(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003-0069861
(43) 공개일자 2003년08월27일

(21) 출원번호 10-2003-0010589
(22) 출원일자 2003년02월20일

(30) 우선권주장 091103079 2002년02월22일 대만(TW)

(71) 출원인 이-레이 옵토일렉트로닉스 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
대만, 타이페이, 충-샤 이. 로드., 섹션 3, 249-1, 9층

(72) 발명자 후앙,웬-야오
대만,난-토우시엔,밍-지안시앙,난-야빌리지,마켓레인,넘버9

창,민-종
대만,신추,징구오로드.,섹션1,넘버528,6에프-에이2

후앙,웬-친
대만,타이페이,성데로드.,넘버178-1,8층

(74) 대리인 신동준
박만순

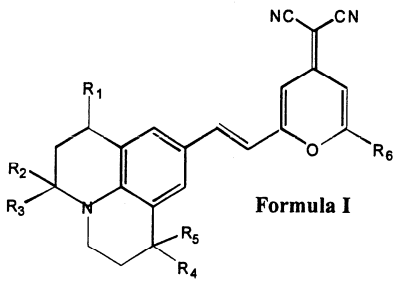
심사청구 : 있음

## (54) 적색 유기 전기발광물질

요약

화학식 1의 화합물이 본 발명에서 기술된다:

화학식 1




Formula I

여기에서, $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$, $R_5$ 및 $R_6$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

대표도

도 2

색인어

적색 형광, 도펀트, 전기발광, DCJPR

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 유기 전기발광소자의 다층구조의 구조도이다.

도 2는 본 발명의 적색 형광 도펀트, DCJPR의 합성을 위한 개요도이다.

도 3은 1931 좌표 CIE x 및 CIE y 각각의 광도 색상들에 대한 DCJTB 및 DCJPB의 도핑 농도의 효과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 광도 수율에 대한 DCJTB 및 DCJPB의 도핑 농도의 효과를 나타내는 그래프이다.

※ 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10 : 전기발광소자 11 : 투명기판

12 : 양극층 13 : 정공-주입층

14 : 정공-전달층 15 : 발광층

16 : 전자-전달층 17 : 전자-주입층

18 : 음극층 19 : 전원

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 유기 전기발광소자에서 도펀트(dopant)로 사용될 수 있는 적색 발광물질에 관한 것이다.

발명의 배경

적색 발광물질을 사용하는 응용예들 중의 하나는 유기 전기발광소자(EL) 분야이다. 유기 전기발광소자는 매우 효율적이고 또한 광범위한 색상들을 낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 평판 디스플레이와 같은 유용한 응용예들이 연구되어 왔으며, 상용화가 진행되고 있다. 초기의 유기 전기발광소자들을 대표하는 것들로는 1965년 3월 9일 허여된 거니(Gurnee)와 그의 동료들의 미합중국 특허 제3,172,862호; 1965년 3월 9일 허여된 거니와 그의 동료들의 미합중국 특허 제3,173,050호; 드레스너(Dresner), 'Double Injection Electroluminescence in Anthracene,' RCA Review , Vol. 30, pp.322-334, **1969** ; 및 1973년 1월 9일 허여된 드레스너의 미합중국 특허 제3,710,167호들이 있다. 전형적인 유기 발광물질들은 공액화된 유기 호스트물질과 축합벤젠환(condensed benzene ring)들을 갖는 공액화된 유기 활성화제들로 이루어졌다. 상기 유기 발광물질은 1㎛ 이상의 두께를 갖는 단일층 매질로 존재하였다. 따라서, 이 유기 전기발광 매질은 높은 저항성을 가졌으며, 그러한 전기발광소자의 동작은 상대적으로 높은 전압(100V 이상)을 필요로 하였다.

유기 전기발광소자 구조의 분야에서의 가장 최근의 발견은 양극과 음극을 분리하는 초박막 층(결합된 두께로 1.0㎛ 이하)으로 이루어지는 유기 전기발광매질을 갖는 소자들을 제조하는 결과를 가져왔다. 여기에서, 상기 유기 전기발광매질은 상기 양극과 음극 전극들 사이의 유기 조성물로 한정된다. 전형적으로, 유기 전기발광 소자들은 투명전극과 금속전극 사이에 위치하는 3개의 유기분자층들로 구성된다. 상기 3개의 층들은 전자전달층, 발광층 및 정공전달층을 포함한다. 상기 전자전달층과 정공전달층들 사이의 형광층은 주입된 정공-전자쌍의 재조합과 그 결과의 전기발광을 위한 유효자리(efficient site)를 제공한다. 구동전압을 감소시키기 위하여 정공-주입층이 더해질 수 있다. 발광효율을 개선시키기 위하여 정공-차단층 또는 전자-차단층이 선택적으로 더해질 수 있다. 그에 따라 4 내지 6개의 유기분자층들을 포함하는 유기 전기발광소자가 수득된다.

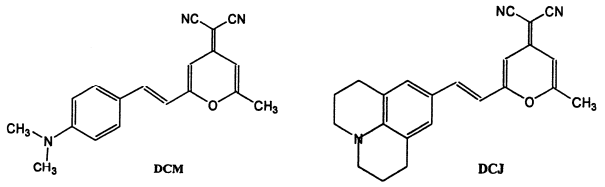
상기 초박막 유기 전기발광매질은 감소된 저항을 제공하여 주어진 전기적 바이어스 전압 수준에 대하여 보다 높은 전류밀도를 허용한다. 빛의 방출이 상기 유기 전기발광매질을 통한 전류밀도에 직접적으로 관련되기 때문에, 증가된 전하주입(charge injection)과 전달효율들과 결합된 상기 박막은 전계효과 트랜지스터(FET ; field effect transistor) 등과 같은 집적회로 구동기와 일치하는 범위의 낮은 인가전압들로도 달성될 수 있는 수준의 수용가능한 빛의 방출을 허용하였다.

유기 전기발광소자는 낮은 구동전압을 가지며, 전색(full-color)의 평판디스플레이에의 사용이 가능한 것으로 나타났다. 유기 전기발광소자 및 물질에 대한 연구는 상당한 정도의 전세계적 관심과 투자를 끌어들이고 있다. 색상, 안정성, 효율 및 제조방법 등과 같은 유기 전기발광소자에서의 개선점들이 미합중국 특허 제5,151,629호; 동 제5,150,006호; 동 제5,141,671호; 동 제5,073,446호; 동 제5,061,569호; 동 제5,059,862호; 동 제5,059,861호; 동 제5,047,687호; 동 제5,104,740호; 동 제5,227,252호; 동 제5,256,945호; 동 제5,069,975호; 동 제5,122,711호; 동 제5,366,811호; 동 제5,126,214호; 동 제5,142,343호; 동 제5,389,444호; 동 제5,458,977호; 동 제5,908,581호; 동 제5,935,720호; 동 제6,091,195호들에 개시되었다.

유기 발광다이오드(OLED)에서의 개발의 궁극적 목적들 중의 하나는 전색 평판디스플레이에의 응용이다. 따라서, 상용적인 요건들을 만족하는 적색, 녹색 및 청색의 3가지 원색들을 얻는 것이 OLED의 응용제품들에서 절대적이다. 현재의 개발상태에서, 색상과 발광효율을 조절하기 위하여 가장 통상적으로 사용되는 방법들 중의 하나는 도펀트로서 고도로 발광하는 물질 소량을 주요 전기발광 이미터(emitter) 내로 도핑시키는 것이다. 이러한 방법으로 적색, 녹색 및 청색의 3가지 원색의 빛이 수득될 수 있다. 따라서, 적색, 녹색 및 청색(RGB)의 완전한 도핑물질을 찾는 것과 RGB 색상들의 발광효율, 광도(luminance) 및 색도(chromaticity)를 개선하는 것이 가장 중요한 연구목적들 중의 하나가 되었다. 빛의 삼원색들 중에서 원 적색광에 대한 연구가 가장 문제가 된다.

상기 유기 전기발광 메카니즘은 주물질(호스트물질)과 종물질(게스트물질) 간의 에너지 전달을 활용한다. 예를 들면, 적색 유기 전기발광 방출은 적색 형광물질(게스트물질) 소량을 트리스-(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄($Alq_3$ ; tris-(8-hydroxyquinolinato)aluminum)(호스트물질) 내로 도핑시켜 $Alq_3$ 의 녹색 발광에너지를 상기 적색의 게스트물질에로 전달시키는 것에 의해 수득될 수 있다(미합중국 특허 제4,769,292호 참조). 현재 적색 형광 도펀트로서, 미합중국 소재 이스트만 코 닥 컴퍼니에 의해 개발된 일련의 물질들이 가장 유명하다(미합중국 특허 제5,908,581호 참조). 530㎚에서의 방출이 적색 스펙트럼 영역에서 게스트 전기발광 방출을 민감하게 하는데 적절하기 때문에, 적색 전기발광 이미터용으로 $Alq_3$ 가 적절한 호스트물질이 된다.

초기 적색 게스트 염료, 4(-디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(파라-디메틸아미노스티릴)-4-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-dimethylaminostyryl)-4-pyran ; DCM, 구조식 A)의 광발광 효율은 상당한 도핑농도(대략 0.5%)에서 $\lambda_{max}$ = 596㎚에서 78%이다. 방출된 빛은 황색에 치우친 적색이다. 계속해서, 코닥은 610 내지 690㎚의 적색 영역 내에서 최대파장을 갖는 빛을 방출하는 줄롤리딜 유도체(julolidyl derivatives) DCJ 적색 게스트물질(구조식 B)을 개발하였다. 상기 $Alq_3$ -기초 전기발광 이미터는 0.57%의 DCJ로 도핑되었을 때 최대 발광강도를 갖는다. 그러나, 완전히 소멸(quench)되지 않은 $Alq_3$ 의 녹색발광으로 인하여, 방출된 빛의 색상은 붉은 빛을 띤 오렌지색이다. 이미터 내로 도핑된 DCJ가 상기 이미터의 4% 이상인 경우, 보다 포화된 적색 발광이 얻어질 수 있는 한편, 형광 효율은 최대 형광강도에 대한 것의 50%로 저하된다. 이는 상기 적색 게스트염료가 응집되고, 그리고 고농도에서 서로 영향을 주기 때문이며, 이는 형광의 소멸의 결과를 가져온다.

