



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0060658
(43) 공개일자 2009년06월15일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0127566

(22) 출원일자 2007년12월10일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

엘지디스플레이 주식회사

서울 영등포구 여의도동 20번지

(72) 발명자

김현석

경북 구미시 진평동 642번지 LG전자 디지털디스플레이 사업본부

이재혁

경북 구미시 진평동 642번지 LG전자 디지털디스플레이 사업본부

성덕경

경북 구미시 진평동 642번지 LG전자 디지털디스플레이 사업본부

(74) 대리인

특허법인로알

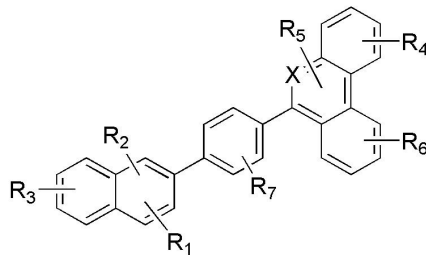
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발광 물질 및 이를 포함하는 유기 전계 발광소자

(57) 요약

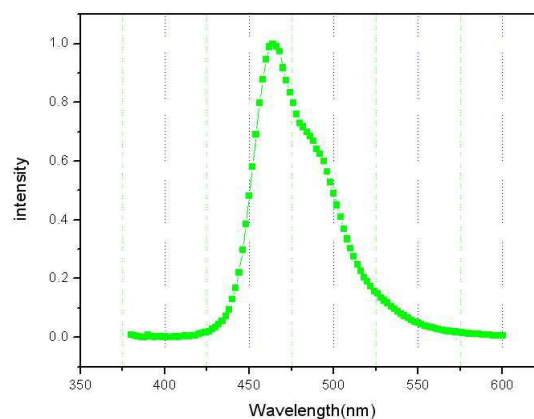
본 발명은 다음 화학식 1로 표현되는 발광 물질 및 이를 발광층에 사용하는 유기 전계 발광소자를 제공한다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁ 내지 R₇, X는 명세서에 정의된 바와 같다.)

대표도 - 도2

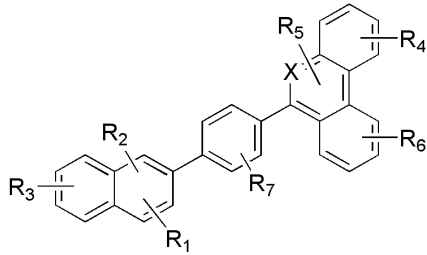


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 발광 물질.

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₁₂의 알킬, C₁ 내지 C₁₂의 알콕시, 할로젠, 시아노, 실릴 또는 수소 위치가 치환되거나 치환되지 않은 C₂ 내지 C₃₀의 방향족 그룹(헤테로방향족고리가 포함될 수 있음)에서 선택되고, X는 탄소 또는 질소이다.)

