(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/07

(45) 공고일자 2004년08월30일
(11) 등록번호 10-0446466
(24) 등록일자 2004년08월20일

(21) 출원번호 10-2001-0053449
(22) 출원일자 2001년08월31일

(65) 공개번호 10-2003-0018864
(43) 공개일자 2003년03월06일

(73) 특허권자 네오뷰코오롱 주식회사
경기도 광주군 실촌면 건업리 557-6

(72) 발명자 김정수
경기도 용인시 구성읍 마북리 524-8 연원마을 삼호벽산아파 트 126동 604호

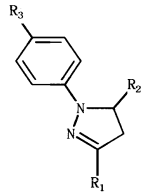
(74) 대리인 이상헌
김영동

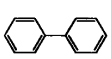
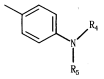
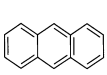
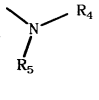
심사관 : 최성근

(54) 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자

요약

본 발명은 내열성이 높고, 고품위의 발광 색상을 구현하는 유기 발광화합물 및 이를 포함하는 유기 전계발광 소자에 관한 것으로서, 낮은 일함수를 갖는 제1전극, 높은 일함수를 갖는 제2전극 및 하기 화학식으로 표시되는 신규한 유기 발광화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 유기 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  ,  ,  ,  ,  ,  또는  이며, R_3 은 수소, 알킬기(alkyl), 알콕시기(alkoxy), 또는  이고, R_4 및 R_5 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  또는  이다.

대표도

도 1

색인어

유기 발광화합물, 유기전계발광소자, 내열성, 정공전달층, 피라졸린 유도체

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.

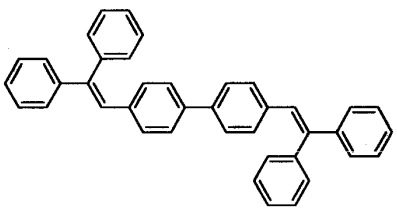
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규한 구조를 가지는 유기 발광 화합물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 내열성이 높고, 유기 전계발광 소자의 발광층 및/또는 정공전달층으로서 사용할 수 있는 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자(Organic Electroluminescence device; OELD)에 관한 것이다.
일반적으로 EL이라고 불리는 전계발광 소자(Electroluminescence 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 없 고, 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 있 고, 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 개발되었으며, 대표적으로는 초록색 영역(550nm)에서 빛을 발하는 알루미나퀴논(Alq3), BeBq2, Almq, 청색 영역(460nm)에서 빛을 발하는 ZnPBO, Balq 등의 금속 착체 화합물, 스티릴아릴렌(styrylarylene)계 유도체인 DPVBi, 옥사디아졸(oxadiazole)계 유도체인 OXA-D 및 단층막 소자로 BczVBi가 있고, 적색 영역(590nm)에서 빛을 발하는 4-(디사이노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-피란 (4-(dicyanomethylene) -2-methyl-6-(p-dimethyl aminostyryl)- 4H -pyran: DCM), 630nm에서 빛을 발하는 DCM계열의 DCJTB 등이 알려져 있다. 또한 최근에는 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 발광층이 개발되어 사용되고 있다.
이와 같은 유기 발광화합물 중 청색 발광체로서 대표적으로 사용되는 화합물은 하기의 화학식 1의 DPVBi 유도체(미국특허 5,503,910 및 5,536,949호 참조)이다.

화학식 1



그러나 상기 DPVBi 유도체는 내열성이 낮아 열화하기 쉬우므로, 유기 전계발광 소자의 수명을 감소시킬 뿐만 아니라, 색좌표 상에서 고품위의 청색을 발광하지 못하는 단점이 있다.

