



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년04월07일  
(11) 등록번호 10-0819761  
(24) 등록일자 2008년03월31일

(51) Int. Cl.

*C09K 11/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0089859

(22) 출원일자 2006년09월16일

심사청구일자 2006년09월16일

(65) 공개번호 10-2008-0025263

(43) 공개일자 2008년03월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP2002237387 A

JP2003206278 A

US20030168970 A1

WO0003565 A1

전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자

(주)파인켄

경기 안산시 상록구 사동 1271-11 경기테크노파크 플랜트2동 208호

(72) 발명자

손기남

서울 성북구 동소문동7가

(74) 대리인

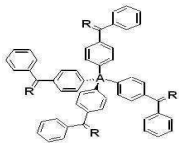
사광영

심사관 : 손창호

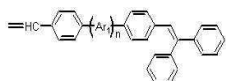
**(54) 테트라키스페닐계 유기발광화합물 및 이를 이용한유기전계발광소자**

**(57) 요약**

본 발명은 사면체(Tetrahedral, Th) 구조의 발광물질을 사용하여 소자의 안정성 및 발광효율이 매우 뛰어난 유기전계발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다. 따라서 본 발명은 제1전극, 유기발광층 및 제2전극을 포함하는 유기전계발광 소자를 구성하는데 있어서, 유기발광층의 청색발광물질로서 하기 화학식의 정사면체(Th) 구조를 갖는 화합물을 사용한 유기전계발광 소자를 제공한다.



상기 화학식에서 A는 탄소 원자 또는 규소 원자이며, R은 산소 원자 또는 하기 화학식이다.



여기서 n은 0~3인 정수이며, Ar<sub>1</sub>은방향족 치환기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한 Ar<sub>1</sub>은 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthracenyl) 및 페난트레닐기(phenanthrenyl)로부터 선택될 수 있다.

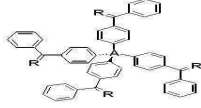
**대표도 - 도1**

음극(cathode)
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(Emitting layer):도핑층
정공수송층(HTL)
저공주입층(HIL)
양극(anode)
투명기판

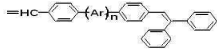
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

제1전극, 유기발광층 및 제2전극을 포함하는 유기전계발광 소자에 있어서, 유기발광층의 청색 발광물질로서 하기 화학식을 갖는 사면체(Tetrahedral, Th) 구조의 화합물을 사용한 유기전계발광 소자:



상기 화학식에서 A는 탄소 원자 또는 규소 원자이며, R은 산소 원자 또는 하기 화학식이다.



여기서 n은 0~3인 정수이며, Ar<sub>1</sub>은

방향족 치환기로 이루어진 군으로부터 선택됨.

**청구항 2**

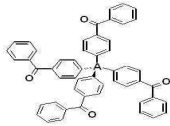
제1항에 있어서,

상기 Ar<sub>1</sub>은 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 및 페난트레닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

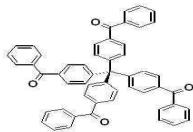
A는 탄소 원자 또는 규소 원자이며, R은 산소 원자인 하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자:



**청구항 4**

제 3항에 있어서,

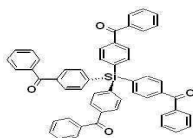
A가 탄소 원자인 하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자:



**청구항 5**

제 3항에 있어서,

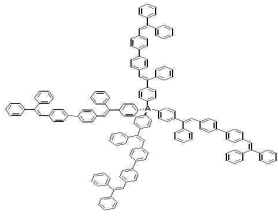
A가 규소 원자인 하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자:



**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식의 정사면체(Th) 구조 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자:

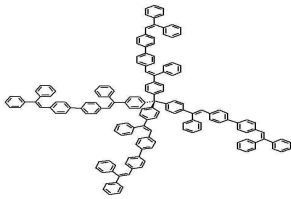


A는 탄소 원자 또는 규소 원자임.