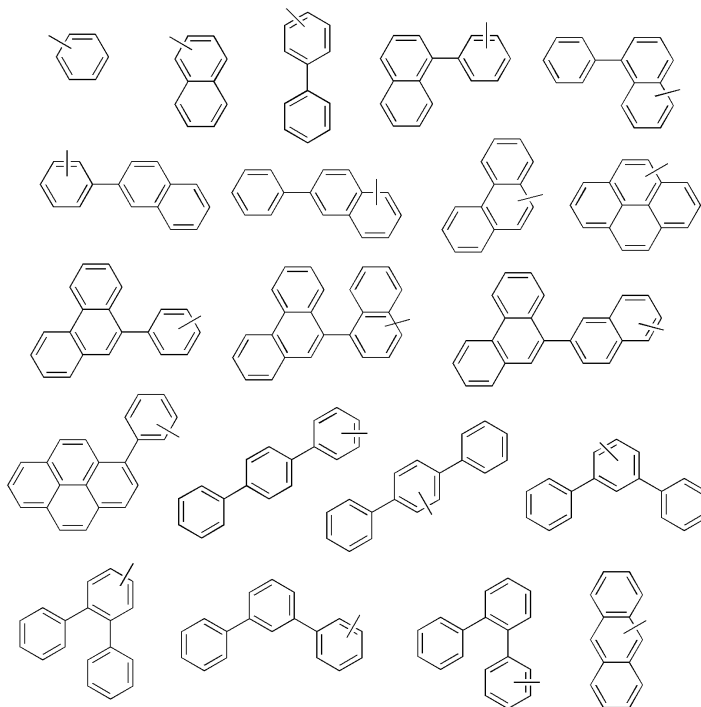
청구항 2

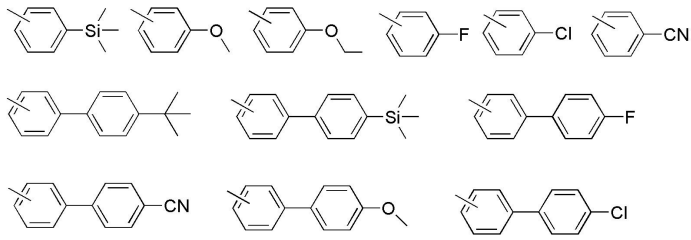
제1항에 있어서, 상기 C₂ 내지 C₃₀의 방향족 그룹의 수소 위치가 치환된 경우, 치환기는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 할로젠(halogen), 시아노(cyano), 실릴(silyl)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 하기 화학식 2 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 물질.

[화학식 2]

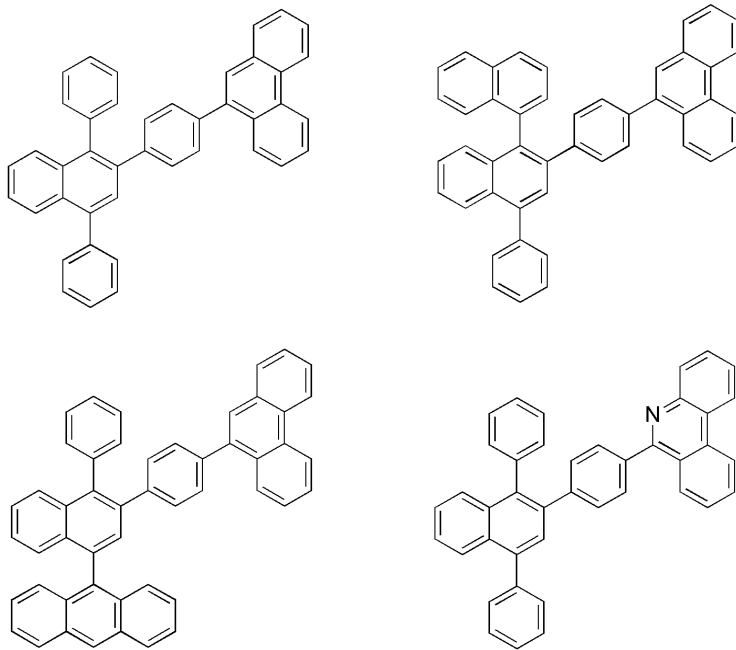




청구항 4

제1항에 있어서, 하기의 화학식 3으로 표현되는 유기화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 물질.

[화학식 3]



청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 발광 물질을 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광소자.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 발광층은 도펀트 없이 상기 발광 물질 자체로 청색 발광하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 발광 물질 및 상기 발광물질을 발광층에 사용하는 유기 전계 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 전계 발광소자(organic light emitting diodes, OLED)는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 유기발광층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다.

<3> 유기 전계 발광소자는 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계 발광(EL) 디스플레이에 비해 10V이하의 낮은 전압에서 구동이 가능하고, 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한, 유기

전계 발광소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다.

<4> 여기서 유기 전계 발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

<5> (1)먼저, 투명기판 위에 양극 물질을 입힌다. 양극 물질로는 흔히 ITO(indium tin oxide)가 쓰인다.

<6> (2)그 위에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 입힌다. 정공주입층으로는 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 입힌다.

<7> (3)그 다음 정공전달층(HTL:hole transport layer)을 도입한다. 이러한 정공전달층으로는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenthylamino]-biphenyl, NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 입힌다.

<8> (4)그 위에 유기발광층(organic emitting layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다. 유기발광층(organic emitting layer)은 적색 발광층 및 녹색 발광층, 청색 발광층이 하나의 픽셀을 구성하여 여러가지 계조(gray scale)을 표현하게 된다.

<9> (5)그 위에 전자전달층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EI L: electron injecting layer)을 연속적으로 입히거나, 전자주입전달층을 형성한다.

<10> (6)다음 음극(cathode)을 입히고, 마지막으로 보호막을 적층한다.

