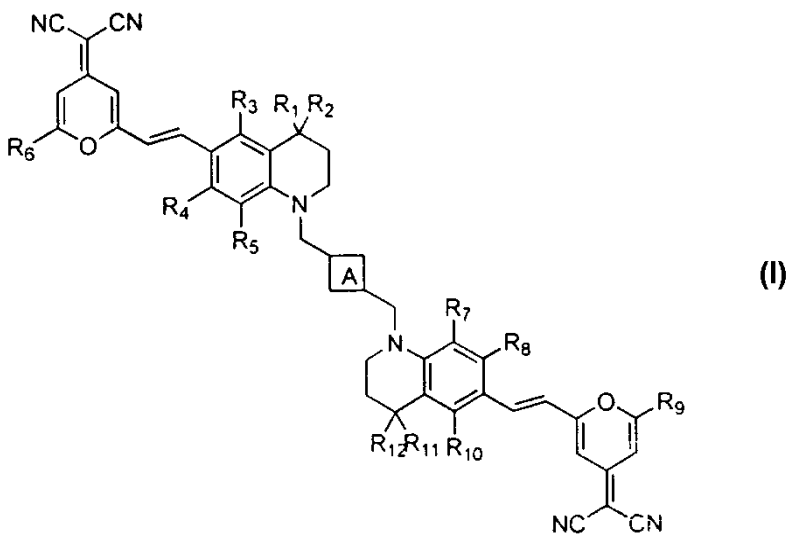
R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 또는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₄ 알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (I)의 이-치환된 퀴놀린계 적색 형광물질:

화학식 1



상기 식에서,

A는 C₁₋₄ 알킬렌, 또는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₄ 알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴이고,

R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 또는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₄ 알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴이다.

청구항 2.

제 1 항에 따른 적색 형광물질을 포함하는 유기발광층을 갖는 유기전기발광소자.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 형광물질이 오렌지색 또는 적색 발광 도핑물질로 사용된 것을 특징으로 하는 유기전기발광소자.

명세서

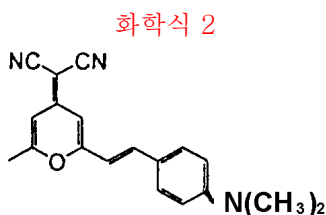
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 적색 발광 특성을 갖는 이-치환된 퀴놀린계 유도체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기전기발광소자에 관한 것이다.

현재까지 유기전기발광소자용 적색 형광 물질로 널리 공지된 화합물은 하기 구조식의 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(4-디메틸아미노스티릴)-4H-피란(DCM)과 같이 질소원자에 메틸기와 같은 알킬기가 치환된 형태를 갖는다:



그러나, 종래의 알킬 치환체를 가진 적색 발광물질은 내열성이 낮을 뿐만 아니라 유기발광소자의 발광층의 도핑물질로 사용시 발광 색상이 오렌지 영역에 치우쳐 있어 적색을 발광하는데는 어려움이 있었다.

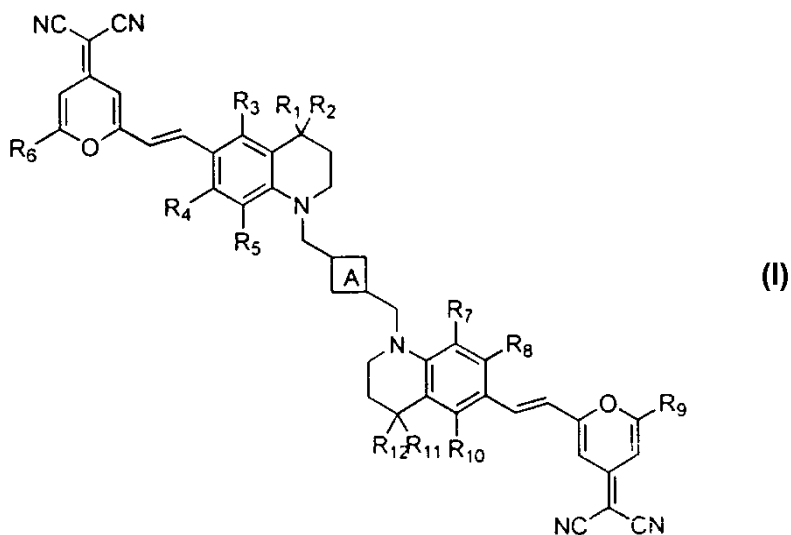
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 안정성이 우수하면서도 오렌지색에서 적색 영역까지 발현할 수 있는 신규의 적색 형광물질 및 이의 제조 방법과 이를 포함하는 유기전기발광소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기 일반식(I)의 이-치환된 퀴놀린계 적색 형광물질을 제공한다:

화학식 1



상기 식에서,

A는 C₁₋₄ 알킬렌, 또는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₄ 알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴이고,

R₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소, C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 알콕시, 또는 C₁₋₄ 알킬 또는 C₁₋₄ 알콕시로 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴이며, 이때 헤테로아릴 중의 이종원소는 질소, 황 또는 인일 수 있다.

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

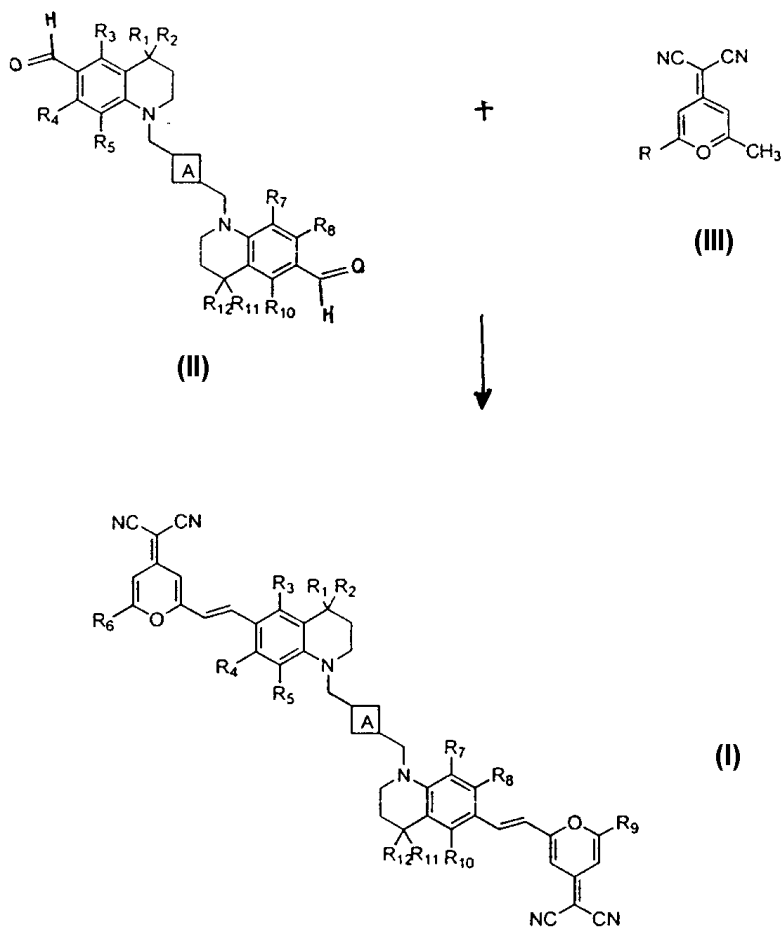
이하, 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 형광 물질은 DCM과 같은 종래의 적색 형광물질보다 분자량을 약 2배 이상 증가시킴으로써 저항가열식 증착시 안정한 증착속도를 달성하게 한다.

본 발명의 상기 일반식 (I)의 화합물에서 특히, A가 페닐이고 R₁ 내지 R₁₂ 이 각각 메틸, 페닐 또는 벤질인 화합물이 바람직하다.

본 발명에 따른 일반식 (I)의 적색 형광물질의 제조공정을 반응도식으로 나타내면 다음과 같다.