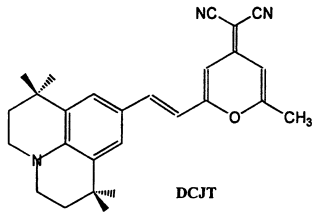



(A) (B)

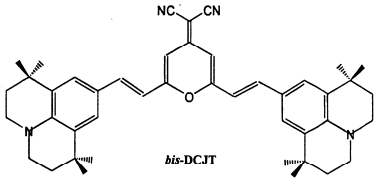
형광 및 전기발광 응용예들의 분야에서의 다른 관심사들은 후처리 정제공정으로 인한 수율 감소를 포함하여 형광물질의 순도 및 합성의 복잡성 정도 들이다. 앞서 언급한 특허들에서, 형광염료 분자 내에 존재하는 '활성의' 메틸기의 계속되는 반응으로 인한, 원치않는 대응하는 이중-축합(bis-condensed) 염료의 상당한 양의 피할 수 없는 생성에 의해 DCM 및 DCJ 두가지 모두의 제조 및 후속의 정제는 복잡하게 된다(Hammond, Optics Comm. , **1989** , 29, 331을 참조하시오). 더욱이, 반응혼합물 중에서 일단 이중-축합 염료가 생성되면 제거하기가 어렵고, DCM(또는 DCJ) 형광체를 감소시키거나 또는 소멸시키는 경향이 있다.

상기 게스트염료 그 자체의 소멸을 감소시키고, 그리고 그에 대응하여 발광효율을 증가시키기 위하여, 코닥은 테트라메틸줄롤리딘(tetramethyljulolidine ; DCJT, 구조식 C)에 기초하는 유도체를 개발하였다(Chen과 그의 동료들, Proc. 2 nd Internat. Sym. Chem. Functional Dyes , **1992** , 536을 참조하시오). 이들은 DCJ 보다 4개 더 많은 메틸기들을 갖는다. 그에 의해, 상기 메틸기들은 염료분자들 사이에 입체장애를 가져오며, 그에 의해 고농도에 기인하는 응집물의 형성에 기인하는 소멸효과(quenching effect)를 감소시킨다.

DCJT는 양호한 발광효율을 갖는 한편으로 합성 및 정제의 조절은 문제로 남아있다. 상기 DCJT 생성물의 피란부분의 C-6 위치의 반응성 메틸기는 출발물질 테트라메틸줄롤리딜 알데히드(tetramethyl julolidyl aldehyde)와 더 반응하여 부산물 bis-DCJT(구조식 D)를 생성한다(C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi 및 K. P. Kulbek, Macromol. Symp , 125, 49 **1997** 을 참조하시오). 그에 따라, DCJT의 제조 및 후속의 정제는 또한 DCJT의 형광효율을 감소시키는 경향을 갖는 상당량의 원치않는 이중-축합 염료의 피할 수 없는 생성으로 인해 복잡하게 된다.

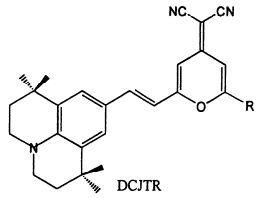



(C)




(D)

이 문제를 극복하기 위하여, C. H. Chen과 그의 동료들('적색 유기 전기발광물질들'로 명명된, 1999년 6월 1일 허여된 미합중국 특허 제5,908,581호 및 '적색 유기 전기발광소자'로 명명된, 1999년 8월 10일 허여된 미합중국 특허 제5,935,720호 참조)은 최초로 여겨지는 비대칭의 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-4H-pyran)을 합성하였고, 그로부터 피란부분의 C-6 위치 상에 반응성 메틸기 없이 DCJTR의 유도체들이 합성될 수 있다(구조식 E). 상기 DCJTR 유도체들은 DCJTP(R=페닐), DCJTE(R=에틸), DCJTB(R=3차-부틸), DCJTM(R=메시틸) 등등을 포함한다. 이들 유도체들의 합성은 이중-축합 부산물들을 전혀(또 는 거의) 생성하지 않으며, 그 순도는 98% 이상이 될 수 있다.




(E)

4-(디시아노메틸렌)-2-3차-부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸줄롤리딜-9-에닐)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran ; DCJTB)이 양호한 발광을 갖기 때문에, 상기 주 전기발광 이미터들 내로의 상기 화합물(1 내지 4용적%)의 도핑에 의해 제조된 적색 발광소자들은 상용적 응용예들의 예비조건에 부합될 수 있다. 현재, 코닥 및 산요(Sanyo)와 같은 회사들은 상기 화합물들을 적색 유기 전기발광소자들에 적용시켜 왔다.

그러나, 주 전기발광 이미터를 DCJTB로 도핑시키는 것에 의해 생산된 상기 적색 전기발광소자들은 몇가지 단점들을 갖는다. 주요 단점은 발광의 색상이 표준 디스플레이에서 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage) 색좌표 적색 위치로 조정되어야 하는 경우, 요구되는 DCJTB의 도핑 농도는 2 내지 4% 이상이어야 한다는 것이다. 고농도의 도펀트는 형광을 소멸시키고, 낮은 광도의 결과를 일으킬 수 있다. 특히, 현재의 OLED RGB 원 색상들의 대부분들 중에서 적색광의 광도 효율이 빈약하다.

게다가, DCJTR의 합성에서의 주요 중간체 테트라메틸줄롤리딘의 수율이 낮다. 반 응수율은 산성의 촉매들의 형태 및 반응조건들에 의존한다(C. H. Chen, S.-W. Wen, P. Balaganesan, Third International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and related phenomena , Sept. 5-8, **2001** , L. A., California, U.S.A., Abstract:O-51을 참조하시오).

따라서, 적색 전기발광소자들에서, 형광 도펀트 물질의 전기발광 성능을 개선시키고, 상기 적색 도펀트 물질의 전체 수율, 특히 주요 중간체 테트라메틸줄롤리딘 합성의 수율을 증가시키고, 그리고 승화에 의해 상기 적색 도펀트의 정제공정을 개선시켜야 할 필요성은 여전히 존재하고 있다.

## 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

### 발명의 요약

본 발명은 DCJTR의 4개의 메틸기들을 5개의 전략적으로 위치된 지방족 또는 방향족기들로 치환하여 고농도에서 염료의 형광-소멸 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 고농도에서 염료 응집의 경향을 감소시킬 수 있는 증가된 입체 상호작용로 인하여 상기 염료의 분자들 사이의 상호작용이 감소될 수 있을 것이라고 기대된다.

## 발명의 구성 및 작용

본 발명에 따르면, 상기 적색 형광 도펀트, 4-(디시아노메틸렌)-2-$R_6$-(1,3,3,7,7-펜타메틸줄롤리딜-9-에닐)-4H-피란(4-(dicyanomethylene)-2-$R_6$-(1,3,3,7,7-pentamethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran ; DCJPR, 화학식 1) 계열의 화합물들이 DCJTR과는 다르며 그보다 더 나은 새로운 반응경로에 의해 제조된다. 특히, 본 발 명의 DCJPR의 중간체 펜타메틸줄롤리딘의 수율은 DCJTR의 중간체 테트라메틸줄롤리딘의 그것보다 명백히 더 높다. 그 결과, DCJPR의 전체 반응 수율은 DCJTR의 수율보다 훨씬 더 좋으며, 그에 의해 보다 비용면에서 효과적으로 적색 도펀트를 생산하는 이점을 제공한다.

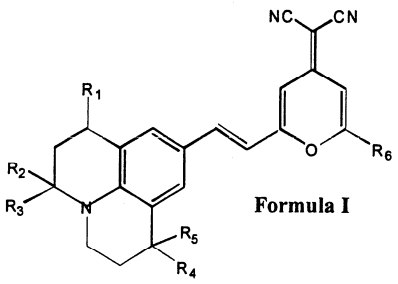
유사한 도핑 농도들 하에서 비교하여 볼 때, 신규한 도펀트 DCJPB(화학식 1, R=3차-부틸)는 유사한 색도에서 DCJTB 보다 높은 광도 수율을 제공한다. 게다가, DCJTB 보다 낮은 용융점을 갖는 DCJPB는 열-유발 분해를 일으키지 않고도 연속 승화(train sublimation)에 의해 정제하기 용이하다.

본 발명의 다른 목적은 가시 스펙트럼의 적색 영역에서 형광하는 개량된 적색 형광물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 보다 높은 반응 수율과 용이한 정제 및 대량생산을 제공하는 개량된 적색 형광물질을 제공하는 것이다.

상기한 목적은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 적색 형광물질에 의해 달성된다:

화학식 1

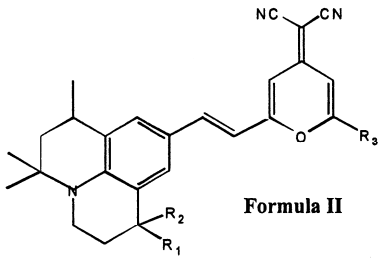



**Formula I**

여기에서, $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$, $R_5$ 및 $R_6$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

상기한 목적은 또한 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 적색 형광물질에 의해 달성된다:

화학식 2

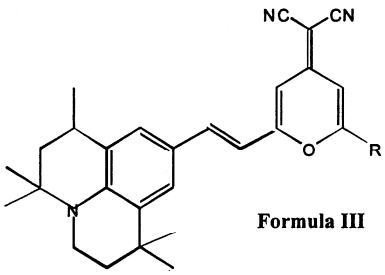



Formula II

여기에서, $R_1$, $R_2$ 및 $R_3$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

상기한 목적은 또한 하기 화학식 3의 화합물을 포함하는 적색 형광물질에 의해 달성된다:

화학식 3




Formula III

여기에서, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

상기 적색 형광 도펀트, 4-(디시아노메틸렌)-2-$R_6$-(1,3,3,7,7-펜타메틸줄롤리딜-9-에닐)-4H-피란(DCJPR)은 DCJTR과는 다른 신규한 반응 경로에 의해 제조된다. 본 발명의 DCJPR의 중간체 펜타메틸줄롤리딘의 수율은 DCJTR의 중간체 테트라메틸줄롤리딘의 수율보다 훨씬 높다. 그에 따라, DCJPR의 정제 및 정량적 생산은 DCJTR의 정제 및 정량적 생산보다 훨씬 용이하다.

상기 화합물을 전기발광소자에 적용시키는 경우, 부가의 '활성의' 메틸기의 화학반응성이 결여된 형광화합물을 제공하고, 그에 의해 반응 생성물 혼합물 중에서 원치않는 이중-축합 염료의 형성을 회피하는 것을 가능하게 하는 것이 본 발명의 특징이다. 더욱이, 동일한 도핑 농도 하에서의 유기 전기발광소자의 특성들에 있어서, DCJPB는 DCJTB와 유사한 열적 안정성을 가지나, 보다 나은 광도 효율 및 거의 동일한 색도를 갖는다.

상기 물질은 염료레이저 및 발광 태양광 집속기, 형광잉크 및 다른 응용예 등과 같은 다른 소자들에서 염료 물질로 사용되는 경우에서 특히 유용하다.

본 발명의 이들 및 다른 이점들은 첨부된 도면들과 함께 이하에서 설명되는 상세한 설명을 참조하여 보다 잘 이해될 수 있다.