<11> 청색 발광의 경우 호스트와 도펀트를 함께 사용하여 도펀트로부터 청색 발광을 유도하는 것이 일반적이다. 그러나 이러한 청색 발광 방식의 경우 적색, 녹색에 비하여 발광 효율이 현저히 떨어지고, 수명이 짧은 문제점이 있어 이의 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

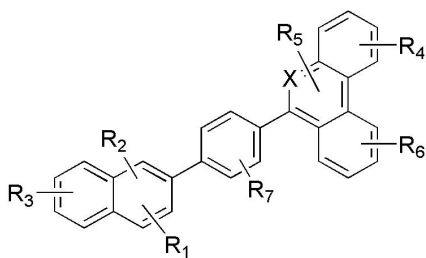
<12> 본 발명은 도펀트 없이 호스트 단독으로 사용되어도 청색 발광을 할 수 있는 특정 구조의 발광 물질 및 이를 이용하여 발광층을 형성함으로써 발광 효율 및 수명이 개선된 유기전계 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<13> 상기 목적을 달성하기 위한 수단으로서,

<14> 하기 화학식 1로 표현되는 발광 물질을 제공한다.

<15> [화학식 1]



<16>

<17> (상기 식에서, R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₁₂의 알킬, C₁ 내지 C₁₂의 알콕시, 할로젠, 시아노, 실릴 또는 수소 위치가 치환되거나 치환되지 않은 C₂ 내지 C₃₀의 방향족 그룹(헤테로방향족고리가 포함될 수 있음)에서 선택되고, X는 탄소 또는 질소이다.)

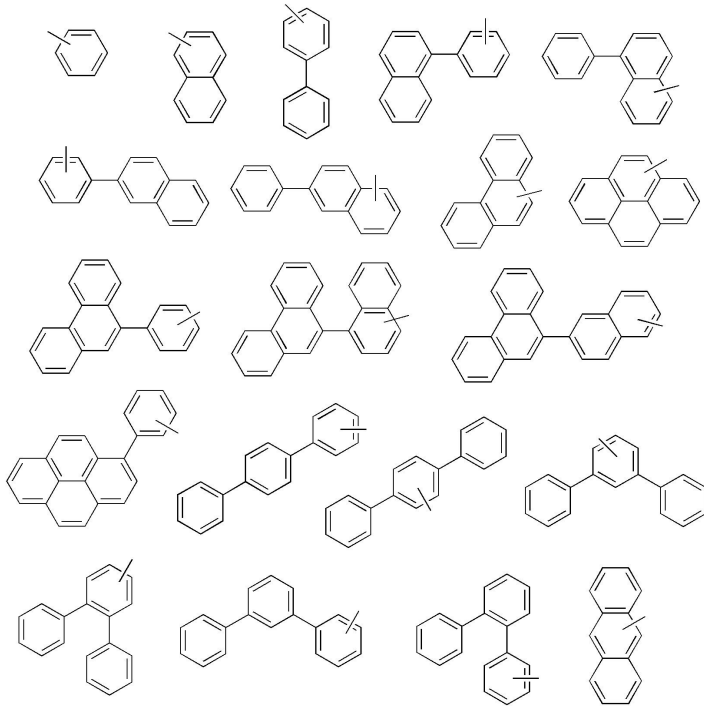
<18> 또한, 상기 C₂ 내지 C₃₀의 방향족 그룹의 수소 위치가 치환된 경우, 치환기는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 할로젠(halogen), 시아노(cyano), 실릴(silyl)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 발광 물질을 제공한다.

<19> 또한, 상기 R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 하기 화학식 2 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광

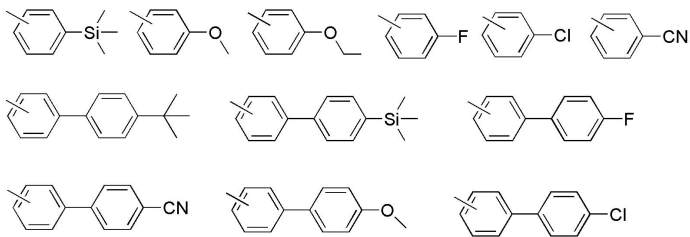
물질을 제공한다.

<20>

[화학식 2]



<21>

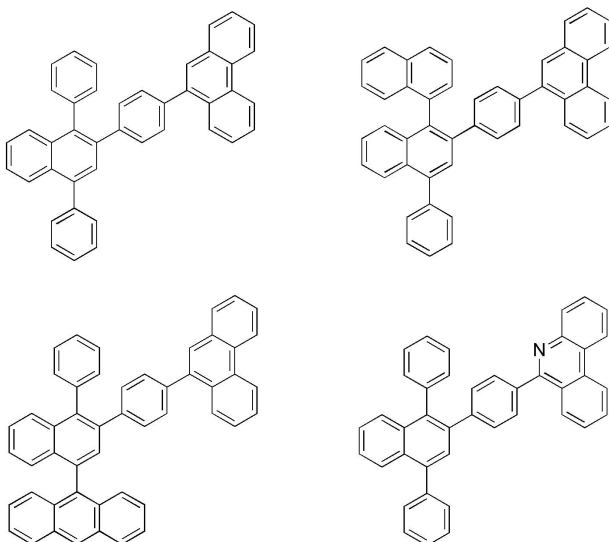


<22>

또한, 하기의 화학식 3으로 표현되는 유기화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 물질을 제공한다.