**청구항 7**

제 6항에 있어서,

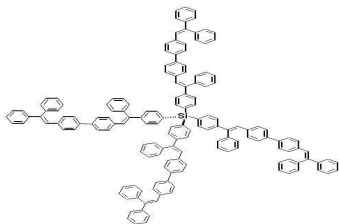
상기 화합물은 하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자:



**청구항 8**

제 6항에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식의 화합물인 것을 특징으로 하는 유기전계발광 소자:



**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <2> 본 발명은 유기전계발광 소자에 관한 것으로, 특히 유기발광층의 청색발광물질로서 테트라페닐메탄(tetraphenylmethane) 또는 테트라페닐실란(tetraphenyl silane)구조를 갖는 화합물을 포함하는 유기전계발광 소자에 관한 것이다.
- <3> 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시 소자 중 하나로서 최근 유기발광다이오드(organic light emitting diode:OLED)라고도 불리는 유기전계발광 소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된바 있다.
- <4> 유기전계발광 디스플레이는 정공 주입 전극(양극)인 제 1전극(anode)과 전자 주입 전극(음극)인 제 2전극(cathode)사이에 형성된 유기발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exciton)이 들뜬상태로부터 바닥상태로 떨어지면서 이들 간의 에너지 차이가 빛으로 변환되어 발광하는 소자이다.
- <5> 이러한 유기전계발광 소자는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)이나 무기전계발광 소자 디스플레이에 비해 낮은 전

압(예, 10V이하)으로 구동할 수 있다는 장점이 있어 연구가 활발하게 진행되고 있다.

- <6> 그리고 유기전계발광 소자는 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast)등의 뛰어난 특징을 갖고 있으므로, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 플라스틱 같이 휘 수 있는(flexible)투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있고, 매우 얇고 가볍게 만들 수 있으며, 색감이 좋기 때문에 차세대 평면 디스플레이(flat panel display:FDP)에 적합한 소자이다.
- <7> 또한 녹색(green), 청색(blue), 적색(red)의 세 가지 색을 나타낼 수 있고, 이미 잘 알려진 액정표시장치(liquid crystal display:LCD)에 비해 백라이트(backlight)가 필요치 않아 전력소모가 적으며 색감이 뛰어나 차세대 풀컬러 디스플레이(full color display)소자로 많은 사람의 관심의 대상이 되고 있다.
- <8> 일반적인 유기전계발광 소자의 제조 과정은 다음과 같다.
- <9> 먼저 투명 기판 위에 양극(anode)물질을 형성한다. 여기서 양극 물질로는 흔히 ITO(Indium Tin Oxide)가 쓰인다.
- <10> 그리고 양극 물질 위에 정공주입층(HIL:Hole Injecting Layer)을 형성한다. 정공주입층으로는 주로, 구리 프탈로시아닌(CuPC:copper phthalocyanine)이 사용되고, 그 두께는 약 10nm 내지 30nm로 한다.
- <11> 다음으로 정공수송층(HTL:Hole Transport Layer)을 도입한다. 정공수송층은 NPD (4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl)을 약30nm 내지 60nm 정도의 두께로 증착하여 형성한다.
- <12> 그리고 정공수송층 위에 유기발광층(Organic Emitting Layer)을 형성한다. 이 때 유기발광층에 필요에 따라 불순물(dopant)을 첨가한다.
- <13> 예를 들어 녹색발광의 경우에, 유기발광층으로는 흔히 Alq3(tris(3- hydroxy-quinolate)-aluminum)을 약 30nm 내지 60nm 정도의 두께로 증착하고, 불순물로는 MQD (N-Methylquinacridone)를 많이 쓴다.
- <14> 그다음, 유기발광층 위에 전자수송층(ETL:Electron Transport Layer) 및 전자주입층(EIL:Electron Injecting Layer)을 연속적으로 형성하거나 아니면 전자주입수송층을 형성한다. 녹색 발광의 경우에, 유기발광층으로 사용한 Alq3이 뛰어난 전자수송능력을 갖기 때문에 전자주입/수송층을 쓰지 않는 경우도 많다.
- <15> 다음으로 전자주입층 위에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 보호막을 형성한다.
- <16> 일반적으로 유기EL로 풀컬러(full-color)를 구현하기 위해서는 녹색(green), 적색(red), 청색(blue)의 3가지 빛을 내는 발광 소자를 필요로 한다.
- <17> 여기서 청색은 청색 호스트(host)에 청색 불순물을 도핑하고, 전자수송층(ETL)으로 Alq3를 사용하여 구현하며, 청색 호스트의 특성에 따라 Alq3를 생략할 수도 있다.
- <18> 적색의 경우는 상기 소자 제작 과정 중에 녹색 불순물 대신에 적색 불순물을 도핑 함으로서 적색 파장을 얻을 수 있다.
- <19> 그러나 녹색 발광 소자의 경우는 소자의 안정성이 실용화 수준까지 도달한 것으로 평가되어 지고 있지만, 청색 발광 소자의 경우에는 발광색 및 소자의 안정성이 아직 실용화 수준에 못 미치고 있으며 그 발광효율도 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다는 문제점이 있다.