바람직한 실시예들의 상세한 설명

상기 화합물의 하나의 특히 유용한 응용예는 전기발광소자이다. 본 발명에 따른 화합물을 사용하는 전기발광소자(10)를 도 1에 구조도로 도시하였다. 상기 유기 전기발광소자(OLED)(10)는 투명기판(11), 양극층(12), 정공-주입층(13), 정공-전달층(14), 발광층(15), 전자-전달층(16), 전자-주입층(17) 및 음극층(18)들을 포함한다. 상기 투명기판(11)은 유리 또는 플라스틱이다. 상기 양극층(12)은 투명하고, 전기전도성이며 상기 투명기판(11) 상에 침적된다. 정공-주입물질이 상기 양극층(12)의 표면 상에 침적되어 상기 정공-주입층(13)을 형성한다. 계속해서, 정공-전달물질이

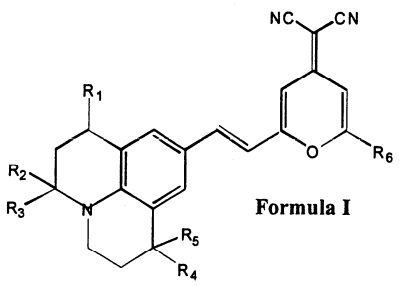
상기 정공-주입층(13)의 표면 상에 침적되어 상기 정공-전달층(14)을 형성한다. 형광 도펀트(게스트물질)을 포함하는 발광물질로 이루어진 상기 유기 발광층(15)은 상기 정공-전달층(14)의 표면 상에 침적된다. 전자-전달물질로 이루어진 상기 전자-전달층(16)은 상기 유기 발광층(15)의 표면 상에 침적된다. 그 다음에, 전자-주입물질로 이루어진 상기 전자-주입층(17)이 상기 전자-전달층(16)의 표면 상에 침적되고, 그리고, 금속으로 이루어진 상기 음극층(18)이 상기 전자-주입층(17)의 표면 상에 침적되어 음극을 형성한다. 상기 양극층(12)은 p-형 접촉인 반면에, 상기 음극층(18)은 n-형 접촉이다.

음극단부(-) 및 양극단부(+)를 갖는 전원(19)이 상기 OLED소자(10)에 전위(electric potential)를 제공한다. 상기 OLED소자(10)의 상기 음극층(18)은 전원(19)의 음극단부(-)에 연결되고, 그리고 상기 양극층(12)은 상기 양극단부(+)에 연결된다. 상기 전원(19)에 의해 상기 양극(12)과 상기 음극(18) 사이에 전위가 적용되는 경우, 상기 n-형 접촉(음극층(18))으로부터 방출된 전자는 상기 전자-주입층(17) 및 유기 전자-전달층(16)을 통해 상기 유기 발광층(15) 내로 통과하게 된다. 상기 p-형 접촉(양극층(12))으로부터 방출된 정공은 상기 유기 정공-주입층(13) 및 유기 정공-전달층(14)을 통해 상기 유기 발광층(15) 내로 통과하게 된다. 상기 유기 발광층(15) 내에서 상기 전자와 정공이 재결합되는 경우, 에너지가 부분적으로 빛으로 방출되고, 그에 따라 전기발광을 일으킨다.

상기 정공과 전자가 재결합하는 영역은 재결합 영역으로 알려져 있다. 상기 5개의 층의 소자구조는 특히 전기발광을 일으킬 가능성이 가장 높은 곳인 상기 정공-전달층과 상기 전자-전달층 사이의 경계(interface)에 근접한 주변(vicinity)에 재조합을 한정시키도록 설계되어 있다. 2개의 층의 소자구조에 대한 재조합 한정 개요(recombination confinement scheme)이 탱과 밴 슬리케(Tang and Van Slyke ; Applied Physics Letters , Vol. 51, 913, **1987** )에 의해 밝혀졌으며, 적절한 일함수의 캐리어-주입 전극들과 적절한 캐리어 운동성의 전달 물질의 선택에 의해 달성되었다. 상기 유기층들 사이의 경계, 특히 상기 주입전극들 또는 그 주변으로부터 이격되는 경우, 전도성의 층에 의한 방사 소멸(radiate quenching)의 효과로 인하여 정공과 전자의 재결합은 일반적으로 방사가 훨씬 덜하게 된다.

본 발명의 하나의 목적은 유기 전기발광 소자에 사용되는 고효율의 형광 도펀트를 제공하는 것이다. 상기 발광층(15)에 사용되는 상기 형광 도펀트는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함한다:

화학식 1



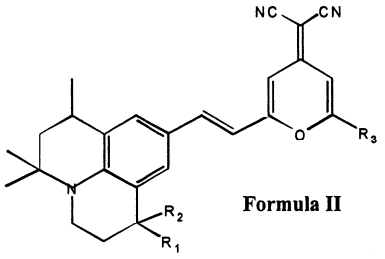

**Formula I**

여기에서, $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$, $R_5$ 및 $R_6$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

화학식 1의 화합물에서, $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$ 및 $R_5$ 각각은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, i-프로필 등; 아릴 또는 헤테로 아릴 또는 페닐 및 푸릴, 티에닐, 피리딜 및 다른 헤테로 고리를 포함하는 아릴 또는 헤테로 아릴 등; 또는 염소 및 불소 등과 같은 할로겐 치환체; 들이 될 수 있으며, $R_6$ 은 에틸, 프로필, n-부틸, i-프로필, t-부틸, sec-부틸, t-아밀, 네오펜틸 등; 예를 들어 1-나프틸, 9-안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐, 메시틸, 2,4-디메틸페닐, 2-메틸페닐 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10의 오르토-치환 아릴 등과 같은 입체장애된 아릴 등; 또는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 퍼플루오로알킬 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10의 퍼할로알킬 등;이 될 수 있다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 유기 전기발광소자에 사용되는 고효율의 형광 도펀트를 제공하는 것이다. 상기 발광층(15)에 사용되는 상기 형광 도펀트는 하기 화 학식 2로 표현되는 화합물을 포함한다:

화학식 2



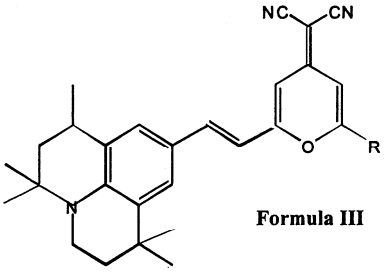
Formula II

여기에서, $R_1$, $R_2$ 및 $R_3$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

화학식 2의 화합물에서, $R_1$ 및 $R_2$ 각각은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, i-프로필 등; 아릴 또는 헤테로 아릴 또는 페닐 및 푸릴, 티에닐, 피리딜 및 다른 헤테로 고리를 포함하는 아릴 또는 헤테로 아릴 등; 또는 염소 및 불소 등과 같은 할로겐 치환체; 들이 될 수 있으며, $R_3$ 은 에틸, 프로필, n-부틸, i-프로필, t-부틸, sec-부틸, t-아밀, 네오펜틸 등; 예를 들어 1-나프틸, 9-안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐, 메시틸, 2,4-디메틸페닐, 2-메틸페닐 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10의 오르토-치환 아릴 등과 같은 입체장애된 아릴 등; 또는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 퍼플루오로알킬 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10의 퍼할로알킬 등;이 될 수 있다.

본 발명의 또 다른 하나의 목적은 유기 전기발광소자에 사용되는 고효율의 형광 도펀트를 제공하는 것이다. 상기 발광층(15)에 사용되는 상기 형광 도펀트는 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 포함한다:

화학식 3



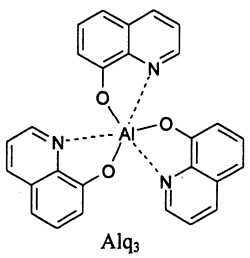
Formula III

여기에서, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

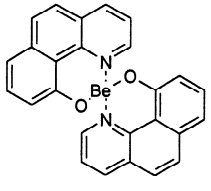
화학식 3의 화합물에서, R은 에틸, 프로필, n-부틸, I-프로필, t-부틸, sec-부틸, t-아밀, 네오펜틸 등; 예를 들어, 1-나프틸, 9-안트라세닐, 피레닐, 페릴레닐, 메시틸, 2,4-디메틸페닐, 2-메틸페닐 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10의 오르토-치환 아릴 등과 같은 입체장애된 아릴 등; 또는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 퍼플루오로알킬 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10의 퍼할로알킬 등;이 될 수 있다.

상기 전기발광소자(10) 용의 기판은 전기적으로 절연이고, 투명한 것이다. 상기 투명성은 상기 기판을 통한 전기발광 방출을 보기에 바람직하다. 상기 상부전극을 통해서 상기 전기발광 방출이 보여지는 곳에의 적용을 위해서, 상기 지지체의 투명 특성은 중요하지 않으며, 그에 따라 불투명한 반도체 및 세라믹 웨이퍼 등과 같은 임의의 적절한 기판이 사용될 수 있다. 물론, 이들 소자 배치에서는 투명한 상부전극이 제공되어야 하는 것이 필요하다.

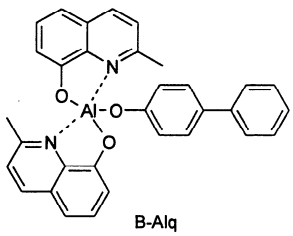
구체예들에서, OLED(10)의 상기 전기-전달층 또는 호스트 이미터는 다음의 물질들 중의 하나로 이루어진다:



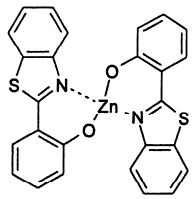
$Alq_3$



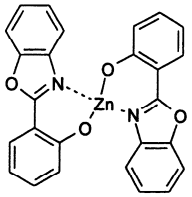
$BeBq_2$



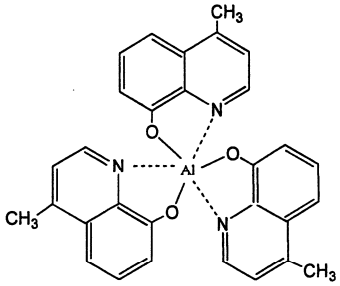
B-Alq



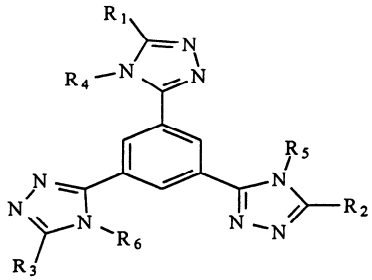
ZnSPB



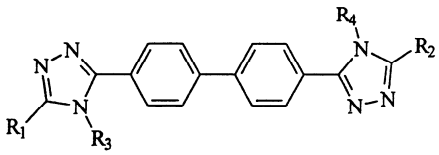
ZnOPB



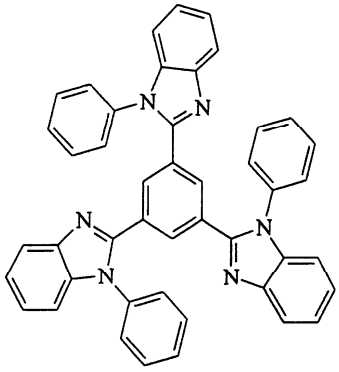
$Almq_3$



TAZ-1

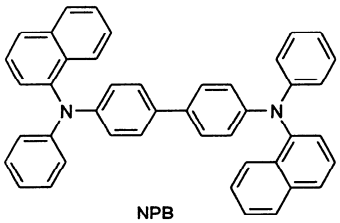


TAZ-2

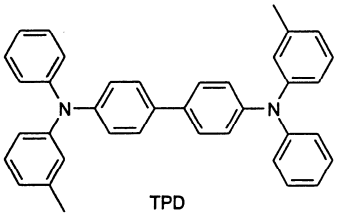


TPBI

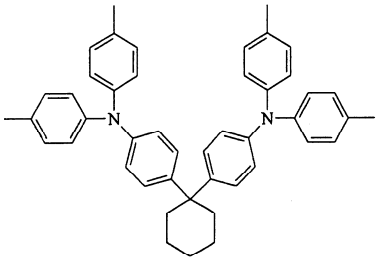
정공-전달층(14)은 방향족 3차아민으로 이루어지며, 이는 적어도 하나가 방향족환을 구성하는 원소인 탄소원자에만 결합되는 적어도 하나의 3가의 질소원자를 포함하는 화합물이다(미합중국 특허 제3,180,730호, 동 제3,567,450호 및 동 제3,658,520호들을 참조하시오). 상기 화합물들의 예들로는 다음과 같은 것들이 주어진다.