<24>

[화학식 3]



<25>

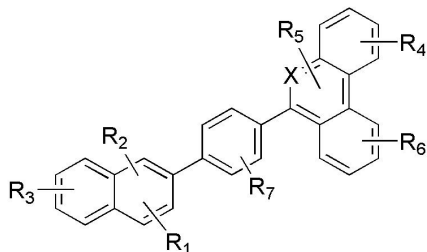
<26>

본 발명은 또한, 상기 발광 물질을 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광소자를 제공하며, 특히 도펀트 없이도 상기 발광 물질만으로 청색 발광이 가능한 유기 전계 발광소자를 제공한다.

<27> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

<28> 본 발명의 발광 물질은 하기의 화학식 1로 표현되는 것이 특징이다. 하기 화학식 1로 표현되는 발광 물질의 합성 방법은 제한되지 않으며, 구체적인 일례로는 후술하는 합성예의 반응식을 참고하면 어렵지 않게 합성할 수 있다.

<29> [화학식 1]



<30>

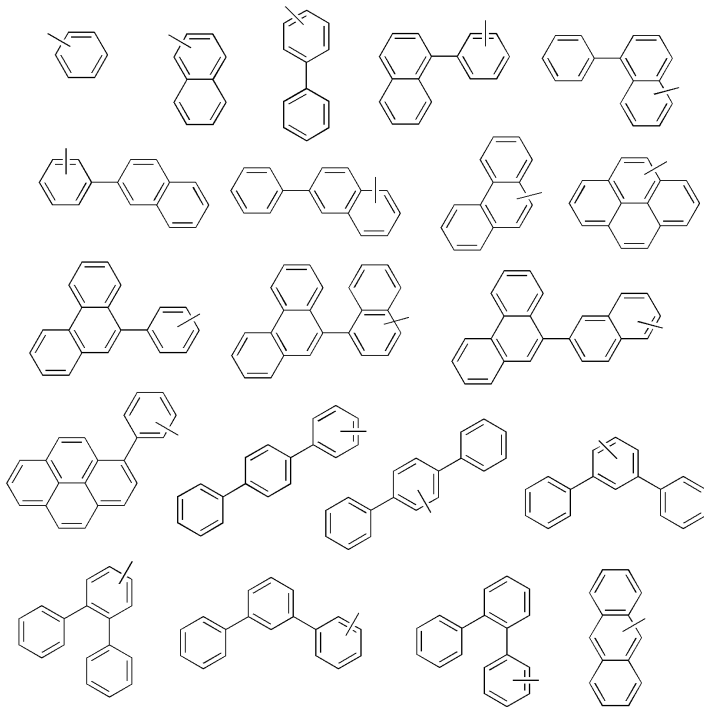
<31> 상기 식에서, R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₁₂의 알킬, C₁ 내지 C₁₂의 알콕시, 할로젠, 시아노, 실릴 또는 수소 위치가 치환되거나 치환되지 않은 C₂ 내지 C₃₀의 방향족 그룹(헤테로방향족고리가 포함될 수 있음)에서 선택된다. 제한되지 않으나 R₁ 내지 R₇ 중 적어도 둘 이상은 수소가 아닌 치환기인 것이 블루발광 특성 향상을 위해 좋다. X는 탄소이거나 질소이다.

<32> 상기 방향족 그룹은 헤테로방향족고리가 없거나 전부 헤테로방향족고리로 이루어지거나 일부가 헤테로방향족 고리로 이루어질 수 있다. 헤테로방향족고리란 헤테로 원소인 N, O, S 등을 포함하는 환기로서, 방향족성을 갖는 것을 말한다. 일례로, 피리딘, 피롤, 퓨란, 티오펜, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 및 이들과 조합되어 결합된 방향족 그룹 등을 들 수 있다. R₁, R₂는 같을 수도 있으며 다를 수도 있다.