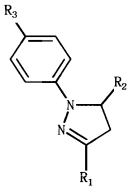
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

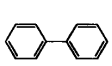
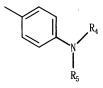
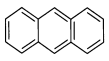
따라서, 본 발명의 목적은 내열성이 우수하고 안정한 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.
본 발명의 다른 목적은 고품위의 청색을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 치환기에 따라 다양한 색상의 발광이 가능한 유기 발광화합물 및 이를 이용한 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.
본 발명의 또 다른 목적은 발광층 및 정공전달층의 기능을 동시에 수행할 수 있는 유기 발광 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광소자를 제공하는 것이다.

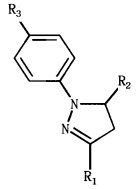
발명의 구성 및 작용

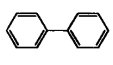
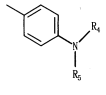
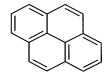
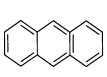
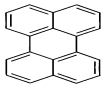
상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 신규한 구조의 유기 발광화합물을 제공한다. 또한 본 발명은 높은 일함수를 갖는 제1 전극, 낮은 일함수를 갖는 제2 전극, 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 발광층을 포함하는 유기 전계 발광소자를 제공한다.

화학식 2



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  ,  ,  ,  ,  ,  또는  이며, R_3 은 수소, 알킬기(alkyl), 알콕시기(alkoxy), 또는  이고, R_4 및 R_5 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  또는  이다.
여기서, 상기 R_1, R_2, R_4 및/또는 R_5 는 수소, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴록시, 시아노, 3차 아민 및 할로겐 화합물로 이루어진 군중에서 선택되는 하나 이상의 기로 치환될 수 있으며, 상기 R_1, R_2 및 R_3 중 적어도 하나가 3차 아민을 포함하면, 상기 유기 발광화합물이 발광층 및 정공전달층의 역할을 동시에 수행하므로 바 람직하다.
이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하는 피라졸린(pyrazoline) 유도체 화합물로써 다음의 화학식을 가진다.



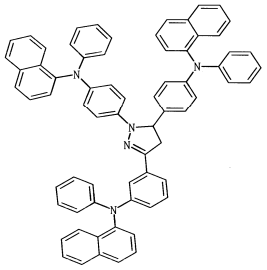
상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  ,  ,  ,  ,  ,  또는  이며, R_3 은 수소, 알킬기(alkyl), 알콕시기(alkoxy), 또는  이고, R_4 및 R_5 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  또는  이다.
여기서, 상기 R_1, R_2, R_4 및/또는 R_5 의 페닐기(phenyl)는 수소, 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 알킬기(alkyl), 아릴기(aryl), 알콕시기(alkoxy), 아릴록시(aryloxy), 시아노(CN), 3차 아민(tert-amine) 및 할로 겐화합물로 이루어진 군중에서 선택되는 하나 이상의 기로 치환될 수 있으며, 상기 유기 발광화합물 중 R_1, R_2

및 R_3 중 적어도 하나가 3차 아민기를 포함하는 유기 발광화합물은 발광층 및 정공전달층의 역할을 동시에 수행할 수 있다.

따라서, 본 발명에 따른 피라졸린(pyrazoline)계 유기 발광화합물은 치환기의 종류에 따라 유기 발광층으로서의 역할 뿐 만 아니라, 동시에 정공전달층으로서의 기능을 할 수도 있으며, 또한 치환기의 종류에 따라, 적색, 녹색 및 청색의 발광색을 모두 나타낼 수 있으며, 특히 청색 발광 특성이 우수하다.

이와 같이 우수한 청색 발광 특성을 나타내는 본 발명에 따른 유기 발광화합물의 바람직한 일 예는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함한다.