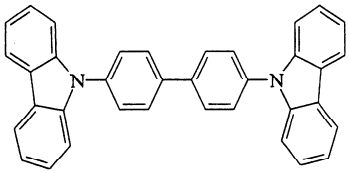
NPB



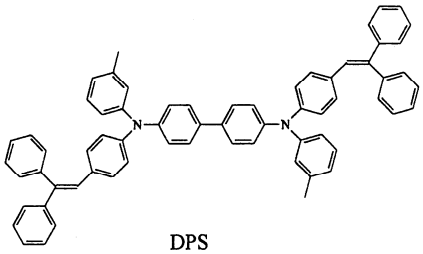
TPD



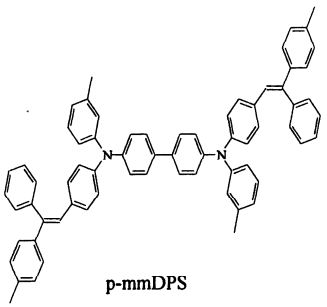
HTM-2



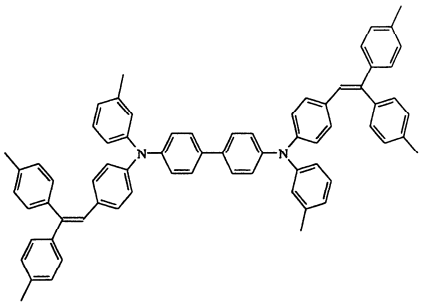
CBP



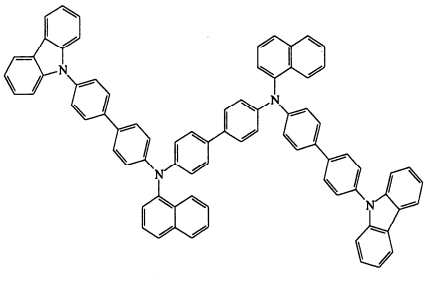
DPS



p-mmDPS

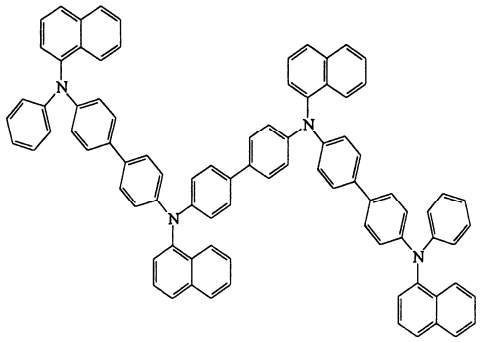


p-dmDPS



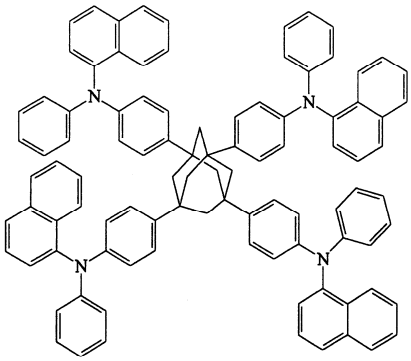
Aromatic amine I

방향족 아민 I



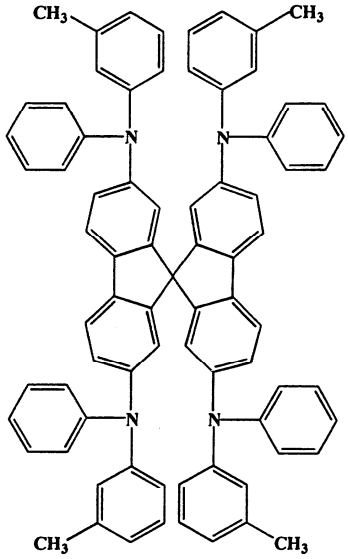
Aromatic amine II

방향족 아민 II



Aromatic amine III

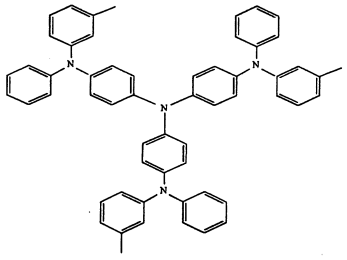
방향족 아민 III



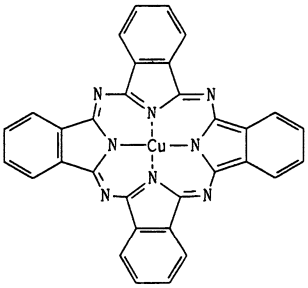
Spiro-TPD

스피로-TPD

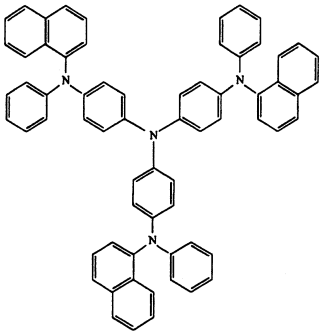
정공-주입층(13)은 다음의 물질들의 하나로 이루어진다:



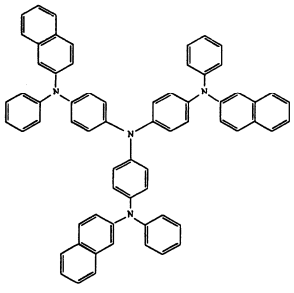
m-MTDATA



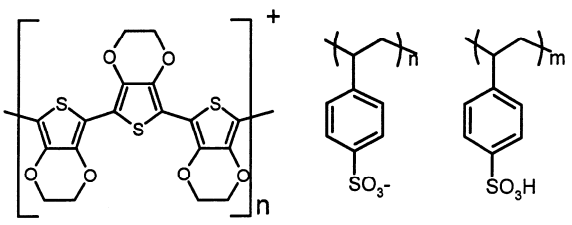
CuPc



α-TNATA



β-TNATA



PEDT/PSS

$[CF_x]_n$

상기 유기 전기발광 매질의 상기 형광층은 이 영역 내에서의 전자-정공 쌍 재조합의 결과로서 전기발광이 발생하는 발광 또는 형광 물질로 이루어진다. 가장 간단한 구조에서, 상기 발광층은 높은 형광 효율을 갖는 순수한 물질인 단일 성분을 포함한다. 트리스-(8-히드록시퀴놀리나토)알루미늄($Alq_3$)가 잘 알려진 물질이며, 이는 우수한 녹색 전기발광을 생산한다. 상기 발광층의 바람직한 구체예는 형광 염료들의 하나 또는 그 이상의 성분들로 도핑된 호스트 물질로 이루어지는 다중-성분을 포함한다. 이러한 방법을 사용하여, 높은 효율의 전기발광소자들이 제조될 수 있다. 동시에, 상기 전기발광소자의 색상은 공통의 호스트 물질 내에서 서로 다른 방출 파장의 형광 염료들을 사용하는 것에 의해 조절될 수 있다. 이 도펀트 개요는 탱과 그의 동료들에 의해 호스트 물질로서 $Alq_3$를 사용하는 전기발광소자에 대해 상당히 상세하게 기술되어 있다(미합중국 특허 제4,769,292호 참조).

호스트 물질 중에 존재하는 경우 빛의 방출의 색조를 변조할 수 있는 도펀트로서의 형광 염료의 선택에 대한 중요한 관계는 가장 높은 점유된 분자궤도 및 가장 낮은 점유되지 않은 분자의 궤도 사이의 에너지 차이로 한정되는 밴드갭 전위(bandgap potential)의 비교이다. 상기 호스트 분자로부터 상기 도펀트 분자들에로의 효과적인 에너지 전달을 위하여 필요한 조건은 상기 도펀트의 밴드갭이 상기 호스트 물질의 밴드갭 보다 작다는 것이다. $Alq_3$의 밴드갭이 DCJTR과 같이 적색에서 방출하는 형광 염료들에로의 에너지 전달을 유효하게 하기에 충분히 크고, 본 발명에서 기술된 적색 형광 화합물들을 개선하는 것이 $Alq_3$와 같은 녹색의 호스트를 사용하는 이점이 된다. 본 발명의 실시에서, 전기-정공 재조합에 대응하여 빛이 방출하는 상기 전기발광 발광층을 형성하는 상기 호스트 물질은 $Alq_3$를 포함한다.

상기 다중층 유기 전기발광소자를 위한 가장 바람직한 물질은 성막성 즉, 5,000Å 이하의 두께를 갖는 연속층들로 성형될 수 있는 능력이다. 상기 유기 전기발광소자를 형성하는 바람직한 방법은 진공 증기증착법(vacuum vapor deposition)에 의한 것이다. 초박막 무결점의 연속층들이 이 방법에 의해 형성될 수 있다. 상기 유기 전기발광소자의 전체 두께는 적어도 1,000Å이 되어야 한다.

본 발명에 따라 전기발광소자들 내에서 박막들을 형성하는 다른 방법은 상기 전기발광 물질을 포함하는 용액을 사용하는 스핀-코팅, 잉크젯 인쇄 또는 스크린 인쇄를 포함한다.

본 발명에 따른 상기 전기발광소자에서, 상기 기판을 형성하는데 사용된 상기 물질은 바람직하게는 투명한 것이고, 유리, 투명 플라스틱 또는 석영으로부터 선택될 수 있다. 금, 알루미늄, 인듐, 마그네슘, 구리, 은 등, 이들 금속들의 합금들 또 는 혼합물들을 양극으로 사용하는 것이 바람직하다. 인듐-주석 산화물(ITO), $SnO_2$, ZnO 등과 같은 투명한 물질들을 음극으로 사용하는 것이 바람직하다. 인듐-주석 산화물은 인듐산화물과 주석산화물의 혼합물이다.