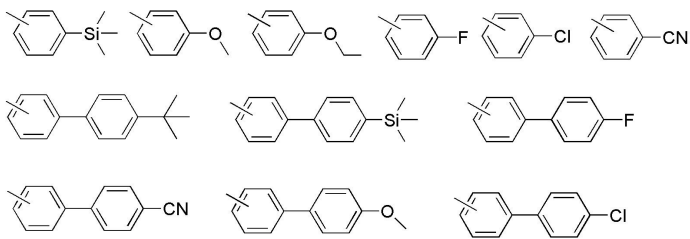
<33> 상기의 C₄₂ 내지 C₃₀의 방향족 그룹은 수소의 일부 또는 전부가 치환될 수 있으며, 치환기로는 제한되지 않으나, 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 할로젠(halogen), 시아노(cyano), 실릴(silyl)로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다. 구체적으로는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(i-propyl), 부틸(t-butyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), 불소 및 염소 등을 들 수 있다.

<34> 상기 R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소이거나 하기 화학식 2로 표현되는 것 중에서 선택될 수 있다. 다만 이에 제한되는 것은 아니며 본 기술분야의 발광 물질 구조의 아릴기로 알려져 있는 것들은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것이라면 선택될 수 있으며 본 발명에 포함된다.

<35> [화학식 2]



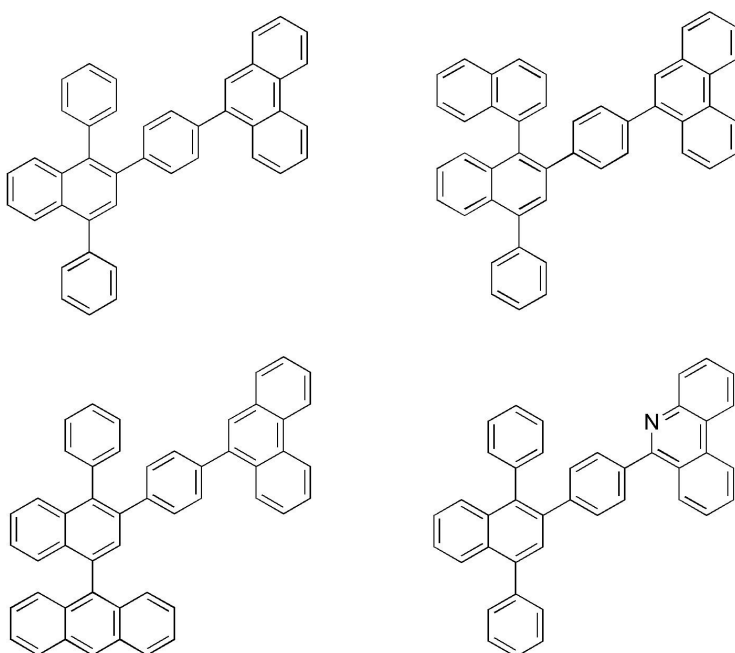
<36>



<37>

<38> 상기 화학식 1로 나타내어진 발광 물질은 위에서 설명한 $R_1 \sim R_7$ 을 조합하여 다양한 형태의 화합물을 형성할 수 있으며, 대표적으로는 화학식 3에 기재된 화합물들을 예로 들 수 있다.

<39> [화학식 3]