화학식 3



본 발명에 따른 유기 발광화합물은 공지된 다양한 유기합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 그 제조방법을 특히 제한하지 않으나, 상기 화학식 3의 화합물을 제조방법을 예시하면, N-(4-아세틸페닐)-N-페닐-1-나프틸아민 1몰과 4-(N-페닐-N-(1-나프틸)아미노)벤즈알데하이드 1몰을 알콜 용매에 용해시키고, 반응용액을 수산화칼륨(KOH) 등으로 알카리성으로 만들어 반응을 진행시킨 다음, 재결정하여 4-(N-페 닐-1-나프틸아민) 페닐기를 포함하는 α,β-불포화 케톤을 합성하고, 여기에 알콜 용매 내에서 N-(4-히드라지노페닐)-N-페닐-1-나프틸아민을 첨가하고 반응시키면 화학식 3의 화합물을 얻을 수 있다.

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 발광 화합물을 포함하는 적어도 하나의 발광층(14)이 형성되어 있다. 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 통과하여 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, 정공 주입층(21)으로는 비한정적으로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 프탈로시아닌 구리 등의 포피리닉(porphyrinic)화합물을 사용할 수 있고, 상기 정공 수송층(22)으로는 트리페닐디아민 유도체, 스티릴아민 유도체, N,N'-비스-(1-나프틸)-N,N'-디페닐벤지딘 등의 방향족 축합환을 가지는 아민유도체를 사용할 수 있으며, R_1, R_2 및 R_3 중 적어도 하나가 3차 아민을 포함하는 화학식 2의 유기 발광화합물을 상기 정공전달층으로 사용할 수도 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, 특히, 트리스(8-키놀리노레이트)알루미늄 (알루미나퀴논, Alq3)을 사용할 수도 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 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.

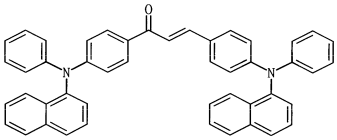
다음으로 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는

것이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

N-(4-아세틸페닐)-N-페닐-1-나프틸아민 [N-(4-acetylphenyl)-N-phenyl -1-naphtylamine] 1몰과 4-(N-페닐-N-(1-나프틸)아미노)벤즈알데하이드 ([4-(N- Penyl-N-(1-naphtyl)-amino)benzaldehyde] 1몰, 에탄올(ethanol) 2리터를 반응기에 투입한 다음, 수산화칼륨(KOH) 1.5몰을 물 200ml에 녹인 후 반응액에 첨가한다. 반응액을 상온에서 24시간 교반 후 여과한 다음, 에탄올에서 재결정하여 하기 화학식 4의 노란색 화합물 560g을 얻었다. 수율은 90% 이었다.

[화학식 4]



얻어진 화학식 4의 α,β-불포화 케톤(unsaturated keton) 1몰과 N-(4-hydrazinophenyl)-N-phenyl-1-naphtylamine 1몰 및 에탄올 2리터를 반응기에 투입하고 24시간 동안 환류시켜 반응을 진행하였으며, 반응이 완료되면 냉각하고 여과하여 화학식 3의 청색 발광 화합물 600g을 얻었다. 수율은 63%이었다.

발명의 효과

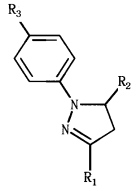
이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 발광 화합물은 안정성이 높을 뿐만 아니라, 정공 전달물질과 발광물질을 한 개의 분자에 도입함으로써 발광 효율을 극대화하고, 유기 발광층의 역할과 정공전달층의 역할을 동시에 수행하는 효과가 있다. 또한 본 발명의 발광 화합물은 치환기의 종류에 따라 청색에서부터, 녹색, 적색까지 다양한 발광색을 변화시킬 수 있는 효과가 있으며, 특히 고품위의 청색 발광 화합물로서 적합하다.

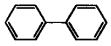
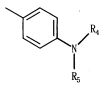
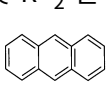
(57) 청구의 범위

청구항 1.

전자-정공의 재결합에 의하여 발생하는 에너지를 받아 발광하며, 하기 화학식 2로 표시되는 유기 발광화합물.