반응식 1



상기 식에서, A 및 R₁ 내지 R₁₂은 각각 상기에서 정의한 바와 같고, R은 R₆ 또는 R₉의 정의와 같다.

구체적으로 상기 일반식 (I)의 화합물은, 메탄올, 에탄올 및 프로판올과 같은 알콜 용매 중에서 피페리딘과 같은 염기의 존재하에 일반식 (II)의 화합물과 일반식 (III)의 피란 유도체를 약 1:2의 몰비로 하여 가열반응, 예를 들면 약 70 °C에서 약 1 내지 5시간 정도 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

출발물질로 사용된 상기 일반식 (II)의 화합물은 공지의 방법으로, 예를 들면 DMF와 같은 유기 용매 중에서 POCl₃ 존재하에 1 내지 100 °C의 온도에서 빌스마이어-헵크(Vilsmeier-Heck)반응에 의해 합성할 수 있으며, 또한 상기 일반식 (III)의 화합물은 상업적으로 구입할 수 있다.

본 발명의 상기 일반식(I)의 화합물을 포함하는 유기발광소자는, ITO-유리 기판 위에 정공수송층, 본 발명의 일반식 (I)의 화합물 함유 발광층 및 전자수송층 (또는 발광/전자수송층)을 통상의 방법에 따라 차례로 적층하고 나서 음극용 금속 전극을 적층하여 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 신규의 형광물질은 바람직하게는 발광층에 오렌지색 또는 적색 발광 도핑 물질로 사용된다.

유기전기발광소자의 정공수송층, 발광층 및 전자수송층은 스핀 코팅, 닥터 블레이딩, 롤 프린팅 또는 스크린 프린팅과 같은 습식 코팅 또는 진공증착법에 의해 증착시킬 수 있으며, 금속 전극은 진공증착에 의해 코팅할 수 있다.

정공수송층 및 전자수송층의 형성에 사용되는 활성물질은 당 분야에 공지된 임의의 것일 수 있으며, 음극용 금속 전극의 예로는 알루미늄, 은, 칼슘, 마그네슘, 구리 및 이들의 합금이 포함될 수 있다.

본 발명에 따른 신규의 적색 형광물질은 안정성이 우수하며, 발광층에 이를 포함하는 유기전기발광소자는 발광 색상이 오렌지에서 적색 영역까지 넓게 발현될 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 단, 본 발명의 범위가 하기 실시예 만으로 한정되는 것은 아니다.

제조예

하기 실시예에서 출발물질로 사용된 식 (II-a) 및 식 (II-b)의 화합물을 공지의 빌스마이어-헵크 방법에 의해 합성하였으며, 그의 수율 및 NMR data는 다음과 같다.

(II-a): 수율 64%

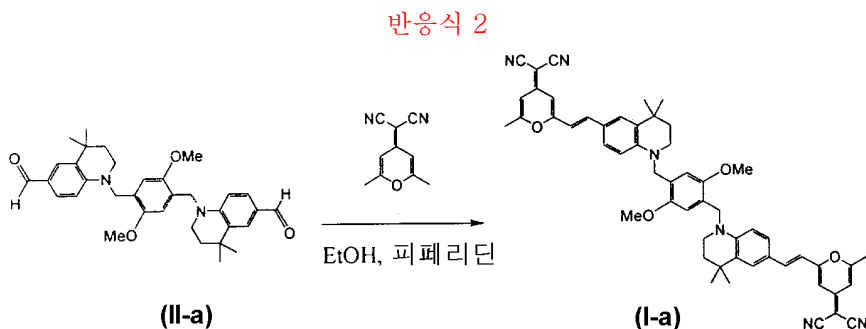
^1NMR (CDCl_3 , 200MHz) δ (ppm) 9.66(2H, s), 7.49–7.50(2H, d), 7.46(2H, s), 6.60(2H, s), 6.48–6.50(2H, d), 4.52(6H, s), 3.46–3.50(4H, t), 2.85–2.89(4H, t), 2.02–2.06(4H, m)