상기 유기 전기발광소자의 상기 양극 및 음극은 각각 임의의 편리한 통상의 형태를 가질 수 있다. 상기 양극(anode)을 통하여 상기 유기 전기발광소자로부터 빛을 방출하고자 의도하는 경우, 예를 들면, 투명하거나 또는 실질적으로 투명한 유리판 또는 플라스틱 필름 등과 같은 투명한 기판 상에 얇은, 전도성의 층을 코팅시키는 것에 의해 통상적으로 달성될 수 있다.

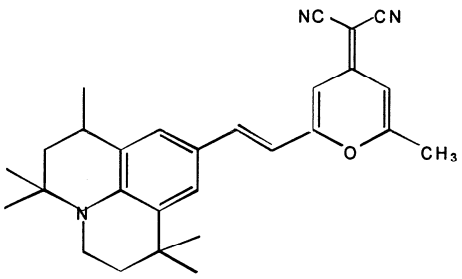
전도성 중합체 및 전도성의 중합체로 코팅된 유리 또는 플라스틱이 또한 상기 기판으로 사용될 수 있다.

예를 들면 진공 증착, 스핀 코팅, 화학적 증착, 직접적인 전기증착 등과 같은 통상의 방법들에 의해 상기 음극 상에 중합체들을 증착시킬 수 있다. 바람직하게, 상기 중합체층의 두께는 상기 층이 전도성이고 투명성이며, 20 내지 200㎚가 된다.

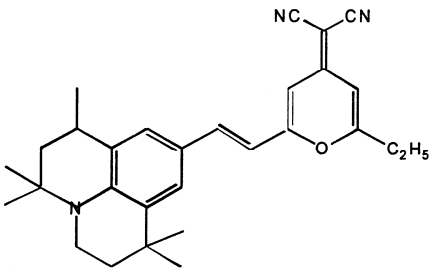
전기발광 물질을 포함하는 용액으로부터의 유기 용매의 진공 증착 또는 증착에 의해 직접적으로 상기 기판 상에 상기 전기발광 물질이 증착될 수 있다. 사용된 상기 용매는 상기 물질에 따르게 되며, 디클로로메탄 및 N-메틸피롤리돈; 디메틸설폭사이드; 테트라히드로푸란; 디메틸포름아미드 등과 같은 염소화된 탄화수소들이 많은 경우들에서 적절하다.

달리, 용액으로부터의 스핀코팅에 의해, 또는 스퍼터링 또는 임의의 다른 통상의 방법들과 같은 고체 상태로부터의 진공증착 등에 의해 전기발광 물질이 증착될 수 있다.

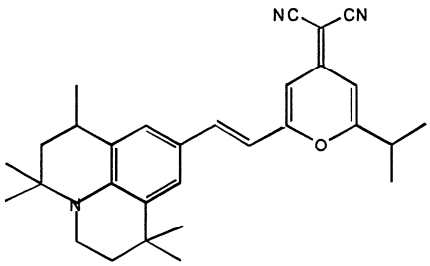
하기의 것들이 본 발명에 따른 요구조건들을 만족하는 적색의 도핑 물질들의 예들의 화학구조의 부분 목록이다.



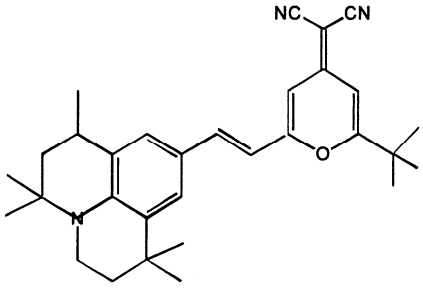
DCJP



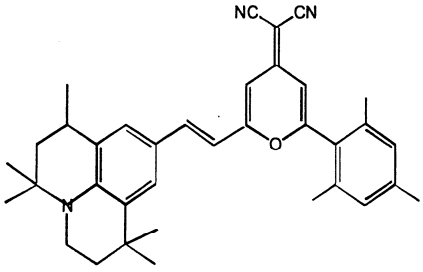
DCJPE



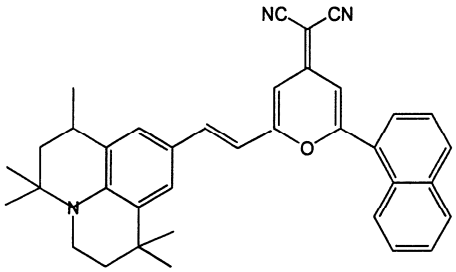
DCJPI



DCJPB



DCJPM



DCJPN

높은 농도에서 DCJTB의 소멸을 감소시키기 위하여, 본 발명은 DCJTB의 4개의 메틸기를 5개의 전략적으로 위치된 지방족 또는 방향족기들로 치환하여 염료 내에서의 상기 분자들 간의 상호작용을 방해하도록 한다. 상기 구체화된 화합물들 중의 하나와 같은 화합물을 상기 $Alq_3$ 호스트 이미터 내로 도핑시키는 것에 의해 상기 유기 전기발광소자들의 여러 구체예들을 생산하였다.

DCJTB 및 DCJPB를 각각 상기 $Alq_3$ 호스트 이미터 내로 도핑하는 것에 의해 도 1에 나타낸 바와 같은 적색 유기 전기발광소자들을 생산하였다. 소자의 색도(CIE 색좌표 x 및 y)에 대한 여러 도핑 농도의 영향 및 발광 효율(cd/A)을 측정하였다.

상기 적색 형광 도펀트 DCJPR 시리즈의 물질들에 의해 생산된 상기 유기 전기발광 소자의 특징들을 이하에서 따로 보다 상세하게 설명하였다:

1. 새로운 반응 경로 및 합성 공정의 개발:

본 발명은 DCJTR 시리즈 물질의 테트라메틸줄롤리딜 알데히드를 DCJPR의 펜타메틸줄롤리딜 알데히드로 치환한다. 출발 물질과 반응 시퀀스의 전체 공정(도 2)은 DCJTR의 합성에서 사용된 것들보다 더 나으며 개량되었다.

2. DCJPR의 수율은 DCJTR의 수율보다 명백하게 더 높다:

촉매와 반응조건들에 크게 의존하는 DCJTR의 합성에서 주요 중간체 테트라메틸줄롤리딘의 수율은 낮았다(C. H. Chen, S. W. Wen, P. Balaganesan, Third International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena , Sept. 5-8, **2001** , L. A., California, U.S.A., Abstract:O-15를 참조하시오). 낮은 수율에 영향을 주는 주요 단계는 DCJTR의 테트라메틸줄롤리딘을 형성하는 이중 환 근접에 대한 이중-고리화(bis-cyclization) 이었고, 단지 약 30%에 불과하였다. 대조적으로, DCJPR의 중간체 펜타메틸줄롤리딘을 형성하는 고리화의 수율은 (실시예들에서 기술된 화합물 2의 합성에서와 같이) 91%에 달할 수 있다. 이러한 수율로 인하여, DCJPR의 정제 및 정량적 생산은 그에 따라 DCJTR의 정제 및 정량적 생산 보다 효율적이고, 비용이 절감되었다.

3. DCJPB의 열특성은 DCJTB에 필적한다:

본 발명에 따른 적색 형광 도펀트의 열특성은 DCJTB의 열특성에 필적하였다. 그 결과들을 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]

| 화합물들 | 열분해온도<br>$T_d$ (℃) | 유리전이온도<br>$T_g$ (℃) | 용융온도<br>$T_m$ (℃) |
|---|---|---|---|
| DCJTB | 368 | 110 | 299 |
| DCJP | 321 | 107 | 250 |
| DCJPE | 333 | 85 | 277 |
| DCJPI | 351 | 89 | 270 |
| DCJPB | 356 | 106 | 269 |
| DCJPM | 374 | 120 | 265 |
| DCJPN | 356 | 124 | 294 |

열특성들의 비교(표 1)의 결과들에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 적색 형광 도펀트 DCJPR의 열분해온도들은 모두 300℃ 이상이었으며, 이는 일반적인 OLED 소자들의 유용한 가장 높은 온도(약 85℃) 보다 명백하게 더 높다. 따라서, DCJPR 시리즈 물질들의 열안정성은 OLED 소자의 요구조건들에 부합한다. 거기에 더해, DCJPR 시리즈 물질들의 용융온도들은 특정의 R기에 따라 250 내지 294℃의 범위이다. DCJP의 250℃ 및 DCJPN의 294℃를 제외하고는, 잔여의 도펀트들의 용융온도들 사이에는 명백한 차이들이 없다.

4. DCJPB의 광특성은 DCJTB에 필적한다:

본 발명에 따른 적색 형광 도펀트 DCJPR의 광특성을 DCJTB와 비교하기 위하여 DCJPB와 DCJTB를 1,2-디클로로에탄에 용해시켰다. DCJPR의 최대 흡수 피크, 최대 방사 피크 및 상대방사강도를 DCJTB와 비교하였다. 그 결과들을 하기 표 2에 기재하였다.

[표 2]

| 화합물들 | 최대 흡수 피크 $\lambda_{abs}$ (㎚) [a] | 최대 방사 피크 $\lambda_{max}$ (㎚) [a] | 상대형광강도 (방사) [b] |
|---|---|---|---|
| DCJTB | 507 | 624 | 1.00 |
| DCJP | 507 | 624 | 0.87 |
| DCJPE | 508 | 625 | 0.86 |
| DCJPI | 507 | 625 | 0.93 |
| DCJPB | 507 | 624 | 0.95 |
| DCJPM | 524 | 635 | 0.82 |
| DCJPN | 526 | 668 | 0.04 |
| a : 1,2-디클로로에탄 중에서<br>b : DCJTB에 대하여 | | | |

표 2의 결과들은 DCJPB와 DCJPI의 최대 흡수 피크가 507㎚에서 (DCJTB와 같이) 발생한 월등한 형광 방사를 가짐을 보여준다. 이 흡수 피크 영역은 $Alq_3$의 최대 방사 피크(약 525㎚)에 근접하고 있다. 따라서, DCJTB의 응용에서와 마찬가지로, 약 625㎚에서 발생하는 DCJPB 및 DCJPI 두가지 모두에 대한 최대 방사 피크에 따라 $Alq_3$가 DCJPB 및 DCJPI에 대한 전기발광원 및 호스트 발광물질로서 사용될 수 있다. 상기 실험 결과들에 의해 나타난 바와 같이, DCJTB의 테트라메틸줄롤리딜 알데히드를 DCJPB의 펜타메틸줄롤리딜 알데히드로 치환하는 것은 DCJTB의 발광 피크 및 발광 효율에 영향을 미치지 않는다. 이는 아마도 펜타메틸줄롤리딜기가 상기 테트라메틸줄롤리딜기의 공액화된 평면 특성을 보유하기 때문인 것으로 보여진다. DCJTB의 형광 효율을 1.0으로 하여 계산한 DCJPB 및 DCJPI의 상대형광효율은 둘다 0.95 이며, 이는 DCJTB와 크게 다르지 않은 것이다.