[화학식 2]



상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  ,  ,  ,  ,  ,  또는  이며, R_3 은 수소, 알킬기(alkyl), 알콕시기(alkoxy), 또는  이고, R_4 및 R_5 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  또는  이며, 상기 R_1, R_2, R_3 중 적어도 하나는 3차 아민을 포함한다.

청구항 2.

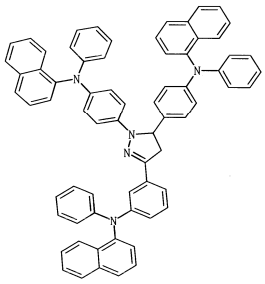
삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 R_1, R_2, R_4 및/또는 R_5 는 수소, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴록시, 시아노, 3차 아민 및 할로겐화합물로 이루어진 군중에서 선택되는 하나 이상의 기로 치환되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

청구항 4.

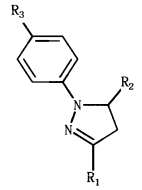
제1항에 있어서, 상기 유기 발광화합물은 하기 화학식을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 발광화합물.

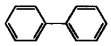
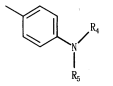
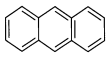


청구항 5.

높은 일함수를 갖는 제1 전극;
낮은 일함수를 갖는 제2 전극; 및
화학식 2로 표시되는 유기 발광 화합물을 포함하며, 상기 제1 및 제2 전극의 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기 발광층을 포함하는 유기 전계발광 소자.

[화학식 2]



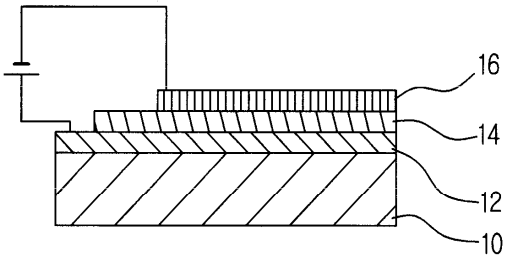
상기 식에서, R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  ,  ,  ,  ,  ,  또는  이며, R_3 은 수소, 알킬기(alkyl), 알콕시기(alkoxy), 또는  이고, R , R 및 R $_4$ 및 R_5 는 서로 같거나 다를 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은  또는  이며, 상기 R $_1$ ~~$_2$~~ ~~$_3$~~ 중 적어도 하나는 3차 아민을 포함한다.

청구항 6.

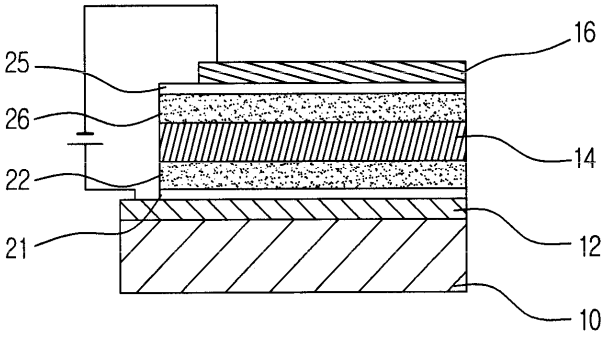
제5항에 있어서, 상기 유기 발광층은 정공전달층의 기능을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	有机发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100446466B1	公开(公告)日	2004-08-30
申请号	KR1020010053449	申请日	2001-08-31
[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 JEONG SOO		
发明人	KIM,JEONG SOO		
IPC分类号	C09K11/07		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	KIM，YOUNG DONG 李相HUN		
其他公开文献	KR1020030018864A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用途：提供有机发光化合物和使用该装置的有机电致发光器件，该化合物的耐热性得到改善，可用作有机电致发光器件的发光层和/或空穴载流子层。组成：有机发光化合物由式2表示。优选地，有机发光化合物由式3表示。有机电致发光器件包括具有高功函数的主电极，具有低功函数的次级电极和有机发光。复合;并且在初级和次级电极之间包含至少一个有机发光层。