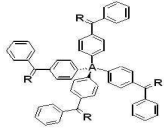
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <20> 따라서 본 발명은 상기의 문제점을 해결하려는 목적에서 발명된 것으로, 새로운 청색 발광물질을 합성하여 소자의 안정성 및 발광효율이 우수한 유기전계발광 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

**발명의 구성 및 작용**

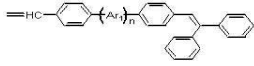
- <21> 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 따르면 제1전극, 유기발광층 및 제2전극을 포함하는 유기전계발광 소자에 있어서, 유기발광층의 청색발광물질로서 하기 화학식 1의 사면체(Tetrahedral, 이하 'Th'라 약칭함) 구조를 갖는 화합물을 사용한 유기전계발광 소자를 제공한다.

<22> 화학식 1



<23>

<24> 상기 화학식에서 A는 탄소 원자 또는 규소 원자이며, R은 산소 원자 또는 하기 화학식이다.



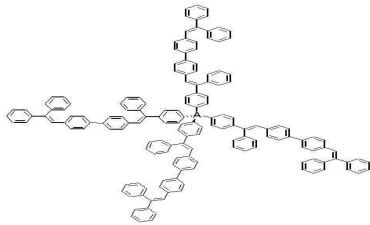
<25>

<26> 여기서 n은 0~3인 정수이며, Ar<sub>1</sub>은방향족 치환기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

<27> 또한 Ar<sub>1</sub>은 페닐기(phenyl), 나프틸기(naphthyl), 안트라세닐기(anthracenyl) 및 페난트레닐기(phenanthrenyl)로부터 선택될 수 있다.

<28> 또한 유기발광체의 청색발광물질로 사용될 수 있는 상기 화합물은 하기 화학식 2로 이루어진 화합물일 수 있다.

<29> 화학식 2

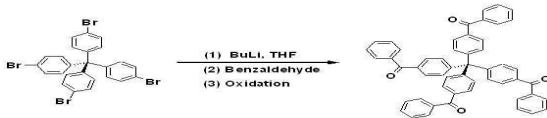


<30>

<31> 상기 화학식에서 A는 탄소 원자 또는 규소 원자이다.

<32> 도1은 본 발명에 의해 형성된 유기전계발광소자의 구조 단면도이다. 상기와 같은 화합물을 유기발광층의 청색발광물질로 사용한다. 상기 화학식 2의 화합물은 다음과 같은 방법으로 합성될 수 있다.

<33> (1)테트라파라벤조일페닐메탄(tetra-p-benzoylphenylmethane)의 합성



<34>

<35> 둥근 바닥 플라스크에 테트라파라브로모페닐메탄(tetra-p-bromophenyl methane) (6.36g)을 넣고 아르곤 분위기에서 용매인 THF(300ml)를 넣어 녹인다. 온도를 영하 78도로 유지하며, 1.6몰 BuLi 용액 (300ml)을 적가한다. 같은 온도에서 30분간 교반하고, THF(100ml)에 벤즈알데히드(4.5g)를 녹인 용액을 적가한다. 같은 온도에서 30분 교반 후 상온으로 온도를 상승시킨다. 염화암모늄 포화 용액 (300ml)를 넣고 층을 분리시킨다. 유기층을 분리하여 수분을 제거하고 감압 농축한다. 잔사에 MC(300ml)를 넣고 PCC(17.25g)를 넣은 다음 12시간 교반시킨다. 반응액을 여과하여 감압 농축하고, THF/메탄올 혼합용매에서 재결정하여 표지 화합물(6g)을 얻었다.