DCJTR 시리즈 물질들과 유사하게, 상기 DCJPN의 나프틸기는 DCJP의 공액화를 증가시키고, 낮은 발광에너지(즉, 적색광의 파장보다 긴 발광 파장)로 유도할 수 있다. 메시틸기가 DCJP의 공액화된 평면으로부터 비틀린 채 이격되어 있으며, 이는 그의 자유 회전을 제한하기 때문에 DCJPM은 보다 나은 발광 효율을 가지며, DCJPN 보다 적색광의 발광 파장에 보다 근접한다. 그러나, 635㎚의 발광 피크는 여전히 적색이다. 대조적으로, DCJPB 및 DCJPI 각각의 tert-부틸과 iso-부틸은 실질적으로 DCJP의 발광 피크에 영향을 주지 않는다. DCJPB 및 DCJPI 두가지 모두는 DCJTB의 발광 효율과 유사한 발광 효율을 갖는다.

5. DCJPB의 전기발광 성능은 DCJTB와 필적한다:

도 3은 도핑 농도가 증가함에 따라 DCJTB와 DCJPB의 발광 색도가 적색의 영역(CIE 좌표 x = 0.63 내지 0.65 및 y = 0.35 내지 0.37)로 접근하여 그 안으로 이동한다는 것을 나타내고 있다. 두 소자들이 적색을 얻기 위하여 요구되는 최소량인 적어도 1.5%의 도핑 농도를 갖는 경우에 동일한 도핑 농도에서 DCJPB의 색은 DCJTB의 색과 유사하였다.

도 4는 도핑 농도가 (0.5%로부터 2.5%로) 증가하는 경우, 높은 도핑 농도로 인한 형광의 소멸로 인하여 DCJTB와 DCJPB의 발광 효율은 감소된다는 것을 나타내고 있다. 동일한 농도 조건 하에서, DCJPB의 발광 효율은 DCJTB의 발광 효율보다 우수하였다. 이는 보다 나은 발광 수율은 DCJTB의 4개의 메틸기들(염료의 소멸을 감소시키기 위하여 설계된 것)을 5개의 메틸기들로 치환하여 염료의 분자간 상호작용을 방해하도록 하는 것에 의해 달성됨을 나타낸다.

상기한 실험 결과들에 의해 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 물질들의 DCJPR 시리즈들이 OLED에서 적색 형광 도펀트로 사용될 수 있다. 특히, 동일한 도핑 농도하에서, DCJTB와 비교하여 보다 나은 발광 효율 및 유사한 발광 색조들을 갖는 한편으로, DCJPB는 선행기술의 적색 도펀트 DCJTB 보다 명백하게 높은 전체 합성 수율을 갖는다.

실시예들

본 발명과 그 이점들은 도면들과 함께 이하의 실시예들을 참조하여 보다 상세하게 설명된다. 실시예 1 내지 6에서의 합성 절차들을 도 2에 나타내었다.

실시예 1 : 화합물 4a(DCJP)의 합성

화합물 1의 합성

200㎖의 DMF 중의 28g의 2,2,4-트리메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린(2,2,4-트리메틸-1,2,3,4-테트라히드로퀴놀린의 상세한 합성은 미합중국 특허 제3,247,211호에서 찾을 수 있다) 용액에 23.5g의 1-클로로-3-메틸-부텐과 28g의 칼슘카보네이트를 가하였다. 상기 반응혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반시켰다. 계속해서, 상기 반응혼합물을 디에틸에테르와 물로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘($MgSO_4$) 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/8)을 사용하는 크로마토그래피에 의해 농축 및 정제시켜 36.7g의 갈색 액체를 수득하였다. 수율 : 94%.

화합물 2의 합성

200㎖의 농황산 중의 25g의 화합물 1의 용액을 실온에서 4시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 얼음조각들 상으로 부어넣고, 수산화암모늄 수용액으로 중화시킨 다음, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/10)을 사용하는 크로마토그래피에 의해 농축 및 정제시켜 22.8g의 갈색 액체를 수득하였다. 수율 : 91%.

화합물 3의 합성

얼음이 든 수조 상에서 그리고 질소분위기 하에서, 150㎖의 DMF 중의 20g의 화합물 2의 용액에 44㎖의 옥시염화인(phosphorus oxychloride)을 적가시켰다. 적가의 종료 후, 상기 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 얼음조각들 상으로 부어넣고, 수산화암모늄 수용액으로 중화시킨 다음, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/10)을 사용하는 크로마토그래피에 의해 농축 및 정제시켜 21.1g의 갈색 액체를 수득하였다. 수율 : 95%.

화합물 4a의 합성

18g의 화합물 3을 포함하는 용액, 0.1g의 피페리딘, 11.4g의 2-(2,6-디메틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴(그 합성 절차는 Chen et al., Macromol. Symp. 125, 49, **1997** 에 의해 보고되었음) 및 250㎖의 아세토니트릴을 45℃에서 5시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/ 헥산(1/8)을 사용하는 크로마토그래피에 의해 농축 및 정제시켜 23.1g의 적색 고체를 수득하였다. 수율 : 82%. 용융온도 : 250℃.

실시예 2 : 화합물 4b(DCJPE)의 합성

20g의 화합물 3을 포함하는 용액, 0.1g의 피페리딘, 13.7g의 2-(2-에틸-6-메틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴 및 250㎖의 아세토니트릴을 45℃에서 4시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/7)을 사용하여 실리카겔 컬럼을 통하여 통과시키는 것에 의해 농축 및 정제시켜 25.9g의 적색 고체를 수득하였다. 수율 : 80%. 용융온도 : 276℃.

실시예 3 : 화합물 4c(DCJPI)의 합성

18.5g의 화합물 3을 포함하는 용액, 0.1g의 피페리딘, 13.6g의 2-(2-이소프로필-6-메틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴(그 합성 절차는 Chen et al., Thin Solid Films 363, 327, **2000** 에 의해 보고되었음) 및 250㎖의 아세토니트릴을 45℃에서 5시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/7)을 사용하여 실리카겔 컬럼을 통하여 통과시키는 것에 의해 농축 및 정제시켜 25.9g의 적색 고체를 수득하였다. 수율 : 84%. 용융온도 : 269℃.

실시예 4 : 화합물 4d(DCJPB)의 합성

19.1g의 화합물 3을 포함하는 용액, 0.1g의 피페리딘, 15.0g의 2-(2-tert-부틸-6-메틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴 및 250㎖의 아세토니트릴을 45℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(

1/7)을 사용하여 실리카겔 컬럼을 통하여 통과시키는 것에 의해 농축 및 정제시켜 27.9g의 적색 고체를 수득하였다. 수율 : 85%. 용융온도 : 269℃.

실시예 5 : 화합물 4e(DCJPM)의 합성

20g의 화합물 3을 포함하는 용액, 0.1g의 피페리딘, 2.03g의 2-(2-메시틸-6-메틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴 및 250㎖의 아세토니트릴을 45℃에서 5시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/7)을 사용하여 실리카겔 컬럼을 통하여 통과시키는 것에 의해 농축 및 정제시켜 30.4g의 적색 고체를 수득하였다. 수율 : 78%. 용융온도 : 264℃.

실시예 6 : 화합물 4f(DCJPN)의 합성

20g의 화합물 3을 포함하는 용액, 0.1g의 피페리딘, 21g의 2-(2-메틸-6-나프틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴 및 250㎖의 아세토니트릴을 45℃에서 6시간 동안 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시켰으며, 용리액으로서 에틸아세테이트/헥산(1/7)을 사용하여 실리카겔 컬럼을 통하여 통과시키는 것에 의해 농축 및 정제시켜 31.7g의 적색 고체를 수득하였다. 수율 : 80%. 용융온도 : 293℃.

비교예 1 : DCJTB의 합성

2g의 1,1,7,7-테트라메틸줄롤리딘-9-알데히드(그 합성 절차는 (1) 미합중국 특허 제5,935,720호; (2) C. H. Chen, S. W. Wen, P. Balaganesan, Third International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and related phenomena , Sept. 5-8, **2001** , L. A., California, U.S.A., Abstract:O-51에 있는 것을 참조할 수 있다), 0.1g의 피페리딘, 0.38g의 2-(2-tert-부틸-6-메틸-4H-4-피라닐리덴)말로노니트릴 및 5㎖의 아세토니트릴을 24시간 동안 환류하에서 교반시켰다. 상기 혼합물을 물로 희석시키고, 계속해서 디에틸에테르로 추출하였다. 수득된 유기층을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 농축시켰다. 조생성물을 재결정에 의해 정제시켜 0.7g의 적색 고체를 수득하였다. 용융온도 : 298℃.

실시예 7 : DCJP소자의 제조 및 측정(구조 A)

본 발명에 따른 유기 전기발광소자의 다중층 구조의 개략도로 도 1을 참조하시오. 본 발명의 유기 전기발광소자로 실시예 7 내지 10을 각각 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

(가) 인듐-주석 산화물(ITO)이 코팅된 유리기판을 통상의 계면활성제로 처리하고, 계속해서 탈이온수로 린스하고, 유기 용매로 유지를 제거하고, 건조시켰다. 그 표면을 플라즈마 처리기로 처리한 후, 상기 ITO 유리기판을 고진공 하에 적용시켜 증 기증착으로 박막을 적용시켰다.

(나) 150Å의 두께를 갖는 CuPc의 정공-주입층을 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 ITO 코팅된 유리의 표면 상으로 증착시켰다.

(다) 600Å의 두께를 갖는 NPB의 정공-전달층을 역시 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 CuPc의 표면 상으로 증착시켰다.

(라) 호스트 이미터 $Alq_3$ 및 상기 도펀트 DCJP를 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 NPB층 상으로 공동-증착시켰다. 그에 따라 375Å의 두께를 갖는 발광층이 형성되었으며, 여기에서 상기 DCJP는 $Alq_3$ 의 1용적% 이었다.

(마) 375Å의 두께를 갖는 $Alq_3$ 의 전자-전달층을 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 발광층 상으로 증착시켰다.

(바) 10Å의 두께를 갖는 LiF의 전자-주입층을 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 $Alq_3$ 의 전자-전달층 상으로 증착시켰다.

(사) 2,000Å의 두께를 갖는 알루미늄의 음극층을 진공에 의해 상기 LiF층의 상부 상에 증착시켰다.

(아) 앞서 기술한 바와 같이 제조된 소자를 통해 직류전류를 통과시키고, 전류-전압-발광 및 그들의 전기발광 효율을 광비색계(photocolorimeter)로 측정하였다.