<40>

- <41> 본 발명은 또한, 전술한 발광 물질을 포함하는 발광층을 갖는 유기 전계 발광소자를 제공한다. 전술한 발광 물질이 발광층 재료로서 포함되는 유기 전계 발광소자라면 구조에 제한하지 않고 모두 본 발명에 포함된다. 구체적으로 그 구성의 예를 들면, (1) 양극/발광층/음극, (2) 양극/정공수송층/발광층/음극, (3) 양극/정공수송층/전자수송층/음극, (4) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/음극, (5) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/음극, (6) 양극/정공주입층/정공수송층/발광층/전자수송층/전자주입층/음극 및 (7) 양극/정공주입층/발광층/전자주입층/음극 등이 있다.
- <42> 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전계 발광소자의 단면도이다. 이를 간략히 설명하면 다음과 같다. 먼저 투명한 기판(1) 위에 스퍼터링(sputtering) 등의 방법에 의해 양극(2)을 형성시키고, 양극 상부에 정공주입층(3), 정공수송층(4)을 순차적으로 진공증착시킨다. 정공수송층(4) 상부에 다시 유기 발광층(5), 전자수송층(6)을 진공증착법으로 형성시킨 후, 전자수송층(6) 상부에 전자주입층(7)과 음극(8)을 형성시킨다.
- <43> 상기 발광층(5)은 전술한 발광 물질 단독으로 사용하여도 청색 발광을 제공한다. 다만 본 발명에서 도펀트(dopant)와 함께 사용하는 것을 권리범위에서 제한하는 것은 아니며, 필요에 따라 도펀트를 함께 사용할 수도 있다. 상기 발광층은 백색 발광을 위해 적색, 녹색 발광층이 더 구비된 다층 구조로 제작될 수 있으며 제한되지 않는다.
- <44> 기판(1)에는 특별한 제한이 없으며, 유기 전계 발광 소자에 통상적으로 사용되는 것, 예를 들면, 유리, 투명 플라스틱, 석영 등이 사용될 수 있다.
- <45> 상기 양극(2) 재료의 예로는 ITO, IZO, 주석 옥사이드, 아연 옥사이드, 아연 알루미늄 옥사이드, 및 티타늄 니트라이드 등의 금속 옥사이드 또는 금속 니트라이드; 금, 백금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 코발트, 리드, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀 등의 금속; 이러한 금속의 합금 또는 구리 요오드화물의 합금; 폴리아닐린, 폴리티오피, 폴리피롤, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리(3-메틸티오피), 및 폴리페닐렌설파이드 등의 전도성 중합체가 있다. 상기 양극(2)은 전술한 재료들 중 한가지 타입으로만 형성되거나 또는 복수개의 재료의 혼합물로도 형성될 수 있다. 또한, 동일한 조성 또는 상이한 조성의 복수개의 층으로 구성되는 다층 구조가 형성될 수 있다.
- <46> 본 발명의 정공주입층(3)은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 PEDOT/PSS 또는 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA) 등의 물질을 사용할 수 있다.
- <47> 상기 정공수송층(4)은 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐(NPD)나 N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD) 등의 물질을 사용할 수 있다.
- <48> 발광층(5)은 전술한 발광재료가 단독으로 사용될 수 있으며, 필요에 따라 선택적으로 도펀트를 사용할 수도 있으며 이 경우에는 일반적인 블루 도펀트를 사용할 수 있으며 일례로 CBP(4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl) 등을 사용할 수 있다.
- <49> 상기 전자 수송층(6)은 아릴 치환된 옥사디아졸, 아릴-치환된 트리아졸, 아릴-치환된 펜안트롤린, 벤조사졸, 또는 벤즈시아졸 화합물을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 1,3-비스(N,N-t-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸(OXD-7); 3-페닐-4-(1'-나프틸)-5-페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ); 2,9-디메틸-4,7-디페닐-펜안트롤린(바소큐프로인 또는 BCP); 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤조사졸레이트)징크; 또는 비스(2-(2-히드록시페닐)-벤즈시아졸레이트)아연; 전자 수송 물질은 (4-비페닐)(4-t-부틸페닐)옥사디아졸(PDB)과 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리스(8-퀴놀리나토)알루미늄(III)(Alq3)가 바람직하다.
- <50> 상기 전자 주입층(7)과 음극(8)은 본 기술분야에서 알려진 재료를 사용할 수 있으며, 제한되지 않으나 LiF를 전자 주입층으로 사용하고 Al, Ca, Mg, Ag 등 일함수가 낮은 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 바람직하게는 Al이 바람직하다.
- <51> 본 발명의 유기 전계 발광 소자를 구성하는 각 층은, 각 층을 구성해야 하는 재료에 공지된 방법, 예컨대 증착법, 스퍼터링법, 캐스트법 등을 적용하여 박막화시킴으로써 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 각 층, 예컨대 발광층의 막두께에 대해서는 특별히 제한받지 않고, 적절히 상황에 따라서 선정할 수 있다.

효 과

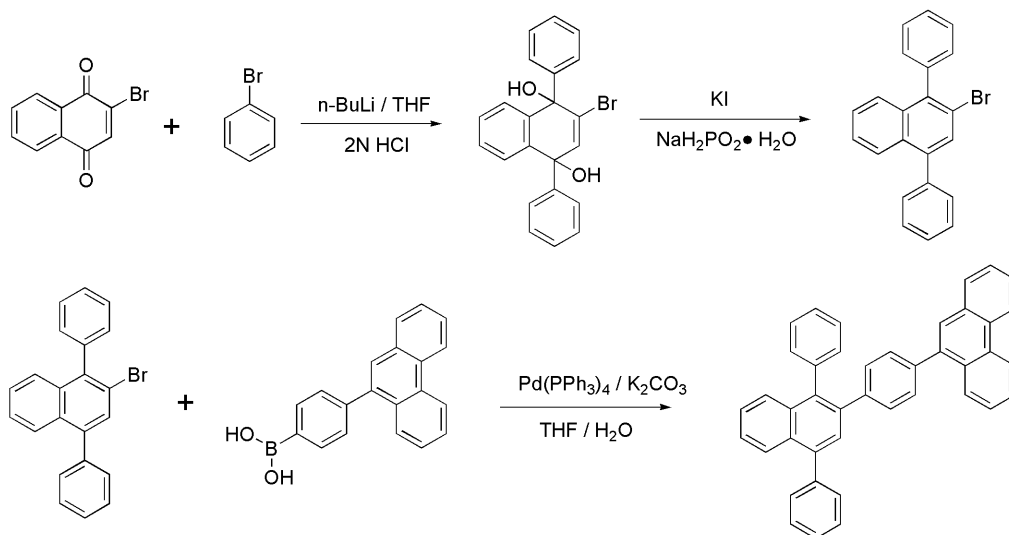
- <52> 본 발명의 발광 물질은 도펀트 없이 호스트 단독으로 사용되어도 청색 발광을 할 수 있으며, 이를 이용하여 발광층을 형성함으로써 발광 효율 및 수명이 개선된 유기전계 발광소자를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<53> 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 본 발명의 구체적 일례로서, 비록 단정적, 한정적 표현이 있더라도 이에 제한되지 않는다.