(II-b): 수율 76%

^1NMR (CDCl_3 , 200MHz) δ (ppm) 9.87(2H, s), 7.75–7.73(2H, d), 7.57(2H, s), 7.49–7.50(2H, d), 7.46(2H, s), 7.39–7.41(2H, d), 6.48–6.50(2H, d), 4.56(4H, s), 3.95(2H, s), 3.48–3.52(4H, t), 2.90–2.95(4H, t), 2.04–2.08(4H, m)

실시예 1

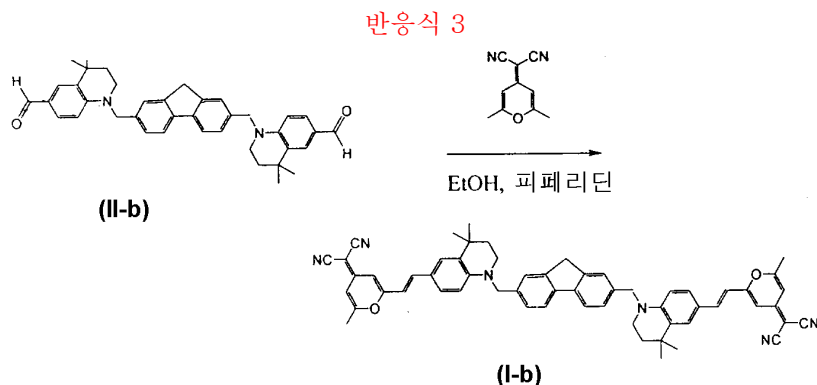
하기 반응도식과 같이 수행하여 본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 제조하였다.



구체적으로, 에탄올 10 ml에 4-디시아노메틸렌-2,6-디메틸-4H-피란 0.082 g (0.48 밀리몰) 및 상기 제조예 1에서 얻은 식(II-a)의 화합물 0.116 g (0.24 밀리몰)을 가한 후, 여기에 피페리딘 0.045 g (0.52 밀리몰)을 가하고 75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1–3 시간 동안 가열하였다. 생성된 적색 침전물을 여과하고 에탄올로 세척하여 표제 화합물 0.1 g (수율 53%)을 수득하였다.

실시예 2

하기 반응도식과 같이 수행하여 본 발명의 일반식 (I)의 화합물을 제조하였다.



구체적으로, 에탄올 10 ml에 4-디시아노메틸렌-2,6-디메틸-4H-피란 1.82 g (10.6 밀리몰) 및 상기 제조예 2에서 얻은 식 (II-b)의 화합물 2.71 g (5.3 밀리몰)을 가한 후, 여기에 피페리딘 1.26 g (14 밀리몰)을 가하고 75 °C에서 1-3 시간 동안 가열하였다. 생성된 적색 침전물을 여과하고 에탄올로 수세하여 표제 화합물 2.756 g (수율 63%)을 수득하였다.

발명의 효과

본 발명의 유기금속발광물질은, 안정성이 우수하고 발광 색상이 오렌지에서 적색 영역까지 발현될 수 있어, 유기발광소자를 비롯하여 유기광전도체(OPC), 광굴절박막소자, 광다이오드(Photodiode), 태양전지 등의 개발에 응용될 수 있다.

专利名称(译)	二取代基于喹啉的红色荧光材料，其制造方法以及包含该红色荧光材料的有机电致发光装置		
公开(公告)号	KR100732343B1	公开(公告)日	2007-06-27
申请号	KR1020000071668	申请日	2000-11-29
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯 东进Semichem		
申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
当前申请(专利权)人(译)	东进公司Semichem		
[标]发明人	JUN DAESEOK 전대석 HWANG HAKEUN 황하근 HAN KIJONG 한기종 KEUM JIHWAN 금지환 KIM YOUNGKYOO 김영규		
发明人	전대석 황하근 한기종 금지환 김영규		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1018 C09K2211/1029 H01L51/0062 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
其他公开文献	KR1020020041987A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：本发明提供双取代喹啉红色荧光体，其稳定性优异，可表现橙色至红色，及其制剂和含有双取代喹啉红色荧光体的有机电致发光元件。