20㎃/㎠에서의 전원에 의하여 구동시켰을 경우, 상기 DCJP 전기발광소자의 성능을 다음과 같이 표 3으로 정리하였다:

[표 3]

| | |
|---|---|
| 구동전압(볼트) | 10.31 |
| 광도(cd/㎡) | 333.0 |
| 발광효율(cd/A) | 1.66 |
| 발광강도(W/Sr/㎡) | 1.47 |
| 1931 CIE 좌표 x | 0.622 |
| 1931 CIE 좌표 y | 0.375 |
| 최대 파장(㎚) | 620 |
| 피크의 폭(㎚) | 88 |

실시예 8 : DCJPE소자의 제조 및 측정

DCJP 대신 DCJPE를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7에서 기술된 단계들을 사용하여 DCJPE소자를 제조하였다.

20㎃/㎠에서의 전원에 의하여 구동시켰을 경우, 상기 DCJPE 전기발광소자의 성능을 다음과 같이 표 4로 정리하였다:

[표 4]

| | |
|---|---|
| 구동전압(볼트) | 9.64 |
| 광도(cd/㎡) | 319.0 |
| 발광효율(cd/A) | 1.59 |
| 발광강도(W/Sr/㎡) | 1.42 |
| 1931 CIE 좌표 x | 0.619 |
| 1931 CIE 좌표 y | 0.376 |
| 최대 파장(㎚) | 620 |
| 피크의 폭(㎚) | 88 |

실시예 9 : DCJPI소자의 제조 및 측정

DCJP 대신 DCJPI를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7에서 기술된 단계들을 사용하여 DCJPI소자를 제조하였다.

20㎃/㎠에서의 전원에 의하여 구동시켰을 경우, 상기 DCJPI 전기발광소자의 성능을 다음과 같이 표 5로 정리하였다:

[표 5]

| | |
|---|---|
| 구동전압(볼트) | 9.86 |
| 광도(cd/㎡) | 253.4 |

| | |
|---|---|
| 발광효율(cd/A) | 1.27 |
| 발광강도(W/Sr/㎡) | 1.16 |
| 1931 CIE 좌표 x | 0.622 |
| 1931 CIE 좌표 y | 0.375 |
| 최대 파장(㎚) | 620 |
| 피크의 폭(㎚) | 92 |

실시예 10 : DCJPM소자의 제조 및 측정

DCJP 대신 DCJPM을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7에서 기술된 단계들을 사용하여 DCJPM소자를 제조하였다.

20㎃/㎠에서의 전원에 의하여 구동시켰을 경우, 상기 DCJPM 전기발광소자의 성능을 다음과 같이 표 6으로 정리하였다:

[표 6]

| | |
|---|---|
| 구동전압(볼트) | 10.45 |
| 광도(cd/㎡) | 257.7 |
| 발광효율(cd/A) | 1.29 |
| 발광강도(W/Sr/㎡) | 1.43 |
| 1931 CIE 좌표 x | 0.628 |
| 1931 CIE 좌표 y | 0.363 |
| 최대 파장(㎚) | 628 |
| 피크의 폭(㎚) | 92 |

실시예 11 : DCJPB소자의 제조 및 측정(구조 B)

본 발명에 따른 유기 전기발광소자의 다중층 구조의 개략도로 도 1을 참조하시오. 본 발명의 유기 전기발광소자로 실시예 11 및 비교예 2를 각각 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

(가) 인듐-주석 산화물(ITO)이 코팅된 유리기판을 통상의 계면활성제로 처리하고, 계속해서 탈이온수로 린스하고, 유기 용매로 유지를 제거하고, 건조시켰다. 그 표면을 플라즈마 처리기로 처리한 후, 상기 ITO 유리기판을 고진공 하에 적용시켜 증 기증착으로 박막을 적용시켰다.

(나) 500Å의 두께를 갖는 $(CF)_x$의 정공-주입층을 행과 그의 동료들(Hang et al. [ Applied Physics Letters , Vol. 78, 673, **2001** ])에 의해 공개된 절차에 따라 $CHF_3$의 플라즈마 처리에 의해 상기 ITO 코팅된 유리의 표면 상으로 증착시켰다.

(다) 1,200Å의 두께를 갖는 NPB의 정공-전달층을 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 $CHF_3$의 표면 상으로 증착시켰다.

(라) 호스트 이미터 $Alq_3$ 및 상기 도펀트 DCJPB를 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 NPB층 상으로 공동-증착시켰다. 그에 따라 300Å의 두께를 갖는 발광층이 형성되었으며, 여기에서 상기 DCJPB는 $Alq_3$의 1용적% 이었다.

(마) 550Å의 두께를 갖는 $Alq_3$의 전자-전달층을 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 발광층 상으로 증착시켰다.

(바) 10Å의 두께를 갖는 LiF의 전자-주입층을 진공증착에 의해 탄탈륨 보트로부터 상기 $Alq_3$의 전자-전달층 상으로 증착시켰다.

(사) 2,000Å의 두께를 갖는 알루미늄의 음극층을 진공에 의해 상기 LiF층의 상부 상에 증착시켰다.

(아) 앞서 기술한 바와 같이 제조된 소자를 통해 직류전류를 통과시키고, 전류-전압-발광 및 그들의 전기발광 효율을 광비색계로 측정하였다.

20㎃/㎠에서의 전원에 의하여 구동시켰을 경우, 상기 DCJPB(1%) 전기발광소자의 성 능을 다음과 같이 표 7로 정리하였다:

[표 7]

| | |
|---|---|
| 구동전압(볼트) | 8.79 |
| 광도(cd/㎡) | 886.3 |
| 발광효율(cd/A) | 4.43 |
| 발광강도(W/Sr/㎡) | 3.843 |
| 1931 CIE 좌표 x | 0.620 |
| 1931 CIE 좌표 y | 0.375 |
| 최대 파장(㎚) | 624 |
| 피크의 폭(㎚) | 84 |

$Alq_3$의 0.5 내지 2.5용적%의 도핑농도를 갖는 DCJPB소자들을 동일한 단계들을 사용하여 제조하였다.

비교예 2 : DCJPB소자의 제조 및 측정(구조 B)

DCJPB 대신 DCJTB를 사용하고, DCJTB가 $Alq_3$의 0.5 내지 2.5용적%인 것을 제외하고는 실시예 11에서 기술된 단계들을 사용하여 DCJTB소자를 제조하였다.

20㎃/㎠에서의 전원에 의하여 구동시켰을 경우, 상기 DCJTB(1%) 전기발광소자의 성능을 다음과 같이 표 8로 정리하였다:

[표 8]

| | |
|---|---|
| 구동전압(볼트) | 9.04 |
| 광도(cd/㎡) | 803.8 |
| 발광효율(cd/A) | 4.02 |
| 발광강도(W/Sr/㎡) | 3.547 |
| 1931 CIE 좌표 x | 0.623 |
| 1931 CIE 좌표 y | 0.372 |
| 최대 파장(㎚) | 624 |
| 피크의 폭(㎚) | 84 |

$Alq_3$의 0.5 내지 2.5용적%의 도핑농도를 갖는 DCJTB소자를 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

본 발명의 구조 및 기능의 상세한 설명들과 함께 본 발명의 특성들 및 이점들이 앞 서의 설명들에서 규정하고 있기는 하나, 상기 기술은 단지 설명을 위한 것이며, 첨부된 청구범위들이 표현된 용어들의 폭 넓은 종합적 의미에 의해 충분한 정도로 표시된 본 발명의 관점 및 정신 내에서 변형들이 이루어질 수 있다.

## 발명의 효과

따라서, 본 발명에 의하면 DCJTR의 4개의 메틸기들을 5개의 전략적으로 위치된 지방족 또는 방향족기들로 치환하여 고농도에서 염료의 형광-소멸 문제를 해결하도록 신규한 적색 형광 도펀트 및 이를 사용하는 유기 전기발광소자를 제공하는 효과가 있다.

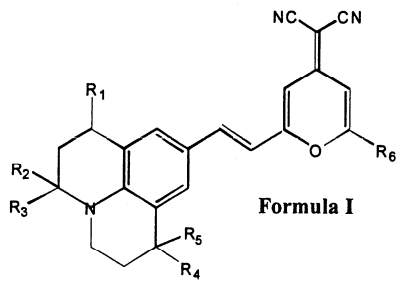
이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

화학식 1의 화합물:

화학식 1



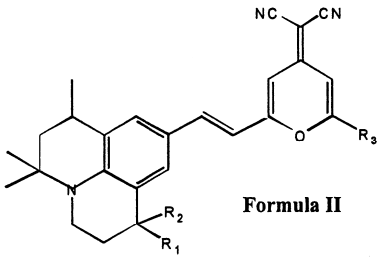

Formula I

여기에서, $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$, $R_5$ 및 $R_6$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

### 청구항 2.

화학식 2의 화합물:

화학식 2



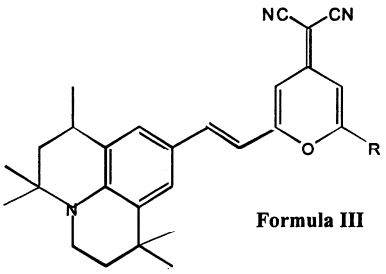

Formula II

여기에서, $R_1$, $R_2$ 및 $R_3$ 각각은 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지 방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

### 청구항 3.

화학식 3의 화합물:

화학식 3

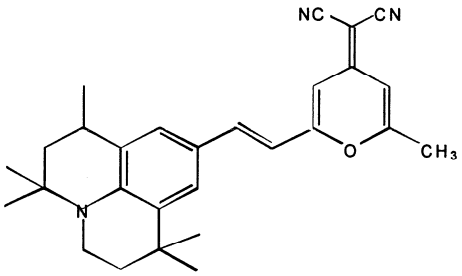


Formula III

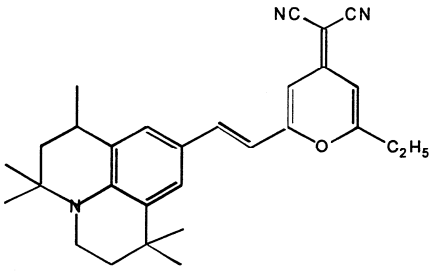
여기에서, R은 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 분지된 지방족기 또는 탄소수 5 내지 20의 방향족기를 나타낸다.