<54> [합성예] 화합물 1의 합성

<55> <반응식>



화합물 1

<58> 화합물 1의 합성 방법은 상기 반응식에 따른다.

<59> 2-브로모-1,4-디페닐나프탈렌의 합성

<60> 3구 둥근 플라스크에 브로모벤젠(15g)과 THF(테트라히드로퓨란)를 넣고 교반하였다. 내부 온도를 -78℃까지 냉각하고, n-BuLi(1.6M in 헥산)(95g)을 1시간 동안 천천히 적가하였다. 약 1시간 교반한 다음 2-브로모-1,4-나프토크논 (9g)을 적가하였다. 약 1시간 교반 후 온도를 상온으로 올려서 2N HCl 수용액과 에테르를 넣어 흔들고 에테르 층만 분리하여 MgSO₄를 넣어 수분 제거한 다음, 에테르를 제거하였다. 여기에 KI(8.86g), Sodium hypophosphite(9.4g), Acetic acid 를 넣고 3시간 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 물을 넣고 교반하고 여과시킨 후 여과되어 나온 고체를 다시 소량의 메탄올로 씻어주어 2-브로모-1,4-디페닐나프탈렌(3g, 46.9%)을 얻었다.

<61> 화합물 1의 합성

<62> 2구 둥근 플라스크에 상기 합성 1과정에서 얻은 2-브로모-1,4-디페닐나프탈렌(3g)과 페난트렌-9-페닐 보로닉산 (3.8g), Pd(PPh₃)₄(0.1g), K₂CO₃(6g), THF, H₂O 을 넣고 교반시켰다. 100℃의 히팅맨틀에서 24시간 동안 환류시킨 후 반응이 종료되면 THF를 제거한 후 디클로로메탄과 물을 사용하여 추출한 후 감압 증류하여 실리카겔 컬럼(silica gel column)후 용매를 감압 증류한 후 디클로로메탄과 메탄올을 사용하여 재결정을 하여 필터링하여 최종 생성물(1.9g, 43%)을 얻었다.

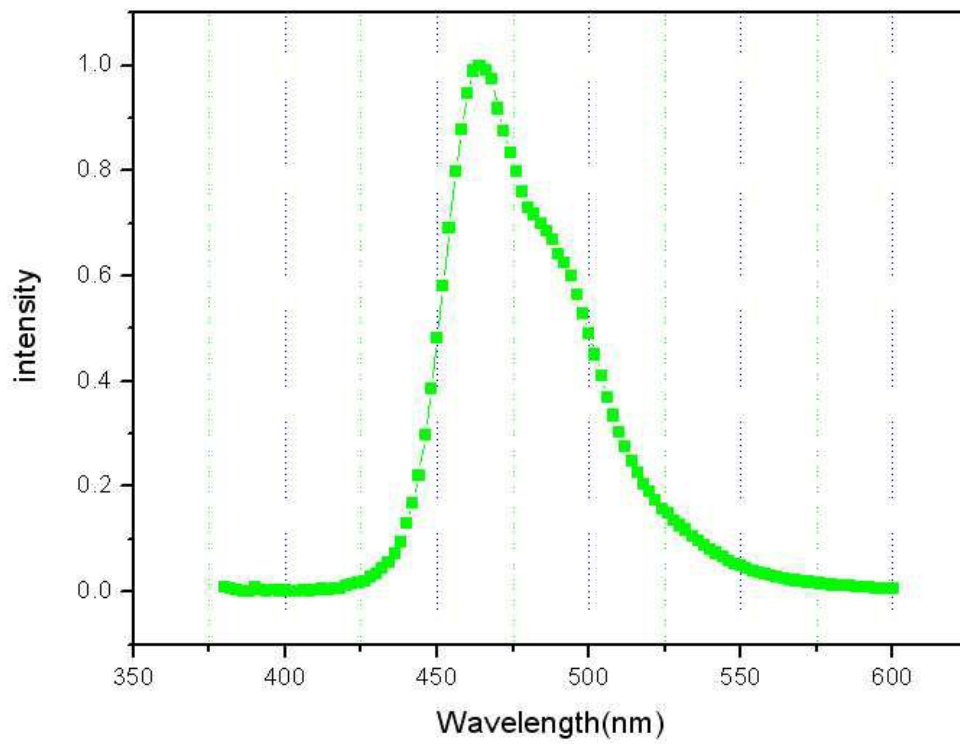
<63> NMR 분석 : δ 8.93(d 2H), 8.92(d 2H), 7.93(s 1H), 7.88(m 2H), 7.82(m 3H), 7.67(d 2H), 7.32(m 6H), 7.22(t, 2H) 7.48 (d, 4H) 7.54(s, 4H)