<36> (2)테트라파라벤조일페닐실란(tetra-p-benzoylphenylsilane)의 합성



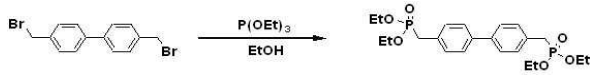
<37>

<38> 둥근 바닥 플라스크에 테트라파라브로모페닐실란(tetra-p-bromophenyl silane) (6.52g)을 넣고 아르곤 분위기에서 용매인 THF(300ml)를 넣어 녹인다. 온도를 영하 78도로 유지하며, 1.6몰 BuLi 용액 (300ml)을 적가한다. 같은 온도에서 30분간 교반하고, THF(100ml)에 벤즈알데히드(4.5g)를 녹인 용액을 적가한다. 같은 온도에서 30분 교반 후 상온으로 온도를 상승시킨다. 염화암모늄 포화 용액 (300ml)를 넣고 층을 분리시킨다. 유기층을 분리하여 수분을 제거하고 감압 농축한다. 잔사에 MC(300ml)를 넣고 PCC(17.25g)를 넣은 다음 12시간 교반시킨다. 반

응액을 여과하여 감압 농축하고, THF/메탄올 혼합용매에서 재결정하여 표지 화합물(7g)을 얻었다.

<39> (3) 4,4'-비스(디에톡시포스포노메틸)-1,1'-비페닐

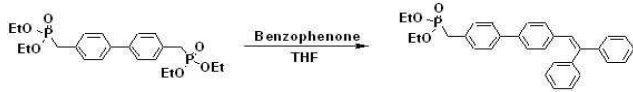
<40> (4,4'-bis(diethoxyphosphono- methyl)-1,1'-biphenyl)의 합성



<42> 에탄올(100 mL)에 4,4'-비스(브로모메틸)-1,1'-비페닐(34 g), 트리에틸포스파이트 (33.2 g)를 넣은 혼합용액을 24 시간 동안 환류시켰다. 혼합용액을 실온으로 냉각하여 용매를 감압 증류한 후, 반응 혼합물을 에틸아세테이트:헥산(1:1, 부피비)의 혼합용매로 재결정하여 표지 화합물(43 g)을 얻었다.

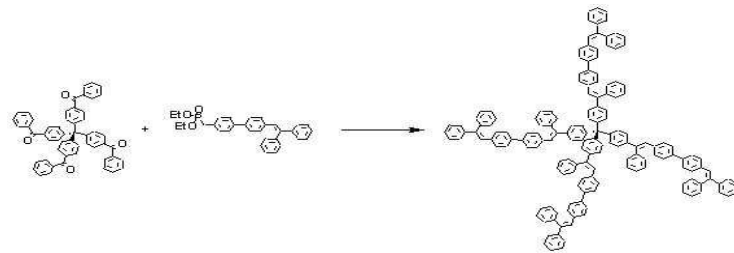
<43> (4)[4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐-4-메틸]인산 디에틸 에스테르

<44> ([4'-(2,2-Diphenyl-vinyl)-biphenyl-4-methyl]-phosphonic acid diethyl ester)의 합성



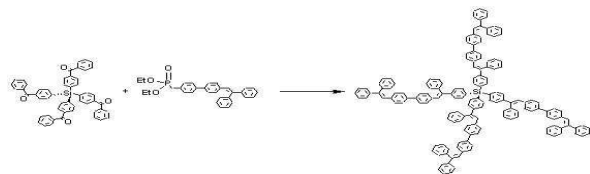
<46> 질소 존재 하에 4,4'-비스(디에톡시포스포노메틸)-1,1'-비페닐 (9.1 g)을 THF(200 mL)에 녹인 후, 벤조페논 93.7 g과 칼륨 t-부톡사이드 (5.6 g)을 첨가하여 40 °C의 온도에서 24 시간동안 교반하였다. 혼합용액을 실온으로 냉각시켜 증류수 (200 mL)를 서서히 첨가한 다음, 이 용액에 에틸아세테이트 (200 mL)를 더 넣고 혼합 유기용매 층을 분리하였다. 유기용매 층을 무수 황산마그네슘으로 건조, 증류한 다음, 반응혼합물을 디클로로메탄으로 재결정하여 흰색 고체의 표지 화합물(10g)을 얻었다.