**청구항 4.**
제 3 항에 있어서,

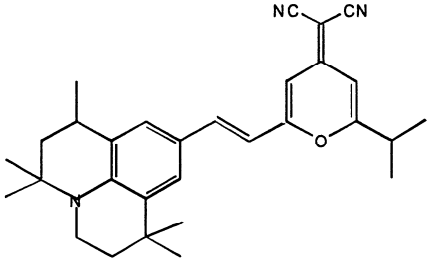
상기 화학식 3의 R이 치환되어 이루어진 것으로서,



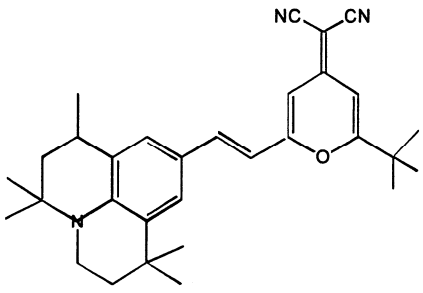
DCJP



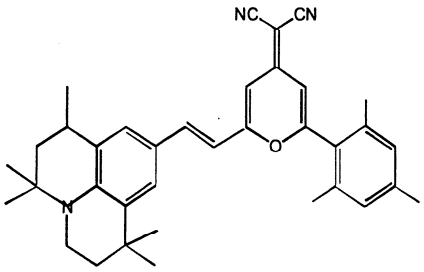
DCJPE



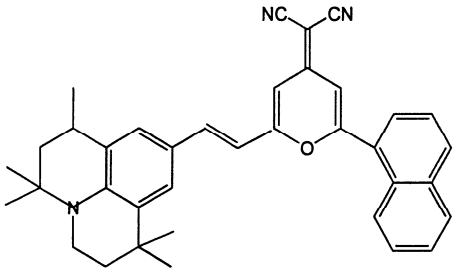
DCJPI



DCJPB




DCJPM




DCJPN

중의 어느 하나로 특정되는 상기 화합물.

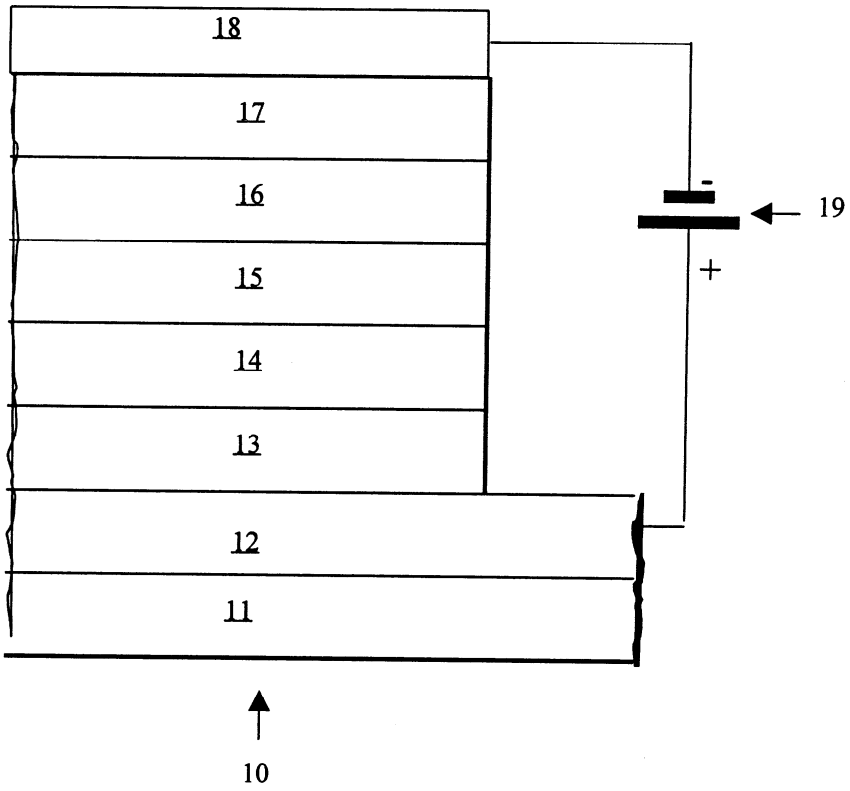
**청구항 5.**
제 1 항에 따른 화합물을 포함하는 적색 형광 물질.

**청구항 6.**
제 2 항에 따른 화합물을 포함하는 적색 형광 물질.

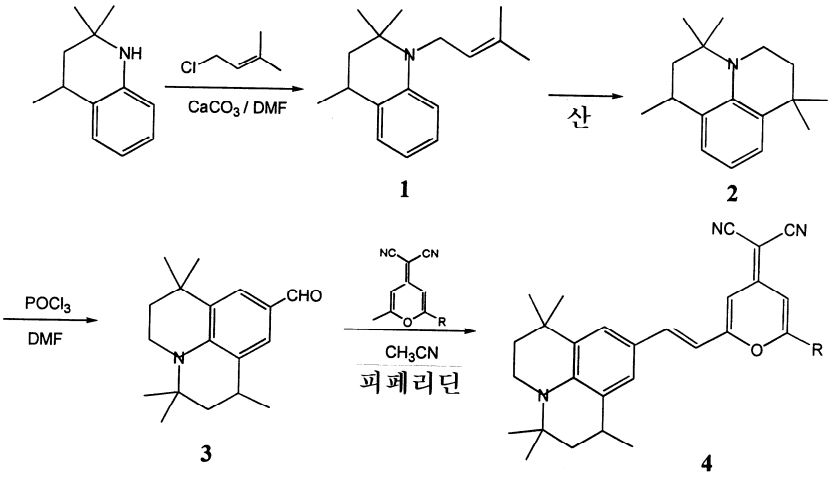
**청구항 7.**
제 3 항에 따른 화합물을 포함하는 적색 형광 물질.

도면

도면1



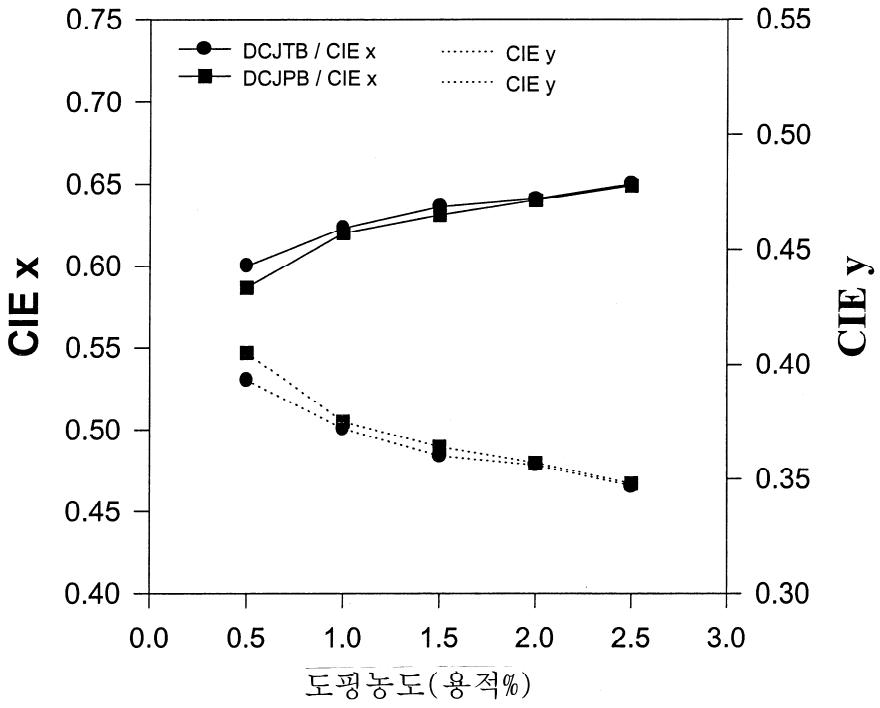

도면2




**4a**: R= 메틸 (DCJP)
**4b**: R= 에틸 (DCJPE)
**4c**: R= i-프로필 (DCJPI)
**4d**: R= t-부틸 (DCJPB)
**4e**: R= 메시틸 (DCJPM)
**4f**: R= 1-나프틸 (DCJPN)

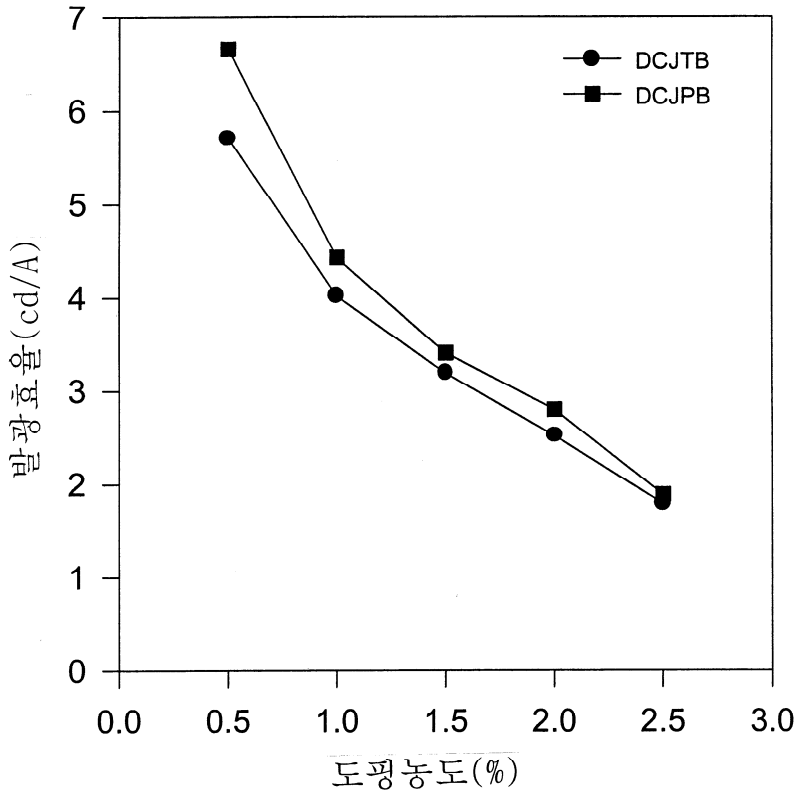
도면3

DCJTB 및 DCJPB의 1931 CIE 좌표




도면4

DCJTB 및 DCJPB의 발광효율 대 도핑농도



| | | | |
|---|---|---|---|
| 专利名称(译) | 红色有机电致发光材料 | | |
| 公开(公告)号 | KR1020030069861A | 公开(公告)日 | 2003-08-27 |
| 申请号 | KR1020030010589 | 申请日 | 2003-02-20 |
| 申请(专利权)人(译) | 雷光电科技有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 雷光电科技有限公司 | | |
| [标]发明人 | HUANG WEN YAO<br>후앙웬야오<br>CHANG MIN JONG<br>창민종<br>HUANG WEN CHIN<br>후앙웬친 | | |
| 发明人 | 후앙,웬 야오<br>창,민 종<br>후앙,웬 친 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C07D471/04 C09K11/06 C07D471/16 | | |
| CPC分类号 | Y10S428/917 C07D471/04 | | |
| 代理人(译) | SHIN，DONG JOON | | |
| 优先权 | 091103079 2002-02-22 TW | | |
| 其他公开文献 | KR100496625B1 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |


摘要(译)

在本发明中，描述了化学式1的化合物：化学式1中的r 1，R 2，R 3，R 4，R 5和R 6活化独立地表现出碳原子数的线性芳香族基团1至10或分馏的脂族基团或碳数5至20.红色荧光，掺杂剂，电致发光，DCJPR。