<64> 위합성예에서는 화합물 1의 합성을 예로 들어 설명하였으나, 다른 발광 물질들도 위 합성예와 유사한 방법으로 당업자라면 용이하게 합성할 수 있으므로 구체적인 설명은 생략한다.

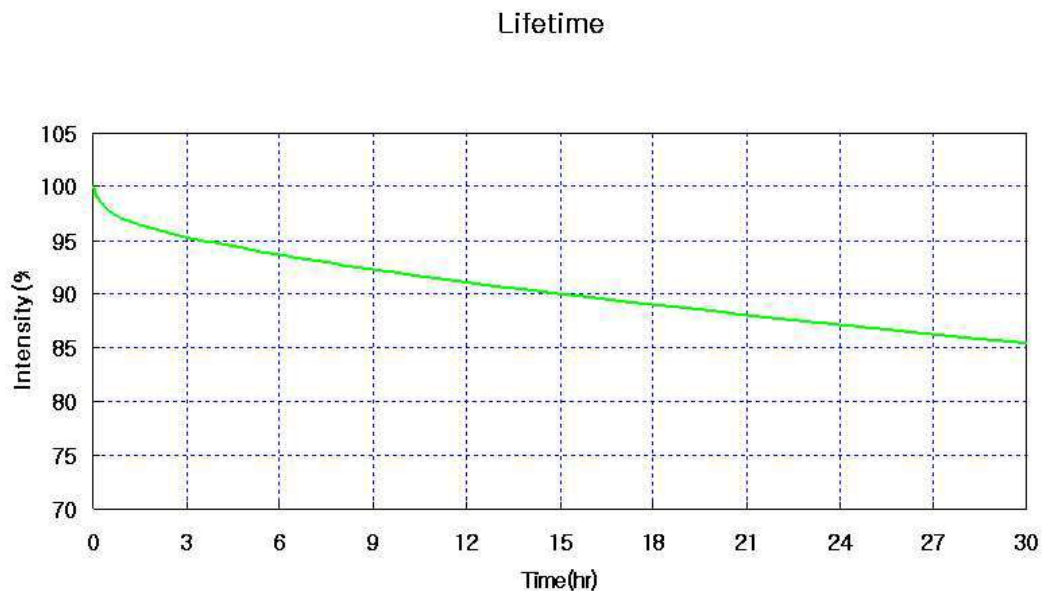
<65> [실시예]

<66> ITO 글리시의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 기판을 진공 챔버에 장착한 후 기초압력이 1 X 10⁻⁶ torr가 되도록 한 후 유기물을 ITO위에 DNTPD(500Å) / NPD(500Å) / 화합물 1(250Å) / Balq(350Å) / LiF(50Å) / Al(1000Å)의 순서로 성막하였다. 즉, 발광층으로 화합물 1을 단독으로 사용하였으

도면2



도면3



专利名称(译)	发光材料和包括其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020090060658A	公开(公告)日	2009-06-15
申请号	KR1020070127566	申请日	2007-12-10
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司		
[标]发明人	KIM HYUN SUK 김현석 LEE JAE HYUK 이재혁 SEONG DEOKKYEONG 성덕경		
发明人	김현석 이재혁 성덕경		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR101474007B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供下一个化学式1的有机电致发光器件，该有机电致发光器件可以在发光层中用于表达的发光材料和其中。[化学式1]（在上式中，R₁至R₇，和X如说明书中所定义）发光材料，发光层和有机电致发光器件。