<47> (5)테트라키스[4-((E)-2-(4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐-4-일)-1-페닐비닐)페닐]메탄(tetrakis[4-((E)-2-(4'-(2,2-diphenylvinyl)biphenyl-4-yl)-1-phenylvinyl)phenyl]methane)의 합성



<49> 질소 존재 하에서 상기 단계 (1)에서 합성한 테트라과라벤조일페닐메탄(7.3g)과 상기 단계 (4)에서 합성한 [4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐-4-메틸]인산 디에틸 에스테르(25g)를 THF(200 mL)에 녹인 후 칼륨 t-부톡사이드 (15.6 g)을 첨가하여 40 °C의 온도에서 24 시간동안 교반하였다. 혼합용액을 실온으로 냉각시켜 증류수 (200 mL)를 서서히 첨가한 다음, 이 용액에 에틸아세테이트 (200 mL)를 더 넣고 혼합 유기용매 층을 분리하였다. 유기용매 층을 무수 황산마그네슘으로 건조, 증류한 다음, 반응혼합물을 디클로로메탄으로 재결정하여 흰색 고체의 표지 화합물(11g)을 얻었다.

<50> (6)테트라키스[4-((E)-2-(4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐-4-일)-1-페닐비닐)페닐]실란(tetrakis[4-((E)-2-(4'-(2,2-diphenylvinyl)biphenyl-4-yl)-1-phenylvinyl)phenyl]silane)의 합성



<52> 질소 존재 하에서 상기 단계 (2)에서 합성한 테트라과라벤조일페닐실란(7.5g)과 상기 단계 (4)에서 합성한 [4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐-4-메틸]인산 디에틸 에스테르(25g)를 THF(200 mL)에 녹인 후 칼륨 t-부톡사이드 (5.6 g)을 첨가하여 40 °C의 온도에서 24 시간동안 교반하였다. 혼합용액을 실온으로 냉각시켜 증류수 (200 mL)를 서서히 첨가한 다음, 이 용액에 에틸아세테이트 (200 mL)를 더 넣고 혼합 유기용매 층을 분리하였다. 유기용매

층을 무수 황산마그네슘으로 건조, 증류한 다음, 반응혼합물을 디클로로메탄으로 재결정하여 흰색 고체의 표지 화합물(12g)을 얻었다.

**발명의 효과**

<53> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명은 유기발광체의 청색발광물질로서 상기와 같은 정사면체(Th) 구조의 화합물을 사용하여 발광색 및 소자의 안정성이 우수하고 발광효율도 증가된 유기전계발광 소자를 얻을 수 있다.

<54> 이상 설명한 내용을 통해 당업자라면 본 발명의 기술사상을 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변경 및 응용이 가능하다. 따라서 본 발명의 기술적 범위는 실시 예에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허 청구의 범위에 의해 정해져야만 한다.

**도면의 간단한 설명**

<1> 도1은 본 발명에 따른 유기전계발광 소자의 구조 단면도이다.

**도면**

**도면1**

음극(cathode)
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(Emitting layer):도핑층
정공수송층(HTL)
저공주입층(HIL)
양극(anode)
투명기판

专利名称(译)	四苯基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	<a href="#">KR100819761B1</a>	公开(公告)日	2008-04-07
申请号	KR1020060089859	申请日	2006-09-16
[标]申请(专利权)人(译)	芬兰人		
申请(专利权)人(译)	(株)的健与美		
当前申请(专利权)人(译)	(株)的健与美		
[标]发明人	KI NAM SON		
发明人	KI NAM. SON		
IPC分类号	C09K11/06		
其他公开文献	KR1020080025263A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明的一个目的是提供一种四面体(四面体, TH)结构, 其中非常高的稳定性, 并且使用有机EL器件的发光材料的器件的发光效率。因此, 本发明包括: 第一电极, 根据本发明的有机电致发光器件, 其包括有机发光层和第二电极, 以蓝色发光的有机发光层的材料与具有下式的一个四面体(TH)结构的有机发光化合物的结构它提供了设备。在上式中, A是碳原子或硅原子, R是氧原子或下式。其中n是0至3的整数, Ar 1可以选自芳族取代基。此外, AR1是苯基(苯基), 萘基, 蒽基和菲基。可以。

음극(cathode)
전자주입층(EIL)
전자수송층(ETL)
발광층(Emitting layer):도핑층
정공수송층(HTL)
저공주입층(HIL)
양극(anode)
투명기판